

# 吟醸酒の酒質と香気成分

飯野 修一・渡辺 正平

## Quality and Aroma Components of Refined Sakes (Ginjōsyu)

Shuuichi IINO and Masahira WATANABE

### 要 約

昭和61酒造年度山梨県新酒鑑評会に出品された吟醸酒22点について主に香気成分値と官能審査結果の関連を調べ、あわせて手持ちの清酒に酢酸イソアミル及びカブロン酸エチルを添加して官能への影響をみた。

1. 平均値では酢酸イソアミル、カブロン酸エチル及びイソアミルアルコールが他県に比べてやや多い傾向が認められたが、個々にはかなりのバラツキがあり、また会社により異なった。
2. 成分値のバラツキ（変動係数）はカブロン酸エチルが最も大きく、酢酸イソアミル、アセトアルデヒド、*n*-プロパノール、 $\gamma$ -イソアミルアルコール、 $\gamma$ -酢酸エチル、イソブタノール、アミノ酸度、紫外部吸収、酸度となった。
3. カブロン酸エチルと官能結果との高い相関（危険率1%）が認められた。
4. 清酒への添加試験ではカブロン酸エチルは芳香と味のフクラミを与え、香味への影響は大きく、前述の相関が支持された。一方、酢酸イソアミルはフレッシュな香気を付与するが、味への効果は比較的少なく、両者の違いが認められた。また両者とも過剰の添加により官能評価は落ちた。

### 1. 緒 言

最近、酒類の多様化と消費者嗜好の変化に伴い、高付加価値の吟醸酒の需要は増し、県内の吟醸酒の製造場も11社とほぼ全製造場の半数に達した。

吟醸酒の醸造においては好適米の使用、高精白（50%前後）及び低温発酵などにより、香味良好な高級酒を目指して、細心の注意が払われている。吟醸酒の特徴は、いわゆる吟醸香が高く、軽快な味にあると思われるが、未だにこれらの特徴に乏しい酒が散見される。醸造酒において香気は重要であり、吟醸酒では酢酸エチル、ラウリン酸エチル、酢酸イソアミル及びカブロン酸エチルなどのエステルが多い<sup>(1)</sup>ことが知られ、最近では酢酸イソアミル<sup>(2)</sup>、カブロン酸エチル<sup>(3)</sup>及び酪酸エチル<sup>(4)</sup>と酒質との高い相関が報告されている。そこで著者らは61酒造年度山梨県新酒鑑評会に出品された吟醸酒22点について主に香気成分の含量と酒質の関連を調べ、あわせて手持ちの清酒に酢酸イソアミル及びカブロン酸エチルを添加して官能への影響をみた。

### 2. 実験方法

#### 2-1 供試料

昭和62年3月10日開催の山梨県新酒鑑評会に出品された吟醸酒22点を用いた。

#### 2-2 香気成分の分析

吉沢<sup>(5)</sup>のヘッドスペース法に準じて香気を捕集した。但し三角フラスコは水槽内に沈めずに、浸すだけとし、密栓も穴をあけたシリコン栓に粘着ゴム板（東レエンジニアリング製）で密封したものを用いた。このヘッドスペースガスはよく乾燥させた注射器を用いて2回の共洗いの後、3mlを捕集し、清水ら<sup>(6)</sup>の方法<sup>(6)</sup>に準じてガスクロマトグラフィーで分析を行った。ガスクロマトグラフィーは島津GC-9A（FID）、担体には20%PEG20M（クロモゾルプW、60~80メッシュ、3φ×3100mm）を用いた。カラム温度は70°Cで6分保持後、220°Cまで4°C/分で昇温し、また気化室及び検出器温度は300°Cで行った。キャリアーガスのN<sub>2</sub>は40ml/分で行い、またFIDは水素0.6kg/cm<sup>2</sup>、空気0.5kg/cm<sup>2</sup>で行った。内部標準はカプリル酸

メチル (10,000ppm) を用い、試料20mlに0.5mlを添加した。

### 2-3 酸度、アミノ酸度

国税庁所定分析法<sup>10)</sup>によった。

### 2-4 紫外外部吸収

試料を蒸留水で20倍希釈後、吸光度 (OD<sub>254</sub>) を日立100-20型光電分光光度計にて測定した。

### 2-5 官能審査

評価は専門パネラー7名により1を良、2を可、及び3を不可の3点で採点し、平均点で示した。

また成分との相関を求めるのに、便宜上、評点は逆にした。

### 2-6 カプロン酸エチル及び酢酸イソアミル添加試験

100%エタノールに市販のカプロン酸エチル (和光1級) 及び酢酸イソアミル (半井化学薬品特級) を各種濃度に溶解し、これらの溶液を手持ちの普通酒に1/100量添加して、官能試験に供した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3-1 ヘッドスペース法によるガスクロマトグラフィーについて

清酒における各香り成分のクロマトグラフを図1、各種濃度の酢酸イソアミル及びカプロン酸エチルを添加した時の各香り成分のピーク面積を表1に示した。ここで内部標準としたカプリル酸メチルのピーク面積との比を用いることにより酢酸イソアミル及びカプロン酸エチルは定量性が向上

表1 カプリル酸エチルを内部標準とした時の清酒中の各香り成分のピーク面積

(ガスクロ、単位 方)

香り成分	添加量(ppm)	i-AAA <sup>10)</sup>				
		1	5	10	50	
AcH <sup>1)</sup>	1.9	20.4	20.6	22.6	18.8	21.6
EA <sup>2)</sup>	5.0	38.8	41.6	44.1	37.8	45.3
n-PrOH <sup>3)</sup>	10.7	7.9	7.5	7.0	7.0	8.7
i-BoOH <sup>4)</sup>	13.1	10.2	10.1	9.7	9.6	12.3
i-AA <sup>5)</sup>	15.1	1.1	1.9	8.9	11.4	67.4
i-AmOH <sup>6)</sup>	18.3	17.3	17.3	17.1	15.9	21.6
BEHA <sup>7)</sup>	20.0	0.0	1.5	6.8	9.3	57.1
BECA <sup>8)</sup>	26.5	234	223	282	226	306

1) アセトアルデヒド 2) 酢酸エチル 3) n-プロパノール 4) イソブタノール 5) 酢酸イソアミル 6) イソアミルアルコール 7) カプロン酸エチル 8) カプリル酸メチル

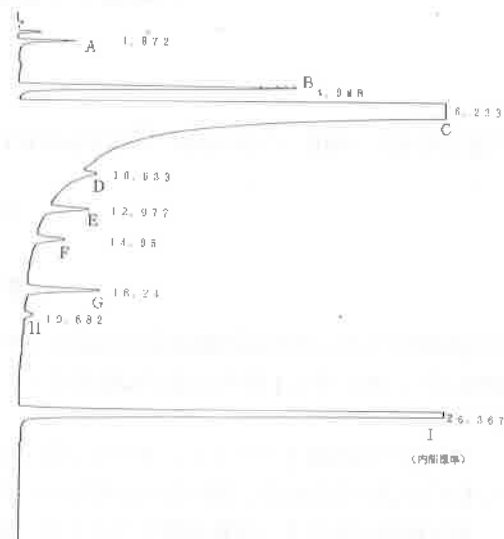


図1 吟醸酒 (表2のA-4) の香り成分ガスクロマトグラフ

ヘッドスペース法 使用カラム: 20%PEG20M  
内部標準: カプリル酸メチル, 数字は保持時間 (分)

- A) アセトアルデヒド B) 酢酸エチル C) エチルアルコール  
D) n-プロパノール E) i-ブチルアルコール F) 酢酸イソアミル  
G) イソアミルアルコール H) カプロン酸エチル I) カプリル酸メチル

したが、その他の香り成分ではバラツキがむしろ大きくなった。従って後者らの定量には別の内部標準物質の利用が望ましいが、今回はピーク面積値をそのまま用いた。また清酒に添加して求めた各種香り成分の検量線を図2及び図3に示した。

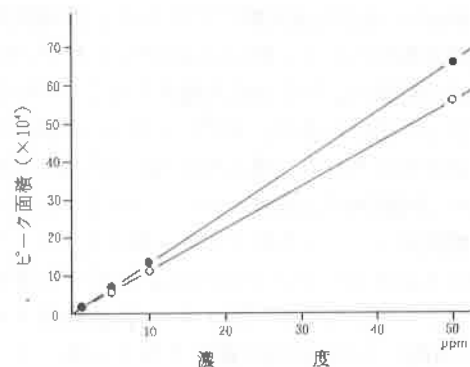


図2 清酒における各種香り成分の検量線(1)

ヘッドスペース法 使用カラム: 20%PEG20M

●-● 酢酸イソアミル ○-○ カプロン酸エチル

3-2 出品吟醸酒の官能結果と成分値

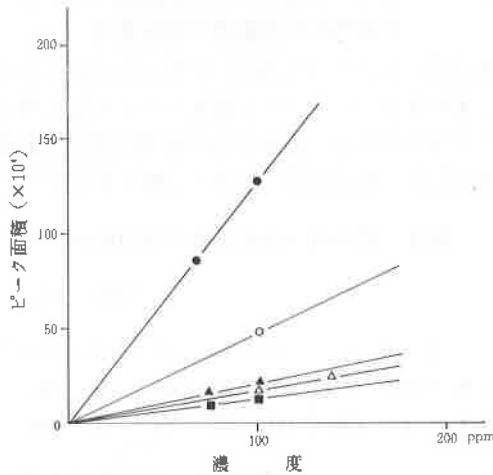


図3 清酒における各種香気成分の検量線(2)

ヘッドスペース法 使用カラム: 20%1PXC120M  
 ●-● 酢酸エチル, ○-○ アセトアルデヒド  
 ▲-▲ イソブチルアルコール,  
 △-△ イソアミルアルコール, ■-■ n-プロパノール

出品酒の官能結果と成分値を表2に示した。官能結果は全出品酒の平均点数が1.6で良好であったが、個々については1.0~2.4とかなりバラツキが認められ、評価のよくないものでは香不足、香くせなどが指摘されている。一方、成分値については酸度<sup>7,11-15</sup>、アミノ酸度<sup>7,12,13</sup>、紫外外部吸収<sup>7,11</sup>、イソブチルアルコール<sup>8,7</sup>、n-プロパノール<sup>6</sup>が他県の新酒鑑評会結果と同様であったが、イソアミルアルコール<sup>7,14,15</sup>は139ppm、酢酸イソアミルは5.6ppmで他県の3.1ppm<sup>9</sup>、3.5ppm<sup>7</sup>、3.8ppm<sup>16</sup>、4.2ppm<sup>10</sup>、4.6ppm<sup>11</sup>及び4.7ppm<sup>6</sup>に比べてやや多く、報告は少ないが、カプロン酸エチルも本県は1.8ppmで、高松局管内の1.2ppm<sup>7</sup>と比べてやや多かった。

しかし、個々のバラツキは大きく、また会社によっても差が認められ、AとG社は酢酸イソアミル

表2 出品吟醸酒の官能審査結果と成分値

出品酒 <sup>1)</sup>	評価 <sup>2)</sup>		i-AA <sup>3)</sup> (6) ppm	EtHA (C) ppm	i-AmOH (A) ppm	B/A (x100)	C/A (x100)	AcH ppm	EA ppm	n-PrOH ppm	i-BuOH ppm	TA <sup>4)</sup> mℓ	アミノ酸度 mℓ	紫外外部吸収 <sup>5)</sup> 0.1%	
A-1	1.1	良好	7.2	2.7	121	6.0	2.2	21	40	39	48	1.44	1.08	0.214	
2	1.3	良好	9.3	3.4	143	6.5	2.4	22	52	56	61	1.51	1.19	0.256	
3	1.1	良好	8.6	3.2	134	6.4	2.4	25	48	42	53	1.49	0.89	0.200	
4	1.3	良好	5.0	2.3	144	3.5	1.6	30	49	52	58	1.41	1.11	0.235	
B-1	1.7	味重い	6.2	1.5	165	3.2	0.9	43	54	43	57	1.42	0.81	0.193	
2	1.4	香不足	5.1	1.8	112	4.6	1.6	45	62	42	49	1.46	0.79	0.204	
3	1.3	良好	3.9	1.4	93	4.2	1.5	29	40	33	35	1.40	0.79	0.198	
4	1.0	良好	5.2	1.8	132	3.9	1.4	42	57	37	48	1.45	0.82	0.213	
C-1	1.7	味吟醸	6.2	1.8	80	7.8	2.3	34	49	35	36	1.24	0.94	0.194	
2	1.7	ろ過不足	3.8	1.2	159	2.4	0.8	52	59	46	55	1.40	0.96	0.225	
D	1.6	味重い	8.3	2.5	189	4.4	1.3	29	52	84	53	1.08	0.98	0.201	
2	1.9	香弱い、味重い	7.4	2.6	188	3.9	1.4	33	57	86	53	1.08	0.98	0.204	
E-1	1.6	液、不調和	4.1	1.5	104	3.9	1.4	18	47	36	39	1.61	0.71	0.209	
2	2.0	味重い	4.5	2.2	169	2.7	1.3	24	61	45	61	1.66	0.63	0.186	
F	1	1.7	香不足	5.0	1.4	160	3.1	0.9	41	64	76	45	1.45	1.15	0.251
2	1.3	良好	3.6	0.9	191	1.9	0.5	52	67	85	51	1.48	1.11	0.251	
G-1	1.1	良好	6.1	2.3	166	3.7	1.4	28	50	47	51	1.45	0.94	0.234	
2	1.3	良好	5.8	2.5	141	4.1	1.8	26	46	48	57	1.50	1.04	0.240	
II	1.7	香弱い、酸離れ	4.4	1.1	141	3.1	0.8	31	46	55	62	1.84	1.02	0.242	
I	1.7	同上	6.4	1.2	74	8.6	1.6	43	63	52	52	1.66	1.05	0.133	
J	2.3	ろ過不足	3.0	0.9	131	2.3	0.7	43	58	47	43	1.44	0.95	0.205	
K	2.4	香くせ(ツワリ)	4.2	不検出	119	3.5	0	52	59	46	54	1.58	0.85	0.205	
X <sup>6)</sup>	1.6		5.6	1.8	139	4.3	1.4	35	54	51	51	1.46	0.95	0.213	
S <sup>7)</sup>	0.4		1.7	0.8	33	1.8	0.6	11	8	16	8	0.17	0.15	0.030	
S/X <sup>8)</sup> (x100)	25		30	44	24	41	43	31	15	31	16	12	16	14	

1) A~K: 出品会社、2) 1、良 2、可 3、不可、3) 香気成分の記号は表1を参照、4) 酸度、5) 20倍希釈、6) 平均値、7) 標準偏差、8) 変動係数

及びカプロン酸エチルが多く、D社はそれに加えてイソアミルアルコールも多かった。またF社はイソアミルアルコールが多いのが口立った。一方、J及びK社でカプロン酸エチルが、またI社でイソアミルアルコールが少なかった。

さらに標準偏差(S)を平均値(X)で除して100倍した変動係数(S/X×100)はカプロン酸エチルで44%、酢酸イソアミル、アセトアルデヒド及びn-プロパノールで30%前後と高く、その他の成分は22%以下であった。なおこれらの香気成分値のパラッキについて発酵温度<sup>16-18)</sup>、窒素化合物<sup>19)</sup>、酵素<sup>20-22)</sup>、不飽和脂肪酸<sup>23)</sup>などの影響が報告され、伊藤ら<sup>24)</sup>により特にカプロン酸エチル及び酢酸イソアミルは疎水性が高く、揮散しやすいこと、また活性炭や酒粕への吸着が大きいことも指摘されている。

### 3-3 出品吟醸酒の官能結果と成分の相関

官能結果と成分の相関を表3に示した。その結果、カプロン酸エチルに高い相関(相関係数0.5762、危険率1%での限界値は0.5368)が認められ、高松国税局鑑定官室<sup>25)</sup>の報告と同様であった。なお今回、高い相関は認められなかったが、アミノ酸度<sup>26)</sup>、酢酸イソアミル<sup>26)</sup>は官能と高い相関が認められている。

表3 各成分と官能審査結果との相関

酢酸イソアミル(B)	0.3837	酢酸エチル	-0.4071
カプロン酸エチル(C)	0.5762**	n-プロパノール	-0.1452
イソアミルアルコール(A)	-0.0076	イソブタノール	0.0339
B/A	0.2600	酸度	-0.0558
C/A	0.5979**	アミノ酸	0.2064
アセトアルデヒド	-0.3729	紫外部吸収	0.3022

※  $r$  0.025 (22) = 0.4227\*  $r$  0.005 (22) = 0.5368\*\*

### 3-4 カプロン酸エチル及び酢酸イソアミルを添加した調製酒の官能変化

供試酒(手持ちの普通酒)の香気成分値を表4に、またそれらにカプロン酸エチルまたは酢酸イソアミルを所定量、添加した直後の官能変化を表5に示した。その結果、カプロン酸エチルについ

表4 供試酒(添加試験)香気成分

(単位 ppm)

	i-AA	EtIA	i-AmOH	AdI	EA	n-PrOH	i-BaOH
A酒	0.8	0.4	188	56	33	92	85
B酒	1.7	不検出	181	27	30	77	70

※ 香気成分の記号は表1を参照

ては2ppmの添加で芳香と味にフクラミが付与され、明らかに香味の向上が認められたが、4ppm添加では味がくどくなり、低濃度でも香味への影響は大きかった。一方、酢酸イソアミルは2ppm添加でフレッシュな香気をあたえたが、味については10ppm添加でも変化は少なく、両成分の酒質への影響の違いが認められた。これらのことから、前述のカプロン酸エチルと官能との相関が強かったことが支持された。なお両成分とも過剰の添加で評価は明らかに落ち、菰田ら<sup>27)</sup>や山本<sup>28)</sup>が指摘するように各香気成分の量的バランスも重要であると推測された。

最後に、試料を提供していただきました県酒造組合に厚くお礼申し上げます。

表5 酢酸イソアミル及びカプロン酸エチルを添加した調製酒の官能審査

	A酒									B酒			
	無添加	カプロン酸エチル添加量(ppm)					酢酸イソアミル添加量(ppm)			無添加	カプロン酸エチル添加量(ppm)		
		2	4	6	10	20	2	10	20		4	6	8
香	老香	やや芳香	同左	芳香	同左	くどい	ややフレッシュ	フレッシュ	くどい	無難	芳香	同左	同左
味	柄悪いシブ	フクラミ	ややくどい	くどい	同左	同左	変わりなし	同左	マイルド	平凡	ややくどい	同左	くどい
評点	3.0	2.0	3.0	4.0	4.0	4.0	2.5	2.5	4.0	2.0	3.0	3.5	4.0

評点は5点法(1 優、2 良、3 可、4 不良、5 不可)によった。

## 文 献

- 1) 吉沢 淑：醸協, 61, 481, 629 (1966)
- 2) 守隨稀雪・山本銀三, 杉田 脩：同上, 45, 12 (1950)
- 3) 菰田 快・山田正一：農化, 40, 173(1966)
- 4) 山本 淳：醸協, 58, 500 (1963)
- 5) 福沢幹雄・榛葉芳夫・馬場 茂・飯田俊彦・小林 巖：長野食工試研報, 11, 11 (1983)
- 6) 福沢幹雄・伊藤輝雄・榛葉芳夫・馬場 茂・飯田俊彦：同上, 12, 1 (1983)
- 7) 高松国税局鑑定官室：清酒調査書, 昭和61年10月, P20
- 8) 吉沢 淑：醸協, 68, 59 (1973)
- 9) 清水純一・渡辺正澄：園学雑, 50, 386(1981)
- 10) 注解編集委員会編：国税庁所定分析法注解, 日本醸造協会 (1974)
- 11) 佐藤 正・川井良仲・桑田 彰・高橋幹雄：福島会津若松工試研報 (食品部), 昭和58年度, 28 (1983)
- 12) 金沢国税局鑑定官室：清酒概況調査書, 昭和61年11月 (1986) P8
- 13) 高橋 仁・出口隆信・石川京子・中田勝美：秋田醸試報告, 18, 85 (1986)
- 14) 椎木 敏・岩野君夫・三上重明・中村欽一：醸造試験所報告, 158, 1 (1986)
- 15) 福沢幹雄・伊藤輝雄・榛葉芳夫・飯田俊彦：長野食工試研報, 14, 1 (1986)
- 16) 大塚謙一・原 昌道・今井四郎・上原真平：醸協, 58, 631 (1963)
- 17) 原 昌道・小松修治・大塚謙一：同上, 63, 461 (1968)
- 18) 篠原 隆・渡辺正澄：農化, 52, 309(1978)
- 19) 吉沢 淑：醸協, 61, 585 (1966)
- 20) Kazuo Yoshioka and Naoki Hashimoto : Ag-ric. Biol. Chem 45, 2183 (1981)
- 21) 石川雄章・百瀬洋夫・吉沢 淑：醸協, 79, 62 (1984)
- 22) 栗山一秀・芦田晋三・斎藤義幸・杉並孝二・今安 聡：醸酵工学, 64, 169 (1986)
- 23) 栗山一秀・芦田晋三・斎藤義幸・秦 洋二・杉並孝二・今安 聡：同上, 64, 175, 253 (1986)
- 24) 吉沢 淑：農化, 50, 115 (1976)
- 25) 伊藤 清・太田剛雄・小幡孝之・桑原健治・原 昌道・吉沢 淑：醸協, 81, 185(1986)
- 26) 伊藤 清：同上, 82, 144 (1987)
- 27) 伊藤 清・太田剛雄・原 昌道：同上, 82, 289 (1987)
- 28) 吉沢 淑・村上英也：醸造試験所報告, 145, 26 (1973)