

泡盛の蒸留工程における香味成分の移行に関する研究

照屋 亮、比嘉 賢一

国内における焼酎の中でも、泡盛は伝統的に長期貯蔵酒（古酒）を尊ぶ習慣があり、泡盛の高級酒とされている。古酒の香味は、泡盛の中高沸点成分が変化して生成するとされており、経験的に減圧蒸留酒は長期貯蔵酒に不向きであるとされている。

本研究では、常圧蒸留機の構造の中で、香味成分の分縮が起りやすいと考えられる蒸留機濃縮塔に着目した。濃縮塔が酒質に与える影響を検討するために蒸留試験を行い、官能評価及び分析を行った。また熟成による貯蔵原酒の変化を求めるために新酒と古酒の分析を行い、貯蔵用原酒の製造に適した蒸留機形状について検討した。

1 はじめに

泡盛固有の伝統技法として貯蔵、熟成を経て生成する古酒がある。古酒の芳醇な香味は、泡盛の油性成分が変化して生成するとされており、また経験的にも常圧蒸留は減圧蒸留と比較して脂肪酸類や中高沸点成分が多く、貯蔵用原酒に適しているといわれている¹⁾。このことは古酒の基となる貯蔵原酒の酒質がいかに重要であることを意味する。また、泡盛の熟成過程における香味成分の変化については玉城らの一連の研究^{2,3)}や、泡盛新酒に含まれる4-ビニルグアヤコール（以下4-VG）が、熟成過程においてバニリンに酸化し、生成するとしている小関らの報告⁴⁾がある。

本研究では、泡盛の製造工程において、酒質を大きく左右する蒸留機に着目した。蒸留機の構造の中で、香味成分の分縮が最も起りやすいと考えられる蒸留機濃縮塔の長さを変化させて蒸留試験を行い、4-VG等のフェノール化合物、高級アルコール、エステル及び有機酸の留出挙動を測定し、試験した泡盛について官能評価を行った。また本研究では、酒造所で製造された新酒及び古酒に含まれる化合物を分析し比較した。そして蒸留試験の結果と、古酒及び新酒の分析結果から貯蔵用原酒の製造に適した蒸留機形状について検討した。

2 実験方法

2-1 蒸留試験

蒸留試験に用いたもろみは県内酒造所製の麴を用い、種もろみは泡盛101号酵母を麴汁培地で2日間培養したものをを用いた。種もろみの添加量は、初発酵母数が 10^5 cells/mlになるように添加し、汲み水歩合170%、発酵温度25℃、発酵期間14日間の条件で発酵を行った。また、蒸留試験機の概略を図1に示す。蒸留機は5ℓ容量のガラス製丸形フラスコを用いた。もろみ張り込み量は2ℓ

とし、フラスコ底部をオイルバスで150℃で加熱した。蒸留機濃縮塔は、直接連結管に結合したものの、400mmステンレス管及び900mmステンレス管の3種類であり、内径は20mmに統一した。蒸留機ワタリ部は、濃縮塔上端から冷却管へ下向きに25°傾斜した全長300mmの連結管を用いた。冷却管はリービッヒ冷却管を用い、冷却水温は恒温水槽を用い30℃で循環させた。また蒸留中の蒸留機内部温度は、濃縮塔上端から約1cm下に温度測定装置を取り付け測定した。蒸留塔以外に露出する部分は断熱材で保温した。尚、蒸留試験は初留から後留まで100mlを7画分採取し、濃縮塔3種類の試験区についてそれぞれ3回の繰り返し試験を行った。

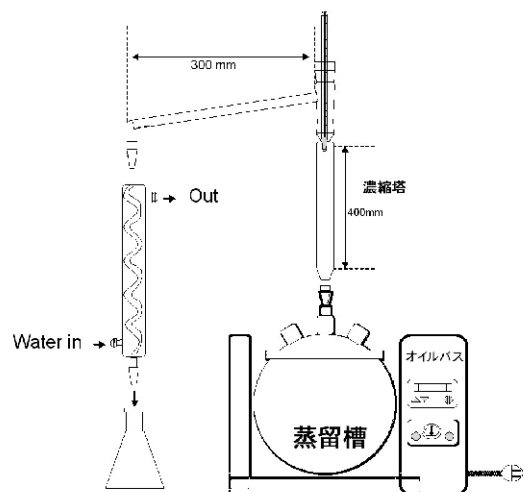


図1 蒸留試験機の概略図

2-2 試料

県内酒造所で2003年10月から11月にかけて蒸留した泡盛原酒9点、ステンレスやホーロー製のタンクに2年～8年間密閉貯蔵された泡盛原酒計18点を用いた。また、サンプルの詳細を表1に示す。

表1. 供試泡盛

酒造所	貯蔵容器	新酒		古酒	
		蒸留日	アルコール度数	貯蔵年数	アルコール度数
ST	ステンレス	2003年11月蒸留	45.22	3年貯蔵	45.86
IR	ステンレス	2003年8月蒸留	45.75	3年貯蔵	43.15
TW	ステンレス	2003年10月蒸留	46.22	3年貯蔵	45.75
ZO	ステンレス	2003年11月蒸留	51.66	3年貯蔵	46.23
TU	ステンレス	2003年11月蒸留	45.39	3年貯蔵	45.39
TP	ステンレス	2003年8月蒸留	45.16	3年貯蔵	44.0
YY	ステンレス	2003年11月蒸留	45.63	3年貯蔵	43.63
AZ	ステンレス	2003年11月蒸留	45.86	2年貯蔵	45.82
HG	ホーロー	2003年11月蒸留	45.51	3年貯蔵	44.22

2-3 分析方法

2-3-1 有機酸

供試泡盛を0.45 μ mのメンブレンフィルターで濾過し、酢酸、乳酸、ギ酸についてイオンクロマトグラフィーを用い測定を行った。測定値は3回繰り返し分析の平均値とした。

イオンクロマトグラフィー分析条件

システム : DX-120 (ダイオネクス社製)
 カラム : Ion Pack ICE-AS1 (ダイオネクス社製)
 溶離液 : 2.0mmol/Lオクタンスルホン酸
 サプレッサー : AMMS-ICE-II (再生液5.0mmol TBAOH)
 検出器 : 電気伝導度検出器
 流速 : 0.5ml/min

2-3-2 フェノール化合物

供試泡盛を0.45 μ mのメンブレンフィルターで濾過し、4-VG、バニリン、フェネチルアセテート、 β -フェネチルアルコールについてHPLCを用い測定を行った。

HPLC 分析条件

システム : LC-ADvp (島津社製)
 カラム : Wakosil-II5C18 (和光純薬社製)
 内径 4.6mm, 全長 250 mm
 移動相 : A液 0.05%リン酸
 B液 アセトニトリル
 B液 10%→80% (35分) リニアグラジエント
 検出器 : SPD-M10Avp (島津社製)

2-3-3 高級アルコール及びエステル類

22ml容バイアルに、アルコール度数10%に希釈した試料15ml、内部標準としてシクロヘキサノール5 μ lを添加し、セプタム (PTFE/ブチルゴム製) でシール後、ヘッドスペースGC/MS分析を行った。尚、定量は標準試料と内部標準試料との面積比から算出した。

GC-MS/ヘッドスペース分析条件

ヘッドスペースサンプラー : HS40 (パーキンエルマー社製)

オープン温度 : 80 $^{\circ}$ C
 加圧時間 : 1分
 ニードル温度 : 130 $^{\circ}$ C
 インジェクション時間 : 2.4秒
 トランスファー温度 : 160 $^{\circ}$ C
 引き上げ時間 : 12秒
 サーマスタット時間 : 20分

GC/MS : GC-17A/QP5000 (島津社製)

カラム : DB-WAX (J&W社製) 内径0.32mm、
 全長60m、フィルム厚0.25 μ m
 カラム温度 : 50 $^{\circ}$ C~230 $^{\circ}$ C、3 $^{\circ}$ C/min昇温
 キャリアーガス : ヘリウム
 インターフェース温度 : 120 $^{\circ}$ C
 検出器電圧 : 1.2V

2-3-4 TBA価、紫外外部吸収、酸度

TBA価、紫外外部吸収及び酸度については国税庁所定分析法によった。

2-3-5 官能評価

蒸留試験で得た各試験区の留出液を、蒸留歩合約92%、アルコール度数44度になるように調整した。濾過法はADVANTEC社製の0.45 μ mメンブレンフィルターを用い、品温15 $^{\circ}$ Cで加圧濾過を行った。得られた泡盛試料について、審査員5名によってプロファイル法による官能評価を行った。

3 結果及び考察

3-1 蒸留試験

蒸留機濃縮塔部の全長を変化させた分割蒸留試験において、採取した画分のアルコール濃度と濃縮塔内部温度の経時変化を図2に示す。アルコール濃度は900mmステンレス管を使用した試験区でアルコール濃度が高く、蒸留時間も長くなり、濃縮塔によるアルコールの濃縮効果が確認できた。また濃縮塔内部温度の経時変化は、濃縮塔が短い試験区ほど早く昇温するのに対し、濃縮塔の長い試験区では昇温が遅くなり、その後も低い温度で推移した。

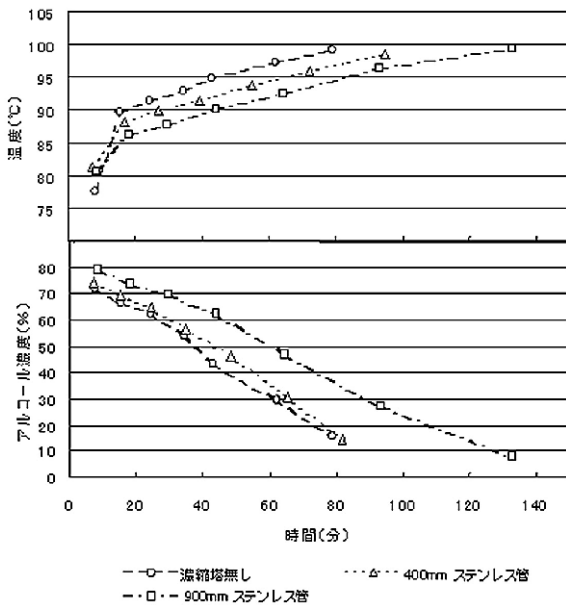


図2 アルコール濃度と濃縮塔内部温度の留出経過

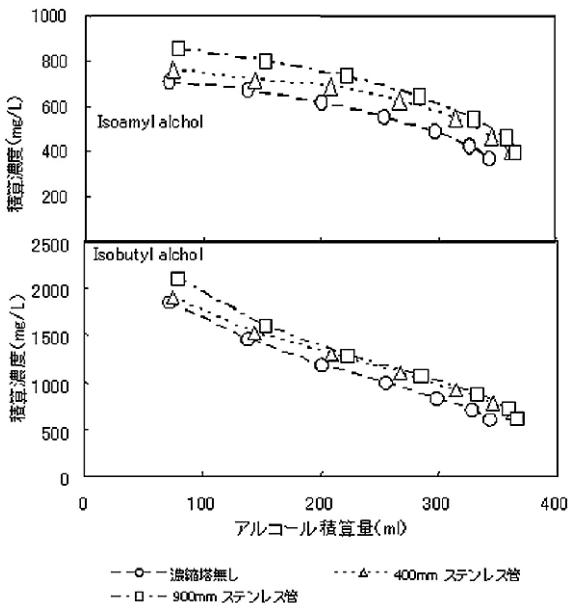


図3 イソアミルアルコールとイソブチルアルコールの留出経過

各試験区における高級アルコールの留出挙動を図3に示す。イソアミルアルコール及びイソブチルアルコールは共に蒸留直後の高濃度アルコール域に多く留出し、その後減少していく留出パターンとなった。環流機能が十分に働けば両成分ともに留出は遅れることも考えられるが、今回の条件では初留部に最も多く留出した。

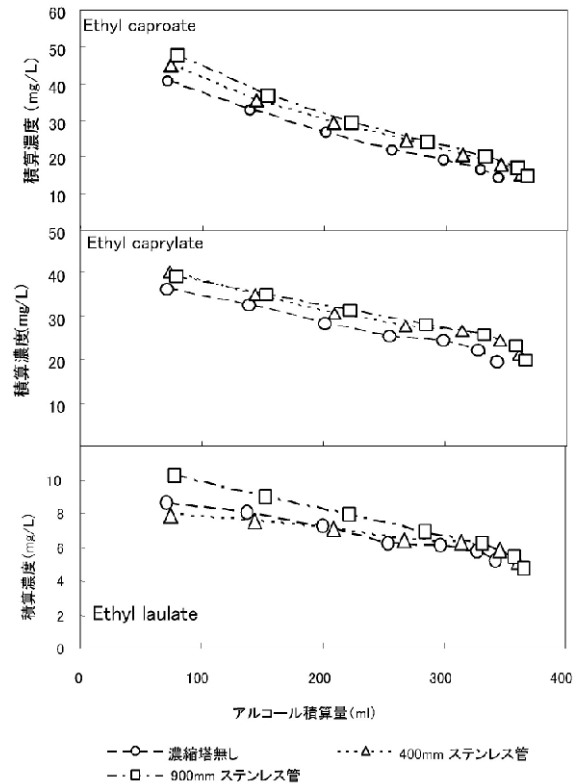


図4 カプリル酸エチル、カプリン酸エチル及びラウリン酸エチルの留出経過

各試験区におけるカプリル酸エチル、カプリン酸エチル及びラウリン酸エチルの留出経過を図4に示す。これら3種のエステル化合物は、蒸留初期に高い濃度で留出し、その後減少する斬減型の流出パターンとなった。また、ラウリン酸エチルの留出経過では900mmステンレス管を使用した試験区において、初留から中留画分で高濃度に推移したが、蒸留後半の積算濃度では、各試験区ともに同程度となった。

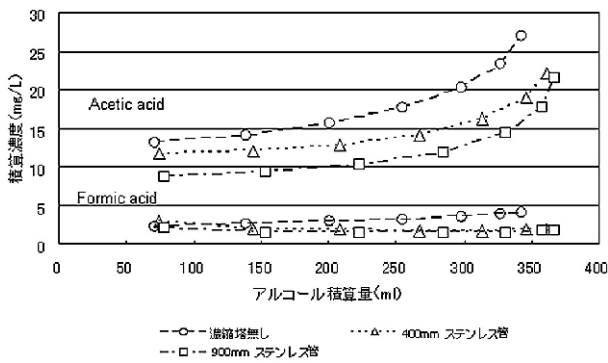


図5 酢酸及びギ酸の留出経過

酢酸及びギ酸の留出経過を図5に示す。両成分は蒸留の経過と共に濃度が高くなる斬増型の留出傾向を示した。また各試験区を比較すると濃縮塔の短い試験区ほど留出濃度は高くなった。工藤らは環流機能を有する単式蒸留機での試験蒸留において、多段式濃縮塔を使用して得た精製酒は従来法と比較して精製酒の酸度が著しく低下し、酒質は従来法と比較して淡麗であったと報告している⁵⁾。酸度に影響を及ぼす成分は酢酸などの有機酸と考えられることから、有機酸類は焼酎の呈味成分として重要であることが示唆された。

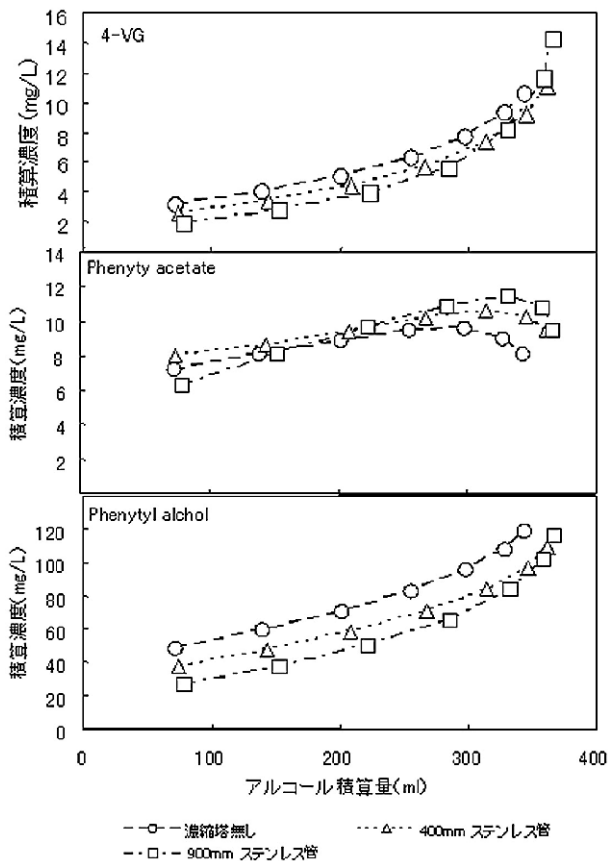


図6 Phenethyl alcohol、フェネチルアセテート及び4-VGの留出経過

β -フェネチルアルコール、フェネチルアセテート及び4-VGの留出経過を図6に示す。4-VG及び β -フェネチルアルコールは後留画分に多く留出し、フェネチルアセテートは中留画分に多く留出した。各試験区を比較するとフェネチルアセテートは濃縮塔の長い試験区に多く留出し、 β -フェネチルアルコールは濃縮塔の短い試験区に多く留出した。また各試験区での4-VGの留出経過を比較すると、蒸留前半から後半までの積算濃度は濃縮塔の短い試験区において高濃度で推移した。しかし、末垂れと称される最後留部では、濃縮塔が長く蒸留時間の長い試験区ほど積算濃度が高くなり、既報の結果⁶⁾と一致した。

3-2 試醸泡盛の官能評価

蒸留試験で各試験区から得た留出液を調整し、濾過精製した泡盛試料3点について、パネラー5名による官能評価を行った結果を表2に示す。総合評価で最も評価の高いサンプルは濃縮塔の無い試験区であり、900mmステンレス試験区での評価が最も低かった。各試験区の味の特徴は、900mmステンレス試験区で味の薄さが指摘されるのに対し、400mmステンレス及び濃縮塔の無い試験区では味の濃さや、甘さが指摘された。次に精製酒の分析結果を表3に示す。濃縮塔の短い試験区には β -フェネチルアルコール、4-VG、ギ酸、及び酢酸等のフェノール化合物や有機酸が比較的多く含まれていた。これらの化合物は蒸留時において斬増型の留出パターンを示す化合物である。同じ酸類である遊離脂肪酸も蒸留後半に濃度が大きくなることが予想されることから、今後遊離脂肪酸についても分析を行う必要があると考えられた。また、官能評価結果からフェノール類や有機酸類は、泡盛の味の濃さや甘さに関与する化合物であることが示唆された。

表2 官能評価結果

	味		総合評価	香り	
	味	香り		味	香り
ステンレス900mm	2.4	2.4	2.4	薄い、酸味、苦味、きつい	華やか、油臭、樹子臭
ステンレス400mm	2.2	2.8	2.2	酸味、甘い、酸味	芳しい、酸臭、樹子臭、豊か
濃縮塔無し	1.6	2.2	1.6	飲みやすい、甘い、濃い、酸味	ソフト、油臭

1 2 3 4
優 良 可 不
可

表3 精製酒の分析結果

	濃縮塔無し	ステンレス 400mm	ステンレス 900mm
Isobutyl alcohol	632.98	597.46	616.59
Isoamyl alcohol	373.56	361.98	364.91
Ethyl caprylate	12.77	12.25	12.81
Ethyl caprate	17.33	16.67	17.67
Ethyl laurate	6.62	5.96	5.78
Ethyl miristate	12.23	10.61	10.93
β-phenetyl Alcohol	91.99	90.70	62.56
Phenetyl Acetate	7.27	7.64	7.00
4-VG	6.63	6.94	4.30
Formic acid	1.45	0.83	0.68
Acetic acid	16.22	13.62	8.85
pH	4.20	4.18	4.31
紫外部吸収	777.83	941.83	766.00
TBA価	116.70	137.77	141.57
酸度	2.30	2.20	1.57

紫外部吸収、酸度及びTBA価以外の単位はmg/L、アルコール濃度44%換算値

3-3 新酒及び古酒の分析

貯蔵原酒が、熟成を経てどのように変化するかについて検討するために、県内9酒造所の密閉容器貯蔵新酒と古酒における、フェノール化合物、高級アルコール、エステル及び有機酸を測定した。また分析値についてSmirnoffの棄却検定を行い、棄却可能な値を除外し、有意差を求めた。結果を表4に示す。古酒に多く含まれる成分はバニリン、乳酸及び酢酸であり、新酒に多く含まれる成分は4-VG、ミリスチン酸エチル及びフェネチルアセテートであった。熟成過程での有機酸の増加は玉城らの結果²⁾と一致し、4-VGの減少とバニリンの増加は小関らの推測⁴⁾を裏付ける結果となった。

表4 古酒及び新酒における各成分の比較

	平均値		標準偏差		危険率
	古酒	新酒	古酒	新酒	
4-VG	0.21	1.54	0.19	1.55	0.01
Vanillin	0.56	0.36	0.26	0.13	0.03
β-phenetyl Alcohol	103.37	96.71	13.66	16.47	0.19
Phenetyl Acetate	3.82	5.49	1.79	1.71	0.03
Lactic acid	3.00	1.25	1.23	0.64	0.00
Formic acid	1.45	1.03	0.65	0.67	0.11
Acetic acid	41.02	23.32	18.82	7.39	0.01
Isobutyl alcohol	349.77	401.55	76.99	68.78	0.08
1-butanol	5.86	6.00	2.23	2.29	0.45
Isoamyl alcohol	281.83	301.15	37.14	40.08	0.15
Ethyl caprylate	11.51	10.92	2.52	2.46	0.32
Ethyl caprate	18.20	16.64	7.49	2.09	0.29
Ethyl laurate	7.20	6.76	3.11	1.13	0.35
Ethyl miristate	6.58	11.05	3.32	2.34	0.00
紫外部吸収	1197.47	1390.32	462.88	584.34	0.23
酸度	0.96	1.06	0.02	0.20	0.08
TBA価	487.72	641.67	202.62	354.06	0.14

** P<0.01 紫外部吸収、酸度及びTBA価以外の単位はmg/L、アルコール濃度44%換算値
* P<0.05

密閉容器での熟成過程で、増加すると考えられる化合物は、フェノール化合物及び有機酸類であった。これらの化合物は新酒だけではなく、熟成酒においても重要な化合物であることが示唆された。また蒸留試験では、濃縮塔の短い試験区から調整した泡盛に有機酸や4-VG等のフェノール類が多く、官能評価も高いことから、貯蔵原酒に適した蒸留機濃縮塔はアルコール濃縮効果の小さい形状が望ましいと考えた。今後はフェノール類や有機酸

類が泡盛の香味に及ぼす影響について更に検討する必要があると考える。

4 まとめ

1. 蒸留機の構造の中で、香味成分の分縮が起こりやすいと考えられる蒸留機濃縮塔の長さを変化させて蒸留試験を行った。
2. 蒸留試験から、高級アルコール、エステル類は初留画分に多く留出し、フェネチルアセテートは中留画分に多く留出した。有機酸類、Phenetyl alcohol、及び4-VGは後留画分に多く留出した。
3. 官能評価を行ったところ、濃縮塔の短い試験区の評価が高く、味の濃さや甘さが指摘された。成分では有機酸類やフェノール化合物が比較的多く含まれていた。
4. 貯蔵原酒が熟成を経てどのように変化するかについて検討するために、新酒と古酒を分析した。古酒には有機酸類とバニリンが多く含まれており、新酒と比較して少ない成分はフェネチルアセテート、ミリスチン酸エチル及び4-VGであった。
5. 蒸留試験での官能評価で、濃縮塔の短い試験区が良好な結果を示したことから、新酒及び古酒の分析結果から、貯蔵原酒に適した蒸留機形状は、アルコール濃縮効果が小さい形状が望ましいと考えられた。

謝辞

本研究を行うにあたり、麴を提供して頂きました(株)忠孝酒造の皆さま、並びに泡盛原酒を提供して頂きました各酒造所の皆さまに紙面を借りて心より感謝の意を表します。

本研究は日本酒造組合中央会からの委託研究として行いました。

参考文献

- 1) 丸山新次 醸協 95 p577-588 (2000)
- 2) 玉城武 醸協 82 p310-315 (1987)
p.408-441 (1994)
- 3) 玉城武 醸協 82 p475-479 (1987)
- 4) 小関卓也、伊藤清、伊藤康郎、岩野君夫 醸協 89
- 5) 工藤哲三 醸協 78 p977-980 (1983)
- 6) 福地香、比嘉賢一 平成12年度沖縄県工業技術センター研究報告 p25-32

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。