

水素キャリアガスを使用した ヘッドスペース-GC法による日本酒中の香気成分の分析

○菅野 奈都子¹, 長尾 優¹, 植月 聡也² (株式会社島津製作所, ²旭酒造株式会社)

1. 目的

日本酒にとって、香りは重要な構成要素である。そのため、日本酒を製造する工程においては、その日本酒が持つ香りを損なわないことが求められる。日本酒の製造工程の一つに、生酒を加熱して殺菌し発酵を止める“火入れ”がある。火入れ工程は、長時間または高温で行うと、日本酒の香りを損なうことがあると知られている。

本分析では、ガスクロマトグラフ Nexis GC-2030とヘッドスペースサンプラ HS-20 NXを組み合わせて使用し、火入れ前後の日本酒に含まれる各香気成分を簡便に定量した (Figure 1)。分析用キャリアガスにはH₂ガスを使用し、高分離と分析コスト削減の両立をはかった。



Figure 1. Nexis™ GC-2030 および HS-20 NX

2. 方法

検量線作成用の標準試料は、9種の香気成分の混合溶液を、16%エタノール水溶液で希釈して調製した。検量点の点数は3点とした。また、内部標準物質としてn-ブタノールを使用した。

未知試料には、火入れ前と火入れ後の日本酒 (アルコール度数16%) を使用した。

分析用サンプルは、ヘッドスペースバイアルに標準試料または未知試料を5 mL、また、内部標準溶液を50ppm (v/v) になるように入れることで準備した。ヘッドスペース法による分析においては、試料をバイアルに量りとり、内部標準溶液を添加するだけでサンプル準備が完了するため、簡便に分析することが可能である。

使用した分析条件をTable 1に示す。本分析では、キャリアガスとしてH₂ガスを使用した。H₂ガスは、Heガスと比べて入手しやすく、安価であるため、GCの運用にかかるコストが削減できた。また、H₂ガスをキャリアガスとして使用したことにより、広い線速度範囲で高分離を維持することができた。

Table 1. 分析条件

HS-20 NX		Nexis GC-2030	
Mode	: ループ	Injection Mode	: スプリット
Oven Temp.	: 40°C	Split Ratio	: 1:10
Sample Line Temp.	: 90°C	Carrier Gas	: H ₂
Transfer Line Temp.	: 100°C	Control Mode	: 線速度 (60 mL/min)
Vial Pressure	: 60 kPa	Column	: SH-PolarWax™ (30 m, 0.25 mm ID, df = 0.50 μm)
Vial Heat-retention Time	: 45 min	Column Temp.	: 40°C(3 min) - 5°C/min - 55°C - 15°C/min - 190°C(3 min)
Vial Press. Time	: 1 min	Detector	: FID
Vial Press. Equilibrating Time	: 0.1 min	Detector Temp.	: 220°C
Loading Time	: 0.5 min	Detector Gas	: Make up (N ₂) 24 mL/min
Loading Press. Time	: 0.1 min		H ₂ 32 mL/min
Injection Time	: 0.5 min		Air 200 mL/min
Needle Flush Time	: 5 min		

3. 結果

1. 標準試料

検量線作成用標準試料を分析し、9種の香気成分についてそれぞれ検量線を作成した。例として、アセトアルデヒド、n-プロパノール、カプロン酸エチルの検量線をFigure 2に示す。作成された検量線の相関係数は全て r²>0.99と、良好な直線性が得られた。

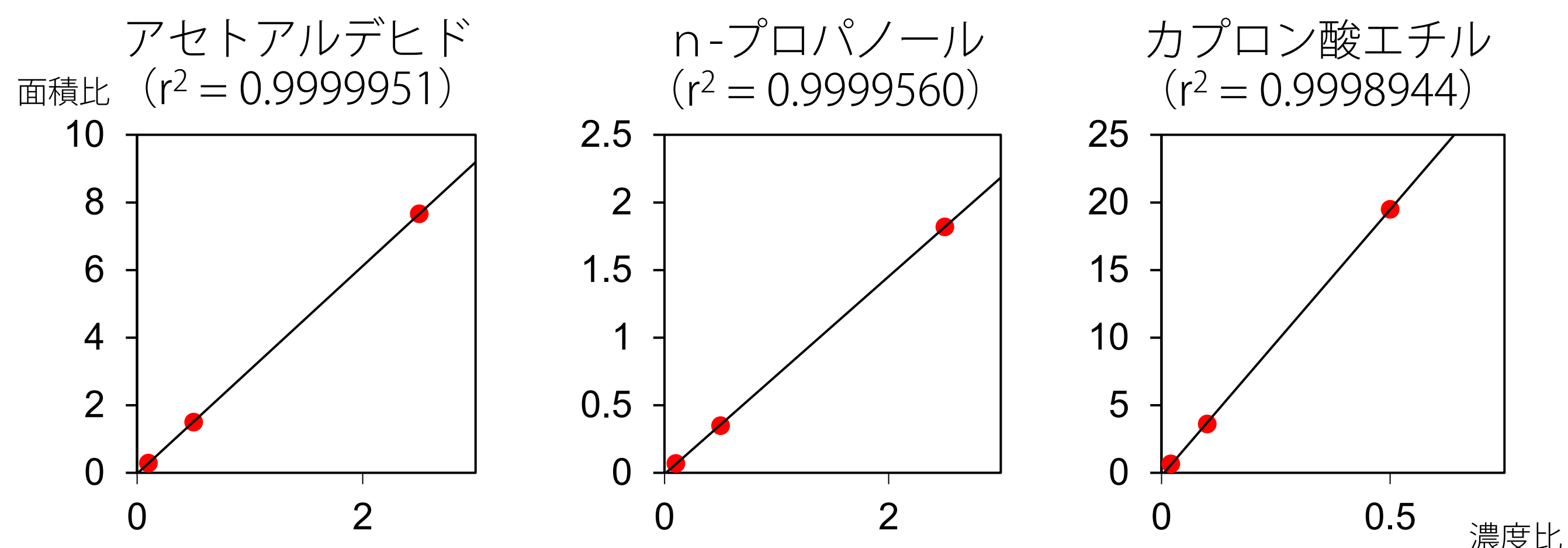


Figure 2. 各香気成分の検量線とr²値

2. 未知試料

火入れ前および火入れ後の日本酒について分析した際のクロマトグラムをFigure 3に示す。また、作成した検量線を使用して算出した、各香気成分の定量値の平均値 (N=5) をTable 2に示す。

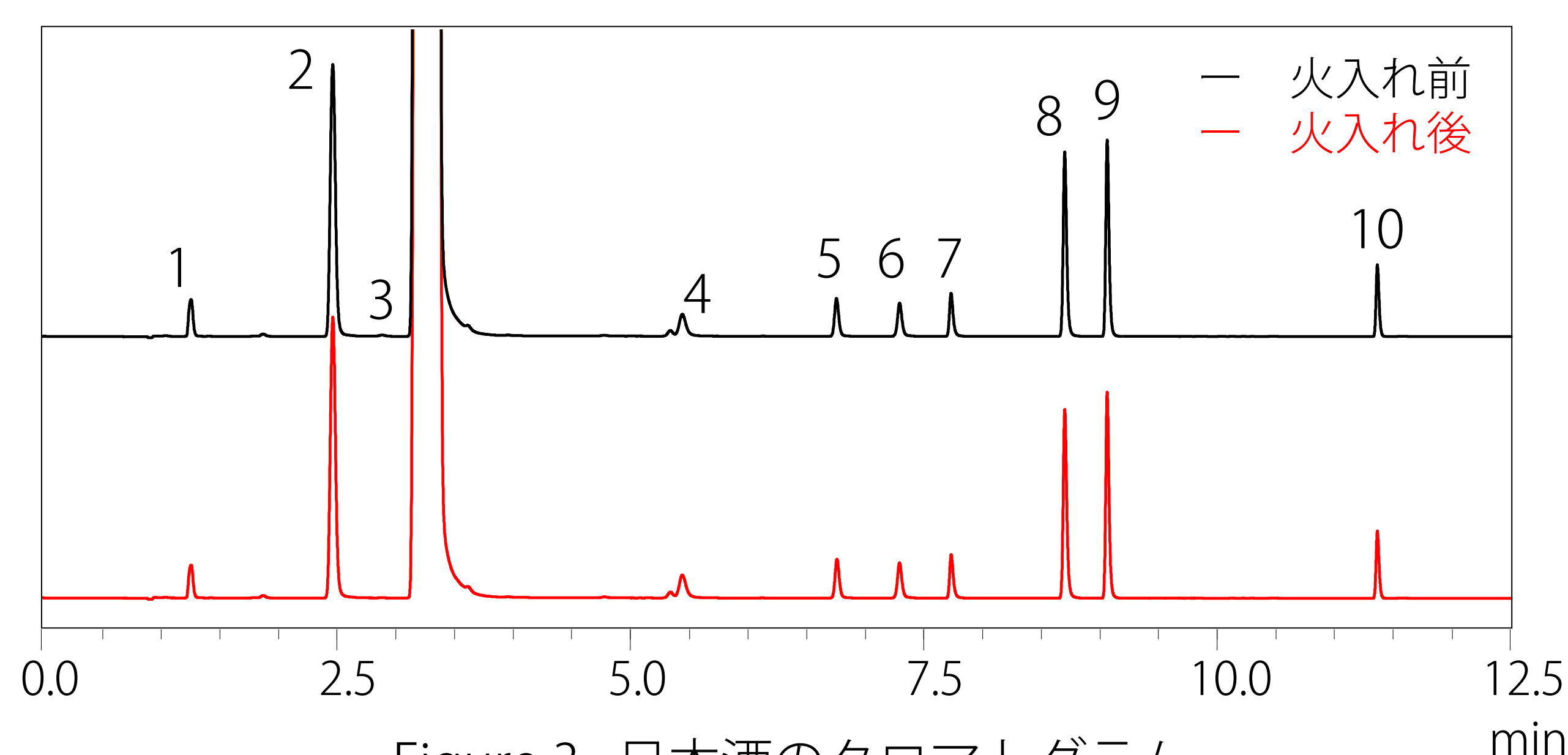


Figure 3. 日本酒のクロマトグラム

Table 2. 各香気成分の平均濃度 (単位: ppm (v/v))

化合物名	火入れ前	火入れ後
1 アセトアルデヒド	16.59	14.41
2 酢酸エチル	59.46	58.94
3 イソバレルアルデヒド	0.19	-
4 n-プロパノール	67.03	68.44
5 イソブタノール	35.45	35.43
6 酢酸イソアミル	1.79	1.80
7 n-ブタノール (I.S.)	-	-
8 イソアミルアルコール	148.84	149.02
9 カプロン酸エチル	5.65	5.61
10 カプリル酸エチル	1.81	1.70

各香気成分の定量値を算出したことにより、火入れ前と火入れ後の香りの違いを定量的に検討することができた。比較の結果、今回検討した香気成分について、濃度に大きな差異がないことが確認された。

本分析で使用した日本酒は、“瓶燻火入れ”という手法によって火入れが行われたものである。瓶燻火入れは、生酒を瓶に入れた状態で徐々に加熱する火入れ手法であり、熱交換器を使用した一般的な火入れと比較して、香気成分の損失の抑制が可能である。本分析において、火入れ前後で香気成分の濃度に大きな差が見られなかったのは、瓶燻火入れによって、香気成分を損なうことなく殺菌処理および酵素の失活が行われたためであると考察される。

一方、火入れ前のサンプルにおいてのみ、イソアミルアルコールが酵素によって分解されることで生じるイソバレルアルデヒドが検出された。製造直後の火入れ前サンプルの官能評価においては、イソバレルアルデヒドの臭気は感じられなかったことから、検出されたイソバレルアルデヒドは分析に供するまでの保存期間に生じたものと考察される。また、火入れ後のサンプルでは検出されなかったことから、火入れによって酵素の失活が適切に行われていることが確認された。

4. 結語

ガスクロマトグラフ Nexis GC-2030とヘッドスペースサンプラ HS-20 NXを組み合わせることにより、日本酒中に含まれる香気成分の濃度を簡便に定量することができた。またキャリアガスとしてH₂ガスを使用することで、高分離と運用コスト削減を両立することができた。

<謝辞> 本実験を進めるにあたり、旭酒造株式会社様より多大なご協力を賜りました。厚く感謝を申し上げます。

Nexis は、株式会社島津製作所又はその関係会社の日本およびその他の国における商標です。