

棚田特産香り米を用いた新種清酒の開発

塩屋 幸樹 鈴木 白彬 下川 瑞穂
岡本 啓湖

【要 旨】

当研究室では別府大学夢米棚田プロジェクトで栽培された香り米を用いた焼酎の商品開発を行っている。本研究では香り米を用いて新たに清酒の商品開発を目的とし、低沸点香气成分などの酒成分に着目し、ヒノヒカリ米清酒との比較を行った。その結果、1%香り米清酒の清酒中のグルコース濃度、アミノ酸度、コハク酸、酢酸エチルの濃度が高かった。また、香り米清酒の官能検査の総合評価は高く、清酒の商品化の可能性を見出した。

【キーワード】

香り米、清酒、低沸点香气成分、有機酸、官能検査

I. 緒 言

別府大学は大分県、大分農業文化公園と「大分農業文化公園棚田プロジェクト」を協定締結し、学生主体の夢米棚田チームが同公園内の棚田で作物の栽培を中心に年間を通じた活動を行っている。棚田で栽培している作物の一つに香り米 (Aromatic Rice) がある。大分農業文化公園は標高が高く、昼夜の気温差の大きい環境のため、栽培できる作物が限定される。香り米は、不良田であっても生育できるような吸肥力の強さに特徴があり、さらに昼夜の気温差の大きい田で栽培すると香りが強くなるという特徴がある¹⁾。

香り米は、炊飯すると独特な香りを漂わせるイネまたは米の総称であり、我が国では地域によって、麝香米、匂い米、香子、鼠米、有臭米等とも呼ばれている²⁾。そのため香り米の米飯用としての商品価値は低く、市場への流通量は少ない現状である。そこで、この香り米の新たな利用法として、本格焼酎の研究が始められた³⁾。当初の研究では、焼酎麹 (*Aspergillus kawachii*) と焼酎酵母 (焼酎協会酵母S-2) を用い、掛米に香り米あるいはヒノヒカリ米 (対照) を加える三段仕込みの焼酎製法を行っていた。その結果、香り米焼酎の低沸点アルコール系香气成分の最大濃度を示したのは対照のヒノヒカリ米焼酎と同様に、強烈で特有な香りを有するイソamilアルコールであったが、低沸点エステル系香气成分の最大濃度はフルーティーな香りを有する酢酸エチルで、対照の1.32倍高い値となった。しかし、17名のパネラーの官能検査の総合評価では最下位となった。そこで、香り米添加焼酎の商品化を目指すために、清酒用麹 (*Aspergillus oryzae*) および清酒用酵母 (協会酵母901) を用い、さらに香り米の添加率を10%あるいは1%に減少させることで、香り米添加本格米焼酎の製造方法の検討が行われた⁴⁾。その結果、1%香り

米を含む焼酎のイソアミルアルコールの濃度が一番高く、酢酸エチルに関しては10%香り米を含む焼酎が一番高い値を示した。官能検査の総合評価では1%香り米焼酎が最も高い評価となった。そこで、1%香り米添加本格焼酎「夢香米」の製造・販売が平成27年より始まった。さらに、焼酎の香りを改善するために、香り米を1%、2%、5%添加した焼酎の研究開発が行われた⁵⁾。その結果、2%香り米焼酎が他の香り米焼酎よりもイソアミルアルコール、酢酸エチルの濃度が高い結果となった。一方、香り米を5%添加した焼酎の香気成分は他の香り米焼酎よりも低い値となった。この結果を踏まえ平成29年より、2%香り米を添加した本格焼酎「夢香米」の製造・販売が行われた⁶⁾。

本研究では、焼酎以外の香り米の新たな活用方法として、香り米を用いた清酒開発を目指した。清酒用麴 (*Aspergillus oryzae*) および清酒用酵母 (協会酵母901) を用い、三段仕込みの清酒製造法で行った。焼酎開発での知見をもとに、香り米を1%あるいは2%添加し、酸度、アミノ酸度、低沸点香気成分などの清酒成分を比較分析し、官能検査を行った。

II. 実験方法

1. 醪の製造方法

ヒノヒカリ米醪、1%香り米醪、2%香り米醪の製造には、酵母に清酒用協会酵母901号 ((公)日本醸造協会) を用い、三段仕込み法とした。また、麴は徳島製麴株式会社より清酒用麴を購入した。掛け米にはヒノヒカリ米 (精米歩合89%) を基本とし、1%あるいは2%になるように香り米を添加した。醪製造の仕込み配合表を表1に示す。一次仕込みには、蒸米140g、麴米60g、汲水200ml、清酒用協会酵母4mlと乳酸0.96mlを加え、15℃で2日間発酵させた (添仕込み)。二次仕込みでは、一次醪に蒸米240g、麴米60g、汲水400mlを加え、15℃で1日間発酵させた (伸仕込み)。三次仕込みでは、二次醪に蒸米400g、麴米100g、汲水700mlを加えた (留仕込み)。総蒸米に対する麴米の割合は22%、汲水の割合は130%とした。留仕込み後、エチルアルコール濃度が16%になるまで、15℃で発酵を行った。

表1 醪の仕込みの配合表

	総蒸米	蒸米	麴米	汲水	酵母	乳酸
添仕込み	200g	140g	60g	200ml	4ml	0.96ml
伸仕込み	300g	240g	60g	400ml		
留仕込み	500g	400g	100g	700ml		
合計量	1000g	780g	220g	1300ml	4ml	0.96ml
総合計量	約2300g					

2. 醪重量変化からの生成エチルアルコール濃度算出

発酵初日より重量計により醪の重量を測定し、重量減少量から生成エチルアルコール濃度を下記式により算出した。

$$\text{発酵X日のCO}_2\text{生成量 (g)} = \text{発酵X-1日の醪重量 (g)} - \text{発酵X日の醪重量 (g)}$$

$$\text{発酵X日の総CO}_2\text{生成量 (g)} = \text{発酵初日の醪重量 (g)} - \text{発酵X日の醪重量 (g)}$$

$$\text{発酵X日の総CO}_2\text{生成量 (mol)} = \text{発酵X日の総CO}_2\text{生成量 (g)} / 44.01$$

$$\text{発酵X日の総エチルアルコール生成量 (g)} = \text{発酵X日の総CO}_2\text{生成量 (mol)} \times 46.00$$

発酵X日の総エチルアルコール生成濃度 (%)

$$= \text{発酵X日の総エチルアルコール生成量 (g)} / \text{発酵X日の醪重量 (g)} \times 100$$

3. ガスクロマトグラフィー (GC) を用いた生成エチルアルコール濃度測定

GCの機器および測定条件は以下の通りである。

装置：GC-2014 (SHIMADZU)、カラム：Porapak Q50-80 E7385 ϕ 3.0 mm \times 2 m、

検出器：FID検出器 (H_2)、検出器温度：250 $^{\circ}C$ 、気化室温度：210 $^{\circ}C$ 、カラム温度：155 $^{\circ}C$ 、

キャリアーガス：窒素、流速：40 ml/min

清酒サンプル5 μ lと1%アセトン1mlを混合後、2 μ lをマイクロシリンジにて注入した。各5%、10%、15%、20%エチルアルコール標準液を用いて検量線を作成し、各清酒のエチルアルコール濃度を算出した。

4. 酸度測定

清酒10mlを量り取り、200mlフラスコに入れた。混合指示薬 (0.2gブロムチモールブルー、0.1gニュートラルレッド、300mlエタノール) を2~3滴加え、淡緑色になるまでN/10水酸化ナトリウム溶液を用いて滴定測定を行った。酸度の算出式は、「N/10水酸化ナトリウム溶液の力価F \times 滴定量」である。3回の測定値の平均を酸度値とした。

5. アミノ酸度測定

清酒10mlを量り取り、200mlフラスコに入れた。フェノールフタレイン指示薬 (0.5gフェノールフタレイン、50mlエタノール) を2~3滴加え、淡桃色になるまでN/10水酸化ナトリウム溶液を加えた。その後、中性ホルマリン溶液 (50mlホルマリンにフェノールフタレイン指示薬を数滴加え、N/10水酸化ナトリウム溶液で淡桃色になるまで中和し、水で100mlに調製) を5ml加え、淡桃色になるまでN/10水酸化ナトリウム溶液を用いて滴定測定を行った。アミノ酸度の算出式は、「N/10水酸化ナトリウム溶液の力価F \times 滴定量」である。3回の測定値の平均を酸度値とした。

6. グルコース濃度測定

グルコース濃度測定には、グルコースCII・テストワコー (WAKO) を使用し、操作方法は付属の取扱説明書に従った。清酒サンプルは原液あるいは1/10希釈した試料を用いた。3回の測定値の平均を各清酒のグルコース濃度値とした。

7. 糖度測定

各清酒の糖度は、ポケット糖度計 (ATAGO) を用いて測定した。3回の測定値の平均を各清酒の糖度値とした。

8. 有機酸測定

各清酒の有機酸 (クエン酸、コハク酸、酒石酸、 γ -アミノ酪酸) はHPLCにて測定した。HPLCの分析条件は以下の通りである。

装置：HPLC (SHIMADZU)、カラム：ROA-Organic Acid H+、検出器：SPD-20 A、

移動相：0.005 N硫酸、カラム温度：40 $^{\circ}C$ 、検出波長：210 nm、流速：0.45 ml/min

各清酒を100 $^{\circ}C$ で10分加熱後、遠心分離にて上精を回収した。各有機酸濃度は、各有機酸標準液をもとに作成した検量線を用いて算出した。

9. 香気成分測定

各清酒の低沸点香気成分はガスクロマトグラフィーを用いて測定した。GCの分析条件は以下の通りである。

装置：GC-2014 (SHIMADZU)、カラム：DB-WAX、 ϕ 0.32 mm×30 m、膜厚：0.25 μ m、カラム温度：75℃、注入口温度：200℃、FID温度：250℃、キャリアーガス：窒素、キャリアーガス流速：1.0 ml/min、スプリット比：10、ヘッドスペースガス量：1 ml、平衡時間：3 min、注入モード：スピリット、サンプリング時間：1.00 min、制御モード：圧力、圧力：38.2 kPa、全流量：1.0 ml/min、カラム流量：1.00 ml/min、線速度：20.2 cm/sec、ページ流量：0.0 ml/min

またヘッドスペースサンプラーの条件は以下の通りである。

装置：HS-20、オープン温度：50℃、サンプルライン温度：150℃、トランスファーライン：150℃、バイアル攪拌：OFF、バイアル加圧用ガス圧力：50 kPa、バイアル保温時間：30 min、バイアル加圧時間：2 min、加圧平衡化時間：0.1 min、ロード時間：0.5 min、ロード平衡化時間：0.1 min、注入時間：1 min、ニードルフラッシュ時間：5 min、GCサイクルタイム：30 min

10. 官能検査方法

各清酒をパネリストに提供し、外観、香り、辛味、あと味、酸味・苦味、うま味、総合評価の7項目に関して官能検査を行った。各項目につき、最高点を5点とし、最低点を1点とした5点満点法での評価を行った。

III. 結果および考察

1. 醪の重量変化、生成エチルアルコール濃度、グルコース濃度の比較

総蒸米として1000 gのヒノヒカリ米 (対照)、1% 香り米 (990 g ヒノヒカリ米、10 g 香り米) あるいは2% 香り米 (980 g ヒノヒカリ米、20 g 香り米) を用い、三段仕込み法にて清酒を製造した。その際の醪の変化と醪の重量変化から算出したエチルアルコール濃度の経時変化を図1

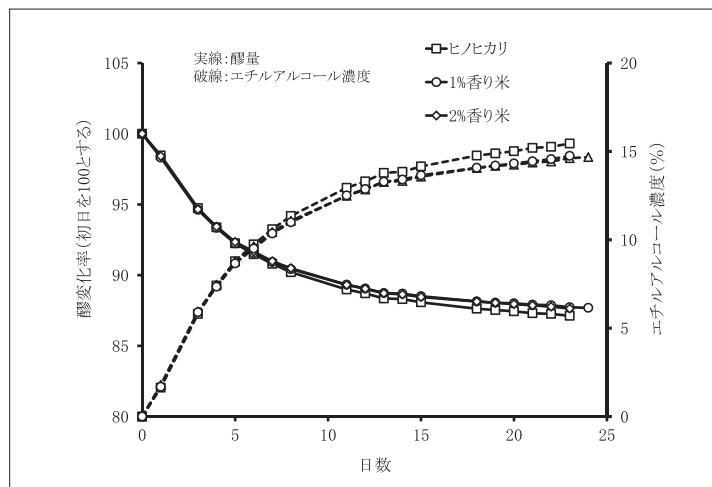


図1 醪の重量変化および生成エチルアルコール濃度の変化

に示す。醪の減少量は、対照のヒノヒカリ米の醪の減少が一番速く、香り米を添加することで醪の減少は穏やかに進んだ。それに伴いエチルアルコールの濃度も、対照が16.6%と高く、1%香り米および2%香り米は共に15.8%だった。また、ろ過後の酒粕の重量は、198g(対照)、214g(1%香り米)、201g(2%香り米)と香り米を添加することで、糖化に影響することが示唆された。

次に、醪中のグルコース濃度の変化を図2に、清酒のグルコース濃度を図3に示す。発酵開始から3日までに各醪のグルコース濃度は急激に減少し、アルコール発酵が進んでいることが分かる。しかし、1%香り米の最終グルコース濃度は対照より23%高かった。一方、2%香り米の最終グルコース濃度は対照の約半分低い値となった。図2の結果より2%香り米のグルコース濃度は10日以降も減少していることが分かる。また、各清酒の糖度はそれぞれ10.2、10.4、9.7となった。2%香り米の糖度の結果もグルコース濃度と同様に対照より低い値となった。以上のように香り米を添加するとエチルアルコール生成やグルコース量に影響することが示された。しかし、1%香り米でグルコースが十分あるにも関わらず発酵が進まない理由や、2%香り米ではグルコース量が少なくなった理由は不明のままである。そのため今後は、香り米とヒノヒカリ米

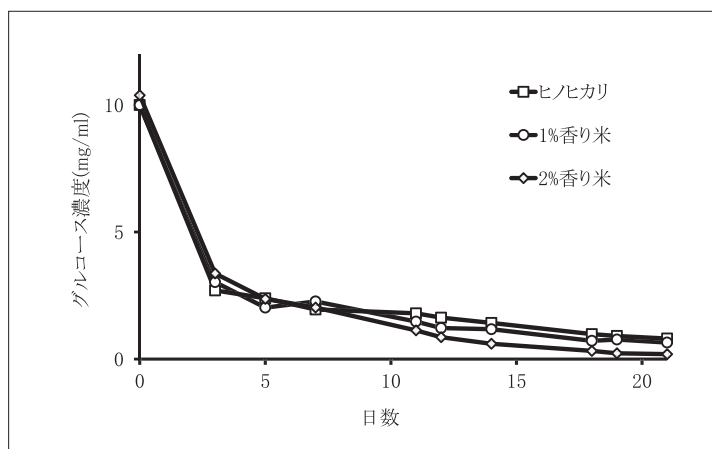


図2 グルコース濃度の変化

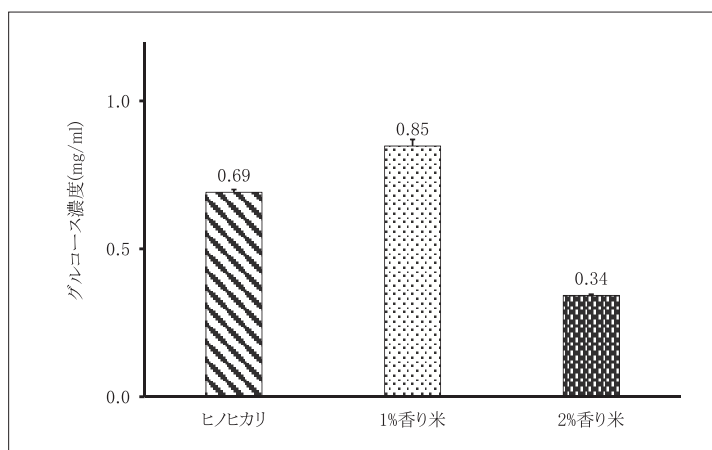


図3 各清酒のグルコース濃度

のタンパク質量や水分量など米の性質の比較解析や各醪中の酵母の生菌数などを解析する必要がある。

2. 各清酒の酸度、アミノ酸度の比較

各清酒の酸度の値を図4に示す。対照は2.7、1%香り米は2.7、2%香り米は2.8と、試料間で差はなかった。

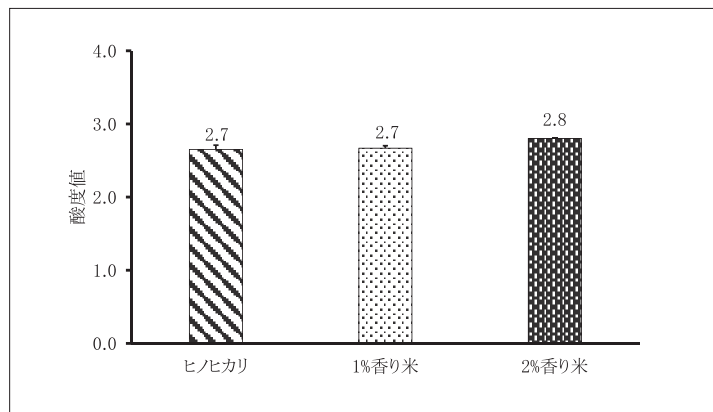


図4 各清酒の酸度

次にアミノ酸度の結果を図5に示す。対照、1%香り米、2%香り米清酒のアミノ酸度はそれぞれ、2.5、2.9、2.7となった。香り米を添加することで、ヒノヒカリ米よりアミノ酸度が高くなる傾向が見られた。このことは、ヒノヒカリと香り米でタンパク質の組成が異なるため、試料間で差が出たと考えられる。今後は、清酒中の各アミノ酸の組成や濃度比較を行い、より詳細な比較解析を行う予定である。

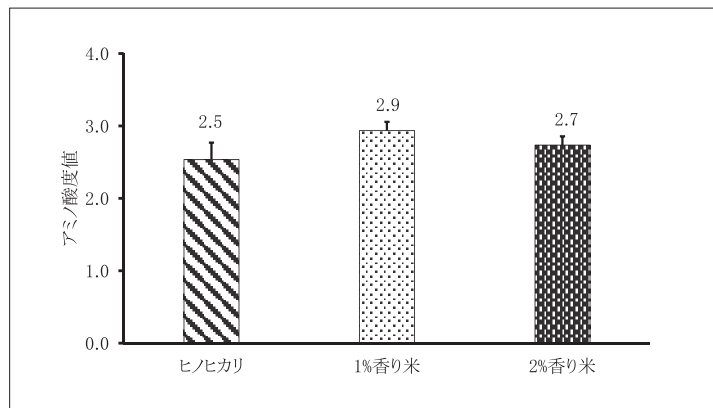


図5 各清酒のアミノ酸度

3. 各清酒の有機酸の比較

各清酒の有機酸量をHPLCで測定した結果、 γ -アミノ酪酸、コハク酸、クエン酸、酒石酸の4種類を検出できた(図6)。 γ -アミノ酪酸については、対照は74.1ppm、1%香り米は69.4ppm、

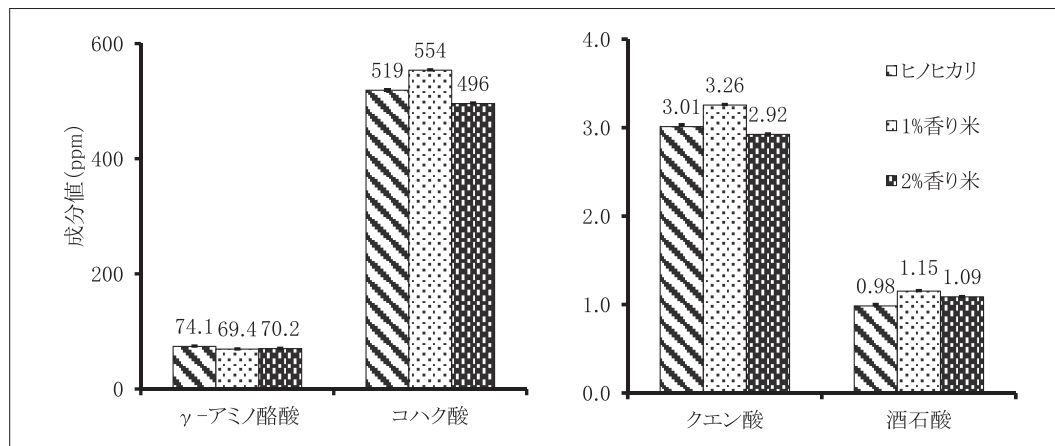


図6 各清酒の有機酸

2%香り米は70.2 ppmと試料間で差は見られなかった。次にコハク酸、クエン酸、酒石酸については、1%香り米の値がそれぞれ対照と比較し、7%（対照：519 ppm、1%香り米：554 ppm）、8%（対照：3.01 ppm、1%香り米：3.26 ppm）、17%（対照：0.98 ppm、1%香り米：1.15 ppm）高い値となった。一方、2%香り米の値はそれぞれ対照と比較し、4%（対照：519 ppm、2%香り米：496 ppm）、3%（対照：3.01 ppm、2%香り米：2.92 ppm）低い値となり、酒石酸は11%（対照：0.98 ppm、2%香り米：1.09 ppm）高い値となった。また、1%香り米と2%香り米を比較すると、γ-アミノ酪酸以外の有機酸で1%香り米が高い値を示した。以上の結果より、香り米を1%添加することで、酒石酸、コハク酸およびクエン酸の値は増加したが、香り米の割合が増加すると逆にコハク酸、クエン酸は減少する結果となった。今回は4種類の有機酸しか検出できなかったが、検出条件を変更し、リンゴ酸、ピログルタル酸、酢酸、マロン酸、乳酸の値を比較して、より詳細な解析を行う必要がある。

4. 各清酒の低沸点香气成分の比較

各清酒の低沸点香气成分をGCで測定した結果、n-プロパノール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコール、酢酸エチルの4種類を検出できた。

n-プロパノールでは対照は84.3 ppm、1%香り米は88.0 ppm、2%香り米は86.6 ppmと各清酒間で差は見られなかった。また、各清酒のイソブチルアルコールの値も98.4 ppm、106.0 ppm、99.3 ppmとなり、差は見られなかった。

イソアミルアルコールでは対照の値が178 ppmであったのに対して、1%香り米および2%香り米の値はそれぞれ175 ppm、168 ppmと若干ではあるが、香り米を添加することで減少していた。焼酎製造では香り米を添加することで、イソアミルアルコール濃度は増加していたが、清酒製造ではその濃度は同等あるいは減少するという異なる結果となった。

一方、酢酸エチルの値は対照が47.9 ppmであったのに対し、1%香り米および2%香り米の値はそれぞれ46.8 ppm、82.9 ppmと、香り米を添加することで値が増加した。焼酎製造でも香り米を添加することで酢酸エチル濃度は増加しており、香り米は酢酸エチル濃度に影響することが分かった。

日本酒の吟醸香に関わる主要な成分はエステル類であるカプロン酸エチルと酢酸イソアミルである。本実験では両香气成分を検出することが出来たが、その数値は低く、検出毎の誤差が大き

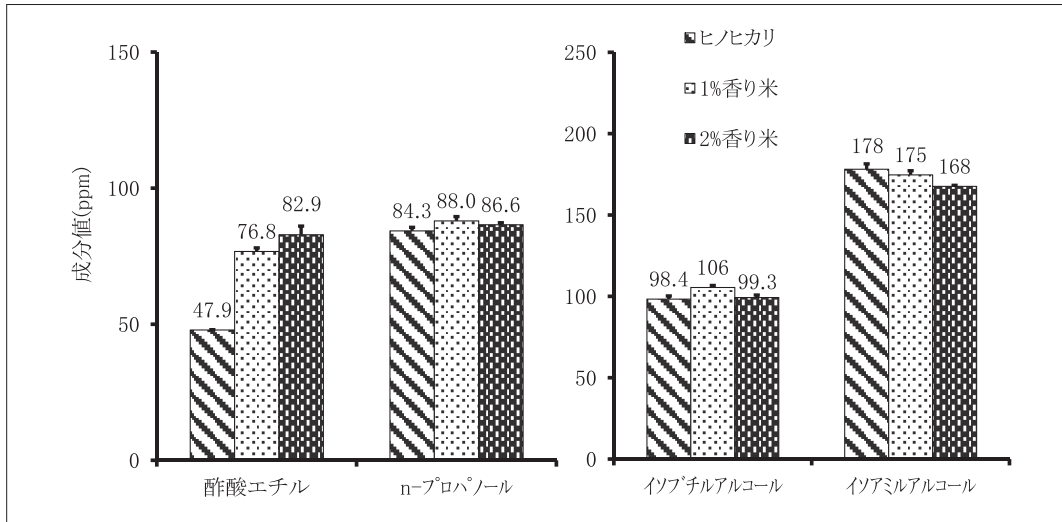


図7 各清酒の低沸点香気成分

かったため、正確に評価ができなかった。今後はGC-MSを用いたカプロン酸エチルと酢酸イソアミルの検出法を確立し、吟醸香の評価を行って行く必要がある。

5. 学生による各清酒の官能検査

各清酒の官能検査は20代男女の計10名のパネリストで行った。評価項目として外観、香り、辛味、あと味、酸味・苦味、うま味、総合評価の7項目で行った(表2)。1%香り米は対照と比較し、外観、香り、あと味の評価が高く、辛味の評価が低かった。一方、2%香り米は対照と比較し、外観、酸味・苦味、うま味の評価が高く、香りは低い評価となった。さらに総合評価では、2%香り米、1%香り米、ヒノヒカリの順で高い評価となった。

表2 各清酒の官能検査

官能評価	外観	香り	辛味	あと味	酸味・苦味	うま味	総合評価
ヒノヒカリ	3.1	3.6	2.6	2.4	2.3	3.2	4.1
1%香り米	3.3	3.7	1.8	2.6	2.3	2.7	4.2
2%香り米	3.2	3.2	2.7	2.6	2.9	3.4	4.3

IV. まとめ

本研究では、1%あるいは2% 棚田特産香り米を用いた清酒製造を行い、酸度・アミノ酸度、有機酸、低沸点香気成分などの酒成分の比較解析を行った。1%香り米は通常のヒノヒカリ米のみで製造した清酒より、グルコース濃度、コハク酸やクエン酸などの有機酸、酢酸エチルの香気成分が高くなった。一方、2%香り米は対照と比較し、グルコース濃度が減少し、酢酸エチルの香気成分が高くなったが、有機酸の値はほとんど変わらなかった。また、官能検査の結果でも香り、総合評価が対照より高くなった。このように香り米の添加割合を変化させることで異なる性質の清酒ができた。今後は、今回検出できなかった有機酸や香気成分の比較や、アミノ酸の比較および香り米とヒノヒカリ米の米の特性比較を行う予定である。

参考文献

- 1) 猪谷富雄 赤米・紫黒米・香り米：「古代米」の品種・栽培・加工・利用 農山漁村文化協会 47-48 (2000)
- 2) 猪谷富雄 日本産および外国産香り米品種の形態的特性 68-75 日本作物学会紀事71巻 (2002)
- 3) 都甲花織 香り米の有効利用法 ～焼酎製造に於けるひのひかり焼酎との比較～ 別府大学卒業論文 (2014)
- 4) 高橋義樹 棚田特産香り米の焼酎開発に於ける品質比較 別府大学卒業論文 (2015)
- 5) 山海志穂里 棚田特産香り米添加焼酎の各添加量相違に於ける特性比較 別府大学卒業論文 (2016)
- 6) 岡本啓湖 高橋義樹 山海志穂里 都甲花織 棚田特産香り米を用いた新種焼酎の開発－官能検査及び低沸点香氣成分比較 別府大学大学院紀要第19号 (2017年)