

# 伊豆諸島の焼酎の揮発成分組成の特性

誌名	日本醸造協会誌 = Journal of the Brewing Society of Japan
ISSN	09147314
著者名	福田, 央 山田, 修 韓, 錦順
発行元	日本醸造協会
巻/号	114巻3号
掲載ページ	p. 151-158
発行年月	2019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



## 伊豆諸島の焼酎の揮発成分組成の特性

福田 央・山田 修・韓 錦順

(独立行政法人 酒類総合研究所)

平成 30 年 4 月 3 日受理

Characteristics of the volatile composition of *Shochu* in the *Izu* Islands.

Hisashi FUKUDA, Osamu YAMADA and Jinshun HAN

(National Research Institute of Brewing, 3-7-1 Kagamiyama Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-0046)

To identify characteristics of compounds of *Shochu* made in the *Izu* Islands, we analyzed 78 volatile compounds by head space solid phase micro extraction (SPME), and 6 volatile compounds by direct head space analysis. There was a significant difference in 44 volatile compounds of sweet potato *shochu* between that in the *Izu* Islands and in the *Honkaku Shochu* Contest. In a stepwise discriminant analysis procedure, all of samples were rightly classified by 4 volatile compounds (1-octen-3-ol, ethyl butyrate, Ethyl enanthate, and vanillin). Estimating the accuracy of the discriminant analysis by cross validation, the ratios of appropriate classification were 100%. For barley *shochu* in the *Izu* Islands and in the *Honkaku Shochu* Contest, there was a significant difference in 29 of 84 volatile compounds. A total of 67 of 68 samples were rightly classified by 4 volatile compounds (Nonanal, Ethyl acetate, Ethyl butyrate, and DMTS). When estimating the accuracy of the discriminant analysis, the ratios of appropriate classification were 98.5%. For blended *shochu* of sweet potato *shochu* and barley *shochu* in the *Izu* Islands, there was a significant difference in 42 volatile compounds between sweet potato *shochu*, barley *shochu*, and blended *shochu*. In a stepwise discriminant analysis procedure, 30 of 33 samples were rightly classified by 8 volatile compounds (Citronellol, Ethyl isobutyrate, Ethyl caproate, Isoamyl caproate, Ethyl caprate, Ethyl cinnamate, Diethyl succinate and Guaiacol).

**Key words** : 伊豆諸島, 甘藷焼酎, 麦焼酎, 揮発成分

### 諸言

伊豆諸島の焼酎製造場は、大島・新島・神津島・三宅島・青ヶ島に各1製造場、八丈島に4製造場、合計9製造場あり、甘藷焼酎、麦焼酎及び麦焼酎と甘藷焼酎の混和焼酎（混和焼酎と略す）が生産されている。伊豆諸島産の焼酎は島酒と呼ばれている。<sup>1,2)</sup>

伊豆諸島で製造される焼酎に関して、使用されている麴の報告の他には<sup>3-5)</sup>、製造場の取材レポートはあるものの<sup>6,7)</sup>、酒類の成分等に関しては報告がない。

本研究では伊豆諸島で製造、流通している焼酎33点を収集し、当該焼酎の低沸点香気成分及び中高沸点香気成分84成分を分析し、それらの成分値の特徴を解析したので報告する。

### 実験方法

#### 1. 供試焼酎試料

試料は、伊豆諸島の9製造場、焼酎33点（甘藷焼酎15点、麦焼酎12点、混和焼酎6点）で、この内、混和焼酎6点は八丈島の4製造場の商品、青ヶ島で製

造される焼酎は甘藷焼酎 11 点及び麦焼酎 2 点である。麴は麦麴 32 点、米麴 1 点である。

また、第 35 回本格焼酎鑑評会への出品酒（鑑評会出品酒と略す）の内、麦焼酎 57 点及び甘藷焼酎 58 点の分析値を対照として用いた<sup>8,9)</sup>。なお、鑑評会出品酒には伊豆諸島から麦焼酎 1 点が含まれている。

## 2. ガスクロマトグラフ（質量）分析条件及び標準試薬

低沸点香氣成分の分析は、ガスクロマトグラフ装置（Agilent Technologies 7890A, Agilent Technologies）にヘッドスペースサンプラー（G1888, Agilent Technologies）を設置したものを使用した。中高沸点香氣成分の分析は、ガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS-QP2010, 島津製作所製）に SPME 抽出装置 Auto Injector（AOC-5000, 島津製作所）を設置したものを使用した。これらの機器を用いた分析条件は、前報のとおりとした<sup>10)</sup>。

Table 1 に分析に供した試薬を示すとともに SPME ファイバーの種類及び試料の加温温度等の分析条件を示した。

## 5. 統計解析

統計解析には、SAS Institute Japan 株式会社の JMP 9.0 を使用した。当該ソフトを使用して、有意差検定（ノンパラメトリックな Wilcoxon 検定で 5% 以下）、判別分析（ステップワイズ法）及び判別精度を検討した。判別精度は 10-fold cross validation（1/10 の試料データを除いて新たに判別モデルを構築し、除いた試料について予測する操作を 10 回行い、全試料を予測することで判別精度を得る）により確認した。

## 結果及び考察

### 1. 伊豆諸島の甘藷焼酎の成分の特徴及び鑑評会出品酒との判別分析

低沸点香氣成分及び中高沸点香氣成分 84 成分について、鑑評会出品酒及び伊豆諸島の甘藷焼酎、麦焼酎及び混和焼酎の成分の含量の平均値と標準偏差、また甘藷焼酎及び麦焼酎に関しては鑑評会出品酒及び伊豆諸島の各焼酎で有意差の認められた成分を Table 2 に示す。なお、甘藷焼酎の内、青ヶ島で生産されている焼酎（以下、青酎と略す）に関しては焼酎杜氏が複数とのことから 11 点を分析し<sup>11)</sup>、青酎 11 点とそれ以外の 4 点を Table 2 の伊豆諸島の甘藷焼酎の項目内に各々内書きして示した。

含量の平均値で 5 倍以上異なる成分は、伊豆諸島の甘藷焼酎と鑑評会出品酒の甘藷焼酎を比較すると、イソバレルアルデヒド、2-ヘプテナール、フェニルアセトアルデヒド、1-オクタノール、 $\alpha$ -テルピネオール、ペンタデカン酸エチル、パルミチン酸エチル、リノール酸エチル、オレイン酸エチル、ステアリン酸エチル、安息香酸エチル、乳酸エチル、2-ペンチルフラン、5-メチル-2-フルアルデヒド、フルフラール、メチオナール及び DMTS であり、全体としてアルデヒド類、高級脂肪酸エチルエステル類、硫黄化合物及びフルフラール類が高い傾向が認められ、いずれも伊豆諸島の甘藷焼酎で含量が高かった。また、麦焼酎の特異的な香味成分として報告されている 2-ペンチルフランの含量が高く<sup>12)</sup>、麦麴の使用が影響していると考えられた。

伊豆諸島の焼酎を、青酎とそれ以外の焼酎に分けて、鑑評会出品酒の甘藷焼酎と比較すると、両者共に含量の平均値で 5 倍以上異なる成分は、2-ヘプテナール、1-オクタノール、2-ペンチルフラン、5-メチル-2-フルアルデヒド、フルフラール及びメチオナールであった。

また、伊豆諸島の焼酎の内、青酎とそれ以外の焼酎を比較すると、平均値が 10 倍以上異なる成分は、ステアリン酸エチル、安息香酸エチル、サリチル酸メチル及び乳酸エチルで、特に乳酸エチルは、50 倍異なっていた。乳酸エチルは乳酸でもろみを補酸した黄麴を使用した甘藷焼酎で多いとの報告があることから<sup>13)</sup>、乳酸が通常の甘藷焼酎のもろみより多く含まれていると考えられるが、その由来としてはコハク酸ジエチルも多いことから乳酸菌の関与が推定された<sup>14)</sup>。さらに、標準偏差について、10 倍以上異なる成分は 1-ヘキサノール、吉草酸エチル、パルミチン酸エチル、ステアリン酸エチル、安息香酸エチル、サリチル酸メチル及び乳酸エチルであった。青酎は、ステアリン酸エチル及び乳酸エチルの含量の平均値及び標準偏差が共に 10 倍以上高いことから、濾過工程や発酵に係る微生物相の多様性を示唆していると推定された。

伊豆諸島の甘藷焼酎（15 点）と鑑評会出品酒の甘藷焼酎（58 点）を比較すると 44 成分に有意差が認められ、内 32 成分は伊豆諸島の甘藷焼酎で含量が高く、12 成分は鑑評会出品酒で含量が高かった。

次に、有意に差のある 44 成分からステップワイズ

**Table 1** Reagents used and compound analysis conditions in *shochu*.

Compound	Manufacturer	Compound analysis condition	Compound	Manufacturer	Compound analysis condition
Acetaldehyde	W.P.C.	H.S.	Ethyl caprate	T.C.	SPME (P/D:60)
Diacetyl	W.P.C.	SPME (P/D:40)	Propyl caprate	W.P.C.	
Isobutylaldehyde	T.C.		Isobutyl caprate	W.P.C.	
Isovaleraldehyde	T.C.	SPME (P/D:60)	Isoamyl caprate	W.P.C.	
2-Methylbutylaldehyde	W.P.C.		Ethyl nonanoate	T.C.	
2-Heptenal	T.C.		Ethyl undecanoate	A.A.	
Nonanal	T.C.		Ethyl pentadecanoate	T.C.	
2-Nonanone	T.C.		Ethyl laurate	W.P.C.	
Decanal	T.C.		Ethyl myristate	W.P.C.	
Benzaldehyde	N.T.		Ethyl palmitate	W.P.C.	
Phenylacetaldehyde	W.P.C.		Ethyl linoleate	W.P.C.	
n-Propyl alcohol	T.C.		H.S.	Ethyl oleate	N.T.
Isobutyl alcohol	T.C.			Ethyl stearate	W.P.C.
Isoamyl alcohol	T.C.	SPME (P/D:60)	$\beta$ -Phenethyl acetate	W.P.C.	
1-Hexanol	W.P.C.		Ethyl phenylacetate	W.P.C.	
1-Octanol	W.P.C.		Ethyl cinnamate	W.P.C.	
1-Octen-3-ol	W.P.C.		Ethyl benzoate	W.P.C.	
1-Decanol	W.P.C.		Methyl salicylate	W.P.C.	
Dodecanol	T.C.		Ethyl crotonate	T.C.	
Tetradecanol	T.C.		Ethyl enanthate	W.P.C.	
$\beta$ -Phenethyl alcohol	W.P.C.		Ethyl lactate	W.P.C.	
Citronellol	W.P.C.		Diethyl succinate	W.P.C.	
Farnesol	K.C.		SPME (P/D:60)	Guaiacol	W.P.C.
Geraniol	W.P.C.	4-Vinylguaiacol		W.P.C.	
Linalool	W.P.C.	SPME (P:30)	Eugenol	W.P.C.	
Nerol	T.C.		Vanillin	W.P.C.	
Nerolidol	T.C.	H.S.	2-Pentylfuran	T.C.	
$\alpha$ -Terpineol	W.P.C.		5-Methyl-2-furaldehyde	S.A.	
Ethyl acetate	W.P.C.	SPME (P/D:60)	Furfural	T.C.	
Isoamyl acetate	T.C.		Methional	T.C.	
Ethyl isobutyrate	W.P.C.	SPME (P/D:40)	Ethyl 3-methylthiopropionate	A.A.	
Ethyl 2-methylbutyrate	A.A.		S-Methyl thioacetate	A.A.	
Ethyl valerate	W.P.C.	SPME (P/D:60)	DMS	N.T.	
Ethyl isovalerate	T.C.		DMDS	N.T.	
2-Methylbutyl acetate	T.C.	SPME (P/D:60)	DMTS	W.P.C.	
Hexyl acetate	W.P.C.		Undecane	W.P.C.	
Ethyl butyrate	W.P.C.	SPME (P/D:60)	2,5-Dimethylpyrazine	T.C.	
Ethyl caproate	T.C.		2-Ethyl-5 (6) -methylpyrazine	S.A.	
Isobutyl caproate	W.P.C.	SPME (P/D:60)	Cedrol	S.A.	
Isoamyl caproate	W.P.C.		$\beta$ -Eudesmol	W.P.C.	
Ethyl caprylate	S.A.	SPME (P/D:60)	$\alpha$ -Bisabolol	S.A.	
Isobutyl caprylate	W.P.C.				
Isoamyl caprylate	W.P.C.				

In this table the following abbreviations for manufacturers are used:

Alfa Aesar Co., Ltd. (A.A.) ; Kanto Chemical Co., Ltd. (K.C.) ; Nacalai Tesque Co., Ltd. (N.T.) ; Sigma-Aldrich Co., Ltd. (S.A.) ; Tokyo Chemical Industries Co., Ltd. (T.C.) ; and Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (W.P.C.).

GC/head space method (HS) ; GCMS/Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene SPME fiber/ Preincubate temperature 40°C. (SPME (P/D:40)) ; GCMS/Polyacrylate SPME fiber/Preincubate temperature 30°C. (SPME (P:30)) ; and GCMS/Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene SPME fiber/Preincubate temperature 60°C. (SPME (P/D:60)).

法で変数を選択し、判別分析を試みた。変数として選択された1-オクテン-3-オール、酪酸エチル、エナント酸エチル及びバニリンによる判別分析を行った。判別分析の結果をFig. 1及びTable 3に示す。その結果、伊豆諸島と鑑評会出品酒の甘藷焼酎が正しく分類された。次に、判別の精度を検討した結果、鑑評会出品酒の甘藷焼酎58点中58点、伊豆諸島の甘藷焼酎15点中15点を正しく予測し、100%の精度であった。

## 2. 伊豆諸島の麦焼酎の成分の特徴及び鑑評会出品酒との判別分析

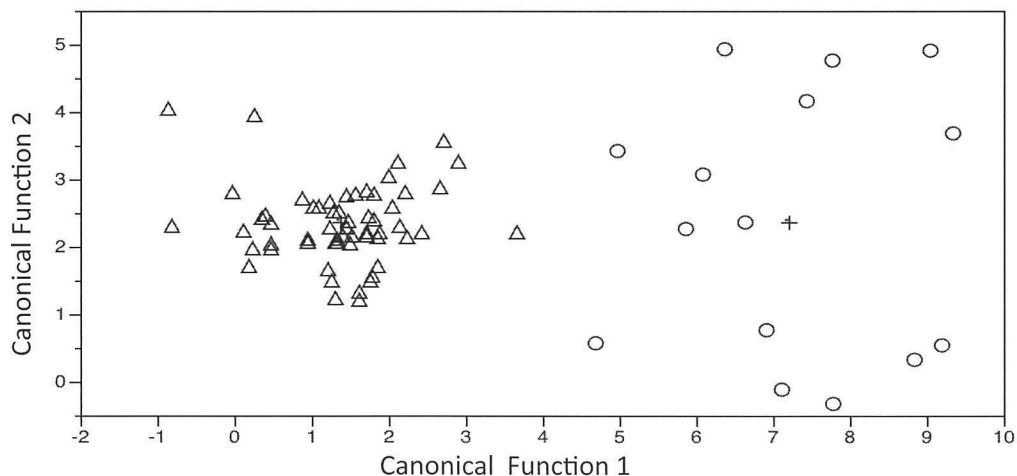
伊豆諸島と鑑評会出品酒の麦焼酎を比較すると29

成分に有意差が認められ、内23成分は伊豆諸島の麦焼酎で含量が高く、6成分は鑑評会出品酒で含量が高かった (Table 2)。

含量の平均値で5倍以上異なる成分は、イソブチルアルデヒド、イソバレールアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、2-ヘプテナール、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、ネロリドール、桂皮酸エチル、サリチル酸エチル、5-メチル-2-フルアルデヒド、フルフラール、メチオナール、DMTS及び $\alpha$ -ビスボロールであり、全体として、アルデヒド類が高く、カブロン酸エチル等の一部の中鎖脂肪酸エステルが低い

**Table 2** The average and standard deviation of concentrations of volatile compounds of sweet potato *shochu*, barley *shochu*, and blended *shochu* and the presence or absence of a significant difference in the average.

Compound (unit)	Sweet potato <i>shochu</i>				A significant difference of sweet potato <i>shochu</i> between that in the Izu Islands and in the Honkaku Shochu Contest	Barley <i>shochu</i>			Blended <i>shochu</i> (Sweet potato <i>shochu</i> and barley <i>shochu</i> )
	Izu Islands		Honkaku Shochu Contest	58		Izu Islands	Honkaku Shochu Contest	A significant difference of barley <i>shochu</i> between that in the Izu Islands and in the Honkaku Shochu Contest	
	15	Aochu				Shochu except for aochu	12		
Acetaldehyde (mg/l)	44.3 ± 15.8	48.2 ± 17.4	37.1 ± 7.1	24.9 ± 13.2	○	44.4 ± 22.2	13.1 ± 11.9	○	36.7 ± 17.2
Diacetyl (μg/l)	1300 ± 957	1050 ± 704	1990 ± 1330	712 ± 1020	○	681 ± 640	264 ± 472	○	1050 ± 604
Isobutylaldehyde (μg/l)	371 ± 340	424 ± 382	226 ± 128	96.8 ± 59.9	○	245 ± 227	31.7 ± 58.2	○	140 ± 103
Isovaleraldehyde (μg/l)	1130 ± 1010	1370 ± 1050	441 ± 466	192 ± 149	○	683 ± 917	117 ± 222	○	301 ± 103
2-Methylbutylaldehyde (μg/l)	340 ± 227	395 ± 231	187 ± 141	74.0 ± 191	○	177 ± 170	17.1 ± 36.4	○	98.0 ± 68.8
2-Heptenal (μg/l)	7.44 ± 4.56	8.94 ± 4.40	3.31 ± 1.63	0.35 ± 1.98	○	8.92 ± 13.7	0.01 ± 0.06	○	5.20 ± 3.71
Nonanal (μg/l)	7.06 ± 5.45	8.08 ± 4.40	4.25 ± 1.14	2.50 ± 1.56	○	6.08 ± 5.42	1.49 ± 1.50	○	5.32 ± 2.56
2-Nonanone (μg/l)	2.62 ± 1.75	2.89 ± 1.76	1.90 ± 1.73	1.73 ± 4.42	○	1.25 ± 0.63	1.69 ± 0.94	○	1.50 ± 0.37
Decanal (μg/l)	2.40 ± 1.89	2.89 ± 1.95	1.03 ± 0.77	0.67 ± 0.60	○	0.77 ± 0.94	0.33 ± 0.48	○	1.24 ± 1.01
Benzaldehyde (μg/l)	79.2 ± 35.7	90.8 ± 34.0	47.4 ± 16.5	24.8 ± 27.1	○	77.4 ± 81.4	8.77 ± 11.3	○	90.1 ± 65.6
Phenylacetaldehyde (μg/l)	1670 ± 1180	2000 ± 1130	748 ± 815	232 ± 152	○	719 ± 964	93 ± 226	○	236 ± 183
n-Propyl alcohol (mg/l)	103 ± 34	100 ± 38	113 ± 23	120 ± 22	○	155 ± 43	155 ± 34	○	139 ± 20
Isobutyl alcohol (mg/l)	150 ± 45	142 ± 49	174 ± 24	216 ± 46	●	163 ± 43	176 ± 39	○	172 ± 10
Isoamyl alcohol (mg/l)	398 ± 137	363 ± 139	494 ± 77	493 ± 95	●	471 ± 103	511 ± 81	○	527 ± 93
1-Hexanol (μg/l)	264 ± 281	336 ± 299	68.1 ± 15.8	80.4 ± 48.0	○	155 ± 43	163 ± 138	○	134 ± 43
1-Octanol (μg/l)	121 ± 161	117 ± 173	132 ± 144	12.5 ± 9.4	○	21.3 ± 26.9	20.7 ± 40.3	○	15.0 ± 3.6
1-Octen-3-ol (μg/l)	61.6 ± 48.4	76.3 ± 48.6	21.1 ± 9.4	15.3 ± 8.0	○	26.3 ± 17.0	17.2 ± 11.0	○	39.1 ± 18.0
1-Decanol (μg/l)	21.9 ± 32.8	26.3 ± 37.6	9.87 ± 5.92	13.7 ± 8.1	○	4.74 ± 3.44	4.52 ± 7.86	○	5.73 ± 3.18
Dodecanol (μg/l)	3.11 ± 1.14	3.45 ± 1.12	2.18 ± 0.48	4.42 ± 3.10	○	1.59 ± 1.14	0.79 ± 1.27	○	2.20 ± 1.22
Tetradecanol (μg/l)	5.67 ± 3.29	6.56 ± 3.40	3.20 ± 0.98	13.4 ± 12.5	●	2.42 ± 1.98	0.90 ± 1.67	○	3.12 ± 1.93
β-Phenethyl alcohol (mg/l)	66.8 ± 37.4	53.0 ± 27.3	105 ± 38	67.7 ± 14.0	○	81.1 ± 25.2	47.4 ± 16.8	○	93.7 ± 39.5
Citronellol (μg/l)	32.3 ± 17.4	35.2 ± 17.1	24.5 ± 18.3	53.6 ± 42.2	●	7.6 ± 3.0	8.0 ± 5.6	○	21.8 ± 26.8
Farnesol (μg/l)	99.5 ± 125	94.1 ± 147	114 ± 29.8	165 ± 78.5	●	51.0 ± 55.4	11.7 ± 20.5	○	43.6 ± 47.1
Geraniol (μg/l)	44.6 ± 26.3	44.3 ± 21.6	45.3 ± 40.9	43.9 ± 23.6	○	8.90 ± 4.71	7.81 ± 3.42	○	23.6 ± 24.3
Linalool (μg/l)	132 ± 91	145 ± 89	94.3 ± 99	64.1 ± 63.6	○	4.90 ± 2.29	4.40 ± 3.32	○	48.8 ± 86.3
Nerol (μg/l)	17.2 ± 16.1	13.6 ± 4.7	27.1 ± 31.0	32.4 ± 24.0	●	2.19 ± 1.28	2.14 ± 1.32	○	9.40 ± 13.4
Nerolidol (μg/l)	47.1 ± 48.0	51.5 ± 55.8	35.0 ± 9.7	30.1 ± 12.1	○	14.2 ± 16.4	2.48 ± 3.92	○	10.2 ± 7.3
α-Terpineol (μg/l)	372 ± 319	474 ± 314	90 ± 38	68 ± 43	○	3.90 ± 4.19	1.74 ± 1.28	○	31.2 ± 54.3
Ethyl acetate (mg/l)	403 ± 232	459 ± 247	250 ± 69	125 ± 32	○	200 ± 75	93 ± 52	○	200 ± 100
Isoamyl acetate (mg/l)	5.70 ± 4.55	4.08 ± 3.47	10.1 ± 4.56	4.68 ± 2.58	○	8.61 ± 5.90	6.22 ± 4.08	○	7.49 ± 4.27
Ethyl isobutyrate (μg/l)	199 ± 135	240 ± 130	83.6 ± 67.4	143 ± 70	○	130 ± 188	58.5 ± 38.9	○	118 ± 89
Ethyl 2-methylbutyrate (μg/l)	33.3 ± 25.0	41.6 ± 23.8	10.7 ± 9.0	21.8 ± 9.6	○	20.3 ± 23.5	13.3 ± 9.0	○	21.5 ± 15.3
Ethyl valerate (μg/l)	4.02 ± 3.33	5.12 ± 3.25	1.00 ± 0.32	0.89 ± 0.48	○	7.23 ± 12.2	7.68 ± 4.46	○	4.94 ± 3.16
Ethyl isovalerate (μg/l)	36.9 ± 30.5	47.1 ± 29.3	8.6 ± 6.6	17.3 ± 8.3	○	21.6 ± 29.2	13.9 ± 8.5	○	23.7 ± 18.7
2-Methylbutyl acetate (μg/l)	235 ± 216	153 ± 114	461 ± 287	477 ± 201	●	341 ± 288	513 ± 308	●	288 ± 174
Hexyl acetate (μg/l)	1.12 ± 0.50	1.08 ± 0.53	1.21 ± 0.48	1.28 ± 0.79	○	1.74 ± 1.14	3.43 ± 3.49	○	1.88 ± 1.00
Ethyl butyrate (μg/l)	121 ± 84	127 ± 91	105 ± 65	161 ± 48	●	138 ± 76	231 ± 80	●	142 ± 87.2
Ethyl caproate (μg/l)	358 ± 136	386 ± 131	281 ± 136	337 ± 121	○	516 ± 243	1.04 ± 0.92	○	495 ± 136
Isobutyl caproate (μg/l)	1.84 ± 1.27	1.92 ± 1.38	1.61 ± 1.02	6.40 ± 4.41	●	0.87 ± 0.81	1.73 ± 1.44	●	1.51 ± 0.89
Isoamyl caproate (μg/l)	2.79 ± 2.56	2.74 ± 2.94	2.93 ± 1.36	2.77 ± 1.51	○	3.49 ± 2.53	5.55 ± 4.25	○	5.31 ± 2.30
Ethyl caprylate (mg/l)	1.52 ± 0.86	1.63 ± 0.92	1.23 ± 0.71	2.12 ± 1.07	●	0.92 ± 0.77	1.85 ± 1.29	●	1.23 ± 0.65
Isobutyl caprylate (μg/l)	3.00 ± 2.92	3.11 ± 3.28	2.69 ± 1.92	3.54 ± 3.03	○	1.46 ± 1.33	1.54 ± 1.70	○	2.09 ± 0.88
Isoamyl caprylate (μg/l)	17.1 ± 22.9	19.1 ± 26.0	11.5 ± 11.4	7.76 ± 8.10	○	5.78 ± 6.46	3.76 ± 4.84	○	7.20 ± 3.58



**Fig. 1** Discrimination of sweet potato *shochu* between that in the Izu Islands and in the Honkaku Shochu Contest by discriminant analysis with 4 limit variables. ○, sweet potato *shochu* in the Izu Islands; △, sweet potato *shochu* in the Honkaku Shochu Contest. The cross-shape shows centroides of variety.

Compound (unit)	Sweet potato <i>shochu</i>				A significant difference of sweet potato <i>shochu</i> between that in the <i>Izu</i> Islands and in the <i>Honkaku Shochu</i> Contest	Barley <i>shochu</i>			Blended <i>shochu</i> (Sweet potato <i>shochu</i> and barley <i>shochu</i> )	
	<i>Izu</i> Islands		<i>Honkaku Shochu</i> Contest	58		<i>Izu</i> Islands	<i>Honkaku Shochu</i> Contest	A significant difference of barley <i>shochu</i> between that in the <i>Izu</i> Islands and in the <i>Honkaku Shochu</i> Contest		6
	15	<i>Shochu</i> except for <i>aochu</i>								
Number of samples	11	4								
Ethyl caprate(mg/l)	2.07 ± 1.81	2.38 ± 1.98	1.19 ± 0.89	2.29 ± 1.58		0.72 ± 0.77	0.96 ± 1.04	0.90 ± 0.47		
Propyl caprate(μg/l)	1.46 ± 1.93	1.76 ± 2.18	0.64 ± 0.55	0.88 ± 0.86		0.62 ± 0.66	0.32 ± 0.48	0.64 ± 0.48		
Isobutyl caprate(μg/l)	3.36 ± 4.28	3.99 ± 4.81	1.65 ± 1.69	2.01 ± 2.12		0.83 ± 0.76	0.71 ± 1.15	1.47 ± 1.54		
Isoamyl caprate(μg/l)	7.63 ± 9.72	8.84 ± 10.96	4.29 ± 4.49	2.96 ± 3.78		2.00 ± 2.35	2.07 ± 5.12	3.86 ± 4.80		
Ethyl nonanoate(μg/l)	6.54 ± 4.00	7.19 ± 4.07	4.74 ± 3.62	4.71 ± 3.09		5.60 ± 3.90	7.56 ± 6.90	7.67 ± 2.71		
Ethyl linoleate(μg/l)	2.11 ± 1.40	2.62 ± 1.23	0.71 ± 0.72	0.52 ± 0.49	○	0.46 ± 0.41	0.32 ± 0.49	0.71 ± 0.66		
Ethyl pentadecanoate(μg/l)	3.66 ± 6.73	4.64 ± 7.69	0.94 ± 0.86	0.54 ± 0.59	○	1.82 ± 3.28	0.93 ± 3.00	1.14 ± 1.52		
Ethyl laurate(mg/l)	0.43 ± 0.58	0.52 ± 0.65	0.18 ± 0.18	0.20 ± 0.17		0.11 ± 0.15	0.12 ± 0.25	0.15 ± 0.10		
Ethyl myristate(μg/l)	84.2 ± 121	99.0 ± 137	43.3 ± 48.3	31.5 ± 48.0		0.08 ± 0.18	47 ± 124	38.2 ± 40.5		
Ethyl palmitate(μg/l)	1140 ± 2970	1740 ± 3420	227 ± 286	120 ± 179		494 ± 937	160 ± 473	163 ± 228		
Ethyl linoleate(μg/l)	1370 ± 3170	1710 ± 3670	425 ± 402	219 ± 278		304 ± 548	190 ± 468	128 ± 125		
Ethyl oleate(μg/l)	222 ± 443	282 ± 508	58.9 ± 94.0	35.6 ± 39.8		74.7 ± 117	38 ± 102	14.6 ± 13.8		
Ethyl stearate(μg/l)	34.2 ± 67.0	45.2 ± 75.9	4.10 ± 4.78	6.09 ± 9.39		7.0 ± 9.2	10.8 ± 46.6	1.93 ± 0.98		
β-Phenethyl acetate(μg/l)	1180 ± 1200	655 ± 743	2620 ± 1030	2140 ± 720	●	1760 ± 1280	1840 ± 1200	2100 ± 1720		
Ethyl phenylacetate(μg/l)	44.7 ± 22.3	51.2 ± 22.7	26.9 ± 5.5	21.1 ± 7.9	○	32.3 ± 14.6	27.7 ± 14.5	24.7 ± 4.3		
Ethyl cinnamate(μg/l)	21.0 ± 10.2	20.1 ± 7.1	23.5 ± 17.4	28.1 ± 26.2		4.53 ± 5.83	0.78 ± 1.21	8.9 ± 10.9		
Ethyl benzoate(μg/l)	32.6 ± 37.7	43.4 ± 38.8	3.00 ± 0.49	3.67 ± 5.44	○	6.96 ± 11.5	3.30 ± 2.00	5.22 ± 2.26		
Methyl salicylate(μg/l)	126 ± 113	166 ± 106	13.9 ± 8.43	56.5 ± 34.7		1.4 ± 2.70	0.01 ± 0.09	6.24 ± 8.35		
Ethyl crotonate(μg/l)	4.13 ± 3.83	3.00 ± 3.69	7.22 ± 2.38	6.37 ± 3.30		7.47 ± 3.64	8.69 ± 5.48	7.07 ± 3.25		
Ethyl enanthate(μg/l)	4.37 ± 1.71	4.77 ± 1.24	3.26 ± 2.49	1.70 ± 0.69	○	8.61 ± 5.08	12.7 ± 8.0	9.40 ± 3.81		
Ethyl lactate(mg/l)	35.3 ± 46.6	47.9 ± 48.8	0.81 ± 0.58	2.19 ± 2.71	○	3.59 ± 7.51	2.26 ± 9.38	5.99 ± 10.0		
Diethyl succinate(μg/l)	833 ± 500	925 ± 560	581 ± 71.3	538 ± 764		2020 ± 1820	746 ± 1530	970 ± 311		
Guaiacol(μg/l)	228 ± 189	290 ± 184	56.9 ± 42.1	174 ± 93		6.3 ± 8.9	8.0 ± 24.8	35.0 ± 32.2		
4-Vinylguaiacol(μg/l)	266 ± 278	295 ± 317	188 ± 117	154 ± 196		59.6 ± 87.8	104 ± 178	126 ± 135		
Eugenol(μg/l)	15.9 ± 19.3	18.1 ± 21.5	10.1 ± 11.6	9.56 ± 24.3		1.1 ± 1.2	9.8 ± 29.5	3.78 ± 4.75		
Vanillin(μg/l)	152 ± 80.0	127 ± 65.8	222 ± 81.4	52.2 ± 24.4	○	248 ± 208	73 ± 178	243 ± 173		
2-Pentylfuran(μg/l)	16.4 ± 20.8	17.7 ± 23.9	12.8 ± 9.2	1.07 ± 1.04	○	20.8 ± 16.5	4.58 ± 5.69	10.9 ± 7.6		
5-Methyl-2-furaldehyde(mg/l)	0.17 ± 0.27	0.21 ± 0.30	0.05 ± 0.08	0.81 ± 3.91	○	0.01 ± 0.04	1.34 ± 10.13	3.09 ± 7.58		
Furfural(mg/l)	11.9 ± 7.93	12.1 ± 7.5	11.1 ± 10.2	2.18 ± 0.94	○	10.1 ± 8.97	1.35 ± 4.48	6.89 ± 6.17		
Methional(μg/l)	66.5 ± 75.6	73.7 ± 84.3	46.8 ± 48.2	3.37 ± 11.9	○	30.4 ± 45.3	5.2 ± 33.0	18.6 ± 17.1		
Ethyl 3-methylthiopropionate(μg/l)	5.51 ± 3.24	5.14 ± 3.26	6.52 ± 3.43	3.50 ± 3.43	○	6.31 ± 5.51	7.15 ± 6.75	9.20 ± 5.03		
S-Methyl thioacetate(μg/l)	17.2 ± 19.9	10.6 ± 16.2	35.5 ± 19.2	34.3 ± 32.8	●	28.3 ± 21.3	20.0 ± 29.5	11.9 ± 34.0		
DMS(μg/l)	16.4 ± 15.3	16.1 ± 13.1	17.2 ± 22.7	3.87 ± 9.16	○	6.4 ± 10.6	12.8 ± 14.6	8.8 ± 7.7		
DMDS(μg/l)	33.8 ± 44.7	44.2 ± 48.3	5.14 ± 5.34	8.1 ± 22.2	○	18.1 ± 30.5	5.4 ± 9.0	4.6 ± 3.4		
DMTS(μg/l)	11.1 ± 21.0	14.0 ± 24.1	2.98 ± 3.40	3.9 ± 9.2	○	5.7 ± 9.3	0.5 ± 1.6	3.5 ± 3.3		
Undecane(μg/l)	ND	ND	ND	0.04 ± 0.26		ND	0.17 ± 0.74	ND		
2,5-Dimethylpyrazine(μg/l)	4.8 ± 8.6	6.55 ± 9.64	ND	ND		ND	ND	ND		
2-Ethyl-5(6)-methylpyrazine(μg/l)	0.8 ± 1.2	1.11 ± 1.22	ND	ND		ND	ND	ND		
Cedrol(μg/l)	ND	ND	ND	0.52 ± 2.27		ND	0.21 ± 1.50	0.12 ± 0.60		
β-Eudesmol(μg/l)	1.86 ± 7.22	2.54 ± 8.43	ND	1.20 ± 4.20		0.09 ± 0.31	0.04 ± 0.27	0.60 ± 0.73		
α-Bisabolol(μg/l)	1.36 ± 1.54	1.71 ± 1.67	0.38 ± 0.33	0.37 ± 0.59	○	0.44 ± 0.78	0.02 ± 0.15	0.35 ± 0.57		

The concentrations of volatile compounds are corrected depending on a 25% alcohol concentration.

Value means Average ± standard deviation

ND : not detected

The presence of a significant difference in the average for the *shochu* in the *Honkaku shochu* Contest is higher shown by a black circle

The presence of a significant difference in the average for the *shochu* in the *Izu* Islands is higher, shown by a white circle

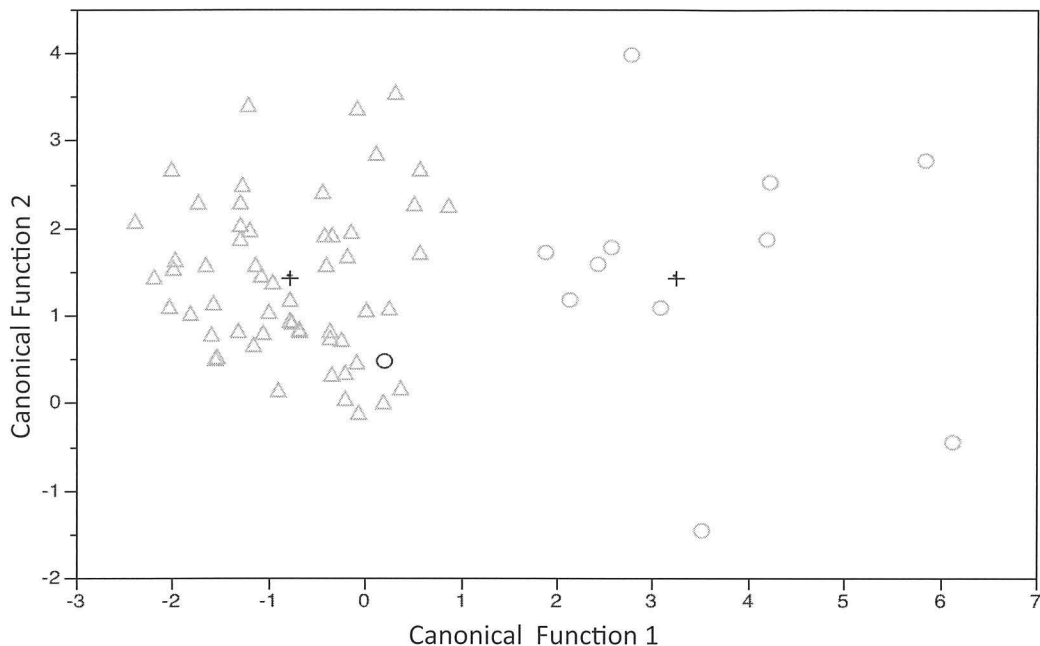
傾向が認められた。香味に関与する成分としては2-ベンチルフラン<sup>12)</sup>、バニリンの含量が高いなど甘藷焼酎と同様の傾向が認められた他、ウメ果実の香気に寄与するベンズアルデヒドも鑑評会出品酒に比べて高かった<sup>15)</sup>。

次に、有意に差のある29成分からステップワイズ法で変数を選択し、判別分析を試みた。変数として選択されたノナール、酢酸エチル、酪酸エチル及びDMTSによる判別分析を行った。判別分析の結果をFig.2及びTable 3に示す。その結果、鑑評会出品酒の麦焼酎57点中57点、伊豆諸島の麦焼酎11点中10点が正しく分類された。次に、判別の精度を検討した結果、鑑評会出品酒の麦焼酎57点中57点、伊豆諸島

の麦焼酎11点中10点を正しく予測し、98.5%の精度であった。誤判別された麦焼酎の酢酸エチル及びDMTSは鑑評会出品酒の平均値以下であり、特に酢酸エチルは11点中最も低い含量であった。

### 3. 混和焼酎の成分の特徴及び甘藷焼酎、麦焼酎との判別分析

混和焼酎の成分は、甘藷焼酎と麦焼酎の中間的な含量となると考えられるが、成分の含量の平均値に関して、甘藷焼酎及び麦焼酎の両方より低いものは84成分中29成分であり、内7成分はアルデヒド類、6成分は高級脂肪酸エチルエステル、3成分はフルフラール類及び3成分は硫黄化合物、高いものは11成分で、内6成分はエステル類、3成分はアルコール類であっ



**Fig. 2** Discrimination of barley *shochu* between that in the Izu Islands and in the *Honkaku Shochu* Contest by discriminant analysis with 4 limit variables.

○, barley *shochu* in Izu Islands. ; △, barley in *Honkaku Shochu* Contest. The cross-shape shows centroids of variety. The dark symbols represent misjudged samples. Cross shapes show centroids of the variety.

**Table 3** Discriminant coefficients and standardized coefficients for classification of *shochu* in the Izu Islands and in the *Honkaku Shochu* Contest obtained by discriminant analysis with 4 limit variables.

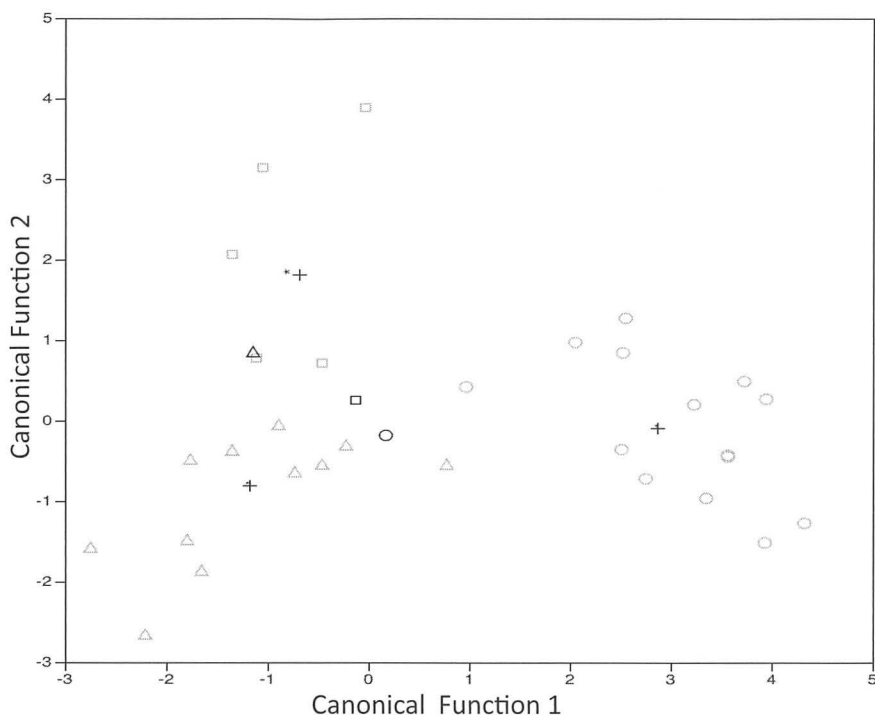
	Variable	Canonical Function 1		Canonical Function 2		F Value
		Discriminant Coefficient	Standardized Coefficient	Discriminant Coefficient	Standardized Coefficient	
Sweet potato <i>shochu</i> in the Izu Islands and in the <i>Honkaku Shochu</i> Contest (Fig. 1)	Vanillin	0.019866	0.829	0.01190	0.497	56.83
	Ethyl enanthate	0.778980	0.763	0.01933	0.019	41.67
	1-Octen-3-ol	0.030348	0.688	-0.01631	0.370	31.95
	Ethyl butyrate	-0.008999	-0.512	0.01211	0.689	14.33
Barley <i>shochu</i> in the Izu Islands and in the <i>Honkaku Shochu</i> Contest (Fig. 2)	Ethyl acetate	0.014157	0.800	0.01221	0.690	36.71
	Ethyl butyrate	-0.010495	-0.832	0.00267	0.212	34.58
	DMTS	0.135806	0.551	0.00000	0.000	14.78
	Nonanal	0.180140	0.466	-0.22871	-0.592	11.56

た (Table 2)。また、中間のものは40成分、ほとんど検出されない又は計算不能となるものが4成分であった。流通している商品の単純な比較は難しいが、高級脂肪酸エチルエステルの含量は、麦焼酎及び甘藷焼酎より低いことから、焼酎製造の濾過工程の影響があると推定された。

甘藷焼酎の特徴成分であるモノテルペンアルコール7成分(シトロネロール、ファルネソール、ゲラニオール、リナロール、ネロール、ネロリドール、 $\alpha$ -テルピネオール)は、ファルネソール及びネロリドール

の含量の平均値は、甘藷焼酎及び麦焼酎の両者より低かったが、残りの5成分は両者間の範囲となった。麦焼酎に特徴的なフルフラール及び2-ペンチルフランの含量の平均値は甘藷焼酎及び麦焼酎の両者より低かったが、鑑評会出品酒より高かった。

伊豆諸島の甘藷焼酎、麦焼酎及び混和焼酎を比較すると3種類又は2種類の試料間で有意差の認められた成分の内、甘藷焼酎で高い成分は、ジアセチル、イソブチルアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、2-ノナン、デカナール、フェニ



**Fig. 3** Discrimination between barley *shochu* and blended *shochu* in the Izu Islands by discriminant analysis with 8 limit variables. ○, sweet potato *shochu*; △, barley *shochu*; □, blended *shochu*. The cross-shape shows centroids of the variety. The dark symbols represent misjudged samples. Cross shapes show centroids of variety.

**Table 4** Discriminant coefficients and standardized coefficients for classification of sweet potato *shochu*, barley *shochu* and blended *shochu* in the Izu Islands obtained by discriminant analysis with 8 limit variables.

Variable	Canonical Function 1		Canonical Function 2		F Value
	Discriminant Coefficient	Standardized Coefficient	Discriminant Coefficient	Standardized Coefficient	
Isoamyl caproate	-0.078048	-0.196	0.84390	2.115	5.13
Guaiacol	0.008147	1.060	-0.00343	-0.446	4.33
Ethyl cinnamate	0.086126	0.772	-0.07385	-0.662	4.28
Ethyl caprylate	0.000580	0.774	-0.00042	-0.560	3.50
Ethyl caproate	-0.001851	-0.338	-0.00672	-1.229	3.31
Ethyl isobutyrate	0.001894	0.285	0.00667	1.004	3.22
Citronellol	-0.035561	-0.579	0.06991	1.138	3.11
Diethyl succinate	-0.000390	-0.454	-0.00051	-0.593	2.72

ルアセトアルデヒド, 1-デカノール, ドデカノール, テトラデカノール, シトロネロール, グラニオール, リナロール, ネロール, ネロリドール,  $\alpha$ -テルピネオール, 酢酸エチル, イソ酪酸エチル, カブロン酸イソブチル, カプリン酸エチル, ウンデカン酸エチル, ペンタデカン酸エチル, ラウリン酸エチル, リノール酸エチル, オレイン酸エチル, ステアリン酸エチル, フェニル酢酸エチル, 桂皮酸エチル, 安息香酸エチル, サリチル酸メチル, グアヤコール, 4-ビニルグアヤコ

ール, 5-メチル-2-フルアルデヒド, DMS, 2,5-ジメチルピラジン及び2-エチル-5(6)-メチルピラジンの36成分であり, 内, リナロール,  $\alpha$ -テルピネオール, グラニオール及びグアヤコールは, 甘藷焼酎, 麦焼酎及び混和焼酎の間で有意差が認められ, 含量は高い順に甘藷焼酎, 混和焼酎, 麦焼酎となった。また, 麦焼酎及び混和焼酎で高い成分は, n-プロピルアルコール及びエナント酸エチルの2成分であり, 麦焼酎でのみ高い成分はコハク酸ジエチル, 混和焼酎でのみ



高い成分はカプロン酸エチル、カプロン酸イソアミル及びセドロールの3成分であった。

次に、伊豆諸島の甘藷焼酎、麦焼酎及び混和焼酎で有意差の認められた42成分（甘藷焼酎で高い36成分、麦焼酎及び混和焼酎で高い2成分、麦焼酎でのみ高い1成分及び混和焼酎でのみ高い3成分）よりステップワイズ法で変数を選択し、判別分析を試みた。変数として選択されたシトロネロール、イソ酪酸エチル、カプロン酸エチル、カプロン酸イソアミル、カプリン酸エチル、桂皮酸エチル、コハク酸ジエチル及びグアヤコールによる判別分析を行った。なお、判別分析に使用した8成分の内、桂皮酸エチル及びグアヤコールは2種類の試料間で有意差が認められ（甘藷焼酎と麦焼酎・混和焼酎）、他の6成分は3種類の試料間で有意差が認められた。判別分析の結果をFig. 3及びTable 4に示す。その結果、甘藷焼酎15点中14点、麦焼酎12点中11点及び混和焼酎6点中5点が正しく分類された。Fig. 3から、混和焼酎はやや麦焼酎よりとなっているが、混和焼酎の84成分の含量の平均値を麦焼酎及び甘藷焼酎の平均値との比較では70成分は麦焼酎により近く、このような傾向を反映していると考えられた。

### 要約

伊豆諸島で生産されている焼酎の成分の特徴を把握するため、84種類の揮発性成分をSPME法とヘッドスペース法を用いて分析した。甘藷焼酎に関して伊豆諸島と本格焼酎鑑評会出品酒では44成分に有意差があった。ステップワイズ法で4成分（1-オクテン-3-オール、酪酸エチル、エナント酸エチル及びバニリン）の変数を選択し、判別分析を行ったところ、鑑評会出品酒の甘藷焼酎と伊豆諸島の甘藷焼酎が適切に判別され、判別精度を検討したところ、100%であった。麦焼酎に関して伊豆諸島と本格焼酎鑑評会出品酒では29成分に有意差があった。ステップワイズ法で4成分（ノナンール、酢酸エチル、酪酸エチル及びDMTS）の変数を選択し、判別分析を行ったところ、鑑評会出品酒の麦焼酎57点中57点、伊豆諸島の麦焼酎11点中10点が適切に判別され、判別精度を検討し

たところ、98.5%であった。また、伊豆諸島で生産される甘藷焼酎と麦焼酎の混和焼酎と、甘藷焼酎、麦焼酎とでは42成分に有意差があり、ステップワイズ法で8成分（シトロネロール、イソ酪酸エチル、カプロン酸エチル、カプロン酸イソアミル、カプリン酸エチル、桂皮酸エチル、コハク酸ジエチル及びグアヤコール）の変数を選択し、判別分析を行ったところ、甘藷焼酎15点中14点、麦焼酎12点中11点及び混和焼酎6点中5点が適切に判別された。

### 文献

- 1) 焼酎の辞典、菅間誠之助編著、三省堂、128 (1985) ISBN4-385-15574-7 CO577
- 2) お酒のはなし、酒類総合研究所情報誌、16, 4 (2010) <http://www.nrib.go.jp/sake/pdf/SakeNo16.pdf>
- 3) 岡田俊樹、前田安彦、角田潔和、鈴木昌治、小泉武夫：醸協、94, 150-157 (1999)
- 4) 岡田俊樹、前田安彦、角田潔和、鈴木昌治、小泉武夫：醸協、94, 674-681 (1999)
- 5) 岡田俊樹、前田安彦、金内誠、角田潔和、鈴木昌治、小泉武夫：醸協、94, 849-852 (1999)
- 6) 焼酎楽園、金羊社、13, 4-47 (2004) ISBN 4-434-04415-X C2377
- 7) 焼酎楽園、金羊社、35, 24-29 (2011) ISBN 978-4-434-15063-0 C2377
- 8) 福田央、韓錦順、水谷治、金井宗良、山田修：醸協、111, 545-555 (2016)
- 9) 福田央、韓錦順、水谷治、金井宗良、山田修：醸協、111, 841-873 (2016)
- 10) 福田央、韓錦順：醸協、110, 261-275 (2015)
- 11) <http://shimazake.com/kuramoto/aogashima.html>: 東京七島酒造組合 HP
- 12) 高下秀春：醸協、107, 381-388 (2012)
- 13) 瀬戸口眞治、西園博文、安藤義則、亀澤浩幸：平成23年度日本醸造学会大会講演要旨集、11, (2011)
- 14) 宮川 博士：公益財団法人日本醸造協会 第32回焼酎講演会、16-24 (2017)
- 15) 時友裕紀子、武田智子、遠藤有美：日食工誌、52, 330-336 (2005)