

研究論文

本みりんを発酵原料に用いた貴醸酒タイプ酒類の開発

伊藤彰敏*¹、臼井瑠美*²、川崎明子*³、山本晃司*¹、續 順子*²Development of *Kijyou-shu* Type Alcoholic Beverages Using *Hon-mirin* as Fermentation Raw MaterialsAkitoshi ITO*¹, Rumi USUI*², Akiko KAWASAKI*³, Koji YAMAMOTO*¹
and Junko TSUDZUKI*²Food Research Center*¹ Sugiyama Jogakuen University*² Kokonoemirin Co., Ltd*³

発酵性糖類を多量に含有する本みりんを原料とし、アルコール及び濃糖耐性酵母 D1 株を使用してアルコール発酵を行った。焼酎麴を配合させた本みりん発酵酒は、クエン酸を特徴とする酸味と本みりん由来の甘味が調和した製成酒であった。本みりん発酵酒は琥珀色の色調を有し、清酒を原料として醸される貴醸酒タイプの酒質であった。

1. はじめに

愛知県はみりんの伝統的産地として全国的に認知されている。平成 26 年工業統計表によると、愛知県の出荷数量及び出荷額は全国第 4 位で、事業所数が全国第 1 位のみりん生産県である。

みりんは甘味調味料として用いられる日本特有の酒類である。エキス分 40%以上の糖含量が高い混成酒類で、アルコール(約 15%v/v)存在下で、もち米を麴の酵素で約 60 日間糖化熟成させて醸造される。グルコースを主体とする糖成分とアミノ酸類を多く含むため、製造、貯蔵過程でアミノカルボニル反応が進み、熟成感の強い酒類となる¹⁾。

貴醸酒(商標第 1980784 号)は、平安時代の古文書「延喜式」(927 年)に記されている「しおり」の製法をもとに考案された清酒で、(独)酒類総合研究所が開発した特許製法により製造されている。貴醸酒は汲水の一部に清酒を使用して醸される清酒で、新酒でありながら熟成酒に近い味わいを有し、とろみのある甘味とすっきりとした酸味を特徴としている^{2)~4)}。

本研究では、伝統のみりん生産県ならではの愛知ブランド酒類の創出を目的として、みりんを発酵原料に使用し、熟成感を特徴とする貴醸酒タイプ酒類の開発を試みた。

2. 実験方法

2.1 貴醸酒の酒質評価

2.1.1 試料

市販貴醸酒 5 点、市販清酒 4 点(普通酒、本醸造酒、

純米酒、吟醸酒)及び発酵原料に用いる本みりんを試料とした。

2.1.2 成分分析

国税庁所定分析法⁵⁾に準拠し、アルコール分、比重、酸度、アミノ酸度及び香り成分を測定した。既報⁶⁾に従い、グルコース、全糖、有機酸及び着色度を測定した。また、pH、たんぱく質及び色調(L*、a*、b*)を測定した。

2.2 アルコール耐性及び濃糖耐性酵母の育種

2.2.1 供試菌株

親株として協会 901 号(K901)を使用した。

2.2.2 培地

酵母の前培養には YM 培地(酵母エキス 0.5%、ポリペプトン 0.5%、麦芽エキス 0.3%、グルコース 1%)及び麴エキス培地(pH5.5、Be5.0)を使用した。アルコール耐性育種培地には YMI 培地(イソアミルアルコール 0.6%、YM 培地組成)、濃糖耐性育種培地には YPPDG 培地(酵母エキス 0.5%、ポリペプトン 1%、ピルビン酸ナトリウム 1%、2-デオキシグルコース 0.03%、寒天 2%)を使用した。TTC 培地は(公財)日本醸造協会製を使用した。

2.2.3 濃糖かつアルコール耐性酵母の育種

K901 を YM 培地 5mL で 30℃、2 日間静置培養した後、遠心集菌し、0.2M リン酸緩衝液(pH8.0)4.6mL に懸濁した。懸濁液に 40%グルコースを 0.25mL 加え、0.3mL エチルメタンサルホン酸(EMS)を加え、30℃、60 分変異処理した。変異処理後、遠心集菌し、チオ硫酸ナトリウム 5ml で EMS を中和後、YMI 培地に植菌し、30℃で 7 日間培養した。培養液を TTC 培地に塗抹し、出現したコロニーを選抜した(アルコール耐性酵母

*1 食品工業技術センター 発酵バイオ技術室 *2 椋山女学園大学 生活科学部 *3 九重味淋株式会社

の分離⁷⁾。アルコール耐性酵母を麹エキス培地 5mL で 30°C、2 日間静置培養した後、YPPDG 培地に塗抹し、出現したコロニーを選抜した(濃糖耐性酵母の分離⁸⁾)。

2.2.4 みりん培地発酵試験

フィルター(0.45 μ m)ろ過した本みりん 5mL に、滅菌水 5mL を加えて調製したみりん培地に選抜酵母を植菌し、30°C で 7 日間培養した。培養液の濁度(OD₆₆₀)、アルコール分及び有機酸を測定した。

2.3 本みりん発酵試験

2.3.1 仕込

本みりん、 α 化米及び乾燥麹(徳島製麹(株)製)を原料とし、酵母に K901 の育種株 D1 を使用した。酵母スターターは、麹エキス培地 5mL で 30°C、48 時間前培養したものを使用した。仕込温度は 15°C に設定し、15°C で発酵試験を行った。もろみ日数は 16 日に設定した。仕込後、もろみ重量を経時的に測定し、炭酸ガス減量を算出した。

2.3.2 成分分析

2.1.2 に準じ、各種成分分析を行った。

2.3.3 官能審査

愛知県酒造技術研究会に所属する杜氏 10 名をパネリストとし、本みりん発酵酒及び市販貴醸酒 A を試料とし、盲検により香り、味及び総合評価の 3 項目について、酒質の良悪を 3 点法(3:悪、2:普通、1:良)により判定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 貴醸酒の酒質評価

貴醸酒と清酒及びみりんの成分比較を表 1 に示す。貴醸酒の分析結果は試料酒 5 点の平均値で示した。貴醸酒は清酒と比較し、酸度が高いことを特徴とした。清酒中の有機酸は、主に酵母の増殖及び酸素呼吸(TCA 回路)により生成する。ピルビン酸は解糖系と TCA 回路を結ぶ重要な代謝物質で、アルコール発酵の中間代謝物質でもある。また、酵母は濃糖状況下で酢酸を多く生成することが知られている⁸⁾。貴醸酒は清酒と比較し、ピルビン酸、リンゴ酸及び乳酸濃度が高く、酢酸濃度は極めて高い値を示した。貴醸酒の日本酒度は-37.6 で、清酒よりマイナスに大きくシフトしていた。貴醸酒のグルコース及び全糖濃度は、清酒より有意に高い数値を示した。旨味、雑味成分の指標となるアミノ酸度及びたんぱく質は、清酒より高い値であった。香气成分であるイソアミルアルコール濃度は清酒より高く、酢酸イソアミル濃度は吟醸酒と同等の値であった。OD₄₃₀ は着色度の指標であるが、清酒より極めて高い値を示した。L*値(明るさ)は低く、a*値(赤み)及び b*値(黄色み)が高かった。以上、貴醸酒は酸度、アミノ酸度及びエキス分の高い清酒で、アミノカルボニル反応に起因して着色度が高いことを特徴とした。

なお、色調は標準偏差の値が大きく、貴醸酒試料間に顕著な相違が認められた。これは、熟成(貯蔵)期間に

表 1 貴醸酒と清酒及びみりんの成分比較

	みりん	普通酒	本醸造酒	純米酒	吟醸酒	貴醸酒	
pH(20°C)	6.59	4.36	4.64	4.39	4.45	4.18 \pm 0.26	
酸度(mL)	0.25	1.00	1.05	1.50	1.85	2.77 \pm 0.67	
酸成分	クエン酸(mg/100mL)	8.9	3.1	6.7	6.8	6.4	4.5 \pm 0.9
	ピルビン酸(mg/100mL)	0.0	1.3	1.0	3.5	5.2	7.8 \pm 7.4
	リンゴ酸(mg/100mL)	5.6	24.3	20.9	25.0	24.4	31.3 \pm 7.7
	コハク酸(mg/100mL)	0.8	24.1	27.7	30.9	22.2	25.0 \pm 4.0
	乳酸(mg/100mL)	3.6	34.6	38.8	47.7	31.6	45.8 \pm 16.6
	酢酸(mg/100mL)	4.9	1.5	1.7	1.9	1.3	11.3 \pm 4.7
	エキス分	アルコール(% v/v)	13.9	13.2	15.5	15.6	15.4
日本酒度(15°C)		-194.0	+3.2	+6.0	+4.9	+4.2	-37.6 \pm 5.8
グルコース(%w/v)		28.8	1.5	1.5	0.8	0.8	4.5 \pm 0.8
全糖(%w/v)		37.1	2.1	2.2	3.2	3.5	8.1 \pm 1.8
呈味成分	アミノ酸度(mL)	1.55	0.50	0.95	0.95	0.70	1.72 \pm 0.23
	たんぱく質(%w/w)	0.41	0.23	0.37	0.44	0.34	0.78 \pm 0.12
香气成分	イソアミルアルコール(ppm)	—	108.4	92.6	135.1	84.4	168.6 \pm 2.1
	酢酸イソアミル(ppm)	—	1.4	2.4	2.2	2.0	2.0 \pm 1.2
	カプロン酸エチル(ppm)	—	0.0	1.0	1.0	3.7	0.7 \pm 0.4
色調	L*	85.76	99.98	99.86	99.79	99.65	87.77 \pm 15.78
	a*	-0.81	-0.13	-0.19	-0.22	-0.31	4.22 \pm 11.23
	b*	15.26	0.63	0.93	1.11	1.62	31.94 \pm 32.20
	吸光度(OD ₄₃₀)	0.083	0.006	0.010	0.009	0.016	0.761 \pm 1.152

貴醸酒は平均値 \pm 標準偏差で示した (n=5)。

みりんは発酵原料に用いるもの、普通酒、本醸造酒、純米酒及び吟醸酒は同一製造場の製品を分析した。

寄与するものと推察された。

みりんを添加したもろみ中で健全な発酵を導くため、濃糖かつアルコール耐性を有する酵母の育種を行った。EMS 変異株のうち、イソamilアルコール耐性株として9株取得できたが、そのうち YPPDG 培地(濃糖耐性)で生育した株は1株(D1)だけであった。K901を対照として、D1株のアルコール生成能及び有機酸生成について、みりん培地で評価した。親株 K901 と育種株 D1 の成分比較を表2に示す。

D1株は、親株である K901 と比較し、濁度の数値が高く、増殖能に優れていた。また、アルコール生成能も高かった。D1株の培養液は K901 と比較し、酢酸濃度が高かったが、菌体あたりの生成能を比較すると、親株より低かった。酵母の増殖能及びアルコール生成能の観点から D1 株を有望株とし、以下の実験に使用した。

表2 親株 K901 と育種株 D1 の成分比較

	みりん培地	K901	D1
アルコール分(%v/v)	5.9	6.1	6.9
濁度(OD ₆₆₀)	0.007	0.395	0.919
ピルビン酸(mg/100mL)	0.0	1.8	1.3
リンゴ酸(mg/100mL)	4.1	7.9	12.3
コハク酸(mg/100mL)	0.0	5.0	12.9
酢酸(mg/100mL)	5.7	27.5	41.0

3.2 本みりんを発酵原料とした新規酒類の開発

3.2.1 本みりん配合比率試験

仕込配合を表3に示す。みりんは糖成分と水分の割合が約1:1で構成されていることを考慮し、 α 化米、本みりん及び汲水の量を調整した。また、麴の使用量は一定とした。

仕込時はみりん層が米の上部に上澄んでいた。日数の経過に伴い米が溶解し、酵母の発酵による炭酸ガスによって表面に米が持ち上げられ、米-みりん層-米の構造を呈した。炭酸ガス減量の比較を図1に示す。みりん添加もろみは、発酵初期の炭酸ガス減量が低かった。しかし、みりん20及び40の試験区では、発酵後期から終了時において、無添加区と同等の炭酸ガス減量値を

表3 仕込配合(本みりん配合比率試験)

試験区	無添加区	みりん20	みりん40	みりん60	みりん80
α 化米(g)	40	30	20	10	0
乾燥麴(g)	10	10	10	10	10
汲水(mL)	90	80	70	60	50
本みりん(mL)	0	20	40	60	80
初発アルコール分(%v/v)	0	2	4	6	8

示し、発酵が円滑に行われた。みりん80の試験区は、発酵終了時の炭酸ガス減量は無添加区の30%以下であった。みりん60の試験区は、発酵初期が緩やかであったが、発酵後期では直線的に炭酸ガス減量が増加した。

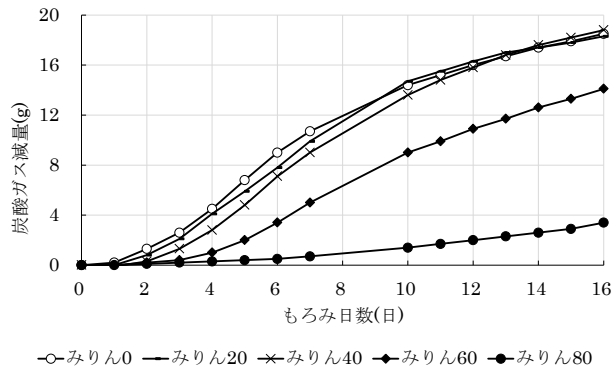


図1 炭酸ガス減量の比較

製成酒の成分比較を表4に示す。以下、無添加区と比較した結果について述べる。日本酒度については、みりん20及び40の製成酒は+側(辛口)にシフトし、みりん60及び80の製成酒では-側(甘口)にシフトした。アルコール分については、みりん60以下の製成酒では高い値を示したが、みりん80の製成酒は初発のアルコール分と同等で、アルコール発酵はほとんど行われなかった。

酸度については、みりん20の製成酒は高く、みりん40以上の製成酒では低くなる傾向が認められた。アミノ酸度については、みりん20及び40の製成酒では低く、みりんの添加量に比例して低下する傾向を示したが、みりん60以上の製成酒では、原料みりんからのアミノ酸の持ち込み量が多くなるため、高い値を示した。グルコース及び全糖濃度については、みりんの添加量が増加するに伴い高い値となった。

表1の貴醸酒の成分値と比較すると、みりん60の製成酒はアミノ酸度の数値が低いものの、他の成分値はほぼ同等の数値であった。以上のアルコール発酵経過及び成分結果を考慮し、みりん60の配合比率により本みりん発酵酒仕込試験を行った。

表4 製成酒の成分比

	無添加区	みりん20	みりん40	みりん60	みりん80
日本酒度	+6.7	+11.9	+11.0	-22.6	-110.0
アルコール(%)	16.8	19.3	20.3	17.7	8.8
酸度(mL)	3.05	3.15	3.00	2.75	1.95
アミノ酸度(mL)	1.15	0.85	0.60	0.60	1.50
グルコース(%w/v)	0.3	0.4	0.5	3.9	14.6
全糖(%w/v)	2.7	2.3	3.0	7.3	23.4

3.2.2 本みりん発酵酒仕込試験

本みりん発酵酒の仕込配合を表5に示す。なお、クエン酸を含有する焼酎麴を麴使用量の50%配合し、風味の改良を行った⁹⁾。製成酒の成分値を表6に示す。試験酒は新酒であることを考慮し、製造年月の最も新しい貴醸酒で、市場流通の多い製品Aを対照とした。

表5 仕込配合 (本みりん発酵酒仕込)

α化米(g)	100
清酒麴(g)	50
焼酎麴(g)	50
汲水(mL)	600
本みりん(mL)	600
初発アルコール(%v/v)	6

本みりん発酵酒の日本酒度は、貴醸酒Aと比較してマイナス側(甘口)にシフトした。アルコール分は低く、糖成分は高かった。

本みりん発酵酒の酸度は3.6mLで、貴醸酒Aより高かった。これは焼酎麴を利用したためであり、クエン酸濃度が極めて高く、貴醸酒とは異なる新規な酸味を有する酒類となった。アミノ酸度及びタンパク質はともに低い値であった。本みりん発酵酒は貴醸酒Aと比較して、イソアミルアルコール濃度及び吟醸香である酢酸イソアミル濃度は高く、カブロン酸エチル濃度は低かった。

色調を評価した結果、本みりん発酵酒は貴醸酒Aと比較し、a*値が低く、b*値及びOD₄₃₀が高く、琥珀色を呈した。

表6 製成酒成分の比較

	本みりん発酵酒	貴醸酒A
酸度(mL)	3.60	2.05
クエン酸(mg/100mL)	107.1	4.7
ピルビン酸(mg/100mL)	42.0	1.3
リンゴ酸(mg/100mL)	49.8	27.9
コハク酸(mg/100mL)	59.5	21.1
乳酸(mg/100mL)	19.4	36.7
酢酸(mg/100mL)	73.4	6.6
アルコール(%v/v)	-44.2	-34.6
日本酒度(15°C)	14.7	17.3
グルコース(%w/v)	6.8	3.84
全糖(%w/v)	9.5	5.45
呈味成分		
アミノ酸度(mL)	0.90	1.60
たんぱく質(%w/w)	0.35	0.70
イソアミルアルコール(ppm)	147.9	159.5
酢酸イソアミル(ppm)	4.8	3.9
カブロン酸エチル(ppm)	0.6	0.9
色調		
L*	98.80	97.39
a*	-0.85	-0.69
b*	5.41	5.90
吸光度(OD ₄₃₀)	0.067	0.066

官能評価の比較を図2に示す。本みりん発酵酒は貴醸酒Aと比較し、統計的な有意差は認められず、評価値は概ね中間値(2点)であり、飲用適性があることが実証された。

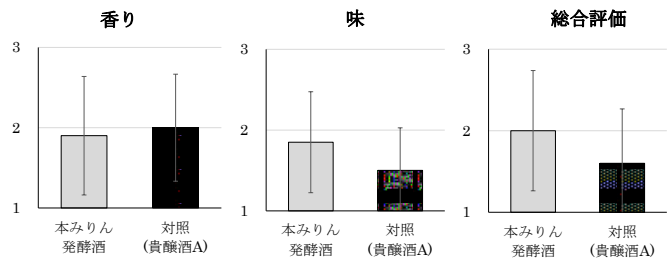


図2 官能評価の比較

4. 結び

- (1) 市販貴醸酒は、市販清酒と比較して、酸成分を多く含み、エキス分が高く、着色度合が高かった。
- (2) 本みりん配合比率試験を行った結果、製成酒の成分値が市販貴醸酒の値に最も近似していたのは、掛米1:麴米1:汲水6:本みりん6の配合であった。
- (3) 焼酎麴を配合させた本みりん発酵酒は、クエン酸による新規な風味を有し、本みりん由来の深い甘味を有する貴醸酒タイプの酒質を呈した。官能評価の結果、本みりん発酵酒は飲用適性を有していた。

文献

- 1) 森田日出男編著：みりんの知識，2003，幸書房
- 2) 佐藤信，蓼沼誠，大場俊輝，高橋康次郎：日本醸造協会誌，71(6)，469(1976)
- 3) 佐藤信，蓼沼誠，大場俊輝，高橋康次郎：日本醸造協会誌，71(8)，593(1976)
- 4) 佐藤信，大場俊輝，高橋康次郎，難波康之祐：日本醸造協会誌，74(2)，125(1979)
- 5) 国税庁編：国税庁所定分析法(昭和36年1月11日国税庁訓令第1号，最終改正平19国税庁訓令第6号)
- 6) 伊藤彰敏，深谷伊和男：愛知県産業技術研究所研究報告，4，142(2005)
- 7) 秋田修，渡辺隆幸，蓮尾徹夫，小幡孝之，原昌道：醸酵工学会誌，68(2)，395(1990)
- 8) H. Tsuboi, Y. Wakisaka, M. Hirotsune, T. Akao, O. Yamada and O. Akita: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 67(4), 765(2003)
- 9) 伊藤彰敏，小野奈津子，安達真，内藤俊，沖塚翔太，三井俊，倉田久実，臼井瑠美，續順子：あいち産業科学技術総合センター研究報告，4，96(2015)