

粕ブランデーの香味改良について

村木弘行, 四條徳崇, 多田靖次

(昭和32年10月15日受理)

Studies on the Flavor Improvement of Pomace Brandy

By Hiroyuki MURAKI, Noritaka SHIJO, and Seiji TADA

Chlorophyllin and its derivatives were applied for the flavor improvement of pomace brandy, and good results were obtained by the use of the optimum amount of chlorophyllin. Less amount of chlorophyllin had only insufficient effects, and more amount of it gave off-odors to the brandy. It is desirable, therefore, to find the right amount to be used by a preliminary test.

The use of unstable derivatives, such as pheophorbide, is convenient for the extinction of the green color. It is also successful to add chlorophyllin to "singling", the green color of which is removed by the second distillation.

The treatment did not cause almost any change in the ordinary constituents, but caused a decrease of ultraviolet absorption in the region of 220~280 m μ . The degree of this decrease may be related to the flavor improvement of the brandy.

The effects of the ultraviolet radiation add the removal of O₂ to the action of chlorophyllin were examined organoleptically and spectrophotometrically, and some results were obtained. It was found that the storage of the treated and untreated pomace brandies caused some changes in the ultraviolet absorption spectra.

緒 言

すぐれた本格ブランデーを作るためには、いうまでもなくブドウ酒を原料として蒸溜し、その溜液を5年から10年以上の長期間にわたって樽につめて貯蔵しなければならぬ。しかしこのような本格的ブランデー製造が実際に成り立つためには、それに相応する経済的基盤が必要であって、現在の日本に於てはその実現は中々困難なことと思われる。こういう経済的な面から考えて、本格ブランデーよりは有利で、現在の日本に於ても比較的製造しやすいと思われるのは粕ブランデーである。粕ブランデーはブドウ酒圧搾粕を原

料とするブランデーであって、いわばブドウ酒製造の副生物として得られるものだからである。しかし粕ブランデーは酒質の点で重大な欠点を持つ。すなわち本格ブランデーとはちがって特有の粕臭があり、そのため特殊の嗜好家以外には必ずしも一般に好まれるものではない。

上述の事情を考え合わせる時、ここに粕ブランデーの香味の改良——粕臭の除去ということが大きな問題として浮んで来るのである。ブランデーに望ましくない香味があった場合これを除去することは、従来も時として問題になったことであって、CAFFRE¹⁾は活性炭を用いて不良香を吸着除去しているが、この方法では正常な香味成分まで同時に除去されるので、ブランデーの風味が殆んど失われてしまう欠点がある。著者らは、Chlorophyll, Chlorophyllin あるいはその誘導体がある種の官能的悪臭を除去する作用を持ち、すでに実際面にも使用されてその効果も多人数に確認されている事実から着想して、試みに粕ブランデーの粕臭除去のために Chlorophyllin を適用してその効果を調べたところ、たしかに官能的によい方向に香の変ることを認め得た。このことについては、Chlorophyllin による飲料用アルコールの精製法の一部として、すでに要旨を発表した²⁾通りであるが、その実験結果についてやや詳細な点をここに報告する。

なお、本件等に関しては特許認可済である。

実験方法

1. 供試ブランデー

Table 1 に示した通り7点のブランデーを供試した。No. 1, 2, 6 の3点は当研究所の試醸品、No. 3, 4, 5, 7 の4点は3社の醸造家による製品であり、No. 6 (樽貯蔵)を除いてはいずれも斗ビン或いは斗ガメに1~2年貯蔵されたものである。

2. 処理法

市販 Cu-Chlorophyllin Na 塩 (以下 Cph と略記) を用い、その計算量を供試ブランデーに加えて溶解させ、1夜放置した後、蒸溜して Cph を除く。

水溶液に対して Cph を使用する場合は pH を8前後に調整しないと溶解しないが、ブランデーは40%以上のアルコールをふくむので、4.5~5.5 の pH そのままで十分溶解する。蒸溜は少量の水を加えて行い、原容と同量の溜液をとる。Cph の使用量については後に述べる通りである。

結果及び考察

1. 処理効果の官能的判定

供試ブランデーをそれぞれ 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 g/l の Cph で処理し、その脱臭効果を研究所員5名による啗酒を行って判定した。

その結果は Table 1 に示した通りで、Cph の適当な濃度範囲では明らかに香味の改良されたことが認められた。この Cph 濃度では香がやや稀薄になったように感じられるが香の質としては不快臭が少くなり、きれいな感じの香となる。しかし Cph 濃度が過少の場合は効果不十分であり、また過多の場合は粕臭は稀薄になるが、原酒の持たなかった異臭が附与される。この臭は必ずしも不快な臭ではないが、異物の混入した感を与えるため

酎酒の成績はよくない。Cph の最適濃度はブランデーの性質によって異なり、必ずしも一定しないが、本実験の試料については多くは 0.01~0.1 g/l の間にあり、0.03 g/l 附近が最も普遍的に用い得るようである。しかしこの問題は使用する Cph の純度とも関係することであるから、処理前に一応予備試験を行って最適使用量を決定することが必要であろう。

変敗した原料から製造された粕ブランデーは、エステルに似た不快息を持つが、この変敗臭に対しては Cph は殆んど効果がない (Sample No. 7)。アルカリ性蒸溜と併用すれば変敗臭を除くことは出来るが、正常成分の酸やエステルまで同時に失われるので、ブランデーとしての風味は全く消失する。

樽詰して木香のついた試料にそのまま Cph 処理を適用することは、官能判定の結果がよくない (Sample No. 6)。このような試料については一旦再溜した後に処理を加えるのがよいと思われる。

Table 1. Score of the Sensory Test of Pomace Brandies treated with Chlorophyllin

Sample No.	Grape*	Chlorophyllin (g/l)						
		0	0.01	0.03	0.05	0.1	0.5	1.0
1	K	2	1	1	2	2	2	3
2	K	3	3	2	2	2	3	3
3	K	3	2	2	2	3	3	3
4	D	3	3	2	2	2	3	3
5	K	3	2	2	2	3	3	3
6	K	2	2	2	2	2	3	3
7	K	3	3	3	3	3	3	3

* K, Kosyu; D, Delaware

2. 処理ブランデーの分析値

処理ブランデーを常法によって分析した結果は Table 2 に例示した通りで (Sample No. 1), 処理によって著しい変化は認められない。滴定酸度のみが比較的顕著な減少を示しているが、この原因は蒸溜の時に Chlorophyllin の Na 塩によって中和されて溜出しなかったものと思われる。その他の成分の変化は、蒸溜時の条件が必ずしも同じでないことを考慮すれば、有意の差とは考え難い。

Table 2. Analysis of a Pomace Brandy Treated with Chlorophyllin

Chlorophyllin	Alcohol	Acids ^{a)}	Esters ^{b)}	Aldehyde ^{c)}	Methanol	Fusel oil	Furfural
g/l	vol. %			g/l			
0	51.7	0.037	0.125	0.232	0.490	1.795	0.010
0.1	52.1	0.017	0.124	0.222	0.457	1.863	0.008

a) as acetic; b) as ethyl acetate; c) as acetaldehyde.

3. 処理ブランデーの分光的性質

一般分析に現われないような、未知で微少な変化に対する追跡として分光的方法が可能性を持つと考え、210~350 $m\mu$ の近紫外部について吸光度を検した。測定は島津分光光度計 QB 50 型, 光電子通管 1P 28 により, 液層 10 mm で行った。標準としては, 出来るだけ純粋なエタノールを試料と同濃度に稀釈して用いた。このエタノールは最初 40 cm Widmer 分溜管により, 次に精密分溜機 (ステンレスモノリング充填, 塔高 100cm) によって分溜精製したものである。

供試ブランデー及びそれを Cph で処理した時の吸光曲線は Fig. 1 に例示した。(a)は No. 1 の試料をそのまま, (b)は No. 3 の試料を 3 倍稀釈で測定したものであるが, (b)型の吸光曲線を示したのは No. 3 の 1 点のみで, 他はすべて(a)に類似した曲線を示した。

Cph 処理により一般に 220~280 $m\mu$ の間に於て吸光度が減少することが認められるが, この減少は Cph のある濃度に於て最も著しく, これより Cph が多くても少なくとも吸光度は大きい。特に高濃度の Cph で処理すると, ある場合には対照よりも吸光度がかえって大きくなることもあり, これらの差が量的に最も大きく現われるのは 245~250 $m\mu$ の透過率の極大点に於てである³⁾。

この結果と Table 1 (Sample No. 1, 3) とを対比してみると, 吸光度の減少しているものは官能判定の結果もすぐれていることが認められる。これは他の試料についても殆んど例外なくいえることであって, 分光的方法がブランデーの品質を判定する一助となり得る可能性を示すものと考えてよいであろう。ただしアルコールの純度検定とは異なり, ブランデーの微妙な官能的上質さが問題であるだけに, すべての場合について本実験と同様の事が成立つとはいいい切れない。吸光度と香味との関係を更に明確するには尙多くの検討を要すると思われる。従来この種の研究はきわめて少なく, わずかに SISAKYAN ら²⁾ がコニヤックの吸光曲線を測定して, 280 $m\mu$ 附近の極大点に於ける吸光係数と, コニヤックの品質とを結びつけて考えているが, 本実験の結果では Cph 処理によって 280 $m\mu$ の吸光度は大した影響を受けていない。

4. 処理方法に対する検討

1) Chlorophyllin の除去乃至回収: Cph は緑色を呈するため, これを溶解したままでは正常なブランデーの色としては不適當であって, 脱臭後に除去する必要がある。実験室的には本実験で行ったように, 蒸溜によって簡単且つ確実に Cph を除去することが出来るが, 実際問題として考えると製品ブランデーに対して更に蒸溜を繰返すことは, 労力, 熱源を消費すると共にアルコール損失などを伴うので, 望ましい方法とは決していえない。そこで数種の Cph 除去法を試みて, その比較検討を行った。

a. 沈澱法: Cph は水溶液に於てはアルカリ性で溶解し, 酸性では殆んど完全に沈澱する。また純アルコール溶液に於てはアルカリ性で沈澱し, 酸性で溶解する。したがってこれらの溶液に於ては pH を適当に調整することにより, Cph を沈澱させて除くことが出来る。しかしブランデーは水とアルコールとの混液であるため, この場合はアルカリ性でも酸性でも相当の溶解度を示し, pH の調整によって Cph を沈澱させることは出来なかった。

b. 吸着法: 吸着剤として何を用いるかが問題であって, 活性炭のような強力な吸着剤を用いれば Cph の吸着と共にブランデーの香味も減少してしまう。またブランデーの香味に影響しないよう

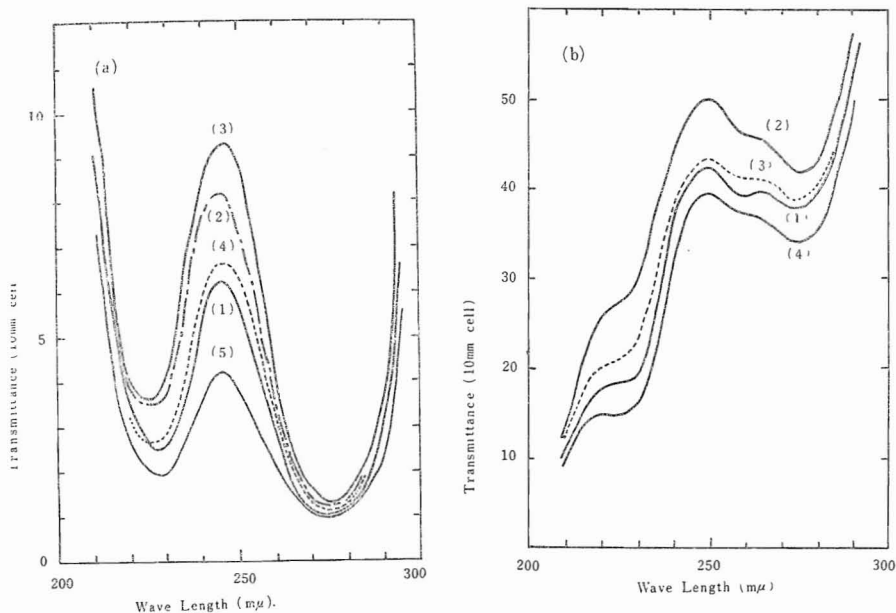


Fig. 1. Effect of the Chlorophyllin Treatment on the Ultraviolet Absorption Spectra of Pomace Brandies.

Curve : (1), (2), (3), (4), (5), 0, 0.01, 0.03, 0.1, 1.0 g/l Cph. used respectively.

吸着剤を用いれば、Cph を完全に除き難い。この両条件を同時に満足させるような良好な吸着剤は現在のところ見出されていない。

c. 初溜液処理法：ブランデーは通常その製造工程中に2回以上の蒸溜操作をふくむことが多し、この場合にはその初溜液 (Singling) に対して Cph 処理を行えば、次の蒸溜操作によって Cph 除くことが出来る。実際に初溜液を用いて行った実験の結果、この場合の脱臭効果は、製品ブランデーに対して処理を加えた場合と大体同じであり、また Cph の除去は完全確実であるから、実際的な良法ということが出来る。ただし初溜液は製品よりも液量が多いから、Cph の使用量はやや多くなる蒸溜廃液中に残った Cph は沈澱法により殆んど完全に沈澱回収することが出来る。けれども、回収 Cph がどの程度に精製、再使用に耐えるかは別に検討の要がある。

d. 分解法：Cu-Chlorophyllin は安定で長く緑色を保つが、Mg-Chlorophyllin、あるいは金属イオンを持たない Pheophorbide は不安定で、特に光線によって分解し、緑色を失って黄褐色となる。褐色は正常なブランデーの色調に対し、同等の妨げにならない。したがって不安定な Chlorophyllin 脱臭処理に用いることが出来れば、特に除去を必要とせず、溶解したまま放置して分解を待てばよい。これらの不安定な Chlorophyllin の脱臭効果を調べるため、Pheophorbide を用いて実験を行った結果、啤酒によって明らかに効果のあることが認められ、また蒸溜して近紫外部吸光曲線を測定したところ、Cu-Chlorophyllin と同様の变化傾向が示された。使用量も Cu-Chlorophyllin と大体同程度で差支えなく、溶解して長時間放置しても異臭が附与されることもない。なお、分解後の色調についてチトメーターで測定を試みたが⁸⁾、ブランデーの色として全く支障のないものであった。この方法も、初溜液処理法と共に最も効果的な良法と考えられる。

2) 処理に要する時間: Cph の溶解後, 香味が改良されるまでにどの位の時間が必要かを検討するため, 試料 No. 1 を用い, Cph 0.03 g/l の濃度に於て, 溶解から蒸溜までの時間を 0 時間, 3 時間, 10 時間, 1 日, 2 日, 3 日, 7 日とした各場合について, 改良効果を官能的に判定した。その結果, 0, 及び 3 時間のものがわずかに劣り, 他のものは大差がなかった。したがって溶解後, 約 10 時間経過すれば必要且つ十分であって, それ以上の放置は香味に大して影響しないと思われる。

5. 処理効果に対する他の条件の影響

Chlorophyll, Chlorophyllin, あるいはその誘導体の持つ脱臭作用の機構については未だ明らかではないが, これに影響を及ぼすべき条件として光線, 特に紫外線, 及び外囲の気体の 2 件を想定し, その影響を検討した。

1) 紫外線照射の影響: 供試ブランデー No. 1 を用い, Cph を 0, 0.01, 0.03, 0.1 g/l の各濃度に溶解せしめた後, 直ちに紫外線を照射し, 以後は常法の如く処理して, 紫外線の影響を調べた。照射には三共 B 型 15 W 紫外線灯を用い, 光源から液面までの距離 20 cm, 液層の厚さ 1 cm とし, 攪拌しつつ照射した。

処理ブランデーについて香味の改良効果を酎酒によって官能的に判定したところ, Cph 無添加のブランデーに紫外線を照射したのみでも香が多少変化して複雑な香となることが認められ, したがって Cph と紫外線とを組合わせた場合は脱臭作用に対する明確な判定は困難であった。しかし Cph の濃度が低い場合については, 紫外線によって脱臭が幾分高められる傾向が感じられた。

また近紫外部吸光曲線に対する影響は Fig. 2 に示した通りで (Fig. 2: Curve-1, 1') 紫外線照射によっても Cph 処理と似た吸光度減少が起ること, Cph 濃度が小さい場合 (Fig. 2, 0.01g/l) は Cph による吸光度減少は 5 分間の紫外線照射によって更に著しくなること, しかし 15 分間の照射を加えると吸光度はかえって増大に向かうこと, Cph 濃度が適量以上に高い場合 (Fig. 2, 0.03g/l) は Cph によって減少すべき吸光度が紫外線によってかえって減少を阻止されること等が認められる。もし吸光度を以て Cph の作用の一つの標識と考えるならば, この結果は Cph に対する紫外線の促進的效果を示すものと考えることが出来る。

2) 窒素ガス置換の影響: Cph の作用に当って外囲に存在する気体の影響を調べるため, 空気を除いて窒素気流中で Cph 処理を試みた。供試ブランデーには, あらかじめボンベから十分窒素ガスを通じて溶存する空気を除く。一方各濃度に相当する計算量の Cph を入れたフラスコの内部の空気を窒素ガスで置換しておき, この中に空気を除いた供試ブランデーを移して溶解させ, 蒸溜まで密閉して保存する。

この場合の処理ブランデーに対する酎酒の結果では, 試料に窒素ガスを通ずることにより, 香が多少とも揮散するらしく, 全般的に香がうすくなってしまうので, 明確には窒素ガス置換の影響を判定することが出来なかった。しかし吸光曲線を測定してみると, Fig. 2 (Curve-2) に例示したような結果が得られ, Cph の量にかかわらず多くの場合窒素ガス置換は Cph によって起るべき吸光度減少を阻止する傾向のあることが認められる。したがって, もし吸光度を標識として考えるならば, 窒素ガス置換は Cph に対し阻害的效果を持つということが出来る。空気を窒素ガスで置換したということの意味は, 恐らく外囲

の気体から酸素を除去したことと考えてよいであろうから、この阻害効果は酸素遮断の結果と考えられる。

もし紫外線照射は促進的に、酸素遮断は阻害的に作用するとするならば、Cph の作用は酸化作用と関係するという想定が容易に導かれる。この想定は、粕ブランデーの香が長期間の樽詰貯蔵によって大いに改善されることから見ても、比較的考えやすいことと思われる。

6. ブランデーの熟成との関連

すぐれたブランデーの香味は長期間の樽詰による熟成を経て、はじめて形成されるものである。従って Cph 処理を加えたブランデーについても、処理直後の香味と共に、熟成によってその香味がどのように発展するかを問題とする必要がある。また熟成現象については、詳細は不明であるにしても、緩徐な酸化反応が一つの重要な役割を持つものと考えられているので、もし Cph の作用が酸化と関係するとすれば、一層熟成との関連が考えられなければならない。これらの点を検討するために、Cph 処理を加えた粕ブランデーを、現在なお樽詰して貯蔵熟成中であるが、これと共に別に近紫外部吸光曲線の面から二、三の実験を試みた。ただし樽貯蔵したブランデーについては、樽成分の溶出、試料の着色が起って吸光曲線の変化を解析することが困難なことを予想して、フラスコに貯蔵したブランデーを、この実験の試料とした。したがって樽に於ける真の熟成とは多少様相が異なっているかも知れないが、貯蔵によって吸光曲線に若干の変化を生ずることを知り得た (Fig. 2: Curve-3)。即ち1年間の貯蔵によって 210~240 $m\mu$ の間では吸光度の増大が起り、240~250 $m\mu$ の間では減少が起っていることが認められる。210~240 $m\mu$ に於ける増大は貯蔵によってはじめて見られる現象であるが、240~250 $m\mu$ に於ける減少は、Cph 処理によって起る変化と同型であり、Cph 処理を加えたブランデーに於ては、この波長区域の吸光度は Cph によって減少し、貯蔵によって更に減少するという結果になっている。210~240 $m\mu$ の吸光度増大は Cph 処理ブランデーについても同じように起るが、変化形のやや異なる場合がある (Fig. 2, 0.03g/l) なお Cph 処理に紫外線照射を伴う場合は、貯蔵による変化の傾向は大体これと同様であるが、紫外線 15 分照射のものが著しく大きい変化を示し、240~250 $m\mu$ の吸光度が最小となっていることが注目される³⁾。

これらの実験結果から貯蔵による吸光曲線の変化と香味の改良との関係を直ちに推論することは困難であるが、Cph や紫外線の作用はブランデーの貯蔵中に起る変化と全く無関係ではないことが想像され、今後更に追究が必要と思われる。

要 約

Chlorophyllin の不快臭除去作用を粕ブランデーの粕臭除去に適用し、その適当量を用いれば香味を改良し得ることを認めた。過少使用量では効果不十分であり、また過多では原酒の持たない異臭を与えるので、実際には予備試験を行って適量を決定することが望ましい。また処理後の緑色除去の点から考えて、製造工程の初溜液に対して処理を行うか、あるいは製品に対して行う場合には Pheophorbide のような不安定な誘導体を用いるのが便である。この処理によってブランデーの一般分析値には殆んど差を生じないが、その

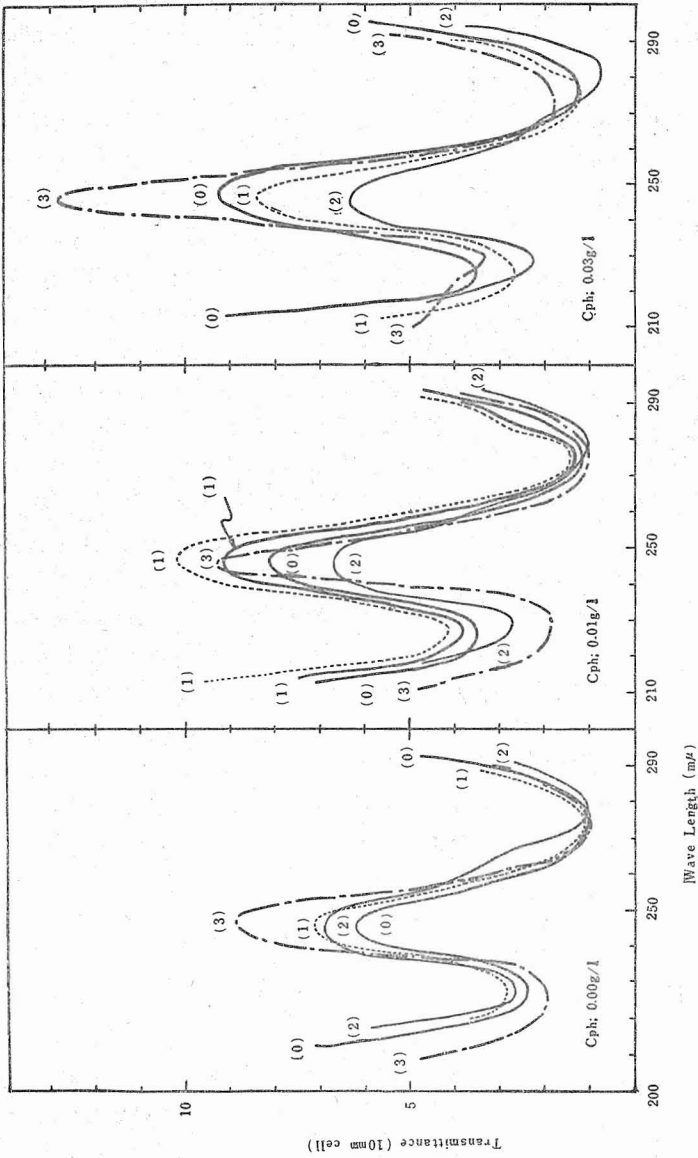


Fig. 2. Effect of Ultraviolet Light, Air-N₂ Substitution, and Aging on the Absorption Spectra of the Chlorophyllin(Cph) treated and untreated Pomace Brandies. (0), control; (1), (1)', UV-radiated for 5 and 15 min. respectively; (2), (2)', substituted N₂ for air; (3), (3)', after bottle storage for 1 year.

吸光曲線に多少の差を生ずることを認め、これを方法の一助として、Chlorophyll用に対する紫外線、窒素ガス置換の影響、及びブランデー貯蔵による変化との関し、若干の結果を得た。

御鞭達を戴いた東大、坂口謹一郎、朝井勇宣両先生、及び種々便宜を計って戴いた当研究所、小原巖両先生に厚く御礼申しあげます。なお、本研究費の一部は太平醸造株式会社から御いたことを記して感謝の意を表します。

文 献

- LAFFRE, J. : Emploi du Carbon activé dans la Désodorisation des Eaux-de-vie, *Ann. Falsif.*, 21, 604 (1928).
- ISAKYAN, N. M., V. B. EVSTIGNEEV, and I. A. EGOROV : Spectrophotometric Characteristics of Wines and Cognacs. *Biokhimiya*, 13, 364 (1948); *C. A.*, 42, 9069a(1948).
- 寸木弘行, 四条徳崇, 多田靖次 : 飲料用アルコールのクロロフィリンによる精製について, (第1報) 粕ブランデーの改良, *醸協*, 15, 231 (1957).