琉球大学学術リポジトリ

[報文]泡盛に含まれる油状成分の除去について

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): 泡盛, 油状成分, 濾過, 綿状沈殿物, 判別分析, 重回帰分析 キーワード (En): Awamori, oily conponents, filtration cottony-precipitate, discriminant analysis, multiple regression analysis 作成者: 比嘉, 賢一, 島袋, 周仁, 照屋, 比呂子, HIGA, Kenichi, SHIMABUKURO, Syuzin, TERUYA, Hiroko メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/0002016539

報　文

泡盛に含まれる油状成分の除去について

比 嘉 賢 一*, 島 袋 周 仁*, 照 屋 比呂子**
(合資会社仲里酒造, * 沖縄県工業試験場**)

Removal of the oily conponents from "Awamori"

Kenichi HIGA*, Syuzin SHIMABUKURO* and Hiroko TERUYA**
**Nakazato Shuzou Limited Partnership, 2157 Ueshiro, Nakazato-son, shimaziri-gun, Okinawa 901−21*
***Food Division, Industrial Research Institute of Okinawa Prefecture, 1 − 8 −39 Yosemiya, Naha, Okinawa 902*

The oily components in a suspension from "Awamori" produces the cottony-precipitate called "Ori" at a low temperature. The oily components were made up of higher fatty acids (capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid and linoleic acid) and their esters (ethyl caprate, ethyl laurate, ethyl myristate, ethyl palmitate, ethyl stearate, ethyl oleate and ethyl linoleate).

In this work, we studied the removal of the oily components from "Awamori" by the method of filtration and prevention of cottony-precipitate production. The results obtained were as follows; 1) The oily components were isolated from "Awamori" by the method of filtration. The cottony-precipitate, nevertheless, was produced at a 43%-ethanol concentration and the filtration temperatures higer than 10℃. 2) It seemed that the filtration flux was dependent upon the pore size of the filters used. 3) The organoleptic tests were performed by 8 panellers. They tended to set low values on the ultrafiltrated samples. 4) We applied a discriminant analysis for filtrated "Awamori" samples to discriminate them with the cottony-precipitate produced. Although 4 out of 59 "Awamori" samples were identitified erroneously, production of cottony-precipitate in "Awamori" was successfully estimated by introduction of some discriminant fun ctions (Reliability for the correct discrimination test was 93%).

Key words ; Awamori, oily conponents, filtration cottony-precipitate, discriminant analysis, multiple regression analysis,
キーワード ; 泡盛, 油状成分, 濾過, 綿状沈殿物, 判別分析, 重回帰分析

903−01 沖縄県西原町千原 1

緒　言

泡盛製品に含まれる油状成分（高級脂肪酸及びそのエチルエステル）は，低温において，鉄，銅及びカルシウム等の金属酸化物を中心核として凝集し，オリと呼ばれる綿状沈殿物を形成する[1]．西谷らによるとアルコール溶液中の過剰の高級脂肪酸及びそのエチルエステルは，負に帯電したコロイドとして存在するため互いに反発しあい安定な状態にあるが，正電荷をもつ金属水酸化物（または酸化物）が共存すると，主として　van der Waals　引力によりコロイド粒子が互いに引き寄せ合い，電荷が中和される結果凝集沈殿を生成すると報告されている．綿状沈殿物の発現は，九州の焼酎においても認められており，綿状沈殿物発現の原因物質である油状成分の除去が重要な課題となっている．泡盛製品に生じた綿状沈殿物は，泡盛の香味にさして悪影響を与えることはないが，商品としてはかなりのイメージダウンをもたらす．また油状成分のうちリノール酸エチルは，酸化されて油臭物質であるアゼライン酸セミアルデヒドエチルエテスルに変化することが，西谷らによって明らかにされている[3]．従って油状成分は綿状沈殿物の主要物質であるのみならず，油臭の前駆物質であることから何らかの手段を構じて除去する必要がある．油状成分の除去には従来冷却濾過法が有効であるとされているが，研究報告が少なく十分な知見が得られていないのが現状である．

本研究では，ウルトラフィルター並びにメンブランフィルターを用い，油状成分の除去におよぼす濾過温度，アルコール濃度及び膜孔径の影響について調べるとともに出荷後の製品における綿状沈殿物発現の予測の検討を行ったので報告する．

実験方法

(1)　供試泡盛

当社の泡盛（蒸留直後）をアルコール濃度43%，40%及び30%に割水して実験に用いた．

(2)　供試濾過膜

本実験では東洋濾紙，ザウトリウス社のウルトラフィルター及びメンブランフィルター等の各種濾過膜を用いた．

(3)　濾過方法

濾過容器はADVANTEC　TSU－90A特形を用い，恒温水を濾過容器壁間に流すことによって所定の温度に調節した．濾過容器は1kg／cm²に加圧し，サンプルを温度平衡化するために，所定温度にて30分間保持した．また濾過操作中にサンプルの濃度分極を防ぐため，撹拌子により撹拌を行った．

(4)　分析方法

高級脂肪酸エチルエステルの抽出は，内部標準としてパルミチン酸エチルを添加した試料20mlに蒸留水20mlを加えた後ジクロルメタンを加えて行った．得られたジクロルメタン相は無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した後，ロータリーエバポレータを用いて濃縮し，その3 μlについてガスクロマトグラフィーを行った．ガスクロマトグラフは島津GC15A，カラムは島津ワイドボアキャピラリーカラムCBP－20（PEG－20M相当）φ0.53mm×25mを用いた．カラム温度100℃　3分間保持，100～200℃（昇温速度4℃／min），200℃　10分間保持によりスプリットレス導入法を用いて分析を行った．

(5)　官能試験

官能試験はパネラー8～10名による5点採点法により行った．採点は1点を非常によい，3点を普通，5点を非常に悪いものとした．

(6)　保蔵試験及び綿状沈殿物発現の確認

試料は保蔵温度5℃及び15℃にて3週間の冷蔵保蔵を行い，保蔵期間における綿状沈殿物発現の有無は，視覚的観察により行った．

結果及び考察

(1)　メンブランフィルターの膜孔径と高級脂肪酸エチルエステルの除去率との関係

メンブランフィルターの膜孔径と高級脂肪酸エチルエステルの除去率との関係について調べ

るため，膜孔径の異なるセルロースナイトレートを用いてアルコール濃度が43%の泡盛を濾過した後，残存する高級脂肪酸エチルエステル量を測定した．その結果を図1に示す．メンブランフィルターによるカプリン酸エチル及びラウリン酸エチルの除去率は濾過膜の孔径を変えても全般的に低い値（5～15%）であった．また，ミリスチン酸エチルの除去率は25～35%の範囲であり，膜孔径の増大と共に除去率は除々に低下した．一方パルミチン酸エチル，ステアリン酸エチル，オレイン酸エチル及びリノール酸エチルの除去率は膜孔径が小さい時には60～80%の高い値を示したが，膜孔径が大きくなるに従い50～60%に低下した．

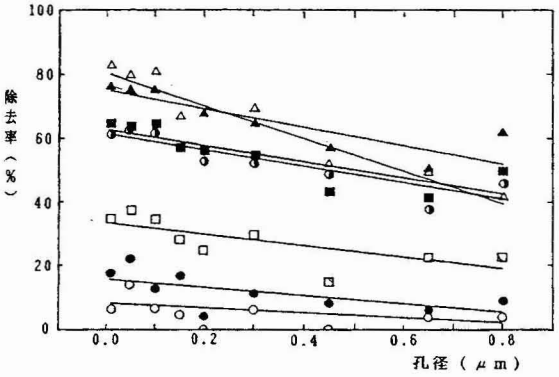

図1　メンブランフィルターの膜孔径と高級脂肪酸エチルエステルの除去率との関係．

●カプリン酸エチル　○ラウリン酸エチル　□ミリスチン酸エチル
■パルミチン酸エチル　△ステアリン酸エチル　▲オレイン酸エチル
◑リノール酸エチル

(2)　ウルトラフィルターの分子分画量と高級脂肪酸エチルエステルの除去率との関係

次に，ウルトラフィルター（材質セルロースアセテート）の分子分画量と高級脂肪酸エチルエステルの除去率との関係について示したのが図2である．各高級脂肪酸エチルエステルの除去率はメンブランフィルターを用いた時と同様に分子分画量が大きくなる程，低下する傾向を示した．特に，カプリン酸エチル，ラウリン酸エチル及びステアリン酸エチルの除去率は，分子分画量を増すと急激に低下することが分かった．これに対して，パルミチン酸エチル，オレイン酸エチル及びリノール酸エチルの除去率は，膜孔径の増大と共にわずかに低下の傾向を示したが，比較的高い値を推移した．ウルトラフィルターはメンブランフィルターより膜孔径が小さいため高級脂肪酸エチルエステルの除去率が高いものと期待されたが，予想に反してメンブランフィルターと同程度の除去率であった．その原因については検討中である．

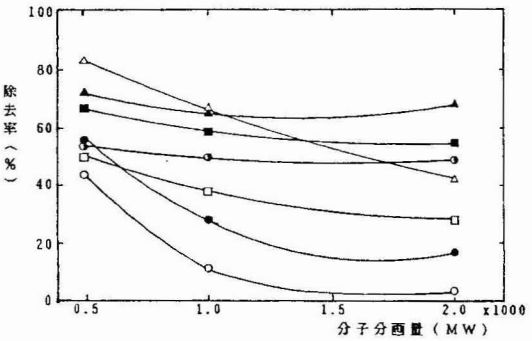

図2　ウルトラフィルターの分子分画量と高級脂肪酸エチルエステルの除去率との関係．

●カプリン酸エチル　○ラウリン酸エチル　□ミリスチン酸エチル
■パルミチン酸エチル　△ステアリン酸エチル　▲オレイン酸エチル
◑リノール酸エチル

(3)　濾過精製泡盛における綿状沈殿物の発現に及ぼす保蔵温度の影響

表1に各種の濾過精製泡盛の保蔵試験の結果を示す．各精製泡盛を15℃にて保蔵した場合には3週間の保蔵でも綿状沈殿物の発現は認められなかったが，約3分の1のサンプルに白濁現象が認められた．保蔵温度が5℃の時は，保蔵3日目に過半数のサンプルに綿状沈殿物の発現が認められ，3週間の保蔵では，芳香族ポリアミド，ポリサルフォン及び高分子電解質複合体等のウルトラフィルター濾過試料を除く全てのサンプルに綿状沈殿物の発現が認められた．

供試濾過膜による高級脂肪酸エチルエステルの除去率について調べた結果，綿状沈殿物の主成分であるパルミチン酸エチル及びリノール酸エチルの除去率が高かった濾過膜はセルロースナイトレート（膜孔径0.01μm～0.45μm）及

表1 濾過精製泡盛における綿状沈殿物の発現に及ぼす保蔵温度の影響

濾過膜材質	保蔵温度			
孔径，分子分画量	15℃		5℃	
	沈殿物	性状	沈殿物	性状
セルロースナイトレート				
0.01～0.30 μm	−	白濁	+	油状
0.45～0.80 μm	−	白濁	++	油状
ポリエーテルサルフォン				
0.20～0.80 μm	−	透明	+	油状
四弗化エチレン樹脂				
0.20～0.80 μm	−	白濁	++	油状
セルロースアセテート				
0.20～0.45 μm	−	透明	++	油状
再生セルロース				
0.2～0.45 μm	−	透明	+	油状
セルローストリアセテート				
5,000～20,000MW	−	透明	+	油状
芳香族ポリアミド20,000MW	−	透明	−	油状
ポリサルフォン 50,000MW	−	透明	−	油状
高分子電解質複合体				
500 1,000MW	−	透明	−	透明

−：綿状沈殿物の発現が認められない
＋：綿状沈殿物の発現が認められた
＋＋：多量の綿状沈殿物の発現が認められた
油状：液面に油状物質が浮遊している

びセルローストリアセテート（分子分画量5,000MW）であった．しかし，セルローストリアセテートは平均流量値が比較的小さいため以下の実験では除外した．

(4) セルロースナイトレートによる高級脂肪酸エチルエステルの除去率に及ぼすアルコール濃度の影響

セルロースナイトレート（孔径0.01 μm）によるカプリン酸エチル及びパルミチン酸エチルの除去率をアルコール濃度を変えて各濾過温度で調べた結果を図3に示した．パルミチン酸エチルの除去率は，精製泡盛のアルコール濃度が40%までは各濾過温度で極めて高い値を示し，

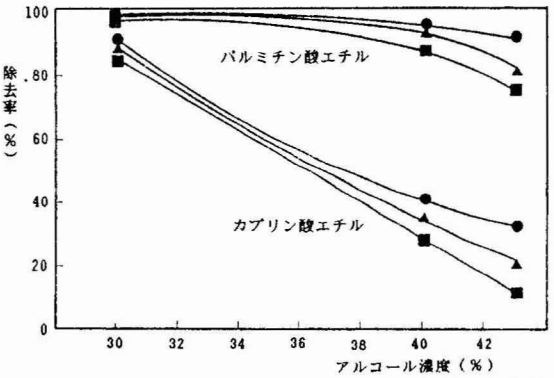

図3 セルロースナイトレートによる高級脂肪酸エチルエステルの除去率に及ぼすアルコール濃度の影響.
●濾過温度10℃ ▲濾過温度15℃ ■濾過温度20℃

アルコール濃度が43%でも75%～95%の除去率を示した．これに対して，カプリン酸エチルの除去率はアルコール濃度が30%の場合にはパルミチン酸エチルと同程度の値を示したが，アルコール濃度の増加に伴い著しく低下し，アルコール濃度が43%の時には10～20%の除去率であった．図中に表示していないがステアリン酸エチル，オレイン酸エチル及びリノール酸エチルの本濾過膜による除去率はパルミチン酸エチルと同様な傾向を示し，ラウリン酸エチル及びミリスチン酸エチルはカプリン酸エチルの除去率と同様な傾向を示した．この結果から，高級脂肪酸エチルエステルの除去率を高めるには濾過温度を調整するよりも割水等によりアルコール濃度を低目にして濾過を行った方がよいことが明かになった．

(5) セルロースナイトレート濾過精製泡盛の綿状沈殿物発現に及ぼす保蔵温度の影響

前述の膜孔径が異なるセルロースナイトレートで濾過した泡盛の綿状沈殿物発現と保蔵温度との関係を調べたのが表2である．各濾過泡盛を15℃をで保蔵した時にはアルコール濃度及び濾過温度を変えても綿状沈殿物の発現は認められなかった．他方5℃にて保蔵した場合には，保蔵初期では綿状沈殿物の発現は認められなかったが，アルコール濃度43%の濾過精製サンプル

表2 セルロースナイトレートによる濾過精製泡盛の綿状沈殿物の発現に及ぼす保蔵温度の影響

膜の孔径 μm	アルコール濃度(%)	濾過温度 ℃	保蔵温度 15℃ 沈殿物	15℃ 性状	5℃ 沈殿物	5℃ 性状
0.01	30	10～20	−	透明	−	透明
	40	10～20	−	透明	−	透明
	43	10	−	透明	−	透明
		15, 20	−	透明	+	透明
0.10	30	10～20	−	透明	−	透明
	40	10～20	−	透明	−	透明
	43	10～20	−	透明	+	油状
0.30	30	10～20	−	透明	−	透明
	40	10	−	透明	−	透明
		15,20	−	透明	+	油状
	43	10～20	−	透明	+	油状

−：綿状沈殿物の発現が認められない
＋：綿状沈殿物の発現が認められた
油状：液面に油状物質が浮遊している

については，3週間の保蔵で膜孔径0.01μm，濾過温度10℃の条件を除いて綿状沈殿物の発現がみられた．以上のことより製成泡盛をセルロースナイトレート（0.01～0.03μm）等のメンブランフィルターを用いて濾過処理を行うことにより綿状沈殿物の発現を防ぐことが可能であることが明かとなった．しかし，アルコール濃度40%以上の泡盛については濾過温度を10℃以下に保温して濾過を行う必要があると推察された．

次に，綿状沈殿物が発現しなかったサンプル及び発現したサンプル間の酒質に差があるのかどうかを調べるため官能試験を行った結果，官能試験値の分散分析より危険率5%で試料間に有意な差は認められなかった．しかし，高級脂肪酸エチルエステルの除去率が高かったサンプルの短評には「辛い」並びに「刺激」等の指摘がみられた．焼酎に含まれる高級脂肪酸エチルエステルは，他成分に由来する刺激味，渋味及び辛味を和らげ丸味，甘味及び濃味を付与するとされている．本実験で，「辛い」及び「刺激」等の指摘があったサンプルは濾過によりマスキング成分の高級脂肪酸エチルエステルが高度に除去されたため刺激味等が表面化したものと推測される．

(6) 濾過膜の孔径と平均濾過流量との関係

Ruthの定圧濾過理論において，濾過流量（Flux）に大きく影響を与えるのは抵抗だと考えられる．ここでの抵抗は濾過操作中に生じる各抵抗の総和であるが，それに最も大きく寄与するのは，膜孔径に依存する膜抵抗及び濾過の進行と共に増加するフィルターケーク抵抗であると考えられる．そこで，泡盛の濾過実験における濾過流量と抵抗との関係を調べる目的で材質の異なるメンブランフィルターを用いて膜孔径と濾過流量の関係について調べた．

図4に各種メンブランフィルターの膜孔径とFluxの関係を示す．図中の実線はFluxデーター

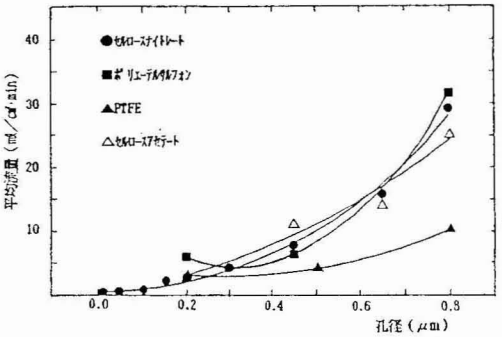

図4 各種メンブランフィルターの膜孔径と平均流量との関係

の二次回帰曲線である．図に見るように膜孔径の2乗に比例してFluxは増加している．従ってFlux変化に影響を与えるのは膜抵抗が主要因であることが推測される．

本実験では，泡盛の濾過における膜抵抗を測定していないのでケーク抵抗の寄与についてを検討し，Flux変化への影響を推定した．

各種濾過膜を用いて濾過温度25℃におけるFluxと濾過膜上に補集された高級脂肪酸エチルエステル量を調べた後，各高級脂肪酸エチルエステル量を説明変数，Fluxを目的変数とし，変数取り込みは，ステップワイズ法を用いて重

回帰分析を行った．

得られる回帰式は，分散分析の結果，危険率5％で有意であるが，目的変数と各説明変数間の偏相関係数は低い値を示し（−0.25〜0.20の範囲），重相関係数及び累積寄与率も0.37，13.51％と低い値を示した．この結果より上記条件の濾過におけるFlux変化は，補集された高級脂肪酸エチルエステル量では13％しか説明できず，残り87％については膜抵抗の影響によるものと考えられる．

次に，高級脂肪酸エチルエステルの除去率が高かったセルロースナイトレート（膜孔径0.01μm〜0.30μm）について濾過温度10℃〜20℃におけるFluxと濾過膜上に補集された高級脂肪酸エチルエステル量を調べ，重回帰分析を行った結果，得られる回帰式は危険率1％で高度に有意であった．ステアリン酸エチル及びパルミチン酸エチルを除き，各高級脂肪酸エチルエステルの偏相関係数は比較的高い（±0.30〜±0.60）．また重相関係数及び累積寄与率も，0.71，50.6％と比較的高い値を示すが，高級脂肪酸エチルエステル量のみでFlux変化を説明することはまだ不十分である．以上の結果より，濾過膜単位面積当りの泡盛処理量100ml／cm²の量では，フィルターケーク抵抗の影響は小く，抵抗の主要因をケーク抵抗及び膜抵抗とすると，膜抵抗の影響が大きいことが推測される．従ってメンブランフィルター及びウルトラフィルターを用いて濾過を行う場合，膜抵抗を考慮しなければ濾過に長時間を要することになる．また，冷却濾過を行った場合，高級脂肪酸エチルエステルの溶解度の低下に伴いフィルターケーク抵抗が増大し，膜抵抗と同等の影響をFluxに与えることが考えられる．

(7) 判別分析

中村らは判別関数を用い，各種含有成分量から清酒における日光着色の難易を推定し[7]，玉城らは泡盛の古酒及び新酒の判別及び製造場の判別等に判別関数を用いている[8]．

本研究にでは保蔵試験に供したサンプル中の高級脂肪酸エチルエステル含有量と綿状沈殿物発現の有無から判別関数を導出し，判別分析を行った．判別関数を導出する前に両群の分散共分散行列を比較するためカイ2乗検定を行った．両群より得られるX_0^2値は80.6であり，自由度28及び有意水準1％におけるX^2値は48.3ぶあった．この結果から，両群の分散共分散行列は異なると考えられるので2次判別関数を求め，この関数に基づく判別得点ヒストグラムを図5に示した．

図中の○印は綿乗沈殿物を発現しなかったサンプル，■印は綿乗沈殿物を発現したサンプルである．また判別得点の負の値は計算上綿状沈殿物が発現しないと予測されるサンプルで正の値は発現すると予想されるサンプルである．図に見るようにかなりの正解率で両群を判別することが可能であり，正判別率は93％であった．

この結果から，泡盛製品中の高級脂肪酸エチルエステル含有量を測定することにより製品の

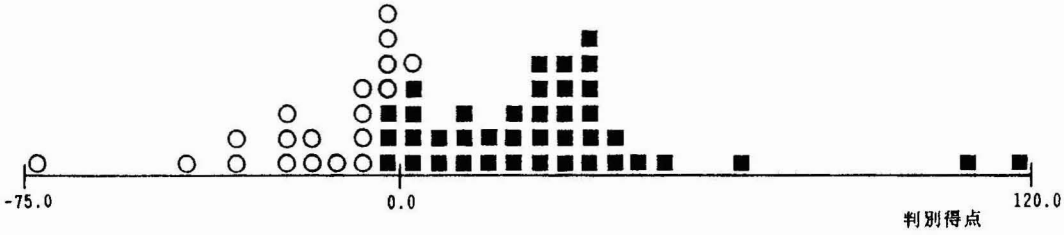

図5 判別得点ヒストグラム．

○綿状沈殿物を発現しなかったサンプル　■綿状沈殿物を発現したサンプル

保蔵期間中での綿状沈殿物発現の有無（保蔵温度5℃，3週間保蔵の条件）を予測することが可能であった．正判別率を高めるには，綿状沈殿物の微量構成成分である高級脂肪酸及び金属元素含有量を判別式に導入すると共に，アルコール濃度別等の判別関数を導出いることが必要であると考えられる．

謝　辞

本研究は，昭和63年度沖縄県中小企業製品開発補助事業として実施したものであり，御指導，御助言を賜りました沖縄県工業試験場食品室の職員並びに化学室の池間研究員に深く感謝致します．

要　約

各種濾過膜を用いて泡盛の濾過試験を行い，以下のことが明かとなった．

1）メンブランフィルター及びウルトラフィルターを用いて泡盛に含まれる綿状沈殿物成分の除去が可能であるが，アルコール濃度43%の泡盛は10℃以下で濾過を行う必要があることが分かった．

2）濾過サンプルの官能試験値に有為な差はみられなかったが，ウルトラフィルター濾過の泡盛はやや悪い傾向にあった．また，ウルトラフィルター濾過の泡盛は「辛い」，「薄い」及び「異味」との指摘が多く，油状成分除去率が高いサンプルは，「辛い」及び「刺激」等の指摘が多かった．

3）Fluxは，泡盛の濾過時に形成されたケークによる抵抗よりも膜抵抗に大きく影響を受けることが確認された．

4）判別分析により綿状沈殿物発現の有無が高級脂肪酸エチルエステル含有量を測定することによって判別が可能であった．

文　献

1）西谷尚道，菅間誠之助（1979）醸造試験所報告，151，12.

2）溝口晴彦，岡本真美，古川彰久，渡辺和夫（1982）醸協，82，53.

3）西谷尚道，荒巻功，菅間誠之助（1978）醸工．56，182.

4）佐藤信（1959）酒類の品質鑑定法，高陽書院.

5）西谷尚道（1980）醸協，75，944.

6）白戸紋平，杉本泰治（1985）濾過のメカニズム，他人書館.

7）中村欽一，佐藤信，蓼沼誠，浜地正昭，小関隆（1971）醸協，66，62.

8）玉城武，高宮義治，高江洲朝清，下地睦子（1986）醸工，64，17.

9）西谷尚道，菅間誠之助（1978）醸協，73，311.

10）田中豊，垂水共之，脇本和昌（1986）パソコン統計ハンドブックⅡ　多変量解析編　共立出版.