

本格いも焼酎用原料甘藷の特性に関する研究 - ヤニおよびタンパク質含量と酒質の関係 -

食品工業部 高峯 和則, 安藤 義則, 児玉 剛*, 原 健二郎**, 亀澤 浩幸, 間世田 春作

Study on the Characteristic of Materials Sweetpotato for Shochu

- Relationship between contents of resin and protein in a sweetpotato, and the shochu flavor -

Kazunori TAKAMINE, Yoshinori ANDO, Tsuyoshi KODAMA, Ken-jiro HARA, Hiroyuki KAMESAWA
and Shunsaku MASEDA

甘藷に含まれるヤニ成分含量の多少はこれまで目視で行っていたが、今回ヤラピンとして定量することができ、その値と目視とはほぼ一致した。小仕込み試験の結果、今回使用した10種類の甘藷とも発酵は順調に経過した。原料甘藷の遊離アミノ酸と焼酎の高級アルコール類との関係は認められなかった。得られた焼酎のきき酒の結果、ヤラピン含量の最も多いベニオトメを用いた焼酎は甘さを感じたが、ヤラピン含量の低い高系14号でも甘味を感じた。焼酎の香味の違いはヤニやタンパク質含量の多少以上に、甘藷の品種間による影響が顕著であった。焼酎に含まれるヤラピノール酸メチルおよびエチルはわずかに検出された。

1. 緒言

現在、本格いも焼酎に用いられる原料甘藷の品種は、主にコガネセンガンである。コガネセンガンが開発されるまでは、農林2号などが利用され、ヤニ成分が多く含まれていた。また、コガネセンガンにおいても収穫時期などによりヤニ成分の量が異なり、ヤニ成分の多い原料を用いる方が、焼酎に甘みを感じると経験的に言われている。更に、甘藷は米と比べてタンパク質が少ない¹⁾。タンパク質は焼酎の香氣成分に關与する^{2), 3)}。

そこで、ヤニ成分やタンパク質を多く含む育種された甘藷を用い、試醸試験および得られた焼酎の評価を行い酒質に及ぼす影響を調べた。

また、甘藷は輪切りにすると、形成層に存在する維管束の一種である乳管⁴⁾から、白色のヤニ成分が吹き出すが、甘藷の種類によってその量には多少が生じる。ヤニの多少は目視により決定している。

そこで、ヤニの主成分であるヤラピンの定量を行い、その値と目視との相関を検討した。

更に、ヤラピノール酸およびヤラピノール酸メチルは、ヤラピンの骨格であり⁵⁾、発酵および蒸留中にヤラピンは分解およびエステル化され、製品中にヤラピノール酸メチルおよびエチルとして存在することが予想される。

そこで、ガスクロマトグラフ質量分析計(以後、GC-MS)を用いてヤラピノール酸エステル類が焼酎に含まれているか検討した。

2. 実験方法

2.1 原料甘藷

平成12年度に九州農業試験場で選抜した9系統と、対照としてコガネセンガンを試料とした。供試した甘藷名とその特徴および外観について表1に示した。特徴の項目は、九州農業試験場において、窒素含量の定量および甘藷を輪切りにしたときのヤニ量の観察した結果である。

表1 供試甘藷

No.	系統名	特徴	皮色	肉色	澱粉価
1	コガネセンガン	中窒素	淡黄	淡黄	25.7
2	シロユタカ	中窒素	白	白	26.6
3	九州126号	低窒素	淡黄	白	29.8
4	九州123号	低窒素	白	白	27.7
5	九系94279-2	低窒素	白	白	29.9
6	九系93017-5	高窒素	淡黄	淡黄	21.6
7	九系95243-29	高窒素	赤紫	淡黄	19.7
8	九州121号	低窒素, ヤニ少	赤紫	淡黄	23.2
9	ベニオトメ	中窒素, ヤニ多	赤紫	淡黄	26.0
10	高系14号	中窒素, ヤニ少	赤紫	淡黄	20.8

2.2 甘藷の成分分析

甘藷は水道水で洗浄後、4等分し対角の2片を金おろしで擦り潰し、遊離アミノ酸組成分析用試料とした。他の1片は厚さ2~3mmのイチヨウ切りにし、50℃にて1昼夜乾燥後、乳鉢状粉砕器を用いて250μm以下に粉砕し、全窒素およびヤラピン含量測定用試料とした。

遊離アミノ酸組成の分析に供する試料は、擦り潰した試料50.0gを精秤し、500ml容ビーカーに入れ蒸留水150mlを加えホモジナイザー(12,000rpm)で5分間処理した。懸濁

*小正醸造株式会社, **濱田酒造株式会社

液を3,000rpmで5分間遠心分離し、沈澱物は蒸留水で3回洗浄した。上澄み液は500ml容メスフラスコに集め、蒸留水で500mlに定容した。この溶液を0.45 μ mのフィルターで濾過し、分析に供した。遊離アミノ酸組成の分析は、液体クロマトグラフィー（日本分光社製）を用い、ジヤスニンキットによるポストカラム法で発色させ、440および570nmで検出した。カラムはShodex AApak Na⁺型でカラム温度60で、移動相はpH3.06, 4.25および10.0の緩衝液および0.2N水酸化ナトリウム溶液を順にステップワイズで流速0.6ml/minの条件で行った。

タンパク質含量は乾燥粉末試料2.0gを用いケルダール法で全窒素含量を求め算出した。

ヤラピンの定量はNodaら⁵⁾の方法に準じ、以下の方法で定量した。すなわち、300ml共栓三角フラスコに乾燥粉末試料50gを精秤し、クロロホルム60mlを加え10分間激しく攪拌し、ヤラピンの抽出を行った。P16ガラスフィルターで吸引濾過後、残渣を少量のクロロホルムで洗浄し、濾液はビーカーに回収し、残渣は再び三角フラスコに移し、クロロホルム40mlを加え同様に抽出・濾過工程を4回繰り返した。なお、5回目の操作において、クロロホルムに可溶性成分は抽出されないことを確認した。濾液に無水硫酸ナトリウムを適量加え脱水後、セライトをろ過助剤に用いて0.5 μ mメンブランフィルターで吸引濾過した。濾液はエバポレータを用い減圧濃縮後、減圧下でデシケーター内に一晩放置し、得られた乾燥物の重量を測定し、ヤラピンとして定量した。

2.3 小仕込み試験

小正醸造（株）および濱田酒造（株）で小仕込み試験を行った。甘藷1系統当たりの仕込み配合を表2に示した。モロミの品温管理は、水浴槽の温度を調節することにより行い、温度経過は瀬戸口ら⁶⁾の報告に従って行った。仕込み水は蒸留水を使用し、鹿児島5号酵母を1次仕込みで米重量の0.5%添加した。

表2 仕込み配合

	1次仕込み	2次仕込み	計
米(kg)	1.0	—	1.0
甘藷(kg)	—	5.0	5.0
汲み水(l)	1.2	2.7	3.9

2.4 蒸留

蒸留は2次仕込み後9~11日目で蒸留した。蒸留時間は1時間45分を目安とし、蒸留開始後約15分間でたれ始めるように蒸気流量を調整した。未だれカットはBrix計で3.0となったところで行い、蒸留を終了した。

2.5 官能評価

蒸留で得られた原酒は5で貯蔵し、蒸留後3週間経過

した後にテストフィルターを使い、孔径3.0 μ mのメンブランフィルターを用い、圧力0.2kg/cm²で濾過した。これを蒸留水でアルコール25%に調製した。官能評価は、パネラー13人が香味についてコガネセンガンと比較し行った。

2.6 もろみの分析

発酵終了後のもろみ中の直糖、全糖、酵母数（生菌数、総菌数）、アルコール分および揮発酸度は国税庁所定分析法⁷⁾に従って行い、有機酸組成、アミノ酸組成および糖組成は高速液体クロマトグラフで行った。窒素含量はケルダール法⁸⁾で行った。

2.7 ヤラピノール酸のメチル化およびエチル化

ヤラピノール酸のメチル化は、摂南大学の宮原から供与されたヤラピノール酸約2mgにBoron Trifluoride Methanol Complex Methanol Solution（三ふっ化ほう素メタノール錯体メタノール溶液、和光純薬工業社製）500 μ lを加え、100で15分加熱反応させることで行った。反応液に水2mlおよびジエチルエーテル2mlを加えメチルエステルを抽出した。この抽出操作を3回繰り返して、回収したエーテル層に無水硫酸ナトリウム約1gを加えて脱水し、3000rpmで5分間遠心分離した後、別容器に移し、窒素気流下により約500 μ lまで濃縮し、GC-MS分析に供した。

ヤラピノール酸のエチル化は、ヤラピノール酸約2mgにN,N-Dimethylformamide Diethylacetal（東京化成工業製）300 μ lを加え、60で15分加熱反応させることで行った。この反応液をGC-MS分析に供した。

2.8 焼酎に含まれるヤラピノール酸エステルの定性

市販焼酎についてヤラピノール酸メチル及びエチルの定性を以下の方法により行った。すなわち、焼酎200mlを凍結乾燥させ、エーテル500 μ lに再溶解後、GC-MS分析に供した。

2.9 GC-MS分析条件

ヒューレットパッカード社製のG1800Aにより行った。カラムはDB-WAX（60M \times 0.25mm \times 0.25 μ m）を使用し、注入口温度240、カラム温度は405分間保持後3/minで230まで昇温し、30分間保持した。

3. 結果及び考察

3.1 甘藷の成分分析

原料甘藷中の遊離アミノ酸組成を分析した結果について表3に示した。いずれの甘藷においてもアスパラギン酸(Asp)およびグルタミン酸(Glu)が主成分で300~600mg/kgであり、皮色や肉色の違いによる差は認められなかった。吉沢²⁾は、スレオニン(Thr)、バリン(Val)、ロイシン(Leu)およびフェニルアラニン(Phe)が、焼酎の香気成分である高級アルコールの生成に関与しているアミノ酸であることを報告している。これらのアミノ酸含量は皮が白色

表3 甘藷に含まれる遊離アミノ酸 (mg/kg)

No.	Asp	Thr	Ser	Glu	Gly	Ala	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	-Aba	His	Lys	Trp	Arg	Total a) A.A. (%)
1	497	119	156	483	9	61	30	14	19	25	10	57	98	19	31	9	28	0.17
2	315	118	73	459	7	32	26	12	17	25	9	79	53	11	32	8	22	0.13
3	313	85	75	478	4	55	28	8	18	20	17	107	13	9	19	0	18	0.13
4	426	111	124	611	6	52	39	16	26	33	23	130	21	16	27	12	29	0.17
5	410	102	80	509	7	53	37	15	24	34	23	130	76	14	33	13	30	0.16
6	405	134	95	370	9	60	45	16	31	44	20	123	153	22	35	12	34	0.16
7	347	156	153	426	21	62	75	20	49	60	52	147	79	21	38	15	36	0.18
8	301	229	162	632	18	81	58	30	41	55	29	125	57	29	50	15	44	0.20
9	427	176	118	410	10	61	57	20	40	56	35	104	108	17	44	12	36	0.17
10	579	308	187	465	25	111	96	32	72	91	56	137	175	44	42	36	56	0.25

a) : 遊離アミノ酸全量

および淡黄色系のNo. 1 ~ No. 6 では低く、赤紫系のNo. 7 ~ No. 10が高いことが分かった。その他のアミノ酸においても皮の色の違いによって濃度に差があることが分かった。

ヤラピンおよびタンパク質含量の測定結果について表4に示した。ヤラピン含量は表1に示した”ヤニ多”という特徴を持つNo. 9が0.29%と最も高い値であり、No. 7が最も低く0.14%であった。甘藷を輪切りにすると吹き出てくる白色のヤニ成分の量は、甘藷の種類によって大きく異なった。No. 9はヤニ成分が最も多く観察されたが、No. 7は殆ど観察されなかった。このことから、目視によるヤニ成分の量とヤニの主成分であるヤラピンとは概ね一致することが認められた。しかし、No. 9はNo. 7と比べ、ヤニ成分が乳管から遙かに多量に吹き出したにもかかわらず、原料甘藷中のヤラピン含量の値は2倍程度の差しかなかった。このことから、白色のヤニ成分にはクロロホルムでは抽出されないヤラピン以外の成分も含まれていると考えられる。タンパク質含量は、”低窒素”として選抜されたNo. 3 ~ 5のうちでNo. 4が最も低く0.52%であった。一方、”高窒素”として選抜されたNo. 6が1.32%と最も高い値であった。

表4 甘藷分析 (%)

No.	ヤラピン	タンパク質
1	0.19	0.74
2	0.21	1.18
3	0.19	0.74
4	0.20	0.52
5	0.17	0.81
6	0.23	1.32
7	0.14	1.11
8	0.23	0.66
9	0.29	0.84
10	0.17	0.78

3.2 仕込み試験

2次仕込み直前の1次もろみはアルコール分14.3%、も

ろみ酸度は20.7mL、揮発酸度は2.3mL、酵母総菌数は 1.9×10^8 cells/mLおよび生菌数が 0.8×10^8 cells/mL、全糖濃度は13.4%であった。

このもろみを用いて2次仕込みを行い、発酵終了後のもろみ組成を表5に示した(2社の平均値)。残全糖および直糖の値から、いずれの甘藷とも発酵は順調に終了したと認められた。またpH、酸度および揮発酸度から、雑菌汚染されていないものといえた。アルコール分および収得歩合は、甘藷間に差が認められたが、これは表1に示したように用いた甘藷のデンプン価が異なるためである。

表5 発酵終了後のもろみ組成

No.	アルコール (%)	収得歩合 (ml/kg)	pH	酸度	揮発酸度	残全糖 (%)	直糖 (%)
1	14.7	212	4.14	7.95	1.4	1.77	0.27
2	14.7	212	4.20	8.20	1.5	1.78	0.29
3	15.2	218	4.08	8.15	1.3	1.80	0.32
4	15.6	224	4.04	8.35	1.6	1.80	0.31
5	15.4	220	4.04	8.45	1.4	1.91	0.34
6	13.0	187	4.21	8.00	1.7	1.49	0.27
7	12.5	182	4.13	7.65	1.6	1.56	0.29
8	13.3	192	4.15	7.62	1.4	1.27	0.31
9	14.1	203	4.07	7.96	1.4	1.61	0.33
10	12.9	187	4.18	7.72	1.4	1.57	0.29

3.3 焼酎の香気成分

得られた焼酎を25%に調整したものについて瀬戸口ら⁶⁾の方法に従って、焼酎の香気成分である高級アルコール類およびそのエステル類香気成分を分析し、その結果を表6に示した。高級アルコール類のn-プロピルアルコール(n-PrOH)は103~117mg/L、イソブチルアルコール(isoBuOH)は185~207mg/L、イソアミルアルコール(isoAmOH)は355~410mg/L、フェネチルアルコール(-PhOH)は51~68mg/Lと、甘藷の違いによる極端な差は認められなかった。

焼酎に含まれる高級アルコール類は、発酵中に酵母により、アミノ酸合成経路におけるover low説⁹⁾または、E-

Ehrlich経路^{2), 3)}を介して生成する。著者ら^{10), 11)}糖化酵素を用いたも焼酎製造試験において麹を添加しない場合、高級アルコールはover low説により生成し、麹を添加すると麹由来の蛋白分解酵素によりアミノ酸を含む窒素源が増加し、高級アルコールの生成がEhrlich経路を介して生成するようになったと報告した。今回の仕込み試験において表4に示したように、高級アルコールの生成に参与する遊離のアミノ酸は甘藷間の差が明確であったにも関わらず、高級アルコール類の生成量には大きな差がないことから、高級アルコールの生成は、発酵中に甘藷および米由来のタンパク質がアミノ酸に分解され、そのアミノ酸がEhrlich経路を介して行われたと考えられた。また、エステル類の含量も甘藷間による大きな差は認められなかった。

表6 高級アルコール類およびそのエステル類 (mg/l)

No.	n-PrOH	isoBuOH	isoAmOH	isoAmAc	-PhOH	-PhAc
1	113	200	384	3.8	54	2.4
2	108	202	388	4.2	58	2.5
3	107	205	410	4.1	58	2.6
4	114	190	376	4.7	51	2.6
5	116	196	387	5.0	58	2.7
6	103	207	382	3.0	68	2.6
7	109	190	355	2.2	67	2.1
8	109	192	367	2.7	60	2.1
9	105	185	360	3.3	52	2.2
10	117	193	366	3.1	54	1.8

焼酎に含まれる微量香氣成分の分析結果を表7に示した。本格いも焼酎の特徴香¹²⁾といわれる微量香氣成分と甘藷の窒素、ヤニや皮色との相関は認められなかった。No. 1のコガネセンガンがいずれの微量香氣成分とも低い値であった。

ヤニの主成分であるヤラピンに結合している桂皮酸エチルは”ヤニ少”という特徴を持つNo.10の高系14号が86 μ g/lと最も多く、コガネセンガンが5 μ g/lと最も低かった。Nodaら⁵⁾が同定した7種類のヤラピンの中で桂皮酸を含むヤラピンは1種類である。このことから、桂皮酸を含むヤラピン含量は甘藷の種類によって異なると考えられた。

表7 微量香氣成分 (μ g/l)

No.	リアルコール	-テルピネオール	シトロネール	ネール	ゲラニオール	桂皮酸エチル
1	58	61	29	16	31	5
2	51	90	62	57	59	34
3	121	84	178	81	66	23
4	410	179	71	80	122	40
5	119	96	199	132	98	23
6	119	68	43	30	46	23
7	163	160	650	286	183	22
8	353	134	75	58	88	21
9	356	185	45	49	92	51
10	78	86	178	103	74	86

3.4 官能評価

コガネセンガンを対照として官能評価を行った結果を表8および9に示した。香りの評価においてコガネセンガンと比べてNo. 4とNo.10は5名が華やかと評価したが、これらは低および中窒素の甘藷であった。高窒素のNo. 6および7は華やかさが期待されたが、華やかと感じた人はそれぞれ2および3人であった。しかし、対照と比べてフルーティー、カロテン系、メントール系などの華やかさをイメージできる評価が得られた。

一方、味の評価において、甘い焼酎が期待されたヤニ成分が多いNo. 9は6名が甘いと評価した。しかし、ヤニ成分が少ないNo.10においても同様に6名が甘味を感じると評価した。

味の評価において皮が赤紫系の甘藷(No. 7~10)で甘いと評価する人が多い傾向にあった。一方、皮や肉が白系の甘藷(No. 3, 4)は辛い、渋いと評価される傾向であった。

以上のことから、今回の試験では香味の違いはヤニやタンパク質含量の多少以上に、甘藷の品種間による影響が顕著に現れた結果となった。

表8 官能評価 (数字はパネル数)

No.	香り			味			
	華やか	穏やか	同等	甘い	辛い	渋い	同等
2	2	7	3	2	2	3	5
3	2	2	2	2	5	4	3
4	5	4	1	2	5	4	2
5	3	6	2	3	2	3	2
6	2	4	4	4	2	1	6
7	3	4	1	4	2	3	3
8	4	5	1	4	3	2	4
9	4	3	3	6	2	4	2
10	5	2	2	6	2	2	3

表9 官能評価

No.	短評
2	柔らか、軽快、薄い
3	芋イタミ、薄い
4	フルーティー、青臭、葉臭、メントール臭
5	きれい、軽快、薄い、青臭
6	フルーティー、カロテン系、まるやか、味濃い
7	芋イタミ、メントール系、軽い、原料特性強い
8	薄い、水っぽい、柔らかい、青臭、きれい
9	甘い、柑橘系、柔らかい、幅ある、華やか
10	きれい、芋イタミ、丸い、濃い、アルデヒド臭

3.5 ヤラピノール酸エステル類の定性

ヤラピノール酸メチルおよびヤラピノール酸エチルをGC-MSで分析した結果、それぞれの保持時間は80.33分および81.97分であり、それぞれのマススペクトルを図1に示した。共に親ピークであるm/z286および300は検出されなかった。これは、側鎖の両端で分解されることで生じるメチルエステルにおけるm/z186および215、エチルエステルにおけるm/z200および229が比較的大きなイオン強度である

ことから、側鎖の両端で分解されやすくなるため、親ピークが検出できなかったと考えられる。

3.6 焼酎のヤラピノール酸エステル類の分析

市販酒のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図2に示した。ヤラピノール酸メチルと思われるピーク (JM) が保持時間80.02分にあり、そのマススペクトルを図3に示した。標品由来のものとはほぼ一致した。また、ヤラピノール酸エチルと思われるピーク (JE) が保持時間81.67分にあり、そのマススペクトルはTICのピーク強度が小さいため不明瞭であったが、主要イオンの強度比は標品由来のものとはほぼ一致した。

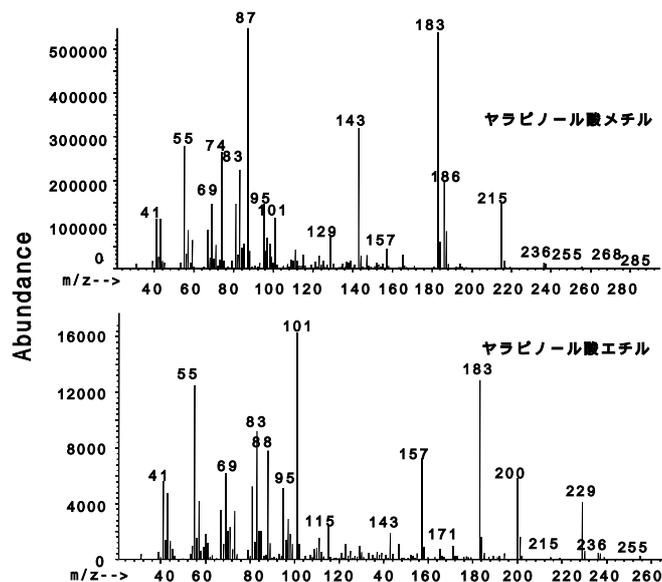


図1 標準物質のマススペクトル

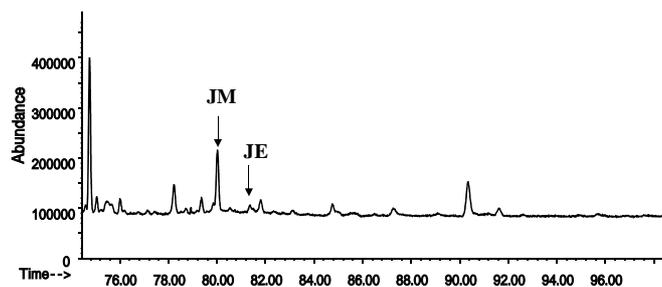


図2 ヤラピノール酸エステル類のTIC

4. 結言

- (1) ヤニ成分含量の多少はこれまで目視で行っていたが、今回ヤラピンとして定量することができ、その値と目視とはほぼ一致した。
- (2) ヤラピン含量は、ベニオトメが0.29%と最も多く、コガネセンガンが0.19%、九系95243-29が0.14%と最も低かった。
- (3) 小仕込み試験の結果、いずれの甘藷とも発酵は順調に経過した。
- (4) 原料甘藷の遊離アミノ酸と焼酎の高級アルコール類と

の明確な関係は認められなかった。

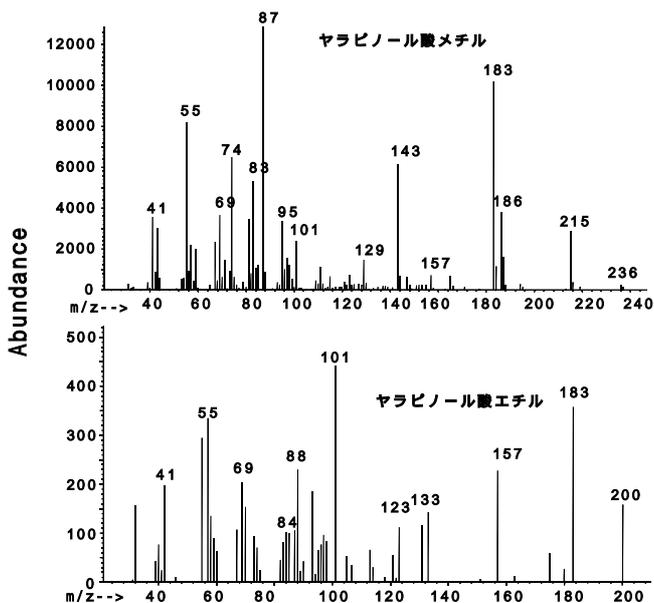


図3 市販酒のヤラピノール酸エステル類のマススペクトル

- (5) 試醸した焼酎について、コガネセンガンを対照として、華やかさや甘さの強弱についてきき酒を行った。その結果、ヤラピン含量の最も多いベニオトメを用いた焼酎は甘さを感じるとのコメントがあったが、ヤラピン含量の低い高系14号においても甘味を感じることから、香味の違いはヤニやタンパク質含量の多少以上に、甘藷の品種間による影響が顕著に現れた結果となった。
- (6) 市販焼酎に含まれるヤラピン由来のヤラピノール酸エステル類および桂皮酸エチルについてGC-MS分析を行った。その結果、ヤラピノール酸エステル類がわずかに検出されたが、定量までは至らなかった。桂皮酸エチルは原料甘藷によりそれぞれ生成量が異なったが、その含量とヤラピン含量との明らかな相関は認められなかった。ヤニ成分の少ない高系14号を用いた焼酎が桂皮酸エチルを最も多く含んでいることがわかった。

謝辞

ヤラピンの定量法に関する御助言ならびにヤラピノール酸の標品を御提供下さいました摂南大学薬学部宮原一元教授に感謝いたします。また、きき酒に御協力いただいた鹿児島県農産物加工研究指導センター瀬戸口眞治主任研究員並びに天川酒造(株)、宇都酒造(株)、大口酒造(協)、小鹿酒造(協)、薩摩酒造(株)、田苑栗源酒造(株)および本坊酒造(株)の関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) "日本食品標準成分表(四訂)", 科学技術庁資源調査会(1985)p.50,60
- 2) 吉沢淑: 醸協, 61, 481(1966)

- 3)吉沢淑：醸協,75,451(1980)
- 4)小倉謙：農及園,20,331(1945)
- 5)N.Noda, S.Yoda, T. Kawasaki and K. Miyahara:Chem. Pharm.Bull.,40,3163(1992)
- 6)瀬戸口眞治, 神渡巧, 佐藤哲郎, 児玉剛, 原健二郎, 宿口修：平成11年度本格焼酎技術開発事業研究成果報告書,30(1999)
- 7) ” 第四回改正国税庁所定分析法注解 ” , (財)日本醸造協会(1993)p.229
- 8) ” 五訂日本食品標準成分表分析マニュアル ” ,社団法人資源協会(1997)p.15
- 9)T.ÄYRÄPÄÄ:J. Inst.Brew.,71,341(1965)
- 10)高峯和則, 木田建次, 園田頼和, 生田六也, 塚田定清:醸協,84,560(1989)
- 11)高峯和則, 木田建次, 園田頼和, 生田六也, 塚田定清:醸協,85,825(1990)
- 12)T.Ohta, R.Ikuta, M.Nakashima, Y.Morimitsu, T.Samuta and H.Saiki: J. Agric. Biol. Chem.,54,1353(1990)