

古酒泡盛の香気特性(I)

－泡盛の熟成による香気特性－

平良淳誠

沖縄県の蒸留酒である泡盛は、熟成に伴い味、香りがまろやかな古酒泡盛(コース)として知られている。しかしながらその香気成分特性については明らかでない。本研究は22で14年間貯蔵して造った古酒と新酒泡盛の香気成分の比較を、ヘッドスペース法によるGC/MS及びHPLCを用いて行った。泡盛の熟成過程でethyl octanoate、ethyl nonanoate、ethyl decanoate、isopentyl octanoate、ethyl laurate、ethyl miristate、ethyl paramitateのエステル化合物が増加し、古酒泡盛のもつフルーティーな香りを担う主要な香気成分だと推察された。カメでの熟成においてほとんどのエステル化合物は、カメから溶出したミネラル類等によるpH変化に伴い、加水分解されるものと考えられていた。しかしながら、カメやガラスの貯蔵容器によるエステル化合物の生成量に差はなく、またpHの変化も小さかった。熟成においては、エステル化合物の加水分解よりもむしろエステル化反応が進んでいることが本研究で明らかにされた。新酒泡盛に検出された臭み成分の4-vinyl guaiacolは熟成の過程で酸化分解した。一方、isobutyl alcohol、isoamyl alcohol及び2-phenetyl alcoholは主要なアルコール香気成分として保持されていた。今回明らかにされた熟成に伴う特徴的な香気成分は、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。最近では泡盛を3年以上熟成させた古酒(コース)は、新酒に比べて味、香りもまろやかになることから好まれ、年々銘柄の増加及び生産販売数が伸びてきている。これまでの研究で、古酒泡盛の熟成におけるエステル化合物¹⁾、硫黄化合物²⁾、遊離脂肪酸³⁾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。

本研究では、22の一定温度下で14年間に亘り貯蔵管理して熟成させた古酒と新酒泡盛の香気成分を、ヘッドスペース法によるGC/MS及びHPLCを用いて分析した。その結果、新酒とは異なる古酒泡盛に特徴的な香気成分変化を明らかにしたので報告する。

2 実験方法

2-1 泡盛試料

本研究で用いた泡盛試料の貯蔵履歴を表1に示した。対照の新酒泡盛は酒造所から購入した1点(A₁)及び銘柄の異なる市販品3点(A₂、A₃、A₄)の計4点を用いた。カメでの熟成において、カメから溶出されるカルシウムやマグネシウム等のミネラル成分が、泡盛の成分に様々

な影響を及ぼすことが推察されている¹⁾。本研究でもその現象を確かめるために、当研究室で醸造して熟成させた泡盛(B)と酒造所より購入した泡盛(C)を用意し、古酒は石灰石、陶器片及び金属複合片を添加したガラス瓶(B₁、C₃、C₄)及び何も添加しないガラス瓶(C₁)と素焼ガメ(B₂、C₂)で熟成させて造った。本研究で試験に供した泡盛のエタノール濃度は、国税庁所定分析法に準じて測定した⁴⁾。高濃度アルコールは定量分析に影響を及ぼすため、本研究では精製水で10%に調製した泡盛試料を実験に用いた⁵⁾。

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を添加してセプトラムで封印した。ヘッドスペースオートサンプラー(HS-40 Perkin Elmer社製)は、次の条件で用いた。オープン温度80、ニードル温度130、サーモスタート時間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。

ヘッドスペースオートサンプラーから注入された試料は、カラムDB-WAXTER(長さ60m、内径0.32mm、フィルム厚0.5mm、Agilent社製)を用いて、GC/MS(QP5000、(株)島津製作所製)で行った。分析条件は注入口温度230、カラム温度50で5分間保持後、230

まで3 /minの昇温プログラムで行った。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。定量分析はシクロヘキサノールによる内部標準法で求めた⁶⁾。

表1 泡盛試料の履歴

泡盛試料	泡盛の性状					
	貯蔵期間 (年)	容器	添加物	管理温度 (°C)	エタノール (%)	pH
新酒 ^a						
A ₁	0	ガラスビン			43	4.6
A ₂	0	ガラスビン			30	4.6
A ₃	0	ガラスビン			30	5.8
A ₄	0	ガラスビン			30	5.3
古酒 ^b						
B ₁	14	ガラスビン	石灰石 (0.63g/100 ml)	22	44	6.9
B ₂	14	カメ		22	40	5.6
C ₁	14	ガラスビン		22	43	5.4
C ₂	14	カメ		22	35	4.9
C ₃	14	ガラスビン	陶器片(1.25 g/100 ml)	22	43	6.2
C ₄	14	ガラスビン	金属塊 (1.25 g/100 ml)	22	44	5.5

a: A₁は酒造所から提供、他の泡盛は市販品

b: B;当センターで蒸留後熟成、C:醸造所から提供された泡盛を熟成

2 - 3 HPLC分析

泡盛中の高沸点成分のフェノール性化合物は、Sep-Pak C18 (Waters製) で固相抽出した。あらかじめメタノール溶液 (5ml) でコンディショニングした Sep-Pak C18に10%泡盛試料 (4ml) を供し、精製水 (4ml) で洗浄後、メタノール (4ml) で溶出させてHPLC分析 (LC ADvp、(株)島津製作所製) を行った。カラムは Wakosil - II5C18 (長さ250mm、内径4.6mm) をカラムオープン温度40 で用いた。分離は流速0.8ml/minの移動相溶液 (5mMリン酸 (pH4.0) /アセトニトリル (90/10 V/V)) が、30分間で80%アセトニトリル溶液になるグラジエント法によって行った。検出器はダイオードアレイ検出器 (SPD - M10Avp、(株)島津製作所製) を用いた。成分の同定は標準品の保持時間とUVスペクトルの一致で行い、定量は各標準品の検量線より求めた。

3 実験結果及び考察

3 - 1 泡盛成分の同定及び熟成変化

泡盛中に検出された香気成分のトータルイオンクロマトグラムを図1に示した。

図1に示されるように、アルコール成分には大きな変化は認められなかった。例えば今回測定した泡盛中に isobutyl alcoholが100から145ppm、isoamyl alcoholが

450から583ppmの範囲で含まれていたが、新酒と古酒泡盛での顕著な差は認められなかった。新酒泡盛における両成分の香気成分としての寄与度は高いことが報告されている⁶⁾。従って、古酒泡盛においても主要香気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。

新酒及び古酒泡盛のエステル化合物として、ethyl octanoate、ethyl nonanoate、ethyl decanoate、isopentyl octanoate、ethyl laurate、ethyl miristate 及びethyl paramitate が検出され、熟成に伴い増加した (図1)。各成分の定量結果を表2に列挙した。Ethyl octanoateとethyl decanoateは新酒及び古酒泡盛においてエチルエステル化合物の主要成分であった。両成分は果実臭を有することから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だと推察された。同成分類は古酒泡盛でも明らかに増加が認められたことから、泡盛の熟成に伴うフルーティーな香りの増長に寄与していることが明らかとなった。また微量成分の ethyl nonanoate 及びisopentyl octanoateも同様に熟成に伴い増加した。飽和脂肪酸エステルの ethyl laurate、ethyl miristate 及びethyl paramitateもまた熟成に伴い増加し、泡盛中のスパイシーな香気性を増長させているものと推定された。

泡盛に含まれているほとんどのエステル化合物はモロ

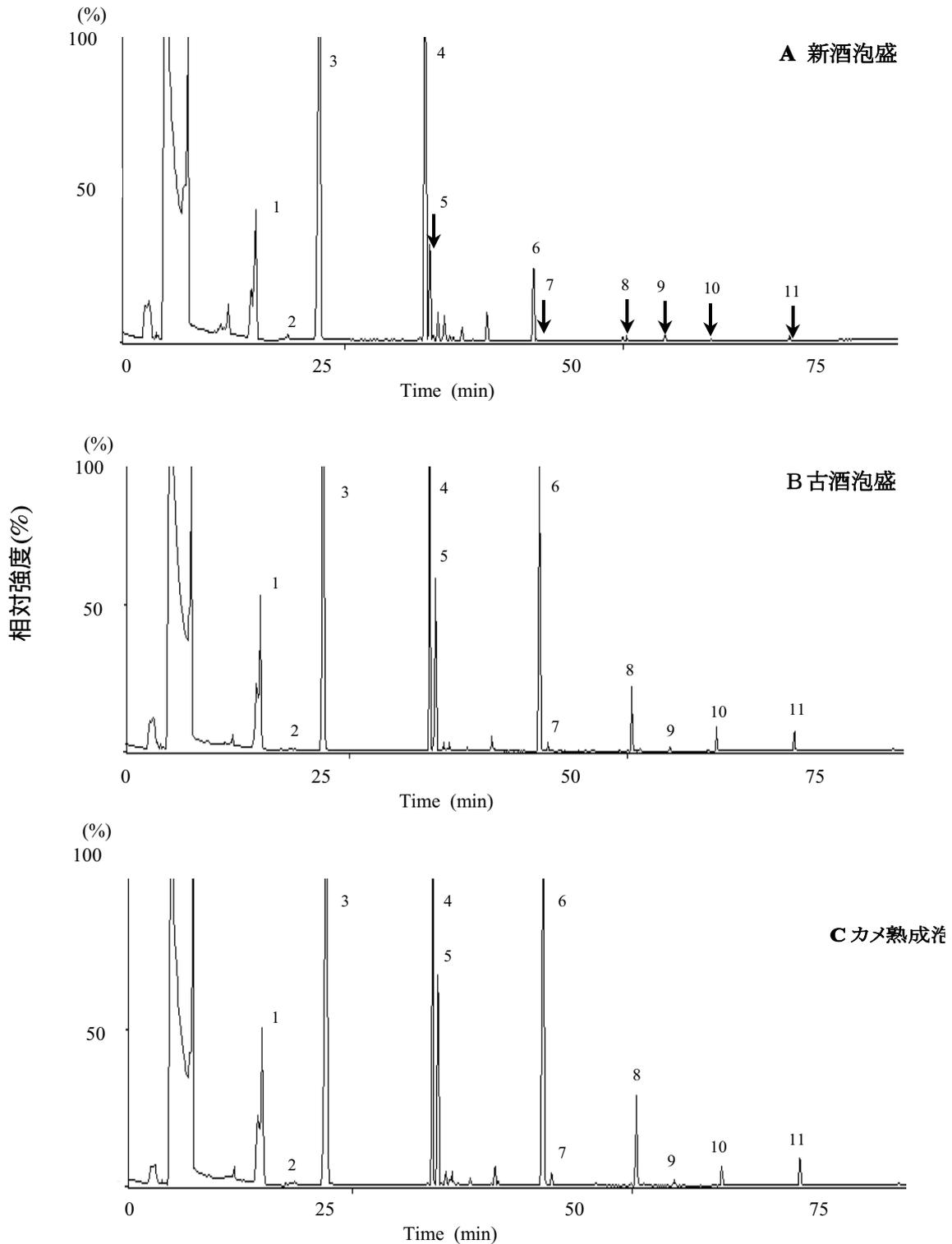


図1 新酒泡盛と古酒泡盛の香気成分のトータルイオンクロマトグラム

A: 新酒泡盛、B: ガラスビンで熟成、C: カメで熟成

1; isobutyl alcohol, 2; n-butanol, 3; isoamyl alcohol, 4; cyclohexanol (内部標準), 5; ethyl octanoate, 6; ethyl decanoate, 7; isopentyl octanoate, 8; ethyl laurate, 9; phenetyl alcohol, 10; ethyl miristate, 11; ethyl paramitate.

表2 新酒泡盛と古酒泡盛のエステル化合物

ppm ± S.D.*

化合物	新酒泡盛				古酒泡盛					
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Ethyl octanoate	27.9 ± 1.56	83.4 ± 2.99	58.5 ± 0.76	91.5 ± 1.00	108.1 ± 8.66	88.3 ± 2.99	86.1 ± 3.77	95.8 ± 15.3	93.3 ± 14.2	80.9 ± 15.8
Ethyl nonanoate	0.12 ± 0.01	0.46 ± 0.03	0.30 ± 0.07	0.45 ± 0.01	0.74 ± 0.07	0.47 ± 0.03	0.60 ± 0.02	0.62 ± 0.16	0.88 ± 0.36	0.56 ± 0.05
Ethyl decanoate	33.8 ± 3.68	147.1 ± 11.1	87.4 ± 4.59	86.7 ± 0.73	289.5 ± 25.9	198.3 ± 11.1	237.1 ± 12.7	246.6 ± 68.8	225.6 ± 32.4	221.6 ± 29.2
Isopentyl octanoate	0.43 ± 0.05	3.05 ± 0.36	1.60 ± 0.20	1.77 ± 0.20	8.38 ± 1.18	5.16 ± 0.36	5.67 ± 0.32	6.34 ± 2.37	7.08 ± 3.08	5.74 ± 1.48
Ethyl laurate	0.90 ± 0.35	11.4 ± 1.65	3.72 ± 0.74	3.15 ± 0.41	28.8 ± 5.07	28.8 ± 1.65	28.6 ± 1.17	32.8 ± 9.87	30.86 ± 8.95	34.7 ± 9.74
Ethyl miristate	0.47 ± 0.05	4.29 ± 0.60	1.73 ± 0.16	1.78 ± 0.08	12.7 ± 0.59	17.3 ± 0.60	11.8 ± 0.48	13.8 ± 2.44	17.48 ± 2.63	15.7 ± 2.54
Ethyl paramitate	1.24 ± 0.10	4.72 ± 0.94	2.36 ± 0.97	1.89 ± 0.23	13.8 ± 1.16	9.72 ± 0.94	3.40 ± 0.19	11.8 ± 2.56	10.48 ± 2.91	9.47 ± 0.69

*各成分の濃度は、3回の試験の平均値 ± S.D.で表示

ミ中で酵母の作用により生成され、蒸留により製品に移行する。カメで熟成させた泡盛中のエステル化合物のほとんどはカメから溶出されたカルシウムやマグネシウム等のミネラル成分によるpH上昇で、加水分解がおこり減少するものと推察されていた¹⁾。本研究で試験に供した石灰石、陶器片及び金属複合片を添加し貯蔵した泡盛では、無添加物泡盛に比べて僅かにpHに変化があったものの、エステル化合物の加水分解を促進するアルカリ性に変化しなかった(表1)。実際に石灰石などを添加して熟成させた泡盛と無添加物泡盛のエステル化合物の生成量に差は認められなかった。この結果は、カメとガラス瓶の何れの容器で熟成させても、エステル化合物の濃度に差が認められなかった結果とも一致している。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⁷⁾。本研究においても、泡盛中のエステル化合物は製造直後に急激な蒸散や分解によって減少するものの⁶⁾、熟成においてはむしろエステル化反応が進行し、総量は増加したものと推察された。

3 - 2 泡盛中のフェノール性化合物とその熟成変化

泡盛中のvanillinは原料米に由来するferulic acidの蒸留過程で生成した4-vinyl guaiacolが熟成過程の酸化反応で生成し、またvanillic acidはさらにその酸化生成物と推定されている⁵⁾。表3に示されるように、4-vinyl guaiacolは新酒泡盛において検出されたが、古酒泡盛には検出されなかった。

一方、vanillin及びvanillic acidは古酒泡盛においてほ

表3 新酒泡盛と古酒泡盛のフェノール性化合物

泡盛	化合物 (ppm ± S.D.)*					
	Vanillic acid	Vanillin	Ferulic acid	2-Phenetyl alcohol	4-Vinyl guaiacol	β-Phenethyl acetate
新酒泡盛						
A ₁	N.D.	N.D.	N.D.	8.44 ± 0.04	0.18 ± 0.00	0.45 ± 0.02
A ₂	N.D.	N.D.	N.D.	7.80 ± 0.06	0.07 ± 0.02	0.56 ± 0.00
A ₃	N.D.	N.D.	N.D.	6.97 ± 0.04	0.09 ± 0.00	0.20 ± 0.03
A ₄	N.D.	N.D.	N.D.	7.43 ± 0.05	0.85 ± 0.29	0.35 ± 0.02
古酒泡盛						
B ₁	N.D.	N.D.	N.D.	7.49 ± 0.12	N.D.	0.13 ± 0.03
B ₂	N.D.	N.D.	N.D.	8.21 ± 0.14	N.D.	0.19 ± 0.02
C ₁	N.D.	N.D.	N.D.	8.34 ± 0.04	N.D.	0.30 ± 0.00
C ₂	N.D.	N.D.	N.D.	12.36 ± 0.23	N.D.	0.19 ± 0.02
C ₃	N.D.	N.D.	N.D.	7.10 ± 0.19	N.D.	0.18 ± 0.02
C ₄	N.D.	N.D.	N.D.	5.91 ± 0.13	N.D.	0.22 ± 0.02
泡盛蒸留粕	0.44 ± 0.03	0.20 ± 0.02	0.31 ± 0.00	27.3 ± 0.27	0.47 ± 0.07	N.D.

N.D.: 未検出 (定量下限値0.01 ppm以下)

*成分の濃度は、3回試験の平均値 ± S.D.で表示

とんど検出されなかった（定量下限値 0.01ppm以下）。これらの結果から、新酒に含まれる4-vinyl guaiacolは、熟成の過程で酸化を受けるが、その酸化生成物は必ずしも特異的にvanillinを生成させるものではないものと考えられる。泡盛蒸留粕を原料として製造したもろみ酢中に高沸点成分のvanillin及びferulic acidが検出されていることから、むしろ主経路は蒸留による移行成分だと推定するほうが妥当であろう。

一方、泡盛中の臭み成分の一つ4-vinyl guaiacolが熟成に伴い消失していることは、古酒泡盛をまろやかな香りにしている一因になっているものと推定された。新酒及び古酒泡盛において大きな量的変化を示さなかった2-phenetyl alcoholと -phenetyl acetateはisobutyl alcoholやisoamyl alcoholの場合と同様に、泡盛香気の保持成分として存在しているものと考えられる。

本研究で明らかにされた泡盛の熟成に伴い増加したエチルエステル化合物や4-vinyl guaiacolの臭み成分の消失、あるいは保持香気成分としてのisobutyl alcoholやisoamyl alcohol等の主要アルコール香気成分は、古酒泡盛の品質指標になる可能性が示唆された。今後、熟成経時変化に伴う詳細な成分変化を明らかにすることで、より古酒泡盛の特徴を示す香気成分を明らかできるものと思われる。

4 まとめ

古酒泡盛の香気成分特性をヘッドスペース法によるGC/MS及びHPLCを用いて分析を行い、次の結論を得た。

(1) 泡盛中の 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、熟成に伴い増加した。

(2) 臭み成分の4-vinyl guaiacolは熟成の過程で酸化分解を受け減少した。その分解物は必ずしもvanillin生成に至るものではなかった。Vanillinとその酸化生成物のvanillic acidが泡盛蒸留粕中に含まれていることから、むしろ主経路は留分成分として製品に移行したものと推定された。

(3) Isoamyl alcohol及び2-phenetyl 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。本研究で明らかにされた泡盛の熟成に伴う特徴的な香気成分は、古酒泡盛の品質指標になることが示唆された。

参考文献

1) 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)

- 2) Tamaki, T., Takamiya, Y., Takaesu, C. and Nishiya, T., Changes in Sulfur Compounds of Awamori during Aging., J. Ferment. Technol., 64, 129-136 (1986)
- 3) 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)
- 4) 注解編集委員会、第四回改正国税庁分析注解（日本醸造協会、東京）pp.14（1993）
- 5) Koseki, T., Ito, Y., Furuse, S., Ito, K. and Iwano, K., Conversion of Ferulic Acid into 4-Vinylguaiacol, Vanillin and Vanillic Acid in Model Solution of Shochu, J. Ferment. Technol., 82, 46-50 (1996)
- 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）
- 7) 西谷尚道、本格焼酎の香味（I）醸協、75、641-649（1980）

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。