甘藷焼酎の香気

我々が普段から飲んでいる焼酎は、その原料の特徴が製品、特に香りによく現われ、一口飲めば原料が分かる大きな特徴を持っている。酒類の多様化が一層進み競争が激化している現在、その酒の持つ特徴をよく分らせることも消費者にその酒を選ばせる大きな要因になり得るものと思われる。

今回、特徴がはっきりと確認されるサツマイモ焼酎で、あの香りがどのようなメカニズムで出るのか、またそれらのコントロールが可能なのか、長い歴史を経て受継がれてきた伝統技術との関連はどうか等を研究され、見事に解明されたので解説をお願いした。

太 田 剛 雄

1. はじめに

筆者らは、甘藷焼酎と焼酎原料の甘藷を試料に用いて、酒類原料中に含まれる香気成分前駆物質が、酒類製造工程中に、酒類製品中に含まれる香気成分に変換されるメカニズムについて検討している。その結果、①甘藷焼酎の特徴香に数種のモノテルペンアルコールが寄与していること、②これらのモノテルペンアルコールが原料甘藷中で、 β -グルコシドのような配糖体の形態で存在していること、③焼酎白麹には β -グルコシドを加水分解してモノテルペンアルコールを遊離させる β -グルコシダーゼが存在すること、④遊離したモノテルペンアルコールが、酵母やクエン酸酸性により、他のモノテルペンアルコールに変換されること、などが明らかになった¹⁾。これらの研究成果をもとに原料処理、製麹、醗、蒸留の各工程において、甘藷焼酎のフレーバーをコントロールするための方策について検討しているが今回は研究の概要と製造工程の改善策の一端を述べる。

2. 甘藷焼酎の特徴香

甘藷焼酎にはきわめて特徴的な香味があるが、まずこれの本体を明らかにした。甘藷焼酎をエーテル-ペンタ

ン(1:1)を用いて抽出すると、抽出物に強い特徴香が認められたので、常法により分画した。分画の結果を第1表に示した。中性区分に特徴香が強く感じられ、さらにその画分をシリカゲルカラム上で分画したところ、ヘキサン-酢エチ(9:1)で溶出される画分に強い特徴香が認められた(第2表)。これを、ガスクロマトグラフィー(GC)およびガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリー(GC-MS)により分離・同定したところ、この画分には脂肪酸エチルエステル、数種のモノテルペンアルコール、酢酸フェニルエチルなどの成分が多く存在した(第1図)。GC分析の際にカラムの出口を2つに分岐し、一方は検出器に接続し、他方の出口で、分離してくる各成分を官能的に評価しするにおいわざ法により検討した結果、中性区分中のリナロール、シトロネロール、 α -テルピネオール、ネロール、ゲラニオール等のモノテルペンアルコールが甘藷焼酎の特徴香に大きく関与していることが明らかになった(第3表)。甘藷焼酎中のこれらのモノテルペンアルコールを定量した結果を第4表に示した。これらのうちリナロールの量はビールで報告²⁾されている閾値(50~100 ppb)および筆者らが25%エタノールで確認した閾値(30 ppb)より大きい値

第2表 シリカゲルカラムクロマトの結果

フラクション	に お い
ヘキサン：酢酸エチル (10:0)	な し
(9:1)	甘藷焼酎様、軽い
(8:2)	やや甘藷焼酎様、重い
(7:3)	な し
(6:4)	な し
(5:5)	な し

第1表 常法分画各フラクションの香り

フラクション	に お い
全 体	甘藷焼酎様
酸 性	オイル様、フェノール様
フェノール性	フェノール様
中 性	甘藷焼酎様
塩 基 性	な し

Characteristic Flavor of *Kansho-shochu* (Sweet Potato Spirit)
Takeo OHTA (National Research Institute of Brewing)

第1図 特徴香フラクションのガスクロマトグラム

第3表 同定された化合物と特徴香への寄与

ピーク	化 合 物	においの強さ
12	エタノール	
24	カプリン酸エチル	*
46	カプリル酸エチル	
47	1-オクテン-3-オール	
49	フルフラール	
56	リナロール	**
59	カプリン酸エチル	
61	コハク酸ジエチル	*
63	α -テルピネオール	*
67	シトロネロール	**
69	フェニル酢酸エチル	*
70	ネロール	*
71	酢酸 β -フェネチル	*
72	ラウリン酸エチル	
73	ゲラニオール	**
79	β -フェネチルアルコール	*
92	ネロリドール	
93	ミリスチン酸エチル	
101	桂皮酸エチル	*
109	パルミチン酸エチル	
112	イボメアマロン	
114	ファルネソール	
116	セチルアルコール	
118	ス アリン酸エチル	
119	オレイン酸エチル	
121	リノール酸エチル	

* 強いにおい, ** 非常に強いにおい

を示した。また、これらの成分は麦焼酎や米焼酎には見出しされず、甘藷焼酎に特有の成分であった。モノテルペンアルコールの標品は柑橘系の香りであるが、第4表の配合で市販の麦焼酎に添加すると甘藷焼酎の香味が再現できた。

第4表 焼酎製品^{a)}中のモノテルペンアルコール

化 合 物	濃 度
リナロール	65 ($\mu\text{g/l}$)
α -テルピネオール	35
シトロネロール	34
ネロール	17
ゲラニオール	35
ネロリドール	15
ファルネソール	185

a) アルコール度数 25% (v/v)

3. 原料甘藷中のモノテルペンアルコール

すりつぶした生甘藷、および形を崩さずに蒸きょうした甘藷をそれぞれ常圧で水蒸気蒸留を行い、その留液を等容のエーテル-ペンタンで抽出し、GC および GC-MS で分離・同定した。

第5表に示したように、すりつぶした生甘藷の水蒸気蒸留物中にはゲラニオール、ネロール、*p*-メント-2-エン-7-オールが多く含まれ、リナロール、 α -テルピネオールはきわめて少量しか含まれなかった。これに対して形を崩さずに蒸きょうした甘藷の水蒸気蒸留物にはこれらのモノテルペンアルコールは痕跡量しか存在しなかった。この結果から甘藷中ではモノテルペンアルコールが

第5表 甘藷水蒸気蒸留物中のモノテルペンアルコール

化 合 物	蒸し甘藷 ^{a)} すりつぶした生甘藷 ^{a)}	
リナロール	N. D.	1.7
α -テルピネオール	N. D.	4.4
<i>p</i> -メント-2-エン-7-オール	1.5	30.5
ネロール	1.6	22.0
ゲラニオール	3.1	20.7

a) $\mu\text{g/kg}$ ・甘藷

リテンションタイム
第2図 甘藷水蒸気蒸留物のガスクロマトグラム
(A) すりつぶした生甘藷
(B) 生甘藷の先端部を集めてすりつぶしたもの

1. リナロール, 3. α -テルピネオール, 4. *p*-メント-2-エン-7-オール, 5. ネロール,
6. ゲラニオール

結合態で存在し、切断されたり、すりつぶされたりしたときに甘藷の内在性酵素によってモノテルペンアルコールが遊離してくるものと推察された。結合態としては糖とこれらのモノテルペンアルコールが結合した配糖体として存在し、またこれらの配糖体は第2図に示すように甘藷表層部および先端部（いわゆる「しっぽ」）に多く存在した。甘藷内部のみで仕込むと甘藷焼酎の特徴的な香味が少なくなることは甘藷焼酎の製造場で経験的に知られていることであるが、甘藷内部にモノテルペンアルコール配糖体が少ないことと一致する。

4. 原料甘藷中のモノテルペンアルコール配糖体

甘藷の結合態モノテルペンアルコール画分は蒸甘藷のメタノール抽出物を無極性の吸着剤であるアンバーライト XAD-2 に吸着させて調製した。調製したフラクションに、市販エマルシン（アーモンドに含まれる β -グルコシダーゼ）を作用させると、おもに3種のモノテルペンアルコールが遊離した。定量した結果を第6表に示した。これらはすりつぶした生甘藷の水蒸気蒸留物に含ま

れるものと同じものであった。以上のことから、原料甘藷中にはおもに β -グルコシドの形態でモノテルペンアルコールが存在すると推察された。

5. 焼酎白麹中の β -グルコシダーゼ活性

4. のモノテルペンアルコール配糖体は白麹粗酵素によっても分解され、エマルシンと同様にモノテルペンアルコールを遊離することが認められた。そこで、麹中の β -グルコシダーゼ活性を調べてみた。試料白麹は河内菌白麹 (*Aspergillus kawachii*) を種麹として、破碎精米を

第6表 甘藷配糖体画分のアーモンドエマルシンによる加水分解で遊離するモノテルペンアルコール

化 合 物	遊離したモノテルペンアルコール ^{a)}
リナロール	1.3
α -テルピネオール	1.9
<i>p</i> -メント-2-エン-7-オール	10.2
ネロール	11.4
ゲラニオール	8.6

a) $\mu\text{g/kg}$ ・甘藷

第7表 麹菌による β -グルコシダーゼ力価の差異

麹の種類	酸 度	β -グルコシダーゼ	備 考
白 麹	4.1(mL)	152 (U/g 麹)	
白 麹	4.0	132	後半 35°C
白 麹	2.3	82	後半 40°C
白 麹	4.4	146	
黒 麹	3.7	395	

用いて製造したものをを用いた。 β -グルコシダーゼ活性は、国税庁所定分析法³⁾により抽出した粗酵素液を透析後、1 mM *p*-ニトロフェニル- β -D-グルコシド (PNPG) を基質として 37°C で測定し、1 分間に 1 nmol の *p*-ニトロフェノールを遊離する酵素活性を 1 単位として表示した。ロットの異なる麹の β -グルコシダーゼ活性を第 7 表に示した。白麹には β -グルコシダーゼ活性があり、出麹酸度が高くなるような経過のほうが活性が強く、白麹よりも泡盛用黒麹の方が活性が強かった。また、表には示さなかったが出麹前 2～3 時間の間に活性が急激に増加した。

6. 醪・蒸留中のモノテルペンアルコールの変換

甘藷中に配糖体で存在するが、酵素により遊離してくるモノテルペンアルコールはネロール、ゲラニオールが多い。しかし、焼酎中にはリナロール、 α -テルピネオール、シトロネロールも多く存在する。このことから、モノテルペンアルコールは原料甘藷中ではモノテルペンアルコールの配糖体として存在し、これらの配糖体が焼酎醪中で白麹酵素により加水分解され、さらに蒸留中にリナロール、 α -テルピネオールをはじめとする各種モノテルペンアルコールに変換されるとのスキームを考え、ゲラニオール、ネロールおよびこれらの β -グルコシドの変換についてモデル系で検討した。焼酎モデル醪としては 0.2 M クエン酸緩衝液で pH の異なる (3.0, 3.8, 4.3, 5.0) 焼酎モデル醪をつくり実験を行った。反応は密栓バイアル中で温度 (50～100°C) と時間 (0～1 hr) を変えて行い、1-オクタノールを内部標準として GC で定量した。第 8 表に示すように、モデル系において、ネロール、ゲラニオールから酵母によりシトロネロールが生成した。また、ゲラニオールは酸性高温条件下でリナロールに、ネロールはリナロール、 α -テルピネオールに変換された。一方これらの β -グルコシドは比較的安定であった。変換速度は、水素イオン濃度に比例し、温度に依存した。温度については、減圧蒸留を想定した、50°C, 1 hr の反応ではほとんど変換は起こらなかった。従^{4,5)}は、焼酎醪の蒸留中に起こるキシロース、キシラン

第8表 焼酎醪モデル系におけるモノテルペンアルコールの変換

化 合 物	酸による変換 ^{a)}		酵母による変換 ^{b)}	
	ゲラニオール	ネロール	ゲラニオール	ネロール
リナロール	8.7(%)	5.0(%)	1.0(%)	1.6(%)
α -テルピネオール	0.3	6.5	n. d.	n. d.
シトロネロール	n. d.	n. d.	40.7	4.7
ネロール	0.8	88.1	4.7	90.3
ゲラニオール	89.8	0.1	53.6	3.4

- a) 1 mM のゲラニオールまたはネロールを 15% エタノールを含む 0.2 M クエン酸緩衝液 (pH 3.8) 中で 100°C, 30 min 変換させた。
b) 1 mM のゲラニオールまたはネロールを YM 培地中で 4 日間焼酎酵母とインキュベートした。

からフルフラールの生成について変換と留出が並行して起こる現象としているが、類似の現象がモノテルペンアルコールについても起こっていると筆者らは推察している。すなわち、ゲラニオールあるいはネロールが焼酎醪中でリナロール、 α -テルピネオールに変換され、並行して留出が起こっているものと考えている。ここで、フルフラールの場合と異なるのは原料のキシロース、キシランは留出しないのに対して、原料のネロール、ゲラニオールも同時に留出することである。

7. β -グルコシダーゼを制御した甘藷焼酎の製造

β -グルコシダーゼが甘藷焼酎の特徴香に深く関与していることを先に述べたが、それを確認するため白麹を使った仕込と β -グルコシダーゼを含まない酵素を使った酵素仕込で焼酎を製造した。白麹仕込と酵素仕込で製造した甘藷焼酎を 2 点嗜好法で官能検査した。すなわち、白麹仕込と酵素仕込を盲試料として提示し、どちらが甘藷焼酎の香味が強いかを判断させたところ、36 名のパネラーのうち 28 名のパネラーが白麹仕込の方が甘藷焼酎の香味が強いとの回答を得た。この結果は 5% の危険率で有意な差があり、 β -グルコシダーゼ活性が、甘藷焼酎の特徴香に寄与する酵素活性であることが確認されたとともに、 β -グルコシダーゼ活性を制御することにより軽快な香りを有するタイプの甘藷焼酎の製造が可能なのことも示唆された。

8. ま と め

甘藷焼酎の特徴香の生成機作について次のような結果が得られた。

- 1) 生甘藷中にモノテルペンアルコールは配糖体として存在する。蒸きょうにより甘藷中の内在性分解酵素は失活するため、モノテルペンアルコール配糖体は特別な

第3図 甘藷焼酎の特徴香の生成機作

場合を除いて分解されないでそのまま醪に持ち込まれる。

2) 醪中で焼酎白麹由来の β -グルコシダーゼにより加水分解されモノテルペンアルコールを遊離する。

3) 醪中で酵母によりゲラニオール、ネロールはシトロネロールに変換され、常圧蒸留工程の熱と酸により、ゲラニオール、ネロールがリナロール、 α -テルピネオールに変換される。

4) リナロール、 α -テルピネオール、シトロネロール、ネロール、ゲラニオールが製品に移行することにより特徴香に大きく関与する。

これらの結果をまとめると、第3図に示すスキームが得られる。このスキームから、特徴香を制御する手段を推察も含めて考察すると次のようになる。

a) 原料については、モノテルペンアルコール配糖体の醪への持込みを制御すればよいということになり、甘藷品種の選択あるいは品種改良により、香りの強いあるいは弱い甘藷焼酎を造ることができる可能性がある。また、ソフトな甘藷焼酎を造るためには、現在、黒斑病を発見するために甘藷の先端部を除去することが行われているが、このように先端部を除いたり、既に報告のある表皮部を除いて甘藷内部のみで製造することもモノテルペンアルコール配糖体の醪への持込みが少なくなり有効な方法である⁶⁾。

b) 麹については、 β -グルコシダーゼ活性を制御すればよいということになる。黒麹は白麹より活性が強い傾向があり、濃醇な製品を造る場合に黒麹を使用することも実際にメーカーで行われている。製麹の終盤に活性が増大するので、軽いタイプにするためには、若い麹を使用することにより醪に持ち込む β -グルコシダーゼ力価

は少なくなる。ただし、出麴酸度が不足する危険性がある。 β -グルコシダーゼ活性のない酵素仕込も有効な手段である。しかし、 β -グルコシダーゼ活性の著しく強いが、非常に弱い白麹を育種するのが多様化のための有効な方法と考えている。

c) クエン酸酸性下の蒸留により、ネロール、ゲラニオールは閾値の低いリナロールなどに変換され、香りが強くなる。変換を抑えるには、醪の pH を高くする、蒸留温度を低くする、蒸留時間を短くする、ということになるが、実際には減圧蒸留の使用が考えられる。また、逆に変換を促進する対策としては、出麴酸度の高い麹を用い、時間をかけて蒸留するなどが考えられる。

以上、列挙してみたが、既にメーカーで実際に行われていたり、試みられたことが含まれており、この研究を通じて得られた理論が現実を反映したものであると考えている。

(国税庁醸造試験所)

文 献

- 1) T. OHTA, R. IKUTA, M. NAKASHIMA, Y. MORIMITSU, T. SAMUTA and H. SAIKI: *Agric. Biol. Chem.*, 54, 1353 (1990)
- 2) 醸造成分一覧: 日本醸造協会編, p. 251, (1977)
- 3) 第3回改正国税庁所定分析法注解: 日本醸造協会 (1974)
- 4) 碇醇, 村田公子: 化学工学, 38, 579, (1974)
- 5) 碇醇, 村田公子: 化学工学論文集, 1, 252, (1975)
- 6) 蟹江松雄, 松村悦男: 醸協, 64, (12) 1089 (1969)