

本格焼酎・泡盛に含まれるフルフラール類の組成について

誌名	日本醸造協会誌 = Journal of the Brewing Society of Japan
ISSN	09147314
巻/号	1103
掲載ページ	p. 145-151
発行年月	2015年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



本格焼酎・泡盛に含まれるフルフラール類の組成について

フルフラールは、焼酎製造において常圧蒸留後半になって急激に流出する成分として知られており、醗の加熱によって二次的に生産される。波長 275nm の紫外領域に吸収極大を有していることから、古くから 275nm の吸光度が焼酎の品質管理の指標に用いられている。本解説の著者は（独）酒類総合研究所に所属されており、国税庁所定分析法注解に記載の呈色法によるフルフラール分析を見直すことで過去からの焼酎製造技術を俯瞰した大変興味深い内容である。本解説では、フルフラール類の成分分析について過去の報告を検証し、現在確立された固相マイクロ抽出法及び GC/MS により測定した本格焼酎・泡盛のフルフラール類の分析値から各焼酎製造の技術的な進展や製成後の貯蔵条件の多様性について解説していただいた。

福田 央

緒言

焼酎に含まれるフルフラール類は主にフルフラール、5-メチル-2-フルアルデヒドと5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドの3種類であり、これらの内、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドが主成分であると1929年に報告され¹⁻³⁾、国税庁所定分析法注解でも1929年の報告に基づきフルフラールの解説が記載されている⁴⁾。国税庁所定分析法に記載のある分析法は、諸先輩方々の長い試行錯誤の所産であり科学的裏付けのある信頼性のあるものであるが、改訂の度に分析技術・機器の進歩や普及度なども鑑み、見直し作業が実施されている。近年の酒造業関係者に馴染みがあるのが、キッコーマン株式会社が開発した人工基質を用いた酵素分析法などであろう。例えば α -アミラーゼでは、従来、天然基質である可用性デンプンを用いた活性測定法しかなかったが、人工基質を用いた分析法により簡便な測定が可能となったことなどは記憶に新しいところであり、昨今の見直しの際には、分析法として記載させて頂いた（現在は「酒類総合研究所標準分析法」に取り入れられている）。

ところで、独立行政法人酒類総合研究所では、平成16年6月に開催した第27回本格焼酎鑑評会から従来

の低沸点香気成分の他、固相マイクロ抽出法及びガスクロマトグラフ質量分析計（以下、単にGC/MSと略す）を用いた中高沸点香気成分についても分析結果を報告している。当初は4種類の中高沸点香気成分の他、甘藷焼酎に関しては5種類のモノテルペンアルコール類を分析していたが、フルフラールについては、翌年の平成17年6月に開催した第28回本格焼酎鑑評会から分析を実施してきた。

GC/MSを用いた分析では多くの成分が一度に分離・同定できることから、フルフラールの他、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド及び5-メチル-2-フルアルデヒドについても既に成分分析のデータが得られている可能性がある。そこで、数検体のデータを検討したが、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドも5-メチル-2-フルアルデヒドも検出されていないと思われた。GC/MSでの不検出は、固相マイクロ抽出法で使用する材質にも左右されるため、当該成分が焼酎に含まれないことを証明しない。しかし、国税庁所定分析法注解では5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドがフルフラール類の主成分とされていることから、場合によっては本格焼酎鑑評会でのフルフラール分析は分析対象成分として適切ではない可能性もある。

国税庁所定分析法注解で引用されている1929年の

報告から今日の間に¹⁻³⁾、製造条件では優良酵母の使用や減圧蒸留法の普及等のフルフラール類の生成条件も変化し、結果として現在の段階で市販流通している本格焼酎・泡盛と80年余り前の焼酎では、大きく成分組成が異なるとしても不思議ではない。そこで、改めて本格焼酎・泡盛に含まれる3種類のフルフラール類を分析することは、本格焼酎鑑評会や成分と原料との関係などを検討することのみならず、後世への記録としても重要と思われた。

従来の報告

それでは、そもそも国税庁所定分析法注解で引用されている文献では、どのような試料・実験等を行ったのだろうか¹⁻³⁾。引用されている1929年の山田正一氏の報告は3報で構成されているので、その内容を見てみたい。山田氏の報告書原文では、物質名に関してフルフラールはフルフロール、オキシメチルフルフラールはオキシメチルフルフロール、メチルフルフラールはメチルフルフロールと報告では記載されているが、フルフロールの部分は現在の呼称であるフルフラールと記載する。また、オキシメチルフルフロールは5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドを、メチルフルフロールは5-メチル-2-フルアルデヒドを指すものと思われるが、有機化学専門の方から正確な記述ではないと御指摘を受ける可能性もあるので、この章での解説では、このような言い換えをしないものとした。

第1報では¹⁾、まず「アニリン酢酸試薬で紅色を呈する物質を「フルフラール（報告書原文では「フルフロール）」と云ひ—」という文から始まっている。当時のフルフラール類の同定方法であるが、各種の化学試薬と反応させた呈色を参考にして議論が進められている。このような物質同定の手段は夾雑物の影響などもあるため、いささか乱暴なようにも思える。しかし、現在で日常的に香気成分分析等に使用されているGCに関しては、1941年に分配クロマトグラフ、1944年にペーパークロマトグラフ、そして1952年にGCクロマトグラフが報告・開発されるなど、分析技術・機器の進歩の延長線上に位置するのであり、現在のようないかなる分析機器のない当時としては適切な分析方法であったと思われる。このような制約がありながら、得られた実験結果に同時代の化学反応の知見も考慮して導いた結論は、現在に得られたものと照らし合わせても不

自然な点はなく、先人たちの洞察力・思考力に脱帽せざるを得ない。

さて、当該報文の冒頭には従来の実験の経緯・結果、醸造物のエキス分の内、エーテル不溶性物質にフルフラールの前駆体があり、それらは糖類であること、過去の報告から、これより生じたフルフラール類は、オキシメチルフルフラールが主体でフルフラールは微量である旨を紹介している。山田氏の実験は、エーテル溶解性物質からはフルフラールが生じないことを確認した上で、エーテル不溶性物質にフルフラール前駆体が局在することを報告している。

後の国税庁所定分析法注解に記載されているフルフラール類はオキシメチルフルフラールが主体であるという部分に関係する箇所は、当該論文冒頭の従来の実験の経緯・結果にある。この中で酒母の「エキス」及び醤油の水蒸気蒸留から調整したフルフラール類の分析、及びブドウ糖溶液の蒸留液の分析から、オキシメチルフルフラールが主体であり、フルフラールは微量であるとしている。

第2報では²⁾、各種糖類の水溶液を蒸留後、留液中の成分分析した結果、マルトース（報告書原文では「麦芽糖」）ではフルフラールは生成しないこと、フルクトース（報告書原文では「果糖」）では、化学分析での呈色反応からオキシメチルフルフラールとフルフラールの中間的な呈色である物質が得られている旨が報告されている。

なお、後にフルフラールの前駆体と考えられるキシロースに関しては、当時は希少糖としての扱いであり、実験は行っていないと記載されている。

第3報では³⁾、バルビツール酸アニリンのフルフラールの同定法（呈色反応）を用いて、芋焼酎（報告書原文では「甘藷フーゼル油」）及びラム酒（麩糖蜜を発酵させたものを蒸留したものと思われるが詳細は不明。報告書原文では「糖蜜フーゼル油」）の発色反応を報告している。報告書原文では、反応液の色は、いずれもフルフラールと同一であることから、データのみ見ると、フルフラールと結論付けて良いように思われるが、報告中では「焼酎のものは大体「オキシメチルフルフラール」を主成分としている様である（赤堀氏反応による）」と記載されている。括弧書きにある赤堀氏反応の赤堀氏は赤堀四郎氏を指している。当時、赤堀氏はメイラード反応の研究に取り組んでいた。糖

類と生成するフルフラール類の関係を研究し、ブドウ糖からはオキシメチルフルフラール、アラビノースからはフルフラール、ラムノースからはメチルフルフラールから生成することを報告している⁵⁾。

第3報の焼酎のフルフラール類に関する記述については、第1報及び第2報で、エキス分の加熱によりフルフラール類の内、オキシメチルフルフラールが主成分となること、赤堀氏の研究から、フルフラールやメチルフルフラールは希少糖から生じること、当該論文での焼酎の扱いは主体ではないこと、焼酎でのフルフラール類の主成分をフルフラールとするにはデータが少ないことなどを考慮し、焼酎のフルフラール類はオキシメチルフルフラールが主体と推測されたように思われる。

残念なことに、その後、比色定量法による本格焼酎・泡盛のフルフラールの分析の報告例はあるが^{6,7)}、長期間に渡りフルフラール類の組成に関する報告はなかった。このような状態が続いたことから、国税庁所定分析法注解でも、内容を見直す機会がなかったものと思われる。ただし、業界関係者の名誉のために申し添えると、フルフラールそのものに対する関心がなかったわけではない。フルフラールは焼酎関係者、特に麦焼酎の製造関係者にとって関心事であったことから、最近も優れた報告や解説が日本醸造協会誌・学会誌に掲載されている^{8,9)}。

現在の本格焼酎・泡盛のフルフラール類

本格焼酎・泡盛のフルフラール類を分析するに至った経緯については、既に緒言で述べているので補足的に述べるにとどめたい。

第1はGC/MSなどの分析技術の進歩・普及である。GC/MSの普及は海外の酒類分析の報告などからも明

らかであるが、1990年代後半当たりから報告に分析法として目にする機会が多くなったように思われる。GC/MSは、御存知の通りGCにより成分を分離し、物質をMS部分で同定できる。物質同定も分析機器と連動しているPCのライブラリーを参照して、最も可能性の高い化合物を候補順にソートして提示されるので、分析・定量・同定の作業の効率が格段に向上した。

第2に、既に述べたようにフルフラールに関しては優れた報告や解説が日本醸造協会誌・学会誌に掲載されていることから、フルフラール類の組成という地味ではあるが根幹に係るデータに関しては見直す時期が来ていることである。

第3に、国税庁所定分析法で引用されている文献は、山田正一氏の醸造試験所での研究所産であることから、醸造試験所を前身とする独立行政法人酒類総合研究所で再度の成分分析を行い、当時の報告では傍流であった本格焼酎・泡盛を主役としてフルフラール類を見つめ直すことは、後進の役割と考えたためでもある。

さて、以下は、本格焼酎・泡盛のフルフラール類の分析の結果について述べる¹⁰⁾。


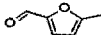

試料は第34回本格焼酎鑑評会出品酒を用いた、市販酒規格としては米焼酎36点、麦焼酎49点、甘藷焼酎69点、泡盛17点、酒粕焼酎14点、そば焼酎5点、及びその他を原料とする焼酎12点、製造条件規格としては減圧蒸留76点、常圧蒸留96点、樽貯蔵13点、樽貯蔵でない長期貯蔵13点、その他特殊製造4点の計202点を使用した(第1表)。

分析対象としたフルフラール類、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド、5-メチル-2-フルアルデヒドとフルフラールの化学式、化学構造、沸点を第2表に示す。いずれも、フルフラールを基本骨格とし、カルボニル基が結合した炭素原子の番号を1番として、反

第1表 分析に供した本格焼酎・泡盛の内訳

区分	製造条件等					計
	減圧蒸留	常圧蒸留	樽貯蔵	長期貯蔵	特殊製品	
米焼酎	27	3	3	3	0	36
麦焼酎	28	12	7	0	2	49
甘藷焼酎	3	66	0	0	0	69
泡盛	1	10	1	5	0	17
そば焼酎	2	3	0	0	0	5
酒粕焼酎	8	1	2	2	1	14
その他	7	1	0	3	1	12
計	76	96	13	13	4	202

第2表 5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド, 5-メチル-2-フルアルデヒド, フルフラールの化学的諸性質

Compound	CAS No	Chemical formula	Molecular weight	Chemical structure	Boiling point
5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde	67-47-0	C ₆ H ₆ O ₃	126		291.5°C
5-Methyl-2-furaldehyde	620-02-0	C ₆ H ₆ O ₂	110		187°C
Furfural	98-01-1	C ₅ H ₄ O ₂	96		161°C

時計回りに炭素原子に番号がふられて、官能基の位置を示している。沸点は、低いフルフラールでも161°Cであるが、蒸気圧により沸点以下でも蒸留液に認められると思われる。5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドは単にHMFとも略され、食品のメイラード反応や熟成関係で良く目にする化合物である。

フルフラール類の分析は、GC/MSと固相マイクロ抽出法を組み合わせで行った。固相マイクロ抽出法は固体(吸着剤)で覆われたファイバーに、分析試料(液相あるいは気相)の成分を吸着させ、その後、当該ファイバーをGCのインジェクター挿入し、成分を脱着させて分析する方法である。この原理から明らかのように、分析対象の成分はファイバーを覆っている固体(吸着剤)に吸着させる必要がある。この固体(吸着剤)は極性の程度等が異なっているものが数種類販売されており、分析成分により使い分けが必要となる。本格焼酎・泡盛の分析ではPolydimethylsiloxane / Divinylbenzene SPMEファイバーを用いており、フルフラールと5-メチル-2-フルアルデヒドは問題なかったが、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドに関しては吸着しなかったことから再検討した結果、Carbowax / Divinylbenzene SPMEファイバーを用いることとした。

本格焼酎・泡盛のフルフラール類、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド及び5-メチル-2-フルアルデヒドの分析結果を第3表に示す。フルフラール、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド及び5-メチル-2-フルアルデヒドの内、常圧蒸留及び減圧蒸留の酒粕焼酎、減圧蒸留のその他の焼酎では、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド含量の平均値が最も高かったが、それ以外の焼酎ではフルフラール含量の平均値が最も高かった。以上の結果から、一部を除き本格焼酎・泡盛に含まれるフルフラール類の主成分はフルフラールと見て取れる。本格焼酎・泡盛のフルフラール類の主

成分は、一般的にフルフラールと言って良いようである。

1929年の報告では5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドが主成分とされたが¹⁻³⁾、このような分析結果となった原因としては生産技術の進歩等による醗の成分組成の変化等が考えられる。弱酸性下のグルコース溶液を加熱すると5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドが生成され、フルフラールは5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドの1/3程度生成される^{11,12)}。一方、キシロースを加熱した場合、生成されるのは主にフルフラールであり、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドはほとんど生成されない¹³⁾。

当時の製造技術を俯瞰してみると、清酒酵母に関しては協会1号から5号までは分離されていたが、現在も使用されている協会6号酵母が新政から分離されるのは1930年のことである¹⁴⁾。焼酎酵母に関しては1901年に泡盛酵母菌の分離が報告され、1920年代でも海外の試料を由来とする酵母の分離・検索が盛んに行われていたところである¹⁵⁾。また、黒麹が分離されるのは1910年、白麹菌の発見は1924年であることから¹⁶⁾、現場では、焼酎麹として黒麹が主として用いられていたが、酵母に関しては蔵付き酵母を使用していた頃と思われる。このような製造条件を考えると、蒸留前でもグルコース残量が高い焼酎もろみであったことは十分考えられる。逆に、今回の分析で5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドは酒粕焼酎に多く認められた結果は、酒粕焼酎もろみは蒸留前でもグルコース残量が高いことを示唆している。このような結果は、現場での原料となる酒粕の扱い・処理などを考慮すると予想される結果ではある。

フルフラール含量の平均値は麦焼酎の常圧蒸留で最も高く、次いで泡盛、甘藷焼酎に比較的多く含まれていた。麦焼酎のフルフラールは、蒸留前の醗中のキシロースはグルコースより多く、また、重回帰分析より

第3表 本格焼酎・泡盛のフルフラール類の分析結果

区分	製造条件等	試料数	5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド				5-メチル-2-フルアルデヒド				フルフラール						
			検出 試料数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/l}$)	最小値 ($\mu\text{g/l}$)	最大値 ($\mu\text{g/l}$)	検出 試料数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/l}$)	最小値 ($\mu\text{g/l}$)	最大値 ($\mu\text{g/l}$)	検出 試料数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/l}$)	最小値 ($\mu\text{g/l}$)	最大値 ($\mu\text{g/l}$)
米焼酎	減圧蒸留	27	3	30.0	94.7	ND	386.6	0	ND	ND	ND	ND	12	73.0	269.3	ND	1332.6
	常圧蒸留	3	0	ND	ND	ND	0.0	0	ND	ND	ND	ND	2	562.6	518.6	ND	1021.7
	樽貯蔵	3	2	59.8	52.2	ND	96.6	2	6.4	9.7	ND	17.6	3	381.2	403.4	101.9	843.8
	長期貯蔵	3	1	39.1	67.8	ND	117.3	0	ND	ND	ND	ND	3	1020.4	1663.3	43.8	2940.9
麦焼酎	減圧蒸留	28	6	7.9	19.8	ND	76.5	0	ND	ND	ND	ND	18	283.1	878.7	ND	4386.4
	常圧蒸留	12	3	11.0	30.8	ND	106.8	0	ND	ND	ND	ND	12	7545.7	8567.6	49.7	22474.2
	樽貯蔵	7	7	214.7	114.5	78.2	432.7	5	12.4	13.9	ND	34.1	7	804.9	609.4	185.2	2028.0
	長期貯蔵	2	0	ND	-	ND	0.0	0	ND	-	ND	ND	2	1420.8	-	115.0	2726.7
甘藷焼酎	減圧蒸留	3	0	ND	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	ND	2	15.4	25.8	ND	45.2
	常圧蒸留	66	16	18.9	56.0	ND	296.9	7	1.5	4.4	0.0	18.8	66	3087.1	3256.0	855.5	27730.9
泡盛	減圧蒸留	1	0	ND	-	-	-	0	ND	-	-	-	1	1.6	-	-	-
	常圧蒸留	10	2	7.5	21.8	ND	69.4	0	ND	ND	ND	ND	10	4344.6	1462.7	2605.3	7380.6
	樽貯蔵	1	1	91.7	-	-	-	0	ND	-	-	-	1	5633.6	-	-	-
	長期貯蔵	5	0	ND	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	ND	5	5128.8	824.1	3838.9	6055.4
そば焼酎	減圧蒸留	2	0	ND	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	ND	2	107.8	138.9	9.6	206.0
	常圧蒸留	3	0	ND	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	ND	3	75.1	15.7	65.7	93.3
酒粕焼酎	減圧蒸留	8	3	83.1	218.5	ND	623.2	0	ND	ND	ND	ND	4	10.1	23.5	ND	67.4
	常圧蒸留	1	1	99.4	-	-	-	0	ND	-	-	-	0	0.0	-	-	-
	樽貯蔵	2	1	28.8	-	ND	57.5	0	ND	-	ND	ND	2	134.6	-	132.7	136.4
	長期貯蔵	2	1	4.8	-	ND	9.6	0	ND	-	ND	ND	2	8.7	-	1.2	16.2
その他焼酎	特殊製品	1	0	0.0	-	-	-	0	ND	-	-	-	0	0.0	-	-	-
	減圧蒸留	7	3	10.5	15.4	ND	37.3	2	4.9	11.0	ND	29.5	2	8.7	15.0	ND	33.9
	常圧蒸留	1	0	0.0	-	-	-	1	106.9	-	-	-	1	1509.3	-	-	-
	樽貯蔵	3	2	30.2	26.3	ND	47.9	0	ND	ND	ND	ND	2	57.7	55.9	ND	111.7
特殊製品	1	1	33.0	-	-	-	-	0	ND	-	-	-	1	2063.1	-	-	-

25%アルコール換算
ND：不検出

フルフラールの生成はキシロースと強い相関が示されていることから⁸⁾、大麦由来のキシロースによるものと考えられる。また、常圧蒸留と減圧蒸留では常圧蒸留でフルフラール濃度が高い傾向があるが、焼酎の蒸留工程でフルフラールは蒸留後半に留出することから¹⁷⁾、加熱が生成を促進すると推定される。泡盛のフルフラールは、泡盛全点から検出され、標準偏差が狭いことが特徴である。多くの場合、泡盛では、蒸留機に常圧のもろみ循環式横型蒸留機で濃縮塔の部分が高くなく、比較的高沸点成分が留液に移りやすい構造をしている。また、明確ではないが本格焼酎とは製造条件が異なり全麹を原料することが、もろみ中のキシロース増加への寄与し、泡盛の高いフルフラール含量に貢献していることも考えられる。甘藷焼酎は、原料である甘藷の食物繊維の酵素分解された糖組成がグルコース、ガラクトロン酸に次いでキシロースが多い傾向があり、酵素組成によって結果が左右されるもののグルコースの3分の1程度のキシロースが食物繊維を構成しているようである¹⁸⁾。単純な比較は困難であるが常圧蒸留の米焼酎の結果も考慮すると、甘藷焼酎のフルフラールの多くは甘藷に含まれる食物繊維に由来すると推定される。

5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドは、麦焼酎の樽貯蔵で最大平均値を示し、製造条件規格では樽貯

蔵の13点中11点に認められるなど、他の区分に比べ検出された割合が高かった。樽材がアルコール溶液に接触すると、ヘミセルロース、リグニン様物質、糖類、フェノール様物質の他、グルコース、フラクトース、キシロース等が溶出する¹⁹⁾。また、市販清酒にグルコースを添加した貯蔵試験では貯蔵時間に従って5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドの生成の増加が報告されている²⁰⁾。これらのことから、樽貯蔵の焼酎の5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドは、樽に由来するグルコースの関与や樽が含む5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドの溶出が考えられる²¹⁾。なお、樽貯蔵とは無関係な常圧蒸留や減圧蒸留で認められる5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドに関しては、醪中に残存するグルコースの寄与が考えられる^{11,12)}。一般的にはフルフラール類の主成分はフルフラールであることは前述したが、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドが主成分となっているものは17点認められた。

5-メチル-2-フルアルデヒドは、米焼酎及び麦焼酎の樽貯蔵、甘藷焼酎の常圧蒸留、その他を原料とする焼酎で検出された。分析対象となった焼酎の内樽貯蔵13点中7点に認められ、さらに樽貯蔵したワインでも5-メチル-2-フルアルデヒドが認められていることから²²⁾、樽成分の関与が考えられる。一方、樽貯蔵していない甘藷焼酎やその他を原料とする焼酎の内、

胡麻焼酎、及び黒糖焼酎でも認められたことから、樽ではなく原料に起因するものも考えられた。

このような、フルフラール類と樽貯蔵の関係性は、従来の報告がなされた当時にはなかった本格焼酎・泡盛の製造条件の違いによるものであり、今後も技術的な進展や製成後の貯蔵条件の多様化によりフルフラール類の含量・組成は変遷すると予想される。

黒糖焼酎やラム・テキーラのフルフラール類

本格焼酎・泡盛のフルフラール類の5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド及び5-メチル-2-フルアルデヒドの内、5-メチル-2-フルアルデヒドは検出された試料数も少なく、主として樽貯蔵との関与が示されたが、甘藷焼酎や黒糖焼酎でも認められたことは既に述べたとおりである。甘藷焼酎については試料数も66点と多く、約10%程度には5-メチル-2-フルアルデヒドが含まれていると考えてもよさそうであるが、黒糖焼酎に関しては試料数も少なく、5-メチル-2-フルアルデヒドの存在がどの程度一般的であるのかは不明である。

そこで、黒糖焼酎を中心に試料を集め、分析した結果を第4表に示す²³⁾。なお、当該研究はフルフラール類の分析を主眼としていないため、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドに関しては、分析データは得られていない。第4表に示すとおり、黒糖焼酎は54点中37点に5-メチル-2-フルアルデヒドが認められた。これは約7割に5-メチル-2-フルアルデヒドが検出されることとなり、第3表の結果も考慮すると黒糖焼酎での5-メチル-2-フルアルデヒドの存在は際立っている。なお、この時の本格焼酎鑑評会（第35回）の甘藷焼酎の点数は58点であり、内5点に5-メチル

-2-フルアルデヒドが認められたことは、第3表の本格焼酎鑑評会（第34回）のデータとほぼ同様の割合で、第34回本格焼酎鑑評会出品酒と同じ傾向の結果が得られたと考えられる。では、黒糖焼酎での5-メチル-2-フルアルデヒドは何に由来するのであろうか。赤堀らによればラムノースから生成すると報告されているが⁵⁾、黒糖の可溶糖の組成は、スクロース、フルクトース及びグルコースが主であり²⁴⁾、ラムノースの関与は明確ではない。

黒糖焼酎での5-メチル-2-フルアルデヒドの由来を検討するにあたっては、糖組成の異なる原料を使用した蒸留酒での分析が参考となると思われる。その際、ブランデーやウイスキーは、糖組成の他、樽貯蔵の影響があるため試料としては適当ではない。麴を使用しない蒸留酒で樽貯蔵をしない製品が流通している酒類としては、ラム及びテキーラが適当と考えられる。第5表に黒糖焼酎、ラム及びテキーラの5-メチル-2-フルアルデヒドの分析データを示す²⁵⁾。

ラムでは、5-メチル-2-フルアルデヒドの平均値は黒糖焼酎より高いものの52点中20点に認められ、約4割程度と検出率が黒糖焼酎より低下する。しかし、テキーラでは分析した試料すべてから5-メチル-2-フルアルデヒドが認められ、その含量の平均値も高く、中央値や最小値なども考慮すると分布の偏りも他の酒類に比べ少ない。テキーラは、メキシコ国内のハリスコ州とその周辺で、竜舌蘭の一種アガベ・テキラーナ・ウェーバー・ブルー (*Agave tequilana Weber Blue*, 以下、アガベと略す) から作られる蒸留酒であり、アガベのピニャ (根茎) を蒸して得られた糖分を原料としている。主要な糖はフルクトースとグルコースおよび主要なポリオールはイノシトールとマンニ

第4表 本格焼酎・泡盛の5-メチル-2-フルアルデヒドの分析結果

	検出 試料数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/l}$)	最小値 ($\mu\text{g/l}$)	最大値 ($\mu\text{g/l}$)	
黒糖焼酎	54	37	51.6	111.8	ND	785.9
米焼酎	24	0	ND	ND	ND	ND
麦焼酎	57	1	1.3	10.1	ND	76.5
甘藷焼酎	58	5	0.8	3.9	ND	26.5
泡盛	16	0	ND	ND	ND	ND
そば焼酎	2	0	ND	ND	ND	ND
酒粕焼酎	11	1	5.0	16.7	ND	55.4
その他焼酎	11	1	5.3	17.6	ND	58.3

25% アルコール換算

ND：不検出

第5表 テキーラ、ラム及び黒糖焼酎の5-メチル-2-フルアルデヒドの分析結果

	検出試料数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/l}$)	中央値 ($\mu\text{g/l}$)	最小値 ($\mu\text{g/l}$)	最大値 ($\mu\text{g/l}$)	
テキーラ	62	62	2130	1330	1780	211.1	5850
ラム	52	20	119.7	235.6	ND	ND	857.9
黒糖焼酎	54	37	41.3	89.4	13.5	ND	628.7

20% アルコール換算

ND：不検出

トールと報告されている²⁶⁾。このような経緯から、黒糖との糖組成とアガベの糖組成を比較すると5-メチル-2-フルアルデヒドの由来はフルクトースのように思われる。しかし、黒糖のポリオール組成の比較も必要である他、テキーラは特徴となる芳香成分が発酵中に微生物の作用を受けて多糖類から遊離するなど²⁷⁾、醸造成分の由来を単純に考えることはできない酒類であるため、慎重に考える必要がある。

以上、本格焼酎・泡盛に含まれるフルフラール類について記載してきたが、一般的に醸造物の成分に関する研究は、GC/MSや液体クロマトグラフやキャピラリー電気泳動を組み入れたLC/MS、CE/MSなど分析技術の向上により以前より進めやすくなり、フルフラールのみならず多くの醸造成分について研究の進展が期待できる状況にある。したがって、この解説記事も現時点でのものにすぎず、今後の研究の進展により修正や訂正が入ることと思われる。最後に、フルフラール組成に関して前回の研究から80年余り後の本解説の知見が読者諸氏の参考になれば幸いである。

(独立行政法人酒類総合研究所)

文 献

- 山田正一：醸協，24 (1)，31-34 (1929)
- 山田正一：醸協，24 (2)，30-33 (1929)
- 山田正一：醸協，24 (3)，41-46 (1929)
- 日本醸造協会編：国税庁所定分析法注解 第4回改訂，P45 日本醸造協会 東京 (1991)
- 赤堀四郎：日本化学会誌，52，606-610 (1931)
- 平成3年焼酎調査書 (熊本国税局)
- 昭和60年度泡盛鑑評会調査書 (沖縄国税事務所間税課)
- 大石雅志・田野上佳枝・梶原康博・高下秀春・岡崎直人：醸協，103 (9)，730-734 (2008)
- 高下秀春：醸協，107 (6)，381-388 (2012)
- 福田央・韓錦順：醸協，109 (3)，194-198 (2014)
- 吉弘芳郎，中村亦夫：生産研究，11，578-579 (1959)
- 吉弘芳郎，黒岩城雄，中村亦夫：生産研究，12，308-310 (1960)
- 渡辺久典：神奈川県環境化学センター研究報告，34，30-32 (2011)
- 清酒酵母研究会編：改訂 清酒酵母の研究，P27 清酒酵母研究会
- 西谷尚道：醸協，77 (9)，599-605 (1982)
- 村上英也編著：麴学，P297 清酒酵母研究会 日本醸造協会 東京 (1986)
- 日本醸造協会編：本格焼酎製造技術，P174 日本醸造会
- 高峯和則・安藤義則・亀澤浩幸・下野かおり・間世田春作：鹿児島県工業技術センター研究報告，15，11-15 (2001)
- 大塚謙一：きた産業株式会社 e-アカデミー Tips for BFD 第18回 (http://www.kita-sangyo.com/e-Academy/b_tips/b_tips_back-number.htm)
- 大澤実，桑畑修，飯田知彦，西釋英章，田村学造，吉澤淑：醸協，87 (6)，465-469 (1992)
- DE SIMON B F, CADAHIA E, JALLOCHA : *J Agric Food Chem.*, 51 (20), 5923-5932 (2003)
- DE SIMON B F, CADAHIA E, JALLOCHA : *J Agric Food Chem.*, 51 (26), 7671-7678 (2003)
- 福田央・韓錦順：醸協，109 (10)，735-744 (2014)
- 岩屋あまね，瀬戸口真治，吉村浩三：鹿児島県工業技術センター研究報告，10，35-38 (1997)
- 福田央・韓錦順：醸協，投稿中
- WILLEMS Jamie L., LOW Nicholas H : *J Agric Food Chem.*, 60 (35), 8745-8754 (2012)
- FIORE C, ARRIZON J, GSCHAEDLER A, FLORES J, ROMANO P : *World J Microbiol Biotechnol*, 21, 1141-1147. (2005)