焼酎及びホワイトスピリッツの分析と成分値による類別

宇都宮仁・木田 信*・牧 則光*・磯谷敦子・岩田 博・西谷尚道*

(独立行政法人酒類総合研究所, 株式会社千葉栗源研究所*)

平成 18 年 1 月 19 日受理

Analysis of Shochu and White Spirits and Classification by Their Compounds

Hitoshi UTSUNOMIYA, Makoto KIDA*, Norimitsu MAKI*, Atsuko ISOGAI, Hiroshi IWATA, Takamichi NISHIYA*

(National Research Institute of Brewing, 3-7-1, Kagamiyama, Higashihiroshima 739-0046, JAPAN,

*Chiba-kurimoto laboratory Co., ltd.)

To classify the flavors of *Shochu* and White spirits, we analyzed 20 volatile compounds by head space solid phase micro extraction (SPME), 7 volatile compounds by direct head space analysis, and 2 volatile compounds by enzymatic analysis among 28 *Shochu-otsu*, 2 Blended *shochu*, 3 *Shochu-ko*, 4 *Baijiu* (Chinese liquor), 3 Vodka, 3 White rum, 3 Gin, and 4 other Spirits. Acidity, TBA-value, and pH were also determined. In a cluster analysis using these 32 elements, *Shochu-otsu* was distinguished from the other spirits. In a stepwise discriminant analysis procedure using acetic acid, ethyl acetate, 3-methyl-1-butanol, and dodecanol, they were classified into three groups: *Shochu-otsu*, Light spirits (*Shochu-ko*, Blended *shochu*, Vodka and White rum), and *Baijiu*. It was also possible to classify *Shochu-otsu* into six raw material categories by a discriminant analysis using methanol, 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, and ethyl octanoate.

Key words : 香氣成分・固相マイクロ抽出法 (SPME)

緒 言

我々は、日本の伝統酒類である本格焼酎と外国産の蒸留酒の品質と香味成分の特徴を明確にし、本格焼酎の客観的な分類基準を作成する研究^{1,2)}を行っている。

蒸留酒は大きく分けて、榊樽で熟成を行うウイスキーやブランデー等の蒸留酒（ブラウンスピリッツ）と、樽貯蔵を行わない焼酎、テキーラ、ジン、ホワイトラムなどの蒸留酒（ホワイトスピリッツ）の二つにわかれるが、焼酎及びホワイトスピリッツ間の香味成分の違いを横断的に研究した例はみられない。

ホワイトスピリッツでは、原料及び蒸留方法が直接的に香味成分に影響し、酢酸エチル、イソアミルアルコール、酢酸イソアミルなどの低沸点香氣成分ばかり

ではなく、フルフラール、脂肪酸エステルやフェネチルアルコール等の中高沸点香氣成分にも特徴が現れていると考えられる。

しかし、中高沸点成分の分析を溶媒抽出法で行うと大量の有機溶媒を必要としかつ多大な労力が必要であった。近年、ボラパック Q³⁻⁵⁾を用いた例もあるが、やはり有機溶媒を使用し抽出後の濃縮処理が必要であった。一方、SPME (Solid Phase Micro Extraction) 法は、抽出溶媒を使用しない迅速かつ簡便な分析法であり、清酒^{6,7)}、ブランデー⁸⁾、ウイスキー^{9,10)}等多数の分析例が報告されている。Lee らは、40 種類のウイスキーについて、ヘッドスペース SPME 法を用いたカテゴリー分け (Deluxe, Standard, Retailer and West Highland) を試みている⁹⁾。

今回、我々はヘッドスペース SPME 法を用いて焼酎及びホワイトスピリッツの中高沸点成分 (20 成分) を分析し、直接ヘッドスペース分析法による低沸点成分 (7 成分)、酵素法によるアセトアルデヒド、酢酸の分析値を香気成分分析値として、pH、酸度、TBA 値の分析値と組み合わせた全 32 成分を用いてホワイトスピリッツの類別を検討するとともに、本格焼酎及び泡盛の種類を特徴づける成分について検討した。

実験方法

1. ヘッドスペース SPME 法による中高沸点分析条件の検討

10 ml のヘッドスペース用バイアルに、あらかじめアルコール度を 25 度に調整した試料 3 ml と水 2 ml を入れ PTFE シリコンセプタムでシールした。バイアルを 25°C または 45°C で 15 分間予熱後、スベルコ製抽出用ファイバーを装着した SPME マニュアルホルダーを用いて 5~30 分抽出を行った。

抽出用ファイバーの種類は、ポリジメチルシロキサン (PDMS) とポリアクリレート (PA) の 2 種類について比較を行った。

また、抽出温度及び塩添加効果の検討をおこなうため、抽出温度を 25°C と 45°C、塩化ナトリウム 1 g の添加の有無について比較を行った。さらに、抽出時間の検討を行うため、抽出時間を 5、10、15、20、30 分と変えて試験を行った。

ガスクロマトグラフ分析は、内径 0.75 mm の SPME 用インレットライナーを装着した Agilent 6890 GC を用いた。カラムは HP-INNOWAX 30 m×0.250 mm i.d., 0.25 μ m を使用し、カラム温度は 40°C で 7 分間保持後、5°C/分で昇温し最高温度 230°C で 5 分間保持した。キャリアガスはヘリウムを使用し、1.5 ml/分の定流量モードとした。注入は、注入口温度 240°C としスプリットレス方式で 5 分間脱離を行った。検出器は、FID を使用した。

2. 焼酎及びホワイトスピリッツの成分分析

(1) 試料

試料は、本格焼酎 (焼酎乙類) 28 点、酒税法上スピリッツ類の花酒 1 点、甲乙混和焼酎 2 点、甲類 3 点、中国白酒 4 点、ウオッカ 3 点、ホワイトラム 3 点、ジン 3 点、その他 3 点の計 50 点を使用した。詳細については、Table 1 に示した。なお Table 1 及び Fig. 2

~3 においては、花酒は泡盛のグループの中に含めた。

(2) pH、酸度、TBA 値及び紫外部吸収

西谷らの方法¹¹⁾により測定した。

試料 No. 29 以外は、アルコール度をあらかじめ 25 度にそろえて測定した。

(3) アセトアルデヒド、酢酸

ロシェ・ダイアグノスティック社の F-kit により測定した。アセトアルデヒドについて、アルコール度をあらかじめ 25 度にそろえたものから、さらに泡盛は 2 倍、中国白酒については 4 倍に希釈して測定した。

(4) 低沸点香気成分 (酢酸エチル、酢酸イソアミル、カプロン酸エチル、メタノール、1-プロパノール、イソブタノール、イソアミルアルコール)

測定時のアルコール度を 15 度に調整して行った。25 度を超える試料についてはあらかじめ 25 度に調整した試料を作成し、中国白酒については、香気成分が多いことから、25 度に調整した試料をさらに 25% エタノール水溶液で 5 倍希釈して調整した。

ヘッドスペースガスクロマトグラフ分析は、Agilent 6890 GC 及び Agilent 7694 ヘッドスペースサンプラーを用いた。カラムは HP-INNOWAX 30 m×0.32 mm i.d., 0.25 μ m を使用し、カラム温度は 40°C で 4 分保持後、5°C/分の速度で 85°C まで昇温し 2 分間保持する条件で行った。キャリアガスはヘリウムを使用し、2.0 ml/分の定流量モードとした。ヘッドスペース加熱条件は、50°C、30 分とした。また、内部標準として、アルコールの定量には、n-アミルアルコールを、エステル定量にはカプロン酸メチルを用いた。

(5) 中高沸点香気成分

アルコール度数 25 度を超える試料についてはあらかじめ 25 度に調整した試料を使用した。

10 ml ヘッドスペースバイアルに最終アルコール度数 15 度となるよう試料と水 (25 度の場合試料 3 ml 及び水 2 ml)、回転子を入れ、内部標準として 2 mg/l ラウリン酸メチル 25% エタノール水溶液 0.1 ml を加え、PTFE シリコンセプタムでシールした。

これを、ホットスターラーとアルミブロックを用いて、45°C、500 rpm で加熱攪拌し、10 分後ポリアクリレート (PA) ファイバーを装着した SPME マニュアルホルダーを使用してヘッドスペースから 20 分間香気成分を抽出した。

Table 1 Profiles of samples

Group	Sample code	Indication (Raw materials)	Origin	Alcohol(%)
01.Kansho	1-5	<i>Shochu-otsu</i> (Sweet potatoes)	Japan	25
02.Awamori	6-9	<i>Shochu-otsu</i> (Rice)	Japan	30
	10	<i>Hanasake</i> Spirits (Rice)	Japan	60
03.Kome	11-14	<i>Shochu-otsu</i> (Rice)	Japan	25
04.Mugi	15-20	<i>Shochu-otsu</i> (Barley)	Japan	25
05.Soba	21-23	<i>Shochu-otsu</i> (Buckwheat)	Japan	25
06.Kokuto	24-25	<i>Shochu-otsu</i> (Brown sugar)	Japan	30
	26	<i>Shochu-otsu</i> (Brown sugar)	Japan	25
07.Sakekasu	27	<i>Shochu-otsu</i> (<i>Sake</i> cake)	Japan	35
	28	<i>Shochu-otsu</i> (<i>Sake</i> cake)	Japan	25
	29	<i>Shochu-otsu</i> (<i>Ginjyo sake</i> cake)	Japan	20
08.Blended*	30	<i>Ko-otsu konwa Shochu</i> (Sweet potatoes)	Japan	25
	31	<i>Ko-otsu konwa Shochu</i> (Barley)	Japan	25
09.Ko	32-34	<i>Shochu-ko</i>	Japan	25
10.Baijiu	35	Kweichow Moutai	China	53
	36	Wuliangchun	China	45
	37	Fen chiew	China	53
	38	Kaoliang chiew	China	62
11.Vodka	39	Vodka	Russia	50
	40	Vodka	Russia	40
	41	Zubruca Vodka	Czech	40
12.White Rum	42	Jamaica Rum	Jamaica	40
	43	19 Rum	Trinidad & Tobago	40
	44	Caribbean Rum	USA	40
13.Gin	45	London Dry Gin	UK	40
	46	Holland Jenever	The Netherlands	35
	47	Steinhager	Germany	38
14.Others	48	Batavia Arac	The Netherlands	40
	49	Tequila Blanco	Mexico	40
	50	Pirassununga	Brazil	40

*“Blended” indicates a mix of *Shochu-ko* and *Shochu-otsu*.

ガスクロマトグラフ分析は、内径0.75mmのSPME用インレットライナーを装着した島津GC-17Aを用いた。カラム他の条件は、実験方法1の条件検討と同条件で行った。

ピークの同定は、内径0.75mmのSPME用インレットライナーを装着したAgilent 6890 GC及び5973 Mass selective detectorにより行った。イオン化電圧は70eV、カラム他の条件は同様である。同定は

NIST ライブラリ検索により行った。

3. 判別分析, クラスター分析

統計解析には、SAS Institute Japan 株式会社 of JMP 5.1 を使用した。

解析に使用した成分のうち、アセトアルデヒド、酢酸、直接ヘッドスペース法で測定した酢酸エチル、メタノール、1-プロパノール、イソブタノール、酢酸イソアミル、イソアミルアルコール、カプロン酸エチル

Table 2 Influence of temperature and sodium chloride for SPME

Temperature of extraction	Addition of sodium chloride	Total peaks		Peaks after 31 minutes	
		Number of peaks	Total count of peak areas	Number of peaks	Total count of peak areas
25°C	—	76	184856	26	995
	+	98	451009	28	1006
45°C	—	108	630206	36	4669
	+	111	953069	29	1698

の9成分については定量値を使用した。

SPME—ヘッドスペース法で測定した中高沸点成分からは成分相互間で相関が高いものを除き、カプリル酸エチル、カブロン酸イソamil、フルフラール、ノナン酸エチル、1-オクタノール、デカン酸エチル、コハク酸ジエチル、9-デセン酸エチル、ウンデカン酸エチル、1-デカノール、酢酸フェネチル、ラウリン酸エチル、フェネチルアルコール、1-ドデカノール、ミリスチン酸エチル、カプリル酸、1-テトラデカノール、パルミチン酸エチル、9-ヘキサデセン酸エチル、リノール酸エチルの計20成分を選定し、これらは内部標準との相対面積値を使用した。

さらに、一般分析値から、pH、酸度、TBA 価を加えた合計32成分を解析の対象とした。

結果及び考察

1. SPME 法による中高沸点分析条件の検討

(1) ファイバーの種類

ポリジメチルシロキサン (PDMS) とポリアクリレート (PA) の2種類について、甘藷焼酎、麦焼酎、米焼酎を用いて比較試験を行ったところ、ガスクロマトグラム上ではPDMSに特徴的なピークはなく、甘藷以外ではPAのピーク数が2割程度多く、また面積カウントが、PAはPDMSより4~7倍大きかったためPAを採用した (データ省略)。

(2) 抽出温度、塩添加の検討

抽出温度については、25°Cに比べ45°Cが、総ピーク面積、総ピーク数とも多くなった。また、焼酎の飲用形態であるお湯割が初期温度45°C程度で供せられることも考慮して、抽出温度は45°Cとした。

また、塩化ナトリウムを添加すると、総ピーク面積、総ピーク数が増加するが、炭素数6以上の脂肪酸や炭

素数14以上の脂肪酸エチルエステルが含まれる30分以降のピークについては、添加でかえって減少したため添加しないこととした (Table 2)。これは、塩化ナトリウムを添加することで揮発性の高い成分がヘッドスペース中に増加し、揮発性の低い成分が揮発しにくくなるためと考えられる。

(3) 抽出時間

抽出時間を変えた試験の結果から、分析の効率化のため平衡に達する最小時間となるよう、総面積、総ピーク数ともに一定になる20分とした (データ省略)。この条件における甘藷焼酎のガスクロマトグラムをFig. 1に示した。

2. 一般成分と香気成分との相関

マオタイ酒以外の全試料における、SPME 法により測定したフルフラールと紫外外部吸収の相関係数は $r=0.977$ と極めて高く、加熱により生じる代表的な後留成分であるフルフラール量の目安として紫外外部吸収の測定は、広くホワイトスピリッツの分析に有効であることが確認できた。なお、マオタイ酒は、紫外外部吸収及びフルフラール量が他の試料に比べて極めて多いため、相関係数を求める際に除外した。

3. 特定のホワイトスピリッツに特徴的な成分について

Fig. 2~4に主な成分含量をホワイトスピリッツの種類別に図示した。

メタノール (Fig. 2) は、No.49 テキーラ (原酒換算、以下同じ 590 ppm)、Group 01 甘藷焼酎 (240~310 ppm)、Group 10 中国白酒 (250~550 ppm) に多く含まれていた。テキーラ及び甘藷焼酎でメタノールが多いのは原料のペクチン由来と考えられる。しかし、これらはいずれも食品衛生法の基準値 (1000 ppm) を下回っていた。

Fig. 1 SPME Gaschromatogram of No.4 *Kansho shochu*

No : Compounds

1 : Ethyl Octanoate (C 8 Ethyl), 2 : Isoamyl Hexanoate (C 6 Isoamyl), 3 : Furfural, 4 : Ethyl Nonanoate (C 9 Ethyl), 5 : 1-Octanol, 6 : Ethyl Decanoate (C 10 Ethyl), 7 : Diethyl Succinate, 8 : Ethyl-9-decenoate, 9 : Ethyl Undecanoate (C 11 Ethyl), 10 : 1-Decanol, 11 : Phenylethyl Acetate, 12 : Ethyl Dodecanoate (C 12 Ethyl), 13 : 2-Phenylethanol, 14 : 1-Dodecanol, 15 : Ethyl Myristate (C 14 Ethyl), 16 : Octanoic Acid (C 8), 17 : 1-Tetradecanol, 18 : Ethyl Palmitate (C 16 Ethyl), 19 : Ethyl-9-hexadecenoate, 20 : Ethyl Linoleate (C 18 : 2 Ethyl)

カブロン酸エチル (Fig. 3) は, Group 07 酒粕焼酎 (2.3~48 ppm), 中国白酒 (15~38 ppm 及び 1700 ppm) に多く含まれていた。特に No.36 五糧醇は, 1700 ppm と極めて多量のカブロン酸エチルを有していた。

種類別にみると, 中国白酒は, アセトアルデヒド (97~360 ppm), 酢酸 (400 ppm~1300 ppm), 酢酸エチル (570~2100 ppm) が極めて多かった (Fig. 2, Fig. 3)。また, 1-ドデカノール, パルミチン酸エチル及びリノール酸エチル等の高沸点成分も多く含まれていた (Fig. 4)。

ヘッドスペース SPME 法による GC-MS 分析では, 甘藷焼酎から, 大田ら¹²⁾ が報告しているリナロール, α -テルピネオール, シトロネオール, ゲラニ

オール, ネロール, ネロリドール及びこれらの酢酸エステルを検出した (Fig. 1)。しかし, FID による分析では, ピークが微少であり定量が困難であった。また, 泡盛からは, 玉城ら¹³⁾ が報告している 1-オクテン-3-オールを検出した。ジンからは, 香り付けに使用している植物由来の特徴的な精油成分を検出した。ロンドンジンからは, α , β -ピネン, リモネン, γ -テルピネンなどのモノテルペン及び α -カリオフィレン, β -エレメン等のセスキテルペン類, リナロールを検出した。シュタインヘンガーからは, α -カリオフィレン, β -エレメン等のセスキテルペン類を検出し, オランダジンからはアネトールを検出した。この他に特徴のある成分として, 甘藷焼酎 (Fig. 1), 米・さとうきびを原料とする No.48 バタビアアラク,

Fig. 2 Comparison of pH, Acidity, TBA, Acetaldehyde, Acetic Acid and Methanol among *Shochu* and White spirits (Alcohol content was adjusted to 25%)

The dotted line is the average.

Shochu-otsu (■), *Shochu-ko* and Blended *shochu* (□), *Baijiu* (×), *Vodka* and *White rum* (□), *Gin* (△), *Others* (+)

No.50 さとうきびを原料とするピンガから、サリチル酸メチルを検出した。サリチル酸メチルは多くの植物樹皮に含まれており、原料由来ではないかと考えられる。

これらのヘッドスペース SPME 法による GC-MS 分析結果については、定性のみで定量は行っていないが、本法により特定のホワイトスピリッツに特徴的な成分について分析可能と考えられる。

4. 香気成分及び一般成分によるクラスター分析及び判別分析

ジンについては精油成分が豊富で他の成分の同定が困難であった。また、中国白酒については前述の通りエステル、酢酸、アセトアルデヒドが極めて多く単独のクラスターとなることが考えられるが、外れ値となるため除外しその他のホワイトスピリッツ 43 点について 32 成分の分析結果を用いて統計解析を行った。

Fig. 3 Comparison of Esters and Alcohols among *Shochu* and White spirits (Alcohol content was adjusted to 15%)

The dotted line is the average.

Shochu-otsu (■), *Shochu-ko* and Blended *shochu* (□), *Baijiu* (×), *Vodka* and *White rum* (□), *Gin* (△), *Others* (+)

最初に主成分分析を行い4つの主成分を抽出したが(寄与率 PC1=32.0%, PC2=14.5%, PC3=10.5%, PC4=8.48%),主成分の2次元プロットでは、特に本格焼酎間での類別が不十分であった。そこでワード法によるクラスター分析を行った (Fig. 5)。ホワイトスピリッツ間を3つのクラスターとみると、クラスターAは本格焼酎26点から構成された。クラスターBは、香気成分量が少ないクラスターであり

No. 29の酒粕, No. 30~31の甲乙混和, No. 32~34の甲類, No. 39~41のウオッカ, No. 42~43のラムから構成された。クラスターCは、脂肪酸エチルエステルの極めて多いNo. 27の酒粕, 税法上スピリッツ類に分類されるNo. 10の花酒, アラック (No. 48), テキーラ (No. 49), ピンガ (No. 50) が含まれていた。

さらに10個のクラスターとみると、クラスター

Fig. 4 Comparison of Furfural, Octanoic Acid, Diethyl Succinate, Ethyl Octanoate, 2-Phenylethanol, Ethyl Palmitate, 1-Dodecanol, and Ethyl Linoleate, among *Shochu* and White spirits (Alcohol content was adjusted to 15%)

These amounts of the Y-axis are the ratio of each peak area to the I.S. peak area 100

The dotted line is the average.

Shochu-otsu (■), *Shochu-ko* and Blended *shochu* (□), *Baijiu* (×), *Vodka* and *White rum* (□), Others (+)

Fig. 5 Hierarchical clustering among *Shochu* and White spirits

□ Low content ↔ ■ High content

Fig. 6 Canonical Plot of Discrimination among *Shochu-otsu*, *Baijiu*, and Light spirits (*Shochu-ko*, Blended *shochu*, Vodka, and White rum)

The circle indicates the 95% confidence interval.

A-1 は、本格焼酎のうち酢酸、酸度が高いクラスターであり、No. 1～5 の甘藷、No. 18 の麦、No. 21～22 のソバ、No. 24～26 の黒糖から構成され、米、麦以外の原料が多かった。クラスター A-2 は、No. 6～9 の泡盛、No. 11～14 の米、No. 16～17 及び No. 19～20 の麦、No. 23 のソバで構成された。クラスター A-3 は、フルフラールや TBA 価が高い No. 15 の麦、クラスター A-4 は、1-オクタノールや 1-デカノールの多い No. 28 の酒粕であった。クラスター C は、各酒が単独で C-1～C-5 のクラスターとなった。酒粕製については、様々に分類されているが、さなぶり式（セイロ式蒸留器）で製造された No. 27（クラスター C-2）、No. 28（クラスター A-4）は成分含有量が多く、吟醸酒粕を使用し減圧蒸留を行っている No. 29（クラスター B）では成分含有量が低いと思われる。

また、「本格焼酎（28）」、「甲類・甲乙混和・ウォッカ・ラム（11）」、「中国白酒（4）」が成分により判別可能か、ステップワイズ変数選択を行い酢酸、酢酸エチル、イソアミルアルコール、1-ドデカノールを変数とした判別分析を行った。その結果、誤判定 1（No. 29 酒粕を「甲類・甲乙混和・ウォッカ・ラム」と判定、誤判別率 2.3%）で判別が可能であった。Fig. 6 の正順プロットは、判別式の作成に用いなかった花酒等も含めて示した。この判別式では、花酒（No. 10）、アラク（No. 48）、ピンガ（No. 50）は本格焼酎に判別され、テキーラ（No. 49）は中国白酒に分類されたが試料が各 1 点であるため評価はできない。また、一個抜きクロスバリデーション（データを 1 個除外して判別式を作成し、除いた 1 個を判別する）の結果、No. 36 五糧醇を本格焼酎と判別する場合があります、誤判別率は 4.7%であった。

Fig. 7 Canonical Plot of Discrimination among *Shochu-otsu* group
The circle indicates the 95% confidence interval

本格焼酎の大きな特徴は、高級アルコールやエステルが多いことであり甲類、ウオッカやラムにない豊かな香味となっている。一方、中国白酒と比較するとエステル、酢酸、アセトアルデヒドが少なく、穏やかな香りであるため、食中酒として受け入れられているのではないかと考えられる。

5. 本格焼酎間の判別分析及び同一原料製品内での差異

本格焼酎間では、メタノール、1-プロパノール、イソブタノール、カプリル酸エチルを用いれば、誤判定1 (No. 11 米を泡盛と判定、誤判別率 3.6%) で、甘藷、泡盛、米、麦、ソバ、黒糖、酒粕の判別が可能であった。これは、メタノールが甘藷に多いことに加え、三上らの本格焼酎鑑評会の報告¹⁴⁾にあるように、泡盛はイソブタノールの含量が多く、甘藷を原料とした焼酎は1-プロパノールの含量が少なくイソブタノールの含量が多い。また、ソバを原料とした焼酎は1-

プロパノールの量が少なく、酒粕はイソブタノール、イソアミルアルコールの量が少なくカプロン酸エチルやカプリル酸エチルが多いことによると考えられる。1個抜きクロスバリデーションでは、No. 18 麦を黒糖と判別、No. 23 ソバを泡盛と判別、No. 28 酒粕をソバと判別する場合があります、誤判別率は 14.3%であった。正順プロットを Fig. 7 に示した。甘藷、ソバ、酒粕に関しては明瞭に分かれているが、米・泡盛では多変量平均の 95%信頼区間が重なっている。

一方、同一原料内でみた場合、米で変動率が大きい成分は TBA (169.8%)、フルフラール (200%)、ラウリン酸エチル (103.3%)、パルミチン酸エチル (93.8%) 等であり、常圧と減圧の蒸留法の差が顕著であると思われる。麦では TBA (133.5%)、フルフラール (138.1%)、ラウリン酸エチル (129.6%)、パルミチン酸エチル (144.2%) の他、カプリル酸 (140.2%)、リノール酸エチル (160.6%) も変動が大

きく、蒸留方法に加え冷却ろ過等の精製方法の差が現れていると考えられる。

同じ原料の製品間で蒸留や精製方法による香味の違いを比較するには、テルペン類や高級脂肪酸エステル等の成分分析が可能なヘッドスペース SPME 法が有用であることが確認できたため、今後、官能評価及び製法との関係を詳細に検討したい。

要 旨

1. ヘッドスペース SPME 法による焼酎及びホワイトスピリッツの中高沸点香氣成分分析条件を検討した。高級アルコールや脂肪酸エチルエステル等の共通する成分に加えて、甘藷焼酎にはテルペン類及びサリチル酸メチル、泡盛には1-オクテン-3-オールといった特徴のある成分が検出され、本法は中高沸点成分の分析に有用であった。
2. 一般成分 (pH, 酸度, TBA 価), 酵素法で測定したアセトアルデヒド及び酢酸, 直接ヘッドスペース法で測定した7成分, ヘッドスペース SPME 法で測定した20成分を合わせた32成分を用いて, 本格焼酎 (28), 花酒 (1), 甲類 (3), 甲乙混和 (2), ウオッカ (3), ラム (3), アラック (1), テキーラ (1), ピンガ (1) のクラスター分析を行ったところ, 酒粕焼酎2点を除き, ①本格焼酎, ②甲類・甲乙混和・ウオッカ・ラム, ③その他のグループに類別された。
3. ステップワイズ変数選択を行い, 酢酸, 酢酸エチル, イソアミルアルコール, 1-ドデカノールを用いて「本格焼酎 (28)」, 「甲類・甲乙混和・ウオッカ・ラム (11)」, 「中国白酒 (4)」のカテゴリーの判別分析を行うと誤判定1で判別が可能であった。
4. 本格焼酎 (28) 間では, メタノール, 1-プロパノール, イソブタノール, カプリル酸エチルを用いて, 誤判定1で甘藷, 泡盛, 米, 麦, ソバ, 黒糖, 酒粕の判別が可能であった。
5. 本格焼酎の特徴は, 高級アルコール及び低沸点のエステルが多いことであったが, 中国白酒より酢酸, 酢酸エチル, アセトアルデヒドが少なく, 穏やかな

香味を持つと考えられた。

謝 辞

この研究は、平成14年度日本酒造組合中央会委託研究「世界の蒸留酒の品質と香味成分に関する研究」として行った。

文 献

- 1) 木田 信, 鶴山勝也, 吉留朋尚, 牧 則光, 西谷尚道: 醸協 (平成14年度日本醸造学会講演要旨), **97**, 676 (2001)
- 2) 牧 則光, 吉留朋尚, 西谷尚道: 醸協 (平成14年度日本醸造学会講演要旨), **97**, 676 (2001)
- 3) 玉村隆子, 和田浩二, 高良健作, 石川信夫, 岩淵久克, 仲宗根洋子, 知念 功: 食科工, **48**, 202-209 (2001)
- 4) 境田博至, 中原得昭, 渡司菜穂子, 甲斐孝憲, 中嶋美幸, 榊原陽一, 西山和夫, 福田亘博, 水光正仁: 食科工, **50**, 555-562 (2003)
- 5) 神渡 巧, 瀬戸口眞治, 緒方新一郎, 間世田春作: 醸協, **98**, 729-736 (2003)
- 6) 宇都宮仁: 醸協, **94**, 252-257 (1999)
- 7) 宇都宮仁, 山田 修, 橋口知一: 醸協, **95**, 214-218 (2000)
- 8) EBELER SE, TERRIEN MB, BUTSKE CE: *J. Sci. Food Agric.*, **80**, 625-630 (2000)
- 9) LEE K-Y M, PATERSON A, PIGGOTT JR: *J. Inst. Brewing*, **107**, 315-332 (2001)
- 10) DEMYTTENAERE JC, MARTINES JI, VERHE R, SANDRA P, De Kimpe N: *J. Chromatogr A.*, **985**, 221 (2003)
- 11) 西谷尚道, 石川雄章, 飯村 穰, 佐藤 信: 醸造試験所報告, **156**, 21-29 (1984)
- 12) OHTA T, IKUTA R, NAKASHIMA M, MORIMITSU Y, SAMUTA T, SAIKI H: *Agric. Biol. Chem.*, **54**, 1353-1357 (1990)
- 13) TAMAKI T, TAKAMIYA Y, MIYAGI T, NISHIYA T: *J. ferment. technol.*, **64**, 17-24 (1986)
- 14) 三上重明, 福田 央, 佐藤雄一郎, 高橋俊郎: 酒類総合研究所報告, **177**, 29-38 (2005)