生酒の「ムレ香」と限外ろ過処理

現在、清酒においてもようやく“生酒（非加熱清酒）”が市場に定着し、需要も年々増加の傾向をたどっている。しかし、店頭など流通過程で長期間放置された生酒では、“ムレ香”と呼ばれるオフ・フレーバーが発生し、商品価値を低下させている例もみられる。ムレ香の本体は長い間不明であったが、筆者らによって初めて明らかにされた。今回は、ムレ香の本体と防止法としての実際的な限外ろ過法について解説していただいた。今後はムレ香生成予測式等から生酒の品質管理が飛躍的に進展するものと思われる。

西 村 顕

はじめに

清酒の需要開発の一環として生酒・生貯蔵酒の製品化は清酒業界の主要関心事の1つである。当社は昭和55年に生貯蔵酒の発売を開始し、着実に販売実績をあげ新しいタイプの清酒商品としての定着を計ってきた。しかし、生酒・生貯蔵酒の製品化には「ムレ香」や「甘ダレ」といった生酒独特の劣化を防止することが重要な課題であった。

通常、清酒は上槽過後、生酒のままで一定期間熟成させた後火入れ貯蔵に入る。これは生酒に残存する各種酵素によってその糖組成・アミノ酸組成などを変化させ、各メーカーの目標とする酒質に合わせることが目的である。この熟成工程においては品温と期間の管理が重要であり、生酒を常温で貯蔵した場合には非常に不快な臭いである「ムレ香」やふくらみのない単純な甘味が増加する「甘ダレ」等の香味の劣化が生じる¹⁾。特に「ムレ香」は貯蔵温度が高い程、また貯蔵期間が長い程強く発生し官能評価も明らかに劣った¹⁾。

また最近ブームになっている吟醸酒においても「ムレ香」の生ずるものがあり、それにより評価が著しく低下する場合がある。清酒における香気成分の研究はこれまでに数多く報告^{2,3)}されているが、この生酒の劣化臭としての「ムレ香」に関する研究は殆どみられない。

著者らは生酒の「ムレ香」成分の検索と同定および「ムレ香」の発生防止策として限外ろ過処理の実用化について研究をおこなったので以下にその結果の一部を紹介する。

1. 「ムレ香」成分の検索と同定

当社通常仕込み酒を用い第1図のフローチャートに従

って試料を調製した。ろ過区分は「ムレ香」が発生しないので対照とし、濃縮区分は「ムレ香」が非常に強く発生するので「ムレ香」酒として検索と同定用の試料とした。

両者の香気成分をバージェス・アンド・コールドトラップインジェクター（PT I装置：CHROMPACK 社製）およびGC-MS（HP 5890-HP 5970 B：HP 社製）を使用して分析した結果、「ムレ香」酒に特徴的な成分としてイソバレラルアルデヒド（*i*-Valeraldehyde；*i*-Val）、イソバレリアン酸エチル（Ethyl *i*-valerate；EtOVal）、イソバレラルアルデヒドジエチルアセタール（1,1-Diethoxy-3-methylbutane；1,1-DEB）の3成分を同定した⁴⁾。それらの構造式を第2図に示した。このうち、1,1-DEBはウイスキー・ブランデー中での存在が報告されているが^{5,6)}清酒における報告例がなく、著者らが初めてその存在を認めたものである。さらにGC-匂い嗅ぎ分析をおこなった結果、パネラー全員（3名）が*i*-Valのピークを「ムレ香」、EtOValのピークを「甘いムレ香」様の香りと指摘した。また1,1-DEBについては指摘はなかつ

第1図 試料の調製

Identification of “Mureka” in Sake and Prevention of the Formation by Ultrafiltration
Akira NISHIMURA (Hakutsuru Sake Brewing Co., Ltd.)

① イソバレルアルデヒド (i-Valeraldehyde; i-Val)

② イソバレリアン酸エチル (Ethyl i-valerate; EtOVal)

③ イソバレルアルデヒドジエチルアセタール
(1, 1-Diethoxy-3-methylbutane; 1, 1-DEB)

第2図 「ムレ香」成分の構造式

たが、この物質はコニャック様の香りをもち「ムレ香」においても重要な役割を果たしていると思われる。またこれら3成分を「ムレ香」のしない酒に添加し官能検査をおこなった結果、i-Val 単独でも「ムレ香」のトップノートが再現されたが他の2成分を添加したほうがトップノートおよび口中香ともより良く「ムレ香」を再現した。したがって生酒の「ムレ香」は i-Val, EtOVal, 1, 1-DEB の3成分を主体とした複合香と考えられた。

生酒を常温で貯蔵した場合に生ずる劣化臭は官能的には「ムレ香」あるいは「生老香」と称されており、両者を区別して使用する人、同義語とみなして使用する人など様々な使われ方がされている⁸⁾。大阪国税局鑑定官室によれば「生老香」の強いものは色の濃さ味の多さ、老香の強さなど清酒の劣化を示す項目との相関が強いのに対し、「ムレ香」の認められる酒は各項目との間にはほとんど相関がない⁹⁾。著者らは「ムレ香」とは前述した3成分を主体とした複合香であり、老香が感じられる「生老香」とは同義語でないと考えられている。

2. 限外ろ過 (UF) による「ムレ香」発生の防止とその実用化

近藤らは実験室スケールで清酒の UF 処理の条件および成分の変化等を詳細に検討し¹⁰⁾ UF 処理をおこなうことで「ムレ香」の発生を防止できると報告した¹¹⁾。その他にも UF による生酒の処理について多くの報告^{12,16)}があるものの実用化に関する報告はない。そこで著者らは近藤らの結果¹⁷⁾をもとに UF 処理の実用化について検討した。

① UF 膜の選定

実用化テストには平膜テストにおいて除蛋白率が高く、また生酒の品質劣化防止能が十分にあると確認した¹¹⁾ ホローファイバータイプ (中空糸膜) の UF 膜

第3図 温度とフラックスの関係

(DUS-40; ダイセル化学工業社製, ポリエーテルサルホン, 膜面積 2.7 m², 分画分子量 3万) を使用した。また UF 装置の選定に関する問題点についてはすでに本誌で解説されている¹⁸⁾のでここでは省略した。

② 操作温度

適切な操作温度条件を決めるために品温とフラックス (Flux; 透過速度) との関係について検討し、第3図にその結果を示した。

処理温度を高くすればフラックスは直線的に増加しコスト面からは有利となるが、濃縮が進むと共に残酒中の酵素濃度も高まり酒質の劣化が促進される。品質劣化を少なくするには 10°C 以下での処理が望ましく、以下の実験では 5°C におけるフラックスを比較した。

③ 操作流量

最適操作流量を検討するため平均ろ過圧 (入り口圧と出口圧の平均) を一定にした時の流量とフラックスの関係を調べ第4図にその結果を示した。

流量の増加に伴いフラックスは増大し低圧域 (0.5~1.0 atm) では 2.5 m³/hr に最大値をもちそれ以上の流量では逆に低下する。これは流量を増すことで線速度が増し、膜近傍での濃度分極によるろ過抵抗を少なくし得る

第4図 流量とフラックスの関係

第5図 操作圧力とフラックスの関係

が¹⁹⁾、この効果は $2.5 \text{ m}^3/\text{hr}$ まででそれ以上流量を増しても入り口、出口間の圧力損失が大きくなり有効過圧が低下するためだと考えている。高圧域 ($1.5 \sim 2.0 \text{ atm}$) では低圧域に比べ濃度分極がより顕著に生じるためか実験の範囲内では流量に比例してフラックスが増大した。したがって最適操作流量は $2.5 \text{ m}^3/\text{hr}$ 程度と考えている。

④ 操作圧

第5図に流量を一定 ($2.5 \text{ m}^3/\text{hr}$) にした時のろ過圧とフラックスの関係を示した。ろ過圧が高くなるに従いフラックスは大きくなるが、高圧になるほど圧力による効率は低下する。あまり高圧で使用すると膜の圧密化¹⁹⁾ やフォーリング現象 (膜汚染)²⁰⁾ が起こり膜の再生効率を低下させる危険性がある。したがって最適操作圧は $1.5 \sim 2.0 \text{ atm}$ 程度と考えている。

⑤ 濃縮倍率

清酒を UF 処理した場合、必ず濃縮酒が残る。現状では有効な利用法がないので欠減として直接的にコストに影響する。したがって濃縮倍率をできる限り高め、かつ残った濃縮酒から有用成分を効率良く回収することが重要である。そこで濃縮倍率とフラックス、蛋白質濃度の関係を検討し第6図にその結果を示した。フラックスは濃縮倍率の対数に対し直線的に減少し、典型的な濃度分

第6図 濃縮倍率とフラックス、蛋白質濃度の関係

第7図 定容ろ過法による濃縮酒からのアルコールの回収

極支配のろ過形式を示した。しかもその傾きは小さく100倍以上の濃縮も比較的容易であり、この実験では140まで濃縮が可能であった。濃縮倍率が40倍付近で直線の傾きが小さくなる傾向が認められたが原因は不明である。

また濃縮倍率が高くなるにしたがい透過酒の蛋白濃度は徐々に高くなったが、その増加量は非常に少なく140倍濃縮においてもろ過初期の1.6倍であり、透過酒の品質保持には問題がなかった。

⑥ 濃縮酒からの有用成分の回収

濃縮酒からの有用成分の回収は効率を上げるため、できる限り定容ろ過法に近い条件となるように漸次水を追加しながらおこなった。第7図に有用成分としてアルコール分の回収結果を示した。

残存アルコール濃度、累積回収率ともに定容ろ過法での理論曲線にほぼ近い値を示した。この結果より残酒の3倍量の水を使用すれば95%の回収率となり、140倍濃縮の場合欠減0.04%以下にできる。しかし、最終濃縮倍率が低い場合、有用成分の回収に使用する水量が多くなるため透過酒のアルコール度数が低下し好ましくない。したがって実用的には濃縮倍率を100倍以上に設定する必要がある。

⑦ バックフラッシュ洗浄 (逆圧洗浄) 法の検討

濃度分極が激しい場合やゲル層支配となる場合¹⁹⁾ UF処理中に圧力を逆転させ透過液で膜表面を洗浄するバックフラッシュ洗浄を行うことでろ過効率を高めることができる。SF膜による醤油おりのろ過ではこのバックフラッシュ洗浄によりフラックスの回復が認められている²¹⁾。そこで清酒のUF処理におけるバックフラッシュ洗浄の効果について検討し第8図にその結果を示した。

ろ過開始後30分ごとに30秒間バックフラッシュ洗浄を行った場合、行わない場合に比べフラックスは10

第 8 図 バックフラッシュ洗浄の効果

～15% 向上したにすぎず、期待したほどの大きな効果はなかった。

⑧ UF 膜の洗浄条件

第 9 図に原酒を 100 l 処理した後、水洗浄および 0.5 % NaOH 水溶液による洗浄効果について検討した結果を示した。UF 膜の再生効率水のフラックス (Water Flux) を測定して比較した。

水のフラックスの回復は水洗浄のみでは 32.8 % であったが、0.5 % NaOH 水溶液により 0.5 時間洗浄することで 57.9 %, 17 時間洗浄することで 82.8 % まで回復した。このことより 0.5 % NaOH 水溶液で洗浄する時間が長い程、膜の再生効率が良くなることがわかった。

次に濃縮を伴わない過処理 (循環処理) をおこなった後、3000 l の原酒処理テスト (濃縮処理) を繰り返す、その時のフラックスの変化および洗浄条件の検討をおこない、その結果を第 10 図に示した。

図から明らかなように 0.5 % NaOH 水溶液および

第 9 図 水及び NaOH 溶液の洗浄効果

(○) : 初期値, (●) : 水洗浄 1.0 時間
(□) : 0.5 % NaOH 溶液洗浄 0.5 時間
(■) : 0.5 % NaOH 溶液洗浄 17 時間

第 10 図 濃縮テストにおける洗浄効果

洗浄① : 水洗浄 (1.0 時間), 洗浄② : 0.5 % NaOH 溶液洗浄 (0.5 時間), 洗浄③ : 0.5 % NaOH 溶液洗浄 (0.5 時間) + 20 % EtOH 溶液洗浄 (0.5 時間), 洗浄④ : 0.5 % NaOH 溶液洗浄 (1.0 時間) + 20 % EtOH 溶液洗浄 (0.5 時間), 洗浄⑤ : 0.5 % NaOH 溶液洗浄 (73 時間) + 20 % EtOH 溶液洗浄 (0.5 時間)

20 % EtOH 水溶液で十分フラックスは回復する。しかし、NaOH 水溶液での洗浄時間が短いとフラックスの回復が不十分となり、著者らの経験によれば最低 2 ～ 3 時間は必要である。図中の洗浄③、洗浄④後のフラックスの値から推定できるように、この条件でも長時間使用した場合、その使用回数に応じ洗浄後のフラックスは徐々に低下するものと考えられる。このようにフラックスの回復が不十分な場合は洗浄⑤のように 0.5 ～ 1.0 % NaOH 水溶液中に 1 ～ 3 日間浸漬洗浄することでほぼ完全に回復する。

以上述べてきた結果をもとに膜面積 32.4 m² の UF 装置を導入した。前述の条件下で現在までに 8000 時間以上順調に稼働している。

3. UF 処理酒と UF 未処理酒の「ムレ香」成分

生酒を UF 処理することで「ムレ香」の発生を防止できることは官能的には明らかになっている¹¹⁾。そこで UF 処理酒と UF 未処理酒において著者らが同定した「ムレ香」の主要な成分 (*i*-Val, EtOVal, 1,1-DEB) にどのような差があるのか検討した。

第 11 図に当社が導入した UF 装置でろ過処理をおこなった生酒と未処理の生酒を 30 °C で 1 カ月貯蔵した後、PTI 装置および GC (FID) を用いて分析したガスクロマトグラムを示した。

「ムレ香」の主要な成分である *i*-Val (ピーク①), EtOVal (ピーク②), 1,1-DEB (ピーク③) は UF 未処理酒では顕著に増加しているが UF 処理酒ではほとんど増えていない。

このことは官能検査において UF 処理をおこなって

第 11 図 UF 処理酒と UF 未処理酒のガスクロマトグラム (30°C, 1 カ月貯蔵後)

いない生酒を 30°C で 1 カ月貯蔵した場合に「ムレ香」が増加することと一致していた。したがって、官能検査と成分分析の両面から UF 処理により生酒の「ムレ香」発生を防止できることが明らかになった。

4. ま と め

清酒を火入れせずに常温で貯蔵した場合に生ずる劣化臭である「ムレ香」は生酒にとり品質上致命的な欠点となる。しかし、生酒の「ムレ香」発生を防止する手段としては今のところ UF 処理を行う以外に良い方法がない。今後生酒の品質保持を目的として UF 装置を導入する場合、今回述べたように処理コストが高くない操作条件を検討することが重要である。また当然のことであるが「ムレ香」の発生した後 UF 処理をおこなっても「ムレ香」を除去することはできない。

UF 処理あるいは火入れにより「ムレ香」の発生を防止できることより、「ムレ香」の生成には何らかの酵素が関与していると考えられる。今までは官能的にしか「ムレ香」を検知することができなかったが、その主成分を同定したことでより詳細な研究が可能となった。現在「ムレ香」成分の定量方法を確立し生酒の貯蔵期間中

の 3 成分の経時変化などを測定し、「ムレ香」の生成機構について検討中である。それが明らかになれば、UF 処理をおこなわなくても「ムレ香」の発生しない生酒の製造が可能となるかもしれない。 <白鶴酒造(株)>

文 献

- 1) 近藤恭一, 草間 透, 中沢英五郎, 竹村成三: 醸協, 78, (4) 303 (1983)
- 2) 吉沢 淑: 醸協, 75, (6) 451 (1977)
- 3) 高橋康次郎: 醸協, 72, (12) 839 (1977)
- 4) 西村 顕, 近藤恭一, 中沢英五郎, 三島秀夫, 竹村成三: 醸酵工学, 67, 印刷中, (1989)
- 5) 増田正裕, 杉林勝男: 醸協, 75, (6) 480 (1980)
- 6) 西村駿一: 醸協, 75, (6) 485 (1980)
- 7) 高島靖弘: 香料, No. 103, 45 (1973)
- 8) 山本奈美, 筒井謙之, 白上公久, 斎藤富男: 醸協, 83, (11) 775 (1976)
- 9) 大阪国税局鑑定官室: 醸協, 83, (3) 144 (1989)
- 10) 近藤恭一, 大場俊輝, 中村欽一: 醸協, 79, (4) 267 (1984)
- 11) 近藤恭一, 草間 透, 中沢英五郎, 竹村成三: 醸協, 79, (2) 142 (1984)
- 12) 今井四郎, 遠藤久夫, 川端修一, 藤井康二郎, 今井次雄: 醸協, 72, (1) 65 (1977)
- 13) 佐藤 信, 大場俊輝, 高橋康次郎, 梅原康夫: 醸酵工学, 55, 84 (1977)
- 14) 梅原康夫, 仲田富士夫, 浜地正明, 本馬健光: 醸協, 73, (1) 59 (1978)
- 15) 大場俊輝, 高橋康次郎, 早川俊介, 難波康之祐, 佐藤 信: 醸協, 73, (12) 951 (1978)
- 16) 神田晃敬, 浜地正昭, 本馬健光: 醸協, 81, (4) 259 (1986)
- 17) 灘酒研究会編: 「統灘酒」 p 314
- 18) 三島秀夫: 醸協, 81, (10) 697 (1986)
- 19) 萩原文二, 橋本光一著: 「膜による分離法」講談社サイエンティフィク
- 20) 野村男次: 化学と生物, 22, 166 (1984)
- 21) 楠戸 修, 浜本義人, 三宅紹資: 醬研, 7, No. 3, 108 (1981)

●執筆者紹介 (順不同・敬称略)

西村 顕 <Akira HISHIMURA>

昭和33年5月8日生れ<勤務先とその所在地>白鶴酒造(株), 〒658 兵庫県神戸市東灘区住吉南町 4-5-5<略歴>昭和57年大阪大学工学部醸酵工学科卒, 同年白鶴酒造(株)入社, 現在に至る<抱負>誰にでもおいしく楽しく飲んでもらえる酒を造りたい<趣味>テニス, ゴルフ, 勝てない将棋。

原 昌道 <Shiodo HARA>

昭和7年11月23日生れ<勤務先とその所在地>国税庁醸造試験所, 〒114 東京都北区滝野川2-6-30<略歴>昭和32年京都大学大学院農学研究科修士課程(農芸化学専攻)修了, 同年国税庁採用, 49年醸造試験所第1研究室主任研究員, 50年同所第7研究室室長, 58年大阪国税局間税部鑑定官室長, 62年醸造試験所第1研究室室長, 平成元年4月同所所長<抱負>酒類を中核としたライフサイエンス研究<趣味>音楽, ゴルフ, 将棋等と幅広く楽しんでいる。