

ノート

各種ライウイスキーの香気成分と高級アルコール類の組成

早野弘道^{*}，中込昇^{**}

1 緒 言

ウイスキーのフレーバーは，高級アルコール類及び脂肪酸エステルなどの微量成分の寄与が大きく，これらが各種タイプのウイスキーを特徴づけているとされている。そのため，ウイスキーの品質評価及び種類鑑別上の上からウイスキーの微量成分である高級アルコール類，アルデヒド類及びエステル類の組成に関する研究^{1)～7)}は，多数報告されている。

ウイスキーの香気成分については，Kahn¹⁾の詳細な報告がある。Bourgett²⁾は，各種アルコール飲料の高級アルコール類をガスクロマトグラフィー（以下 GC と略）により迅速に定量している。Martin ら³⁾は，各種ウイスキー及びラムのイソアミルアセテート及びエチルエステル類の挙動について GC により検討し，カナディアンタイプのウイスキーでは，バーボンタイプのウイスキーに比較してエチルカブリレート，エチルカブレート及びエチルアセテートなどの含有量が低いと報告している。吉沢ら⁴⁾は，ウイスキーのイソアミルアルコール/イソブチルアルコールの比がウイスキーのタイプ鑑別に有効な指標となり得ることを報告している。最近，大塚ら⁵⁾は，あらかじめ抽出濃縮することなく，試料を GC で分離する方法により香気成分の相関性を検討し，特に，エチルカブレート/エチルカブリレートの比がウイスキータイプの特徴を示すことを明らかにした。香気成分及びその組成に関しては，スコッチウイスキー及びバーボンウイスキーを対象としているものが多く，ライウイスキーを対象としているものは少ない。Kazmierz ら⁶⁾及び Schoenman ら⁷⁾

は，ライスピリットの貯蔵条件及びライマッシュウイスキーの高級アルコール類の組成について検討しているが，市販ライウイスキーの香気成分，高級アルコール類の組成については触れていない。

代表的なライウイスキーとしてアメリカンライウイスキー及びカナディアンライウイスキーが知られている。アメリカンライウイスキーは，米国の法律により原料穀類の配合割合，蒸留温度及び貯蔵条件などの製法基準が明確に規定されている，一方，カナディアンライウイスキーでは，カナダ国内法による厳密な製法基準はなく，一般にカナディアンウイスキーのうち発酵原料にライ麦を使用したものであればカナディアンライウイスキーと呼称されている。

従って，関税率表の分類上，ライ麦を発酵原料に使用したライウイスキーとその他のウイスキーとを鑑別する必要から，ここでは，典型的なアメリカンライウイスキー及びカナディアンライウイスキーの香気成分及び高級アルコール類の組成について GC - MS 及び GC で検討し，さらに，これらをバーボンウイスキーのそれと比較して各種ウイスキーのタイプ鑑別の可能性について考察した。

2 実験方法

2・1 試 料

試料は，輸入品及び市販品のウイスキーを使用し，その種類及び銘柄は，Table 1 に示した。なお，スコッチブレンデッドウイスキーは比較のため用いた。

2・2 香気成分の抽出

試料 100ml を分液漏斗にとり，飽和食塩水 100ml を加え，さらにクロロホルム（再蒸留したもの）100ml を加

^{*} 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

^{**} 横浜税関輸入部 231 横浜市中区海岸通 1 の 1

えて10分間激しく振とうし,クロロホルム層を分取する。水層に再び,クロロホルム100mlを加え同様に処理し,最初のクロロホルム層と合わせる。このクロロホルム抽出液に5%炭酸水素ナトリウム溶液100mlを加え激しく振とうし,クロロホルム層を分取する。クロロホルム層は,無水硫酸ナトリウムで脱水後,60の湯浴中で約2mlになるまで減圧濃縮し,香気成分測定用の試料とした。

Table 1 Type of whiskies used for experimental

Canadian Rye Whisky	Canadian Company Wellington Kingsgate Wiser's Special Blend
American Rye Whisky	Oldoverholt
Canadian Whisky	Seagram's V.O. Canadian Club Seagram's Crown Royal Wiser's 10 year's
Bourbon Whisky	Wild Turkey I.W. Harper
Scotch Blended Whisky	Johnnie Walker Red Speyroyal Highland Mist

2・3 高級アルコール類の定量

2・3・1 標準原液及び内部標準液の調製

n-プロパノール,イソブタノール及びイソアミルアルコール(いずれも特級)約500mgを100mlのメスフラスコに精秤し,アセトン(特級)約5ml及び水を加えて定容し,標準原液とする。同様に,n-アミルアルコール(特級)約500mgを100mlのメスフラスコに精秤し,アセトン及び水を加えて定容し,内部標準原液とする。

2・3・2 標準液の調製及び検量線の作成

10mlのメスフラスコに2・3・1で調製した標準原液2mlを取り,水を加えて定容し標準液とする。標準液の一定量を2・3・4のGC条件に従って注入し,常法により検量線を作成する。

2・3・3 高級アルコール類の定量

試料約5gを10mlのメスフラスコに精秤し,内部標準原液2mlを取り,水を加えて定容にする。2・3・2と同じGC条件で注入し,検量線から試料に含まれ

る各アルコール類を定量する。

2・3・4 GCの条件

装置:島津 GC7AG

検知器:FID

カラム:ガラスカラム,3mm×2m,PEG 20M,5%,Chromosorb WAW,DMCS,80~100mesh

カラム温度:70~240,5°/min.昇温

キャリアガス:He,40ml/min

注入口温度:250

なお,高級アルコール類の定量は,カラム温度70で行った。

2・3・5 GC-MSの条件

装置:島津 LKB-9000,GC-Maspac 300

イオン化電圧:70eV

イオン電流:60 μA

加速電圧:3.5KV

イオン源温度:250

2・3・6 GC-MSにおけるGCの条件

カラム:PEG20M,5%,Chromosorb GAW,DMCS,80~100mesh

ガラスカラム:3mm×2m

カラム温度:70~220,5°/min.昇温

キャリアガス:He

注入口温度:240

3 結果と考察

3・1 香気成分

GCによるウイスキーなどの蒸留酒の香気成分を確認する方法として試料を直接用いる方法,あるいは,エタノール以外の微量の香気成分を適当な溶剤で抽出濃縮する方法などが知られている。試料を直接用いる場合は,香気成分の損失がないという利点を有するが,多量成分であるエタノールのため,微量成分の検出が困難となる欠点を有している。

これに対して,溶剤での抽出法は,香気成分が濃縮した形で得られるため,香気成分の分離同定には都合がよい。抽出溶剤として单一,あるいは混合溶剤を用いることが多いが,エチルエーテルを含む溶剤系では,

ノート 各種ライウイスキーの香気成分と高級アルコール類の組成

多量のアルコールが混入するという難点がある。

出来ら⁸⁾は, Crude Rum の香気成分をクロロホルムで抽出捕集し, 多数の成分を同定したことを報告している。ここでは, この方法に準じてライウイスキーの香気成分の分離同定を行った。

各種タイプのウイスキーの香気成分のガスクロマトグラムを Fig. 1~6 に示した。また, これらの香気成分を GC-MS によって同定した結果を Table 2 に示した。

Table 2 Volatile compounds in whiskies

peak No.	Compounds	peak No.	Compounds
1	Isobutanol	11	β - phenethyl alcohol
2	Isoamyl acetate	12	δ - unbeka lactone
3	3 - Methyl - 1 - butanol	13	Ethyl myristate
4	Ethyl caproate	14	Dodecanol
5	Ethyl lactate	15	Tetradecanol
6	Ethyl octanoate	16	Ethyl palmitate
7	Furfral	17	Ethyl oleate
8	Ethyl decanoate	18	Hexadecanoil
9	β - phenyl ethyl acetate	19	unknown
10	Ethyl laurate		

カナディアンライウイスキーでは, アメリカンライウイスキーに比べ, エチルラクテート及びエチルラウレートが相対的に強いほか, エチルミリストート及びエチルパルミテートなどの脂肪酸エステルのピークが顕著に観察され, 両者のガスクロマトグラムに差異が認められる。カナディアンウイスキーは, カナディアン

く類似している。パーボンウイスキーAは, パーボンウイスキーBに比べてエチルラクテートのピークが顕著であるが, エチルパルミテートのピークはほとんど観察されず, パーボンウイスキーの場合, 銘柄によりガスクロマトグラムに相違が認められる。一方, パーボンウイスキーAでは, アメリカンライウイスキーに比較してエチルラクテートのピークは顕著であるが, 全体のガスクロマトグラムは類似している。また, パーボンウイスキーBは, カナディアンライウイスキー及びカナディアンウイスキーによく類似したガスクロマトグラムを示している。

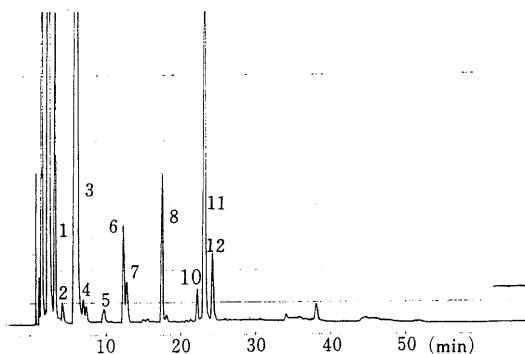


Fig. 2 Gas chromatogram of flavour in American rye whisky

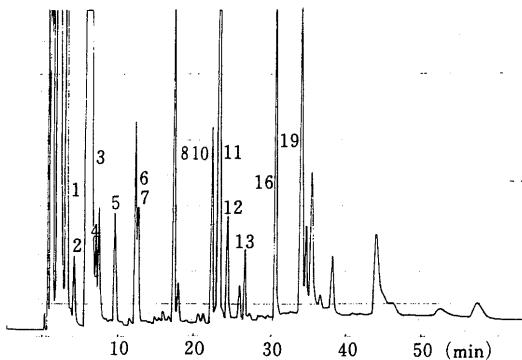


Fig. 1 Gas chromatogram of flavour in Canadian rye whisky

ライウイスキーに比べて, 各ピークの相対強度に差異が認められるが, ガスクロマトグラムのパターンはよ

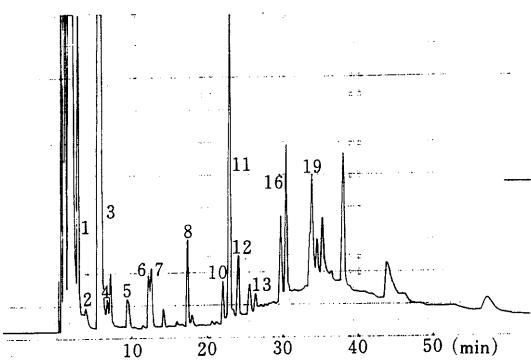


Fig. 3 Gas chromatogram of flavour in Canadian whisky

これらの微量成分を比較した結果では, カナディアンライウイスキーとカナディアンウイスキーとの香気

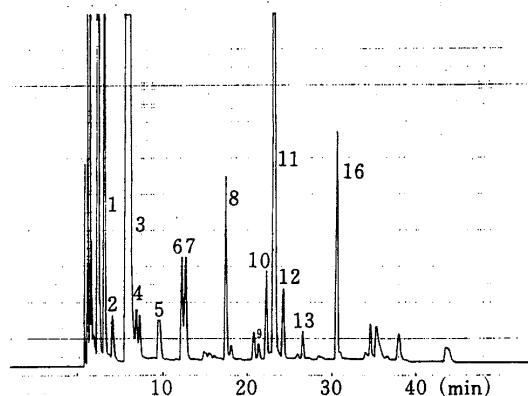


Fig. 4 Gas chromatogram of flavour in Bourbon whisky (A)

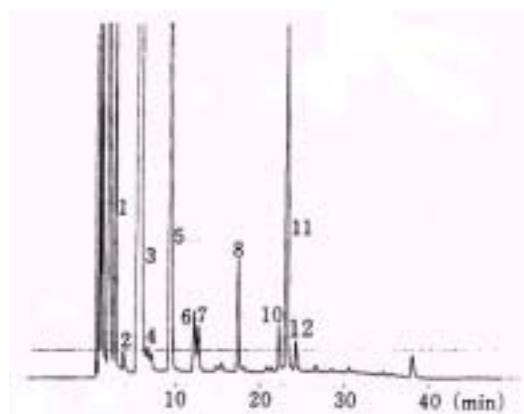


Fig. 5 Gas chromatogram of flavour in Bourbon whisky (B)

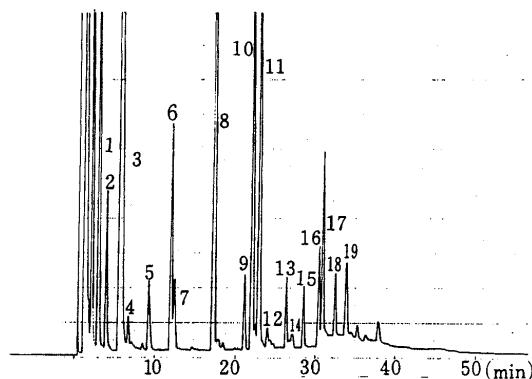


Fig. 6 Gas chromatogram of flavour in Scotch whisky

成分のガスクロマトグラムの間には、著しい相違はみられないが、カナディアンライウイスキーとアメリカンライウイスキーとの香気成分のガスクロマトグラムは、エステル成分においてかなりの相違が認められる。また、バーボンウイスキーでは、銘柄によってカナディアンライウイスキーあるいは、アメリカンライウイスキーの香気成分に類似しているものがある。比較用いたスコッチウイスキーでは、カナディアンライウイスキー、アメリカンライウイスキー、カナディアンウイスキー及びバーボンウイスキーに比較してエチルラウレートのピークが相対的に強く、このほか、一フェニルエチルアセテート、テトラデカノール、エチルオレート、ヘキサデカノールなどのピークが顕著に検出され、ライ麦を原料とする各種ウイスキーの香気成分とは異なるガスクロマトグラムを示している。

3・2 高級アルコール類の組成

香気成分の中で比較的含有量の多い高級アルコール類の組成について比較検討した。ガスクロマトグラフィーによる内部標準法で求めた *n*-プロパノール、イソブタノール及びイソアミルアルコールの各々の検量線を Fig. 7 に示した。また、これらの検量線を用いて各種ウイスキーに含有されている高級アルコール類を定量した結果を Table 3 に示した。これらを高級アルコール類の総量で比較するとアメリカンライウイスキー > バーボンウイスキー > スコッチウイスキー > カナディアンウイスキー カナディアンライウイスキーの順に低くなっている。個々の高級アルコール類の含有量を比較すると *n*-プロパノールについては、スコッチウイスキー > アメリカンライウイスキー > バーボンウイスキー > カナディアンウイスキー カナディアンライウイスキーの順に含有量が低下し、イソブタノールについては、アメリカンライウイスキー > バーボンウイスキー > スコッチウイスキー > カナディアンウイスキー カナディアンライウイスキーの順に含有量が低下し、また、イソアミルアルコールについては、アメリカンライウイスキー > バーボンウイスキー > スコッチウイスキー > カナディアンライウイスキー > カナディアンウイスキーの順に含有量は低くなっている。特に、アメリカンライウイスキー及びバーボンウイスキーでは、カナディアンライウイスキー及びカナディアンウイスキーに比べてイソアミルアルコール及びイソブタ

ノート 各種ライウイスキーの香気成分と高級アルコール類の組成

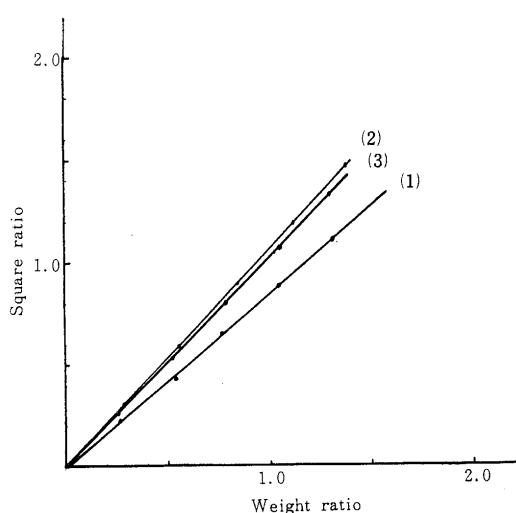


Fig. 7 Calibration Curve

(1) n - propanol, (2) isobutanol, (3) isoamyl alcohol

ノールの含有量が著しく異なっている特徴がみられる。n - プロパノール (P) , イソブタノール (B) 及びイソアミルアルコール (A) の各アルコール含有量の総量 (T) に対するこれらアルコール類の含有量比 (P/T, B/T, A/T) , 並びにイソブタノール (B) に対する n - プロパノール (P) 及びイソアミルアルコール (A) の各々の含有量化 (P/T, A/B) の結果を Table 4 に示した。カナディアンライウイスキー及びカナディアンウイスキーのアルコール類の含有量比は, 大部分 A/T > P/T > B/T の順となっているが, 銘柄によっては P/T と B/T とが逆転し P/T > A/T > B/T なるもの, あるいは P/T と A/T とが逆転し, A/T > B/T > P/T となるものもある。アメリカンライウイスキー及びバーボンウイスキーでは, A/T > B/T > P/T の順となっており, カナディアンタイプのウイスキーに比較して A/T が著しく大きく, 逆に P/T は, 著しく小さくなる特徴が認められる。このほか, スコッチウイスキーでは, A/T > B/T > P/T となっており各アルコール類の含有量比はほぼ類似している。なお, バーボンウイスキー及びアメリカンライウイスキーの高級アルコール類の含有量と含有量比は, Schoeneman⁷⁾ らがバーボンマッシュウイスキー及びライマッシュウイスキーで得られた結果とほぼ一致した値を示している。

(Table 3 及び 4 参照)

Table 3 Determination of higher alcohols in whiskies

Type of Whisky	P ppm	B ppm	A ppm	T ppm
Canadian Rye Whisky	153	94	314	561
	151	94	313	558
	159	96	319	574
	104	16	57	162
American Rye Whisky	176	872	1963	3011
Canadian Whisky	82	62	197	341
	135	56	194	385
	172	37	77	286
	50	82	273	405
Bourbon Whiskey	A 171 B 131	531 327	1875 1451	2577 1969
Scotch Blended Whisky	287	329	334	950
	250	257	347	854
	210	338	247	795
Rye Mash Whisky *	182	752	1574	2039
Bourbon Mash Whiskey *	127	376	1536	2508

P: n - propanol, B: isobutanol, A: isoamyl alcohol,

T: Total amounts of n - PrOH, i - BuOH and i - AmOH

By Schoeneman, R.L., Dyer, R.H.: J.Assoc.
Office . Anal. Chem., 51, 973(1968)

Table 4 Relative amounts of higher alcohols

Type of Whisky	P/T (%)	B/T (%)	A/T (%)	P/B	A/B
Canadian Rye Whisky	27.3	16.8	56.0	1.6	3.3
	27.1	16.8	56.1	1.6	3.3
	27.7	16.7	55.6	1.6	3.3
	59.0	9.0	32.1	6.7	3.6
American Rye Whisky	5.8	29.0	65.2	0.2	2.3
Canadian Whisky	24.0	18.2	57.8	1.3	3.2
	35.1	14.5	50.5	2.5	3.5
	60.0	13.1	27.0	4.6	2.1
	12.3	20.3	67.4	0.7	3.4
Bourbon Whisky	A 6.6 B 6.8	20.6 17.1	72.8 76.2	0.3 0.4	3.5 4.4
Scotch Blended Whisky	30.2	34.6	35.2	0.9	1.0
	29.3	30.1	40.6	1.0	1.4
	26.4	42.5	31.1	0.6	0.7
Rye Mash Whisky *	7.3	29.6	63.0	0.2	2.1
Bourbon Mash Whisky *	6.3	18.3	75.4	0.3	4.1

P:n - propanol, B:isobutanol, A: isoamyl alcohol.

T: Total amounts of n - PrOH, i - BuOH and i - AmOH

* By Schoeneman, R.L., Dyer, R.H.: J.Assoc.

Office . Anal. Chem., 51, 973(1968)

吉沢ら⁴⁾は、ウイスキーのタイプ鑑別の指標としてイソブタノール（B）に対するイソアミルアルコール（A）の比 A/B 値を用いているが、これによればカナディアンウイスキーでは平均 3.7、バーボンなどのアメリカンウイスキーでは平均 5.4、スコッチウイスキーでは平均 1.2 であると報告している。Table. 4 に示したようにここで使用した各種ウイスキー類の A/B 値は、スコッチウイスキーでは平均 1.0 で吉沢らの結果とほぼ一致しているが、カナディアンウイスキーでは平均 3.1 となり、やや低い結果が得られた。また、カナディアンライウイスキーの平均値は 3.5 で吉沢らのカナディアンウイスキーの値 3.7 に近似している。しかし、バーボンウイスキーでは A/B 値の平均が 4.0 及びアメリカンライウイスキーでは A/B 値が 2.3 で、いずれも、アメリカンウイスキーの A/B 値の平均 5.4 より低い値を示している。

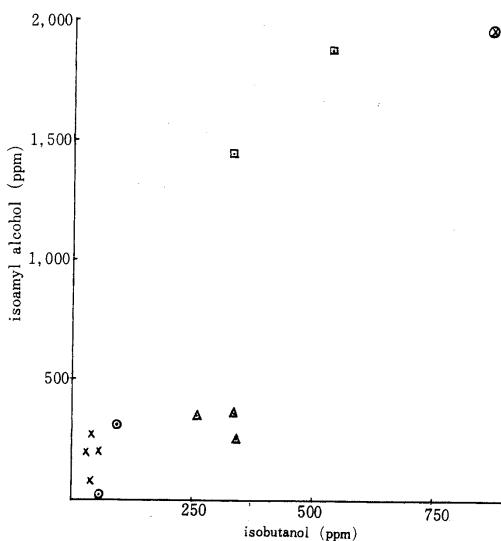


Fig. 8 Relationship of contents between isoamyl alcohol and isobutanol

◎: Canadian Rye, ⊖: American Rye,
×: Canadian, □: Bourbon, ▲: Scotch

大塚ら⁵⁾によれば、バーボンウイスキーについては A/B 値が 3.7~7.2 の範囲にありその平均値は 5.1 であると述べていることからバーボンウイスキーについては、銘柄による相違があるものと考えられる。アメリカン

ライウイスキーの A/B 値については、分析した試料数が少ないため明確な A/B 値は示し得ないが、ここで得られた結果では、バーボンウイスキーの A/B 値よりかなり低いことからタイプ鑑別の一つの指標になるものと考えられる。Fig. 8 に各種タイプのウイスキーについてイソブタノールの含有量及びイソアミルアルコールの含有量についての相関図を示した。これからわかるように、アメリカンライウイスキーでは、イソブタノール及びイソアミルアルコールの含有量が著しく大きいところに分布しているが、バーボンウイスキーでは、アメリカンライウイスキーに比較してイソブタノールの含有量が小さいところに分布している。これに対し、カナディアンタイプのウイスキーでは、これらの含有量が著しく小さいところに分布しており、差異が認められる。スコッチウイスキーは、アメリカンタイプのウイスキー及びカナディアンタイプのウイスキーとは異なる分布をしている。一方 Fig. 9 に A/B 値及び P/B 値の相関図を示した。これからわかるように、アメリカンライウイスキー、バーボンウイスキー及びスコッチウイスキーは、それぞれ異なる分布をしており、カナディアンライウイスキーとも異なった分布をしている。従って、これら 2 つの相関関係からウイスキーのタイプ鑑別の可能性が示唆される。

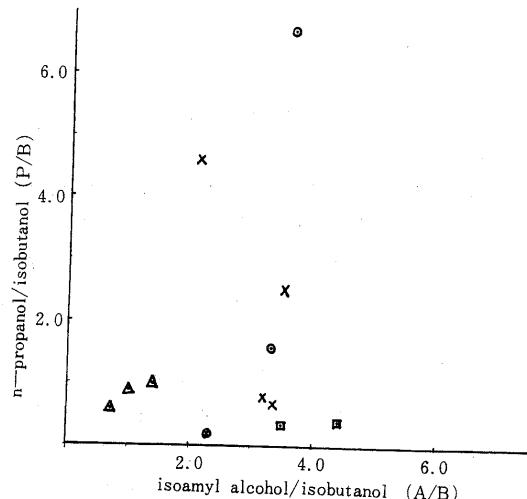


Fig. 9 Relationship of ratios between isoamyl alcohol / isobutanol and n - propanol / isobutanol

◎: Canadian Rye, ⊖: American Rye,
×: Canadian, □: Bourbon, ▲: Scotch

ノート 各種ライウイスキーの香気成分と高級アルコール類の組成

4 要 約

ライ麦を原料とするカナディアンアンライウイスキー、アメリカンライフィスキー、カナディアンウイスキー及びバーボンウイスキーらの各種ウイスキーについて香気成分及び高級アルコール類の組成について検討した。

カナディアンウイスキーとカナディアンライウイスキーは、香気成分及び高級アルコール類の組成が近似しており定性的な香気成分だけでは、鑑別することはできなかった。微量香気成分であるエチルミリストート及びエチルパルミテートは、カナディアンライウイスキーとカナディアンウイスキーでは検出されるが、アメリカンライウイスキーでは検出されず、また、バ

ーボンウイスキーでは、銘柄によってこれらの成分が検出されないものがあった。高級アルコール類の組成については、アメリカンライウイスキー及びバーボンウイスキーでは、イソアミルアルコール及びイソブタノールの含有量が著しく高く、n-プロパノールの含有量は低く、カナディアンライウイスキーに比較して異なった挙動を示した。

本報では、ライウイスキーの入手が困難であったため、タイプ鑑別のための十分な指標は得られなかったが、高級アルコール類の含有量及びこれらの含有量から求めた組成比並びに相関図などを総合的に判断すれば、鑑別できる可能性がある。今後、微量のエステル成分の挙動について検討していただきたい。

終わりに、いろいろ御教示いただいた出来首席分析官に感謝します。

文 献

- 1) Kahn, J. H.: J. Assoc. Offc. Anal. Chem., **52**, 1166 (1969).
- 2) Bourgett, C. A.: ibid, **57**, 1176 (1974).
- 3) Martin, G. E., Dyer, R. H., Buscemi, P. C.: ibid, **57**, 610 (1974).
- 4) 吉沢, 山田: 酿協, **59**, 629 (1962).
- 5) 大塚謙一, 壱岐勇, 山下勉: 酿工, **57**, 20 (1979).
- 6) Kazimierz, J., Maria, J., Pr. Inst. Lab. Badaw. Przem. Spozyw., **18**, 29 (1968).
- 7) Schoeneman, R. L., Dyer, R. H.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem., **51**, 973 (1968).
- 8) 出来三男, 加藤時信: 本誌, **11**, 1 (1971).

Identification of Flavour Components and Compositions of Higher Alcohols in Rye Whisky

Hiromichi HAYANO* and Noboru NAKAGOME**

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531 - Iwase Matsudo - Shi, Chiba - Ken, 271 Japan

** Yokohama Customs Laboratory,
1 - 1, Kaigandori, Naka - Ku, Yokohama - Shi, 231 Japan

Volatile compounds from different type of rye whisky, Canadian whisky and Burbon whisky were identified by gas chromatography and mass spectrometry. Minor components of these whiskies were n - propanol, isobutanol, isoamyl alcohol, isoamyl acetate, ethyl caproate, ethyl lactate, furfural, ethyl laurate, ethyl myristate and ethyl palmitate.

Some differences were observable between the flavour components of American rye whisky and Canadian rye whisky. However, the flavour components of Canadian whisky and Canadian rye whisky was similar in the compositions. In some brands of Burbon whisky, the flavour components was similar to the compositions in American rye whisky and or in Canadian rye whisky.

The contents of isobutanol and isoamyl alcohol in American rye whisky and Burbon whisky were greater than those in Canadian rye whisky and Canadian whisky. The ratio of isoamyl alcohol to total higher alcohols has increasing tendency in the order of Burbon whisky, American rye whisky, Canadian rye whisky and Canadian whisky, respectively. While the ratio of isobutanol to total higher alcohols was increasing in the following order : American rye whisky, Burbon whisky, Canadian rye whisky and Canadian whisky.

It was found that as the correlation between isoamyl alcohol / isobutanol and n - propanol / isobutanol showed the characteristics of whisky type , the distribution of the ratio was useful for the discrimination of whisky type.

- Received Sep. 16, 1980 -