

泡盛の酒質多様化に関する研究（Ⅱ）

－原料米と香気成分および酒質の関係－

比嘉賢一、玉村隆子、西平守智^{*1}、照喜名重智^{*1}、村田亮^{*2}、池間洋一郎

固相抽出(SPME)法を用いて、泡盛香気成分を抽出・分析した。原料米の異なる泡盛 66 サンプル（小仕込み：29 品種 ×2 仕込み、ミニプラント：8 品種）について香気成分を分析した結果、エステル類 29 成分、アルコール類 9 成分、その他 7 成分を含む 45 成分を同定した。各原料米に特有の成分や、酒質タイプごとに特有の成分は確認されなかったが、官能評価で得られた香り得点と香気成分量の相関を検討した結果、isobutyl acetate が泡盛の香り品質を向上させる成分である可能性が示された。判別分析の結果、香気成分により原料米品種の予測が精度良く判別可能であることが明らかとなった。従って、原料米の品種が泡盛香気成分に影響を与えていることが推測された。また、コレスポンデンス分析により、官能評価データをもとに泡盛のタイプ分けが可能であることが確認された。

1 はじめに

泡盛は独特の香味を有する沖縄県特産の蒸留酒であり、他のアルコール飲料と同様にその香りは重要な価値基準のひとつである。これまで泡盛の香味に関しては、熟成過程での遊離脂肪酸¹⁾、エステルおよびアルコール化合物²⁾、含硫化合物³⁾の変動や、蒸留直後の泡盛における香りの変化⁴⁾についての研究がなされてきた。

一方、食品の香りを構成する揮発性成分は低沸点から高沸点にわたり、その数は数百以上にも及ぶ。しかしながら食品中の香気成分濃度は微量であり、多い場合でも 100ppm 程度に過ぎないとされる。香気成分に対する閾値は 10⁷ppb 程度とされるのに対し、揮発性成分の分析にもっともよく用いられているガスクロマトグラフィー(GC)で水素炎イオン化検出器(flame ionization detector:FID)を用いた場合の検出感度は 1ppb 程度であり、定量に至ってはその 10 倍以上を必要とする⁵⁾。したがって、香りの分析では前処理が重要であり、まず香気成分の分離・濃縮操作が必須となる。さらに、食品の香気特性は含まれる揮発性成分の組成比を反映することから、食品中香気成分の分析に際しては、食品中での量比の変動を抑え、定量可能な濃度まで濃縮することが必要である。

これまで食品の香気成分捕集には、連続蒸留抽出法や溶媒抽出法、カラム濃縮法、ヘッドスペースガス分析などが用いられてきた。中でもヘッドスペースガス分析は、食品の上部空間のガス組成すなわち鼻で嗅いだときの香りと同じ組成の試料ガスを用いるため、官能評価と

の対比に好適であるとされる。しかしながら、ヘッドスペースガスを直接分析機器に導入する場合、濃縮することなく分析機器に導入するため、多量な成分の検出はできても微量成分が検出されないという欠点があった。

一方、近年環境分野で利用されている固相マイクロ抽出(Solid Phase Microextraction : SPME)法は、数センチのファイバーに成分を吸着する液相が固定化されており、試料のヘッドスペースあるいは溶液中にファイバーを露出して成分の抽出を行う方法である。試料の形態(固体、液体、気体)を選ばず、操作が簡便で迅速な成分濃縮が可能であることから、食品分野でもヘッドスペースとの組み合わせ^{6,8)}が広く用いられており、アルコール飲料においても、清酒⁹⁾やワイン¹⁰⁾、ウイスキー¹¹⁾へ適用されている。

本研究では SPME 法を用い、泡盛の香りに影響する因子の探索を目的として、より官能に近い香気の状態を明らかにするとともに、各種原料米を用いた泡盛の香気成分を比較した。また、原料米の成分、香気成分および官能評価をもとに原料米の原料特性および醸造適性の確認を行うとともに酒質に与える原料米の影響を検討した。

2 実験方法

2-1 供試泡盛

前報¹²⁾の小仕込み(原料米 29 種、300g 仕込み)各 2 連で得られた各原料米の泡盛 58 点とミニプラント仕込み(原料米 8 種類、20kg 仕込み)より得られた 8 点の計 66 点を用いた。

*1 ヘリオス酒造株式会社

*2 瑞穂酒造株式会社

2-2 香気成分の抽出・濃縮

香気成分の抽出法として固相マイクロ抽出(Solid Phase Micro Extract:SPME)法を用いた。抽出ファイバーにはポリジメチルシロキサン/スチレンジビニルベンゼンポラスポリマー(PDMS/DVB、Supelco 社製)を用いた。抽出ファイバーはコンディショニングとして 220℃での空焼きを数回行い、使用回数を 100 回とした。試料からの成分抽出および分析機器への導入には、オートインジェクターとして AOC-5000(島津製作所製)を用いた。

2-3 試料の調整と香気成分の分析

各泡盛サンプルは適宜蒸留水で希釈した。20mL 容バイアルに希釈した泡盛 10mL を入れ、封をしたのちバイアルごと 60℃で 10 分間加熱し、ヘッドスペース中の揮発性成分を 10 分間ファイバーに吸着させた。成分の脱離は GC インジェクター部分にて 220℃で 2 分間加熱することにより行った。

GC-MS には GC として島津 GC-17A(株島津製作所製)を、MS として島津 QP5000(株島津製作所製)を連結したものをを用いた。カラムは DB-WAX(内径 0.32mm、長さ 60m、フィルム厚 0.25μm、J&W 社製)を用い、注入口温度は 220℃、カラム温度は 50℃で 2 分間保持の後、200℃まで 3℃/min で昇温した。キャリアーガスはヘリウムを使用し、スプリット比 1/30、カラム内線速度は 35cm/sec とした。イオン化は EI 法により行い、イオン源およびインターフェース温度 220℃、イオン化電圧 110eV とした。香気成分の同定は質量スペクトルおよび標準物質により行った。

2-4 官能評価

各原料米の泡盛は、パネラー 8 名、5 点評価プロファイル法によって評価を行った。香り、味および総合評価について採点を行い、香りの特性を必須指摘項目、その

他品質特性を任意指摘項目として評価を行った。

2-5 統計処理

統計処理には統計処理言語 R¹³⁾および GUI として R コマンドー¹⁴⁾を使用した。クラスター分析は、R コマンドーの次元解析コマンド、主成分分析は青木の princomp2 関数¹⁵⁾、コレスポンデンス分析および判別分析は MASS パッケージの corresp 関数および lda 関数を使用した。

3 結果および考察

3-1 エタノール濃度の検討

アルコール飲料の分析において、溶媒抽出法やカラム濃縮法では多量に含まれるエタノールが揮発性成分の抽出に影響することから、エタノール濃度の高い試料については蒸留水などによる希釈が必要となる。一般に、蒸留直後の泡盛のエタノール濃度は 55% 近くあり、市販泡盛でも 15% 程度から 43% と幅広いことから、本法におけるエタノール濃度の影響について確認した。

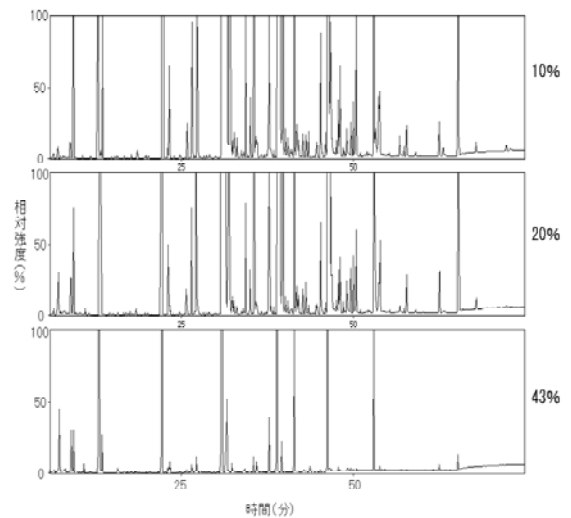


図1 エタノール濃度の異なる泡盛の香気成分分析例

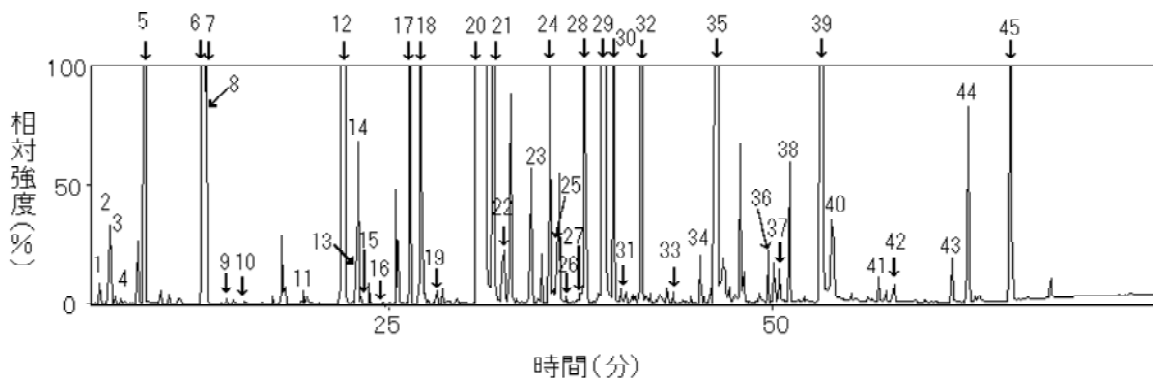


図2 泡盛の代表的なトータルイオンクロマトグラム

表1 泡盛中に確認された揮発性成分

ピーク No.	成分名	匂い	同定方法*
1	isobutyl acetate	果実様	b
2	ethyl butyrate	果実様	b
3	ethyl 2-methylbutyrate	果実様、ベリー	b
4	ethyl isovalerate	果実様、バナナ	b
5	isoamyl acetate	果実様	b
6	2-methyl-1-butanol	アルコール様	b
7	3-methyl-1-butanol	アルコール様	b
8	ethyl hexanoate	果実様	b
9	isoamyl butyrate	果実様	b
10	ethyl heptanoate	果実様	b
11	nonanal	刺激臭	b
12	ethyl octanoate	果実様	b
13	1-octen-3-ol	マッシュルーム	b
14	isoamyl hexanoate	果実様	b
15	furfural	カラメル、焦げ臭	b
16	octyl acetate	刺激臭	b
17	ethyl nonanoate	果実様	b
18	isobutyl octanoate	果実様	b
19	1-octanol	アルコール様	b
20	ethyl decanoate	果実様	b
21	isoamyl octanoate	果実様	b
22	diethyl succinate	果実様、刺激臭	b
23	ethyl undecanoate	果実様	b
24	isobutyl decanoate	果実様	b
25	1-decanol	アルコール様	b
26	ethyl phenylacetate	刺激臭	b
27	2,4,6-trichloroanisole	カビ臭	b
28	acetic acid 2-phenylester	花様、果実様	b
29	ethyl dodecanoate	果実様	b
30	isoamyl decanoate	果実様	b
31	ethyl 9-hexadecanoate		a
32	2-phenylethanol	花、バラ	b
33	1-dodecanol	アルコール様、刺激臭	b
34	neloridol	花	b
35	ethyl myristate	刺激臭	b
36	ethyl pentadecanoate		a
37	1-tetradecanol	刺激臭	b
38	4-vinylguaiacol	フェノール臭	b
39	ethyl palmitate		b
40	decanoic acid	酸臭	b
41	farnesol	花様	b
42	1-hexadecanol	刺激臭	b
43	ethyl stearate		b
44	ethyl olerate		b
45	ethyl linoleate		b

*a ; マススペクトル

b ; 標準物質およびマススペクトル

その結果、図1に示すように、エタノール濃度を下げることでより多くのピークが検出できることが確認された。

エタノール濃度10%と20%でピーク強度に大きな差が無かったことから、微量ピークの検出を考慮し、本分析のアルコール度数を20度とした。

3-2 泡盛香氣成分の同定

泡盛中に検出された香氣成分のトータルイオンクロマトグラム例を図2に示した。これまでの泡盛ヘッドスペース分析¹⁶⁾に比べ、低沸点から高沸点まで、微量ピークも含めて検出できた。標準物質またはマススペクトルの一致により、45成分を同定した。同定した成分とそれぞれのおいの質および同定方法について、表1にまとめた。表中のピーク番号は図2の番号に対応する。

45成分中、39成分は吸着剤を用いた固相抽出による分析⁴⁾でも検出されている成分であった。吸着剤を用いた固相抽出では泡盛試料を430mL(アルコール20度換算)必要としているが、SPME法では10mLでも十分にピークを確認できることが示された。

泡盛中の揮発性成分について、平良¹⁶⁾は ethyl nonanoate(ピーク17)、ethyl octanoate(ピーク18)、ethyl decanoate(ピーク20)、isoamyl octanoate(ピーク21)、ethyl dodecanoate(ピーク29)、ethyl myristate(ピーク35)および ethyl palmitate(ピーク39)が、泡盛の熟成に伴い増加する傾向にある成分であり、特に ethyl octanoate(ピーク18)と ethyl decanoate(ピーク20)は量的にも質的にも泡盛の熟成に伴う香りの増長に寄与すると報告している。一般に泡盛は熟成により風味が向上するとされることから、これらの成分は新酒においても官能に影響することが予想された。また、acetic acid-2-phenylester(ピーク28)および2-phenylethanol(ピーク32)は花様の香りを呈し、これらの高生産性酵母を利用して、特徴的な香りをもつ清酒を醸造できることが明らかとなっている^{17,18)}。特に、2-phenylethanol(ピーク32)は今回確認した成分の中でも比較的少量に含まれており、酒質への関与が期待された。ethyl hexanoate(ピーク8)は清酒の吟醸香の1つとして知られているが、近接する3-methyl-1-butanol(ピーク7)のピークと重なり、分離が困難であった。

4-vinylguaiacol(ピーク38)はフェノール臭を呈する成分で、原料米に由来する ferulic acid を前駆体とすることから、原料米の影響が現れる可能性があると考えられた。また、2,4,6-trichloroanisole(ピーク27)はカビ臭の原因の1つとして知られているが、通常は環境中からの混入が原因とされている。

3-3 官能評価と香氣成分の相関について

酒類の香氣成分の多くは、原料に由来する成分が発酵過程や貯蔵、あるいは蒸留・過熱により生成することから、原料の特性は最終製品の香氣成分にも影響すると考えられる。泡盛の原料と酒質については、異なる品種のインディカ米を用いた醸造¹⁹⁾や精米処理と酒質の関係²⁰⁾についての報告があり、原料米の精米処理が芳香味成分の生成に影響することも報告されている。今回の研究ではインディカ米、ジャポニカ米および酒米など、多品種を用いていることから、各米品種の特性が酒質に何らかの影響をおよぼすことが考えられた。そこで、小仕込みで得られた泡盛58点と、ミニプラント仕込みより得られた泡盛8点の計66点の香氣成分を分析し、各クロマトグラムのピークパターンを比較した。その結果、各クロマトグラムはほぼ同様なパターンを示し、原料米の違いによる特異なピーク、すなわち他の原料米には見出されない独自のピークは確認されなかった。次に、官能評価で「豊か」「華やか」「さわやか」「上品」「ソフト」「乏しい」の6タイプに分類された泡盛について、各クロマトグラムのピークパターンを比較したが、香りを特徴付ける成分は判明しなかった。官能評価では各泡盛の香りタイプがそれぞれ分けられたことから、香りタイプに影響する因子として、複数の香氣成分のバランスによる可能性が考えられた。

そこで、官能評価で得られた得点と、各香氣成分の面積との相関係数を求めることにより、官能に影響する因子を探索した。香氣成分は、再現性の低いピークを除く29成分を用いた。香り得点と成分の相関を検討した結果を表2に示した。官能評価の採点方法(すばらしい:1点、良好:2点、無難:3点、やや難:4点、難点:5点)により、点数が低いほど評価が高いことから、相関係数が負の成分は濃度が高いほど官能的に良好な傾向を持ち、相関係数が正の成分は、濃度が高いほど官能的に不良の傾向を持つ。表2に示すように、5成分(*印)で香り得点との相関が認められた。そのうち isobutyl acetate は総合得点とも強い相関を示したことから、図2に示すように微量な成分ではあるもの、今回醸造した泡盛に良好な影響を与えていることが明らかとなった。isoamyl acetate は米焼酎でも官能評価との相関が報告²¹⁾されている成分であり、香り得点との相関は認められなかったが、泡盛の総合的な評価に影響を与える成分であることが示された。

acetic acid 2-phenylester と 2-phenylethanol は共に花様の香りを呈する成分であり、acetic acid 2-phenylester は官能評価との相関を示した。2-phenylethanol は新酒泡盛の重要な香氣成分と考えられ⁴⁾、量的にも質的にも官能

評価との相関が期待されたが、今回分析した泡盛は蒸留後間もない為か、影響は確認されなかった。

ethyl heptanoate、ethyl undecanoate、ethyl phenylacetate および isoamyl decanoate の4成分はいずれも果実様の香りを呈する成分であり、オフフレーバーとしては考えにくい。これについては泡盛におけるこれら成分の閾値を確認するか、標準物質の添加試験による官能への影響等を調べる必要があると考えられる。また、泡盛古酒では官能評価の違いに寄与する香気成分として、ethyl

octanoate、ethyl decanoate、isoamyl octanoate、ethyl dodecanoate、ethyl myristate、ethyl palmitate 量が関与する²³⁾と報告されているが、表2に示すように相関は認められなかった。4-vinylguaiacol は、熟成過程において泡盛古酒香の1つとされる vanillin へ変化すると推定²³⁾されている成分である。4-vinylguaiacol 自身はフェノール臭を呈することからオフフレーバーとなる可能性が考えられたが、本実験の結果では官能への影響は小さいと考えられた。

表2 官能評価と香気成分の相関 (n=66)

ピーク番号	成分名	香り得点との 相関係数	総合得点との 相関係数
1	isobutyl acetate	-0.262 *	-0.295 *
2	ethyl butyrate	0.097	0.000
3	ethyl 2-methylbutyrate	0.115	0.106
4	ethyl isovalerate	0.027	0.036
5	isoamyl acetate	-0.216	-0.246 *
9	isoamyl butyrate	0.130	0.076
10	ethyl heptanoate	0.252 *	0.220
12	ethyl octanoate	0.183	0.172
14	isoamyl hexanoate	0.092	0.038
20	ethyl decanoate	0.238	0.167
21	isoamyl octanoate	0.132	0.023
22	diethyl succinate	0.093	0.085
23	ethyl undecanoate	0.322 *	0.202
24	isobutyl decanoate	0.189	0.161
26	ethyl phenylacetate	0.371 *	0.317 *
28	acetic acid 2-phenylester	-0.176	-0.262 *
29	ethyl dodecanoate	0.229	0.204
30	isoamyl decanoate	0.267 *	0.224
32	2-phenylethanol	0.045	0.006
33	1-dodecanol	0.058	0.024
34	neloridol	-0.064	-0.097
35	ethyl myristate	-0.065	0.102
37	1-tetradecanol	-0.001	-0.022
38	4-vinylguaiacol	0.005	0.058
39	ethyl palmitate	0.027	0.044
42	1-hexadecanol	0.133	0.052
43	ethyl stearate	0.176	0.034
44	ethyl olerate	0.145	0.021
45	ethyl linoleate	0.086	-0.007

*は有意水準5%で有意差有り

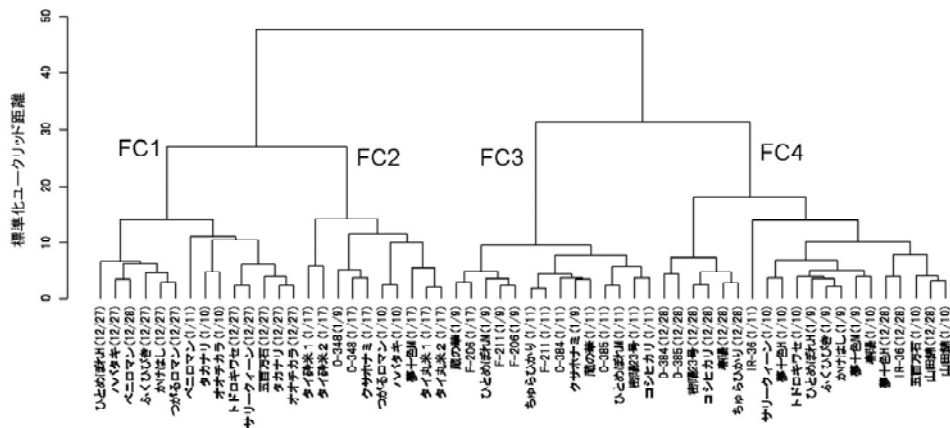


図3 香気成分による各原料米泡盛のクラスター分析

表3 各主成分の因子負荷量

	主成分 1	主成分 2	主成分 3		主成分 1	主成分 2	主成分 3
isobutyl acetate	0.2616	-0.5744	-0.1827	ethyl phenylacetate	-0.4147	0.2882	0.5350
ethyl butyrate	-0.7384	-0.4737	-0.0841	acetic acid 2-phenylester	0.3688	-0.6776	-0.3958
ethyl 2-methyl butyrate	-0.6395	0.5310	0.3397	2-phenylethanol	-0.5991	-0.0914	-0.2728
ethyl isovalerate	-0.6092	0.4761	0.1233	1-dodecanol	-0.5639	-0.5459	0.1316
isoamyl acetate	0.5200	-0.6426	-0.2287	1-tetradecanol	-0.5912	-0.3774	0.1983
ethyl heptanoate	-0.2318	-0.1762	0.0058	1-hexadecanol	-0.2509	-0.6080	0.2896
ethyl octanoate	-0.7838	-0.3394	-0.0604	nerolidol	0.4715	-0.6932	-0.3039
ethyl decanoate	-0.6603	-0.5665	-0.1659	4-vinylguaicol	-0.5133	0.1438	0.2253
ethyl undecanoate	-0.4113	-0.6591	-0.0935	ethyl myristate	-0.3429	0.1082	-0.0775
ethyl dodecanoate	-0.8155	-0.1744	-0.0553	ethyl palmitate	0.2725	-0.4455	0.6393
diethyl succinate	-0.7318	0.4513	0.0383	ethyl stearate	0.3322	-0.5262	0.6251
isoamyl butyrate	-0.8939	0.0417	0.0475	ethyl oleate	0.2664	-0.4666	0.7495
isoamyl hexanoate	-0.8626	-0.1204	0.0467	ethyl linoleate	0.4654	-0.4251	0.6409
isoamyl octanoate	-0.4157	-0.4627	-0.2903	固有値	9.508	5.803	2.946
isobutyl decanoate	-0.7784	-0.1143	0.0908	寄与率 (%)	32.79	20.01	10.16
isoamyl decanoate	-0.7583	-0.4480	-0.0524	累積寄与率 (%)	32.79	52.80	62.96

3-4 香気成分のクラスター分析

SPME/GCMSにより同定された45成分中定量測定が可能であった29成分をもとにクラスター分析による泡盛の分類を行った。距離尺度は標準化ユークリッド距離を用い、クラスタリングの方法はワード法により求めた。デンドログラムを図3に示した。ユークリッド距離20で4グループ(FC1～FC4)に分類された。品種名の後に続く数値は仕込み月日である。同一原料でも仕込みにより異なるグループに分類されており、原料以外の

影響が示唆された。

3-5 香気成分の主成分分析

各原料米泡盛の香気成分に対して主成分分析を行った。各主成分の因子負荷量を表3に示し、第1主成分と第2主成分得点の散布図を図4に示した。固有値1以上の主成分は第7主成分まで求められたが解釈が可能な主成分は第3主成分までであった。累積寄与率は63%と各測定データの分布を3主成分で説明するにはやや低い寄

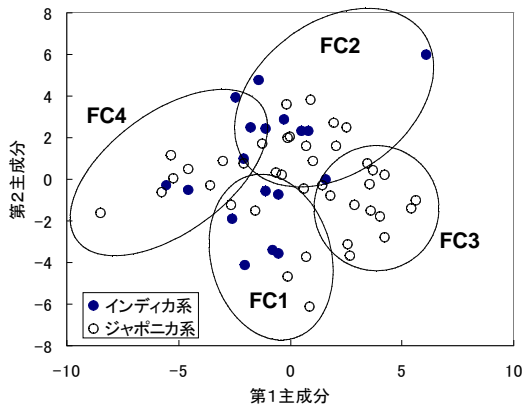


図4 主成分得点の散布図

与率であると考えられた。

因子負荷量より第1主成分は中沸点のエステルと高い相関を示すことから香りの華やかさを表わす特性と考えられた。第2主成分は果実様、花様、芳香等香りに特徴的な成分と相関が高いことから香りの芳香を表す特性と考えられた。第3主成分は油成分と高い相関を示すことから香りの質を表す特性と考えられた。図4に示した主成分得点散布図の楕円で示したグループは香氣成分のクラスター分析で分類されたグループである。FC1は華やかさが中程度で特徴的な芳香の高いグループ、FC2は華やかさが中程度で、特徴的な芳香の弱いグループ、FC3は華やかさが弱く、特徴的な芳香は中程度のグループ、FC4は華やかさが高く、特徴的な芳香は中程度のグループと考えられた。

3-6 判別分析による香氣成分の解析

前報¹³⁾で原料米成分と出麹成分の統計解析において原料米品種が強く影響をおよぼしていることが推測された。そこで香氣成分データをもとに、原料米品種のグループ化が可能であるかを検討するために、原料米品種をグループ情報とした線形判別分析を行った。

3-6-1 インディカ系とジャポニカ系品種の判別分析

図5に解析の結果得られた判別関数得点のヒストグラムを示し、表4に判別分析結果を示した。図5の上段はインディカ系原料米、下段はジャポニカ系原料米であり、マイナスの得点は判別分析の結果インディカ系原料米と判別され、プラスの得点はジャポニカ系原料米と判別されたことを示す。判別分析の結果、インディカ系原料米の中で1サンプルがジャポニカと誤判別され、正判別率は98%と高い値を示した。

3-6-2 インディカ系、ジャポニカ系および清酒用酒造好適米の判別分析

ジャポニカ系の中でも特徴的な性質を持つ清酒用酒造

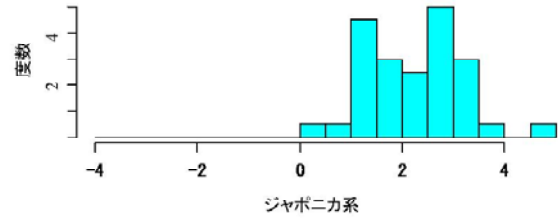
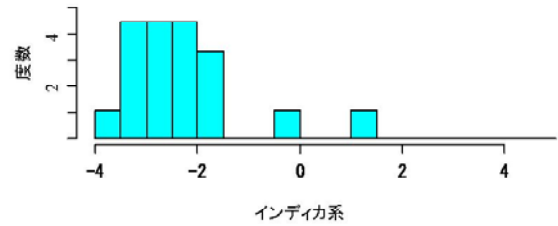


図5 判別得点のヒストグラム

表4 原料米品種2群の判別分析結果

正判別率 98.3%	予測グループ	
	インディカ系	ジャポニカ系
インディカ系	17	1
ジャポニカ系	0	40

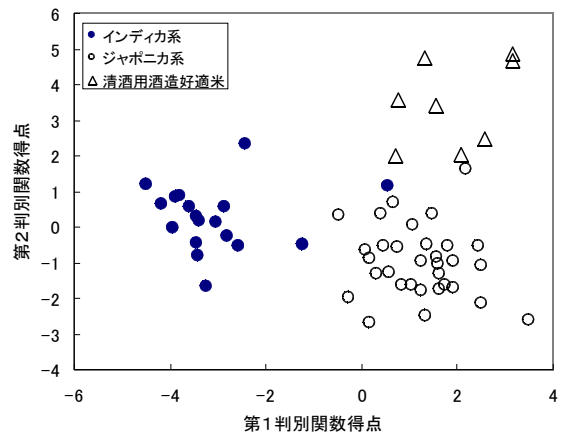


図6 判別得点の散布図

表5 原料米品種3群の判別分析結果

正判別率 96.5%	予測グループ		
	インディカ系	ジャポニカ系	酒造好適米
インディカ系	17	1	0
ジャポニカ系	0	31	1
清酒用酒造好適米	0	0	8

好適米をグループ化し3群による判別分析を行った。結果を図6および表5に示した。3群による判別分析の結果は正判別率96.5%と高い値を示した。

3-6-3 原料米グループの判別分析

前報¹²⁾において原料米成分をもとに各原料米のクラスター分析を行った結果、RG1～RG4の4グループに分類できることを報告した。それぞれのグループは、RG1は主食系の品種が属し、3タイプの中間的な特徴を持ち、RG2は清酒用酒米および多収穫米が属し、ミネラル、フェルラ酸が豊富で吸水率が高いため水分の多い蒸米、つまりベタ蒸しになりやすい原料米、RG3は主食および飼料用品種が属し、ミネラル、フェルラ酸は少ないがベタ蒸しになりやすい原料米、RG4はインディカ系の品種、特にアミロース含有量の高い品種が属しミネラル、フェルラ酸が少なく硬蒸しになりやすい原料米である。香氣成分による、これら原料米グループ4群の判別分析を行った結果を表6に示した。4群による判別分析の結果は正判別率96.5%と高い値を示した。

以上3タイプの判別分析結果より、泡盛香氣成分により原料米品種および原料米クラスター分析グループの予測が精度良く判別可能であることが明らかとなった。従って、原料米の品種が泡盛香氣成分に強く影響を与えていることが推測された。

そこで、インディカ系、ジャポニカ系、清酒用酒造好適米の各群間について、シェッフエの多重比較検定を香氣成分について行った結果、isobutyl acetate, isoamyl acetate, acetic acid 2-phenylester, 4-vinylguaiacol, ethyl myristate および ethyl oleate の6成分に有意水準5%で差が認められた。これら6成分が、インディカ系、ジャポニカ系および清酒用酒造好適米の原料品種により変動している成分であると推測された。

同様に原料米クラスター分析グループについて検定を行った結果、isobutyl acetate, ethyl 2-methyl butyrate, ethyl isovalerate, isoamyl acetate, diethyl succinate, isoamyl hexanoate, ethyl phenylacetate, acetic acid 2-phenylester, nerolidol, 4-vinylguaiacol, ethyl myristate, ethyl stearate および ethyl oleate の13成分に有意水準5%で差が認められた。これら13成分が原料成分および醸造特性により変動する成分であると推測された。

RG4はアミロース含有量の高いインディカ品種が属し、フェルラ酸が少なく硬蒸しになりやすい原料米グループであるが、図7に示したようにRG4グループの4-vinylguaiacolは有意差は認められないが、高い傾向を示した。4-vinylguaiacolは、フェルラ酸から生成され、熟成過程において泡盛古酒香の1つとされるvanillinへ変化すると推定²³⁾されている成分であり、フェルラ酸が

少ない原料米であっても、製麴、発酵工程において4-vinylguaiacolが高生産されることが示された。著者ら^{24,25)}は4-vinylguaiacolの生成において、フェルラ酸エステラーゼ活性が重要であることを報告した。また、前報¹²⁾ではインディカ系の原料米は、アミラーゼ、プロテアーゼ等の酵素生産が高いことを報告した。これらの結果は、インディカ系原料米が泡盛香氣成分の形成において、重要な役割を果たしていると推測された。

表6 原料米グループ4群の判別分析

正判別率(%)	予測グループ			
	RG1	RG2	RG3	RG4
96.5%				
RG1	10	0	0	0
RG2	2	18	0	0
RG3	0	0	18	0
RG4	0	0	0	10

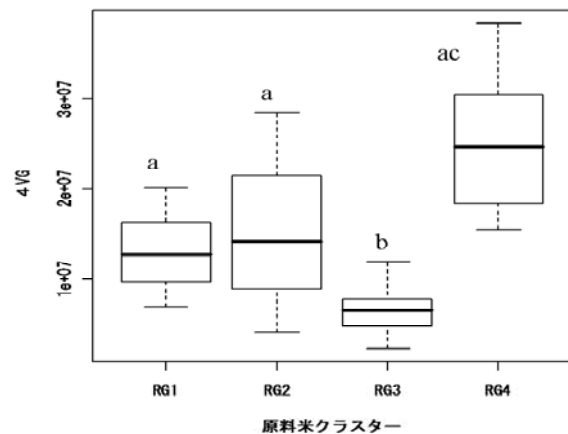


図7 原料米グループの4VG含有量の箱ひげ図
*異なる文字間に有意水準1%で有意差がある

3-7 官能評価のコレスポンデンス分析

パネラー8名により小仕込み泡盛58点の官能評価を行った結果、総合評価の評点は2.38点～3.38点、香りの評点は2.13点～3.38点、味の評点は2.38点～3.38点と大きな差はなく、各原料米を用いた個々の泡盛は酒質的に同レベルの品質を有していると考えられた。しかし、各パネラーから酒質は同レベルにあるが、品質は華やか、豊かなどバラエティーに富んでいるとの指摘があった。また、審査項目の香り特性評価も同様に品質がバラエティーに富んでいることを裏付けていた。そこで、各泡盛の品質特性を明らかにする目的で官能評価についてコレスポンデンス分析を行った。コレスポンデンス分析はアンケート集計など質的データの解析に用いられ、質的デ

ータの主成分分析と考えることができる。

コレスポンデンス分析の結果、累積寄与率 51.1%で第3成分まで解釈可能な解析結果が得られた。

香り特性指摘項目のスコアからコレスポンデンス成分1は香りのタイプを表し、コレスポンデンス成分2は香りの濃淡、コレスポンデンス成分3は欠点を含む特徴的な香りを表していると考えられた。各成分値をプロットした結果、成分3の影響は少ないと考えられたので、コレスポンデンス成分1とコレスポンデンス成分2について、クラスター分析を行うとともに各クラスターの重心を求めた。クラスター分析の結果は示さないが、大きく4グループ(C1～C4)に分類できると考えられた。

図7に各泡盛の評価項目から得られたコレスポンデンス成分1と成分2および各クラスター重心の散布図を示した。また、官能評価項目とグループの特徴を関連づける目的でクラスター重心と評価項目の同時布置を行った結果を図8に示した。

図8に示した香り特性評価項目と各クラスター重心位置の空間距離から各クラスターの品質特性を関連づけた。C1は香り特性評価項目の「華やか」に近いことから「華やかさ」タイプの泡盛グループ、C2は香り特性評価項目「さわやか」「上品」「ソフト」に近いことから、香りは穏やかであるが、調和のある泡盛グループ、C3は「豊か」に近いことから「豊か」タイプの泡盛グループ、C4は「乏しい」に近いことから香りが「乏しい」泡盛グループと考えられた。

3-8 香り特性タイプの香気成分による判別分析

コレスポンデンス分析の結果、4香りタイプにグループ化された泡盛に対して、香気成分データをもとに4群による判別分析を行った。その結果を表7に示した。正判別率は79.3%と良好な結果を示した。従って、各香気タイプに属する泡盛と香気成分間には密接なつながりがあると推測されたが、各香気タイプ間について、シェッフェの多重比較検定を行った結果、各香りタイプの香気成分間には有意差が認められなかった。しかし、図9および図10に示したように官能評価の香りと総合評価、そしてデータは示さないが味の評価において、有意水準1%で差が認められた。これは各香りタイプが、香気成分の含有量によってタイプ分けされているのではなく、香気成分バランスの差によって特徴づけられていることが要因であると推察された。また今回、官能評価はまだガス臭が抜けていない状況下での評価であったため、香り特性評価の精度が低いことも考えられた。

図9および図10に示したように、官能評価を基にコレスポンデンスによってグループ化された各タイプは、

香り評価と総合評価に差が認められ、C1、C3グループの評価が高い結果であった。C1グループにはインディカ系の品種ではIR36、夢十色Mが属し、C3グループにはタイ碎米、IR36およびタカナリが属していた。同一原料でも仕込みにより異なるグループに属している原料米も多く認められ、前述のようにガス臭による影響が示唆された。今後、酒質が安定した状況で、再度官能評価を検討する必要がある。

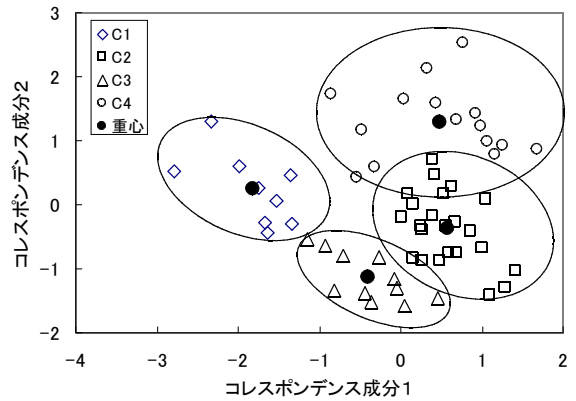


図7 各泡盛官能評価コレスポンデンス成分の散布図

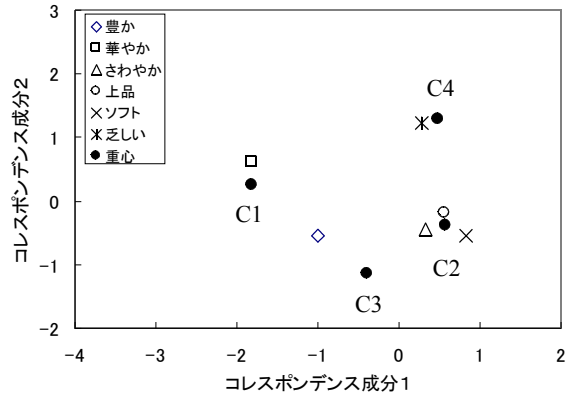


図8 香り特性評価項目と各クラスター重心の同時布置

表7 タイプ分けされた泡盛の判別分析結果

正判別率	予測グループ			
	C1タイプ	C2タイプ	C3タイプ	C4タイプ
79.3%				
C1タイプ	6	2	0	1
C2タイプ	2	20	1	0
C3タイプ	0	2	8	1
C4タイプ	1	2	0	12

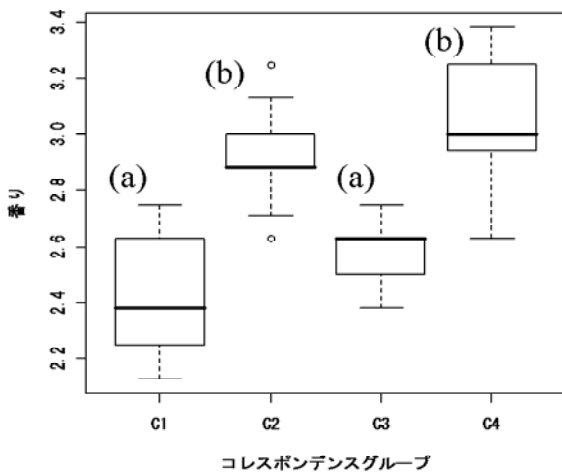


図9 コレスポネンス分析によりグループ分けした各グループの香り評価点の箱ひげ図

*異なる文字間に有意水準 1%で有意差がある

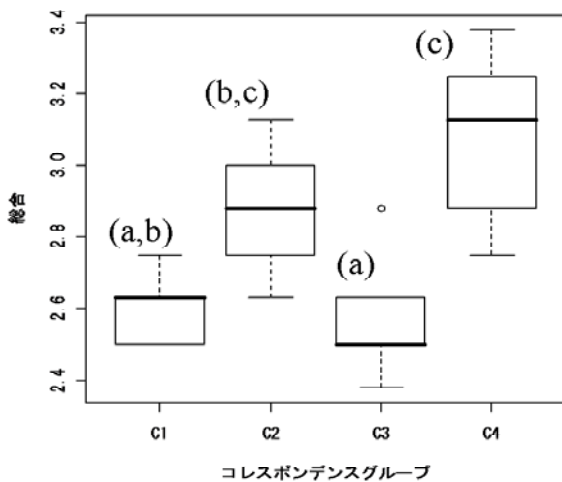


図10 コレスポネンス分析によりグループ分けした各グループの総合評価点の箱ひげ図

*異なる文字間に有意水準 1%で有意差がある

4 まとめ

泡盛香氣成分の分析と官能評価を用いることにより、香氣特性の点から原料と泡盛酒質の関係について検討し、酒質に関する因子を探索した。

1)香氣成分の抽出時に成分組成の変化が少なく、効率が良い固体相抽出(SPME)法を用いて、泡盛香氣成分を抽出・分析した。原料米の異なる泡盛66サンプル(小仕込み: 29 品種×2 仕込み、ミニプラント仕込み: 8 品種)について香氣成分を分析した結果、エステル類 29 成分、アルコール類 9 成分、その他 7 成分を含む 45 成分を同

定することができた。各泡盛のクロマトグラムピークパターンを比較したところ、原料米に特有の成分や、酒質タイプごとに特有の成分は確認されなかった。官能評価で得られた香り得点と香氣成分量の相関を検討した結果、isobutyl acetate が泡盛の香り品質を向上させる成分である可能性が示された。

2)判別分析の結果、泡盛香氣成分により原料米品種の予測が精度良く判別可能であることが明らかとなった。したがって、原料米の品種が泡盛香氣成分に影響を与えていることが推測され、寄与成分を明らかにした。

3)コレスポネンス分析により、官能評価データをもとに泡盛のタイプ分けが可能であることが確認された。タイプ分けをした泡盛は、香氣成分データをもとに、タイプ予測が精度良く判別可能であることが明らかとなった。

謝辞

本研究は、平成 19 年度沖縄イノベーション創出事業において、財団法人亜熱帯総合研究所を管理法人として実施された。

本研究にあたって、終始ご指導下さいました国立大学法人琉球大学農学部教授 本村恵二先生、農学部助教 仲村一郎先生に深謝致します。

参考文献

- 1) Tamaki, T., Takamiya, Y., Nagamine, J., Takaesu, C. and Nishiya, T. Changes in Fatty Acids of Awamori during Aging : *Journal of fermentation technology*. 64 pp11-16 (1986)
- 2) Tamaki, T., Takamiya, Y., Miyagi, T. and Nishiya, T. Changes in Ester Compounds and Higher Alcohols of Awamori during Aging : *Journal of fermentation technology*. 64 pp17-24 (1986)
- 3) Tamaki, T., Takamiya, Y., Takaesu, C. and Nishiya, T. Changes in Sulfur Compounds of Awamori during Aging *Journal of fermentation technology*. 64 pp129-136 (1986)
- 4) 玉村隆子,和田浩二,種岡文恵,高良健作,石川信夫,仲宗根洋子,知念功 泡盛製造工程における香氣特性の変化 日本食品科学工学会誌第 50 巻 pp90-95 (2003)
- 5) 山野善正,山口静子編 「おいしさの科学」朝倉出版 P143(1994)
- 6) Luigi Mondello, Rosaria Costa, Peter Quinto Tranchida, Paora Dugo, Maria Lo Presti, Savario Festa, Alessa Fasio, Giovanni Dugo Reliable characterization of coffee bean aroma profiles by automated headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry with

the support of dual-filter mass spectra library: *Journal of separation science* 28 pp1101-1109 (2005)

7) Natalia Campillo, Rosa Penalver, Manuel Hernandez-Cordoba, Evaluation of solid-phase microextraction conditions for the determination of chlorophenols in honey samples using gas chromatography: *Journal of Chromatography A* 1125 pp31-37 (2006)

8) 樋口雅彦, 佐藤昭一, 濱崎正樹, 眞正清司 固相マイクロ抽出(SPME)法による茶の加熱香气成分の分析法 茶業研究報告 98 pp33-42 (2004)

9) 宇都宮仁 ヘッドスペース固相マイクロ抽出法による清酒中の遊離脂肪酸, 高級アルコール及びエステル の分析 日本醸造協会誌 第94巻 第3号 pp252-257 (1999)

10) Jose David Carrillo, Alvaro Garrido-Lopez, Maria Teresa Tena Determination of volatile oak compounds in wine by headspace solid-phase microextraction and gas chromatograph-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1102 pp25-36 (2006)

11) J.S. Camara, J.C. Marques, R.M. Perestrelo, F. Rodrigues, L. Oliveira, P. Andrade, M. Caldeira, Comparative study of the whisky aroma profile based on headspace solid phase microextraction using different fiber coatings. *Journal of Chromatography A* 1150 pp198-207 (2007)

12) 比嘉賢一, 玉村隆子, 西平守智, 照喜名重智, 村田亮, 池間洋一郎 泡盛の酒質多様化に関する研究 (I) 沖縄県工業技術センター研究報告 第10号 pp23-30 (2008)

13) <http://www.r-project.org>

14) <http://socserv.socsci.mcmaster.ca/jfox/Misc/Rcmdr/>

15) <http://aoki2.si.gunma-u.ac.jp/R/index.html>

16) 平良淳誠, 古酒泡盛の香气特性 (I) 沖縄県工業技術センター研究報告 第7号 pp77-81 (2005)

17) 秋田修, 井田哲郎, 小幡孝之, 原昌道 β -フェネチルアルコール, 酢酸 β -フェネチル高生産性酵母の遺伝的背景と清酒醸造への利用, 日本醸造協会誌 第85巻 pp501-505 (1990)

18) 渡辺誠衛, 大野剛, 田口隆信 アルコール感受性酵母を用いた新しいタイプの清酒の開発 秋田県総合食品研究所報告第9号 pp20-26 (2007)

19) 照屋比呂子, 照屋輝一 県産インディカ米および香り米による泡盛の試験醸造 沖縄県工業試験場報告 pp121-132 (1983)

20) 池間洋一郎, 田村博三, 照屋比呂子, 照屋輝一 泡盛酒質の多様化に関する研究 沖縄県工業試験場業務報告 第12号 pp47-63 (1984)

21) 林田安生 酵母の育種による米焼酎(減圧)の香气改良,

日本醸造協会誌 第183巻 pp504-509 (1998)

22) 平良淳誠, 古酒泡盛の香气特性 (II) 沖縄県工業技術センター研究報告 第7号 pp82-86 (2005)

23) Koseki, T., Ito, Y., Furuse, S., Ito, K. and Iwano, K. Conversion of Ferulic Acid into 4-Vinylguaiacol, Vanillin and Vanillic acid in Model Solution of Shochu, *Journal of fermentation and bioengineering*. 82 pp46-50 (1996)

24) 福地香, 田村博三, 比嘉賢一 泡盛古酒用麴の製造技術に関する研究 沖縄県工業技術センター研究報告 第2号 pp77-83 (2000)

25) 福地香, 比嘉賢一 泡盛古酒用もろみ及び蒸留に関する研究 沖縄県工業技術センター研究報告 第3号 pp25-31 (2001)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。