

〔醸酵工学会誌 第69巻 第4号 237-252. 1991〕

総 合 論 文

泡盛醸造の新技术に関する研究

(平成2年度 日本醸酵工学会江田賞受賞)

玉城 武^{1*}・西谷 尚道²東京国税局鑑定官室¹・国税庁醸造試験所²¹〒100 東京都千代田区大手町1-3-2²〒114 東京都北区滝野町2-6-30

Study on improved *Awamori* brewing technology. —Monograph— TAKESHI TAMAKI^{1*} and TAKAMICHI NISHIYA² (*National Tax Administration of Tokyo Bureau, 3-2, Otemachi 1, Chiyoda-ku, Tokyo 100*¹ and *National Research Institute of Brewing, 6-30, Takinogawa 2, Kita-ku, Tokyo 114*²) *Hakkokogaku* 69: 237-252, 1991.

Awamori, a type of the traditional Japanese distilled liquor *Shōchū*, has been produced exclusively in the Islands of Okinawa for over 500 years. With the aim of improving the quality and yield of *awamori*, we carried out studies on both microbial and maturational control. With regard to microbial control, methods to prevent the microbial contamination of *awamori*-mash were developed, and a yeast highly-suited to *awamori*, named *Awamori* No. 1 yeast, was selected. As a result, the quality and yield of *awamori* were effectively improved. In terms of maturational control, the cause of and countermeasures against an unpleasant rancid odor generated during the maturing process were elucidated. The result was that the quality of *awamori* during maturation and marketing was effectively stabilized. In addition, the chemical and physical changes occurring in *awamori* during the maturing process were investigated, resulting in a basic understanding of how to improve the quality by maturation. Outline of our studies on the maturational control of *awamori* is discussed.

はじめに

泡盛は500年の歴史をもつわが国の伝統的な蒸留酒であり、またわが国の本格焼酎の元祖でもある。¹⁻⁴⁾ われわれは泡盛の品質および収量を向上させる目的で①微生物管理、②熟成管理の二面から研究を続けてきた。

微生物管理の面では、発酵モロミの有害細菌による汚染防止法の確立および優良泡盛酵母の開発により、泡盛の品質および収量が安定的に向上した。⁵⁻¹⁰⁾

熟成管理の面では、熟成過程で発現する油臭の原因と対策の確立により泡盛の貯蔵および流通過程における品質の安定化を図るとともに、熟成変化の内容を化

学的側面および物理的側面から模索し、熟成による品質の向上のための基本的知見を明らかにした。

本稿では後者の熟成管理に関する研究に絞って解説する。

泡盛の熟成過程に発現する油臭の原因と対策

1. 研究の背景

泡盛の品質の高級化方策としては、ほかの蒸留酒と同様に熟成による品質の向上があげられる。

泡盛(本格焼酎)はその蒸留方法が単式蒸留(ポット・スチル)による1回蒸留(粗留)であるため、低沸点から高沸点までの成分を幅広く含み、非常に複雑な風味を形成する反面、熟成過程に「油臭」と称する不快な臭いの発現がある。

この現象は泡盛に限らず、すべての本格焼酎に共通

* 連絡先, Corresponding author.

してみられ、市販焼酎の品質鑑評において指摘されることの最も多い欠点の一つである。¹¹⁾

油臭の発現は熟成による品質向上のための大きな障害となっていると同時に、流通過程における本格焼酎の品質を不安定にする一つの原因ともなっている。

この問題の解決を目的として進めてきた研究について、以下、油臭の原因と対策について解説する。

2. 油臭の発現条件

(1) 貯蔵条件と油臭の発現¹²⁾

本格焼酎の原酒を活性炭素で処理した区分と未処理の区分に分け、それぞれを 15°C および 25°C の温度で 1 年間貯蔵したのち、官能検査により油臭の発現強度を調べると、炭素未処理区の焼酎は油臭が強く、特に貯蔵温度の高い (25°C) 区分に強く感じられた。すなわち、焼酎を原酒の状態 (未処理) で貯蔵すると油臭が発現するが、あらかじめ活性炭素などでろ過することによって、油臭の原因物質は除去されることが示唆された。¹³⁾

(2) 油臭に関係する成分の検索¹²⁾

種々の原料製の本格焼酎を室温 (15~25°C) で 7 か月間貯蔵したのち、官能検査により油臭の強い焼酎と弱い焼酎を選び出し、それぞれ焼酎成分のガスクロマトグラムを比較した結果、油臭の強い焼酎に共通して存在する成分 (e 成分と仮称) と高級脂肪酸 (C₁₆~C₁₈) のエチルエステル類¹⁴⁻¹⁷⁾が多く存在した。ただし高級脂肪酸エチルのうち、多価不飽和脂肪酸であるリノール酸エチル (EL) だけは油臭の強い焼酎には相

Table 1. Changes of higher fatty acids and their ethyl esters by incubation.

Higher fatty acids	Free acids	Ethyl esters
Palmitic acid	—	±
Stearic acid	—	—
Oleic acid	—	+
Linoleic acid	—	+++

+, —: Degree of component e formation.

Concentration of higher fatty acids: 3×10^3 ppm in 30% ethanol solution.

Incubation conditions: 48 h at 50°C.

対的に少なかった。

以上の結果から、貯蔵中における EL の分解が油臭の発現に関与している可能性があり、e 成分は油臭に関連のある物質と考えられた。

(3) 油臭の発現条件¹²⁾

油臭の原因物質を確認する目的で、焼酎に存在する高級脂肪酸類のエタノール水溶液を 50°C に加熱して e 成分の生成の有無を調べた結果、Table 1 に示すとおり e 成分の前駆物質は EL であることがわかった。また、EL の分解による e 成分の生成度を Table 2 の処理条件で調べた結果、アルコール濃度が低く、液面上部空間に空気が存在する場合に顕著な生成が認められた。このことは、EL が空気に触れて酸化され、e 成分に変化することを示している。

一方、EL の酸化分解は光線により促進されることが知られている^{18,19)}ので、e 成分の生成におよぼす光線照射の影響を調べた結果、Fig. 1 に示すように、波

Table 2. Changes of ethyl linoleate by incubation.

No.	Treatment conditions			Incubation time (h) at 50°C			Rancid odor ^{b)}
	Ethanol conc.	Addition or not of Fe ³⁺	Substitution or not of N ₂ -gas	24	48	72	
1	99.5%	+	+	—	2 ^{a)}	10 ^{a)}	mild rancidity
2			—	—	3	9	"
3		—	+	5	3	3	lower odor
4			—	5	2	4	"
5	30.0%	+	+	—	6	6	lower odor
6			—	35	85	51	rancid odor
7		—	+	—	2	6	lower odor
8			—	16	95	38	rancid odor

Concentration of ethyl linoleate: 1×10^3 ppm.

Concentration of added Fe³⁺: 10 ppm.

^{a)} Numerical values are shown as the relative concentration of component e.

^{b)} 72 h incubated samples were offered for sensory tests.

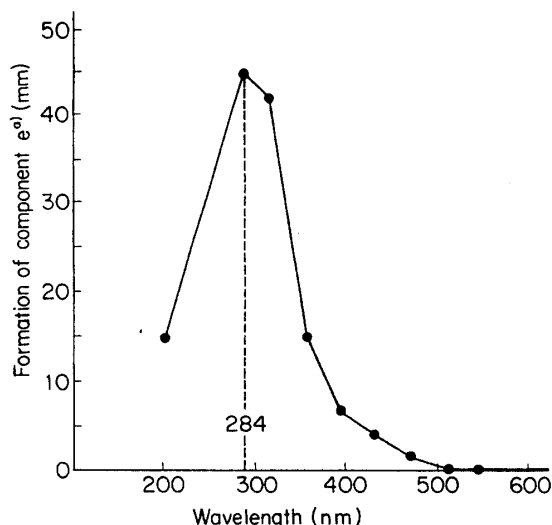


Fig. 1. Oxidative degradation of ethyl linoleate by irradiation of spectral light.

^a) Relative concentration.

長 284 nm を中心とする紫外域の光線がもっとも促進的に作用することがわかった。

(4) 酸化 EL 中の e 成分濃度と油脂の酸化指標値との関係²⁰⁾

EL をシャーレ内にフィルム状に拡げて、各温度に放置したときに生成される e 成分の量と油脂の各種酸化指標値との経日変化を調べた結果、Fig. 2 に示す通り、チオバルビツール酸価 (TBAV) と e 成分濃度の消長がよく一致していた。この両者の関係は Fig. 3 に

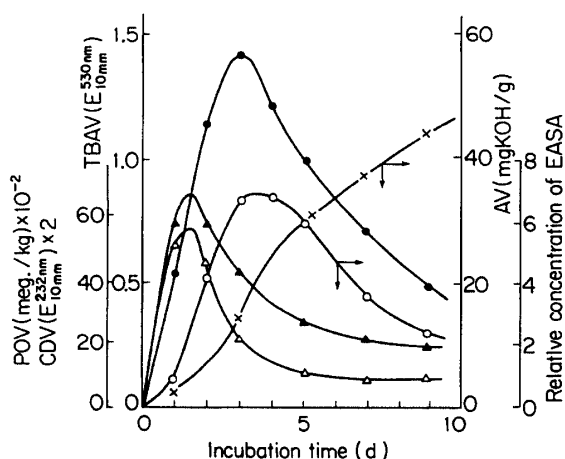


Fig. 2. Time course of rancid values and EASA concentration during the oxidative degradation of ethyl linoleate at 50°C. Symbols: ●, 2-thiobarbituric acid value (TBAV); ▲, peroxide value (POV); △, conjugated dien value (CDV); ×, acid value (AV); ○, ethyl azelate semialdehyde (EASA).

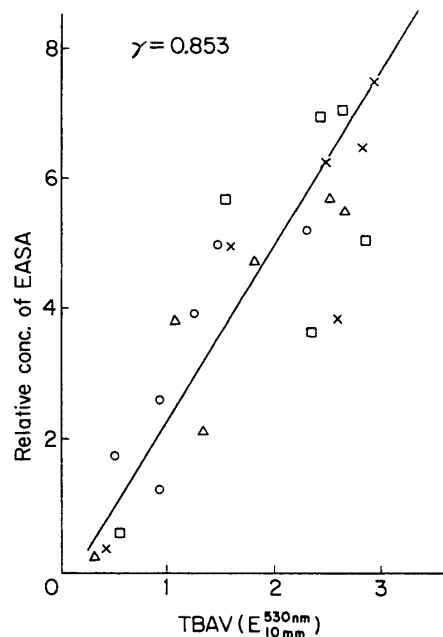


Fig. 3. Relation between concentration of ethyl azelate semialdehyde (EASA) and 2-thiobarbituric acid value (TBAV). Symbols for temperatures of oxidation: ×, 25°C; □, 30°C; △, 40°C; ○, 50°C.

示す通り、酸化温度に関係なく高い相関性が認められた。

3. 油臭物質の分離および同定

(1) e 成分の分離および同定²¹⁾

特級試薬 EL を通気酸化し、生成した e 成分を真空分割蒸留およびシリカゲル・カラムクロマト法により精製した試料を用いて、各種官能基検出試薬に対する反応、赤外吸収スペクトルおよび質量スペクトル分析による同定試験を行った。これらの試験結果より e 成分の分子構造を推定すると、Table 3 に示す通り、e 成分はアゼライン酸・セミアルデヒド・モノエチルエステル (EASA) であることを確認した。

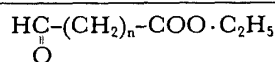
(2) 他の油臭関連物質の分離および同定²¹⁾

EL の酸化生成物としては EASA 以外にも種々の化合物が考えられる。そこで、硝酸銀添加シリカゲル・セライト・カラムクロマト法²²⁾により精製した EL を用いて 30°C で空気酸化を行ない、生成する化合物を経日的に定量した結果、Fig. 4 に示す通り、EASA が量的にはもっとも多いが、そのほかに X₁, X₂ および X₃ の 3 成分が認められた。

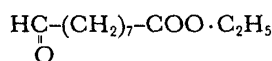
これらの化合物をそれぞれ精製して同定した結果、Table 4 に示す化合物であり、それぞれ異った臭いを

Table 3. Information obtained from analysis and estimation of formula of component e.

Functional group	Analysis		
	Chemical	IR-spectral	Mass-spectral
Carbonyl	-CHO, >CO	-CHO	-CHO
			-CH ₂ CHO
			-(CH ₂) ₅ C=O
Ester	-COO·R	-COO·R	-COO·C ₂ H ₅
			-CH ₂ CH ₂ COO·C ₂ H ₅
Alkyl	R	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
Methylene	(-CH ₂) _n	(-CH ₂) _n	(-CH ₂) _n , n > 6
M.W.			200



↓ MW=200
n=7



Ethyl azelate semialdehyde (EASA)

有するが、いずれも焼酎の油臭形成に関与している化合物であると考えられる。

(3) EL の分解様式²¹⁾

確認された EL の分解生成物の量的関係より EL の

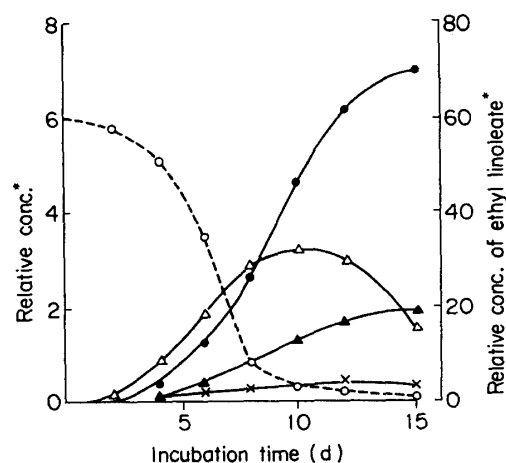


Fig. 4. Time course of formation of main components formed by oxidative degradation of ethyl linoleate during incubation at 30°C. Symbols: ○, ethyl linoleate; ●, ethyl azelate semialdehyde; Δ, component X₁; ×, component X₂; ▲, component X₃.

* Ratio of gas chromatographic peak area of the components to that of cetyl alcohol as internal standard.

分解様式を推定すると、Fig. 5 に示すように、EL 分子の①、②および③の位置で開裂する確率が高いといえる。特に②の位置がもっとも開裂されやすく、次いで①の位置である。また、EASA の生成度とチオバルビツール酸価とは相関している (2-(4)項参照) ことから考えて、②の位置の開裂により生成する X₂ は不安定であり、ただちに分解して TBA 反応陽性化合物の一つであるマロン (ジ) アルデヒドを生成するものと考えられる。

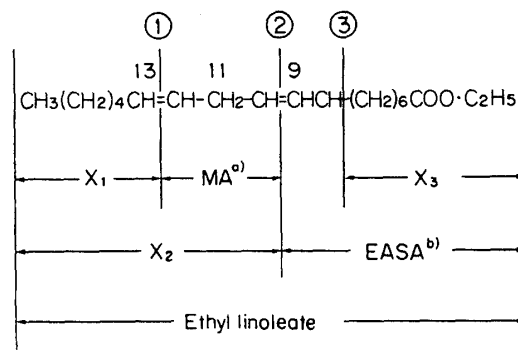


Fig. 5. Presumed autoxidative pathways from ethyl linoleate to the components with rancid odor.

a) Malonic aldehyde.

b) Ethyl azelate semialdehyde.

Table 4. Main components contributing to the rancid odor and their own odors.

Symbols	Chemical name	Molecular formula	M.W.	Odor
e	Ethyl azelate semialdehyde	$\text{OHC}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	200	mild rancidity
X ₁	<i>n</i> -Hexanal	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$	100	stimulative rancidity
X ₂	2,4-Nonadienal	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	138	acidic rancidity
X ₃	Ethyl pimelate semialdehyde	$\text{OHC}(\text{CH}_2)_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	172	dullish-mild rancidity

4. 油臭物質の物性

油臭物質の代表的成分である EASA について、その除去に関する基礎的数値を把握するために、以下の物性値を測定した。

(1) 官能的閾値²⁰⁾

30% エタノール水溶液および焼酎の中に EASA が最小限どの程度存在すると官能的に油臭として感知できるかを試験した結果、エタノール水溶液で 1 ppm、焼酎で 1~5 ppm 存在すると油臭として感知されることがわかった (Table 5)。

このことは、製品中にごく微量の EASA が存在するだけで油臭が発現することを示唆している。

(2) 凝固点および融点²⁰⁾

EASA は凝固点 -10°C 、融点 3°C の化合物で、常温では無色の液体である。次項 (3) で記述するように、焼酎に対する EASA の溶解度は、その前駆物質である EL に比べて非常に大きいため、たとえ凝固点以下に冷却したとしても、溶解状態にあるため冷却ろ過法により除去することは困難である。

(3) 溶解度²³⁾

油性成分の溶解度測定法として設定した液・液 2 層法により EASA および EL の溶解度を測定した結果、

Fig. 6 および Fig. 7 に示すとおり、EASA の溶解度は EL のそれに比べて数千倍大きいことがわかる。また図より、EL の溶解度はアルコール濃度と同様に温度の変化により大幅に変化するのに対して、EASA の溶解度は温度による変化は少ない。

(4) 物性値からみた製造管理上の知見

以上の物性値を製造管理の面に対応させて考えてみると次のことがいえる。

①焼酎に存在する EL をろ過法により除去するには、焼酎のアルコール度数が低いほど、またアルコール度数が同じなら温度が低いほど除去されやすい。

②EL が酸化分解されて EASA が生成 (油臭が発現) すると、溶解度が非常に大きくなるため、EL のように焼酎のアルコール度数または温度を低くしても、もはやろ過法では除去することが困難である。

③EL より生成された EASA は焼酎に完全に溶解してしまうため、空気に触れる割合が少なくなる結果、酸化されにくくなり、長期間、油臭物質として保存されることになる。

④焼酎を貯蔵するには、アルコール度数を高くして EL を完全に溶解することにより、空気に触れる割合が少なくなる結果、油臭の発現が抑制される。

Table 5. Sensory threshold of ethyl azelate semialdehyde in 30% ethanol solution and shōchū.

Ethyl azelate semialdehyde (ppm)	30% Ethanol solution				30% Shōchū							
					Rice				Sweet potato			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
0.25					○		○					
0.5												
1.0	○	○	○	○				○		○		
2.5						○						○
5.0									○		○	
10.0												
20.0												

The sensory tests were made by four panels (A, B, C, and D).

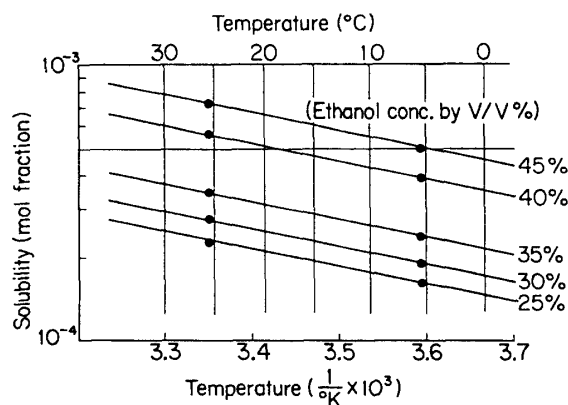


Fig. 6. Solubility of ethyl azelate semialdehyde in several concentrations of ethanol solution.

5. 本格焼酎に存在する油性成分の除去

油臭の発現を防ぐ方策の一つとして、その前駆物質である EL を貯蔵前に除去することが考えられる。

除去法としては、ろ過材を使用する「ろ過法」、成分の比揮発度の差異を利用する「再留法」および吸着剤を使用する「吸着法」などがあり、これらの方法についての試験結果を以下に記述する。

(1) ろ過法による除去²⁴⁾

ろ過後の焼酎中の油性成分濃度は、ろ過時のアルコール度数およびその温度における溶解度に比例する。ここでは油性成分として EL について焼酎中の溶

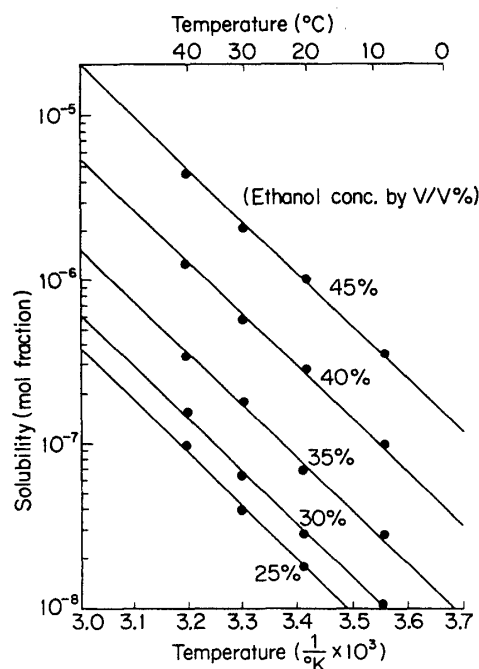


Fig. 7. Solubility of ethyl linoleate in several concentrations of ethanol solution.

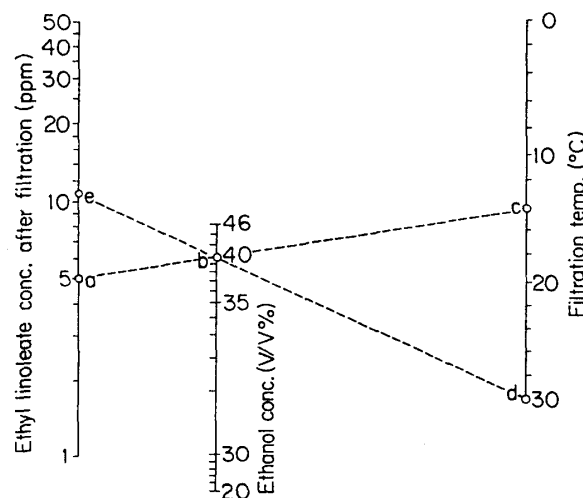


Fig. 8. Control-nomogram for removal of fatty components by filtration.

$$\log E + \frac{1.8 \times 10^3}{273 + t}$$

$$\log \frac{(4.36 \times 10^{-2} A + 5.62) \times 10^{-8}}{f(A)} = 0$$

E: Solubility of ethyl linoleate (ppm).

t: Filtration temp. (°C).

A: Ethanol conc. (v/v %).

$$f(A) = \begin{cases} 6.35 \times 10^{-2} A - 1.856; & (A > 30) \\ 5 \times 10^{-4} A + 0.033; & (A \leq 30) \end{cases}$$

解特性を解析し、²⁵⁾ 工程管理に利用すべくノモグラフにして示した (Fig. 8).

すなわち、製品の目標 EL 濃度に対してろ過温度またはアルコール度数のいずれか一方が決まれば、他の一方は Fig. 8 より決定しうる。

同図からわかるとおり、焼酎のアルコール度数が高

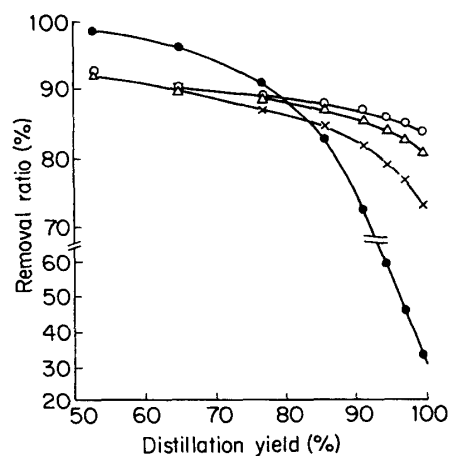


Fig. 9. Relation between distillation yield and removal of fatty components. Symbols: ○, ethyl linoleate; △, ethyl oleate; ×, ethyl palmitate; ●, ethyl azelate semialdehyde.

い場合(40%以上)は、常温汙過ではELの除去が不十分であるため、「冷却汙過法」または次項(2)の再留法が有効である。また、油臭物質であるEASAは溶解度が非常に大きいため汙過法により除去することは困難である。

(2) 再留法による除去²⁶⁾

油性成分は一般に高沸点成分であるから、再蒸留により蒸留残液(釜残)にその多くを残すことが可能である。特に前項(1)の汙過法では除去の難しい高アルコール度数の焼酎に対しては有効と考えられる。

Fig. 9 にアルコール分の回収率(蒸留歩合)と油性成分の除去率(缶内残留率)との関係を示す。図より蒸留歩合95%で再蒸留を打ち切ったとき、ELの除去率は約85%であり、ほぼ満足できる数値であったが、EASAの除去率は56%程度であり、十分とはいえなかった。

なお、再留法の利点は、ELなどの油性成分を除去して高アルコール度数の製品がえられる点にある。したがって、冷却汙過設備を有しない製造場で高アルコール度数の製品をつくる場合に有効な手段である。

(3) 吸着法による除去²⁶⁾

各種吸着剤の油性成分に対する吸着能を調べた結果、活性炭素がもっともすぐれていた。

油性成分が完全に溶解している状態(アルコール分60%)で活性炭素の添加量と油性成分および香気成分の吸着率との関係を Fig. 10 に示す。

製品に対して活性炭素0.05% (500 ppm) の添加でELは完全に除去されたが、EASAは約50%しか除去されなかった。なお、代表的な香気成分であるカプロ

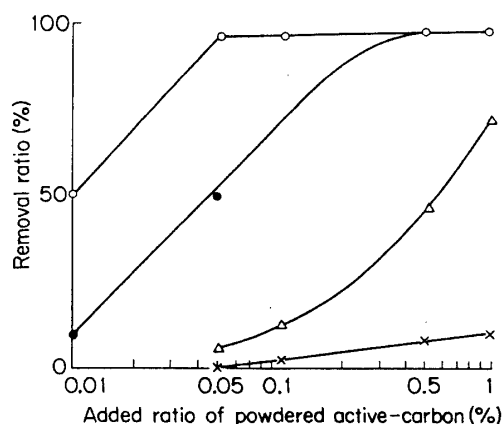


Fig. 10. Relation between added ratio of powdered active-carbon and removal ratio of fatty components and flavor components. Symbols: ○, ethyl linoleate; ●, ethyl azelate semialdehyde; △, ethyl caproate; ×, i-amylalcohol.

ン酸エチルおよびイソアミルアルコールは炭素0.05%以下の添加量では、ほぼ完全に製品中に残った。

EASAを完全に除去するためには、炭素の添加量を0.5%以上にする必要があり、このような添加量では香気成分も相当に除去されてしまい、本格焼酎としての価値が少なくなる。

(4) 各種除去法の比較

以上、検討した油性成分の除去法を比較すると、Table 6 のようになる。

酒質の変化が少ない点では汙過法が望ましく、特に常温汙過法は設備、操作、経費などの点でもっとも有利な方法であるが、高アルコール度数の製品に対しては油性成分の除去が不完全である。この欠点を冷却汙

Table 6. Comparison of several methods of removal.

Characteristic	Method of removal			
	Redistillation	Adsorption	Filtration at room temp.	Filtration at cool temp.
Removal of {ethyl linoleate EASA ^{a)} }	△	△	△	○
	△	○	×	×
Quality-change of shōchū	△	×	○	○
Application	Higher alcoholic shōchū	Removal of rancid components	Lower alcoholic shōchū Simplicity of operations	Middle or higher alcoholic shōchū

^{a)} Ethyl azelate semialdehyde.

Symbols	○	△	×
Removal of fatty components	effective	medial	noneffective
Quality-change of shōchū	less	medial	more

過法または再留法により、ある程度補うことができる。

目下のところ、すでに油臭が強く発現した焼酎に対しては、吸着法により極端な矯正をする以外によい方法がない。

泡盛の熟成過程における化学的变化

1. 研究の背景

泡盛の伝来元である中国には酒に関して“古きを貴ぶ”習慣がある。泡盛として例外ではない。習慣にはそれぞれ経験則に裏づけられた必然性があるはずである。中国において焼酎を熟成させた必然性は次のように考えられる。すなわち、中国の醸造法によると、非常に複雑な微生物相を有する麴子（きょくし）^{27,28)}を使用する固体発酵法が採られていたため、未熟成の焼酎は香味が強烈すぎて飲めた代物ではなかったものと考えられる。したがって、焼酎の熟成はそれを嗜好品として飲用するための必要性から生まれた知恵といえる。

焼酎の熟成技術は大陸を経て15世紀の中頃に沖縄に伝来した。そのため現在でも沖縄の泡盛には古酒（クース）を貴ぶ習慣がのこっている。

その後、泡盛が沖縄から北上して九州に上陸すると、熟成の過程が消失してしまった。その理由は、①清酒の影響により1年以内で飲用する習慣が生まれたこと、②熟成途中で油臭と称する不快な臭いが生ずる¹³⁾こと、③製造法の改良により熟成させなくても飲める

焼酎になったこと、などによるものと考えられる。

しかし、最近では品質の高級化を指向して、熟成による古酒の製造に大きな関心が寄せられている。

一方、焼酎の熟成変化は次の二つの領域に大別される。すなわち、①香味成分の酸化的条件下での化学的变化、および②エタノールと水などの分子間相互作用による物理的变化、である。

熟成の化学的变化に関する研究では、専ら樽で熟成させるウイスキー、ブランデーなどのブラウン・リカーを対象とした研究²⁹⁻⁴⁹⁾は多いが、カメやタンクで熟成させる焼酎などのホワイト・リカーを対象とした研究⁵⁰⁻⁶¹⁾は少ない。なお、それぞれの文献は、わが国の研究者の主な既報文献に絞って末尾に記載したので参照されたい。

以下、泡盛をモデルとして、これらの熟成変化について研究した結果を記述する。

2. 熟成の化学的变化⁶²⁾

泡盛の伝統的な熟成法を再現して、8年間の成分変化を追跡した結果について記述する。

(1) 香味およびアルコール度数の変化

Fig. 11 に示すとおり、8年間の熟成期間中にアルコール度数は年率約1.2%の割合で、素焼きのカメ肌および木蓋からの揮散により減少した。

一方、経年的に採取した試料について、アルコール度数を15%に調整して官能検査を行った結果、舌感的な丸味はほぼ熟成年数に比例して増加した。また、“油

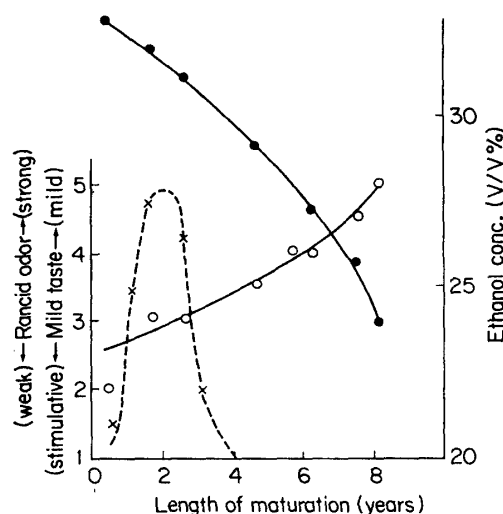


Fig. 11. Changes of ethanol concentration, sensory mild taste and rancid odor during maturation. Symbols: ●, ethanol concentration; ○, mild taste; ×, rancid odor.

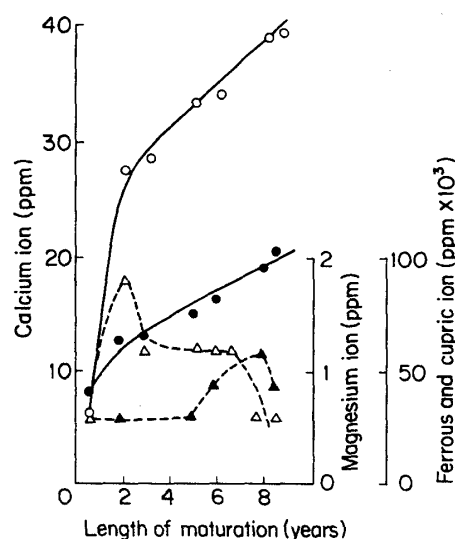


Fig. 12. Changes in inorganic compounds during maturation. Symbols: ○, calcium ion; ●, magnesium ion; △, ferrous ion; ×, cupric ion.

臭”は熟成2年後をピークにして以降、減少して消失することがわかった。

(2) 無機成分の変化

素焼きのカメに由来する無機成分のうち、本研究に使用した沖縄産のカメでは、Fig. 12に示すとおり、特にカルシウムおよびマグネシウムなどのアルカリ土類金属の溶出が顕著であった。

一方、鉄は熟成2年まではカメから溶出して増加するが、以降減少した。これは2年以降になると、カルシウムおよびマグネシウムが多量に溶出するため泡盛のpHが上昇し、溶存する鉄は水酸化物となって沈殿することによる。また、銅は熟成5年以降ではじめて増加した。

以上のように、素焼カメによる熟成過程でカルシウムおよびマグネシウムの溶出による泡盛のpH上昇ならびに化学変化の触媒能を有する鉄の溶出は、泡盛の熟成変化に対して重要な意義があるものと考えられる。

(3) 低沸点香気成分の変化

熟成過程で、アセトアルデヒド、酢酸エチルおよび*n*-プロピルアルコールのように常温で揮散しやすい成分は減少するのに対して、*i*-ブチルアルコールおよび*i*-アミルアルコールのように比較的揮散しにくい成分は増加した (Fig. 13)。

熟成過程で量的には、主に水とエタノールの揮散により泡盛の体積は減少するので、揮散および化学変化をしにくい成分は、全体の体積の減少する分だけ相対的に濃縮されることになる。

一方、熟成した泡盛を製品にするにあたって、一定規格のアルコール度数になるように割水して調整する

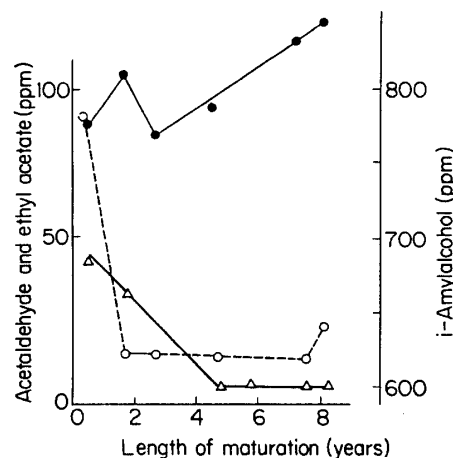


Fig. 13. Changes in lower boiling-point components during maturation. Symbols: ●, *i*-amylalcohol; ○, acetaldehyde; △, ethyl acetate.

ので、一定アルコール度数に換算した各成分の濃度が製品の香味に影響をおよぼす指標値となる。したがって、Fig. 13はアルコール度数20%に換算した成分の濃度で示してある。

(4) 中高沸点香気成分の変化

熟成過程で起る化学変化により新たに生成されて増加する成分と分解して減少する成分がある。また前述したように、化学変化の少ない成分は、水分やエタノールなどの揮散による泡盛の体積減少分だけ相対的に濃縮される結果、増加する。

1) 熟成過程で増加する成分

泡盛に含まれている高級不飽和脂肪酸類の酸化分解によって生じた成分 (1-オクテン-3-オール：別名マツタケオール、カプリン酸など)、これらが二次的に

Table 7. Maturation length of *awamori* and type of storage vessel.

Length of maturation (years)	Number of samples	Storage vessel	Number of samples
0~ 1	3	Nanban-earthenware	5
1~ 2	5	Okinawa-earthenware	10
2~ 3	4	Hizen-earthenware	5
3~ 5	6	Underground tiled concrete tank	5
5~ 7	6	Glass lying tank	5
7~10	5	Glass bottle	8
10~15	6		
20	1		
70	1		
100	1		
Total	38	Total	38

変化して生じた成分（アゼライン酸ジエチルなど）、芳香族化合物の酸化およびエステル化によって生じた成分（フェニル酢酸エチル）、それ自体は変化しにくい相対的に濃縮されたため増加した成分（ β -フェニルエチルアルコール）などであった。

2) 熟成過程で減少する成分

脂肪酸エステル類は共通して減少するが、これは素焼きのカメから溶出したカルシウムなどにより、泡盛のpHが上昇した結果、エステル類が加水分解されたためである。なお、これら熟成中に減少するエステル類は泡盛に限らずすべての酒類に共通して存在する成分である。

一方、オレイン酸エチルやリノール酸エチルなどの高級不飽和脂肪酸類は、上記の加水分解による減少のほかに、酸化分解によっても相当に減少するものと考えられる。

以上の結果より、伝統的な熟成法による泡盛中の中高沸点香気成分の変化は、他の酒類に共通して含まれる成分が減少する反面、不飽和脂肪酸類の酸化分解に由来する新たな香気成分が生成されることにより、他の酒類とは趣を異にする古酒独特の風味が形成されることがわかった。

3. 熟成変化の定量化⁶²⁾

沖縄県下の泡盛製造場より Table 7 に示す熟成年数および貯蔵容器を異にする泡盛38点を収集し、官能検査をはじめ貯蔵条件について3項目、一般成分4項目、金属成分7項目、低沸点香気成分9項目および中高沸

点香気成分61項目、合計85項目の数値を用いて重回帰分析により熟成変化の定量化を試みた。

(1) 熟成年数の推定

供試した泡盛の熟成年数は、Table 8 に掲げる9成分で約90%の説明ができ、同表の上に示した推定式により熟成年数を重相関係数0.948の精度で推定することができた。

(2) 推定式の適用

前記2項の研究で、沖縄の伝統的な熟成法により、泡盛の熟成変化を約8年間にわたって追跡したが、そのときの初期（1.7年熟成）と後期（8.2年熟成）の試料（泡盛）の香気成分含量を前記（1）の推定式にあてはめて、実際の熟成年数と推定式より算出した熟成年数とを比較した結果を Table 9 に示す。

同表の最下段に記した推定年数は実際の熟成年数とよく一致していた。なお、本研究に供した泡盛は熟成年数の長い試料が多く、かつ伝統的なカメを使用して熟成させたものが多かったが、今後は市販製品の古酒の熟成年数および熟成容器別の古酒について、化学的变化と物理的变化の両面から検討して、より適用範囲の広い熟成年数の推定式を確立する必要がある。

(3) 熟成内容の把握

熟成年数の推定式は単に熟成年数を算出する目的だけでなく、次のような熟成内容の把握のためにも適用される。

- 1) 熟成環境などの条件による熟成度合の差異：より有利な熟成条件の決定。
- 2) 原酒の製造方法と熟成度合の関係：より有利な

Table 8. Estimation of maturation length by concentration of components in *awamori*.

$$\text{Length of maturation (years)} = C_0 + \sum C_i \cdot K_i$$

Component	Component conc. (C_i)	Regression coefficient (K_i)	Accumulated contribution rate (%)
Constant	-4.05	1	—
Diethyl pimelate	C_1	0.0275	55.3
Acetaldehyde	C_2	0.1496	68.8
<i>i</i> -Amyl alcohol/ <i>i</i> -Butyl alcohol	C_3	0.5201	75.0
Capric acid	C_4	0.0123	78.4
<i>n</i> -Propyl alcohol	C_5	-0.0636	80.4
Ethyl laurate	C_6	0.0920	82.5
Benzaldehyde	C_7	-0.0421	86.7
<i>i</i> -Amyl alcohol	C_8	0.0092	88.6
Ethyl azelate semialdehyde	C_9	0.0176	89.9

(Multiple correlation coefficient=0.948)

Table 9. Application of estimation-formula to maturation length.

Component	Regression coefficient	Length of maturation			
		1.7 years		8.2 years	
	K_i	C_i	$C_i \cdot K_i$	C_i	$C_i \cdot K_i$
Constant	1	$C_0^{a)}$	-4.05	$C_0^{a)}$	-4.05
Diethyl pimelate	0.0275	18	0.50	11	0.30
Acetaldehyde	0.1496	11	1.65	20	2.99
<i>i</i> -Amyl alcohol/ <i>i</i> -Butyl alcohol	0.5201	2.34	1.22	4.85	2.52
Capric acid	0.0123	217	2.67	524	6.45
<i>n</i> -Propyl alcohol	-0.0636	223	-14.18	234	-14.88
Ethyl laurate	0.0920	48	4.42	39	3.59
Benzaldehyde	-0.0421	10	-0.42	0	0
<i>i</i> -Amyl alcohol	0.0092	810	7.45	843	7.76
Ethyl azelate semialdehyde	0.0176	165	2.90	223	3.92
Estimation (years)	—	—	2.16	—	8.60

^{a)} The concentration (C_i) of each component is shown as the relative concentration.

原酒の酒質の決定.

3) 熟成年数の異なる焼酎の混和による熟成度合の変化: より有利な混和率の決定.

泡盛の熟成過程における物理的变化

1. 研究の背景

酒類,特に本格焼酎のような蒸留酒の熟成変化には,前節で述べた香味成分の変化といった化学的变化のほかに,アルコールと水分子の会合状態の変化といった物理的变化の側面がある.本節では後者の研究について解説する.

この分野の研究は過去,報告が比較的少なかったが,二,三の代表的な報告例を以下に紹介する.

中村ら⁶³⁾は,ウイスキーの熟成過程における光学的特性の変化を追跡した結果,熟成にともなって光散乱の偏光度が減少することを示した.

赤星⁶⁴⁻⁶⁸⁾は,蒸留酒を樽で熟成させたときの誘電率の変化を追跡した結果,エタノール分子と水分子が会合体を形成するため誘電率が低下することを示した.また,この点についてNMRスペクトル,融解潜熱,平衡蒸気成分の面からも検討を加えた.

古賀ら⁶⁹⁻⁷²⁾は,ウイスキーの熟成過程における融解熱量の変化を示差走査熱量計を用いて追跡した結果,エタノールおよび水が単独で融解する割合が減少し,エタノールと水が共通して融解する割合が増加することから,熟成にともなってエタノールと水分子の

相互束縛が増大することを示した.

われわれは,泡盛の伝統的な熟成法であるカメによる熟成の物理的变化について調べた.

2. 熟成過程における溶液状態の変化⁷³⁾

熟成にともなう溶液状態の変化は示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimetry: DSC)によって測定することができる.^{69,70)}

Fig. 14は,泡盛の凍結後の融解過程を示したものであり,基本的には新酒,古酒とも吸熱,発熱変化のパターンは同じであるが,古酒と新酒を比べて個々のピークの示す吸・発熱量に差が認められた.すなわち,古酒はエタノールおよび水が単独で融解するピーク(Fig. 14中のピーク4および1)が小さく,エタノール・水の共融ピーク(ピーク3)が大きい.この違いは古酒は新酒に比較して,エタノール分子と水分子が互いに強く影響し合った状態にあることを意味しているものと解釈される.

また,熟成年数3年~13年の古酒についてDSC測定を行い,熟成年数とDSCピーク移行率との関係を調べた結果, Fig. 15に示すとおり,熟成年数が長くなるにともなってピーク移行率が増加し,熟成年数 y に対するピーク移行率 x の回帰式は, $y=0.37x-5.09$ で与えられた.

なお,上記の熟成変化は,カメ以外のステンレス製密閉タンクなどでは起こり難いことから判断して,熟

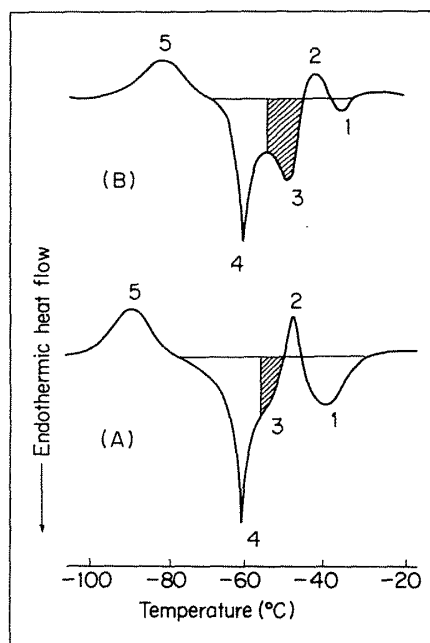


Fig. 14. Differential scanning calorimetric (DSC) thermograms of unmatured and matured *awamori*.

A: Unmatured *awamori*.

B: Matured *awamori*.

Peak numbers are as follows.

1: Water melting peak.

3: Water-ethanol melting peak.

4: Ethanol melting peak.

成過程でカメから溶出する金属成分がエタノールと水分子の相互作用に何らかの影響を及ぼしていることが考えられる。

3. 熟成過程における分子会合状態の変化⁷⁴⁾

エタノール水溶液の分子会合状態を分子レベルで測

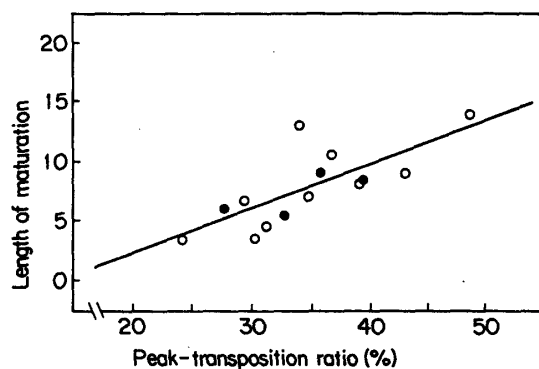


Fig. 15. Relationship between length of maturation and peak-transposition ratio of matured *awamori*. ●, verified samples; ○, regression equation samples.

定する方法の一つに核磁気共鳴法 (NMR 法) がある。特に近年, ^{17}O -NMR 法および ^1H -NMR 法によるエタノール水溶液の分子会合状態の測定が可能になった。

本研究では, ^{17}O -NMR 法および ^1H -NMR 法により, 泡盛の熟成にともなうエタノール分子と水分子の会合状態の変化について調べた。

泡盛を 12.147 MHz ^{17}O -NMR 測定を行うと, Fig. 16 に示すように, 古酒になるとピークの線幅が狭くなった。NMR 測定においては, 線幅の減少は分子運動の自由度の増加を意味し, したがって古酒になると水素結合による束縛から解放されて, 分子運動の自由度が増加することがわかる。この場合, エタノール分子の OH 基シグナルは, 水分子の OH 基シグナルとの Chemical Shift の分離ができずに, その裾の方に小さく重なって現われた。

その点は, 観測周波数の高い 54.19 MHz ^{17}O -NMR 測定によれば, エタノール分子の OH 基と水分子の OH 基を分離して観測することができた。

そこで, 同一製造場で製造した熟成年数の異なる (1 か月~7 年) 泡盛について, エタノール分子の OH 基と水分子の OH 基を分離して観測した結果, 熟成するに伴って水分子の OH 基シグナルの線幅は

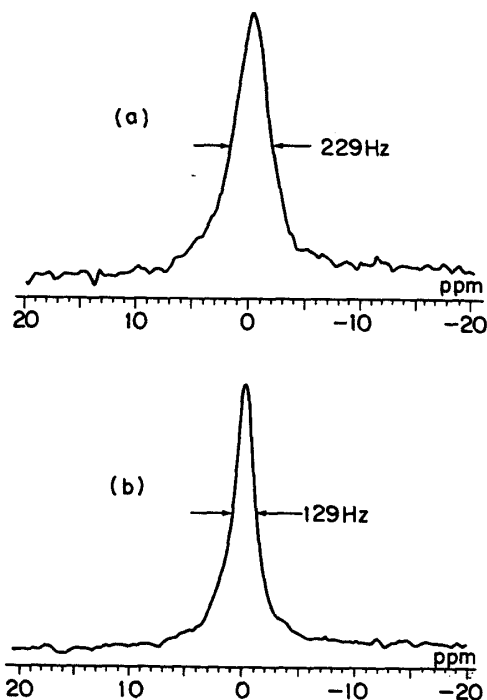


Fig. 16. 12.147 MHz ^{17}O -NMR spectra of the hydroxyl oxygens in (a) unmatured *awamori*, (b) matured *awamori*.

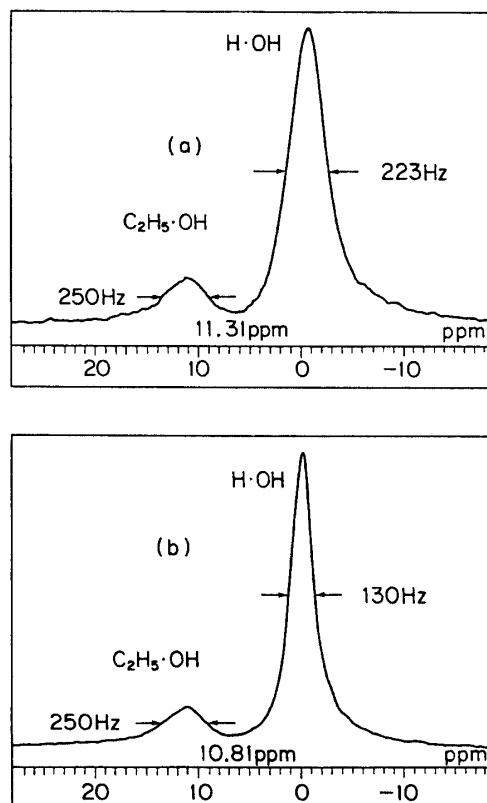


Fig. 17. 54.19 MHz ^{17}O -NMR spectra of (a) un-matured *awamori* (1 month), (b) matured *awamori* (5 years).

狭くなるが、エタノール分子の OH 基シグナルの線幅は一定であった (Fig. 17).

次に熟成期間 1 か月の新酒と 5 年の古酒について、270.16 MHz ^1H -NMR 測定を行った結果、新酒ではエタノール分子の OH 基と水分子の OH 基が分離して観測されるが、古酒になると OH 基プロトンの交換速度が大きくなるため、両ピークは融合して一本になった (Fig. 18). このことと、前記した ^{17}O -NMR 測定による熟成の進行にともない分子運動の自由度が増加し、水素の交換速度が大きくなる事実とは一致していた。

さらに、上記の新酒と古酒について、Laser Raman スペクトルを測定した結果、両試料の $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 域の OH 基の伸縮振動に若干の差異が認められ、古酒の吸収強度のほうが弱くなっていた (Fig. 19). このことは、古酒と新酒で水素結合の状態に異なる部分が存在することを示唆している可能性がある。

4. 熟成過程における物理的変化の考察

蒸留酒の熟成に関する既報の文献では、熟成の進行

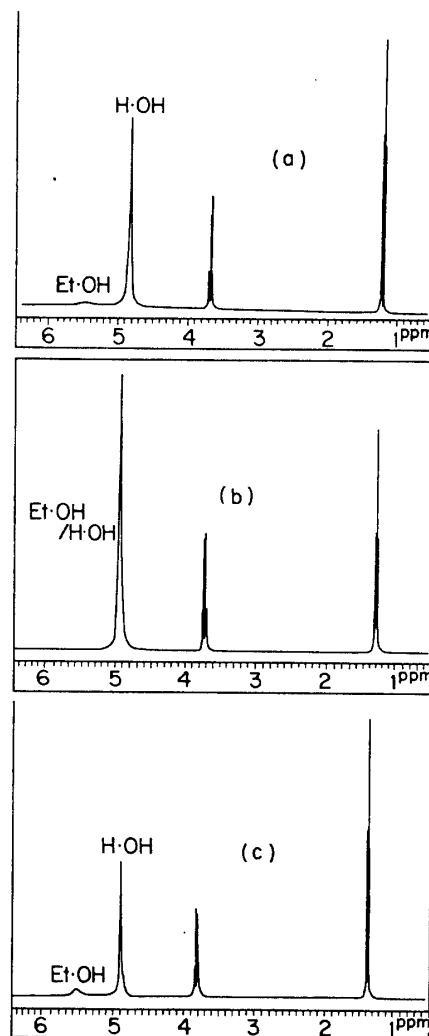


Fig. 18. 270.16 MHz ^1H -NMR spectra of (a) un-matured *awamori* (1 month), (b) matured *awamori* (5 years), (c) sample adding ethanol to an un-matured *awamori*.

に伴い OH 基プロトンの交換速度が緩慢になり、これは熟成にともないエタノール分子と水分子が会合して安定なクラスターを形成するため、強い分子間力が働き、プロトンの解離が困難な状態にあるからであろうと考えられていた。

しかし、われわれの実験では、熟成の進行にともない分子運動の自由度の増加、すなわち水素結合が切断され、会合状態が減少していくという結果であった。

一方、水分子は 6 分子を単位とする安定なクラスターを形成しているという考えが有力とされており、⁷⁵⁾ 泡盛の熟成過程における水分子 OH 基の線幅減少は、新酒時に水分子の大きなクラスターが形成され、熟成の進行にともない水分子間の水素結合が徐々に切

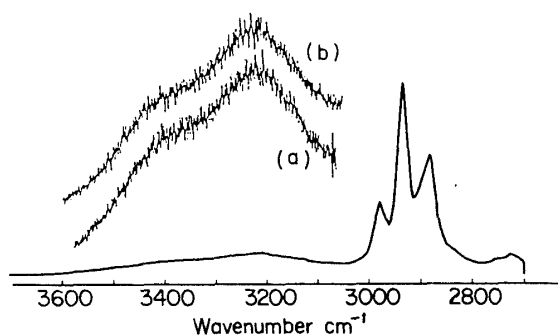


Fig. 19. Laser Raman spectra of (a) unmatured awamori (1 month), (b) matured awamori (5 years).

断され、安定な大きさのクラスターに近づいていくものと考えられる。

前記2項のDSC測定の結果および3項のNMR測定の結果に対する推察は、両者に矛盾するところがあるが、両物性値はそれぞれ異なった角度から観測されており、今後、エタノール水溶液の分子構造を解明することにより、両物性の関係が明瞭になることを期待したい。

おわりに

本研究は沖縄県が本土復帰した昭和47年に着手した。当時の泡盛醸造は季節による変動や製造場ごとの変動が非常に大きく、企業経営のうえからも不安定な状態にあった。特に夏期（6月から11月までの半年間）はモロミの有害細菌による汚染率が高まるため、泡盛の収量が低下するばかりでなく、品質の著しい低下を招くため、泡盛業界にとっては二重のダメージを蒙っていた。

泡盛は米を原料とする米焼酎の一種であるが、その醸造法は原料米のすべてを麴にして、それを一度に仕込む“全麴一段仕込み”であり、九州の米焼酎に比べて、酒母に相当する酵母の前培養ステップが省略されていること、原料米のすべてを麴にする（九州の米焼酎では原料米の3分の1を麴にする）こと、などの点が大きく異なっている。

したがって、モロミの発酵スターターとして、“種モロミ”と称する主発酵中の本モロミの一部が使われており、順次後送りされる連醸方式が採られているため、微生物汚染が累積されることになること、また原料米のすべてを麴にするため、製麴工程での微生物汚染の機会が多いこと、などモロミに有害微生物が侵入する確率の高い醸造環境といえる。

われわれはまず、泡盛醸造の各工程の微生物チェッ

クを県下の全製造場に対して実施し、有害微生物、特に細菌類の排除に努めた。

次いで、旧来からの“家付き酵母”に代る優良泡盛酵母を開発するために、県下の泡盛製造場から酵母を分離し、次の醸造特性を備えた酵母を選抜した。すなわち、①モロミ初期の増殖速度が大きいこと、②低pHに耐性があること、③高温に耐性があること、④高アルコールに耐性があること、⑤香気生成能が大きいこと。

上記のスクリーニングの結果、もっともすぐれた醸造特性を有する酵母が分離され、この酵母を“泡盛1号酵母”と命名し、県下への普及に努めた。

以上、有害微生物の排除および泡盛1号酵母の普及により、県下の泡盛全体の収量および品質の季節間、製造場間のバラツキが少なくなり、安定的な向上が実現された。

われわれがとりあげた次の課題は、泡盛の熟成による品質の高級化であった。

泡盛に限らず、本格焼酎全体の熟成における問題として、熟成過程に発現する“油臭”の解決という課題があった。われわれは、この問題をとりあげ、油臭の原因を解明しその防止対策を確立した。

その結果、泡盛をはじめ本格焼酎全体の流通過程における品質変化の問題が解消され、市場の広域化が促進された。幸いにもちょうどその頃から、焼酎に対する関心が全国的に高まりはじめ、やがて世にいう“焼酎ブーム”が巻き起こった。このブームは5年足らずで終わったが、その波及効果として、①焼酎の消費量が飛躍的に伸びたこと、②焼酎愛好者の裾野が全国的に広まったこと、③焼酎の品質の多様化が促進されたこと、などの遺産をのこしてくれた。

熟成による品質の高級化のための次の課題は、熟成変化の内容の解明であった。われわれは化学的側面と物理的側面から熟成変化の内容を模索し、基本的知見を明らかにすることができ、応用への足がかりを築いた。

熟成現象の究明は実に古くて新しい課題であり、高品質の古酒の品質設計に対応した原酒（新酒）の製造方法、ひいては原酒の酒質内容の設計、など今後に解決が待たれる課題が山積している研究分野である。

次代を担う醸造分野の若い研究者が、われわれの研究を踏み台にして、さらに発展させ、再び焼酎ブームを巻き起し、今度は世界に向けて焼酎が飛翔していくことを願っている。

文 献

- 1) 田中愛穂：琉球泡盛に就いて（上），p. 73 (1924).
- 2) 東恩納寛惇：黎明期の海外文通史—泡盛雑考，p. 419，帝国教育会出版部 (1941).
- 3) 加藤百一：醸協，60，481-485 (1965).
- 4) 加藤百一（分担執筆）：日本の酒の歴史，p. 293，協和醸酵工業 (1976).
- 5) 玉城 武，忍頂寺晃嗣，今村利久，原田哲夫：醸協，76，59-62 (1981).
- 6) 玉城 武，忍頂寺晃嗣，高江洲朝清，下地 博，玉那覇勉：醸協，76，198-201 (1981).
- 7) 玉城 武：醸協，77，74-77 (1982).
- 8) 玉城 武，高宮義治，高江洲朝清，下地睦子：醸協，81，130-132 (1986).
- 9) 玉城 武，佐無田隆，西谷尚道：農化，60，997-1001 (1986).
- 10) 玉城 武，佐無田隆，西谷尚道：農化，60，1003-1008 (1986).
- 11) 菅間誠之助，西谷尚道，岡崎直人，大塚謙一：醸試報，150，10-27 (1978).
- 12) 菅間誠之助，西谷尚道，河内邦英：醸協，70，739-742 (1975).
- 13) 椎木 敏，志垣邦雄，西谷尚道，山川浩一郎：醸協，66，181-182 (1971).
- 14) 松村悦男，蔵前照夫，出来三男，大林 晃，蟹江松雄：醸協，68，699-704 (1973).
- 15) 椎木 敏，西谷尚道，鈴木昭紀，志垣邦雄：醸協，66，257-258 (1971).
- 16) 蟹江松雄：醸協，24，387-390 (1966).
- 17) 蟹江松雄：化学と生物，10，525-531 (1972).
- 18) 八木一文，秋谷年見：食品の酸化とその防止，p. 14，光琳出版 (1967).
- 19) 舟橋三郎，毛利 駿，原 一郎，福場博保，松本太郎：脂質化学①，p. 14，共立出版 (1958).
- 20) 西谷尚道，山川宗克，荒巻 功，菅間誠之助：醸酵工学，56，188-193 (1978).
- 21) 西谷尚道，荒巻 功，菅間誠之助：醸酵工学，56，182-187 (1978).
- 22) Ghosh, A., Hoque, M., Dutta, J.: *J. Chromatog.*, 69, 207-208 (1972).
- 23) 西谷尚道，菅間誠之助：醸協，73，311-313 (1978).
- 24) 西谷尚道，久保井雅男，菅間誠之助：醸協，72，310-313 (1977).
- 25) 篠田耕三：溶液と溶解度，p. 99，丸善 (1974).
- 26) 西谷尚道，久保井雅男，菅間誠之助：醸協，73，314-317 (1978).
- 27) 西谷尚道：醸協，78，38-43 (1983).
- 28) 西谷尚道：醸協，78，121-123 (1983).
- 29) 山田浩一，福井靖彦：農化，36，933-938 (1962).
- 30) 山田浩一，福井靖彦：農化，37，53-57 (1963).
- 31) 山田浩一，福井靖彦：農化，37，57-62 (1963).
- 32) 福井靖彦：醸協，75，133-136 (1980).
- 33) Otsuka, K., Imai, S.: *Agric. Biol. Chem.*, 28, 356-362 (1964).
- 34) 大塚謙一，森永和男，今井四郎：醸協，59，448-449 (1964).
- 35) Otsuka, K., Imai, S., Morinaga, K.: *Agric. Biol. Chem.*, 29, 27-31 (1965).
- 36) Otsuka, K., Imai, S., Sambe, M.: *Agric. Biol. Chem.*, 30, 1191-1195 (1966).
- 37) Otsuka, K., Zenibayashi, Y., Itoh, M., Totsuka, A.: *Agric. Biol. Chem.*, 38, 485-490 (1974).
- 38) Otsuka, K., Zenibayashi, Y.: *Agric. Biol. Chem.*, 38, 1079-1080 (1974).
- 39) 大塚謙一，老岐 勇：醸酵工学，56，752-759 (1978).
- 40) 大塚謙一，老岐 勇，山下 勉，戸塚 昭：醸協，74，549-554 (1979).
- 41) 大塚謙一：醸協，69，83-86 (1974).
- 42) 大塚謙一：醸協，69，809-813 (1974).
- 43) Nishimura, K., Masuda, M.: *J. Food Sci.*, 36, 819-822 (1971).
- 44) Masuda, M., Nishimura, K.: *Phytochem.*, 10, p. 1401 (1971).
- 45) 増田正裕，杉林勝男：醸協，75，480-484 (1980).
- 46) 西村駿一：醸協，75，485-491 (1980).
- 47) 杉崎弘通，山田正一：醸協，70，656-658 (1975).
- 48) 吉沢 淑，百瀬洋夫，蓮尾徹夫：農化，55，1063-1068 (1981).
- 49) 吉沢 淑：発酵と工業，36，205-219 (1978).
- 50) 西谷尚道：醸協，76，719-721 (1981).
- 51) 西谷尚道，大内弘造，飯村 穰：昭和57年度日本醸酵工学会大会講演要旨集，p. 47 (1982).
- 52) 西谷尚道，大内弘造，飯村 穰：昭和58年度日本醸酵工学会大会講演要旨集，p. 43 (1983).
- 53) 玉城 武，桑原健治，長嶺順子，高江洲朝清：醸協，78，970-972 (1983).
- 54) 玉城 武，桑原健治，長嶺順子，高江洲朝清：醸協，78，973-976 (1983).
- 55) Tamaki, T., Takamiya, Y., Nagamine, J., Takaesu, C., Nishiya, T.: *J. Ferment. Technol.*, 64, 11-16 (1986).
- 56) Tamaki, T., Takamiya, Y., Miyagi, T., Nishiya, T.: *J. Ferment. Technol.*, 64, 17-24 (1986).
- 57) Tamaki, T., Takamiya, Y., Takaesu, C., Nishiya, T.: *J. Ferment. Technol.*, 64, 129-136 (1986).
- 58) 玉城 武，桑原健治，長嶺順子，高江洲朝清，西谷尚道：醸酵工学，62，105-110 (1984).
- 59) 玉城 武，高宮義治，下地睦子：醸酵工学，64，9-15 (1986).
- 60) 玉城 武，高宮義治，高江洲朝清，下地睦子：醸酵工学，64，17-23 (1986).
- 61) 玉城 武，高宮義治，高江洲朝清，下地睦子：醸酵工学，64，65-70 (1986).
- 62) 西谷尚道，宮原淳一郎，大成 勤，菅間誠之助，田中利雄：昭和55年度日本醸酵工学会大会講演要旨集，p. 224 (1980).
- 63) Nakamura, K.: *Sci. Rep. Tohoku Univ. I*, 35, 195-200 (1952).
- 64) 赤星亮一：農化，37，433-438 (1963).
- 65) 赤星亮一：醸協，58，112-118 (1963).
- 66) 赤星亮一，大熊広一：農化，58，357-365 (1984).

- 67) 赤星亮一, 大熊広一: 農化, **59**, 1-9 (1985).
- 68) 赤星亮一, 大熊広一: 農化, **59**, 135-141 (1985).
- 69) Koga, K., Yoshizumi, H.: *J. Food Sci.*, **42**, 1213-1217 (1977).
- 70) Koga, K., Yoshizumi, H.: *J. Food Sci.*, **44**, 1386-1389 (1979).
- 71) 古賀邦正: 食工誌, **26**, 311-324 (1979).
- 72) 古賀邦正, 竹内光枝: 醸協, **76**, 722-725 (1981).
- 73) 玉城 武, 桑原健治, 長嶺順子, 高江洲朝清, 西谷尚道: 醸酵工学, **62**, 99-103 (1984).
- 74) 玉城 武, 松下和弘, 樋岡克哉, 高宮義治: 農化, **60**, 191-197 (1986).
- 75) 鈴木啓三: 水および水溶液, p. 140, 共立出版 (1982).