蒸留酒の製造に関する研究(第3報)*

ウイスキー原酒の蒸留におけるフーゼル油の動向について

中 村 秀 雄 (合同酒精株式会社)

昭和 39 年 9 月 14 日 受 理

緒 言

著者は第1報⁽¹⁾において、ウイスキー原酒の蒸留における成分の推移について報告し、フーゼル油の留出をパニリン硫酸法で分析した場合、留出区分によってその反応の呈色が順次変化することを認め、また第2報⁽²⁾においてガスクロマトグラフィーによる分析の結果からも、フーゼル油の留出の状態に差のあることを指摘し、これは留出時における各分留液のフーゼル油含有量の差のみならず、組成に差があるためと推定した。パニリン硫酸反応による各高級アルコールの呈色の差については、すでに吉沢ら⁽³⁾が報告しており、また G. H. Osborn⁽⁴⁾ らもフルフラール硫酸反応において似たような高級アルコールの呈色の差を認めている。著者はウイスキー原酒の蒸留における分割蒸留の分留液について、パニリン硫酸反応とガスクロマトグラフィー分析から、各分留区分のフーゼル油の組成について 2, 3 の知見を得たのでここに報告する。

実 験 の 部

I. 試 料

実験に用いたウイスキー原酒の製造方法は第1報⁽¹⁾に記載した方法と同じく、その分留液の採取方法も同様に行ない全体を 12 区分とし、初めの 4 区分は 72 l ずつ、後の 8 区分は 144 l ずつ採取した。各分留液の分析は第1表のとおりである。

II. パニリン硫酸法による分留液の分析について

分留液はまずフーゼル油の含有量を知るため

* Studies on the Manufacture of Distilled Liquor. Part III. Research for the Changes of Fusel Oil in the Distillation of Raw Whisky.

By Hideo NAKAMURA (Godo Shusei Co., Ltd.)

にパニリン硫酸法により分析した。

1. 分析法：分留液は初留、中留においてはそのフーゼル油含有量が多く、発色が強すぎるので、蒸留水で稀釈して分析に供した。稀釈率は 1/50 である。

分析は試料 1 ml に対し、パニリン硫酸 2 ml を加えて 3 分間沸騰湯中にて加熱後、急冷し蒸留水 1 ml を加えて 30 分後の呈色を測定した。色度の測定は日立 FPW-4 型光電比色計を用い、10 mm のセルを用い 500 m μ で測定した。定量はあらかじめ作成したフーゼル油の標準曲線を用いて求めた。

さらに同じ試料について、370, 420, 470, 500, 530, 550, 570, 610, 660, 750 m μ の各波長のフィルターを用いて測定した。

2. 結果及び考察：各分留液のパニリン硫酸法による分析の結果は第1表の通りである。

フーゼル油は初留に高く等差級数的に減少し、その呈色は初留では青紫色を呈し、しだいに紫色となり、後留に進むにつれて紫微赤色に変化する。また各波長におけ

第1表 分留液の分析

分留液 区分	留出量 (l)	粗留 液温 (°C)	官 能	アルコ ール (v %)	フーゼル油 (パニリン 硫酸法) (g %)	パニリン硫酸 による 呈色
1	72	84.0	初留臭+	73.0	0.50	BP
2	72	86.0	" +	74.0	0.46	"
3	72	86.0		73.0	0.42	"
4	72	86.0		72.0	0.40	"
5	144	86.5		70.0	0.36	"
6	144	88.0		68.0	0.30	P
7	144	89.0		62.0	0.26	"
8	144	90.5	後留臭+	54.0	0.18	PSR
9	144	92.5	" +	45.0	0.10	"
10	144	94.0	" +	34.0	0.05	"
11	144	95.5	" +	20.0	0.02	"
12	144	97.0	" +	7.0	0	"

(注) パニリン硫酸によるフーゼル油の呈色は

BP: 青紫色, P: 紫色, PSR: 紫微赤色を示す。

第 1 図 バニリン硫酸反応による分留液の吸収曲線

第 2 図 バニリン硫酸反応による初留, 中留, 後留の吸収曲線
 I : 初留部 (1/50 稀釈) II : 中留部 (1/20 稀釈)
 III : 後留部 (1/2 稀釈)

第 3 図 バニリン硫酸反応によるイソブチルアルコールと
 イソアミルアルコールの吸収曲線
 I : 0.25% イソブチルアルコール
 II : 0.25% イソアミルアルコール
 III : 0.25% イソブチルアルコール, 0.25% イソアミルアルコール (1:1)
 IV : 0.25% イソブチルアルコール, 0.25% イソアミルアルコール (1:4)

る吸収を図に示すと第 1 図のとおりである。

すなわち, 図によって明らかなように 515 mμ 及び 570 mμ の 2 か所にピークを認めるが, 分留区分 No. 9 以下の後留部は 570 mμ のピークがほとんど消失し, 515 mμ が主となる. 全体的にみると初留の方が吸収が強く, 後留の方が弱くなるのは, フーゼル油の含有量に比例して発色が弱まるためである. しかして 515 mμ と 570 mμ の 2 つのピークを比較すると, 分留区分の 1 区におけるピークは 515 mμ より 570 mμ の方が強く, 2~6 区はしだいに吸収を低下させながら, 特に 515 mμ より 570 mμ の方が大きく低下し, 7~8 区に達すると 570 mμ はピークを示さずショルダーとなり, 9 区以下では 570 mμ に全くピークを認めない. すなわち 515 mμ も次第に減少するが, 570 mμ の方が相対的に大きく低下すること, すなわち成分的にみて初留では 570 mμ の発色を示す成分が中留より多いことがわかる. 第 1 図の場合は各分留区分とも前述のとおり 1/50 に稀釈して行ったため, 後留区分は吸収が小さいので, 次に初留, 中留, 後留の各部について, 初留は青紫色を呈した 1~2 区, 中留は紫色を示した 6~8 区, 後留は紫微赤色を示した 10~12 区を用いて, それぞれを初留 1/50, 中留 1/20, 後留 1/2 に稀釈して比較したのが第 2 図である. 初留は 570 mμ のピークがほぼ 515 mμ に近いが, 中留は 570 mμ でショルダーを示すに過ぎず, 515 mμ の吸収よりずっと低く, 後留は 570 mμ に全くピークを認めず, ほぼ等しい強さの吸収で比較しても, 初留, 中留, 後留で明らかな差異を認める.

515 mμ, 570 mμ の 2 つのピークとその吸収の強さの変化は各分留区分に含有される高級アルコールの組成及び量に基づくものであって, その主なものはイソブチルアルコールとイソアミルアルコールであるから, この両者の標準品について 0.25% の濃度で同様にバニリン硫酸法で発色させて,

比色分析した曲線が第3図のとおりである。イソブチルアルコールは 570m μ に吸収を示し、イソアミルアルコールは 515m μ に吸収を示す。そして同濃度にかかわらず発色の吸光度はイソブチルアルコールの方がイソアミルアルコールより強く、約 1.9 倍を示す。イソブチルアルコールとイソアミルアルコールを 1:1 並びに 1:4 の比率で混合したものについても同様に測定したが、図のとおり 1:1 の混合物は 515, 570m μ のピークがほぼ等しい吸収を示し、分留液の 1~2 区、すなわち初留に相似た比率を示し、1:4 の混合物は 570m μ のピークはややショルダーを示し、6~8 区、すなわち中留に相似た比率を示す。すなわち以上の点から初留では割合に 570m μ の吸収が強く、中留、後留に進むに従って 570m μ のピークは低くなり、相対的に 515m μ のピークの低下の弱いことは、フーゼル油の成分構成が初留ではイソアミルアルコールに比較してイソブチルアルコールが多く、中留、後留に進むとしたいにイソブチルアルコールは急速に減少して消失するのに反して、イソアミルアルコールの減少の割合はかなりゆっくりであると考えられる。

III. ガスクロマトグラフィーによる分留液のフーゼル油の分析

次に分留液のフーゼル油の内部組成を知るために試料を直接及びクロロホルム抽出で前処理したものについて、ガスクロマトグラフィーによる分析を行ない、主としてイソブチルアルコール、イソアミルアルコールの比率について検討した。

1. 分析法： 試料は前述のものと同じく、一方は分留液を原液のまま約 0.02 ml ずつ注入した。一方は Roese⁽⁵⁾ 法に基づき試料 50 ml ずつに対してアルコール濃度の高い区については希釈し、低い区についてはあらかじめ不純物を含まないことをガスクロマトグラフにより確認したエタノールを用いて、いずれもアルコール濃度が 30% となるように調整し、その各試料に対してクロロホルム 10 ml を添加し分液漏斗で十分に振盪後、静置してクロロホルム部をとってその約 0.02 ml を注入して分析した。

原液の場合はあらかじめ作成せる既知のイソブチルアルコール、イソアミルアルコールのガスクロマトグラムの面積の比から求めた比率を用いて両者の百分率を求めた。クロロホルム抽

出法の場合はあらかじめ秤量せる既知のノルマルブチルアルコールを内部標準とし、クロマトグラムの面積からあらかじめ作成した検量線を用いて定量した。

分析に用いた装置は日立 KGL-2 型、検出部は熱伝導度型で、分析条件はカラムは polyethylene glycol 1500 と glycerin を直結したものを用い、キャリアガスは He、流速 36 ml/min、圧力 0.8 kg/cm²、温度 80° で実施した。

2. 結果及び考察 分析の結果を原液法とクロロホルム抽出法について述べる。原液法の場合は各分留液中に存在するイソブチルアルコールとイソアミルアルコールの百分率は第2表のとおりである。すなわちイソブチルアルコールに対するイソアミルアルコールの比率は1区では 1.38 であるが、中留、後留へ進むにつれて比率は上昇し、

10 区では 5.60 に達す

る。すなわ

ちイソブチルアルコ

ルの減少率

がイソアミ

ルアルコ

ルの減少よ

り急速であ

ることがわ

かる。

抽出法の

結果は第3

第2表 分留液におけるイソブチルアルコールとイソアミルアルコールの百分率 (原液法)

分留液区分	(A) イソブチル アルコール (%)	(B) イソアミル アルコール (%)	B/A 比率
1	42	58	1.38
2	36	64	1.77
3	33	67	2.03
4	32	68	2.12
5	29	71	2.44
6	28	72	2.57
7	27	73	2.70
8	25	75	3.00
9	22	78	3.54
10	15	85	5.60
11	0	100	∞
12	0	0	—

第3表 分留液における高級アルコール (抽出法)

分留液区分	ノルマル ブチル アルコール	(A) イソブチル アルコール (g%)	(B) イソアミル アルコール (g%)	A+B 計	A/B 比率
1	+	0.140	0.248	0.388	1.77
2	+	0.132	0.252	0.384	1.90
3	+	0.120	0.280	0.400	2.30
4	+	0.110	0.274	0.384	2.46
5	+	0.090	0.256	0.346	2.84
6	+	0.080	0.234	0.314	2.90
7	+	0.060	0.216	0.276	3.60
8	+	0.036	0.146	0.182	4.05
9	+	0.014	0.076	0.090	5.42
10	+	0.006	0.022	0.028	7.33
11	—	0	0.006	0.006	∞
12	—	0	0	0	—

第 4 図 分留液のイソアミルアルコール/
イソブチルアルコールの比率曲線
I : 直接法 II : 抽出法

いため定性にとどめた。すなわちノルマルプロピルアルコールは 1 区において最も多くピークを示し、以下しだいに減少して 6 区に至り、以後 7~10 区とやや急速に減少して消失する。イソブチルアルコール、イソアミルアルコールの減少の仕方はやや相違を示し、イソブチルアルコールの減少に比べるとイソアミルアルコールの減少はややゆるやかである。従ってイソブチルアルコールに対するイソアミルアルコールの比率も後留に進むに従って大となり、直接法と同様の傾向を示す。

イソブチルアルコールに対するイソアミルアルコールの比率につき、直接法と抽出法を比較すると第 4 図のとおりである。図から明らかなように両法ともほぼ相似した傾向を示し、留出初期の 1~3 区では比較的にイソブチルアルコールが多く、イソアミルアルコールの 50~70% 量を含むが、中留になるとイソアミルアルコールの占める比率が高くなり、4~8 区で 2~3 倍量を示し、後留の 7~11 区ではイソブチルアルコールの留出が極めて減少するので相対的にイソアミルアルコールが増加し 3~8 倍量を示すに至る。

すなわちイソブチルアルコールとイソアミルアルコールの留出状態にはやや相違があり、蒸発係数及び共沸点などの関係からイソブチルアルコールの方が早目に留出

表のとおりである。イソブチルアルコールとイソアミルアルコールは前述のとおり、ノルマルブチルアルコールを内部標準としてあらかじめ作成した標準検量線を用いて定量した。ノルマルブチルアルコールはピークが小さ

し、イソアミルアルコールの方が緩慢に留出することが明らかである。

直接法と抽出法の曲線は相似した様相を示すが、イソブチルアルコールに対するイソアミルアルコールの比率が全体的にみて抽出法において高いのは、抽出法の場合、クロロホルムに対する分配係数が、イソアミルアルコールの方がイソブチルアルコールよりも高いためと考えられる。特に後留部の 8~10 区でその傾向の強いことは、後留ではイソブチルアルコールが極めて微量のため、その傾向が顕著に現われるものであろう。

以上の結果から、各分留区分のガスクロマトグラフによるイソブチルアルコールとイソアミルアルコールの分析結果を、抽出法の場合に基づいて留出曲線とすると第 5 図のごとくであり、同時に両成分の合計量の留出曲線及び II において分析したバニリン硫酸法によるフーゼル油の留出曲線も示す。図からわかるように、イソブチルアルコールは初留からしだいに下降してほぼ等差級数的に減少するが、イソアミルアルコールは 1~2 区より 3~4 区で若干の上昇を認め、その後緩慢な曲線を示しつつ下降する。従って合計量曲線も 1 区より 2~3 区でやや高く、以下しだいに下降する。

第 5 図 分留液におけるフーゼル油の留出曲線

- I フーゼル油 (バニリン硫酸法)
- II イソブチルアルコール (ガスクロマトグラフ法)
- III イソアミルアルコール (ガスクロマトグラフ法)
- IV イソブチルアルコール+イソアミルアルコール (ガスクロマトグラフ法)

バニリン硫酸法によるフーゼル油の留出曲線は初留からはほぼ直線状に低下し、全体的にみるとイソブチルアルコールとイソアミルアルコールの合計量曲線より若干含有量が多い傾向を示し、中でも初留部分の 1~4 区にお

いてその差が大きい。すなわち第5図の斜線の部分であって、これはイソブチルアルコール、イソアミルアルコール以外の高級アルコール類や、パニリン硫酸反応で呈色するフーゼル油以外の成分、たとえばアルデヒドや高級アルコールのエステル類の存在のためであろう。これらの揮発性成分は第1報⁽¹⁾において示したとおり留出時に初留に集積するからこの部分はそれらの成分の影響であろう。

吉沢ら⁽⁶⁾は各国の製品ウイスキーの分析の結果、イソブチルアルコールとイソアミルアルコールの比が1:2.0~3.5の範囲内に存在するものが良く、比率の極端なものは良好でないこと、またスコッチ産の優良品は比率が1に近い傾向にあると述べている。A. J. Liebmann⁽⁷⁾らは貯蔵中にフーゼル油が増減せぬことを報告しているが、第1報⁽¹⁾に述べた如く熟成後の高級アルコールの組成と蒸留直後の組成とは変わらないことが考えられるから、熟成後の優良原酒の高級アルコールの組成から蒸留時における留液の採取区分について、一つの判定の基準を設定することができよう。従ってスコッチウイスキー製品と原酒について抽出法によって前と同じ条件下で分析した結果は第4表のとおりである。

第4表 ウイスキーの高級アルコール (製品及び原酒)

No.	分類	産地	アルコール (%)	(A)	(B)	A+B 計 (g%)	A/B 比率
				イソブチル アルコール (g%)	イソアミル アルコール (g%)		
1	製品	スコットランド	43	0.020	0.026	0.046	1.30
2	"	"	43	0.020	0.034	0.054	1.70
3	"	"	42	0.024	0.044	0.068	1.83
4	原酒	"	60	0.061	0.164	0.225	2.68

その結果は吉沢ら⁽⁶⁾の述べているのと同じく製品・原酒ともイソブチルアルコールに対するイソアミルアルコールの比率が1~3の間にある。しかもその比率はかなり1に近く、吉沢らの結果でも日本のウイスキーが1.9~5.6の間の値を示して、平均値3.2であるのに反してスコッチウイスキーは0.6~3.8で、平均値1.8とかなりの差を認めた。もちろん製品の場合においては調合時における加工も考えられるが、フーゼル油の含有量としてはほとんど影響を与えぬ量であるから、スコッチと国産品との間にはかなりの差のあることは明らかである。その原因は、原料、製麦、糖化、発酵など多くの要因に基づくと考えられるが、少なくとも蒸留に関する限り第4図からも明らかなように、その比率は1~3区で2以

下、3~6区で2~3の間、7~9区で3~4の間を示すので、分留液を混合する場合、その比率を小さく、すなわちイソブチルアルコールを多くするためには初留を多目に、そして後留はやや早く除去した方がスコッチに近い組成の原酒を得ることができよう。

また高級アルコールの組成は各品種によって異なるが、同様の考え方からブランデー、ラムなどの蒸留酒の場合も蒸留時における一判定基準として利用できるのではないかと考えられる。

要 約

(1) ウイスキー原酒の蒸留に際して分割蒸留を実施し、その分留液について留出するフーゼル油の動向を検討した。

(2) パニリン硫酸反応による分析の結果は、初留の方の1~6区ではイソブチルアルコールが多く含有されるため青紫色を呈し、比色分析の結果でも515m μ 、570m μ の2か所にピークを認めた。7~9区では紫色を呈して570m μ のピークが極めて減少してショルダーを示し、イソブチルアルコールが非常に少なくなったことを示した。10~12区ではイソアミルアルコールが主体であって、従って呈色も紫微赤色を示し、570m μ のピークは全く消失して認められない。

(3) ガスクロマトグラフの分析の結果も、2の結果をうらづけるもので、初留の方ではイソアミルアルコールに対してイソブチルアルコールの量が割合に多いが、中留、後留と進むにつれて、イソブチルアルコールはほぼ直線状に減少するのに対して、イソアミルアルコールの低下は極めて緩慢なことがわかった。イソブチルアルコールに対するイソアミルアルコールの比率は、最初1.38であるが最後には5.60に達する。

(4) スコッチウイスキーの製品及び原酒のイソブチルアルコールに対するイソアミルアルコールの比率は1~3の間にあり、少なくとも蒸留に関する限り初留はやや多く採取し、そして後留の除去はやや早目にすることがスコッチに近い組成の原酒を得られると考えられる。高級アルコールの組成とその成分の比率は、蒸留酒の場合において、蒸留に際しての中留採取区分の一判定基準として用いられよう。

終りに臨み御指導を賜った合同酒精株式会社堀常務、根元工場長、並びに中央研究所今井所長、入江課長に御礼申し上げます。また発表の機会を与えられた合同酒精株式会社役員室に対して謝意を表わします。

- (1) 中村秀雄 : 本誌, **37**, 309 (1963).
- (2) 中村秀雄 : 本誌, **37**, 315 (1963).
- (3) 吉沢 淑, 岩附 守 : 日醸協, **54**, 83 (1959).
- (4) G. H. Osborn et al. : *The Analyst*, **77**, 260

(1952).

- (5) 東大農学部農芸化学科編 : 実験農芸化学, 下巻, 朝倉書店, p. 584.
 - (6) 吉沢 淑, 今井四郎, 大塚謙一 : 日醸協, **57**, 417 (1962).
 - (7) A. J. Liebmman, Maurice Rosenblatt : *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 994 (1943).
 - (8) A. J. Liebmman, Maurice Rosenblatt : *ibid.*, **41**, 534 (1949).
-