

芋焼酎における  
製造条件と酒質分析値および香味の関連性に  
関する研究

瀬戸口 智子

2020

# 目次

第1章 緒論 .....	1
1. 焼酎・本格焼酎とは .....	1
2. 焼酎の歴史 .....	1
3. 一般的な芋焼酎の製造方法 .....	2
4. 芋焼酎の香りに関する研究動向 .....	4
5. 本研究の概要 .....	7
6. 本論文での成分名の表記法 .....	8
第2章 芋焼酎と黒糖焼酎における一般分析と一般香気成分 ー市販本格焼酎の分析(1)ー .....	11
第1節 緒言 .....	11
第2節 実験方法 .....	13
1. 試料 .....	13
2. 一般分析 .....	15
3. 一般香気成分分析 .....	15
第3節 結果および考察 .....	16
1. 原料別の一般分析 .....	16
2. 原料別の一般香気成分濃度 .....	19
3. 芋焼酎における一般分析値のヒストグラム .....	22
4. 芋焼酎における一般香気成分濃度のヒストグラム .....	25
4.1 タイプ1:単峰型 .....	25
4.2 タイプ2:単峰型+最大外れ値 .....	27
4.3 タイプ3:単峰型+最小外れ値 .....	29
4.4 タイプ4:連続多峰型 .....	30

4. 5 タイプ5:未検出+無峰型 .....	31
4. 6 タイプ6:未検出+外れ値 .....	32
5. 黄麴製品群の特徴 .....	34
6. 芋麴製品群の特徴 .....	36
第4節 小括 .....	38

### 第3章 芋焼酎の一般分析および一般香気成分における相関関係

－市販本格焼酎の分析(2)－ .....	39
第1節 緒言 .....	39
第2節 実験方法 .....	41
1. 試料, 一般分析, 一般香気成分分析 .....	41
2. チオバルビツール酸(TBA)価 .....	42
第3節 結果および考察 .....	43
1. 高級アルコール類の成分間相関 .....	43
2. 酢酸エステル類の成分間相関 .....	46
3. 中鎖脂肪酸エチルエステルの成分間相関 .....	48
4. 紫外部吸収とフルフラールの相関 .....	49
5. TBA 価の相関 .....	50
6. TBA 反応物質の検索 .....	51
6. 1 6成分の TBA 価 .....	51
6. 2 6成分を組み合わせた混合溶液の TBA 価 .....	52
6. 3 芋焼酎に含まれる TBA 反応物質 .....	54
6. 4 芋焼酎における TBA 非反応物質と TBA 価との相関 .....	56
第4節 小括 .....	57

## 第4章 芋焼酎と黒糖焼酎における微量香気成分

—市販本格焼酎の分析(3)— .....	58
第1節 緒言 .....	58
第2節 実験方法 .....	59
1. 微量香気成分分析 .....	59
1.1 試料 .....	59
1.2 微量香気成分 .....	59
2. 弁別閾値測定 .....	60
第3節 結果および考察 .....	61
1. 微量香気成分分析の信頼性 .....	61
2. 原料別の微量香気成分濃度 .....	62
2.1 モノテルペンアルコール(MTA) .....	62
2.2 ローズオキサイド .....	65
2.3 $\beta$ -ダマセノンと $\beta$ -イオノン .....	65
2.4 硫黄化合物 .....	65
2.5 ヘキサナール .....	66
3. 弁別閾値と香りの評価 .....	67
4. 芋焼酎に含まれる微量香気成分濃度のヒストグラム .....	69
4.1 黄麹製品群 .....	69
4.2 芋麹製品群 .....	72
4.3 紫系サツマイモ製品群 .....	72
4.4 「ハマコマチ」製品 .....	73
4.5 「ジョイホホワイト」製品 .....	73
4.6 カメ壺仕込み製品群 .....	74
4.7 減圧蒸留製品 .....	75
4.8 貯蔵製品群 .....	75
4.9 成分の観点から見た考察 .....	75

第4節 小括 .....	77
<b>第5章 芋焼酎の一次もろみ酸度がもろみと焼酎の香味に与える影響 .....</b>	<b>79</b>
第1節 緒言 .....	79
第2節 実験方法 .....	80
1. 製麴 .....	80
2. 小仕込み および蒸留 .....	80
3. 麴およびもろみの分析 .....	81
4. 芋焼酎の香気成分分析 .....	82
5. 芋焼酎の官能評価 .....	82
第3節 結果および考察 .....	83
1. 低酸度麴の分析 .....	83
2. 一次もろみの発酵経過 .....	84
3. 一次もろみの一般分析 .....	85
4. 二次もろみの発酵経過 .....	87
5. 二次もろみの一般分析 .....	89
6. 芋焼酎の一般香気成分濃度 .....	92
7. 芋焼酎の微量香気成分濃度 .....	94
8. 官能評価 .....	97
第4節 小括 .....	99
<b>第6章 芋焼酎における蒸留時の各種成分の留出挙動 .....</b>	<b>101</b>
第1節 緒言 .....	101
第2節 実験方法 .....	103
1. 小仕込み試験 .....	103
2. 二次もろみの分析 .....	103

3. 留出液の分画 .....	103
4. 各画分の一般分析 .....	104
5. 各画分の香気成分分析 .....	104
5.1 一般香気成分 .....	104
5.2 長鎖脂肪酸エチルエステル .....	104
5.3 微量香気成分 .....	106
6. 各画分の官能評価 .....	106
第3節 結果および考察 .....	108
1. 二次もろみの分析 .....	108
2. 1分あたりの留出量 .....	109
3. 一般分析値の留出時の経時変化 .....	111
4. 香気成分の留出曲線 .....	113
4.1 急減型 .....	113
4.2 漸減型 .....	116
4.3 急落型 .....	118
4.4 初留画分頂点型 .....	119
4.4.1 長鎖脂肪酸エチルエステル .....	119
4.4.2 シトロネロールとネロール .....	120
4.5 中留画分頂点型 .....	122
4.6 後留画分頂点型 .....	124
4.7 後留後画分頂点型 .....	125
4.8 漸増後一定型 .....	127
4.9 漸増型 .....	128
5. 各画分の官能評価 .....	130
第4節 小括 .....	131

第7章 総括 .....	133
参考文献 .....	138
謝辞 .....	143

# 第 1 章

## 緒論

### 1. 焼酎・本格焼酎とは

焼酎は日本において約 500 年の歴史を持つ伝統的な蒸留酒である。本格焼酎は指定された原料を用いて製造した単式蒸留焼酎であり、使用する原料の違いによって主なものだけでも芋焼酎、麦焼酎、米焼酎、黒糖焼酎がある。原料の違いを明確にした呼び方をする理由は、原料によってその風味が大きく異なるからであり、本格焼酎は原料特性が強い蒸留酒といえる。

### 2. 焼酎の歴史

日本国内に現存する焼酎に関する最古の記録は 1559 年に柱貫に書かれた落書きである<sup>1)</sup>。1560 年に桶狭間の戦いで織田信長が今川義元に勝利しており、落書きが書かれた当時は戦国時代であった。その柱貫は鹿児島県伊佐市に鎮座する郡山八幡神社の社殿の一部であり、1954 年に社殿の解体修理が行われた際に、柱貫の先端に釘打ちして塗り込められていた木片が発見された。木片を取り出すと、外から見えないところに落書きが残されていた。落書きには「その時座主ハ大キナこすてをちやりて一度も焼酎ヲ不被下候 何共めいわくな事哉(この神社の宮司または神主は大変なケチで、焼酎を一度も飲ませてくれなかった。なんとも迷惑なことだ。)」と不満が書かれており、永禄 2 年(1559 年)の日付と社殿修理に雇われた 2 名の大工の署名も確認された。この落書きから、当時は焼酎を飲むことが楽しみであったことがうかがわれる。現在、鹿児島県で最も多く製造されている焼酎はサツマイモから造られる芋焼酎である<sup>2)</sup>が、サツマイモが鹿児島県で広く普及したのは漁師の利右衛門が琉球から鹿児島県指



宿市山川へサツマイモを持ち帰った1705年以降であること、1546年にポルトガル人のジョルジェ・アルバレスが書いた「日本報告」に薩摩では米から作るオラーク(米焼酎)が飲まれていたと記されていることから、1559年の落書きに書かれた焼酎は米焼酎のことと推察されている<sup>3)</sup>。

1705年にサツマイモが鹿児島県に持ち込まれると、サツマイモは台風に強く、痩地であるシラス台地(火山灰土壌)に栽培適性があることから鹿児島県に広まり、1700年代の半ばころにサツマイモを原料とした芋焼酎が誕生したと考えられている<sup>3)</sup>。江戸時代中期に、京都の医者である橘南谿は鹿児島県へ旅行し芋焼酎について「味甚だ美なり(味がとても良い)」と絶賛している<sup>3)</sup>。

蒸留は焼酎の製造工程で必須であり、アルコール以外に揮発性成分を取り出すことができるため天然香料(精油)の採集にも利用されている技術である。ペリー提督による黒船来航の翌年、1854年に現在の広島県の佐藤玄三郎がハッカの栽培を始め、芋焼酎の蒸留にヒントを得てハッカの蒸留に成功し精油を得ている<sup>4)</sup>。佐藤がハッカの栽培方法と蒸留方法を公開したためにハッカの精油造りが日本各地に広まり<sup>4)</sup>、第二次世界大戦前に日本はハッカ精油に関して世界最大の供給国であった<sup>5)</sup>。世界規模に成長する精油製造業の誕生に、芋焼酎の蒸留技術が影響していたことは興味深い。

現在、芋焼酎は主に南九州で製造されている。芋焼酎製造業は鹿児島県の基幹産業の一つであり、2017年の鹿児島県における芋焼酎の製造場は89場と報告されている<sup>2)</sup>。

### 3. 一般的な芋焼酎の製造方法

主原料はサツマイモであり、その他の原料は米麴である。これらの原料を一括して仕込むのではなく、以下に述べるように二段仕込みを行う。

### 3.1 製麴(せいきく)

麴を作る工程を製麴という。米を水で洗い、水に浸漬した後、蒸す。次に、所定の温度まで冷ました蒸米に種麴菌を接種する。種麴菌は白麴菌 (*Aspergillus luchuensis* mut. *kawachii*)か黒麴菌 (*A. luchuensis*)を用いる。その後、40 時間程度かけて温度と湿度を調整して麴菌を増殖させて米麴とする。なお、製麴の終了を出麴という。日本の伝統的な発酵食品には麴を利用するものが多く、味噌・醤油・清酒などでは黄麴菌 (*A. oryzae*)が、焼酎では白麴菌と黒麴菌が用いられている。白麴菌と黒麴菌が黄麴菌と大きく異なる点はクエン酸を生成する点であり、焼酎の仕込みではこのクエン酸によって雑菌汚染を防いでいる。近年では、製造技術の向上により、芋焼酎製造にも黄麴菌が用いられる場合があり、香味の多様化が図られている。

### 3.2 一次仕込み

一次仕込みは米麴と焼酎酵母、水を混ぜる作業のことであり、それらの混合物が一次もろみである。一次もろみでは米麴由来のデンプン分解酵素が米のデンプンを分解し、グルコースを生成する。酵母はグルコースを取り込んで増殖し、主発酵の場である二次仕込みに向けて菌体量を増加させる。酵母は増殖と同時にアルコール発酵を行う。一次もろみの期間は1週間程度である。

### 3.3 二次仕込み

主原料であるサツマイモを水で洗い、両端部と病痕部を切除して蒸す。一般的に用いられるサツマイモ品種は「コガネセンガン」である。二次仕込みでは、一次もろみと蒸したサツマイモを粉砕したものと水を混ぜ、二次もろみとする。二次もろみにデンプン分解酵素などの供給源である米麴を新たに加えることはない。その理由は、もろみ中のデンプン分解酵素などの残存活性が高いからである。瀬戸口ら<sup>6)</sup>は白麴菌を用いた芋焼酎もろみ中の酵素活性について出麴時

に対する残存率を調べ、一次もろみ6日目の $\alpha$ -アミラーゼは84.7%、グルコアミラーゼは81.9%であり、二次もろみ7日目の $\alpha$ -アミラーゼは67.5%、グルコアミラーゼは58.5%と報告している。このことから、一次仕込みに用いた米麴由来のデンプン分解酵素が二次もろみ中でサツマイモのデンプンをグルコースへ分解することがわかる。二次もろみでは10日間程度アルコール発酵させる。

### 3.4 蒸留

蒸留方法には常圧蒸留と減圧蒸留があり、芋焼酎では常圧蒸留が主流である。常圧蒸留では、アルコール発酵した二次もろみに水蒸気を吹き込み、二次もろみを90℃以上まで加熱し、アルコールと揮発性成分を回収して芋焼酎とする。

### 3.5 貯蔵・精製

蒸留したばかりの芋焼酎はメチルメルカプタンや硫化水素といった硫黄化合物<sup>7)</sup>およびアセトアルデヒドなど<sup>8)</sup>により刺激的な香味があるため、それらの成分が揮散するまで一定期間貯蔵する。精製には、綿ろ過、ろ紙ろ過、イオン交換樹脂処理などがあり<sup>8)</sup>、熊本国税局の調査によると2017年の鹿児島県・宮崎県・熊本県における芋焼酎の製造場136場のすべてにおいてイオン交換樹脂処理は行われていない<sup>2)</sup>。綿ろ過、ろ紙ろ過の目的は、油性成分の除去である。

## 4. 芋焼酎の香りに関する研究動向

本格焼酎の風味は味と香りから形成され、これまでは特に香りに関する研究が進められてきた。本格焼酎の香りの中で、多くの人々が認知する香りは欠点臭と特徴香に大別される。

欠点臭とは品質に悪影響を与える香りのことである。これまで、先行研究により本格焼酎の欠点臭について解明が進められてきた。「本格焼酎製造技術<sup>7)</sup>」

には、不良酒を製造しないために欠点臭の内容，原因，対策をあらかじめ知っておかなければならないとして，酸臭，原料臭，ガス臭，未垂れ臭，容器臭，油臭，汙過クセ，その他，の8項目について原因や対策が述べられている。油臭については1970年代に西谷らによって，原因物質の同定<sup>9,10)</sup>，油臭発現を防止する貯蔵管理法の検討<sup>11)</sup>，油臭の強さを定量的に表現する指標としてチオバルピツール酸価が使用しうること<sup>11)</sup>，などが報告され，本格焼酎の品質の向上へ大きく貢献した。

一方，特徴香とはその本格焼酎に特有な香りのことである。例えば，芋焼酎と麦焼酎の香りを嗅ぐとそれらは異なるものと認識できる。本格焼酎は添加物の使用が認められていないため，その香りの違いは原料や製法に由来すると考えられる。

芋焼酎の特徴香成分は1990年に太田ら<sup>12)</sup>によってリナロール， $\alpha$ -テルピネオール，シトロネロール，ネロールおよびゲラニオールの5成分のモノテルペンアルコール(MTA)類であることが明らかにされた。これらの成分は食品香料や化粧品香料としても利用される重要な香気成分である<sup>5)</sup>。また，太田ら<sup>13)</sup>は芋焼酎の製造工程におけるMTAの生成経路を解明し，特徴香が強い芋焼酎を造るために，①MTA配糖体からMTAを遊離させる $\beta$ -グルコシダーゼ活性が強い麹菌，例えば黒麹菌を用いる，② $\beta$ -グルコシダーゼは製麹の終盤に活性が増大することから若い麹(製麹時間が短い麹)を使わない，③ $\beta$ -グルコシダーゼ活性が著しく強い麹菌を育種する，④MTA配糖体量が多いサツマイモ品種を用いる，⑤MTA配糖体量が多くなるようにサツマイモを品種改良する，⑥サツマイモの先端部や表皮部はMTA配糖体量が多いため，その部分を用いる，⑦もろみのpHを低くする(出麹酸度を高くする)，⑧蒸留温度を高くする，⑨蒸留時間を長くする，などの方法を提案している。このことは，製造条件を選択すること

で芋焼酎の MTA 濃度を制御できることを示している。さらに、MTA の分析方法としては、2003 年に神渡ら<sup>14)</sup>によって芋焼酎をポラパック Q カラムで濃縮して GC-MS を用いて定量する方法が報告された。この方法は溶媒抽出法と比べて濃縮時間が短縮されただけでなく、操作の煩雑さが軽減された。

芋焼酎の主原料であるサツマイモは品種が多く、内部の色(肉色)が黄白、白、紫、橙など、皮色が白、淡黄、紅、紫など様々である。2018 年に日本全国で栽培されたサツマイモの主要品種は約 60 品種であり、作付面積が最も多い品種は肉色が黄白色の「コガネセンガン」と公表されている<sup>15)</sup>。芋焼酎において原料サツマイモとして一般的に用いられる品種は「コガネセンガン」であるが、用いるサツマイモの肉色や品種の違いによって、芋焼酎の香味は大きく異なる。神渡ら<sup>16,17)</sup>は、小仕込み試験により「ムラサキマサリ」、「アヤムラサキ」などの肉色が紫色の紫系サツマイモを用いた芋焼酎は甘酸っぱくヨーグルト様の香りを示し、その香りはジアセチルに起因すること、また「サニーレッド」、「アヤコマチ」などの肉色が橙色の橙系サツマイモを用いた芋焼酎は加熱したニンジン様の香りを示し、その香りはβ-イオノンに起因すること、サツマイモ品種「ジョイホワイト」や「ダイチノユメ」を用いた芋焼酎はさわやかな果実香を示し、この香気は MTA の一つであるリナロールに起因すること、さらに、香気成分のβ-ダマセノンが芋焼酎の甘い香りに関与することを明らかにした。

熊本国税局の酒類鑑評会と独立行政法人酒類総合研究所の本格焼酎鑑評会においては、出品された芋焼酎の原料サツマイモの品種ごとの特性を的確に評価するために、2008 年から原料サツマイモの肉色や皮色から芋焼酎を「コガネセンガン」、「紫グループ」、「橙グループ」などとグループ化して品質評価している。独立行政法人酒類総合研究所の 2008 年の第 31 回本格焼酎鑑評会における芋焼酎の出品数は 103 点であり、その中で「コガネセンガン」以

外のサツマイモ品種を用いたものは 36 点で、芋焼酎全体の 35.0%を占めていた<sup>18)</sup>。2018 年の第 41 回本格焼酎・泡盛鑑評会においては、「コガネセンガン」以外のサツマイモ品種を用いたものが芋焼酎全体の 41.8%を占めており<sup>19)</sup>、2008 年から 2018 年にかけて、従来の「コガネセンガン」を用いた焼酎とは異なる香味の芋焼酎の割合が増えている。

このように芋焼酎の多様化が進んでいるが、市販されている芋焼酎における製造条件と酒質分析値の関係は未解明な部分が多い。嗜好が細分化した日本国内だけでなく海外にも販路を拡大するために、今後も香味の多様化が課題である。芋焼酎のさらなる香味向上ならびに多様化のためには、製造条件と酒質分析値ならびに香味の関係を明らかにする必要がある。これらの関係を解明し整理することで、芋焼酎の香味設計が可能となる。

## 5. 本研究の概要

第2章～第4章では、製造条件と酒質分析値の関係の解明を目的として、市販されている芋焼酎と黒糖焼酎の合計 74 点について一般分析と香気成分の分析を行った。そして、得られた分析値と、麹菌やサツマイモ品種、仕込み方法、蒸留方法および貯蔵方法の関係を検討した。その過程で、芋焼酎の濃厚さに関与する成分としてジメチルジスルフィドとジメチルトリスルフィドを見出し、これら成分の香りを感じる最低濃度である閾値を決定した。

第5章では、一次もろみ酸度の違いが、一次もろみと二次もろみの発酵状態および芋焼酎の香味に与える影響を明らかにすることを目的に芋焼酎を小仕込み試験した。一次もろみ酸度が低い場合は、一次もろみにおいて酵母のアルコール発酵が過剰に進行することで酵母の生菌数が減少し、二次もろみの初期のアルコール発酵が遅れた。また、一次もろみ酸度の違いが芋焼酎の香気

成分濃度や香味に大きく影響することが明らかになった。

第6章では、芋焼酎の香気成分が蒸留時にどのような留出挙動を示すのか小仕込み試験により検討し、特徴香成分であるリナロールや $\beta$ -ダマセノンの留出のピークが中留画分であること、そのため、蒸した芋の甘い香りは中留画分から後留画分で最も強く感じられることが明らかになった。

以上のように、本研究は芋焼酎の製造条件と酒質分析値ならびに香味の関連の一部を明らかにしたものである。

## 6. 本論文での成分名の表記法

本論文において、成分名は醸造分野の慣習に従って主に慣用名で表記した。慣用名で表記した成分について、慣用名とその IUPAC 名を Table 1 に示す。

Table 1

Common names and IUPAC names of the flavor compounds in *shochu*.

Common names	IUPAC names
Isobutyl alcohol	2-Methylpropan-1-ol
Isoamyl alcohol	3-Methylbutan-1-ol
active-Amyl alcohol	2-Methylbutan-1-ol
$\beta$ -Phenethyl alcohol	2-Phenylethanol
Isoamyl acetate	3-Methylbutyl acetate
$\beta$ -Phenethyl acetate	2-Phenylethyl acetate
Furfural	Furan-2-carbaldehyde
Acetal	1,1-Diethoxyethane
Acetoin	3-Hydroxybutan-2-one
Diacetyl	Butane-2,3-dione
$\gamma$ -Butyrolactone	Oxolan-2-one
Methionol	3-Methylsulfanylpropan-1-ol
Ethyl caproate	Ethyl hexanoate
Ethyl caprylate	Ethyl octanoate
Ethyl caprate	Ethyl decanoate
Ethyl laurate	Ethyl dodecanoate
Ethyl myristate	Ethyl tetradecanoate
Ethyl palmitate	Ethyl hexadecanoate
Ethyl linoleate	Ethyl (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoate



Common names	IUPAC names
Linalool	3,7-Dimethylocta-1,6-dien-3-ol
$\alpha$ -Terpineol	2-(4-Methylcyclohex-3-en-1-yl)propan-2-ol
Citronellol	3,7-Dimethyloct-6-en-1-ol
Nerol	(2Z)-3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-ol
Geraniol	(2E)-3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-ol
Rose oxide	4-Methyl-2-(2-methylprop-1-enyl)oxane
$\beta$ -Damascenone	(E)-1-(2,6,6-Trimethylcyclohexa-1,3-dien-1-yl)but-2-en-1-one
$\beta$ -Ionone	(E)-4-(2,6,6-Trimethylcyclohexen-1-yl)but-3-en-2-one
Dimethyl disulfide	(Methyldisulfanyl)methane
Dimethyl trisulfide	(Methyltrisulfanyl)methane
Ethyl butyrate	Ethyl butanoate
Ethyl isovalerate	Ethyl 3-methylbutanoate
Myrtenol	(6,6-Dimethyl-2-bicyclo[3.1.1]hept-2-enyl)methanol
Terpinen-4-ol	4-Methyl-1-propan-2-ylcyclohex-3-en-1-ol
4-Methyl-5-vinylthiazole	5-Ethenyl-4-methyl-1,3-thiazole
Methyl salicylate	Methyl 2-hydroxybenzoate
Ethyl phenylacetate	Ethyl 2-phenylacetate
Diethyl succinate	Diethyl butanedioate
Cinnamic acid ethyl ester	Ethyl (E)-3-phenylprop-2-enoate
Guaiacol	2-Methoxyphenol
Vanillin	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde
Benzylalcohol	Phenylmethanol
Ethyl DL-3-hydroxybutyrate	Ethyl 3-hydroxybutanoate
Phenylacetaldehyde	2-Phenylacetaldehyde
5-Methyl-2-flualdehyde	5-Methylfuran-2-carbaldehyde
3-Thiophen aldehyde	Thiophene-3-carbaldehyde
2-Thiophen aldehyde	Thiophene-2-carbaldehyde

## 第 2 章

### 芋焼酎と黒糖焼酎における一般分析と一般香気成分 —市販本格焼酎の分析(1)—

#### General quality values and general flavor compounds in sweet potato *shochu* and brown sugar *shochu* —Analysis of commercial *Honkaku-shochu* (1)—

##### 第1節 緒言

本格焼酎には使用する原料の違いにより芋焼酎，麦焼酎，米焼酎，黒糖焼酎などがある。また蒸留方法には，大気圧下でもろみを 90℃以上まで加熱し蒸留する常圧蒸留と，蒸留器内部を 0.1 気圧程度まで減圧し 40～50℃で蒸留する減圧蒸留がある。蒸留後の原酒に対する精製工程には，ろ過の強弱やイオン交換樹脂処理の有無などがあり，現在の本格焼酎はこれら原料，蒸留，精製などの組み合わせにより多彩な製品が市販されている。

特に芋焼酎においては，第1章で述べた一般的な製造条件とは異なる製品があり，原料であるサツマイモ品種の違いによる製品や，黄麹菌 (*Aspergillus oryzae*) を使用した黄麹製品，米麹の代わりにサツマイモに麹菌を培養した芋麹を用いた芋麹製品などが存在する。また，現在の芋焼酎の仕込み方法は二段仕込みであるが，明治時代に行われていた原材料すべてを一括して仕込む「どんぶり仕込み」の製品も販売されている。

本研究では，多様化された本格焼酎について原料や製法の違いがどのよう

に分析値に影響するか検討するために、現在市販されている芋焼酎と黒糖焼酎の合計 74 点について一般分析と一般香気成分および微量香気成分の分析を行った。ここでは、一般分析値と一般香気成分濃度について製品との関係を述べる。

## 第2節 実験方法

### 1. 試料

市販されている芋焼酎 65 点, 黒糖焼酎 9 点の合計 74 点を用いた。これらの試料は鹿児島県において入手可能な製品であり, 様々なタイプの焼酎を網羅している。

芋焼酎は, 第1章で述べた一般的な製造条件で製造した白麴製品(白麴菌:*Aspergillus luchuensis* mut. *kawachii*)が 18 点, 黒麴製品(黒麴菌:*A. luchuensis*)が 18 点であり, 特殊製品として黄麴製品(黄麴菌:*A. oryzae*) 6 点, 芋麴製品 7 点, 特殊なサツマイモ品種を用いた製品 5 点(紫系サツマイモ製品 3 点, 橙系の「ハマコマチ」製品 1 点, 白系で $\beta$ -アミラーゼ欠損の「ジョイホワイト」製品 1 点), カメ壺仕込み製品 8 点, 減圧蒸留製品 2 点 および貯蔵製品 5 点(カメ貯蔵 3 点, 3 年貯蔵 1 点, 5 年貯蔵 1 点)を用いた。その詳細な情報を Table 2-1 に示す。なお, 特殊製品のうち複数の項目に該当する製品はそれぞれの項目で重複計上している。

黒糖焼酎は常圧蒸留製品 7 点と減圧蒸留製品 2 点である。

なお, 製造方法等についてはラベルや公式ホームページを参照し, アルコール度数が 25 度より高い場合は 25 度に割水して分析し, 25 度での分析値を示した。

Table 2-1 Types and characteristics of sweet potato *shochu*.

Type	Made using	n	Kind of <i>koji</i>				Material of <i>koji</i>		Flesh color of sweet potato	Distillation of		Stored
			White <sub>1)</sub>	Black <sub>2)</sub>	Yellow <sub>3)</sub>	Un-known	Rice	Sweet potato		Atmosphere	Vacuum	
Standard	White- <i>koji</i>	18	18	0	0	0	18	0	18	0	0	
	Black- <i>koji</i>	18	18	0	0	0	18	0	18	0	0	
	Yellow- <i>koji</i> <sup>4)</sup>	6	0	0	6	0	6	0	6	0	0	
Special	Sweet potato- <i>koji</i> <sup>5)</sup>	7	3	2	0	2	0	7	Pale yellow-white(6), Purple(1)	7	0	0
	Purple sweet potato	3	0	0	0	3	2	1	Purple	3	0	0
	Sweet potato cv. Hamakomachi	1	1	0	0	0	1	0	Orange	1	0	0
	Sweet potato cv. Joywhite	1	0	0	0	1	1	0	White	1	0	0
	The mash was fermented in a ceramic vessel	8	2	2	1	3	7	1	Pale yellow-white	8	0	0
Vacuum distillation	2	2	0	0	0	2	0	Pale yellow-white	0	2	0	
Stored	5	0	3	1	1	5	0	5	0	5		

1) *Aspergillus luchuensis* mut. *kawachii* 2) *A. luchuensis* 3) *A. oryzae*

4) Product was made using yellow-*koji*. 5) Product made from sweet potato-*koji* instead of rice-*koji*.

## 2. 一般分析

製品の pH, 酸度, 紫外部吸収, チオバルビツール酸 (TBA) 価については国税庁所定分析法<sup>20)</sup>に従った。濁度は光路長 1 cm セルの 660 nm の吸光度を 1,000 倍して表した<sup>8)</sup>。すべての項目において測定回数は1回である。

## 3. 一般香気成分分析

一般香気成分は製品の濃縮を行わずに検出が可能な成分とし, 分析は神渡ら<sup>16)</sup>の報告に従い, 内部標準法で定量した。測定回数は1回である。ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) での分析条件を Table 2-2 に示す。

Table 2-2

Conditions for gas chromatography - mass spectrometry to analyze general flavor compounds.

GC-MS	Agilent 5973 MSD
Column	DB-WAX 0.25 mm I.D×60 m, Film 0.25 μm
Oven temperature	40°C to 230°C at 3°C/min (hold 10 min)
Carrier gas	Helium, 1 mL/min
Injection temperature	250°C, Split rate 1:10
Total flow	13.5 mL/min
Ion source temperature	250°C
Ionization method	Electron ionization
Scan range	Total ion monitor : m/z 35~300

### 第3節 結果および考察

#### 1. 原料別の一般分析

Table 2-3 は、原料別に一般分析の値を示す。

pH は芋焼酎と黒糖焼酎の平均値に大差がなかった。また、今回分析した 74 製品の中で最大値 7.29 を示したものは黄麴を使った芋焼酎であり、軽快な香味の製品であった。この製品は、他の項目でも特異的な値を示しており今後「黄麴製品 A」と表記する。なお、三上<sup>21)</sup>は麦焼酎の pH が高い理由としてイオン交換樹脂処理の影響を推察していることから、pH が極端に高い製品にはイオン交換樹脂処理の影響が考えられる。一方、最小値 3.84 を示した製品もまた黄麴を用いた芋焼酎であり、明治期に行われていた製法いわゆる「どんぶり仕込み」により造られたもので、その香味は濃醇な味と酸味を帯びた香りを持つ個性的なものであった。この製品の酸度は 5.5 と最も高い値を示し、その他の分析項目においても特異的な分析値を持っており、今後「黄麴製品 B」と表記する。黄麴製品 A と黄麴製品 B については、第3節5にて考察する。このように芋焼酎の pH は特殊製品によって広い範囲に分布していることがわかった。濁度の平均値は芋焼酎で2、黒糖焼酎で1であるが、芋焼酎では最大値 32 と非常に高い値を示す製品がみられた。

紫外外部吸収は加熱の程度を表し<sup>8)</sup>、フルフラール等の含有量を反映する<sup>21)</sup>。平均値を比較すると芋焼酎は黒糖焼酎よりも高かった。さらに、黒糖焼酎の最大値は最小値の約 11 倍であったが、芋焼酎の最大値 1,145 は最小値 24 の約 48 倍であったことから、芋焼酎の紫外外部吸収は黒糖焼酎と比べて非常に広い範囲に分布することがわかった。紫外外部吸収は蒸留時間の長さ、後留区分の回収量などにより異なる<sup>8)</sup>ため、芋焼酎における蒸留条件の多様性が示された。

TBA 価は油臭と高度に相関し、常圧蒸留製品は減圧蒸留製品よりも高い値を示すことが知られている<sup>20)</sup>。しかし、黒糖焼酎の減圧蒸留2製品のうち1点は367であり平均値の260より高い値であった。TBA 価は原酒の管理状況によって変動する<sup>21)</sup>ため、同一製造場の常圧蒸留した黒糖焼酎をみると最大値812を示していた。このことから、TBA 価が高いことはこの製造場の特徴と推察される。

このように、一般分析では原料や仕込み方法、蒸留方法、製造場などの違いによって分析値に差がみられた。



Table 2-3 General quality values in sweet potato *shochu* and brown sugar *shochu*.

	Sweet potato <i>shochu</i> (n=65)						Brown sugar <i>shochu</i> (n=9)			
	Mean of special products						Mean	S.D.	Min.	Max.
	Mean	S.D.	Min.	Max.	Yellow- <i>koji</i> <sup>1)</sup> (n=6)	Sweet potato- <i>koji</i> <sup>2)</sup> (n=7)				
pH	4.63	0.47	3.84	7.29	4.89	4.64	4.42	0.55	4.06	5.65
Acidity ( ml/100ml )	1.0	0.7	0.1	5.5	1.5	0.9	1.4	0.8	0.4	2.7
Turbidity	2	5	0	32	1	4	1	1	0	4
Ultraviolet absorption	493	198	24	1,145	259	492	387	188	52	588
TBA value	152	117	1	786	77	224	260	234	2	812

S.D. : Standard Deviation

1) Product was made using yellow-*koji*. 2) Product made from sweet potato-*koji* instead of rice-*koji*.

## 2. 原料別の一般香気成分濃度

Table 2-4 は、原料別に一般香気成分 27 種の分析値を示す。

黒糖焼酎の平均値と比べて、芋焼酎の平均値が高い成分は、高級アルコール類のイソブチルアルコール、イソアミルアルコール、活性アミルアルコール、 $\beta$ -フェネチルアルコールであった。イソブチルアルコールとイソアミルアルコールについては、黒糖焼酎は他の原料の焼酎と比べて低濃度であるとの安藤ら<sup>22)</sup>の報告と一致する。活性アミルアルコールは 100 mg/L 程度の濃度であるが、これまで言及されることが少なかった高級アルコールである。この活性アミルアルコールはガスクロマトグラフィー分析においてイソアミルアルコールと極めて近接して検出されるため、従来はイソアミルアルコールと活性アミルアルコールを合算してイソアミルアルコール類として定量していたと考えられる。 $\beta$ -フェネチルアルコールは原料別の差が大きく、芋焼酎の平均値は黒糖焼酎の平均値の約3倍であり、芋焼酎の最小値 32 mg/L は黒糖焼酎の最大値 31 mg/L と同程度であった。また、酢酸イソアミルと酢酸  $\beta$ -フェネチルは、酵母においてそれぞれイソアミルアルコールと  $\beta$ -フェネチルアルコールを基質として生成されるため、これら高級アルコール類と同様に芋焼酎において高濃度となる傾向がみられた。

フルフラールの平均値も芋焼酎は黒糖焼酎より 1.7 倍高かった。フルフラールの生成には蒸留方法が影響するが、どちらの焼酎も試料の大半は常圧蒸留であり、フルフラール濃度の違いは原料の違いに起因すると考えられる。さらに、酵母によって生成される中鎖脂肪酸エチルエステルのうちカプロン酸エチルに違いはなかったが、カプリル酸エチルとカプリン酸エチルの平均値は芋焼酎において黒糖焼酎の3倍以上高い値を示す点も興味深い。

一方、芋焼酎の平均値が黒糖焼酎の平均値と比べて低い成分は、高級アルコール類の *n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコールのほか、アセトアルデ

ヒド, アセタール, 酢酸, アセトインであった。特に *n*-プロピルアルコール, *n*-ブチルアルコール, アセトアルデヒド, アセタールでは芋焼酎の平均値は黒糖焼酎の最小値を下回っていた。

以上のように, 主原料の違いによって一般香気成分の一部の濃度が大きく異なることが明らかになった。

Table 2-4 Concentration of general flavor compounds in sweet potato *shochu* and brown sugar *shochu*. (mg/L)

	Sweet potato <i>shochu</i> (n=65)						Brown sugar <i>shochu</i> (n=9)			
	Mean	S.D.	Min.	Max.	Mean of special products		Mean	S.D.	Min.	Max.
					Yellow- <i>koji</i> <sup>1)</sup> (n=6)	Sweet potato - <i>koji</i> <sup>2)</sup> (n=7)				
Isobutyl alcohol	236	49	156	420	301	264	141	24	114	178
Isoamyl alcohol	336	71	191	512	346	419	231	46	162	282
active-Amyl alcohol	147	25	97	239	163	183	90	16	67	114
$\beta$ -Phenethyl alcohol	61	11	32	84	65	73	19	6.86	12	31
<i>n</i> -Propyl alcohol	98	17	61	157	92	94	135	15	111	157
<i>n</i> -Butyl alcohol	3.40	1.18	1.13	8.34	3.02	3.81	8.77	3.53	3.64	14
Isoamyl acetate	3.05	1.62	N.D.	10	2.88	2.41	0.91	0.41	N.D.	1.31
$\beta$ -Phenethyl acetate	1.59	0.70	0.21	4.45	1.58	1.35	0.29	0.11	0.11	0.45
Furfural	2.49	1.12	N.D.	5.89	1.19	2.49	1.49	0.91	N.D.	2.79
Acetaldehyde	40	12	14	91	33	46	58	14	45	82
Acetal	4.63	2.69	0.85	16	3.28	6.46	7.26	2.21	4.79	10
Acetic acid	62	45	12	376	93	55	92	33	49	148
Acetoin	1.36	2.39	N.D.	19	0.87	1.25	2.98	2.67	0.65	9.64
Diacetyl	0.07	0.57	N.D.	4.58	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.	N.D.
$\gamma$ -Butyrolactone	0.87	0.34	0.18	1.86	0.75	0.96	1.12	0.43	0.40	1.56
3-Ethoxy-1-propanol	3.93	1.77	0.85	8.35	4.39	2.21	1.88	0.52	1.19	2.92
2,3-Butanediol	54	22	14	109	52	37	55	31	5.05	100
Methionol	0.33	0.44	N.D.	1.57	0.39	0.19	0.10	0.13	N.D.	0.31
Ethyl lactate	4.64	7.81	N.D.	46	13	14	5.58	3.06	3.03	13
Ethyl acetate	42	11	11	90	39	40	37	9.40	26	59
Ethyl caproate	0.20	0.09	0.13	0.39	0.22	0.29	0.19	0.04	0.12	0.26
Ethyl caprylate	1.70	0.31	1.08	2.65	1.53	2.12	0.53	0.12	0.36	0.70
Ethyl caprate	1.84	0.50	0.92	3.26	1.44	2.46	0.44	0.25	0.16	0.93
Ethyl laurate	0.82	0.64	N.D.	1.51	0.42	1.15	0.07	0.15	N.D.	0.43
Ethyl myristate	0.02	0.20	N.D.	1.58	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.	N.D.
Ethyl palmitate	0.51	0.81	N.D.	2.34	0.00	0.78	0.00	0.00	N.D.	N.D.
Ethyl linoleate	0.04	0.33	N.D.	2.66	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.	N.D.

S.D. : Standard Deviation, N.D. : Not Detected

1) Product was made using yellow-*koji*. 2) Product made from sweet potato-*koji*.

### 3. 芋焼酎における一般分析値のヒストグラム

芋焼酎の一般分析値の分布状況を調べるために、ヒストグラムを作成し Fig. 2-1 に示す。階級間隔は(最大値－最小値)÷10 の値であり、集団から2階級以上離れたものを外れ値と定義した。この外れ値は香味の個性を表すものと考えられる。

pH は、ピークが一つだけの単峰型で外れ値が確認される「単峰型+外れ値」タイプであった。ピークの左右非対称な形から 4.89 超の製品数は 4.54 以下と比べて非常に少ないことがわかった。外れ値は最大値の 7.29 であり、この製品は第3節1に示した黄麹製品 A である。酸度も「単峰型+外れ値」タイプであった。最大値 5.5 が外れ値であり、この製品は第3節1に示したどんぶり仕込みの黄麹製品 B である。濁度もまた「単峰型+外れ値」タイプであり、約9割の製品が最低階級付近に集中した。最大値が外れ値であり、この製品はろ過を行っていない無濾過タイプである。一方、紫外部吸収は外れ値が存在しない「単峰型」分布であった。紫外部吸収の下位2階級にある3点のうち2点は減圧蒸留製品であり、蒸留での加熱条件が穏やかであることから低い値を示したといえる。

TBA 価は「単峰型+外れ値」タイプであり、外れ値は平均値に対して5倍高い最大値 786 を示した5年貯蔵の製品であった。TBA 価は油脂の酸化度合を表すため貯蔵製品で高くなると考えられたが、その他の貯蔵製品4点では 85, 149, 176, 211 と平均的な値であった。貯蔵期間が長いにもかかわらず TBA 価が上昇しなかった理由として、貯蔵前のろ過により不飽和脂肪酸エチルエステルをある程度取り除いていたことが考えられる。なお、この最大値製品から油臭は感じられなかった。野村ら<sup>23)</sup>は清酒において過酸化脂質ではなく 3-デオキシグルコソンが TBA と反応することを報告していることから、芋焼酎においても油臭の原因となる物質以外の成分が TBA と反応している可能性が推察される。このこ

とについては、第3章にて検討する。また、TBA 価が1～4と非常に低いものは減圧蒸留製品2点と黄麴製品 A であり、この黄麴製品 A のように、常圧蒸留製品であっても TBA 価が減圧蒸留製品と同程度の製品が存在した。

このように、ヒストグラムを作成することで外れ値の存在や分布状況がわかり、芋焼酎の多様性が確認された。

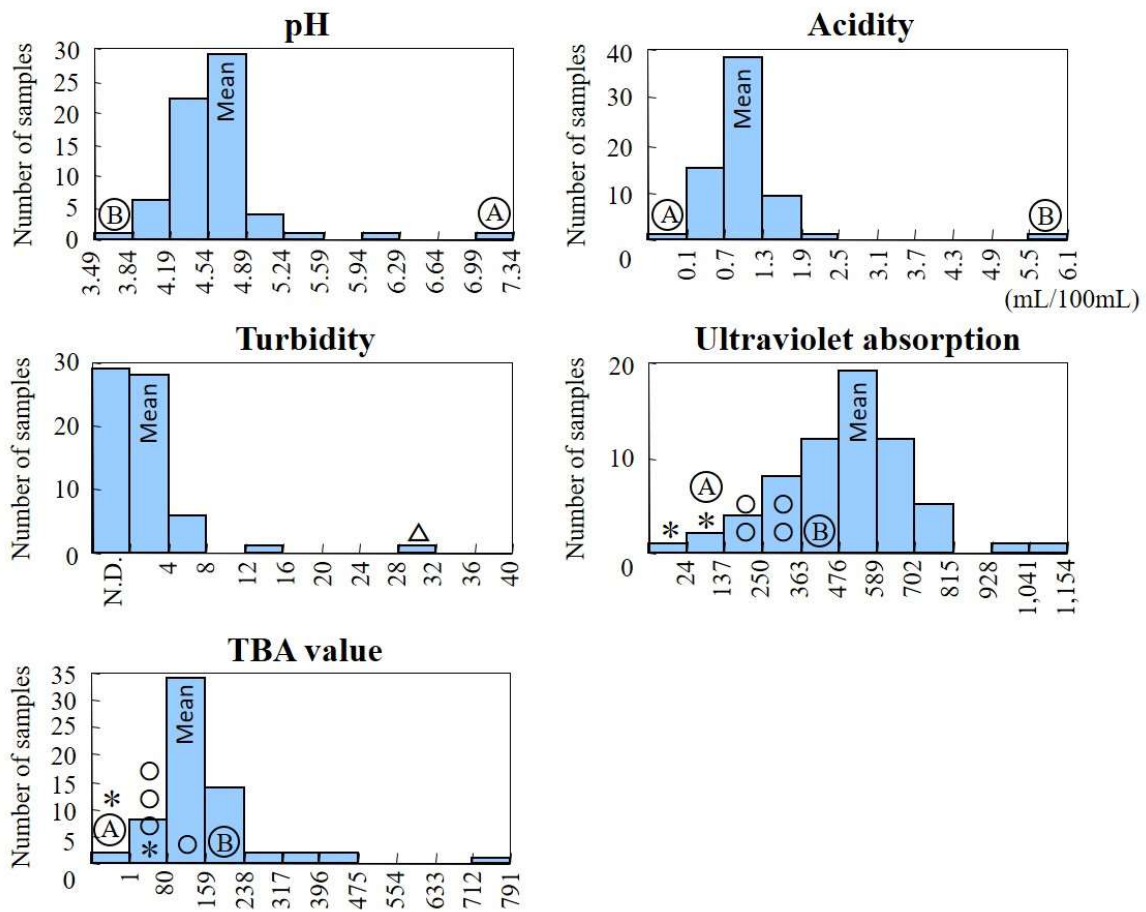


Fig. 2-1 Histogram of general quality values in sweet potato *shochu*.

○ : Product was made using yellow-*koji*. (n=6, (A) : Product A was made using yellow-*koji*, (B) : Product B was made using yellow-*koji*.)

\* : Product was made using vacuum distillation. (n=2)

△ : The highest turbidity.

#### 4. 芋焼酎における一般香気成分濃度のヒストグラム

芋焼酎の一般香気成分についてヒストグラムを作成し、その分布パターンから成分を6つのタイプに分類して Fig. 2-2～2-7 に示す。それぞれの定義と香気成分の特徴を以下に述べる。

##### 4.1 タイプ1:単峰型

このタイプは外れ値の無い単峰型のヒストグラムを示す。Fig. 2-2 に示す9成分が該当する。カプロン酸エチルとフルフラールは最も出現頻度の高い階級を中心とした左右対称な分布を画いたが、その他の成分では分布に歪みがみられ、特に $\beta$ -フェネチルアルコールでは 44 mg/L 超になると製品の出現頻度が急激に高くなることがわかった。カプロン酸エチル、カプリル酸エチル、カプリン酸エチルなどの炭素数6～10の中鎖脂肪酸エチルエステルにおいて最大値を示したものは、同一製品ではないが、いずれも芋麴製品であった。減圧蒸留製品は2点すべてがフルフラール、 $\beta$ -フェネチルアルコール、アセタールにおいて下位2階級に分布した。



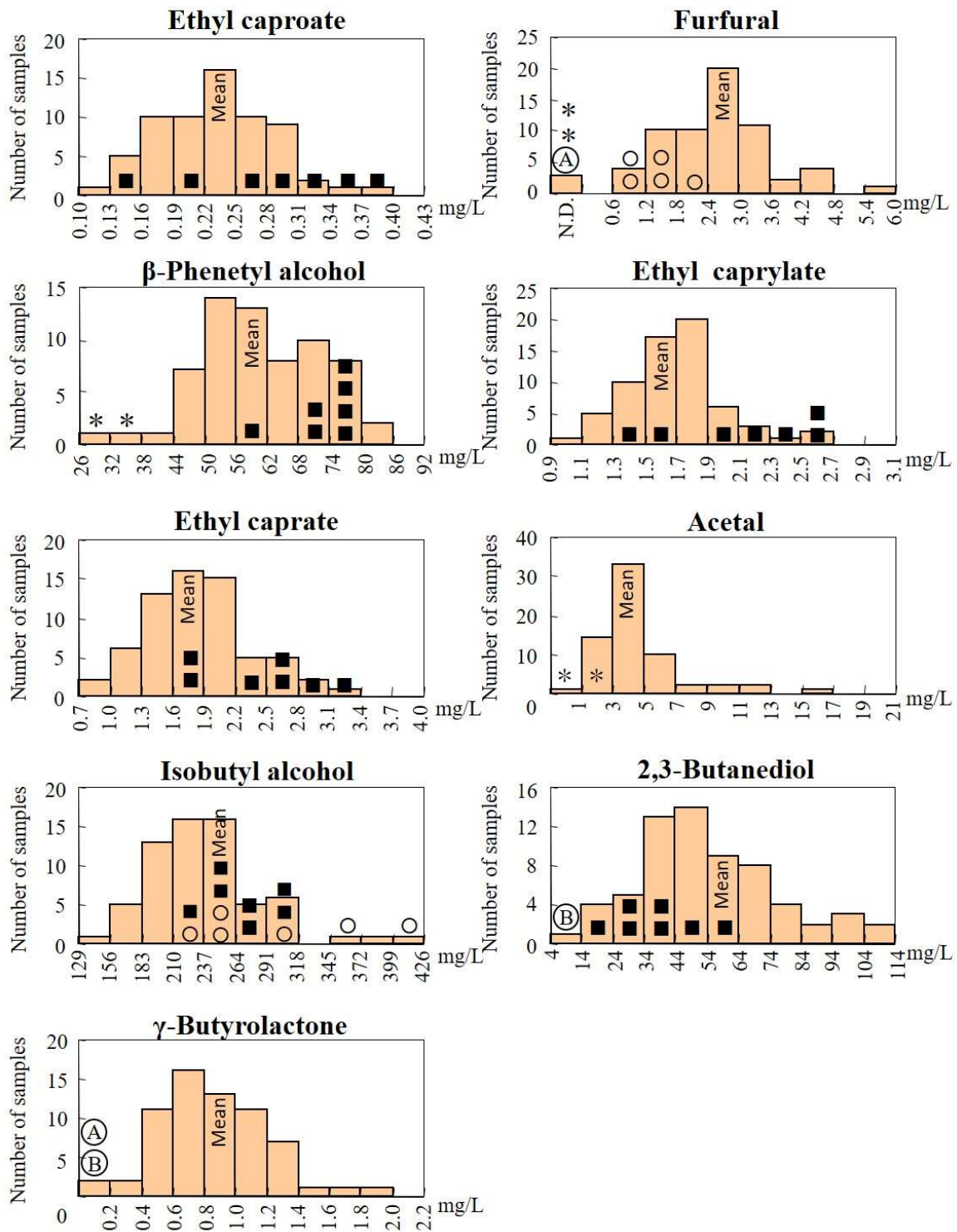


Fig. 2-2

“Type 1” histogram of general flavor compounds in sweet potato *shochu*.

○: Product was made using yellow-*koji*. (n=6, (A): Product A was made using yellow-*koji*., (B): Product B was made using yellow-*koji*.)

■ : Product made from sweet potato-*koji*.(n=7)

\* : Product was made using vacuum distillation. (n=2)

#### 4.2 タイプ2:単峰型+最大外れ値

このタイプは単峰型で外れ値が最大値であるため、その香気成分は外れ値製品の香味に大きな影響を与えている可能性が考えられる。Fig. 2-3 に示す10成分が該当し、一つの製品が複数の成分において外れ値となることが以下の3パターンあった。一つ目はどんぶり仕込みの黄麴製品 B であり、酢酸エチルと酢酸の外れ値であった。黄麴製品 B の特徴である酸の香りはこれらの成分が高濃度であることが影響していると考えられる。二つ目は *n*-プロピルアルコールとアセトインの外れ値となった製品であるが、ラベルや公式ホームページには特別な原料や製法は記載されていない。なお、この製品の香味は芋焼酎として標準的なものであり、際立った個性は認められなかった。三つ目は鹿児島県工業技術センターが開発した Ko-CR-37 酵母<sup>24)</sup>を用いた製品であり、酢酸イソアミルと酢酸β-フェネチルの外れ値となった。この製品の特徴はバナナ様の香りであるが、それは高濃度の酢酸イソアミルに起因すると推察される。

乳酸エチルでは8割の製品が5 mg/L 以下に集中したが、10 mg/L を超える高濃度のものも点在した。それらはすべて黄麴製品と芋麴製品であり、特に上位2点は芋麴製品が占めた。また、黄麴製品は乳酸エチル濃度が高い傾向にあるが、65 点中唯一乳酸エチルを検出できなかった製品は黄麴製品 A であった。活性アミルアルコールについて最大外れ値は黄麴製品であり、黄麴製品6 点中5点は平均値を上回ったが、どんぶり仕込みの黄麴製品 B は最小値を示した。

このように、タイプ2では、酢酸や酢酸イソアミルにおいて外れ値となった製品の香味にこれらの香気成分が大きな影響を与えていることが視覚的に示され、麴菌や麴原料の違いが乳酸エチル濃度に影響することが明らかになった。

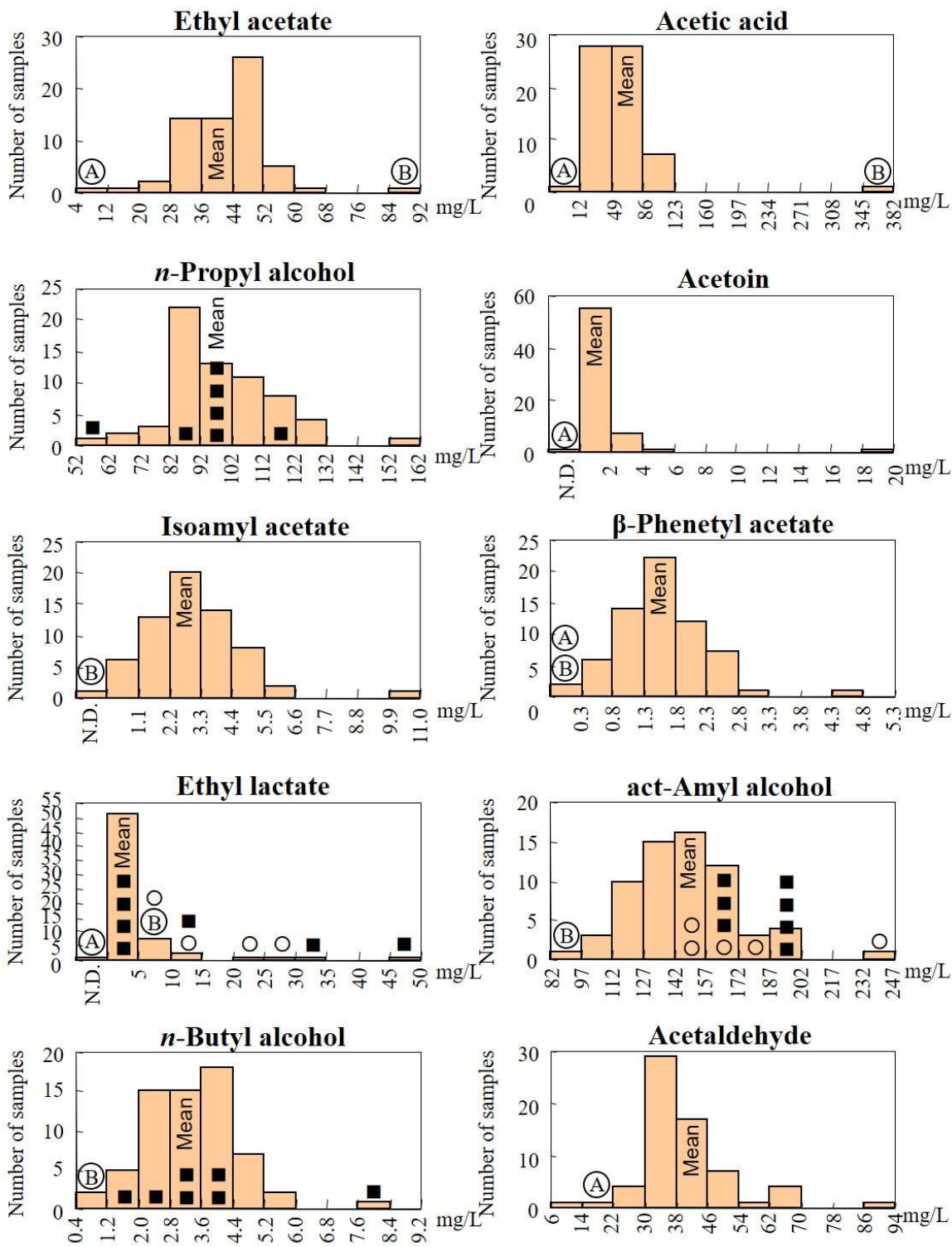


Fig. 2-3

“Type 2” histogram of general flavor compounds in sweet potato *shochu*.

○: Product was made using yellow-*koji*. (n=6, (A): Product A was made using yellow-*koji*, (B): Product B was made using yellow-*koji*.)

■ : Product made from sweet potato-*koji*.(n=7)

### 4.3 タイプ3:単峰型+最小外れ値

Fig. 2-4 に示す「単峰型+最小外れ値」タイプは単峰型に最小値(未検出)の外れ値があり、平均値は出現頻度がゼロの階級に属するため全体像を表していない。ラウリン酸エチルとパルミチン酸エチルが該当したが、これら長鎖脂肪酸エチルエステルはろ過で取り除くことができるため未検出の製品がそれぞれ 24 点, 46 点と多く存在した。この2成分において最大値を示した製品は、濁度の最大値を示した製品であった。また, 1 mg/L 以上の値を示した製品数はラウリン酸エチルで 41 点, パルミチン酸エチルで 19 点と違いがみられることから製品のろ過時にパルミチン酸エチルは効率よく除かれるが, ラウリン酸エチルはある程度製品中に残ると推察される。

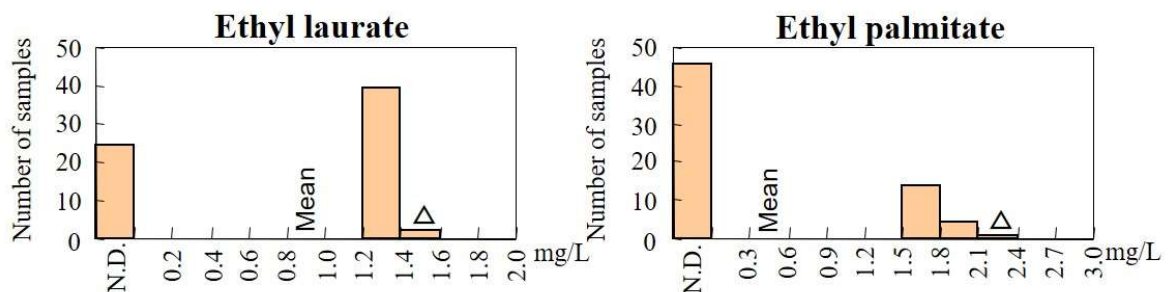


Fig. 2-4

“Type 3” histogram of general flavor compounds in sweet potato *shochu*.

△ : The highest turbidity.

#### 4.4 タイプ4:連続多峰型

このタイプはピークが複数ある多峰型であり、それらピークの間に出現頻度がゼロになる階級が存在しない、すなわち連続して複数のピークが存在するため連続多峰型と名付けた。Fig. 2-5 に示す2成分が当てはまった。イソアミルアルコールは、平均値が2つのピーク間に位置する階級に存在し、その階級を境として低濃度グループが30点、高濃度グループが29点とほぼ二分され、芋麴製品群(n=7)はすべて高濃度グループに分布した。なお、最大値を示した製品はKo-CR-37 酵母を用いており酢酸イソアミルにおいても最大値である。3-エトキシ-1-プロパノールでは低濃度グループが20点、高濃度グループが42点と1:2の割合で2つのピークを形成し、芋麴製品群はすべて低濃度グループに分布した。

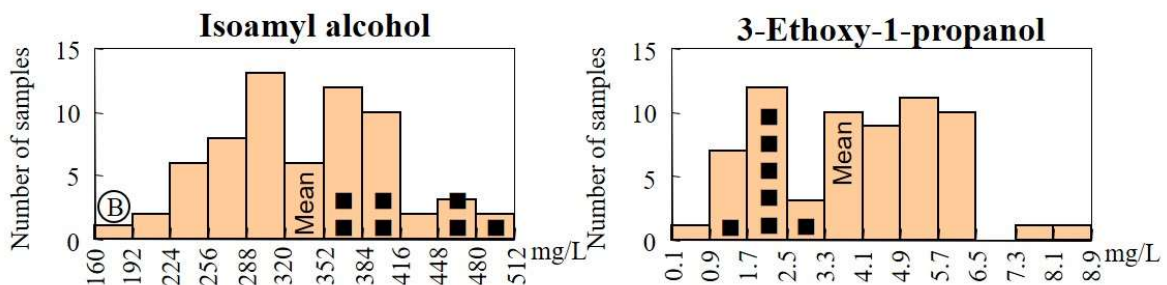


Fig. 2-5

“Type 4” histogram of general flavor compounds in sweet potato *shochu*.

■ : Product made from sweet potato-*koji*.(n=7)

ⓑ : Product B was made using yellow-*koji*.

#### 4.5 タイプ5:未検出+無峰型

Fig. 2-6 に示す未検出+無峰型タイプは、約半数の製品では未検出であり、そのほかの製品は複数の階級にまんべんなく分布してピークが形成されない珍しいタイプであり、メチオノールのみが該当した。出現頻度が高い階級を中心としたピークが無いため無峰型とした。カメ壺仕込み製品群は8点中7点でメチオノールを検出し、その平均値は 0.69 mg/L であり、芋焼酎全体の平均値 0.33 mg/L と比べて 2.1 倍を示した。

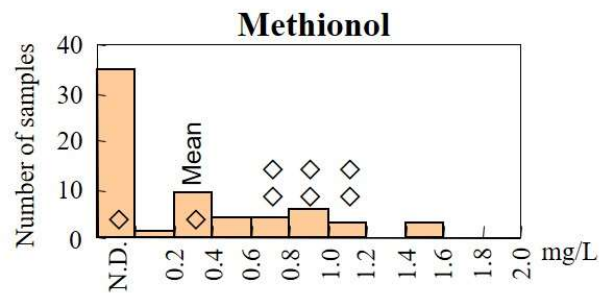


Fig. 2-6

“Type 5” histogram of general flavor compounds in sweet potato *shochu*.

◇ : The mash was fermented in a ceramic vessel. (n=8)

#### 4.6 タイプ6:未検出+外れ値

未検出+外れ値タイプは、大部分の製品で検出できないが、ごくまれに定量できたものが外れ値となったタイプである。Fig. 2-7 に示す3成分が該当し、いずれも外れ値は1点であった。ジアセチルは、紫系サツマイモ焼酎の特徴香成分であり25%エタノール溶液での検知閾値は0.7 mg/Lである<sup>16)</sup>。今回は紫系サツマイモ製品を3点分析した。そのうち1点はジアセチル濃度4.6 mg/Lを示し、その香りからヨーグルトや赤ワインのような紫系サツマイモ焼酎らしさが感じられた。しかし、残りの2点からジアセチルは検出されずその風味には紫系サツマイモ焼酎らしさが現れていないことから、紫系サツマイモの原料特性が表現されていない製品が存在することがわかった。ミスチン酸エチル、リノール酸エチルといった長鎖脂肪酸エチルエステルは、ろ過で除くことができるため未検出の製品が多かった。これら成分において外れ値となった製品は濁度のヒストグラムにおける最大外れ値の製品であり、濁度が高い理由はこれら長鎖脂肪酸エチルエステルが高濃度で含まれるためであると判断した。

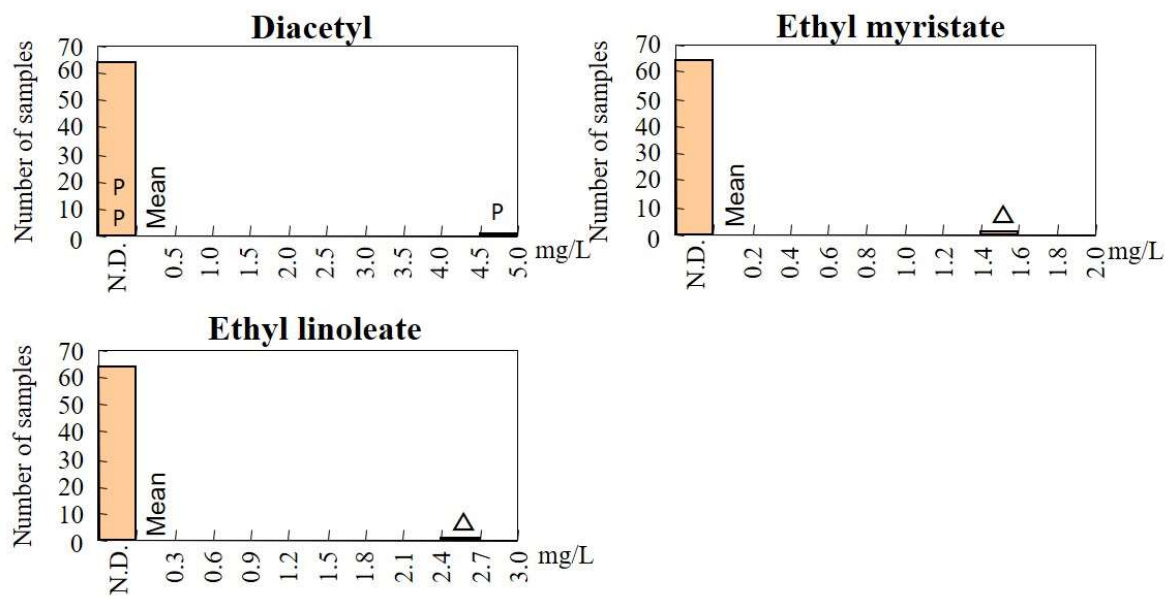


Fig. 2-7

“Type 6” histogram of general flavor compounds in sweet potato *shochu*.

P : Product made from purple sweet potato. (n=3)

△ : The highest turbidity.



## 5. 黄麴製品群 (n=6) の特徴

今回試料とした芋焼酎における黄麴製品は6点あり、これら黄麴製品はこれまでに示した各種分析値において、その他の芋焼酎とは異なるいくつかの特徴がみられた。Table 2-3 に示すように紫外部吸収における黄麴製品群の平均値は 259 であり、これは芋焼酎全体の平均値 493 に対して約2分の1であることから、黄麴製品群の紫外部吸収は低い傾向にあった (Fig. 2-1)。また TBA 価における黄麴製品群の平均値は 77 であり、紫外部吸収と同様に芋焼酎全体の平均値 152 と比べて低かった (Table 2-3, Fig. 2-1)。Table 2-4 のアルコール類について黄麴製品群の平均値と芋焼酎全体の平均値を比べると、イソブチルアルコールは黄麴製品群が芋焼酎全体と比べて約 1.3 倍高い値を示したが、その他の成分に違いはみられなかった。また、黄麴製品群では6点中3点で乳酸エチルが 10 mg/L を超える高濃度で含まれていた (Fig. 2-3)。焼酎もろみでは、白麴菌と黒麴菌が生産するクエン酸により雑菌汚染を防止しているが、黄麴菌はクエン酸を生産しないために補酸する必要がある。しかし、本格焼酎として販売するためには酒税法でクエン酸の使用が認められていないことから乳酸を添加する場合がある。乳酸でもろみを補酸した黄麴芋焼酎では乳酸エチル含量が多いとの報告<sup>25)</sup>があることから、もろみへの乳酸添加の影響で一部の黄麴製品において乳酸エチルが高濃度を示したと考えられる。

黄麴製品 A は、前述したとおり pH が7を超え TBA 価は1と非常に低く、すべての芋焼酎の中で唯一乳酸エチルが検出されなかったが、さらにフルフラールとアセトインが検出できず、酢酸エチル (11 mg/L)、酢酸 (12 mg/L)、およびアセトアルデヒド (22 mg/L) はそれぞれ全体平均値と比べて 0.3 倍、0.2 倍、0.5 倍であり非常に低い濃度であった。佐無田ら<sup>26)</sup>は麦焼酎を用いてイオン交換樹脂処理を行い、フルフラール、乳酸エチル、酸のほぼ完全な除去、酢酸エチ

ル等の大幅な減少などを報告しており、ここでの現象と一致する事柄が多いことから、黄麴製品 A は蒸留後にイオン交換樹脂処理などの精製を行っていると考えられる。

どんぶり仕込みの黄麴製品 B は酸度が極めて高く、ヒストグラムにおいて酢酸エチルと酢酸における外れ値を持つことを先に述べた。高濃度の酢酸エチルや酢酸と関連する事柄として、泡盛の酸敗酒は正常酒と比べて酢酸や乳酸濃度が高いこと<sup>27)</sup>、産膜酵母や酢酸菌に汚染された場合は酢酸エチルが極端に多く酢酸などを副生すること<sup>28)</sup>が知られているが、黄麴製品 B の乳酸エチル濃度は 7.0 mg/L であり平均値の 4.6 mg/L よりやや高いものの標準偏差内であり異常発酵とは考えにくい。どんぶり仕込みは発酵初期に濃糖状態となること<sup>29)</sup>、発酵初期のグルコース濃度に比例して酵母が生成する酢酸の濃度が高まること<sup>30)</sup>から、どんぶり仕込みの黄麴製品 B は発酵初期のグルコース濃度が高いために酵母が酢酸を高生産したと推測される。また、その生成に酵母が関与する 2,3-ブタンジオール、 $\gamma$ -ブチロラクトン(以上 Fig. 2-2)、酢酸イソアミル、酢酸  $\beta$ -フェネチル、活性アミルアルコール、*n*-ブチルアルコール(以上 Fig. 2-3)、イソアミルアルコール(Fig. 2-5)の濃度は芋焼酎の中で最も低い値であった。これらのことは明治期の製法による「どんぶり仕込み」の発酵形態が現在の二次仕込み法とは大きく異なるためと考えられる。

## 6. 芋麴製品群 (n=7) の特徴

芋麴芋焼酎は米麴芋焼酎と比べてアルコール類の濃度が高いと報告されていること<sup>31)</sup>から、高級アルコール類について芋麴製品群の平均値と芋焼酎全体の平均値を算出し、その結果を Table 2-4 に示す。芋麴製品群の平均値は芋焼酎全体の平均値と比べて、イソアミルアルコール、活性アミルアルコール、および  $\beta$ -フェネチルアルコールにおいてそれぞれ約 1.2 倍高い値であった。また、*n*-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコールについては 1~2 点の芋麴製品において高濃度であったが、芋麴製品群の平均値と芋焼酎全体の平均値に差はみられなかった。一方、3-エトキシ-1-プロパノールと 2,3-ブタンジオールは、芋麴製品群の平均値が芋焼酎全体の平均値と比べて 0.6~0.7 倍であり低い値であった。先にカプロン酸エチル、カプリル酸エチル、カプリン酸エチルにおいて芋麴製品が最大値を示したことを述べた。そこでこれら中鎖脂肪酸エチルエステルについて芋麴製品群の平均値と芋焼酎全体の平均値を比べると、芋麴製品群は芋焼酎全体と比べて 1.2~1.3 倍高いことがわかった。一方、炭素数 12 以上のラウリン酸エチル、ミリスチン酸エチル、パルミチン酸エチル、リノール酸エチルなどの長鎖脂肪酸エチルエステルは麴原料などの違いを問わず、検出できない製品が多かった。これら長鎖脂肪酸エチルエステルは分子量が大きくなる過により取り除かれやすいため、各製造場でのろ過の程度により残存率が大きく異なると考えられる。

また、乳酸エチルは濃度が高い上位 2 点が芋麴製品であり 30 mg/L を超える高濃度であった。一般的に、乳酸エチルが非常に高い場合は前述したいくつかの知見<sup>27,28)</sup>から酢酸や酢酸エチルが高濃度になることが予想されるが、この芋麴 2 製品の酢酸は 57 mg/L, 80 mg/L, 酢酸エチルは 37 mg/L, 46 mg/L とそれぞれ平均的な値であり、もろみの汚染は考えられない。このことから、乳酸

エチルが高濃度である芋麴製品では、黄麴製品と同様に補酸の目的でもろみへ乳酸を添加している可能性が考えられる。

以上のように、芋麴製品群の分析値には米麴を用いた芋焼酎とは異なる傾向がいくつかみられた。

#### 第4節 小括

芋焼酎と黒糖焼酎について、これまで報告されていた高級アルコール類やそのエステル類以外のさまざまな成分の濃度を明らかにした。また、芋焼酎の分析値を基にヒストグラムを作成し原料や製法の違いについて検討した。

- (1) 芋焼酎は黒糖焼酎と比較して  $\beta$ -フェネチルアルコール、酢酸イソアミル、酢酸  $\beta$ -フェネチル、フルフラール等の濃度が高かった。
- (2) 芋焼酎は黒糖焼酎と比べて *n*-ブチルアルコール、アセトイン、アセタールの濃度が低かった。
- (3) 黄麹製品群の平均値は芋焼酎全体の平均値と比べて紫外部吸収と TBA 価が約2分の1と低く、イソブチルアルコールは約 1.3 倍高い値を示した。また乳酸エチルが高濃度を示す製品があり、もろみへの乳酸添加の影響が考えられる。
- (4) 芋麹製品群の平均値は芋焼酎全体の平均値に対して、イソアミルアルコール、活性アミルアルコール、 $\beta$ -フェネチルアルコールにおいてそれぞれ約 1.2 倍高く、3-エトキシ-1-プロパノールと 2,3-ブタンジオールでは 0.6 ~0.7 倍であり低い値を示した。また、カプロン酸エチル、カプリル酸エチル、カプリン酸エチルは芋焼酎全体と比べて 1.2~1.3 倍高かった。
- (5) 減圧蒸留製品ではフルフラール、 $\beta$ -フェネチルアルコール、アセタールの濃度が低く、カメ壺仕込み製品群ではメチオノールの濃度が芋焼酎全体の平均値と比べて 2.1 倍高かった。

## 第 3 章

### 芋焼酎の一般分析および一般香気成分における相関関係 —市販本格焼酎の分析(2)—

#### Correlation between general quality and general flavor compounds in sweet potato *shochu* —Analysis of commercial *Honkaku-shochu* (2) —

##### 第1節 緒言

第2章において、65 点の市販芋焼酎の成分分析値を用いたヒストグラムを作成して分布パターンを解析し、原料や製法の違いに起因する分布のかたよりや外れ値の存在を明らかにした。その中で、同一製品に含まれる酢酸イソアミルと酢酸  $\beta$ -フェネチルがそれぞれ最大値を示すなど、複数の成分の濃度が同じ傾向にある製品がいくつか見出された。

宇都宮ら<sup>32)</sup>は吟醸酒を用いて含有成分間の相関分析を行い、酢酸エチルと中鎖脂肪酸エチルエステルには強い負の相関があることなどを報告している。しかし、芋焼酎における成分間の相関関係はこれまで報告されていない。蒸留酒である芋焼酎と醸造酒である吟醸酒は原料や製造方法が異なるが、高級アルコール類やエステル類などの共通する香気成分を含んでいるため、芋焼酎と吟醸酒におけるこれら共通成分の相関関係を比較することで、相関に影響する要因が明らかになる可能性がある。

以上のことから、芋焼酎の一般分析値および一般香気成分濃度について相

関分析を行い、吟醸酒における相関関係<sup>32)</sup>と比較した。また、その過程において、焼酎における油臭の指標であるチオバルビツール酸(TBA)価に関する新たな知見を得た。

## 第2節 実験方法

### 1. 試料, 一般分析, 一般香気成分分析

第2章で用いた市販の芋焼酎から, 現在の二段仕込み法と仕込み方法が大きく異なる明治期の製法で造った黄麹製品を除外した 64 点を試料とした。

分析項目は第2章の第2節2および3に示した一般分析5項目と一般香気成分 27 項目とし, 合計 32 項目について相関係数を算出した。Table 3-1 は高い相関係数を示す 18 項目に番号を振ったもので, この番号が Table 3-2~3-4 に示す相関マトリックス上の番号に相当する。なお, 相関係数が危険率1%未満で統計的に有意であれば相関があると判断した。

Table 3-1 Numbering of 18 compounds.

No.	Compounds	No.	Compounds
1	Isobutyl alcohol	11	Ethyl acetate
2	active-Amyl alcohol	12	Isoamyl acetate
3	Isoamyl alcohol	13	$\beta$ -Phenethyl acetate
4	$\beta$ -Phenethyl alcohol	14	Ethyl caproate
5	<i>n</i> -Propyl alcohol	15	Ethyl caprylate
6	<i>n</i> -Butyl alcohol	16	Ethyl caprate
7	3-Ethoxy-1-propanol	17	Acetaldehyde
8	2,3-Butanediol	18	Acetal
9	Acetic acid		
10	Furfural		



## 2. チオバルビツール酸(TBA)価

TBA 価との相関が認められた6成分について、第2章の第2節2の方法で TBA 価を2回ずつ測定し、平均値を算出した。アセトアルデヒドは Sigma-Aldrich 製、アセタール、フルフラール、カプリル酸エチル、カプロン酸エチル、およびカプリン酸エチルについては東京化成工業株式会社製の標準試薬を用いた。

### 第3節 結果および考察

#### 1. 高級アルコール類の成分間相関

高級アルコール類は主に酵母のアミノ酸代謝によって生成され<sup>27)</sup>, その量は芋焼酎における一般香気成分の85%を占める(第2章 Table 2-3)。Table 3-2に, 高級アルコール類8成分ならびに酢酸とフルフラールについて相関係数を示す。

高級アルコール類において最も高い相関係数( $r$ )は, イソブチルアルコールと活性アミルアルコール間の0.826であり, 非常に強い正の相関であった。酵母におけるイソブチルアルコールと活性アミルアルコールの生成には, それぞれ分枝アミノ酸のバリンとイソロイシンが関係しており, 同様な生成経路をもつ成分としてイソアミルアルコールも挙げられる<sup>27)</sup>。これらイソブチルアルコール, 活性アミルアルコール, イソアミルアルコールは互いの相関係数が0.6を上回り, 強い正の相関が認められた。

芳香族アミノ酸であるフェニルアラニンから生成する $\beta$ -フェネチルアルコール<sup>27)</sup>は, 分枝アミノ酸代謝系と関連する成分に限定して正の相関が認められた。すなわち, イソブチルアルコールと $r=0.575$ , 活性アミルアルコールと $r=0.732$ , イソアミルアルコールと $r=0.657$ を示すが, この3成分を除いた高級アルコール類とは相関がなかった。宇都宮ら<sup>32)</sup>は吟醸酒のイソブチルアルコール, イソアミルアルコール,  $\beta$ -フェネチルアルコールについて互いに正の相関にあることを報告しており, これら3成分における相関関係は芋焼酎と吟醸酒で一致することが明らかになった。

$n$ -プロピルアルコールと $n$ -ブチルアルコールの相関係数は0.606であり, どちらもアミノ酸のスレオニン代謝系と関連して生じる<sup>27)</sup>ため正の相関にあると考えられる。さらに $n$ -プロピルアルコールはイソアミルアルコールや3-エトキシ-1-

プロパノールとそれぞれ正の相関にあった。

一方、生成経路にアミノ酸代謝が関係しない 2,3-ブタンジオール<sup>27)</sup>は、イソアミルアルコールと弱い負の相関 ( $r = -0.335$ ) にあるが、そのほかの高級アルコール類に対して相関を示さなかった。これら芋焼酎でみられた傾向と宇都宮ら<sup>32)</sup>の報告から、生成経路におけるアミノ酸代謝系の共有は高級アルコール間の相関に影響を与えていると考えられる。

酢酸との相関が認められ、かつ、相関係数が 0.4 を上回った高級アルコール類はイソブチルアルコール ( $r = -0.467$ )、イソアミルアルコール ( $r = -0.526$ )、2,3-ブタンジオール ( $r = 0.592$ ) であった。酢酸と同様にこれら3成分も酵母においてピルビン酸を経由して生成されるが、酢酸に対してイソブチルアルコールとイソアミルアルコールはそれぞれ負の相関を、2,3-ブタンジオールは逆に正の相関を示した。このことから、2,3-ブタンジオールは高級アルコール類の間だけではなく酢酸との間においても、そのほかの高級アルコール類と異なる相関関係にあることがわかった。

蒸留では成分ごとに留出のタイミングが異なり、いくつかの成分について留出挙動が報告されている。イソブチルアルコールとイソアミルアルコールは蒸留初期に留出のピークがあり、酢酸は蒸留後期に留出量が増加する<sup>8)</sup>。2,3-ブタンジオールの留出パターンは不明である。また、蒸留の後半から留出を始めるフルフラール<sup>8)</sup>は、酢酸と正の相関 ( $r = 0.488$ ) を示す。2,3-ブタンジオールは酢酸のほかにフルフラールと正の相関 ( $r = 0.387$ ) にあるため、これら成分と同様に蒸留の後半部分に留出のピークがあると予測された。各成分の蒸留時における留出挙動は第6章で述べる。

Table 3-2 Correlation matrix of higher alcohols, acetic acid, and furfural.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 Isobutyl alcohol	1.000									
2 active-Amyl alcohol	0.826 *	1.000								
3 Isoamyl alcohol	0.630 *	0.745 *	1.000							
4 $\beta$ -Phenetyl alcohol	0.575 *	0.732 *	0.657 *	1.000						
5 <i>n</i> -Propyl alcohol	0.113	0.095	0.446 *	0.143	1.000					
6 <i>n</i> -Butyl alcohol	-0.097	0.064	0.395 *	0.264	0.606 *	1.000				
7 3-Ethoxy-1-propanol	0.179	0.044	0.281	0.257	0.529 *	0.369 *	1.000			
8 2,3-Butanediol	-0.235	-0.241	-0.335 *	0.038	-0.165	-0.124	-0.074	1.000		
9 Acetic acid	-0.467 *	-0.342 *	-0.526 *	-0.199	-0.366 *	-0.245	-0.338 *	0.592 *	1.000	
10 Furfural	-0.201	-0.189	-0.261	0.049	-0.110	-0.092	-0.067	0.387 *	0.488 *	1.000

\*: Significant at a 1% level

## 2. 酢酸エステル類の成分間相関

酢酸エステル類は酵母が生成する。Table 3-3 に、芋焼酎と宇都宮ら<sup>32)</sup>が報告した吟醸酒における酢酸エステル類と高級アルコール類などの相関係数を示す。

芋焼酎において、酢酸イソアミルと酢酸  $\beta$ -フェネチルは相関係数 0.881 であり、この値は酢酸エチルと酢酸イソアミル、酢酸エチルと酢酸  $\beta$ -フェネチルに比べて高かった。これは吟醸酒と同じ傾向であり、宇都宮ら<sup>32)</sup>は、酢酸イソアミルと酢酸  $\beta$ -フェネチルは同じアルコールアセチルトランスフェラーゼによって生成するが、酢酸エチルの生成に関与する酵素はそれと異なるため、と推察している。また、これら酢酸エステル間の相関係数はすべて吟醸酒と比べて芋焼酎において高い傾向にあった。

酢酸エステル類と高級アルコール類の相関をみると、酢酸エチルは芋焼酎において無相関であったが、吟醸酒の報告<sup>32)</sup>においてイソブチルアルコールやイソアミルアルコールとそれぞれ正の相関が示されている。酢酸  $\beta$ -フェネチルは芋焼酎において高級アルコール類と正の相関にあり、基質である  $\beta$ -フェネチルアルコール ( $r=0.399$ ) よりもイソアミルアルコール ( $r=0.503$ ) やイソブチルアルコール ( $r=0.487$ ) との相関係数が高かった。対照的に吟醸酒の報告<sup>32)</sup>では酢酸  $\beta$ -フェネチルと高級アルコール類は無相関であった。酢酸イソアミルとその基質であるイソアミルアルコールは、芋焼酎において相関係数 0.556 の正の相関にあり、吟醸酒の報告<sup>32)</sup>と同じ傾向であった。

酢酸エチルと中鎖脂肪酸エチルエステルについて芋焼酎と吟醸酒では逆の傾向がみられた。酢酸エチルは、芋焼酎においてカプロン酸エチル ( $r=0.350$ )、カプリル酸エチル ( $r=0.452$ )、カプリン酸エチル ( $r=0.519$ ) に対してそれぞれ正の相関にあったが、吟醸酒においてカプロン酸エチルとカプリル酸エチルに対

し負の相関が報告されている<sup>32)</sup>。

このように、芋焼酎と吟醸酒における酢酸エステル類の相関関係は必ずしも一致しないことが明らかになり、このことには原料や製造方法の違いが影響していると考えられる。

Table 3-3 Correlation matrix of acetate esters.

	Sweet potato <i>shochu</i> (n=64)			<i>Ginjo-shu</i> (n=43) ( Utsunomiya <i>et al.</i> )		
	11	12	13	11	12	13
11 Ethyl acetate	1.000			1.000		
12 Isoamyl acetate	0.500 *	1.000		0.465 *	1.000	
13 $\beta$ -Phenethyl acetate	0.357 *	0.881 *	1.000	0.212	0.567 *	1.000
1 Isobutyl alcohol	-0.240	0.398 *	0.487 *	0.580 *	0.321	0.059
2 active-Amyl alcohol	-0.163	0.268	0.334 *			
3 Isoamyl alcohol	0.058	0.556 *	0.503 *	0.512 *	0.416 *	-0.048
4 $\beta$ -Phenethyl alcohol	0.103	0.307	0.399 *	0.138	0.184	0.356
14 Ethyl caproate	0.350 *	0.260	0.280	-0.778 *	-0.196	-0.169
15 Ethyl caprylate	0.452 *	0.353 *	0.338 *	-0.480 *	-0.299	-0.186
16 Ethyl caprate	0.519 *	0.325 *	0.229			

\*: Significant at a 1% level

### 3. 中鎖脂肪酸エチルエステルの成分間相関

中鎖脂肪酸エチルエステルは酵母が生成する。その中でカプロン酸エチルは、原料由来の香りを特徴とする芋焼酎においてこれまで注目されていなかったが、吟醸酒では吟醸香成分の一つとして重要であり、その濃度が高まるように酵母の選択やもろみ温度の管理を行う<sup>33)</sup>。Table 3-4 に、芋焼酎の中鎖脂肪酸エチルエステルと関連成分の相関係数を示す。

芋焼酎の中鎖脂肪酸エチルエステルは互いに  $r=0.638\sim 0.864$  を示し強い正の相関が認められたが、吟醸酒の報告<sup>32)</sup>ではカプロン酸エチルとカプリル酸エチルには相関がないことが示されている。さらに、カプリル酸エチルは芋焼酎においてイソブチルアルコールと無相関 ( $r=0.238$ )、イソアミルアルコールと正の相関 ( $r=0.364$ ) にあるが、吟醸酒においてはイソブチルアルコール ( $r=-0.665$ ) とイソアミルアルコール ( $r=-0.630$ ) に対してそれぞれ負の相関が示されている<sup>32)</sup>。このように中鎖脂肪酸エチルエステルの相関関係は、酢酸エステルと同様に芋焼酎と吟醸酒において異なる傾向がみられた。

また、芋焼酎では中鎖脂肪酸エチルエステルがアセトアルデヒドとアセタールに対してそれぞれ正の相関を示した。

Table 3-4 Correlation matrix of middle-chain fatty acid.

	14	15	16
14 Ethyl caproate	1.000		
15 Ethyl caprylate	0.847 *	1.000	
16 Ethyl caprate	0.638 *	0.864 *	1.000
17 Acetaldehyde	0.506 *	0.524 *	0.483 *
18 Acetal	0.492 *	0.508 *	0.475 *
1 Isobutyl alcohol	0.106	0.238	0.164
3 Isoamyl alcohol	0.244	0.364 *	0.391 *

\*: Significant at a 1% level

#### 4. 紫外外部吸収とフルフラールの相関

紫外外部吸収として測定する 275 nm の吸収はフルフラールなどフラン環を有する化合物に起因すると考えられている<sup>8)</sup>ため、Fig. 3-1 に紫外外部吸収の値とフルフラール濃度との相関について示す。この2項目間における相関係数は極めて高い 0.907 であるが、紫外外部吸収の最大値製品は回帰直線から大きく外れていた。この製品のフルフラール濃度は 3.42 mg/L であり最大値の 5.89 mg/L に対して6割程度にすぎなかった。さらに、第2章の分析値から、フルフラールが検出されない芋焼酎3点の紫外外部吸収は0ではなく 24~64 であった。これらのことから、芋焼酎においてフルフラールのほかに紫外線を吸収する物質の存在が示唆された。

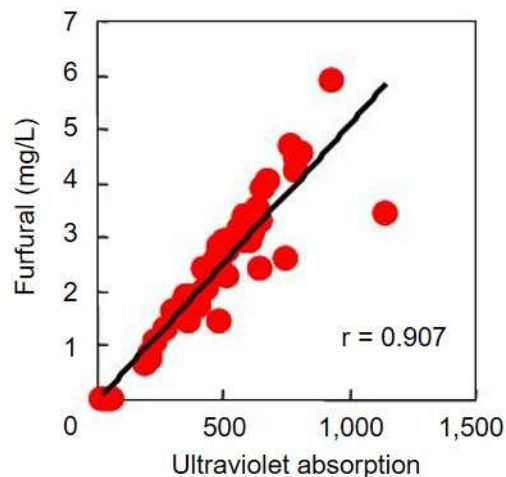


Fig. 3-1 Relationship between ultraviolet absorption and furfural.



## 5. TBA 価の相関

西谷ら<sup>11)</sup>は、油脂の酸化度を表す TBA 価について焼酎における油臭の強さと高度に相関することを報告している。同時に、油臭関連物質以外の TBA 反応性化合物が焼酎に存在し、その量が焼酎により異なるため油臭の強さを推定するにはガスクロマトグラフィーで油臭物質(アゼライン酸セミアルデヒドエチルエステル;EASA)含量を測定する方法が最も確実と述べている<sup>11)</sup>。しかし、油臭物質の標準試薬は市販されていないため直接定量することは困難である。また、野村ら<sup>23)</sup>は清酒において 3-デオキシグルコソンが TBA と反応することを報告している。さらに、第2章の第3節3では芋焼酎について、TBA 価の最大値製品は平均値の5倍であったが油臭が感じられないため、油臭物質以外の成分が TBA と反応している可能性を推察していた。

そこで、芋焼酎における TBA 反応性成分を特定するために TBA 価と各種成分の相関係数を求めた。その結果を Table 3-5 に示す。アルデヒド類のアセトアルデヒド、アセタール、フルフラール、中鎖脂肪酸エチルエステルであるカプリル酸エチル、カプロン酸エチル、カプリン酸エチルの6成分と TBA 価は正の相関にあった。

Table 3-5 Correlation coefficient with the TBA value.

	TBA value	
Acetaldehyde	0.790	*
Acetal	0.716	*
Furfural	0.572	*
Ethyl caprylate	0.428	*
Ethyl caproate	0.422	*
Ethyl caprate	0.369	*

\*: Significant at a 1% level

## 6. TBA 反応物質の検索

芋焼酎において TBA 価と正の相関にあるアセトアルデヒド, アセタール, フルフラール, カプリル酸エチル, カプロン酸エチルおよびカプリン酸エチルの6成分が TBA 価にどのような影響を与えているのかを検討した。

### 6.1 6成分の TBA 価

TBA 価と正の相関にある6成分の標準試薬を芋焼酎における平均的な濃度(第2章 Table 2-3)となるように 25%エタノール溶液で個別に調製し, 成分ごとに単独での TBA 価を測定した。Table 3-6 に成分濃度とその TBA 価, 参考として芋焼酎の TBA 価の平均値(第2章 Table 2-2)を示す。6成分はそれぞれ TBA 価と正の相関があるにもかかわらず, 単独では TBA との反応が認められなかった。野村ら<sup>23)</sup>は, アセトアルデヒド, アセタールおよびフルフラールについて今回調べた濃度より高濃度の場合に TBA と反応しないことを報告していることから, これら6成分は単独では TBA と反応しないと判断した。

Table 3-6 TBA values of the respective compounds in 25% ethanol.

	mg/L	TBA value
Acetaldehyde	45	1
Acetal	5	1
Furfural	3	2
Ethyl caprylate	2	0
Ethyl caproate	0.3	0
Ethyl caprate	2	0
Mean value of sweet potato <i>shochu</i> (n=65)		152

## 6.2 6成分を組み合わせた混合溶液の TBA 価

芋焼酎には TBA 価と正の相関にある6成分が混在しているため、これら成分の標準試薬を用いた混合溶液を調製し TBA 価を測定した。Table 3-7 の混合溶液 A は6成分すべてを含んでおり、このときの TBA 価は 176 と6成分をそれぞれ単独で反応させた場合 (Table 3-6) と比べて著しく上昇し、芋焼酎の平均 TBA 価 152 (Table 3-6) と比べて2割程度高いものの、芋焼酎と大差のない TBA 価を示すことがわかった。

そこで、この6成分のなかで TBA と反応する成分を明らかにするために、混合溶液 A からそれぞれ異なる1成分を除いた5成分による6種の混合溶液 B～G を調製し TBA 価を測定した。Table 3-7 にそれぞれの混合溶液と TBA 価を示す。これら混合溶液のなかで TBA と反応しなかった溶液は、アセトアルデヒドを除いた混合溶液 B とフルフラールを除いた混合溶液 D であった。このことから TBA と反応する条件としてアセトアルデヒドとフルフラールが同時に存在する必要性が考えられたため、アセトアルデヒドとフルフラールの2成分から成る混合溶液 H を調製し TBA 価を測定した。Table 3-7 に示した混合溶液 H の TBA 価は 175 であり6成分すべてを含んだ混合溶液 A の TBA 価と同じであった。

これらのことから、アセトアルデヒドとフルフラールは互いの存在なくしては TBA と反応しないことが明らかになった。これに関連する事柄として、アルケナールとアルカジエナールの混合物や2種類のアルカジエナール混合物は TBA 価として測定する赤色色素の生成を相乗的に増強するとの報告<sup>34)</sup>がある。また、6成分を混合した溶液 A および2成分を混合した溶液 H と比べて、5成分から成る混合溶液 C, E, F, G の TBA 価がやや低い値を示したが、この原因は不明である。

Table 3-7 TBA values of mixed solutions in 25% ethanol.

		Mixed solutions							
		A	B	C	D	E	F	G	H
Count of compounds		6	5	5	5	5	5	5	2
Acetaldehyde	mg/L	45	N.A.	45	45	45	45	45	45
Acetal	mg/L	5	5	N.A.	5	5	5	5	N.A.
Furfural	mg/L	3	3	3	N.A.	3	3	3	3
Ethyl caprylate	mg/L	2	2	2	2	N.A.	2	2	N.A.
Ethyl caproate	mg/L	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	N.A.	0.3	N.A.
Ethyl caprate	mg/L	2	2	2	2	2	2	N.A.	N.A.
TBA value		176	6	149	2	143	148	144	175

N.A.: No Addition

### 6.3 芋焼酎に含まれる TBA 反応物質

西谷ら<sup>9,10)</sup>は、油臭物質の EASA がリノール酸エチルの酸化分解により生じること、リノール酸エチルの分解物として主なものはそれぞれタイプの異なる油臭が感じられる4成分 (EASA を含む) であり、そのほかに量的に少ないマロンアルデヒドなどの3成分が存在すること、TBA 価と著しく相関性の高い EASA 自体は TBA 反応性が陰性であることを報告している。その中でマロンアルデヒドが TBA と反応することを天野<sup>35)</sup>の報告から引用している。今回はマロンアルデヒドなどのリノール酸エチルの分解物について分析していないが、芋焼酎の平均濃度に調製したアセトアルデヒドとフルフラールの混合溶液における TBA 価が芋焼酎の平均値と大差がないこと、さらに、今回分析した芋焼酎の大半の製品においてアセトアルデヒドとフルフラールを検出したこと(第2章 Fig. 2-3, Fig. 2-2)から、用いた芋焼酎 65 点においては主にアセトアルデヒドとフルフラールが TBA と反応していると考えられた。

Fig. 3-2 に示す TBA 価とアセトアルデヒド、TBA 価とフルフラールのグラフにおいて、油臭が感じられない TBA 価の最大値製品 (Fig.3-2 の矢印製品) はフルフラールについて平均的な値を示すがアセトアルデヒドの最大値を示すために TBA 価が非常に高くなったものと推察した。アセトアルデヒドとフルフラールの相関係数は 0.220 であり相関は認められなかった。

アセトアルデヒドとフルフラールが油臭の原因物質であるとの報告は無く、筆者もこれら2成分から油臭を感じていない。このことは、TBA 価が高い製品から必ず油臭が感じられるとは限らないことを示している。

1978 年に、西谷と菅間<sup>36)</sup>は、鑑評会審査酒において油臭指摘率と TBA 価の相関は低く、このことは官能審査のバラツキによるものか、油臭物質以外に TBA 反応が陽性な化合物が焼酎に存在するためなのか、今後検討を要する問

題であると述べている。当時の審査酒にはアセトアルデヒドとフルフラール以外に TBA と反応する成分が存在した可能性も考えられるが、アセトアルデヒドとフルフラールが共存すると TBA と反応することを見出した点は、この問題の解決に向けた一助になるものと考えられる。

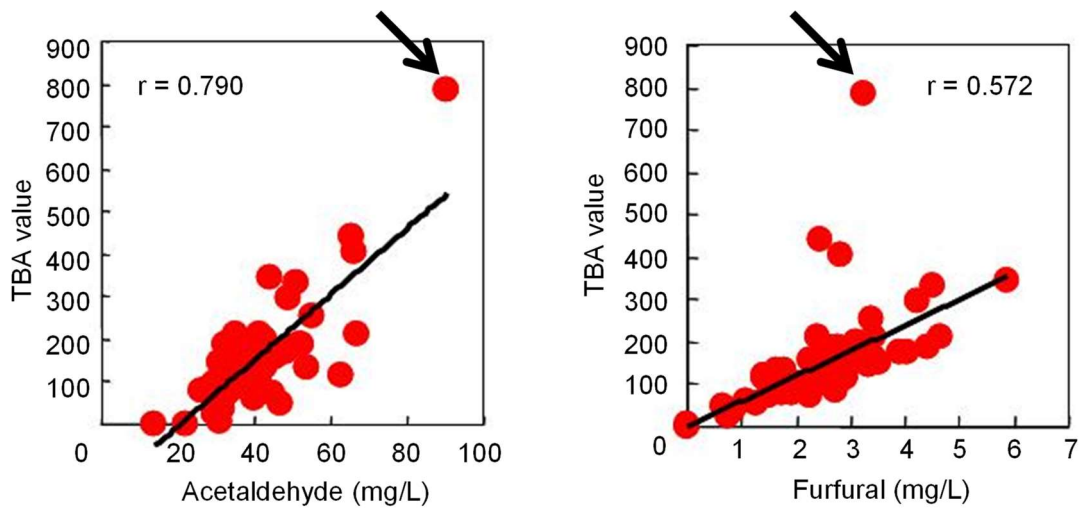


Fig. 3-2

Relationship between acetaldehyde and the TBA value; between furfural and the TBA value.

Arrowed product: The highest TBA value.

#### 6.4 芋焼酎における TBA 非反応物質と TBA 価との相関

これまでのことから、アセタールと中鎖脂肪酸エチルエステルのカプリル酸エチル、カプロン酸エチルおよびカプリン酸エチルは単独でも混合状態でも TBA と反応しないが、それぞれ TBA 価と正の相関にあることがわかった。

このことについて、芋焼酎ではアセタールとアセトアルデヒドには相関係数 0.944 と極めて強い相関があり、アセトアルデヒドと TBA 価は正の相関にあること (Table 3-5) から、アセタールがアセトアルデヒドを介して TBA 価に対する見かけ上の正の相関を示していると考えた。同様に、中鎖脂肪酸エチルエステルとアセトアルデヒドは正の相関にある (Table 3-4) ため、中鎖脂肪酸エチルエステルはアセトアルデヒドを介して TBA 価と見かけ上の正の相関を示すと推察される。

#### 第4節 小括

市販の芋焼酎 64 点について一般分析5項目および一般香気成分 27 項目の相関関係を検討し、次の結果を得た。

- (1) 吟醸酒の報告<sup>32)</sup>と比較すると、芋焼酎と吟醸酒において生成経路が共通している高級アルコール間では芋焼酎と吟醸酒はどちらも正の相関を示した。酢酸エステル類と中鎖脂肪酸エチルエステルにおいては芋焼酎と吟醸酒では異なる相関関係が多く見られた。
- (2) フルフラールのほかに紫外線を吸収する未知物質の存在が示唆された。
- (3) TBA 価と正の相関にあるアセトアルデヒド、アセタール、およびフルフラールが TBA と反応しないこと<sup>23)</sup>を確認するとともに、カプリル酸エチル、カプロン酸エチル、カプリン酸エチルも、それぞれ単独では TBA と反応しないことを明らかにした。
- (4) 油臭の原因物質ではないアセトアルデヒドとフルフラールが共存すると TBA 価が著しく増加した。
- (5) TBA と反応しないアセタールや中鎖脂肪酸エチルエステルは、これら成分と相関関係にあるアセトアルデヒドを介して TBA 価と見かけ上の正の相関を示すと推察した。



## 第 4 章

### 芋焼酎と黒糖焼酎における微量香気成分

#### －市販本格焼酎の分析(3)－

#### Small amount flavor compounds

#### in sweet potato *shochu* and brown sugar *shochu*

#### －Analysis of commercial *Honkaku-shochu* (3)－

### 第1節 緒言

第2章では市販されている芋焼酎と黒糖焼酎の一般分析値と一般香気成分濃度の平均値を比較し、芋焼酎についてはそれら分析値からヒストグラムを作成することで原料等の違いによる分布のかたよりや外れ値の存在を明らかにした。

高級アルコール類やそのエステル類などの一般香気成分はアルコール発酵時に酵母によって生成されるものが多く、本格焼酎に限らずさまざまな酒類に含まれる共通成分である。一方、芋焼酎の独特な香りを形成する特徴香成分は微量香気成分に分類される。これまでに、芋焼酎の特徴香成分が複数報告されているが、その他にも重要な香気成分が存在していると考えられる。

ここでは、第2章と同じ試料を用いて微量香気成分の分析を行い、芋焼酎と黒糖焼酎において原料や製法の違いが成分濃度に与える影響について検討した。

## 第2節 実験方法

### 1. 微量香気成分分析

#### 1.1 試料

試料は第2章で用いた芋焼酎 65 点および黒糖焼酎9点である。

#### 1.2 微量香気成分

微量香気成分は試料を濃縮することで検出が可能となる成分とし、濃縮はポラパック Q カラム濃縮法<sup>14)</sup>により行い、内部標準法で定量した。分析条件を Table 4-1 に示す。

対象は、芋焼酎の風味に影響することが報告されている成分<sup>12, 16, 37)</sup>であるリナロール、 $\alpha$ -テルピネオール、シトロネロール、ネロール、ゲラニオール、ローズオキサイド、 $\beta$ -ダマセノン、および  $\beta$ -イオノンの8成分と、ジメチルジスルフィド (DMDS)、ジメチルトリスルフィド (DMTS)、ヘキサナールを加えて合計 11 成分とした。なお、ローズオキサイドにはシス体とトランス体の異性体があるが、ここでは両成分を合計してローズオキサイドと表記した。

Table 4-1 Conditions for gas chromatography-mass spectrometry to analyze small amount flavor compounds.

GC-MS	Agilent 5973 MSD
Column	DB-WAX 0.25 mm I.D×60 m, Film 0.25 $\mu$ m
Oven temperature	40°C to 230°C at 3°C/min (hold 10min)
Carrier gas	Helium, 1 mL/min (Constant flow)
Injection temperature	250°C, Splitless
Total flow	34.2 mL/min
Ion source temperature	250°C
Ionization method	Electron ionization
Scan range	Total ion monitor : m/z 35~300

## 2. 弁別閾値測定

DMDS と DMTS およびヘキサナールについて、25% (v/v) エタノール水溶液中における弁別閾値を BCOJ 官能評価法<sup>38)</sup>を参考に測定した。25%エタノール水溶液を溶媒として、予備試験から求めた仮の閾値の 0.25 倍、0.5 倍、1 倍、2 倍、4 倍、8 倍の濃度に試料を調製した。濃度ごとに对照試料として 25%エタノール水溶液を 2 点、試験試料として香気成分を添加したものを 1 点準備し、パネリストはこの 3 点から試験試料を選択した。選択を間違えた最高濃度と正答した濃度の相乗平均から各人の弁別閾値を推定し、各人の閾値の相乗平均をグループの弁別閾値とした。

用いた DMDS と DMTS およびヘキサナールは東京化成工業株式会社製の標準試薬であり、190 mL 容ウイスキーテイasting用のグラスに試料を 30 mL 加え、ガラス製のふたをして室温で提供した。

パネリストは焼酎鑑評会の審査員を含む鹿児島県工業技術センターと国立大学法人 鹿児島大学農学部附属焼酎・発酵学教育研究センター、大口酒造株式会社の職員の計 15 名であった。また、閾値を計測する際に香りの特徴についてコメントを求めた。

### 第3節 結果および考察

#### 1. 微量香気成分分析の信頼性

測定の信頼性を求めるために対象とした 11 成分の標準液を用いて5回繰返し測定した。Table 4-2 に変動係数を示す。変動係数の最小値はリナロールの 2.5%，最大値はローズオキサイドの 9.1%であり、いずれも 10%未満の再現性が認められたため、試料の測定回数は1回で十分と判断した。

Table 4-2

Coefficient of variation (n=5) of small amount flavor compounds.

Compounds	Coefficient of variation (%)
Linalool	2.5
$\alpha$ -Terpineol	3.4
Citronellol	4.3
Nerol	3.7
Geraniol	6.2
Rose oxide	9.1
$\beta$ -Damascenone	3.9
$\beta$ -Ionone	4.1
DMDS	8.4
DMTS	7.0
Hexanal	7.9

## 2. 原料別の微量香気成分濃度

Table 4-3 に芋焼酎の微量香気成分の基本統計量を, Table 4-4 に黒糖焼酎の微量香気成分濃度を示す。芋焼酎については平均値と最大値を 25%エタノール水溶液中での閾値<sup>16, 39, 40)</sup>でそれぞれ割った平均 OAV (odor activity value: 香気寄与度) と最大 OAV を算出した。OAV が高いほど製品の香りに影響していると考えられる。

### 2.1 モノテルペンアルコール (MTA)

芋焼酎の特徴香成分として MTA のリナロール,  $\alpha$ -テルピネオール, シトロネロール, ネロールおよびゲラニオールの5成分が知られている。芋焼酎において, MTA の中で平均 OAV が最も高い成分は花様・柑橘的などのさわやかな香りがするリナロールであり, その値は2であった。 $\alpha$ -テルピネオール, シトロネロールおよびネロールは最大 OAV が1以下であることから, 芋焼酎の香味に対して直接的な影響を与えていないと判断した。柑橘的・青葉臭などと表現されるゲラニオールは, 最大 OAV が2を示したものの, 最大値製品からゲラニオールの香りは明確に感じられなかった。また, 神渡ら<sup>14)</sup>の報告と同様に, 黒糖焼酎においてこれらの MTA は痕跡量が認められた。

Table 4-3

Concentration of small amount flavor compounds and odor activity values (OAV) in sweet potato *shochu* (n=65).

	Threshold in 25% ethanol ( $\mu$ g/L)		Mean		S.D. ( $\mu$ g/L)	Min. ( $\mu$ g/L)	Max.	
			( $\mu$ g/L)	OAV			( $\mu$ g/L)	OAV
Linalool	40	*1	76	2	57	12	437	11
$\alpha$ -Terpineol	1,000	*1	78	0.1	37	11	196	0.2
Citronellol	150	*1	63	0.4	30	13	133	0.9
Nerol	800	*1	40	0.0	18	5	78	0.1
Geraniol	80	*1	57	0.7	20	18	119	2
Rose oxide	0.35	*2	4	11	2	1	11	33
$\beta$ -Damascenone	5	*3	13	3	11	2	70	14
$\beta$ -Ionone	1	*3	0.3	0.3	3	N.D.	20	20
DMDS	10		109	11	108	10	563	56
DMTS	0.25		8	33	8	N.D.	39	155
Hexanal	24		65	3	102	5	728	30

S.D. : Standard Deviation, N.D. : Not Detected

\*1 : Reference 39    \*2 : Reference 40    \*3 : Reference 16

Table 4-4

Concentration of small amount flavor compounds in brown sugar *shochu*  
( $\mu$  g/L).

	Distillation of									
	Atmosphere							Vacuum		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
Linalool	4	8	10	14	12	5	6	2	3	
$\alpha$ -Terpineol	1	11	4	5	8	4	5	2	2	
Citronellol	12	22	23	34	22	9	11	10	14	
Nerol	1	N.D.	3	2	3	N.D.	N.D.	N.D.	2	
Geraniol	5	10	11	14	14	N.D.	5	5	6	
Rose oxide	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
$\beta$ -Damascenone	3	8	11	10	12	6	16	4	5	
$\beta$ -Ionone	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
DMDS	10	77	141	103	42	232	151	9	3	
DMTS	N.D.	3	9	9	2	13	12	N.D.	N.D.	
Hexanal	76	75	159	160	133	360	307	20	N.D.	

N.D. : Not Detected

## 2.2 ローゾオキサイド

ローゾオキサイドについて、栗山ら<sup>37)</sup>は芋焼酎の特徴香成分の一つと報告しており、高峯ら<sup>40)</sup>はシス体とトランス体の混合物の閾値は25%エタノールにおいて0.35  $\mu\text{g/L}$ 、芋焼酎中では14  $\mu\text{g/L}$ であり、香気は甘い・バラ様と表現されること、もろみにおいてシトロネロールが酸触媒により変換されて生じ、さらにこの反応は蒸留工程で促進されることを報告している。本研究で調べた芋焼酎においてローゾオキサイド濃度は平均値が4  $\mu\text{g/L}$ 、最大値が11  $\mu\text{g/L}$ であり、平均 OAV は11であった。一方、すべての黒糖焼酎においてローゾオキサイドは検出されなかった。

## 2.3 $\beta$ -ダマセノンと $\beta$ -イオノン

芋焼酎の甘い香りに関与する $\beta$ -ダマセノンは、芋焼酎の平均OAVが3であり最大OAVが14であった。これまでに、市販の黒糖焼酎1点を分析した結果 $\beta$ -ダマセノンが検出されなかったと報告されている<sup>16)</sup>。しかし、今回、芋焼酎と比べてその濃度は低い黒糖焼酎9点すべてにおいて3~16  $\mu\text{g/L}$ の濃度で $\beta$ -ダマセノンが検出されたことから、黒糖焼酎にも $\beta$ -ダマセノンの存在を新たに確認した。

カロテンを含む橙系サツマイモを原料にした芋焼酎の特徴香成分であり花様の香りがする $\beta$ -イオノン<sup>16)</sup>は、芋焼酎に含まれる最大値が20  $\mu\text{g/L}$ であり、このときのOAVは20であった。黒糖焼酎ではすべての試料において $\beta$ -イオノンが検出されなかった。

## 2.4 硫黄化合物

硫黄化合物は閾値が低く、独特な香気特性を持つことが知られている。DMTSは清酒における老香成分であり検知閾値が0.18  $\mu\text{g/L}$ と極めて低いことが報告されている<sup>41)</sup>。芋焼酎と黒糖焼酎に検出されたDMDSとDMTSの構



造式を Fig. 4-1 に示す。DMDS は芋焼酎 65 点，黒糖焼酎9点のすべてにおいて検出され，芋焼酎の平均値は 109  $\mu\text{g/L}$  であり，最大値の 563  $\mu\text{g/L}$  が最小値の 10  $\mu\text{g/L}$  と比べて 56 倍高く，黒糖焼酎は最大値 232  $\mu\text{g/L}$  が最小値 3  $\mu\text{g/L}$  の 77 倍高く，どちらの焼酎も濃度幅が広がった。DMTS は芋焼酎6点と黒糖焼酎3点では検出されず，芋焼酎の平均値は8  $\mu\text{g/L}$  であり，黒糖焼酎は0～13  $\mu\text{g/L}$  を示した。

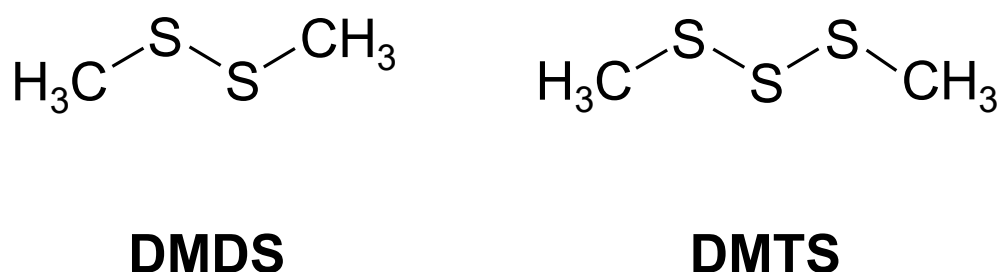


Fig. 4-1

Polysulfide detected in sweet potato *shochu* and brown sugar *shochu*.

## 2.5 ヘキサナール

ヘキサナールは焼酎に存在するリノール酸エチルが酸素により酸化分解して生じ，その香りは「油臭」と報告されている<sup>10)</sup>。なお，焼酎の官能評価において「油臭」とは油の酸化した香りを指し，油臭物質として複数の成分が報告されていて，代表的な成分としてはアゼライン酸セミアルデヒドエチルエステルが知られている<sup>10)</sup>。芋焼酎ではすべての製品からヘキサナールが検出され，最大値は 728  $\mu\text{g/L}$  であった。黒糖焼酎では減圧蒸留製品の1点から検出されなかった。

### 3. 弁別閾値と香りの評価

DMDS と DMTS およびヘキサナールについて焼酎の香気への影響を調べる目的で、それぞれの閾値を測定した。Table 4-3 に閾値を、Table 4-5 に香りに対するコメントを示す。

DMDS の閾値は  $10 \mu\text{g/L}$  であり、芋焼酎の平均 OAV は 11 と算出された。芋焼酎の特徴香成分であるリナロールの芋焼酎における平均 OAV が 2 であり、それを大きく上回った DMDS は芋焼酎の香味に影響を与えていると考えられる。DMDS の香りは「らっきょう・にんにく」、「漬物(たくあん・大根の漬物)」、「硫黄的(プロパンガス・ゴム)」等と評価された。

一方、DMTS の閾値は極めて低い  $0.25 \mu\text{g/L}$  であり、芋焼酎の平均 OAV は 33 と算出された。この非常に高い OAV から、DMTS は DMDS と同様に芋焼酎の香味に影響を与える重要な香気成分の一つと考えられる。なお、芋焼酎における最大 OAV は 155 であり、Table 4-3 に示す 11 成分の最大 OAV の中で最も高い値であった。また、DMTS の香りに対して「にら」、「らっきょう」などの評価もみられたが、「漬物(たくあん・大根の漬物)」がコメントの 76% を占めた。

DMDS と DMTS の香りについて「漬物臭」との表現があったが、漬物は原料や製造方法、さらにその香味も多様であるため、各人が同じ漬物を指しているのか不明であり、かつ具体的な香りを想像しにくい。また、「臭」という言葉はいくぶん不快な意味も含んでいる。以上のことと、大根を塩漬けする過程で生じる DMDS と DMTS が沢庵臭として認識されるとの報告<sup>42)</sup>があることから、今後、DMDS と DMTS に共通する香りを「たくあん漬けの匂い」と表現する。

ヘキサナールの閾値は  $24 \mu\text{g/L}$  であり、香りは「青葉」と評価された。高濃度である  $100 \text{mg/L}$  の場合は「油臭」、「酸化したナッツ類」と評価された。芋焼酎の平均 OAV は 3 であり、黒糖焼酎のうち常圧蒸留製品 7 点はすべて閾値を上

回り, 減圧蒸留製品2点は閾値未満の値であった。このことから, ヘキサナールの生成にはもろみの加熱が影響していると考えられる。

Table 4-5 Expressions of flavor

Expressions of flavor	
DMDS	Alliaceous (にんにく様), Pickled Japanese white radish (たくあん漬けの匂い), Rubbery (ゴム様), Sulfurous (硫黄的)
DMTS	Pickled Japanese white radish (たくあん漬けの匂い), Garlic chives (にら様), Pickled shallots (らっきょう漬け様)
Hexanal	Green (青葉)

#### 4. 芋焼酎に含まれる微量香気成分濃度のヒストグラム

芋焼酎における微量香気成分濃度の分布状況を調べるためにヒストグラムを作成し Fig. 4-2 に示す。階級間隔は(最大値－最小値)÷10 の値であり, 集団から2階級以上離れたものを外れ値と定義した。この外れ値は香味の個性を表すと考えられる。ヒストグラムでは以下のように特殊製品の分布に特徴が見られた。

##### 4.1 黄麹製品群

黄麹製品群 (n=6) はリナロールの低濃度側に分布し, その平均値は芋焼酎全体の平均値の 0.7 倍であった。すべての黄麹製品が芋焼酎全体の平均値を下回っていた。OHTA ら<sup>43)</sup>は蒸留時のもろみの pH が低くなるにつれてゲラニオールやネロールから変換されて生じるリナロール量が多くなることを報告している。黄麹菌はクエン酸を生成しないことから, クエン酸を生成する白麹菌や黒麹菌を用いたもろみと比べて黄麹もろみの pH は高いと推測される。そのため, 黄麹製品群は蒸留時に生じるリナロール量が少ないと考えられる。

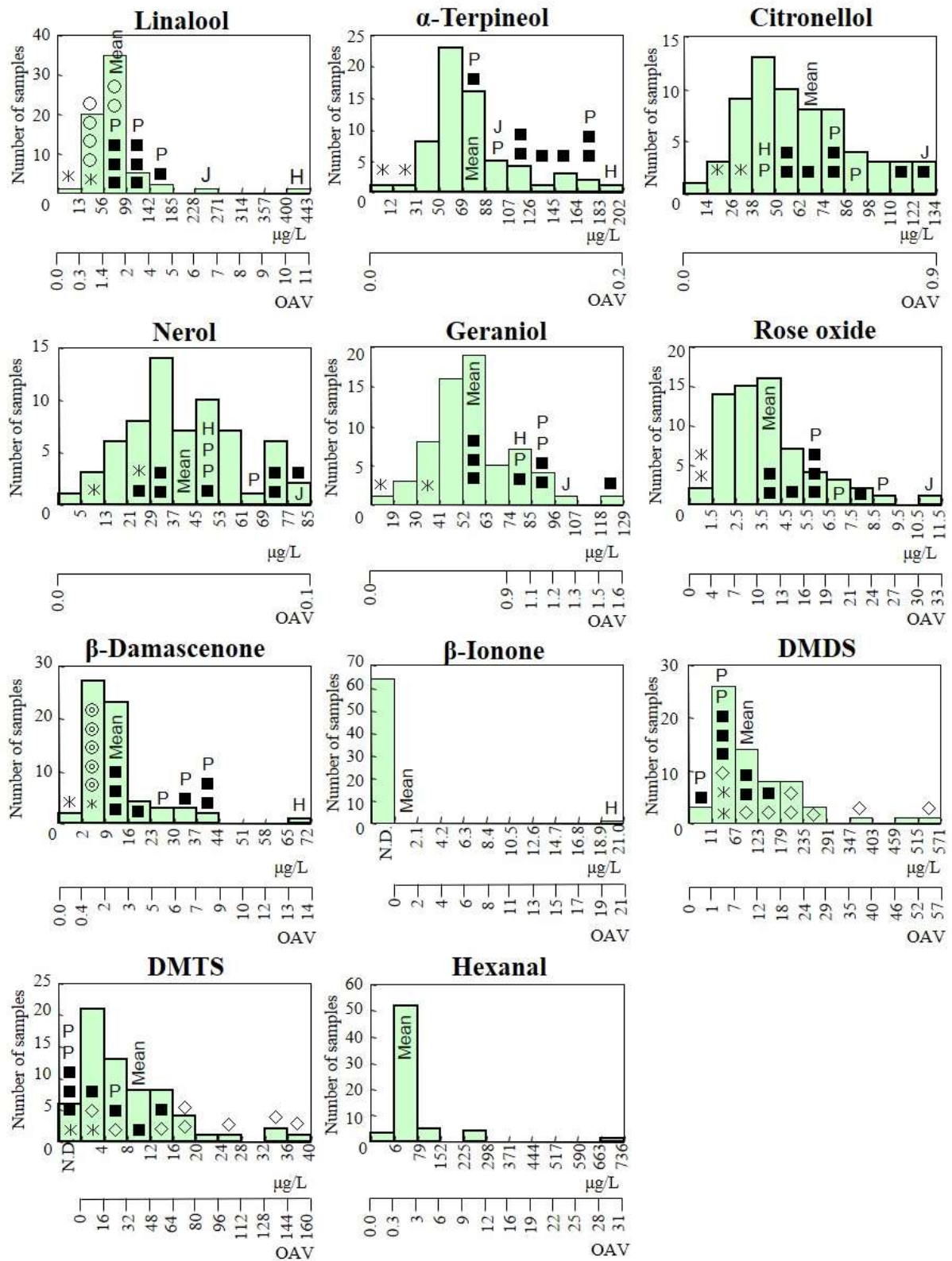


Fig. 4-2

Histogram of small amount flavor compounds in sweet potato *shochu*.

- : Product was made using yellow-*koji*.
- : Product made from sweet potato-*koji*.
- P : Product made from purple sweet potato.
- H : Product made from sweet potato of cv. Hamakomachi.
- J : Product made from sweet potato of cv. Joywhite.
- ◇ : The mash was fermented in a ceramic vessel.
- \* : Product of vacuum distillation.
- ◎ : Stored product.

## 4.2 芋麴製品群

MTA のヒストグラムでは芋麴製品群 (n=7) が高濃度側に分布しており、瀬戸口ら<sup>29)</sup>の報告と同じ傾向であった。芋麴製品群の平均値は芋焼酎全体の平均値と比べて、1.3~1.7 倍高かった。山中ら<sup>44)</sup>は芋麴芋焼酎と米麴芋焼酎にみられる MTA 濃度の差は、麴に用いたサツマイモと米の MTA 配糖体量の差がそのまま表れたものと推定している。また、芋麴製品群はローズオキサイドと  $\beta$ -ダマセノンのヒストグラムにおいて高濃度側に位置し、その平均値は全体平均値と比べてローズオキサイドが 1.4 倍、 $\beta$ -ダマセノンが 1.9 倍高かった。ローズオキサイドはシトロネロールを前駆体とすること<sup>40)</sup>からシトロネロールの濃度が高い芋麴製品群において高濃度を示したと考えられた。Yoshizaki ら<sup>45)</sup>は、芋焼酎における  $\beta$ -ダマセノンはサツマイモに含まれる  $\beta$ -ダマセノン配糖体から遊離されることを報告しており、MTA と同様に麴にサツマイモを用いたためにもろみにおける  $\beta$ -ダマセノン配糖体量が増加した可能性がある。一方で、芋麴製品群は DMDS と DMTS の低濃度側に分布した。

## 4.3 紫系サツマイモ製品群

紫系サツマイモ製品群 (n=3) はシトロネロールを除く MTA のヒストグラムにおいて高濃度側に位置し、その平均値は芋焼酎全体の平均値と比べて 1.3~1.6 倍高い値であった。また、芋麴製品群と同様にローズオキサイドと  $\beta$ -ダマセノンの高濃度側に分布し、紫系サツマイモ製品群の平均値は全体平均値と比べてローズオキサイドが 1.9 倍、 $\beta$ -ダマセノンが 2.7 倍高かった。DMDS と DMTS では低濃度側に位置した。

紫系サツマイモ製品群と芋麴製品群が高濃度側に存在したヒストグラムは MTA, ローズオキサイドおよび  $\beta$ -ダマセノンであるが、上述したように紫系サツマイモ製品群と芋麴製品群のそれぞれの平均値と全体平均値との差は両製品

群において  $\beta$ -ダマセノンが最も大きかった。このことから、紫系サツマイモや芋麴を使用すると、微量香気成分の中で  $\beta$ -ダマセノン濃度が最も増加することがわかった。

#### 4.4 「ハマコマチ」製品

肉色が橙色のサツマイモ品種「ハマコマチ」を用いた製品は、柑橘香のリナロール、甘い香りの  $\beta$ -ダマセノンおよび花様の香りの  $\beta$ -イオノンがそれぞれの閾値と比べて数倍から数十倍高い濃度を示す<sup>17)</sup>。これら3成分のヒストグラムにおいて「ハマコマチ」製品が最大外れ値であることから「ハマコマチ」製品がその他の芋焼酎と比べて並外れた存在であることが確認できた。「ハマコマチ」製品のリナロールは平均値 ( $76 \mu\text{g/L}$ ) の6倍となる  $437 \mu\text{g/L}$  であり非常に高濃度に含まれていた。さらに、OAV が 11 と高いために、製品からリナロールに由来する柑橘様のさわやかな香りが感じられた。また、 $\beta$ -ダマセノン濃度が平均値の5倍にあたる  $70 \mu\text{g/L}$  (OAV=14) であることから、 $\beta$ -ダマセノン特有の甘く華やかな香りが「ハマコマチ」製品の特徴の一つになっていた。橙系サツマイモ焼酎の特徴香成分である  $\beta$ -イオノンを検出した試料は、本研究に用いた試料の中で唯一の橙系サツマイモ焼酎である「ハマコマチ」製品のみであった。「ハマコマチ」製品をニオイスマイレ様の香りと評価する人もおり、これは  $\beta$ -イオノンの OAV が 20 と非常に高い値であるためと考えられる。

#### 4.5 「ジョイホワイト」製品

芋焼酎原料用として育種されたサツマイモ品種「ジョイホワイト」を用いた製品に含まれるリナロールは  $242 \mu\text{g/L}$  であり、OAV が6であった。「ジョイホワイト」製品の特徴香成分はリナロールであることが知られており<sup>16)</sup>、「ジョイホワイト」製品からリナロールに起因する柑橘香が感じられた。また、「ジョイホワイト」製品はシトロネロールとローズオキサイドにおいて最大値を示していた。



#### 4.6 カメ壺仕込み製品群

カメ壺仕込み製品群 (n=8) は DMDS と DMTS のヒストグラムにおいて高濃度側に位置した。カメ壺仕込み製品群の平均値は芋焼酎の全体平均値と比べて DMDS と DMTS がそれぞれ 2.2 倍と 2.4 倍高かった。試料から現在の二段仕込み法と仕込み方法が大きく異なる明治期の製法で造られた黄麹製品を除いた 64 点の芋焼酎を用いて DMDS と DMTS との相関係数を求めた結果、0.930 と極めて強い正の相関が認められた。

また、DMDS において最大値は最小値の 56 倍高い濃度であり、DMTS では最大値  $39 \mu\text{g/L}$  が最小定量値の  $0.31 \mu\text{g/L}$  と比べて 126 倍高く、いずれも非常に広い濃度幅を示すにもかかわらず両成分のヒストグラムには外れ値が無かった。このことから、DMDS と DMTS は芋焼酎の特徴香に関する他の微量香気成分とは異なる特徴を有する成分であることがわかった。

DMTS は清酒の劣化臭である老香の主要成分であり、老香が感じられない市販清酒には痕跡量しか認められない<sup>41)</sup>。このこととは対照的に、芋焼酎 65 点において DMTS が検出されない試料は 6 点であり全体の 1 割であった。また、OAV が 10 を上回った試料数は DMDS が 26 点、DMTS が 47 点と多く、DMDS の最大 OAV は 56、DMTS の最大 OAV は 155 と極めて高かった。DMDS と DMTS の濃度が高くなるに従い、製品のたくあん漬けの匂いが強くなり香味の濃厚さが増した。

以上のことから、DMDS と DMTS は芋焼酎の香味に影響を与えており、その影響の程度には製品ごとに強弱があることがわかった。2017 年時点で鹿児島県内の芋焼酎製造場は 89 場あり<sup>2)</sup>、同じ原料を使用した場合でも製造場ごとに様々な香味の芋焼酎が造られている。この状況はそれぞれの香味に対する嗜好品としての需要があるから維持されてきたものである。芋焼酎製造場の多さ

と香味の多様さは消費者に幅広い商品選択の機会を与えるものであり、このことは芋焼酎の魅力の一つである。DMDS や DMTS もその魅力を構成する重要な成分と言えよう。

#### 4.7 減圧蒸留製品

減圧蒸留製品 (n=2) はリナロールと  $\alpha$ -テルピネオール のヒストグラムにおいて最低階級とその隣の階級に分布した。常圧蒸留において蒸留時間が長い場合にリナロールと  $\alpha$ -テルピネオールの濃度が上昇すること<sup>46)</sup>から、減圧蒸留製品は蒸留時の加熱条件が穏やかなためにリナロールと  $\alpha$ -テルピネオールの濃度が低かったと推定される。また、シトロネロール、ネロール、ゲラニオール、ローズオキサイド、 $\beta$ -ダマセノン、DMDS および DMTS のヒストグラムにおいて低濃度側に分布した。

#### 4.8 貯蔵製品群

貯蔵製品群 (n=5) は  $\beta$ -ダマセノンのヒストグラムにおいて低濃度側に分布し、5点すべてが芋焼酎全体の平均値を下回り、貯蔵製品群の平均値は全体平均値の 0.5 倍であった。

#### 4.9 成分の観点から見た考察

ヘキサナールの最大値はヒストグラムにおいて集団から大きく離れた外れ値である。その OAV は非常に高い 30 であり製品から油臭が感じられたため、ヘキサナールが油臭の強弱の指標となる可能性が考えられた。そこで、ヘキサナール濃度が 16  $\mu\text{g/L}$  の芋焼酎に最大値と同等の 730  $\mu\text{g/L}$  となるようにヘキサナールを添加すると、添加前にはなかった「青葉」や「酸化していない油」の香りが感じられたが油臭は感じられなかった。このことから、ヘキサナールの最大値を示す製品の油臭にヘキサナールは直接関与していないと判断した。

11 成分のヒストグラムごとに、原料や製法によって8項目に分類した特殊製

品のうち何項目がかたよって分布するか調べた。リナロールのヒストグラムでは「ハマコマチ」製品，紫系サツマイモ製品群および芋麴製品群の3項目が高濃度側に，黄麴製品群と減圧蒸留製品の2項目が低濃度側に分布していた。また， $\beta$ -ダマセノンにおいては「ハマコマチ」製品，紫系サツマイモ製品群および芋麴製品群の3項目が高濃度側に，貯蔵製品群と減圧蒸留製品の2項目が低濃度側に分布していた。このように，11成分の中でリナロールと $\beta$ -ダマセノンはどちらも最多の5項目がかたよって分布したことから，両成分が原料や製法の影響を最も強く受けることが明らかになった。

#### 第4節 小括

市販されている芋焼酎と黒糖焼酎の微量香気成分を分析し、原料や製法の違いが微量香気成分の濃度に影響することを明らかにした。

- (1) 25%エタノール水溶液における弁別閾値は、「らっきょう・たくあん漬け・硫黄的」の香りがする DMDS が  $10 \mu\text{g/L}$ 、「たくあん漬けの匂い」の DMTS が  $0.25 \mu\text{g/L}$ 、「青葉」と表現されるヘキサナールが  $24 \mu\text{g/L}$ であった。
- (2) 芋焼酎における平均 OAV は、リナロールが2、ローズオキサイドが11、 $\beta$ -ダマセノンが3、DMDS が11、DMTS が33、ヘキサナールが3であった。
- (3) 黒糖焼酎において、甘い香りを持つ  $\beta$ -ダマセノンの存在を初めて確認した。
- (4) 芋焼酎のヒストグラムから、以下のような原料・製法と微量香気成分濃度の関係がみられた。
  - ・ 黄麹製品群はリナロールのヒストグラムの低濃度側に分布した。
  - ・ 芋麹製品群は MTA, ローズオキサイドおよび  $\beta$ -ダマセノンの高濃度側に、DMDS と DMTS の低濃度側に分布した。
  - ・ 紫系サツマイモ製品群はシトロネロール以外の成分が芋麹製品群と同じ傾向を示した。
  - ・ カメ壺仕込み製品群は DMDS と DMTS の高濃度側に分布した。
  - ・ 減圧蒸留製品は微量香味成分すべての低濃度側に分布した。
  - ・ 貯蔵製品群は  $\beta$ -ダマセノンの低濃度側に分布した。
  - ・ 原料や製法の影響を最も強く受けた成分はリナロールと  $\beta$ -ダマセノンであった。
- (5) 芋焼酎のヒストグラムにおいて DMDS は OAV が1~56, DMTS は OAV が0~155とどちらも幅広くかつ外れ値もなく分布したことから、DMDS と DMTS

は芋焼酎の香味の多様さに関与する重要な成分と考えられる。

(6) ヘキサナールは芋焼酎に含まれる濃度において油臭と認識されなかった。

## 第 5 章

### 芋焼酎の一次もろみ酸度が もろみと焼酎の香味に与える影響

#### The influence of the primary *moromi*'s acidity on the *moromi* and flavor of sweet potato *shochu*

##### 第1節 緒言

焼酎用の麹菌である白麹菌 (*Aspergillus luchuensis* mut. *kawachii*) と黒麹菌 (*A. luchuensis*) は多量のクエン酸を生成する。そのクエン酸によってもろみの pH を下げることで、有害菌の増殖は抑えられ、クエン酸耐性の強い焼酎酵母が優先的に増殖する<sup>8)</sup>。そのため、焼酎製造において麹に含まれるクエン酸の生成量を示す出麹酸度は、安全醸造の重要な指標であり、もろみの腐造防止の観点から出麹酸度は経験的に 4.5 以上が必要とされている<sup>47)</sup>。その一方で、クエン酸はデンプンから生成されるため、必要以上のクエン酸生成はデンプンの損失となり、アルコール収得量が減少することになる。

このように、出麹酸度について安全醸造とアルコール収得量に関する見解はあるが、香味に関する報告は皆無である。そこで、出麹酸度の低い低酸度麹を作製し、その低酸度麹とクエン酸を用いて芋焼酎の小仕込み試験を行い、一次もろみ酸度の違いがもろみの発酵状態や香味に与える影響について検討した。

## 第2節 実験方法

### 1. 製麴

製麴は、タイ産破碎精米5 kgを浸漬、蒸煮、放冷後、種麴として白麴菌（河内源一郎商店）を5 g接種し、インキュベーター（SANYO社製）内で行った。一般的な温度管理は、切返し温度（麴の最高温度）を40℃程度として、麴菌の菌糸の伸長が確認できる種付け27時間前後に仕舞仕事（麴の攪拌作業）を行い、その後品温を35℃に下げてクエン酸の生成を促す。完成した麴の酸度のことを出麴酸度と表現し、岩野ら<sup>48)</sup>は製麴後半の温度を40℃で管理すると出麴酸度が2程度になることを報告している。本研究では、出麴酸度が低い麴を作製するために、仕舞仕事以降の品温を38℃～40℃に保ち40時間で出麴（製麴の終了）とした。なお、濡れタオルをインキュベーター内に置くことで乾燥状態になることを防いだ。また、この方法で得られた麴を低酸度麴とした。

### 2. 小仕込み および蒸留

小仕込みはTable 5-1に示す仕込み配合とし、サツマイモの品種はコガネセンガンを、酵母は鹿児島5号酵母を使用した。

Table 5-1 Small scale brewing of sweet potato *shochu*.

	Primary <i>moromi</i>	Secondary <i>moromi</i>	Total
Raw rice (kg)	1.0	–	1.0
Sweet potato (kg)	–	5.0	5.0
Water (L)	1.2	2.7	3.9

設定した出麴酸度に相当する量のクエン酸を一次汲み水に溶解し、低酸度麴を用いて一次仕込みを行った。なお、出麴酸度を1.0 増加させるために必要なクエン酸量は麴1 kg 当り 3.2 g である。発酵は、一次もろみ、二次もろみ共に 30℃の水槽中で7日間行い、発酵経過はもろみの重量減少量から求めた。蒸留は、小型ステンレス製蒸留器(NK6型, 南日汽缶工業株式会社製)に二次もろみ7 kg を張り込み、蒸気吹き込みによる常圧蒸留を行った。蒸留時間が 90 分となるように蒸気圧を調整し、留出液のアルコール濃度が9%に低下した時点で終了した。得られた原酒は3  $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過したのち、アルコール濃度 25%となるように純水で割り水し、分析および官能評価に用いた。

### 3. 麴およびもろみの分析

麴については出麴酸度と  $\alpha$ -アミラーゼ、グルコアミラーゼ、酸性プロテアーゼおよび酸性カルボキシペプチダーゼの酵素活性を、もろみについてはもろみ酸度、直接還元糖、残全糖およびアルコール濃度を国税庁所定分析法<sup>20)</sup>に従って測定した。もろみの揮発酸度はアルコール濃度を測定した試留液 50 mL を用いて、フェノールフタレインを指示薬として中和に要した 0.1 N の NaOH の滴定 mL で示した<sup>49)</sup>。酵母生菌数は、もろみを希釈して YPD 寒天培地(酵母エキス 1%, ポリペプトン2%, グルコース2%, 寒天2%)に塗布し、30℃で培養後、出現したコロニー数から算出した。もろみの乳酸とクエン酸の濃度は、F-キット(ロシュ社製)を用いて測定した。



#### 4. 芋焼酎の香気成分分析

一般香気成分の分析は第2章の第2節3の方法で行い, 微量香気成分の分析は第4章の第2節1の方法で行った。

#### 5. 芋焼酎の官能評価

官能評価は, 焼酎鑑評会の審査員を含む鹿児島県工業技術センター, 国立大学法人 鹿児島大学農学部附属焼酎・発酵学教育研究センターおよび大口酒造株式会社の職員計 15 名のパネルで行った。

### 第3節 結果および考察

#### 1. 低酸度麴の分析

本研究で得られた低酸度麴と、岩野ら<sup>50)</sup>が報告した焼酎製造場から集めた焼酎白麴の米麴の出麴酸度および酵素活性を Table 5-2 に示す。

製造場ごとの白麴の出麴酸度の分布は平均値 7.2, 最小値 3.8, 最大値 10.2 である<sup>50)</sup>。一方, 今回作製した麴の出麴酸度は 2.4 であり, 最小値の6割程度と極めて低い値であることから, 本研究の製麴方法で一般の麴と比べて酸度が低い低酸度麴が作製できたと判断した。

酵素活性について低酸度麴と製造場ごとの麴を比較すると, 低酸度麴は4種すべての酵素活性が平均値と比べて低い値であった。特に酸性カルボキシペプチダーゼは低酸度麴が 5,115 U であり製造場における最低値 6,366 U を下回ったが, 最低値の 80%以上の活性であった。岩野ら<sup>51)</sup>は, 一般的な麴歩合では, Table 5-2 に示す酵素活性の最低値でも米焼酎製造における必要量を満たしていると報告している。芋焼酎と米焼酎の麴歩合は異なるが, デンプンに対する麴の割合は同じ程度となる<sup>8)</sup>ため, 低酸度麴は, 芋焼酎製造において出麴酸度は大幅に低いものの酵素力価は不足しないものと判断した。

Table 5-2 Analytical results of rice *koji* with low acidity.

		Acidity	Activity (units/g-dry rice <i>koji</i> )			
			AAase	GAase	APase	ACPase
Rice <i>koji</i> with low acidity		2.4	102	195	23,808	5,115
Shochu rice <i>koji</i> were collected from shochu makers. (n=27) *	Mean	7.2	159	282	29,101	9,224
	Min.	3.8	95	170	20,093	6,366
	Max.	10.2	223	442	43,168	13,241

AAase :  $\alpha$ -Amylase , GAase : Glucoamylase , APase : Acid protease ,

ACPase : Acid carboxypeptidase \* : Reference 50

## 2. 一次もろみの発酵経過

出麴酸度 2.4 の低酸度麴を用いた一次もろみを作製し、さらに、低酸度麴とクエン酸を用いて出麴酸度5相当、10 相当および 20 相当の合計4種類の一次もろみを作製した。これら一次もろみにおいて、仕込み時に異なる点は一次もろみ酸度のみである。なお、Table 5-2 に示した製造場ごとの白麴における出麴酸度の最大値は 10.2 であり<sup>50)</sup>、通常製の麴では得られない出麴酸度として 20 相当を設定した。

Fig. 5-1 に示す一次もろみの発酵経過は、設定した出麴酸度が高いほど緩慢であった。発酵経過は、出麴酸度 2.4 と出麴酸度5相当のもろみにおいて大きな違いはみられなかったが、出麴酸度 10 相当のもろみは4日目から、出麴酸度 20 相当のもろみは仕込み直後から遅れた。さらに、最終的な重量減少量は出麴酸度 2.4 と出麴酸度5相当のもろみにおいて最大値の約 330 g を示し、出麴酸度 20 相当のもろみの約 280 g は最大値に対して 85% の値であった。

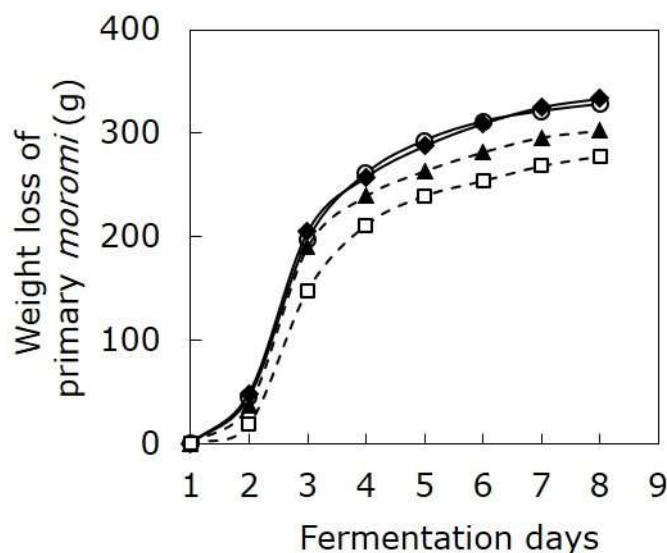


Fig. 5-1 Weight loss of primary *moromi*.

- : *Koji* acidity 2.4
- ◆- : *Koji* acidity corresponds to 5
- ▲- : *Koji* acidity corresponds to 10
- : *Koji* acidity corresponds to 20

### 3. 一次もろみの一般分析

二次仕込み前の一次もろみの一般分析を行い、その結果を Table 5-3 に示す。設定した出麴酸度が高くなるほど、もろみ酸度は高くなり pH は低下した。これはもろみ中のクエン酸濃度の影響である。

揮発酸度は一次もろみ酸度が高くなるほど増加した。出麴酸度 2.4 のもろみの揮発酸度 0.7 と比べて出麴酸度 20 相当のもろみでは 1.3 であり約2倍高い値であるが、正常な場合の揮発酸度は 1.5 以下<sup>49)</sup>とされており、すべて正常といえる。揮発酸度の主成分は酢酸である。瀬戸口ら<sup>30)</sup>は、もろみの pH が下がるほど焼酎酵母の酢酸生成量が増加し、その影響は pH 4.0 未満で大きいことを報告している。本研究において、一次もろみ酸度が高くなるに従い揮発酸度の値が上昇した理由は、もろみの pH が低下したため酵母が酢酸を生成したと考えられる。

直接還元糖はすべてのもろみで約5%とほぼ同じ値であったが、残全糖は一次もろみ酸度が高くなるほど増加した。岩野ら<sup>52)</sup>は焼酎白麴の酵素について、最大活性に対して90%以上の活性を示す最適反応 pH は  $\alpha$ -アミラーゼが 3.7~5.5, グルコアミラーゼが 3.2~7.5 と報告している。出麴酸度 20 相当のもろみと出麴酸度 10 相当のもろみの pH は、それぞれ 3.03 と 3.26 であり、上記アミラーゼの最適反応 pH 以下であったためにデンプンの分解が不十分で残全糖が高くなったと推察される。

アルコール濃度は Fig. 5-1 の発酵経過と同様に、出麴酸度 2.4 のもろみが最も高い 18.6%であり、次に出麴酸度5相当のもろみが 18.2%、最も低いものが出麴酸度 20 相当のもろみで 14.0%であった。このように一次もろみ酸度が高くなるに従い一次もろみのアルコール濃度は低下した。

もろみ1 g 当たりの酵母の生菌数は、出麴酸度 10 相当と出麴酸度 20 相当

のもろみでは  $1.0 \times 10^8$  個以上であったが、出麴酸度 2.4 のもろみでは  $0.5 \times 10^8$  個、出麴酸度 5 相当のもろみでは  $0.7 \times 10^8$  個であり少なかった。このことは、もろみ温度が  $30^\circ\text{C}$  と高温であり、さらに出麴酸度 2.4 と出麴酸度 5 相当のもろみにおいてはアルコールが 18% を超えるほど高濃度であったため生菌数が減少した、と推察される。

これらのことから、一次もろみ酸度の違いは一次もろみの pH, 揮発酸度, 残全糖, アルコール濃度および酵母の生菌数に影響を与えることが明らかになった。

Table 5-3 Analytical results of components in primary *moromi*.

		<i>Koji</i> acidity			
		2.4	corresponds to		
			5	10	20
Acidity		11.2	18.2	47.2	62.6
pH		4.12	3.80	3.26	3.03
Volatile acidity		0.7	0.9	1.1	1.3
Direct sugar	%	4.8	5.5	5.0	5.5
Total sugar	%	9.5	9.8	11.9	14.2
Alcohol	%	18.6	18.2	16.6	14.0
Viable cell count of yeast	$\times 10^8$ cells/g	0.5	0.7	1.4	1.0

#### 4. 二次もろみの発酵経過

二次もろみの発酵経過を Fig. 5-2 に示す。二次もろみ2日目において、重量減少量の最大値は出麴酸度 20 相当のもろみの 160 g であった。一方、出麴酸度 2.4 のもろみの重量減少量は 40 g、出麴酸度 5 相当のもろみの重量減少量は 20 g であり、それぞれ最大値と比較して 25% および 13% であり非常に少なかった。このように、二次もろみの初期は一次もろみとは対称的に、設定した出麴酸度が低い、すなわち一次もろみ酸度が低いもろみは発酵が遅れた。この理由として、一次もろみ酸度が低いもろみは、二次仕込み前の一次もろみのアルコール濃度が高く酵母の生菌数が少なかったことが考えられる。

しかし、4日目には4種類のもろみの重量減少量の累計値は等しくなり、その後は大差がない発酵経過を示した。また、一次もろみと二次もろみの全発酵期間を通した重量減少量の累計値は、出麴酸度 2.4 のもろみで 1,368 g、出麴酸度 5 相当のもろみで 1,334 g、出麴酸度 10 相当のもろみで 1,383 g、出麴酸度 20 相当のもろみで 1,338 g であり4種類のもろみで大差がなかった。

これらのことから、一次もろみ酸度が低いもろみは二次もろみの立ち上がりが遅れたが、その間、アルコール濃度が高いために雑菌汚染を免れていたと考えられる。このことは、二次もろみの雑菌汚染を防止するためには、二次仕込み前の酵母の生菌数およびアルコール濃度が重要であることを示唆している。

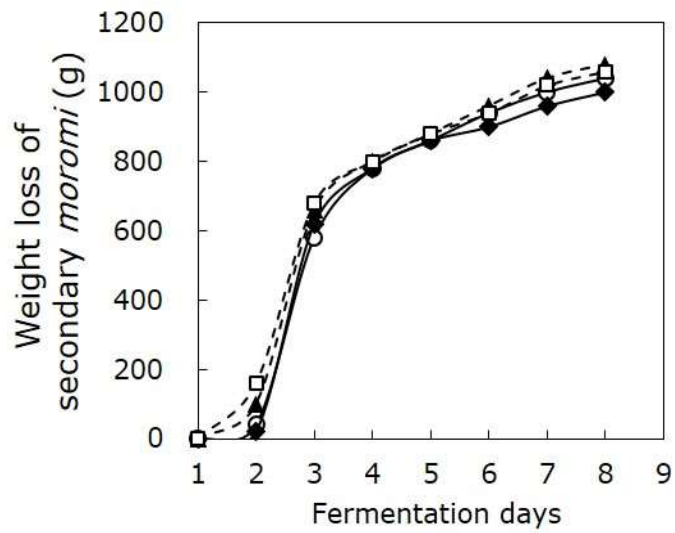


Fig. 5-2 Weight loss of secondary *moromi*.

- : *Koji* acidity 2.4
- ◆- : *Koji* acidity corresponds to 5
- ▲- : *Koji* acidity corresponds to 10
- : *Koji* acidity corresponds to 20

## 5. 二次もろみの一般分析

発酵終了後の二次もろみの一般分析を行い、その結果を Table 5-4 に示す。一次もろみ酸度が高くなるに従い二次もろみ酸度とクエン酸濃度は高まった。本研究では既定の出麴酸度に相当する量のクエン酸を一次もろみに添加したことから、二次もろみのクエン酸濃度の違いは発酵中に生成されたものではなく、添加したクエン酸によるものである。二次もろみ酸度について、出麴酸度 20 相当のもろみは出麴酸度 2.4 のもろみの約3倍の値であった。一次もろみでは約6倍の差があり、この差が縮まった原因は不明である。また、pH は 4.10～4.30 であり、一次もろみ (Table 5-3) と比べてもろみ間の差が小さくなった。

揮発酸度は一次もろみにおいてももろみ酸度の影響を受けていたが、二次もろみではもろみ酸度の影響は見られず 0.4～0.5 とほぼ同じ値であった。これは、二次仕込みとして一次もろみに汲み水と蒸したサツマイモを加えることで一次もろみが希釈されて、二次もろみの pH が酵母の酢酸生成に影響しない程度になったためと考えられる。

一次もろみにおいてももろみ酸度による影響が認められた残全糖は、二次もろみでは4種類とも同程度であり、また、直接還元糖はすべてのもろみで 0.3% 以下であった。二次もろみの pH は 4.10～4.30 であり、4種類すべての二次もろみにおいて  $\alpha$ -アミラーゼとグルコアミラーゼにおける最適反応 pH の範囲内<sup>52)</sup>であったことから、一次もろみとは異なり残全糖に差がみられなかったと考えられる。さらに、アルコール濃度は一次もろみにおいて最高値と最低値の差が 4.6 ポイントと大きかったが、二次もろみではその差が 0.4 ポイントに縮まっていた。これらのことから、一次もろみ酸度の違いが二次もろみのアルコール生成に与える影響は認められないことがわかった。

乳酸濃度は、出麴酸度 2.4、出麴酸度5相当および出麴酸度 10 相当のもろ



みでは大差がなく、出麴酸度 20 相当のもろみではその他と比べて2割低かった。竹下ら<sup>53)</sup>は芋焼酎と麦焼酎および米焼酎の二次もろみから乳酸菌を検出し、もろみ酸度が 10 を下回る もろみでは乳酸菌が多く検出されたことを報告している。また、松田ら<sup>54)</sup>は、クエン酸は乳酸菌の一部に対して発育阻止作用を示すと報告している。このことから、出麴酸度 20 相当の二次もろみは、他のもろみと比べてクエン酸濃度が高いために乳酸菌の発育が抑制されて、乳酸濃度が他よりも低くなったと推察される。

このように、揮発酸度、アルコール濃度および乳酸濃度の値から4種類すべてのもろみにおいて腐造はなかったと考えられる。低酸度麴をそのまま用いた出麴酸度 2.4 のもろみでは腐造する可能性があったが、今回の小仕込み試験は衛生状態の良い実験室で行ったため腐造に至らなかったと考えられる。

もろみの分析結果と発酵経過から、出麴酸度 10 相当と 20 相当の一次もろみでは、もろみの腐敗防止以外にクエン酸の新たな役割が考えられた。すなわち、アルコールの過剰な生成を抑制することで、間接的に酵母数を維持する役割である。清酒では、生酏系酒母が長期の枯らしに耐える理由として生酏にはアミノ酸や酸が多いため発酵が抑えられて、酵母がアルコールによる損傷を受けにくいことが報告されており<sup>55)</sup>、焼酎の一次もろみ中のクエン酸濃度が非常に高い場合は、クエン酸が生酏系酒母のアミノ酸などと同じ役割を担い、酵母の生菌数維持に関与すると考えられる。

Table 5-4 Analytical results of components in secondary *moromi*.

		<i>Koji</i> acidity			
		2.4	corresponds to		
			5	10	20
Acidity of primary <i>moromi</i>		11.2	18.2	47.2	62.6
Acidity		4.4	5.9	8.7	13.8
pH		4.30	4.20	4.27	4.10
Volatile acidity		0.5	0.5	0.5	0.4
Direct sugar	%	0.3	0.3	0.2	0.2
Total sugar	%	2.0	1.9	2.0	2.4
Alcohol	%	13.2	13.1	13.0	12.8
Lactic acid	mg/L	346	373	359	277
Citric acid	mg/L	2,496	3,626	5,419	8,826

## 6. 芋焼酎の一般香気成分濃度

一次もろみ酸度が、一次もろみの pH、揮発酸度、残全糖、アルコール濃度および酵母の生菌数、さらに二次もろみの酸度に対して影響を与えていたため、一次もろみ酸度が異なる4種類の芋焼酎の一般香気成分を分析し、その結果を Table 5-5 に示す。

酵母が生成する高級アルコール類やそのエステル類のうち、イソブチルアルコール、イソアミルアルコールおよび *n*-プロピルアルコールは一次もろみ酸度が高くなるに従い高濃度を示す傾向にあった。このことから、一次もろみ酸度が酵母における高級アルコール類の代謝の一部に影響することがわかった。こげ臭の指標となるフルフラールやその他の一般香気成分は4種類の芋焼酎で同程度の濃度であったため、今回設定した範囲における一次もろみ酸度の違いは、イソブチルアルコール、イソアミルアルコールおよび *n*-プロピルアルコールを除いて一般香気成分にほとんど影響を与えないことがわかった。

Table 5-5

Concentration of general flavor compounds in sweet potato *shochu*. (mg/L)

	<i>Koji</i> acidity			
	2.4	corresponds to		
		5	10	20
Acidity of primary <i>moromi</i>	11.2	18.2	47.2	62.6
Isobutyl alcohol	245	277	300	307
Isoamyl alcohol	283	283	311	310
active-Amyl alcohol	150	145	142	141
$\beta$ -Phenethyl alcohol	82	80	79	79
<i>n</i> -Propyl alcohol	101	104	135	123
<i>n</i> -Butyl alcohol	3	3	3	3
Isoamyl acetate	5	5	5	4
$\beta$ -Phenethyl acetate	5	4	4	3
Furfural	1	1	1	2
Acetal	8	8	12	8
Acetic acid	10	21	23	12
Acetoin	1	1	1	1
Diacetyl	1	1	1	0
3-Ethoxy-1-propanol	4	5	7	6
2,3-Butanediol	19	19	22	26
Methionol	1	1	1	1
Ethyl lactate	2	2	2	3
Ethyl acetate	33	31	34	30
Ethyl caproate	0	0	0	0
Ethyl caprylate	1	2	2	2
Ethyl caprate	2	2	2	2
Ethyl laurate	0	0	0	0

## 7. 芋焼酎の微量香気成分濃度

芋焼酎の微量香気成分は、原料であるサツマイモ由来の成分が多く、芋焼酎の香味に影響を与えることが知られている。Table 5-6 に芋焼酎の微量香気成分濃度を示す。

一次もろみ酸度が高くなるほど高濃度を示した成分は、リナロール、 $\alpha$ -テルピネオールおよび $\beta$ -ダマセノンであった。

リナロールは「花様」、「柑橘的」と表現される成分で、出麴酸度 20 相当の芋焼酎では 108  $\mu\text{g/L}$  であり、出麴酸度 2.4 の芋焼酎 (41  $\mu\text{g/L}$ ) や閾値 (40  $\mu\text{g/L}$ ) と比べて約 2.5 倍高濃度であった。また、 $\alpha$ -テルピネオールの最高濃度は閾値 (1,000  $\mu\text{g/L}$ ) を大きく下回るものの最低濃度と比べて約 2.5 倍高い値であった。これら2成分は蒸留中の酸性下での加熱によって生じる<sup>13)</sup>ため、一次もろみ酸度が高いもろみほど蒸留時に生成が促進されたと考えられる。

$\beta$ -ダマセノンは芋焼酎の甘い香りに関与する成分であり、Yoshizaki ら<sup>45)</sup>は芋焼酎に含まれる $\beta$ -ダマセノンの大部分は蒸留時に酸性下の加熱により配糖体から遊離して生じること、また加熱時の pH が低くなるほど $\beta$ -ダマセノン濃度が高まること、このことから麴のクエン酸濃度が焼酎の $\beta$ -ダマセノン濃度の決定要因の一つであると報告している。今回の実験では二次もろみの pH は 4.10~4.30 と大差はなかったが、一次もろみ酸度が高くなるほど $\beta$ -ダマセノンが高濃度になり、出麴酸度 20 相当の芋焼酎 (37  $\mu\text{g/L}$ ) は出麴酸度 2.4 の芋焼酎 (16  $\mu\text{g/L}$ ) と比べて 2.3 倍、閾値 (5  $\mu\text{g/L}$ ) の約8倍の値を示した。

シトロネロール、ネロールおよび *trans*-ローズオキサイドは、出麴酸度 2.4、出麴酸度5相当および出麴酸度 10 相当の芋焼酎では差がみられなかったが、それらと比べて出麴酸度 20 相当の芋焼酎は低い濃度であった。ローズオキサイドはバラ様の香気で芋焼酎特有の成分<sup>37)</sup>であり、その前駆体はシトロネロー

ルである。ローズオキシサイドの標準試薬はシス体とトランス体が混合されているが、GC カラムや GC の昇温速度などについて本研究と同じ条件で分析した高峯ら<sup>40)</sup>の報告から、検出時間の早いものがシス体、後に検出されるものがトランス体であると判断した。今回は4つの芋焼酎においてトランス体のみが検出され、出麴酸度 2.4, 出麴酸度5相当および出麴酸度 10 相当の芋焼酎において閾値 (0.35  $\mu$ g/L)を超える濃度であった。モデルもろみを pH 3.5 以下に調整するとシトロネロールからローズオキシサイドへの変換が促進される<sup>40)</sup>が、本研究における二次もろみの pH は 4.10 以上であったため、二次もろみの pH と芋焼酎のローズオキシサイド濃度に関連は見られなかった。出麴酸度 20 相当の芋焼酎の *trans*-ローズオキシサイドが他の3つの芋焼酎と比べて約2分の1の低濃度であったが、これは、前駆体であるシトロネロールが出麴酸度 20 相当の芋焼酎において低濃度であったことと関連すると考えられる。

また、ゲラニオールは、出麴酸度 10 相当の芋焼酎がその他の芋焼酎に比べて約 1.2 倍高い値であるが閾値 (80  $\mu$ g/L)には及ばなかった。ジメチルジスルフィド (DMDS) とジメチルトリスルフィド (DMTS) はたくあん漬け様の匂いを示す成分であり、これらが高濃度になると芋焼酎の濃厚さが増す。今回得た4つの芋焼酎からは、DMDS と DMTS のどちらの成分も検出できなかった。

Table 5-6

Concentration of small amount flavor compounds in sweet potato *shochu*.( $\mu$  g/L)

Acidity of primary <i>moromi</i>	<i>Koji</i> acidity				Threshold in 25% ethanol
	2.4	corresponds to			
		5	10	20	
	11.2	18.2	47.2	62.6	
Linalool	41	51	75	108	40* <sup>1</sup>
$\alpha$ -Terpineol	55	61	83	136	1,000* <sup>1</sup>
$\beta$ -Damascenone	16	17	26	37	5* <sup>2</sup>
Citronellol	51	51	54	41	150* <sup>1</sup>
Nerol	37	34	36	25	800* <sup>1</sup>
<i>trans</i> -Rose oxide	0.6	0.6	0.5	0.3	0.35* <sup>3</sup>
Geraniol	59	63	73	60	80* <sup>1</sup>

\*1) Reference 39

\*2) Reference 16

\*3) Reference 40, mixture of *cis*- and *trans*-.

## 8. 官能評価

一次もろみ酸度が異なる4種類の芋焼酎について官能評価を行い、その結果を Table 5-7 に示す。

香りは、一次もろみ酸度が低い芋焼酎は「重い」、「素朴で香ばしい甘さ」、「ナッツ様」、「やわらかい」、一次もろみ酸度が高い芋焼酎で「軽快」、「テルペン香」、「華やか」、「洗練された香り」といったコメントが挙げられ、一次もろみ酸度が低いと「重く」、一次もろみ酸度が高いと「軽く華やか」な香味となることがわかった。

この傾向は、Table 5-6 に示す一次もろみ酸度の高い芋焼酎で爽やかな柑橘香が特徴であるリナロール等が高濃度となった分析結果から予想される香味と一致した。なお、出麴酸度 20 相当の芋焼酎では、出麴酸度が低い芋焼酎の「素朴な甘い香り」とは異なる「果実的な甘い香り」が認められたが、これは  $\beta$ -ダマセノンの影響と考えられる。

また、味は一次もろみ酸度が低いほど「濃厚」で「余韻が残り」、一次もろみ酸度が高くなるほど「辛く」、「キレが良く」なる傾向であった。



Table 5-7 Sensory evaluation of sweet potato *shochu*.

		<i>Koji</i> acidity			
		2.4	corresponds to		
			5	10	20
Acidity of primary <i>moromi</i>		11.2	18.2	47.2	62.6
Odor	Heavy	++	+	-	-
	Light	-	-	+	++
Comments		Classic, Sweet, Nutty, Soft		Terpeney, Elegant, Fresh, Sophisticated	
Taste	Richness, Rounded	++	+	-	-
	Sharp	-	-	+	++

++ : applies strongly    + : applies    - : not applicable

#### 第4節 小括

低酸度麴にクエン酸を添加することで出麴酸度 2.4~20 に相当する芋焼酎もろみを造り、そのもろみと芋焼酎の特性を調べ、以下の知見を得た。

- (1) 一次もろみにおいて、一次もろみ酸度が低いもろみではアルコール濃度が18%と非常に高かったため酵母の生菌数が少なかった。一方、一次もろみ酸度が高いもろみでは、添加したクエン酸の影響で発酵が遅れた。
- (2) 二次もろみでは、一次もろみ酸度が低いもろみの立ち上がりが遅れたが、最終的にすべてのもろみの揮発酸度、直接還元糖、残全糖およびアルコール濃度に大差がなく、出麴酸度 20 相当のもろみにおいてもアルコール発酵が健全に進行することがわかった。
- (3) 出麴酸度 10 相当および出麴酸度 20 相当の一次もろみにおいて、クエン酸がアルコール発酵の過度な進行を抑えている可能性が示唆された。その働きにより酵母の生菌数が維持され、二次もろみが速やかに立ち上がったと考えられる。
- (4) 芋焼酎において、イソブチルアルコール、イソアミルアルコールおよび *n*-プロピルアルコールは一次もろみ酸度が高くなると高濃度を示す傾向にあった。このことから、一次もろみ酸度が酵母における高級アルコール類の代謝の一部に影響することがわかった。
- (5) 芋焼酎において、柑橘香がするリナロールと甘い香りの  $\beta$ -ダマセノン是一次もろみ酸度が高くなるほど高濃度を示した。このことには蒸留時のもろみ酸度が影響していると推察される。
- (6) 一次もろみ酸度が低い芋焼酎は濃厚で香ばしく甘い香りがあり、一次もろみ酸度が高い芋焼酎は軽快、華やかでキレがよくなる傾向にあり、一次もろみ酸度の高低が香味に影響を与えていた。

(7) 一次もろみ酸度には麴のクエン酸含量が大きく影響することから、出麴酸度が 10 を大きく超える麴菌の育種・利用が芋焼酎の香味のさらなる多様化につながると考えられる。

## 第 6 章

### 芋焼酎における蒸留時の各種成分の留出挙動

Distillation behavior of various components  
during the distillation of *moromi* to make sweet potato *shochu*.

#### 第1節 緒言

蒸留とはある液体を加熱して蒸気とし、これを冷却して再び液体として回収する操作である。酒税法では、連続式蒸留機で蒸留した酒類を連続式蒸留焼酎、単式蒸留機で蒸留した酒類を単式蒸留焼酎と定義している。本格焼酎は単式蒸留焼酎に分類され、また単式蒸留は常圧蒸留と減圧蒸留に区分される。本格焼酎である芋焼酎は水蒸気蒸留による常圧蒸留が一般的に行われており、これはボイラーで発生させた水蒸気を二次もろみに吹き込み加熱するもので直接加熱方式と呼ばれる。常圧蒸留機は蒸留機能以外に加熱装置としての役割を併せ持つことで熱化学反応が起き、もろみに存在していない成分が生成され留出する。焼酎の製造過程において生成するタイミングや物性の違いによって、蒸留開始からの経過時間が短いうちに留出が完了する成分や、蒸留の後半に留出量が増える成分があり、このような様子を留出挙動という。

各種成分の留出挙動を把握することは、香味の向上や製品の多様化などに貢献すると考えられる。「本格焼酎製造技術<sup>8)</sup>」に留出曲線が表示されているが、そこに示された成分はアルデヒド、フーゼル油、エステル、酸度、フルフラールおよび数種の長鎖脂肪酸エチルエステルであり、現在の芋焼酎の知見や分析技

術からすると限定された成分である。

ここでは、芋焼酎もろみを小型ステンレス製蒸留機に張り込み、蒸気吹込みによる常圧蒸留試験を行い、芋焼酎の特徴香成分であるモノテルペンアルコール類、 $\beta$ -ダマセノンおよびローズオキサイドの他に GC-MS により検出が可能な 50 成分を含めた 57 種類の香気成分の留出挙動と一般分析値の留出時の経時変化を検討した。

## 第2節 実験方法

### 1. 小仕込み試験

小仕込み試験は Table 6-1 に示す仕込み配合とし、サツマイモの品種はコガネセンガンを、酵母は鹿児島 5 号酵母を使用した。もろみは 30℃一定で管理し、一次もろみは7日間、二次もろみは9日間発酵させた。

Table 6-1 Small scale brewing of sweet potato *shochu*.

	Primary <i>moromi</i>	Secondary <i>moromi</i>	Total
Raw rice (kg)	1.0	-	1.0
Sweet potato (kg)	-	5.0	5.0
Water (L)	1.2	2.7	3.9

### 2. 二次もろみの分析

二次もろみの酸度、直接還元糖、残全糖およびアルコール濃度を酒類総合研究所標準分析法<sup>56)</sup>に従って分析した。揮発酸度はしょうちゅう醸造技術<sup>49)</sup>に従った。

### 3. 留出液の分画

小型ステンレス製蒸留機(NK6型、もろみ張り込み量6 L~8 L 用、南日汽缶工業株式会社製)に二次もろみ7 kg を張り込み、蒸気吹き込みによる常圧蒸留を行い、留出液を 300 mL ごとに分画した。13 の画分を得た時点で蒸留を完了し、そのときのエタノール濃度は2%であった。得られた画分については、ろ過を行わずに分析試料とした。

#### 4. 各画分の一般分析

エタノール濃度, 紫外部吸収, pH, 酸度については酒類総合研究所標準分析法<sup>56)</sup>に従った。濁度は白濁の指標であり, 光路長1 cm セルの 660 nm の吸光度を 1,000 倍して表した<sup>8)</sup>。

#### 5. 各画分の香気成分分析

##### 5.1 一般香気成分

一般香気成分は第2章の第2節3の方法で分析した。対象を Table 6-2 に示し, それぞれの留出挙動を示したグラフ番号を付した。

##### 5.2 長鎖脂肪酸エチルエステル

対象とした長鎖脂肪酸エチルエステルはラウリン酸エチル, ミリスチン酸エチル, パルミチン酸エチル, オレイン酸エチルおよびリノール酸エチルの5成分である。エタノール濃度が 50%を上回る画分では一般香気成分の分析方法で分析した。長鎖脂肪酸エチルエステルはエタノール濃度が低い場合に白濁を生じるため, エタノール濃度が 50%を下回る画分ではあらかじめエタノール濃度が 50%となるようにエタノールを添加して一般香気成分の分析方法で分析し, 元の画分のエタノール濃度となるように分析値を換算した。また, 検量線作成時にはエタノールを溶媒として標準液を調製した。

Table 6-2 List of general flavor compounds.

1	Isoamyl acetate	
2	Ethyl caproate	
3	Acetaldehyde	
4	Ethyl acetate	Fig. 6-3
5	Ethyl caprylate	
6	Acetal	
7	<i>n</i> -Propyl alcohol	
8	Isobutyl alcohol	
9	<i>n</i> -Butyl alcohol	
10	active-Amyl alcohol	Fig. 6-4
11	Isoamyl alcohol	
12	Ethyl caprate	
13	$\beta$ -Phenetyl acetate	Fig. 6-6
14	$\beta$ -Phenetyl alcohol	
15	3-Ethoxy-1-propanol	Fig. 6-9
16	Acetoin	
17	Acetic acid	
18	2,3-Butanediol	Fig. 6-10
19	Methionol	
20	Furfural	
21	$\gamma$ -Butyrolactone	Fig. 6-11



### 5.3 微量香気成分

微量香気成分は第4章の第2節1の方法で分析した。微量香気成分は、芋焼酎の特徴香成分<sup>12, 16, 37)</sup>であるモノテルペンアルコール類(リナロール,  $\alpha$ -テルピネオール, シトロネロール, ネロール, ゲラニオール)や  $\beta$ -ダマセノン, およびローズオキサイドを含む。分析した微量香気成分を Table 6-3 に示し, それぞれの留出挙動を示したグラフ番号を付した。たくあん漬けの匂いがするジメチルジスルフィドとジメチルトリスルフィドは, 今回の実験において検出できなかった。

ポラパック Q カラム濃縮法では試料のエタノール濃度によって回収率が異なる<sup>57)</sup>ため, あらかじめ各画分のエタノール濃度が 25%となるようにエタノールまたは水で調整して分析し, 元の画分のエタノール濃度となるように分析値を換算した。

## 6. 各画分の官能評価

官能評価は, 焼酎鑑評会の審査員を含む鹿児島県工業技術センターと大口酒造株式会社の職員計5名のパネルで行った。

Table 6-3 List of small amount flavor compounds.

1	Ethyl butyrate	
2	Ethyl isovalerate	
3	Isobutyl acetate	Fig. 6-3
4	<i>cis</i> -Rose oxide	
5	<i>trans</i> -Rose oxide	
6	Hexanol	
7	<i>cis</i> -3-Hexen-1-ol	
8	1-Octen-3-ol	Fig. 6-4
9	Ethyl nonanoate	
10	Citronellol	
11	Nerol	
12	Myrtenol	
13	Terpinen-4-ol	Fig. 6-6
14	4-Methyl-5-vinylthiazole	
15	Methyl salicylate	
16	Ethyl phenylacetate	
17	$\beta$ -Damascenone	
18	Linalool	
19	Geraniol	
20	Diethyl succinate	Fig. 6-7
21	Cinnamic acid ethyl ester	
22	Guaiacol	
23	1,1,3-Triethoxypropane	
24	Vanillin	
25	Benzylalcohol	Fig. 6-8
26	Ethyl DL-3-hydroxybutyrate	
27	$\alpha$ -Terpineol	Fig. 6-9
28	Phenylacetaldehyde	Fig. 6-10
29	5-Methyl-2-flualdehyde	
30	3-Thiophen aldehyde	Fig. 6-11
31	2-Thiophen aldehyde	

### 第3節 結果および考察

#### 1. 二次もろみの分析

Table 6-4 に発酵終了後の二次もろみの分析値を示す。すべての分析値に異常が認められないことから、雑菌汚染を受けずに発酵は順調に進行したと判断した。

Table 6-4 Analysis of fermented secondary *moromi*.

Acidity	pH	Volatile acidity	Direct sugar %	Total sugar %	Alcohol %
8.5	4.11	1.2	0.3	2.1	15.0

## 2. 1分あたりの留出量

Fig. 6-1 に画分ごとの1分あたりの留出量を示す。今回の実験では、画分8から画分9へ切り替わるときの留出液のエタノール濃度が10.2%であり、このときを一般的な蒸留の終点(カットポイント)とした。これを示すために Fig. 6-1 の画分8に縦の仕切り線を入れている。なお、焼酎調査書によると、芋焼酎の常圧蒸留においてカットポイントの留出液のエタノール濃度の平均値は10.5%である<sup>2)</sup>。今回はカットポイント以降も蒸留を継続し、画分13を得た時点で蒸留を完了した。画分8がカットポイントであることから、画分1～3を初留画分、画分4～6を中留画分、画分7～8を後留画分とした。画分9～13はカットポイントから蒸留の完了までの区間であり、後留後画分とした。一般的な蒸留ではカットポイントで蒸留を完了するため、今回の後留後画分にあたる部分は原酒には含まれない画分である。

蒸気の吹込み圧力は留出の開始から完了まで一定であったが、1分あたりの留出量に変動がみられた。1分あたりの留出量は画分1が38 mLと最も多く、蒸留の後半になるにつれて減少し、画分8では26 mLとなり画分1に対して68%まで減少した。

もろみ中の主な揮発性成分は水とエタノールである。今回用いたもろみのエタノール濃度は15.0%であるが、蒸留が進行するに従って蒸留機内のもろみのエタノール濃度は低下する。エタノール水溶液ではエタノール濃度により沸点が異なり、エタノール濃度が15%の場合90.2℃であり、10%の場合92.6℃、1%では99.0℃である<sup>58)</sup>。このように、エタノール水溶液の沸点はエタノール濃度が高いほど低く、エタノール濃度が低いほど高い。以上のことから、もろみのエタノール濃度が高い初留画分は沸点が低いために蒸気発生量つまり留出量が多く、蒸留が進むにつれて沸点が高まったために蒸気発生量が減少し留出

量が少なくなったと考えられる。

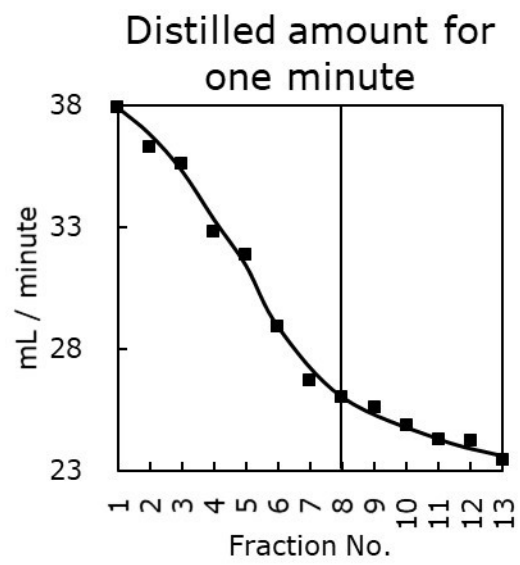
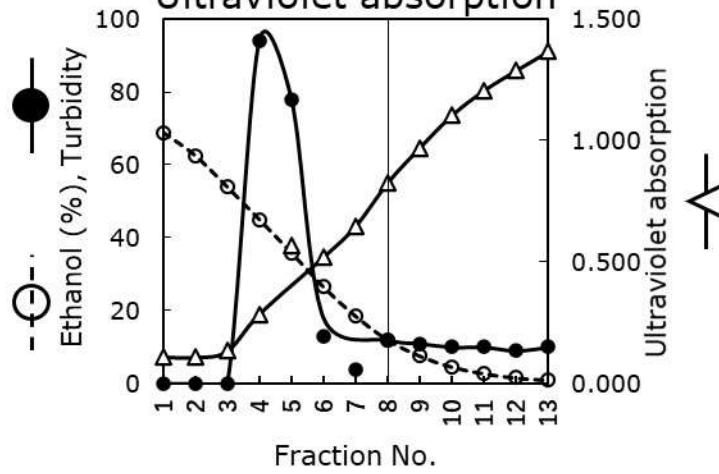


Fig. 6-1 Distilled amount for one minute.

### 3. 一般分析値の留出時の経時変化

Fig. 6-2-A に各画分のエタノール濃度，濁度および紫外部吸収の変化を示し，Fig. 6-2-B に pH および酸度の変化を示す。エタノール濃度 (Fig. 6-2-A) は蒸留初期から後期にかけて徐々に低下するなだらかな留出曲線を描いた。濁度 (Fig. 6-2-A) は画分1～3においてゼロであったが，画分4で急上昇してその画分4を頂点としたピークを描き，画分8以降では 10 程度の値を維持していた。画分4のエタノール濃度は 45.0% であり，蒸留過程においてエタノール 45% くらいの留出分から濁り始めるとの報告<sup>59)</sup>と同じ結果であった。紫外部吸収 (Fig. 6-2-A) は画分1～3において一定であったが，その後はなだらかに上昇した。pH (Fig. 6-2-B) は画分1で 5.42 と最も高く蒸留が進むにつれて徐々に低下し，画分9以降では一定になった。酸度 (Fig. 6-2-B) は pH と逆の動きを示した。エタノール濃度，濁度および酸度の留出時の経時変化は「本格焼酎製造技術<sup>8)</sup>」に示されており，その形状と今回得られた曲線は同様であった。

**Fig.6-2-A Ethanol, Turbidity, Ultraviolet absorption**



**Fig.6-2-B**

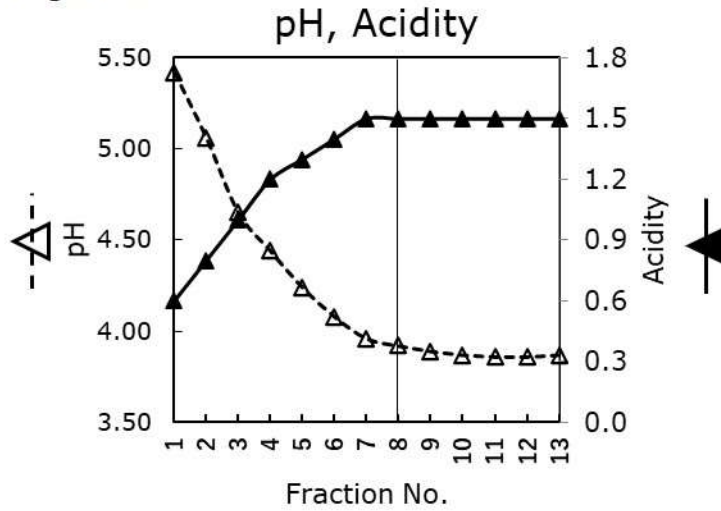


Fig. 6-2 Distillation curve of ethanol and general quality values.

- : Ethanol (%)
- : Turbidity
- △-: Ultraviolet absorption
- △-: pH
- ▲-: Acidity

## 4. 香気成分の留出曲線

画分ごとの香気成分を分析し、留出曲線を作成した。留出パターンを「本格焼酎製造技術<sup>8)</sup>」に記載の3種類(急減型, 漸減型, 漸増型)の他に新たに6種類に分類し、合計9種類の留出パターンについて Fig. 6-3~6-11 に示す。各留出曲線にエタノールの留出曲線を破線で示す。

### 4.1 急減型

Fig. 6-3 に示す急減型は、留出液濃度が画分1において最高値を示し初留画分(画分1~3)内で最高値の30%以下に減少したものとした。急減型に分類された成分は、エステル類やアルデヒド類、および *cis*-, *trans*-ローズオキサイドなどの11成分であった。エステル類やアルデヒド類が該当する点は既報<sup>8)</sup>と同様であった。このパターンの成分は、留出量が画分1において最も多いことからもろみ中に存在していたと考えられる。実際に酢酸イソアミルやカプロン酸エチルなどの酵母が生成する成分が多い。

アセトアルデヒドを除く10成分は一般的な蒸留の終点である画分8までに濃度がゼロになっていたため、蒸留残渣である焼酎粕に残らずすべて焼酎に回収されていると推察した。アセトアルデヒドは微量ではあるが画分13まで途切れることなく検出された。この理由として、アセトアルデヒドはストレッカー分解によりアミノ酸のアラニンから生成すること<sup>60)</sup>、また、アミノ酸のシステインが分解される際に生成すること<sup>61)</sup>が関係していると考えられる。なお、この留出曲線から、芋焼酎のアセトアルデヒドの大部分はもろみ中に生じていたものであり、蒸留時に生じたものはわずかな量であると推察される。

*cis*-, *trans*-ローズオキサイドは発酵中にシトロネロールから化学的に変換されて生じ、さらに蒸留工程でその変換が促進されると報告されている<sup>40)</sup>。後述するシトロネロールは画分9まで存在するにもかかわらず、今回明らかにした



*cis*-,*trans*-ローズオキサイドの留出曲線では画分3以降に検出されないことから、*cis*-,*trans*-ローズオキサイドの生成についてはさらに検討が必要である。

また、酢酸エチルの沸点は 77℃、エタノールの沸点は 78℃であり両成分の沸点はほぼ同じであるが、留出曲線の形状は異なっていた。酢酸エチルの留出液濃度は画分1で最大値を示し、その後急激に低下して画分4以降では検出されなかった。一方、エタノールの留出液濃度は画分1で最大値を示した後、画分 13 まで徐々に低下してなめらかな曲線を描いた。このような違いがみられた理由は不明であるが、ほぼ同じ沸点を有する成分において留出曲線は大きく異なることがわかった。

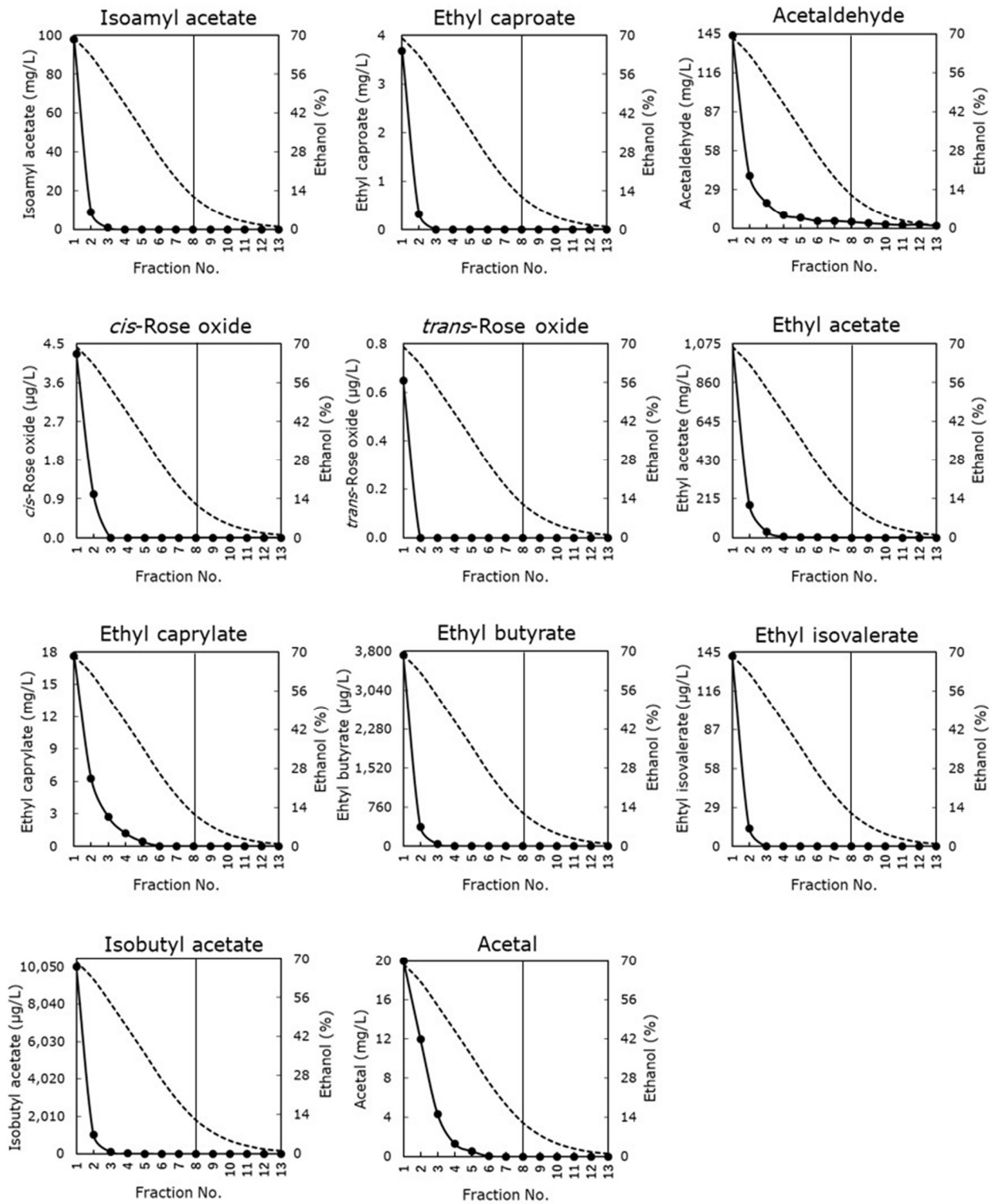


Fig. 6-3 Rapid decrease type of components in the distillation curves.

----- : Ethanol

## 4.2 漸減型

Fig. 6-4 に示す漸減型は、画分1において最高濃度を示し、その後徐々に留出濃度が低下したパターンである。*n*-プロピルアルコールなどの高級アルコール類、ヘキサノール、*cis*-3-ヘキセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、ノナン酸エチル、カプリン酸エチルの10成分が当てはまり、既報<sup>8)</sup>と同様にアルコール類が多く該当した。この10成分は画分8までに濃度がゼロ近くまで低下したことから、もろみ中に存在していた量の100%近くを焼酎に回収していることが推察される。

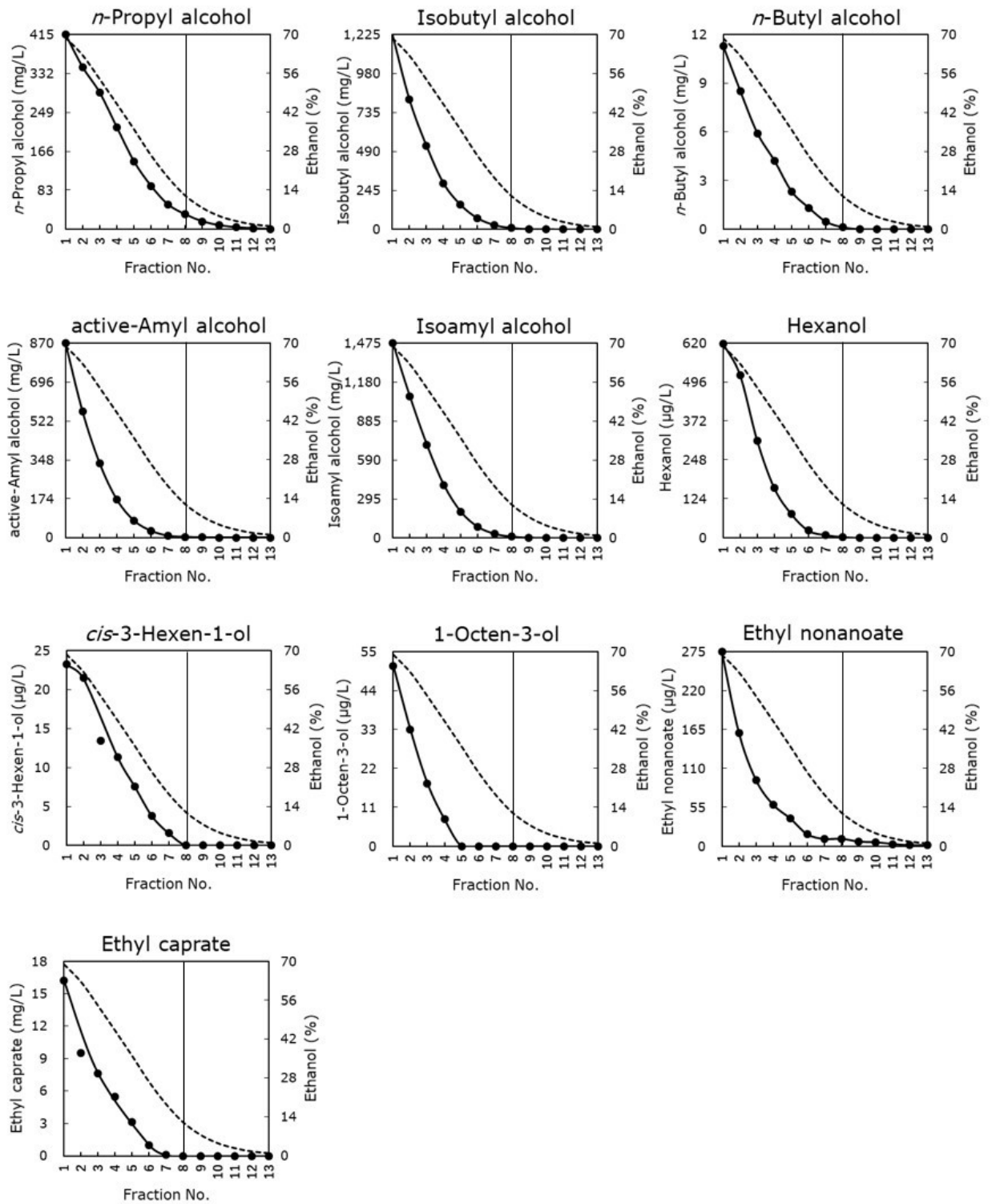


Fig. 6-4 Gradual decrease type of components in the distillation curves.

----- :Ethanol

### 4.3 急落型

Fig. 6-5 に示す急落型は、留出液濃度が画分1において最高値を示しその後徐々に低下するが、最高値に対し 60%以上の値からゼロへ急落したパターンとした。ラウリン酸エチルとミリスリン酸エチルが該当し、どちらも画分4から画分5にかけて急落した。

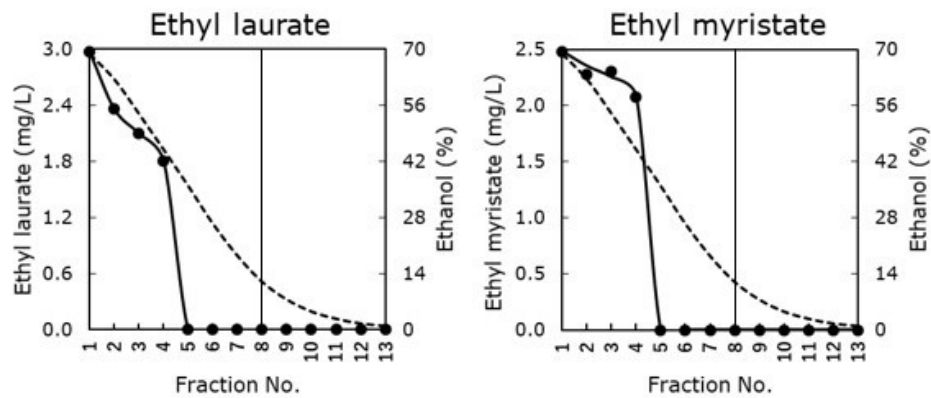


Fig. 6-5 Sudden loss type of components in the distillation curves.

----- :Ethanol

#### 4.4 初留画分頂点型

Fig. 6-6 に示す初留画分頂点型は、留出液濃度が画分2～3で最大となり、その後徐々に低下するパターンとした。このパターンは「本格焼酎製造技術<sup>8)</sup>」における漸減型を細分化したものであり、Fig. 6-4 の漸減型との違いは留出液濃度の最大値を示す画分が1であるか否かである。このパターンの成分は留出ピークが初留画分にあることから、もろみ中に存在していたものが多いと考えられる。このパターンには、長鎖脂肪酸エチルエステルのほか、シトロネロール、ネロールなどのモノテルペンアルコール類、酢酸  $\beta$ -フェネチルなどの 11 成分が該当した。

##### 4.4.1 長鎖脂肪酸エチルエステル

パルミチン酸エチル濃度は画分6以降で一定となり画分 13 まで検出されたが、オレイン酸エチルとリノール酸エチルはどちらも画分6以降で検出されなかった。画分1～3においてパルミチン酸エチルは全体の留出量の 56%、オレイン酸エチルは 76%、リノール酸エチルは 71%が留出したが、画分1～3の濁度 (Fig. 6-2-A) はゼロであった。この理由として画分1～3においてエタノール濃度が 54%～69%と高いために長鎖脂肪酸エチルエステルがエタノールに完全に溶解していたことが考えられた。一方、画分4と画分5は初留画分と比べて長鎖脂肪酸エチルエステル濃度が低いものの濁度が高い。このことについて、画分4と画分5はエタノール濃度が低いために長鎖脂肪酸エチルエステルがエタノールに溶解できずに白濁して濁度が高くなったと推察される。また、パルミチン酸エチル濃度が画分6以降において一定であった点は濁度 (Fig. 6-2-A) と同じであり、長鎖脂肪酸エチルエステルの中で特にパルミチン酸エチルと濁度の関係性が興味深く思われた。

リノール酸エチルは焼酎の欠点臭である油臭の原因物質の前駆体である。リ

ノール酸エチルが蒸留後半に留出するのであれば蒸留の終了点を検討して焼酎に回収するリノール酸エチル濃度を調整できるが、この留出曲線から、エタノールの回収とリノール酸エチルの除去を同時に行うことは難しいと判断した。

#### 4.4.2 シトロネロールとネロール

シトロネロールとネロールは画分8までにほとんどが留出していることから、両成分については焼酎製造で生じる量の大部分を回収していることが示唆された。これらの成分は病虫害などから被害を受けたサツマイモを原料とした場合に芋焼酎で高濃度になり、原料不良臭である芋イタミ臭の原因となる<sup>39)</sup>。シトロネロールとネロールの留出曲線はエタノールの留出曲線と似ているため、蒸留時にエタノールを回収しつつシトロネロールとネロールを排除することは難しい。芋焼酎に芋イタミ臭を出さないためにはサツマイモの傷んだ部分を丁寧に取り除くなどの原料処理の徹底が最善といえる。

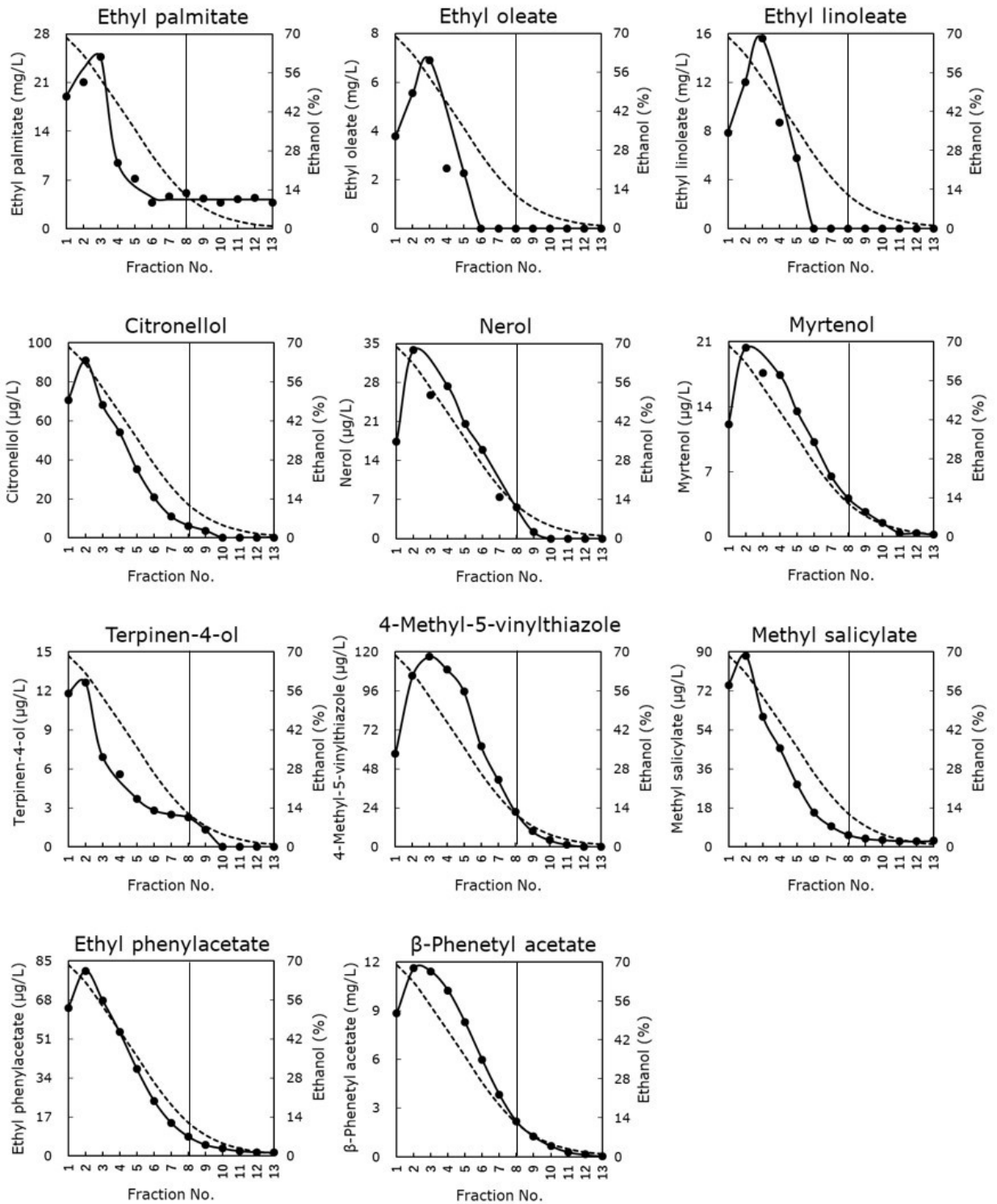


Fig. 6-6 Type of components having distillation curve with the top at the early fractions (Fr. 1-3).

----- :Ethanol



#### 4.5 中留画分頂点型

Fig. 6-7 に示す中留画分頂点型は、留出濃度が画分1から中留画分(画分4~6)にかけて高まり、中留画分で最大を示し、その後低下する留出パターンとした。このパターンには、芋焼酎の甘い香りに関与する  $\beta$ -ダマセノンと芋焼酎の特徴香成分であるリナロールのほかにゲラニオールなど合計7成分が見出された。

Yoshizaki ら<sup>45)</sup>は  $\beta$ -ダマセノンが蒸留中に配糖体の加水分解によって生じること、またフルフラールと同様に蒸留後半に向けて留出量が増加し、焼酎粕中の残留量も多いことを報告している。本研究においても、 $\beta$ -ダマセノンは留出濃度が初留画分から中留画分にかけて高まったことから、蒸留時に生成されることが示唆された。また、後留画分から後留後画分にかけて留出濃度が低下することが新たにわかった。

リナロールは画分5を頂点としたピークを描いた。リナロールは蒸留時の酸性下での加熱によりリナリル配糖体からの遊離<sup>62)</sup>およびネロールやゲラニオールからの変換<sup>43)</sup>で生じるため、蒸留がある程度進んだ中留画分に頂点があると考えられた。

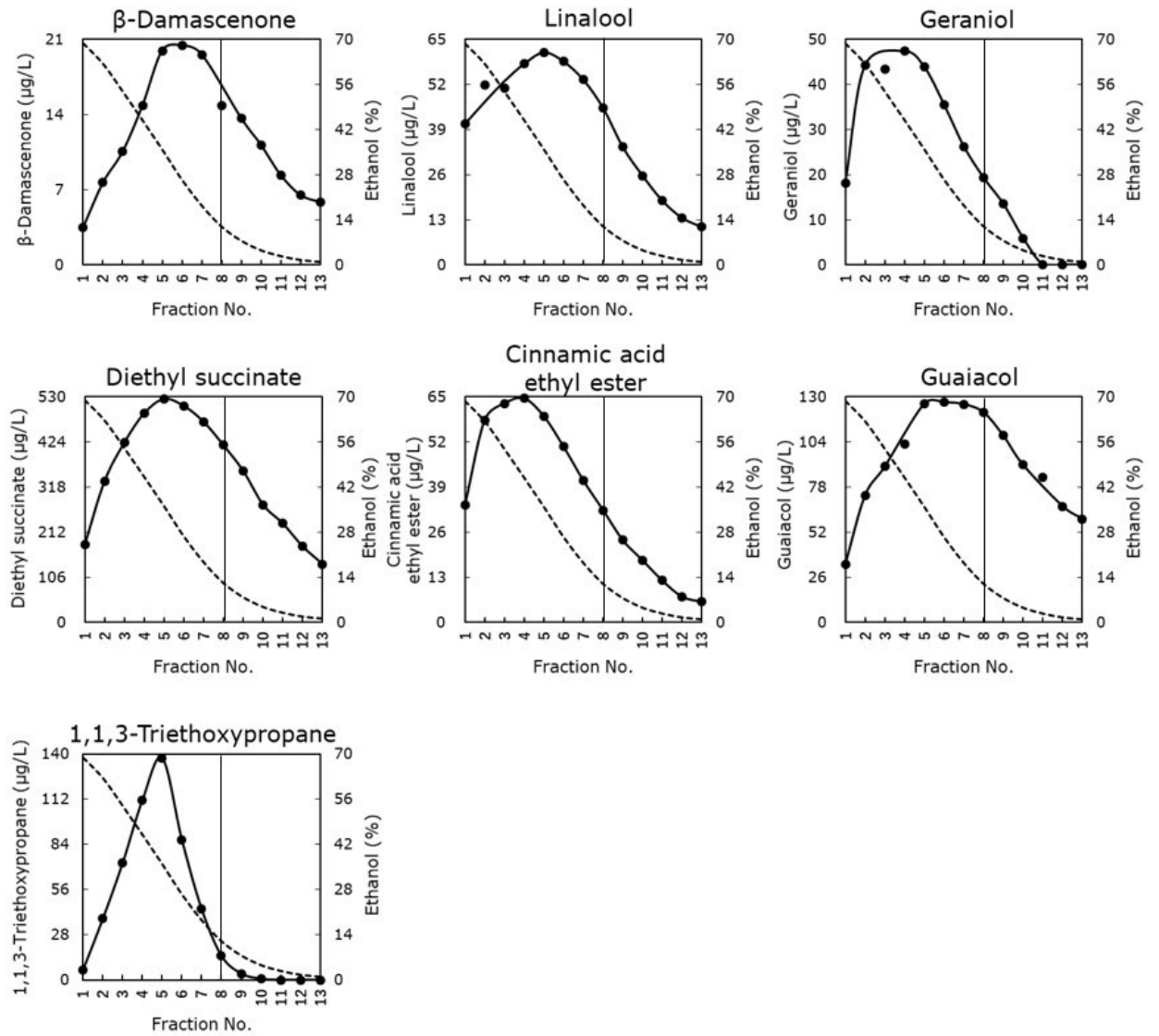


Fig. 6-7 Type of components having distillation curve with the top at the middle fractions (Fr. 4-6).

----- :Ethanol

#### 4.6 後留画分頂点型

Fig. 6-8に示す後留画分頂点型は、後留画分(画分7~8)に留出濃度が最大となるパターンとし、バニリン、ベンジルアルコール、DL-3-ヒドロキシ酪酸エチルの3成分が該当した。バニリンは泡盛古酒の甘いバニラ様の香りに寄与する物質であることが示唆されており、蒸留中に原料由来のフェルラ酸が主に4-ビニルグアヤコールに変換され、貯蔵中に4-ビニルグアヤコールがバニリンに変換される<sup>63)</sup>。バニリンは画分1~3で検出されず、画分4から画分5にかけて急激に留出濃度が高まる特徴的な留出曲線を示した。小関と岩野<sup>63)</sup>はフェルラ酸のみを含むクエン酸緩衝液からなるアルコール15%のモデル焼酎もろみを蒸留したところ、後留に若干のバニリンを検出したと報告しており、これは今回の結果と同じ傾向であった。

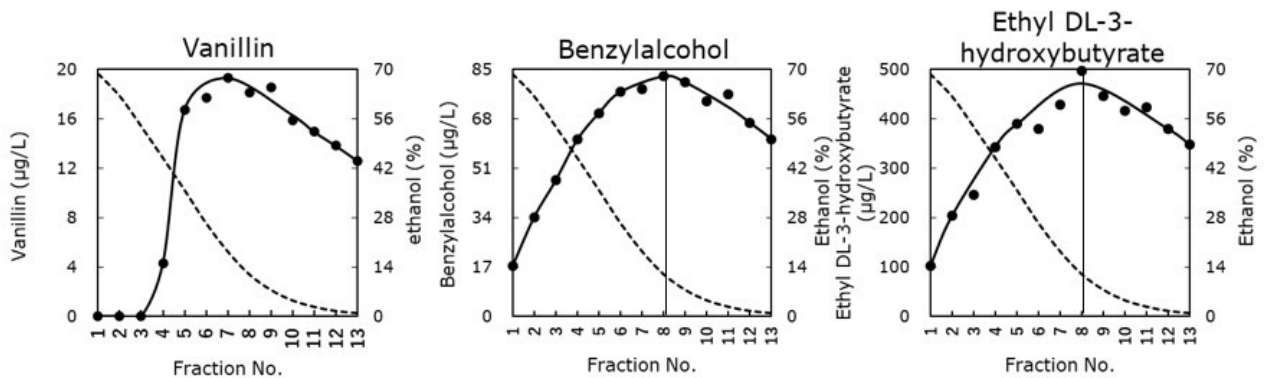


Fig. 6-8 Type of components having distillation curve with the top at the later fractions (Fr. 7-8).

----- :Ethanol

#### 4.7 後留後面分頂点型

Fig. 6-9 に示す後留後面分頂点型は、留出曲線の頂点が一般的な蒸留では回収しない画分9以降にあるパターンとした。このパターンには、モノテルペンアルコール類の  $\alpha$ -テルピネオール、高級アルコール類の  $\beta$ -フェネチルアルコールなどの4成分が見出された。 $\alpha$ -テルピネオールは加熱によってネロールやゲラニオールから変換されて生じる<sup>43)</sup> ため、蒸留後半にかけて留出濃度が高まったと考えられた。

$\beta$ -フェネチルアルコールは時間と共に漸増するとされている<sup>8)</sup>。 $\beta$ -フェネチルアルコール濃度は画分7までは漸増したが、その後ほぼ横ばいとなり画分11以降は減少することが明らかになった。 $\beta$ -フェネチルアルコールは酵母が生成するためもろみ中に存在しているが、同じく酵母が生成するイソアミルアルコール (Fig. 6-4) などの留出挙動と逆の動きであった。

アセトインは画分4と画分9の2か所に頂点があり、画分9の濃度は画分4の約2倍の値であった。このように頂点が2つある留出曲線は、57種の香味成分の中でアセトインのみであった。アセトインは清酒において酵母や乳酸菌によって  $\alpha$ -アセト乳酸から生成すること<sup>27)</sup>、また、 $\alpha$ -アセト乳酸は酸や加熱によってジアセチルやアセトインに分解すること<sup>64)</sup>が報告されている。アセトインの留出曲線では蒸留が進むにつれて留出液の濃度が高まることから、芋焼酎においては酸性条件下で加熱を伴う蒸留時にアセトインが生成していることが示唆された。なお、アセトインは醸造物中では無臭とみなしてほぼ問題ない<sup>64)</sup>、とされている。

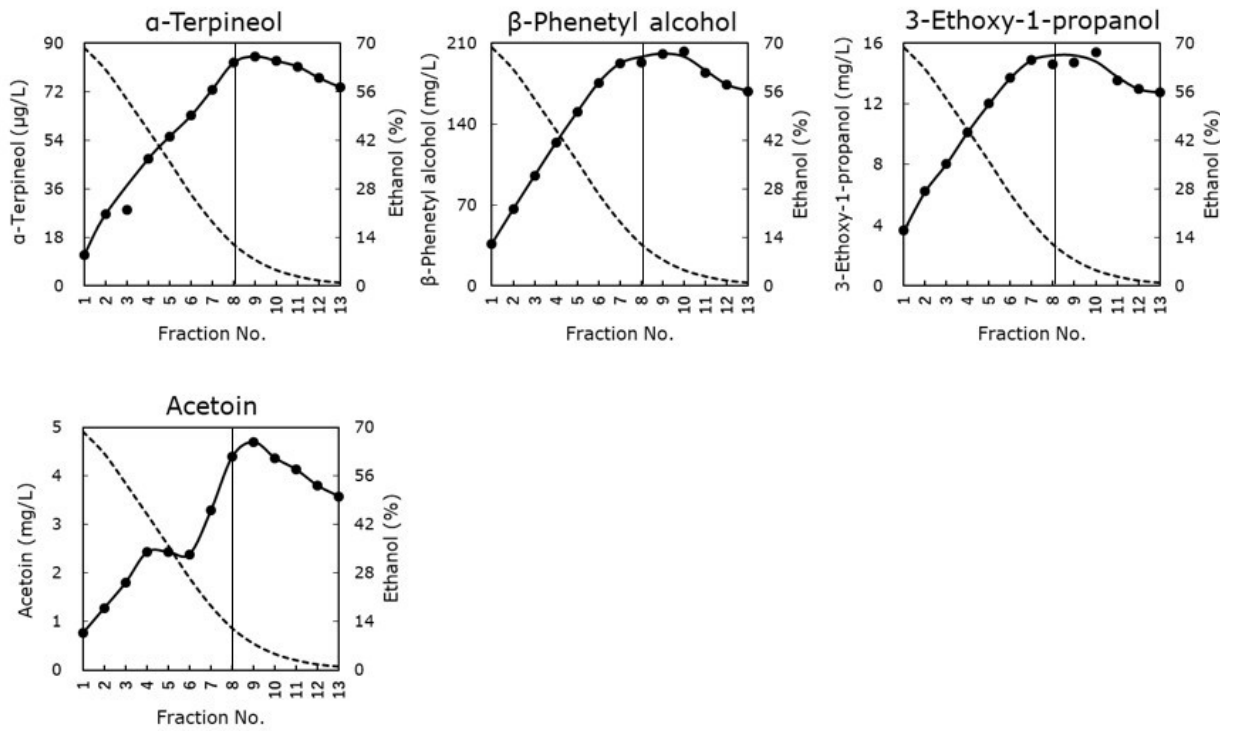


Fig. 6–9 Type of components having distillation curve with the top at the end fractions (Fr. 9–13).

----- :Ethanol

#### 4.8 漸増後一定型

Fig. 6-10 に示す漸増後一定型は、留出液濃度が徐々に増加し最大濃度あたりで一定になるタイプとした。酢酸や 2,3-ブタンジオールなど4成分が該当した。この4成分は最大濃度を示した画分以降の濃度が低下しないことから、焼酎粕への残留分が多いと推測される。いずれも一般的な蒸留の終点である画分8あたりから一定になった。酢酸と同様に Fig. 6-2-B の酸度も漸増後一定型であるが、これは酢酸と酸度の相関が高いためである。第2章の第3節1において、2,3-ブタンジオールは蒸留の後半に留出量が増加する酢酸とフルフラールに対して正の相関が認められたことから、酢酸等と同様に蒸留の後半に留出のピークがあると予測していた。2,3-ブタンジオールの留出量は蒸留の後半に増加したため、留出挙動は成分間の相関に影響する要因の一つと考えられた。また、フェニルアセトアルデヒドはストレッカー分解によりフェニルアラニンから生成することが知られている<sup>60)</sup>。このため、加熱時間が長くなるに従い留出濃度が高まったと考えられた。

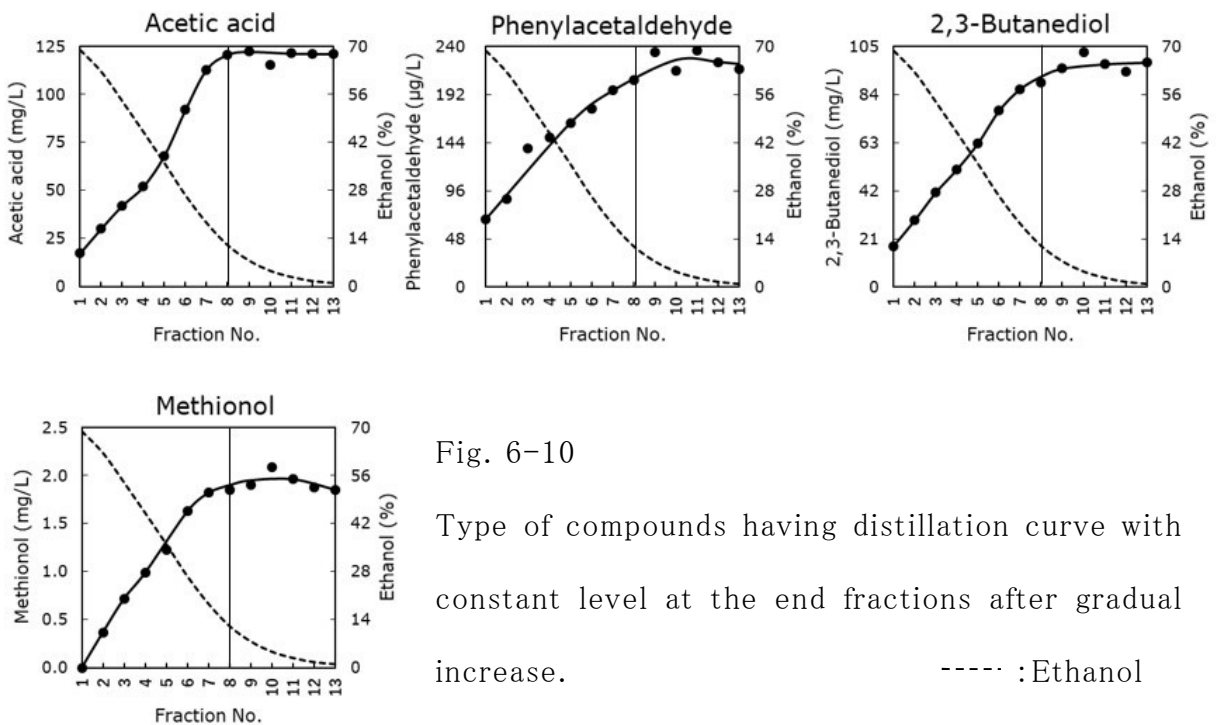


Fig. 6-10

Type of compounds having distillation curve with constant level at the end fractions after gradual increase.

## 4.9 漸増型

Fig. 6-11 に示す漸増型は留出液濃度が最終画分 13 において最大となる成分である。フルフラール、5-メチル-2-フルアルデヒド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、3-チオフェンアルデヒドおよび 2-チオフェンアルデヒドの5成分が該当した。いずれも5員環を持つ化合物であり、それぞれの構造式を Fig. 6-12 に示した。

フルフラールと 5-メチル-2-フルアルデヒドはフルフラール類である。フルフラール類は加熱によって生じるためにこのような留出曲線を描いたものと考えられる。フルフラールの値と紫外部吸収の値には相関がある(第3章 第3節4)が、フルフラール類が留出していない画分1~2も紫外部吸収(Fig.6-2-A)はゼロではなかったことからフルフラール類以外に紫外線を吸収する成分の存在が示唆された。チオフェン類はメイラード反応で生じる<sup>60)</sup>ため、3-チオフェンアルデヒドと 2-チオフェンアルデヒドは漸増型であると考えられた。

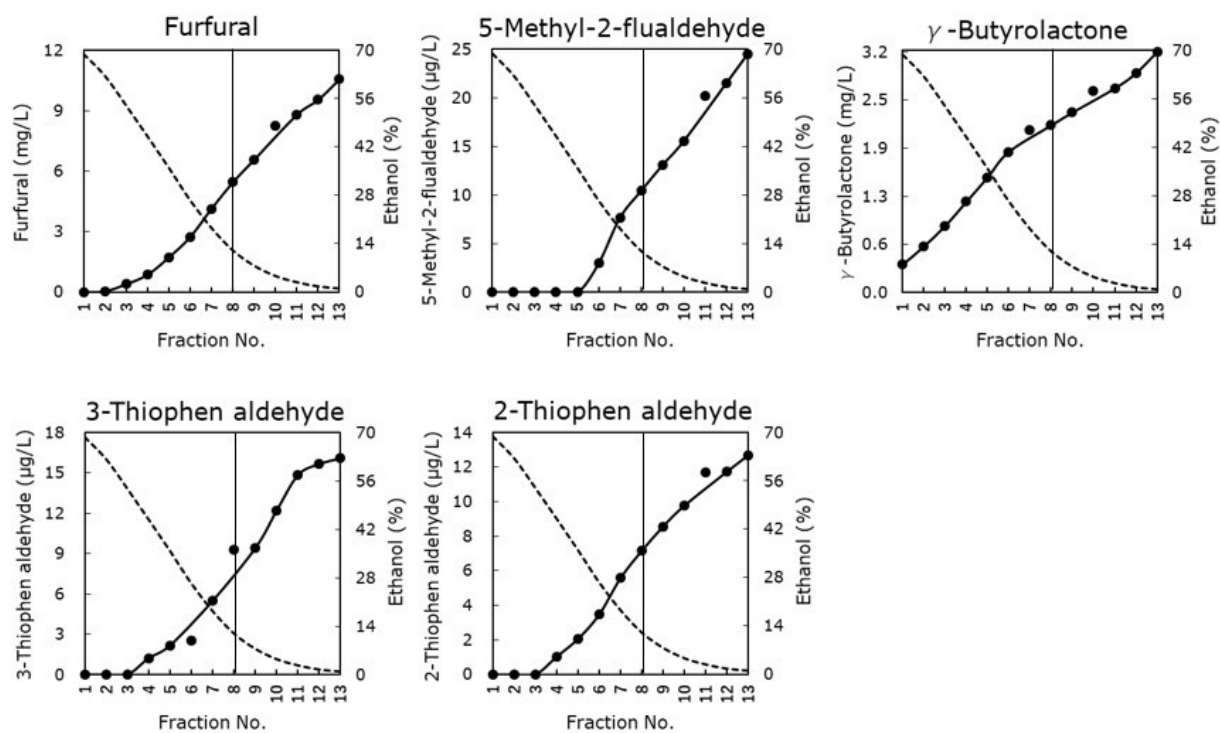


Fig. 6-11 Gradual increase type of components in distillation curves.

----- :Ethanol

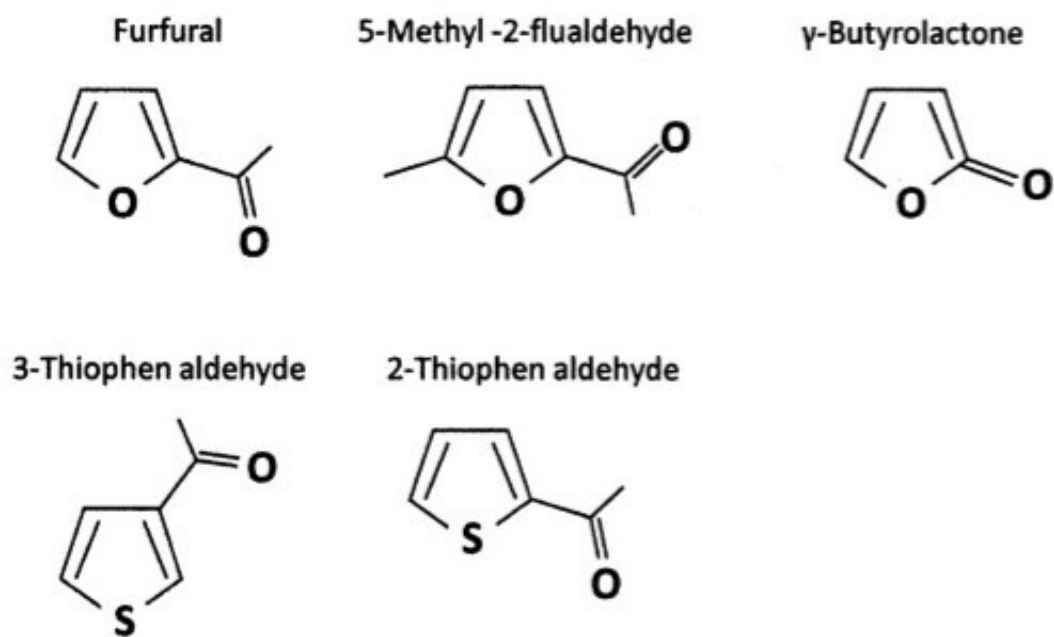


Fig. 6-12 Structural formula of compounds of the gradually increasing type.



## 5. 各画分の官能評価

官能評価では、画分1は酢酸エチルの香りが強く高級アルコール類の香りもあり、画分2と画分3はエステル香があるなど初留画分は華やかな印象があった。初留画分はエステル類や高級アルコール類が多く留出しており、官能評価の結果と相応していた。

画分4～6または画分5～8には蒸した芋の甘い香りとの意見があった。これら画分では、エステル類や高級アルコール類が留出していない または留出濃度が低下しており、かつ、芋焼酎の甘い香りに関与する  $\beta$ -ダマセノン (Fig.6-7) と芋焼酎の特徴香成分であるリナロール (Fig.6-7) の留出ピークと重なっているため、蒸した芋の甘い香りを認識したと考えられる。

画分7以降は焼酎の欠点臭である末垂れ臭や酸臭、渋味が指摘され、画分9以降は焼酎粕様の香りや加熱臭、キレが悪いとの指摘があった。ただし、本研究において末垂れ臭や加熱臭の原因物質を特定することはできなかった。

#### 第4節 小括

芋焼酎の常圧蒸留において留出液を分画することで、一般分析値の留出時の経時変化と 57 種類の香気成分の留出曲線を明らかにした。また、今回のもろみ条件・蒸留条件において、香気成分を9種類の留出パターンに分類できた。

- (1) 1分当たりの留出量は、蒸留の初期に最も多く蒸留が進むにつれて減少した。
- (2) 急減型を示したものは *cis-*, *trans-*ローズオキサイドやエステル類など 11 成分あり、画分1で最高濃度を示したことから もろみ中に存在していたこと、一般的な蒸留の終点である画分8までにほとんどの成分の留出が完了したことから、生じる全量を焼酎に回収していることが推察された。
- (3) 漸減型を示したものは高級アルコール類などの 10 成分であり、画分8までに濃度がゼロ近くまで低下したことから、もろみ中に存在していた量の 100% 近くを焼酎に回収していることが示唆された。
- (4) 急落型を示したものはラウリン酸エチルとミスリン酸エチルの2成分であった。
- (5) 初留画分頂点型を示したものは長鎖脂肪酸エチルエステルのパルミチン酸エチル、オレイン酸エチルおよびリノール酸エチルとモノテルペンアルコール類であるシトロネロールとネロールなどの 11 成分であった。
- (5-1) 焼酎の濁りの原因とされる長鎖脂肪酸エチルエステルが初留画分において高濃度であるにもかかわらず濁度がゼロであった理由は、高濃度のエタノールにこれら長鎖脂肪酸エチルエステルが完全に溶解していたためと考えられる。
- (5-2) 原料不良臭の原因物質であるシトロネロールとネロールはどちらもエタノールと同様な留出挙動を示したことから、蒸留時にエタノールを回収しつ

つ それらを除外することは困難と判断した。

- (6) 中留画分頂点型を示したものは芋焼酎の甘い香りに関与する $\beta$ -ダマセノンや芋焼酎の特徴香成分であるリナロールなどの7成分であり、これら成分の生成に加熱が関与していると考えられる。
- (7) 後留画分頂点型を示したものはバニラ様の香りがするバニリンなどの3成分であった。
- (8) 後留後画分頂点型を示したものは $\beta$ -フェネチルアルコールやアセトインなどの4成分であった。アセトインの留出曲線には2つのピークが見られた。1つ目の頂点は中留画分にあり、その約2倍高い濃度を示す2つ目の頂点は後留後画分にあった。
- (9) 漸増後一定型を示したものは酢酸などの4成分であり、この4成分は最大濃度を示した画分以降の濃度が低下しないことから、焼酎粕への残留分が多いと推測される。
- (10) 漸増型を示したものはフルフラール類やチオフエン類などの5成分であった。これらの成分は加熱によって生じるために、留出液濃度の上昇が最終画分まで続いたと考えられた。フルフラールは紫外外部吸収と相関があるが、フルフラールが検出されない画分に紫外線の吸収が見られたことから、フルフラール以外に紫外線を吸収する成分の存在が示唆された。
- (11) 官能評価では、初留画分はエステル類などの華やかな香り、中留～後留画分は蒸した芋の甘い香り、後留後画分は末垂れ臭や加熱臭と表現された。
- (12) これらのデータは、芋焼酎の香味の向上や製品の多様化などにつながると考えられる。

## 第 7 章

### 総括

本格焼酎は原料や製法の組み合わせにより多彩な製品が市販されている。本研究では、芋焼酎の製造条件と酒質分析値ならびに香味の関連を明らかにすることを目的とした。

第1章の緒論の後、第2章～第4章では、多様化された本格焼酎について原料や製法の違いがどのように酒質分析値に影響するか検討するために、市販されている芋焼酎 65 点と黒糖焼酎9点の合計 74 点について酒質分析を行った。

第2章では、芋焼酎と黒糖焼酎について 32 項目の酒質分析値(一般分析:pH, 酸度, 濁度, 紫外部吸収, TBA 価の5項目, 一般香气成分:27項目)を明らかにした。芋焼酎は黒糖焼酎と比較して、 $\beta$ -フェネチルアルコール, 酢酸イソアミル, 酢酸  $\beta$ -フェネチル, フルフラールなどの濃度が高く, *n*-ブチルアルコール, アセトイン, アセタールなどの濃度が低かった。また, 芋焼酎 65 点について分析項目ごとのヒストグラムを作成し, その形状を6つのタイプに分類できることを明らかにした。酢酸や酢酸イソアミルのヒストグラムにおいて, それぞれ1製品のみが極めて高い値を示しており, 前者は明治期の製法「どんぶり仕込み」が, 後者は酢酸イソアミルを高生産する酵母を使用したことが原因であった。乳酸エチルの濃度が高い製品は黄麹製品と芋麹製品の一部であり, もろみへの乳酸添加の影響と考えられる。メチオノールのヒストグラムではカメ壺仕込み製品群が高濃度側に分布し, その平均濃度は芋焼酎全体の平均値と比べて 2.1 倍高かった。

第3章では, 第2章にて得られた酒質分析値を用いて芋焼酎における成分

間の相関を調べた。吟醸酒における相関<sup>32)</sup>と比較すると、芋焼酎と吟醸酒において生成経路が共通する高級アルコール間では芋焼酎と吟醸酒は同じ相関を示したが、酢酸エステル類と中鎖脂肪酸エチルエステルにおいては異なる相関が多く見られた。また、チオバルビツール酸(TBA)価は焼酎の欠点臭の一つである油臭の指標とされてきたが、油臭の指摘率と TBA 価との相関は低いことが指摘されていた。本研究では油臭の原因物質ではないアセトアルデヒドとフルフラールが共存すると TBA 価が著しく増加することを明らかにした。このことを受けて独立行政法人酒類総合研究所では焼酎を分析し、油臭の指摘と TBA 価との関係性が見いだせなかった<sup>19)</sup>ため、2019 年に開催された酒類総合研究所の第 42 回 本格焼酎・泡盛鑑評会から TBA 価の分析は中止された。

第4章では、芋焼酎と黒糖焼酎について微量香気成分 11 成分の濃度を明らかにし、黒糖焼酎において甘い香りを持つ  $\beta$ -ダマセノンの存在を初めて確認した。芋焼酎 65 点については、微量香気成分ごとのヒストグラムを作成し、製造条件との関係を調べた。いずれも芋焼酎の特徴香成分である柑橘香がするリナロールとバラ様の香りがするローズオキサイドおよび  $\beta$ -ダマセノン濃度のヒストグラムにおいて、芋麹製品群は高濃度側に分布するなど製造条件によって分布に特徴がみられ、芋焼酎の多様さが視覚的に確認された。製造条件の影響を最も強く受けた微量香気成分はリナロールと  $\beta$ -ダマセノンであった。さらに、「らっきょう・たくあん漬け・硫黄的」の香りがするジメチルジスルフィド(DMDS)と「たくあん漬けの匂い」のジメチルトリスルフィド(DMTS)について、香りを感じる最低濃度である閾値を決定した。焼酎に含まれる香気成分の濃度を閾値で割った香気寄与度(OAV)は、値が高くなるにつれて香りを強く感じる。DMDS と DMTS の芋焼酎 65 点における平均 OAV を、リナロール、ローズオキサイドおよび  $\beta$ -ダマセノンの平均 OAV と比較すると、DMDS は1~5倍高く、DMTS は3

～16 倍高かった。また、DMDS と DMTS の最大 OAV をリナロール、ローズオキサイドおよび  $\beta$ -ダマセノンの最大 OAV と比較すると、DMDS は 1.7～5 倍高く、DMTS は 5～14 倍高かった。このことは、DMDS と DMTS の香りは特徴香成分並み またはそれ以上に強く芋焼酎から感じられることを示唆している。実際に DMDS や DMTS の濃度が高くなるにつれて芋焼酎のたくあん漬けの匂いは強くなり、香味の濃厚さが増したことから、DMDS と DMTS は芋焼酎におけるたくあん漬けの匂いの強弱に関与する重要な成分と考えられる。

焼酎製造において、クエン酸は白麹菌と黒麹菌により生成され、低 pH によりもろみの腐造を防止している。クエン酸の生成量が多い場合はもろみ酸度の値が高くなるが、もろみ酸度と焼酎の香味の関係は不明であった。そこで、第 5 章では、一次もろみ酸度の違いが、一次もろみと二次もろみの発酵状態および芋焼酎の香味に与える影響を明らかにするために芋焼酎を小仕込み試験した。一次もろみの酸度が低い場合は、一次もろみにおいて酵母が過剰にアルコール発酵した結果、高濃度のアルコールにより二次仕込み前の酵母の生菌数が減少し、二次もろみ初期のアルコール発酵が遅れることがわかった。その後は、順調な発酵経過を示したもろみと同じような経過を示し、腐造に至ることはなかった。二次もろみの立ち上がりが遅れている間は、アルコール濃度が高いために雑菌汚染を免れていたと考えられる。対照的に、一次もろみ酸度が高い場合は、一次もろみにおいて発酵が遅れたが、二次仕込み前の酵母の生菌数が多かったため二次もろみが速やかに立ち上がった。酸度が非常に高い一次もろみにおいて、クエン酸は、低 pH によるもろみの腐造防止のほかに、アルコールの過剰な生成を抑制することで間接的に酵母数を維持する働きがあると考えられる。最終的に一次もろみ酸度の違いは酸度を除く二次もろみの分析値に影響を与えなかった。また、焼酎を分析すると、酵母が生成する高級アルコール類の

うち  $\beta$ -フェネチルアルコールなどに対して一次もろみ酸度の影響は見られなかったが、イソブチルアルコール、イソアミルアルコールおよび *n*-プロピルアルコールは一次もろみ酸度が高くなるに従い高濃度となった。このことから、一次もろみ酸度が酵母における高級アルコール類の代謝の一部に影響することがわかった。リナロールと  $\beta$ -ダマセノン是一次もろみ酸度が高くなるにつれて高濃度となった。このことには蒸留時のもろみ酸度が影響していると推察される。官能評価では、一次もろみ酸度が低い芋焼酎は濃厚で香ばしく甘い香りがあり、一次もろみ酸度が高い芋焼酎は軽快、華やかでキレがよいと表現され、一次もろみ酸度の高低が香味に影響を与えることが明らかになった。

第6章では、芋焼酎の香気成分について蒸留時の留出挙動を明らかにするために小仕込み試験を行った。芋焼酎では常圧蒸留が一般的に行われており、常圧蒸留では、蒸留時に熱化学反応が起きて、もろみに存在していない成分が生成され留出する。焼酎の製造過程において生成するタイミングや物性の違いによって、蒸留の前半に留出が完了する成分や、蒸留の後半に留出量が増える成分があり、このような留出の様子を留出挙動という。各種成分の留出挙動を把握することは、焼酎の香味の向上や多様化に貢献すると考えられる。そこで、芋焼酎もろみを小型ステンレス製蒸留機に張り込み、蒸気吹込みによる常圧蒸留試験を行い、芋焼酎の特徴香成分であるモノテルペンアルコール類、ローズオキサイドおよび  $\beta$ -ダマセノンを含む 57 種類の香気成分について留出挙動を検討し、香気成分を以下の9種類の留出パターンに分類することを提案した。

- ① 急減型 (*cis*-, *trans*-ローズオキサイドやエステル類など 11 成分)
- ② 漸減型 (高級アルコール類などの 10 成分)
- ③ 急落型 (ラウリン酸エチルとミリスリン酸エチルの2成分)

- ④ 初留画分頂点型(長鎖脂肪酸エチルエステル, シトロネロールおよびネロールなどの11成分)
- ⑤ 中留画分頂点型(リナロール,  $\beta$ -ダマセノンなどの7成分)
- ⑥ 後留画分頂点型(バニリンなどの3成分)
- ⑦ 後留後画分頂点型( $\beta$ -フェネチルアルコールなどの4成分)
- ⑧ 漸増後一定型(酢酸などの4成分)
- ⑨ 漸増型(フルフラール類やチオフェン類などの5成分)

①～④は一般的な蒸留の終点までに多くの成分の留出が完了したことから、生じる量の大部分を焼酎に回収していることが推察される。④に分類したシトロネロールとネロールは原料不良臭の原因物質であり、どちらもエタノールと同様な留出挙動を示したことから、蒸留時にエタノールを回収しつつそれらを除外することは困難と判断した。⑤～⑨に該当した成分の多くは生成に加熱が関与していると考えられる。また、フルフラールは紫外線吸収と相関があるが、フルフラールが検出されない画分に紫外線の吸収が見られたことから、フルフラール以外に紫外線を吸収する成分の存在が示唆された。官能評価では、初留画分はエステル類などの華やかな香り、中留～後留画分は蒸した芋の甘い香り、後留後画分は末垂れ臭や加熱臭と表現された。また、1分当たりの留出量は、蒸留の初期に最も多く蒸留が進むにつれて減少した。

第7章では、上記各章の結果を総括し内容をまとめた。本研究は市販焼酎の多検体分析と統計解析ならびに芋焼酎の小仕込み試験によって、芋焼酎の製造条件と酒質分析値および香味の関連の一部を明らかにしたものであり、これらのデータは、芋焼酎の香味の向上や多様化などにつながると考えられる。



## 参考文献

- 1) 内田栄吉:「鹿児島県酒造組合連合会史」, 三立舎, 564 (1986)
- 2) 熊本国税局:平成 29 酒造年度 焼酎調査書 (2019)
- 3) 鹿児島県本格焼酎技術研究会:「鹿児島の本格焼酎」, 醸界タイムス社, 大阪, 44-49 (2004)
- 4) 吉武利文:「香料植物」, 法政大学出版局, 東京, 60 (2012)
- 5) 日本香料協会:「香りの総合辞典」, 朝倉書店, 東京 (1998)
- 6) 瀬戸口眞治, 山口 巖, 浜崎幸男:鹿児島県工業試験場年報, 33, 33-35 (1987)
- 7) 松原英隆, 今村弥生:日本醸造協会誌, **106**, 493-501 (2011)
- 8) 日本醸造協会:「本格焼酎製造技術」, 日本醸造協会, 東京 (1991)
- 9) 西谷尚道, 荒巻 功, 菅間誠之助:醗酵工学会誌, **56**, 182-187 (1978)
- 10) 西谷尚道, 山川宗克, 荒巻 功, 菅間誠之助:醗酵工学会誌, **56**, 188-193 (1978)
- 11) 西谷尚道, 荒巻 功, 久保井雅男, 菅間誠之助:日本醸造協会誌, **73**, 318-320 (1978)
- 12) T. Ohta, R. Ikuta, M. Nakashima, Y. Morimitsu, T. Samuta, H. Sakaki:*Agric. Biol. Chem.*, **54**, 1353-1357(1990)
- 13) 太田剛雄:日本醸造協会誌, **86**, 250-254 (1991)
- 14) 神渡 巧, 瀬戸口眞治, 緒方新一郎, 間世田春作:日本醸造協会誌, **98**, 729-736 (2003)
- 15) 農林水産省 HP :  
[https://www.maff.go.jp/j/heya/kodomo\\_sodan/0312/01.html](https://www.maff.go.jp/j/heya/kodomo_sodan/0312/01.html)

(参照 2020.9.2)

- 16) 神渡 巧, 瀬戸口眞治, 上田次郎, 瀬戸口智子, 緒方新一郎: 日本醸造協会誌, **101**, 437-445 (2006)
- 17) 神渡 巧, 瀬戸口智子, 上田次郎, 吉永 優, 緒方新一郎, 瀬戸口眞治, 高峯和則, 鮫島吉廣: 日本醸造協会誌, **104**, 49-56 (2009)
- 18) 三上重明, 家藤治幸, 向井伸彦, 平松順一: 酒類総合研究所報告, **181**, 26-36 (2009)
- 19) 向井伸彦, 磯谷敦子, 金井宗良, 高橋正之, 長船行雄, 武藤彰宣, 芳村俊広, 後藤奈美: 酒類総合研究所報告, **191**, 18-36 (2019)
- 20) 注解編集委員会編: 「第4回改正国税庁所定分析法注解」, 日本醸造協会, 東京, 48-49(2003)
- 21) 三上重明: 日本醸造協会誌, **97**, (12), 849-862 (2002)
- 22) 安藤義則, 下野かおり, 亀澤浩幸, 瀬戸口眞治, 吉崎由美子, 鮫島吉廣, 高峯和則: 平成23年度日本醸造学会大会講演要旨集, 13(2011)
- 23) 野村佳司, 水野昭博, 木曾邦明: 日本醸造協会誌, **99**, (7), 521-525 (2004)
- 24) 高峯和則, 瀬戸口眞治, 亀澤浩幸: 日本特許, 特許公報 特許第3051715号(1999)
- 25) 瀬戸口眞治, 西園博文, 安藤義則, 亀澤浩幸: 平成23年度日本醸造学会大会講演要旨集, 11(2011)
- 26) 佐無田 隆, 木崎康造, 新里修一, 荒巻 功, 古市明紀, 百瀬洋夫: 日本醸造協会誌, **79**, (12), 895-899 (1984)
- 27) 日本醸造協会: 「醸造物の成分」, 日本醸造協会, 東京, 132 (1999)
- 28) 西谷尚道: 日本醸造協会誌, **75**, (8), 641-649 (1978)

- 29) 鮫島吉廣:日本特許,特許公報 昭 63-66197(1988)
- 30) 瀬戸口眞治, 亀澤浩幸, 神渡巧, 四元貴教, 大園栄作:平成 10 年度  
本格焼酎技術開発事業研究成果報告書, 24-27 (1999)
- 31) 瀬戸口眞治, 亀澤浩幸, 米元俊一, 宿口修一, 池田浩二, 児玉 剛, 原  
健二郎:鹿児島県工業技術センター研究報告, **23**, 13-18 (2009)
- 32) 宇都宮 仁, 山田 修, 橋口知一:日本醸造協会誌, **95**, (3), 214-218  
(2000)
- 33) 清酒酵母研究会:「清酒酵母の研究－80 年代の研究－」, 清酒酵母研  
究会, 東京, 80-85 (1992)
- 34) H.Kosugi, K.Kikugawa:*J.Jpn. Oil Chem. Soc.*, **38**, (3), 224-230 (1989)
- 35) 天野立爾:食品衛生学雑誌, **7**, (4), 334-337 (1966)
- 36) 西谷尚道, 菅間誠之助:日本醸造協会誌, **73**, (11), 844-849 (1978)
- 37) 栗山謙一, 長友正弘, 山中寿城, 吉浜義雄, 渡辺西造:日本醸造協会  
誌, **100**, (11), 817-823 (2005)
- 38) ビール酒造組合 国際技術委員会(分析委員会)編:「BCOJ 官能評価  
法」, 9.添加物質の閾値, 日本醸造協会, 東京(2002)
- 39) 神渡 巧, 瀬戸口眞治, 高峯和則, 緒方新一郎:日本醸造協会誌, **100**,  
(7), 520-524 (2005)
- 40) 高峯和則, 吉崎由美子, 島田翔吾, 高屋総一郎, 玉置尚徳, 伊藤 清,  
鮫島吉廣:日本醸造協会誌, **106**, (1), 50-57 (2011)
- 41) 磯谷敦子:日本醸造協会誌, **104**, (11), 847-857 (2009)
- 42) 西脇俊和:温古知新, **50**, 51-57 (2013)
- 43) TAKEO OHTA, YUZO MORIMITSU, YOSHIHIRO SAMESHIMA,  
TAKESHI SAMUTA, and TOSHITERU OHBA:*J.FERMENT.BIOENG.*,

- 72, (5), 347-351 (1991)
- 44) 山中寿城, 岩崎 功, 長友正弘, 吉浜義雄, 平松順一, 高橋康次郎: 日本醸造協会誌, **98**, (11), 789-797 (2003)
- 45) Yumiko Yoshizaki, Kazunori Takamine, Shogo Shimada, Kayo Uchihori, Kayu Okutsu, Hisanori Tamaki, Kiyoshi Ito, Yoshihiro Sameshima: *J.Inst.Brew.*, **117**, (2), 217-223 (2011)
- 46) 瀬戸口智子, 神渡 巧: 平成 23 年度日本醸造学会大会講演要旨集, 13 (2011)
- 47) 岩野君夫: 日本醸造協会誌, **86**, (3), 208 (1991)
- 48) 岩野君夫, 三上重明, 福田清治, 能勢 晶, 椎木 敏: 日本醸造協会誌, **82**, (3), 200-204 (1987)
- 49) 日本醸造協会: 「しょうちゅう醸造技術」, 日本醸造協会, 東京, 66 (1983)
- 50) 岩野君夫, 三上重明, 福田清治, 椎木敏, 島田豊明, 小幡孝之, 木崎康造, 新里修一, 荒巻功, 佐伯宏: 日本醸造協会誌, **81**, (7), 495-498 (1986)
- 51) 岩野君夫, 三上重明, 福田清治, 椎木 敏, 島田豊明: 日本醸造協会誌, **81**, (8), 554-557 (1986)
- 52) 岩野君夫, 三上重明, 福田清治, 椎木 敏, 島田豊明: 日本醸造協会誌, **81**, (7), 490-494 (1986)
- 53) 竹下淳子, 工藤哲三, 山本英樹, 水谷政美, 柏田雅徳: 宮崎県工業技術センター・宮崎県食品開発センター研究報告, **49**, 127-131 (2004)
- 54) 松田敏生, 矢野俊博, 丸山昌弘, 熊谷英彦: 日本食品工業学会誌, **41**, (10), 687-702 (1994)
- 55) 佐藤俊一: 日本醸造協会誌, **85**, (3), 148-154 (1990)

- 56) 標準分析法注解編集委員会編:「酒類総合研究所標準分析法注解」,  
日本醸造協会, 東京, 59-64 (2017)
- 57) 下田満哉, 平野好司, 箴島 豊:分析化学, **36**, 792-798 (1987)
- 58) 社団法人アルコール協会 財団法人バイオインダストリー協会編:「第9版  
アルコールハンドブック」, 技報堂, 東京, 19 (1997)
- 59) 西谷尚道:日本醸造協会誌, **75**, (5), 371-374 (1980)
- 60) 奥村烝司:日本醸造協会誌, **88**, (3), 178-187 (1993)
- 61) 倉田忠男:調理科学, **16**, (4), 207-213(1983)
- 62) Takeo OHTA, Toshiro OMORI, Hirokazu SHIMOJO, Kenji  
HASHIMOTO, Takashi SAMUTA, Toshiteru OHBA: *Agric. Biol. Chem.*,  
**55**, (7), 1811-1816 (1991)
- 63) 小関卓也, 岩野君夫:日本醸造協会誌, **93**, (7), 510-517 (1998)
- 64) 井上 喬:「ジアセチル」, 幸書房, 東京, 14-29 (2001)

## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり、貴重なご指導、ご鞭撻を賜りました鹿児島大学農学部 北原兼文教授に深甚なる謝意を表します。

本論文をご審査くださり、また、ご指導、ご教示をいただきました鹿児島大学農学部 高峯和則教授、佐賀大学農学部 北垣浩志教授、鹿児島大学農学部 吉崎由美子准教授、鹿児島大学農学部 藤田清貴准教授に謹んで感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、焼酎の官能評価へのご協力のほか、さまざまご教示をいただきました鹿児島県工業技術センター所長 瀬戸口眞治氏、ならびに鹿児島県工業技術センター食品・化学部の皆様に厚くお礼申し上げます。

最後に、本研究の実施に際し、ご理解とご支援をいただきました大口酒造株式会社 代表取締役社長の向原英作氏に深く感謝いたします。また、終始ご指導、ご助言をいただき、さらに成果の発表の許可と論文執筆の機会を与えていただいた大口酒造株式会社 常務取締役総務部部長研究室長の神渡 巧氏、ならびにご協力いただいた研究室の皆様に深く感謝いたします。