

氏名・(本籍)	ます だ まさ ひろ 増 田 正 裕
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 7 4 2 号
学位授与年月日	昭 和 58 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学歴	昭和43年 3 月 東北大学理学部
学位論文題目	酒類香気成分の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 伊 東 徹 教 授 高 瀬 嘉 平 教 授 吉 越 昭

論 文 目 次

- 第 1 章 序論
- 第 2 章 微量香気成分
- 第 3 章 樽材成分
- 第 4 章 ウィスキー貯蔵中の香気成分の変化
- 第 5 章 貴腐ワインの香気成分

論文内容要旨

第1章 序論

酒類の主要成分はフーゼルアルコール、脂肪酸および脂肪酸エチルエステル類であるが、これらの化合物は酵母によってつくられる発酵常成分であり、ウイスキー・ブランデー・ラム等のどんな酒類にも共通して存在する。これらの成分は酒類の香りに厚みを与える重要な成分であるが、それぞれの酒類の香気の特徴づけるような成分ではない。本研究はウイスキーをはじめ、それぞれの酒類の香りがどのような成分によって発現されているのか、酒類の香気成分特性を明らかにする事を目的とした。

本研究の第2章においてはウイスキーの香気成分特性を明らかにすることを目的に、ウイスキー原酒の多量処理を行なうことによりその香気成分を精査し、官能評価によりウイスキーの香りに関与する重要香気成分の探索を行なった。また、ウイスキー香気に華やかさを与える重要香気成分であるダマセノンの生成由来について解析した。

ウイスキーは貯蔵・熟成中に非常に大きく香味が変化し、貯蔵はウイスキー製造における最も重要な工程の1つである。このような熟成中の香気成分の変化と役割を明らかにする目的で、第3章では貯蔵樽として用いられるオーク材の香気成分の分析を行ない、第4章では貯蔵中の香気成分の動向を分析した。

第5章においては、非常に芳醇な香味を持つことで知られている貴腐ワインの香気成分の分析を行なった。

第2章 微量香気成分

ウイスキー原酒を多量処理し、全部で310の化合物を同定した。そのうち188種の化合物はこの分析において初めて見いだされた成分である。同定した成分のうち特に興味深い構造を持っていたのは、2-フリル-1, 3-ジオキソラン-4-メタノールおよび3-エトキシプロパノールの脂肪酸エステル類〔1〕～〔5〕、および乳酸エチル、乳酸イソアミルの脂肪酸エステル類〔6〕～〔8〕等であった。検出した化合物のうち75成分を合成し、構造の確認と共に香気の評価を行なった。合成した化合物のうち多くのものはそれぞれ特有の香気を持ち、ウイスキーの香りが非常に多くの香気成分によって形成されていることが示された。

これらの香気成分のうち、何がウイスキーの香りに最も大きく寄与しているのかを明らかにする目的で、ウイスキー香気を官能評価により分画した。その結果、フェニルプロピオン酸エチル、9-デセン酸エチル、Qラクトン-bおよびダマセノン〔9〕を熟成ウイスキーの香りに最も寄与する重要香気成分として同定した。

そのうちダマセノンはウイスキーの原料麦中にその前駆体が存在し、蒸溜工程中に生成した。また、ウイスキーだけではなく、ブランデー・ラム・ワイン等の原料の異なる様々な酒類中に共通して含まれていた。ウイスキー発酵終了モロミ中に含まれるダマセノン前駆体は、分子量

が1000以下の水溶性配糖体と考えられた。

第3章 樽材成分

樽に使用するオーク材の香気成分について分析し、全部で142の化合物を固定した。このうち、132成分はこの分析において初めてオーク材より検出された化合物である。これらの化合物のうち、Qラクトン-a [10], -b [11], オイゲノール, バニリンおよびゲラニルアセトン [12] は、存在量が多く、それぞれ特有の強い香気を持つことから、オーク材の香気に最も寄与する成分と考えられた。

また、焦がした樽材特有のカaramel様の甘い芳香は、マルトール [12], シクロテン [13] およびバニリンによって発現されていた。これらのうち、マルトールとシクロテンは生材中には存在せず、樽を焦がす際に生成するものと考えられた。強く焦がした新樽に貯蔵するバーボンウィスキー特有の甘い芳香もこれらの成分によることが示された。

Qラクトン-a および-b の構造は、機器分析およびシフト試薬を用いた NMR により、それぞれトランス-3-メチル-4-オクタノリドおよびシス体と決定した。またQラクトン-b を3-ヒドロキシ-2-ヘプタノンに導き、L-ノルロイシンより導いた化合物と化学相関させることにより、その絶対構造を(3S, 4S)-3-メチル-4-オクタノリドと決定した。Qラクトン-a は Hudson のラクトン則を適用することにより、(3S, 4R)体と決定した。Qラクトン類は樽材として用いられる各種のオークおよびその他の落葉性オーク中には存在したが、常緑性のオークには存在しなかった。

また、いくつかの単環性 γ -ラクトン類において、 γ 位の置換基の配位と190nmにおける旋光度との間に Hudson のラクトン則に対応する一定の相関が認められた。

第4章 ウィスキー貯蔵中の香気成分の変化

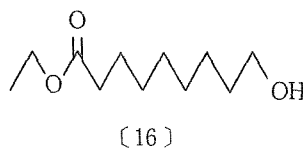
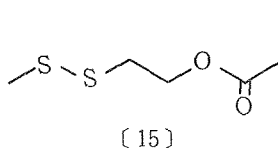
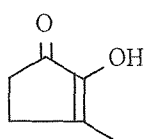
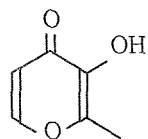
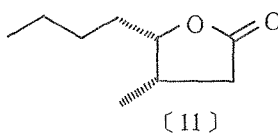
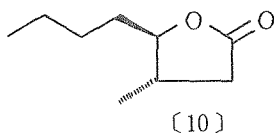
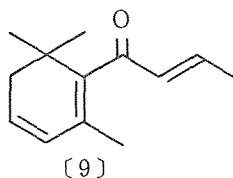
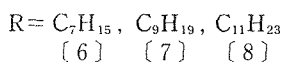
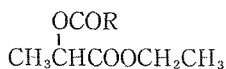
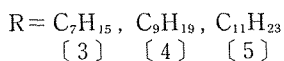
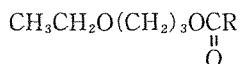
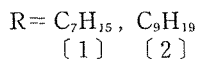
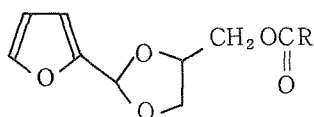
未貯蔵原酒を分析し、新たに16成分を同定したが、そのうち6-トリデセン-2-オン [14], 6-ペンタデセン-2-オンおよび6-ヘプタデセン-2-オンは、高分解能GC-MS合成により構造決定した。中性部微量成分のうち、1,1-ジエトキシエタン, 1,1-ジエトキシプロパン等の6種の脂肪族アセタール類およびQラクトン類, オイゲノール, 1,1-ジエトキシ-2-プロパノン等の樽材由来成分が貯蔵中に増加した。

ウィスキー中のイオウ化合物をFPD検出器を用いたガスクロマトグラフィーでモニターしながら分画した後、GC-MS分析することにより13種(うち7つは新規成分)のイオウ化合物を同定した。このうち、2-(メチルジチオ)エチルアセタート [15] は新規物質である。これらのイオウ化合物のうち、ジメチルスルフィド, 3-(メチルチオ)プロピルアセタート, 2-メチル-3-チオラノン等の化合物は、貯蔵中にすみやかに減少し、ジメチルスルフィドは除々に減少した。

第5章 貴腐ワインの香気成分

貴腐および通常ワインの香気成分について分析し、全部で137(新規成分37)の化合物を検出した。そのうち、エチル9-ヒドロキシノナート〔16〕は化学イオン化法によるGC-MS分析、合成等により構造を決定した。

貴腐ワインには通常ワインに比べ、3-オクタノール、ベンズアルデヒド、エチル9-ヒドロキシノナート等の14成分が多量に存在し、イソアミルアルコール、脂肪酸エチルエステル類等の20成分が少量しか存在していなかった。ドイツ、フランス、日本の三カ国の貴腐ワイン共、共通した特性を有していた。また、貴腐ワイン中に多く存在した特性成分が貴腐ワイン特有の香気に関与していることを明らかにした。



論文審査の結果の要旨

酒類の香気成分の組成、構造、由来、熟成中の消長は醸酵工学のみならず有機分析化学的にも興味のある問題である。本論文は本邦産ウイスキーおよび貴腐ワインの香気成分を詳細に検討したもので、五章より成っている。

第一章に於て著者はウイスキーの製造工程とその香気成分の研究の歴史を概観し、香気成分の研究の困難さと問題点を指摘し、微量成分の検索の意義を述べている。第二章では大量の貯蔵原酒の主としてフーゼル部から310種の化合物を同定した経過を述べている。これらは炭化水素、アルコール、カルボニル化合物、酸、エステル、ラクトン、エーテル、フェノール、含窒素、含イオウ化合物に分けられるが、そのうち188種は酒類よりはじめて単離されたものである。分析方法はガスクロームスペクトルを頻用し、既知物質のデータと比較し、充分量得られるものについては赤外吸収、核磁気共鳴を用いて構造を推定している。新物質はこれを合成して確認している。また官能的手法によって香気成分を分離し、その重要成分として4種を同定した。その一種グマセノンビール以外の酒類に広く存在しているが、原料中には存在せず、酸と加熱することにより生成することを認めた。

第三章では上記の成分の由来を知るために、熟成に用いられる樽材であるオーク材の成分を同様の方法で検索し、130成分を同定した。多くのものが原酒中にも見出されているが、中には交換反応により部分的に変化したもの、不溶性のために原酒中に存在しないものもある。この検索中新しい化合物を単離し、クエルカスラクトンと命名した。このものはウイスキーに鋭い芳香を与えるものであるが、著者は各種スペクトルの解析により絶対構造を含めてその構造を推定した。関連ラクトン類の円二色性、旋光分散についても論じている。

第四章に於て著者は新造ウイスキーの成分の熟成中の変化を検討した。まず、新造ウイスキー中の中性微量成分107種を上記同様に同定した。この中で特筆すべきは多数の含硫化合物である。その主なものについて熟成中の経時変化を観察したところ、これらはすべて2ヶ月～2年でほとんど完全に消失し、その速度は樽の大きさに依存する傾向を示した。また樽材成分は熟成中に増加するが、同時にエステル交換反応もおこることが明らかになった。

第五章では貴腐ワインについて成分分析を行い、137種の香気成分を検出し、これらの成分の含量を通常のワインのものと比較した。

以上の成果は天然物化学、有機分析化学に新しい知見を加えたもので、著者が独立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって増田正裕提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。