

3 はっ酵工業部

3.1 本格しょうちゅうの香りに関する研究(1)

浜崎 幸男 山口 巖

はじめに

酒類の香気成分については早くから研究がなされている。これを蒸溜酒についてみれば、蟹江等⁽¹⁾は旧式しょうちゅうの高沸点成分として β -フェニルエチルアルコールの含量が極めて高くこれが旧式しょうちゅうの香気成分の一つの特徴をなしていると指摘している。又高級アルコールも重要な香気成分として知られているが吉沢⁽²⁾はその研究の中でウィスキー、しょうちゅうのように穀類を原料としたものはブランデー、ラムのように含糖液を原料としたものにくらべて高級アルコール中のイソブチルアルコールの比率が高くイソアミルアルコールの比率が低いことを報告している。

更に高沸点香気成分として種々の高級脂肪酸^(3~6)またはそのエチルアルコールも確認されている。

最近吉沢⁽⁷⁾は Head space 法による清酒香気成分の迅速定量法を考案し報告している。従来より低沸点香気成分の研究においては蒸溜法或いは抽出法などの手段により香気成分を濃縮し、それを試料として研究がなされている。一般にしょうちゅうを飲用する場合には“お湯割り”或いは適当に加水して燗をしてその風味を味わいながら飲むのが普通の飲み方となっている。この場合直接我々の嗅覚を刺激する香気成分の組成などを調べるのにこの Head space 法は適しているのではないかと考えた。

我々は各銘柄に対する官能検査結果と機器分析結果との関連性について試験を行なっているが、今回はこの方法を用いてイモ製しょうちゅう中の高級アルコールの組成を調べた。

実験

1. 標準試料：いずれも和光純薬(株)の特級試薬を使用した。
2. 試料：酒販店より瓶詰後1カ月以内のイモ製しょうちゅうを買い求め試料とした。他に黒糖しょうちゅう1点を参考資料とした。
3. Head space 法：吉沢⁽⁷⁾の方法に準じて行なった。内部標準物質としてn-アミルアルコールを用い200ml容の三角フラスコに試料40ml(アルコール分25%)を入れ、50℃の恒温水槽中で30分加温後その Head space 3mlを注射器にとりガスクロマトグラフに注入した。
4. ガスクロマトグラフィー：島津GC-1型(HFID検出器)ガスクロマトグラフを用いた。カラムはステンレス製で262cm×3mm ϕ 、充填剤には10%PEG1,000, 60~80メッシュおよび10%DNP, 60~80メッシュを用いた。カラム温度は50~60℃を4℃/min, 60~120℃を8℃/minの自動昇温を行なった。H₂ガス流量40ml/min N₂ガス流量40ml/minであった。

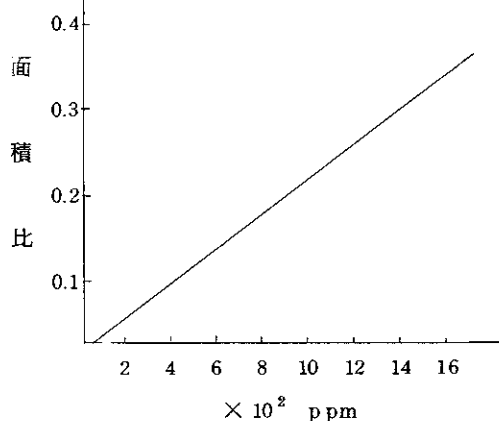
結果と考察

1. 検量線

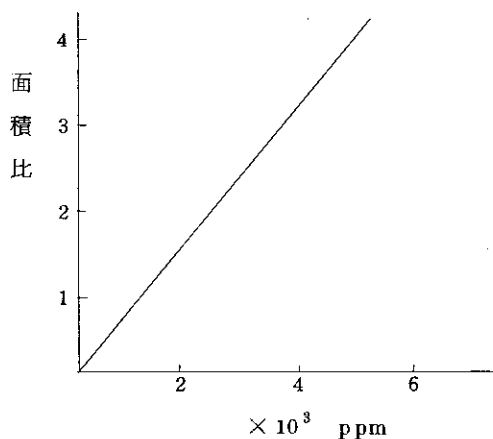
検量線は各成分のピーク面積を半値巾法により求め、内部標準物であるn-アミルアルコールのピーク面積との比を求めて最小自乗法により作図した。(第1図~第5図)

2. 市販酒中の含量について

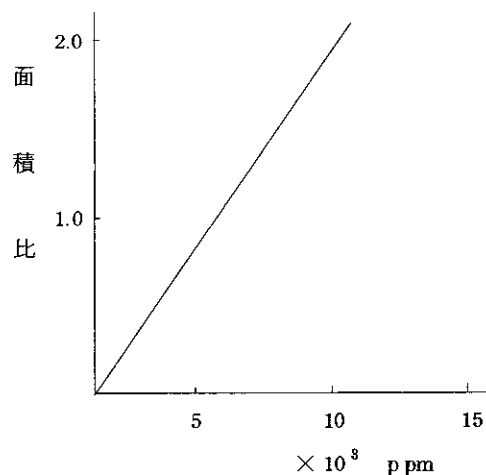
第1表に市販酒中の含量について示した。各成分の同定は標準試料との保持時間によって決めた。



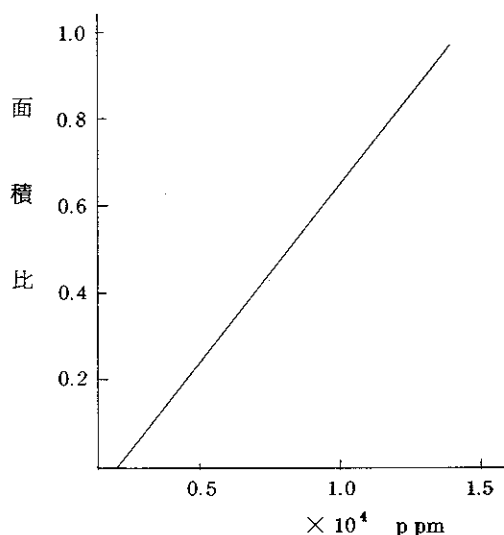
第1図 アセトアルデヒドの検量線



第2図 酢酸エチルの検量線



第3図 n-プロピルアルコールの検量線

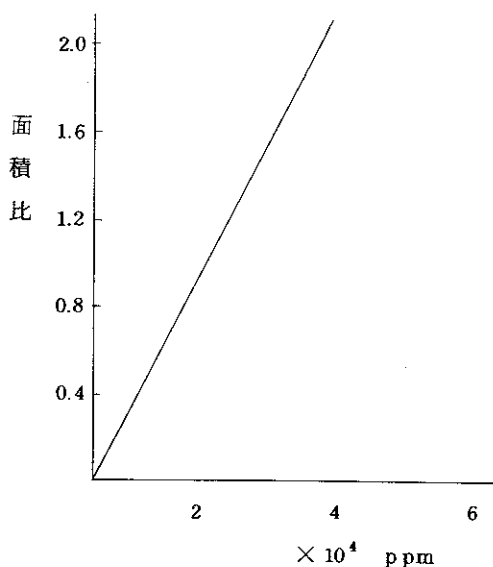


第4図 イソブチルアルコールの検量線

第1表 市販酒中の高級アルコール類の含量

成分 試料%	アセトアルデヒド	酢酸エチル	n-プロピルアルコール	イソブチル アルコール (B)	イソアミル アルコール (A)	A/B
1	20 ppm	53 ppm	117 ppm	221 ppm	438 ppm	2.0
2	35	77	148	260	550	2.1
3	26	118	89	179	439	2.5
4	22	52	107	218	443	2.0
5	12	39	68	147	395	2.7
※6	23	47	128	241	388	1.6

※ 黒糖しょうちゅう；アルコール分25%に希釈



第5図 イソアミルアルコールの検量線

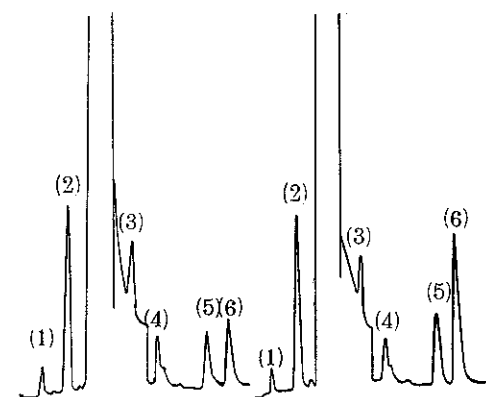
市販酒中にはカラム充填剤としてPEG 1,000を用いた場合エチルアルコールの他に6～7つのピークが検出されるが定量可能なものは第1表に示した成分であった。一般に試料/65は全成分について他の製品に比べて含量が低い。この理由は明らかでないが、この製品が本県内の多くの工場ですでに製品をブレンドしたものであることを考えるとこの辺に原因の一端があるかもしれない。今後検討の必要がある。これらの成分中では、イソブチルアルコールとイソアミルアルコールの含量が大きく約73%から多いもので82%にも達している。エステル類としては、酢酸エチルだけが分別定量できた。試料/63中には高いエステル含量が検出された。官能検査によれば、試料/63は他の製品とは明らかな差が感じられた。この差とガスクロ分析の結果との関連性については特に検討しなかった。

更に試料/61には官能検査で木香臭を感じたが、これとアセトアルデヒドとの関連についても明らかではなかった。このように各銘柄間には僅かではあるが官能検査では差が感じられたが、ガスク

ロマト分析の結果では、特異な成分の存在はこの実験では認められなかった。これらの点については今後も検討を重ねていくつもりである。第1表にはイソアミルアルコール/イソブチルアルコールの値を併せて記した。吉沢⁽²⁾によればこの比はウィスキーでは1～2、しょうちゅうでは2～4と酒の種類によってそれぞれ或る範囲内にあることを述べているがイモ製しょうちゅうの場合におけるこの実験結果によってもこれに一致した結果を得た。

黒糖しょうちゅうにおいては1点だけについて調べたがやはりイソブチルアルコール、イソアミルアルコールの含量は、全体の76%を占めたが、イソアミルアルコール/イソブチルアルコールの値はイモ製にくらべて若干低くなっている。前述したようにイモ製しょうちゅうの場合にはストレートで飲むことは殆んどなく多くの人には“お湯割り”或いは水で薄めて燗をして飲んでいる。水で割れば当然アルコール濃度は低くなり、これが香りに質的な変化を与えるであろうことが考えられる。佐藤⁽⁸⁾等は、加水量と香氣成分揮発量との関係についてHead space gas法により調べた。その中でウィスキー、泡盛、清酒においては加水により原酒の濃度が希釈されたにもかかわらず希釈液と平衡にあるHead space中の上立香成分量が増加することからエタノールの保香性を推定している。そこでイモ製しょうちゅうを7:3に加水し(アルコール濃度17.5%)た場合におけるHead space gas中の各成分の動向を調べた。その結果は第2表のようであった。加水した場合イソブチルアルコールのピークに隣接するピークの分離が原酒の場合より一層はつきりしてくる。(6, 7図)

第2表によれば、試料/65を除いて加水することによりHead space gasを形成する各成分の濃度は加水前のそれぞれの成分の濃度にくら



第6図 低沸点香気成分のガスクロマトグラム

- (1) アセトアルデヒド (2) 酢酸エチル
 (3) n-プロピルアルコール
 (4) イソブチルアルコール
 (5) イソアミルアルコール
 (6) n-アミルアルコール (内部標準)

第2表 加水した場合のガスクロ分析

成分 試料 %	アセト アルデ ヒド	酢酸 エチル	n-プロ ピルアル コール	イソ-ブ チルアル コール (B)	イソ-ア ミルアル コール (A)	A - B
1	11	30	53	151	333	2.2
2	19	41	51	143	382	2.7
3	8	33	35	105	284	2.7
4	12	28	36	128	314	2.5
5	11	35	43	139	304	2.2

(* いずれも単位は ppm)

文 献

- (1) 蟹江松雄, 松村悦男, 蔵前照夫: 発酵協, 23, 173 (1965)
- (2) 吉沢 淑: 醸協, 60, 240 (1965)
- (3) 山田浩一, 福井靖彦: 農化, 37, 53 (1963)
- (4) 柏原健二, 森 俊彦, 田口 保, 宮地 昇: 発工, 42, 576 (1964)
- (5) 椎木 敏, 志垣邦雄, 西谷尚道, 鈴木昭紀: 醸協, 66, 173 (1971)
- (6) 松村悦男, 蔵前照夫, 出来三男, 大林 晃, 蟹江松雄: 醸協, 68, 699 (1973)
- (7) 吉沢 淑: 醸協, 68, 59 (1973)
- (8) 佐藤 信, 蓼沼 誠, 高橋康次郎, 山田広光: 醸協, 69, 784 (1974)

べていずれも低くなった。即ちアセトアルデヒドおよび酢酸エチルでは加水前にくらべて約50～60%, n-プロピルアルコールは35～45%, イソブチルアルコール60～70%, イソアミルアルコール65～75%となり, アルコール分が17.5%になるように加水したイモ製しょうちゅうの場合では上立香成分の増加は認められない。イソブチルアルコールに対するイソアミルアルコールの割合は加水前にくらべていずれも僅かに高くなる。

ま と め

Head space-GLC法によりイモ製しょうちゅうの低沸点香気成分について調べた。その結果

- (1) 成分的にはどの銘柄品も共通したものであった。(2) Head space gas中においてもイソアミルアルコール/イソブチルアルコールの値は2～3を示し加水した場合においてもこの範囲内であった。(3) 加水してアルコール濃度を17.5%にした場合のHead space gas中の各成分の濃度はいずれも減少した。