

日本酒の香気に及ぼす雪利用貯蔵の効果 —官能評価とモデル実験による検討—

神山 伸 臼井 歩 曽根英行

1. はじめに

豪雪地域における降雪は、除排雪や融雪など除雪費用によるマイナスの経済効果が大きい。雪や氷の冷熱エネルギーを利用することにより、低コストの冷蔵システムを構築することも可能である。近年では、この氷雪冷熱が環境に優しい冷熱エネルギーとして見直されており、平成14年1月の「新エネルギー利用等の促進に関する特別措置法」の改正により「雪氷熱エネルギー」が新エネルギーとして認知されている。とりわけ、東日本大震災以降は再生可能エネルギーへの注目が高まっており、この雪冷熱エネルギー利用施設も年々増加している。

北陸地方や東北地方などでは、その地域特性を活用し古くから雪や氷の冷却エネルギーを利用した食品の貯蔵が行われてきた。雪を利用した食品の貯蔵方法としては、農作物を収穫せず雪の下に放置する「雪下貯蔵」、コンテナ等に入れた食品を野外の雪の中で貯蔵する「雪中貯蔵」、雪を冷房源として利用し屋内で貯蔵する「雪室貯蔵」があり、これらの雪利用貯蔵は、外部電源を必要とせずに0℃付近の安定した低温貯蔵を維持できるうえ、農産物の乾燥を防ぐ高湿度の環境を保つことが可能である。また、冷房装置による振動や空気変動を受けないため、環境ストレスの少ない状態で食品を保存することが可能である。国土交通省の「豪雪地帯基礎調査」によれば、平成元年では豪雪地帯での雪冷熱エネルギー利用施設は3施設であったが、平成27年には164施設に増加しており、このうち建物冷房は30%（50施設）で、65%（106施設）は農産物・加工品等の貯蔵に用いられている¹⁾。

加えて、近年では食品の雪利用貯蔵はその保存のみならず、品質向上効果を目的として行われている。じゃがいも²⁾、にんじん³⁾、きゃべつ⁴⁾などの農作物においては、雪利用貯蔵による甘味・旨味の増加効果が知られているが、コーヒー⁵⁾や小麦粉⁶⁾、日本酒⁷⁾のような加工食品においても、その品質保持及び食味の改善効果が報

告されている。新潟県立大学における筆者らの検討では、焙煎後のコーヒー豆の雪室貯蔵において、雪室に保存することによって「オフフレーバー（貯蔵中に生じる劣化臭）」を含むアルデヒド類が減少し、相対的に「コーヒーらしい」香気成分であるピラジン類やフラン類が増加するため、呈味が改善されて「まろやかな」苦味になるということを報告した⁵⁾。また、小麦粉の雪室貯蔵に関して、雪室に貯蔵した小麦粉は常温保存や冷蔵庫保存のものよりも製パン性に優れており、官能評価においても良好であることを報告している⁶⁾。さらに、秋田県立大学における研究では日本酒の雪室貯蔵に関して、瓶詰め後3ヶ月間雪室に貯蔵した日本酒は常温及び冷蔵庫貯蔵酒に比べて品質が優れていることを報告している⁷⁾。ここで、この雪室貯蔵酒では有機酸組成や呈味アミノ酸組成には大きな違いはみられなかったが、日本酒の生老香（なまひねか、火入れ前の生酒で貯蔵中に生じる不快臭）の主成分であるイソバレルアルデヒドは雪室貯蔵酒では検出されなかったのに対し、常温・冷蔵庫貯蔵酒で比較的高く検出されたことから、雪利用貯蔵酒のおいしさは生老香の生成が少ないことが理由であると推察している。また、イソバレルアルデヒドは主に酒中の酵素の作用によりイソアミルアルコールより生成するが、雪室貯蔵においては生酒よりも火入れ後瓶詰め打栓した日本酒においてイソバレルアルデヒド生成抑制効果が大きかったことから、生酒中に含まれる酵素による反応の抑制よりも、化学的な酸化反応によるイソバレルアルデヒドの生成抑制の方が有効であると推測している⁷⁾。

本研究では、日本酒のイソバレルアルデヒドが日本酒の香りのみならず呈味に影響するかどうかを官能検査により確認するとともに、雪利用貯蔵によりコーヒー豆で見られたようなアルデヒド類の低減による香気改善効果が見られるのかどうかをモデル実験で確認することにより、日本酒の香気に及ぼす雪利用貯蔵の効果について検証することを目的として行った。

〒950-8680 新潟県新潟市東区海老ヶ瀬471

新潟県立大学人間生活学部

かみやま しん（健康栄養学科准教授 kammy@unii.ac.jp）

うすい あゆみ（平成28年度健康栄養学科卒業生）

そね ひでゆき（健康栄養学科教授 sone@unii.ac.jp）

2. 実験方法

2.1 官能検査

まず、日本酒の呈味に及ぼす生老香と吟醸香（吟醸酒の好ましい香りの中心である、果物のような香り）の影響を検討するため、生老香の主成分であるイソバレルアルデヒドを添加した日本酒と、吟醸香の主成分であるカブロン酸エチルを添加した日本酒における呈味の違いを検討した。

生老香としてイソバレルアルデヒド (Isovaleraldehyde、東京化成)、吟醸香としてカブロン酸エチル (Ethyl hexanoate、東京化成) を選定し、それぞれを日本酒（鶴齢本醸造、青木酒造）に10ppmとなるように添加した。香料を添加しないものは同量の蒸留水を加えて濃度を調整した。新潟県立大学の学生（女性13名）を被験者とし、「香気成分添加なし」、「イソバレルアルデヒド添加」、「カブロン酸エチル添加」の3種類の試料をそれぞれ10mLずつプラスチックカップに入れて配布し、それぞれについて官能検査を行い、評価法と順位法により評価した。評価法では、3種類のサンプルについて「香り・甘味・苦味・酸味・とげとげしさ・爽やかさ・味の濃さ・総合評価」の8項目について、-2～2点の間で5段階評価を行った。順位法では、おいしいと感じたものから順位をつけて評価を行った。点数の平均値は、評価法ではTukey法による多重検定を行い、順位法ではNewell & MacFarlaneの検定表を用いて各試料間の有意差を判定し、危険率5%で有意差ありと判断した。

2.2 雪室モデルによる実験

日本酒においてもコーヒーで見られたような雪室貯蔵による香気の改善効果があるかどうかを検証するため、15%エタノールに日本酒に含まれる香気成分9種類を添加したモデル日本酒を、クラッシュドアイスと低温高湿庫を用いたモデル雪室に保存し、それぞれの香気成分の揮発状況を確認することにより、雪室貯蔵による影響を検討した。

2.2.1 雪室モデル

雪室モデルとして、ホシザキ電機製の低温高湿庫BR-63SBを使用し、庫内の棚の下段にクラッシュドアイスを設置し、上段に試料を保存した。冷蔵庫貯蔵は家庭用冷蔵庫（MR-15R-S、三菱電機製）を使用した。保存期間中は、Thermo Recorder おんどとり TR-72wf-H (T&D Corporation) を用いて、保存中の庫内の温度と湿度を測定した。

2.2.2 モデル日本酒とその貯蔵

日本酒に含まれる香気成分として、アルコール類4種（イソアミルアルコール、n-プロパノール、イソブタノール、フェネチルアルコール）、アルデヒド類2種（ヘキサナール、イソバレルアルデヒド）、カルボン酸エステル類3種（カブロン酸エチル、酢酸イソアミル、酢酸エチル）を選定した。15%エタノール溶液に上記の9種類の香気

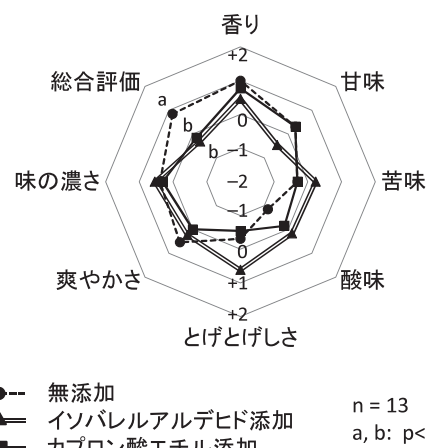


図1. 香気成分を添加した日本酒の官能検査（評価法）
a, b, 異なる記号は有意差を表す (p<0.05)。

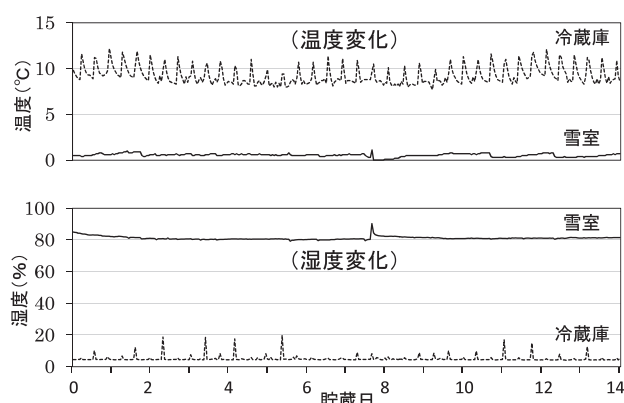


図2. 雪室モデルと冷蔵庫の温度と湿度の変化
上段、温度変化、下段、湿度変化。

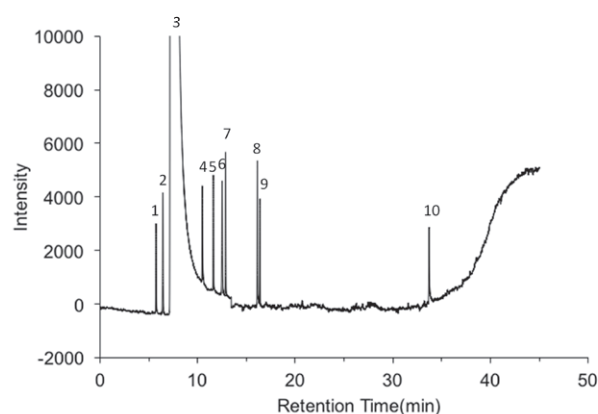


図3. モデル日本酒のGC-FIDクロマトグラム

1. 酢酸エチル、2. イソバレルアルデヒド、3. エタノール、4. n-ブタノール、5. ヘキサナール、6. イソブタノール、7. 酢酸イソアミル、8. イソアミルアルコール、9. カブロン酸エチル、10. フェネチルアルコール

ル、フェネチルアルコール)、アルデヒド類2種（ヘキサナール、イソバレルアルデヒド）、カルボン酸エステル類3種（カブロン酸エチル、酢酸イソアミル、酢酸エチル）を選定した。15%エタノール溶液に上記の9種類の香気

成分を100ppm (0.01%濃度) となるように添加したものをモデル日本酒として用いた。このモデルを20mL容量のバイアル瓶に10mL入れ、スクリューキャップ、濾紙(No.2)、水で湿らせた濾紙、一方向ガス抜きバルブ(ゴリオバルブ、清和株式会社製)のいずれかで蓋をし、雪室モデルに2週間保存した後、残存する香気について分析を行った。

2.2.3 香気成分の測定

それぞれの香気成分は、水素炎イオン化検出器型ガスクロマトグラフィー (GC-FID、島津製作所製GC-2014) で分析することにより、定量した。それぞれのピークは標準物質をもとに同定した。分析は3連で行い、各試料1mLあたり内部標準(0.01% 2-アセチルピリジン)を10μL加えて分析した。

3. 結果と考察

3.1 官能検査

イソバレルアルデヒドを添加した日本酒とカプロン酸エチルを添加した日本酒の官能検査では、「おいしさ」について順位法で評価するとともに、香り、甘味、苦味、酸味、とげとげしさ、爽やかさ、味の濃さ、総合評価の8項目について評価法で評価した。図1に示したように、有意ではないもののイソバレルアルデヒドの添加で甘味が減少し、苦味、酸味、とげとげしさが増加する傾向が見られた。香りの項目の評価では差が見られなかったものの、総合評価でイソバレルアルデヒドを添加した日本酒は無添加のものに比べて有意に評価が低下しており、また、順位法においても有意に好まれなかった(無添加18, カプロン酸エチル添加29, イソバレルアルデヒド添加31; 無添加とイソバレルアルデヒド添加との間で $p<0.05$)。これらの結果から、生老香であるイソバレルアルデヒドが多い日本酒は好まれないのみならず、苦味、酸味、とげとげしさといった味にも影響を及ぼす可能性が示された。筆者らは以前の研究で、イソバレルアルデヒドを添加した苦味溶液は苦味が増すことを報告しており⁸⁾、日本酒においてもイソバレルアルデヒドの生成が苦みなどの味の感じ方に大きく影響するものと考えられる。一方、吟醸香であるカプロン酸エチルの添加では酸味が増す傾向がみられ、総合評価も添加していないものに比べ有意に低下していた(図1)。リング様の果実香を示すカプロン酸エチルは一般的に好まれる香気であるが、強い吟醸香は「フルーツ」の酸味を連想させるため好まれなかったものと考えられる。カプロン酸エチルに関しては、その添加により日本酒の甘味が増すという報告⁹⁾もあることから、香気成分の添加量により感じ方が変わる可能性に加え、使用した日本酒の違い(酸度や日

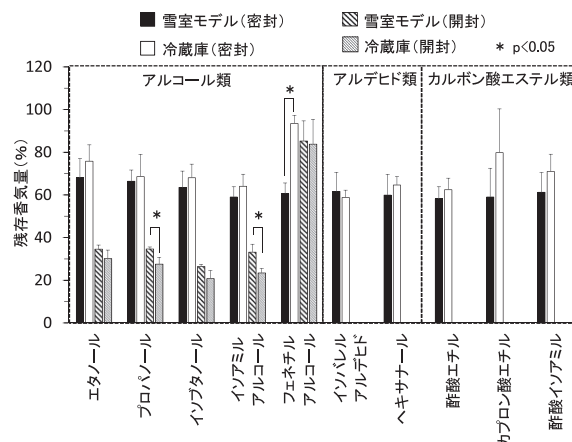


図4. 密封状態及び開封状態におけるモデル日本酒の残存香気成分

モデル日本酒を入れたバイアル瓶を、スクリューキャップで密封保存した状態(密封)と、開封し濾紙で蓋をした状態(開封)で雪室モデルあるいは冷蔵庫に2週間保存し、残存する香気成分を分析した。*は冷蔵庫貯蔵と比較した場合での、雪室モデル貯蔵における有意差を表す($p<0.05$)。

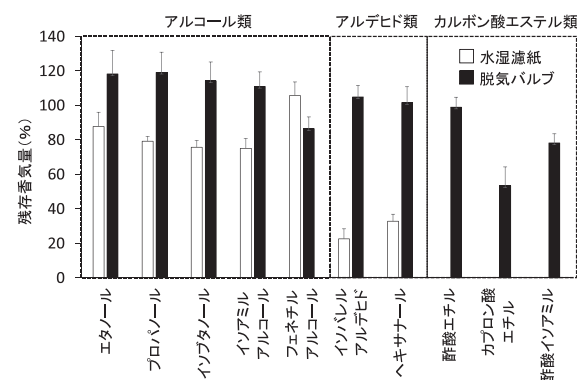


図5. 水湿濾紙及びバルブ付き蓋を用いた場合のモデル日本酒の残存香気成分

モデル日本酒を入れたバイアル瓶を、水湿状態を維持した濾紙(水湿濾紙)と、一方向脱気バルブ付きの蓋をした状態(脱気バルブ)で雪室モデルに2週間保存し、残存する香気成分を分析した。

本酒度)や、被験者の違い(本研究では20~22歳の女子大学生が対象)が影響した可能性も考えられる。

3.2 雪室モデルによる実験

図2に示したように、本実験で用いた雪室モデルは0℃付近の安定した低温を示し、湿度においても80%を維持していたのに対し、冷蔵庫は5℃から10℃の間で上昇と低下を繰り返し、湿度も10%程度であった。図3にGC-FIDを用いたモデル日本酒の分析ピークを示した。ピークの重複はみられず、添加した全ての香気成分について同定することが可能であった。

このモデル日本酒を入れたバイアル瓶を、スクリューキャップで密封保存した状態で2週間保存した場合で

は、図4に示したように添加した全ての香気成分が検出され、フェネチルアルコールを除き雪室モデルと冷蔵庫との間で差は見られなかった。一方、開封し乾燥した濾紙で蓋をしただけのものは、雪室モデルと冷蔵庫ともにアルコール類のみ残存しており、その他の香気成分は検出されなかった(図4)。また、残存したアルコール類に関して、*n*-プロパノールとイソアミルアルコールでは雪室モデルよりも冷蔵庫保存の方で有意に減少していた。これらの結果は、アルコール類に比べ、アルデヒド類及びカルボン酸エステル類が揮発しやすいことと関連しているものと考えられる。また、冷蔵庫保存より雪室モデルでアルコール類が残存していたことは、その安定した低温と高湿度が関係しているものと考えられる。

スクリュウキャップによる密封では保存状態による差は見られなかったが、実際の日本酒の貯蔵過程では長期保存により王冠等の打栓部分から香気の一部が漏出し、差が生じる可能性も考えられる。コーヒーの雪室貯蔵で報告されたようなアルデヒド類の低減による香気改善効果が日本酒においても見られるかどうかを検討するため、バイアル瓶の蓋の気密状態を変化させた状態で、モデル日本酒と雪室モデルを用いて同様に検討した。すなわち、水湿状態を維持した濾紙で蓋をしたバイアル瓶と、コーヒーの保存等で用いられる脱気バルブを付けた蓋をしたバイアル瓶の両方にモデル日本酒を入れ、2週間雪室モデルに保存した後、残存する香気成分をGC-FIDで測定した。図5に示したように、水湿濾紙を用いた保存において、アルコール類は減少していたものの大部分が残存していたのに対し、アルデヒド類はその半分以上に減少していた。一方、疎水性が高く揮発しやすいカルボン酸エステル(酢酸エチル、酢酸イソアミル、カプロン酸エチル)は全て揮発しており、検出されなかった。これに対して、バルブ栓を用いた保存では、カルボン酸エステルである酢酸イソアミルとカプロン酸エチルのみが減少し、アルコール類とアルデヒド類の全て、及び酢酸エチルはほとんど減少しなかった(図5)。一方通行であり内圧が高いときのみ気体を通すバルブ栓では、揮発性の差がより大きく影響したものと考えられる。これらの結果から、生老香であるアルデヒド類は雪室においてアルコール類よりも除かれやすいものの、吟醸香であるカルボン酸エステル類はさらに揮発しやすく、除かれやすいことが示された。日本酒の雪利用貯蔵においては生成したイソバレルアルデヒドを除く効果よりも、その生成を抑制する方が有効であるものと考えられる。雪利用貯蔵は光(紫外線)があたらず、安定した低温であることから、条件によっては生老香の生成を抑えながら長期熟成させることも可能であると考えられ、雪利用貯蔵によ

る付加価値の高い雪利用貯蔵酒の製造開発が望まれる。

謝辞

GC-FIDによる分析にあたっては、新潟県農業総合研究所食品研究センターの小林和也先生と渡辺聡先生にご協力いただきました。あつくお礼申し上げます。

文献

- 1) 国土交通省国土審議会 第9回豪雪地帯対策分科会 配布資料「豪雪地帯対策における施策の実施状況」(2016)。
- 2) 下條明、佐藤嘉一、安藤健介、長谷川雅明、加納義高、高橋聡、渡辺聡.「『ばれいしょ』の雪室貯蔵による品質向上効果の検証～低炭素社会にふさわしい雪による新たなニイガタブランドの創造～」食品の試験と研究46:69(2012)。
- 3) 石原和夫、鈴木裕行、土田早苗、馬克己、萩幸男、横山泰裕.「ニンジンの雪下貯蔵に伴う香気成分の変化」園芸学研究 4: 353-357(2005)。
- 4) 松村謙生.「野菜の雪中貯蔵方法とその実証」北陸農業試験場報告29:75-94(1987)。
- 5) 曾根英行、押味真里菜、伊藤美咲、石黒真理子、辻友美、小林和也、渡辺聡、神山伸.「雪室貯蔵によるコーヒー豆の香気成分の変化について(雪室を再現したモデル実験による検討)」微量栄養素研究31:12-16(2014)。
- 6) 神山伸、櫛原詩野、本間千裕、萩原真、曾根英行.「雪室貯蔵が小麦粉の品質と製パン性に与える影響」日本食品工学会誌18:19-24(2017)。
- 7) 公益財団法人 雪だるま財団「雪室貯蔵食品の品質保持・改善効果に関する研究の現状と展望」41-50(2015)。
- 8) 神山伸、須崎奈美、田山舞、曾根英行.「香気成分が苦味の感受性に与える影響について」人間生活学研究 8:73-79(2017)。
- 9) 吉沢淑、鈴木大介、進藤斉、角田潔和、小泉武夫.「清酒香気成分添加の香味への影響」日本醸造協会誌92:217-223(1997)。