

琉球大学学術リポジトリ

[報文]泡盛中の高級アルコールおよびエステル生成におよぼす製麹条件の影響

メタデータ	言語: 出版者: 南方資源利用技術研究会 公開日: 2014-10-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 池間, 洋一郎, 田村, 博三, 照屋, 輝一, IKEMA, Yoichiro, TAMURA, Hiromi, TERUYA, Kiichi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/0002016523

報 文

泡盛中の高級アルコールおよびエステル生成におよぼす製麴条件の影響

池間洋一郎*, 田村博三**, 照屋輝一*
(沖縄県工業試験場, 化学室*, 食品室**)

Koji-making Conditions Affecting the Formation of Higher Alcohols and Esters in Awamori
Yoichiro IKEMA* Hiromi TAMURA** and Kiichi TERUYA*

*Chemistry Division, **Food division, Industrial Research Institute of Okinawa
Prefecture, Naha, Okinawa 902

The formation of higher alcohols (n-propyl, iso-amyl and phenethyl alcohols), aromatic esters (ethyl acetate, isoamyl-acetate, ethyl caproate, ethyl caprylate, ethyl pelargonate, ethyl caprate, diethyl succinate, ethyl phenyl acetate, phenethyl acetate and ethyl laurate) and higher fatty acid esters (ethyl myristate, ethyl palmitate, ethyl oleate and ethyl linoleate) in awamori under koji-making (incubation time, and concentration of spores) conditions was demonstrated. The formation of β -phenethyl alcohol and the aromatic esters, excepting diethyl succinate, were promoted under the conditions of a shorter time of koj-making (30 hours) and lower concentrations of spores (10^4 sporer/g-rice). Formation of higher fatty acid esters were greatly promoted under the condition of a longer koji-making time.

The organoleptic tests were performed by 5 panels for awamori fermented under the koji-making conditions. They set a high value on the awamori contained much aromatic esters, which formed under the condition of lower concentrations of inoculated spores.

緒 言

泡盛はタイ国産のインディカ米を原料とし、黒麴菌を使用して全麴仕込みを行うことを特徴とする蒸留酒で、独特な香味を有している。

一般に蒸留酒は、揮発成分中の微量成分が香味形成に影響をおよぼすことが知られており、そのうち高級アルコール、エステル類は、酒類の香気に大きな役割を果たしている¹⁾。

高級アルコール、エステルに関する報告は多く²⁻⁶⁾、ウイスキー⁷⁾、ワイン⁸⁾、清酒⁹⁾についてはその生成と発酵条件との関係も検討されている。泡盛については、高級アルコール、エステルの貯蔵中の経時変化が報告されている¹⁰⁾が、これらの成分と発酵条件との関連を検討した報告はほとんど見当たらない。

醸造条件による酒質管理を目的に、本報では、

製麴条件における製麴時間、麴菌胞子の接種濃度が泡盛中の高級アルコール、エステルの生成にどのような影響をおよぼすかについて検討した。

実験方法

1. 菌株

麴菌は、泡盛工場で使用されている種麴から分離し、生酸性が高く黒褐色の胞子を着生する *Asp. saitoi* タイプの黒麴菌を使用した。

酵母菌は県内の工場で広く使用されている「泡盛1号酵母¹¹⁾」を使用した。

2. 麴菌の培養方法

(1) 培養装置

無菌的に多量の麴を製造するため、培養容器として図1に示すような径25cmのガラス製デ

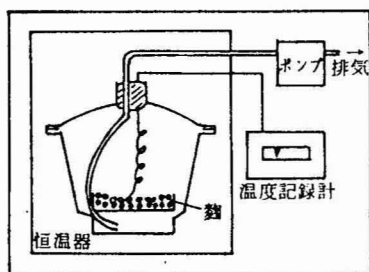


図1. 麩菌培養装置

シケーターを使用した。内部での培養麩の保持には市販のステンレス製篩(孔径0.8mm,直径20cm,深さ4.5cm)を用いた。また, 麩菌の生育に伴って生成される炭酸ガスを除去するために, デシケーター蓋上部より底部へテフロン管を通し, 吸引排気できる構造にした。培養装置は実験の前に乾熱滅菌を行った。

(2) 培養条件

タイ国産碎米450gを, 各2ℓの水で4回洗米し, 浸漬50分, 水切り30分後, 50分間蒸煮を行った。得られた蒸米に発芽率96%の胞子を 2×10^5 胞子数/g・原料米になるように接種し, 恒温器内で無菌的に培養を行った。胞子接種後, 20時間, 25時間後に麩の攪拌を行い, 40時間後に培養を終了して出麩とした。培養20時間後からデシケーター内の空気を40ml/分の条件で排気を開始した。培養中, 麩の中心温度を37℃になるように恒温器内の温度を随時調整した。以後の実験では, 条件を特に断わらない限り, このような条件で培養を行った。

3. もろみ発酵条件

もろみ発酵は, 2ℓの三角フラスコに麩と原料米重量の1.7倍容量の殺菌蒸留水を加え, これに30℃, 48時間前培養した酵母を, 5×10^5 酵母数/g・原料米になるように添加し, 恒温水槽中で20℃, 12日間発酵を行った。

もろみは固型部と液部を混合する目的で1日に1回攪拌した。

4. 蒸留方法

発酵もろみの蒸留は, 接続部をすべてすり合わせを使用した冷却部50cmの蛇管を備えた実験室用ガラス製蒸留機を用いた。1ℓの丸底フラスコに800mlのもろみを入れ, マントルヒーター

で加熱し, 留液のアルコール濃度が45%になった時に蒸留を終了した。蒸留開始から終了までの時間は約45分間であった。

得られた泡盛は蒸留水でアルコール濃度40%に希釈した後, 香気成分の分析に供した。

5. 麩の一般成分の分析

グルコース, エチルアルコールの分析は高速液体クロマトグラフィーにより行い, カラムは島津製SCR-101Nを使用した。水分は赤外線乾燥機を使用し, その他の成分は国税庁所定分析法注解¹²⁾に従って行った。

6. 香気成分の分析

(1) 低沸点成分

泡盛の低沸点成分の分析はTenax GCトラップ法¹³⁾で行った。すなわち, アルコール濃度40%の泡盛50mlを蒸留水で20%に希釈した後, 30mlを吸収ビンに入れ, 25℃, 15分間, 40ml/分の条件で速やかに窒素のバブリングを行う。通気後, 捕集管をガスクロマト装置にセットし, 加熱炉の温度を200℃まで急速に高めてTenax GCに

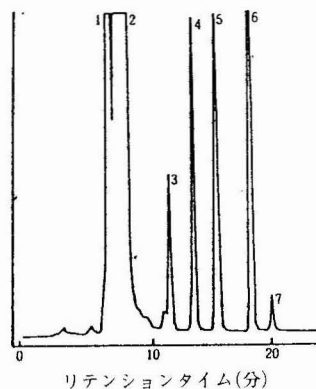


図2. 泡盛の低沸点香気成分のクロマトグラム

1. 酢酸エチル 2. エチルアルコール 3. *n*-プロピルアルコール
4. イソブチルアルコール 5. 酢酸イソアミル 6. イソアミルアルコール 7. カプロン酸エチル

捕集された香気成分を脱着して分析を行った。

香気成分の含有量は, 捕集管中のTenax GC 0.3gに捕集された香気成分の絶対量で表示した。

ガスクロマトグラフィーの分析条件は, 分離カラムにPEG-20M (20%) を充填したガラスカラム (3.0mm×4 m) を使用し, 測定は70℃

4分間保持後、4℃/minの速度で160℃まで昇温して行った。高級アルコール類3成分およびエステル類3成分の同定を標準物質の保持時間より推定した。図2に標準的なクロマトグラムを示した。

(2) 中高沸点成分

泡盛中の中高沸点成分の抽出および濃縮操作は西谷の方法¹⁴⁾に従った。濃縮後の泡盛試料は約25倍の濃縮倍率になる。分析はガスクロマトグラフィーにより行い、液相PEG-HT(5%)、Uniport HPのガラスカラム(3.0mm×2m)を使用し、3℃/minの速度で90℃から210℃まで昇温して測定した。成分の同定は標品の保持時間により推定した。なお、内部標準物質に3-フェニール-1-プロパノールを使用した。標準的なガスクロマトグラムを図3に示した。中高沸

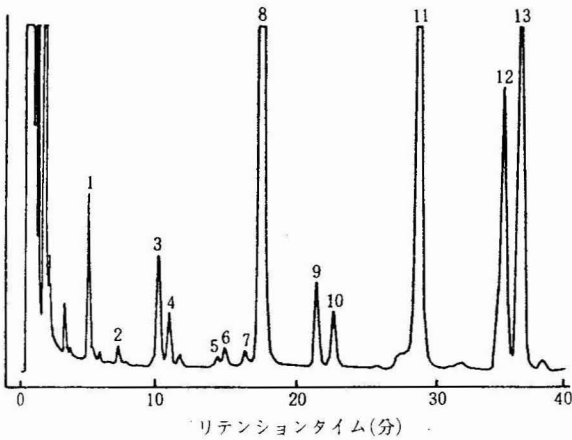


図3. 中高沸点香气成分とガスクロマトグラム

- 1.カプリル酸エチル 2.ベラルゴン酸エチル 3.カプリン酸エチル 4.コハク酸ジエチル 5.フェニル酢酸エチル 6.酢酸フェニルエチル 7.ラウリン酸エチル 8.β-フェネチルアルコール 9.3-フェニール-1-プロパノール(内部標準)
- 10. ミリスチン酸エチル 11. パルミチン酸エチル 12. オレイン酸エチル 13. リノール酸エチル

点成分の分析結果は、アルコール濃度40%の泡盛中の濃度(ppm)で表示した。

7. 官能評価

蒸留後の泡盛をアルコール濃度30%に希釈して一晩放置後、0.45μmのフィルターで濾過し、5名の審査員で官能試験を行った。

実験結果および考察

1. 製麴時間が泡盛の香气成分におよぼす影響

泡盛製造の大きな特徴は、他の酒類と異なりもろみ発酵期間中に二次仕込みを行わず、1次仕込みに全麴を使用することである。したがって麴の品質が直接酒質に与える影響は大きいと考えられる。そこで本実験では、麴の培養時間を30時間、40時間、50時間に設定して品質の異なる麴を製造し、麴の培養時間が泡盛の香气成分におよぼす影響を検討した。

(1) 麴の品質

各時間培養した麴の品質の分析結果を表1に

表1. 製麴時間と麴の一般成分

分析項目	培養条件		
	製麴時間(時間)		
	30	40	50
出 麴 歩 合 (%)	25.7	22.7	19.5
麴 水 分 (%)	33.0	31.9	31.7
pH	3.52	3.43	3.34
酸 度 (ml)	1.6	3.1	4.0
糖 化 力	2.8	4.5	6.0
プロテアーゼ活性	0.42	0.85	0.97
状 ぼ う *	—	⊕	⊕⊕

※⊕胞子量非常に多い、⊕胞子量多い、+胞子量少い、—胞子量無

示した。製麴時間と麴の一般成分の関係は、製麴時間が長くなるほど麴の性質が強調され、30時間麴では培養時間が短いため、酸度、糖化力、プロテアーゼ活性の値が低い。製麴時間が長くなると麴菌の生育に応じて各分析値も大きくなる。麴の状ぼうは30時間培養ではまったく胞子着生を示さないが、40時間以後には十分な胞子着生が観察された。

(2) 低沸点成分の生成

製麴時間の異なる麴を使用して得られた泡盛の低沸点成分の分析結果を表2に示した。低沸点成分のなかで最も多く占めている酢酸エチルの含有量は、製麴時間に関係なくほぼ一定の値を示したが、n-プロピルアルコール、酢酸イソアミル、イソアミルアルコール、カプロン酸エチ

表2. 製麴時間と低沸点香味成分

成分名	培養条件		
	製麴時間 (時間)		
	30	40	50
酢酸エチル	209.3 ^{1/98}	187.8 ^{1/98}	227.2 ^{1/98}
n-プロピルアルコール	23.8	15.8	15.9
イソブチルアルコール	40.5	40.7	30.4
酢酸イソアミル	56.0	16.3	5.7
イソアミルアルコール	68.0	56.6	30.5
カプロン酸エチル	3.5	3.0	2.1
合計	401.1	320.2	311.8

ルの生成は短時間製麴条件(30時間)で促進される傾向を示した。特に酢酸イソアミルとイソアミルアルコールは、50時間製麴条件に比較して前者は9.8倍、後者は2.2倍の生成を示した。酢酸イソアミルは清酒吟醸香の主成分のひとつともいわれ、またコニャックに対してモルトウイスキーを特長づけている重要な香氣成分のひとつである⁷⁾ことから、酢酸イソアミルの著しい増加は、泡盛の香氣増強に役立つと考えられる。

(3) 中高沸点成分の生成

図4に示すように、製麴条件が泡盛の中高沸

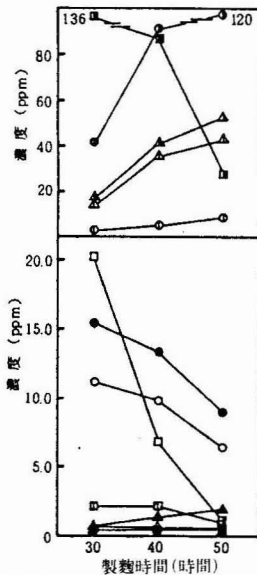


図4. 製麴時間と中高沸点香氣成分

-○-, カプリル酸エチル; -●-, カプリル酸エチル; -△-, ヘラルゴン酸エチル; -▲-, コハク酸ジエチル; -□-, ラウリン酸エチル; -□-, β-フェネチルアルコール; -○-, ミリスチン酸エチル; -●-, パルミチン酸エチル; -△-, オレイン酸エチル; -△-, リノール酸エチル

点成分の生成に大きく影響することは明らかである。中高沸点成分の生成は、製麴時間が短いほど高級脂肪酸エステル4成分、コハク酸ジエチルが抑制されたが、他の芳香性エステル7成分およびβ-フェネチルアルコールは促進された。芳香性エステルのうち、カプリル酸エチル、カプリン酸エチル、酢酸フェニールエチル含有量の増加が大きく、特に酢酸フェニールエチルの含有量は著しく増大し、50時間製麴条件よりも30時間製麴条件において、20倍も高い増加を示した。同様に、β-フェネチルアルコールの含有量は4倍の増加を示した。カプリル酸エチル、カプリン酸エチル、酢酸フェニールエチルはいずれも花様の香りを有し、これらの成分の多い泡盛は香りの高い泡盛になると考えられた。

高級脂肪酸エステルのミリスチン酸エチル、パルミチン酸エチル、オレイン酸エチル、リノール酸エチルの含有量は、その前駆物質となる高級脂肪酸を麹菌が生産することと関わって¹⁵⁾製麴時間が長くなるにしたがい増加した。高級脂肪酸エステルは原酒に浮遊する油状物質の原因物質といわれ¹⁵⁾リノール酸エチルは貯蔵中に分解して酒質劣化につながる成分である¹⁵⁾ことから、これらの成分は泡盛にとっては好ましくない成分である。

(4) 官能試験結果

官能試験の結果は、表3に示すように40時間

表3. 製麴時間と製成酒の官能評価

製麴時間 (時間)	30	40	50
※ 官能評価	4.2	3.0	3.4

※評価は右記の尺度による。

1 2 3 4 5
優 普 劣
秀 通 劣

製麴条件の泡盛の評価が最も高かった。30時間麴の泡盛は、低沸点成分および中高沸点成分含量が多いにもかかわらず官能評価の結果が悪かった。このことは30時間麴の泡盛が酢酸フェニールエチルの含有量が極端に多く、他の成分との比率が大きく異なったためと考えられる。

2. 接種孢子濃度が泡盛の香気成分におよぼす影響

製麴工程における種麴の使用量は、泡盛製造管理上の大きな目安のひとつとなっており、季節や工場によって変動が大きく、麴の品質や酒質におよぼす影響は大きいものと考えられる。そこで、接種孢子濃度を 1) 2.3×10^4 孢子数/g-原料米, 2) 2.3×10^5 孢子数/g-原料米, 3) 2.3×10^6 孢子数/g-原料米の3条件で製麴を行い、麴菌孢子接種濃度の違いが泡盛の香気成分含量にどのように影響するかを検討した。

(1) 麴の品質

接種孢子濃度を変えて培養した麴の品質を表4に示した。麴菌孢子の接種濃度は麴の品質に表4. 接種孢子濃度と麴の品質

分析項目	条件		
	原料米1g当りの孢子接種数		
	2.3×10^4	2.3×10^5	2.3×10^6
出麴歩合 (%)	20.5	17.7	15.9
麴水分 (%)	30.2	29.0	28.3
pH	3.48	3.49	3.42
酸度 (ml)	3.0	3.8	4.8
糖化力	5.1	7.7	10.5
プロテアーゼ活性	1.35	1.55	1.58
状ぼう*	+	+	++

* ++ 孢子量非常に多い, + 孢子量多い, + 孢子量少い

大きく影響をおよぼした。同一時間培養しても孢子濃度が高いほど、酸度、糖化力、プロテアーゼ活性、孢子着生量の値が上昇し、ほぼ順調な麴菌生育を示していると思われる。出麴歩合、水分の値は低くなる傾向を示した。

(2) 低沸点成分の生成

接種孢子濃度を変えて培養した品質の異なる麴を使用した泡盛の低沸点成分の含有量は、表5に示すように孢子濃度が低いほど高級アルコ

表5. 接種孢子濃度と製成酒の官能評価

成分名	条件		
	原料米1g当りの孢子接種数		
	2.3×10^4	2.3×10^5	2.3×10^6
酢酸エチル	403.4 (μg)	268.4 (μg)	232.0 (μg)
n-プロピルアルコール	25.6	23.5	21.7
イソブチルアルコール	25.6	23.5	21.7
酢酸イソアミル	128.2	31.0	17.8
イソアミルアルコール	48.2	41.9	34.8
カプロン酸エチル	8.2	5.7	5.4
合計	622.8	387.3	224.5

ール、エステルのすべての成分が促進される傾向を示した。酢酸エチルと酢酸イソアミルの生成は強く促進され、高級アルコールの生成は弱かった。特に酢酸イソアミルの生成は、低濃度条件 (2.3×10^4 孢子数/g-原料米) で、高濃度条件 (2.3×10^6 孢子数/g-原料米) よりも約8倍に高められた。

(3) 中高沸点成分の生成

接種孢子濃度は、図5に示すように泡盛の中

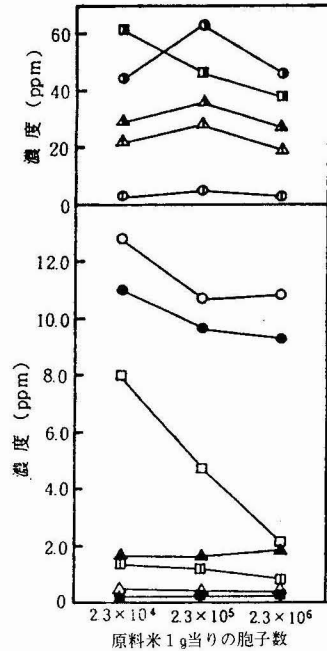


図5. 接種孢子濃度と中高沸点香気成分

-○-, カプリル酸エチル; -●-, カプリン酸エチル; -△-, ペラルゴン酸エチル; -▲-, コハク酸ジエチル; -□-, 酢酸フェニールエチル; -■-, フェニール酢酸エチル; -□-, ラウリン酸エチル; -□-, β-フェネチルアルコール; -○-, ミリスチン酸エチル; -●-, パルミチン酸エチル; -△-, オレイン酸エチル; -△-, リノール酸エチル

高沸点成分の生成に大きく影響した。低接種濃度条件は、β-フェネチルアルコール、カプリル酸エチル、カプリン酸エチル、酢酸フェニールエチル、ラウリン酸エチルの生成を促進させ、コハク酸ジエチルを抑制した。酢酸フェニールエチルの生成は、孢子濃度による影響が最も強く、孢子濃度を 10^6 孢子数/g-原料米から 10^4 /g-原料米に低くすると、約4倍の濃度上昇を示し

た。

高級脂肪酸エステルの含有量は、接種胞子濃度 2.3×10^5 /g-原料米の条件において、やや高い傾向を示したが、接種胞子濃度の影響はほとんど認められなかった。

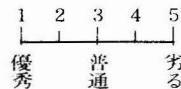
(4) 官能試験結果

官能評価の結果は表6に示すように、接種胞

表6. 接種胞子濃度と製成酒の官能評価

接 種 胞 子 濃 度	原料1g当たりの接種胞子数		
	2.3×10^4	2.3×10^5	2.3×10^6
官能評価*	2.0	2.8	3.0

※評価は右記の尺度による。



子濃度が低い条件で得られた泡盛ほど良好な結果が得られ、高級アルコール、芳香性エステルの含有量が多い泡盛が官能的にも評価が高いという結果になった。このような官能評価の順位は、蒸留前のもろみでも認められた。

以上のように、泡盛の醸造工程における製麴時間、接種胞子濃度条件が泡盛の高級アルコール、エステルの生成に、どのような影響を与えるかを検討した。その結果、製麴期間中、蒸米に麹菌が生育していくにしたがって、泡盛中の β -フェネチルアルコール、酢酸イソアミルなどの芳香性エステルの生成が抑制される結果が得られた。したがって、香気の強い泡盛を製造するための製麴条件は、製麴時間は短く、接種胞子濃度は低くすることが必要である。

結論

1: 泡盛中の高級アルコール4成分 (*n*-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコール、 β -フェネチルアルコール)、芳香を有するエステル10成分 (酢酸エチル、酢酸イソアミル、カプロン酸エチル、カプリル酸エチル、カプリン酸エチル、ペラルゴン酸エチル、コハク酸ジエチル、酢酸フェニールエチル、フェニール酢酸エチル、ラウリン

酸エチル) および高級脂肪酸エステル4成分 (ミリスチン酸エチル、パルミチン酸エチル、オレイン酸エチル、リノール酸エチル) の生成と製麴条件の関係を検討した。製麴条件は、製麴時間および接種胞子濃度について試験した。

2. 製麴時間と香気成分生成の関係を検討した結果、低沸点成分は、製麴時間が短いほど酢酸イソアミル、イソアミルアルコールの生成が促進された。中高沸点成分のうち、コハク酸ジエチルの生成は製麴時間が短いほど抑制されたが、他の芳香性エステル、 β -フェネチルアルコールの生成はすべて促進された。特に酢酸フェニールエチル、 β -フェネチルアルコールの生成は短時間製麴条件 (30時間) による促進効果が大きかった。

高級脂肪酸エステルの生成は製麴時間が長いほど促進された。

官能試験では、香気成分含量と官能評価結果の間には明確な関係はみられなかった。

3. 接種胞子濃度を変えて麴を製造し、得られた泡盛の香気成分含量を比較した。

低沸点成分では、胞子濃度が低いほどすべての成分の生成が促進され、特に酢酸エチル、酢酸イソアミルの生成は、低胞子濃度条件 (2.3×10^4 /g-原料米) で非常に高い促進効果がみられた。

中高沸点成分は、接種胞子濃度が低いほど、コハク酸ジエチルは抑制されたが、他の芳香性エステル、 β -フェネチルアルコールの生成は促進された。促進効果の大きい成分は酢酸フェニールエチルであった。

高級脂肪酸エステルの生成は、接種胞子濃度にほとんど影響はみられなかった。

官能評価試験では、接種胞子濃度が低い条件で得られた泡盛、すなわち高級アルコール、芳香性エステル含量の多い泡盛ほど高い評価が得られた。

本研究は、昭和59年度技術開発研究費補助事業、共同研究「特産蒸留酒の品質向上に関する研究」の分担課題として、実施したものである。

文 献

- 1) 吉沢淑 : 日本醸造協会雑誌, **61**, 481, (1966)
- 2) 吉沢淑 : 日本醸造協会雑誌, **59**, 629, (1964)
- 3) 菰田快, 小泉武夫, 山田正一 : 日本農芸化学会誌, **42**, 445, (1968)
- 4) 吉沢淑, 大塚謙一, 今井四郎 : 日本醸造協会雑誌, **58**, 112, (1964)
- 5) 山田浩一, 福井靖彦 : 日本農芸化学会誌, **36**, 933, (1962)
- 6) 池見元宏, 斎藤久一, 小泉武夫, 野白喜久雄 : 日本醸造協会雑誌, **79**, 119, (1984)
- 7) 辻謙次, 上口尚史 : 日本醸造協会雑誌, **78**, 547, (1983)
- 8) 篠原隆, 渡辺正澄 : 日本農芸化学会誌, **52**, 309, (1978)
- 9) 石川雄章, 吉沢淑 : 醸酵工学会誌, **56**, 24, (1978)
- 10) Tamaki, T., Takamiya, Y., Miyagi, T., and Nishiya, T. : *J. Ferm. Tech.*, **64**, 17 (1986)
- 11) 玉城武, 忍頂寺晃嗣, 今村利久, 原田哲夫 : 日本醸造協会雑誌, **76**, 59, (1981)
- 12) 注解編集委員会編, 第三回改正国税庁所定分析法注解, 日本醸造協会, 212, (1974)
- 13) 金子勝芳, 今井徹, 片山修 : 日本食品工業学会誌, **27**, 407, (1980)
- 14) 西谷尚道 : 日本醸造協会雑誌, **78**, 6, (1983)
- 15) 日本醸造協会編, 新版・醸造成分一覽., 日本醸造協会, 155, (1977)