

# 泡盛蒸留廃液の保存法に関する研究 (1)

## - 泡盛蒸留廃液の腐敗性状について -

化学室 宮城周子・比嘉 司\*・比嘉三利

### 1. はじめに

県特産の泡盛の製造過程から泡盛蒸留廃液（以下蒸留廃液とする）が排出され、その量は約2万 $\text{m}^3$ /年と推定されている。現在、蒸留廃液は養豚飼料にほとんどが利用され、一部は畑地還元その他で処分されている。

蒸留廃液は高水分かつ粘稠性の液体で、しかも有機物に富み<sup>1)</sup>（有機物濃度約6%）、極めて変質腐敗を起こし易い性状である。そのためその保存性が悪く、そのことが飼料等への有効利用上の大きな支障になっている。従って、蒸留廃液の保存法の確立は重要な課題である。

そこで、今回、蒸留廃液の保存法の検討の一環として、同廃液の常温と低温の異なる保存条件下での腐敗性状並びに表面保護（パラフィン積層）による保存性の向上を図ることを試み、2、3の知見を得たので、その結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

A泡盛工場の排出直後の蒸留廃液を採取し、実験に供した。

#### 2.2 保存方法

##### (1) 常温と低温における保存試験

ポリ容器に蒸留廃液200 $\ell$ を入れ、図1に示すように容器上部をビニールシートで覆い、常温（18~24 $^{\circ}\text{C}$ ）に保存した。また低温保存の場合はポリ容器に蒸留廃液40 $\ell$ を入れ、容器上部をビニールシートで覆い、冷蔵庫内（10 $^{\circ}\text{C}$ ）に保存した。なお常温、低温保存とも保存日数は100日間とした。

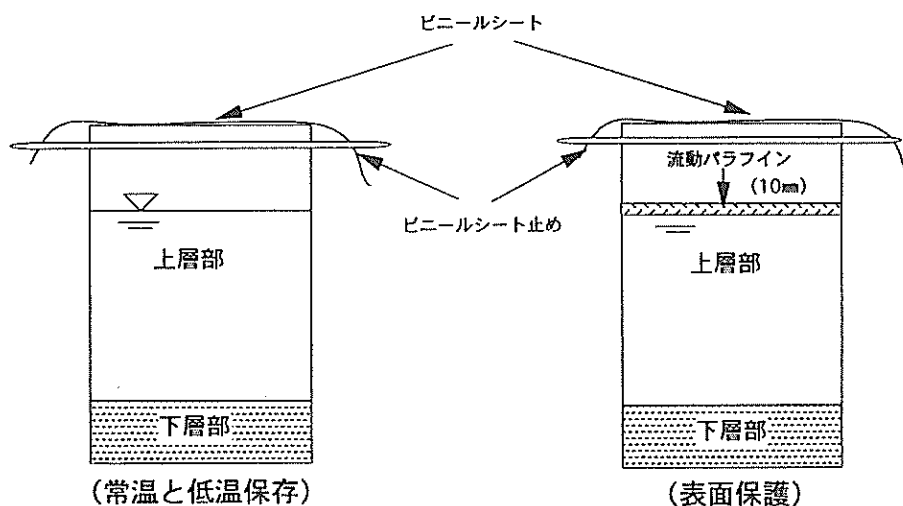


図1. 実験装置の概略図

\*クイーンズランド大学（オーストラリア）応用科学科学生

蒸留廃液の上層部（上澄液）及び下層部（固形物の沈澱部）について水面から一定の部位の所から試料を採取し、変質の指標としてpH、ORP（酸化還元電位）、低級脂肪酸（酢酸、酪酸、プロピオン酸）を測定した。

なお、低級脂肪酸については上層部のみの試料の測定を行った。

## (2) 表面保護における保存試験

ポリ容器に蒸留廃液15 lを入れ、廃液の表面に流動パラフィン（和光純薬工業（株））10mmを積層（以下表面保護とする）して、恒温器内（温度30℃）に22日間保存した。パラフィン積層下の一定の部位で試料を採取し、pH、ORP、及び低級脂肪酸の変化を調べた。なお、表面保護をしない蒸留廃液を対照として比較試験を行った。

## 2.3 分析方法

(1) pH：ガラス電極pHメータ（F-16、堀場製作所）で測定した。

(2) ORP：ORPメータ（TD-18、東海電子）で測定した。

(3) 低級脂肪酸<sup>2)</sup>

試料（100ml）を正確にとり、硫酸（1+1）で酸性（pH1.4）にした後、水蒸気蒸留を行い、留出液は1 N-水酸化ナトリウム溶液10ml中に捕集し、全留出量は約500mlとした。次に減圧濃縮を行い、硫酸酸性（pH1.4）にして正確に100mlとした。この溶液1 μlについてキャピラリーカラムCBP20（25m×0.53mmi.d. film1.0 μm）を用い、ガスクロマト装置（GC-14B、島津製作所製）で分析を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 常温と低温保存における腐敗性状

(1) pHとORPの変化

蒸留廃液の保存過程におけるpHとORPの変化を図2、図3、図4にそれぞれ示す。

常温保存の場合、蒸留廃液の上層部のpHは保存当初に上昇を示し、その後は緩慢な変化で推移するが、保存後期（65日）から再び上昇傾向がみられ、保存期間中のpHは3.71～5.80を示す。また下層部のpHもほぼ同様な経過で変化し、pHは3.66～5.77を示す。

10℃保存の場合、pHは保存中期までは比較的安定した値で推移し、保存後期では上昇する傾向がみられる。常温保存と比較してpHの変化は小さく、上層のpHは3.70～4.89、下層は3.65～4.36を示す。

新鮮な蒸留廃液はクエン酸を含有し、pHは低い値を示す。保存によりpHが上昇することは、なんらかの微生物作用により、変質を起こしていることが考えられる。

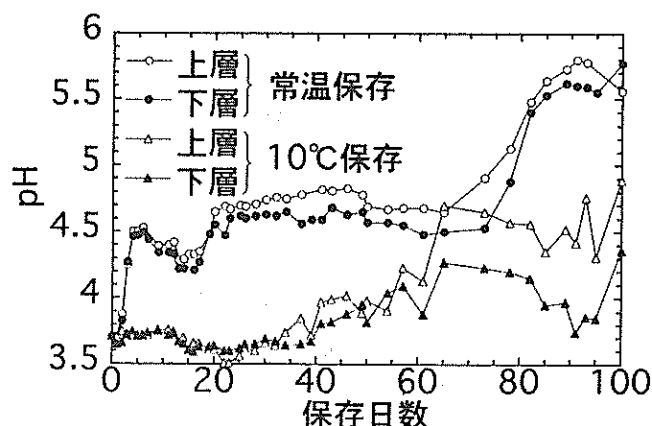


図2. 上層、下層におけるpHの変化

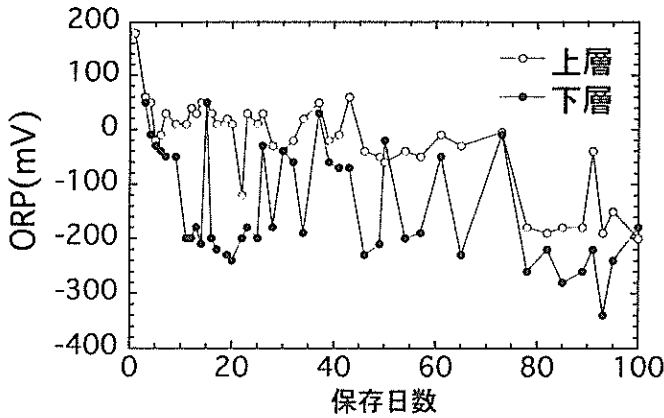


図3 上層、下層におけるORPの変化(常温保存)

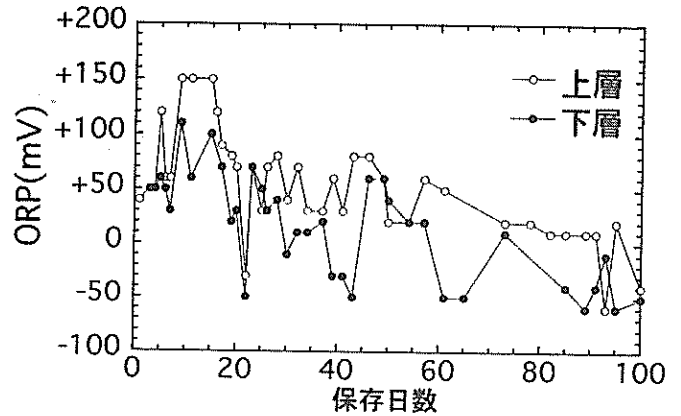


図4 上層、下層におけるORPの変化(10°C保存)

ORPは試料の酸化(好氣的)及び還元(嫌氣的)状態を示す指標となる。ORPは正負の値で表わされ、正(+)は酸化、負(-)は還元状態を示す。

常温保存の蒸留廃液の上層部のORPは、当初の一定期間は酸化状態を示すが保存中期(40日)以降は還元状態を示す。一方、下層は保存初期(4日目)から還元状態を示し、その後は還元状態で推移し、ORPは上層と下層間に差異がみられる。このことから、蒸留廃液の静置保存の場合、下層部は嫌氣的になり易いことが考えられる。

また、10°C保存の場合、上層部、下層部とも酸化状態を示す期間が長く、常温保存と比較して、ORPは異なる挙動を示す結果が得られた。

## (2) 低級脂肪酸の変化

低級脂肪酸は悪臭の原因物質であることが知られている。低級脂肪酸の酢酸、酪酸(n、iso)、プロピオン酸の変化を図5と図6に示す。

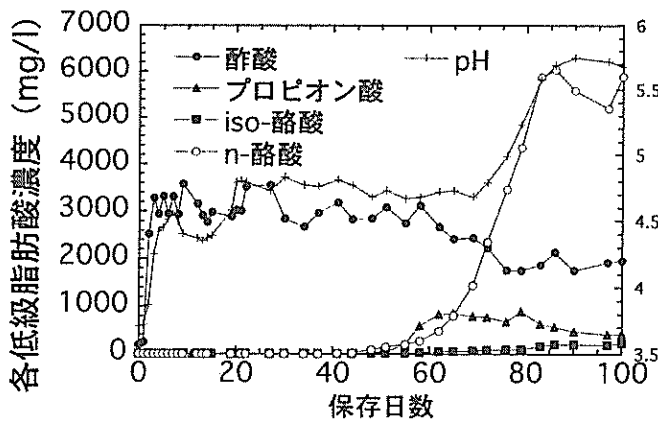


図5. 低級脂肪酸とpHの変化(常温保存)

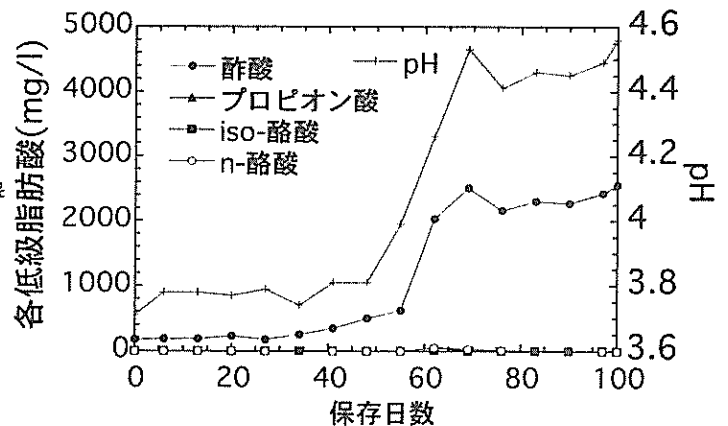


図6. 低級脂肪酸とpHの変化(10°C保存)

常温保存の場合、酢酸は初発濃度177mg/lに対し、保存2日目から急激な生成量の増加を示し、以後約1,600~3,200mg/lで推移する。

n-酪酸は保存40日目から生成量の増加が認められ、69日目から急激な増加(約1,420mg/l)を示し、以後1,420~5,930mg/lで推移する。

低級脂肪酸は保存初期、中期は酢酸の生成量が多いが、保存後期ではn-酪酸の生成量が多くなる。iso-酪酸とプロピオン酸はそれぞれ3.1~230mg/l、1.4~869mg/lを示し、その生成量は酢酸、n-酪酸と比較して低い値を示す。

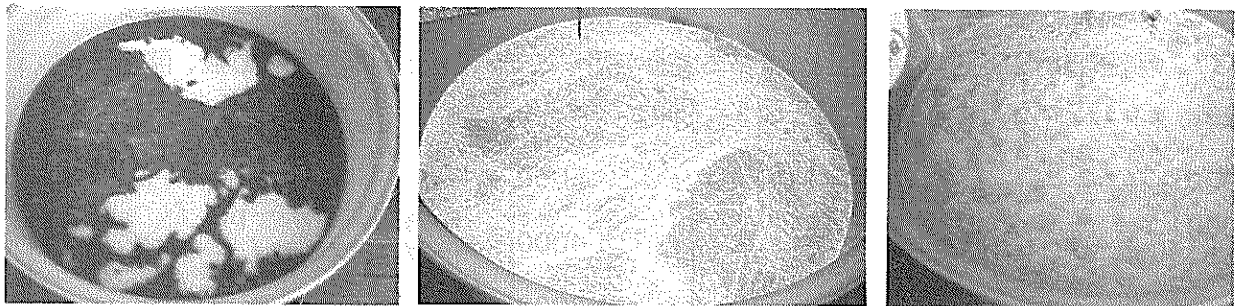
一方、10℃保存の場合、酢酸の生成量は保存当初は緩慢な増加を示すが、保存55日目から急激な増加を示す傾向がみられ、以後、酢酸濃度は約2,000~2,500mg/lで推移する。n-酪酸、プロピオン酸の生成量は極めて低い値を示し、低級脂肪酸の生成量は常温保存と低温保存間に差異がみられた。

また、酢酸及びn-酪酸の生成量の増加とともにpHの上昇傾向がみられる、一般に低級脂肪酸の蓄積により、pHは低くなることが知られているが、pHは逆の挙動を示す結果が得られ、この時点でpHを上昇させるなんらかの物質が生成されていることが考えられるが、その詳細は明らかでない。

### (3) 外観の変化

蒸留廃液の保存過程における外観の変化（表面状態、臭気の発生）を調べた。

常温保存の蒸留廃液の表面は保存当初（2日目）から発泡現象が認められ、保存5日目では表層全面に白色の泡沫が覆うようになり、保存経過とともに表面は厚い膜に覆われる状態になる（写真1参照）。表層膜の検鏡の1例を写真2に示すように、その本体は産膜酵母、カビ類、その他の細菌の発生に由来していることが考えられる。なお、この表面の膜は保存後期（60日目）から消滅し始め、保存73日にはほとんどが消滅した。



発泡初期

表面が薄膜で覆われた状況

表面が厚い膜で覆われた状況

写真1. 蒸留廃液の保存過程における外観の状況（常温保存）

臭気は保存当初は刺激性的酸敗臭が発生し、一時、刺激臭も弱まったが、保存40日目頃から腐敗臭が発生し始め、その以後強い腐敗臭を継続して発生するようになった。

表面の色相は保存当初は灰茶色を呈していたが、保存最終で淡黄色に変色していた。

10℃保存の蒸留廃液は保存16日目頃から、白色の泡沫が発生するようになり、その後、表層全面は淡黄色の厚い膜で覆われる。表面の膜は保存後期（60日目頃）には微紅色に変色した。

また、臭気は保存当初は淡い酸敗臭が発生していたが、その後は特異的な臭気の発生は認められなかった。

以上のことから、常温と低温保存間の蒸留廃液の外観の変化に差異が認められ、常温保存

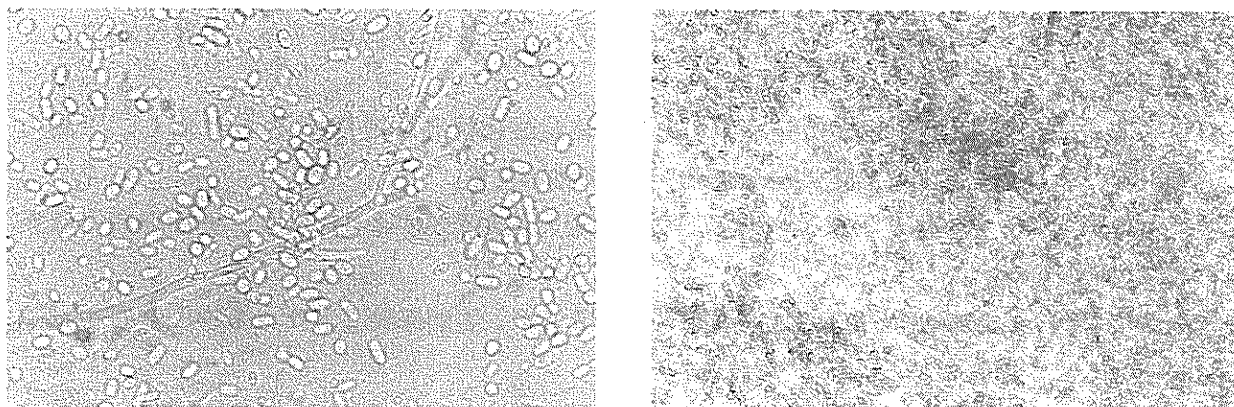


写真2. 表面に出現した酵母、カビ類その他の細菌

の場合は変質が著しかった。

### 3.2 表面保護による効果

蒸留廃液の表面からの微生物汚染を防止するため、表面に流動パラフィンを積層して保存性の効果を調べた。その結果を図7～図10に示す。

#### (1) pHとORPの変化

表面保護のpHは上層と下層間に大きな変化はみられず、比較的安定したpHで推移し、上

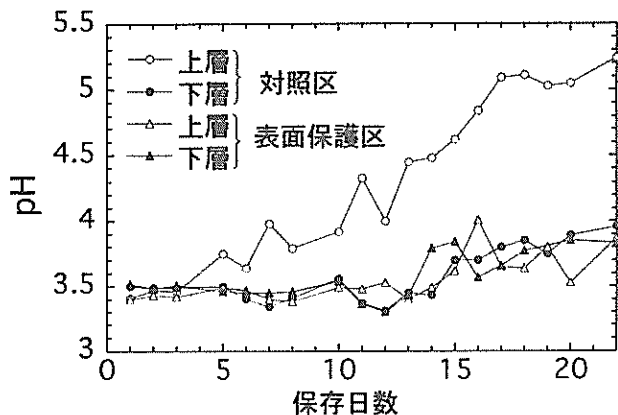


図7. pHの変化

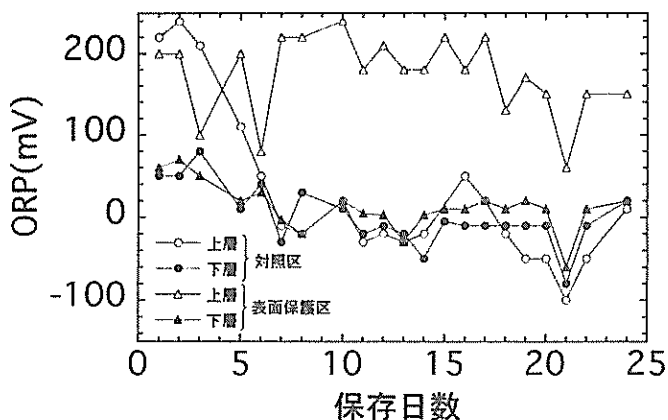


図8. ORPの変化

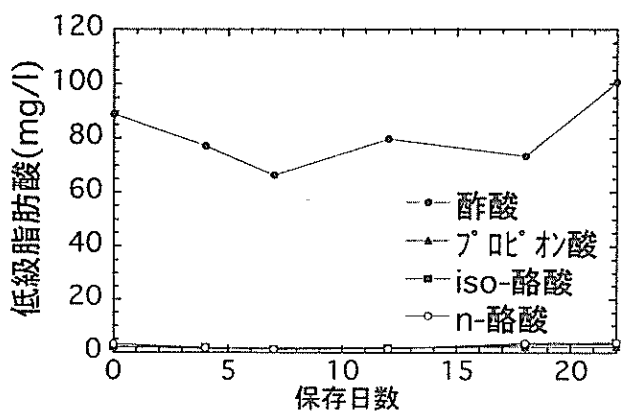


図9. 低級脂肪酸の変化 (表面保護)

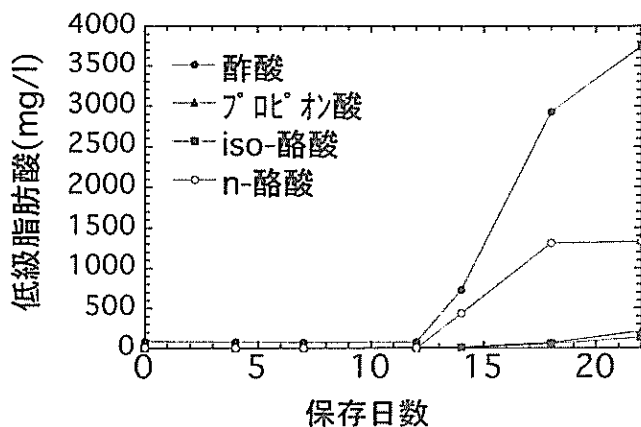


図10. 低級脂肪酸の変化 (対照)

層のpHは3.40~3.87、また、下層は3.48~3.83を示す。対照のpHと比較すると上層のpHに大きな差異がみられる。

ORPは上層と下層に差異がみられ、上層は終始酸化状態を維持するのに対し、下層のORPは低い値を示し、酸化と還元状態の中間で推移する。

対照のORPは上層、下層とも保存7日目から還元状態を示すようになり、表面保護とは異なる挙動を示す。

表面保護と対照のpHとORPの変化に差異がみられ、表面保護によりある程度変質を抑制できることが推察される。

## (2) 低級脂肪酸の変化

表面保護の場合、酢酸の生成量は保存期間を通してほぼ定常的に推移し、約80~100mg/ℓを示す。またn-酪酸とプロピオン酸は数mg/ℓであり、その生成量は極めて低い値を示す。これに対し、対照の場合、酢酸は約75~3,700mg/ℓ、n-酪酸とプロピオン酸はそれぞれ約2~1,300mg/ℓ、1~140mg/ℓを示し、低級脂肪酸の生成量は表面保護と対照間に大きな差異がみられ、表面保護による低級脂肪酸の一定の抑制効果が認められる。

## (3) 外観の変化

対照は保存3日目頃から表面は白色の泡沫で覆われ、保存7日目からは強い腐敗臭を発生する等、変質が著しかった。これに対して表面保護の場合は保存期間を通して特異的な外観の変化及び臭気の発生は認められず、表面保護と対照間の外観の変化に顕著な差異がみられた。

## 4. まとめ

泡盛蒸留廃液の効率的な保存法の確立を目的に、蒸留廃液の異なる保存条件下での腐敗性状並びに表面保護（パラフィン積層）による保存性について検討し、次の結果を得た。

- (1) 常温保存の場合はpHの変動が大きく、低温保存は比較的安定したpHで推移する。また低温保存は酸化状態の期間が長い、常温保存は還元状態を示す期間が長い。保存過程におけるpHとORPの挙動は両者間に差異がみられる。
- (2) 低級脂肪酸は酢酸とn-酪酸の生成量が多く、次いでプロピオン酸、iso-酪酸の順に多い。また、常温保存の場合は低温保存と比較して低級脂肪酸の生成量は高い。
- (3) 保存過程における外観は常温と低温保存間に差異がみられ、常温保存の場合は変質腐敗を起こし易い。
- (4) 蒸留廃液の表面をパラフィンで保護することにより一定の保存性の向上が認められる。

以上の結果から、蒸留廃液の低温保存の場合は常温保存と比較して変質腐敗の進行は緩慢であり、低温保存法である程度の保存性の向上が図られる。しかしこの方法は蒸留廃液の少量で短期間の保存には適しているが、大量保存の場合は経済性に問題がある。また蒸留廃液の表面をパラフィンで被膜することより一定の保存性の向上が認められるが、この方法は長期的には蒸留廃液の内部が嫌気状態になり、変質を起こす可能性が考えられ、蒸留廃液の効率的な保存法については検討の余地がある。

参考文献

- 1) 宮城周子、平良直秀、比嘉三利 沖縄県工業試験場研究報告第20号 P10-16 1992
- 2) 小瀬洋喜、船坂鏝三、佐藤孝彦 衛生化学 19 (5) P239~246 1993

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。