

# 本格焼酎の酒質に及ぼす紙容器内面材の 収着の影響について

米 元 俊 一

## 【要 旨】

本格焼酎を紙包材に詰めた後における焼酎香气成分のポリマー素材への収着現象とその因子について検討した。官能試験では貯蔵容器による酒質の差異、特に味の淡麗化と刺激味を指摘した。成分変化では、紙容器充填により高級アルコール類及びモノテルペンアルコール類、低級脂肪酸エステル、酢酸エチルの収着は認められなかった。中鎖脂肪酸エステルは、貯蔵開始後3日目には定常状態で、一定の残存量を保持していたが、高級脂肪酸エチルエステル類は、貯蔵開始直後より、急激に減少した。

## 【キーワード】

本格焼酎、包材、収着、香り、芋焼酎

## 諸 言

近年、酒類においては、プラスチック系包材の使用は簡便性、ファッション性、流通性の点から主流になってきている。一方で食品・酒のにおいは単に一部の特徴的なにおい成分によるものでなく、多種多様なにおいの総合香として発現することから、におい成分とプラスチック包材の相互作用は食品・酒の香气バランスを崩し、品質を劣化させる要因となる。その中の一つに香りの損質・変香・薄れ現象を引き起こす包材原料へのにおい成分の移行・溶け込みがある<sup>1)</sup>。紙容器は、利便性等の長所を有する反面、充填内容物の品質劣化を招くという短所も同時に兼ね備えている。Fig. 1に示すように、一般的に酒類用紙容器は遮光性およびガスバリア性を高めるためのアルミニウム薄膜を含む多層構造となっており、最内層の接液部には通常、低密度ポリエチレン(LDPE)が使用され、品質劣化は、このLDPEと板紙に起因すると言われている。すなわち、ポリエチレンは、食品や飲料のフレーバー成分を樹脂内に透過・吸着する収着という性質を有し、品質の劣化の原因となる<sup>2)</sup>。上述の収着による品質劣化は、従来、バック臭というオフフレーバーとして官能的に感知され、味の淡麗化とともに官能的に述べられ、収着に関しては多数の報告があるにもかかわらず、実際の食品や酒類に関する収着の影響の報告は少ない<sup>3)</sup>。本研究では、酒の中でも、味と香りを大事にする本格焼酎において、酒質に及ぼす容器内面材の収着現象による影響と収着挙動に及ぼす要因等を検討した。これまでプラスチック素材を用いた酒や本格焼酎における酒質への影響の報告は殆どなされてこなかった。本研究では、酒のなかでも、味と香りを大事にする本格焼酎について紙包材に詰めた後、ポリマー素材への収着現象とその他の

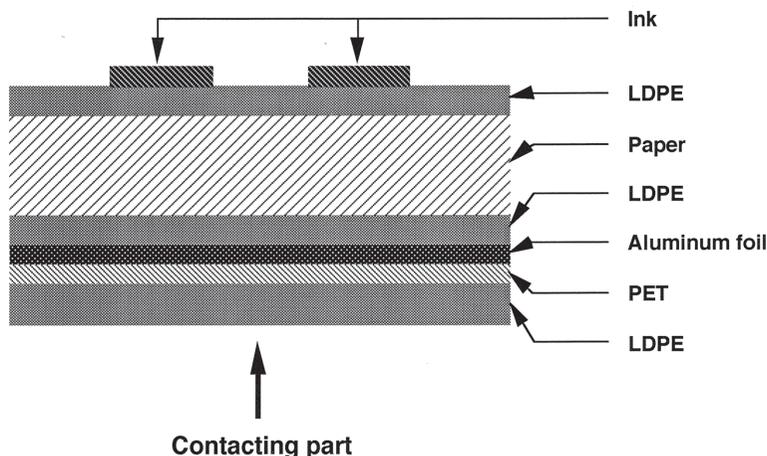


Fig.1 Schematic Diagram of Paper Container Structure

因子における影響について検討した。

## 実験方法

### 1. 実験材料

#### 1-1) 使用紙容器

焼酎充填用紙容器は、ゲーベルトップ型の900mlの一般的なL・アルミカートン（大日本印刷製）を使用した。

#### 1-2) 使用焼酎

本実験には、甘藷製 a)、米製 b)、麦製 c) の焼酎を紙容器に供試し、同じ焼酎を芋、米、麦の市販酒（ビン）に入れたものを使用した。アルコール（%）は25%である。

### 2. 焼酎からの微量成分の回収（抽出・濃縮）

上述の焼酎を紙容器に再充填し、特に述べない限り20℃で1週間～3カ月間暗所貯蔵をした。貯蔵後の焼酎を紙容器から取り出し、焼酎100mlを200ml容の分液ロートに移し、塩化ナトリウム15gを添加して溶解液、30mlのエーテル・ペンタン（3：1）と1mlの内部標準液（ $\alpha$ -フェネチルアルコール（632ppm）、シクロヘキサノール（532ppm）を加え、10分間振とう（270rpm、レシプロ）して微量成分を抽出した。分散ロートを静置後、水層とエーテル層を分割し、水層に30mlのエーテル・ペンタンを入れ、更に2回、同様の抽出操作を繰り返した。3回分のエーテル層を200ml容の分液ロートに移し、50mlの蒸留水を入れ、10分間振とうして抽出液を洗浄した。分液ロートを静置後、水層とエーテル層に分割し、水層は廃棄し、30gの無水硫酸ナトリウムを添加し、一晩放置して脱水した。脱水の終えたサンプルを100mlまたは200ml容のナシ型フラスコに移し、ロータリーエバポレータを用いて、40℃で約0.5mlに濃縮後、10ml容の目盛り付ネジ口遠沈管に移し、エーテル・ペンタンで約1mlとした。概略を Fig. 2に示した。

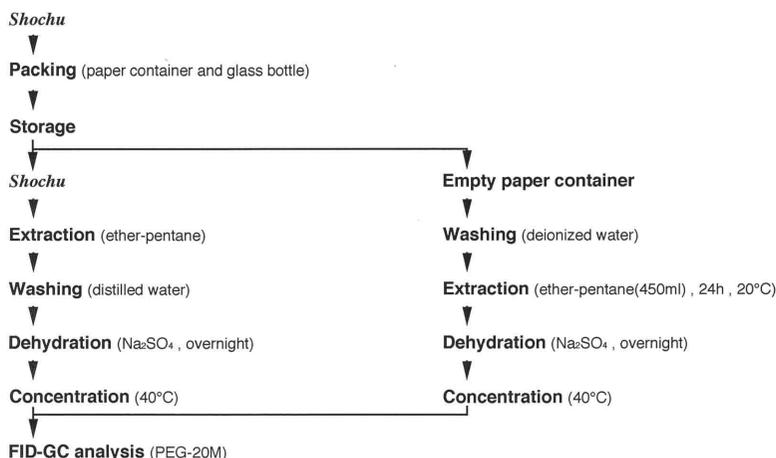


Fig.2 Procedure of Recovery of Flavor from *Shochu* and Container

### 3. 紙容器からの微量成分の回収（抽出・濃縮）

焼酎を取り出した後の紙容器内面を脱イオン水で3回洗浄後、450mlのエーテル・ペンタンを充填し、20℃で24時間放置し、容器内面材（LDPE）に収着した微量成分を抽出した。その後、エーテル・ペンタンの全量を500ml容の三角フラスコに移し、0.5mlの内部標準液（同上）と50mlの無水硫酸ナトリウムを添加し、1晩放置して脱水した。脱水の終わった試料を500mlまたは1L容のナス型フラスコに移し、40℃で約100mlまで濃縮し、その濃縮液を100mlまたは200ml容のナシ型フラスコに移し、さらに濃縮を続けた。以後の操作は、上記1と同様に行い、サンプル量が最終的に約1mlとなるようにした。概略をFig.2に示した。

### 4. ガスクロマトグラフ分析

上記2、3で調整したそれぞれのサンプルは、脂肪酸エステル等の中高沸点成分の定量用としてFID・ガスクロマトグラフ（FID-GC）分析に供した。また、高級アルコール等の比較的低温の成分定量には、焼酎をそのまま、ヘッドスペースFID-GC分析に供した。

#### 4-1) FID-GC 分析

使用装置および分析条件をTable1に示した。分析は、50～240℃の昇温分析で行い、イソアミルアルコール以降のリテンションタイムのエステルおよびアルコール類の定量を行った。

#### 4-2) HS-GC (Head Space Gas Chromatography) 分析

使用装置および分析条件をTable2に示した。分析はコンディショニング条件を100℃、30minとし、50～180℃の昇温分析で行い、低沸点成分の定量を行った。

### 5. 成分分析

#### 5-1) 一般分析

第4回改正国税庁所定分析法<sup>4)</sup>に従った。濁度はOD<sub>660</sub>の吸光度を1000倍した値を指標とした。

Table1 FID-GC apparatus and analysis condition

Gas Chromatograph	GC-15A (shimadzu)	Column	nbp20-m50-025 (shimadzu)
Integrator	C-R4A (shimadzu)	Detector	FID
Canfor gas	He (0.56ml/min.)	Make up gas	N <sub>2</sub> (50ml/min.)
Inj.mode	SPLIT (rate1:80)	Det.temp.	250°C
Inj.temp.	250°C	sample vol.	2 µL
Col.temp.prog.	50°C · 5 °C/min · 120°C · 8 °C/min. · 240°C (16min.heid)		
Analysis method	internal standard method (IS : Cyclohexanol.α-Phenethylalcohol)		

Table2 HS-GC apparatus and analysis condition

Gas Chromatograph	GC-15A (shimadzu)	Column	CBP20-M50-025 (shimadzu)
Integrator	C-R4A (shimadzu)	HS sampler	HSS-2A (shimadzu)
Detector	FIO	Carrier gas	He (0.56ml/min.)
Inj.mode	SPLIT (rate1:80)	Make up gas	N <sub>2</sub> (50ml/min.)
Det.temp.	200°C	Inj.temp.	200°C
Cond.temp.	100°C	Cond time	30min.
Sample vol.	0.4ml		
Col.temp.prog.	50°C(2min.heid) · 10°C/min · 180°C(5min.heid)		
Analysis method	internal standard method (IS : n-Amylalcohol)		

## 実験結果

### 1. 容器内面材への収着

紙容器充填後2週間の焼酎および紙容器から回収されたフレーバーのGC分析のクロマトグラムをFig. 3に示した。Fig. 3については、Aがガラスビン入りの焼酎（ブランクに相当）、Bが紙容器に貯蔵した焼酎、Cが焼酎を取り出した容器のそれぞれから回収されたフレーバーのクロマトグラムを示した。A、B間の比較で、代表的な中鎖および長鎖脂肪酸エステルピークの強度が減少し、収着が起こっていることが示唆された。さらに、Cによって、これらのエステル類が容器内面材に収着されていたことが確認できた。

### 2. 原料別市販酒の比較

上述した3種の異なる原料を使用した市販酒（甘藷製a：25%、米製b：25%、麦製c：25%）の脂肪酸エチルエステル含有量とそれぞれの焼酎を紙容器に再充填し、20°Cで1週間保存後の焼酎中の残存率をTable 3に示した。まず、含有量について検討した。含有量は、米・麦製の穀類焼酎に比べ、甘藷焼酎が圧倒的に多かった。市販の穀類焼酎は淡麗化のために、前処理を経て製成し、原酒中に本来含まれる長鎖脂肪酸エステルは、これらの工程で除去されているため、中鎖脂肪酸エステルのみが残存し、長鎖脂肪酸エステルは、GC分析において、検出されなかった。次に、紙容器に再充填後の残存率について検討した。穀類焼酎については、中鎖脂肪酸エステルのみであったが、すべての焼酎中の脂肪酸エステルの残存率が低下しており、容器内面材に収着されていることが確認された。

Table 3とTable 4に示すように、甘藷焼酎における、ステアリン酸エチルとオレイン酸エチルの残存量については、これらの成分ピークに隣接したピークがオーバーラップしていたため実

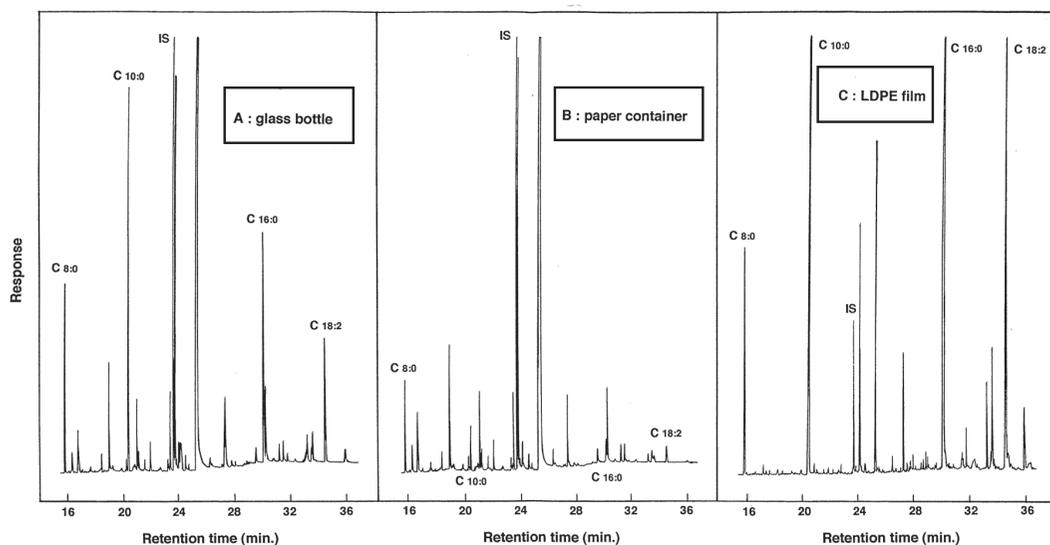


Fig.3 Typical Gas Chromatograms of *Shochu* Flavors after Storage for 14 Days at 20°C

A : recovery from *shochu* stored in glass bottle    B : recovery from *shochu* stored in paper container  
 C : recovery from LDPE film of paper container  
 C 8:0 : ethyl caprylate, C 10:0 : ethyl caprate, C 16:0 : ethyl palmitate, C 18:2 : ethyl linoleate  
 IS :  $\alpha$ -phenethyl alcohol

Table3 Comparison of Contents and Remaining Ratios of Ethyl Esters in Various *Shochu*

	Sweet potato		Rice		Barley	
	content <sup>1)</sup>	remaining ratio <sup>2)</sup>	content <sup>1)</sup>	remaining ratio <sup>2)</sup>	content <sup>1)</sup>	remaining ratio <sup>2)</sup>
Ethyl caprylate	1.92 ppm	49.5 %	0.34 ppm	42.5 %	0.58 ppm	44.4 %
Ethyl caprate	3.42	10.9	0.08	14.4	0.13	17.8
Ethyl laurate	0.83	trace	N.D. <sup>3)</sup>	-	N.D.	-
Ethyl myristate	0.18	26.8	N.D.	-	N.D.	-
Ethyl palmitate	1.01	29.3	N.D.	-	N.D.	-
Ethyl stearate	0.06	62.3	N.D.	-	N.D.	-
Ethyl oleate	0.43	64.4	N.D.	-	N.D.	-
Ethyl linoleate	1.07	20.3	N.D.	-	N.D.	-
Ethyl linolenate	0.20	10.5	N.D.	-	N.D.	-

1) contents in glass bottle packaged *shochu*

2) remaining ratios in paper container packaged *shochu* after storage for 7days

3) not detected

際の残存率より高い値となった。実際の残存率は、本表の数値より低く、他の長鎖脂肪酸エステルと同等の10~20%程度の残存率と推測された。また、高級アルコールとテルペンアルコールの取着は起こっていないと考えられる。また酢酸イソアミルはほとんど残存していたがカプリル酸エチル49.5%、カプリン酸が10.9%であった。

以上の結果より、脂肪酸エチルエステルを多く含む甘藷焼酎では、穀類焼酎に比べ、エステル含量の変化が大きいため、甘藷焼酎の香気成分が取着の影響を大きく受け、香味に大きく影響を与えている事が示唆された。また穀類の焼酎でも高級脂肪酸エチル、中級脂肪酸エチルを多く含んだ製品を紙容器充填した場合は同じように香味が大きく変化すると考えられる。以後、取着に関する検討は、甘藷焼酎について行った。

**Table4 Remaining Ratios of Volatile Compounds in Paper Container Packaged Sweet Potato *Shochu* after Storage for 7 Days**

(units in %)

Alcohols		Esters	
<i>n</i> -Propyl alcohol	103.0	Ethyl acetate	100.7
Isobutyl alcohol	100.8	Isoamyl acetate	99.9
Isoamyl alcohol	102.1	$\beta$ -phenethyl acetate	101.7
<i>n</i> -Hexyl alcohol	100.0		
$\beta$ -Phenethyl alcohol	103.7	Ethyl caprylate	49.5
		Ethyl caprate	10.9
Linalool	106.0	Ethyl laurate	trace
$\alpha$ -Terpineol	102.9	Ethyl myristate	26.8
Citronellol	98.3	Ethyl palmitate	29.3
Nerol	108.7	Ethyl linoleate	20.3
Geraniol	112.5	Ethyl linolenate	10.5

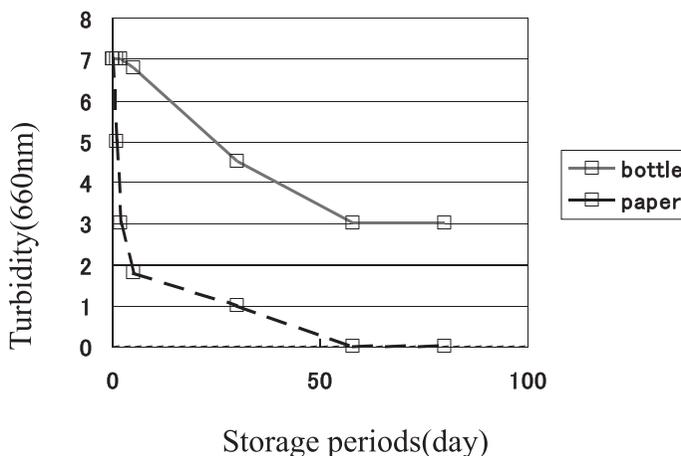


Fig. 4 Change of turbidity by storage periods.

### 3. 紙容器充填甘藷焼酎の貯蔵中の微量成分の経時変化

紙容器に充填した甘藷焼酎を20℃で12週間貯蔵した際の微量成分の経時変化を焼酎の一般分析値（濁度、酸度、アルデヒド）で Fig. 4, 5に示した。なお、微量成分については、Fig. 6にモノテルペンアルコール類など、Fig. 7に脂肪酸エチルエステル類、Fig. 8にその他の成分の経時変化を示した。官能試験結果を Table 5 に示した。

#### 3-1) 一般分析値の変化

濁度は、紙容器、ビンともに減少していた。紙容器は、貯蔵開始から7日後、急激に減少し、56日後には0となっていた。一方、ビンは、緩やかに減少し、56日以降一定となっていた。紙容器とビンの濁度変化の挙動の比較において、紙容器の低下が著しく、ビンは緩やかであったことより、紙容器は、主として、収着に起因するもので、ビンは、貯蔵中の不飽和脂肪酸エステルの集合化、又は浮上化（目視により観察できる）に起因するものと推測された。

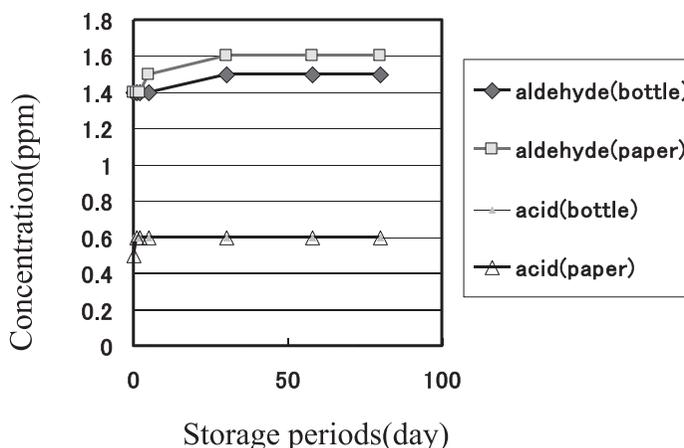


Fig. 5 Change of acidity, aldehyde by storage periods

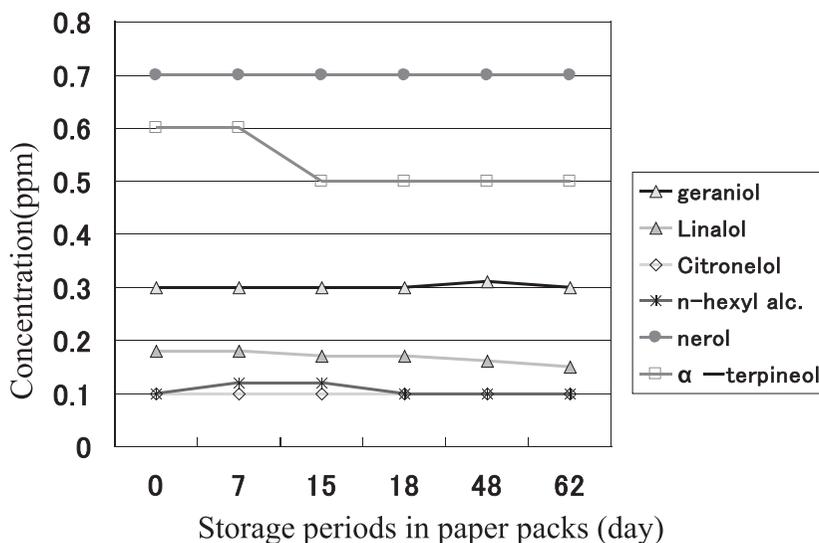


Fig. 6 Change of alcohols concentration by storage periods in paper packs.

酸度およびアルデヒドについては、多少のばらつきはあるものの、貯蔵中において、終始ほぼ一定の範囲内の値を示しており、経時的変化はないものと思われた。また、貯蔵容器間の差異は認められなかった。

### 3-2) アルコール類

Fig. 6に紙容器貯蔵におけるモノテルペンアルコールおよびその他の主要なアルコール類の変化を示した。84日後の経過時において、 $\alpha$ -テルピネオールについては、7日経過までは一定のレベルを保持していたが、15日以降まで減少、以後安定した。リナロールは徐々に減少した。その他の成分は貯蔵開始時と同レベルの含有量を保持しており、これらの成分は取着されないものと思われた。

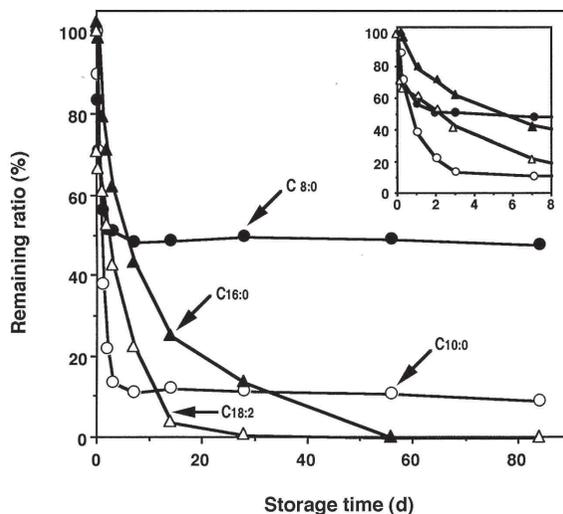


Fig.7 Changes of Remaining Ratios of Ethyl Esters in Packaged Sweet Potato *Shochu* during Storage

●: ethyl caprylate, ○: ethyl caprate, ▲: ethyl palmitate, △: ethyl linoleate

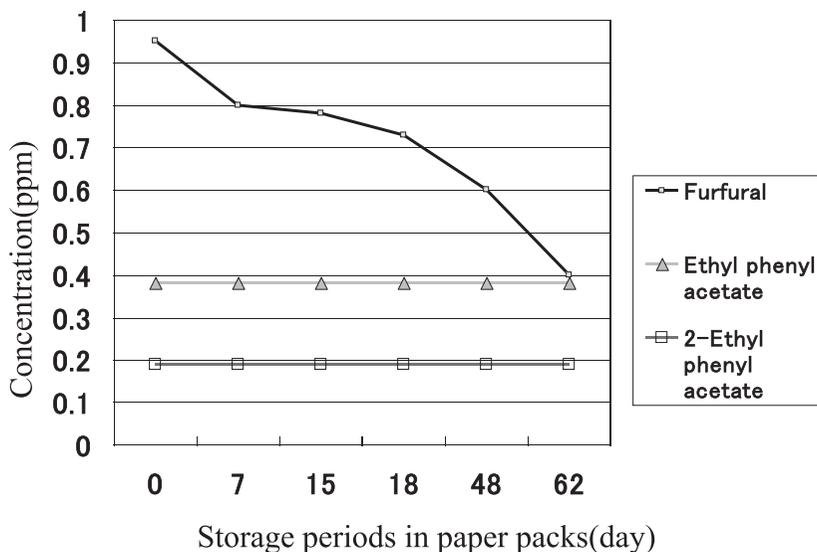


Fig. 8 Change of alcohols concentrarion by storage periods

一般的テルペン系炭化水素は密度の影響を大きく受け、含酸素系炭化水素は密度の低さに大きな影響を受けるが炭化水素系と比較し比較的軽微であるとされている<sup>1)</sup>。今回の実験で、 $\alpha$ -テルピネオールとリナロールが他に比べ影響を受けやすく特にリナロールは時間と共に漸減していた。

Table5 Results of Sensory Tests

Storage period	Tests	Correct	Significance	Comments
3h	6	6	○	off-flavor
6h	6	5	-	off-flavor
1d	6	6	○	off-flavor, polyolefin odor
2d	6	6	○	off-flavor, polyolefin odor
3d	6	6	○	off-flavor, polyolefin odor
7d	6	6	○	off-flavor, polyolefin odor
14d	6	6	○	off-flavor, polyolefin odor
28d	6	6	○	off-flavor, polyolefin odor

lightly  
tasting  
and  
irritation

### 3-3) 脂肪酸エチルエステル類

脂肪酸エチルエステル類は、貯蔵開始直後より、含有量の急激な減少が始まり、以後経時的に減少していた (Fig. 7)。中鎖脂肪酸エステル (≤ C10) であるカプリル酸エチルは、貯蔵開始後3日目には定常状態となり、一定の残存量を保持していた。カプリン酸エチルも同様な傾向を示したがより残存量が少なく17日目に10%程度で安定した。

一方、長鎖脂肪酸エステル (C10<) であるパルミチン酸エチルは約56日で、リノール酸エチルは約27日で消失していた。上述の中鎖脂肪酸エステルに比べ、長鎖エステルは、減少速度 (取着速度) が小さくなっていった。また、カプリル酸エチル (C8)、カプリン酸エチル (C10) およびパルミチン酸エチル (C16) リノール酸エチル (C18) のプロファイルと比較すると、鎖長の伸長に伴って、取着速度 (平衡または消失に達するまでの速度) が遅くなっていった。上述の中鎖脂肪酸エステルの定常状態 (一定の含有量を保持) と取着速度については、以下のように考えられた。

一般に、ポリエチレンによる取着は、アルコール類<アルデヒド類<脂肪酸エチルエステル<炭化水素類の順に促進され、同種類の物質間では、鎖長が長くなる (極性が低下する) ほど取着されやすくなる (LDPE への親和性が高くなる) 傾向にある事が知られている<sup>5)</sup>。本実験において、C8~C18のエステル間においては、鎖長が伸長に伴って、定常状態の残存量が低下する傾向にあり、この傾向は、LDPE の取着特性と一致した。したがって、定常状態の残存量の差は、分子極性によるものと推察された。

脂肪酸エステルについては、松井ら<sup>6)</sup>の研究によって、LDPE への取着は、凝集→溶解→拡散の過程で起こり、取着速度はC6~12までの間において、炭素数の増加に伴って減少することが知られている。さらに、この現象について、分子サイズが大きくなるにしたがって、フィルム内での分子の拡散速度が低下し、結果的に取着速度が減少すると述べている。本実験結果は、この知見と一致していたことから、分子サイズと LDPE フィルムへの拡散速度の関係によって取着速度に差が生じたと考えられた。

### 3-4) その他の成分

アルコール類および脂肪酸エチルエステル類以外のその他の成分として、フルフラールと酢酸エステル類の変化を Fig. 8に示した。フルフラールは緩やかに減少し、62日後には、初発含有量の約2分の1となっていた。酢酸エステル類について、2-フェニル酢酸エチルは貯蔵開始直後よ

りほとんど収着されなかった。経時的な変化は認められず、含有量は終始一定のレベルにあった。したがって、酢酸エステルについては上述のエチルエステル類のように経時的に収着量が増加する性質のものではないと推察された。

### 3-5) 官能試験結果

紙容器貯蔵後3時間～28日間のサンプルについて、6名のパネラーによって、紙容器貯蔵サンプルとガラス容器貯蔵サンプル間の2点識別法で官能試験を行い、その結果を Table 5 に示した。6時間のサンプルを除く、全てのサンプルにおいて、全てのパネラーが、貯蔵容器の種類による酒質の差異を指摘した。また、比較的沸点の低いエステル類の収着による減少に起因すると思われるオフフレーバーは貯蔵開始3時間後より感じられ、低分子化したポリエチレンやヒートシール時に発生する有機酸、アルデヒド類が複合した、ポリ臭と称される特異臭の付与は貯蔵1日以降の全てのサンプルで認められた。また、ポリ臭と並行して、長鎖脂肪酸エステルの収着に起因する旨味成分量の低下によるものと思われる味の淡麗化・刺激味が感じられた。ポリ臭および刺激味については、経時的に強度が増す傾向にあり、上述の長鎖脂肪酸エステル含有量の収着による減少傾向と一致していた。

## 4. 収着挙動に及ぼす種々の要因の影響

収着挙動に関与すると考えられる要因を知るために、pH、アルコール濃度、貯蔵温度の収着挙動への影響を調べた。なお、収着の指標は、中鎖脂肪酸エステルのカプリル酸エチル、カプリン酸エチルおよび長鎖脂肪酸エステルのパルミチン酸エチル、リノール酸エチルの4物質を指標物質とした。

### 4-1) pH の影響

酢酸と水酸化ナトリウムを用いて、pH を 3～6 に調整した焼酎を紙容器に充填し、20℃で1週間貯蔵した焼酎の収着の様子を Fig. 9 に示した。中鎖および長鎖脂肪酸エステルの収着は、pH に影響されず、いずれの pH においても、ほぼ同様の傾向であった。

カプリル酸エチルについては、今回の GC 分析条件下において、本物質のピークが酢酸のピー

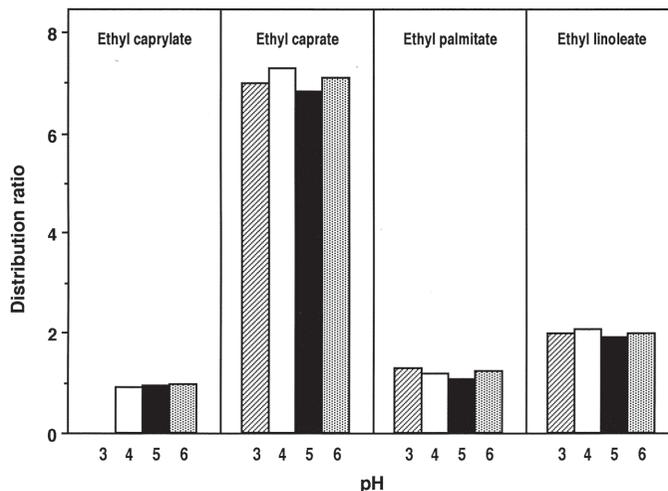


Fig.9 Effect of pH on Sorption of Ethyl Esters in Sweet Potato Shochu after Storage for 7 Days at 20°C

distribution ratio=recovery from film / recovery from shochu

クとオーバーラップし、定量不能となったため、pH 4～6 についてのみ図示した。pH の影響については、におい成分が解離性分子でなければ取着量に影響を及ぼさないが、解離性分子の場合は pka（酸解離定数）に大いに影響される<sup>7)</sup>と考えられ焼酎でも同様と考えられる。

#### 4-2) 温度の影響

紙容器に充填した焼酎を1日間、4～40℃で貯蔵した時の指標物質の取着挙動の変化を Fig. 10に示した。カプリル酸エチルでは、温度の上昇に伴って、取着が抑制される傾向が認められた。またカプリン酸エチルでは28℃までは増加したが40℃では抑制されていた。一方、長鎖脂肪酸エステルであるパルチミン酸エチルおよびリノール酸エチルは、逆に取着が促進される傾向にあった。前者の傾向については、下田が、中鎖脂肪酸エチルエステル（C4～12）のポリエチレン（PE）フィルムへの溶解に対するエンタルピーの変化は負で、これらのPEへの取着は発熱過程であると報告<sup>8)</sup>しており、温度上昇に伴って取着が抑制されている傾向と一致した。後者の傾向は、長鎖脂肪酸エステルの溶解度曲線と類似しており、温度上昇に伴って、エステルの溶解度が上がったこととPEの分子鎖運動の増大によって、これらの成分のPEへの溶解・拡散がスムーズになったことに起因するものと思われた。

したがって、中鎖および長鎖脂肪酸エステルの取着挙動は、いずれも温度の影響を受けた。特に、長鎖脂肪酸エステルでは、1週間後において、4および20℃では焼酎中にこれらの成分が残存していたのに対し、28℃以上では、GC分析で検出されないほど取着されており、温度の影響が大きかった。一般的に Arrhenius 式が成立する、温度範囲において温度上昇とともに匂い成分の取着量は減少し、低温では増大するが、最終的には取着による香気損失は大きい平行までの期間は長いので本格焼酎の品質のシェルフライフ（特に高級脂肪酸エステル）を考慮した温度設定が重要である。

#### 4-3) アルコール濃度の影響

試料となる焼酎中の成分量が同一となるように、水と試薬エタノールを用いて、15～35%のエタノール濃度に調整した焼酎を20℃で1週間貯蔵したときの取着挙動について、上記4指標物質

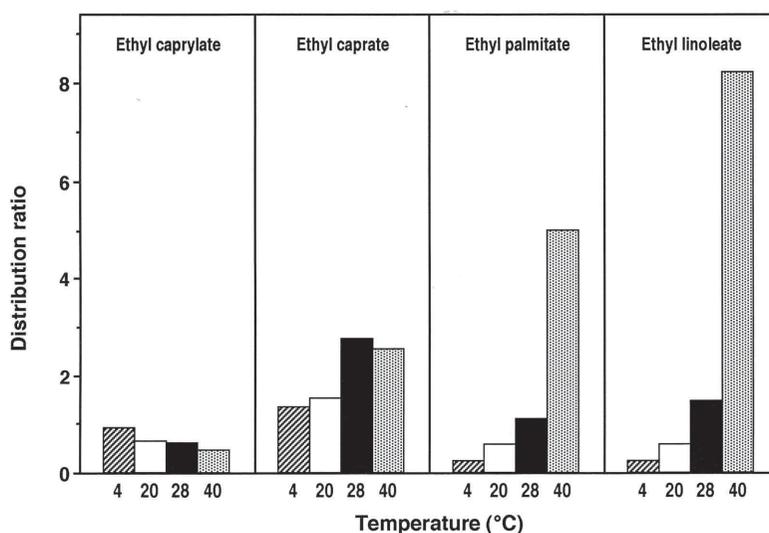


Fig.10 Effect of Temperature on Sorption of Ethyl Esters in Sweet Potato Shochu after Storage for 1 Day

distribution ratio = recovery from film / recovery from shochu

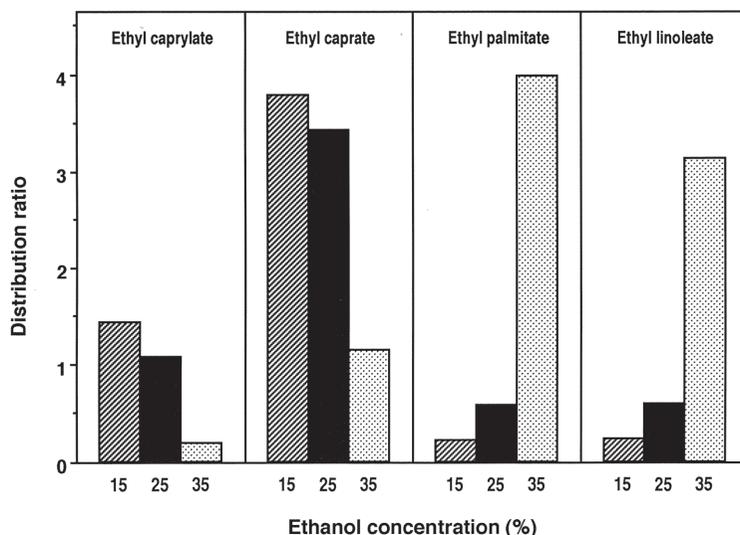


Fig. 11 Effect of Ethanol Concentration on Sorption of Ethyl Esters in Sweet Potato *Shochu* after Storage for 1 Day at 20°C

distribution ratio = recovery from film / recovery from *shochu*

の変化を Fig. 11 に示した。中鎖脂肪酸エステルは、エタノール濃度の上昇に伴って、紙容器内面材への収着が減少する傾向にあった。一方、長鎖脂肪酸エステルは、中鎖エステルとは対照的に、エタノール濃度の上昇に伴って収着量は増加していた。中鎖エステルのこれらの挙動については、現時点では、原因は不明であったが、長鎖脂肪酸エステルについては、リノール酸エチルエステル（標準物質）の溶解度曲線<sup>9)</sup>がエタノール濃度約30%付近を境にして急激に上昇することから、長鎖エステルの収着挙動は、エステルの溶解度に関連するものと推察された。すなわち、エタノール濃度の上昇に伴って、長鎖エステルの焼酎へ溶解度が上昇することによって、容器内面材への透過・拡散がスムーズになり、結果的に収着されやすくなったものと考えられた。エタノールが存在すると純水系とは異なる挙動を示す可能性が考えられ、エタノールの存在はにおい成分の溶液での化学ポテンシャルを増大させ、温度の上昇がそれを加速する<sup>10)</sup>。すなわちフィルム移行に関するにおい成分の駆動力が増大するために純水系とは異なり本格焼酎のようなアルコール系では収着量が増大すると推察される。また、エタノール・水クラスターの割合はアルコール濃度により異なる<sup>11)</sup>。このため、アルコール濃度と溶解成分との関係で中鎖脂肪酸エステルと長鎖脂肪酸エステルでは違った挙動をとると考えられる。

## 考 察

本格焼酎の香味成分のうち、脂肪酸エチルエステル類が酒類用紙容器の内面材である LDPE に収着され、高級アルコール、テルペンアルコールおよび酢酸エステル類の収着は少なかった。各種原料による市販酒の収着について検討した結果、冷却ろ過やイオン交換処理を経た、米・麦を原料とする穀類焼酎に比べ、甘藷焼酎は脂肪酸エチルエステル、フルフラールの含有量が多く、収着による酒質の変化が大きいことが示唆された。甘藷焼酎を紙容器に貯蔵した際の経時的な官能評価において、オフフレーバーや香味の淡麗化に伴う刺激味は、早期より感じられ、それらの変化は経時的に増大する傾向にあった。また、オフフレーバーと並行して、長鎖脂肪酸エ

テルの収着に起因する旨味成分量の低下によるものと思われる味の淡麗化が感じられた。ポリ臭および刺激味については、経時的に強度が増す傾向にあり、上述の長鎖脂肪酸エステル含有量の収着による減少傾向と一致していた。

収着挙動に及ぼす種々の要因については、pHにあまり影響されず、分子サイズ（分子極性）、貯蔵温度および製品エタノール濃度の影響を受けることが明らかとなった。今後も紙包材製品が多くなることを考え、詰め条件や保存条件を考慮することと本格焼酎の酒質は詰め時とそれほど変化のない商品が流通するような包材の開発が望まれる。

また食品のにおいの質は、個々のにおい成分の示す閾値が異なるため、存在量でなく、量比によって決定される。したがって、バリアー性の高いフィルムを用いて総収着量を抑制できたとしても、におい成分が個々に特徴的な収着損失挙動を示すとにおいのバランスが崩れ、最終的に食品のにおい収着現象によって“変質”することになるため、やはりその防御はきわめて重要である<sup>12, 13)</sup>。特に本格焼酎の中でも、いも焼酎らしさを大事にする芋製に関しては細心の注意が必要であると考えられる。また、エタノール溶液系での収着挙動には温度など、まだまだ未解明の収着挙動影響因子が隠れていることがわかった。

## 要 約

甘藷焼酎を紙容器に充填後1週間の焼酎中の香味成分の残存率で、総じてアルコール類は、高級アルコール類はすべて100%前後の残存率を示し、甘藷焼酎の特徴香を形成するといわれるモノテルペンアルコール類、酢酸エチル等の酢酸エステル類の収着は認められなかった。脂肪酸エチルエステル類は、貯蔵開始直後より、含有量の減少が始まり、経時的に減少していた。中鎖脂肪酸エステル(≤C10)は、貯蔵開始後3日目には定常状態となり、一定の残存量を保持していた。一方、長鎖脂肪酸エステル(C10<)は、全ての成分が1~8週間で消失(GC検出限界以下)していた。また、カプリル酸(C8)、カプロン酸(C10)およびラウリン酸エチル(C12)では、鎖長の伸長に伴って、収着速度が遅くなっていた。その他、フルフラールは緩やかに減少し、12週間後には、初発含有量の約2分の1となっていた。酢酸エステル類については、2-フェニル酢酸エチルは経時的な変化は認められなかった。官能試験ではサンプルとガラス容器貯蔵サンプル間で官能試験を行い、6時間のサンプルを除く、全てのサンプルにおいて、全てのパネラーが、貯蔵容器による酒質の差異を指摘した。長鎖脂肪酸エステルの収着に起因する旨味成分量の低下によるものと思われる味の淡麗化が感じられた。特に刺激味については、経時的に強度が増す傾向にあり、上述の長鎖脂肪酸エステル含有量の収着による減少傾向と一致していた。

一般分析値の変化で濁度は、紙容器、ビン容器ともに減少していた。濁度変化において、紙容器の低下が著しく、ビン容器は緩やかであったことより、紙容器は主として収着に起因するもので、ビンは貯蔵中の不飽和脂肪酸エステルの集合化、又は浮上化に起因するものと推測された。

収着挙動に及ぼす種々の要因の影響について、pHの影響は中鎖および長鎖脂肪酸エステルの収着は、pHに影響されず、いずれのpHにおいても、ほぼ同様の傾向であった。温度の影響では中鎖脂肪酸エステルは、温度の上昇に伴って、収着が抑制され、長鎖脂肪酸エステルは逆に収着が促進される傾向にあった。特に、長鎖脂肪酸エステルでは、4および20℃(1週間)で焼酎中にこれらの成分が残存していたのに対し、28℃以上では、GC分析で検出されないほど収着されており、温度の影響が大きかった。アルコール度数では中鎖脂肪酸エステルは、エタノール濃度の上昇に伴って、紙容器内面材への収着が減少し、一方、長鎖脂肪酸エステルは、中鎖エステルとは対照的に、エタノール濃度の上昇に伴って収着量は増加していた。アルコール飲料のプラ

スチック容器への使用は時代の趨勢であるが匂い成分の取着挙動に対するエタノール溶媒と香味成分との影響例はわずかであるが、脂肪酸エチルエステル及びフルフラールなどの香味成分を多く含む甘藷焼酎では、穀類焼酎に比べ、その含量の変化が大きいことから、甘藷焼酎が取着の影響を大きく受ける事が示唆された。紙容器は今後もその有用性（軽量、簡便さなど）の為、増加していくと考えられるが、今後も製品成分の取着を抑制し容器における匂いの変化を低減させる容器材質の改良・開発として研究が必要と考える。同時に紙容器の経済性、加工技術と酒質の許容範囲を考慮に入れながら議論されるべきだろう。

## 追 記

この研究は薩摩酒造研究所での結果をもとに、一部別府大学での研究結果及び考察を追加したものである。薩摩酒造及び塩屋俊作研究員とご意見を伺った九州大学農学研究院食料化学工学講座教授 松井利郎先生に厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 松井利郎・佐野太郎：におい成分と包材の相互作用, 日本包装学会誌, 19, 435-441 (2010)
- 2) 下田満哉・二反田貴浩・門田直明・太田英明・末綱邦男・箴島 豊：温州ミカン果汁の香気プラスチックフィルムによる取着, 日食工誌, 31, 697-703 (1984)
- 3) 松井利郎：包装材料の吸脱着の科学, 日本包装学会（東京）79-81 (2004)
- 4) 第4回改正国税庁所定分析法注解：日本醸造協会 (1993)
- 5) M.Shimoda, T. Ikegami and Y. Osajima, Sorption of Flavor Compound in Aqueous Solution into Polyethylene Film, *J. Sci. Food Chem.*, 42, 157-163 (1988)
- 6) 松井利郎・箴島 豊：多様化する容器について, 乳技協資料, 44, 41-50 (1994)
- 7) H. Ishikawa, T. Matsui, T. Ohtsu, K. Watanabe, K. Matsumoto, K. Matsumoto: pH of solution greatly affects a sorption of ionized compounds into plastic film. *J. Agric. Food Chem.*, 53 (9), 3488-3492 (2005)
- 8) 下田満哉：軟包装容器の内面フィルムへの香気成分の取着, 食品工業, 30, 24, 57-63 (1987)
- 9) 西谷尚道・菅間誠之助：本格焼酎における油臭関連物質の溶解特性, 醸協, 73, 311-313 (1978)
- 10) M. Fukamachi, T. Matsui, Y-H. Hwang, M. Shimoda, Y. Osajima: Sorption behavior of flavor compounds into packaging films from ethanol solution. *J. Agric. Food Chem.*, 44 (9), 2810-2813 (1996)
- 11) 最田 優：ウイスキーの美味しさ, 表面科学, 14 (4), 238-242 (1993)
- 12) 箴島 豊・松井利郎：食品容器内材への香気成分の取着とその防御, 日本包装学会誌, 3, 3-15 (1994)
- 13) 松井利郎・長谷川毅：食品包材へのにおいの移香性, *Food & Food Ingredients J. JPN*, 216, 41-45 (2011)