精麦歩合が異なる焼酎原料大麦の成分分析および吸水性

大森 俊郎・長野 壮一・手島 菜奈子・下田 雅彦

(三和酒類<株>)

平成3年7月15日受理

Effects of Polishing Ratio on General Components and Water-absorbing Rate of Two Row Barley

Toshiro OMORI, Soichi NAGANO, Nanako TESHIMA and Masahiko SHIMODA
(Samwa shurui Co. Ltd., 2231-1 Yamamoto, Usa city, Oita 879-04)

Effects of polishing ratio on general components and water-absorbing capacity of two raw barley were studied with a cultivar *Daisengold* of different polishing ratio. Germs were almost removed from grains at a polishing ratio 60%. Several layers of pericarp and 2~3 aleuron layers were observed in unpolished barley by scanning electron microscopy. At a polishing ratio 60%, almost all aleuron layers were removed, and endosperm was exposed on the surface of grains, on which the presence of starch granules was observed. About 35% of crude protein was present in the surface of grains, and about 40% of crude fat was in aleuron layer. Sugar composition of acid-hydrolyzate of barley was analyzed by gas chromatography. The hydrolyzate contained glucose, xylose, arabinose, and small amounts of maltose and galactose. A hydrolyzate of barley with polishing ratio 87% contained 95% glucose, and about 2.5% each of xylose and arabinose. The composition was changed with the polishing ratio. The lower was the polishing ratio, the higher was the speed of water absorption.

Key words : 大麦・精麦歩合・吸水性

緒 言

近年、飛躍的に増加した大麦焼酎の原料である精白大麦についての研究は、清酒の多様化の一つとして行われた報告¹⁾のほか、焼酎原料として研究された報告はいくつかの報告^{2~4)}があるに過ぎない。しかもこれらは大麦を六条、二条、裸麦で分類し、その醸造特性を米、あるいは他の焼酎原料と比較を行っている程度であり、清酒原料米の研究が品種ごとに行われたのに比べると十分とは言えない。

一般に、大麦焼酎の原料としては二条大麦が使用されている。その理由として、原料処理の上で扱いやすいこと、あるいはアルコール収得量が良いこと等が考えられている。現在、日本各地で栽培されている食糧用二条大麦の主な品種はあまぎ二条、ミサトゴールデン、ニシノゴールド、はるな二条、ダイセンゴールド等であり、これらを含む上位 10 品種で作付シェアの 90% 近くを占めている⁵⁾。しかし、焼酎製造業者が大麦の品種を指定

することは難しく、実際はあまぎ二条と南九州で作付面積が多いダイセンゴールドを中心に数品種をブレンドしたものが供給され、使用しているのが現状である。このことが過去の焼酎原料大麦に関する研究において、品種まで限定した研究が行われてこなかった理由の一つと考えられた。

一方、焼酎原料として使用されている大麦の精麦歩合は約 65~70% が一般的であるが、精麦歩合が異なる大麦の特性は西谷ら⁶⁾の報告が見られるだけで、しかも二条大麦の品種まで限定して行っているわけではない。われわれは清酒の原料米に関する研究が、その後の製造技術向上に大きな役割を果たしていることに鑑み、大麦焼酎の技術向上のため、あるいは商品の多様化、高級化のためには品種および精麦歩合の違いによる原料大麦の特性を検討していく必要があると考えた。

本報では平成2年度鹿児島産のダイセンゴールドを用い、精麦による一般成分、糖組成、脂肪酸組成、吸水性の変化および大麦の加水分解物中の糖組成について検討

Table 1 Polishing ratio (%), and weight of 1,000 grains (g) of barleys used.

Polishing ratio (%)	Weight of 1,000 grains (g)
100	47.55
87.4	41.56
83.0	39.45
75.1	35.73
70.7	32.64
65.4	31.09
62.7	29.83
59.1	28.10
52.7	25.04
45.1	21.43

した結果を報告する。

実験方法

1. 実験試料

竹之内穀類産業(株)より提供された平成2年鹿児島産ダイセンゴールドを用い、佐竹製作所製テストミル #40 で搗精した。Table 1 にサンプルの千粒重および精麦歩合を示した。

2. 一般成分

粗たんばく、粗脂肪は国税庁所定分析法注解に従って分析し、でんぷん価は同法を一部改変して行った。すなわち、粉碎試料 0.6 g 精秤し、25% 塩酸 40 ml 加え、30 分間放置した。後、脱イオン水 180 ml を加え、時々攪拌しながら 5.5 時間加熱分解した。冷却後、メチルオレンジを指示薬として 10% 水酸化ナトリウムで中和し、脱イオン水で 500 ml にフィルアップした。汙紙汙過後、汙液 10 ml をレーマンシヨール法で滴定した。

3. 糖組成

粉碎した大麦 0.6 g に水 1 ml を加え、120°C で 5 分間オートクレーブ処理をした。これに 12 N 塩酸を 0.4 ml 加え、120°C 恒温槽中で 3 時間加水分解した。さらに 1 N NaOH で中和した後、脱イオン水で 50 ml に調製し、アンバーライト MB-1 で脱塩、1 ml を凍結乾燥させた。さらに、ピリジン 100 μ l に溶解させ、フェニル β -D-グルコシド 1% ピリジン溶液 100 μ l、ジエールサイエンス製 TMSI-H 試薬 300 μ l を加えて、70°C で数分間 TMS 化を行い、遠心分離後、1 μ l をガスクロに供した。糖の定量はパーキンエルマー製キャピラリーガスクロマトグラフ 8700 型を用い、信和化工製 HR-1701 (ϕ 0.35 mm $\times$ 25 m, 0.25 μ m) で温度条件は 150°C から 5°C/min. で 250°C までの昇温分析とし、注入口 300°C, FID 300°C とした。またキャリアガスは He ガス 20 psi, スプリット比 1:40 とした。標準試料はグルコース、ガラクトース、アラビノースおよびキシロー

スを 1% 濃度になるようにピリジンで調製して用いた。

4. 脂肪酸

西谷ら⁹⁾の方法に準じて行った。すなわち、粉碎試料 1 g を 2 N 塩酸 5 ml で加水分解した後、ヘプタデカン酸 (内部標準) 0.2 mg, メタノール 1.5 ml, クロロホルム 1.25 ml 加え、10 分間放置した。さらにクロロホルム、2% 食塩水 1.25 ml を加え、激しく攪拌し、遠心分離でクロロホルム層を分画した。これを減圧濃縮し、メタノール 0.1 ml, 1 N 水酸化カリウム 1 ml, 水 5 ml を加え、100°C で 10 分間ケン化した後、1.2 N 塩酸を 1 ml 加えて *n*-ペンタンで抽出後、減圧乾固し、14% 三フッ化ホウ素メタノール 0.5 ml を加え、80°C, 30 分間メチルエステル化させた。さらに 5 ml の水を加え、*n*-ペンタン抽出、減圧濃縮してガスクロ分析に供した。ガスクロは日立製 263-80 型を用い、DEGS 10% Gasport A 80/100 で ϕ 3 mm $\times$ 2 m のガラスカラムでカラム温度 170°C, インジェクション、検出器温度 220°C の条件で分析した。

5. 吸水性

大麦約 5 g を脱イオン水 100 ml 中に入れ、15, 20, 30°C で 5 分~22 時間静置浸漬した。浸漬後 3,000 rpm で 5 秒間遠心水切りして、吸水性を求めた。

実験結果および考察

1. 搗精による形状および MG 染色性の変化

精麦歩合が異なる大麦および MG 染色した大麦の写真を Fig. 1-a~g に示した。80% 精度まで大麦表面の色は茶色の部分を残していたが 70% 精度では黄色、さらに精麦すると黄白色に変化した。胚芽は 70% 精麦でも残っており、十分に除去されていなかった。MG 染色においても精麦歩合が 80% 以上の大麦はほとんどが青色に染色されたが、通常使用されている 65~70% 精麦では溝条 (いわゆる“へこ”)、胚芽の跡および胚芽以外はほぼピンク色に染色されていた。また、45% まで精白しても大麦の溝条は除去されず、通常の精白方法では除去できないことが確認された。

次に電子顕微鏡で観察した写真を Fig. 2-a~c に示した。玄麦の外皮を除去した大麦は外皮の下に数層の種皮 (a) を形成し、さらに 2~3 層の糊粉層 (b) が存在していた。糊粉層は 60% 精麦でほとんど除去され、表面に胚乳細胞 (c) が露出し、でんぷん単粒も観察された。

2. 一般成分

大麦は、国税庁所定分析法に従った原料米のでんぷん価測定条件 (所定法 202-9) では塩酸による加水分解が不十分であることが分かったため、実験方法 2 に示す条

Fig. 1 Picture of barley and MG dying of barley.

87.4% ; polishing ratio 87.4%, 83.0% ; polishing ratio 83.0%,
70.7% ; polishing ratio 70.7%, 59.1% ; polishing ratio 59.1%,
52.7% ; polishing ratio 52.7%, 45.1% ; polishing ratio 45.1%.

Fig. 2 Picture of polished barley by sem.

- a ; Polishing ratio 87.4% by sem. ($\times 500$)
- b ; Layers of aleurone in barley of polishing ratio 87.4% by sem. ($\times 1,500$)
- c ; Surface of barley of polishing ratio 52.7% by sem. ($\times 500$)

(a) : pericarp
(b) : layers of aleurone
(c) : endosperm cell

Fig. 3 Change of general components with polishing ratio.
●: Moisture, ◇: Starch, △: Crude protein, ○: Crude fat

件により分析を行った。Fig. 3 に一般成分の結果を示した。でんぶん価は精麦が進むに従って高くなり、玄麦で 68.2 に対し、62.7% 精麦は 74.4 であった。一方、粗たんばく、粗脂肪は減少するが、各精麦歩合で米と比較した場合⁷⁾、含有率は両成分とも多かった。特に、粗脂肪は米では 80% 精麦で玄米の約 95% が除去されてしまうのに比べ、大麦では 70% 精麦で玄麦の約 62% の粗脂肪が除去されるに過ぎず、また 45% 精麦でも粗脂肪含量は約 0.4% あり、原料米の 10 倍以上の含量であった。精麦歩合と含有率から各成分の絶対量を算出し、玄麦に対する各精麦歩合での割合を求めたところ、でんぶんは大麦粒全体に一定の割合で分布しているのに比べ、粗たんばくはその 35% が玄麦の外層部に存在し、残り 65% が内部の層にほぼ均一に分布していた。粗脂肪は玄麦表層よりやや内部の層にその 40% が存在し、糊粉層が観察された精麦歩合の範囲と一致した。従って、粗脂肪除去を効果的に行うためには精麦歩合 70% 以下まで精白する必要があると考えられた。

また、精白大麦の場合、普通の精麦法では溝条が除去できないことが精白米と比較して高粗たんばく、高粗脂肪の一因とも考えられた。

3. 糖組成

岩野⁸⁾は発酵終了時の大麦もろみおよび粕の糖分析を行い、加水分解によってグルコース、キシロース、アラビノースが増加することを報告している。キシロース、アラビノースはヘミセルロースの構成糖であり、しかも還元糖でもあるため、大麦を加水分解してでんぶん価を測定する際、これらも同時に測定していると考えられることから大麦加水分解液の糖組成の分析を試みた。

Fig. 4 Changes of monosaccharide composition in hydrolyzate of barley with polishing ratio (%).
○: glucose, △: xylose, □: arabinose
●: glucose, ▲: xylose, ■: arabinose
in Yamadanishiki harvested in Oita, polishing ratio 50%

標準物質のリテンションタイムから、グルコース、キシロース、アラビノースおよび微量のガラクトースの存在が確認された。

Fig. 4 に精麦歩合の違いによるグルコース、キシロース、アラビノースの組成の変化を示した。玄麦ではグルコース 86.6% に対し、キシロース 7.6%、アラビノース 5.8% 含まれていた。また、精麦歩合が高いほどキシロース、アラビノース含有量が多く、87% 精麦ではキシロースが約 2.5%、アラビノースが約 2.5% あり、45.1% 精度でもキシロース、アラビノースともそれぞれ約 1% を占めており、山田錦（平成 2 年度大分県産、50% 精米）と比べ、酵母非資化性糖の割合が高かった。特に、アラビノースは山田錦には検出されず、大麦の特徴と考えられる違いが認められた。以上のように大麦の加水分解物にはキシロース、アラビノース等、酵母非資化性の糖が含まれており、還元糖によるでんぶん価の測定値にはこれらの糖も同時に測定していることが明らかとなった。大麦を原料としたもろみのアルコール取得量が低い原因はヘミセルロースによってでんぶんが酵素消化を受けにくい、溶解性が悪い⁸⁾といった構造的な要因に加え、でんぶん価として示している値自体にこれら酵母非資化性の糖が含まれ、見かけ上、発酵歩合が低く計算されるものと考えられた。

4. 脂肪酸組成

Fig. 5 に脂肪酸含量を示した。玄麦中の全脂肪酸量は 0.43% で搗精により減少していくが、粗脂肪に比べるとその減少は緩やかであった。脂肪酸が粗脂肪よりも多

Fig. 5 Change of amount (mg/kg) of fatty acids ($C_{14:0} \sim C_{18:3}$) with polishing ratio (%).

□ : myristic acid, ○ : palmitic acid, △ : stearic acid, ■ : oleic acid, ● : linoleic acid, ▲ : linolenic acid, ◇ : saturation ratio (saturated fatty acids/unsaturated fatty acids)

くなるのはアミロースの中に取り込まれている結合脂質まで分析を行っているため、清酒原料米においても玄米から米粒中心部までの結合脂質の含量は一定であったと報告されている⁹⁾。また、飽和度は搗精が高いほど高くなっており、大麦においても原料米と同じ搗精効果が認められた。

一方、脂肪酸組成は玄麦でリノール酸が約 55%，パルミチン酸が約 30%，オレイン酸が約 10% を占めていたが、搗精によりリノール酸、オレイン酸の不飽和脂肪酸の割合は減少し、パルミチン酸は増加していた。清酒原料米に比べ¹⁰⁾、オレイン酸組成が低く、搗精によるオレイン酸組成の低下率も小さかった。また、玄麦に対する精麦歩合と濃度から換算した絶対量の割合ではオレイン酸、リノール酸は大麦の表面近くに分布しているのに対し、パルミチン酸は精麦歩合と同じ割合で減少し、全体的に分布していることが明らかとなった。大麦は米と比べて溶解性が悪く、また胚乳細胞壁等の構造的違いもあることから、原料由来の脂肪酸が原酒の品質にどのように影響しているか、製造工程中の脂肪酸の動向も含めて総合的に検討する必要があると考えられた。

5. 吸水性

Fig. 6 に浸漬水 15℃ での精麦歩合と吸水性の関係を示した。吸水速度は精麦歩合が低いほど速く、浸漬時間 10 分の時、87% 精麦は 11% 吸水していたのに比べ、45% 精麦は 15% 吸水していた。この違いを大麦の原料の面から見ると吸水性 35% を目指とした場合、87% 精

Fig. 6 Effect of polishing ratio on water-absorbing rate at 15°C.

○ : 10 min., □ : 15 min., △ : 1 h., ● : 2 h., ■ : 4 h., ▲ : 23 h.

麦で 2.3 時間、45% 精麦で 1.5 時間で 45 分以上の違いが見られた。大麦は通常清酒原料米と違い、最大吸水量以下で原料処理されるため、吸水速度が速いほどすなわち精麦歩合が低いほど浸漬時の時間管理を厳密にする必要があると考えられた。

要 約

1. 平成 2 年度鹿児島県産ダイセンゴールドを用い、精麦歩合が異なる精麦の形状観察、MG 染色、電子顕微鏡観察を行った。外皮を除去した大麦は数層の種皮と 1～3 層の糊粉層が見られた。60% 精麦程度で糊粉層はほとんど除去され、表面に胚乳細胞が露出していた。

2. 粗たんばくは玄麦の外層部にその 35% が存在し、粗脂肪は糊粉層に多く、その 40% が存在していることがわかった。

3. 大麦加水分解物の糖組成を検討し、グルコース以外にキシロース、アラビノースおよび微量のマルトース、ガラクトースの存在が確認された。玄麦中の糖組成はグルコース 86%，キシロース 8%，アラビノース 6% で搗精が進むに従って、キシロース、アラビノースは減少し、グルコースは増加していた。45.1% 精度でもキシロース、アラビノースはともに約 1% 含まれ、清酒原料米とは明らかな違いが認められた。

4. 全脂肪酸量は玄麦中で 0.43% で搗精により減少した。脂肪酸組成はリノール酸 55%，パルミチン酸 30%，オレイン酸 10% で搗精により不飽和脂肪酸の割合は減少し、パルミチン酸は増加していた。

5. 15℃ における吸水性の経時変化を調べた。吸水

速度は精麦歩合が低いほど速く、35% 吸水に達する時間は精麦歩合によっては 45 分以上の違いが見られた。

最後に、本研究遂行にあたりご指導いただきました三和酒類株式会社和田昇代表取締役研究所長に感謝致します。また大麦加水分解物の糖分析方法について、ご指導いただきました大分工業試験場化学部の古江国昭氏、樋田宣英氏に感謝致します。

文 献

- 1) 前川季義, 山中克人, 長谷川 勝, 城崎裕子, 田端 昇: 醸協, 81, (12) 871 (1986)
- 2) 岩野君夫, 能勢 晶, 三上重明, 椎木 敏: 醸協, 84, (1) 55 (1989)
- 3) 西谷尚道, 長屋将木: 平成 2 年度醸造学会講演要旨集 p. 3 (1990)
- 4) 鮫島吉廣: 醸協, 81, (1) 32 (1986)
- 5) 麦の品種別作付面積 (平成 2 年産), p. 24-26, 日本麦類研究会
- 6) 西谷尚道, 佐藤哲郎, 菅間誠之助: 醸協, 73, (4) 321 (1978)
- 7) 最新酒造講本, p. 43, 日本醸造協会
- 8) 岩野君夫, 三上重明, 石田謙太郎, 椎木敏: 醸協, 83, (7) 491 (1988)
- 9) 吉沢 淑, 石川雄章: 醸酵工学, 63, 161 (1985)
- 10) 吉沢 淑, 百瀬洋夫, 蓮尾徹夫: 醸協, 76, (4) 280 (1981)