

酒精飲料の香気成分について

大阪大学工学部 吉 川 光 一

一口に酒精飲料といってもその種類は分類方法いかんによっては数千種以上にもおよぶものである。これを学術的に分類するならば一応次のごとく分類される。

すなわち醸造酒、蒸溜酒および混合酒の3種である。

醸造酒は醸酵させて出来たものをそのまま飲むこともあるが、通常は濾過して粕を除いたものを飲用に供する。

清酒、ビール、ぶどう酒、リンゴ酒などがこれに属している。蒸溜酒は酒類または酒粕などを蒸溜したもので、アルコール度が高くエキス分がないので強烈な味である。

焼酎、ウイスキー、ブランデー、ウオッカ、ラム高粱酒などがこれに含まれる。混成酒は醸造酒とか蒸溜酒などをもとにしてこれに種々の香料や砂糖などで味付けするかまたは薬物を添加したり、色素を加えたりしてつくるリキュール、カクテルなどである。薬酒もこれに含まれる。これら酒精飲料の魅力は個々の酒がもつ独特の風味にある。このため古くから多くの化学者により風味を構成している成分について種々研究されてきたがなにごん量的に非常に少ないため十分な成果が見られなかった。

幸いにも1952年 James, Martin などの研究により急速に発展したガスクロマトグラフィーによる分析技術とその他の器機分析法、たとえば赤外線分析の応用などにより、従来その解明が極めて困難であった微量の香気成分がかなり容易に同定できるようになった。

上記のごとく酒精飲料には数多くの種類があり、それと同時にそれらの香味もすべて異なっている。極端な例として同一醸造場の酒でも異なった倉で醸造された時、原料仕込方法が同じでもできた製品に若干の差が見られるといわれている。

かように非常に微妙な性質を有しているので、その詳細をすべてについてのべることはほとんど不可能なことである。そのため、われわれになじみ深い清酒を中心としてビール、ウイスキー、ブドウ酒などの香気成分について主としてガスクロマトグラフィーを用いて得られた最近の成果を紹介することにする。

1. 清 酒

酒造米を用い麹菌および酵母より完全な管理下で生産された代謝産物である清酒の微量化学成分の検索は相当古くから行なわれている。特にアルデヒドの消長については黒野および山田の詳細な研究がある。^{2)~17)} また山田は香気を形成する主要な揮発成分としてギ酸、醋酸、ガダベリン、イソブチルアルコール、イソアミルアルコール、活性アミルアルコール、パミルチン酸エステル、ステアリン酸エチル、アセトアルデヒド、バレアルデヒドおよびフルフロールの存在を報告している。¹³⁾¹⁴⁾

平¹⁵⁾および富安¹⁶⁾はそれぞれアセトインおよび2, 3-ブチレンジョーリルの分布を究明し、山田¹⁷⁾も同様な研究を行なっている。さらに平¹⁸⁾は β フェニルエチルアルコールを清酒中に証明している。また東¹⁹⁾はポーログラフによりアセターの存在を証明している。

富安は清酒の腐敗臭の一因をなす火落香の本体の主成分がジアセチルであることを認めている。^{29) 28)} さらに山田、²⁴⁾ 森²⁵⁾、および橋田²⁶⁾²⁷⁾により火落香に関する研究が行なわれている。熟成期間を短縮するために人工調熟を行なった時の揮発成分の変化について寺本²⁸⁾の研究がある。

近時合成清酒の品質向上を目的として清酒香気成分の本体に関する詳細な研究が行なわれている。中でも守随²⁹⁾などは吟醸香が種々の脂肪酸エステル中官能的にノルマルヴァレリアン酸エステルおよびカプロン酸エステルであることを認め、さらに米の成分をなすアミノ酸および脂肪から香気成分の由来を検討し、清酒香気の本體について究明している。^{29)~33)}

これらの諸研究の結果、清酒の香気は単純なものではなく、数多くの成分よりなっていることが明らかとなった。

これまでの研究手段に疑問をもった山本はメルカプタン類に特別な親和性を示す化学活性樹脂の一つであるハイドロキノンホルマリン樹脂の構造特性に基づいた選択吸着性と、予め香味液(合成清酒添加用醸造酒)の精製に使用した活性炭を熱エタノールで抽出、再活性化した活性炭の有する非選択吸着性に着目した新しい吸着法に

よって、清酒香気成分のはば全量を能率よく捕集することに成功している。この方法により醸造後14か月を経た古酒約1ℓより従来全く知られていなかった16種におよぶ微量の香気成分の存在を明らかにし、同時にそれらの収量から元の清酒における濃度の概要を報告している。^{34)~43)} 吸着法により発見された成分を表1に示す。

表1 吸着捕集物の中の新香気成分

I. ハイドロキノホルマリン	II. 再生活性炭捕集物
焦性葡萄糖エチル	α -オキシイソカプロン酸エチル
α -ケトン-酪酸エチル	乳酸エチル
α -ケトイソ吉草酸エチル	桂皮アルデヒド
ベンツアルデヒド	ヴァニリン
フェニルアセトアルデヒド	β -フェニルエチルアルコール
α -オキシベンツアルデヒド	酢酸エステル
P-オキシ桂皮酸	ヴァニリン酸
フェニル酢酸エチル	フェルラ酸
P-オキシ安息香酸およびそのエステル	

この中、沸点75°C/2mm Hg の溜分は比較的収量も多く、 β -フェニルエチルアルコールのような香気を有し、合成酒に1 mg/ℓ 添加すると何等自然な感を害うことなく香、味ともに顕著な品質の向上が見られるとのべている。この区分をガスクロマトグラフィーで検した結果、主要な1ピークの他に幾つかの小ピークが存在して、主要な1成分に幾つかの微量の成分が混在していることを認めた。(図1) ついで同区分をアルカリ処理後、中性成分をとって同様にガスクロマトグラフィーで検すると

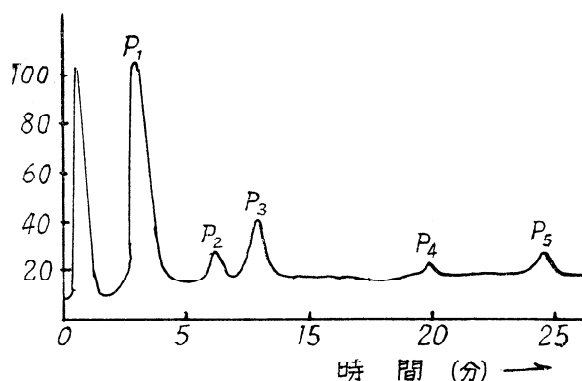


図1 B—P. E. A区分加水分解生成不揮発酸エチルエステルのG. C.

前に混在した小ピークは何れも完全に消失していることよりして、エステルであることを認めている。

また加水分解で得た主要成分である中性成分は、元素分析、混融試験の結果、すでに平¹⁸⁾によってその存在が報告されている β -フェニルエチルアルコールであることを確実に証明している。本化合物は強いバラのような香りを有し、バラ油、橙花油の精油成分で、これらは後述のビール、ブドウ酒中にも認められている。このものを前と同様に1 mg/ℓ 合成酒に添加して検すると今度は同アルコール特有の青味臭、白粉臭が付与されて明らかに不自然で、このことから純粋なものをを用いても付け香などの不自然感を免れることができないことを意味し、加水分解前に存在した微量のエステル類が、同区分の自然感の付与に重要な因子となるとのべている。

加水分解によって得た酸区分は乳酸、吉草酸、酢酸の他に α -オキシイソカプロン酸(ロイシン酸)が存在し、ガスクロマトグラフィーによって β -フェニルエチルアルコール酢酸エステルの他は何れもエチルエステルであることを確かめ、この中でもロイシン酸エチルは醸造物中にその存在が始めて明らかにされた香気成分で、各種の香気成分に微量添加してその効果を験した結果、特に顕著な自然感の付与に重要な因子となっていると考えられていたことを裏付けるとともにその本体の一つを明らかにしている。

以上のごとく山本は清酒の香気について新しい香気成分の捕集方法により従来知られなかった幾つかの微量成分の存在を明らかにし、それらの効果から清酒香気の構成について新しい知見を述べている。

かように清酒特有の香気成分の本体が究明されつつあるが、筆者などは清酒のごとき複雑微妙な飲料にあっては、その香気は多くの成分がある一定の割合で均衡を保った時に初めて独特の香りとして感知されるものと考えこれら香気成分を同時に検出定量し、さらに各醸酵段階でのそれらの成分組成の変化を知るためにガスクロマトグラフィーの応用を試みた。ここで問題となるのはガスクロマトグラフに注入する試料の調製法である。すなわち、酒精飲料の香気成分の捕集方法は大量に存在する水とアルコールからいかに効果的に微量に存在するこれらの成分を分離することであって、このため種々の方法が考案され実施されてきた。これらのうち適当と考えた数種の方法を比較検討した結果から、操作が簡便で大量の試料が得られる場合は別として、使用する試料量の割に検出される成分がかなり多いことと、さらに熱による化学成分の変化の可能性の少ないことを考慮して R. Mecke など⁴⁴⁾の行なったエーテル-n-ペンタン抽出法を用いて清酒の香気スペクトルについて研究を行なった。

Table. 2 Saké aromac omponentr content. (γ /ml)

Peak No.	Componentr	Content
4	Acetaldehyde	1.50
5	Methyl acetate	0.15
6	Propion aldehyde	trace
7	Acetone	trace
8	Metayl alcohol	5.63
9	Ethyl acetate	3.60
10	Ethyl alcohol	48.75
11	iso-valero aldehyde	1.50
12	Methyl-n-butylate	0.68
13	n-propyl alcohol	5.25
14	Ethyl-n-butylate	0.60
15	iso-butyl alcohol	22.50
16	n-butyl alcohol	4.50

Table. 3 Koji aroma comp onentr content. (γ /g)

Peak No.	Componentr	Content
4	Acetaldehyde	0.23
5	Methyl acetate	0.75
6	Acetone	0.15
7	Methyl alcohol	0.60
8	Ethyl alcohol	3.00
9	n-propyl alcohol	1.13
10	Ethyl-n-butylate	0.30
11	iso-butyl alcohol	1.20
12	iso-amyl alcohol	3.00

本法はさらに溶媒相に移行する大量のエチルアルコールが除去できるので、これによりクロマトグラフィー中妨害される成分の検出も可能である。

本法で得られた清酒および清酒原料の一つである米麴中の揮発成分とそのガスクロマトグラムの一例を表2、表3および図2および図3に示す。⁴⁵⁾⁴⁶⁾

量的には異なるが、米麴中で検出された成分はすべて清酒中に見出されたが、これがそのまま移行したのか否かは現段階では不明である。以上のごとく山本は主として清酒中の高沸点香気成分について詳細な研究を行っているが、筆者などは低沸点の揮発成分を同時に検出定量し、それらの大体の濃度比率を追求したことである。

なお筆者等はさらに揮発性含硫黄化合物として清酒中にメチルメルカプタンとブチルメルカプタンの存在を認めている。⁴⁷⁾

以上清酒香気成分について現在までに得られた結果の大略を紹介した。

2. 麦 酒

ビールの種類について簡単にのべると、黒ビールのミュンヘンビール、淡色でホップのきいたピルゼンビール、その中間でコクのあるウイナービールの3種が代表的なものとされているが、近年嗜好の変化などからピルゼンビールに類する淡色型が大部分占めている。

わが国のビールもこれに属し、ドイツ式による低温下面醸酵によって醸造される。イギリスでは上面醸酵によ

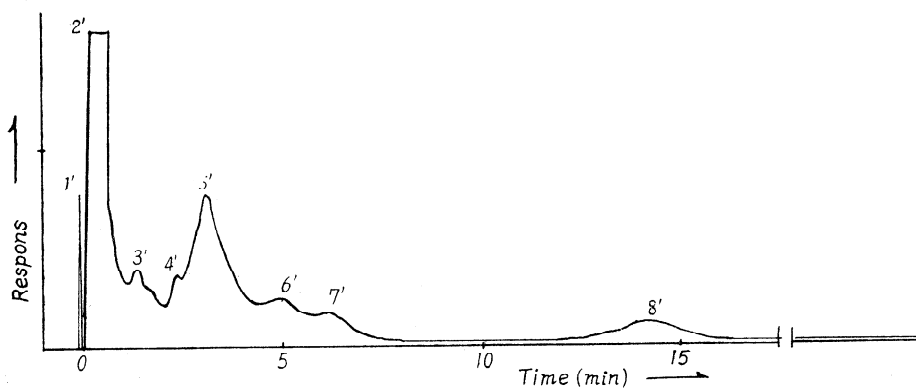
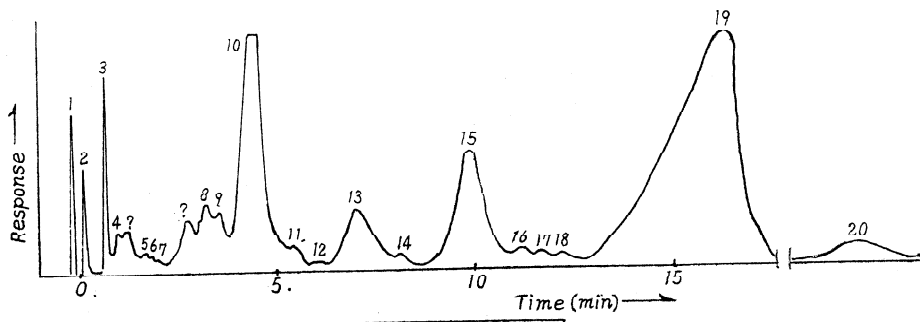


Fig. 2 GasChromatogram of Volatile componerts in Sake. Column, Polgetylenglycol 100c
He flowrate ; 66 ml/min
Temperatnre ; 90°C.

Fjg. 3 Gas Chromatogram of Volatile components in Koji. Column; Polgethylenglycol 6000.

He flow rate ; 70 ml/min.
Temperatnre ; 100°C.



るスタウト、エールなどのビールが発達している。

ビールの揮発成分の研究にガスクロマトグラフィーを初めて応用したのは Vander Kloot 等⁴⁸⁾と思われる。彼等は29種の米国产ビールから5種の成分の存在を報告している。

その平均値を表4に示す。

Table. 4 Average Volatile Componentr of American Beerr

	ppm
Ethyl acetato	21.4
Acetone	0.44
Amyl acetate	2.6
d-Amyl alcohol	19.5
Iso-amyl alcohol	57.7
Total amyl alcohol	73.9

彼等⁴⁹⁾はさらに34種の米国产ビールについて検討を行ない、メチルアルコール、n-プロピルアルコールおよびイソブチルアルコールの分布について述べている。これらの結果を図4~6に示す。

F. Zientara 等⁵⁰⁾は米国产ビールと欧州産輸入ビールの揮発成分の比較研究を行なっている。その中でアセトン、アミルアセテートおよびアミルアルコールはほとんど同じであるが、アセトアルデヒドとエチルアセテートが欧州産ビールの方にかなり高いことを認めているが、これらとそれらの品質との間の厳密な関係についてはまだ研究が必要であるとしている。

表5にこれらのピークの高さによる相違の平均値を示す。

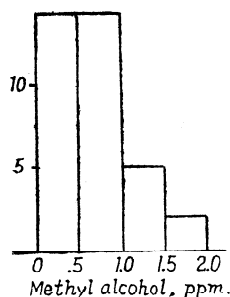


Fig. 4 Frenqaency distri butirn, methyl alcohol parts per million by weight. Determmations on 34 American beers.

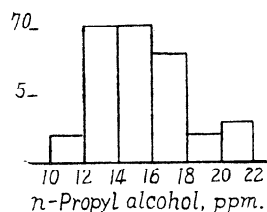


Fig. 5 Frequency distri bu tion, n-propyl alcohol; Parts pen mill ion by weight. Determmations on 34 American beers.

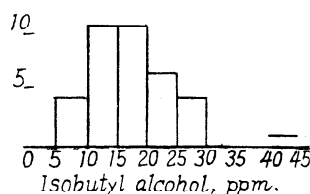


Fig. 6 Frequency distri bu tio isobutyl alcohol parts per million by weight. Determi nation on 34 American beers.

Table. 5 Volatile Constituents in american beers and Imported Europeam Beerr.

American	Acetaldehyde, Acetone, EthylAcetate	12.3(6~20) 2.9(2~4) 28.6(22~41)
	Amyl Acetate Amyl Alcohol	63(4~10) 31.7(26~36)
European	Acetaldehyde, Acetone, Ethyl Acetate	17.8(8~2.8) 3.1(2~4) 36.6(21~51)
	Amyl Acetate Amyl Alcohols	6.3(5~8) 30.0(27~34)

() : Range.

Figures are in heights of peak on chromatograms in recorder scale units.

Howard 等⁵¹⁾ および Harold 等はホップ油の研究を行ない、これらの成分のある種のものが最終的にビールの香気に影響するとのべている。また Hudson 等⁵²⁾は数種の英国産ビールのフーゼル油中の高級アルコールの含量について研究し、その約70%がイソアミルアルコールと活性アミールアルコールがしめ、また63種のビール中のフーゼル油含量の測定から仕込方法により相当異なることを示している。

たとえば、普通の貯蔵ビールでは平均54ppm×程度であるが、上面醸酵法の skimming system で行なったものでは101ppmにも達する。

Harold 等⁴³⁾は溶媒抽出物の蒸溜にて得た濃縮物のガスクロマトグラフとペーパクロマトグラフの両法により表6に示す化合物を確認している。またこれらビール抽出物中に先に確認したホップ油中の成分と比較研究を行ない、そのうち数種は明らかにホップ油に起因するとのべている。

さらに Harold 等⁵²⁾はビール中にβ-フェニルエチルアルコールの存在を認め、Sandegren⁵⁵⁾はそれがビールの香気に重要な因子であることを報告している。

Stevens⁵⁶⁾は数種のビールおよび麦汁中のβ-フェニルエタノールの含量を測定し、麦汁中に非常に少ないことからこの化合物は醸酵生産物であると結論している。(表7)

Table. 6 Identity of Components of Fractions from concentrated Neutral Substances

Fraction No.	Components indicated by gas chromatography	Components indicated by paper chromatography
N1-1 "	Methanol ? Ethanol 96% n-Propanol sec-Butano } trace l Isobutanol }	Methanol Ethanol
N1-5 "	n-Propanol sec-Butanol Isobutanol	n-or iso-Propanol n-or iso-Propanol sec-or iso-Butanol
N1-6 "	Isopropanol n-Propanol Isobutanol n-Butanol	n-or iso-Propanol sec-or iso-Butanol n-Butanol
N1-10 "	Isoamyl alcohol Isoamyl alcohol	Isoamyl alcohol

Table. 7 B-Phenylethanol content of wort and various beers.

	PPm
Wort	10.5
Pale ale(assorted)	14.5
Pale ale(B.I.R.F)	15.0
Stant	11.0
Lager	8.0
Mild ale	10.0

さらに彼等⁵⁷⁾は酵母の種類, 温度, 麦汁の組成および醸酵方法とフーゼル油含量との関係についても追求を行なっている. Strating 等⁵⁸⁾は減圧水蒸気蒸溜後その溜液の溶媒抽出液より約50種の成分を検出し, その1/2を赤外吸収スペクトルおよび保持時間から確認している. その結果を図7および表8に示す. また数種の化合物について簡単な定量を行なっている. すなわち, イソアミルアルコール35~50ppm; イソアミルアセテート1.8~3.2ppm; フェニルエチルアルコール0.9~2.9ppm; カプロン酸エチル0.7~1.4ppmである.

Table. 8 Retention on Reoplex 400 and Identity of Beer Aroma Components.

Peaks	r ⁺ (mm)at diffcreat tewperaturer (°C)					Components identified by infra-red spectr
	55°	85°	100°	120°	150°	
5	67					ethyl formate ? ‡
	70					??
6	85					methanol ? ‡

7	103	43				ethanol
						ethyl acetate
						??
						acetal
10	163	61				ethyl propionate
11	214					propanol
12	236	84				iso butyl acetate
13	271	94				ethyl butyrate
14	307	101				iso butyl alcohol
15	448	139				n-butyl alc ohol
16	514	159				isoamyl alcohol
18		213	142			ethyl caproate
19		286	177			hexyl acetate
21			214			n-hexyl alcohol
23			264			acetic acid
27			372	69		ethyl caprylate
28			479	86		propionic acid
29				103		iso butyric acid
30				115		butyric acid
31				153		isovaleric acid
32				184		furfurye alcohol
33				213		ethyl caprate
34				221		ethyl-9-decenoate
35				286	177	n-caproic acid
36				417	243	β-phenylethyl acetate
37				565	334	β-phenylethyl alcohol
38				737	422	caprylic acid
39				1,128	558	

⁺Measured from starting-point up to peak maximum.
[‡] Not identified definitely by infra-red analysis.

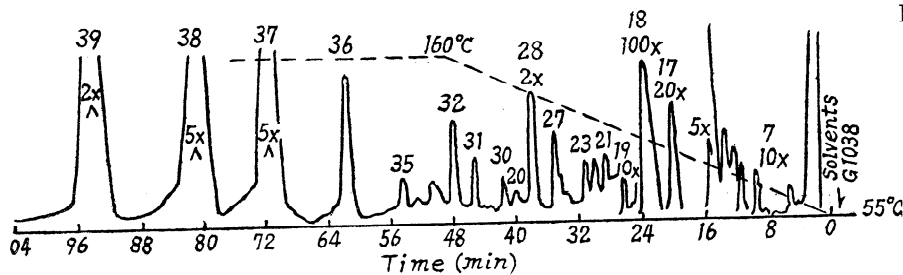


Fig. 7 Gas Chromatogram of the aroma concentrate Reoplex 400 at programmed heating from 55~160°C.

Date; detector 110°C.; flow rate 200 ml. per min.; bridge current 350 milliamp.; Sample size 0.5 ml.; recorder 1 cm. per min.

醸造工程、貯蔵時の揮発成分について検討を行なった Bavisotto 等⁵⁹⁾はさらに醸造条件を物理的、化学的および生理学的に変化させた時の揮発成分の変化について報告している。これらの結果を表9~13に示す。

Table. 9 Descriptive Summary of Volatiler Spectra of Beer

Peak No.	Identification
Stationary phase : Glycerin	
1	Pressure peak
2	Dimethyl sulfide—tentative
3	Unknown
4	Ethyl formate—tentative
5	Ethyl acetate
6	Acetaldehyde + acetone + C ₃ acetates
7	Diocetyl—tentative
8	iso-Amyl acetate
9	n-Amyl acetate—tentative
10	iso-Propyl alcohol—tentative
11	Ethyl alcohol
12	n-Butyl alcohol
13	D-Amyl alcohol
14	iso-Amyl alcohol
Stationary phase : Carbowax 1500	
15	Pressure Peak
16	Unknown
17	Acetaldehyde
18	Dimethyl sulfide—tentative
19	Acetone
20	Unknown
21	Ethyl acetate
22	tert-Butyl alcohol—tentative
23	Ethyl alcohol
24	n-Propyl alcohol
25	iso-Butyl alcohol

Table. 10 Effect of Temperature on Fermentation By-Product Formation

	6°C	12.5°C	25°C
Acetaldehyde	22.0	8.0	15.8
Acetone	1.11	0.6	0.82
Ethyl acetate	1.8	09.4	14.8
iso-Amyl acetate	0.06	0.28	0.36
n-Propyl alcohol	4.4	10.4	16.4
iso-Butyl alcohol	3.2	7.8	13.6
D-Amyl alcohol	2.4	14.2	15.5
iso-Amyl alcohol	14.7	35.2	32.7

Table. 11 Effect of Initial Wort pH on Fermentation By-Product Formation at 12.5°C

	pH 4.8	pH 5.2	pH 5.8
Acetaldehyde	8.5	11.8	7.0
Acetone	0.66	0.61	0.60
Ethyl acetate	7.9	8.0	7.5
iso-Amyl acetate	0.40	0.44	0.62
n-Propyl alcohol	11.2	10.9	13.1
iso-Butyl alcohol	8.7	9.0	9.4
D-Amyl alcohol	11.4	11.5	13.8
iso-Amyl alcohol	32.0	32.2	36.9

Table. 12 Effect of Yeast Pitching Rate on Fermentation By-Product Formation.

	Low Rate 12.5°C	High Rate 12.5°C	Low Rate 25°C	High Rate 25°C
Acetaldehyde	6.2	8.0	6.4	15.8
Acetone	1.53	0.6	1.43	0.82
Ethyl acetate	10.0	9.4	10.8	14.8
iso Amyl acetate	0.33	0.28	0.28	0.36
n-Propyl alcohol	9.2	10.4	7.5	16.4
iso-Butyl alcohol	6.6	7.8	6.8	13.6
D-Amyl alcohol	14.4	14.2	18.6	15.5
iso-Amyl alcohol	35.6	35.2	33.8	32.7

Table. 13 Effect of Yeast Type on Fermentation By-Product Formation at 12.5°C.

	Pure-Culture Brewing Yeasts								
	N.F. 7-2094	F 3-1538	F 6-2091	F 5-2000	5-2000 + Rhodotorula SP	Wine Yeast Burguhdy Strain	Bakesé Yeast		
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
Acetaldehyde			10.6	7.4	8.0	8.1	4.9	12.0	3.4
Acetone			0.35	0.30	0.60	0.3	0.29	0.30	0.50
Ethylacetat			7.2	9.6	9.4	8.8	9.2	9.6	6.8
iso-Amyl acetat			0.86	1.35	0.28	1.29	2.59	1.18	1.11
n-Propyl alcohol			5.6	5.0	10.4	7.0	7.4	9.7	5.8
iso-Butyl alcohol			6.1	10.5	7.8	10.2	9.6	5.0	6.4
D-Amyl alcohol			10.4	10.7	14.2	12.4	14.4	6.2	9.6
iso-Amyl alcohol			24.2	23.2	35.2	36.8	36.4	33.9	42.6

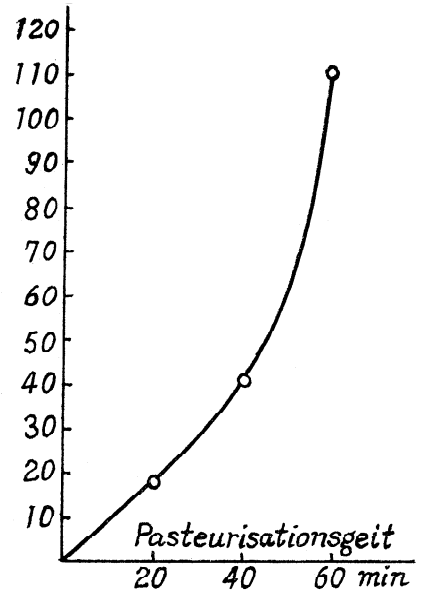


Diagramm. 8 Zunahme des Azetaldehyds in Abhängigkeit von Pasteurisationszeit.

本実験から温度および酵母種の変化が、pitching rate または麦芽汁の初発 pH の変化よりもこれら揮発成分生成量に大きく影響を与えるとのべている。

Clarke 等⁶⁰⁾はβ線イオン化検出器を装置したガスクロマトグラフィーにより16.5ℓのビールをエーテル抽出し、その炭酸水素ナトリウム溶液可溶部中81種の揮発酸を検出し、これらは、エーテル可溶性有機酸の65%にあたるとのべている。またビール中の前記有機酸量は125ppmでホップ添加、麦芽汁では67ppm、麦芽汁では61ppmであった。ホップ添加麦芽汁および麦芽汁中に見出された有機酸はすべてビール中に存在しているが、その割合は異なっているとのべている。

数種のフィンランド産ビールのフーゼル油の成分とその香気への効果を Sihto 等が研究し、その主成分はイソアミルアルコール、フェニルエチルアルコールおよび活性アミルアルコールであり、向アミルアルコール間の定量的な関係はほとんど一定しており、味覚試験と化学分析の結果を比較すると、イソアミルアセテートの量がノルマルのものより高いとビールのうま味をそこなうと報告している。

全フーゼル油が多いときも同様に味をそこなうとのべている。

Szilvingi 等⁶²⁾は殺菌処理前後のビール中の低沸揮発成分の変化について検討し、アセトアルデヒド含量は塩加し醋酸エチル含量は減少するとべている。(表14, 15, 図8)

興味ある研究として Kepner 等⁶³⁾は貯蔵期間中のオ

ランダ産ビールの head space 中の醋酸エチル、イソアミルアルコール、カプリル酸エチル、カプロン酸エチル、フェネチルアセテートの変化を高感度水素焰イオン化検出器をもったガスクロマトグラフで追跡している。その結果、前三者は増加するが、後二者はほとんど変化がないことを報告している。

Tabelle. 14 Einfewz der Pasteurisierzeit (Bier S)

Pasteurisiezeit	Azetalddehyd R.E.*)%	Azeton R.E.*)%	Athylazetat R.E.*)%
Unpasteurisiert	74.5	3.5	56.0
Pasteurisiert			
20 min	88.0+18.1	2.0-43.0	30.0-46.4
40 min	105.0+40.9	3.0-14.3	49.0-12.5
60 min	157.0+110.7	3.0-14.3	43.0-17.4
12 Tage Sonnennicht	164.0+120.1	4.0+14.3	55.0-17.4
12 Std, UV-Licht (Heraeus)	165+121.4	2.5-28.6	45.0-17.7

Table. 15 Einflwz einer Betriebspasteurisation bei han delsiiblichen

Bier	Bieren		
	Azetalddehyd R.E.*)%	Azeton R.E.*)%	Athylozetat R.E.*)%
SP			
unpasteurisiert	95	2	21
part, 20 min bei 62°C	105+10.5	4.5+125	21 0
G			

unpasteurisiert	69	2.5	48
past, 20 min bei 65°C	220+218	2.5	0
0			25-46
unpasteurisiert	-	-	-
past, 10-15 min bei 68°C	-+6.4	-+30	--31

R.E.= Recordereinbeiten

以上がビールの香気成分について現在までに発表された結果についての紹介である。

3. ブドウ酒

ブドウは果実中最も多く生産され、その大部分はブドウ酒となる。ブドウ酒はブドウの汁液を醸酵させて作ったアルコール飲料であるが、その種類は多種多様で、そのためその香気は原料ブドウ自身の香気も、醸酵により生ずる香気、貯蔵中に生成する香気とともに重要視される。ブドウとブドウ酒香気成分について Keppner 等⁶⁴⁾が比較研究をおこなっている。この結果を表16に示す。

このうちブドウ酒から見出されるのはフーゼル油成分あるイソアミルアルコール、イソブチルアルコールなどでさらに高級脂肪酸のエステルが見出されている。

Mecke 等⁴⁴⁾は清酒の項でのべたエーテル-n-ペニタン混合溶媒を用いる効果的な抽出法を考案して、ガスクロマトグラフィーによりブドウ酒香気成分の詳細な研究を行なっている。先ず彼等はその溶媒の抽出効果について検討し、次いで数種のブドウ酒の香気成分をガスクロマトグラフィーと化学的処理法の組合せにより検出、確認を行なっている。彼等により検出された化合物は次記如し。アセトン、イソブタノール、ヘキソノール、桂皮アルデヒド、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコール、ギ酸エチル、醋酸エチル、プロピオン酸エチル、バレリアン酸エチル、カプ

表16 ブドウおよびブドウ酒中の香気成分

ブドウ

確 認	不 確 認
エチルアルコール	メチルアルコール
n-ブチルアルコール	アセタール
n-ヘキシルアルコール	n-ヘキサノール
n-フェニルエチルアルコール	2-ヘキサノール
醋酸エステル	
ラウリン酸エステル	
メチルアルコール	メチルエチルケトン
エチルアルコール	アセタール
n-ブチルアルコール	
イソアミルアルコール	
n-ブチルアルコール	
n-ヘキシルアルコール	
β-フェニルエチルアルコール	
アセトアルデヒド	
イソブチルアルデヒド	
ジアセチール	
n-ヘキサノール	
2-ヘキサノール	
エチルアセテート	
カブロン酸エステル	
ラウリン酸エステル	

ロン酸エチル、ヘプタン酸エチル(エナント酸エチル)、カプリル酸エチル、ペラルゴン酸エチル、カプリン酸エチル、桂皮酸エチル、醋酸メチル。

彼等は本法の再現性が非常に良好でこれらガスクロマトグラムは Silvaner wine の特性を示すものとしている。

Sihto⁵⁾等は数種のブドウ酒のフーゼル油溜分中の成分を測定している。(表17)

Table. 17 Composition of fusel oil fraction of grape and berry winer as calculated from peak areas of gas chromatograms.

Wine	Troamyl alcohol %	act Amyl alcohol %	n-Amyl alcohol %	n-Butyl alcohol %	Trohutiyil alcohol %	n-Pnopyl alcohol %
Finnish red wine	75	12	+	1	11	1
Finnish white wine	82	12	1	0.5	4	0.5

Webb 等⁶⁷⁾ は南 オーストラリア産 のシェリー酒の香気成分について発表している。(表18)

Table. 18 Volatile aroma components of flor sherry.

Component	Rel. omt.
Isobutyl alcohol	Tb
Act-amyl alcohol	S
Isoamyl alcohol	M
n-Heryl alcohol	S
2-phenethyl alcohol	L
Ethyl acetate	T
Ethyl isobutyrate	S
Ethyl capreate	S
Ethyl caprylate	S
Ethyl lactate	S
Diethyl succinate	L
Diethyl malate	M
Isobutyl isobutyrate	T
Isobutyl caproate	T
Isoamyl acetate	S
Isoamyl isovalerate	T
Isoamyl csproate	S
Isoamyl caprylate	S
Hexyl acetate	T
V-Butyrolactone	S
2-Phenethyl caproate	M
Acetaldehyde	...
Isoamyl Iactate	T
2-Phenethyl caproate	S
Probably present	
Act-amyl acetate	
Act-amyl isovalerate	
Act-amyl caproate	
Act-amyl-caprylate	
Isoamyl 2-methylbutyrcte	
S. small: T. trace.	

果実酒の一種であるリンゴ酒の揮発成分について Matthews 等⁶⁸⁾ が塩化エチルを用いて抽出を行ない、ガスクロマトグラフでの保持時間および赤外線吸収と誘導体の融点測定からその香気スペクトルを発表している。彼等により確認された化合物を表19に示す。

Table. 19 Volatile components found in apple wine

Component	Method of identificatishn
Acetaldehyde	Derivatives, reteution timer
Acetone	Derivativer, retention timer
Ethyl acetate	Infrared, retention timer
Ethanol	Infrared, retention timer
iso-Propanol	Infrared, retention timer
iso-Butyl acetate	Infrared, retention timer
n-Propyl propionate	Retention timer
n-Butyl acetate	Infrared, retention timer
iso-Butyl propionat	Infrared, retention timer
iso-Butanol	Infrared, retenttion timer
iso-Amyl acetate	Infrared, retention timer
n-Butanol	Infrared, retention timer
iso-Pentanol	Infrared, retention timer
iso-Amyl-n butyrae	Retention timer
n-Peutanol	Retention timer
n-Hexanol	Infrared, retention timer

以上ブドウ酒について簡単に紹介を行なった。

4. ウイスキー

ウイスキーの原料は麦芽、大麦、とうもろこし、ライ麦、小麦などいろいろあり、製法もかなり異なるのでその香りも様々である。ウイスキーの香りは原料である麦芽および穀類に由来するものと緑麦芽のピートによるくん蒸、醸造工程および貯蔵中の成分変化ならびに樽からの溶出物に由来するものと考えられる。

現在までにウイスキー中に見出されている成分は次のごとくである。醋酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、アセトアルデヒド、ギ酸エチル、醋酸エチル、醋酸イソアミル、カリル酸エチル、カプリン酸エチル、ラウリン酸エチル、アセタール、n-プロパノール、イソブタノール、n-ブタノール、活性アミルアルコール、イソアミルアルコール、n-アミルアルコール、フルフロール、ピロール酸、グアヤコール、P-メチルグアヤコール、P-エチルグアヤコール、バニリン、O-クレゾール、フェノールなどである。

揮発成分中最も多いのは高級アルコールでウイスキーの0.1~0.3%をしめている。これらの成分はエステル類とともにウイスキーの香をしめている。これらの成分はエステル類とともにウイスキーの香りに大きな関係をもつ。槽からの溶出物もウイスキーの香味に大きな影響を有し、くん蒸によるいわゆる“煙臭”もその一因をなしている。ウイスキーの各タイプの間の香味の相違について

て吉沢⁶⁸⁾は興味ある研究を行なっている。各タイプの成分を表17に示す。

表 20 ウイスキー各タイプの成分値

ウイスキーNo.	アルコール%	高級アルコール%
日 本 1	42.8	0.163
2	43.5	0.150
3	43.3	1.120
4	43.2	0.110
5	43.7	0.150
イギリス 6	42.3	0.130
7	43.2	0.190
8	43.2	0.224
9	42.6	0.190
10	43.1	0.090
11	43.6	0.178
アメリカ 12	43.3	0.280
カナダ 13	43.6	0.125
アイルランド 14	43.5	0.300

ウイスキーNo.	アルデヒド (アセトアルデヒド%)	エステル (酢酸エチル%)
日 本 1	0.0040	0.0805
2	0.0056	0.0827
3	0.0040	0.0616
4	0.0053	0.0815
5	0.0080	0.0780
イギリス 6	0.0072	0.0810
7	0.0059	0.0792
8	0.0072	0.0860
9	0.0073	0.0810
10	0.0056	0.0780
11	0.0072	0.0970
アメリカ 12	0.0095	0.1050
カナダ 13	0.0057	0.0810
アイルランド 14	0.0060	0.0800

ウイスキーNo.	イソブタノール(a)	アミルアルコール(b)(h)/(a)	
日 本 1	0.045	0.118	2.6
2	0.052	0.098	1.9
3	0.030	0.090	3.0
4	0.028	0.082	2.9
5	0.027	0.123	5.6
イギリス 6	0.027	0.103	3.8
7	0.054	0.136	2.5
8	0.093	0.131	1.4
9	0.126	0.064	0.57

10	0.045	0.045	1.0
11	0.063	0.115	1.8
アメリカ 12	0.036	0.246	2.6
カナダ 13	0.025	0.100	4.0
アイルランド 14	0.083	0.217	2.6

68)

この結果から官能的に良いウイスキーはフーゼル油 0.1~0.2%アミルアルコール, イソブタノール2.0~3.5%の範囲のものが多かったと述べている。

以上清酒, ビール, ブドウ酒およびウイスキーの香気成分について主としてガスクロマトグラフィーにより得られた最近の成果を簡単に紹介した。上記個々の酒類中に発見された香気成分には多くの共通成分が見られるが, それらの量的な関係においてはすべて異なっていることがわかる。すなわち, これら成分の比率および濃度が香気に大きな影響を有しているものと考えられる。

本誌説では主としてアルコール, カルボニル化合物およびエステルを中心としてのべたが, これら以外微量に存在する揮発性含硫黄化合物, 含窒素化合物などもその香味に大きく作用していることが報告されている。⁶⁹⁾⁷²⁾

かように酒類の香気成分は非常に複雑で今後さらに多くの研究により, その神秘性が解明されていくものと信じている。

終りにご校閲に賜りました寺本教授に感謝致します。

献 文

- 1) A. J. Iamcr et al: Biochem J. 52, 238 (1952)
- 2) 黒野: 山田: 醸試 23, 273 (1925)
- 3) 山田: 醸試 100, 22 (1928)
- 4) 山田: 醸試 100, 82 (1928)
- 5) 山田: 醸試 100, 82 (1928)
- 6) 山田: 醸試 100, 95 (1928)
- 7) 山田: 農化 1, 818 (1924~25)
- 8) 山田: 農化 3, 791 (1927)
- 9) 山田: 農化 4, 1 (1928)
- 10) 山田: 農化 4, 155 (1928)
- 11) 山田: 農化 4, 666 (1928)
- 12) 山田: 農化 5, 223 (1929)
- 13) 山田他: 醸試 99, 188 (1928)
- 14) 山田他: 農化 4, 544 (1928)
- 15) 平 : 農化 2, 734 (1925)
- 16) 富安: 農化 3, 841 (1926)
- 17) 山田, 黒野: 農化 3, 841 (1926)
- 18) 平 : 農化 9, 379 (1933)
- 19) 東 : 農化 6, 643 (1930)
- 20) 富安: 農化 8, 905 (1932)
- 21) 富安: 醸工 10, 515 (1932)
- 22) 富安: 醸工 13, 1179 (1935)
- 23) 富安: 醸工 14, 10 (1936)
- 24) 山田・高岸: 醸誌 122, 31 (1935)
- 25) 森等: 醸工 38, 587 (1960)
- 26) 橋田等: 醸工 38, 597 (1960)
- 27) 橋田等: 醸工 30, 323 (1961)

生産と技術

- 28) 寺本：醸工 18,629 (1940)
- 29) 守随等：合技報 No.4,1 (1950)
- 30) 守随等：醸協 45,12 (1950)
- 31) 守随等：合技報 No.10 69 (1951)
- 32) 守随・坂本：合技報 No.13,11 (1952)
- 33) 守随・坂本：合技報 No.15,71 (1952)
- 34) 山本：合技報 No.20,915 (1960)
- 35) 山本：農化 35,616 (1961)
- 36) 山本：農化 35,619 (1961)
- 37) 山本：農化 35,711 (1961)
- 38) 山本等：農化 35,715 (1961)
- 39) 山本：農化 35,824 (1961)
- 40) 山本：農化 35,1052 (1961)
- 41) Yamamoto : Ag, Biol, Chem 25,744 (1961)
- 42) 山本：合技酒 No.26,364 (1961)
- 43) 山本：合技報 No.20,1 (1960)
- 44) R. et al Mecke: Wein, Wissen,schaft 15,230 (1960)
- 45) 吉川等：醸工 41,357 (1963)
- 46) 吉川等：日本醸酵工学会昭和38年度大会で講演
- 47) 吉川等：醸工41363 (1963)
- 48) A.P. Van der Kloot, R.I. Tenney, V.S. Bavisott,
A.S.B.C.Proc.1958P.96
- 49) A.P. Van der Kloot, F.A. Wilcox, A.S.B.C.Proc1960
P.118
- 50) F.Zientora efal J.L.O. Wades, Am.Brew,93No.10,37
(1960)
- 51) Howard, G. Aet al, J. Inst, Brew, 65494 (1959)
- 52) F.V. Harold, J. Imt Brew66395 (1960)
- 53) J.R. Hudson et al: J. Imt Brew, 66471 (1968)
- 54) F.V. Harold et al: J. Int Brew, 67161 (1961)
- 55) E. Sandergren: Brewis Guardian, Feb 1961P. 51
- 56) R. Stevens: J. Inst, Brew, 67329 (1961)
- 57) J.S. Hough et al: J. Inst Brew, 67488 (1961)
- 58) J. Strating et al: J. Inst Brew, 67525 (1961)
- 59) V.S Bavirott et al, A. B. C. Proc, 1961P. 16
- 60) B. J. Clarke etal: J. Jnst Brew, 68179 (1962)
- 61) E. Silto et al : J. Inst Brew. 6920 (1963)
- 62) A. Von Szilvings ei al : Branwtssenschaft1, 6204 (1963)
- 63) R. E. Kepner et al : J. Inst Brew, 69399 (1963)
- 64) R. E. Keppner et al: J. Enol Vificu1, 7 8 (1956)
- 65) E. Sihto et al : Teknillisicon Kemia Aikakanaleftr,
19753 (1962)
- 66) J. S. Matthewr et al: Food Res, 27355 (1962)
- 67) A. D. Webb et al: J. Enol Viticu1, 13 1 (1962)
- 68) 吉沢：醸協 58507 (1963)
- 69) 小幡：醸協 3221 (1964)
- 70) 小幡：食品の色香味 (技報堂) (1961)
- 71) 梅津：醸工 39233 (1961)
- 72) 吉川等：醸工 37231 (1959)