

[醸工 第45巻, 第4号, p. 320~328, 1967]

ウイスキー香気成分に関する研究

(第10報) 製造工程における各種成分の挙動について

(その1) 糖化, 発酵工程

栢原健二・田口 保・青柳尚徳・川崎一也・宮地 昇

(三楽オーシャン株式会社中央研究所)

Studies on Flavor Components of Whisky

(X) Behavior of the Components during the Manufacturing Process

(Part I) Mashing Process and Fermentation

Kenji Kayahara, Tamotsu Taguchi, Naonori Aoyagi,

Ichiya Kawasaki and Noboru Miyachi

(Central Research Laboratory Sanraku-Ocean Co., Ltd., Fujisawa)

The analysis were made of the variations in composition during the mashing and fermentation period in the whisky malt manufacturing process where the whisky is made from malted barley. Comparative studies were also made between Australian and domestic malted barley.

I. Chemical analysis

(1) Malted barley Australian malted barley was superior to domestic in appearance and cutting tests.

(2) Mashing process The reducing sugar increased rapidly during the first period of the mashing process. Just after this process was started, total and formol-nitrogen eluted in wort was estimated to reach upward of 80 percent of that at the final stage.

(3) Fermentation process Sugar decreased with the growth of yeast. Formol-nitrogen and I.T.T. value showed an approximate 50 percent decrease during the course of fermentation.

(4) During the mashing and fermentation it was observed from typical analysis that higher amounts of components were contained when Australian malted barley was used. This fact may imply that distilled Australian whisky may be rich in fusel oil and other flavor components. Comparative observation of I.T.T. value changes showed that more reductive fermentation must be carried out where Australian malted barley was used.

II. Gas chromatography

Changes of low-boiling point and high-boiling point components during the course of fermentation were observed by means of gas chromatography.

(1) Low-boiling point components Almost all components except *n*-propyl alcohol were found in greater quantity when Australian malted barley was used. These differences may depend upon the nature of the two malted barleys.

(2) High-boiling point components All components were found overall to be in greater quantity where Australian malted barley was used. Concerning the formation of β -phenylethyl alcohol there was no difference between the two cases. The quantity of this formation was much greater than for ethyl esters containing higher fatty acid. There were also unknown components, of which some showed appreciable difference in amount between the two washes.

緒 言

前報¹⁾においてグレンアルコール, ウイスキー原酒の成分を追求し, 国産ウイスキー製品とスコッチウイスキー製品との成分上の相違が, 使用するグレンアルコールに基因するところが多いが, ウイスキー原酒自体においてもすでに相違していることを明らかにした. そこでウイスキー原酒の製造工程における成分の消長, 挙動を従来から行なわれていた通常の化学分析のみならず, これに加えて各種微量成分を分離して, 各製造工程を経時的に分析することによって明らかにし, 各種成分の物質精算を行ない, 製造上の成分組成の様相を知らんとするものである. このうち本報では原料と糖化, 発酵工程について報告する.

実 験

1. 原 料

仕込みに用いた原料麦芽は国産麦芽 (A) とオーストラリア産麦芽である. この両麦芽ならびに参考として国産麦芽 (B) とスコッチ麦芽の 2 点を加えて「麦酒工業試験法」²⁾ および「麦酒・ウイスキー」³⁾ の麦芽試験法に準じて行なった分析結果の 1 例を Table 1 に示す.

Table 1. Analysis of malted barley.

	Domestic malt (A)	Australian malt	Domestic malt (B)	Scotch malt
Thousand corn weight	34.9	37.2	34.3	32.7
Cutting test {	Powdery	92.2	98.0	93.4
	Glassy	0.4	0.1	0.0
	Semi-glassy	7.4	1.9	0.6
Floating test	24	31	35	45
Moisture (%)	9.70	5.41	7.37	5.73
Total sugar (%)	70.03	75.13	69.96	73.81
Soluble nitrogen (%)	0.79	0.56	0.53	0.50
Total nitrogen (%)	1.83	1.65	1.68	1.61
Fat (%)	1.64	2.00	1.48	1.52
Fiber (%)	4.74	5.11	5.09	4.47
Ash (%)	1.73	1.82	1.98	1.89

オーストラリア産麦芽は外観, 切断試験, 全糖分, その他一般に良質で, スコッチ麦芽は千粒重量に示されているように, やや小粒ではあるが各項目ともほぼ中程度の値を得ている. 国産麦芽は A, B 両者とも類似し, 輸入品に比べて切断試験, 全糖分などにやや差が認められた.

2. 製造工程

原料麦芽よりウイスキー原酒にいたる製造工程ならびに量的関係を Fig. 1 に示す。

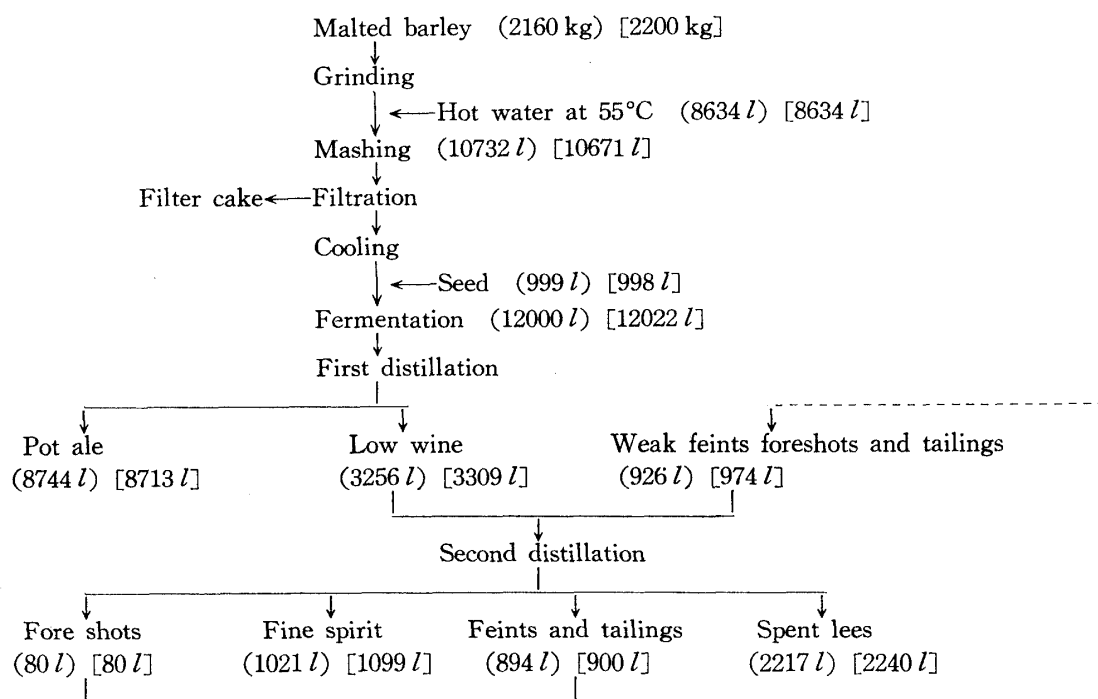


Fig. 1. Process of whisky malt manufacture.

(): Domestic malt, []: Australian malt

3. 糖化, 発酵工程における一般分析

(1) 分析方法 以下の分析法により実施した。

全糖: 塩酸にて分解後 Lane 法

直糖: Lane 法

酸度: 試料 10ml に対する N/10 NaOH の滴定数 (ml)

pH: pH 試験紙

全窒素: Kjeldahl 法

フォルモール態窒素: フォルモール添加による酸度滴定法

アルコール: 酒精計

I.T.T. 値 (Indicator time test value): 2,6-dichlorophenol indophenol の 60% 脱色に要する時間 (分)^{4,5)}

(2) 分析結果 経時一般分析の結果を Table 2 に示す。

(3) 考 察 糖化中, 直糖は初め少なく以後急激に増加し, 窒素分は粉碎麦芽を投入したときすでに最終麦汁に含まれる窒素分の大半が溶出している。フォルモール態窒素は最初にその約 80% が溶出し, その後蛋白質の分解により徐々に増加する。

発酵中, 糖分は酵母の増殖に応じて減少する。フォルモール態窒素, I.T.T. 値も同様に減少し, 最終醪では初発値の約半分となる。

国産麦芽とオーストラリア産麦芽を用いた場合の両者を比較すると, 糖化工程における直糖の生成はオーストラリア産麦芽を用いた場合の方が高く, その結果発酵過程におけるアルコール生成率も高くなっている。またフォルモール態窒素も, オーストラリア産麦芽を用いた場合に多く, 残量は国産麦芽を用いた場合とほとんど変わらないので, 生成される高級アルコール類の量も, オーストラリア産麦芽を用いた場合の方が多いたことが予想される。発酵工程における糖の消費率は, 初期 (0~16時間) においてオーストラリア産麦芽を用いた場合の方が高く, また総酸の生成率も, 16時間で国産麦芽を用いた場合に比べてかなり高く, 原料による差と考えられる。

Table 2. Chemical analysis during the course of mashing and fermentation.

(1) Domestic malt

Process	Time (hr)	Total sugar (%)	Reducing sugar (%)	Brix degree	pH	Acidity (N/10 NaOH ml/10ml)	Total nitrogen (mg/100ml)	Formol nitrogen (mg/100ml)	I.T.T. value (min)	Ethyl alcohol (%)
Mashing	0		1.93	6.0	5.4	0.65	135	41.1	2.30	
	1		6.34	13.3	5.4	0.92	176	54.6	2.10	
	2		9.14	15.5	5.5	0.97	176	59.7	4.40	
	2.4	14.00	9.85	16.4	5.5	1.10	173	60.2	4.40	
Fermentation	Seed	8.03	4.04	7.5	4.4	1.25				
	0	10.21	5.89	12.0	5.4	0.98			9.30	
	16	7.59	4.53	8.5	4.4	1.22		31.7	8.00	
	40	1.69	0.45	1.7	4.3	1.21		22.9	6.20	5.9
	64	1.25	0.36	1.2	4.4	1.18		22.4	5.00	5.9

(2) Australian malt

Process	Time (hr)	Total sugar (%)	Reducing sugar (%)	Brix degree	pH	Acidity (N/10 NaOH ml/10ml)	Total nitrogen (mg/100ml)	Formol nitrogen (mg/100ml)	I.T.T. value (min)	Ethyl alcohol (%)
Mashing	0		4.05	10.0	5.5	0.65	165	54.1	2.30	
	1		8.87	16.2	5.5	1.00		65.8	4.00	
	2		9.23	17.0	5.5	1.05	177	67.5	5.30	
Fermentation	Seed	6.50	3.84	9.0	4.0	1.30				
	0		6.34	13.0	5.5	0.80			6.00	
	16	7.15	4.49	8.8	4.1	1.48		32.7	3.20	
	40	1.76	0.50	2.0	4.0	1.20		24.7	5.00	6.5
	64	1.35	0.39	1.3	4.2	1.15		23.3	3.30	6.5

I.T.T. 値はオーストラリア産麦芽を用いた場合の方が発酵期間を通じて低く、より還元的に発酵が行なわれていることを示している。

4. ガスクロマトグラフによる発酵工程中の低沸点成分

発酵工程において生成される低沸点成分を検査するために、経時的に試料を採取し、ガスクロマトグラフにて分析を行なった。

(1) 分析方法 採取試料を水蒸気蒸留を行ない、その留液について前報¹⁾の Table 1 の条件によりガスクロマトグラフにて分析を行なった。

(2) 分析結果 発酵工程中の低沸点成分の分析結果は Table 3 に示す。

(3) 考 察 糖化、発酵工程中の一般化学分析の結果から予想されごとく、フーゼル油成分の含有量はイソブチルアルコール、イソアミルアルコールともにオーストラリア産麦芽を用いた場合の方が多い。しかしプロピルアルコールは、逆に国産麦芽による場合の方が若干多量生成されている。

これらの結果は前報¹⁾に報告した国産ウイスキー原酒と、スコッチのウイスキー原酒に含まれるフーゼルアルコールの傾向によく一致しており、原料麦芽中の蛋白質、その他の含窒素成分の相違によるものと思われる。また、その他アセトンを除きアセトアルデヒド、酢酸エチルもオーストラリア産麦芽による場合の方が多く生成されている。

糖化、発酵の条件は両麦芽における場合とも、ほぼ同じ条件であるので、いずれも原料からくる本質的な相違であると思われる。

Table 3. Gas-chromatographic analysis of low-boiling point components during the course of fermentation.

(1) Domestic malt

Fermentation time (hr)	Acetalde- hyde $\times 10^{-4}$	Acetone $\times 10^{-5}$	Ethylace- tate $\times 10^{-3}$	Propyl alcohol $\times 10^{-3}$	<i>i</i> -Butyl alcohol $\times 10^{-3}$	<i>i</i> -Amyl alcohol $\times 10^{-3}$
16	2.3	2.3	1.13	0.68	0.88	2.22
40	7.1	6.8	3.25	3.27	2.78	10.5
64	9.8	9.7	4.22	4.08	4.01	15.5

(2) Australian malt

Fermentation time (hr)	Acetalde- hyde $\times 10^{-4}$	Acetone $\times 10^{-5}$	Ethylace- tate $\times 10^{-3}$	Propyl alcohol $\times 10^{-3}$	<i>i</i> -Butyl alcohol $\times 10^{-3}$	<i>i</i> -Amyl alcohol $\times 10^{-3}$
16	3.6	2.5	1.50	0.57	0.92	2.45
40	11.7	6.4	3.84	2.89	3.71	14.0
64	18.1	9.4	4.89	3.65	5.30	20.0

(unit: v/v%)

5. ガスクロマトグラフによる発酵工程中の高沸点成分

発酵工程中において生成される高沸点成分を検するために経時的に試料を採取し、抽出法により高沸点成分を濃縮し、ガスクロマトグラフにて分析を行なった。

(1) 分析法

(i) 高沸点成分の抽出 Fig. 2 に示すごとく、発酵醪を直接エーテル抽出する方法と、水蒸気蒸留した後にエーテル抽出する方法の2つの方法により高沸点成分の抽出濃縮を行なった。抽出量を示すと Table 4 のごとくである。

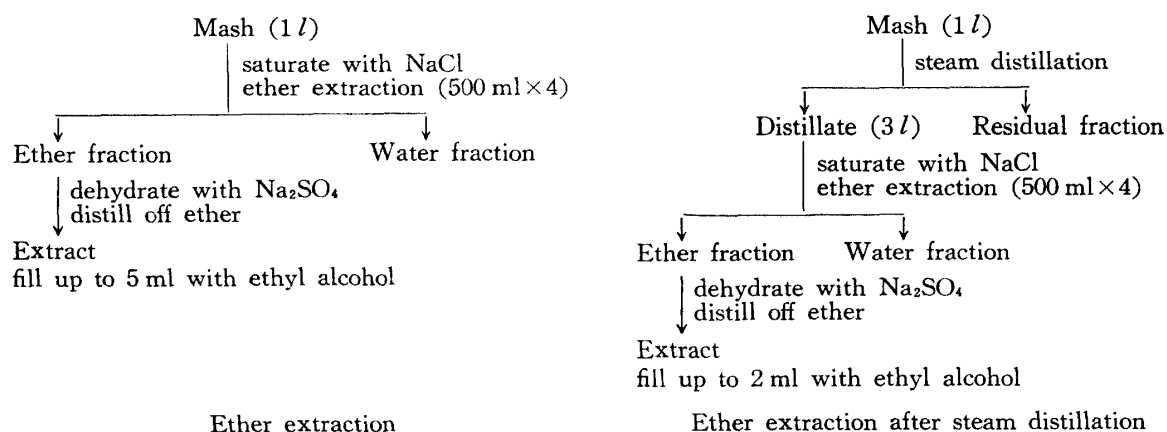


Fig. 2. Extracting process of high-boiling point components in fermentation mash.

発酵初期における抽出物は、麦汁特有の香気が強いが、発酵が進むに従ってウイスキー特有の芳香が強くなってくる。抽出量は発酵時間の経過と共に増加してくる。これはエチルアルコールが増加してエーテル中に抽出され、エーテルを留去する際に十分に除去しきれないことにもあると思われる。なお当然のことながら、発酵醪を直接エーテル抽出した抽出物はやや黄褐色粘性を帯び、脂肪類の抽出がうかがわれる。また抽出量も多く香気も良好である。

Table 4. Ether extract.

Fermentation time (hr)	Condition of extraction Malt	Ether extraction		Ether extraction after steam distillation	
		Domestic	Australian	Domestic	Australian
0		0.068	0.073	0.055	0.028
16		0.131	0.352	0.136	0.133
40		2.505	2.759	1.369	1.392
64		2.131	4.034	1.501	1.259

(unit: g/1l mash)

(ロ) ガスクロマトグラフによる分析 以上の抽出物について直接エーテル抽出したものは 5 ml に、水蒸気蒸留した後にエーテル抽出したものは 2 ml にそれぞれアルコールで一定量とし前報⁶⁾の Table 4 に示す条件で分析を行なった。

(2) 分析結果

直接エーテル抽出ならびに水蒸気蒸留した後にエーテル抽出して得られた抽出物の代表的なクロマトグラムを Fig. 3 に示す。

両者のガスクロマトグラムにわずかながら差が認められるし、各成分とも量的には直接エーテル抽出したものの方が多いようである。(図ではほぼ同じ程度の大きさであるが希釈量に差がある)

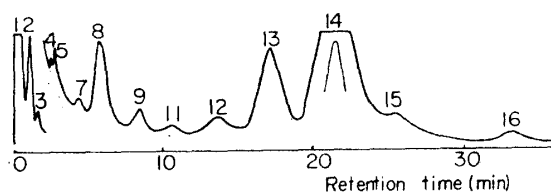
両者のガスクロマトグラム上の差として、3 のピークは直接エーテル抽出の場合において検出され、カプロン酸エチルと推定する。6, 10 のピークは、水蒸気蒸留後のエーテル抽出の場合において検出され、6 のピークはフルフラールであり、水蒸気による糖の加熱によって生成されたものと思われ、10 のピークは、同定できず不明である。

検出された各成分を、標準物質と対比して同定した結果を Table 5 に示す。なお、脂肪酸エステルはアルカリ鹼化によってピークの消失することを確認した。

Table 5. Retention time and identification of peaks illustrated in Fig. 3.

Peak No. in Fig. 3	Retention time (min)	Identification
1		Ethyl alcohol
2	1.10	<i>i</i> -Amyl alcohol
3	1.32	Ethyl caproate
4	2.34	
5	2.78	Ethyl caprylate
6	4.10	Furfural
7	4.82	
8	6.45	Ethyl caprate
9	8.38	Decyl alcohol
10	8.56	
11	10.50	(Ethyl undecylate)
12	12.80	
13	16.20	Ethyl laurate
14	21.70	β -Phenyl ethyl alcohol
15	23.50	
16	33.60	

(1) Ether extraction (fermentation time: 40hr)



(2) Ether extraction after steam distillation (fermentation time: 40 hr)

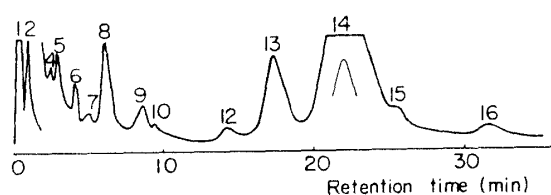


Fig. 3. Gas-chromatogram of ether extract.

以上の成分のうち主要成分であるカプリル酸エチル、カプリン酸エチル、デシルアルコール、ラウリン酸エチル、 β -フェニルエチルアルコール、フルフラールについて定量を行ない、その結果を Table 6 に示す。

フルフラールは前述のごとく、水蒸気蒸留した後のエーテル抽出物中のみ検出されているが、その他の成分

Table 6. Gas chromatographic analysis of high-boiling point components during the course of fermentation.

(1) Ether extraction

Material	Fermentation time (hr)	Ethyl caprylate	Ethyl caprate	Decyl alcohol	Ethyl laurate	β -Phenyl ethyl alcohol	Furfural
Domestic malt	0	—	0.03	—	0.09	1.88	—
	16	0.04	0.11	—	0.61	11.45	—
	40	1.54	0.73	0.54	5.77	45.1	—
	64	1.10	0.99	0.69	4.77	57.4	—
Australian malt	0	—	trace	—	0.09	0.81	—
	16	0.70	0.43	—	1.99	18.85	—
	40	2.28	1.64	0.81	6.72	42.1	—
	64	1.74	1.92	1.03	5.42	56.4	—

(2) Ether extraction after steam distillation

Material	Fermentation time (hr)	Ethyl caprylate	Ethyl caprate	Decyl alcohol	Ethyl laurate	β -Phenyl ethyl alcohol	Furfural
Domestic malt	0	—	—	—	0.03	1.96	—
	16	0.26	0.11	0.20	1.15	17.1	0.035
	40	0.35	0.32	0.37	3.47	34.7	0.035
	64	0.35	0.44	0.57	3.38	40.4	0.052
Australian malt	0	—	—	—	—	0.78	—
	16	0.21	0.12	0.13	1.41	18.0	0.17
	40	0.53	0.60	0.55	2.41	37.0	0.21
	64	0.53	0.91	0.58	4.24	39.2	0.21

(unit: ppm)

はいずれも直接のエーテル抽出物中に多く定量され、直接エーテルで抽出する方法の方が抽出効率がよいようである。

そこで直接エーテルで抽出したものの定量値 (Table 6-(1)) を明確にするために図示すると Fig. 4 のごとくなる。

(3) 考 察

(イ) 直接のエーテル抽出では発酵40時間まで各成分とも増加し、とくに β -フェニルエチルアルコール、ラウリン酸エチルの生成が顕著である。発酵40~60時間では国産麦芽、オーストラリア産麦芽の場合ともに β -フェニルエチルアルコールは増加を続け、カプリル酸エチル、ラウリン酸エチルは平衡状態ないしは減少をはじめている。

量的にみると、全体を通じて β -フェニルエチルアルコールが非常に多量に生成されており、ラウリン酸エチルがその約 1/10 以下、カプリル酸エチル、カプリン酸エチルと順次少なくなっている。

(ロ) 水蒸気蒸留した後のエーテル抽出物では、直接のエーテル抽出物と同様に β -フェニルエチルアルコール、ラウリン酸エチルの生成が顕著である。発酵40~60時間では国産麦芽を用いた場合は、カプリン酸エチル、デシルアルコール、フルフラールおよび β -フェニルエチルアルコールは増加を続け、カプリル酸エチル、ラウリン酸エチルには大きな変化は認められない。オーストラリア産麦芽を用いた場合はカプリン酸エチル、ラウリン

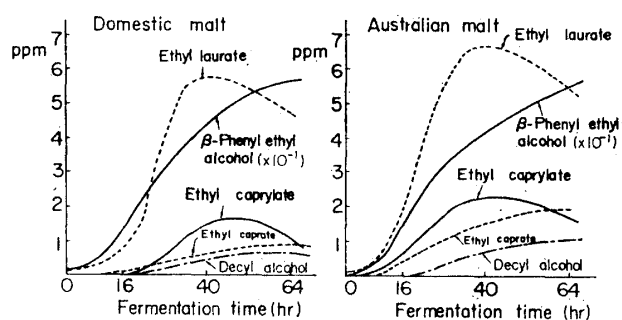


Fig. 4. Gas-chromatographic analysis of the ether extract during the course of fermentation.

酸エチルは増加しているが他の成分はほとんど変化がない。

(イ) 国産麦芽を用いた場合と、オーストラリア産麦芽を用いた場合の各成分の量的関係は、 β -フェニルエチルアルコールについては、両麦芽による差はほとんど見出されないが、その他の成分は全般的に後者の場合の方が多く生成されている。

(ニ) 水蒸気蒸留した後にエーテル抽出をする方法は、直接エーテル抽出する方法に比べて全般に定量値が小さく、蒸留による完全な留出が行なわれないか、成分的に多少分解が行なわれるのではないと思われる。

(ホ) 未知微量成分の発酵工程中の消長については Table 5 よりわかるように確認されていないピークが 7 つほどあって、これら未確認ピークについて、その面積より発酵中の消長を定性的に示してみると Table 7 のごとくで、国産麦芽、オーストラリア産麦芽を用いた場合ともに、これら未確認ピークの消長は類似しているが、ただ No. 11 の未確認ピークのみは、国産麦芽を用いた場合に少なく、オーストラリア産麦芽を用いた場合に非常に多いことは注目すべきである。このピークは保持時間からすればウンデカン酸エチルと推定されるが確かではない。未確認ピーク No. 15 は非常に多量に含まれている β -フェニルエチルアルコールの保持時間に近いため分離が悪く不明瞭であった。

Table 7. Unidentified peak produced during the course of fermentation.

Material	Fermentation time (hr)	Peak No. in Fig. 3						
		4	7	10	11	12	15	16
Domestic malt	0	—	—	—	—	—	—	++
	16	—	—	+	+	+	++	++
	40	++	++	—	±	+++	±	++
	64	++	++	—	+	+++	±	++
Australian malt	0	—	±	—	—	—	±	—
	16	+	+	—	+++	++	—	+
	40	++	++	—	++	+++	±	+
	64	++	++	—	+++	+++	±	+

要 約

原料麦芽からウイスキー原酒を製造する工程中の糖化、発酵の工程につき、一般化学分析、ガスクロマトグラフによる低沸点成分、高沸点成分の定量を経時的に行なって、これら成分の消長を明らかにした。同時に国産麦芽と、オーストラリア産麦芽を用いた場合につき比較検討した。

1. 原料麦芽

オーストラリア産のものは、国産のものに比べて外観、切断試験などにおいて優っている。

2. 一般化学分析

(1) 糖化工程 直糖は糖化初期において急激に増加する。全窒素、フォルモール態窒素は粉碎麦芽の投入直後において、すでに最終麦汁中の約80%が溶出する。

(2) 発酵工程 糖分は酵母の増殖によって減少する。フォルモール態窒素、I.T.T. 値も発酵の進むにつれて低下し、最終的には初発値の約半分程度となる。

(3) オーストラリア産麦芽を用いた場合と国産麦芽を用いた場合とでは、全般に前者の場合の方が糖化、発酵過程における一般分析値は高く、生成するフーゼル油も多いことが予想されるし、またより還元的に発酵が行なわれていることが I. T. T. 値よりうかがうことができる。

3. ガスクロマトグラフによる分析

発酵工程を経時的にガスクロマトグラフにて分析を行なった。

(1) 低沸点成分 プロピルアルコールを除きほとんど全成分ともオーストラリア産麦芽を用いた場合の方が多量。両麦芽からくる本質的の相違によるものと思われる。

(2) 高沸点成分 各成分とも全般にオーストラリア産麦芽を用いた場合の方が多い。 β -フェニルエチルアルコールのみは両者の場合ともほぼ同じ生成量を示しており、かつ他の高級脂肪酸のエチルエステルに比べて非常に生成量が多い。確認されない成分もあり、そのうち両者の場合において量的にかなり相違しているものもある。

終りに臨み、発表を許可された三楽オーシャン株式会社、鈴木三千代社長ならびに 終始御懇篤なる御指導を賜った三楽オーシャン株式会社顧問 武田義人博士、同中央研究所長尾崎浅一郎博士、東京農業大学教授 山田正一博士に深謝致します。なお本研究に御協力、御助言を頂きました 三楽オーシャン株式会社藤沢工場、高松 旦次長、同軽井沢工場課長、乾泰治博士に併せて謝意を表します。

文 献

- | | |
|--|--|
| 1) 栢原, 青柳, 川崎, 宮地: 本誌, 44 , 633 (1966). | 5) Gray, P. P., Stone, I.: <i>J. Inst. Brew.</i> , 45 , 253 (1939). |
| 2) 中川: 麦酒工業試験法, 38 (昭30). | 6) 栢原, 田口, 青柳, 宮地: 本誌, 44 , No. 2, 120 (1966). |
| 3) 松山: 麦酒・ウイスキー, 173 (昭26). | |
| 4) Wallerstein Laboratories: <i>Bottle Beer Quality</i> , A10 Year Research Record, 49 (1948). | |

(昭41. 9. 12 受付)