清酒もろみからの香気成分の揮散に関する諸要因

伊 藤 清・太田剛雄・小幡孝之**

桑原健治・原 昌道・吉沢 淑*

(大阪国税局鑑定官室・*国税庁醸造試験所

**現熊本国税局鑑定官室)

昭和60年5月7日受理

Factors of Evaporation-Loss of Aroma Components in Saké-Mash

Kiyoshi ITO, Takeo OHTA, Takaji OBATA,

Kenji KUWAHARA, Shodo HARA, Kiyoshi YOSHIZAWA

(Office of Technical Officers, Osaka Taxation Bureau,
Otemaeno-machi, Higashi-ku, Osaka 540)

The volatility of aroma components was investigated to estimate the loss of aroma components in saké mash fermentation.

The volatility of aroma components was dependent on ethanol concentration and temperature. The inverse relation was recognized between volatility of aroma components and ethanol concentration (especially in EtOCapr). And the volatility was doubled for 10°C rise in temperature.

Using these results, the loss of aroma components in fermentation was simulated. And we recognized that calculated value of main aroma components (such as EtOAc, *i*-AmOAc, *i*-AmOH) well agreed with practical value except EtOCapr.

One of this reason is that EtOCapr is strongly adsorbed on steamed rice.

Key worde: 香気成分・揮散

緒 言

前報¹⁾において、清酒もろみの発酵中に揮散する香気成分の活性炭素繊維による捕集、及び香気成分の揮散量について報告し、かなりの量の香気成分が発生する炭酸ガスに伴って揮散することを認めた。

吟醸酒等ではいかに多くの香気成分を酒中に残存させるかに腐心しているが、このためには揮散に関する要因を明らかにしておくことが必要であると思われる。

酒類からの香気成分の揮散に関する要因については、佐藤ら²⁾が酒類の加水量と香気成分の揮発量について、辻³⁾がウィスキーの割水に伴う酢酸イソアミルの揮散量について報告し、吉沢ら⁴⁾はパルミチン酸エチルやβフェネチルアルコールなどの香気保留物質が香気成分の揮散を抑制すると報告している。

また G. C. Williams⁵⁾ はエタノール濃度と揮発成分の気液平衡について詳細な報告を行っている。

しかし、清酒もろみからの香気成分の揮散に関する要因を数量的に扱った報告は見当らない。

そこで我々はこのうち、温度・エタノール濃度の影響、及び米粒への吸着による保持効果について検討を行ったので報告する。

実 験 方 法

1. 実験器具

前報¹⁾で報告したものを使用した

2. 香気成分の定量

前報¹⁾のとおりである。

3. 香気成分の揮散のし易さの定義と測定方法

香気成分の揮散のし易さは、液中の香気成分濃度と気中の香気成分濃度の比で知ることができる。

清酒もろみのエステル・高級アルコール等の香気成分は多くとも 200 ppm 程度の低い濃度であり、液中濃度と気中濃度は気温平衡状態においては直線関係が成立す

るということは吉沢の報告より明らかである。

C ：香気成分の気中濃度（モル分率）

$C=hX$ ① X ： 液中濃度（mol/l）

h ：揮散定数（l/mol）

そこで、この揮散定数を香気成分の揮散のし易さのメルクマールとする。これは、気液平衡関係が成立している場合にはヘンリー定数に一致する。揮散定数を求めるには、①式の C と X を同時に測定すれば良いが、この方法は正確な測定が困難であるので次の方法をとった。

香気成分を含有した液に炭酸ガスを吹き込むと、香気成分が炭酸ガスに溶解し揮散することに伴い、液中の香気成分濃度は減少する。この時、液量を V (l)、炭酸ガスの吹き込み量を ΔG (mol) とし、揮散に伴う物質収支をとると、揮散量と液中の減少量は等しいので、

$$-\Delta X \cdot V = C \cdot \Delta G \quad (2)$$

で表すことができる。右辺が炭酸ガスに伴う香気成分の揮散量、左辺が液中の減少量である。ここで、液中と炭酸ガス中の香気成分のモル分率との間に気液平衡関係が成り立つと仮定すれば、

①式より②式は次のように改められる。

$$-\Delta X \cdot V = hX \cdot \Delta G \quad (2')$$

これを整理し、微分型にすると、

$$-\frac{dX}{dG} = \frac{h}{V} \cdot X \quad (3)$$

となり、炭酸ガスの吹き込み量をパラメータとした、香気成分の液中濃度の変化に関する微分方程式を得る。

h 及び V は一定という条件で③式を積分すると

$$h = -\ln(X/X_0) \cdot V/G \quad (4)$$

X_0 ： CO_2 吹き込み前の香気成分濃度

を得、これにより h の値を求めることができる。

エステルについては、揮散し易く液中の濃度変化が大であるので、液中の香気成分濃度を測定し、 X_0 及び X より h を酸算した。アルコールについては揮散し難く、液中の濃度変化が小であるので、活性炭素繊維が捕集した量から X を推定した。

4. 香気成分の米粒による吸着の測定方法

α 米 1 に対し香気成分を含有したエタノール液を 2 倍量添加し、 5°C 1 昼夜静置し香気成分を吸着させた。対照として、米粒を添加しないものを同様に処理した。液中の香気成分濃度を測定し、対照に対する割合を配中残存率として表した。

実験結果及び考察

1. 各種香気成分の揮散のし易さ

清酒もろみの中に存在する主要な香気成分及びエタノールについて、 15°C ・エタノール濃度 1% における h の

第 1 表 香気成分の揮散定数

	EtOH	iAmOH	EtOAc	iAmOAc	EtOCapr
分子量	46.07	88.15	88.10	130.18	144.21
沸点 $^\circ\text{C}$	78	132	77	142	166
h	3.14×10^{-3} (2.84×10^{-3})*	5.07×10^{-3}	1.00×10^{-1}	2.25×10^{-1}	3.03×10^{-1}

15°C 、エタノール 1 vol% での測定結果である。

* はエタノールの蒸気圧 P (文献 7) をもとに h を計算した結果である。

$$h = 46 \times (P/760) \times (1/X)$$

P (mmHg), X 液中エタノール濃度 (g/l)

値を測定した結果を第 1 表に示した。

水・エタノール系の気液平衡関係については既に詳細なデータが発表されており⁷⁾⁸⁾、筆者の一人もこれをもとに清酒もろみからのエタノールの揮散について試算を行い報告した⁹⁾が、その際のデータをもとにエタノールの h の値の計算した結果を第 1 表に併せ示した。

今回の実験結果の方が若干高いが、ほぼ一致した結果を得た。従ってエタノールについては、ほぼ気液平衡関係が成り立っていると推定できる。他の香気成分については確認できないが、エタノールと同程度に気液平衡関係が成立しているものとして以後の実験を行った。

エステル類は h の値が 10^{-1} のオーダーになっているのに対し、高級アルコール及びエタノールは 10^{-3} のオーダーである。この結果よりエステルは高級アルコールの約 100 倍揮散し易いことがわかった。

またエステルの揮散のし易さは、カプロン酸エチル > 酢酸イソアミル > 酢酸エチルの順となり、沸点の高いものの方がより揮散し易いという結果となった。

これは水溶液の場合には、蒸気圧は水との親和度により大きく影響され、疎水性の高い物質の方がより揮散し易くなることによると考えられる。

この結果より、香気成分の揮散のし易さは液中のエタノール濃度により影響を受けることが予想された。

2. エタノール濃度の影響

エタノール濃度を 0~20% と変えて、 h の変化をみた結果を第 1 図に示した。

第 1 図 エタノール濃度と揮散定数との関係

第2図 揮散定数に及ぼす温度の影響

エタノール自身は濃度によって殆んど影響を受けず，酢酸エチルもまたエタノール濃度によって影響を受けなかった。これに対してイソアミルアルコール及び酢酸イソアミルはエタノール濃度によってやや影響を受け，エタノール濃度が高くなるに従い h が減少し揮散し難くなった。またカブロン酸エチルはこの傾向が一層顕著であった。

佐藤ら²⁾及び辻³⁾は酒類を加水することにより香気成分が揮散し易くなると報告しているが，今回も同様の結果となった。またこの結果を用いれば量的な把握が可能となむと考える。

もろみは発酵によりエタノール濃度が高まっていくが，これに従い香気成分は揮散し難く行なっていくと考えられる。

3. 温度の影響

香気成分の揮散はまた温度により大きく影響を受けると考えられるので， h に及ぼす温度の影響を検討し，この結果を第2図に示した。

温度の上昇に従い揮散し易くなるのは当然であるが，いずれの香気成分も温度が 10°C 上昇すると約2倍揮散し易くなることがわかった。

4. 香気成分揮散のシミュレーション

清酒もろみの発酵中に，発生する炭酸ガスに伴ってどの程度の香気成分が揮散するかを予測するためにシミュレーションを行った。

ここで，香気成分は炭酸ガスの発生量（同時にエタノールの生成量）に比例して生成し，発生する炭酸ガスに伴って揮散すると仮定した。温度は 15°C 一定である。

もろみ中の香気成分の量の変化に関して，物質収支をとると，生成によって増加し，揮散によって減少するので，炭酸ガスの生成 ΔG (mol) に対する香気成分の量の変化 Δx (mol) は次式で表現することができる。

$$\Delta x = (\alpha - C) \Delta G \quad (5)$$

第3図 香気成分揮散のモデル

α は炭酸ガス生成量1mol当りの香気成分の生成量である。揮散量については右边2項で表すことができるが，気中の香気成分濃度(C)は， $C = hX = hx/V$ であるので，⑤式を整理し，微分型にすると，

$$\frac{dx}{dG} = \alpha - hx/V \quad (5')$$

となり，炭酸ガスの発生量をパラメーターとした，液中香気成分濃度の変化に関する微分方程式を得た。

香気成分生成量は池見ら¹⁰⁾の報告に基づき設定した。

$\alpha = 46$ (EtOCapr), 55 (i -AmOAc), 370 (EtOAc), 766 (i -AmOH) $\mu\text{mol/mol}$, エタノールは炭酸ガスと同モル生成するので

$$A = 57.5 G \quad (6)$$

$$A \text{ エタノールの量 (ml)}$$

で表すことができる。

$$V = V_0 + 0.92 A / 1,000 \quad (7)$$

$$V \text{ 液量 (l)}$$

となる。 0.92 はエタノールの溶解実積である。

その結果，エタノール濃度は

$$E = 0.1 A / V \quad (8)$$

$$E \text{ エタノール濃度 (vol\%)}$$

で表わせる。

実際のもろみでは，この他にグルコース消費による液量減少の補正が必要であるが¹¹⁾，今回の実験はモデル系でグルコースを含まないので省略した。

揮散定数 h はエタノール濃度により変化するので，第1図をもとにエタノール濃度の関数として表した。

$$h = f(E) \quad (9)$$

以上の式を連立し，ルンゲクッタ法で数値積分し解を求めた。

また同時に第3図に示す装置を用い，上の仮定に基づきモデル実験を行った。香気成分はエタノール中に溶解しているので，エタノール生成と完全に連動して生成することになる。エタノールと炭酸ガスは同モル生成するように両方のマイクロポンプを調整し，経時的に液を採取

第4図 香気成分揮散のシミュレーション (温度 15°C)

第5図 揮散率と温度の関係

し液中の香気成分量を測定した。

これらの計算結果及び実測値を第4図に、液中のエタノール濃度に対する、香気成分の生成量・残量として示した。

図に示すように実測値と計算値はほぼ一致し、先に求めたhは広い範囲で適用可能であることがわかった。

この結果によれば、温度 15°C においては、エタノールが 20% 生成した時点で、酢酸イソアミルは生成量に対して 25%、カプロン酸エチルは 28%、酢酸エチルは 16%、イソアミルアルコールは 0.8% が揮散することがわかった。

また温度を 10°C, 15°C, 20°C にした場合の揮散率の計算結果を第5図に示した。

吟醸仕込みでは低温発酵を行うが、この目的の一つは香気成分の揮散を抑え、より多くの香気成分を残留させることにあるといわれている¹²⁾。

しかし今回の結果でわかるように、確かにそういう傾向にはあるが、これだけで低温仕込の酒の香気成分の多さを説明することは不可能である。やはり低温仕込の効果は酵母の香気成分の生成系に対する作用の方が大きい

第6図 香気成分の米粒による吸着
5°C, 1昼夜静置後の液中残存率を示した。
(α 米 1:液 2)

と考えられる。

前報¹¹⁾で、15°C における清酒もろみの発酵において、酢酸イソアミルは約 27% が揮散するという結果を得たが、今回の結果とはほぼ一致した。

カプロン酸エチルについては、清酒もろみからの揮散率は 13% であり、今回の結果よりかなり低いだが、これは実際のもろみでは米粒が存在するため、これへの吸着により保持され则认为される。

5. 米粒による香気成分の吸着

清酒もろみからの香気成分の揮散は、米粒による香気成分の吸着により大きく影響されると思われる。そこでこの点について検討を行ったものを第6図に示した。

香気成分が米粒に吸着されれば、吸着量に比例して揮散が抑制されると考えられる。

この結果によれば、酢酸エチルは米粒に全く吸着されず、イソアミルアルコール・酢酸イソアミルはエタノール濃度の影響をあまり受けず、それぞれ 20%, 40% が吸着された。

これに対してカプロン酸エチルは液中のエタノール濃度に大きく依存し、エタノール 10% では液中に殆んど存在せず、30% でもわずか 25% しか液中に存在しなかった。

このように香気成分、特にカプロン酸エチルのもろみからの揮散には吸着現象が大きく関与していると考えられる。

またこの吸着現象は、香気成分の酒粕への移行¹³⁾、汙液仕込みでの香気成分の増加¹⁴⁾等にも大きく関与していると考えられる。

清酒もろみ中での香気成分の吸着現象は種々の因子に影響され、大きく吸着量及び吸着のパターンが変化することを認めているが、これについては次報で報告する。

要 約

清酒もろみからの香気成分の揮散のし易さを数量化するために、揮散定数の測定を行った。

香気成分の揮散はエタノール濃度に影響され、エタノール濃度が増加すると揮散し難くなった（特にカブロン酸エチルで顕著）。

また温度が高くなると揮散し易くなるが、10°C 高くなると約2倍揮散し易くなるという結果を得た。

これらの結果をもとに清酒もろみからの香気成分の揮散についてシミュレーションを行った。

また香気成分の米粒への吸着についても検討を行い、カブロン酸エチルは米粒に強く吸着されることを認めた。

文 献

- 1) 伊藤 清, 太田剛雄, 桑原健治, 小幡孝之, 原昌道, 吉沢 淑: 醸協, 投稿中
- 2) 佐藤 信, 蓼沼 誠, 高橋康次郎, 山田広光: 醸協 69, (11) 784 (1973)
- 3) 辻 謙次: 醸協 79, (6) 421 (1984)
- 4) 吉沢 淑, 小柴美津枝, 大塚謙一: 醸協 61, (9) 824 (1966)
- 5) G. C. WILLIAMS: *Am. J. Enol. Vit.* 13, 169 (1962)
- 6) 吉沢 淑: 醸協 68, (1) 59 (1973)
- 7) International Critical Tables, Vol. 3, McGraw-Hill, p. 290 (1928)
- 8) 化学便覧, 改訂版, 丸善 (1975)
- 9) 伊藤 清: 醸協 77, (5) 343 (1982)
- 10) 池見元宏, 斉藤久一, 小泉武夫, 野白喜久雄: 醸協, 79 (2) 119 (1984)
- 11) 永谷正治, 水谷行夫, 難波康之祐: 醸工 51, 35 35 (1973) 178 (1973)
- 12) 萩田 快, 山田正一: 農化 40, (4) 173 (1966)
- 13) 山下美由紀, 浜田 浩, 小嶋 操, 山城敬一: 醸協, 78 (12) 949 (1983)
- 14) 仲田富士男, 浜池正昭, 本馬健光, 布川弥太郎: 昭 59 日本醸酵工学会大会講演要旨集 214