

## 日本酒の着色度・香気成分に及ぼす光照射の影響

橋本顕彦, 坂本宏司

Radiation wavelength dependence on color and volatile compound changes of Japanese sake

Akihiko Hashimoto and Koji Sakamoto

The effect of irradiation on sake was studied using various color filters and an ultra-high pressure mercury lamp. Changes in sake color were measured with a spectrophotometer. The volatile compounds were extracted with a Porapak Q column, and analyzed by gas chromatography. The color and volatile compound composition of sake changed following exposure to 390 nm or short-wavelength light. In addition, the volatile compounds generated by photochemical reactions differed from those generated by thermochemical reactions.

Keywords: Japanese sake, irradiation, volatile compounds

キーワード: 日本酒, 光, 香気成分

近年, 24 時間営業の店舗の増加や商品への照明照度の強化などの影響により, 食品への光の照射量が增大する傾向にある<sup>1)~6)</sup>. 食品は, 光照射や保管温度によって退色, 脂質の酸化や匂いの劣化等が生じるが, 食品は多成分で構成されていること, 食品ごとに包装形態が異なるといった理由により, 光による品質劣化の研究は多岐にわたる. ハムなどの食肉加工品ではスライス販売の普及により, 光退色が問題になっているが, 酸素除去により退色をある程度防止することができる<sup>7)~9)</sup>. 油脂食品については 540nm 以下の光により酸化が進行することが知られているが<sup>10)~14)</sup>, 包装材の光線透過率を 1%(v/v)以下にする<sup>15)</sup>他, 紫外線の遮断を行うことにより劣化を抑制できる<sup>16)</sup>との報告がある. 日本酒やビールといった酒類は, 光の影響を受けないように褐色瓶での流通が主流となっている. しかし, 近年では, 高級感の演出や消費者の嗜好の多様化に対応する目的から, 透明瓶が増加する傾向にある.

日本酒の熟成における香気成分の変化についてはいくつかの報告がある. 磯谷らは熟成により 3-Hydroxy-4,5-dimethylfuran-2(5H)-one (sotolon), furfural, dimethyltrisulfide および 2-methylbutanal が増加することを報告している. また, sotolon の前駆物質である  $\alpha$ -ketobutylic acid および acetaldehyde の変化についても考察を行っている<sup>17)</sup>. 大場らは古酒から老香成分として benzoic acid, phenyl acetic acid, p-oxybenzaldehyde, 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin), 4-hydroxy-3-methoxyethylbenzoate (ethyl vanillate), benzaldehyde, diethyl succinate,  $\beta$ -phenethyl alcohol,

$\beta$ -phenethyl acetate を同定している<sup>18)</sup>. また, 吉沢らは熟成酒と香気成分の関係について, 統計的手法により解析を行っている<sup>19)</sup>. 他方, 光による変化については, 野村らが蛍光灯による日本酒の着色度の変化とカラーフィルムによる防止効果について報告しており<sup>20)21)</sup>, Sato らは日本酒の光照射によりキヌレニン酸が生成することを報告している<sup>22)</sup>. しかし, 日本酒の熟成の影響に比較して, 光の影響についての詳細な報告例は少ない<sup>23)</sup>.

本研究では, 全波長の強力な光を照射することが可能な超高圧水銀灯を用いて, 日本酒の光照射による着色度および香気成分の劣化について詳細な検討を行ったので報告する.

## 実験方法

## 1. 試料と光照射法

広島県産の純米酒を試料として使用した. アルコール度は 14-15 度, 精米歩合は 69%, 日本酒度は +4 であった. 試料 100ml をトールビーカー (100ml) に入れ, 氷冷下でマグネティックスターラーにより 200rpm の攪拌を行いながら光照射を行った. 光源としては高輝度平行光束光源装置 UI-502Q (ウシオ電機製) に装着した超高圧水銀灯 (500W, ウシオ電機製) を使用した. 光線は全波長ミラーによる反射光を鉛直上部からビーカーに照射した (Fig. 1). 紫外積算光量計 UIT-150 (ウシオ電機製) を使用して 365nm の波長の光量を測定したところ, 150mW/cm<sup>2</sup> であった. 波長依存性測定には青・緑・赤各色のダイクロイツ

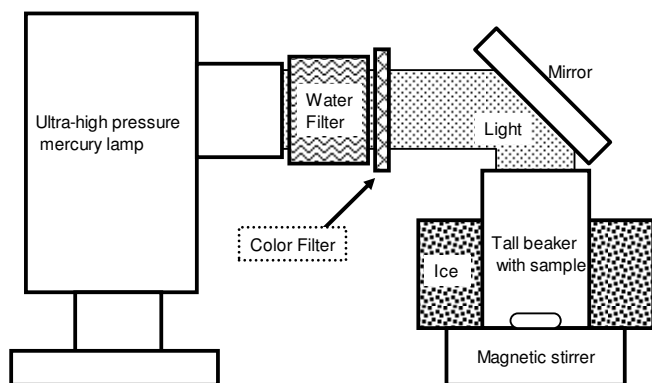


Fig. 1 Experimental device used irradiation by ultra-high pressure mercury lamp.

クカラー加色フィルター (Edmund optics 製) およびシャープカット (紫外線遮断) フィルター (Edmund optics 製) を使用した. 各フィルターの透過スペクトルを Fig. 2 に示した. 日本酒の着色度の測定は可視紫外吸光度計 (UV-1600, 島津製作所製) を使用した.

## 2. 香気成分分析

日本酒の香気成分の分析は坂本らのポラパック Q 法<sup>24</sup> に準じて行った. すなわち, ポラパック Q (50-80 メッシュ, Waters 製) をフィルター付きガラスカラムに充填した後, ジエチルエーテル (油脂分析用, 関東化学) 100ml, メタノール (精密分析用, 関東化学) 50ml, 氷冷脱イオン水 50ml で予め洗浄した. 氷冷した試料 100ml をカラムに負荷して香気成分を吸着させ, 脱イオン水 20ml でカラムを洗浄した後にジエチルエーテル 50ml で吸着香気成分を抽出した. 抽出液に内部標準として 1% シクロヘキサノール 10 $\mu$ l を添加し, 水相を除去した後, 無水硫酸ナトリウムにより脱水した. 窒素気流により約 50 $\mu$ l まで濃縮した後, ガスクロマトグラフ (GC) またはガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) に 1 $\mu$ l 注入した.

GC 分析には Hewlett-Packard 5890 series II (Hewlett-Packard 製) を用いた. 検出器には水素炎イオン化検出器 (FID) を使用し, 注入口の温度は 230 $^{\circ}$ C, 検出器温度は 230 $^{\circ}$ C とした. カラムには DB-Wax キャピラリーカラム (60m  $\times$  0.25mm I.D.  $\times$  0.25 $\mu$ m film thickness, Agilent 製) を使用した. キャリアガスはヘリウムを使用した. オープン温度は 40 $^{\circ}$ C から 230 $^{\circ}$ C まで 3 $^{\circ}$ C/分の昇温速度とした. GC-MS 分析には MAGNUM (FinniganMat, Thermo Electron Corp 製) を使用した. カラムは GC と同様のものを使用した. 香気成分の同定は GC-MS による質量スペクトル測定および標品の kovats index との比較により行った. また, 主成分分析は Statistica ver. 5.5 (StatSoft 製) を使用して行った.

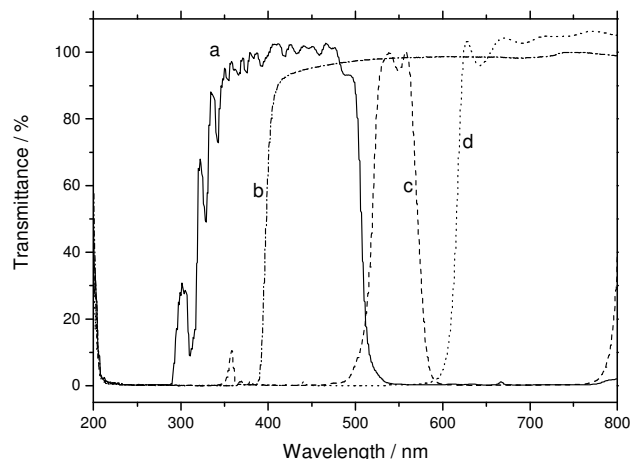


Fig. 2 Transmittance of color filters used in this experiment.

a, blue filter; b, sharp cut (without UV) filter; c, green filter; d, red filter.

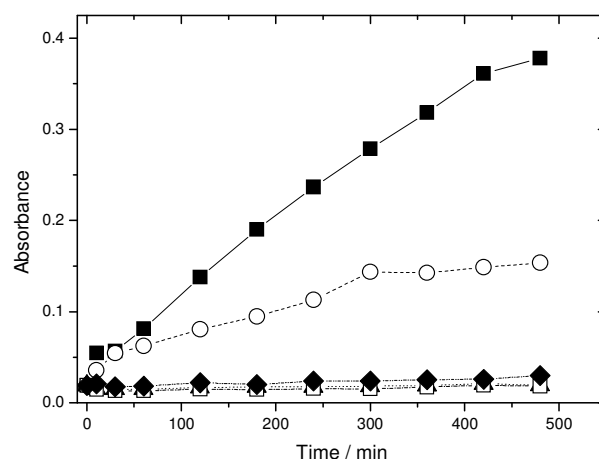


Fig. 3 Time courses of sake coloring by ultra-high pressure mercury lamp as indicated through color filter

■, without filter; ○, blue filter; ▲, green filter; □, red filter; ◆, blue and sharp cut filter.

## 実験結果および考察

### 1. 日本酒着色度の光波長依存性

Fig. 3 に超高压水銀灯照射時間に対する日本酒の吸光度 (420nm) の変化を示した. 8 時間照射後の吸光度をみると, フィルターを透過していない光 (白色光) において, 吸光度はほぼ直線的に増加し 0.38 まで増加した. 青色フィルターを透過した光, すなわち 300~500nm の波長の光 (青色光) を使用した場合には 0.15 までしか増加せず, その他のフィルターにおいては吸光度の増加はほとんどみられなかった. 野村らは各色の着色瓶に入れた日本酒や, カラーフィルムで瓶を包んだ日本酒に対して蛍光灯照射を行い, 日本酒の着色と光波長の関係を調べている<sup>21)</sup>. この結果では, 300~400nm の波長の光が日本酒の着色度を増加

させると報告している。また、佐藤らは 320~380nm の光が日本酒の着色度を増加させるとの報告をしている<sup>23)</sup>。

Fig. 3 に示すとおり、白色光の場合、吸光度は 8 時間後に 0.4 近くまで増加するのに対し、青色フィルターでは半分程度までしか増加していない。一方、シャープカットフィルターと青色フィルターを組み合わせた透過光（紫外線除去青色光, 390~500nm）や緑色フィルター透過光（緑色光, 500~600nm）、赤色フィルター透過光（赤色光, 600nm 以上）において、吸光度はほとんど変化しなかった。このことはシャープカットフィルターの吸収開始波長である 390nm 以上の波長の光は日本酒の着色にほとんど影響がないことを示している。また、白色光と青色光による吸光度変化に差があった理由は、含まれている紫外線量によるものと推測される。野村らは 400nm の光も日本酒の着色に影響すると報告しているが、彼らの解析の結果においても 350nm の光による着色度より 400nm の光による着色度が低い。これらのことから、400nm の光の着色への影響は少ないと考えられる。

## 2. 日本酒香気成分の光波長依存性

青色光、赤色光、緑色光、紫外線除去青色光および白色光の 5 種類を最長 3 時間まで日本酒に照射した。照射後の日本酒の香気成分をポラパック Q 法により分析し、検出された 87 成分を元に主成分分析を行った。その結果、寄与率は第 1 成分において 27.8%、第 2 成分は 15.6%、第 3 成分は 13.3%であった。第 4 成分以下の寄与率は 9%以下であり、寄与は低いと考えられる。第 1 成分と第 2 成分の主成分得点を Fig. 4 に示した。第 1 象限には青色光の 3 時間照射の結果が現れ、第 3 象限には白色光の結果が現れた。その他の光の結果はすべて第 4 象限に集まっていた。このことから、白色光の結果と青色光の結果はそれぞれ独立していると推測される。また、第 3 成分においては各フィルターの主成分得点に差が見られなかった。

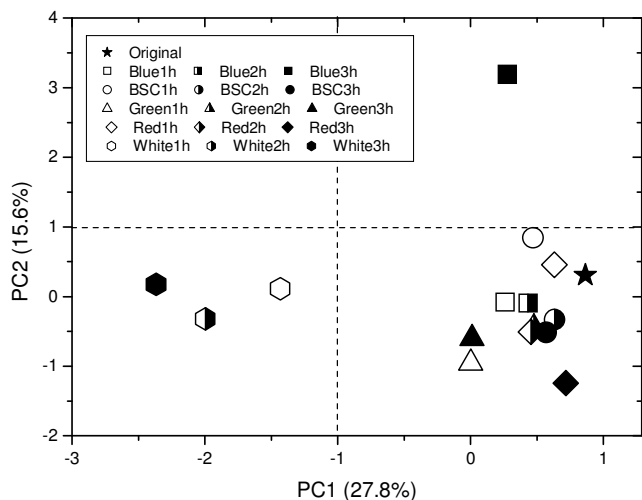


Fig. 4 Relationship between 1st principal component and 2nd principal component

日本酒の劣化臭と関連が深い香気成分は多数存在する<sup>17)~22)</sup>。その中で、本実験において、因子負荷量の絶対値が比較的高かった香気成分は diethyl succinate, furfural, n-caproic acid (n-hexanoic acid) であった。diethyl succinate は古酒中の甘いエステル臭との大場らの報告がある<sup>18)</sup>。furfural は磯谷らが焦げ・カラメル臭として報告している<sup>17)</sup>。n-caproic acid は清酒中で油臭と感ずる傾向がある<sup>25)</sup>。sotolon は糖蜜様、老酒様の香りとして報告されている<sup>26)</sup>。

各色の光を照射したときの diethyl succinate の濃度変化を Fig. 5 に示した。diethyl succinate は、主成分分析において、第 1 成分の因子負荷量が -0.68、第 2 成分の因子負荷量が 0.47 であり、白色光との関係が深い。Fig. 5 において、diethyl succinate は 3 時間の白色光照射の後に 1.3 倍程度まで濃度が増加している。青色光においても白色光ほどではないものの増加を示している。その他の光では増加はみられなかった。

各色の光を照射したときの furfural の濃度変化を Fig. 6 に示した。furfural は、主成分分析において、第 1 成分の因子負荷量が 0.93、第 2 成分の因子負荷量は -0.15 であった。白色光において furfural は大きく減少しており、初期状態では 0.14ppm だが、2 時間の照射後には検出されなくなっている。青色光照射においても furfural は減少していた。

油臭・ほこり臭といったにおいの n-caproic acid の光照射による濃度変化を Fig. 7 に示した。n-caproic acid は、主成分分析において、第 1 成分の因子負荷量が 0.94、第 2 成分の因子負荷量は 0.26 であった。n-caproic acid は白色光の照射により減少したが、青色光の照射ではあまり変化しなかった。

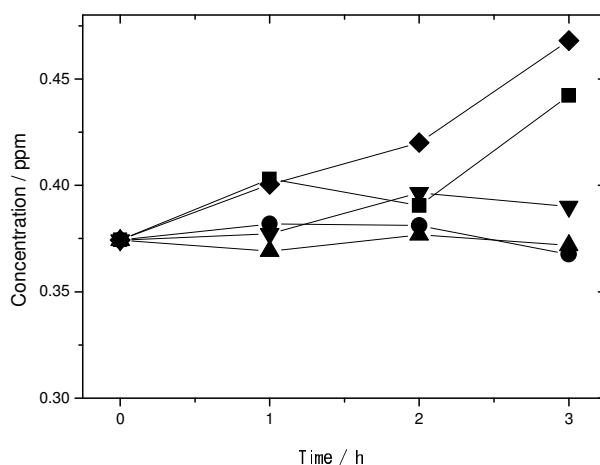
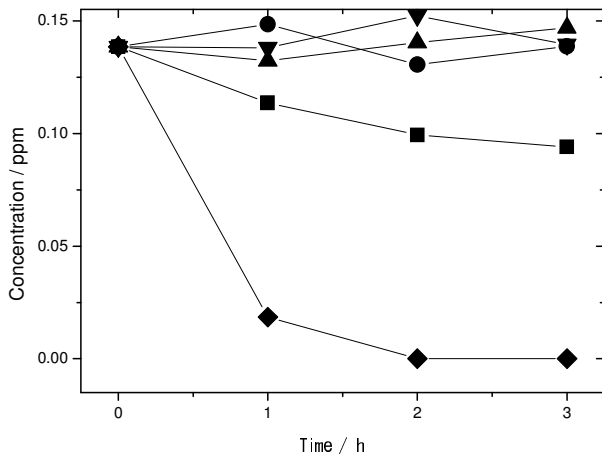


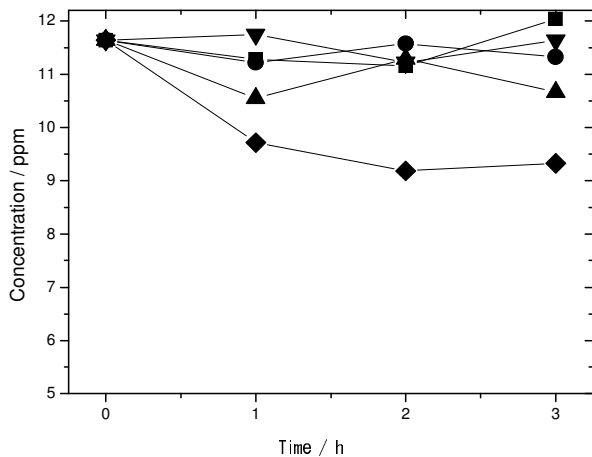
Fig. 5 Time courses of diethyl succinate concentration in sake by lamp as indicated through color filter

◆, without filter; ■, blue filter; ▲, green filter; ▼, red filter; ●, blue and sharp cut filter.



**Fig. 6** Time courses of furfural concentration in sake by lamp as indicated through color filter

◆, without filter; ■, blue filter; ▲, green filter; ▼, red filter; ●, blue and sharp cut filter.



**Fig. 7** Time courses of n-caproic acid concentration in sake by lamp as indicated through color filter

◆, without filter; ■, blue filter; ▲, green filter; ▼, red filter; ●, blue and sharp cut filter.

以上の3成分は日本酒の熟成により増加していく成分である<sup>27)</sup>が、光照射では減少していく成分と増加していく成分に分かれた (diethyl succinate は増加し, furfural, n-caproic acid は減少した)。以上の結果から、日本酒の熟成における香り成分変化と光反応における香り成分変化は異なることが判明した。

## 要約

日本酒に4種類のフィルターを使用して異なる波長の光照射を行った。390nm以下の光を照射することにより、着色度が増加することがわかった。また、香り成分の変化について主成分分析を行った結果、波長依存性については着色度の変化と同じ傾向が見られた。白色光や青色光の照射試験において、光反応による香り成分の変化に大きく寄与

する香り成分のうち、老香として知られる furfural, n-caproic acid が減少することが確認された。このことは、熟成による成分の増加とは異なる結果となった。

## 文献

- 1) Cookson, J.C., Hudec, J., Knight, S.A., and Whitear, B.R.D., The photochemistry of citral., *Tetrahedron*, **19**, 1995-2007 (1963).
- 2) Isogai, A., Utsunomiya, H., Kanda, R., and Iwata, H., Changes in the aroma compounds of sake during aging., *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 4118-4123 (2005).
- 3) Iwatani, Y., Tateba, H., Kodama, N., and Kishino, K., Changes of lemon flavor components in an aqueous solution during UV irradiation. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 463-466 (1997).
- 4) Luna, G., Morales, M.T., and Aparicio, R., Changes induced by UV radiation during virgin olive oil storage., *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 4790-4794 (2006).
- 5) Nakajima, A., and Hidaka, H., Photosensitized oxidation of oleic acid, methyl oleate, and olive oil using visible light., *J. Photochem. A*, **74**, 189-194 (1993).
- 6) Wolff, S., Barany, F., and Agosta, W.C., Novel photochemical rearrangements of citral and related compounds at elevated temperatures., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2378-2386 (1980).
- 7) 横山理雄, 食品科学の基礎 9 食品包装技法と保存技術, PACKPIA, **44**, pp.96-107 (2000).
- 8) 横山理雄, 食肉と食肉加工品のガス充填包装, 食肉の科学, **28**, pp.175-186 (1987).
- 9) 横山理雄, 機能性包装材料による食肉製品の包装, 食肉の科学, **35**, pp.195-203 (1994).
- 10) Holm, G.E., Greenbank, G.R., and Deysher, E.F., Susceptibility of fats to autoxidation. *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 156-158 (1927).
- 11) Radtke, R., Smits, P., and Heiss, R., Influence of light of varying intensity and wavelength on the oxydative deterioration of edible oils II: Experimental results and discussion. *Fette Seifen Anstrichm.*, **72**, 497-504 (1970).
- 12) Greenbank, G.R. and Holm, G.E., Promoting the oxidation of fats and oils. *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1058-1060 (1941).
- 13) Koo, J.H. and Kim, D.H., Effect of sunlight, incandescent, fluorescent, and ultraviolet lights on the oxidation of edible soybean oil. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **3**, 178-184 (1971).
- 14) Faria, J.A.F. et al, Use of a gas chromatographic reactor to study lipid photooxidation., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **60**, 77-81 (1983).
- 15) 東 良明, 羽藤公一, 食品のガス置換包装(11) スナック菓子, ジャパンフードサイエンス, **39**, 62-69 (2000).
- 16) Morgan, W.L., Retarding rancidity colored transparent cellulose wrappers. *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 1287-1290

- (1935).
- 17) 磯谷敦子, 宇都宮仁, 岩田 博, 清酒の熟成によるソトロンおよびフルフラールの変化, 日本醸造協会誌, **99**, 374-380 (2004).
  - 18) 大場俊輝, 佐藤 信, 清酒の老香成分の検索, 日本醸造協会誌, **79**, 271-273 (1984).
  - 19) 吉沢 淑, 大澤 実, 桑畑 進, 清酒の熟成に関する研究 (第1報), 日本醸造協会誌, **89**, 481-488 (1994).
  - 20) 野村佳司, 高橋利郎, 清酒の蛍光灯着色, 日本醸造協会誌, **100**, 372-377 (2005).
  - 21) 野村佳司, 内藤貴文, 小野 晃, 三上重明, 高橋利郎, 木曾邦明, 冷蔵保管中の清酒の蛍光灯着色, 日本醸造協会誌, **99**, 289-294 (2004).
  - 22) Sato, S., Nakamura, K., and Tadenuma, M., Photochemical coloring reaction of sake presence of kynurenic acid as photosensitizer in sake. *Agr. Biol. Chem.*, **35**, 308-313 (1971).
  - 23) 佐藤 信, 清酒の色, 化学と生物, **11**, 398-403 (1973).
  - 24) 坂本宏司, 下田満哉, 箴島 豊, 清酒香気成分のポラパック Q カラムによる濃縮, 農芸化学会誌, **67**, 685-692 (1993).
  - 25) 山根善治, 武宮重人, 川瀬直樹, 佐伯 宏, 清酒中の脂肪酸が官能評価に与える影響, 日本醸造協会誌, **92**, 224-227 (1997).
  - 26) 吉沢 淑, 鈴木大介, 進道 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).
  - 27) 高橋康次郎, 清酒の古酒の香り 老香について, 日本醸造協会誌, **75**, 463-468 (1980).