

本格焼酎・泡盛の官能評価における標準見本の策定に向けた香気成分の閾値調査及び分類

誌名	日本醸造協会誌 = Journal of the Brewing Society of Japan
ISSN	09147314
著者名	長船,行雄 利田,賢次 韓,錦順 磯谷,敦子 向井,伸彦
発行元	日本醸造協会
巻/号	116巻4号
巻号補足	
掲載ページ	p. 279-289
発行年月	2021年4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・泡盛の官能評価における標準見本の策定に向けた 香気成分の閾値調査及び分類

長船行雄*・利田賢次・韓 錦順・磯谷敦子・向井伸彦
(独立行政法人酒類総合研究所)

令和2年6月3日受理

Classification and threshold measurements of aroma compounds aimed for establishing the reference standards
of sensory analysis of Honkaku shochu and Awamori

Yukio OSAFUNE*, Kenji TOSHIDA, Jinshun HAN, Atsuko ISOGAI and Nobuhiko MUKAI

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

The relationship between aroma compounds and flavor terminology is an important step in establishing a sensory evaluation system. The detection and recognition thresholds of 16 compounds were determined to identify the compounds contributing to the aroma characteristics of Honkaku shochu and Awamori, both traditional Japanese spirits. The odor activity values calculated using detection thresholds suggested that 13 compounds affect the quality of Honkaku shochu and Awamori. Further, the sensory attribute terms of these compounds are summarized. Thirty-two compounds were selected as candidates for reference standards from among 55 compounds (threshold determined) based on their contribution to the quality and characteristics in Honkaku shochu and Awamori. The result of classifications of the candidates of the reference standard suggested that these compounds were divided into 8 groups according to their aroma characteristics. These findings help to establish reference standards, terminology, and a flavor wheel for the evaluation of Honkaku shochu and Awamori.

Key words : 閾値 (threshold), 分類 (classification), 香気成分 (aroma compound), 本格焼酎 (Honkaku shochu), 泡盛 (Awamori)

緒 言

香気成分と官能評価用語の関係性を明らかにすることは、官能評価体系を確立する上で、重要な課題である。ビール¹⁾やウイスキー²⁾の分野においては、官能評価用語と標準見本が既に確立されている。また、清酒についても宇都宮ら^{3,4)}によって香気成分の閾値調査や標準見本の策定、そしてフレーバーホイールの作成がなされおり、官能評価体系が存在している。近年、

本格焼酎・泡盛の分野においても官能評価用語の整備がなされてきており、沖縄国税事務所⁵⁾によって泡盛フレーバーホイールが⁶⁾、本格焼酎近未来評議会⁶⁾によって芋焼酎フレーバーホイールがそれぞれ報告されている。一方で、本格焼酎・泡盛の官能評価用語と実際に含まれている香気成分の閾値や含有量に関する研究は、大石ら⁷⁾によって大麦焼酎に含まれる22成分について報告がなされているものの、本格焼酎・泡盛全体を対象とした体系的な研究はほとんどみられない。

*責任著者: 長船行雄 *Correspondence to: Y. Osafune 責任著者のメールアドレス y.osafune@nrib.go.jp

Table 1 Reagents used in the measurement of sensory thresholds

No.	Compound	Manufacturer	Purity
1	Methyl salicylate	Nacalai Tesque, Inc.	≥ 98.0%
2	Ethyl laurate	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 99.0%
3	Hexanoic acid	Nacalai Tesque, Inc.	≥ 99.0%
4	Octanoic acid	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 98.0%
5	Sotolon	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	13-15%
6	Whisky lactone*	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 98.0%
7	Methionol	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 99.0%
8	Maltol	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 99.0%
9	β-Ionone	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 95.0%
10	2,5-Dimethylpyrazine	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 98.0%
11	2,3-Diethylpyrazine	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 98.0%
12	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine**	BLD Pharmatech	98%
13	Acetic acid	Nacalai Tesque, Inc.	≥ 99.7%
14	Butyric acid	Merck KGaA (SHIGMA-ALDRICH INC.)	≥ 99.5%
15	2,3-Pentanedione	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	> 97.0%
16	2,4,6-Trichloroanisole	Merck KGaA (SHIGMA-ALDRICH INC.)	99%

* 5-Butyl-4-methyldihydro-2(3H)-furanone, mixture of isomers

** mixture of structural isomer

そこで、我々は本格焼酎・泡盛全体を網羅する官能評価用語体系の構築を目指し、検討を行っている。これまでに本格焼酎・泡盛に含まれる16の成分について、各成分の検知閾値・認知閾値を決定した上で、香気寄与度の指標である Odor activity value（含有量を検知閾値で除した値、以下 OAV とする）の値を算出し、β-ダマセノンをはじめとする14成分が本格焼酎・泡盛の品質に寄与していることを明らかにした⁸⁾。

本研究においては、新たに本格焼酎・泡盛に含まれるピラジン類や脂肪酸を含む16の成分について、検知閾値及び認知閾値の決定を行った。また、得られた結果を用いて OAV を算出し、各成分の本格焼酎・泡盛の品質への寄与について検討した。併せて各成分に対応する官能評価用語を抽出した。その後、これまでに大石らによって報告された22成分⁷⁾、我々が検討してきた32成分、そして最近、本格焼酎・泡盛の香ばしさに寄与する成分として解明を行った2-Franmethanthiol⁹⁾を加えた55の成分から、品質への寄与が明確で、香気特性が異なる32成分を選抜し、適切な濃度を検討して標準見本候補物質を設定した。当該候補物質を用いて、香気特性による分類試験を実施したので報告する。

実験方法

1. 試薬

閾値調査に使用した試薬を Table 1 に示す。閾値調査の溶媒には、エタノール（富士フィルム和光純薬㈱製、純度99.5%以上）を用いて調製した25%（v/v）のエタノール水溶液を使用した。

2. 閾値調査

各香気成分の検知閾値及び認知閾値については、既報⁸⁾と同じ方法により測定した。パネリストの選抜方法についても既報⁸⁾と同様であり、当所職員の中から男性24名、女性6名の計30名（平均年齢42.3歳）を選抜し、各試験にはこの中から16名以上のパネリストが参加した。

3. 本格焼酎・泡盛の試料

各香気成分の定量分析に使用した本格焼酎・泡盛の試料には、(1) 第40回本格焼酎・泡盛鑑評会出品酒¹⁰⁾ (236点)、(2) 第41回本格焼酎・泡盛鑑評会出品酒¹¹⁾ (248点)、(3) 第42回本格焼酎・泡盛鑑評会出品酒¹²⁾ (238点) 又は(4) 第41回本格焼酎・泡盛鑑評会出品酒¹¹⁾ から抽出した75点のいずれかとした。なお、成分と試料の組み合わせについては、Table 5 及び6 に併せて示す。

Table 2 GC and GC-MS operating conditions (pyrazine group)

	Condition
Carrier gas	He, 50 kPa
Oven	50 °C to 230 °C at 10 °C/min (hold 5 min) to 150 °C at -20 °C/min
Injection	1 min, splitless, 230 °C
Ion source temperature	200 °C
Detection	Multiple Reaction Monitoring
Collision energy	
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	18.00 V
2,3-Diethylpyrazine	21.00 V
Precursor ion	
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	<i>m/z</i> 135.10
2,3-Diethylpyrazine	<i>m/z</i> 136.10
Product ion	
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	<i>m/z</i> 66.10
2,3-Diethylpyrazine	<i>m/z</i> 107.10

4. 定量分析

各香気成分の濃度については、以下の方法により決定した。

- (1) サリチル酸メチル、ラウリン酸エチル、ヘキサノ酸、オクタン酸、ウイスキーラクトン、 β -イオノン及び2,5-ジメチルピラジン (No. 1, 2, 3, 4, 6, 9 及び 10)

固相マイクロ抽出 (SPME)-GC-MS により測定した。試料調製、機器分析及び結果処理については、既報⁸⁾に記載された「Compounds with a high boiling point」と同じ方法により実施した。

- (2) メチオノール及び2,3-ペンタンジオン (No.7 及び 15)

SPME-GC-MS により測定した。試料調製、機器分析及び結果処理については、既報⁸⁾に記載された「Compounds with a middle boiling point」と同じ方法により実施した。

- (3) マルトール (No. 8)

SPME-GC-MS により測定した。試料調製、機器分析及び結果処理については、福田ら¹³⁾の方法においてバニリンを分析したものと同一条件により実施した。

- (4) 2,3-ジエチルピラジン及び2-エチル-3,5-ジメチルピラジン (No.11 及び 12)

SPME-GC-MS により測定した。アルコール度数 20% (v/v) に希釈した試料 10 mL を 20 mL のバイアルに分取し、AOC-6000 (Shimadzu Corporation 製) を用いて抽出を行った。試料を 60°C、5 分間保温したのち、SPME ファイバー (50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 2

cm) で 60°C、30 分間抽出を行った。分析には GC-2010Plus (Shimadzu Corporation 製) を使用した。キャピラリカラムは、InertCap Pure-WAX (60 m $\times$ 0.32 mm i.d. 0.50 μ m, GL Science 製) を使用した。MS スペクトル分析は GCMS-TQ8040 (Shimadzu Corporation 製) を使用し、全て電子イオン化法により行った。測定条件は Table 2 に示す。なお、定量については絶対検量線法により実施した。また、2-エチル-3,5-ジメチルピラジンには夾雑物として構造異性体である 2-エチル-3,6-ジメチルピラジンが含有されていたことから、事前に GC-FID により分析することで純度を確認した。

- (5) 酢酸及び酪酸 (No.13 及び 14)

4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド (DMT-MM) を縮合剤として、短鎖脂肪酸をアミンで誘導体化する手法¹⁴⁾を一部改変し分析を実施した。アルコール度数 20% (v/v) に希釈した試料 100 μ L を 0.35 mL バイアルに分取し、内部標準として 550 mg/L 酢酸- d_4 を 10 μ L、さらに 200 mM *n*-オクチルアミン溶液を 2.5 μ L、200 mM DMT-MM 溶液を 2.5 μ L 添加し、室温で 9 時間以上反応させたのち、分析に供した。分析には GC-2010Plus (Shimadzu Corporation 製) を使用した。キャピラリカラムは、InertCap 5 (30 m $\times$ 0.25 mm i.d. 1.00 μ m, GL Science 製) を使用した。MS スペクトル分析は GCMS-TQ8040 (Shimadzu Corporation 製) を使用し、全て電子イオン化法で行った。測定条

Table 3 GC and GC-MS operating conditions (short chain fatty acids)

	Condition
Carrier gas	He, 70.5 kPa
Oven	60 °C (2 min) to 300 °C at 15 °C/min (hold 5 min)
Injection	split 1 : 1, 250 °C
Ion source temperature	200 °C
Detection	Multiple Reaction Monitoring
Collision energy	
N-Octylacetamide (Acetic acid)	6.00 V
N-Octylacetamide-d ₃ (Acetic acid-d ₄)	12.00 V
N-Octylbutanamide (Butyric acid)	6.00 V
Precursor ion	
N-Octylacetamide (Acetic acid)	<i>m/z</i> 114.00
N-Octylacetamide-d ₃ (Acetic acid-d ₄)	<i>m/z</i> 117.00
N-Octylbutanamide (Butyric acid)	<i>m/z</i> 199.00
Product ion	
N-Octylacetamide (Acetic acid)	<i>m/z</i> 72.10
N-Octylacetamide-d ₃ (Acetic acid-d ₄)	<i>m/z</i> 56.10
N-Octylbutanamide (Butyric acid)	<i>m/z</i> 156.20

件は Table 3 に示す。なお、定量については内部標準法により実施した。

(6) ソトロン (No.5)

磯谷らの方法¹⁵⁾に従って、分析を実施した。

(7) 2,4,6-トリクロロアニソール (No.16)

既報¹¹⁾の結果を引用した。

5. 香気寄与度の算出

本格焼酎・泡盛への品質への寄与を検討するため、香気寄与度の指標である OAV を算出した。OAV は「4. 定量分析」で得られた含有量を「2. 閾値調査」で決定した検知閾値で除した値である。

6. 官能評価用語の決定

110 ml 容のスクリュウ瓶に各香気成分を添加した 25% エタノール水溶液を 50 ml 導入したものをパネリストに供した。各香気成分の濃度は Table 7 のとおりで、原則として 90% 認知閾値の値を採用したが、ラウリン酸エチル、ヘキサン酸、オクタン酸、ウイスキーラクトン及び 2,5-ジメチルピラジンについては、予備試験の結果から、香りを認識しやすい濃度になるよう 90% 認知閾値の 2 倍の濃度に調製した。パネリストに対しては、香りの特徴をできるだけ具体的な言葉で記述すること、また「良い・悪い」といった主観的な表現や物質名は使用しないよう依頼した。なお、パネリストについては、「2. 閾値調査」の参加者から男性 21 名、女性 6 名の計 27 名が参加した。

7. 香気成分の分類

大石らの方法⁷⁾及び斎藤・綾部の方法¹⁶⁾を参考に香気特性による分類を行った。タンブラーグラスに各香気成分を添加した 25% エタノール水溶液を 30 ml 導入したものをパネリストに供した。各香気成分の濃度は Table 8 のとおりで、90% 認知閾値を基に香りを認識しやすい濃度になるように調製した。パネリストに対しては、香りの質の相違あるいは類似によって 32 物質を複数のグループに分類するよう依頼した。なお、分類にあたっては、【基準 1：グループの数は自由とする】、【基準 2：できるだけグループの数を少なくする（グループ数：基準 1 > 基準 2 > 1）】という 2 つの基準により実施するよう求めた。パネリストについては、「2. 閾値調査」の参加者から男性 20 名、女性 6 名の計 26 名が参加した。そのグループ化の結果から試料相互の非類似度（異なるグループに分類された回数 ÷ 全分類回数）を算出し、非類似度を距離として Ward 法によりクラスター分析を実施した。なお、統計処理にあたっては、JMP®13 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) を使用した。

結果及び考察

1. 閾値

閾値調査の結果、各成分の 25% (v/v) エタノール水溶液中の検知閾値及び認知閾値及びプロビット回帰

Table 4 Detection and recognition threshold

No.	Compounds	Detection threshold (μg/L)	Recognition threshold (μg/L)	90% Recognition threshold (μg/L)
1	Methyl salicylate	320	560	1,400
2	Ethyl laurate	99	260	950
3	Hexanoic acid	800	1,700	3,700
4	Octanoic acid	1,500	2,200	12,000
5	Sotolon	9.4	15	39
6	Whisky lactone	40	86	260
7	Methionol	910	2,100	4,100
8	Maltol	4,800	11,000	40,000
9	β-Ionone	1.7	3.0	53
10	2,5-Dimethylpyrazine	8,400	14,000	79,000
11	2,3-Diethylpyrazine	160	310	740
12	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	5.0	11	28
13	Acetic acid	39,000	79,000	120,000
14	Butyric acid	1,300	2,000	4,900
15	2,3-Pentanedione	110	270	810
16	2,4,6-Trichloroanisole	0.0018	0.0056	0.084

分析から決定した90%認知閾値はTable 4のとおりとなった。

ヘキサン酸の閾値(800 μg/L)は清酒中での検知閾値¹⁷⁾(2,300 μg/L)や40% (v/v) エタノール水溶液中での検知閾値¹⁸⁾(7,563 μg/L)と比較して、低い値となった。また、オクタン酸の閾値(1,500 μg/L)も、清酒中での検知閾値¹⁷⁾(1,800 μg/L)とはほぼ同等であるが、ビール中での検知閾値¹⁹⁾(5-10 mg/L)よりは大幅に低い値が得られた。したがって、これらの脂肪酸についてはエタノール濃度や共存化合物といった環境の影響を受けているものと推察される。

ソトロンの検知閾値である9.4 μg/Lは清酒中の検知閾値²⁰⁾である2.3 μg/Lの約4倍であった。これは溶媒のエタノール濃度による影響と推察される。

ウイスキーラクトンの検知閾値については、立体異性体により異なることが知られており、30% (v/v) エタノール水溶液中においてcis体で790 μg/L, trans体で67 μg/Lという値が報告されている²¹⁾。今回の試験においては今後、標準見本として使用するとした観点から、容易に入手可能な異性体混合物を試薬として使用したが、より閾値が低いtrans体に近い値となった。

メチオノールの検知閾値である910 μg/Lは、清酒中の閾値²²⁾である1,650 μg/Lよりも低い値となっていた。

マルトールの検知閾値は4,800 μg/Lとなり、水を溶媒とした検知閾値²³⁾として報告されている35 mg/Lよりも低かったが、これは溶媒の違いが影響を与えている可能性が考えられる。

β-イオノンの検知閾値である1.7 μg/Lは、同じく25% (v/v) エタノール水溶液を溶媒に用いた神渡らの報告²⁴⁾(1 μg/L)と、閾値の測定方法は異なるものの同等の結果が得られた。また、β-イオノンの閾値調査においては、パネリストに提示した最大濃度においても香りを識別できないパネリストが3~4割存在した。β-イオノンの香りに対する感受性は、香りの感覚に関与する遺伝子の配列により100倍程度異なることが知られており²⁵⁾、パネリストにより香りを認識できる濃度が大きく異なっていることが推察される。

ピラジン類のひとつである2-エチル-3,5-ジメチルピラジンには実験方法に記載のとおり、夾雑物として構造異性体である2-エチル-3,6-ジメチルピラジンが含有されていた。そこで、GC-FIDにより分析した結果、2-エチル-3,5-ジメチルピラジンの純度は、54.5%であることが確認された。これら2成分の水を溶媒とした閾値は2-エチル-3,5-ジメチルピラジンが0.04 μg/L、2-エチル-3,6-ジメチルピラジンが8.6 μg/Lと主成分である3,5体の方が大幅に低い値が報告されており²⁶⁾、香気寄与度については3,5体の影響が大きいと考えられる。検知閾値の値が水を溶媒とした場合と

Table 5 Maximum concentrations and maximum odor activity values

No.	Compounds	Maximum concentration (μg/L)						Maximum OAV						Sample*
		Rice	Barley	Sweet potato	Awa mori	Sake cake	Other	Rice	Barley	Sweet potato	Awa mori	Sake cake	Other	
1	Methyl salicylate	0.9	1.5	190	0.5	1.3	7.5	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	(1)
2	Ethyl laurate	450	900	1,400	2,400	2,600	1,100	4.6	9.1	15	24	27	11	(1)
3	Hexanoic acid	4,700	3,400	1,700	1,900	11,000	210	5.9	4.3	2.1	2.4	14	0.3	(1)
4	Octanoic acid	6,700	940	1,300	2,600	6,400	1,000	4.5	0.6	0.9	1.7	4.3	0.7	(1)
5	Sotolon	Maximum concentration in all categories : 13						Maximum OAV in all categories : 1.4						(4)
6	Whisky lactone	180	440	690	130	120	300	4.4	11	17	3.1	2.9	7.6	(1)
7	Methionol	1,700	4,000	2,300	3,300	450	1,500	1.8	4.4	2.5	3.6	0.5	1.6	(1)
8	Maltol	0.0	31	870	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	(3)
9	β-Ionone	0.0	0.1	23	0.0	0.0	3.1	0.0	0.0	14	0.0	0.0	1.8	(1)
10	2,5-Dimethylpyrazine	0.0	400	0.0	0.0	0.0	220	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	(1)
11	2,3-Diethylpyrazine	0.2	5.5	200	0.4	4.5	3.2	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	(2)
12	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	0.1	27	0.7	0.0	0.0	10	0.0	5.4	0.1	0.0	0.0	2.1	(2)
13	Acetic acid	100,000	170,000	440,000	78,000	100,000	140,000	2.6	4.3	11	2.0	2.6	3.5	(2)
14	Butyric acid	680	450	740	1,200	2,400	800	0.5	0.3	0.6	0.9	1.8	0.6	(2)
15	2,3-Pentanedione	62	100	960	0.0	0.0	79	0.6	0.9	8.7	0.0	0.0	0.7	(1)
16	2,4,6-Trichloroanisole	Maximum concentration in all categories : 0.033						Maximum OAV in all categories : 18						(2)

* (1) All samples in 40th Contest, (2) in 41th Contest, (3) in 42th Contest, (4) Selected 75 samples in 41th Contest

Table 6 Mean concentrations and mean odor activity values

No.	Compounds	Mean concentration (μg/L)						Mean OAV						Sample*
		Rice	Barley	Sweet potato	Awa mori	Sake cake	Other	Rice	Barley	Sweet potato	Awa mori	Sake cake	Other	
2	Ethyl laurate	110	120	280	560	640	230	1.1	1.2	2.9	5.7	6.4	2.3	(1)
3	Hexanoic acid	350	140	220	490	2,100	85	0.4	0.2	0.3	0.6	2.6	0.1	(1)
4	Octanoic acid	290	87	480	1,100	2,000	170	0.2	0.1	0.3	0.7	1.4	0.1	(1)
6	Whisky lactone	14	31	13	11	11	23	0.4	0.8	0.3	0.3	0.3	0.6	(1)
7	Methionol	360	700	400	890	170	510	0.4	0.8	0.4	1.0	0.2	0.6	(1)
9	β-Ionone	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.1	(1)
11	2,3-Diethylpyrazine	0.0	0.1	31	0.0	0.4	0.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	(2)
12	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.2	(2)
13	Acetic acid	46,000	52,000	69,000	50,000	54,000	74,000	1.2	1.3	1.8	1.3	1.4	1.9	(2)
14	Butyric acid	330	240	340	560	1,100	460	0.3	0.2	0.3	0.4	0.9	0.4	(2)
15	2,3-Pentanedione	4.0	2.0	38	0.0	0.0	10	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.1	(1)

* (1) All samples in 40th Contest, (2) in 41th Contest

比較して大きくなっていることは、エタノール濃度による影響と推察される。

有機酸（短鎖脂肪酸）では、酢酸に関して、清酒中の閾値¹⁷⁾ (37,000 μg/L) とは大きな変化は見られなかったものの、ビール中での閾値¹⁹⁾ (60–120 mg/L) や 40% (v/v) エタノール水溶液中での閾値¹⁸⁾ (75,521 μg/L) と比較すると低い値となっていた。酪酸に関しては、清酒中の閾値¹⁷⁾ (4,300 μg/L) 及びビール中の閾値¹⁹⁾ (2–3 mg/L) に対して比較的低い値が得られた。これらの成分についても、共存化合物といった環境の影響を一定程度受けているものと推察される。

酒類のカビ臭の主な原因物質とされている 2,4,6-ト

リクロロアニソール (TCA) については清酒中の検知閾値²⁰⁾ である 0.00075 μg/L とワイン中の検知閾値²⁷⁾ である 4 ng/L の中間的な値が得られていた。

2. 香気寄与度

閾値調査を実施した 16 成分が本格焼酎・泡盛の品質に寄与しているかを検討するために、定量分析によって測定した含有量と検知閾値を用いて OAV を算出した。OAV は一般的に 1 以上の値となった場合に、含有量が検知閾値よりも高いことから品質への寄与があると考えられている。各香気成分について、本格焼酎・泡盛鑑評会出品酒のカテゴリー別の最大含有量及び OAV の最大値を Table 5 に示す。なお、TCA に

Table 7 Attribute terms of 16 compounds

No.	Compounds	Concentration (μg/L)	Terminology
1	Methyl salicylate	1,400	medicinal (patch)
2	Ethyl laurate	1,900	soapy
3	Hexanoic acid	7,400	herbal
4	Octanoic acid	25,000	resin (rubber), oily
5	Sotolon	39	caramel, sweet, curry
6	Whisky lactone	520	sweet, coconut
7	Methionol	4,100	pickles
8	Maltol	40,000	cotton candy, sweet, sugar
9	β -Ionone	53	floral
10	2,5-Dimethylpyrazine	160,000	nuts, grassy
11	2,3-Diethylpyrazine	740	moldy, earthy
12	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	28	coffee, burnt, oily
13	Acetic acid	120,000	vinegar
14	Butyric acid	4,900	cheese, rotten
15	2,3-Pentanedione	810	yogurt
16	2,4,6-Trichloroanisole	0.084	moldy

については検出された点数が出品酒 248 点中 7 点と非常に少なかったことから、また、ソトロンについては出品酒全体ではなく抜粋したものの分析値であることから、原料別ではなく全てのカテゴリーを統合したうえで最大含有量及び OAV の最大値を示す。サリチル酸メチル、マルトール、2,5-ジメチルピラジン以外の 13 成分については、OAV の最大値がいずれかのカテゴリーにおいて 1 以上となっていることから、本格焼酎・泡盛の品質に寄与があることが示唆された。サリチル酸メチルや 2,5-ジメチルピラジンは判別分析をする上では原料に特徴的な成分と報告されているが¹³⁾、検知閾値が高いことから少なくとも上立香においては香気への寄与が低いことが示唆された。なお、ウイスキーラクトンについては、多くのカテゴリーにおいて OAV の最大値が 1 以上となっているが、1 を上回っていたものは全て樽貯蔵に該当する出品酒であり、樽貯蔵の特徴香として存在していることが示唆された。

本格焼酎・泡盛の品質への寄与が示唆された 13 成分のうち、ソトロンと TCA を除いた 11 成分について、本格焼酎・泡盛のカテゴリー別の平均含有量及び OAV の平均値を Table 6 に示す。ラウリン酸エチルについては、泡盛や酒粕焼酎において OAV の平均値が他のカテゴリーと比べて比較的高い値となっていた。また、酒粕焼酎においては、ヘキサノ酸、オクタン酸といった脂肪酸についても比較的高い OAV の平均値であった。酢酸について、OAV の平均値がその他の

原料のカテゴリーにおいて最も高くなっているが、この理由としては黒糖焼酎の影響が大きく、黒糖焼酎単独での OAV の平均値は 2.6 となっていた。これは、黒糖焼酎において甘露焼酎と比較して酢酸の濃度が高くなるという瀬戸口らの報告²⁸⁾とも一致している。11 成分のうち、6 成分については全てのカテゴリーにおいて OAV の平均値が 1 以下となっていることから、OAV の平均値が 1 を上回っているその他の 5 成分と比較して、品質への寄与が限定的であると推定される。

3. 官能評価用語

評価を行った 16 種類の香気成分について、抽出された代表的な官能評価用語を Table 7 に示す。ヘキサノ酸について、清酒では「脂肪酸」の標準見本として設定されており⁴⁾、認知特性は「油」、「樹脂」とされているが¹⁷⁾、今回評価した濃度、25% (v/v) のエタノール水溶液という環境においては「ハーブ様」と表現されることが多くなった。一方でオクタン酸については、清酒での試験と同様に、「樹脂」や「油」という表現が多く見受けられた。ソトロンについては、濃度によって「カレー様」、「漢方薬様」、「焦げ臭」や「蜂蜜様」といった様々な香りを連想させるとされているが²⁹⁾、今回の試験においても「カaramel」や「甘い」といった特性に加えて、「カレー様」と表現するパネリストも見受けられた。 β -イオノンについては、過去の報告²⁴⁾と同様に「花様」という表現が代表的となった。ピラジンについては、3 種類の化合物を評

Table 8 Concentration of reference standards (32 compounds)

No.	Compounds	Concentration (μg/L)
1	Isoamyl acetate	31,000
2	Ethyl hexanoate	2,100
3	Ethyl 2-methylbutyrate	60
4	Ethyl isobutyrate	74
5	Ethyl acetate	360,000
6	β -Phenethyl acetate	19,000
7	β -Phenethyl alcohol	300,000
8	Rose oxide	4.8
9	Linalool	500
10	β -Ionone	210
11	β -Damascenone	1.2
12	Vanillin	4,000
13	Sotolon	39
14	Whisky lactone	510
15	2-Furanmethanthiol	0.076
16	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	28
17	Furfural	130,000
18	4-Vinylguaiacol	870
19	Guaiacol	330
20	S-Methyl thioacetate	330
21	Dimethyl trisulfide	0.34
22	Acetic acid	240,000
23	Butyric acid	4,900
24	Diacetyl	400
25	Acetaldehyde	83,000
26	Hexanal	280
27	Isovaleraldehyde	35
28	Isoamyl alcohol	690,000
29	Ethyl laurate	1,900
30	Octanoic acid	25,000
31	1-Octen-3-ol	120
32	2,4,6-Trichloroanisole	0.084

価したが、それぞれ異なる特性を示すということが確認された。2,3-ペンタンジオンの香気特性は「ヨーグルト様」と表現されることが多く、構造が類似しているジアセチルと同じ傾向が見受けられた⁴⁾。酢酸、酪酸、TCAについては、清酒での評価と比較して評価用語に大きな違いは見られなかった^{17,20)}。

4. 香気成分の分類

これまでに報告された⁷⁾あるいは我々が報告^{8,9)}及び検討を行ってきた、全55成分から、OAVの値から品質への寄与が明確で、香気特性が異なる32成分を選抜し、評価に適切な濃度を検討して標準見本候補物質を設定した (Table 8)。当該候補物質を用いて、香気特性による分類試験を実施した。26名のパネリストが2つの基準によって分類を実施したことから、

全分類回数は52回となった。非類似度を距離として Ward 法によりクラスター分析を行った結果を Fig. 1 に示す。図中の破線部分で分割すると、32の香気成分は8つのグループに分類することができる。ここからは、個々のグループについてその特性を考察する。まず、第1グループについては、酢酸イソアミルやヘキサン酸エチル (カプロン酸エチル)、イソ酪酸エチルをはじめとした果実の香りを連想させるエステルが含まれており、「果実様」のグループが得られた。第2グループには、 β -フェネチルアルコールやリナロールといったバラやラベンダー等の「花様」の香りを呈する化合物がグループ化された。第3グループはバニリン、ソトロン、ウイスキーラクトンといった主に「甘い香り」に寄与する成分により構成された。バニ

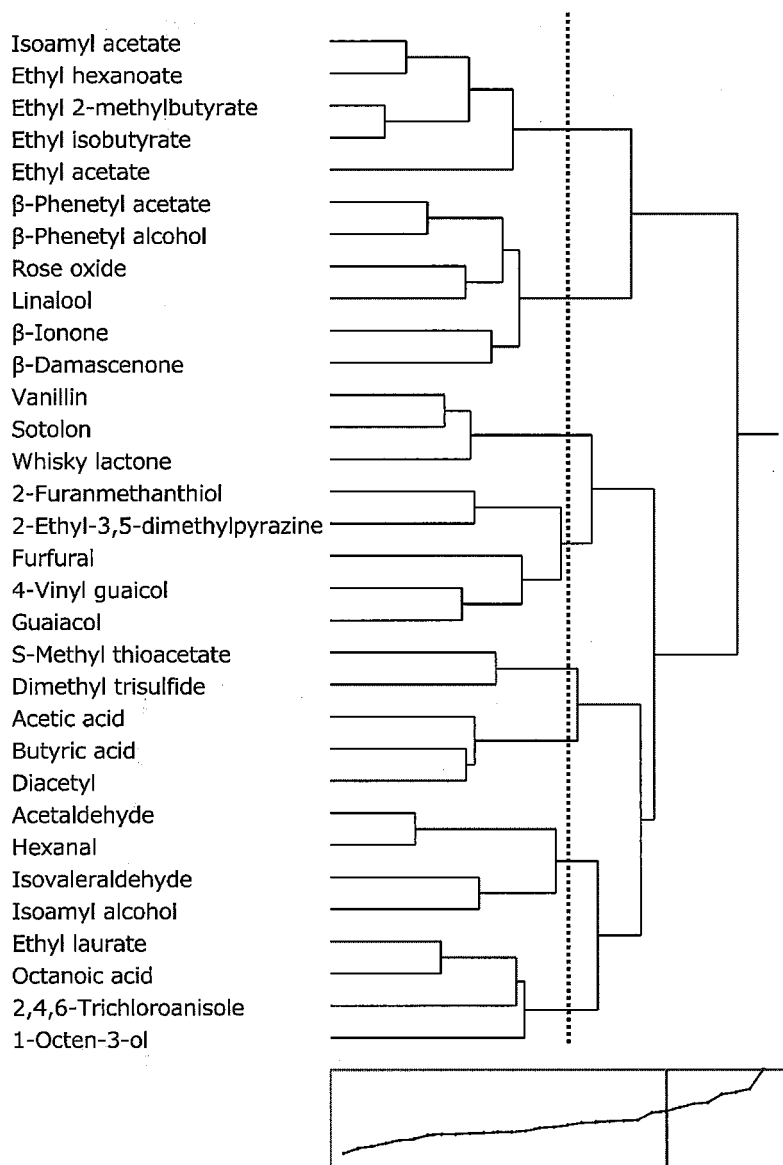


Fig. 1 Hierarchical cluster analysis of 32 reference standards

リンは樽貯蔵や泡盛の熟成³⁰⁾と、ウイスキーラクトンは前述のとおり樽貯蔵と、ソトロンについても清酒の熟成¹⁵⁾のみならず泡盛の熟成³¹⁾と関係が深い成分とされていることを踏まえると、当該グループは貯蔵熟成に関する香りといった考え方も推測される。なお、β-ダマセノンについては、これまでの評価においても⁸⁾、90% 認知閾値に近い濃度では「花様」、「果実様」、「甘い」等と様々な評価がされていることから、第1、第2及び第3グループの境界に存在している可能性も

考えられる。第4グループには、グアヤコールや4-ビニルグアイアコール(4-VG)といった「薬品様」や「燻製様」の香りを有するフェノール化合物に加えて、フルフラールや2-フランメタンチオールといった「煙臭」や「香ばしさ」に寄与する成分が分類された。第5グループは、チオ酢酸S-メチルとDMTSといった「硫黄様」の香りを有する2種類の硫黄化合物によって構成された。第6グループには、酢酸、酪酸といった有機酸に、「乳製品様」の特性を

有するジアセチルが分類された。この結果は、清酒のフレーバーホイール上の分類とも傾向が一致している³⁾。第7グループには、イソバレルアルデヒドやイソアミルアルコールといった「溶媒様」と表現される香りとアセトアルデヒドやヘキサナールといった「草様」の香り特性を有する化合物が含まれ、化合物分類としてはアルデヒド類の化合物が集約されている。最後の第8グループには、ラウリン酸エチルやオクタン酸といった「石鹸」や「油」といった比較的重たい香りを連想させる化合物に加えて、「カビ臭」の原因物質であるTCA、そして「きのこ様」の香りに寄与する1-オクテン-3-オールが分類された。このグループ全体としては特定の香り特性に寄与するといったとらえ方は難しいが、その他のグループと類似性の低い香りが集約されたのではないかと推察された。

このように32種類の標準見本候補物質は、分類試験の結果、8つのグループに大別されることが明らかとなり、大部分のグループには共通する香り特性が見受けられることが確認された。これらの結果は本格焼酎・泡盛のフレーバーホイールを作成するにあたって基盤となる情報としての活用が期待される。

要 約

本格焼酎・泡盛の香気成分と官能評価用語の関係性を明らかにすることを目的として16の成分について、検知閾値及び認知閾値の決定を行った。また、得られた結果を用いてOAVを算出した結果、13成分については本格焼酎・泡盛の品質に寄与があることが示唆された。併せて各成分に対応する官能評価用語を抽出した。本研究の16成分に加え、本格焼酎・泡盛の香気に寄与するものとしてこれまでに閾値、官能特性や香気寄与度の報告がある39成分の併せて55成分の中から、品質への寄与が明確で、香気特性が異なる32成分を選抜し、標準見本候補物質を設定した。当該候補物質を用いて、香気特性による分類試験を実施した結果、各香気成分は8つのグループに大別されることが確認された。今後は得られた結果を基に本格焼酎・泡盛フレーバーホイールを作成する予定としている。

参考文献

1) M. C. Meilgaard, D. S. Reid and K. A. Wyborski : *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **40**, 119-128 (1982)

- 2) K. Y. M. Lee, A. Paterson, J. R. Piggott and G. D. Richardson : *J. Inst. Brew.*, **107**, 287-313 (2001)
- 3) 宇都宮仁, 磯谷敦子, 岩田博, 中野成美 : 酒類総合研究所報告, **178**, 45-52 (2006)
- 4) 酒類総合研究所 HP : 「清酒のにおいとその由来について (2011/07)」, <https://www.nrib.go.jp/data/pdf/seikoumisan.pdf> (参照 2020-05-29)
- 5) 宮本宗周 : 醸協, **113**, (9), 536-543 (2018)
- 6) 鹿児島大学農学部焼酎発酵学教育センター HP : 「本格芋焼酎フレーバーホイール (平成30年4月11日初版)」, <https://chem.agrikagoshima-u.ac.jp/honkaku/pdf/190513.pdf> (参照 2020-05-29)
- 7) 大石雅志, 猫垣加奈子, 梶原康博, 高下秀春, 下田雅彦, 岡崎直人 : 醸協, **108**, (2), 113-121 (2013)
- 8) Y. Osafune, K. Toshida, J. Han, A. Isogai and N. Mukai : *J. Inst. Brew.*, **126**, 131-135 (2020)
- 9) 長船行雄, 利田賢次, 韓錦順, 磯谷敦子, 向井伸彦 : 令和元年度日本醸造学会大会講演要旨集 (2019)
- 10) 向井伸彦, 金井宗良, 高橋正之, 西堀奈穂子, 武藤彰宣, 芳村俊広, 後藤奈美 : 酒類総合研究所報告, **190**, 19-34, (2018)
- 11) 向井伸彦, 磯谷敦子, 金井宗良, 高橋正之, 長船行雄, 武藤彰宣, 芳村俊広, 後藤奈美 : 酒類総合研究所報告, **191**, 18-36, (2019)
- 12) 酒類総合研究所 HP : 「第42回本格焼酎・泡盛鑑評会の結果について (令和元年6月21日)」, <https://www.nrib.go.jp/kan/pdf/42syokeka.pdf> (参照 2020-05-29)
- 13) 福田央, 韓錦順, 水谷治, 金井宗良, 山田修 : 醸協, **111**, (8), 545-555, (2016)
- 14) A. Sonoda, N. Kamiyama, S. Ozaka, Y. Gendo, T. Ozaki, H. Hirose, K. Noguchi, B. Saechue, N. Sachi, K. Sakai, K. Mizukami, S. Hidano, K. Murakami and T. Kobayashi : *Genes Cells.*, **23**, (12), 1043-1055, (2018)
- 15) 磯谷敦子, 宇都宮仁, 岩田博 : 醸協, **99**, (5), 374-380, (2004)
- 16) 斉藤幸子, 綾部早穂 : 臭気の研究, **33**, 1-12, (2002)
- 17) 宇都宮仁, 磯谷敦子, 岩田博 : 醸協, **99**, (10), 729-734, (2004)
- 18) V. Uselmann and P. Schieberle : *J. Agr. Food*

- Chem.*, **63**, (7), 1948-1956, (2015)
- 19) ビール酒造組合同国際技術員会（分析委員会）
編：BCOJ 官能評価法，日本醸造協会，東京，
(2002)
- 20) 宇都宮仁，磯谷敦子，岩田博：醸協，**99**，(9)，
652-658，(2004)
- 21) K. Otsuka, Y. Zenibayashi, M. Itoh and A. Tot-
suka : *Agr. Biol. Chem.*, **38**, (3), 485-490,
(1974)
- 22) 大場俊輝，高橋康次郎，飯田修三，北本勝ひこ，
佐藤信，難波康之祐：醸協，**76**，(7)，487-
490，(1981)
- 23) A. Pittet, P. Rittersbacher and R. Muralidhara
: *J. Agr. Food Chem.*, **18**, (5), 929-933, (1970)
- 24) 神渡巧，瀬戸口眞治，上田次郎，瀬戸口智子，
緒方新一郎：醸協，**101**，(6)，437-445，(2006)
- 25) S. R. Jaeger, J. F. McRae, C. M. Bava, M. K.
Beresford, D. Hunter, Y. Jia, S. L. Chheang, D.
Jin, M. Peng, J. C. Gamble, K. R. Atkinson, L.
G. Axten, A. G. Paisley, L. Tooman, B. Pineau,
S. A. Rouse and R. D. Newcomb : *Current Bi-
ology*, **23**, (16), 1601-1605, (2013)
- 26) R. G. Buttery and L. C. Ling : *Lebensm.-Wiss.
u.-Technol.*, **30**, 109-110, (1997)
- 27) J. M. Amon, J. M. Vandeppeer and R. F. Simp-
son : *Aust. N. Z. Wine Ind. J.*, **4**, 62-69, (1989)
- 28) 瀬戸口智子，神渡巧：醸協，**109**，(1)，49-59，
(2014)
- 29) 高橋康次郎：醸協，**85**，(5)，286-292，(1990)
- 30) 小関卓也，岩野君夫：醸協，**93**，(7)，510-
517，(1998)
- 31) 玉村隆子，望月智代，仲本健吾，比嘉賢一：沖
縄県工業技術センター研究報告，**16**，7-10，
(2013)