

ウイスキーにはどんな香気成分が入っているか

Aroma-Compounds in Whisky.

小村 啓

Hajime KOMURA

(公益財団法人) サントリー生命科学財団 生物有機科学研究所

〒618-8503 大阪府三島郡島本町若山台 1-1-1

TEL : 075-962-6030

E-mail : hajime_komura@suntory.co.jp

日本におけるウイスキーの消費量は、1980年代の初めに最高出荷量であったが、その後ひたすら下がり続け、近年のハイボール・ブームを迎えてやっと下げ止まるに至った。しかし、必ずしもまだ身近な酒とは感じてもらえていないのが残念である。確かに、アルコール度は通常42%と高く、そのままストレートで飲むには抵抗はあるだろうが、水割り、オン・ザ・ロック、ハイボール、ミックスなど飲み方も色々あり、ウイスキーにまつわる蒔蓄を肴にして楽しんでいただき、なんとなく「大人の飲み物」と感じていただけると嬉しいのだが。そこで、今日は「蒔蓄」とまでは行かないが、ウイスキーにまつわる「科学」にちょっとだけ触れていただくことにしたい。(1~5)

ウイスキーに良く似た酒にブランデーがある。中でもフランスのコニャック地方で生産されたものをコニャックと称し、珍重されるが、コニャックも含めた日本でのブランデーの消費量はきわめて少ない。ブランデーとウイスキーは、ちょっと匂いを嗅いだけでは、区別しにくいほど似ている。しかし、ウイスキーは穀物を原料としているのに対してブランデーはブドウを原料としている。その関係で、糖化を必要とする穀物を原料とするウイスキーの製造工程は、糖化が不要なブランデーとは少々異なる。しかし、それ以外の部分は概ね同じである。

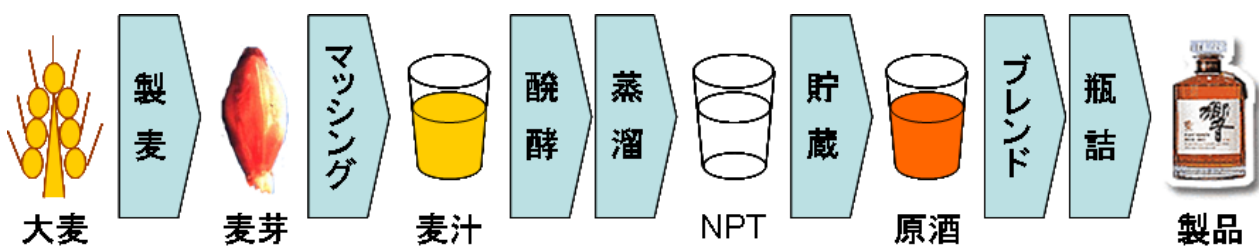


図1. ウイスキー製造工程の概略

ウイスキーは図1に示した工程を経て製品になる。その各段階で、各種の香り成分が生成されたり、変化したりして、最終的には製品のウイスキーがもつ香りになる。

最初の大きな変化は醗酵工程で起り、甘い香りの麦汁が醗酵によって、ホップ抜きビールに変化する。ブランデーの場合には、ブドウ果汁が醗酵でワインになるが、良いブランデーになるワインは、酸度が高くそのまま飲んでも美味しくはない。この醗酵工程は、

教科書的には「糖分が酵母の力でアルコールと炭酸ガスに変化する」のだが、アルコールだけが目的ではない「酒」の場合、これだけでは不十分で、むしろアルコール醗酵以外の部分のほうが重要となる。即ち、原料の麦汁やブドウ果汁にはかなりの量のアミノ酸が含まれるため、これらも代謝され主にフーゼルアルコール類やそれらの酢酸エステル、短鎖の有機酸やそれらのエチルエステル等に変化する。(図2) その時生じる各種の化合物は、原料となるアミノ酸の種類によって異なった香りを持つ。バリン、ロイシン、イソロイシンなどのアルキル基を持ったアミノ酸からの生成物は、一般に「酒!」をイメージさせるもので、特にフーゼルアルコールと呼ばれるアルコール類の酢酸エステルは吟醸香を示す。また、ベンゼン環を持つフェニルアラニンから生じる成分は、「甘い」「花様」の香りを持ち、硫黄を含むメチオニンからの生成物は、薄い時には「味噌汁」や「漬物」をイメージさせ、美味しそうに感じるが、濃い時には単に「臭い!」としか感じられない。

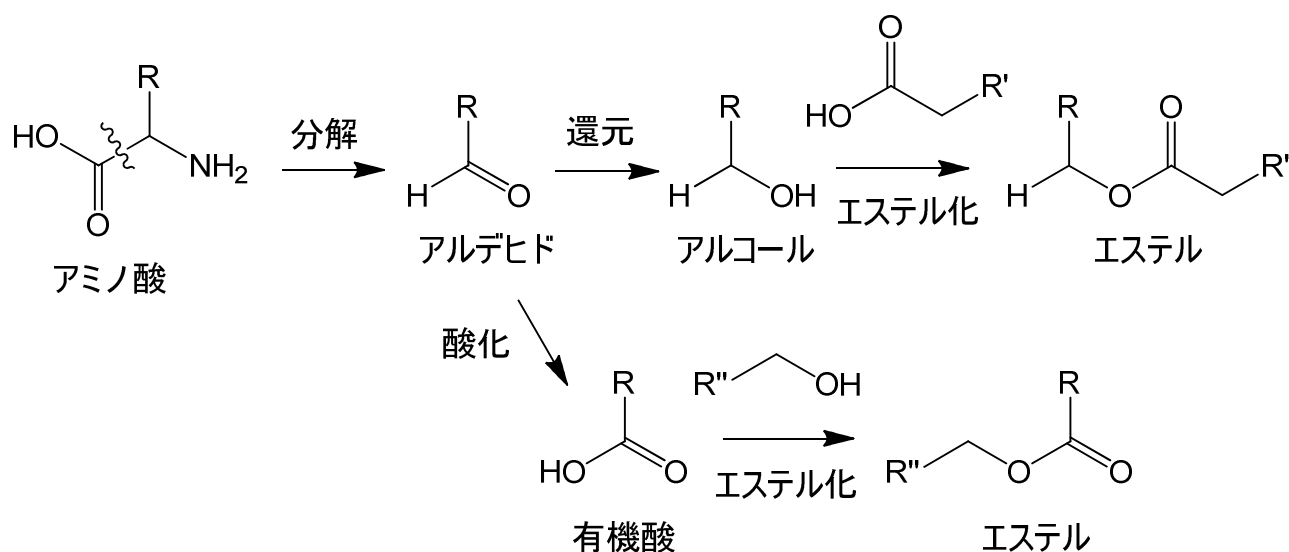


図2. アミノ酸から醗酵で生じる成分

ウイスキーの原料である麦汁の場合には脂質も多く含まれるため、それらは脂肪酸に分解された後、一部はそのまま残るが、酵母に代謝され鎖が切断され、鎖長の異なった脂肪酸の混合物となる。そのうち一部は更にエチルエステル類に変化する。(図3)

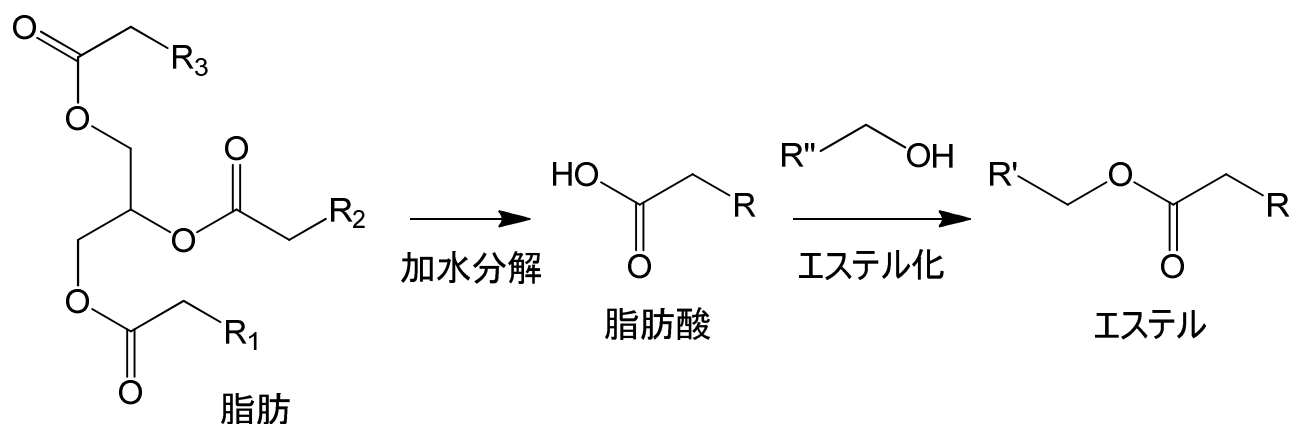


図3. 脂肪が元になって生じる成分

脂肪酸は炭素鎖が短いとチーズ様の匂いだが、鎖が長くなるにつれ匂いは弱まり、なんとなく石鹸を思わせる。しかし、それらのエチルエステル類は、甘い果実様の匂いを持つ。これら醗酵で生成する成分が「酒」の基本的な骨格を形成するため、醗酵工程で生成される香り成分だけでも、その匂いをかいだ人は「あ、これ、酒ですね！」と判る。当然ながら、ウイスキーの場合には麦芽を乾燥するときにピートを燃料に使った歴史的習慣が今でも一部踏襲されているため、麦芽から来る穀物的な香りと共にピート由来のフェノール類の香りも、蒸溜前のビールの段階ですでに付与されている。ブランデーの原料になるワインには、当然ブドウ由来のテルペン類等も含まれることになる。

蒸溜工程は、単純に考えるとアルコールの濃縮工程で、モルト・ウイスキーの場合には通常、初溜と再溜の2回の蒸溜工程がある。この蒸溜の工程では溜液の量は1回の蒸溜で約1/3に、言い換えるとアルコール度は約3倍になる。従って、アルコール度が約7%程度の醗酵終了醪は初溜を経て約20%の初溜液になり、引続き再溜にかけられる事により最終的にアルコール度約60%の溜液、ニュー・ポット（NPT）になる。しかしこの2回の蒸溜で得られる溜液にはアルコール以外に、醗酵工程などで生成された各種の香気成分も含まれている。なおグレン・ウイスキーの場合には、醪から連続蒸溜でアルコールを取出すが、こちらについては、アルコールを精溜して取出すため、溜液のアルコール度は高くなるが、アルコール以外の成分はきわめて少なくなる。カナディアン・ウイスキーはこのグレン・ウイスキーのタイプである。

ここまでで説明した蒸溜工程はアルコール中心の、すなわち課税対象としてのウイスキーからの見方だが、実は蒸溜工程である以上に、特に初溜工程は「調理」工程なのである。初溜釜の中でグツグツ煮えたぎる醗酵醪。この中には上澄みのビールだけではなく、醗酵を終えて死にかけた酵母菌体も混ぜられている。そうすると、濃厚なスープは沸騰しアルコールと一緒に水や香気成分が蒸溜されて行くが、釜の中は酵母菌体やそこから溶け出した諸々の成分のごった煮状態。酵母の食いついた糖分、菌体が壊れて中から出てくるアミノ酸、ペプチド類、蛋白質、核酸、ビタミン類など、ありとあらゆる調理材料が混ざりあい、台所でスープを煮詰めているのと同じように、それまでとは異なった各種の成分が「鍋の中の化学反応」を経て新たに生成される。釜の焚き方次第では、焦げ付くこともあるだろう。そうすると香ばしい香りがつくことになる。酵母が食べ残した糖類は加熱され、フラネオールやマルトールなど各種の甘い匂いの成分に変換されるし、糖とアミノ酸はメイラード反応を起こして、香ばしい匂いのピラジン類にもなる。(図4) それらのうち揮発性の香気成分は生成すると、そのまま水やアルコールと一緒に蒸溜され、溜液に入ってくる。ここで最も重要なのは、釜は銅であること。もしこれがガラスやステンレスの釜だと、酒が臭くて飲めたものではない。これは、銅の表面が硫黄を含む臭い成分を補足し、硫黄化合物に反応の場を提供すると同時に、全体量も丁度良くなるように調整しているためである。酵母に多く含まれるビタミン B1 やアミノ酸のメチオニン、システインには硫黄が含まれ、これらも分解され各種の重要な香気成分を生成する。(図5) これらの中には、サクランボ・ジャムのような甘い匂いのチオフェン・アルデヒド類、酵母や肉スープをイメージさせるフラン環を持つ MMFDS ばかりでなく (6)、海藻臭い成分、腐ったキャベツの匂

いの成分など嫌な匂いの成分もある。

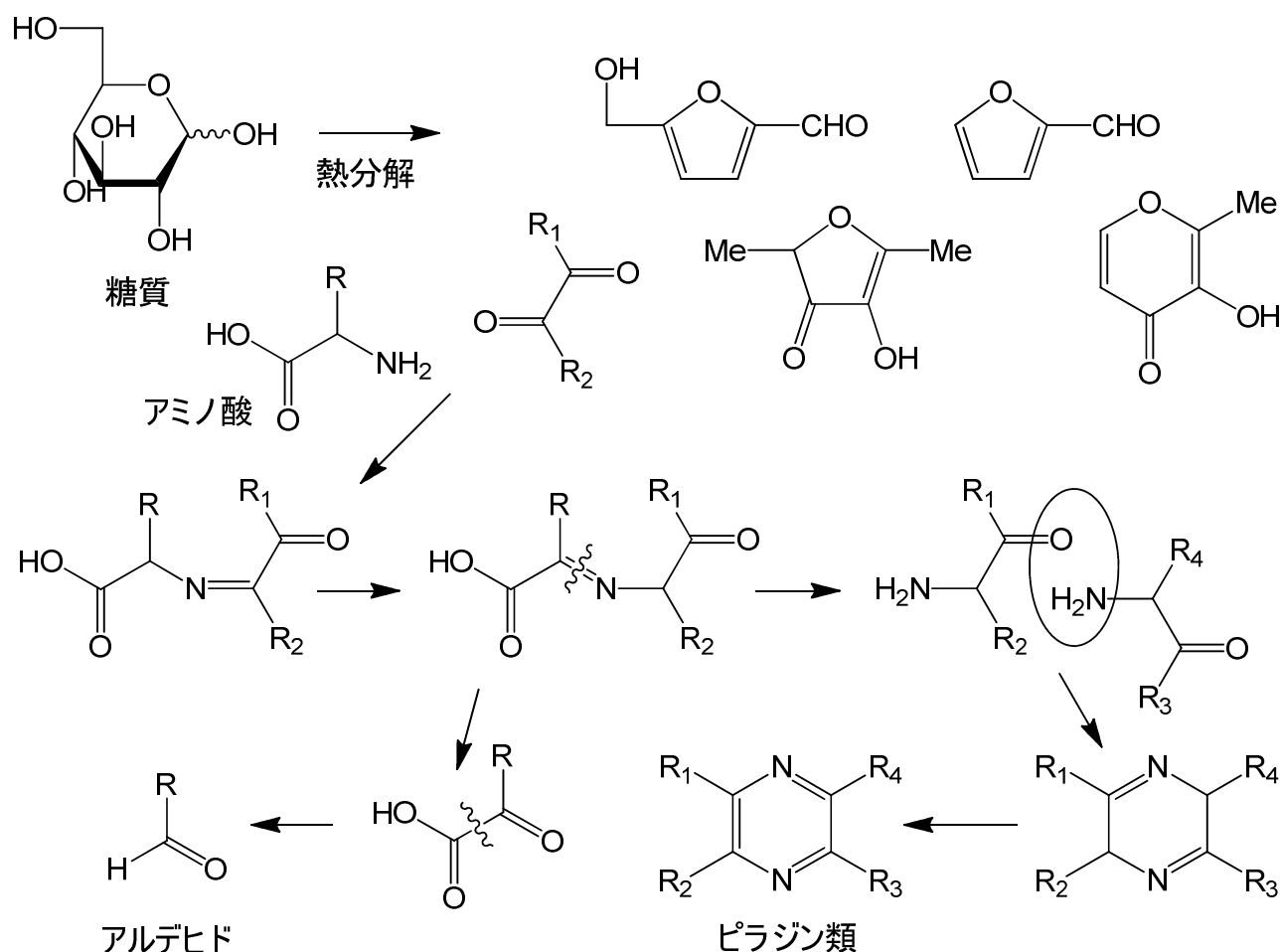


図4. 蒸溜工程で起こるさまざまな反応—糖の熱分解とメイラード反応

このようにして初溜工程では各種の重要な香気成分も生成されるが、これに対して再溜工程は、初溜工程で清濁併せ呑んだ形で集めてきた成分の中から、蒸溜の早い時期に溜出される沸点の低い酢酸エチルなどを含む前溜部分と、煮詰まった、重たい匂いの後溜部分をカットし、本当に欲しい本溜部分のみを取出す、重要な精錬工程とも言える。しかし、この前溜や後溜部分にもまだアルコールや好ましい成分も含まれており、それらは初溜液に混ぜられて再溜にまわされる。従って、この前溜と後溜の成分は再溜でぐるぐる最後まで回り続けることになる。(正しくは、最初の何回かの再溜を回す事により、前溜及び後溜に含まれる成分の量が安定し、この段階でニュー・ポット中の成分の量も初めて安定することになる。)

このようにして、2回の蒸溜工程を経て初めて、ニュー・ポットと呼ばれるウイスキーが生まれるのだが、この段階ではまだ、我々のイメージする「ウイスキー」とは程遠い匂いの、無色透明のアルコール溶液である。それは、ニュー・ポットが、腐ったキャベツの匂いを持つジメチルスルフィド(図5中で MeSMe と記載)や海藻のような匂いのジメチル

ジスルフィド (MeSSMe) など各種の未熟な成分も多く含んでいるためである。(7)

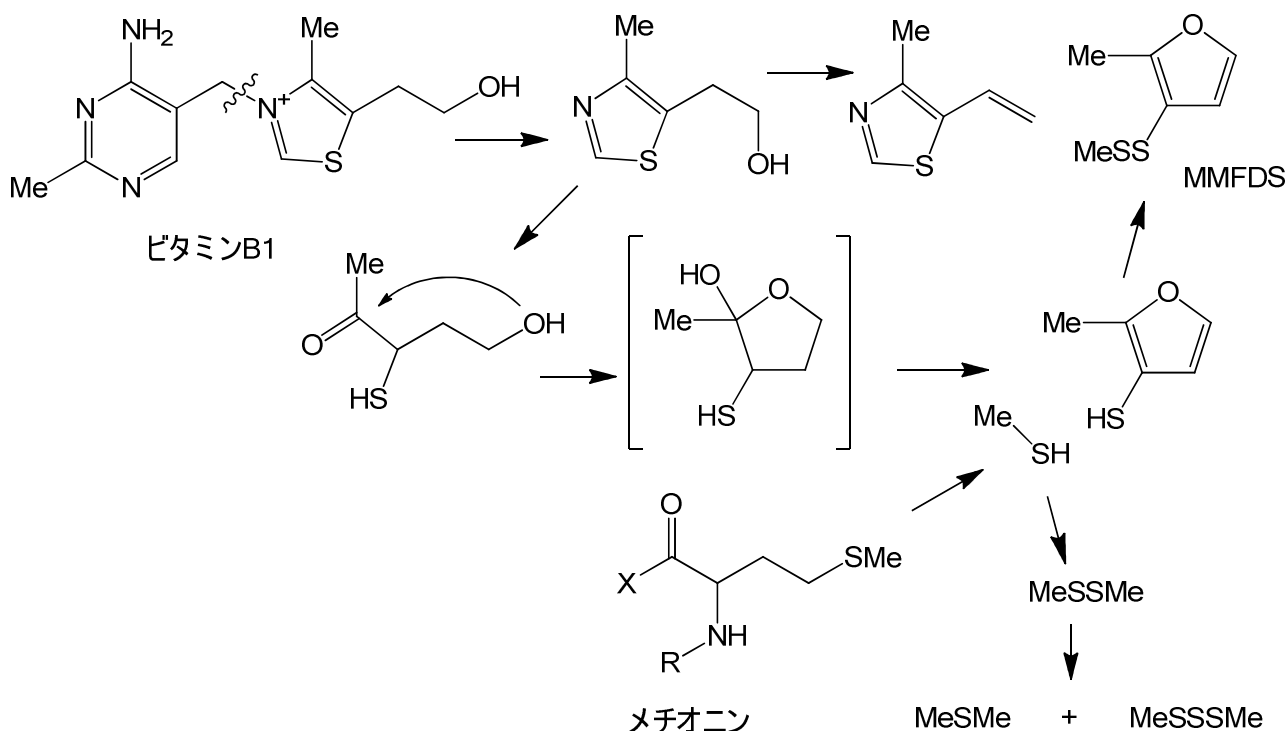


図5. ビタミン B1 とメチオニンの熱分解産物

このウイスキーとは大きくかけ離れた液体がウイスキーに変身するのが、最後の熟成工程である。熟成には内側を焦がした櫓（日本の柏、水櫃に近い）の樽が用いられ、この熟成期間中に、樽材からココナッツ様の香りのウイスキー・ラクトンや、甘い香りのバニリンなどが溶け出してくる。このバニリンの香りの強さは、内側の焦がし方で変化するが、樽を熟成に1回しか使えないバーボンの使用済みの樽は「バレル」と呼ばれ、ウイスキーの熟成に再利用されるが、これで熟成した場合甘いバニリンの匂いが最も強い。バレルはホッグスヘッド、パンチョン、シェリー・バット等の他の樽に比べると、中身のウイスキー量に対する樽内面の表面積の比が最も大きいことも関係もあるだろうが、バーボンでは内面の焦がし方が最も強いことが、より大きく影響していると考えられる。

通常、熟成が進んでウイスキーらしくなるには、使用する樽にもよるが、最低数年を要する。この期間は興味あることに、海藻様の匂いを示す DMDS の消失時期とほぼ一致している。実は、熟成期間は初溜とはまた別の反応工程なのである。ニュー・ポット中の DMDS 等の一部の含硫化合物は、熟成中に揮発もするが、主に酸化されて消失する。この酸化反応には、樽内面の焦がされた部分に関与している。(8) また実際に、熟成していないニュー・ポットと熟成したウイスキーを比較したところ、極めて多くの含硫成分が熟成によって減少・変化していることも明らかにされている。(9)

このように、ウイスキーが製品として生まれる過程で、様々な化学変化が繰り返されるが、それぞれの工程でどの様に変化しているかを知るためには、夫々の段階でサンプルを分析

する必要がある。中でも香りに着目した香気成分の場合、分離が良く、検出感度が高いガス・クロマトグラフィー（GC）が頻繁に用いられる。成分の同定には、質量分析計を接続した GC-MS が便利だが、自然な方法で作られるウイスキーの場合、あまりにも含まれる成分が多く、ウイスキーの特徴付けに寄与している微量な成分の同定においては、しばしば目的物のピークに、別の成分が重なってしまう場合が頻繁に発生する。そこで、最近では、一度 GC で分離した着目部分をそのまま別のカラムの GC でさらに分析する二次元 GC や、全領域について二次元分離を行う包括的二次元 GC（GC x GC）が頻繁に用いられるようになった。(2) しかし、いずれの場合でも、最終的には自分が得たマス・スペクトルを、データ・ベース中のスペクトル・データと比較して同定するわけだが、データ・ベースに求めるスペクトルが収録されていない場合がしばしばある。特に、微量でキーとなる成分の場合に多く、まずは必死でマス・スペクトルから構造を推定し、化合物を合成して同定することになる。それでもダメなら、最終的にはごく微量でも純粋に単離するなど、あらゆる努力を払って構造を決めなくてはならない点は、昔とまったく変わらない。美味しいウイスキーとても、秘密を細かく詮索されるのは、嫌なのかもしれない。

参考文献

- 1) ウイスキーの味、香り（その 1） 香気成分とその由来、
増田、小村、醸造協会誌、**88**, 29(1993)
- 2) ウイスキーの味、香り（その 2） 香気成分分析手法の最近の話題、
増田、小村、醸造協会誌、**88**, 115(1993)
- 3) ウイスキーの味、香り（その 3） 官能評価と成分の寄与、
増田、小村、醸造協会誌、**88**, 201(1993)
- 4) ウイスキー、興水、最田、「酒の科学」、吉澤 淑編、朝倉書店、(1995)、pp 141-153.
- 5) Whisky Chemistry, A Whisky Tour, Anonymous, Chemistry World, December 2008, pp 40-44,
<http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2008/December/AWhiskyTour.asp>
- 6) The Contribution of MMFDS to the Flavour of Scotch Whisky,
Watts, S.H., Fotheringham, R.N., Brosnan, J.M., Meaden, P.G., and Komura, H., in “*Distilled Spirits, Tradition and Innovation*”, Eds. Bryce, J.H. and Stewart, G.G., Nottingham University Press, Nottingham, 2004, pp 181-185.
- 7) An Application of Centrifugal Counter-Current Chromatography on Flavor Chemistry. Separation of Aroma Substances in Whisky New Distillates,
Taniguchi, T., Miyajima, N., and Komura, H., *Devel. Food Sci.*, **37**, 1767(1995)
- 8) Oxidation of a Sulfur Compound During Maturation of Whisky,
Kurokawa, M., Fujii, T., and Saita, M., *Devel. Food Sci.*, **33**, 991(1993)
- 9) Characterization of Sulfur Compounds in Whisky by Full Evaporation Dynamic Headspace and Selectable One-Dimensional/Two-Dimensional Retention Time Locked Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Simultaneous Element-Specific Detection,
Ochiai, N., Sasamoto, K., MacNamara, K., *J. Chromatogr. A*, **1270**, 296(2012).