[農化 第 40 卷, 第 4 号, p.173~177, 1966]

醸造物の香氣について(第2報)

清酒もろみ高泡時の芳香と吟醸香

孤田 快, 山田 正一 (東京農業大学醸造学科)

昭和 40 年 9 月 8 日 受理

On the True Flavour of Various Fermented Beverages Part II. The Fragrant Aroma Appearing in the First Period of Saké Mash and that of Refined Saké

By Hayashi KOMODA and Masakazu YAMADA

Department of Fermentation, Tokyo University of Agriculture

In saké making, some fragrant aroma (1) like melon aroma appears in the first period of mash, but it is said to fade away rapidly and to be of no use for proper saké flavour, while the aroma (2) which appears in the later period of mash is thought to remain as typical saké flavour. The refined saké made with highly polished rice has ordinarily the same sweet smell (3) as (1). Now we compared (1) and (2) which were caught by the method of report I, and then (3) and the flavour (4) of common saké (2nd class) which were extracted with the mixture of ether-pentane.

Isobutyl acetate, isoamyl acetate, ethyl *n*-butyrate etc. are rich in (1) and ethyl caproate, ethyl caprylate, phenethyl acetate etc. are abundant in (2). So (1) smelled quite fragrant. (3) is richer in flavour components than (4) and the ratio of the components in (3) resembles well to that of (1). Because the maximum temperature of refined saké during fermentation is about 11°C while that of common saké is 15 to 17°C, the volatile constituents are thought to have disappeared from (4). (Received September 8, 1965)

清酒造りにおいて、もろみ高泡時に発生する芳香は、従来逃がす香りであり、清酒本来の香は落泡以後に現われるものであるといわれている。筆者らは前報で述べたように、もろみ高泡時に捕集した香氣液は極めて高い芳香をもち、この少量を普通清酒に添加すると吟醸香を発生するようになることから、高泡時と落泡以後の香氣成分の組成の比較を行った。また、吟醸酒と普通酒の香氣成分の組成を比較検討したところ、高泡の芳香は成分的にも吟醸酒の香氣組成に極めて近いことを見出した。

実験方法

1. 試料, 捕集方法, 分析方法は前報⁽¹⁾と同じ。
2. 高泡の香氣はもろみ留後 8~10 日目。落泡以後の香りは 13~17 日目にかけて捕集した。落泡以後は発生するガス量が減少するので捕集時間をながくした。
3. 吟醸酒および普通 2 級酒は試料 500 ml をとり、等量のエーテル：*n*-ペンタン (2:1) で 30 分間、2 回

振盪抽出し、100 ml の水で 2 回洗ってエタノールをのぞき、脱水後濃縮して試料とした。

4. 標準物質は市販品を使用した。ロイシン酸は L-ロイシンに亜硝酸ソーダを作用させて合成し、エタノールと硫酸によりエチルエステル化したものを使用した。

実験結果および考察

1. 高泡より捕集した香氣液 (No. 1) と、落泡以後において捕集した香氣液 (No. 4) とのガスクロマトグラムを Fig. 1, 2 に示す。高泡時に存在するピークは、落泡以後においてもすべて検出され、成分的に差はみとめられない。しかし、これらを量的にみると両者にはかなりの差がみられる (Table I)。

酢酸エチル、酢酸イソブチル、酪酸エチル、酢酸イソアミルは高泡に多く、高級アルコール類、高沸点エステル類は落泡以後に多い。高泡の香りがかるく、はなやかな感じを与えるのは、比較的低沸点物質を多く含んでい

Fig. 1. Gas Chromatogram of Aroma Components Having Lower Boiling Point which were Accumulated in the Later Period.

(See Fig. 5 in Part I)

Data; Column, DNP 2.5 m, 98°C, He 60 ml/min.

Detector, Thermal conductivity type.

1. Et. acetate, 2. Et. *n*-propionate, 4. *i*-Butyl acetate, 5. Et. *n*-butyrate, 7. *i*-Amylacetate, 8. *n*-PrOH, 10. *i*-BuOH, 12. act-AmOH, 13. *i*-AmOH

るためであり、これと反対に落泡以後の香りが落ちついた感じを与えるのは、高沸点成分が多いことに由来するものと推測される。

2. 吟醸酒-Bと普通酒-Kの香気成分を比較したクロマトグラムを Fig. 3, 4 に示す。成分的にはほとんど差はみとめられないが、量的関係はかなり違う。吟醸酒 3, 中吟 1, 普通酒 2 点の香気成分を定量した結果を Table II に示す。吟醸酒 3 点は官能的にそれぞれ異ったタイプのものであるが、その成分の量比をみるとやはりかなりの違いを示している。また吟醸酒と普通酒とを比較してみると、酢酸ブチル、酪酸エチルなど、低沸点エステルは普通酒に痕跡程度

Fig. 2. Gas Chromatogram of Aroma Components Having Higher Boiling Point which were Accumulated in the Later Period.

(See Fig. 6 in Part I)

Data; Column, DEGS 1 m, 150°C, N₂ 30 ml/min.

Detector, Hydrogen flame ionization type.

14. Et. caprylate, 15. Et. lactate, 16. Et. *n*-caprate, 17. Et. *n*-laurate, 18. Phenyl ethyl acetate, 19. β-Phenyl ethyl alcohol.

TABLE I. AROMA COMPONENTS IN THE FIRST PERIOD (No. 1) AND THE LATER PERIOD (No. 4).

Peak No.		No. 1	No. 4
8	<i>n</i> -PrOH*	50.0	158.0
10	<i>i</i> -BuOH	553.0	870.0
	<i>n</i> -BuOH	+	+
12	act-AmOH*	641.0	1,065.0
13	<i>i</i> -AmOH	1,409.0	2,985.0
	Acetaldehyde*	+	+
1	Et. acetate*	much	much
2	Et. propionate*	+	+
3	<i>n</i> -Propyl acetate*	+	+
4	<i>i</i> -Butyl acetate	90.0	38.0
5	Et. <i>n</i> -butyrate	70.0	53.0
7	<i>i</i> -Amyl acetate	2,025.0	2,010.0
	Et. <i>n</i> -caproate*	215.0	464.0
15	Et. lactate	+	+
14	Et. <i>n</i> -caprylate*	99.0	372.0
x1	Unknown 1.***	—	—
20	Leucic acid ethyl***	—	—
16	Et. <i>n</i> -caprate***	18.3	58.7
x2	Unknown 2.***	—	—
17	Et. <i>n</i> -laurate***	0.6	2.3
18	Phenyl ethyl acetate**	8.7	34.1
19	β-Phenyl ethyl alcohol***	1.9	7.6
x3	Unknown 3.***	—	—

Column; DNP 2.5 m, 98°C * TEA 8%, 5 m, 98°C

** DEGS 1 m, 150°C *** PEGA 1 m, 143°C

Fig. 3. Gas Chromatograms of Aroma Components Having Lower Boiling Points in Refined Saké and Common Saké.

Data ; Column, DNP 2.5 m, 98°C, He 60 ml/min.
Detector, Thermal conductivity type.

しかみられない。酢酸イソアミルは普通酒の中にもやや多いものがある。カプロン酸以上のエチルエステルは吟醸酒に多く、普通酒の2倍ないし数倍量含まれている。ロイシン酸エチルの存在については山本⁽²⁾の報告があるが、筆者らの合成したロイシン酸* エチルのガスクロマトグラムにおける相対保持時間が、試料清酒のガスクロ

* L-ロイシンに亜硝酸を作用して得た針状の結晶、融点 73° (文献値 73°), 本酸を硫酸酸性において、過マンガン酸カリで酸化して得たイソバレルアルデヒドの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの融点 122° (文献値 123°).

マトグラム上の未知ピークの一つと完全に一致することから推測したが、これについては別に確認する必要があると考える。その他に高沸点部において、なお三つの未知ピークがあり、ピークの大きさからみてかなり多量の成分であることが推測されるので、これらの同定が今後の問題である。

高級アルコール中 *n*-プロパノールは、試料処理中にその約 40% が水に溶け去ることを考えると、かなり多量に存在していることが推測される。また活性アミルアルコールおよび β -フェニルエチルアルコールがイソブチルアルコールに近い量で存在していることから、これらが香気に与える影響がかなり多いことが考えられる。吟醸酒はこれらの高級アルコール類も普通酒の 2~3 倍量含有している。

3. 香気液を少量普通酒に添加すると吟醸香を発するようになることから、その 2 ml を普通酒-J 11 に添加して、香気成分の増加量を試験した。その結果を Fig. 5 に示す。普通酒-J は、エステル、高級アルコールともに吟醸酒に比べて極めてすくないが、香気液の添加によって成分的に吟醸酒に近くなっていることが確認された。

以上の諸結果から、高泡の香りと落泡以後の香りは同じ成分から構成されているものであり、その量的関係の違いによって異った感じの香りとなるものである。また吟醸香は普通酒の香りと異質のものではなく、各香気成分が量的に多く含有されているにすぎないものであり、香りの種類はこれら各成分の量的バランスによって変るものであることが推測される。

高泡の香りは、その成分的に極めて吟醸香に近い組成をもっているが、それではなぜ普通酒にその香りが残存しないかという問題については、普通酒もろみは最高 16° にも温度が上昇して旺盛な酸酵をするため、ガスの

Fig. 4. Gas Chromatograms of Aroma Components Having Higher Boiling Points in Refined Saké and Common Saké.

Data; Column, PEGA 1 m, 143°C, He 60 ml/min.

Detector, Thermal conductivity type.

TABLE II. AROMA COMPONENTS OF REFINED SAKÉ AND COMMON SAKÉ (p. p. m.)

Peak No.		Refined Saké-A	Refined Saké-B	Refined Saké-C	Semi Refined Saké-D	Common Saké-J	Common Saké-K
8	<i>n</i> -PrOH*	14.0	15.0	9.0	11.0	10.0	8.0
10	<i>i</i> -BuOH	55.0	70.0	62.0	37.0	39.0	36.0
	<i>n</i> -BuOH	—	—	—	—	—	—
12	<i>act</i> -AmOH*	63.0	81.0	79.0	34.0	36.0	38.0
13	<i>i</i> -AmOH	212.0	273.0	251.0	116.0	109.0	127.0
	Acetaldehyde*	+	+	+	+	+	+
1	Et. acetate*	much	≡	≡	≡	≡	≡
2	Et. propionate*	+	+	trace	trace	+	—
3	<i>n</i> -Propyl acetate*	+	+	≡	trace	trace	trace
4	<i>i</i> -Butyl acetate	≡	+	1.0	+	+	trace
5	Et. <i>n</i> -butyrate	≡	2.0	+	trace	trace	trace
7	<i>i</i> -Amyl acetate	5.0	10.0	6.0	7.0	+	6.0
	Et. <i>n</i> -caproate*	≡	≡	≡	≡	+	trace
15	Et. lactate	1.3	+	+	3.6	0.8	2.1
14	Et. <i>n</i> -caprylate*	2.3	0.8	0.3	0.4	+	+
×1	Unknown 1.***	(3.6)	(1.5)	(0.7)	(0.6)	(0.2)	(0.1)
20	Leucic acid ethyl***	0.6	1.2	≡	0.3	±	+
16	Et. <i>n</i> -caprate***	+	+	±	+	+	±
×2	Unknown 2.***	(12.3)	(6.9)	(5.6)	(4.7)	(2.3)	(8.0)
17	Et. <i>n</i> -laurate***	3.7	3.5	1.5	≡	≡	1.8
18	Phenyl ethyl acetate**	≡	≡	≡	—	—	—
19	β -Phenyl ethyl alcohol***	48.2	51.7	36.6	23.7	≡	20.0
×3	Unknown 3.***	≡	≡	≡	≡	≡	+

Column; DNP 2.5 m, 98°C * TEA 8% 5 m, 98°C ** DEGS 1 m, 150°C *** PEGA 1 m, 143°C

Fig. 5. Comparison of Aroma Components in Refined Saké and Common Saké.

発散が激しく、これにつれてせっかく生成した香気成分が逸散してしまうためであり、これに比べて吟醸酒もろみは 11° と低く、醗酵も緩慢であるため、生成香気成分の逸散がおさえられて、製品まで残されるためであると考えたと理由も明らかとなる。

なお吟醸酒は、原料米を精米歩合 50% にも削って醸造するが、この原料処理の違いから生じるであろう普通酒との香気成分の差異については、今後検討を要する問題であると考え。

要 約

(1) 高泡と落泡以後より捕集した香気液の各成分は、相対的に低沸点部は高泡に多く、中高沸点部は落泡以後に多い。このため高泡の香りは吟醸香に似た、かるいはなやかさをもっているといえる。

(2) 吟醸酒は普通酒に比べて各香気成分をはるかに多量に含有している。特に香気の成分比率は高泡のもの

に似ている。その理由を考えるに、吟醸は醗酵温度が最高 11° などと低く、普通酒は $15\sim 16^{\circ}$ となるため、前者において、逃散する高泡の芳香の一部が保有される結果と思われる。

(3) 高泡から捕集した香気液を普通酒に 1/500 添加したものは吟醸香を発するようになるが、これは成分的にも吟醸酒の組成に極めて近くなることを確認した。

終りに臨み、水素炎イオン化型ガスクロマトグラフの使用を許され、終始御指導くださった国税庁醸造試験所吉沢淑技官に深謝する。

(本報告は、昭和 40 年 6 月 26 日の日本農芸化学会関東支部第 233 回講演会において講演した。)

(1) 菰田 快, 真野 史義, 山田 正一: 本誌, 40, 127 (1966).

(2) 山本 淳: 本誌, 35, 619 (1961).