

## 古酒泡盛の香気特性(Ⅱ)

### －泡盛鑑評会における高品質古酒泡盛のエチルエステル化合物－

平良淳誠、比嘉賢一

泡盛の品質向上を目指し毎年開催される鑑評会では、専門鑑定官の官能評価によって上質の泡盛が選抜される。本研究では、上位に官能評価された高品質古酒泡盛と下位の低品質古酒泡盛及び新酒泡盛の香気特性を比較することで、古酒泡盛の品質特性を解明することを目的に研究に着手した。泡盛は、鑑定評価の上位及び下位の各々10サンプルと新酒9サンプルを、ヘッドスペース法によるGC/MSで分析を行った。その結果、上位の高品質古酒泡盛のethyl octanoate、ethyl decanoate、isopentyl octanoate、ethyl laurate、ethyl miristate、ethyl paramitateのエチルエステル化合物は新酒泡盛に比べて増加し、また低品質古酒泡盛に比べても、その含有量は有意に高かった。主成分分析の結果、熟成のうまいった高品質古酒泡盛は、低品質泡盛及び新酒泡盛と明確に異なるグループに分類された。これらエチルエステル化合物は、前報で明らかにした熟成に伴い増加する古酒泡盛の特徴的な主要香気成分とも一致した<sup>1)</sup>。本研究の結果から、熟成に伴い増加したエチルエステル化合物類は、古酒に特徴的な香気成分及び良質古酒泡盛の品質指標になることが示唆された。

#### 1 緒言

沖縄県の蒸留酒である泡盛は、独特の香味を呈する本格焼酎として知られている。古酒泡盛の研究で、熟成においてエステル化合物<sup>2)</sup>、硫黄化合物<sup>3)</sup>、遊離脂肪酸<sup>4)</sup>等の成分変化に関する報告があるが、古酒の香気特性を特徴づけるまでには至っていない。泡盛の香気成分は、製造後の製品安定化のために行う数ヶ月間の静置による急激な成分蒸散及び熟成の過程における成分の酸化、分解等の様々な作用を受ける。そのため古酒本来の香気成分特性、即ち品質特性を明確に特徴づけることが容易ではなかった。また、品質管理を一定にした条件で長期熟成させた泡盛を評価していなかったことも、結果にばらつきをもたせた要因の一つであった。当センターでは、その要因を除いた一定温度下で品質管理して熟成させた古酒と新酒泡盛の香気成分を比較し、ある種のエチルエステル化合物が、古酒泡盛で増加する特徴的な香気成分であることを明らかにした<sup>1)</sup>。

泡盛の品質向上を目指し毎年開催される泡盛鑑評会では、泡盛専門鑑定官の官能評価によって高品質の古酒泡盛が選抜される。これらの鑑評会における評価項目は、味覚と嗅覚が主体の官能評価のみで、選抜されたサンプルの化学的分析は行われていなかった。

本研究では、上位に官能評価された古酒泡盛と下位の古酒泡盛及び新酒泡盛の香気特性を比較することで、古酒泡盛の品質特性を解明することを目的に研究に着手した。その結果、前報<sup>1)</sup>で明らかにした熟成に伴い増加したエチルエステル化合物類が、官能評価で高品質古酒として評価された泡盛にも有意に増加していることを見出

したので報告する。

#### 2 実験方法

##### 2-1 泡盛試料

平成15年度泡盛鑑評会では、43点の古酒泡盛と新酒泡盛38点の出品があった。鑑定の結果、高品質古酒泡盛として上位の10サンプル(HK1、HK2、HK3、HK4、HK5、HK6、HK7、HK8、HK9、HK10)と下位の低品質古酒泡盛10サンプル(LK1、LK2、LK3、LK4、LK5、LK6、LK7、LK8、LK9、LK10)及び無差別に選抜した新酒9サンプル(S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7、S8、S9)を実験に供した。

##### 2-2 ヘッドスペース法によるGC/MS分析

泡盛中の香気成分は、食品や酒類中の揮発性エステル化合物の分析に最適なヘッドスペース法によるGC/MSで分析を行った。ヘッドスペース用バイアルに試料15mlと内部標準溶液のシクロヘキサノール5mlを同時に添加して、セプタムで封印した。ヘッドスペースオートサンプラー(HS-40、Perkin Elmer社製)及びGC-MS(QP5000、(株)島津製作所製)は、前報と同じ条件で行った<sup>1)</sup>。ヘッドスペースオートサンプラー：オープン温度 80、ニードル温度 130、サーモスタット時間 30min、インジェクション時間 0.04min、トランスファー温度 160、加圧時間 1.0min、引上げ時間 0.2min  
GC/MS:カラムDB-WAXTER(長さ 60m、内径0.32mm、フィルム厚 0.5mm、Agilent社製)、注入口温度230、カラム温度50で5分間保持後、230まで3/minの昇

温、Simモードで検出

検出成分は各標準品のピーク保持時間とマスフラグメントイオンとの一致により同定した。成分含有量はシクロヘキサノールによる内部標準法で求めた。

### 2 - 3 鑑評会における泡盛の官能評価と統計解析

本鑑評会では、21人の鑑定官で43点の古酒泡盛と新酒泡盛38点の出品の鑑定を行った。鑑評会での官能評価項目の古酒香を指標に、Ward法によるクラスター解析を行った。

### 2 - 4 高品質古酒泡盛、低品質古酒泡盛及び新酒泡盛の香気成分の比較

今回試験に供した泡盛の成分変化の比較は、Tukeyの方法で解析した。

### 2 - 5 高品質古酒、低品質古酒及び新酒泡盛の主成分分析

今回定量した9つの香気成分について、主成分分析を行った。結果は第1主成分と第2主成分の個々の因子負荷量を得点化した散布図として示した。

## 3 実験結果

### 3 - 1 鑑評会における泡盛の古酒香を指標とした官能評価

古酒香は古酒泡盛特有の甘くフルーティーな香りとして評価される。鑑定官5人以上が古酒香として感知した場合には、その香りがサンプルに存在するものと考えられ、一般のヒトにも感知できるレベルと判断される。実際に高品質古酒泡盛の古酒香については、全ての泡盛で5人以上の鑑定官が感知できたことに対して、低品質古酒泡盛は何れのサンプルでも5人以下であった。古酒香を指標にして、クラスター解析をWard法で行った。図1に示されるように、高品質古酒泡盛は低品質古酒泡盛の2つのサンプルを加えた一つのグループ(A)、新酒泡盛と低品質古酒泡盛の3つのサンプルを加えたグループ(B)と、残りの低品質泡盛5つのサンプルのグループ(C)の3つのグループを形成した。この結果は高品質古酒泡盛が古酒香として一つのグループを明確に形成するが、熟成が十分でなかった低品質古酒泡盛の場合には、新酒泡盛と明確な差のない泡盛が存在することを示した。

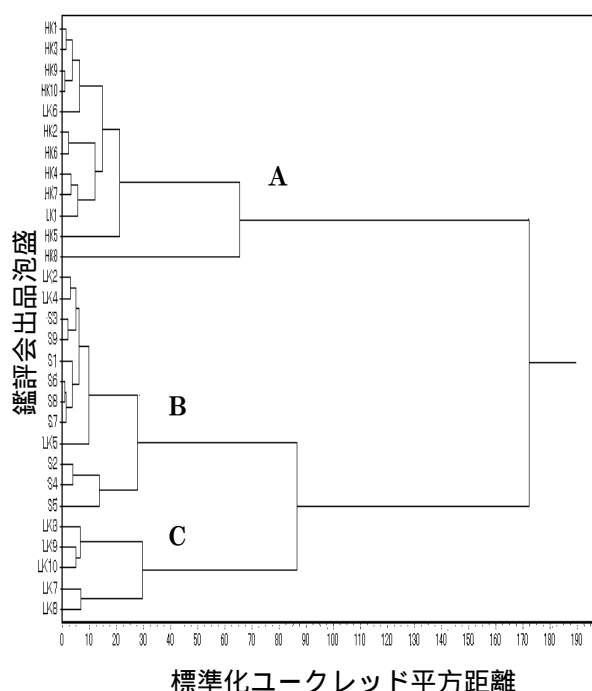


図1 出品泡盛のデンドグラム

### 3 - 2 出品泡盛の香気成分の比較

本実験では、泡盛の香気成分として比較的ヒトに直接感じ取ることのできる揮発性成分の分析を行った。検出ピークの中で定量性のある成分の比較を、各選抜グループ間の泡盛で行った。図2に各グループの個々の成分の比較を示した。泡盛中のアルコール成分のisobutyl alcohol、1-butanol、isoamyl alcoholは、新酒と古酒泡盛で顕著な差は認められなかった。一方、上位の高品質古酒泡盛のethyl octanoate、ethyl decanoate、isopentyl octanoate、ethyl laurate、ethyl miristate、ethyl paramitateのエチルエステル化合物は新酒泡盛に比べて増加した。また、低品質古酒泡盛に比べても、その含有量は有意に増加していることが明らかになった ( $p < 0.01$ )。高沸点成分のethyl miristateとethyl paramitateの高度飽和脂肪酸エステルは、高品質及び低品質泡盛の何れにおいても新酒に比べて有意に増加していることから、熟成における特徴的な香気成分であることが示唆された。

### 3 - 3 高品質及び低品質古酒泡盛と新酒泡盛の香気成分の主成分分析

今回定量した9つの成分について、主成分分析を行った。第1主成分は、1-butanolを除く他の成分が全て正の因子負荷量を示したことから、成分含有量を示すものと推定した。散布図で、正值(+)が大きくなるに伴い香りが強くなるものと推察された。特に図2で成分変化のあったエチルエステルの含有量を示していることが推察

された。第2主成分は、高度飽和脂肪酸エステル $\text{ethyl laurate}$ 、 $\text{ethyl miristate}$ 及び $\text{ethyl paramitate}$ は正の相関を示し、低沸点エチルエステル化合物は負の相関を示した。第2主成分は成分の変化を捉えており、高沸点エチルエステル化合物の含有量が高くなるに伴い第2主成分の得点は高く、高沸点と低沸点のエチルエステル化合物がバランスよく含まれるとゼロ値に近い部分に集約され、また低沸点エチルエステル化合物が多いと得点は低く、負の方向に集約されるものと推定された。その仮定に基づき、第1主成分及び第2主成分の得点散布図を作成した。図3に示されるように、本鑑評会で上位に評価された高品質古酒泡盛、低品質泡盛及び新酒泡盛は、各々のグループを形成した。泡盛LK6が低品質泡盛であるにもかかわらず高品質泡盛グループに入っているのは、エチルエステルの組成と含有量には問題はないが、官能評価で酸臭が強くでているため、古酒香としての感知が弱く官能評価されたためと思われる。高品質泡盛グループは、高沸点と低沸点のエチルエステルのバランスがよくその含有量も多いが、低品質泡盛は高沸点エステルを多く含む傾向があった。一方、新酒泡盛は、低沸点エチルエステル化合物を含む傾向にあり、エチルエステル化合物の総量としても少なかった。以上の結果から、古酒香のもつ特徴的な香氣成分の一つとして、エチルエステル化合物が重要な役割を担っていることが統計分析の結果からも示唆された。

#### 4 考察

泡盛中に検出された香氣成分で、アルコール成分に大きな変化は認められなかった。例えば今回測定した高品質古酒泡盛中の $\text{isobutyl alcohol}$ と $\text{isoamyl alcohol}$ は、低品質古酒泡盛及び新酒泡盛で差は認められなかった(図2)。新酒泡盛における両成分の香氣成分としての寄与度は高いことが報告されているが、泡盛の熟成過程においても主要香氣アルコール成分として保持されているものと推定された(図2)<sup>(1,7)</sup>。高品質古酒泡盛では、古酒香が全ての泡盛で感知され、高品質古酒泡盛として一つのグループを形成した(図1)。一方、熟成が十分でなかった低品質古酒泡盛の場合には、新酒泡盛と明確な差がなかった。

この結果は、一般のヒトにも、高品質古酒泡盛の古酒特有の香りが容易に感知されることを示唆している。また、古酒香特有なフルーティーでまろやかな香氣成分が増加していることを予想させた。この官能評価を踏まえて、本研究では食品や酒類中の揮発性エステル化合物の分析に最適なヘッドスペース法によるGC/MSで、香氣成分を分析した。高品質古酒泡盛は、 $\text{ethyl octanoate}$ 、 $\text{ethyl}$

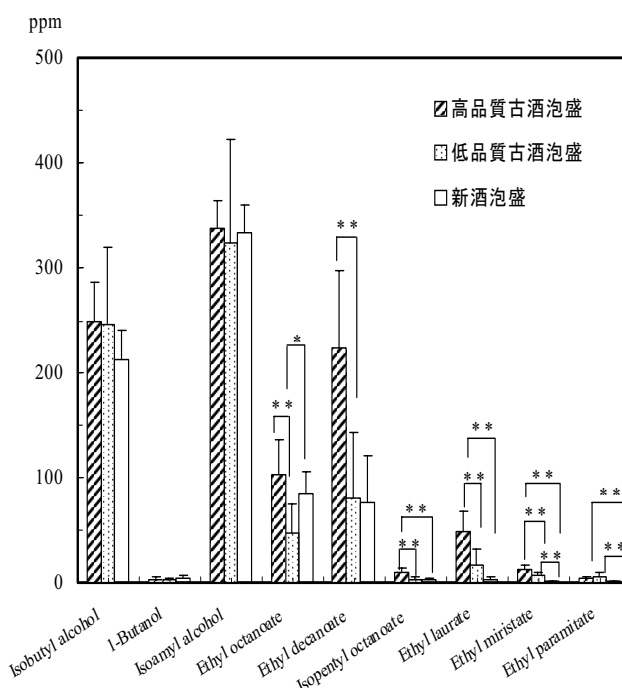


図2 高品質泡盛、低品質古酒泡盛及び新酒泡盛の比較  
各グループにおける成分変化の有意差  
\*  $p < 0.05$ 、\*\*  $p < 0.01$

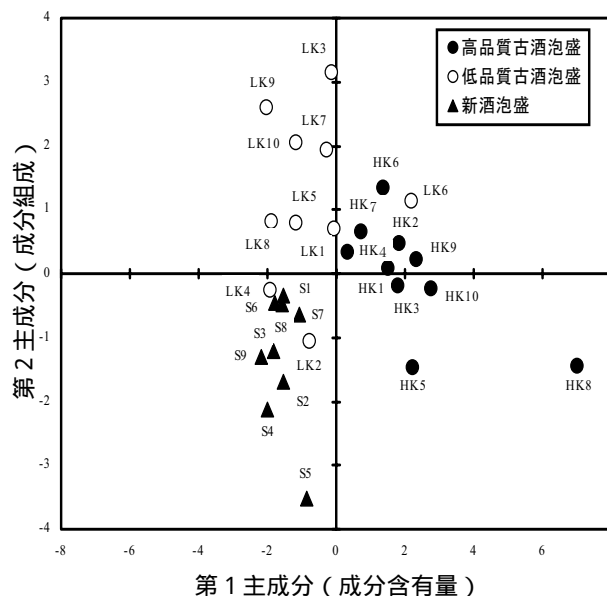


図3 出品泡盛の成分含有量と成分組成の散布図

$\text{decanoate}$ 、 $\text{isopentyl octanoate}$ 、 $\text{ethyl laurate}$ 、 $\text{ethyl miristate}$ 、 $\text{ethyl paramitate}$ のエチルエステル化合物が新酒泡盛に比べて増加していた。また熟成が十分でなかったと思われる低品質古酒泡盛と比較した場合にも同様な現象が認められた。一方、高沸点成分の $\text{ethyl miristate}$ と $\text{ethyl paramitate}$ の高度飽和脂肪酸エステルは、高品質及び低品質泡盛の何れにおいても、新酒に比べて有意

に増加していた(図2、図3)。主成分分析の結果も、この結果を支持した。これまでの研究で、当センターにおいて一定温度下で品質管理をして熟成させた泡盛では、エチルエステル化合物のethyl octanoate、ethyl nonanoate、ethyl decanoate、isopentyl octanoate、ethyl laurate、ethyl miristate及びethyl paramitateが増加することを明らかにした<sup>1)</sup>。この結果は、古酒泡盛において、高度飽和脂肪酸エステルやエチルエステル化合物の含有量が泡盛の熟成には重要で、且つ古酒泡盛に特徴的な成分であることを支持した。泡盛中のエチルエステル化合物の主量成分であるethyl octanoateとethyl decanoateは果実臭を有し、泡盛のもつフルーティーなまろやかな香りを担う量的、質的にも主要香気成分である。また、飽和脂肪酸エステルのethyl laurate、ethyl miristate及びethyl paramitateは泡盛中のスパイシーな香気性を有する。従って、同成分類の増加は、熟成に伴う古酒泡盛に特有の香りをつくり、その増長に寄与しているものと推定された。泡盛の焼酎の成分変化では遊離酸とアルコール類の結合、すなわちエステル化反応が重要な反応と考えられている<sup>5)</sup>。泡盛の製造直後に急激な蒸散や分解による成分の損失は激しいので<sup>6)</sup>、古酒にする前の出発成分の含有量とその成分組成が、その後の熟成に大きく影響を与えるものと思われる。本研究でのエチルエステル化合物を指標とした場合、当初の飽和脂肪酸の含有量が、熟成における古酒香を主体とした高品質泡盛の構築に影響するものと思われる。従って、高品質古酒をつくるには、製造直後における製品の管理と熟成過程での品質管理、例えば急激な温度変化を避けるなどの注意が必要であることを、本研究の結果は示唆している。今回の研究では泡盛のエチルエステル化合物の含有量と組成が、高品質泡盛に寄与していることを明らかにした。今後はさらに異なる官能評価項目と成分を比較して、古酒泡盛の特性を見出すことを研究課題としていきたい。

## 5 まとめ

泡盛鑑評会に出品され鑑定を受けた高品質古酒泡盛と低品質古酒泡盛及び新酒泡盛の香気特性を比較し、次の結論を得た。

- (1) Isoamyl alcohol及び2-phenytl alcohol等の主要香気アルコール成分は古酒泡盛中にも保持されていた。
- (2) 泡盛鑑評会で選抜された高品質古酒泡盛は、全てのサンプルで古酒香が感知されたが、熟成が十分でなかった低品質古酒泡盛の場合には、新酒泡盛との明確な差がなかった。
- (3) 高品質古酒泡盛のethyl octanoate、ethyl nonanoate、ethyl decanoate、isopentyl octanoate、ethyl laurate、

ethyl miristate、ethyl paramitateのエチルエステル化合物は、新酒泡盛及び低品質古酒泡盛に比べてその含有量は有意に増加していた。この結果は、前報で明らかにした熟成に伴い増加した脂肪酸エステル化合物類とも一致した。

泡盛の熟成に伴う特徴的な香気成分のエチルエステル化合物が、鑑評会の高品質泡盛とも一致し、同成分類が高品質古酒泡盛の品質指標になることが示唆された。

## 謝辞

本研究の遂行に当たり、平成15年度泡盛鑑評会に出品された泡盛を快く提供して頂いた沖縄国税務所の近藤洋大主任鑑定官と倉光潤一鑑定官に感謝します。香気成分の測定に当たっては、上地若菜研究補助員の協力を頂きましたことに感謝します。

## 参考文献

- 1) 平良淳誠 古酒泡盛の香気特性 (I) - 泡盛の熟成による香気特性 - 沖縄県工業技術センター研究報告 第7号、77-81 (2005)
- 2) Tamaki, T., Takamiya, Y., Miyagi, T. and Nishiya, T., Changes in Ester Compounds and Higher Alcohols of Awamori during Aging, J. Ferment. Technol., 64, 17-24 (1986)
- 3) Tamaki, T., Takamiya, Y., Takaesu, C. and Nishiya, T., Changes in Sulfur Compounds of Awamori during Aging., J. Ferment. Technol., 64, 129-136(1986)
- 4) Tamaki, T., Takamiya, Y., Nagahama, J., Takaesu, C. and Nishiya, T., Changes in Fatty Acids of Awamori during Aging., J. Ferment. Technol., 64, 11-16 (1986)
- 5) 西谷尚道、本格焼酎の香味 (I) 醸協、75、641-649 (1980)
- 6) 玉村隆子、和田浩二、種岡文恵、高良健作、石川信夫、仲宗根洋子、知念 功、泡盛製造工程における香気特性の変化、食科工、50、90-95(2003)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。