

# 芋焼酎に含まれる硫黄系ガス除去装置の試作開発及び性能評価

奈良彩加\*, 安藤義則\*, 亀澤浩幸\*, 瀬戸口眞治\*\*

## Development and Performance Evaluation of Equipment to Exclude Sulfur Gases in Sweet-Potato Shochu

Ayaka NARA, Yoshinori ANDO, Hiroyuki KAMESAWA and Shinji SETOGUCHI

蒸留直後の芋焼酎に含まれ、香味に影響を与えるとされる硫黄系ガスの揮散を促進する方法を検討した。攪拌やタンクの移し替えなどの積極的に空気に触れさせてガスの揮散を促す手法に代わり、硫黄系ガスを選択的に吸着する資材を使用して、密閉系でガスを除去する安全性を考慮した装置を試作した。装置の使用により焼酎の好ましい香りの減少を防ぎながらガスの揮散にかかる期間を短縮することができた。

**Keyword** : 焼酎, 硫黄系ガス, メチルメルカプタン, ジメチルスルフィド, 吸着

### 1. 緒言

蒸留直後の焼酎には、ガスと呼ばれる硫黄系及びアルデヒド系の香味に影響を与える揮発性化合物が含まれている<sup>1)</sup>。蒸留直後すぐに瓶詰めした焼酎は、特異的な香りを持ち、荒く刺激的な味となる。そのため、通常は蒸留後に数か月間静置してガスを十分除去した後に瓶詰め等を行う必要がある。

穀類を原料とする焼酎は蒸留後のイオン交換あるいは活性炭処理の工程で大部分のガスが除去されるが、芋焼酎(以下、焼酎)ではそれらの工程がないため、ガスが揮散するまで3か月以上の期間を要する。近年、製造期が長くなったことにより、ガスの除去にかかる期間の短縮が望まれている。さらに急な受注増や前年の古酒の不足に対して、新酒の十分なガス除去期間が確保できないため、安定的な出荷ができず苦慮しているのが実情である。

現在、ガスを早く除去したい場合や、冬期にガスが揮散しにくい場合には、攪拌やタンクの移し替えなどの方法がとられることがある<sup>2)</sup>。しかし、これらの方法では焼酎の酸化が起きたり好ましい香り成分が揮発するなど、焼酎本来の風味を損ねる可能性があるため、積極的には行われていない。また、一部メーカーより銅カラムと焼酎を接触させることにより焼酎に含まれる硫黄系ガスを強制的に除去する装置が販売されているが、広く普及するまで至っていない。

本研究では、特に硫黄系ガスについて、ガス吸着資材を用いることにより、焼酎と空気との接触を最小限に抑えながら、風味を損ねることなくガスを除去する方法を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 ガス吸着資材の性能確認

今回、ガスを除去するための資材として、取り扱いが簡便なシート状の硫黄吸着材を選択した。このシート状吸着材は、繊維に銀のナノ粒子が織り込まれており、この銀粒子が硫黄系ガスと反応して硫化銀を生成することによって硫黄系ガスを選択的に除去することができる。ガス吸着の際には、焼酎をシートに接触させずに、シートを容器の気相部分のみに接触させることとした。この方法は、焼酎をシートに接触させる場合に比べ繊維の混入や銀の溶出が起りにくくなるため、安全性の高い方法であると考えた。

このシートの硫黄系ガス除去能力に加え、他の好ましい香気成分やアルコールに与える影響を確認するため、2本の2合瓶に蒸留直後の焼酎原酒を各300mL注ぎ、片方の蓋の内側にシートを取り付けて蓋をした。このときシートが瓶の中の気相と接触する面積は3cm<sup>2</sup>である。一昼夜静置した後に、硫黄系ガスの量を比較した。また、硫黄系ガス吸着で生成する硫化銀によって起こるシートの変色を確認した。

#### 2.2 ガス抜き促進装置の試作

吸着材を利用して短期間で効果的にガスを除去するための装置を考案し、装置の試作及び実規模におけるガス除去試験を行った。図1に装置の概要を、図2に装置を貯蔵タンクに取り付けた様子を示す。装置は安全性を考慮して、清掃・洗浄が容易で錆に強いステンレス製であり、焼酎貯蔵タンク上部の作業面に設置できる大きさである。また、ガスや香気成分を逃さないために高い気密性を有するものとした。装置内には硫黄系ガス吸着シートをフィルターとして設置し、フィルターの变色を監視することのできる窓を設け、フィルターが変色した場合、適宜交換を行った。また、結露水がフィルターに接触後タンク内に戻ることを防

\*食品・化学部

\*\*企画支援部

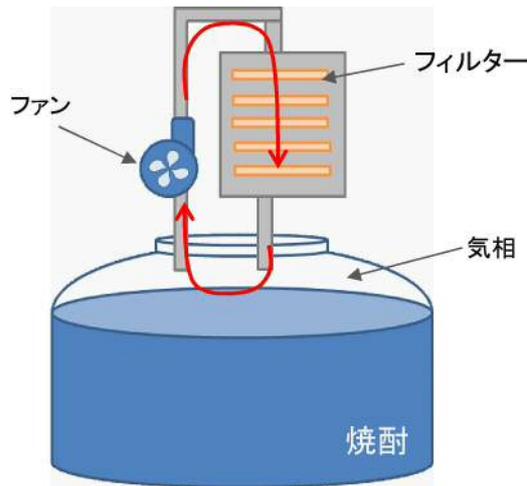


図1 ガス抜き促進装置概略



図2 ガス抜き促進装置をタンクに設置した様子

ぐために、装置内に溜まった結露水はドレンとして排出する。貯蔵タンク内気相（容積約1kL）を吸気・排気ダクトにより循環させて、気相中の硫黄系ガスを除去する。蓋にシートを取り付けただけのときと比べ、効率的にガスをシートに接触させることができるため、ガス抜きにかかる期間の大幅な短縮が見込まれる。さらに、空気と焼酎の接触面積を最小限にすることで、酸化等による香味成分の変化が従来法に比べて起こりにくくなる。この方法では、吸着されることによって気相中の硫黄系ガスの濃度が低くなると、濃度の不均衡を元に戻そうとして液相に溶け込んでいる硫黄系ガスの揮発が促されるために、焼酎とフィルターを接触させることなく液中のガスを除去することができる。本装置の設計・製作は(株)フジヤマが担当した。

### 2.3 装置の試験運転

実規模の試験は大口酒造(株)において、平成28年度に製造した焼酎の原酒を2基の貯蔵タンク（容積18kL）にそれぞれ貯蔵し、ガス抜き用の通気口を開放し1か月間静置して過剰なガスを揮散させた後に装置を稼働させた。過剰なガスを自然に揮散させることによって、フィルターの使用

表1 硫黄系ガス分析条件

GC	SHIMADZU GC-2014
Column	$\beta$ , $\beta$ -ODPN packed column
Oven temperature	70°C
Carrier gas	Nitrogen, 40mL/min
Supporting gas	Air 35kPa, Hydrogen 105kPa
Injection temperature	130°C
Detector	FPD
Flush sampler	SHIMADZU FLS-1
Tube temperature	-183~70°C(70sec)
Pipe temperature	130°C
Refrigerant	Liquid oxygen

表2 一般香気成分分析条件

GC	HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II
Column	DB-WAX 0.25mmI.D×60m, Film 0.25 $\mu$ m
Oven temperature	40°C to 230°C at 3°C/min (hold 10min)
Carrier gas	Helium, 1mL/min (constant flow)
Injection temperature	250°C, Split (1:30)
Total flow	34.2mL/min
Detector	FID

量を削減するためである。片方のタンクに装置を設置して工場稼働日に合わせて5日間運転し、装置を4日間停止させ液相に溶け込んでいるガスを十分に揮発させた後に再び5日間運転した。装置を設置しないタンクは空気の出入りがないうように密閉した。

### 2.4 分析方法

焼酎の硫黄系ガス、一般香気成分、微量香気成分の測定を行った。

焼酎に含まれる硫黄系ガスの分析は下田らの炎光光度検出器を用いた方法<sup>3)</sup>を参考に実施した。分析条件を表1に示す。

操作は焼酎原酒100mLに内部標準として0.02%プロパンチオールのエタノール溶液100  $\mu$ Lを添加して軽く振り混ぜ、リン酸洗浄した120mL容のガラス瓶に静かに注ぎ、蓋を閉めて30分以上静置した後、気体を0.5mL採取して分析に供した。ガス成分の濃度決定は、濃度既知のガス成分を含む焼酎模擬液から揮発したガス成分の量をもとに検量線を作成し、焼酎から揮発したガス成分の量と比較することにより行った。

一般香気成分については表2の分析条件を用いた。操作は製品1mLに内部標準液を100  $\mu$ L加えた溶液から1  $\mu$ LをGCに直接注入した。内部標準として、n-アミルアルコールを0.1%となるようエタノールに溶解したものをを用いた。

また、装置を使用した際の一般香気成分については、硫黄系ガス以外の香気成分の減少や、匂いの付着について詳細に評価するため、少量の焼酎を用いた試験の際の14成分から25成分に増やして分析を行った。微量香気成分である

表3 一般香気成分及び微量香気成分分析条件

GC-MS	Agilent5973 MSD
Column	DB-WAX 0.25mmI.D×60m, Film 0.25 μ m
Oven temperature	40°C to 230°C at 3°C/min (hold 10min)
Carrier gas	Helium, 1mL/min (constant flow)
Injection temperature	250°C, Splitless
Total flow	34.2mL/min
Ion source temperature	250°C
Ionization method	Electron Ionization
Scan range	Total Ion Monitor : m/z 35~300



図3 ガス吸着後のシート

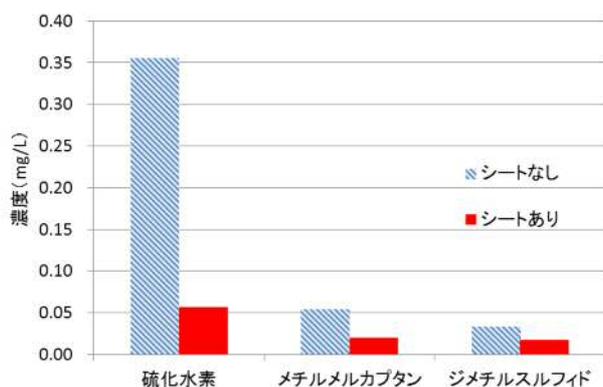


図4 シート使用前後の硫黄系ガス濃度

モノテルペンアルコール類についてはポラパックQカラム濃縮法で濃縮後、分析した<sup>4)5)</sup>。このときの分析条件を表3に示す。

アルコール濃度、pH及び酸度は国税庁所定分析法注解<sup>6)</sup>に準拠して分析した。

## 2. 5 官能試験

貯蔵から半年経過後、大口酒造(株)の職員21名で焼酎原酒の官能試験を行い、香味の差異についての確認及び酒質の評価を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 ガス吸着資材の性能

図3のように、蓋に取り付けていたシートは硫化銀が生成したためにガスと接触していた部分だけが褐色に変化しており、ガスが吸着されていることを目視により確認することができた。また、図4に示すとおり、シートを使うことで焼酎に含まれるガスが減少した。シート使用後の焼酎

表4 シートの有無による一般香気成分

	シートなし	シートあり
酢酸エチル	162.7	158.8
アセタール	14.3	12.2
メタノール	429.6	428.7
n-プロパノール	155.3	156.1
i-ブチルアルコール	203.0	203.1
酢酸イソアミル	7.5	8.2
n-ブチルアルコール	4.7	5.0
活性アミルアルコール	151.3	152.6
i-アミルアルコール	321.0	321.3
乳酸エチル	6.8	5.0
フルフラール	2.0	1.4
酢酸	1008.2	1005.4
酢酸-β-フェネチル	1.8	2.0
β-フェネチルアルコール	84.0	84.1

(単位:mg/L)

表5 硫黄系ガスの閾値<sup>7)</sup>と蒸留直後に含まれる濃度

成分名	閾値(μg/L)	濃度(μg/L)
硫化水素	60	8532
メチルメルカプタン	2	275
ジメチルスルフィド	40	484
ジメチルジスルフィド	200	N. D.

表6 硫黄系ガス濃度経時変化

貯蔵からの経過時間	5週間	6週間	7週間	8週間	
メチルメルカプタン	装置あり	13.06	5.71	1.63	1.62
	装置なし	10.60	14.30	16.47	14.05
ジメチルスルフィド	装置あり	5.82	4.22	0.27	0.36
	装置なし	6.44	7.82	7.48	6.12

(単位 μg/L)

の香りを嗅いで確認したところ、ガスの匂いは明らかに軽減し、シート由来の匂いの付着も起こっていなかった。さらに表4のとおり、一般香気成分についてはシートの有無で濃度が極端に変わることはなかった。

以上の結果より、このガス吸着シートを利用することによる焼酎の好ましい香気成分への影響はなく、ガスだけを吸着して短時間で除去できることを確認した。

### 3. 2 装置使用時における硫黄系ガスの経時変化

装置による硫黄系ガスの除去効果を確認するために、焼酎に含まれる硫黄系ガスの濃度を測定した。松原らがガス臭に寄与していると推察した<sup>7)</sup>4種類の硫黄系ガスについて分析を行った。蒸留直後の焼酎に含まれる硫黄系ガス濃度を表5に示す。硫黄系ガスの経時変化を表6に示す。蒸留直後の焼酎は硫黄系ガスが閾値を超える高い濃度で含まれていた。分析対象のガスの中で蒸留直後に最も多量に含まれる硫化水素に関しては、装置の有無に関わらず1か月の静置中に大部分が揮散し、閾値以下となることが判明した。メチルメルカプタンは1か月経過後も閾値を超える濃度で残存していたが、装置を使用することによって濃度が

約1/8になり、閾値を下回る濃度まで除去することができ、出荷が可能になるまでの期間を1か月短縮できた。また、ジメチルスルフィドについても濃度が約1/17になり、効果的にガスを除去できることを確認した。装置を使用しない場合は両成分ともに濃度は横ばいとなったため、十分に揮散し、出荷可能な濃度になるまでには長い期間を要することが示唆された。ジメチルスルフィドについては蒸留直後であっても検出されなかったため、分析対象から除外した。

### 3. 3 装置使用時の一般香気成分等経時変化

装置の使用による硫黄系ガス以外の香気成分に与える影響を検証するために、実規模試験において一般香気成分の分析を行った。結果を表7に示す。一般香気成分の量はほ

とんど変化せず、果実様の香りを示す酢酸エチルや酢酸イソアミル等のエステル、花様の香りを示すβ-フェネチルアルコール等の好ましい香気成分に影響を与えないことが分かった。また、アルコール度数、pH、酸度についても差は見られず、装置の使用がこれらの項目に影響を与えないことが確認できた。

### 3. 4 装置使用時の微量香気成分経時変化

装置の使用が微量香気成分に与える影響を検証するために実規模試験において微量香気成分の分析を行った。結果を表8に示す。芋焼酎の特徴香として知られるモノテルペンアルコールの量はどの成分もほとんど変化しなかった。芋焼酎の甘い香りに関与するβ-ダマセノン<sup>8)</sup>も増減は見られず、装置の使用による影響はなかった。

表7 一般香気成分等の経時変化

原酒の状態	検定後	貯蔵開始	貯蔵2週後		貯蔵4週後		貯蔵6週後		貯蔵7週後		貯蔵半年後	
			無	有	無	有	無	有	無	有	無	有
装置の有無	-	-	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有
装置実稼働日数(日)	-	-	-	-	-	-	-	3	-	7	-	-
アルコール度数	38.9	38.1	38.1	38.2	37.8	38.1	37.8	37.9	38.1	38.1	38.0	38.0
pH	4.29	4.13	4.17	4.16	4.16	4.11	4.13	4.15	4.24	4.18	4.19	4.16
酸度	0.8	0.7	0.3	0.3	0.5	0.5	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6
アセトアルデヒド	12	14	12	14	13	13	12	13	15	16	14	14
酢酸エチル	89	91	87	88	76	86	74	89	79	89	89	87
アセタール	4	4	4	4	4	4	3	4	1	2	2	2
ジアセチル	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n-プロパノール	110	128	133	131	129	128	125	128	115	123	123	120
i-ブチルアルコール	248	257	265	258	254	251	247	265	251	292	303	299
酢酸イソアミル	5	6	6	6	5	6	5	6	6	7	7	7
n-ブチルアルコール	3	3	4	4	4	4	3	3	3	3	3	3
活性アミルアルコール	125	152	152	151	150	147	146	157	140	148	152	148
i-アミルアルコール	329	422	441	421	442	429	420	443	418	444	442	446
カプロン酸エチル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
アセトイン	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
乳酸エチル	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2
3-エトキシ-1-プロパノール	7	7	7	8	6	7	7	7	6	7	7	7
カプリル酸エチル	2	2	2	2	2	2	1	2	1	2	2	2
酢酸	22	18	25	25	24	24	23	22	12	17	21	20
フルフラール	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
2,3-ブタンジオールA	18	22	22	22	21	18	20	21	20	21	21	19
2,3-ブタンジオールB	4	4	5	5	4	4	4	5	4	4	4	4
γ-ブチロラクトン	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2
カプリン酸エチル	5	3	3	3	3	3	3	3	1	3	3	3
メチオノール	3	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1
酢酸-β-フェネチル	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ラウリン酸エチル	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
β-フェネチルアルコール	56	65	68	70	67	67	68	68	56	62	64	62

アルコール度数以外は、アルコール濃度25%の分析結果(単位:mg/L)

表8 微量香気成分の経時変化

原酒の状態	検定後	貯蔵開始	貯蔵2週後		貯蔵4週後		貯蔵6週後		貯蔵7週後		貯蔵半年後	
装置の有無	-	-	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有
装置実稼働日数 (日)	-	-	-	-	-	-	-	3	-	7	-	-
<u>モノテルペンアルコール</u>												
リナロール	51	51	51	52	52	51	53	52	49	51	51	49
$\alpha$ -テルピネオール	58	64	64	63	65	64	64	64	66	67	69	66
シトロネロール	39	48	48	47	48	49	48	48	47	49	50	45
ネロール	34	38	38	37	38	39	39	38	38	40	40	37
ゲラニオール	34	65	65	53	59	60	56	53	64	64	67	65
<u><math>\beta</math>-ダマセノン</u>												
12	15	15	15	15	15	15	15	15	14	15	15	14
硫黄化合物												
<u>ジメチルジスルフィド</u>	N. D.	2.5	2.5	1.5	0.7	2.2	1.0	1.7	1.5	1.8	2.2	2.0
ジメチルトリスルフィド	N. D.											
2-アセチルチアゾール	7	N. D.	0.5	0.5	0.5	0.5						
3-チオフェンアルデヒド	2	25	25	19	21	23	21	21	49	47	41	34
2-チオフェンアルデヒド	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

アルコール濃度25%の分析結果 (単位:  $\mu\text{g/L}$ )

硫黄系ガスの分析では測定できなかったジメチルジスルフィドは、濃縮することにより検出できたが、装置の有無による差はほとんどなかった。ジメチルジスルフィドの沸点が高く揮発しにくいためであると考えられる。また、その他の硫黄化合物である3-チオフェンアルデヒド、2-チオフェンアルデヒドが除去できていない理由としては、高沸点の化合物であることに加え、環状構造をとっているため硫黄が銀と反応しにくいということが考えられる。

### 3.5 官能試験結果

ガス除去効果を確認するために、大口酒造(株)において官能試験を行った。大口酒造(株)での官能試験結果を表9に示す。香りについて装置なしで華やかな香りを感じたのが1名であったのに対し、装置ありでは5名が華やかな香りであると評価した。また、味に関して、すっきりしていると評価したのは装置なしの場合もありの場合も同数であったが、甘さを評価したのは装置なしで2名、装置ありで5名と、装置を使用した方が甘みを感じる傾向があった。一方、装置を使用していない方については辛み、苦味、渋味を指摘する人も数名いた。また、当所職員4名による官能試験では、装置を設置したタンクの焼酎からはガス臭が感じられないため、エステル華やかな香りが引き立っており、味も丸くすっきりしているという意見が得られた。一方、設置しなかった側の焼酎にはガス臭がわずかに残っており、味に関しても残存した硫黄系ガス由来と思われる苦味・渋味を確認した。アルコール25度に割水した場合も同様であった。大口酒造(株)、当所での両方で熟成促進装置の有無による差を確認することができた。

表9 官能試験結果 (原酒)

		装置の有無	無	有
香り	特性	華やか	1	5
		さわやか	3	1
		香ばしい	0	1
		ソフト	3	2
		柑橘香	0	0
	指摘	ガス臭	0	0
		原料不良	0	0
		油臭	0	0
		こげ臭	0	0
		酸臭	0	0
味	特性	きれい	1	1
		すっきり	4	4
		なめらか	2	3
		甘い	2	5
		濃醇	0	0
	指摘	くどい・雑味	0	0
		辛い	2	0
		酸味	0	0
		苦味	1	0
		渋味	1	0

## 4. 結 言

芋焼酎に刺激的香味を与える硫黄系ガスを選択的に除去する方法を検討した結果、以下のことが分かった。

- (1) 蒸留直後、最も多量に含まれる硫黄系ガスである硫化水素は揮散しやすく、1か月静置しているだけでも閾値以下の濃度になる。しかし、メチルメルカプタン、ジメチルスルフィドは焼酎に長期間残存するため、静置だけでガスを揮散させようとする場合は、出荷可能となるまでに非常に長い期間を要する。

- (2) 密閉系で硫黄系ガスを選択的に吸着する資材を使用することにより、一般香気成分や微量香気成分に影響を与えることなくガスを除去することが可能である。
- (3) 従来、蒸留から出荷までは3か月以上を要するとされていたが、ガス吸着材を利用した装置を1週間稼動することにより、焼酎に残存しやすいガスが閾値以下になるまでの期間を短縮することができた。装置の使用により出荷可能になるまでの期間は2か月となり、従来に比べ1か月の短縮となった。
- (4) 貯蔵開始から半年経過後の原酒に含まれる硫黄系ガスを測定したところ、装置の有無に関わらずガスは検出されなかった。しかし香味には差があったことからガスは閾値以下、あるいは検出限界以下のごくわずかな量であっても香味に影響を与えることが分かった。
- (5) 装置の使用により、長期間静置しても焼酎にわずかに残存し続けて香味に影響を与えるガス成分を除去することが可能である。吸着によるガスの除去では静置でガスを除去した場合に比べ、焼酎本来の豊かな香りと味を示す焼酎を製造することができた。吸着によるガス除去法は従来法と比べて、出荷までの貯蔵期間を1か月短縮できることに加え、香味豊かな焼酎を製造できる点でも優れているといえる。

#### 謝 辞

硫黄系ガス除去装置の試作開発は(株)フジヤマ、大口酒

造(株)との共同研究として実施するとともに、(公財)かごしま産業支援センターの平成28年度食品加工技術強化事業「さつま焼酎熟成促進装置の試作開発」のテーマで助成を受けました。ご支援を賜りました関係各位に感謝申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) 日本醸造協会編：醸造物の成分，日本醸造協会(1999)，p. 109
- 2) 日本醸造協会編：醸造物の成分，日本醸造協会(1999)，p. 137
- 3) 下田満哉，綾野茂，前田久夫，末綱邦男，箆島豊：日本農芸化学会誌，**58**(12)，1217-1223(1984)
- 4) 神渡巧，瀬戸口眞治，緒方新一郎，間世田春作：醸造協会誌，**98**(10)，729-736(2003)
- 5) 瀬戸口智子，神渡巧：醸造協会誌，**111**(5)，345-353(2016)
- 6) 第四回改正国税庁所定分析法注解，(財)日本醸造協会(1993)
- 7) 松原英隆，今村弥生：GC-MSによる芋焼酎揮発性硫黄化合物の測定とガス臭物質の特定，日本醸造協会誌，**106**(7)，493-501(2011)
- 8) 神渡巧，瀬戸口眞治，上田次郎，瀬戸口智子，緒方新一郎：醸造協会誌，**101**(6)，437-445(2006)