

# ソバ焼酎の特徴香及び穀類本格焼酎の

## 揮発性成分の網羅的解析



水光正仁（農学部）

### 要旨

ソバ焼酎、麦焼酎、米焼酎を porapak Q 樹脂で濃縮後、Gas Chromatography - Olfactometry(GC-O), Aroma Extract Dilution Analysis(AEDA)法、Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS)で分析を行った。揮発性成分は、それぞれの焼酎で約 80 種類同定し、その中で新規の揮発性成分はソバ焼酎で 20 種類、米焼酎で 14 種類、麦焼酎で 17 種類であった。香気寄与成分はソバ焼酎で 23 種類、米焼酎で 21 種類、麦焼酎で 23 種類であった。AEDA 法でソバ焼酎の多くの香気寄与成分が米焼酎、麦焼酎より高い FD 値を示していることも明らかとなった。また、GC-O の結果より、ethyl caprylate のピークがソバ焼酎の特徴香の一つであることを確認した。しかし、ethyl caprylate のピークは米焼酎、麦焼酎ともに含まれているが、含有量もソバ焼酎より多く、匂いの質、閾値が明らかに異なっていた。そこで、pH による分別抽出法を試みた結果、塩基性画分の ethyl caprylate のリテンションタイム付近にソバ焼酎の特徴香を確認した（中性画分では ethyl caprylate を同定、定量し、匂いの質も確認）。しかし、定性可能なほどのピーク面積を確認できなかったことから、非常に閾値の低い香気成分であることが示唆された。また、芋焼酎以外で初めて ethyl cinnamate が確認された。ethyl cinnamate は含有量が少なく FD 値が高いことから、ソバ焼酎に重要な香気寄与成分の 1 つであることが推測された。

### 1. 緒言

本格焼酎は麴の糖化作用と酵母の発酵作用を平行して行う並行複発酵と、単式蒸留方式により製造される。その結果、他の蒸留酒より原料由来の香味成分を多く含む味わい豊かな本格焼酎となる。従来の分析方法では、主要原料のソバ、米、麦等を使用した穀類本格焼酎は、揮発性成分の含有量が少ないため同定作業が敬遠されがちであった。そのため含有量が比較的多く、ヘッドスペースガスクロマトグラフィ法のように容易な操作法で得ることができる低沸点揮発性成分の分析については数多く報告されている。一方で、原料自体が非常に特徴的な香りを持ち常圧蒸留法で製造される芋焼酎については、linalool,  $\alpha$ -terpineol, citronellol, nerol, geraniol 等のモノテルペンアルコール類が特徴香であると報告されている。この報告をもとに、芋焼酎の特徴香には、白麴由来の酵素( $\beta$ -glucosidase)と蒸留時の加熱及び醪中の pH (クエン酸)の影響や、酵母等が関与していることが解明された。また、芋表層部や先端部にモノテルペンアルコール配糖体として存在する特徴香は、 $\beta$ -glucosidase の分子や遺伝子レベルの研究も進み芋焼酎の製造法に貢献している。このように、揮発性成分及び特徴香を解明することは、高品質の本格焼酎を製造するため非

常に重要である。

以上のように、本格焼酎の品質向上のために様々な視点から研究が進められているが、芋焼酎のように低沸点揮発性成分のみではなく、中高沸点揮発性成分の解明も必要であると思われる。近年、穀類焼酎でも十分に同定定量可能な濃縮技術や装置改良が進み優れた分析方法が確立され始めている。

しかし、全ての揮発性成分がヒトの嗅覚（味覚）に影響を及ぼす香気寄与成分として関与しているわけではない。また、香りには閾値があるが単純に含有量のみで香気寄与成分の貢献度を決定することは出来ない。つまり、製品中の香りは分析機器のデータのみで結論づけることは困難であり、更に官能試験の評価を含めて判断する必要がある。

本研究では果汁飲料や、ビール、日本酒、ワイン、泡盛等のアルコール飲料揮発性成分の濃縮に利用されている、ポーラスポリマービーズの一つである porapak Q 樹脂を用いた固相抽出法で、ソバ焼酎、米焼酎及び麦焼酎を濃縮した。得られた焼酎濃縮サンプルは更に pH による溶媒抽出法を用いて分画濃縮した。分析は Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS) による同定、定量の他に、Gas Chromatography - Olfactometry (GC-O)、Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) 法の官能試験等も含めた分析を行い、未知の揮発性成分や、香気寄与成分の同定及びソバ焼酎の特徴香の解明を行ったのでここに報告する。

## 2. 実験方法

### i) 実験試料

揮発性成分分析用の試料は、ソバ焼酎、米焼酎及び麦焼酎を同条件で常法により調整した。すなわち、一次仕込みでソバ焼酎は麦麴と酵母と水を加え 5 日間発酵後、二次仕込みで水とソバグリッツを添加して更に 10 日間発酵後減圧蒸留を行い、得られた蒸留液（焼酎）を以下の実験に供した。また、麦焼酎は一次仕込みで麦麴、二次仕込みで大麦を、米焼酎は一次仕込みで米麴、二次仕込みで米を使用した。なお、麴は河内菌白麴 (*Aspergillus kawachii*)、酵母は協会焼酎 2 号酵母 (SH-4) をそれぞれ使用した。

### ii) 固相抽出法、pH による分別抽出法

固相抽出法は Manecerat らの方法を一部改変して行った。Porapak Q 樹脂 (50-80 メッシュ Waters Co.) 50ml をガラスフィルター付きのガラスカラム (3cm×20cm) に充填し、ジエチルエーテル 150ml、メタノール 150ml、脱イオン水 150ml で洗浄しカラムを調製した。焼酎サンプルを脱イオン水でエタノール濃度が 10%になるよう希釈し、カラムに流して成分を樹脂に吸着させたのち、脱イオン水 50ml でカラムを洗浄した。その後ジエチルエーテル 180ml でカラムに吸着された揮発性成分を抽出した。得られた抽出物（焼酎濃縮サンプル）は無水硫酸ナトリウムで脱水後、窒素気流下で 3.0ml まで濃縮し、内標準物質として cyclohexanol を 240ppm になるように加え分析に供した。

また、pH による分別抽出法は木原らの方法を一部改変して行った。5%塩酸・5%炭酸水素ナトリウム・5%水酸化ナトリウムを用いて塩基性画分・酸性画分・中性画分・フェノール性画分に分画し、それぞれ無水硫酸ナトリウムで脱水後、窒素気流下で 1.5ml まで濃

縮し、内標準物質として cyclohexanol を 240ppm になるように加え分析に供した。尚、カラムの再生はメタノール 100ml, ジエチルエーテル 100ml, 脱イオン水 150ml の順で洗い再使用した。吸着、抽出及び再生の操作はいずれも窒素ガスで加圧しながら迅速に行った。

iii) GC (Gas Chromatograph) 及び GC/MS (Gas Chromatograph/Mass Spectrometry)

同定、定量分析に使用した GC は水素炎イオン化検出器 (FID) を搭載した Shimadzu GC2010 を用いた。低沸点揮発性成分の分析条件は、キャリアガス圧 (ヘリウムガス) 50kpa、カラム温度は 40℃で 3 分間保持したのち 160℃まで 2.5℃/min. で昇温した。中高沸点の分析条件はキャリアガス圧 150kpa, カラム温度を 70℃から 240℃まで 3℃/min. で昇温後 34 分間保持した。分離カラムは DB-WAXetr (60m×0.32mmi.d., 膜厚 0.25 μm, J&W Scientific 社製) を使用した。インジェクション、検出器の温度は 260℃, スプリット比は 10:1 で行った。

GC/MS は Shimadzu QP5050A を用い、イオン化電圧 70eV で測定した。分離カラムは DB-WAXetr (60m×0.25mmi.d.膜厚 0.25 μm, J&W Scientific 社製) を使用した。またスプリットレスで実施した以外は全て GC 分析と同一条件で行った。

iv) GC-O (Gas Chromatograph- Olfactometry), AEDA (Aroma Extract Dilution Analysis)

GC は FID 検出器を持つ Shimadzu GC18A を使用した。分離カラムには DB-WAXetr (60m×0.32mmI.d., 膜厚 0.25 μm, J&W Scientific 社製) を使用した。分離カラムの検出器側に Y 型コネクタシールとフューズドシリカを接続し、それぞれ検出器と匂い嗅ぎ装置 (ジューエルサイエンス社製) へ接続した。乾燥を防ぐメイクアップエアー, 揮発性成分の滞留を防ぐトランスファーエアーはそれぞれ 90ml/min., 500ml/min. で行った。匂いの質は本格焼酎, ワイン, 食品の香気を表す代表的な用語を参考にして, 事前にパネラー間で統一した用語を用いて各ピークの匂いの質を決定した。

実験 2 で得られた焼酎濃縮サンプルはジエチルエーテルを 4, 16, 64, 256, 1024 倍に順次希釈した。サンプルを各々希釈した揮発成分は GC-O により匂いを感じなくなるまで測定し, Flavor Dilution (FD) ファクターを決定した。官能検査は当社パネラー3 名とソバ製粉メーカーのパネラー1 名の協力により, 3 回ずつ繰り返して試験を行った。

尚、本報告では GC 分析で同定、定量した全ての成分を揮発性成分とした。さらに、香りを確認した成分を香気寄与成分, ソバ焼酎を連想する香りの成分を特徴香と定義して以下に使用した。

v) 揮発性成分の同定、定量

同定は GC-O を使用した匂いの質, GC によるリテンションインデックス (RI 値) 及びマススペクトルを標準物質のそれらと比較することによって決定した。得られたマススペクトルは NIST (National Institute of Standards and Technology) を用いて解析を行った。定量分析は GC による内標準法で測定した。なお、今回の実験で使用したすべての試薬 (和光純薬工業 (株), Aldrich Chem. Co., Research Chemicals Ltd., ICO Biomedicals Inc., 東京化成工業 (株)) は特級またはそれに準ずる試薬を用いた。

### 3. 結果及び考察

#### i) ソバ焼酎と各焼酎との香気寄与成分の比較

Table 1 に示したように揮発性成分としてソバ焼酎は 68 種類、米焼酎は 59 種類、麦焼酎は 65 種類を同定、定量した。また、表中のアスタリスク (\*) を施した成分は今回新たに本格焼酎の揮発性成分として同定した化合物である。ソバ焼酎で 20 種類、米焼酎で 14 種類、麦焼酎で 17 種類認められた。Table 2 より香気寄与成分は未同定の揮発性成分も含めてソバ焼酎で 23 種類、米焼酎は 21 種類、麦焼酎は 23 種類であった。この中で FD 値が 2 以上と製品の香味に強い影響を与える香気寄与成分は、ソバ焼酎で 10 種類、米焼酎で 7 種類、麦焼酎で 5 種類とソバ焼酎が多かった。また未同定の香気寄与成分を 6 種類確認したが中には非常に含有量の少ないものもあった。これまでの GC 分析方法等では見逃されてきた揮発性成分であり、非常に微量な成分でも本格焼酎の香りとして重要であることが判明した。

低沸点部分に関してはヘッドスペース法による分析でこれまでに報告の無い揮発性成分 6 種類 (isopropyl alcohol(No.2), ethyl isobutyrate(No.4), allyl formate(No.5), isobutyl acetate(No.6), butyl acetate(No.10), 1-ethoxy-2-propanol(No.14)) を明らかにした。これまでは、主に acetaldehyde, ethyl acetate(No.1), n-propyl alcohol(No.7), isobutyl alcohol(No.11), isoamyl acetate(No.12), isoamyl alcohol(No.15), ethyl caproate(No.16)の揮発性成分を分析対象としてきた<sup>1)</sup>。この中で、ethyl acetate(No.1), isoamyl alcohol(No.15), ethyl caproate(No.16) が香気寄与成分であることを明らかにした。GC-O, AEDA 法の結果から原料の異なる本格焼酎の有意差を確認できるには至らなかった。また、匂いの質からも特徴香に関連する香気寄与成分は確認されなかった。特に n-propyl alcohol(No.7), isobutyl alcohol(No.11), isoamyl alcohol(No.15)の高級アルコール類はフーゼル油とも称され、本格焼酎の香気を形成する重要な成分である。この 3 成分間の比率で焼酎ごとの特徴を示す指標の 1 つとして報告されているが、どの程度の量が望ましいのか、比率はどうあるべきかという点については明確ではない。GC-O, AEDA 法の官能試験を用いた結果から各焼酎の分類の検討を行ったが、有意差を確認出来ず中高沸点揮発性成分の解明が必要と感じた。

新規の揮発性成分として ethyl isobutyrate(No.4), isobutyl acetate(No.6), isobutyric acid(No.39)のイソ酪酸化合物が多く同定された。これ以外に既に明らかとなっている isobutyl alcohol(No.11)や、構造異性体であるが新規の揮発性成分の ethyl butyrate(No.8), butyl acetate(No.10), ethyl DL-3-hydroxybutyrate(No.35)や既に報告されている 1-butanol(No.13)を含めると酪酸化合物は計 9 種類であった。含有量が非常に多い isobutyl alcohol(No.11)は、存在が確実なエタノール、酢酸、 $\beta$ -フェネチルアルコールと反応することで、多様なイソ酪酸化合物が生成すると推定される。イソ酪酸は酢酸、乳酸と共に酒質の低下原因物質として酸臭の原因となる<sup>9)</sup>。GC-O の結果からはこれらの化合物が香気寄与成分で無かった。また、酸臭を連想する香気寄与成分も確認されなかった。含有量、FD 値いずれも高い値の  $\beta$ -phenylethyl alcohol(No.59)は、固相抽出法で使用するジエチルエーテルに含まれる酸化防止剤 BHT (2,6-di-butyl-4-methylphenol) と溶出時間が重なることから、焼酎を濃縮する以前のサンプルをヘッドスペースガスクロマトグラフィー法で同定、定量を行った。

linalool(No.37), nerol(No.51), trans,trans-farnesol(No.70), nerolidol(No.77)と米焼酎のみで

**Table 1** Identified volatile compounds from *shochu*

peak no.	compound name	identification method			concentration in ppm		
					buckwheat	rice	barley
1	ethyl acetate	RI	GC/MS	GC-O	1.24	0.50	1.14
2	isopropyl alcohol*	RI	GC/MS		0.02	nd	0.03
3	ethyl alcohol	RI	GC/MS		a)	a)	a)
4	ethyl isobutyrate*	RI	GC/MS	GC-O	0.01	nd	0.01
5	allyl formate	RI	GC/MS		0.01	nd	0.02
6	isobutyl acetate*	RI	GC/MS		0.09	0.06	0.13
7	n-propyl alcohol	RI	GC/MS		1.58	2.45	2.53
8	ethyl butyrate*	RI	GC/MS	GC-O	0.98	0.48	1.05
10	butyl acetate*	RI	GC/MS		0.01	nd	0.01
11	isobutyl alcohol	RI	GC/MS		32.70	41.00	39.40
12	isoamyl acetate	RI	GC/MS	GC-O	10.66	9.19	11.91
13	1-butanol	RI	GC/MS		0.62	2.13	1.55
14	1-ethoxy-2-propanol*	RI	GC/MS		0.01	0.02	0.02
15	isoamyl alcohol	RI	GC/MS	GC-O	551.83	651.18	610.27
16	ethyl caproate	RI	GC/MS	GC-O	0.61	0.85	0.84
17	1-pentanol*	RI	GC/MS		tr	tr	tr
18	3-methyl-3-buten-1-ol*	RI	GC/MS		0.02	nd	nd
19	3-hydroxy-2-butanone*	RI	GC/MS		0.13	0.16	0.01
20	4-methyl-1-pentanol*	RI	GC/MS		0.01	nd	nd
21	2-heptanol	RI	GC/MS		0.01	0.01	0.01
22	3-methyl-2-buten-1-ol*	RI	GC/MS		0.03	nd	0.03
23	3-methyl-1-pentanol	RI	GC/MS		0.05	0.05	0.05
24	ethyl lactate	RI	GC/MS		tr	tr	tr
25	1-hexanol	RI	GC/MS		0.07	0.19	0.20
26	3-ethoxy-1-propanol*	RI	GC/MS		0.03	0.03	0.06
27	2-ethylhexyl acetate*	RI	GC/MS		0.01	0.02	nd
28	ethyl caprylate	RI	GC/MS	GC-O	1.20	2.03	2.15
29	1-octen-3-ol	RI	GC/MS		0.02	0.01	0.04
30	1-heptanol	RI	GC/MS		0.07	0.03	0.04
31	Acetic acid	RI	GC/MS		0.10	0.10	0.23
33	ethylhexanol	RI	GC/MS		0.05	0.10	0.03
34	2-nonanol	RI	GC/MS		nd	nd	0.01
35	ethyl DL-3-hydroxybutyrate*	RI	GC/MS		0.07	0.12	0.07
36	ethyl n-nonanoate*	RI	GC/MS		0.01	0.03	0.04
37	linalool	RI	GC/MS	GC-O	0.09	0.10	0.15
38	n-octanol	RI	GC/MS		0.02	0.04	0.04

**Table 1 (continued)**

39	isobutyric acid*	RI	GC/MS	0.45	0.82	0.37
42	ethyl caprate	RI	GC/MS	0.41	1.10	1.60
43	1-nonanol	RI	GC/MS GC-O	0.02	0.03	0.04
44	isovaleric acid	RI	GC/MS GC-O	1.35	1.53	0.82
45	diethyl succinate	RI	GC/MS GC-O	0.51	1.14	0.88
46	$\alpha$ -terpineol	RI	GC/MS	nd	0.01	nd
47	methionol	RI	GC/MS GC-O	0.48	0.54	0.36
48	valeric acid	RI	GC/MS	0.01	0.03	0.01
49	2-ethylbutyric acid*	RI	GC/MS	0.01	0.02	0.01
50	ethyl phenylacetate	RI	GC/MS GC-O	0.05	0.06	0.04
51	Nerol	RI	GC/MS	0.01	0.01	0.01
52	$\beta$ -phenethyl acetate	RI	GC/MS GC-O	5.77	6.21	5.25
53	caproic acid	RI	GC/MS	0.37	0.54	0.55
56	2-methyl-hexanoic acid*	RI	GC/MS	0.01	0.01	0.01
57	benzyl alcohol	RI	GC/MS	0.04	nd	0.01
59	phenethyl alcohol	RI	GC/MS GC-O	103.32	108.10	96.78
61	ethyl myristate	RI	GC/MS	0.02	0.23	0.07
62	caprylic acid	RI	GC/MS	0.30	0.42	0.24
63	p-cresol	RI	GC/MS	0.01	0.01	0.01
64	ethyl cinnamate	RI	GC/MS GC-O	0.05	0.01	nd
65	ethyl pentadecanoate	RI	GC/MS	0.01	0.01	0.03
68	ethyl palmitate	RI	GC/MS	0.11	0.23	0.49
69	Capric acid	RI	GC/MS	0.10	0.15	0.07
70	trans,trans-farnesol	RI	GC/MS	0.04	0.07	0.02
71	ethyl stearate	RI	GC/MS	0.01	nd	0.07
72	ethyl oleate	RI	GC/MS	0.12	0.10	0.13
73	ethyl linoleate	RI	GC/MS	0.21	0.18	0.33
74	ethyl nonadecanoate*	RI	GC/MS	0.01	0.01	0.02
75	myristic acid	RI	GC/MS	0.01	0.02	0.01
76	dibutyl phthalate	RI	GC/MS	0.01	0.01	0.01
77	nerolidol(cis- & trans- mixture)	RI	GC/MS	0.09	0.13	0.09
78	palmitic acid	RI	GC/MS	0.03	0.06	0.05
79	oleic acid	RI	GC/MS	0.01	0.08	0.01
80	bis(2-methoxyethyl)phthalate*	RI	GC/MS	0.02	0.06	0.04
81	linoleic acid	RI	GC/MS	0.02	0.03	0.03

nd : not detected. a) : Concentrations of ethanol was adjusted to 10% by material method. RI : Identification based on retention index. tr : Peak area detected less than 0.01ppm. \*:newly identified.

あるが  $\alpha$ -terpineol(No.46)が同定された。これらモノテルペンアルコール類は芋焼酎の特徴香であることが報告されている。芋焼酎では、芋に配糖体として存在し白麹 (*Aspergillus kawachii*) 由来の酵素  $\beta$ -glucosidase<sup>20)21)</sup>により生成されるが、蒸したソバには既に geraniol, nerol(No.51)が含まれていることから、配糖体由来の可能性は低く  $\beta$ -glucosidase の影響は受けなくても生成すると推測される。ソバ焼酎で linalool(No.37)が香気寄与成分として認められる程の含有量であるが、これは geraniol が醪中の酸 (クエン酸等) と蒸留で発生した熱の影響により生成したと推測される。そのため、geraniol の存在が確認されなかったのは linalool(No.37)へ殆ど変換したためではないかと推定される。米焼酎にも linalool(No.37)が存在しているが香気寄与成分では無かった。原料として米を使用している泡盛でもモノテルペンアルコール類の存在が報告されているが、ソバと同様に、米も蒸した状態で linalool(No.37)が存在することから  $\beta$ -glucosidase の酵素反応の影響は受けなくても生成可能と推測される。

高級脂肪酸の myristic acid(No.75), palmitic acid(No.78), oleic acid(No.79), linoleic acid(No.81)と、その高級脂肪酸エチルエステル化合物はいずれもエステル化合物の含有量が多い結果となった。原料由来の高級脂肪酸が酵母によりエステル化を受ける事を示している<sup>23)</sup>。また ethyl pentadecanoate(No.65), ethyl stearate(No.71), ethyl nonadecanoate(No.74)の含有量が非常に少ないのは、エステル化される高級脂肪酸が少ないためと推察した。そのため pentadecanoic acid, stearic acid, nonadecanoic acid の存在を確認できなかったのではなかろうかと推定している。

## ii) ソバ焼酎の特徴香

GC-O の結果より、ethyl caprylate(No.28)がソバ焼酎の特徴香の一成分であることを確認した (Table 2)。ethyl caprylate(No.28)は様々な本格焼酎に含まれていることは明らかであるが、今回も米、麦焼酎でも同定され、いずれも香気寄与成分であった。しかし、匂いの質に関しては米焼酎、麦焼酎では標品試薬と同様のフルーツ様であるのに対し、ソバ焼酎では特徴香の小豆様の香りがフルーツ様の香りより強く、麦焼酎、米焼酎と異なっていた (Table 3)。匂いの質が濃度により変化する揮発性成分もあるが、ethyl caprylate(No.28)の匂いの質は濃度の影響を受けなかった。また、ソバ焼酎の ethyl caprylate(No.28)の FD 値が米焼酎、麦焼酎より上回っていたにも関わらず、含有量は麦焼酎、米焼酎の約半分であることから閾値が異なることになる。以上の結果より、MS 解析の結果では高い類似性を示し、GC の分離状態も良好で非常に高い再現性を示しているが、ソバ焼酎の ethyl caprylate(No.28)のピークは別の揮発性成分が重なっている可能性がある。

そこで、我々はソバ焼酎濃縮サンプルを更に pH による分画抽出法にて分画濃縮を試みた。GC, GC-O の分析結果より、中性画分サンプルのみで ethyl caprylate(No.28)のピークを測定したが、ソバ焼酎の特徴香は確認されずフルーツ様の香りのみであった。対照的に、塩基性画分のサンプルで特徴香を確認し (Fig.1), ethyl caprylate(No.28)の溶出時間とほぼ一致した。但しピークエリアは殆ど確認できなかった。以上の結果より、pH 分画前のサンプルには ethyl caprylate(No.28)のピークにソバ焼酎の特徴香揮発性成分が重なっていたことが明らかになった。

ソバ焼酎特徴香が塩基性画分に存在することから、窒素化合物の可能性が高いと思われる

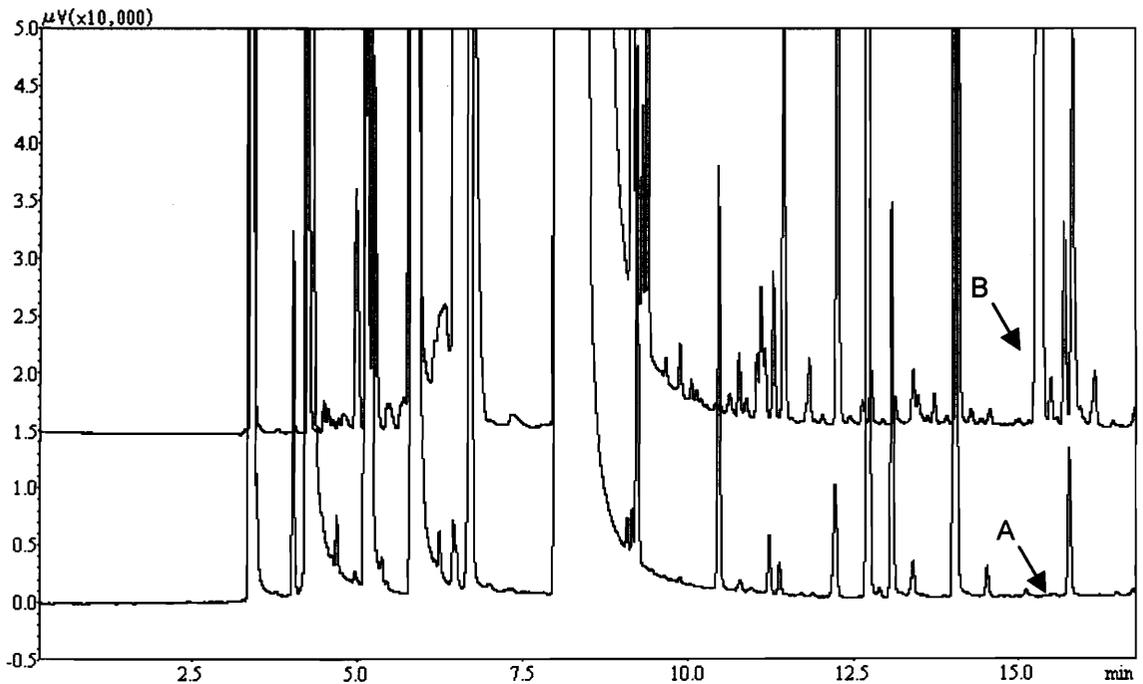
**Table 2** Aroma-active compounds (FD>0) of *shochu* detected during  
Aroma Extract Dilution Analysis

peak no.	Aroma compound	aroma quality		FD factor		
				buckwheat	rice	barley
1	ethyl acetate	ester	fruity	0	0	nd
4	ethyl isobutyrate*	ester	fruity	1	1	nd
8	ethyl butyrate*	floral	oily	0	0	0
9	unidentified	ester	green	2	2	2
12	isoamyl acetate	ester	banana	1	2	1
15	isoamyl alcohol	oily		4	4	4
16	ethyl caproate	ester	rose	0	1	2
18	3-methyl-3-buten-1-ol*	floral		0	nd	nd
24	ethyl lactate	deep fried	popcorn	0	0	1
28	ethyl caprylate	ester	adzuki bean	3	2	2
32	unidentified	sulfurous		2	1	1
37	linalool	ester	citrus	0	nd	0
40	unidentified	ester		0	0	0
41	unidentified	musty	<i>miso</i>	0	1	0
43	1-nonanol	grassy		nd	nd	0
44	isovaleric acid	buttery	nut	3	2	2
45	diethyl succinate	ester	floral	0	0	0
47	methionol	sulfurous	<i>miso</i>	2	0	1
50	ethyl phenylacetate	ester	green	nd	0	0
52	$\beta$ -phenethyl acetate	ester	floral	2	1	1
54	unidentified	ester	citrus	nd	nd	0
55	unidentified	medicinal		nd	nd	1
58	unidentified	ester	floral	2	1	0
59	phenethyl alcohol	ester	floral	4	3	4
60	unidentified	vanilla	caramel	1	1	1
64	ethyl cinnamate	ester	floral	2	nd	nd
66	unidentified	smoky		nd	nd	1
67	unidentified	roasty		0	2	nd

\*:newly identified. nd : not detected

**Table 3 Comparison of authentic compound and peak of ethyl caprylate from variety *shochu***

	Authentic compound of ethyl caprylate	Peak of ethyl caprylate from Buckwheat <i>Shochu</i>	Peak of ethyl caprylate from Rice <i>Shochu</i>	Peak of ethyl caprylate from Barley <i>Shochu</i>
Aroma quality	fruity	fruity adzuki bean	fruity	fruity
Concentration (ppm)	2.000	1.199	2.033	2.149
FD factor	2	3	2	2



**Figure 1 Gas chromatogram of the buckwheat *shochu***

A : basic fraction. Only adzukibean odor was detected.

B : neutral fraction. Only fruity odor which similar to odor of ethyl caprylate standard, was detected.

る。代表的な含窒素化合物のピリジンやピラジン類の誘導体は悪臭であるが、極めて低濃度の状態では香料として有用な化合物が多い。これは、塩基性画分に存在するソバ焼酎特徴香の含有量が微量で、閾値が極めて低いと推測される揮発性成分の結果と一致することから、今後同定を行う際の重要な手掛かりになると思われる。

ソバ粉の特徴香は n-hexanal, n-nonanal, n-octanal, 2-octanal 等の脂肪族アルデヒド類であり、果実、野菜の鮮度を示す香り (fresh green 様) として知られている。また蒸したそば粉の揮発性成分として存在し、焼酎にも n-hexanal, n-nonanal, n-octanal の存在が報告されていることから (今回は未同定)、発酵工程で反応を受けずそのまま製品に含まれると推測される。また、ソバ焼酎で存在が認められた 1-hexanol(No.25), 2-nonanol(No.34), n-octanol(No.38)は、原料に存在していた脂肪族アルデヒドが酸化反応を受け生成したとも考えられる。この様にソバ粉の特徴香はソバ焼酎にも含まれているが、香気寄与成分としては 1-nonanal(No.43)のみで FD 値も 0 と低く、匂いの質もソバ焼酎の特徴香とは明らかに異なっている結果となった。

ソバ焼酎の ethyl cinnamate(No.64)は数少ないフローラル様の高沸点香気寄与成分として同定した。これまでは芋焼酎でのみ同定されている。ethyl cinnamate(No.64)はソバ粉には存在しないため、芳香族化合物が ethyl cinnamate(No.64)の前駆体物質である可能性が高い。その可能性として蒸しソバ粉に存在する<sup>32)</sup>cinnamic aldehyde が alcohol dehydrogenase により cinnamic acid を生成し、さらに ethanol と esterase により ethyl cinnamate(No.64)が生成すると考えられる。この仮説は醪中での両酵素の存在の可能性が高いが今後確認が必要である。また、FD 値が 2 とソバ焼酎の香気寄与成分としても重要であることが分かった。沸点の比較的高い香気寄与成分のため低沸点の香気寄与成分より蒸発しにくい。一方で、高級脂肪酸のような高沸点の香気寄与成分でもないため、冷却濾過で除去されにくい。これは、製品中に長期間安定した状態で存在するソバ焼酎の重要な香気寄与成分であることを示唆している。

ソバ麴は甘皮部分への麴菌糸のハゼ込みが難しいことや、脆く粉状になりやすい事、また製麴しても酸生成が多く原料の溶解、糖化が遅れるため、ソバを麴として利用するには解決しなくてはならない問題が山積している。本実験で、ソバ焼酎には麦を麴原料として使用しているので、米焼酎、麦焼酎と異なり全原料がソバではない。そのため、塩基性画分のソバ焼酎特徴香と ethyl cinnamate(No.64)の香気寄与成分がソバ原料由来ではなく、麴原料である麦由来の可能性が考えられる。今回、米焼酎と麦焼酎を同様に分析したが、米焼酎、麦焼酎のいずれの塩基性画分でもソバ焼酎特徴香は無かった。また ethyl cinnamate(No.64)は麦焼酎では検出されず、米焼酎はソバ焼酎の 1/5 の含有量のため香気寄与成分ではない。また、米麴を使用したソバ焼酎分析も実施したが同様の分析結果となる (データ未掲載) ことから、ソバ原料由来の揮発性成分であると考えられる。

食品の香りは多くの揮発性成分のバランスにより成り立っている。そのため、今日明らかとなった揮発性成分や香気寄与成分は、全体に占める割合の如何に関わらず重要である。また、特徴香や不快臭等の揮発性成分の生成量をコントロールするためにも、原料にどのような成分 (前駆体) として存在するのか、また生成に関与する酵素反応等の解明を行うためにも本研究の報告は重要である。