

本格焼酎・泡盛の官能評価体系確立に向けた標準見本及び

フレーバーホイールの作成とその活用

(The development of reference standards and flavor wheel for establishing a sensory analysis of Honkaku shochu and Awamori and its application)

鹿児島大学大学院連合農学研究科

長船 行雄

2023 年

目 次

第 1 章	緒論	1
1.1	酒類の官能評価.....	1
1.2	本格焼酎・泡盛の官能評価.....	3
1.3	本論文の研究目的とその内容.....	4
第 2 章	本格焼酎・泡盛に含まれる香気成分の閾値調査と香気寄与度の検討	7
2.1	緒言.....	7
2.2	材料と方法.....	8
2.2.1	試薬.....	8
2.2.2	閾値調査.....	9
2.2.3	本格焼酎・泡盛の試料.....	10
2.2.4	定量分析.....	10
2.2.5	OAV の算出.....	14
2.2.6	官能評価用語の決定.....	14
2.3	結果及び考察.....	14
2.3.1	検知閾値及び認知閾値.....	14
2.3.2	香気寄与度.....	22
2.3.3	官能評価用語.....	30
2.4	小括.....	33
第 3 章	本格焼酎・泡盛の香ばしさに寄与する成分の解明	34
3.1	緒言.....	34
3.2	材料と方法.....	34
3.2.1	試薬.....	34
3.2.2	匂い嗅ぎ(GC-O)分析.....	35
3.2.3	定性分析.....	36
3.2.4	閾値調査.....	37
3.2.5	定量分析.....	37
3.3	結果及び考察.....	39
3.3.1	匂い嗅ぎ(GC-O)分析.....	39
3.3.2	定性分析.....	44
3.3.3	閾値調査及び官能評価用語.....	45
3.3.4	定量分析.....	45

3.4	小括	47
第4章	本格焼酎・泡盛の品質に寄与する成分の香気特性による分類.....	49
4.1	緒言	49
4.2	材料と方法.....	49
4.2.1	試薬.....	49
4.2.2	分類試験.....	49
4.3	結果及び考察	51
4.4	小括	52
第5章	本格焼酎・泡盛の専門家による認知試験を通じた標準見本の選定とフレーバーホイールの作成.....	55
5.1	緒言	55
5.2	材料と方法.....	55
5.2.1	評価項目	55
5.2.2	パネリスト	58
5.2.3	試料.....	58
5.2.4	評価容器、試験場所及び環境	61
5.2.5	提示方法及び試験期間.....	61
5.2.6	結果の集計	61
5.2.7	2-FM の保存安定性試験.....	61
5.3	結果及び考察	62
5.3.1	検知率	62
5.3.2	経験率	65
5.3.3	選択表現及び自由表現.....	66
5.3.4	本格焼酎・泡盛フレーバーホイールの作成	70
5.4	小括	74
第6章	3回蒸留泡盛の再留工程における香気成分の蒸留挙動と製品特性.....	75
6.1	緒言	75
6.2	材料と方法.....	76
6.2.1	試料.....	76
6.2.2	再留試験.....	76
6.2.3	香気成分の定量分析	77
6.2.4	統計解析.....	79
6.2.5	香気寄与度の算出.....	79
6.3	結果及び考察	79

6.3.1	2回目蒸留及び3回目蒸留におけるエタノールの留出挙動.....	79
6.3.2	香気成分の蒸留挙動.....	80
6.3.3	再留前後の泡盛における成分の比較.....	94
6.3.4	市販3回蒸留泡盛製品の香気成分の特徴.....	98
6.4	小括.....	102
第7章	総括.....	103
参考文献	106
本論文に関係のある報告	113
謝辞	116

List of Figures

Fig. 1-1. Sake flavor wheel.	2
Fig. 1-2. Awamori flavor wheel.	3
Fig. 1-3. Sweet potato shochu flavor wheel.	4
Fig. 3-1. Derivatization of 2-FM using ETP.....	38
Fig. 3-2. Total ion chromatograph of two samples around the time zone detecting roasted flavor by GC-O.	43
Fig. 3-3. Comparison of extracted sample and standard compound (MRM chromatogram).	45
Fig. 4-1. Questionnaire.....	50
Fig. 4-2. Hierarchical cluster analysis of 32 reference standards.....	54
Fig. 5-1. Questionnaire.....	56
Fig. 5-2. Perception by experts of potential reference compounds (Detection).....	64
Fig. 5-3. Stability test of 2-FM.	64
Fig. 5-4. Perception by experts of potential reference compounds (Experience).	65
Fig. 5-5. Flavor wheels of Honkaku shochu and Awamori.	73
Fig. 6-1. Distillation curve of Ethanol.....	80
Fig. 6-2. Distillation curve of Group 1 during second distillation.	82
Fig. 6-3. Distillation curve of Group 1 during third distillation.	84
Fig. 6-4. Distillation curve of Group 2 during second distillation.	85
Fig. 6-5. Distillation curve of Group 2 during third distillation.	85
Fig. 6-6. Distillation curve of Group 3 during second distillation.	88
Fig. 6-7. Distillation curve of Group 3 during third distillation.	90
Fig. 6-8. Distillation curve of Group 4 during second distillation.	91
Fig. 6-9. Distillation curve of Group 4 during third distillation.	92
Fig. 6-10. Distillation curve of Group 5 during second distillation.....	93
Fig. 6-11. Distillation curve of Group 5 during third distillation.	94

List of Tables

Table 2-1. The reagents used in the measurement of the odor thresholds (1 st).....	8
Table 2-2. The reagents used in the measurement of the odor thresholds (2 nd).	9
Table 2-3. GC and GC-MS operational conditions.	11
Table 2-4. GC and GC-MS operating conditions (pyrazine group).	12
Table 2-5. GC and GC-MS operating conditions (short chain fatty acids).	13
Table 2-6. Detection and recognition threshold (1 st).....	18
Table 2-7. Detection and recognition threshold (2 nd).....	20
Table 2-8. Maximum concentrations and maximum odor activity values (1 st).	26
Table 2-9. Mean concentrations and mean odor activity values (1 st).....	27
Table 2-10. Maximum concentrations and maximum odor activity values (2 nd).	28
Table 2-11. Mean concentrations and mean odor activity values (2 nd).	29
Table 2-12. Attribute terms of 16 compounds (1 st).....	32
Table 2-13. Attribute terms of 16 compounds (2 nd).	33
Table 3-1. GC-O operational conditions.....	35
Table 3-2. Qualitative analysis operational conditions.....	37
Table 3-3. Quantitative analysis operational conditions.....	39
Table 3-4. Aroma descriptions from more than two panelists describing the roast aroma from GC-O analyzed samples.	41
Table 3-5. Concentrations and OAVs of 2-FM in Honkaku shochu and Awamori.....	48
Table 4-1. Concentration of reference standards (32 compounds).	53
Table 5-1. Suggested aroma terms list.	57
Table 5-2. Compounds and concentrations used in recognition test.....	59
Table 5-3. GC-MS operating conditions.	62
Table 5-4. Select and free description of individual compounds.	68
Table 5-5. Reference standards of sensory analysis of Honkaku Shochu and Awamori.	71
Table 6-1. Compound analysis conditions.	78
Table 6-2. Concentration of aroma compounds in triple distilled samples and starting materials (Awamori).	97
Table 6-3. Concentrations of aroma compounds in Triple distilled Awamori and Ippanshu.	101

第1章 緒論

1.1 酒類の官能評価

酒類の官能評価用語と香気成分の関係性を明らかにすることは、官能評価体系を確立する上で、重要な課題である。世界的にみると、ビール (1) やウイスキー (2) の分野では、既に官能評価用語に関連する様々な香気成分が報告されており、それらを標準的な香り見本 (標準見本) で表す官能評価体系が確立されている。例えばビールでは原料由来のホップ様の香りの見本としてミルセンやリナロールが、発酵由来のバナナ様の香りの見本として酢酸イソアミルなどが設定されている。また、ウイスキーにおいては、麦芽由来のモルティーな香り見本として 2-メチルブタナールやフラン化合物が、またピート由来のスモーキーな香りとしてはグアイアコールなどが標準見本として採用されており、それぞれの原料や製造方法に由来する特徴香について、共通認識を得るための環境が整備されている。併せて、これらの品目においては記述的試験法のためのツールとして、香りや味といった特性を表現する用語をホイール状に整理したフレーバーホイールが作成されている。ワインについては 1987 年にワイン全体を対象としたフレーバーホイールが作成された (3)。その後、白ワイン用や赤ワイン用など、ワインのカテゴリーを限定したホイールも作成されている (4)。

日本でも清酒において宇都宮らによって清酒に添加した香気成分の匂い閾値 (以下、閾値とする) が測定されており (5, 6)、清酒の香りに寄与する成分の探索が行われてきた。その後、18 種類の標準見本候補物質について清酒の専門家による妥当性が検討され、17 物質が標準見本として使用可能と報告された (7)。また、最終的には、これらの見本と併せて Fig. 1-1 のとおり、清酒のフレーバーホイールが作成され、官能評価体系が確立されている (8)。

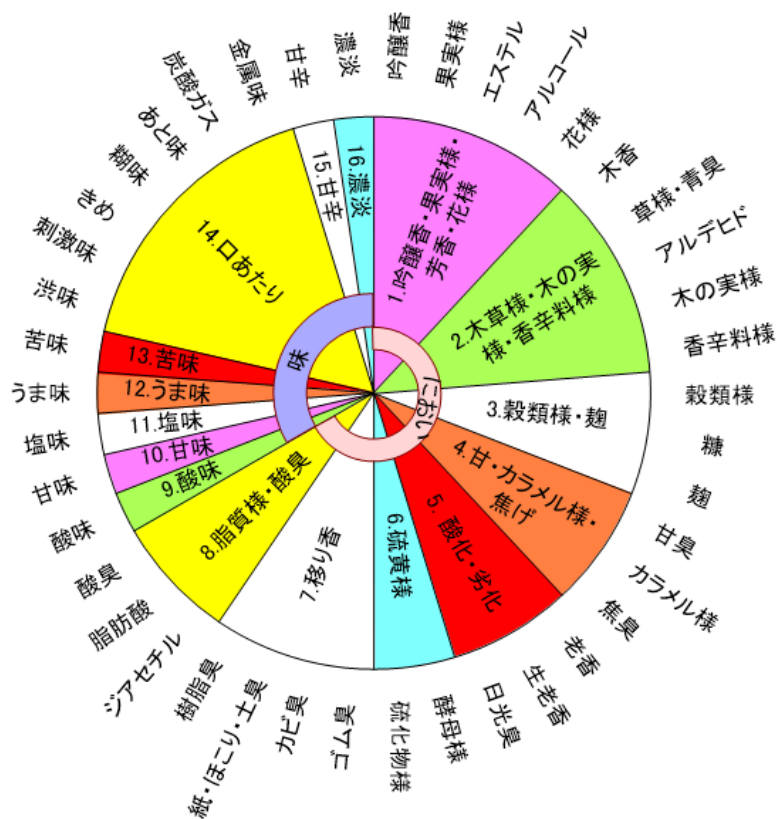


Fig. 1-1. Sake flavor wheel.

このように作成されたフレーバーホイールや標準見本は、それぞれの品目の官能評価訓練に活用することができる。特に官能評価の入門者対象の訓練では、標準見本となる化合物のエタノール溶液を香り見本として提示し、対応する評価用語を記憶するといったトレーニングを行う。さらに、製法や原料によって様々なカテゴリーがある品目では、フレーバーホイールを用いて、それぞれのタイプの特徴を表現することもある。例えば、ビールでは、使用するホップや麦芽の種類によって特徴香が存在しており、対応する官能評価用語がフレーバーホイール上に存在している。ワインでは、使用するブドウの品種ごとの違いをフレーバーホイールで表現したツールも販売されている (9)。

また、官能評価の現場においても、標準見本は活用される。例えば記述的試験法による評価を行う際には、異なる濃度の標準見本を予めパネリストに提示し、事前の評価軸あわせを行った上で評価を行うことで、より正確な分析型の官能評価が可能となる。

1.2 本格焼酎・泡盛の官能評価

近年、本格焼酎・泡盛の分野においても官能評価用語の整備がされてきた。はじめに2017年に沖縄国税事務所を中心としたワーキンググループによって、Fig. 1-2の泡盛フレーバーホイールが作成された(10)。泡盛フレーバーホイールの作成過程においては、はじめに専門家の中で既に合意のある評価用語を収集、整理、活用した後に、不足している表現を用語出しによって収集し、作成している。

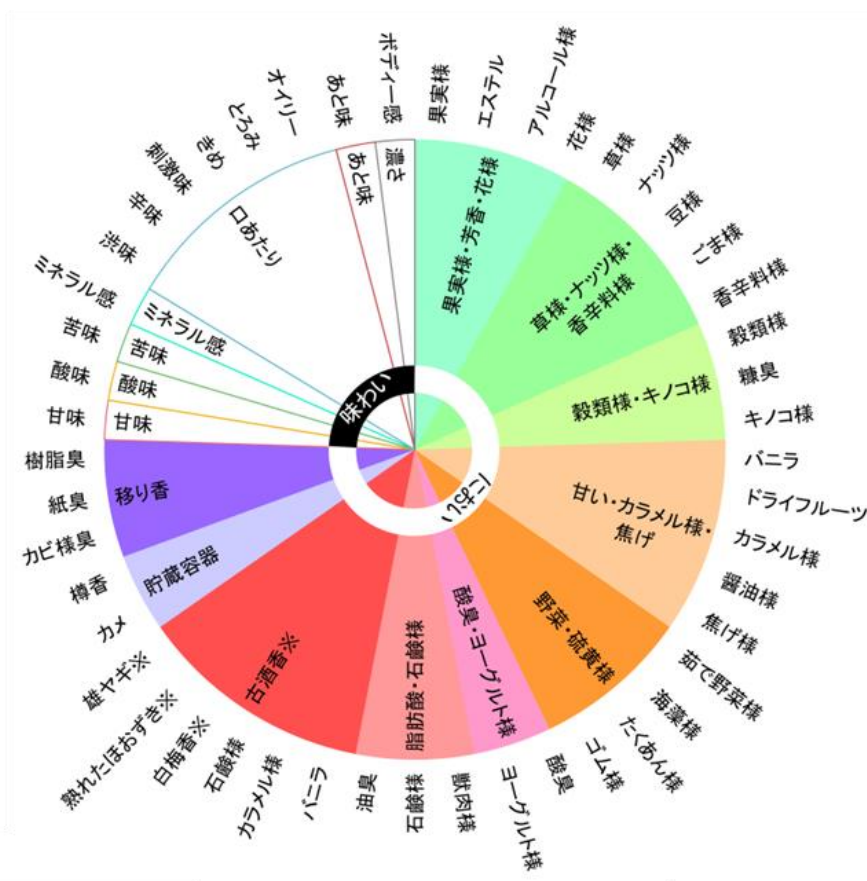


Fig. 1-2. Awamori flavor wheel.

その後、2018年に鹿児島大学と本格焼酎近未来評議会によって Fig. 1-3の本格芋焼酎フレーバーホイール(11)が作成、報告された。本格芋焼酎フレーバーホイールの作成過程では、同じく香りの表現の用語出しから対応する標準見本となる成分や標準見本の設定についても検討された。

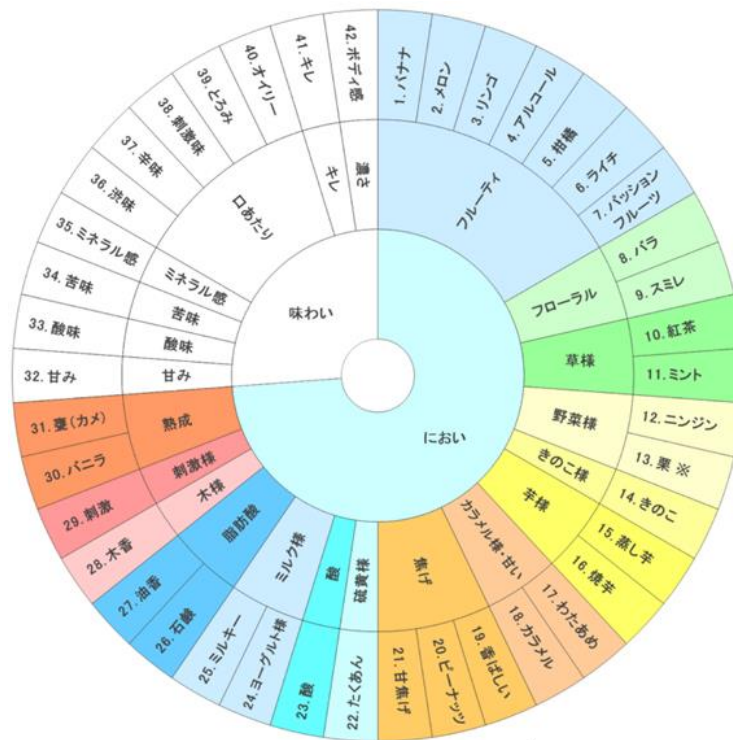


Fig. 1-3. Sweet potato shochu flavor wheel.

これらの取り組みは特定の製法 (泡盛) や原料 (芋) にターゲットを絞った形で用語の整理等を行っている。焼酎や泡盛は、個別の原料や製法によって香りや味の特徴が異なってくるため、原料違いの焼酎や泡盛で用語整理を行うことは、各酒類を詳細に表現する上で重要なポイントとなる。

1.3 本論文の研究目的とその内容

泡盛や甘藷焼酎のように個別の酒類に関する官能評価体系が整いつつある一方で、本格焼酎・泡盛の全体として香气特性をまとめて評価する取り組みは十分に進んでいるとは言いがたい。これは、泡盛は沖縄県の、甘藷焼酎は鹿児島県・宮崎県など南九州地方の、米焼酎は熊本県の、麦焼酎は長崎県や大分県の特産品であり、生産地が広い地域にまたがっていることから集まってフレーバーホイールの作成に組みにくいこと、さらには各カテゴリーにおいて求める香りの表現が異なることから統一したフレーバーホイールの作成が困難であると考えられていたことなどが影響していると考えられる。しかし、本格焼酎・泡盛の全体を対象としたフレーバーホイールが作成できれば、特定の条件で製造され

た焼酎や原料ごとの香味特性の位置づけを明確にすることができ、官能評価の体系化に大きな基準をもたらすものとなる。

また、作成された本格焼酎・泡盛のフレーバーホイールを体系的に運用するにあたり、標準見本を設定することが有効である。先行的な取り組みにおいては、標準見本の一部に特定の酒類や食品といった物品が当てはめられている。酒類の香りの多くは複合香として形成されており、評価用語と化合物を一对一の関係で設定することは困難であると考えられる。実際に、ビールの香りを再構成する試験では、閾値以下で含まれている成分を含めた 76 種類の化合物を用いたとしても、類似度は 74%程度であった (12)。したがって、より忠実に香りを再現するためには、実在する酒類や食品を見本として利用することが望ましい場合もある。しかし、物品を見本とした場合、果物のように香りの質が温度や熟度により大きく変化するものや、季節や地域によって準備することが困難なものも存在する。従って、日本の幅広い地域で製造される本格焼酎・泡盛において、地域差の少ない安定的な標準見本を提供するためには、見本を特定の化合物とすることが有効である。併せて、見本を化合物とすることで、濃度の高低を調整することが可能となり、記述的試験法の評価軸合わせにも活用することができる。一方で、化合物を標準見本とすることも容易ではない。各評価用語に寄与する化合物が明らかなものもあるが、対応する化合物が不明な用語も存在する。したがって化合物を標準見本とするためには、官能評価用語と対応する本格焼酎・泡盛に含まれる化合物を明らかにする必要がある。

そこで本研究では、本格焼酎・泡盛全体を対象とした官能評価体系を確立することを目的とし、共通使用できるフレーバーホイールの策定と香り表現の標準見本を化合物として設定した新たな官能評価体系の確立及びその活用に取り組んだ。

具体的には、本論文は 7 章から構成されており、第 1 章では各品目の官能評価体系や本格焼酎・泡盛における官能評価の現状とその問題点を明確にし、本研究の目的について概略した。

第 2 章では、フレーバーホイールの標準見本の候補となる成分を決定するために、本格焼酎・泡盛に含まれる香気成分について、統一条件による閾値調査を行い、香気寄与度の検討を行った。

第3章では、本格焼酎・泡盛の香ばしさに寄与する成分が不明であったことから、GC-Olfactometry(以下、GC-Oとする)を用いた探索を実施した。

第4章では、第2章及び第3章の検討やこれまでの報告から、品質への寄与が明確で、香気特性が異なる32成分を標準見本候補物質として設定し、香気特性による分類試験を実施した。

第5章では、候補物質の設定濃度や対応する評価用語の妥当性を検証するため、本格焼酎・泡盛の官能評価の専門家による評価を実施し、本格焼酎・泡盛フレーバーホイールを策定した。

第6章では、作成したフレーバーホイールの活用方法として、新しい酒質の泡盛を得ることを目標に開発された3回蒸留泡盛の特性の解明に取り組んだ。

第7章では、上記各章の結果を総括し、本研究の内容をまとめた。

第2章 本格焼酎・泡盛に含まれる香気成分の閾値調査と香気寄与度の検討

2.1 緒言

フレーバーホイールの標準見本の候補となる成分を選定するには、本格焼酎・泡盛に含まれる各成分の香気寄与度として Odor Active Value (OAV) を用いることが有効である。OAV とは得られた検知閾値と含有量から算出する香気寄与度の指標であり、広く食品の香気特性解析に用いられている。日本の伝統的な蒸留酒である本格焼酎や泡盛の分野においても官能評価体系を確立するために様々な取り組みがなされているが、香気成分の閾値や OAV に基づく香気寄与度が利用された事例は少ない。

これまでに本格焼酎に含まれる香気成分の閾値と香気寄与度について報告されたものとしては、大石らが麦焼酎に含まれる 22 成分を対象に行った取り組みがある (13)。また、瀬戸口らによって甘藷焼酎に含まれる香気成分のモノテルペンアルコールやローズオキサイド、ジメチルジスルフィド、ジメチルトリスルフィド、ヘキサナールについての閾値決定と香気寄与度の報告がなされている (14)。しかし、これらの取り組みの中には、パネリストの半数が検知した濃度を閾値として採用するなど、様々な閾値決定方法が用いられていた。そのため、同じ基準で決定された閾値を用いて、標準見本候補物質を選定することはできなかった。

そこで本研究では、改めて国際的な基準を用い、同じ基準で決定された閾値を用いて香気寄与度を評価した。対象成分は、過去の報告などから本格焼酎・泡盛の香気特性への寄与が示唆されている成分 (14, 15) や焼酎のカテゴリーを判別する上で有用とされた成分 (16) を選定した。さらに、清酒やビールにおいて標準見本として設定されている成分 (5, 17) や異なる度数のエタノール水溶液中の閾値が報告されている成分 (18, 19, 20) について、本格焼酎・泡盛中の含有量から寄与が推定される成分も対象とした。その結果、32 成分が選定され、検知閾値の調査を行い、酒類中の含有量を比較することで、本格焼酎・泡盛の香気寄与度について検討を行った。併せて、各成分に対応する官能評価用語を抽出・整理した。

2.2 材料と方法

2.2.1 試薬

32 成分は、16 成分ずつに分けて官能評価試験に用いた。第一部及び第二部の閾値調査に使用した試薬を Table 2-1 及び 2-2 示す。閾値調査の溶媒には、本格焼酎・泡盛の最も一般的な度数であるアルコール分 25% (v/v)を参考に、エタノール (富士フィルム和光純薬(株)製、純度 99.5%以上) を用いて調製した 25% (v/v) のエタノール水溶液を使用した。

Table 2-1. The reagents used in the measurement of the odor thresholds (1st).

No.	Compound	Manufacturer	Purity
1	Isovaleraldehyde	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>98.0%
2	Hexanal	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	95.0+%
3	Ethyl butyrate	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	98.0+%
4	Ethyl isobutyrate	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>99.0%
5	Ethyl isovalerate	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>99.0%
6	Ethyl 2-methylbutyrate	Alfa Aesar Co., Ltd.	98%
7	Guaiacol	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	99.0+%
8	1-Octen-3-ol	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>98.0%
9	Citronellol	Nacalai Tesque, Inc.	≥94.0%
10	β-Damascenone*	Merck KGaA (Sigma-Aldrich Inc.)	≥98.0%
11	Farnesol	Merck KGaA (Sigma-Aldrich Inc.)	≥95.0%
12	Geraniol	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	97.0+%
13	Linalool	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	98.0+%
14	Nerol	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>98.0%
15	Rose oxide	Merck KGaA (Sigma-Aldrich Inc.)	≥99.0%
16	α-Terpineol	Alfa Aesar Co., Ltd.	96%

*β-Damascenone is a mixture of cis and trans isomers.

Table 2-2. The reagents used in the measurement of the odor thresholds (2nd).

No	Compound	Manufacturer	Purity
1	Methyl salicylate	Nacalai Tesque, Inc.	≥98.0%
2	Ethyl laurate	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>99.0%
3	Hexanoic acid	Nacalai Tesque, Inc.	≥99.0%
4	Octanoic acid	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>98.0%
5	Sotolon	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	13-15%
6	Whisky lactone*	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>98.0%
7	Methionol	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>99.0%
8	Maltol	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>99.0%
9	β-Ionone	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>95.0%
10	2,5-Dimethylpyrazine	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>98.0%
11	2,3-Diethylpyrazine	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>98.0%
12	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine**	BLD Pharmatech	98%
13	Acetic acid	Nacalai Tesque, Inc.	≥99.7%
14	Butyric acid	Merck KGaA (SHIGMA-ALDRICH INC.)	≥99.5%
15	2,3-Pentanedione	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>97.0%
16	2,4,6-Trichloroanisole	Merck KGaA (SHIGMA-ALDRICH INC.)	99%

* 5-Butyl-4-methyldihydro-2(3H)-furanone, mixture of isomers

** mixture of structural isomer

2.2.2 閾値調査

閾値調査の手法は、先行研究 (5, 13) を参考に国際的な基準である ASTM E679-04 (2011) (21)を採用した。試料は 25% (v/v) のエタノール水溶液に各香気成分を添加することで調製し、2 倍ずつの濃度差で 6 段階の濃度で提供した。試験は 3 点識別法とし、1 点には 25% (v/v) のエタノール水溶液に各香気成分を添加したものを、その他の 2 点は、同濃度のエタノール水溶液を提供した。

パネリストの選抜には Open Essence を用いた (22)。第一部試験のパネルとして酒類総合研究所職員から男性 22 名、女性 6 名の計 28 名 (平均年齢 42.2 歳) が

参加した。第二部試験のパネルは、酒類総合研究所職員の中から男性 24 名、女性 6 名の計 30 名 (平均年齢 42.3 歳) が参加した。各試験にはこの中から 16 名以上のパネリストが参加した。

パネリストが選択を誤った最高濃度と正答した最低濃度の幾何平均を用いて検知閾値の推定最良閾値を決定した。また、認知閾値は、パネリストが香気特性を認識できなかった最高濃度と認識した最低濃度の幾何平均とした。その後、個々のパネリストの推定最良閾値の幾何平均をもってグループ全体の閾値を決定した。また、閾値調査の試験は各回で決定した検知閾値の濃度の変化が 20% 未満となるまで繰り返し実施し、最終的には最も近い 2 回の結果の幾何平均をもって閾値を決定した。

2.2.3 本格焼酎・泡盛の試料

第一部の試験では、第 40 回本格焼酎・泡盛鑑評会出品酒 (23) の出品酒 (全 236 点) を用いて各香気成分の定量分析を実施した。第二部の試験で使用した試料は、①第 40 回本格焼酎・泡盛鑑評会の全出品酒(236 点) (23)、②第 41 回本格焼酎・泡盛鑑評会の全出品酒 (248 点) (24)、③第 42 回本格焼酎・泡盛鑑評会の全出品酒 (238 点) (25) を使用した。また、④として②から抽出した酒 (75 点) も用いた。なお酒試料に含まれる対象成分の濃度測定と OAV 算出に利用した試料の由来は、Table 2-10 及び 2-11 に示す。

2.2.4 定量分析

各香気成分の濃度については、以下の方法により決定した。なお、各成分の最終的な含有量はアルコール度数 25% (v/v) に換算したものを採用している。

(a) 中沸点香気成分(Table 2-1 の No. 1-6、Table 2-2 の No. 7 及び 15)

固相マイクロ抽出 (SPME)-GC-MS により測定した。アルコール度数 20% (v/v) に希釈した本格焼酎・泡盛 10 mL を 20 mL のバイアルに分取し、AOC-5000 (Shimadzu Corporation 製)を用いて抽出を行った。試料を 40°C、5 分間保温した後、SPME ファイバー (65 μ m PDMS/DVB) で 40°C、10 分間抽出を行った。分析には GCMS-QP2010 (Shimadzu Corporation 製)を使用した。キャピラリカラムは、DB-5 (30 m \times 0.25 mm i.d., 1.00 μ m film thickness; Agilent Technologies Inc. 製) を使用した。MS スペクトル分析は GCMS-TQ8040 (Shimadzu Corporation 製) を使

用し、電子イオン化法により行った。測定条件は Table 2-3 に示す。なお、定量は絶対検量線法により実施した。

(b) 高沸点香気成分 (Table 1 の No.7-16、Table 2 の No.1-4、6、9 及び 10)

固相マイクロ抽出 (SPME)-GC-MS により測定した。基本は(a)と同様であるが、AOC-5000 により試料を 60°C、5 分間保温した後、SPME ファイバー (65 µm PDMS/DVB) で 60°C、30 分間抽出を行った。

Table 2-3. GC and GC-MS operational conditions.

	Condition
Carrier gas	He, 150 kPa
Oven	
Middle boiling point compounds	40°C (2 min) to 200°C at 10°C/min to 250°C at 3°C/min (hold 2 min)
High boiling point compounds	50°C (2 min) to 200°C at 10°C/min to 250°C at 3°C/min (hold 2 min) to 320°C at 10°C/min
Injection	2 min, splitless, 250°C
Ion source temperature	200°C
Detection	Total ion monitor
Scan range	<i>m/z</i> 35-200

(c) マルトール (Table 2-2 の No.8)

SPME-GC-MS により測定した。試料調製、機器分析及び結果処理は、福田らがバニリンを分析した方法 (16) と同様に実施した。

(d) 2,3-ジエチルピラジン及び 2-エチル-3,5-ジメチルピラジン (Table 2-2 の No.11 及び 12)

SPME-GC-MS により測定した。アルコール度数 20% (v/v)に希釈した試料 10 mL を 20 mL のバイアルに分取し、AOC-6000 (Shimadzu Corporation 製) を用いて抽出を行った。試料を 60°C、5 分間保温した後、SPME ファイバー (50/30 µm

DVB/CAR/PDMS 2 cm) で 60°C、30 分間抽出を行った。分析には GC-2010Plus (Shimadzu Corporation 製) を使用した。キャピラリカラムは、InertCap Pure-WAX (60 m × 0.32 mm i.d., 0.50 μm film thickness; GL Sciences 製) を使用した。MS スペクトル分析は GCMS-TQ8040 (Shimadzu Corporation 製) を使用し、電子イオン化法により行った。測定条件は Table 2-4 に示す。なお、定量は絶対検量線法により実施した。また、購入試薬の 2-エチル-3,5-ジメチルピラジンに夾雑物として構造異性体である 2-エチル-3,6-ジメチルピラジンが含有されていたことから、事前に GC-FID により純度を確認した。

Table 2-4. GC and GC-MS operating conditions (pyrazine group).

	Condition
Carrier gas	He, 50 kPa
Oven	50°C to 230°C at 10°C/min (hold 5 min) to 150°C at -20°C/min
Injection	1 min, splitless, 230°C
Ion source temperature	200°C
Detection	Multiple Reaction Monitoring
Collision energy	
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	18.00 V
2,3-Diethylpyrazine	21.00 V
Precursor ion	
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	<i>m/z</i> 135.10
2,3-Diethylpyrazine	<i>m/z</i> 136.10
Product ion	
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	<i>m/z</i> 66.10
2,3-Diethylpyrazine	<i>m/z</i> 107.10

(e) 酢酸及び酪酸 (Table 2-2 の No.13 及び 14)

4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド (DMT-MM) を縮合剤として、短鎖脂肪酸をアミンで誘導体化する手法(26)を一

部改変し、分析を実施した。アルコール度数 20% (v/v) に希釈した試料 100 μ L を 0.35 mL バイアルに分取し、内部標準として 550 mg/L 酢酸-d₄ を 10 μ L、さらに 200 mM *n*-オクチルアミン溶液を 2.5 μ L、200 mM DMT-MM 溶液 を 2.5 μ L 添加し、室温で 9 時間以上反応させた後、分析に供した。分析には GC-2010Plus (Shimadzu Corporation 製) を使用した。キャピラリカラムは、InertCap 5 (30 m \times 0.25 mm i.d., 1.00 μ m film thickness; GL Sciences 製) を使用した。MS スペクトル分析は GCMS-TQ8040 (Shimadzu Corporation 製) を使用し、電子イオン化法で行った。測定条件は Table 2-5 に示す。なお、定量は内部標準法により実施した。

Table 2-5. GC and GC-MS operating conditions (short chain fatty acids).

	Condition
Carrier gas	He, 70.5 kPa
Oven	60°C (2 min) to 300°C at 15°C/min (hold for 5 min)
Injection	split 1:1, 250°C
Ion source temperature	200°C
Detection	Multiple Reaction Monitoring
Collision energy	
<i>n</i> -Octylacetamide (Acetic acid)	6.00 V
<i>n</i> -Octylacetamide-d ₃ (Acetic acid-d ₄)	12.00 V
<i>n</i> -Octylbutanamide (Butyric acid)	6.00 V
Precursor ion	
<i>n</i> -Octylacetamide (Acetic acid)	<i>m/z</i> 114.00
<i>n</i> -Octylacetamide-d ₃ (Acetic acid-d ₄)	<i>m/z</i> 117.00
<i>n</i> -Octylbutanamide (Butyric acid)	<i>m/z</i> 199.00
Product ion	
<i>n</i> -Octylacetamide (Acetic acid)	<i>m/z</i> 72.10
<i>n</i> -Octylacetamide-d ₃ (Acetic acid-d ₄)	<i>m/z</i> 56.10
<i>n</i> -Octylbutanamide (Butyric acid)	<i>m/z</i> 156.20

(f) ソトロン (Table 2-2 の No.5)

磯谷らの方法 (27) に従って分析した。

2.2.5 OAV の算出

香気寄与度の指標である OAV は「2.2.4 定量分析」で得られた含有量を「2.2.2 閾値調査」で決定した検知閾値で除した値で求めた。

2.2.6 官能評価用語の決定

110 mL 容のスクリー瓶に各香気成分を添加した 25% エタノール水溶液を 50 mL 入れたものをパネリストに供した。各香気成分の濃度は Table 2-12 及び 2-13 のとおりで、原則としてプロビット回帰分析を用いて計算した 90% 認知閾値の値を採用した。ラウリン酸エチル、ヘキサン酸、オクタン酸、ウイスキーラクトン及び 2,5-ジメチルピラジンの 5 成分は、予備試験より香りを感じにくいパネリストが存在したことから、90% 認知閾値の 2 倍濃度に調製した。パネリストには、「果実様」や「草様」のように香りの特徴をできるだけ具体的な言葉で記述すること、また「良い・悪い」といった主観的な表現や物質名は使用しないよう依頼した。パネリストは、「2.2.2 閾値調査」の参加者から計 27 名が参加した。

2.3 結果及び考察

2.3.1 検知閾値及び認知閾値

閾値は、用いる溶媒のエタノール濃度や共存する不揮発性成分によるマトリックス効果を受けることが知られている (28)。したがって、本格焼酎・泡盛における各成分の香気への寄与を明らかにするためには、本格焼酎・泡盛に類似した溶媒を用いることが重要である。市販されている本格焼酎・泡盛のアルコール濃度は、主流が 25% (v/v) であること、また本格焼酎・泡盛には不揮発性成分はほとんど含まれないことから、溶媒は 25% (v/v) エタノール水溶液が妥当であると判断した。各成分の 25% (v/v) エタノール水溶液中の検知閾値及び認知閾値及びプロビット回帰分析から決定した 90% 認知閾値は Table 2-6 及び Table 2-7 のとおりである。

はじめに、本調査と同じ (25% (v/v)) または類似 (30% (v/v)) した濃度のエタノール水溶液で閾値試験が行われている化合物の結果と比較した。瀬戸口らが 25% (v/v) エタノール水溶液中を用いて BCOJ 法により調査したヘキサナールの検知閾値 (24 $\mu\text{g/L}$) (14) は、本調査の結果とほぼ一致していた。 β -イオノンの検知閾値である 1.7 $\mu\text{g/L}$ は、同じく 25% (v/v) エタノール水溶液を溶媒に用いた神渡らの報告 (1 $\mu\text{g/L}$) (29) と、閾値の測定方法は異なるものの同等の結果であった。一方で β -イオノンの閾値調査においては、使用した最大濃度においても香りを識別できないパネリストが 3~4 割存在した。 β -イオノンの香りに対する感受性は、香りの感覚に関与する遺伝子の配列により 100 倍程度異なることが知られており (30)、パネリストにより香りを認識できる濃度が大きく異なっていることが推察される。以上のとおり、同程度のアルコール濃度を有するエタノール水溶液を用い、類似した測定方法によって決定した検知閾値はほぼ同等となることが確認された。一方で、リナロールなどテルペンアルコールの検知閾値は過去の報告 (15) と違いを示したが、既報では過半数のパネリストが感じた濃度を閾値として設定していたため、この違いは閾値の測定方法の違いによるものと考えられる。

次に、本調査と異なる濃度のエタノール水溶液又は水を溶媒として閾値試験が行われている化合物の結果と比較した。エステル化合物 (酪酸エチル、イソ酪酸エチル、2-メチル-酪酸エチル) の検知閾値は 10% (v/v) エタノール水溶液中の閾値 (酪酸エチル : 20 $\mu\text{g/L}$ 、イソ酪酸エチル : 15 $\mu\text{g/L}$ 、2-メチル-酪酸エチル : 3 $\mu\text{g/L}$) (18) と比べて酪酸エチルはほぼ変化せず、イソ酪酸エチル及び 2-メチル-酪酸エチルで低下した。また、マルトールの検知閾値は 4,800 $\mu\text{g/L}$ となり、水を溶媒とした検知閾値 (28) として報告されている 35,000 $\mu\text{g/L}$ よりも低かった。このようにエタノール濃度が増加することで、閾値が低下する傾向が確認された。

清酒やビール、ワインなど、醸造酒を溶媒として閾値決定された成分と比較した。醸造酒を使用した場合、本調査とエタノール濃度が違うことに加えて、揮発性成分の有無が異なる。これらの成分は、3 タイプに分けられた。1 つ目は、醸造酒中における閾値よりも本調査で決定した閾値が低いもの、2 つ目は、醸造酒中における閾値とほぼ同等のもの、3 つ目は醸造酒における閾値よりも高いものであった。

醸造酒における閾値よりも本調査で決定した閾値が低いものとしては、イソバレルアルデヒドの検知閾値 (3.6 µg/L) はビール中の閾値 (600 µg/L) (32) と比較して約 170 倍低い値となった。同様に、1-オクテン-3-オール (5.0 µg/L) の検知閾値もワイン中の閾値 (20 µg/L) (33) よりも低い値に、ヘキサン酸の閾値 (800 µg/L) も清酒中での検知閾値 (2,300 µg/L) (6) と比較して低い値となった。また、オクタン酸の閾値 (1,500 µg/L) は、清酒中での検知閾値 (1,800 µg/L) (6) とほぼ同等であるが、ビール中での検知閾値 (5,000-10,000 µg/L) (17) より大幅に低い値であった。短鎖脂肪酸について、酢酸 (39,000 µg/L) は清酒中の閾値 (37,000 µg/L) (6) とほぼ同等であったものの、ビール中での閾値 (60,000-120,000 µg/L) (17) と比較すると低い値に、酪酸 (1,300 µg/L) は清酒中の閾値 (6) (4,300 µg/L) 及びビール中の閾値 (17) (2,000-3,000 µg/L) に対して比較的低い値であった。硫黄化合物では、メチオノールの検知閾値 (910 µg/L) が、清酒中の閾値 (34) である 1,650 µg/L よりも低い値であった。前述の通りエタノール濃度を考慮すると検知閾値は 25% (v/v) エタノール溶液が低くなることが予想されることから、エタノール濃度の影響が一つと考えられる。さらに、これら成分はビールやワイン、清酒に含まれる不揮発性成分によるマトリックス効果を受け、酒類において揮発が抑制されやすく、25% (v/v) エタノール水溶液において大幅に閾値が低下したことも要因の一つと推察される。

一方、グアイアコールの検知閾値 (18 µg/L) は、ワインでの閾値 (23 µg/L) (35) や清酒での閾値 (14 µg/L) (36) とほぼ同等の値であった。酒類のカビ臭の主な原因物質とされている 2,4,6-トリクロロアニソール (TCA) も清酒中の検知閾値である 0.75 ng/L (5) とワイン中の検知閾値である 4 ng/L (33) の中間的な値であった。これらの成分は、エタノール濃度による影響やマトリックスの影響を受けにくいこと、またはその両方の影響を受けることで効果が相殺された状態となったことで、差が現れなかったことが示唆される。

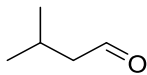
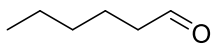
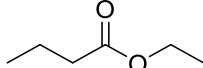
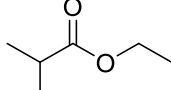
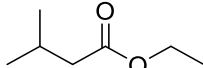
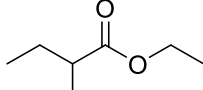
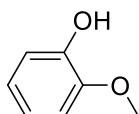
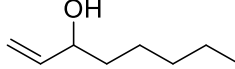
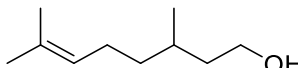
ソトロンは他の成分とは異なる挙動を示し、その検知閾値 (9.4 µg/L) は清酒中の検知閾値 (2.3 µg/L) (5) の約 4 倍であった。これは、清酒に含まれる不揮発性成分によるマトリックス効果を受けたことも示唆されるが、香り特性がエタノール自体の有する甘い香り特性と類似していることも一因と考えられる。

最後に、立体又は構造異性体が存在するウイスキーラクトン及び2-エチル-3,5-ジメチルピラジンの 2 成分について考察した。本試験においては、最終的な標

準見本としての使用を考慮し、いかなる環境でもより入手しやすい試薬を用いることが望ましいと判断した。そのため、この2成分は、異性体混合物を使用した。これまでにウイスキーラクトンの検知閾値は、30% (v/v) エタノール水溶液において決定されており、立体異性体別に cis 体で 790 µg/L、trans 体で 67 µg/L と報告されている (20)。本試験の結果 (40 µg/L) は、閾値が低い trans 体に近い値となることが確認され、30% (v/v) エタノール溶液の結果とほぼ同じであった。2-エチル-3,5-ジメチルピラジンの検知閾値は、5 µg/L であった。2-エチル-3,5-ジメチルピラジンには、メチル基の配置が異なる構造異性体 2-エチル-3,6-ジメチルピラジンが存在する。そこで購入試薬の 2-エチル-3,5-ジメチルピラジンに含まれる 2-エチル-3,6-ジメチルピラジンを GC-FID により分析した結果、2-エチル-3,5-ジメチルピラジンの純度は、54.5% であることが確認された。これら異性体の水中での閾値は 2-エチル-3,5-ジメチルピラジンが 0.04 µg/L、2-エチル-3,6-ジメチルピラジンが 8.6 µg/L と 3,5 体の方が大幅に低い値が報告されている (37)。本試験の検知閾値は、両者の中間的な値であった。以上の結果から、ウイスキーラクトン及び 2-エチル-3,5-ジメチルピラジンの検知閾値には用いた試薬の異性体割合が影響することが強く示唆された。そこで標準見本として使用する場合には、本調査で使用したのと同じメーカー、同規格の試薬を用いることを申し添えることでこの2成分の検知閾値を標準見本として使用できると考えた。なお、単一化合物の試薬又はより純度が高い試薬が入手可能となった場合には、置き換えることがより適切と考えられる。

以上のとおり、閾値は使用する溶媒によって大きくかつ複雑に変化することが確認された。よって、本研究により本格焼酎・泡盛の香気寄与度の評価に適した条件で決定した閾値を用いることで、より正確な香気寄与度の評価が可能となることが分かった。

Table 2-6. Detection and recognition threshold (1st).

No.	Compounds	Detection threshold (µg/L)	Recognition threshold (µg/L)	90% Recognition threshold (µg/L)
1	Isovaleraldehyde 	3.6	6.1	35
2	Hexanal 	20	44	280
3	Ethyl butyrate 	26	55	220
4	Ethyl isobutyrate 	3.9	10	74
5	Ethyl isovalerate 	1.2	2.6	24
6	Ethyl 2-methylbutyrate 	0.76	2.2	60
7	Guaiacol 	18	44	330
8	1-Octen-3-ol 	5.0	12	110
9	Citronellol 	270	580	4400

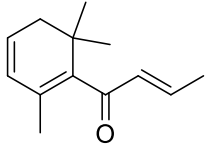
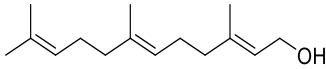
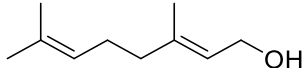
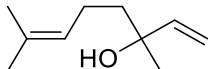
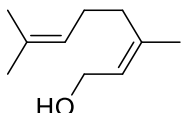
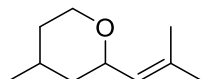
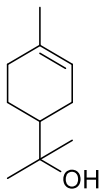
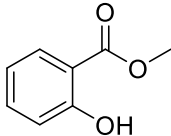
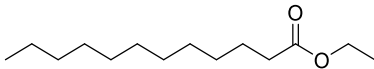
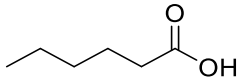
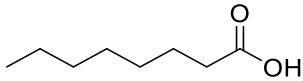
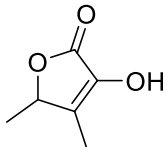
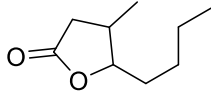
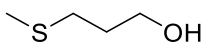
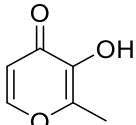
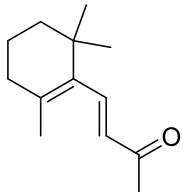
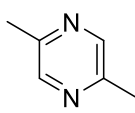
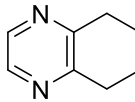
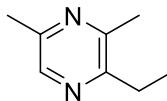
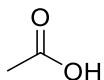
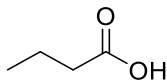
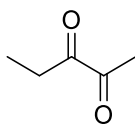
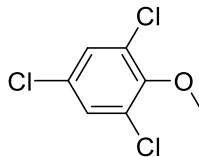
	β-Damascenone			
10		0.0083	0.019	0.29
	Farnesol			
11		940	1,600	60,000
	Geraniol			
12		26	72	640
	Linalool			
13		6.6	14	500
	Nerol			
14		1,100	1,900	5,500
	Rose oxide			
15		0.058	0.13	4.8
	α-Terpineol			
16		2,900	7,200	34,000

Table 2-7. Detection and recognition threshold (2nd).

No.	Compounds	Detection threshold (µg/L)	Recognition threshold (µg/L)	90% Recognition threshold (µg/L)
Methyl salicylate				
1		320	560	1,400
Ethyl laurate				
2		99	260	950
Hexanoic acid				
3		800	1,700	3,700
Octanoic acid				
4		1,500	2,200	12,000
Sotolon				
5		9.4	15	39
Whisky lactone				
6		40	86	260
Methionol				
7		910	2,100	4,100
Maltol				
8		4,800	11,000	40,000

	β-Ionone			
9		1.7	3.0	53
	2,5-Dimethylpyrazine			
10		8,400	14,000	79,000
	2,3-Diethylpyrazine			
11		160	310	740
	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine			
12		5.0	11	28
	Acetic acid			
13		39,000	79,000	120,000
	Butyric acid			
14		1,300	2,000	4,900
	2,3-Pentanedione			
15		110	270	810
	2,4,6-Trichloroanisole (TCA)			
16		0.0018	0.0056	0.084

2.3.2 香気寄与度

閾値を決定した 32 成分の品質への寄与を検討するために、定量分析によって測定した含有量と検知閾値を用いて OAV を算出した。一般的に OAV が 1 以上となった場合に、含有量が検知閾値よりも高いことから品質への寄与があると考えられている。なお、TCA の含有量は、既報 (24) の結果を引用した。

第一部の各香気成分について、本格焼酎・泡盛鑑評会出品酒のカテゴリー別(米焼酎、麦焼酎、甘藷焼酎、泡盛、酒粕、その他)の最大含有量及び OAV の最大値を Table 2-8 に、平均含有量及び OAV の平均値を Table 2-9 に示す。次に、第二部で試験を行った成分について、OAV 算出に用いた試料の由来 (①～④)、カテゴリー別の最大含有量及び OAV の最大値を Table 2-10 に示す。なお、TCA は検出された点数が出品酒 248 点中 7 点と非常に少ないことから、またソトロンは出品酒全体ではなく抜粋したものの分析値であることから、カテゴリー別ではなくカテゴリーを統合した値を示す。また、第二部で対象とした 16 成分のカテゴリー別の平均含有量及び OAV の平均値を Table 2-11 に示す。

本格焼酎・泡盛全体の基調となる香りやカテゴリー内で共通する香り成分を選抜するため、各成分の平均濃度より OAV の平均値を求めた。また平均値では見出すことのできない、個々の酒類の特徴を示すような成分、具体的には品種の異なる甘藷を用いて製造された甘藷焼酎に特有の香気成分や、樽貯蔵に由来するウイスキーラクトン及び酪酸や TCA のように製造環境不良により生成されるオフフレーバー成分の寄与度を判断するため OAV の最大値を確認した。

OAV 算出の結果、イソバレルアルデヒド、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、イソ吉草酸エチル、2-メチル酪酸エチル、1-オクテン-3-オール、ラウリン酸エチル及び酢酸の 8 成分は全てのカテゴリーで OAV の平均値が 1 以上であった。またイソバレルアルデヒドやエステル化合物 (酪酸エチル、イソ酪酸エチル、イソ吉草酸エチル、2-メチル酪酸エチル) の平均 OAV はカテゴリー間の差が比較的小さかった。これらの成分は主に酵母の代謝により生成することが報告されており、そのためカテゴリーの区別なく、含有されることで本格焼酎・泡盛の基調香として存在することが示唆された。1-オクテン-3-オールの平均及び最大 OAV は泡盛において他のカテゴリーと比較して高い値を示したことから、泡盛の香り特徴に寄与していることが考えられる。1-オクテン-3-オールは黒麹を用いた焼酎で白麹を用いたものよりも多く含まれることが報告されている (38)。そのため、黒麹を唯一原料として製造する泡盛において最も含有量が高くなったと推

察される。酢酸は OAV 平均値がその他の原料のカテゴリーにおいて最も高かった。その他の原料カテゴリーには黒糖焼酎が含まれている。黒糖焼酎における酢酸の OAV 平均値は 2.6 と高いことから、その他の原料カテゴリーの平均値を高くしたと考えられる。これは、黒糖焼酎において甘藷焼酎と比較して酢酸の濃度が高くなるという瀬戸口らの報告 (15) とも一致していた。ラウリン酸エチルは、泡盛や酒粕焼酎において OAV の平均値が他のカテゴリーと比べて比較的高かった。

β -ダマセノン、ゲラニオール、リナロール、ローズオキサイド、ヘキサナール、ヘキサン酸、オクタン酸、グアイアコール、及びメチオノールの 9 成分はいずれかのカテゴリーで OAV 平均値が 1 を上回ったことから、特定のカテゴリーで共通する香りであることが推察された。 β -ダマセノンとローズオキサイドの OAV は、平均値及び最大値ともに甘藷焼酎においてその他のグループと比較して非常に高い値であった。リナロールやゲラニオールは、甘藷焼酎のみ OAV の平均値が 1 を上回った。これら成分は過去の報告 (15) において、主に甘藷由来で、原料である甘藷に含まれるモノテルペン配糖体に由来すること (39) が報告されている。したがって、本研究結果からも β -ダマセノンやローズオキサイド、リナロール、ゲラニオールが甘藷焼酎の香り特徴に寄与していることが強く示された。グアイアコールについても甘藷焼酎のみ OAV の平均値が 1 を上回り、甘藷焼酎の香りの特徴に寄与していることが示唆された。しかし、その由来については報告が確認できず、今後由来を調べる必要がある。また、ヘキサン酸及びオクタン酸は酒粕焼酎で、メチオノールは泡盛において OAV の平均値が高い値を示した。一方、ヘキサナールについては、酒粕焼酎以外のカテゴリーで OAV の平均値が 1 を上回ったこと、またカテゴリー間差が比較的小さかったことから、基調香として存在している可能性が示唆された。

次に OAV 平均値がいずれのカテゴリーでも 1 を超えなかった成分の中で OAV 最大値を確認した。その結果、シトロネロール、ファルネソール、ソトロン、ウイスキーラクトン、 β -イオノン、2,3-ジエチルピラジン、2-エチル-3,5-ジメチルピラジン、酪酸、2,3-ペンタンジオン及び TCA の 10 成分は、いずれかのカテゴリーで OAV 最大値が 1 以上であったことから、特定の条件に合致する本格焼酎・泡盛の香り品質に寄与することが示唆された。シトロネロールとファルネソールは、甘藷焼酎に多く含まれていることが報告されており (16)、本研究において

も OAV の最大値が 1 を超えているカテゴリーは甘藷焼酎のみであった。このことから、甘藷焼酎以外のカテゴリーへの寄与は低いと考えられる。また平均値では OAV が 1 を超えていなかったことから、甘藷焼酎の特定の品目に特徴的な成分であることも示唆された。しかし、本研究では分析に使用した試料が出品酒という性質上、製造に関する情報が限られていることから、甘藷品種の影響などの要因を特定することはできなかった。また、 β -イオノンも主に甘藷焼酎で OAV の最大値が 1 を上回っていた。 β -イオノンは果肉が橙系の甘藷を用いた際の特徴香として存在していること (29) が知られている。本研究においても最大値を示した甘藷焼酎は橙系の甘藷を原料に使用していたことから、原料に特徴的な香気成分であることが改めて示唆された。ウイスキーラク톤は、多くのカテゴリーにおいて OAV の最大値が 1 以上であることが確認された。これら 1 を上回っていたものは全て樽貯蔵に該当した。ウイスキーラク톤はウイスキーの貯蔵において樽の木材に由来することが報告されている (20) ことから、樽貯蔵に特徴的な香気成分となったことが示唆された。また、2-エチル-3,5-ジメチルピラジンについては主に麦焼酎や黒糖焼酎で検出され、各カテゴリーで最大値を示した試料は共に常圧蒸留で製造された焼酎であった。したがって、当該成分は原料や蒸留方法との関連が推察された。なお、ソトロンについては、OAV 最大値が 1 を超えて含有する焼酎が確認され、これらは貯蔵期間が長い焼酎や泡盛であった。ソトロンは、泡盛においてカメ貯蔵された古酒の特徴である古酒香と強い相関があることが報告されている (40)。したがって、ソトロンはカメ貯蔵または長期貯蔵された焼酎の特徴的な香気成分であることが推察された。その他の 4 成分は測定時点では共通性は確認されなかったが、これらは主に製造環境不良により生成されるオフフレーバーであると考えられる。

ネロール、 α -テルピネオール、サリチル酸メチル、マルトール及び 2,5-ジメチルピラジンの 5 成分は全てのカテゴリーで OAV の最大値においても 1 未満であった。したがって、これら 5 成分は本格焼酎・泡盛の香気に影響しないことが強く示された。サリチル酸メチルや 2,5-ジメチルピラジンはこれまでに判別分析をする上で原料に特徴的な成分と報告されている (16)。しかし、本実験において検知閾値が焼酎の最大含有量よりも高いことが明らかとなり、香気への寄与が低いことが示唆された。

以上の結果から、32成分のうち、27成分は本格焼酎・泡盛の香気への寄与が確認されたことから、標準見本候補物質としての要件は満たしていると考えられる。本試験により幅広いカテゴリーかつ多数の焼酎・泡盛の定量分析ならびにOAVを求めたことで、特定の香気成分が基調香として、あるいはカテゴリー毎の特徴香として寄与しているかについての知見を高い精度で収集することができた。以上の結果を基に、本格焼酎・泡盛フレーバーホイールの標準見本候補物質となる成分を引き続き、選抜していくこととした。

Table 2-8. Maximum concentrations and maximum odor activity values (1st).

No.	Compounds	Maximum concentration (µg/L)						Maximum odor activity value					
		Rice	Barley	Sweet potato	Awamori	Sake cake	Other	Rice	Barley	Sweet potato	Awamori	Sake cake	Other
1	Isovaleraldehyde	998	1,814	1,923	294	398	242	277	504	534	82	111	67
2	Hexanal	248	755	204	126	62	497	12	38	10	6.3	3.1	25
3	Ethyl butyrate	634	567	236	554	1,160	516	24	22	9.1	21	45	20
4	Ethyl isobutyrate	195	303	612	456	45	382	50	78	157	117	12	98
5	Ethyl isovalerate	34	98	86	113	6.9	71	29	81	72	94	5.8	59
6	Ethyl 2-methylbutyrate	31	59	88	44	6.3	70	41	77	116	58	8.3	93
7	Guaiacol	4.8	304	323	5.9	9.6	408	0.3	17	18	0.3	0.5	23
8	1-Octen-3-ol	60	43	796	1,489	28	30	12	8.5	159	298	5.7	6.0
9	Citronellol	17	26	473	19	12	19	0.1	0.1	1.8	0.1	0.0	0.1
10	β-Damascenone	5.9	6.1	60	0.0	0.0	6.8	707	735	7,179	0.0	0.0	818
11	Farnesol	66	105	1,562	245	18	819	0.1	0.1	1.7	0.3	0.0	0.9
12	Geraniol	12	22	312	10	3.2	15	0.4	0.8	12	0.4	0.1	0.6
13	Linalool	10	12	600	4.7	0.7	7.2	1.5	1.8	91	0.7	0.1	1.1
14	Nerol	3.9	7.4	225	2.0	0.6	3.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
15	Rose oxide	1.3	0.4	30	0.1	0.6	0.7	23	7.1	513	1.8	10	12
16	α-Terpineol	17	4.1	241	3.2	0.1	4.5	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0

Table 2-9. Mean concentrations and mean odor activity values (1st).

No.	Compounds	Mean concentration (µg/L)						Mean odor activity value					
		Rice	Barley	Sweet potato	Awamori	Sake cake	Other	Rice	Barley	Sweet potato	Awamori	Sake cake	Other
1	Isovaleraldehyde	94	156	185	182	156	90	26	43	51	51	43	25
2	Hexanal	20	39	27	42	11	77	1.0	1.9	1.3	2.1	0.6	3.8
3	Ethyl butyrate	198	248	140	268	548	286	7.6	10	5.4	10	21	11
4	Ethyl isobutyrate	59	70	145	187	15	129	15	18	37	48	3.8	33
5	Ethyl isovalerate	11	19	17	27	2.7	24	9.2	16	14	22	2.2	20
6	Ethyl 2-methylbutyrate	10	15	20	20	2.2	24	13	19	26	26	2.8	32
7	Guaiacol	0.4	13	153	1.2	1.0	63	0.0	0.7	8.5	0.1	0.1	3.5
8	1-Octen-3-ol	15	14	23	393	11	11	3.1	2.8	4.6	79	2.3	2.2
9	Citronellol	9.3	8.2	69	11	5.6	7.9	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0
10	β-Damascenone	0.2	0.7	17	0.0	0.0	2.0	22	90	2,008	0.0	0.0	243
11	Farnesol	7.3	14	297	123	4.5	91	0.0	0.0	0.3	0.1	0.0	0.1
12	Geraniol	4.6	9.2	51	6.6	1.7	6.5	0.2	0.4	1.9	0.3	0.1	0.2
13	Linalool	1.1	2.3	67	2.2	0.2	2.4	0.2	0.4	10	0.3	0.0	0.4
14	Nerol	1.1	2.1	40	1.0	0.1	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	Rose oxide	0.1	0.0	6.0	0.0	0.1	0.1	1.6	0.5	103	0.1	0.9	1.9
16	α-Terpineol	1.3	1.2	60	0.8	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Table 2-10. Maximum concentrations and maximum odor activity values (2nd).

No.	Compounds	Maximum concentration (µg/L)						Maximum OAV						Sample*
		Rice	Barley	Sweet potato	Awa mori	Sake cake	Other	Rice	Barley	Sweet potato	Awa mori	Sake cake	Other	
1	Methyl salicylate	0.9	1.5	190	0.5	1.3	7.5	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	①
2	Ethyl laurate	450	900	1,400	2,400	2,600	1,100	4.6	9.1	15	24	27	11	①
3	Hexanoic acid	4,700	3,400	1,700	1,900	11,000	210	5.9	4.3	2.1	2.4	14	0.3	①
4	Octanoic acid	6,700	940	1,300	2,600	6,400	1,000	4.5	0.6	0.9	1.7	4.3	0.7	①
5	Sotolon	Maximum concentration in all categories :13						Maximum OAV in all categories :1.4						④
6	Whisky lactone	180	440	690	130	120	300	4.4	11	17	3.1	2.9	7.6	①
7	Methionol	1,700	4,000	2,300	3,300	450	1,500	1.8	4.4	2.5	3.6	0.5	1.6	①
8	Maltol	0.0	31	870	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	③
9	β-Ionone	0.0	0.1	23	0.0	0.0	3.1	0.0	0.0	14	0.0	0.0	1.8	①
10	2,5-Dimethylpyrazine	0.0	400	0.0	0.0	0.0	220	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	①
11	2,3-Diethylpyrazine	0.2	5.5	200	0.4	4.5	3.2	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	②
12	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	0.1	27	0.7	0.0	0.0	10	0.0	5.4	0.1	0.0	0.0	2.1	②
13	Acetic acid	100,000	170,000	440,000	78,000	100,000	140,000	2.6	4.3	11	2.0	2.6	3.5	②
14	Butyric acid	680	450	740	1,200	2,400	800	0.5	0.3	0.6	0.9	1.8	0.6	②
15	2,3-Pentanedione	62	100	960	0.0	0.0	79	0.6	0.9	8.7	0.0	0.0	0.7	①
16	2,4,6-Trichloroanisole	Maximum concentration in all categories :0.033						Maximum OAV in all categories :18						②

*① All samples in 40th Contest, ②in 41th Contest, ③in 42th Contest, ④Selected 75 samples in 41th Contest

Table 2-11. Mean concentrations and mean odor activity values (2nd).

No.	Compounds	Mean concentration (µg/L)						Mean OAV						Sample*
		Rice	Barley	Sweet potato	Awa mori	Sake cake	Other	Rice	Barley	Sweet potato	Awa mori	Sake cake	Other	
1	Methyl salicylate	0.1	0.1	46	0.0	0.1	1.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	①
2	Ethyl laurate	110	120	280	560	640	230	1.1	1.2	2.9	5.7	6.4	2.3	①
3	Hexanoic acid	350	140	220	490	2,100	85	0.4	0.2	0.3	0.6	2.6	0.1	①
4	Octanoic acid	290	87	480	1,100	2,000	170	0.2	0.1	0.3	0.7	1.4	0.1	①
5	Sotolon	Mean concentration in all categories :1.7						Mean OAV in all categories :0.2						④
6	Whisky lactone	14	31	13	11	11	23	0.4	0.8	0.3	0.3	0.3	0.6	①
7	Methionol	360	700	400	890	170	510	0.4	0.8	0.4	1.0	0.2	0.6	①
8	Maltol	0.0	0.1	6.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	③
9	β-Ionone	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.1	①
10	2,5-Dimethylpyrazine	0.0	6.2	0.0	0.0	0.0	21	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	①
11	2,3-Diethylpyrazine	0.0	0.1	31	0.0	0.4	0.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	②
12	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.2	②
13	Acetic acid	46,000	52,000	69,000	50,000	54,000	74,000	1.2	1.3	1.8	1.3	1.4	1.9	②
14	Butyric acid	330	240	340	560	1,100	460	0.3	0.2	0.3	0.4	0.9	0.4	②
15	2,3-Pentanedione	4.0	2.0	38	0.0	0.0	10	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.1	①
16	2,4,6-Trichloroanisole	Mean concentration in all categories: 0.00047						Mean OAV in all categories :0.3						②

* ① All samples in 40th Contest, ② in 41th Contest, ③ in 42th Contest, ④ Selected 75 samples in 41th Contest

2.3.3 官能評価用語

本格焼酎・泡盛の標準見本候補 32 成分の中には同じような香気特性を有するものが含まれることも考えられる。最終的な見本には、類似した香気への見本物質は 1 つで良いことから、候補成分を評価用語の類似性の観点から選抜するために 32 成分に対応する官能評価用語の抽出を行った結果を Table 2-12 及び 2-13 に示した。用語抽出のための化合物濃度は、25% (v/v) エタノール水溶液を溶媒として 90% 認知閾値濃度を初発濃度とした。

イソ吉草酸エチル、サリチル酸メチル、ラウリン酸エチル、ウイスキーラクトン、メチオノール、マルトールについてはこれまでの報告と類似した用語が抽出された。

β -ダマセノンは、「果実様」、「花様」、「ミント様」、「甘い」、そして「柑橘様」といった表現が抽出された。その中から代表表現を選定する必要があるが、香りの表現が多岐に渡り、選抜や統一が困難であった。 β -ダマセノンの 90% 認知閾値濃度は甘藷焼酎に含まれる平均濃度 (17 $\mu\text{g/L}$) と比較して低いため、甘藷焼酎中の平均濃度で再評価を行った。その結果、大部分のパネリストが「甘い」といった表現を採用したことから、本格焼酎・泡盛における β -ダマセノンの代表的な表現は「甘い」が適切であると判断した。これは過去の報告 (14) とも一致した。そこで、 β -ダマセノンを経標準見本候補物質として使用する際は、90% 認知閾値濃度よりも高い濃度で使用すべきであると考えられる。

ヘキサナールは、「草様」の用語が抽出された。しかし、ヘキサナールは瀬戸口らの報告 (14) において、本格焼酎・泡盛の「油様」の香りに寄与する可能性が言及されていた。そこで、より低い濃度である本格焼酎・泡盛中の平均濃度で少ないパネリストで予備的に評価を行ったが、香りを認識した全てのパネリストが「草様」と判断した。さらに 90% 認知閾値濃度よりも高い濃度である本格焼酎・泡盛中の最大濃度 (755 $\mu\text{g/L}$) で再評価を行った結果、17 人のパネリストが「草様」と評価し、2 人が「油様」と評価した。このようにいずれの濃度においても「草様」の表現が主に抽出されたことから、本試験ではヘキサナールの代表的な表現は「草様」が適切と判断した。なお、ヘキサナールはウイスキーの官能評価体系 (2) でも「草様」の標準見本として採用されている。したがって、本格焼酎・泡盛ではヘキサナール以外の化合物が「油様」の香りに寄与していることも推察された。

イソバレルアルデヒドについては「ムレ香」が代表的表現として抽出された。この香りは刺激的な蒸れた香りで清酒を常温で貯蔵した際に生じる香りとして報告されている (41)。なお、数名のパネリストは「甘様」や「マーカ様」と表現した。エステル化合物 (酪酸エチル、イソ酪酸エチル、2-メチル酪酸エチル) の代表的な評価用語は「果実様」や「甘い」であった。また、グアイアコールの評価用語は清酒の試験と同様に「葉様」や「煙様」であった。1-オクテン-3-オールは白ワインで報告されていた「キノコ様」といった表現が抽出された。モノテルペンアルコール (シトロネロール、ゲラニオール、リナロール、ネロール及び α -テルピネオール) は、過去の報告 (14) と類似した評価用語が抽出された。ヘキサノールについて、清酒では「脂肪酸」の標準見本として設定されており (8)、認知特性は「油」、「樹脂」とされているが (6)、今回評価した濃度、かつ 25% (v/v) のエタノール水溶液という環境においては「ハーブ様」と表現されることが多かった。一方でオクタン酸は、清酒での試験と同様に「樹脂」や「油」という表現が多く見られた。したがって、オクタン酸は本格焼酎や泡盛の「油様」の香りに寄与する可能性のある成分として今後も検討していく必要があると考えられる。ソトロンは、濃度によって「カレー様」、「漢方薬様」、「焦げ臭」や「蜂蜜様」といった様々な香りを連想させるとされている (42)。今回の試験でも「カラメル」や「甘い」といった表現に加えて、「カレー様」と表現するパネリストも見られた。 β -イオノン、過去の報告 (15) と同様に「花様」という表現が代表的であった。また、ピラジン 3 種類は、それぞれ異なる特性を示すことが確認された。2,3-ペンタンジオンの香気特性は「ヨーグルト様」と表現されることが多く、構造が類似しているジアセチルと同じ傾向が見られた (8)。酢酸、酪酸、TCA については、清酒での評価用語と大きな違いは見られなかった (5, 6)。

以上の結果から、32 成分について、評価用語の抽出を行なった結果、ムレ香、草様、果実香、花様、草様、薬品・煙様、きのこ臭、カンキツ香、ミント様、石けん様、ハーブ様、漬物様、ナッツ様、カビ・土様、こげ、酸臭、ヨーグルト様の 17 用語を抽出することができた。また、2.3.2 の香気寄与度の検討で抽出された 27 成分の代表的な官能評価用語を確認し、類似したものからはより OAV の値が高かった成分を標準見本候補物質として選定した。その結果、イソバレルアルデヒド、ヘキサノール、イソ酪酸エチル、2-メチル酪酸エチル、グアイアコール、1-オクテン-3-オール、 β -ダマセノン、リナロール、ローズオキサイド、ラ

ウリン酸エチル、オクタン酸、ソトロン、ウイスキーラクトン、 β -イオノン、2-エチル-3,5-ジメチルピラジン、酢酸、酪酸、TCA の 18 成分を標準見本候補物質として採用することが妥当であると判断した。

Table 2-12. Attribute terms of 16 compounds (1st).

No.	Compounds	Concentration ($\mu\text{g/L}$)	Terminology (English)	Terminology (Japanese)
1	Isovaleraldehyde	35	Stuffy smell	ムレ香
2	Hexanal	280	Grassy	草様
3	Ethyl butyrate	220	Fruity, Sweet	果実様、甘い
4	Ethyl isobutyrate	74	Fruity, Citrus, Sweet	果実様、柑橘様、甘い
5	Ethyl isovalerate	24	Fruity, Sweet	果実様、甘い
6	Ethyl 2-methylbutyrate	60	Fruity (pineapple, apple)	果実様 (パ [°] イナップ [°] ル、リンゴ [°])
7	Guaiacol	330	Medicinal, Smoky	薬品様、煙様
8	1-Octen-3-ol	110	Mushroom	キノコ様
9	Citronellol	4400	Flowery (rose), Citrus	花様 (ハ [°] ラ)、柑橘様
10	β -Damascenone	0.29	Fruity, Flowery, Minty	果実様、花様、ミント様
11	Farnesol	60000	Flowery	花様
12	Geraniol	640	Flowery, Citrus	花様、柑橘様
13	Linalool	500	Flowery, Citrus	花様、柑橘様
14	Nerol	5500	Flowery, Citrus, Fruity	花様、柑橘様、果実様
15	Rose oxide	4.8	Flowery	花様
16	α -Terpineol	34000	Minty, Medicinal	ミント様、薬品様

Table 2-13. Attribute terms of 16 compounds (2nd).

No.	Compounds	Concentration ($\mu\text{g/L}$)	Terminology (English)	Terminology (Japanese)
1	Methyl salicylate	1,400	Medicinal (patch)	薬品様 (湿布様)
2	Ethyl laurate	1,900	Soapy	石鹼様
3	Hexanoic acid	7,400	Herbal	ハーブ様
4	Octanoic acid	25,000	Resin (rubber), Oily	樹脂様 (ゴム) 、油様
5	Sotolon	39	Caramel, Sweet, Curry	カラメル様、甘い、カレー様
6	Whisky lactone	520	Sweet, Coconut	甘い、ココナッツ様
7	Methionol	4,100	Pickles	漬物様
8	Maltol	40,000	Cotton candy, Sweet, Sugar	綿飴様、甘い、砂糖様
9	β -Ionone	53	Floral	花様
10	2,5-Dimethylpyrazine	160,000	Nuts, Grassy	ナッツ様、草様
11	2,3-Diethylpyrazine	740	Moldy, Earthy	カビ様、土様
12	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	28	Coffee, Burnt, Oily	コーヒー様、焦げ、油様
13	Acetic acid	120,000	Vinegar	酸様
14	Butyric acid	4,900	Cheese, Rotten	チーズ様、腐敗臭
15	2,3-Pentanedione	810	Yogurt	ヨーグルト様
16	2,4,6-Trichloroanisole	0.084	Moldy	カビ様

2.4 小括

本格焼酎・泡盛に含まれる香気成分の中から品質への寄与がある成分を探索するため、32成分について閾値調査を行った。得られた検知閾値と本格焼酎・泡盛中の含有量から香気寄与度の指標である OAV を算出し、香り品質への寄与について検討を行った。その結果、27成分について本格焼酎・泡盛の香り品質に一定の寄与があることを見出した。また、各成分の代表的な官能評価用語を確認し、類似した用語を示す香気成分では、より OAV の値が高かった成分を標準見本候補物質として選定した。その結果、18成分を標準見本候補物質として採用することが妥当であると判断した。

第3章 本格焼酎・泡盛の香ばしさに寄与する成分の解明

3.1 緒言

本格焼酎・泡盛には様々な原料や製法があり、それらによって「果実様」や「花様」、「甘い香り」などの幅広い香り特性が存在している。その中で「香ばしさ」は本格焼酎の主要な香り特性の一つであり、常圧蒸留で製造される麦焼酎の特徴香として知られている (25)。以前の研究では、フルフラールが本格焼酎の「香ばしさ」に寄与する主要成分として報告されていた (43)。しかし、最近の研究では、大石らがフルフラールの官能特性が 25% (v/v) エタノール水溶液中で「甘臭」や「煙臭」と評価されたことを報告した (44)。これらの特徴は「香ばしさ」とはわずかに異なる特徴と考えられる。また、第 40 回本格焼酎・泡盛鑑評会の全出品酒 236 点のうち 5 名以上のパネリストが「香ばしい」と評価した 16 点の試料においてフルフラールの濃度が検知閾値を上回っていたものは 3 点であった。さらに 5 点の試料は、フルフラールの濃度が全体平均を下回っていた (23)。これらの結果から、本格焼酎・泡盛の「香ばしさ」にその他の香気成分が寄与している可能性が示唆された。

そこで、本章では、本格焼酎・泡盛の香ばしさに寄与する成分を探索することを目的とした。具体的には本格焼酎・泡盛鑑評会 (45) において香ばしいと評価された 2 点の試料を GC-O 分析に供し、香ばしさに寄与すると考えられる候補成分を選抜し、その成分の閾値の決定及び本格焼酎・泡盛中の含有量に基づく香気寄与度の確認を行い、最終的には官能評価における香ばしさの評価と本格焼酎・泡盛中の含有量との関係を確認することで香ばしさに寄与する成分の同定を試みた。

3.2 材料と方法

3.2.1 試薬

2-Furanmethanethiol (2-FM) 及び *p*-ヒドロキシ水銀安息香酸 (*p*-HMB) は Merck KGaA から購入した。一部の水素を重水素に置換した d_2 -2-FM は Santa Cruz Biotechnology から、トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン塩酸塩 (Tris-HCl) は Nacalai Tesque Inc、そしてプロピオール酸エチル (ETP) は Tokyo Chemical Industry Co., Ltd から調達した。最後に、アセトン、ヘキサン、2-*tert*-ブチル-4-メ

トキシフェノール (BHA)、エタノール、塩酸、酢酸、酢酸ナトリウム、システアミン、酢酸エチル、無水硫酸ナトリウム、ジクロロメタン、塩化ナトリウムとイオン交換樹脂 (Dowex®1x2) は FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製のものを使用した。

3.2.2 匂い嗅ぎ(GC-O)分析

第 39 回本格焼酎・泡盛鑑評会 (45) において香ばしいと評価された 2 点の試料 (Fig. 3-2 中の No. 1 及び 2) を用いた。No. 1 及び 2 はそれぞれ常圧蒸留で製造された甘藷焼酎であった。試料は GL Sciences 製の MonoTrap® DCC18 と呼ばれるシリカモノリス捕集剤を用いて濃縮した。

MonoTrap® を 10 mL の試料に添加し、160 rpm で振とうしながら、60°C で 3 時間吸着を行った。そして、吸着後の MonoTrap® を 1 mL のアセトン-ヘキサン混合液 (1:1) によって、超音波下で 5 分間、室温で溶媒抽出を行った。その後、MonoTrap® を除去し、窒素気流下で最終容量である 200 µL まで溶媒留去した。

GC-O 分析は GC-2010 (Shimadzu Corporation 製) において、InertCap Pure-Wax (60 m × 0.32 mm i.d., 0.50 µm film thickness; GL Sciences 製) を用いて実施した。カラム出口を Sniffer 9100 Series と GCMS-TQ8040 (Shimadzu Corporation 製) に分岐させ、流量を 1:0.12 の比率で分割した。4 人の訓練されたパネリストによって匂い嗅ぎを行い、検出時間と香り特性を記録した。GC-MS の測定条件は Table 3-1 に示す。

Table 3-1. GC-O operational conditions.

	Condition
Carrier gas	He, 150 kPa
Oven	40°C (2 min) to 230°C at 10°C/min (hold 40 min)
Injection	splitless, 230°C
Injection volume	1 µL
Ion source temperature	200°C
Detection	Total ion monitoring
Scan range	<i>m/z</i> 29-350

3.2.3 定性分析

定性分析は第 41 回本格焼酎・泡盛鑑評会において香ばしいと評価された常圧蒸留麦焼酎 1 点を用いて行った (24)。2-FM の抽出及び濃縮操作については、ワイン (46) や清酒中 (47) の揮発性チオール分析手法を参考とした。試料 300 mL に酸化防止剤として 20 mM BHA 水溶液 200 μ L を添加し、1 分間攪拌した。攪拌後、2 mM *p*-HMB 水溶液を 15 mL 加え、さらに 10 分間攪拌することで 2-FM と *p*-HMB の錯体を形成させた。得られた混合物をガラスカラムに導入した 25 mL の Dowex®1x2 にプレコート (75~100 分間) し、酸化防止剤として 0.02 mM の BHA を含んだ 0.1 M の酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 6.0) 25 mL で洗浄した。その後、カラムを上下反転させ、75 mL のシステアミン溶液 (洗浄で使用した酢酸ナトリウム緩衝液に 10 g/L の濃度でシステアミンを加えたもの) を通液することで 30 分間かけて 2-FM を錯体から遊離させた。得られた遊離液は 100 mL のフラスコに回収した後、抽出効率向上のために酢酸エチル 0.5 mL を加え、5 mL のジクロロメタンで 5 分間、2 回抽出を行った。回収された有機層に 5 g の無水硫酸ナトリウムを加え 30 分間静置した。最後に抽出溶液を窒素気流下で最終容量 200 μ L まで溶媒留去した。

得られた試料は GCMS-TQ8040 (Shimadzu Corporation 製) を用いた分析した。なお、カラムには InertCap5 column (30 m \times 0.25 mm i.d., 1.00 μ m film thickness; GL Sciences 製) を用い、質量分析には MRM を使用した。GC-MS の測定条件は Table 3-2 に示す。検出した化合物の同定には市販されている試薬を用いた。

Table 3-2. Qualitative analysis operational conditions.

	Condition
Carrier gas	He, 150 kPa
Oven	40°C (1 min) to 100°C at 3°C/min to 240°C at 10°C/min (hold 10 min)
Injection	split (1:2), 250°C
Injection volume	1 µL
Ion source temperature	200°C
Detection	Multiple reaction monitoring
CE	6.0 V
Precursor ion	<i>m/z</i> 114.00
Product ion	<i>m/z</i> 81.10

3.2.4 閾値調査

閾値調査の手法には、ASTM E679-04 (2011) (21)を採用した。サンプル調製等は 2.2.2 と同様とした。パネルは酒類総合研究所職員の中から選ばれた男性 18 名、女性 4 名の計 22 名 (平均年齢 41.7 歳) であった。各試験にはこの中から 16 名以上のパネルが参加した。

3.2.5 定量分析

定量分析は第 42 回本格焼酎・泡盛鑑評会の出品酒を用いて行った (25)。常圧蒸留によって製造された出品酒 21 点を各カテゴリー (麦焼酎、甘藷焼酎、米焼酎及び泡盛) から無作為に抽出した。さらに、4 つの減圧蒸留焼酎を麦焼酎から無作為に選択した。

2-FM の定量には、ETP を用いた Solvent-Assisted Stir Bar Sorptive Extraction with in situ derivatization (der-SA-SBSE) 法を採用した。当該手法はビールやホップ、麦汁中のチオール類を定量した報告(48)を参考とした。本法は誘導体化の段階で 2-FM を ETP によって Fig. 3-1 のとおり変化させることで 2-FM をより安定な化合物に変換させた後に、twister に吸着させることによって濃縮する方法である。

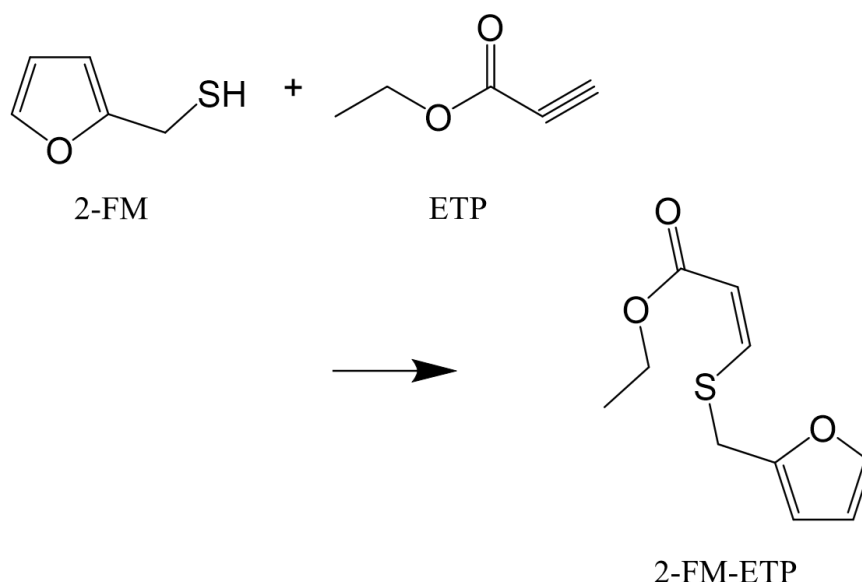


Fig. 3-1. Derivatization of 2-FM using ETP.

試料の濃縮には GERSTEL K.K.製のスターバーである twister (63 μ L PDMS) を用いた。使用前に twister をヘリウム気流下で 250°C、2 時間前処理した。前処理後の twister は 100 μ L のジクロロメタン中で保管した。20 mL バイアルに本格焼酎又は泡盛を 5% (v/v) まで希釈したもの 10 mL と内部標準として 5 ppb d2-2FM 10 μ L を導入した。そこへ 1 M Tris-HCl 緩衝液 (pH 9.0) 100 μ L と塩化ナトリウム 3.0 g を加えた。その後、50% (v/v) ETP エタノール溶液を 50 mL 加え、塩化ナトリウムが完全に溶解するまで攪拌した。最後に twister をバイアルに加え、800 rpm で 1 時間攪拌することで抽出を行った。その後、twister を取り出し、純水で洗浄した後、乾燥させ、加熱脱着用のガラスライナーを導入した。

ETP によって誘導体化した 2-FM を加熱脱着装置 (TDU) 付の MPS roboticpro オートサンプラーと温度制御機能付 (PTV) 注入口である CIS4 (GERSTEL K.K. 製) を備えた 8890GC、7000D Mass Selective Detector (Agilent technologies 製) を用いて分析した。カラムには DB-HeavyWax column (15 m \times 0.25 mm i.d., 0.25 μ m film thickness; Agilent technologies 製) を用い、質量分析には MRM を使用した。加熱脱着及び GC-MS の測定条件は Table 3-3 に示す。検出された化合物の同定には、市販試薬である 2-FM を ETP で誘導体化した化合物を用いた。また、定量手法には内部標準法を採用した。最後に得られた結果を 25% (v/v) に換算し、最終分析値とした。

Table 3-3. Quantitative analysis operational conditions.

Condition	
Thermal desorption condition	
Desorption temperature	30°C (0.5 min) –10°C/min –60°C (5 min) –35°C/min –250°C (5 min)
Desorption flow	100 mL/min
Desorption mode	splitless
CIS 4 temperature	10°C (0.5 min) –12°C/s –250°C (hold)
CIS liner	Quartz wool packed quartz liner
GC-MS condition	
Carrier gas	He, 90.1kPa
Oven	100°C (3 min) –10°C/min –240°C (0 min)
Ion source temperature	230°C
Detection	Multiple reaction monitoring
CE	2.5 V
Precursor ion	
ETP derivatives (2FM)	<i>m/z</i> 211.9
ETP derivatives (d ₂ -2FM)	<i>m/z</i> 214.2
Product ion	
ETP derivatives (2FM)	<i>m/z</i> 179.1
ETP derivatives (d ₂ -2FM)	<i>m/z</i> 180.1

3.3 結果及び考察

3.3.1 匂い嗅ぎ(GC-O)分析

第 39 回本格焼酎・泡盛鑑評会 (45) において香ばしいと評価された 2 点の試料 (Fig. 3-2 中の No. 1 及び 2) を GC-O 解析することで、香ばしさに関連のある候補成分を見つけることを試みた。2 試料に対する GC-O の結果、Table 3-4 に示すとおり、4 人中 2 人以上のパネリストから「香ばしい」、「焦げ臭」、「コーヒー様」や「カラメル様」など香ばしさに関すると考えられる香り指摘が 4 つ検出された。それぞれの指摘が検出された保持時間 (retention time) と三次スプライン

補完法 (49) によって算出したリテンションインデックスを示す。4つの香り指摘のうち保持時間 16.40 分及び 18.43 分は試料 No. 2 でのみ、保持時間 24.47 分の香り指摘は試料 No. 1 にのみ検出され、共通していなかった。また、16.40 分と 24.47 分の香り指摘付近ではトータルイオンクロマトグラムにおいて明瞭なピークが確認できなかった (Fig.3-2 (A)、(C))。一方、試料 No.2 の 18.43 分付近にはピークが確認され、フラグメントイオンの帰属からオクタン酸イソアミルに由来するピークと推察された (Fig.3-2 (B))。オクタン酸イソアミルの香気特性は、果実様の香気を有することから香ばしさとは関連がないものと判断した。したがって、16.40 分および 18.43 分、24.47 分の香ばしさに関する香り指摘は、微量であり、トータルイオンクロマトグラムで検出できていないことが示唆された。これら 3 つの香り指摘は、試料 No. 1 と No. 2 で共通して検出されていないことも踏まえて、候補から外した。

一方、保持時間 15.33 分の香り指摘は両試料で 3 人以上のパネリストが指摘した。この結果から、当該化合物が本格焼酎・泡盛の香ばしさに寄与する成分であることが推察された。しかし、両試料において 15.33 分には明瞭なピークが確認できなかった (Fig.3-2 (D))。試料 No.1 においては、付近にピークが存在したが、フラグメントイオンの帰属から酢酸に由来するピークと推察され、香ばしさの香り指摘は含有量が少なく、トータルイオンクロマトグラムで検出できていないことが示唆された。

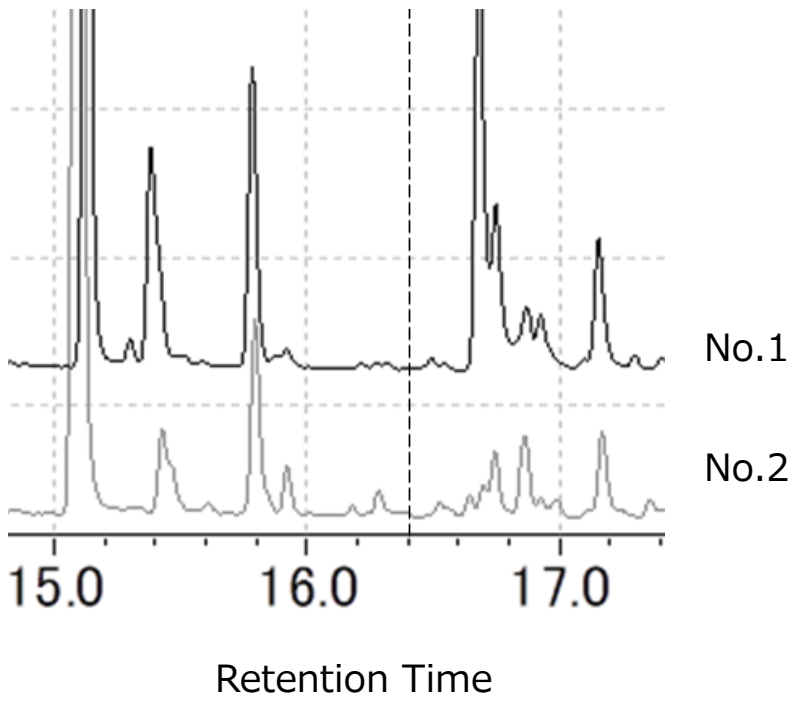
過去の報告やフレーバーデータベースを用い、本試験の保持時間 15.33 分に相当するリテンションインデックス 1475 付近で香ばしい香り特性を有する化合物を探索した。その結果、候補成分として 2-FM 及びアルキルピラジンなどの 5 成分が抽出されたが、市販試薬を用いて保持時間を検証したところ、2-FM のみが香り指摘が検出された保持時間と一致することが判明した (データは示さない)。過去の報告やデータベースから極性カラムを用いた際の 2-FM のリテンションインデックスは 1460 付近であり (50、51)、今回の結果と一致した。2-FM は香りが非常に強い揮発性チオールとして知られており、ワイン中のローストコーヒー様の香りに寄与すること (45、52) や、黒ビールの香ばしさに関与していることも報告されている (53)。蒸留酒の分野においても、近年、中国のゴマ風味の白酒の代表的な香りとして 2-FM が存在していることが報告されている (54)。また果実酒のモデルアルコール溶液中の 2-FM の閾値は 0.4 ng/L と極めて低いこ

とが報告されている (52)。したがって、2-FM が本格焼酎・泡盛中の香ばしさの最有力候補成分と考えた。

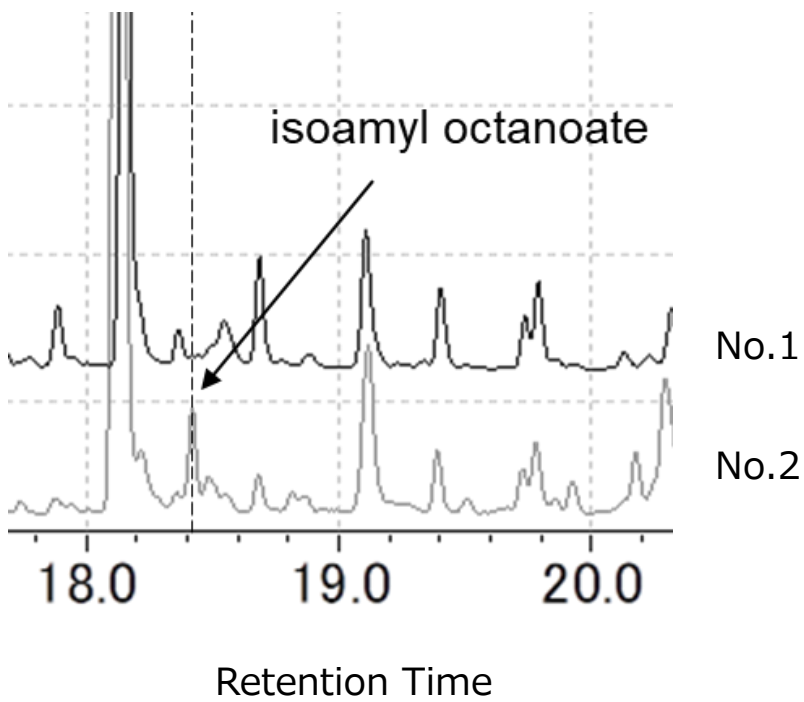
Table 3-4. Aroma descriptions from more than two panelists describing the roast aroma from GC-O analyzed samples.

Retention time (min)	Retention Index	Number of panelists that detected the roast aroma		Aroma descriptions
		No. 1	No. 2	
15.33	1475	3	4	Roast, Burned, Coffee-like
16.40	1547	-	2	Burned
18.43	1693	-	2	Burned
24.47	2151	2	-	Roast, Burned, Caramel-like

(A)



(B)



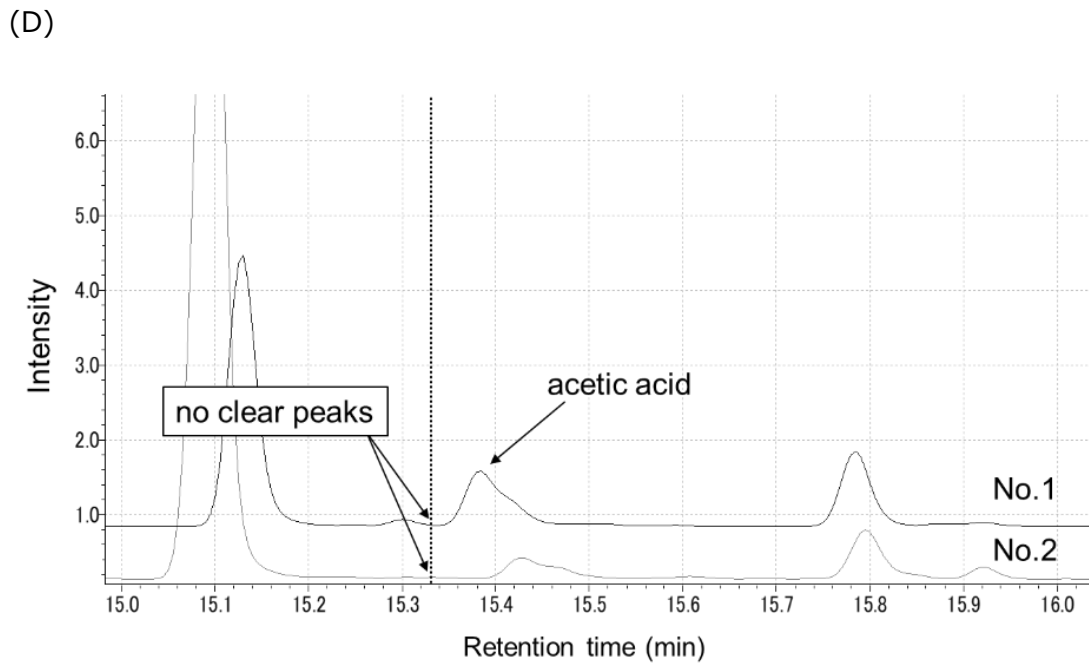
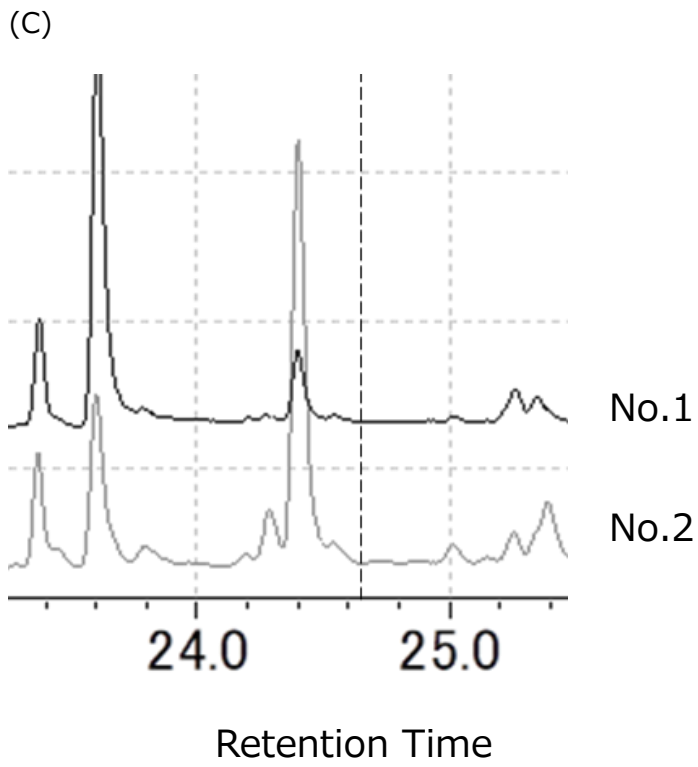


Fig. 3-2. Total ion chromatograph of two samples around the time zone detecting roasted flavor by GC-O.

(A) Total ion chromatogram (the retention time of 15.0 to 17.0 min)

The black dotted line indicates the retention time of 16.40 min for the roast aroma was described by some panelists. The gray dashed line indicates the scale line of the retention time.

(B) Total ion chromatogram (the retention time of 18.0 to 20.0 min)

The black dotted line indicates the retention time of 18.43 min for the roast aroma was described by some panelists. The gray dashed line indicates the scale line of the retention time.

(C) Total ion chromatogram (the retention time of 24.0 to 25.0 min)

The black dotted line indicates the retention time of 24.47 min for the roast aroma was described by some panelists. The gray dashed line indicates the scale line of the retention time.

(D) Total ion chromatogram (the retention time of 15.0 to 16.0 min)

The black dotted line indicates the retention time of 15.33 min for the roast aroma was described by three panelists in No.1 and four panelists in No.2. The gray dashed line indicates the scale line of the retention time.

3.3.2 定性分析

本格焼酎・泡盛中の 2-FM 濃度が GC-MS の検出限界以下であることが想定されたため、2-FM の分析には、チオールを選択的抽出が必要であることが示唆された。そこで、過去の報告 (46, 47) を参考に、水銀化合物である *p*-HMB を用いた前処理を行った。本格焼酎に対して前処理を行った後の濃縮液と 2-FM の市販試薬を GC-MS で分析した結果、得られた MRM クロマトグラムを Fig. 3-3 に示す。濃縮した検体中のピークと市販試薬のピークの保持時間が一致したことから、2-FM が本格焼酎中に存在することが確認された。

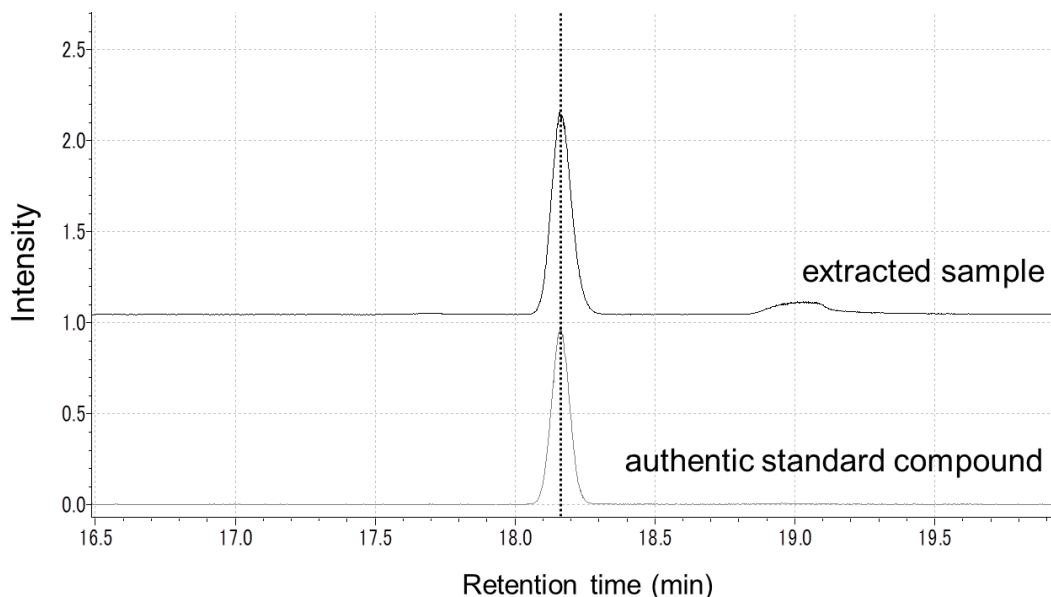


Fig. 3-3. Comparison of extracted sample and standard compound (MRM chromatogram).
The dotted line indicates the retention time of the authentic standard compound of 2-FM.

3.3.3 閾値調査及び官能評価用語

2-FMの閾値については、果実酒のモデルアルコール溶液中の値は報告されているが(52)、その溶液の具体的なアルコール分は記載されておらず確認することはできないが、果実酒のモデル溶液であることから25%(v/v)エタノール水溶液よりもエタノール濃度が低いことが予想された。そこで、25%(v/v)エタノール水溶液中の閾値を調査した結果、2-FMの検知閾値は1.6 ng/L、90% 認知閾値は9.4 ng/Lであった。90% 認知閾値濃度において2-FMの官能評価用語を確認した結果、香り特性としては「香ばしい」、「コーヒー様」などの表現が得られた。これらの香り特性はGC-O分析で得られた香り描写とも一致した。

3.3.4 定量分析

本格焼酎・泡盛中の2-FMの定量分析を行うには選択的な抽出・濃縮が必要である。しかし、3.2.3で実施した*p*-HMBを用いた分析は1検体あたりの前処理時間が非常に長いことから、多検体を分析するには課題があった。そこで、ビールやホップ、麦汁中のチオール類を定量手法として報告されているETPを用いた誘導体化法によるder-SA-SBSE法を試みた(48)。加熱脱着装置付のトリプル四

重極質量分析装置の MRM 方式によって検量線を作成したところ、良好な直線性 ($r^2 = 0.9892\text{--}0.9978$) と LOD (0.4 ng/L) を達成することができた。

以上の手法を用いて、第 42 回本格焼酎・泡盛鑑評会の出品酒 25 点を分析した。各出品区分における最大濃度及び平均濃度、そして検知閾値を用いて算出した香気寄与度の指標である OAV を Table 3-5 に示す。常圧蒸留で製造された麦焼酎、甘藷焼酎、米焼酎及び泡盛における 2-FM の最大 OAV は 2.4 から 124 であり、平均 OAV は 1.9 から 29 であった。平均 OAV がすべて 1.0 より大きかったことから、2-FM は常圧蒸留で製造された本格焼酎・泡盛の基調香に寄与していることが示唆された。さらに、最大 OAV、平均 OAV とともに常圧蒸留で製造された麦焼酎においてその他のカテゴリー (常圧蒸留製) と比較して 2.6~15.3 倍高い値を示したことから、2-FM は常圧蒸留で製造された麦焼酎の特徴香に関与していることが推察された。

一方で、減圧蒸留で製造された麦焼酎の最大 OAV と平均 OAV はそれぞれ 3.0 及び 1.0 と常圧蒸留で製造された焼酎と比較していずれも約 30 倍低い値であった。さらに、減圧蒸留麦焼酎の 3 つの出品酒は、2-FM 濃度が検知閾値を下回った。以上の結果から、2-FM は減圧蒸留で製造された麦焼酎の香気特性には、ほとんど寄与していないことが示唆された。この結果は、減圧蒸留で製造された本格焼酎や泡盛が香ばしい香りをほとんど有さないといった一般的な評価とも傾向が一致していた。

3.2.2 で分析した 2 試料について 2-FM の定量分析を実施した。その結果、Fig.3-2 の試料 No. 1 と No. 2 の 2-FM 濃度はそれぞれ 47 及び 71 ng/L であり、検知閾値を約 30~40 倍上回る濃度で含有されていた。以上の結果から、揮発性のチオールである 2-FM が常圧蒸留で製造された本格焼酎・泡盛の全般の香ばしさに寄与する新たな香気成分であることが確認された。

他の食品分野において 2-FM が主に加熱工程で生成することが知られている (54)。本格焼酎・泡盛の製造工程においても、常圧蒸留の場合には蒸留工程でもろみが 100°C 程度まで加熱されることから、蒸留工程で 2-FM が生成している可能性が推察された。また白酒では、発酵工程で酵母がフルフラールと L-システインを前駆体として 2-FM を生成することが報告されている (55)。よって、本格焼酎や泡盛においても発酵工程で酵母により 2-FM を生成する可能性も想定さ

れる。本格焼酎・泡盛製造工程における 2-FM の生成経路を明らかにするためには更なる検討が必要と考えられる。

3.4 小括

GC-O を用いて本格焼酎・泡盛の香ばしさに寄与する成分を探索した。GC-MS で検出された候補成分について、本格焼酎・泡盛中の含有量を測定し、閾値と比較することで、揮発性のチオールである 2-FM が常圧蒸留で製造された本格焼酎・泡盛の全般の香ばしさに寄与する新たな香気成分であること明らかにした。

Table 3-5. Concentrations and OAVs of 2-FM in Honkaku shochu and Awamori.

No.	Distillation type	Category	Concentration		Maximum OAV	Mean OAV
			of 2-FM (ng/L)	OAV		
1	Atmospheric	Barley	198	124		
2	Atmospheric	Barley	2.3	1.4		
3	Atmospheric	Barley	19	12	124	29
4	Atmospheric	Barley	23	14		
5	Atmospheric	Barley	8.1	5.0		
6	Atmospheric	Barley	26	16		
7	Atmospheric	Sweet potato	8.7	5.4		
8	Atmospheric	Sweet potato	6.8	4.3		
9	Atmospheric	Sweet potato	8.1	5.1		
10	Atmospheric	Sweet potato	21	13	16	8.5
11	Atmospheric	Sweet potato	26	16		
12	Atmospheric	Sweet potato	19	12		
13	Atmospheric	Sweet potato	6.0	3.7		
14	Atmospheric	Awamori	45	28		
15	Atmospheric	Awamori	22	14		
16	Atmospheric	Awamori	6.3	3.9	28	11
17	Atmospheric	Awamori	10	6.1		
18	Atmospheric	Awamori	13	8.0		
19	Atmospheric	Awamori	6.8	4.3		
20	Atmospheric	Rice	2.4	1.5		
21	Atmospheric	Rice	3.8	2.4	2.4	1.9
22	Vacuum	Barley	4.8	3.0		
23	Vacuum	Barley	n.d.	0.0	3.0	1.1
24	Vacuum	Barley	1.4	0.8		
25	Vacuum	Barley	0.87	0.5		

第4章 本格焼酎・泡盛の品質に寄与する成分の香気特性による分類

4.1 緒言

フレーバーホイールでは、香り・味の特徴が近い用語を近くに配置させることで香り・味の特徴の類似性を視覚的に表すことができる。そのためフレーバーホイールは、しばしば2層以上の階層構造を用いて表される。第一層目(中心に近い層)は、概念的な用語でまとめられ、第二層(外側に配置した層)はより具体的な用語になっていく(56)。そこでフレーバーホイールを策定する上では、標準見本となる化合物の香気特性をグループ化し、第一層としてホイール上に配置する必要がある。

本研究ではこれまでに、第2章で検討した香気寄与度等から18成分を、第3章で香ばしさに寄与する1成分(2-FM)を見出し、合計19成分を標準見本候補物質として選抜した。これに大石らによって閾値等が報告された成分(13)の中から香気への寄与が明確で、前述の19成分とは香気特性が異なる13成分を選抜し、最終的に32成分の標準見本候補物質を設定した。本章では当該32成分を用いて、適切な設定濃度を検討すると共に香気特性による分類試験を実施した。

4.2 材料と方法

4.2.1 試薬

試薬は原則として第2章及び第3章と同じものを使用した。

4.2.2 分類試験

大石らの方法(13)及び斎藤・綾部の方法(57)を参考に香気特性による分類を行った。110 mL容のスクリー瓶に各香気成分を添加した25% (v/v) エタノール水溶液を30 mL導入したものをパネリストに供した。各香気成分の濃度は、90% 認知閾値を基に香りを認識しやすい濃度になるように設定し、調製した(Table 4-1)。パネリストには、香りの質の相違あるいは類似によって32成分を複数のグループに分類するよう依頼した(Fig. 4-1)。なお、分類にあたっては、【基準1: グループの数は自由とする】、【基準2: できるだけグループの数を少なくする(グループ数: 基準1 > 基準2 > 1)】という2つの基準により実施するよう

求めた。パネルは、2.2.2 の第 2 弾閾値調査の参加者から男性 20 名、女性 6 名の計 26 名が参加した。そのグループ化の結果から試料相互の非類似度 (異なるグループに分類された回数÷全分類回数) を算出し、非類似度を距離として Ward 法によりクラスター分析を実施した。なお、統計処理にあたっては、JMP® 13 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) を使用した。

香気分類に関する試験

方法：

机の上の 32 種類の試料には、それぞれに 1 種類の香り物質を添加しています。
香りの質の相違あるいは類似によって複数のグループに分類して回答用紙に記入してください。なお、分類にあたっては以下の 2 つの基準で実施してください。

【分類基準 1】 グループの数は自由とする。
【分類基準 2】 できるだけグループの数を少なくする。
(グループ数：分類基準 1 > 分類基準 2 > 1)

なお、香りの質が不明瞭であった試料は後ほどお伺いしますので、特定できるように空欄に記載してください。

記入例：

↓グループ番号

	1	2	3	...
1	737	521	651	
2	174	222	871	
3	866	633		
4	953			
...				

・グループ 1 が「737、174、866、953」
 ・グループ 2 が「521、222、633」
 ・グループ 3 が「651、871」

} の場合

注意事項：全てのガラスの番号が表に記入されていることをご確認ください。
1 種類のガラスは 1 つのグループのみに記入してください。
グループ数が 17 以上となる場合には、裏面を使用してください。
合計欄は集計時に使用するものですので、記載は不要です。

Fig. 4-1. Questionnaire.

4.3 結果及び考察

当該候補物質を用いて、香気特性による分類試験を実施した。26名のパネリストが2つの基準によって分類を実施した結果、全分類回数は52回となった。その後、大石ら(13)及び斎藤・綾部の方法(57)と同様に、非類似度を距離として、距離が最も短いクラスター同士を結合していくことで徐々に大きなクラスターを形成していく手法であるWard法により解析を行った結果をFig. 4-2に示す。フレーバーホイール上でのグループ数が多すぎると、物質間の関連性が不明瞭なるため、分類の結果を基に香気特性が類似した10グループ程度に分類をする必要がある。そこで、図中の破線部分でグループを分割すると、32の香気成分は8つのグループに分類することができた。

個々のグループについてその特性を考察する。第1グループには、酢酸イソアミルやヘキサン酸エチル(カプロン酸エチル)、イソ酪酸エチルをはじめとした果実の香りを連想させるエステルが含まれており、「果実様」のグループが得られた。第2グループには、 β -フェネチルアルコールやリナロールといったバラやラベンダー等の「花様」の香りを呈する化合物により構成された。第3グループはバニリン、ソトロン、ウイスキーラクトンといった主に「甘い香り」に寄与する成分により構成された。バニリンは樽貯蔵や泡盛の熟成(58)と、ウイスキーラクトンは前述のとおり樽貯蔵と、ソトロンは清酒の熟成(27)や泡盛の熟成(40)と関係が深い成分とされている。このことから第3グループは貯蔵熟成に関する「甘い香り」と考えられる。第5グループは、チオ酢酸S-メチルとDMTSといった「硫黄様」の香りを有する2種類の硫黄化合物によって構成された。第6グループには、酢酸、酪酸といった有機酸と、「乳製品様」の特性を有するジアセチルが分類された。この結果は、清酒のフレーバーホイール上の分類とも傾向が一致した(7)。第7グループには、イソバレルアルデヒドやイソアミルアルコールといった「溶媒様」と表現される香りとアセトアルデヒドやヘキサナールといった「草様」の香り特性を有する化合物が含まれ、化合物分類としてはアルデヒド類の化合物が集約された。第8グループには、ラウリン酸エチルやオクタン酸といった「石鹸」や「油」といった比較的重たい香りを連想させる化合物に加えて、「カビ臭」の原因物質であるTCA、そして「きのこ様」の香りに寄与する1-オクテン-3-オールが分類された。このグループ全体としては特定の香り特性に限定することは難しいが、第1~7グループと類似性の低い香りが集約したと推察された。

なお、第2グループに分類された β -ダマセノン¹は、2.3.3において90% 認知閾値に近い濃度では「花様」、「果実様」、「甘い」等と様々な評価がされているが、甘藷焼酎に含まれる平均濃度では「甘い」が香気特性として適していると判断した。本試験では、90% 認知閾値の4倍の濃度で分類を実施したことから、第1、第2及び第3グループの境界に存在している可能性も考えられる。一方で、 β -ダマセノンが分類された第2グループは、クラスターの類似度としては、第1グループと近く、第3グループは第4グループと近いことがわかる。第4グループには、グアヤコールや4-VGといった「薬品様」や「燻製様」の香りを有するフェノール化合物に加えて、フルフラールや2-FMといった「煙臭」や「香ばしさ」に寄与する成分が分類された。この特性は β -ダマセノンのそれとは大きく異なるものである。したがって、本試験で用いた32成分の分類で形成された”甘い”の第3グループに β -ダマセノンが分類されないことが妥当であると判断した。

このように標準見本候補物質32成分は、香気特性に基づく分類試験の結果、8つのグループに大別されることが明らかとなり、大部分のグループには共通する香り特性が認められた。この分類結果を基に、第5章で作成するフレーバーホイール上の第一層に配置した。

4.4 小括

第2章及び第3章で検討した33成分に加え、これまでに閾値等が報告されていた22成分を含めた55成分から、品質への寄与が明確で、香気特性が異なる32成分を選抜し、適切な濃度を検討して標準見本候補物質を設定し、香気特性による分類試験を実施した。その結果、32成分の標準見本候補物質は、8つの香気グループに大別されることが明らかとなり、大部分のグループにおいてグループ内は類似する香り特性が見られることが確認された。

Table 4-1. Concentration of reference standards (32 compounds).

No.	Compounds	Concentration ($\mu\text{g/L}$)
1	Isoamyl acetate	31,000
2	Ethyl hexanoate	2,100
3	Ethyl 2-methylbutyrate	60
4	Ethyl isobutyrate	74
5	Ethyl acetate	360,000
6	β -Phenetyl acetate	19,000
7	β -Phenetyl alcohol	300,000
8	Rose oxide	4.8
9	Linalool	500
10	β -Ionone	210
11	β -Damascenone	1.2
12	Vanillin	4,000
13	Sotolon	39
14	Whisky lactone	510
15	2-Furanmethanethiol	0.076
16	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	28
17	Furfural	130,000
18	4-Vinylguaiacol	870
19	Guaiacol	330
20	S-Methyl thioacetate	330
21	Dimethyl trisulfide	0.34
22	Acetic acid	240,000
23	Butyric acid	4,900
24	Diacetyl	400
25	Acetaldehyde	83,000
26	Hexanal	280
27	Isovaleraldehyde	35
28	Isoamyl alcohol	690,000
29	Ethyl laurate	1,900
30	Octanoic acid	25,000
31	1-Octen-3-ol	120
32	2,4,6-Trichloroanisole	0.084

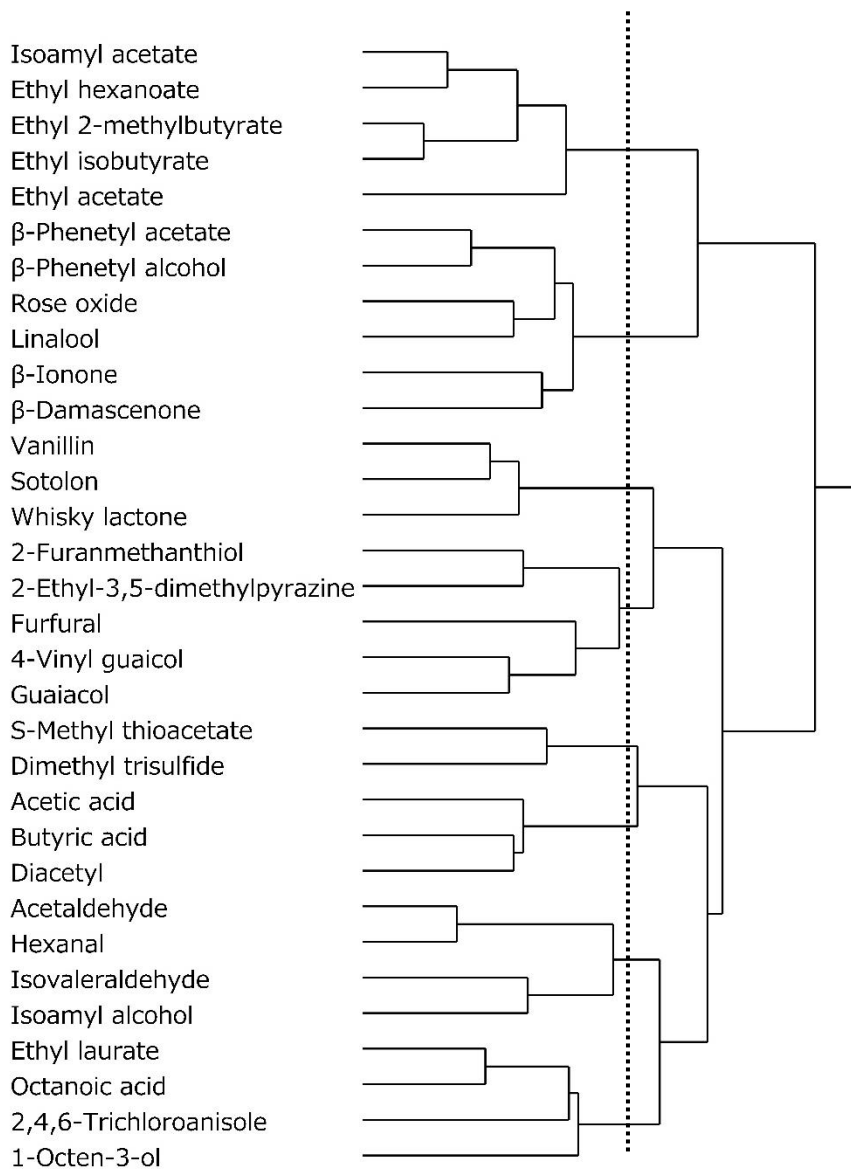


Fig. 4-2. Hierarchical cluster analysis of 32 reference standards.

第5章 本格焼酎・泡盛の専門家による認知試験を通じた標準見本の選定とフレーバーホイールの作成

5.1 緒言

本章では、第4章で使用した標準見本候補物質32成分について、本格焼酎・泡盛の官能評価の専門家89名による認知試験を実施し、フレーバーホイールに用いる設定濃度や対応する評価用語の妥当性について検証した。なお、試験方法については、清酒の標準見本候補物質を選定する上で宇都宮らが実施した手法(59)を参考にした。そして、得られた結果を基に、設定濃度の調整及び提供方法の検討等を行い、第4章の分類結果と併せて、最終的な本格焼酎・泡盛フレーバーホイールを作成した。

5.2 材料と方法

5.2.1 評価項目

試験にあたっては、試験方法等に関する事前説明を行った上で、Fig. 5-1の質問票を用いて評価を依頼した。それぞれの標準見本候補物質を添加した試料について、検知率はQ1の対照である25%(v/v)エタノール水溶液と比較して匂いに差があるかという質問で測定した。また経験率は、香りが検知できたパネリストに対し、Q2で本格焼酎・泡盛で当該物質の香りを感じたことがあるかという経験の有無で測定し、Q3の質問で自由表現による評価用語を収集した。最後にQ4の質問であらかじめ提示したTable 5-1の「本格焼酎・泡盛の標準見本一覧(案)」を参照し、最も近いと思われる表現を選択させることで選択表現による評価用語を収集した。

Table 5-1. Suggested aroma terms list.

クラス	コード	第1層	第2層
一般的な用語		一般的な用語または標準見本のある物質名	より分析的な用語または標準見本のある物質名
1.果実様	110	果実様	バナナ りんご パイナップル
	111		
	112		
	113	エステル	酢酸イソアミル カブロン酸エチル 2-メチル酪酸エチル イソ酪酸エチル
	120		
	121		
	122		
	123		
124			
2.花様	210	花様	バラ ラベンダー スマレ 甘い香り（花様）
	211		
	212		
	213		
	214		
3.甘い香り	310	甘い香り	バニラ カラメル ココナッツ
	311		
	312		
	313		
4.香ばしい、煙様	410	香ばしい、焦げ	香ばしい 焦げ コーヒー
	411		
	412		
	413	煙様 燻製様 薬品様	
	420		
	430		
	440		
5.硫化物様	510	硫化物様	腐卵臭 漬物
	511		
	512		
6.酸臭、乳製品様	610	酸臭	チーズ ヨーグルト
	620	乳製品様	
	621		
	622		
7.草様、溶剤様	710	草様	アセトアルデヒド ヘキサナール
	720		
	721	溶媒様	ムレ香（イソバレルアルデヒド） アルコール インク
	722		
	730		
	731		
	732		
733			
8.油様、キノコ様	810	油様	石鹼 樹脂
	811		
	812	キノコ様 カビ臭	
	820		
	830		

5.2.2 パネリスト

パネリストは本格焼酎又は泡盛の官能評価経験年数が3年以上の89名(男性75名、女性14名、平均年齢42.7歳)に依頼した。パネリストの所属は幅広い属性の評価者を対象とした試験を行う観点から、公設試験研究機関、大学、焼酎製造者及び国税局(所)の合計19機関とした。なお、試験の実施にあたっては、事前に研究の目的、方法等について説明を実施し、同意が得られたパネリストのみが参加した。

5.2.3 試料

第4章の検討において使用した標準見本候補物質として32成分の試料をTable 5-2の濃度で25%(v/v)エタノール水溶液に添加し、500 mL容のガラス瓶で調製した。なお、濃度は、90% 認知閾値を基に香りを認識しやすい濃度になるよう予備試験を行い決定した。当該試料及び対照試料である25%(v/v)エタノール水溶液は、パネリストに送付した。温度管理は、評価までの間は可能な限り冷蔵保管し、評価の際には、試料温度を室温まで戻してから使用した。

Table 5-2. Compounds and concentrations used in recognition test.

No.	Compound	Conc ($\mu\text{g/L}$)	Set	Manufacturer	Purity
1	Isoamyl acetate	31,000	1	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>98.0%
2	Ethyl hexanoate	2,100	2	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>99.0%
3	Ethyl 2-methylbutyrate	60	3	Alfa Aesar Co., Ltd.	98%
4	Ethyl isobutyrate	74	4	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>99.0%
5	Ethyl acetate	360,000	2	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	99.5+%
6	β -Phenetyl acetate	19,000	1	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	98.0+%
7	β -Phenetyl alcohol	300,000	3	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	98.0+%
8	Rose oxide	4.8	4	Merck KGaA (Sigma-Aldrich Inc.)	\geq 99.0%
9	Linalool	500	4	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	98.0+%
10	β -Ionone	210	3	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>95.0%
11	β -Damascenone	1.2	2	Merck KGaA (Sigma-Aldrich Inc.)	\geq 98.0%
12	Vanillin	4,000	1	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	98.0+%
13	Sotolon	39	3	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	13-15%
14	Whisky lactone*	510	4	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>98.0%
15	2-Furanmethanethiol	1.2	1	Merck KGaA (Sigma-Aldrich Inc.)	98%
16	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine**	28	2	Alfa Aesar	99%

* 5-Butyl-4-methyldihydro-2(3H)-furanone, mixture of isomers, ** mixture of structural isomers

No.	Compound	Conc (µg/L)	Set	Manufacturer	Purity
17	Furfural	130,000	3	Nacalai Tesque, Inc.	≥ 98.0%
18	4-Vinylguaiacol	870	4	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation (Combi-Blocks)	≤ 100
19	Guaiacol	330	2	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	99.0+%
20	S-Methyl thioacetate	330	4	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	98.0+%
21	Dimethyl trisulfide	0.34	1	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	97+%
22	Acetic acid	240,000	1	Nacalai Tesque, Inc.	≥ 99.7%
23	Butyric acid	78,000	2	Merck KGaA (Sigma-Aldrich Inc.)	≥ 99.5%
24	Diacetyl	400	3	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation (MP Biomedicals, Inc.)	98+%
25	Acetaldehyde	83,000	1	Merck KGaA (Sigma-Aldrich Inc.)	≥ 99.5%
26	Hexanal	280	3	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	95.0+%
27	Isovaleraldehyde	35	2	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 98.0%
28	Isoamyl alcohol	690,000	4	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 99.0%
29	Ethyl laurate	1,900	1	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 99.0%
30	Octanoic acid	25,000	2	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 98.0%
31	1-Octen-3-ol	110	3	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 98.0%
32	2,4,6-Trichloroanisole	0.084	4	Merck KGaA (Sigma-Aldrich Inc.)	99%
-	Ethanol	-	-	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	99.5+%

5.2.4 評価容器、試験場所及び環境

評価容器は、試験環境統一のために、併せて送付した使い捨ての 210 mL 容プラカップ (旭化成パックス製) を使用した。各プラカップには 3 桁の試料番号 (乱数) を付し、それぞれ対応する試料を同じ試料番号が付されたカップに注いだ。なお、試料量はプラカップに付した矢印の上縁までとし、約 45 mL とした。その他の環境については、各機関で通常、官能評価を行っている場所及び環境で評価した。

5.2.5 提示方法及び試験期間

32 成分の試料は Table 5-2 に示す 1~4 の 4 セットに分けて実施した。官能評価時の疲労を抑えるため、評価時間は 1 セットあたり 30 分を目安とし、1 日で最大 2 セットまでの評価とした。なお、評価は上立香のみとし、口に含むことがないように注意した。また、本試験は令和 2 年 6 月から 9 月までの期間で実施した。

5.2.6 結果の集計

評価結果については、各機関で協力いただいた全ての評価者の評価終了後に郵送で酒類総合研究所宛て返送いただき、集計を行った。

5.2.7 2-FM の保存安定性試験

2-FM の安定性試験は、条件 1 として認知試験と同様に、1 $\mu\text{g/L}$ の濃度、25% (v/v) エタノール水溶液中で 4°C 保存を、条件 2 として 500 $\mu\text{g/L}$ の濃度、プロピレングリコール (以下、PG とする) 中で -20°C における保存を行った。なお、条件 2 については、濃度測定直前に 25% (v/v) エタノール水溶液を用いて 500 倍希釈し、1 $\mu\text{g/L}$ となるようにした。また試料は 2 つ準備し、保存試験開始から 13 日間及び 27 日間経過後に濃度を測定することで残存率を算出した。

2-FM の濃度は、SPME-GC-MS により測定した。試料 10 mL を 20 mL のバイアルに分取し、AOC-6000 (Shimadzu Corporation 製) を用いて抽出を行った。試料を 50°C、10 分間保温した後、SPME ファイバー (DVB/CAR/PDMS 2 cm) で 50°C、30 分間抽出を行った。分析には GC-2010Plus (Shimadzu Corporation 製) を使用した。キャピラリカラムは、DB-WAX (30 m \times 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness; Agilent technologies 製) を使用した。MS スペクトル分析は GCMS-

TQ8040 (Shimadzu Corporation 製) を使用し、全て電子イオン化法により行った。測定条件は Table 5-3 に示す。なお、定量については内部標準法により実施し、1-ヘキサチオールを内部標準として使用した。

Table 5-3. GC-MS operating conditions.

	Condition
Carrier gas	He, 100 kPa
Oven	40°C (hold 5 min) to 150°C at 3°C/min to 250°C at 10°C/min (hold 10 min) to 150°C at -20°C/min
Injection	1 min, splitless, 230°C
Ion source temperature	200°C
Detection	Multiple Reaction Monitoring
Collision energy	
1-Hexanethiol (IS)	6.00 V
2-Furanmethanethiol	6.00 V
Precursor ion	
1-Hexanethiol (IS)	<i>m/z</i> 118.00
2-Furanmethanethiol	<i>m/z</i> 114.00
Product ion	
1-Hexanethiol (IS)	<i>m/z</i> 84.10
2-Furanmethanethiol	<i>m/z</i> 81.10

5.3 結果及び考察

5.3.1 検知率

標準見本を設定するには、多くの評価者が香りの検知が可能である必要がある。そこで設定した濃度の適切さを評価するために検知率を確認した (Fig. 5-2)。また、第2章の閾値調査の結果から、 β -イオノンのように香りの感覚に關与する遺伝子の配列によって3割程度のパネリストの感受性が大きく異なる成分が存

在していることも判明している (30)。そこで検知率 70% 以上を設定濃度の妥当性の基準とした。その結果、大部分の候補物質については検知率が 70% を上回っており、標準見本濃度の設定としての妥当であることが確認された。検知率が 70% 未満の成分は、2-FM (61%)、オクタン酸 (56%) であった。

2-FM は、評価日が遅くなるほど検知率が低下している傾向が確認された (データは示さない)。類似構造を有するチオール化合物である 2-メチル-3-フランチオールはジエチルエーテル中で酸化反応により二量体化することが知られている (60)。そこで、2-FM の 25% (v/v) エタノール水溶液中における安定性を確認した。パネリストが保存した条件である 1 µg/L の濃度、25% (v/v) エタノール水溶液、4°C における保存性の結果を Fig. 5-3 に示す。試料作製から 27 日後の残存率が 10% 以下になることが確認され、保存中に 2-FM の濃度が低下していた。したがって、検知率がその他の成分と比較して低かったことは 2-FM 濃度が二量体化等の反応によって低下したことが原因と推察される。そこで 2-FM の安定な保存方法について検討した。プロピレングリコール (PG) 中において高濃度 (500 µg/L) で保存したものは、27 日後も約 80% が残存していた。したがって、2-FM については、保存溶媒に PG を用いることで、標準見本として使用可能であることが確認された。

その他に検知率が 70% 未満であったオクタン酸についても検証を行ったが、2-FM のように評価日と検知率との相関は確認されなかった。したがって、オクタン酸の検知率が低い原因は、保存時の分解などによる濃度の低下によるものではないことが推察された。オクタン酸の検知率が低い原因については β-イオノンのような報告例 (30) は現在のところ確認されず、不明であった。標準見本の設定濃度は、幅広い人に検知される必要がある。そこで、オクタン酸、さらに検知率が 70%以上 80%未満であった 1-オクテン-3-オール (70%)、ラウリン酸エチル (70%)、β-イオノン (70%)、β-フェネチルアルコール (78%) 及びウイスキーラクトン (79%) の設定濃度について再考し、認知試験で用いた濃度の約 2 倍の濃度を標準見本の設定濃度として採用した。一方で、β-イオノンは、香りに対する感受性が嗅覚受容体遺伝子の配列により 100 倍程度異なることが知られており (30)、第 2 章における閾値調査においても同様の傾向が認められた。そこで、標準見本の設定濃度については変更せず、パネリストが検知できない場合には約 100 倍の濃度の溶液をもって訓練することを提案することとした。

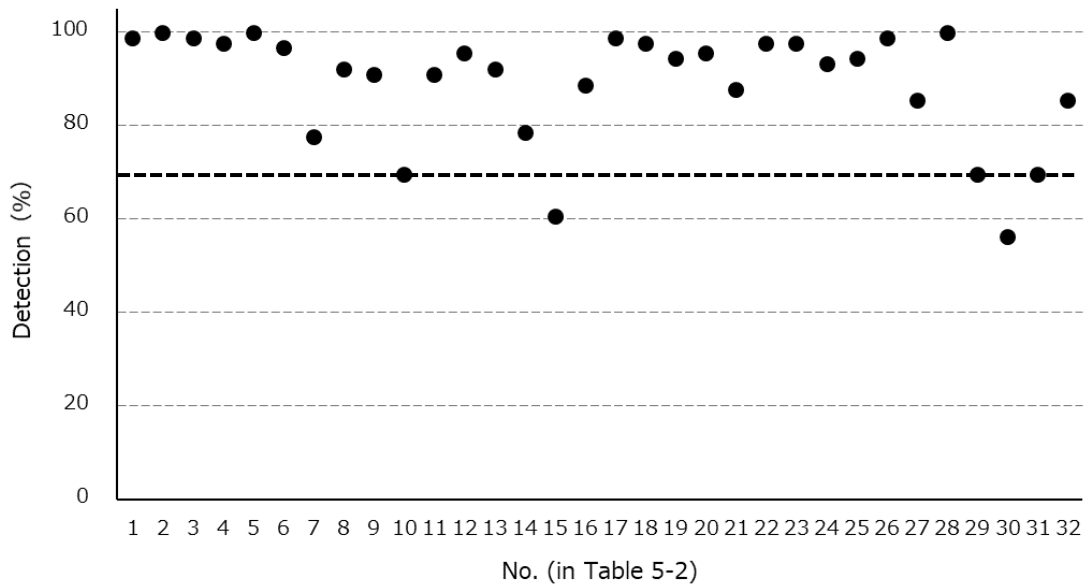


Fig. 5-2. Perception by experts of potential reference compounds (Detection).
The dashed line shows 70% detection.

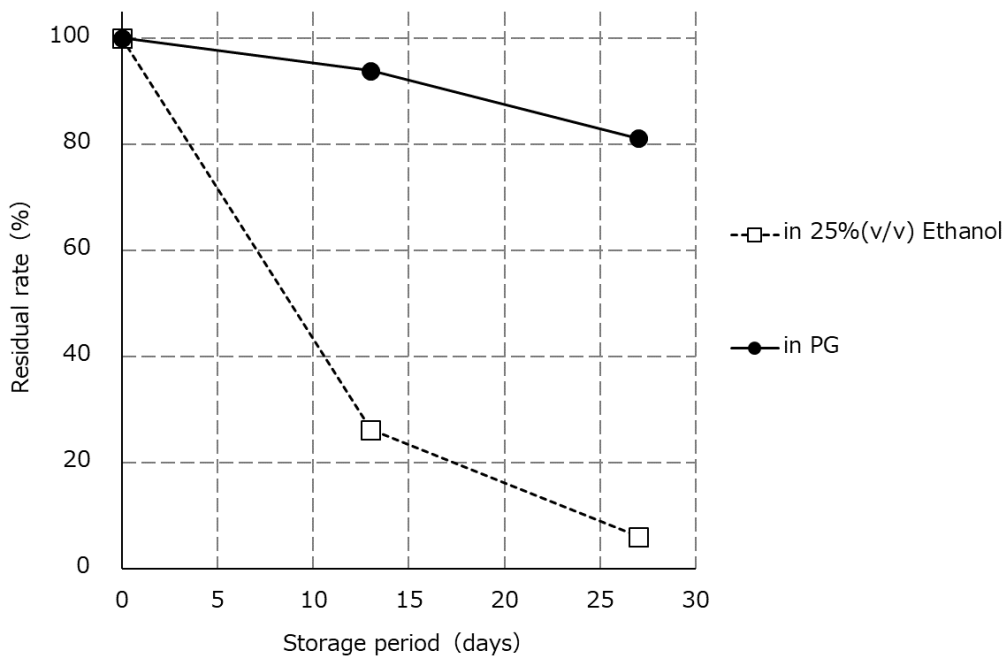


Fig. 5-3. Stability test of 2-FM.

5.3.2 経験率

標準見本となるためには、その香気が本格焼酎・泡盛において感知されるものである必要がある。そこで設定した濃度において標準見本候補物質の香気が本格焼酎・泡盛において感知した経験の有無についてパネリストの経験率として調べた。それぞれの標準見本候補物質を添加した試料について、得られた経験率を Fig. 5-4 に示す。32 成分の標準見本候補物質のうち、31 成分については本格焼酎又は泡盛における経験率が 60% を超えており、共通経験が得られていると判断した。特に経験率が高かった香りはアセトアルデヒド (93%)、カプロン酸エチル (91%)、そして酢酸イソアミル (91%) であった。一方で、経験率が 60% 以下の成分は酪酸 (57%) であった。酪酸は、主にもろみが微生物によって汚染された場合等に生成することが知られており、通常の製造条件においては生成量が極めて少ない。さらに、揮発性が酢酸と比較すると低いため、蒸留工程を経て、本格焼酎・泡盛に含まれている平均濃度は閾値を超える濃度ではない。しかし、第 2 章よりその含有量が閾値を上回る濃度で検出されている試料もあることがわかっている。したがって、酪酸は、オフフレーバー検出の観点から標準見本として使用すべきであると判断した。

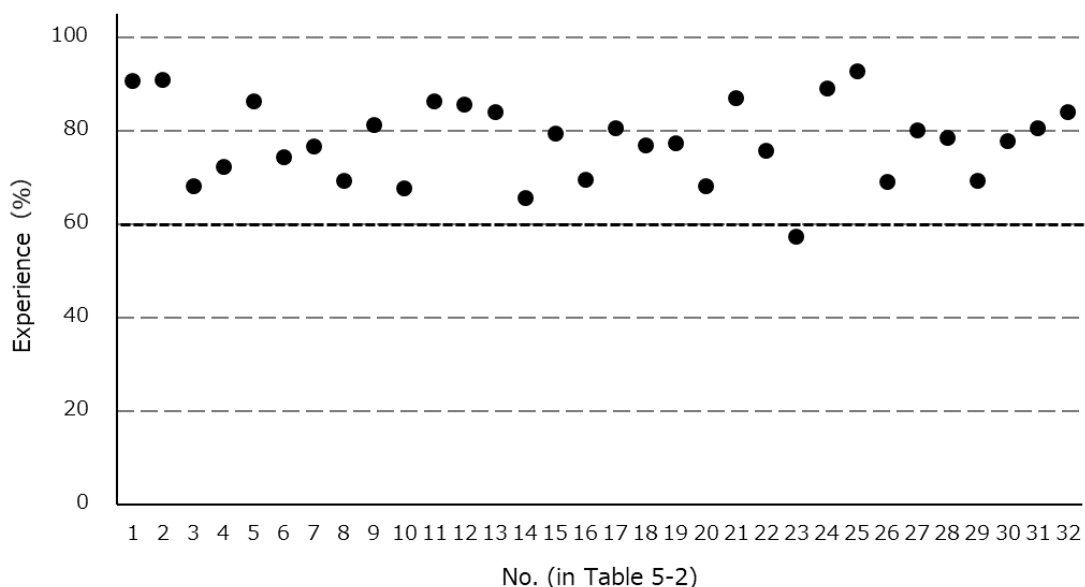


Fig. 5-4. Perception by experts of potential reference compounds (Experience).
The dashed line shows 60% experience.

5.3.3 選択表現及び自由表現

香りを検知できたパネリストに第2章で抽出した官能評価用語及び第4章で実施した香気特性による分類結果を基に作成したTable 5-1の「本格焼酎・泡盛の標準見本一覧(案)」を提示し、最も近いと思われる表現を選択してもらうことで選択表現の収集を行った。最も多くのパネリストが選択した表現(1st)及び2番目に多くのパネリストが選択した表現(2nd)をTable 5-4に示す。また第4章までの検討は酒類総合研究所職員のみで試験を実施しており、抽出された官能評価用語は必ずしも本格焼酎・泡盛の専門家が使用している表現を網羅していない可能性もある。そこで、Table 5-1の標準見本一覧では集めることができない、かつ評価者が共通して表現する用語を集めるために、通常使用している「きき酒用語」等の表現を聞き取ることで自由表現を収集した。比較的多くのパネリストが共通して記述した表現を抜粋し、同様にTable 5-4に示す。

選択表現では、大部分の成分においてこれまで実施してきた認知試験で選抜された用語が1番目又は2番目で選抜されており、分類及び表現用語が妥当であることが確認された。分類上、異なる傾向を示した成分は2-エチル-3,5-ジメチルピラジンであった。この成分は、香ばしい・煙様のグループに属する成分と想定したが、最も多くのパネリストが選抜した表現は「830 カビ臭」(16%)であった。しかし、2番目以降の選択表現は、「410 香ばしい・焦げ」(10%)、「412 焦げ」(9%)及び「413 コーヒー」(8%)であり、合計すると「830 カビ臭」を上回った。本試験において香ばしい系の香り表現を複数提示したことから、パネリストによって選択する表現が分かれたと考えられる。したがって、分類上は香ばしい・煙様のグループとすることが適切であると判断した。

一方、自由表現で注目すべき表現としてイソバレルアルデヒドの「香ばしい」が挙げられる。イソバレルアルデヒドは清酒の生老香の主要原因物質であり(61)、清酒のフレーバーホイールでは「ムレ香」といった表現用語が用いられている(8)。本研究においても選択表現では最も多くのパネリストに「731 ムレ香(イソバレルアルデヒド)」が選択された。しかし、焼酎製造者のパネリストを中心に「411 香ばしい」も選択されたほか、自由表現では「香ばしい」といった表現が最も多かった。イソバレルアルデヒドは、焙煎カカオ豆の主なおい成分としても知られており、チョコレート特有の軽いにおいと表現されることもある(62)。また、チョコレートやコーヒーのフレーバーとして用いるために、メイラード反応を介した製法が検討された報告も存在する(63)。近年、焼酎の香ばし

さについて、著者らと熊本国税局とが共同で試験を行った中でも、「香ばしい」及び「焦げ臭」といった表現とイソバレルアルデヒドの濃度が統計上、有意な相関を示すことが確認されており、関与が示唆される成分として報告している(64)。したがって、イソバレルアルデヒドは標準見本の評価用語としては最も多くのパネリストが選抜した「ムレ香」とするが、本格焼酎・泡盛の「香ばしさ」にも一定の寄与があることが推察された。

β -イオノン自由表現として「キンモクセイ」と表現されたが、第2章の認知試験では、単に「花様」といった表現が多かった。 β -イオノンは、キンモクセイに含まれる主要な香気成分としても報告されている(65)。標準見本として使用する上ではより具体的な表現の方が共通認識を得やすいこと、そして専門家による自由記述表現として得られた結果であることから、フレーバーホイールへは「キンモクセイ」を採用した。

32成分の候補物質のうち、2-メチル酪酸エチルとイソ酪酸エチル及び酢酸 β -フェネチルと β -フェネチルアルコールは選択表現及び自由表現がほぼ一致した。2-メチル酪酸エチルとイソ酪酸エチルは構造が類似したエステルであり、両者ともに最も多くのパネリストが選抜した表現が「113 パイナップル」、2番目が「110 果実様」であった。また、自由表現においても「果実」及び「パイナップル」が記述されており、非常に類似した香気特性を有していることが確認された。酢酸 β -フェネチルと β -フェネチルアルコールは、構造としてフェニル基が一致しており、両者ともに最も多くのパネリストが選抜した表現が「211 バラ」、2番目が「210 花様」であった。また、自由表現も同様に「バラ」及び「花」が記述され、香気特性が極めて類似していた。したがって、最終的な標準見本対象成分として、それぞれの組み合わせから1成分ずつを選択した。選択にあたっては、本試験で収集した経験率 (Fig. 5-4) が高いイソ酪酸エチル及び β -フェネチルアルコールとした。

したがって、最終的に30成分を標準見本として濃度と共に設定した。

Table 5-4. Select and free description of individual compounds.

No.	Compound	Select description		Free description
		1 st	2 nd	
1	Isoamyl acetate	111 バナナ (31%)	121 酢酸イソアミル (25%)	バナナ、酢酸イソアミル
2	Ethyl hexanoate	122 カプロン酸エチル (45%)	112 りんご・113 パイナップル (13%)*	カプロン酸エチル、吟醸
3	Ethyl 2-methylbutyrate	113 パイナップル (32%)	110 果実様 (22%)	果実、リンゴ、パイナップル
4	Ethyl isobutyrate	113 パイナップル (21%)	110 果実様 (20%)	甘い、果実、パイナップル
5	Ethyl acetate	120 エステル (31%)	730 溶媒様 (25%)	接着剤、酢酸エチル
6	β -Phenetyl acetate	211 バラ (24%)	210 花様 (17%)	花、バラ
7	β -Phenetyl alcohol	211 バラ (30%)	210 花様 (22%)	バラ、花
8	Rose oxide	210 花様 (13%)	110 果実様 (11%)	花、石鹸
9	Linalool	210 花様 (30%)	212 ラベンダー (16%)	花、柑橘
10	β -Ionone	214 甘い香り(花様)(23%)	210 花様 (21%)	花、キンモクセイ
11	β -Damascenone	214 甘い香り(花様)(20%)	310 甘い香り (16%)	甘い、花、黒糖、紅茶、蜂蜜
12	Vanillin	311 バニラ (69%)	312 カラメル (11%)	バニラ、甘い
13	Sotolon	312 カラメル (54%)	410 香ばしい、焦げ (10%)	カラメル、甘い
14	Whisky lactone	313 ココナッツ (41%)	810 油様 (7%)	ココナッツ、甘い
15	2-Furanmethanethiol	413 コーヒー (41%)	411 香ばしい (11%)	コーヒー、焦げ、香ばしい
16	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	830 カビ臭 (16%)	410 香ばしい、焦げ (10%)	焦げ、ナッツ

No.	Compound	Select description		Free description
		1 st	2 nd	
17	Furfural	410 香ばしい、焦げ・412 焦げ (13%)*		焦げ、香ばしい、煙
18	4-Vinylguaiacol	430 燻製様 (45%)	420 煙様 (16%)	4VG、燻製
19	Guaiacol	440 薬品様 (21%)	430 燻製様 (19%)	煙、燻製
20	S-Methyl thioacetate	512 漬物 (34%)	511 腐卵臭 (21%)	漬物、硫化物、たくあん
21	Dimethyl trisulfide	512 漬物 (41%)	510 硫化物様 (17%)	漬物、硫化物
22	Acetic acid	610 酸臭 (52%)	710 草様 (5%)	酸臭
23	Butyric acid	621 チーズ (49%)	610 酸臭 (11%)	酪酸、チーズ
24	Diacetyl	622 ヨーグルト (61%)	610 酸臭・620 乳製品様 (6%)*	ジアセチル、ヨーグルト
25	Acetaldehyde	721 アセトアルデヒド (23%)	720 アルデヒド (17%)	アセトアルデヒド、青臭
26	Hexanal	710 草様 (43%)	810 油様 (9%)	草、青臭
27	Isovaleraldehyde	731 ムレ香 (イソハ ^レ レルアルテ ^{ヒト}) (13%)	411 香ばしい (7%)	香ばしい、ムレ
28	Isoamyl alcohol	731 ムレ香 (イソハ ^レ レルアルテ ^{ヒト}) (25%)	733 インク (16%)	ムレ、溶剤、インク
29	Ethyl laurate	811 石鹼 (15%)	810 油様 (11%)	樹脂、油、石鹼、アルコール
30	Octanoic acid	810 油様 (14%)	812 樹脂 (10%)	油、花、甘い、
31	1-Octen-3-ol	820 キノコ様 (34%)	710 草様 (11%)	キノコ
32	2,4,6-Trichloroanisole	830 カビ臭 (59%)	812 樹脂 (9%)	カビ

* Description has the same percentage

5.3.4 本格焼酎・泡盛フレーバーホイールの作成

各標準見本に対応する評価用語は、 β -イオノンをはじめとして、パネリストの選択表現及び自由表現の結果を基に調整した。

これまでの分類試験の結果から得られた果実様、花様、甘い香り、香ばしい・煙様、硫化物様、酸臭・乳製品様、草様・溶媒様及び油様、キノコ様の8つの香りのグループを第一層と呼ばれるフレーバーホイールの内側に、30成分の標準見本に対応する評価用語を第二層と呼ばれるホイールの外側に設定した。また、本格焼酎や泡盛の審査で使用されるマークカード等を参考に収集した味の表現(25)を基に、基本味と口当たり及び濃淡の3つの味のグループを第一層に、甘味、酸味、苦味、後味、刺激感、辛味及び濃淡の7つの表現を第二層に加え、本格焼酎・泡盛フレーバーホイールを作成した (Fig. 5-5)。なお、作成したフレーバーホイールについては、酒類総合研究所 HP において公表されており、併せて各成分の由来等について取りまとめた教育訓練用資料についても掲載している。

策定した本格焼酎・泡盛フレーバーホイールを Fig. 1-2 の泡盛フレーバーホイール (10) と比較すると、泡盛にはほとんど含まれていないリナロールに起因する「ラベンダー」や β -ダマセノンに由来する「蜂蜜」といった主に甘藷焼酎の特徴とされる表現が含まれていることが確認できる。また、Fig. 1-3 の本格芋焼酎フレーバーホイール (11) と比較すると、2-FM に由来する「コーヒー」や2-エチル-3,5-ジメチルピラジンに起因する「ナッツ」のように、主に麦焼酎の特徴とされる表現が含有されていることが分かり、本格焼酎・泡盛フレーバーホイールがカテゴリー全体への網羅性を理解することができる。

また、各フレーバーホイールの評価用語に対応する本格焼酎・泡盛の標準見本として、最終的に選抜された30成分および設定濃度を Table 5-5 に一覧として示す。また標準見本作製時の注意点として、第3章で調べた結果より2-FMは、高濃度でPG中に調製し、使用直前に25%(v/v)エタノール水溶液へ添加することを併記した。

一方で、泡盛フレーバーホイールの「白梅香」や本格芋焼酎フレーバーホイールの「ニンジン」など、それぞれのカテゴリーで一定の共通認識が得られているものであっても、寄与成分が明らかとなっていない表現については、本章で作成したフレーバーホイールには含まれていない。今後は、これらの表現についてもGC-Oなどの手法によって寄与成分を明らかにすることで、評価用語を追加していくことも検討したい。

Table 5-5. Reference standards of sensory analysis of Honkaku Shochu and Awamori.

First tier	No.	Second tier	Compound	Conc.($\mu\text{g/L}$)
1.果実様	1	バナナ	Isoamyl acetate	31,000
	2	りんご	Ethyl hexanoate	2,100
	3	パイナップル	Ethyl isobutyrate	74
	4	エステル	Ethyl acetate	360,000
2.花様	5	花様	Rose oxide	4.8
	6	バラ	β -Phenetyl alcohol	600,000
	7	ラベンダー	Linalool	500
	8	キンモクセイ	β -Ionone	210
	9	蜂蜜	β -Damascenone	1.2
3.甘い香り	10	バニラ	Vanillin	4,000
	11	カラメル	Sotolon	39
	12	ココナッツ	Whisky lactone	1,000
4.香ばしい、煙様	13	コーヒー	2-Furanmethanethiol	1.2
	14	ナッツ	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	28
	15	煙様	Furfural	130,000
	16	燻製	4-Vinylguaiacol	870
	17	薬品様	Guaiacol	330

First tier	No.	Second tier	Compound	Conc.($\mu\text{g/L}$)
5.硫化物様	18	硫化物様	S-Methyl thioacetate	330
	19	漬物	Dimethyl trisulfide	0.34
6.酸臭、乳製品様	20	酸臭	Acetic acid	240,000
	21	チーズ	Butyric acid	78,000
	22	ヨーグルト	Diacetyl	400
7.草様、溶媒様	23	草様	Hexanal	280
	24	アルデヒド	Acetaldehyde	83,000
	25	ムレ香	Isovaleraldehyde	35
	26	インク	Isoamyl alcohol	690,000
8.油様、キノコ様	27	油様	Octanoic acid	50,000
	28	石鹼様	Ethyl laurate	3,800
	29	キノコ様	1-Octen-3-ol	220
	30	カビ臭	2,4,6-Trichloroanisole	0.084

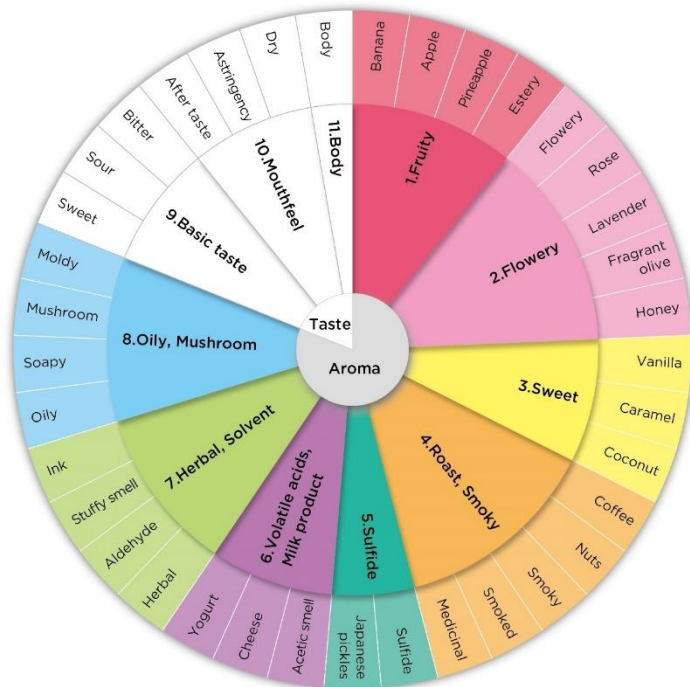
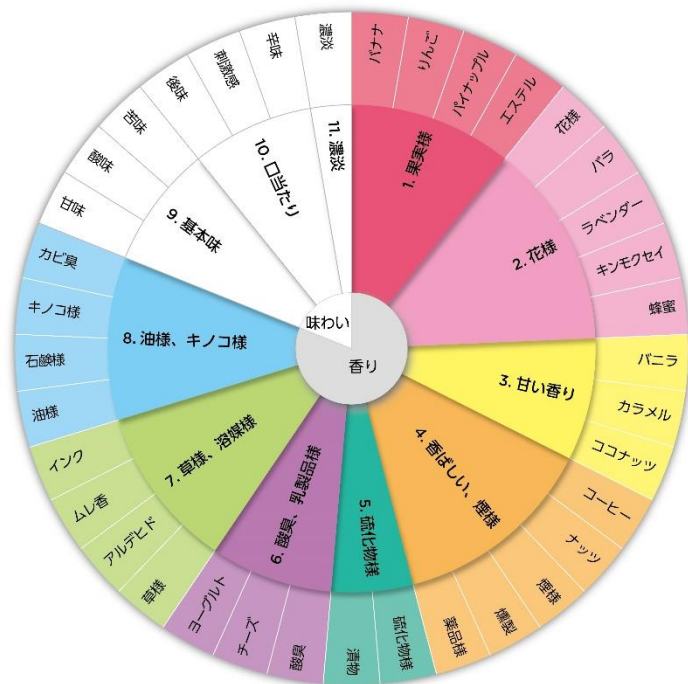


Fig. 5-5. Flavor wheels of Honkaku shochu and Awamori.
 (Upper wheel written in Japanese and lower wheel written in English).

5.4 小括

標準見本候補物質として設定した 32 成分について、本格焼酎・泡盛の官能評価の専門家 89 名による認知試験を実施し、設定濃度や対応する評価用語の妥当性について検証した。その結果を基に、評価用語に対応する物質の整理、一部物質の設定濃度及び提供方法の変更を行った上で、最終的に 30 成分を標準見本として採用し、その設定濃度についてリスト化した。また、第 2 章で収集した表現用語や第 3 章で実施した分類試験結果を踏まえ、最終的な本格焼酎・泡盛フレーバーホイールを策定した。

第6章 3回蒸留泡盛の再留工程における香気成分の蒸留挙動と製品特性

6.1 緒言

第5章までに策定した本格焼酎・泡盛フレーバーホイールの活用法として、標準見本化合物を中心に新しい酒質の泡盛を得ることを目標に開発された3回蒸留泡盛の特性解明に取り組んだ。

泡盛は沖縄県を代表する伝統的な蒸留酒であり、黒麹菌を使用した米麴と水を原料として発酵した一次もろみを単式蒸留機により蒸留することで製造される。一方で近年、出荷数量が減少する傾向(66)があり、そのような状況を打破するために様々な取り組みがなされている。その取り組みの一つとして、泡盛の香味の見える化を目的とし、沖縄国税事務所、沖縄工業技術センター、琉球大学、そして沖縄工業高等専門学校メンバーによって泡盛フレーバーホイールが作成された(10)。これにより、泡盛の香味をより客観的に評価することができるようになったほか、定量的記述分析法(QDA法)による酒質の見える化が可能となった。この官能評価技術を用いて、現状の泡盛と世界の蒸留酒との比較を行っていく中で、泡盛にはオイリーさや深い余韻、味わいといった特性が強いといった評価がなされた。一方で海外のホワイトスピリッツに共通して存在するクリーンさや、なめらかさ(刺激感の少なさ)といった特性が低いといった傾向が見受けられた。

通常の泡盛製品では単式蒸留を1回のみ実施して製造されるのに対して、ウイスキーの製造では単式蒸留を2回、あるいは3回繰り返すことで貯蔵用原酒を得る。そこで、ウイスキーの蒸留と同様、3回の単式蒸留を繰り返すことでクリーンさとなめらかさを兼ね備えた新しい酒質の泡盛を得ることを目標に、3回蒸留泡盛が開発された。当該製法による市販3回蒸留泡盛「尚」については、令和元(2019)年10月に沖縄県内泡盛メーカー12社の共同プロジェクトによって商品化されており、従来の泡盛に比べ甘い風味とクリーンさが特徴となっている。

ウイスキーの再留工程での各種成分等の蒸留挙動については、中村らによって3.6 kL容のポットスチルを用いた研究が行われている(67、68、69)。その中では、ウイスキー原酒の蒸留に際して分割蒸留が実施され、主にイソブチルアルコールやイソアミルアルコールといったフーゼル油の蒸留挙動について検討がなされている。そのほか、礎らによって計算化学を用いて算出したエタノール、

揮発酸、アルデヒド、フーゼル油などの蒸留挙動を実際の蒸留挙動と比較・検討するといった取り組みが報告 (70) されている。その他にも、エタノール水溶液中の微量成分の気液平衡についての報告は碓ら (71-74) や村田ら (75)、そして幡手ら (76) などによって様々な報告が行われている。

一方で 3 回蒸留泡盛は新しい技術であり、実際の製造工程における蒸留挙動については、不明な点が多い。そこで、本研究においては、3 回蒸留泡盛の特徴的な酒質を解明すべく、市販の泡盛を試料として小型蒸留機による蒸留試験を実施し、2 回目そして 3 回目の蒸留において各香気成分が示す蒸留挙動を分析した。また、3 回蒸留泡盛の製品特性に寄与する成分を明らかにするために、市販 3 回蒸留泡盛と 1 回蒸留で製造された市販泡盛 (一般酒) に含まれる成分を比較した。

6.2 材料と方法

6.2.1 試料

再留試験には、既に 1 回目の蒸留が実施されたものとして市販の泡盛(一般酒)を試料として用いた。3 回蒸留泡盛の実際の製造条件に近づけるため、アルコール度数が 40% (v/v) のものを購入した。市販 3 回蒸留泡盛は、3 回蒸留泡盛を製造している全 12 製造者より販売されている「尚」12 点 (各製造者 1 点) を試料とした。

6.2.2 再留試験

再留試験には、20 L 容の小型蒸留機 (南日汽缶工業株式会社製) を使用した。はじめに、市販泡盛を 14 L 張り込み、間接加熱方式により 1 回目の再留 (市販泡盛は製造時に 1 回蒸留されていることから、以後は 2 回目蒸留と表現する) を実施した。得られる留液は 500 mL ごとに分画し、振動式密度計 DA-105 (京都電子工業株式会社製) によりアルコール分の測定を行った。最終的に No.2-1 から 2-18 までの計 18 画分を得た。得られた各留液画分から 50 mL ずつを香気成分の定量用サンプルとして採取した上で、通常の 3 回蒸留泡盛の製造法に準じて No.2-1 から 2-9 までの留液を合併し、アルコール分 62.4% (v/v) まで加水を行ったもの 4.7 L を 2 回目の再留 (上述のとおり、以後は 3 回目蒸留と表現する) に使用した。

3 回目蒸留の試験も、蒸留機及び加熱方法は 2 回目蒸留と同じ条件とした。サンプリングも留液を 500 mL ごとに分画し、最終的に No.3-1 から 3-7 までの 7 画分を得た。なお、最終的な 3 回蒸留泡盛の製品規格に使用する画分としては、No.3-1 から 3-3 までの留液が該当する。

6.2.3 香気成分の定量分析

今回、分析対象とした成分及び当該成分の分析方法の対応について Table 6-1 に示す。なお、それぞれの分析方法については以下の通りとした。画分試料をアルコール分 20% (v/v) になるように水またはエタノールで調製 (希釈) したものを定量し、その後希釈倍率を乗じることで画分の含有量を算出した。

(a) 高沸点香気成分

固相マイクロ抽出 (SPME)-GC-MS により測定した。SPME 抽出装置は AOC-6000 (島津製作所) を使い、GC-MS については GCMS-QP2020 (島津製作所) を使用した。なお、使用カラム、試料調製、SPME 抽出条件及び GC 分析条件については、第 2 章の 2.2.4 の (b) と同じ方法を採用した。

(b) 中沸点香気成分

SPME-GC-MS により測定した。装置については、(a) と同様とし、使用カラム、試料調製、SPME 抽出条件及び GC 分析条件については、2.2.4 の (a) と同じ方法を採用した。

(c) 低沸点香気成分

HS-GC により測定した。試料調製、機器分析及び結果処理については、既報 (25) に記載された「低沸点揮発性成分」と同じ方法により実施した。

Table 6-1. Compound analysis conditions.

No.	Compound	Analysis condition	No.	Compound	Analysis condition
1	Ethyl acetate	(3)	31	Hexyl acetate	(2)
2	Isoamyl acetate	(3)	32	Ethyl nonanoate	(2)
3	Ethyl caproate	(2)	33	Ethyl heptanoate	(2)
4	Ethyl butyrate	(1)	34	Ethyl undecanoate	(2)
5	Ethyl isobutyrate	(1)	35	Ethyl crotonate	(2)
6	Ethyl 2-methylbutyrate	(1)	36	Ethyl laurate	(2)
7	Ethyl isovalerate	(1)	37	Ethyl pentadecanoate	(2)
8	Ethyl pentanoate	(1)	38	Isobutyl alcohol	(3)
9	Amyl acetate	(2)	39	Isoamyl alcohol	(3)
10	Acetaldehyde	(3)	40	Nonanal	(2)
11	Isovaleraldehyde	(1)	41	Decanal	(2)
12	Isobutyraldehyde	(1)	42	2-Nonanone	(2)
13	Hexanal	(1)	43	1-Octen-3-ol	(2)
14	Heptanal	(1)	44	1-Butanol	(1)
15	Octanal	(1)	45	1-Hexanol	(1)
16	2-Methylbutyraldehyde	(1)	46	1-Octanol	(2)
17	Acetal	(1)	47	1-Decanol	(2)
18	DMS	(1)	48	2-Heptenal	(2)
19	DMDS	(1)	49	Benzaldehyde	(2)
20	DMTS	(1)	50	Ethyl benzoate	(2)
21	S-Methyl thioacetate	(1)	51	Furfural	(1)
22	<i>n</i> -Propyl alcohol	(3)	52	4-Vinylguaiacol	(2)
23	Diacetyl	(1)	53	Methional	(1)
24	Isobutyl caprylate	(2)	54	Methionol	(1)
25	Isoamyl caproate	(2)	55	β -Phenethyl alcohol	(1)
26	Isobutyl caproate	(2)	56	β -Phenethyl acetate	(2)
27	Ethyl caprate	(2)	57	Phenylacetaldehyde	(2)
28	Propyl caprate	(2)	58	Ethyl phenylacetate	(2)
29	Isobutyl caprate	(2)	59	Ethyl lactate	(1)
30	Isoamyl caprate	(2)	60	Diethyl succinate	(2)
			61	2,4-Nonadienal	(2)

6.2.4 統計解析

統計解析にあたっては、JMP[®] 13 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) を使用した。手法には2群比較のノンパラメトリック検定として Wilcoxon 検定 (順位和) を採用し、危険率 1 %以下のものを「**」で、危険率 5 %以下のものを「*」と表記した。

6.2.5 香気寄与度の算出

香気寄与度の指標である OAV の値を算出した。OAV の平均値は 6.2.3 で得られた各成分の平均含有量を検知閾値で除した値である。

6.3 結果及び考察

6.3.1 2 回目蒸留及び 3 回目蒸留におけるエタノールの留出挙動

蒸留回数が酒質に及ぼす影響について明らかにするために、市販泡盛の 2 回目蒸留及び 3 回目蒸留におけるによる各成分の留出挙動を調べた。2 回目蒸留及び 3 回目蒸留で得られた各留液画分のアルコール分を Fig. 6-1 に示す。本試験においては、3 回蒸留泡盛の製造現場と同様に、2 回目蒸留で得られた留液の官能評価を実施し、甘い香りが感じられる No. 2-9 までを 3 回目の蒸留に使用した。なお、現場での作業と同様に 3 回目の蒸留前にアルコール分を 62% (v/v)程度まで加水を行った。併せて、3 回目の蒸留で得られた留液についても官能評価を実施し、No. 3-3 までの画分を最終製品相当として採用した。

エタノールの蒸留挙動を見ると、2 回目蒸留ではカットのタイミングである No. 2-9 付近まではほぼ一定の値となっており、その後減少した。一方で 3 回目蒸留では、試料のアルコール分が高いこともあり、採取した全ての画分でほぼ一定であった。

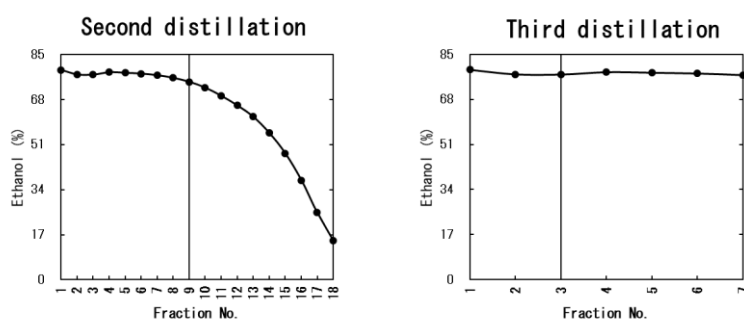


Fig. 6-1. Distillation curve of Ethanol.
(Second and third distillations)

The vertical lines (Fraction No. 9 in second distillation and No. 3 in third distillation) show the cut point of each distillation.

6.3.2 香気成分の蒸留挙動

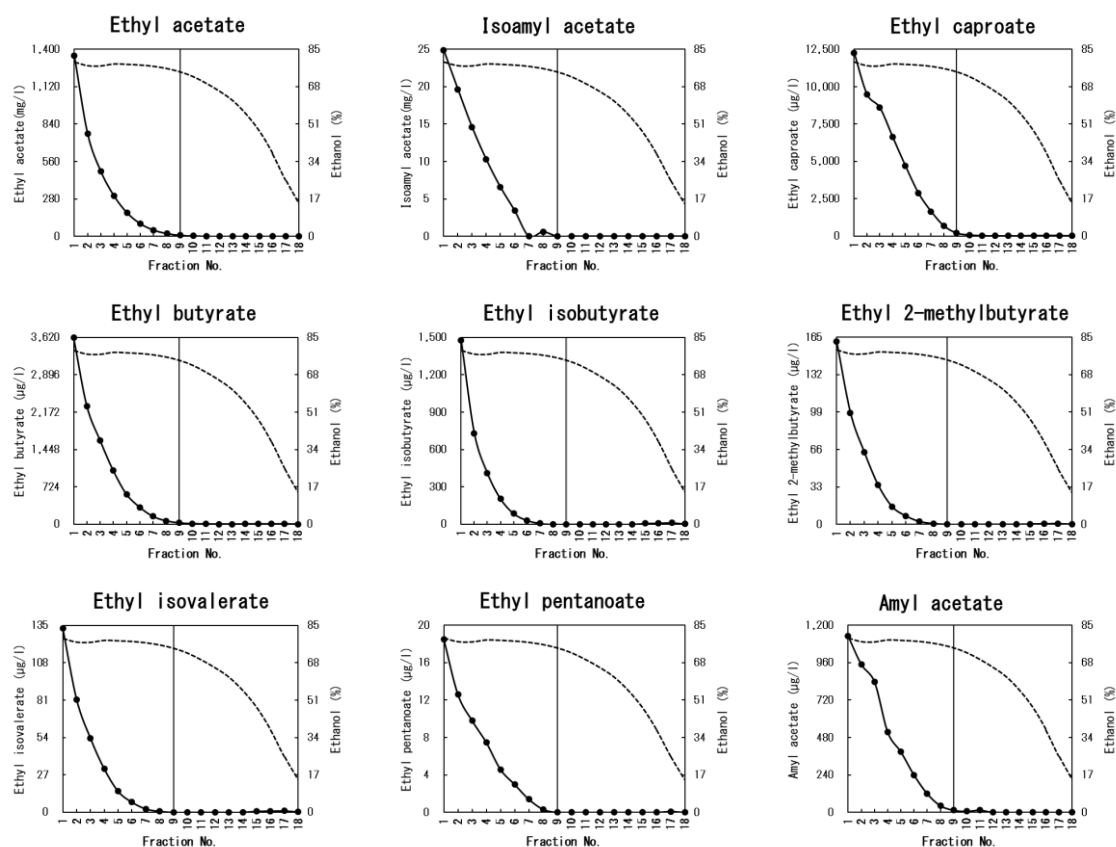
2回目蒸留試験により得られた各画分について、香気成分の定量分析を実施した。各成分の蒸留挙動は、蒸留カットのタイミングとの関係により、以下に示す5つのグループに分類された。なお、各画分の成分濃度は、その画分に含まれる濃度で表している。

(1) グループ1 (急減型)

このグループに属する成分の2回目蒸留試験における蒸留挙動を Fig. 6-2 に示す。このグループでは蒸留開始直後での濃度が最も高く、その後急激に減少し、蒸留カットのタイミングである No. 2-9 以後ではほとんど検出されなかった。したがって、3回目蒸留にほとんどの成分が移行すると推察される。このグループに属する成分としては、比較的沸点が低いものが多く、代表的な成分としては果実様の香りに寄与する酢酸イソアミルやカプロン酸エチル、酢酸エチルといったエステル類、草様や溶媒様の香りに関係するアセトアルデヒドといったアルデヒド類、そしてジメチルスルフィドやジメチルトリスルフィド、チオ酢酸 S-メチルといった硫黄化合物などが挙げられた。主に低沸点のエステル類やアルデヒド類は、甘藷焼酎もろみの一回目蒸留の挙動についての瀬戸口らの報告 (77) と傾向が一致していた。硫黄化合物については、蒸留時に含硫アミノ酸が加熱分解することによって生成されると報告されている (78)。したがって、本試験のように2回目蒸留の場合には、既に硫黄化合物が出発原料に含まれてい

る状態で蒸留が開始されるため、沸点等の性状によっては蒸留開始直後から蒸出したと推察される。

グループ 1 に分類された成分について、3 回目蒸留試験での挙動を Fig. 6-3 に示す。酢酸エチル等のように、2 回目蒸留と同様に蒸留開始直後での濃度が最も高く、その後、急激に減少した成分が多かった。一方で、カプロン酸エチルのように、蒸留カットのタイミングである No. 3-3 までの範囲ではほぼ濃度が変化しない成分も見受けられた。これらの留出挙動の違いの要因については、明らかではないが、2 回目と 3 回目ではエタノールの蒸留挙動が大きく変化していることから、沸点以外にもエタノールとの親和性や共沸とも関連があることが示唆される。どちらのケースにおいても、グループ 1 に属する成分は、2 回目及び 3 回目蒸留を通じて、大部分は最終製品に移行すると確認された。



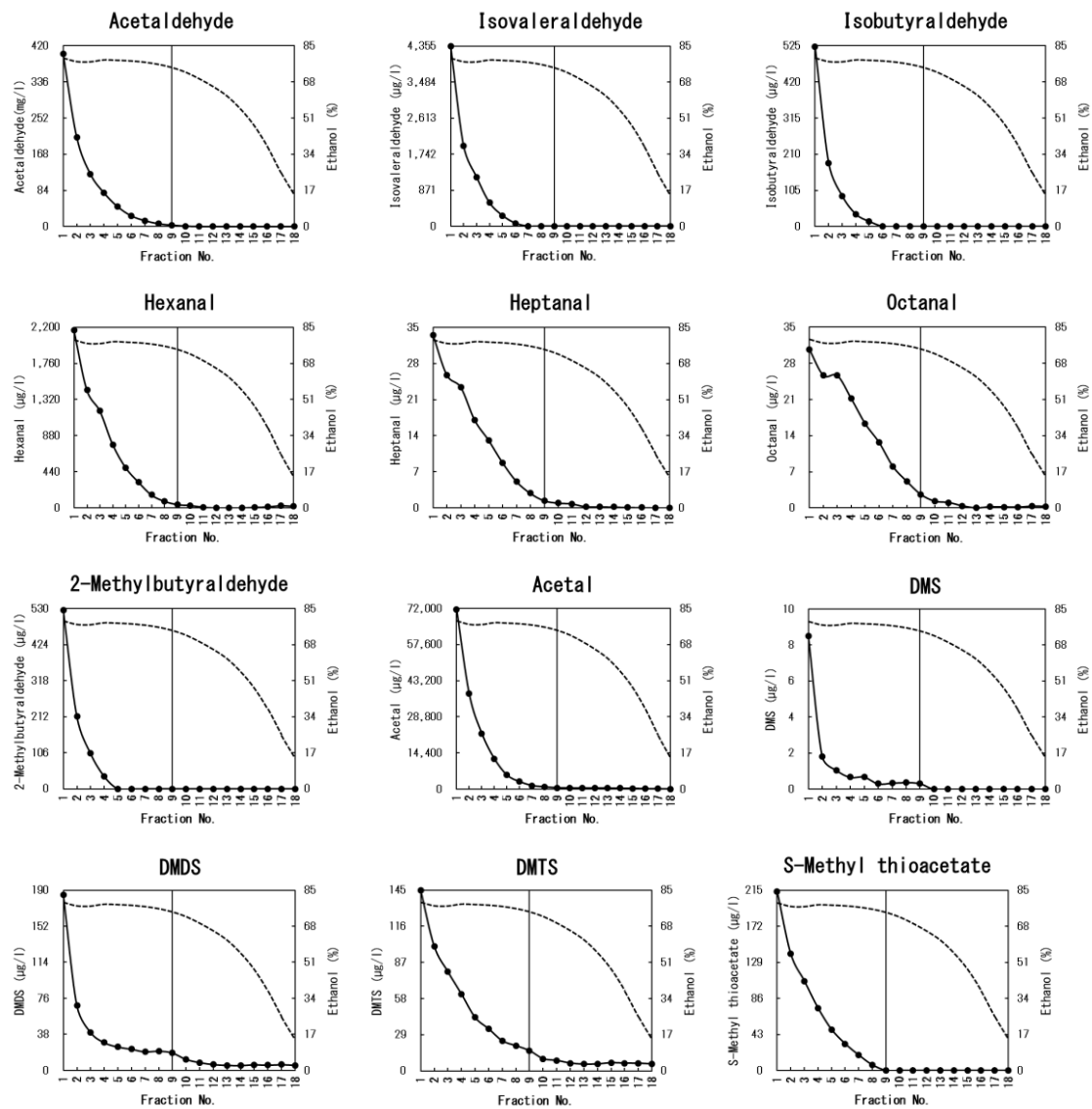
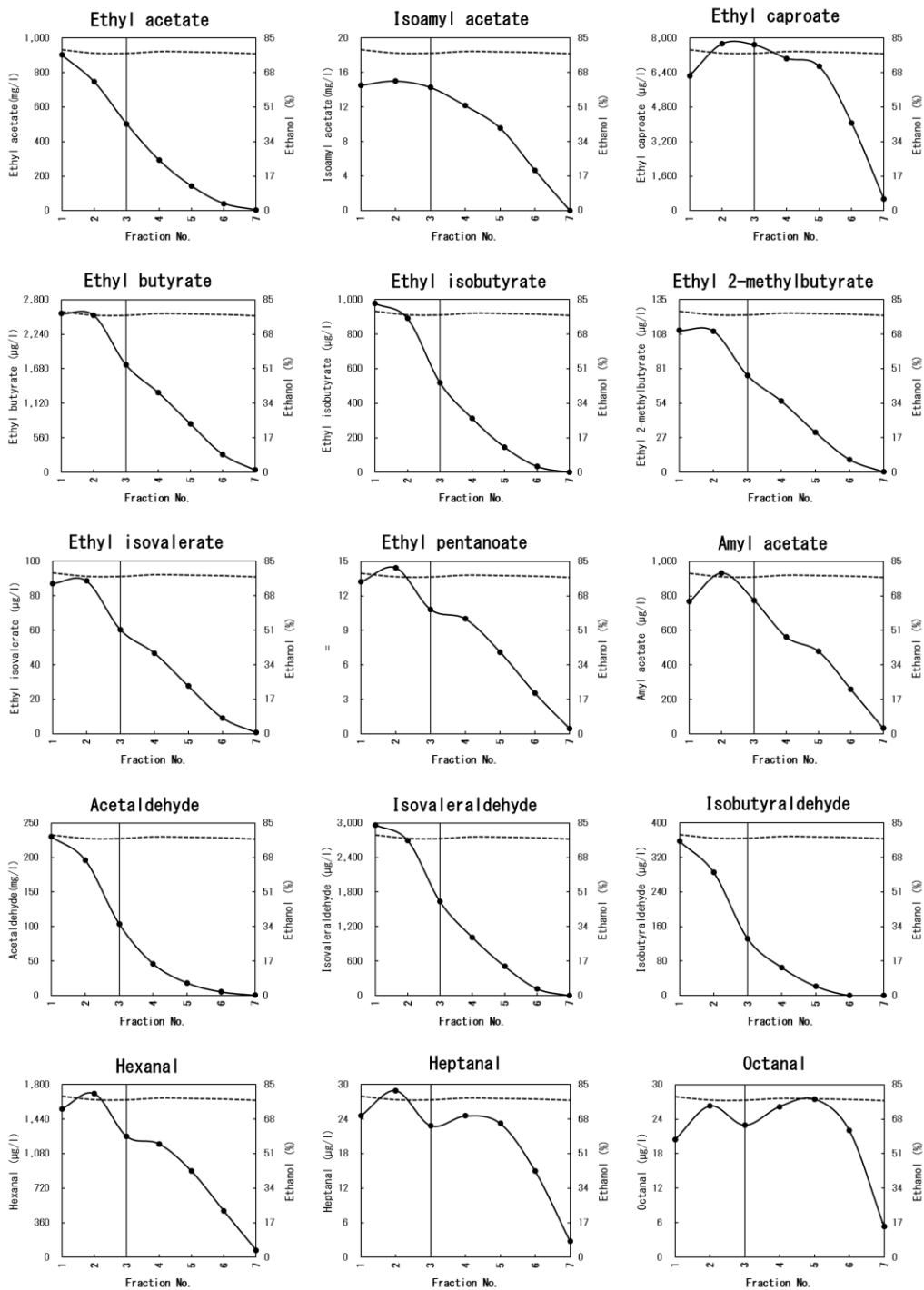


Fig. 6-2. Distillation curve of Group 1 during second distillation.
 The vertical line (Fraction No.9) shows the cut point of each distillation.
 The dot shows the concentration of compounds in each fraction.
 The dashed line shows the distillation curve of Ethanol.



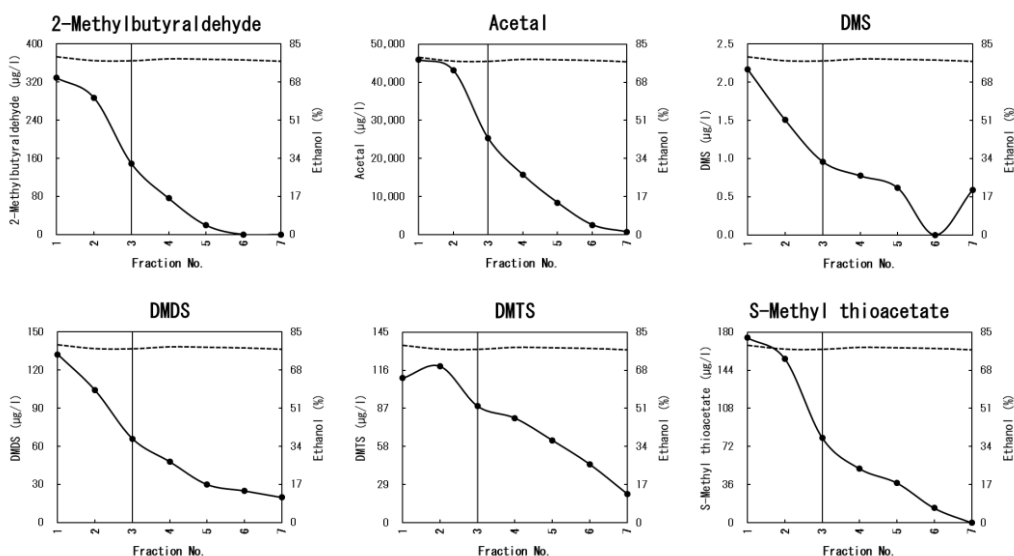


Fig. 6-3. Distillation curve of Group 1 during third distillation.
 The vertical line (Fraction No.3) shows the cut point of each distillation.
 The dot shows the concentration of compounds in each fraction.
 The dashed line shows the distillation curve of Ethanol.

(2) グループ 2 (緩減型)

グループ 2 に属する成分の 2 回目蒸留試験における蒸留挙動を Fig. 6-4 に示す。このグループでは留出開始直後での濃度が最も高く、その後減少するグループ 1 と類似した挙動であったが、減少が緩やかであった。*n*-プロピルアルコールは、エタノールの蒸留挙動とほぼ同じ傾向を示し、緩やかな減少が確認された。また、ヨーグルト様の香りに寄与するジアセチルについては、第 1 グループと比較すると緩やかなものの、直線的に濃度が減少し、蒸留カットのタイミングである No. 2-9 より後半ではほとんど検出されなかった。したがって、3 回目蒸留への移行割合が大きい成分であると推察される。

グループ 2 に分類された成分について 3 回目蒸留試験での挙動を Fig. 6-5 に示す。*n*-プロピルアルコールについては、2 回目蒸留とは少し傾向が異なり、エタノールがほぼ一定の値であったのに対して、緩やかに増加する傾向を示した。一方、ジアセチルは、2 回目蒸留試験と同様に、蒸留開始直後での濃度が最も高く、その後直線的に減少することが確認された。

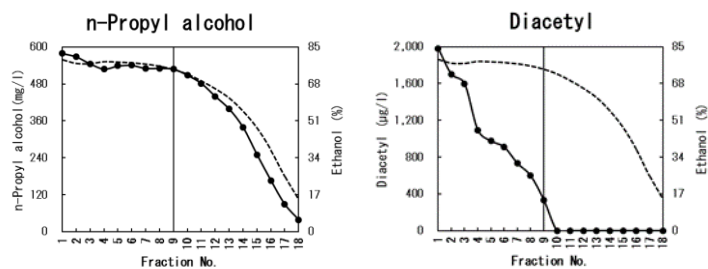


Fig. 6-4. Distillation curve of Group 2 during second distillation.
 The vertical line (Fraction No.9) shows the cut point of each distillation.
 The dot shows the concentration of compounds in each fraction.
 The dashed line shows the distillation curve of Ethanol.

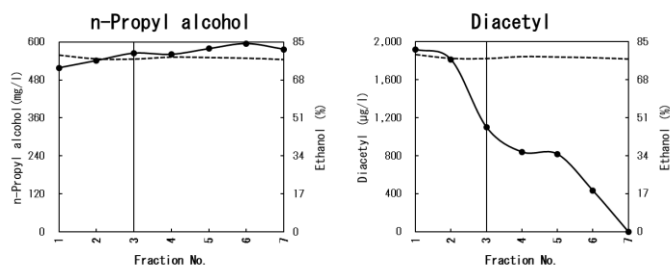


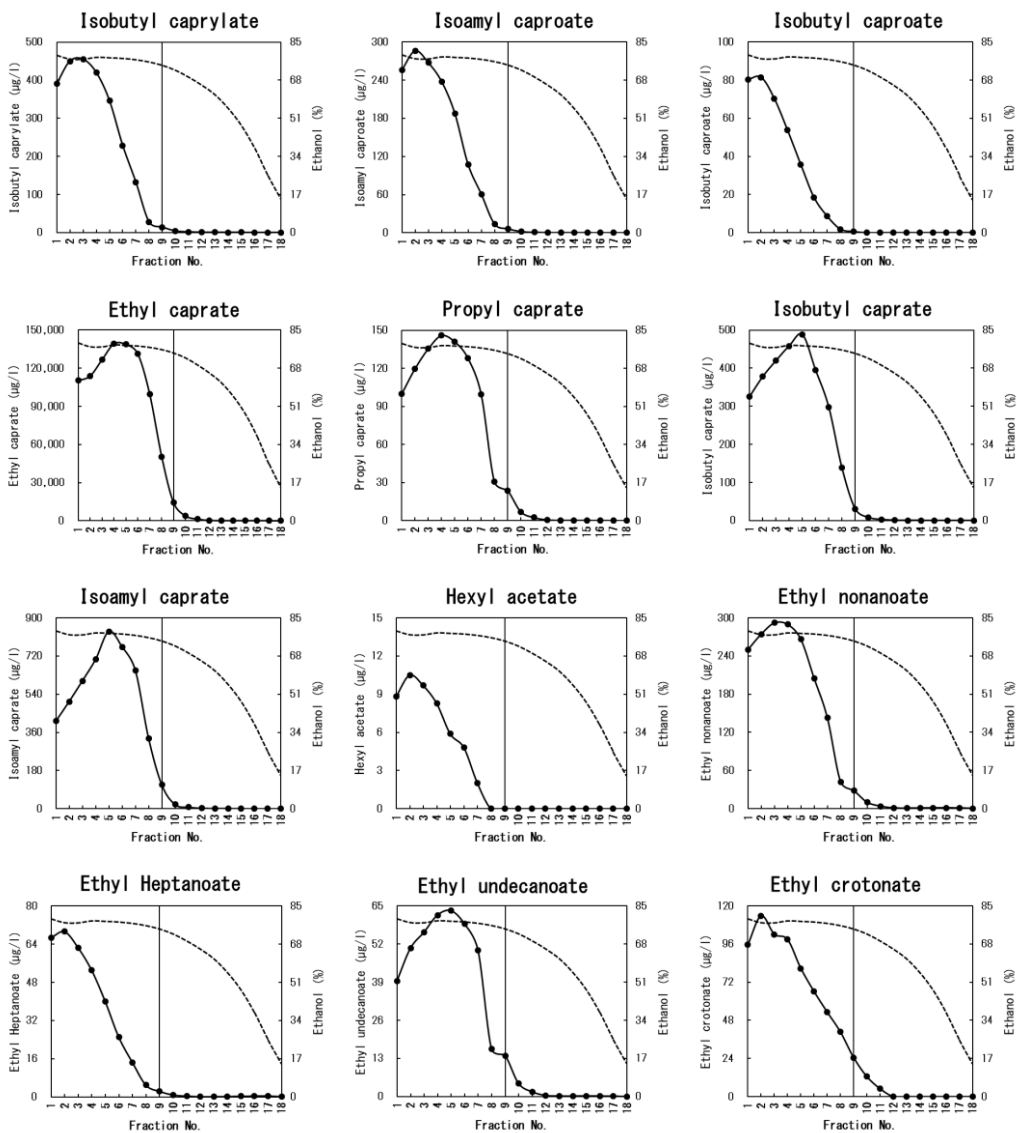
Fig. 6-5. Distillation curve of Group 2 during third distillation.
 The vertical line (Fraction No.3) shows the cut point of each distillation.
 The dot shows the concentration of compounds in each fraction.
 The dashed line shows the distillation curve of Ethanol.

(3) グループ 3 (ピーク型)

グループ 3 に属する成分の 2 回目蒸留試験における蒸留挙動を Fig. 6-6 に示す。このグループでは、蒸留開始直後から濃度が徐々に増加し、蒸留カットのタイミングである No. 2-9 までの間にピークを迎え、その後、緩やかに減少した。したがって、グループ 1 やグループ 2 と比較すると移行割合は低いものの、3 回目蒸留に移行する成分であると考えられる。なお、移行の程度については、ピークの存在するタイミングによって異なると推測される。このグループに属する代表的な成分としては、泡盛において比較的含有量が多く、石鹼様の香りに寄与するラウリン酸エチルに加えて、カプロン酸イソアミルやカプリン酸エチルといった比較的沸点が高いエステル類、イソブチルアルコールやイソアミルアル

コールといった短鎖～中鎖のアルコール類、ノナナールやデカナールといった炭素鎖の長いアルデヒド類などであった。照屋ら(79)によると、泡盛もろみを5 L容のガラス製丸形フラスコを使用した際の蒸留挙動では、カプリン酸エチルやラウリン酸エチルについては、蒸留初期に高い濃度で留出し、その後減少する漸減型の留出パターンとなることが報告されている。今回の試験では異なる蒸留挙動を示したが、この違いは本試験では蒸留に用いた試料が市販泡盛でありアルコール分がもろみよりも高いこと、また不揮発性化合物が含まれておらずマトリックス効果が異なることが主な原因と推察される。

グループ3に分類された成分について3回目蒸留試験での挙動をFig. 6-7に示す。カプロン酸イソアミルのように、大部分の成分が2回目蒸留試験と同様に、留出開始直後から濃度が徐々に増加する傾向を示したが、蒸留カットのタイミングであるNo. 3-3までにはピークを迎えない傾向を示した。ラウリン酸エチルをはじめとした長鎖脂肪酸エチルエステルについては、No. 3-1から3-3までの範囲では濃度が低くなっており、最終的に製品へ移行する割合はグループ1や2と比較して低くなることが示唆された。一方で、イソブチルアルコールやイソアミルアルコールといったアルコール類は、3回目蒸留を通じて、濃度が緩やかに増加していく傾向を示した。このことからグループ3は、3回目蒸留によって出発原料である1回目蒸留泡盛や2回目の蒸留留液とは異なる組成になる成分群であると考えられる。



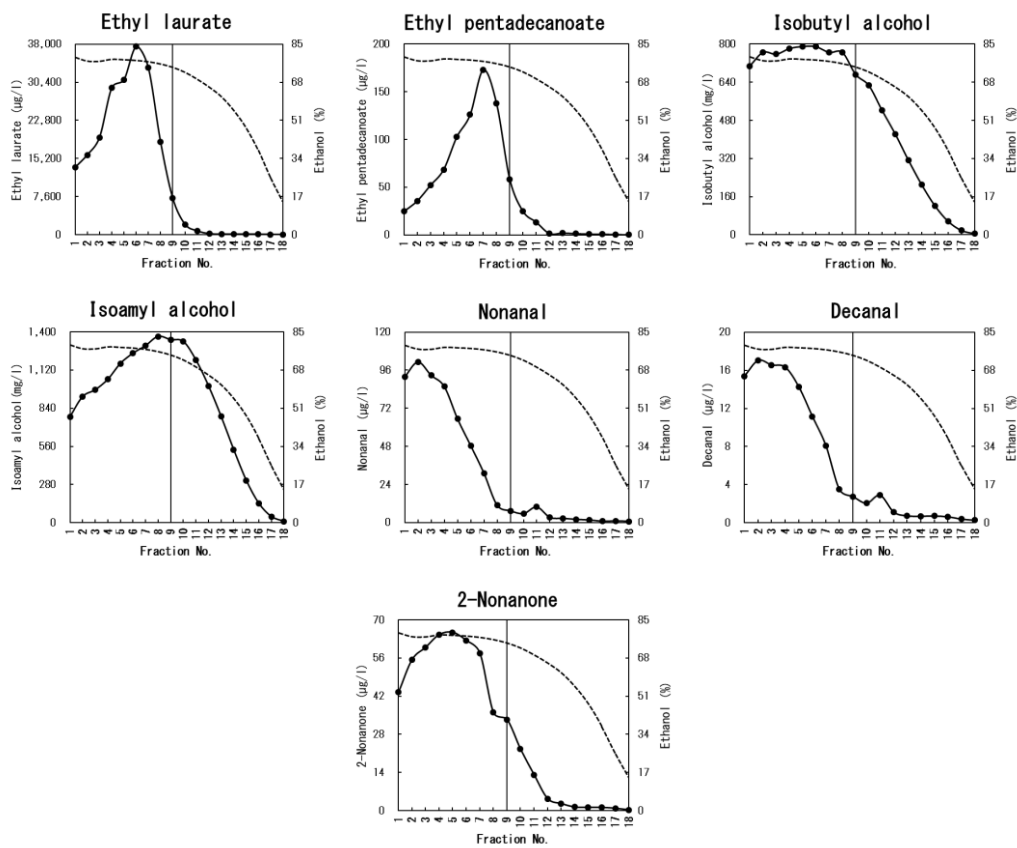
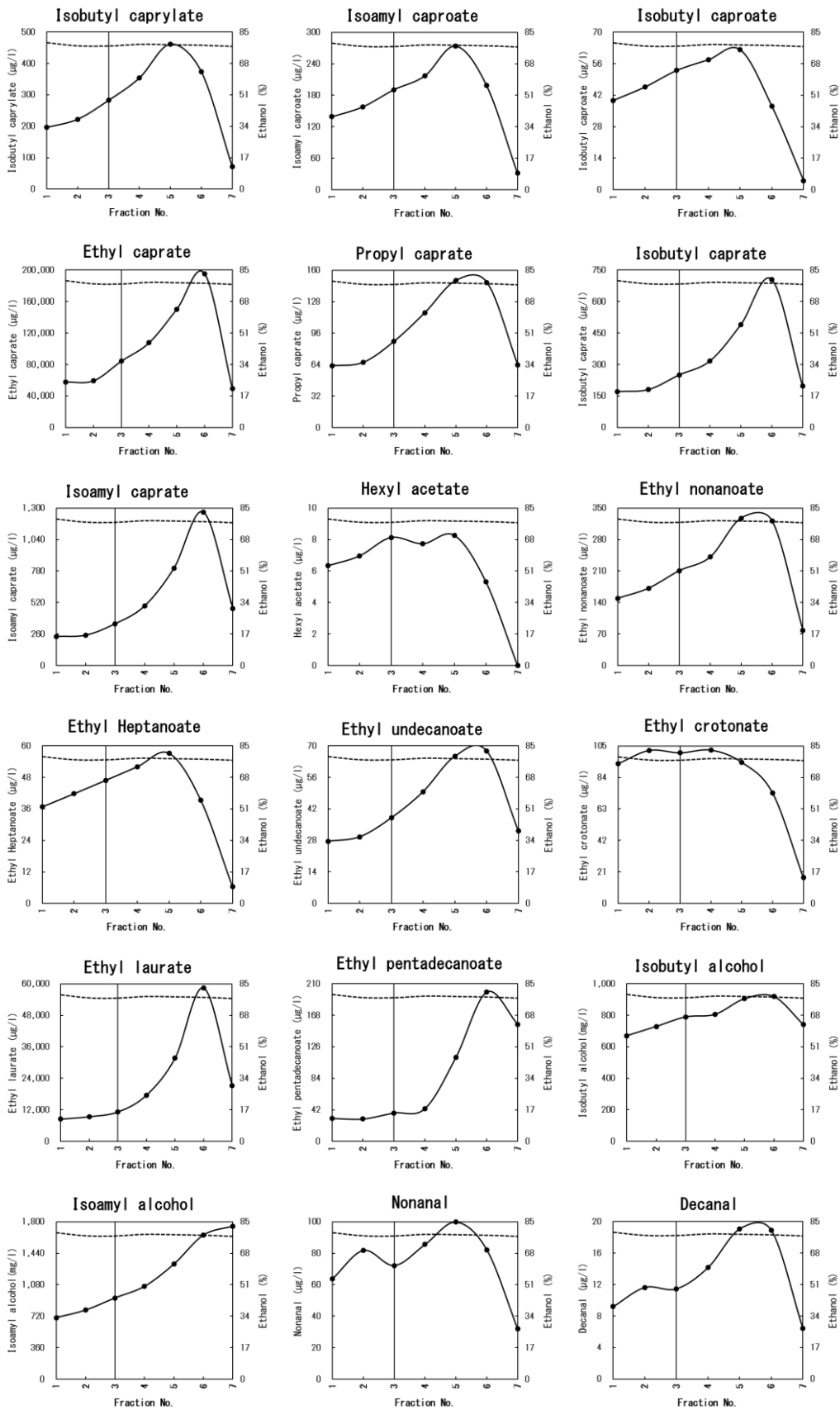


Fig. 6-6. Distillation curve of Group 3 during second distillation. The vertical line (Fraction No.9) shows the cut point of each distillation. The dot shows the concentration of compounds in each fraction. The dashed line shows the distillation curve of Ethanol.



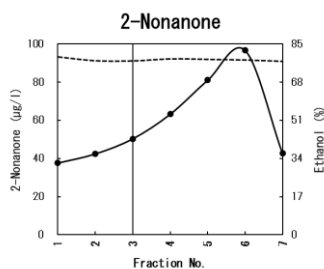


Fig. 6-7. Distillation curve of Group 3 during third distillation.
 The vertical line (Fraction No.3) shows the cut point of each distillation.
 The dot shows the concentration of compounds in each fraction.
 The dashed line shows the distillation curve of Ethanol.

(4) グループ 4 (緩増型)

グループ 4 に属する成分の 2 回目蒸留試験における挙動を Fig. 6-8 に示す。このグループでは留出開始直後から濃度がゆるやかに増加し、蒸留カットタイミング付近の No. 2-9 から 2-11 にピークを有し、その後減少するという蒸留挙動を示した。したがって、成分の一部は 3 回目蒸留に移行するが、1~3 のグループと比較すると限定的となる。このグループに属する成分の一つに泡盛の特徴香の一つでもあり、黒麹により生産され (38)、キノコ様の香りを呈する 1-オクテン-3-オールがあった。その他の成分としては、1-オクテン-3-オールと同じ分類に属する 1-ブタノールや 1-ヘキサノールをはじめとした中鎖~長鎖のアルコール類や 2-ヘプテナールといった不飽和アルデヒド類があった。

グループ 4 に分類された成分について 3 回目蒸留試験での挙動を Fig. 6-9 に示す。留出開始直後から濃度がグループ 3 と比較してゆるやかに増加し、最終の回収画分である No. 3-7 においてもピークを迎えない成分もみられた。これらの成分については、最終的に回収される No. 3-1 から 3-3 までの画分での濃度が比較的低いことから、製造現場においては残渣に残存するものが多く、最終製品への移行は限定的であると推察される。特に不飽和アルデヒドである 2-ヘプテナールのように蒸留カットのタイミングである No. 3-3 まではほとんど検出されない成分は、最終的製品へほとんど移行しないと示唆される。

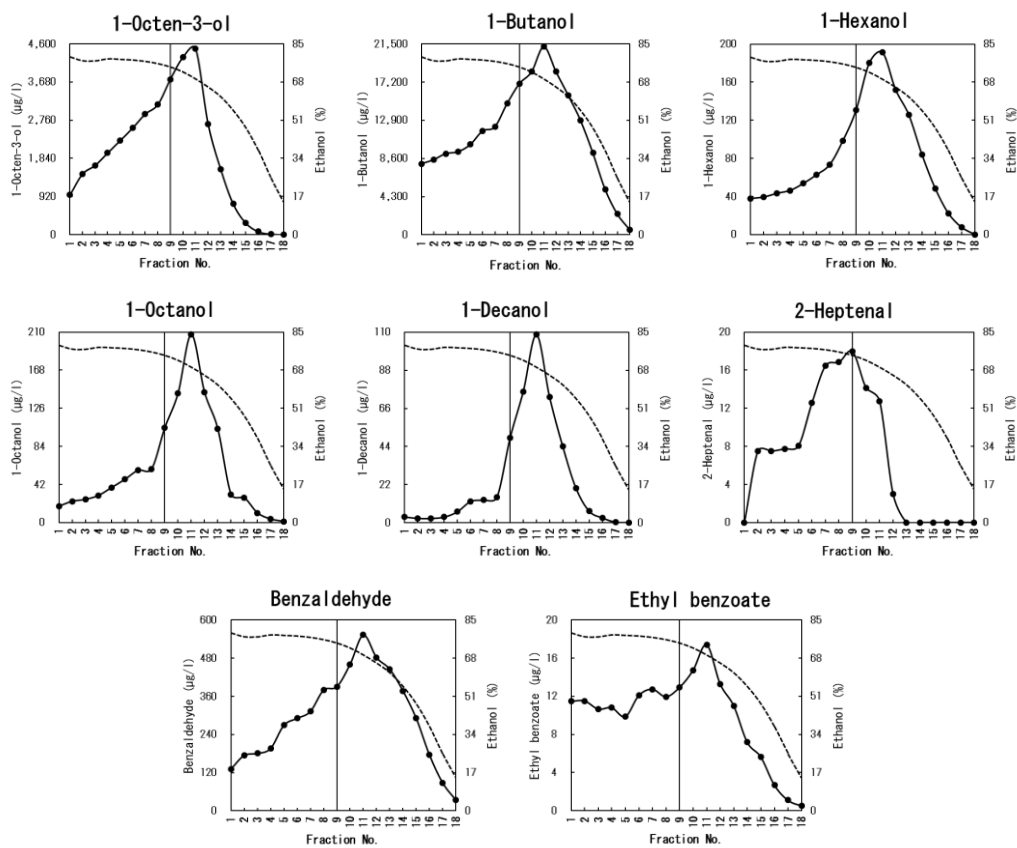


Fig. 6-8. Distillation curve of Group 4 during second distillation.
 The vertical line (Fraction No.9) shows the cut point of each distillation.
 The dot shows the concentration of compounds in each fraction.
 The dashed line shows the distillation curve of Ethanol.

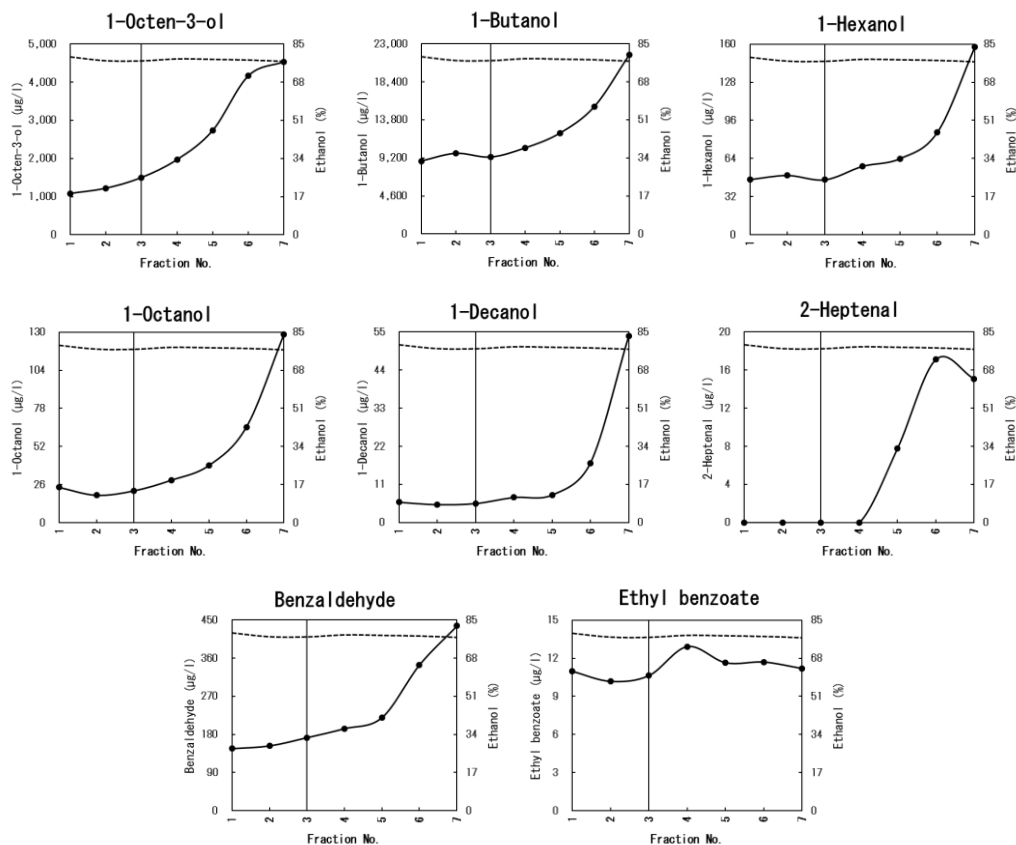


Fig. 6-9. Distillation curve of Group 4 during third distillation.
 The vertical line (Fraction No.3) shows the cut point of each distillation.
 The dot shows the concentration of compounds in each fraction.
 The dashed line shows the distillation curve of Ethanol.

(5) グループ 5 (急増あるいは除去型)

グループ 5 に属する成分の 2 回目蒸留試験における蒸留挙動を Fig. 6-10 に示す。このグループは蒸留の前半では成分がほとんど検出されず、蒸留カットのタイミングである No. 2-10 付近から濃度が増加した。したがって、試料泡盛に含まれてはいるものの、2 回目蒸留においてほとんどが除去され、3 回目蒸留に移行しないことが示唆される。このグループに属する代表的な成分としては、煙臭の香りを有するフルフラール、燻製様の香りに寄与する 4-ビニルグアイアコール、花様やバラ様の香りに寄与する β -フェネチルアルコール、酢酸 β -フェネチルや、メチオナールやメチオノールといった硫黄化合物などがあつた。

グループ5に分類された成分について3回目蒸留での挙動を Fig. 6-11 に示す。このグループに属する 4-ビニルグアイアコールやメチオノールは 3 回目蒸留試験においてほとんど検出されなかった。また、フルフラールやメチオノールのように、3 回目蒸留に一部が移行した成分についても、3 回目蒸留において製品規格となる No. 3-1 から 3-3 までの 3 画分のうち 3-3 の画分の濃度は極めて低く、最終製品にはほとんど移行しない成分であることが示唆される。

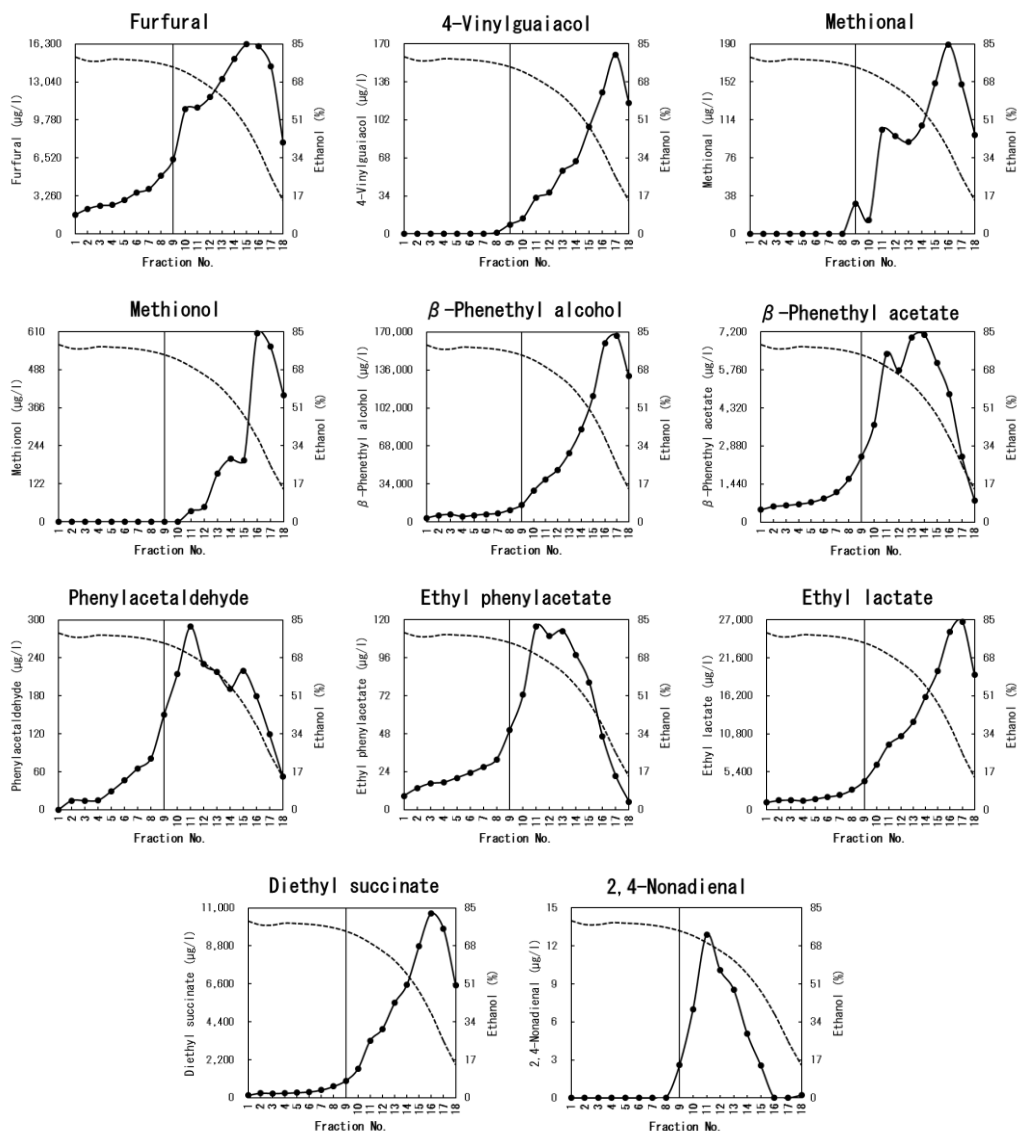


Fig. 6-10. Distillation curve of Group 5 during second distillation.
 The vertical line (Fraction No.9) shows the cut point of each distillation.
 The dot shows the concentration of compounds in each fraction.
 The dashed line shows the distillation curve of Ethanol.

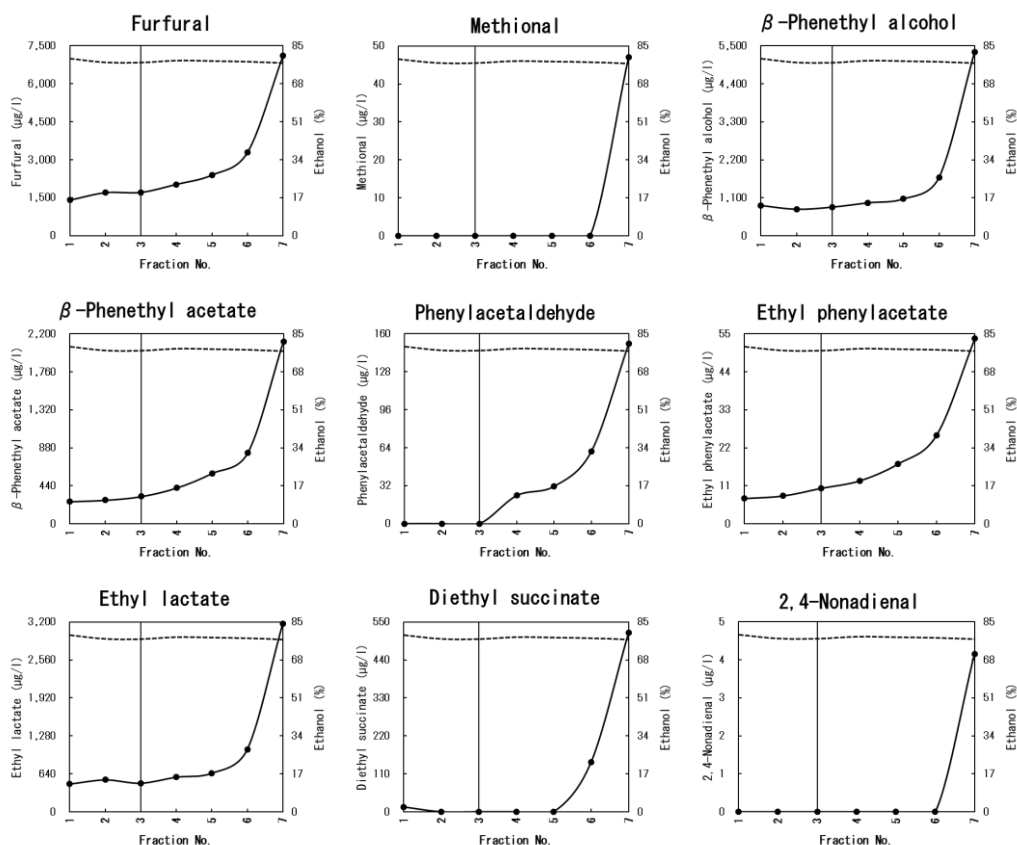


Fig. 6-11. Distillation curve of Group 5 during third distillation.
 The vertical line (Fraction No.3) shows the cut point of each distillation.
 The dot shows the concentration of compounds in each fraction.
 The dashed line shows the distillation curve of Ethanol.

6.3.3 再留前後の泡盛における成分の比較

製品規格に相当する3回蒸留泡盛を作製し、商品と同様の40%アルコールに調製した後に香気成分濃度を測定した。測定した成分は、本格焼酎・泡盛フレーバーホイールの標準見本を中心に、香り品質への影響が比較的高いことが分かっている成分を抽出し、その値をTable 6-2に示す。この値を出発原料として使用した再留前の泡盛の成分と比較し、2回目蒸留及び3回目蒸留を実施することで、どの程度濃縮されたかについて、濃縮率(再留後の濃度を再留前の濃度で除した値×100)を算出することによって評価した。

その結果、果実様の香りを持つ酢酸エチル、イソ酪酸エチルや 2-メチル酪酸エチルなどのエステル類を中心として、ムレ香と表現されることが多いイソバレルアルデヒド、草様の香りを呈するヘキサナールやアセトアルデヒドなどのアルデヒド類が再留後は濃縮されていることが確認された。特にエステル類の濃縮は、3 回蒸留泡盛特有の甘い風味の特徴に寄与していることが推察される。また、泡盛において比較的含有量が高いとされているジメチルトリスルフィドといった硫黄化合物についても一定の濃縮が行われていることが確認された。また、グループ 2 に分類されたジアセチルについても 2 倍程度に濃縮されていることが判明した。実際に市販されている 3 回蒸留泡盛の評価においてもヨーグルト様の香りを感じることもあり、このジアセチルの濃縮についても香り品質に一定の寄与をしていることが推察される。

泡盛の特徴香の一つでもあるキノコ様の香りに寄与する 1-オクテン-3-オールやオイリーな香りとして石鹼様の香りを呈するラウリン酸エチルについては、再留によってわずかに低下はしているものの、8 割程度は再留後も移行していることが判明した。この点については、再留後の泡盛においても泡盛特有の香気を有しているといった官能評価上の特徴ともよく一致している。

これに対して、煙臭の香りを有するフルフラールやバラ様の香りを呈する β -フェネチルアルコールや酢酸 β -フェネチルについては、再留後に大幅に濃度が低下することが確認された。 β -フェネチルアルコールについては、小泉らの研究(80)において、ワインで多く含まれる β -フェネチルアルコールが、それを蒸留したブランデーに少ないことや、同じ蒸留酒でもウイスキーに比べて焼酎に非常に多く含まれることを報告している。前者は蒸留の有無が、後者はウイスキーでは通常複数回の蒸留が行われるといった点から蒸留回数の差が、最終製品の β -フェネチルアルコールの濃度に影響したと推測される。したがって、今回の再留試験で大幅に濃度が減少したことは、この報告の傾向と一致していると考えられる。

さらに、燻製様の香りに寄与する 4-ビニルグアイアコールにおいては、3 回蒸留泡盛においては検出されなかった。また、前述のジメチルトリスルフィドとは異なり、同じ硫黄化合物でもやや香ばしいあるいは醤油様の香気を呈するメチオノール(81)についても製品規格で非検出となった。したがって、これらの成分の寄与が著しく低下していることが示唆される。

このように、香気成分の構成割合が大きく変化することによって、3回蒸留泡盛の特徴が引き出されていると考えられる。

Table 6-2. Concentration of aroma compounds in triple distilled samples and starting materials (Awamori).

No	Compound (unit)		Triple distilled sample	Starting material (Awamori)	Ratio (%)
1	Isovaleraldehyde	($\mu\text{g/L}$)	1,200	336	357
2	Ethyl acetate	(mg/L)	355	117	303
3	Ethyl isobutyrate	($\mu\text{g/L}$)	394	138	286
4	Hexanal	($\mu\text{g/L}$)	744	261	285
5	Ethyl 2-methylbutyrate	($\mu\text{g/L}$)	49.0	18.8	261
6	DMDS	($\mu\text{g/L}$)	49.9	19.3	259
7	Acetaldehyde	(mg/L)	87.5	33.9	258
8	Ethyl butyrate	($\mu\text{g/L}$)	1130	440	257
9	Ethyl isovalerate	($\mu\text{g/L}$)	38.9	15.3	254
10	DMTS	($\mu\text{g/L}$)	52.5	20.7	254
11	Isoamyl acetate	(mg/L)	7.23	2.94	246
12	S-Methyl thioacetate	($\mu\text{g/L}$)	67.6	28.7	236
13	Diacetyl	($\mu\text{g/L}$)	798	379	211
14	Ethyl caproate	($\mu\text{g/L}$)	3570	1770	202
15	Ethyl laurate	($\mu\text{g/L}$)	4800	6130	78.3
16	1-Octen-3-ol	($\mu\text{g/L}$)	627	814	77.0
17	Isoamyl alcohol	(mg/L)	400	524	76.3
18	DMS	($\mu\text{g/L}$)	0.765	1.03	74.3
19	Furfural	($\mu\text{g/L}$)	794	4640	17.1
20	β -Phenethyl acetate	($\mu\text{g/L}$)	141	1440	9.79
21	β -Phenethyl alcohol	($\mu\text{g/L}$)	411	70600	0.582
22	4-Vinylguaiacol	($\mu\text{g/L}$)	0	46.0	0
23	Methionol	($\mu\text{g/L}$)	0	580	0

The concentrations are corrected depending on a 40% alcohol concentration.

6.3.4 市販 3 回蒸留泡盛製品の香気成分の特徴

3 回蒸留泡盛を製造している全 12 製造者より販売されている 12 点(各製造者 1 点)を試料として、各種の香気成分分析を実施し、福田らが報告した市販泡盛(一般成分 46 点)のデータ(82)と比較することで、小型蒸留機を用いた試験で増加あるいは減少した成分が実際の製品で示す傾向を検討した。各種香気成分の中から、第 5 章で策定した本格焼酎・泡盛フレーバーホイールの標準見本を中心に、香り品質への影響が比較的高いことが分かっている成分を抽出し、その値を Table 6-3 に示す。なお、香気成分の含有量はアルコール分 25% に換算するとともに、検知閾値については、25% エタノール中の閾値として第 2 章における検討及び過去の論文(13)において報告されている値を採用した。また、併せて各香気成分の平均濃度を用いて香気寄与度の指標である OAV の値を算出したものを OAV の平均値として Table 6-3 に示す。一般的に、OAV が 1 以上の値である場合、含有量が検知閾値よりも多いことから品質への寄与があるとされている。

はじめに、果実様の香りに寄与するエステル類については、酢酸イソアミルやカプロン酸エチル、酪酸エチルをはじめとした多くの低沸点エステル(Table 6-3 の No.1~7)で 3 回蒸留泡盛において高い値であった。この傾向は、3 回蒸留泡盛において酢酸イソアミルや酪酸エチルといった成分の濃度が高くなっているとしている塚原らの報告(83)とも一致している。中でもイソ吉草酸エチルは一般酒の平均値と比較して、3 回蒸留泡盛では約 8.8 倍の平均値であった。また、いずれのエステルも香気寄与度の指標である OAV の値が 1 を大きく上回っていたことから、品質に一定の寄与を示していることが示唆され、特に 3 回蒸留泡盛特有の甘い風味といった特徴に寄与していることが推察される。これらの低沸点エステルは、蒸留試験においてもグループ 1 に分類されており、最終製品への移行割合が高かったことも傾向が一致していた。

次に花様の香りを呈する β -フェネチルアルコールや酢酸 β -フェネチルについては、3 回蒸留泡盛の平均値が一般酒の平均値と比較して大幅に低かった。 β -フェネチルアルコールについては、塚原らの報告(83)においても、3 回蒸留泡盛において濃度が低いことが述べられており、傾向が一致していた。 β -フェネチルアルコールや酢酸 β -フェネチルは共に、一般酒の OAV の平均値が 1 を超えているのに対して、3 回蒸留泡盛の OAV 平均値では 1 を大きく下回る結果であった。したがって、3 回蒸留泡盛においては、一般酒と異なり、香気への寄与が著しく低下していることが示唆される。原因としてはこれらの成分が主に蒸留試験に

においてグループ 5 に分類されており、蒸留後半に留出又は大部分が残渣に残存することによって除去されたことが推察される。

同様に煙様の香りに寄与するフルフラールや燻製様の香りを呈する 4-ビニルグアイアコールについても 3 回蒸留泡盛の平均値が低い結果であった。これらの成分についても花様の香りと同様に、小型蒸留機を用いた再留工程における蒸留挙動でもグループ 5 に分類されており、傾向が一致していることが確認された。特に 4-ビニルグアイアコールについては、一般酒の OAV 平均値が 8.5 と 1 を超えているのに対して、3 回蒸留泡盛の OAV 平均値が 0.038 と 1 を大きく下回っていることから、花様の香りと同様に香気への寄与が著しく低下した。このように花様や煙様の香りの寄与が低下する一方で、甘い果実様の香りの寄与が大きくなっていることによって、3 回蒸留泡盛の甘い香りがより特徴的に感じられることが示唆される。

硫化物様の香りに寄与するチオ酢酸 S-メチルやジメチルトリスルフィド等 (Table 6-3 の No.12~15) については、ジメチルスルフィドのみが 3 回蒸留泡盛において一般酒と比較して平均値が低く、その他の 3 成分では平均値が高かった。この傾向は小型蒸留機を用いた試験とも一致していた。ジメチルスルフィドについては沸点が比較的 low、蒸留を繰り返す中で留液の回収温度等の条件によっては揮散する可能性も考えられる。そのため、その他の硫黄化合物とは異なる挙動を示したと推測される。

乳製品様の香りに関係するジアセチルや草様の香りに寄与するアセトアルデヒド、ムレ香と表現されるイソバレラルデヒドについても 3 回蒸留泡盛の平均値が一般酒の平均値と比較して比較的大きい値であった。アセトアルデヒドやイソバレラルデヒドについては小型蒸留機を用いた試験でグループ 1 に、ジアセチルについてはグループ 2 に分類されており、これらの成分については最終製品への移行割合も高くなることから、製品においても同様の傾向が得られた。なお、これらの成分については 3 回蒸留泡盛及び一般酒の両者の平均 OAV が 1 以上であったことから、香気品質に一定の寄与を及ぼしていることが示唆される。

溶媒様の香りを呈するイソアミルアルコールについては、有意差はあるもののその他の成分と比較するとわずかに 3 回蒸留泡盛において平均値が低くなっていた。当該成分は蒸留試験においてグループ 3 に分類されており、最終製品

への移行が一定の制限を受ける傾向が得られた。イソアミルアルコールは香りのみならず、味の面でも辛みや苦味に寄与するといった考察 (78) がなされており、当該成分の濃度が低くなることも 3 回蒸留泡盛のクリーンさに影響を与えていると推察される。

石鹸様の香りに寄与するラウリン酸エチルについては、小型蒸留機を用いた試験においてグループ 3 に分類されており、再留工程を通じてわずかに減少した成分の一つであったが、市販酒の比較では 3 回蒸留泡盛において平均値が高くなるといった結果が得られた。ラウリン酸エチルの 2 回目蒸留での蒸留挙動を見ると No.2-6 付近でピークを示しており、その後急激に濃度が減少している様子がうかがえる。今回の試験では No.2-9 で蒸留カットを行っているが、カットのタイミングとピークが比較的近い成分であることから、蒸留の各種条件によって変動するのではないかと推察される。なお、絶対値としては福田らの報告 (82)において古酒での平均値が 1770 $\mu\text{g/L}$ であったことを踏まえると 3 回蒸留泡盛において突出して高いといった結果ではなかった。

最後にキノコ様の香りを有する 1-オクテン-3-オールについては、3 回蒸留泡盛の平均値が一般酒の平均値の約半分となっているものの、両者ともに OAV の平均値が 1 を大幅に上回っていることから、泡盛の特徴香としての性質は 3 回蒸留泡盛においても有していると考えられる。

このように、本格焼酎・泡盛フレーバーホイールの標準見本を中心とした今回の比較においては、大部分の成分において小型蒸留機を用いた再留工程を経て増加していた成分は 3 回蒸留泡盛において高い濃度を、再留工程を経て減少あるいは除去されていた成分は 3 回蒸留泡盛において低い濃度を示すことが確認された。傾向が異なっていた一部の成分については、その蒸留挙動や沸点等の性質によって製造条件の違いを受けやすい成分と考えられ、各製造場における条件の違いが表れていると考えられる。また、本研究で再留における各成分の蒸留挙動が解明されたことで再留操作を用いて目的の成分を増強あるいは低減することが可能となった。したがって、本研究の結果を参考に分画するタイミングを変更することで、様々な香気特性を有する蒸留酒が製造可能となり、製品の多様化に寄与することが期待される。

Table 6-3. Concentrations of aroma compounds in Triple distilled Awamori and Ippanshu.

No.	Compound		Mean concentration \pm standard deviation			Detection threshold	Mean OAV	
			Triple distilled Awamori	Ippanshu	Wilcoxon test		Triple distilled Awamori	Ippanshu
1	Isoamyl acetate	(mg/L)	9.99 \pm 6.07	3.64 \pm 1.45	**	0.24	42	15
2	Ethyl caproate	(μ g/L)	1610 \pm 793	960 \pm 402	**	15	110	64
3	Ethyl isobutyrate	(μ g/L)	568 \pm 367	98.7 \pm 63.8	**	3.9	150	25
4	Ethyl acetate	(mg/L)	235 \pm 90.6	71 \pm 16.4	**	29	8.1	2.4
5	Ethyl butyrate	(μ g/L)	1010 \pm 422	186 \pm 69.1	**	26	39	7.1
6	Ethyl isovalerate	(μ g/L)	111 \pm 72.7	12.6 \pm 7.19	**	1.2	93	11
7	Ethyl 2-methylbutyrate	(μ g/L)	106 \pm 85.1	15.3 \pm 12.1	**	0.76	140	20
8	β -Phenethyl alcohol	(μ g/L)	506 \pm 928	67800 \pm 17100	**	18000	0.028	3.8
9	β -Phenethyl acetate	(μ g/L)	74.1 \pm 80.8	1890 \pm 774	**	830	0.089	2.3
10	Furfural	(μ g/L)	896 \pm 491	2630 \pm 1390	**	15000	0.060	0.18
11	4-Vinylguaiacol	(μ g/L)	2.17 \pm 6.84	482 \pm 913	**	57	0.038	8.5
12	S-Methyl thioacetate	(μ g/L)	234 \pm 208	109 \pm 88.3		50	4.7	2.2
13	DMTS	(μ g/L)	67.5 \pm 146	29.8 \pm 24.2		0.037	1800	800
14	DMDS	(μ g/L)	126 \pm 270	14.4 \pm 8.65	**	17	7.4	0.85
15	DMS	(μ g/L)	1.69 \pm 1.97	7.47 \pm 7.69	**	5.5	0.31	1.4
16	Diacetyl	(μ g/L)	711 \pm 758	103 \pm 110	**	5.6	130	18
17	Acetaldehyde	(mg/L)	66.5 \pm 27.4	28.8 \pm 9.43	**	9.0	7.4	3.2
18	Isovaleraldehyde	(μ g/L)	1360 \pm 1150	128 \pm 93.5	**	3.6	380	36
19	Isoamyl alcohol	(mg/L)	303 \pm 122	508 \pm 72.9	**	33	9.2	15
20	Ethyl laurate	(μ g/L)	1510 \pm 1190	441 \pm 283	**	99	15	4.4
21	1-Octen-3-ol	(μ g/L)	109 \pm 97.6	237 \pm 176	**	5.0	22	47

The concentrations are corrected depending on a 25% alcohol concentration.

** $P < 0.01$

6.4 小括

本格焼酎・泡盛フレーバーホイールの活用方法として、新しい酒質の泡盛を得ることを目標に開発された3回蒸留泡盛の特性を解明に取り組んだ。本格焼酎・泡盛フレーバーホイールの標準見本に含まれる化合物を中心に再留毎に成分の留出挙動を調べ、さらに市販製品との含有量を比較した。市販の泡盛を出発原料とし、小型蒸留機による再留試験を実施した結果、各種香気成分の蒸留挙動は5つのグループに分類され、その傾向によって2回目、3回目の蒸留によって酒に含まれる香気成分濃度が増減することが判明した。市販3回蒸留泡盛と市販泡盛(一般酒)の香気成分の濃度を比較したところ、小型蒸留機での再留試験とおおよそ同様の傾向を示した。これらのバランスの変化と、各成分の香気特性は市販3回蒸留泡盛「尚」の特徴を十分に説明できるものであった。

第7章 総括

官能評価用語と香気成分の関係性を明らかにすることは、官能評価体系を確立する上で、重要な課題である。他の食品や酒類においては、既に官能評価用語に関連する様々な香気成分が報告されており、それらを標準見本とした官能評価体系が確立され、フレーバーホイールが作成されている。

近年、本格焼酎・泡盛の分野においても泡盛フレーバーホイールや本格芋焼酎フレーバーホイールの作成を通じて官能評価用語の整備がなされてきた。これらの取り組みは特定の製法 (泡盛) や原料 (芋) にターゲットを絞った形で用語の整理等を行っており、個別の原料や製法によって製造された酒類をより詳細に表現をする上では重要なポイントとなる。一方で本格焼酎・泡盛の全体の中で、特定の焼酎や泡盛がどのような特性を持つのかといった位置づけ、あるいは原料や製法ごとの香りにおける違いを考察するには、本格焼酎・泡盛の全体を対象としたフレーバーホイールを作成することが必要である。また、先行的な取り組みにおいては、標準見本の一部について、寄与している成分が不明瞭であることも踏まえ、特定の酒類や食品といった物品を見本として設定しているものも散見された。本研究ではより安定的に標準見本を提供するといった観点から、対応する見本を特定の化合物とすることが必要であると考えた。そこで、本研究では本格焼酎・泡盛全体を対象とした官能評価体系を確立するため、本格焼酎・泡盛フレーバーホイールの策定に取り組んだ。

第 1 章では各品目の官能評価体系や本格焼酎・泡盛における官能評価の現状とその問題点を明確にし、本研究の目的について概略した。

第 2 章では、本格焼酎・泡盛に含まれる香気成分の中から品質への寄与がある成分を探索するため、32 成分について閾値調査を行った。得られた検知閾値と本格焼酎・泡盛中の含有量から香気寄与度の指標である OAV を算出し、香り品質への寄与について検討を行った。その結果、27 成分について本格焼酎・泡盛の香り品質に一定の寄与があることを見出した。また、併せて各成分に対応する官能評価用語を抽出し、18 成分を標準見本候補物質として採用することが妥当であると判断した。

第 3 章では GC-O を用いて本格焼酎・泡盛の香ばしさに寄与する成分を探索した。GC-MS で検出された候補成分について、本格焼酎・泡盛中の含有量を測定し、閾値と比較することで、揮発性のチオールである 2-FM が本格焼酎・泡盛の香ばしさに寄与することを明らかにした。

第4章では、第2章及び第3章で検討した33成分に加え、これまでに閾値等が報告されていた22成分を含めた55成分から、品質への寄与が明確で、香気特性が異なる32成分を選抜し、適切な濃度を検討して標準見本候補物質を設定し、香気特性による分類試験を実施した。その結果、32成分の標準見本候補物質は、8つの香気グループに大別されることが明らかとなり、大部分のグループにおいてグループ内は類似する香り特性が見られることが確認された。

第5章では、標準見本候補物質として設定した32成分について、本格焼酎・泡盛の官能評価の専門家89名による認知試験を実施し、設定濃度や対応する評価用語の妥当性について検証した。その結果を基に、評価用語に対応する物質の整理、一部物質の設定濃度及び提供方法の変更を行った上で、最終的に30成分を標準見本として採用し、その設定濃度についてリスト化した。また、第2章で収集した表現用語や第3章で実施した分類試験結果を踏まえ、最終的な本格焼酎・泡盛フレーバーホイールを策定した。また、標準見本として設定した各成分については、香りの特性や製造工程との関連についてまとめた資料を教育訓練用資料として作成し、酒類総合研究所HPにおいて公開した。

第6章では、第5章で策定した本格焼酎・泡盛フレーバーホイールの活用方法として、新しい酒質の泡盛を得ることを目標に開発された3回蒸留泡盛の特性を解明に取り組んだ。本格焼酎・泡盛フレーバーホイールの標準見本に含まれる化合物を中心に再留毎に成分の留出挙動を調べ、さらに市販製品との含有量を比較した。市販の泡盛を出発原料とし、小型蒸留機による再留試験を実施した結果、各種香気成分の蒸留挙動は5つのグループに分類され、その傾向によって2回目、3回目の蒸留によって酒に含まれる香気成分濃度が増減することが判明した。市販3回蒸留泡盛と市販泡盛(一般酒)の香気成分の濃度を比較したところ、小型蒸留機での再留試験とおおよそ同様の傾向を示した。これらのことから、3回蒸留によってもたらされた香気成分のバランス変化について留出挙動から説明ができた。これらのバランスの変化と、各成分の香気特性は市販3回蒸留泡盛「尚」の特徴を十分に説明できるものであった。特に3回蒸留泡盛の特徴である甘い風味には果実様の香りに寄与するエステル類の増加が、クリーンさには辛みや苦味に関係するイソアミルアルコールの減少が影響していると推察された。

本研究を通じて、本格焼酎・泡盛全体を対象としたフレーバーホイールを策定することができた。これにより、特定の条件で製造された焼酎や原料毎の香味特性の位置づけを明確にすることが可能となり、海外へのプロモーションにおいても活用が期待される。また、全ての標準見本を化合物として設定したことで、地域差の少ない安定的な標準見本の提供が可能となった。したがって、官能評価訓練における訓練用試料や記述的試験法の評価軸合わせなどにおいても利用が可能となった。これらの結果は本格焼酎・泡盛の官能評価の体系化に大きく寄与する成果と考えられる。一方、本格焼酎・泡盛の官能評価用語の中には、本研究で策定したフレーバーホイールでは網羅できていないものも存在している。例えば、泡盛フレーバーホイール (10) に含まれている「白梅香」のように共通認識が確立していないが暫定的に掲載されたものや、本格芋焼酎フレーバーホイール (11) 上の「栗」のように、未だ寄与成分が不明瞭なものも存在している。今後はこれらの取り組みのように評価用語から作り上げられたフレーバーホイールを参考に、本研究で取り組んだ探索手法や基盤となる成果を基に、新たな寄与成分の探索を継続することで、本格焼酎・泡盛の官能評価体系をより発展させていくことが求められる。

以上の結果は、本格焼酎・泡盛の品質に寄与する香気成分に関する新たな知見を含み、本格焼酎・泡盛の官能評価体系確立に資するものである。

参考文献

1. M.C. Meilgaard, D.S. Reid, and K.A. Wyborski: J. Am. Soc. Brew. Chem., **40**, 119–128 (1982)
2. K.Y. MLee, A. Paterson, J.R. Piggott and G.D. Richardson: J. Inst. Brew., **107**, 287–313 (2001)
3. A.C. Noble, R.A. Arnold, J. Buechsenstein, E.J. Leach, J. Schmidt, and P.M. Stern: Am. J. Enol. Vitic., **38**(2), 143–146 (1987)
4. 鹿取みゆき : におい・かおり環境学会誌, **48**(4), 290–298 (2017)
5. 宇都宮仁, 磯谷敦子, 岩田博 : 日本醸造協会誌, **99**(9), 652–658 (2004)
6. 宇都宮仁, 磯谷敦子, 岩田博 : 日本醸造協会誌, **99**(10), 729–734 (2004)
7. 宇都宮仁, 磯谷敦子, 岩田博, 中野成美 : 酒類総合研究所報告, **178**, 45–52 (2006)
8. 酒類総合研究所 HP : 「清酒のにおいとその由来について(2011/07)」, <https://www.nrib.go.jp/data/pdf/seikoumisan.pdf> (参照 2023-04-30)
9. Aromaster HP : THE WINE AROMA WHEEL (BOOKLET WITH 20 GRAPE VARIETIES), <https://aromaster.com/product/wine-aroma-wheel/> (参照 2023-04-30)
10. 宮本宗周 : 日本醸造協会誌, **113**(9), 536-543 (2018)
11. 鹿児島大学農学部焼酎発酵学教育センターHP : 「本格芋焼酎フレーバーホイール(平成30年4月11日初版)」, <https://ace1.agri.kagoshima-u.ac.jp/shochu/wp-content/uploads/sites/11/2022/11/190513.pdf> (参照 2023-04-30)

12. 岸本徹：日本醸造協会誌, **116**(4), 198–203 (2021)
13. 大石雅志, 猫垣加奈子, 梶原康博, 高下秀春, 下田雅彦, 岡崎直人：日本醸造協会誌, **108**(2), 113–121 (2013)
14. 瀬戸口智子, 神渡巧：日本醸造協会誌, **111**(5), 345–353 (2016)
15. 瀬戸口智子, 神渡巧：日本醸造協会誌, **109**(1), 49–59 (2014)
16. 福田央, 韓錦順, 水谷治, 金井宗良, 山田修：日本醸造協会誌, **111**(8), 545–555 (2016)
17. ビール酒造組合同国際技術員会(分析委員会)編：BCOJ 官能評価法, 日本醸造協会, 東京, (2002)
18. H. Guth.: J. Agric. Food Chem., **45**, 3027–3032 (1997)
19. V. Uselmann and P. Schieberle: J. Agric. Food Chem., **63**(7), 1948–1956 (2015)
20. K. Otsuka, Y. Zenibayashi, M. Itoh and A. Totsuka: Agr. Biol. Chem., **38**(3), 485–490 (1974)
21. ASTM International, E679-04. 2011. Standard Practice for Determination of Odor and Taste Thresholds By a Forced-Choice Ascending Concentration Series Method of Limits. ASTM International, West Conshohocken, USA
22. 富士フイルム和光純薬株式会社 HP：SAFETY DATA SHEET(Open Essence), <https://labchem-wako.fujifilm.com/sds/W01W0129-6750JGHEEN.pdf> (参照 2023-04-30)
23. 向井伸彦, 金井宗良, 高橋正之, 西堀奈穂子, 武藤彰宣, 芳村俊広, 後藤奈美：酒類総合研究所報告, **190**, 19–34 (2018)

24. 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)
25. 向井伸彦, 磯谷敦子, 金井宗良, 高橋正之, 長船行雄, 山根善治, 芳村俊広, 後藤奈美 : 酒類総合研究所報告, **192**, 18–34 (2020)
26. A. Sonoda, N. Kamiyama, S. Ozaka, Y. Gendo, T. Ozaki, H. Hirose, K. Noguchi, B. Saechue, N. Sachi, K. Sakai, K. Mizukami, S. Hidano, K. Murakami, and T. Kobayashi: *Genes Cells*, **23**(12), 1043–1055 (2018)
27. 磯谷敦子, 宇都宮仁, 岩田博 : 日本醸造協会誌, **99**(5), 374–380 (2004)
28. Y. Bezmon, F. Mayer, G. R. Takeoka, R.G. Buttery, G. Ben-Oliel, H.D. Rabinowitch, and M. Naim: *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 722–726 (2003)
29. 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**(6), 437-445 (2006)
30. S.R. Jaeger, J.F. McRae, C.M. Bava, M.K. Beresford, D. Hunter, Y. Jia, S.L. Chheang, D. Jin, M. Peng, J.C. Gamble, K.R. Atkinson, L.G. Axten, A.G. Paisley, L. Tooman, B. Pineau, S.A. Rouse and R.D. Newcomb: *Current Biology*, **23**(16), 1601–1605 (2013)
31. A. Pittet, P. Rittersbacher and R. Muralidhara: *J. Agric. Food Chem.*, **18**(5), 929–933 (1970)
32. M.C. Meilgaard: *Tech Q Master Assoc Am*, **12**, 151–168 (1975)
33. J.M. Amon, R.F. Vandeppeer, and R.F. Simpson : *Australian & New Zealand Wine Industry Journal*, **4**, 62–69 (1989)
34. 大場俊輝, 高橋康次郎, 飯田修三, 北本勝ひこ, 佐藤信, 難波康之祐 : 日本醸造協会誌, **76**(7), 487–490 (1981)

35. M. Parker, P. Osidacz, G.A. Baldock, Y. Hayasaka, C.A. Black, D.W. Jeffery, J.P. Geue, M.J. Herderich, and I.L. Francis: *J. Agric. Food Chem.*, **60**, 2629–2637 (2012)
36. M. Sunao, T. Ito, M. Sato, T. Uehara, T. Ohno, S. Watanabe, H. Takahashio, and K. Hashizume: *Food Sci. Technol. Res.*, **22**, 111–116 (2016)
37. R.G. Buttery and L.C. Linglebensm. -*Wiss. u.-Technol.*, **30**, 109–110 (1997)
38. 福田央, 韓錦順: *日本醸造協会誌*, **111**(11), 750–757 (2016)
39. 高峯和則, 吉崎由美子, 山本優, 吉竹一哉, 橋本文雄, 玉置尚徳, 鮫島吉廣 : *醸協*, **107**(10), 782–787 (2012)
40. 玉村隆子, 望月智代, 仲本健吾, 比嘉賢一 : *沖縄県工業技術センター研究報告*, **16**, 7–10 (2013)
41. N. Yamashita, T. Motoyoshi, and A. Nishimura: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **63**, 1216–1222 (1999)
42. 高橋康次郎 : *日本醸造協会誌*, **85**(5), 286–292, (1990)
43. 高橋康次郎 : *日本醸造協会誌*, **104**(3), 195–205, (2009)
44. 大石雅志, 田野上佳枝, 梶原康博, 高下秀春, 岡崎直人 : *日本醸造協会誌*, **103**(9), 730–734 (2008)
45. 山田修, 向井伸彦, 金井宗良, 水谷治, 西堀奈穂子, 武藤彰宣, 赤尾健, 神本真紀, 後藤奈美 : *酒類総合研究所報告*, **189**, 17–30 (2017)
46. T. Tominaga and D. Dubourdiou: *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 29–33 (2006)

47. S. Iizuka-Furukawa, A. Isogai, K. Kusaka, T. Fujii, and Y. Wakai: *J. Biosci. Bioeng.*, **123**, 209–215 (2017)
48. N. Ochiai, K. Sasamoto, and T. Kishimoto: *J. Agric. Food Chem.*, **63**, 6698–6706 (2015)
49. W.A. Halang, R. Langlais, and E. Kugler: *Anal. Chem.*, **50**, 1829–1832 (1978)
50. K. Marin, T. Pozrl, E. Zlatic, and A. Plestenjak: *Food Technol. Biotechnol.*, **46**, 442–447 (2008)
51. P. Senger-Emonnot, S. Rochard, F. Pellegrin, G. George, X. Fernandez, and L. Lizzani-Cuvelier: *Food Chem.*, **97**, 465–471 (2006)
52. T. Tominaga, L. Blanchard, P. Darriet, and D. Dubourdieu: *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 1799–1802 (2000)
53. M. Kobayashi, N. Yako, K. Shimizu, H. Itagaki, and K. Hamada: JP5252823 (2008)
54. 菅原悦子 : におい・かおり環境学会誌, **50(5)**, 323–334, (2019)
55. M. Zha, S. Yin, B. Sun, X. Wang, and C. Wang: *J. Agric. Food Chem.*, **65**, 5503–5511 (2017)
56. 宇都宮仁 : 化学と生物, **50(12)**, 897–903, (2012)
57. 斉藤幸子, 綾部早穂 : 臭気の研究, **33**, 1–12, (2002)
58. 小関卓也, 岩野君夫 : 日本醸造協会誌, **93(7)**, 510–517, (1998)
59. 宇都宮仁, 磯谷敦子, 岩田博 : 日本醸造協会誌, **105(2)**, 106–115 (2010)

60. J. Glen Dreher, R.L. Rouseff, and M. Naim: *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 3097–3102 (2003)
61. 西村 顕, 近藤 恭一, 中沢 英五郎, 三島 秀夫, 竹村 成三 : 醸工, **67**, 237–244 (1989)
62. 長谷川香料株式会社, 香料の科学, 講談社, 2013
63. H. Yutian, J. Zhang, B. Guosun, M. Quanhuang, J. Rongli, and X. Xianghan: *Chinese Chemical Letters*, **18**(9), 1049-1052 (2007)
64. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦, 篠田典子, 松本健, 岩田知子: 令和4年度日本醸造学会要旨 (2022)
65. H. Xin, B. Wu, H. Zhang, C. Wang, J. Li, B. Yang, and S. Li: *Can. J. Plant Sci.*, **93**(5), 923–931 (2013)
66. 沖縄国税事務所 HP : 「令和元年度酒類課税状況について(2020/06)」, https://www.nta.go.jp/about/organization/okinawa/release/r01/sake_kazei/index.htm (参照 2023-04-30)
67. 中村秀雄 : 農化, **37**(6), 309–314 (1963)
68. 中村秀雄 : 農化, **37**(6), 315–319 (1963)
69. 中村秀雄 : 農化, **39**(1), 30–35 (1965)
70. A. Ikari and R. Kubo: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **8**, 294–299 (1975)
71. 碓醇, 綾部伸子 : 化学工学, **33**(2), 157–162 (1969)

72. 碇醇：化学工学, **34**(11), 1185–1192 (1970)
73. 碇醇, 遠矢周子：化学工学, **35**(10), 1131–1135 (1971)
74. 碇醇, 幡手泰雄, 福元貴司, 榊一任：化学工学論文集, **15**(5), 1031–1034 (1989)
75. 村田淳雄, 大場茂夫, 石川矯, 平田光穂：化学工学論文集, **8**(6), 655–658 (1982)
76. 幡手泰雄, 愛甲涼子, 谷口潔, 上村芳三, 柏田雅徳, 河野恵宣, 大森俊郎, 下田雅彦：化学工学論文集, **23**(3), 428–432 (1997)
77. 瀬戸口智子, 神渡巧：日本醸造協会誌, **115**(8), 479–492 (2020)
78. 米元俊一：日本醸造協会誌, **112**(2), 96–107 (2020)
79. 照屋亮, 比嘉賢一：沖縄県工業技術センター研究報告書, **6**, 51–55 (2004)
80. 小泉武夫, 角田潔和, 山本多代子, 鈴木明治：日本醸造協会誌, **74**(3), 173–178 (1979)
81. 菅原悦子: 化学と生物, **40**(11), 765–769 (2002)
82. 福田央, 韓錦順, 山田修：日本醸造協会誌, **111**(4), 261–270 (2016)
83. 塚原正俊, 阿部峻之, 塚原恵子, 渡久地洋平, 高木博史：令和 2 年度日本醸造学会要旨 (2020)

本論文に関係のある報告

【論文】

1. Y. Osafune, K. Toshida, J. Han, A. Isogai, N. Mukai: Characterisation and threshold measurement of aroma compounds contributing to the quality of Honkaku shochu and Awamori, *Journal of the Institute of Brewing*, **126**(1), 131–135 (2020)
2. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦 : 本格焼酎・泡盛の官能評価における標準見本の策定に向けた香気成分の閾値調査及び分類, *日本醸造協会誌*, **116**(4), 279–289 (2021)
3. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 宮本宗周, 相澤常滋, 向井伸彦 : 3回蒸留泡盛の再留工程における香気成分の蒸留挙動と製品特性, *日本醸造協会誌*, **117**(2), 111–130 (2022)
4. Y. Osafune, K. Toshida, J. Han, T. Kishimoto, S. Iizuka-Furukawa, A. Isogai, N. Mukai: Identification of 2-furanmethanethiol contributing to roast aroma in honkaku shochu and awamori, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **133**(6), 555–559 (2022)
5. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦 : 本格焼酎・泡盛の官能評価体系の確立のために必要な標準見本の選定とフレーバーホイールの作成, *日本醸造協会誌*, **118**(8), 588–599 (2023)

【講演】

1. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦 : 本格焼酎・泡盛の品質を特徴付ける香気成分の閾値調査, 平成 30 年度日本醸造学会大会, 平成 30 年 10 月 11 日
2. Y.Osafune, K.Toshida, J.Han, M.Kanai, A.Isogai, N.Mukai : Measurement of thresholds for aroma compounds defining the quality of Honkaku Shochu and Awamori, 第 10 回 国際酒文化・科学技術研討会, 平成 30 年 10 月 22 日
3. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦 : 本格焼酎・泡盛の品質を特徴付ける香気成分の閾値調査, 第 15 回鹿児島大学焼酎学シンポジウム, 平成 30 年 12 月 13 日
4. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦 : 本格焼酎・泡盛の香ばしさに寄与する「2-furanmethanethiol」について, 令和元年度日本醸造学会大会, 令和元年 10 月 17 日
5. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦 : 本格焼酎・泡盛の香ばしさに寄与する「2-furanmethanethiol」について, 第 16 回鹿児島大学焼酎学シンポジウム, 令和元年 12 月 10 日
6. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦 : 本格焼酎・泡盛の品質を特徴付ける香気成分の閾値調査及び分類, 2020 年度 日本農芸化学会, 令和 2 年 3 月 5 日(新型コロナウイルス対応につき、大会講演要旨集の掲載をもって発表の成立)
7. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦 : 本格焼酎・泡盛の標準見本候補物質による専門家の認知試験について, 令和 2 年度日本醸造学会大会, 令和 2 年 10 月 21 日~27 日(オンライン)

8. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦 : 本格焼酎・泡盛フレーバーホイールと標準見本の作成について, 第 97 回官能評価学会企業部会定例会, 令和 3 年 7 月 16 日

9. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦, 武藤 彰宣, 松本 健, 山内 昭人: 常圧蒸留により製造される麦焼酎の香気特性に与える麴原料の影響について, 令和 3 年度日本醸造学会大会, 令和 3 年 10 月 1 日~7 日(オンライン)

10. 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦, 篠田 典子, 松本 健, 岩田 知子: 焼酎の特徴香である「香ばしい・焦げ臭」及び「油香・油臭」に寄与する成分の探索, 令和 4 年度日本醸造学会大会, 令和 3 年 10 月 4 日(オンライン)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、御指導、御鞭撻を賜りました鹿児島大学農学部
の吉崎由美子准教授と高峯和則教授、玉置尚徳教授、北原兼文教授、琉球大学農
学部の外山博英教授に深甚なる感謝の意を表します。

また、実験の実施にあたり御支援、ご協力をいただきました酒類総合研究所の
利田賢次様、韓錦順様に深く感謝申し上げます。

最後に、本論文を完成させるにあたり、御理解と御支援、御協力をいただきま
した酒類総合研究所の向井伸彦部門長、磯谷敦子部門長に心から御礼を申し上
げます。