

## 報 文

## 泥炭乾燥麦芽の揮発性物質について

出 来 三 男 , 大 野 幸 雄

泥炭で乾燥された麦芽中の総フェノール含有量は 2~9ppm の範囲であり、ビール用麦芽のそれと比較して高い値を示す。泥炭乾燥麦芽の水蒸気蒸留物をアルカリ性及び中性エーテルで分別抽出し、抽出物をガスクロマトグラフィーにより分離した。各成分はガスクロマトグラフ直結質量分析計により同定し、それぞれ、アルカリ性抽出区分からフルフラール、メチルフルフラール及びフェニールアセトアルデヒドを同定し、中性抽出区分からグアヤコール、フェノール及びクレゾールなどの主成分を確認した。これらの主成分はビール用麦芽及び焙焼麦芽からの揮発性物質と挙動を異にしていることから相互鑑別の可能性を示した。

## 1 緒 言

ウィスキー醸造用原料としての麦芽は泥炭を燃した炉上で乾燥させたものが用いられており、ウィスキーに特有な香気を付与するのに役立っている。ウィスキーの香気性物質<sup>1)</sup>に関しては数多くの報告があるが、その原料麦芽については、製造方法や糖化酵素を中心としたものが主なものであり、麦芽の香気、ことに泥炭乾燥による麦芽中の揮発性成分についての報告は少ない。Schidrowitz ら<sup>2)</sup>はウィスキー中のフェノール類は原料麦芽と泥炭に由来すると推論している。Steink<sup>3)</sup>は麦芽液のアルコール醗酵過程に生成するエチルグアヤコールなどのフェノール性物質は麦芽液に含まれるフェルル酸、パニリン及び p-クマール酸などを前駆物質として生成されることを明らかにしており、Mcfarlane<sup>4)</sup>も泥炭乾燥による麦芽中の総フェノール類を定量し、さらに水蒸気蒸留物についてガスクロマトグラフィーにより揮発成分を分離し、フルフラール、フェノール、グアヤコール及びクレゾールを確認し、これらのフェノール類は乾燥に使用する泥炭の量に影響されると述べている。

筆者らは、ウィスキー用の麦芽とビール用麦芽を鑑別する必要から両者の乾燥方法の相違に起因する香気性物質についてガスクロマトグラフィーによる分離を試み、両者の揮発性物質に相違のあることを知った。また、焙焼麦芽の揮発性物質との比較も行ない、フルフラール類及びフェノール類の挙動について二、三の知見を得た。

## 2 実験方法

## 2・1 試料

実験に使用した麦芽は、外国産泥炭による乾燥麦芽で、(1)くん煙臭の弱いもの(ライトリータイプ麦芽)、(2)くん煙臭の強いもの(ヘビータイプ麦芽)、国産泥炭による乾燥麦芽(北海道産)及びビール用原料麦芽(輸入品)並びに焙焼麦芽<sup>5)</sup>(220 ~ 225 , 30 分間焙焼したもの)の 5 種類である。

## 2・2 揮発性物質の捕集

麦芽約 500g を 2l 容丸底フラスコにとり、水 300ml を加え常法により水蒸気蒸留し、留出液約 500ml を採取する。留出液に食塩を飽和させ約 12 時間放置後エチルエーテル約 100ml で 2 回抽出する。抽出液は低温でエーテルを留去して約 100ml に濃縮し、これに 1 規定苛性ソーダ 20ml を加え pH13 以上にする。十分に振とうしたのちエーテル層を集める。水層はさらにエチルエーテル 100ml と振とうし、エーテル液は先に抽出したものと合せ、これをアルカリ性抽出区分とする。水層は塩酸で pH7 に中和後エチルエーテルを用いて前記同様に 2 回抽出し、抽出液は合せ、これを中性抽出区分とした。各エーテル抽出液は無水硫酸ソーダで脱水後、低温で濃縮しガスクロマトグラフィーの試料とする。水蒸気留出液の分別抽出法を Fig.1 に示した。

## 2・3 総フェノールの定量

Mcfarlane の方法を僅かに修飾した。すなわち、麦芽約 20g を正確にはかりとり、これを分液漏斗に入

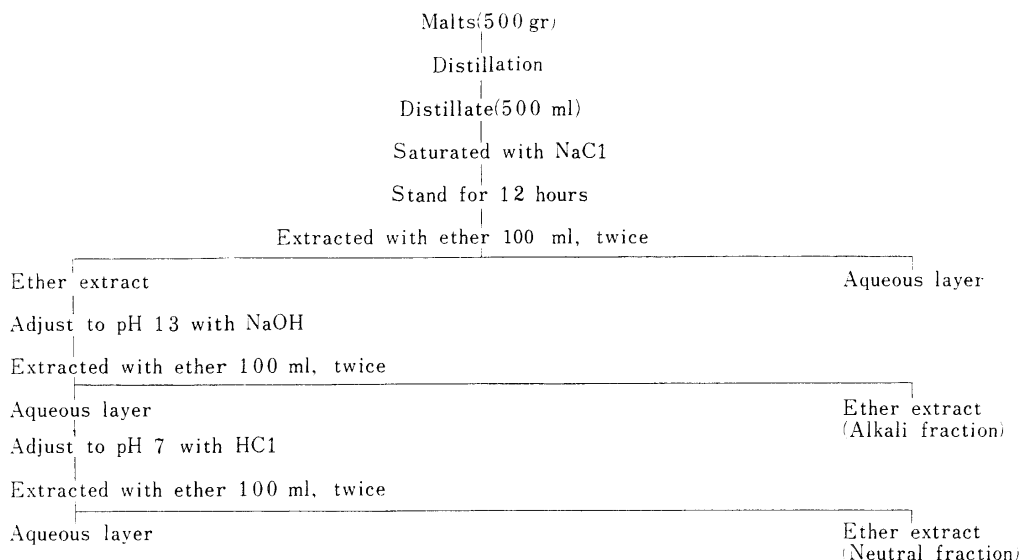


Fig. 1 Separation of volatile compounds in malts

れ 5%塩酸で飽和したエチルエーテル 100ml を加え、振とう機で 10 分間振とう抽出する。抽出液はろ紙を用いて速かにろ過して共栓フラスコにいれる。このエーテル液 40ml を分液ろ斗にとり、これに 15%アンモニア水 10ml を加え、振とう機で 2 分間振とう後 0.3%アミノアンチピリン水溶液 2ml を加え約 2 分間振とう後 2%フェリシアン化カリウム水溶液 2ml を加えて振とうし、水層を 25ml 容メスフラスコにとり、水を加えて定容する。試薬のみについて同様に処理したものを対照として 470nm で吸光度を測定する。検量線は 0 ~ 50ppm の範囲で各濃度のフェノールをメスフラスコにとり、15%アンモニア水 10ml、0.3%アミノアンチピリン水溶液 2ml 及び 2%フェリシアン化カリウム水溶液 2ml を加えて水を加え 25ml に定容して作成する。

#### 2・4 ガスクロマトグラフィーの条件

装置：柳本 GC - 5DH, 水素炎検知器。

カラム充填剤：PEG20M (5%) Chromosorb GWA, 80 ~ 100 メッシュ。

カラム長：4m

カラム温度：80 ~ 240 , 6 /min 昇温。

注入口温度：270 .

キャリアーガス：He, 10ml/min. 3kg/cm<sup>2</sup> .

#### 2・5 質量分析

質量スペクトルの測定には日立 K - 53 型ガスクロマトグラフと日立 RMU - 6E 型質量分析計を直結した

ものを用い、ガスクロマトグラフィーの条件は 2・4 に従った。質量分析計の測定条件は、イオン加速電圧 1.8KeV, イオン化電圧 70eV, 電子電流 60 μA, イオン源温度 220 である。

### 3 実験結果と考察

#### 3・1 麦芽中の総フェノール量

Mcfarlane は乾燥方法の相違による麦芽中の総フェノール含有量を検討し、電気乾燥及びコークス乾燥による場合麦芽中の総フェノール量の増加はほとんどみられないが、泥炭を燃して乾燥させた麦芽は泥炭の量に応じて総フェノール量が増加することを認めている。また重油乾燥による麦芽でも 1 ~ 2ppm の総フェノール量を示すが、これは重油燃焼によって生成する石油成分の影響であると考えている。筆者らが輸入麦芽について Mcfarlane の方法に準じて総フェノール量を定量した結果を Table 1 に示した。Table 1 からわかるように、ビール醸造用原料麦芽は 0 ~ 0.3ppm の値を示しており、他方泥炭乾燥麦芽は 2 ~ 9ppm の広い範囲の総フェノール量を示す。ビール原料麦芽から検出されるフェノール類は麦皮のポリフェノールの分解に起因するものと考えられているが、その量は極めて少なく、泥炭乾燥麦芽の 10 分の 1 以下である。また、泥炭乾燥麦芽で総フェノール量が広い範囲に涉って分布していることは、乾燥に用いる泥炭量の違いによるものと考えられる。とくに総フェノール量の低いものでは

官能的にもほとんどくん煙臭がなく、また焙焼麦芽の総フェノール量が 3.5ppm という値を示すことなどから泥炭乾燥麦芽と他の麦芽とをフェノール類含有量のみで区別することは困難である。しかし、Table 2 に示したように、比較審査法によると総フェノール量が 10 ~ 20ppm の麦芽では官能的にくん煙臭のみで泥炭乾燥麦芽をほぼ区別できることを知った。

Table 1 Total phenol content in malts .

Malts	Phenol (ppm/gr)
Beer malts A	0.28
Beer malts B	0.00
Beer malts C	0.20
Peated malts(Lightly type)	0.55
Peated malts(Lightly type)	2.00
Peated malts(Lightly type)	3.59
Peated malts(Haevy type)	5.63
Peated malts(Haevy type)	5.55
Peated malts(Haevy type)	9.10
Roasted malts	3.53

Table 2 Taste panel test of smoke flavour

Panelist No.	Total phenol content in malt(ppm/gr)				
	20	10	4	2	0
1	+	+	+	+	-
2	+	-	-	+	+
3	+	+	+	-	+
4	+	+	+	+	-
5	+	+	-	-	+
6	+	+	-	-	+
7	+	+	+	+	-
8	+	+	+	+	-
9	+	+	+	-	+
10	+	+	-	+	+
11	+	+	+	-	+
12	-	+	+	+	-
13	-	-	+	-	+
14	+	-	+	-	-
15	+	+	-	-	+
16	-	+	+	-	+
17	+	+	+	+	-

+ : Positive smoke flavour

- : Negative smoke flavour

### 3・2 ガスクロマトグラフィーによる揮発性物質の分離

泥炭で乾燥した麦芽が特有なくん煙臭をもっているのは、泥炭の熱分解によって生成するフェノール類、フルフラール類が麦芽表面に付着することによるものと考えられている。そこで、泥炭を燃したときに生成する揮発性物質について検索した。すなわち、英国産泥炭及び北海道産泥炭を 400℃，空気存在下で熱分解し、分解生成物を水に吸収させたのち、これを水蒸気蒸留し、留出液は 2・2 に従ってエーテルで分別抽出を行なったもののガスクロマトグラム Fig.2 に示した。

Fig.2 からわかるように、英国産と国産泥炭の熱分解生成物のクロマトグラムは類似しており、アルカリ性区分ではフルフラール、メチルフルフラールが特徴的である。また中性区分からはフェノール、クレゾール、グアヤコール及びエチルフェノールをそれぞれマススペクトルから確認できたが、とくにフェノールとクレゾールが分解生成物の主成分をなしており、これらの成分と泥炭乾燥麦芽から検出される揮発性成分との関連性を検討した。なお、英国で販売されているピートエキスの水蒸気蒸留物をエーテルで分別抽出したもののガスクロマトグラムを Fig.2 に示してある。

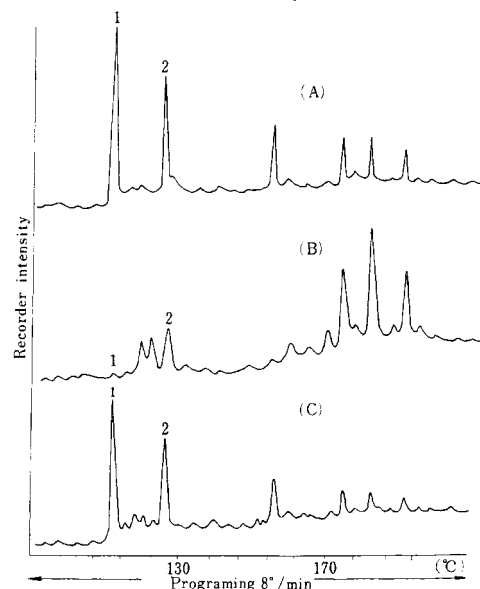


Fig.2a Chromatograms of volatile compounds from alkali fraction in distillate of peat heated at 400℃ for 30min. Peak 1 : furfural, Peak 2 : methyl furfural.

(A): Japan peat, (B): Peat extract (commercial), (C): England peat.

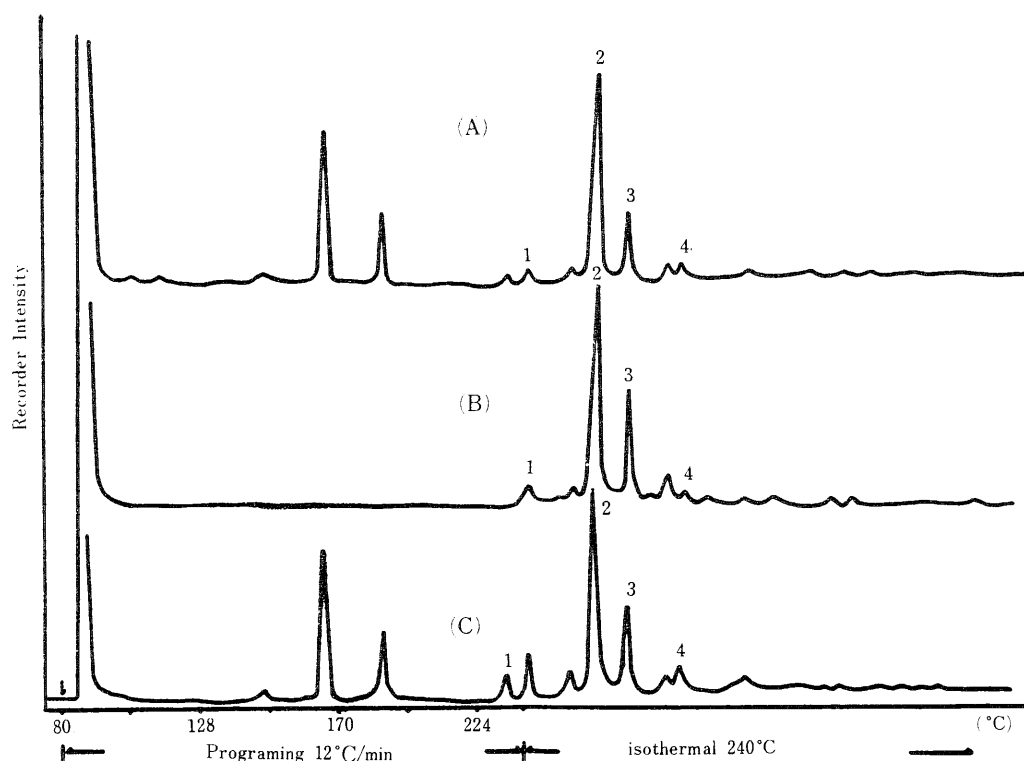


Fig. 2b Chromatograms of volatile compound from neutral fraction in distillate of peat heated at 400 for 30 min.

Peak 1: guaiacol, Peak 2: phenol, Peak 3: cresol, Peak 4: ethylphenol.

(A): Japan peat, (B): Peat extract (commercial extract), (C): England peat.

このクロマトグラムはピート熱分解物のパターンと極めてよく類似しているが、中性区分における 176 付近で出現するピーク成分に相違がみられる。

### 3・2・1 アルカリ性エーテル抽出区分の揮発性物質

泥炭乾燥麦芽の揮発性物質のうち、アルカリ性区分のクロマトグラムは Fig.3 に示すとおりであり、電熱乾燥によるビール用原料麦芽のそれに比較して低温で出現するピークパターンに相違がみられる。泥炭使用量の少ないライトリータイプの麦芽も同様な傾向を示しており、両者の間には明瞭な差がみられる。とくに主なピークとして出現するピーク 1、ピーク 2、ピーク 3、ピーク 4、ピーク 5 およびピーク 6 の間の相対的な強度比は一つの傾向があり、泥炭乾燥麦芽ではヘビータイプ及びライトリータイプのいずれもピーク 3 及び 5 の強度が強く、ピーク 6 成分より大きい。これに対して、ビール用原料麦芽ではピーク 3 及び 5 のピーク強度はいずれも微弱であり、ピーク 6 成分との強

度比が逆転する。また Fig.4 に示したように、焙焼麦芽のそれとも挙動を異にしており、焙焼麦芽ではフルフラール及びメチルフルフラール以外に顕著なピークはみられない。

これらの主成分はガスクロマトグラフ直結質量分析により同定した。そのマススペクトルを Fig.5 に示した。

ピーク 1 成分は、 $m/e96$  に分子イオンピークが現われており、これがベースピークとなっている  $M-1$  ( $m/e95$ ) はアルデヒドに特徴的なピークであり、ホルミル基の脱離による  $m/e67$  及びフラン環からホルミルラジカルの脱離によって現われる  $m/e39$  のシクロプロペニル陽イオンが出現することからこの成分はフルフラールであることがわかる。ピーク 4 の成分はピーク 1 成分より 14 質量数だけ多く、 $m/e110$  に  $M^+$  ピークを与え、 $M-1$  とともにベースピークとなっている。また、 $m/e95$  ( $M-CH_3$ )、 $m/e81$  ( $M-CHO$ )、 $m/e39$  などの開裂機構からこの成分をメチルフルフラールと認めた。ピーク 5 成分は、 $m/e120$  ( $M^+$ )、 $m/e91$  などのフラグメン

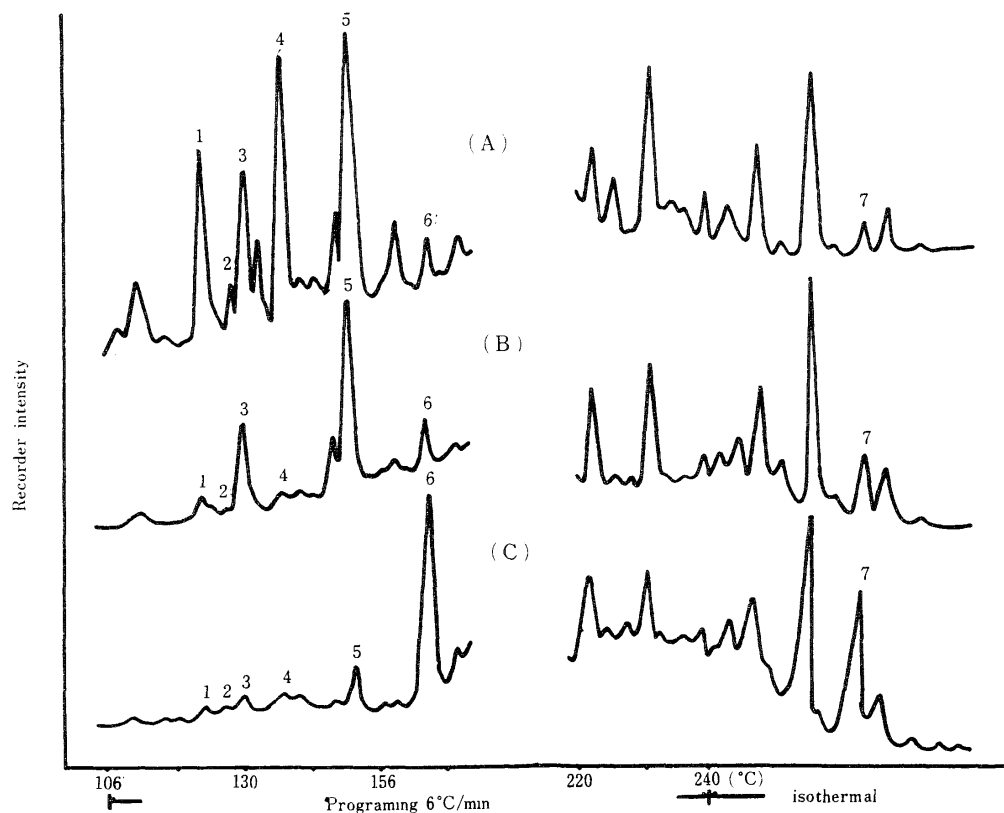


Fig.3 Chromatograms of volatile compounds from alkali fraction of malts.

A: Haevy type malts, B: Lightly type malts, C: Malts dried in electric oven.

Peak 1-Furfural; Peak 2-Methylfurfurylketone; Peak 3-Unknown; Peak 4-Methylfurfural;  
Peak 5-Unknown; Peak 6-Unknown; Peak 7-Unknown.

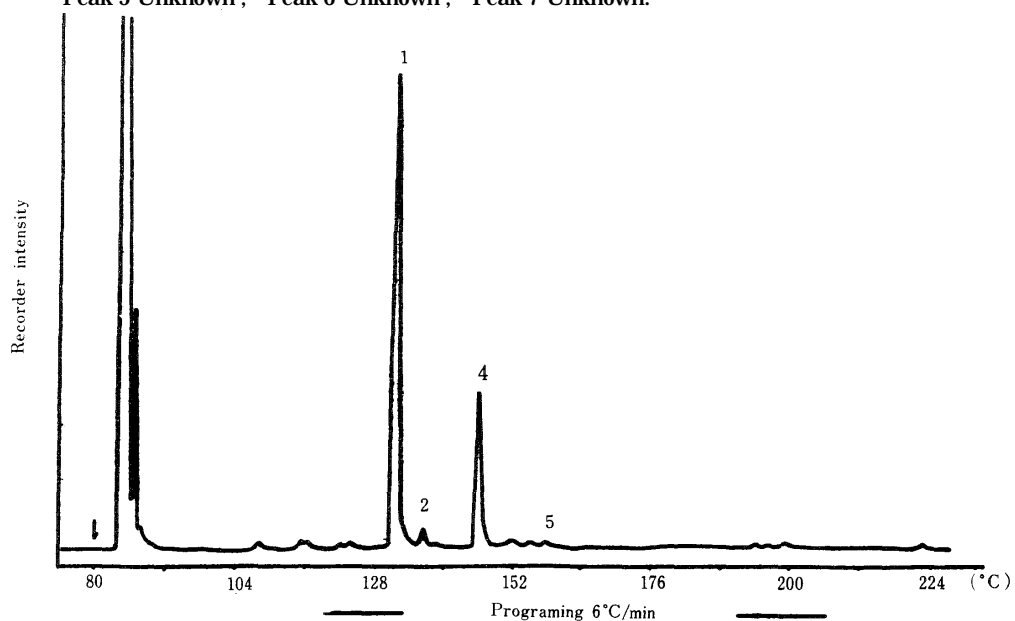


Fig.4 Chromatograms of volatile compounds from alkali fraction in distillate of roasted malts

Peak 1; furfural, Peak 2; methylfurfurylketone, Peak 4; methylfurfural

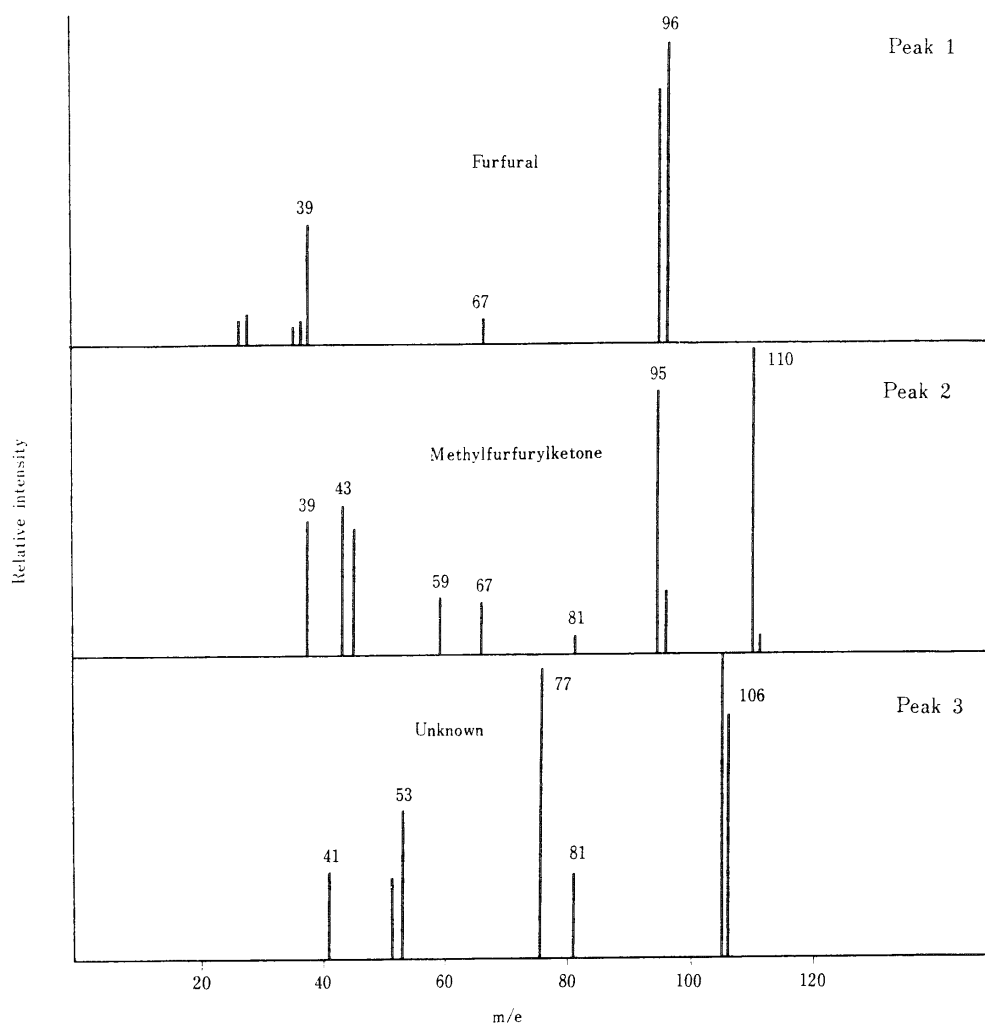


Fig.5a Mass spectra of main peaks of chromatograms cited in Fig.3 and Fig.4.

Peak number were same as cited in Fig.3.

トイオンからフェニールアセトアルデヒドと考えられる。ピーク 6 成分は未同定成分であり、ビール用原料麦芽の主成分をなしている。これらの成分のうち、フルフラールとメチルフルフラールは泥炭の熱分解生成物からも検出されている。このようなアルカリ性抽出区分の揮発性物質の挙動は泥炭乾燥麦芽とビール用麦芽及び焙焼麦芽相互の鑑別の可能性を示唆している。

### 3・2・2 中性エーテル抽出区分の揮発性物質

中性区分のクロマトグラムは Fig.6 に示した。揮発性物質として約 50 個のピークを検出するが、これらのうち主なピークについてのマススペクトルを Fig.7 に

示した<sup>6) 7)</sup> Fig.6 からわかるように、泥炭乾燥麦芽ではフェノール及びクレゾールが顕著にあらわれる。これらの成分はビール用麦芽からも検出されるが、そのピークパターンは異なっており、ピーク 7 成分が他の成分に比較して著しく大きい。ヘビータイプ麦芽からはピーク 7 成分はほとんど確認できないが、ライトリータイプ麦芽では、ビール用麦芽の主成分と思われるピーク 7 成分がやや強く現われてくる。しかし、このピークはヘビータイプ麦芽と同様にフェノール及びクレゾールに比較して弱い。焙焼麦芽は泥炭乾燥麦芽とやや趣きを異にしており、グアヤコールとフェノールが主成分をなしている。泥炭乾燥麦芽に現われる主

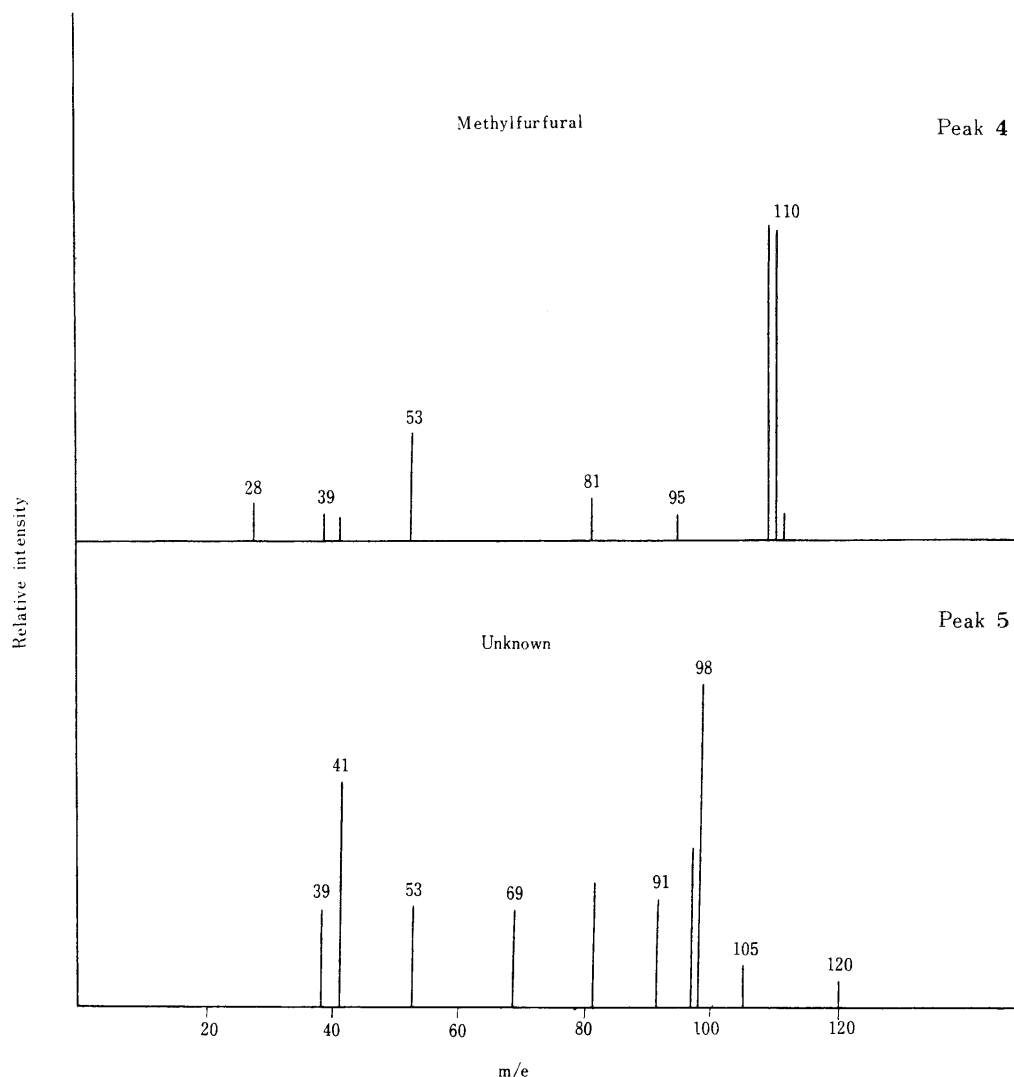


Fig.5b Mass spectra of main peaks of gas chromatograms cited in Fig.3 and Fig.4.

Peak number were same as cited in Fig.3.

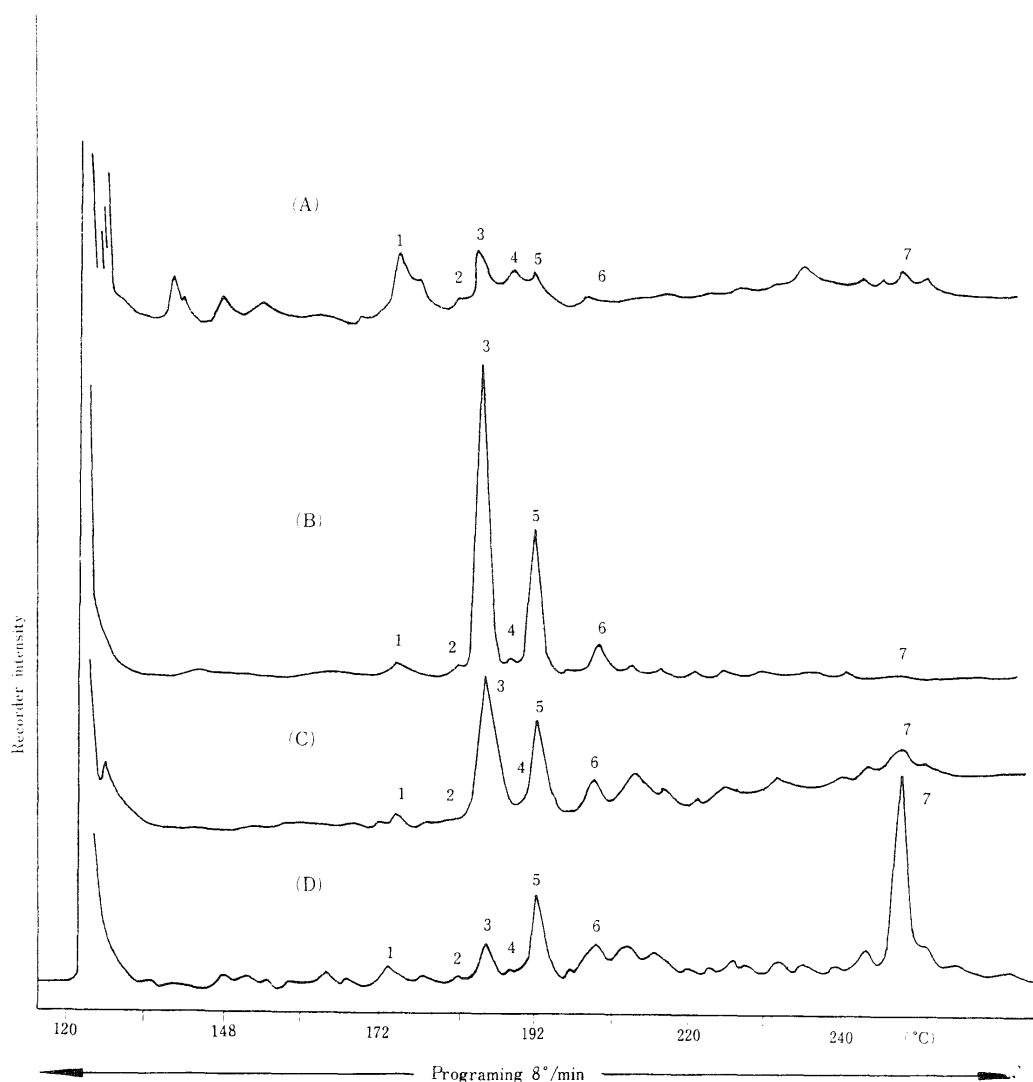
#### Mass Spectrometry :

The support-coated open-tubular column ( 5% PEG 20 M ) are used in the Mass spectrometer inlet chromatograph. Column effluent passed through a stainless steel capillary restriction and fritted glass enricher into the ion source of a mass spectrometer ( Hitachi RMU 6E ).

Ionizing energy, 70 eV, Accelerating voltage, 1.8 KeV, Electron current, 60  $\mu$  A.

Conditions of gas chromatography are same as Fig.6.

な成分は ,Fig.2 に示した泥炭の熱分解生成物に対応しており , このことはアルカリ性区分のそれと同様に泥炭乾燥麦芽とビール用麦芽の鑑別を揮発性物質の検索におく根拠となっている。



**Fig.6** Chromatograms of volatile compounds from neutral fraction in distillate of malts.

A : Roasted malts, B : Malts dried over a peat fire ( Heavy type malts ), C : Malts dried over a peat fire ( Lightly type malts ), D : Malts dried in electric oven ( Beer malts ).

**Operating conditions :**

Column : 4m × 3mm stainless steel column containing 5% PEG 20M on acid washed DMCS

treated Chromosorb G ; Temperature : Programed from 120 to 240 at 6 /min ;

Instrument : Yanagimoto Model GC 550 ; Detector : Flame Ionization ; Carrier Gas : Helium.

Peak 1-Guaiacol ; Peak 2-Ethylanisol ( ? ) ; Peak 3-Phenol ; Peak 4-Unknown ; Peak 5-o-cresol ; Peak 6-Ethylphenol ; Peak 7-Unknown.



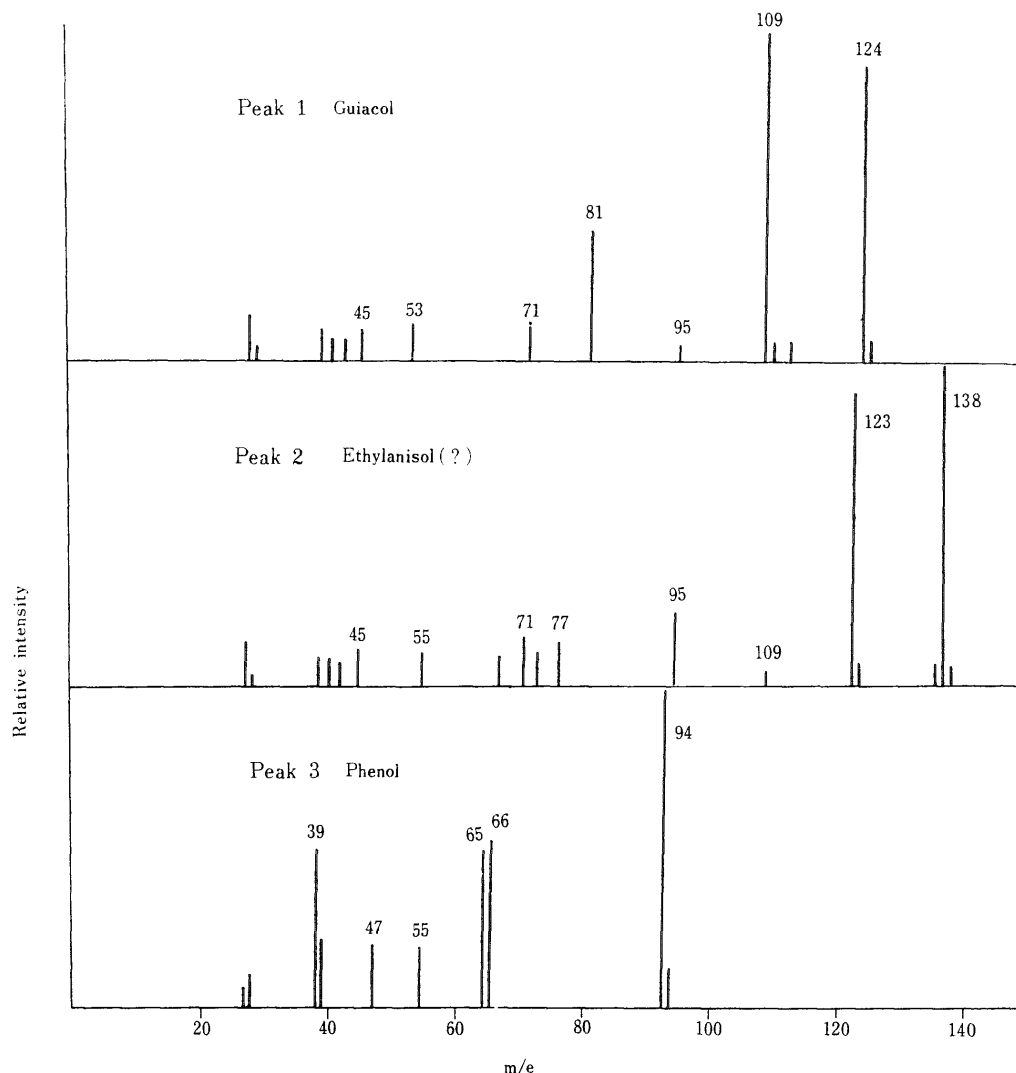


Fig.7a Mass spectra of main peaks of chromatograms cited in Fig.6 Peak number were same as cited in Fig.6.

#### 4 総 括

泥炭を燃して乾燥させた麦芽は特有なくん煙臭をもっており、総フェノール含有量は輸入泥炭乾燥麦芽で2ppm から9ppm の範囲であり、ビール用麦芽の総フェノール量約0.5ppm との間にくん煙による差がみられる。また焙焼麦芽の総フェノール量は泥炭乾燥麦芽とほぼ等しい値を示している。これらの結果はフェノール含有量のみでは泥炭乾燥麦芽であることの判別はできないことを示している。また官能検査によるくん煙臭の判別は、総フェノール量が10ppm 以上のものについては可能であるが、4ppm 以下のものについては

官能検査による鑑別は不正確である。麦芽の水蒸気蒸留物に含まれる揮発性物質として確認したフルフラール、メチルフルフラール、フェニールアセトアルデヒド、グアヤコール、フェノール及びクレゾールの各成分は、泥炭乾燥麦芽と焙焼麦芽及びビール用麦芽との間に顕著な相違がみられ、これらの主成分の挙動を比較することにより相互に鑑別できることを明らかにした。

終りに、本研究にあたり実験の一部に協力してくれた加藤時信、佐藤宗衛両技官に感謝します。

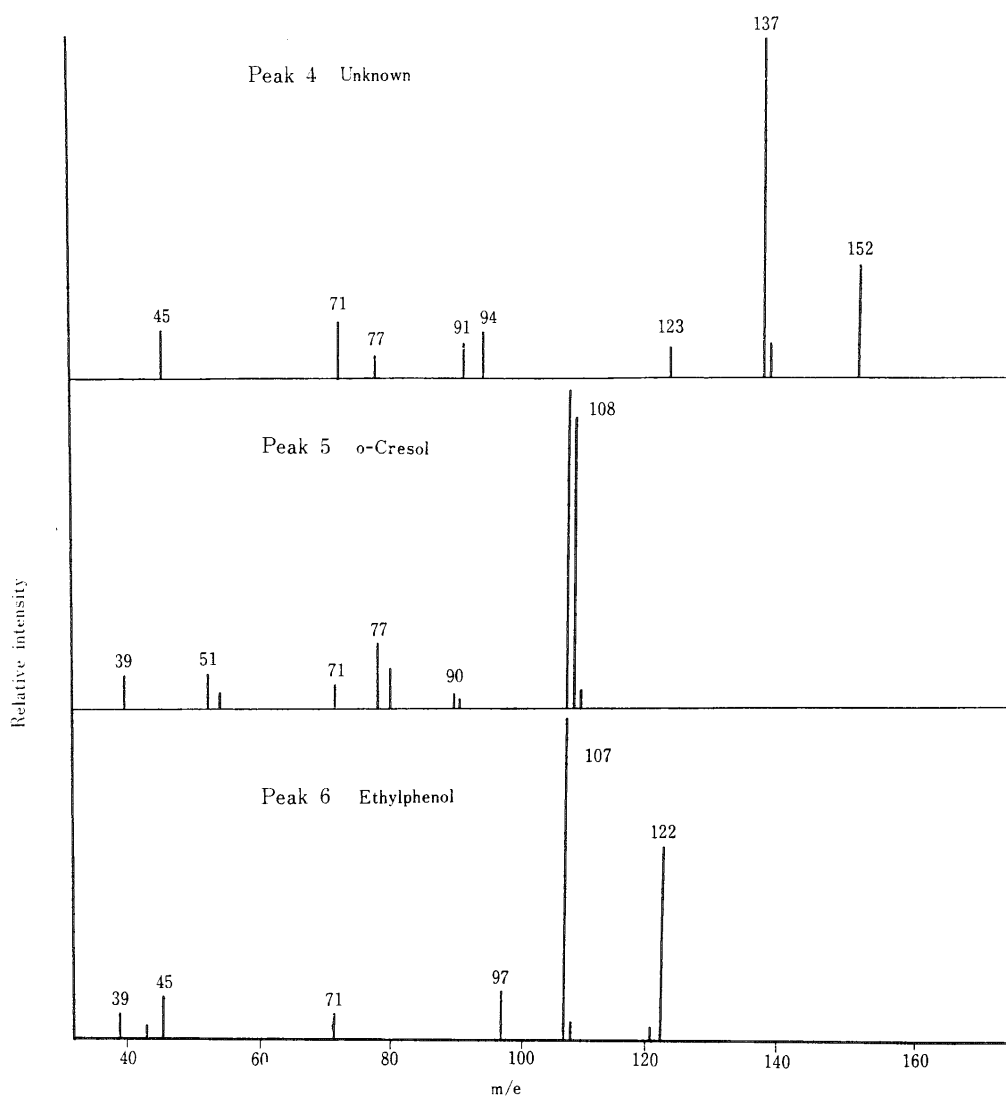


Fig.7b Mass spectra of main peaks of chromatograms cited in Fig.6. Peak number were same as cited in Fig.6.

## 文 献

- 1) J . H . Kahn, E . G . Laroe and H . A . Conner ; J . of Food Science, **33**, 395 ( 1968 )
- 2) P . Schidrowitz and F. Kaye ; J. Soc. Chem. Ind., **24**, 558 ( 1905 )
- 3) R . D Steinke and M . C . Paulson ; Agr . Food Chem . **12**, 381 ( 1964 )
- 4) C . Macfarlane ; J . Inst . Brew . , **74**, 272 ( 1968 )
- 5) Jean de Clerck ; Text book of brewing volume 1 page 244
- 6) T . Aczel and H . E . Lumpkin ; Anal . Chem. , **32**, 1819 ( 1960 )
- 7) F . W . Mclafferty and R , S . Gohlke ; Anal chem. , **31**, 2076 ( 1959 )

## On the volatile compounds in malts dried over a peat fire

MITSUO DEKI and YUKIO ONO

Central customs laboratory

531 Iwase Matsudo city Chiba pref., Japan

Malts dried over a peat fire have 2 to 9 ppm of the total phenol content, it was found that the malts for beer brewing have a little lower level of phenols. Moreover, roasted malts have about 4 ppm of phenol content. It was found that the panelist had difficulty in detecting difference in smoke flavour intensity between malts dried over a peat fire contained 4 ppm under of total phenol content and malts for beer making.

Ether extract of the distillate from malts was injected into a gaschromatographic column train and the column effluents were transported to a mass spectrometer through the Beaman's helium separator. The major steam volatile phenols in the distillate from malts dried over a peat fire were fufural, methylfurfural, phenylacetaldehyde, guaiacol, phenol and cresol. Steam volatile compounds from malts dried over a peat fire, roasted malts and beer malts showed different patterns of gaschromatograms.

These volatile compounds in the distillate were similar to that produced by the peat pyrolysis, it is reasonable to assume that the volatile compounds in the distillate were a good indicator of the amounts of smoke flavour.

It seems that the chromatographic behaviour of volatile compounds indicates a possibility for estimation.

- Received Apr. 10, 1970 -