

泡盛の仕次ぎと熟成に関する研究

— 貯蔵による泡盛の香気成分及び動粘度の経年変化 —

湧田裕子、大仲瑞樹、紀元智恵、田原由麻、豊川哲也、比嘉賢一

泡盛の仕次ぎ熟成に関する基礎的なデータを得るため、仕次ぎのモデル試験を実施し2年間の貯蔵期間の香気成分の変化を調べた。また、貯蔵による泡盛の動粘度の経年変化についても検討を行った。仕次ぎ試験では、開放的な貯蔵条件で泡盛中の低中沸点のエステル類が減少し、一方で主要アルコール類、フルフラール、高沸点の脂肪酸エステル類はほとんど変化しなかった。また、貯蔵中に4-ビニルグアヤコール(4VG)は大きく減少したが、バニリンへの変換率は数%から十数%程度であり、4VGの多くはバニリンに変換されなかった。貯蔵による動粘度の経年変化では、すべてのサンプルで減少する傾向がみられ、貯蔵による成分変化との関係が推察された。今回は試験期間が短かく、仕次ぎの効果はデータから明確な結果は得られなかったが、貯蔵による熟成過程の成分変化に関する知見を得ることができた。

1 はじめに

泡盛は貯蔵により熟成することで酒質が向上し、香味がまろやかで独特の甘みのある古酒(クース)となる。現在、3年以上貯蔵熟成したものを古酒と呼び、貯蔵年数の異なる泡盛をブレンドした時は、低い方の年数を表示することになっている。一方で、沖縄には昔から行われてきた仕次ぎという伝統的な古酒の熟成法があり、泡盛愛好家の間では仕次ぎにより古酒を長期間貯蔵し酒質を向上させている。仕次ぎを行ない数十年以上貯蔵している古酒も存在し、品質においても高い評価を得ている。

当センターでは、これまで泡盛の熟成に関して様々な研究に取り組んできた^{1)~5)}。しかし、伝統的な熟成法である仕次ぎに関する研究は行っていない。また、仕次ぎに関しては科学的なデータが存在せず、長期間貯蔵した一般的な古酒と仕次ぎ酒との違いもまだ明らかになっていない。

本研究では、実際に仕次ぎのモデル試験を実施し、古酒成分とされるバニリンやその他の香気成分について分

析を行った。短期間の試験であったため、十分なデータは得られなかったが、仕次ぎ試験による香気成分の経年変化や、貯蔵方法の違いによる4VG及びバニリンの変化について検証することができた。また、古酒の熟成に関して動粘度の経年変化を調べ、貯蔵による成分変化と動粘度の関係を考察した。さらに、動粘度と官能的な味の評価についても関連性を調べた。

2 実験方法

2-1 供試サンプル

2-1-1 仕次ぎ試験用サンプル及び貯蔵方法

表1に示した2酒造所(A、B)の貯蔵期間が約1年から5年までの原酒を入手し、仕次ぎ試験に用いた。また、各酒造所から1年毎に1年酒を入手して試験に追加した。仕次ぎ貯蔵用の容器は、2Lのステンレス製の蓋付きポットを使用した。サンプルの容量は1升瓶全量(1.8L)とし、密閉方法は容器にラップをかけて上から蓋をかぶせた。比較のため、仕次ぎを行わないサンプルも同様に用

表1 仕次ぎ試験用サンプルと貯蔵方法

(1)酒造所A				(2)酒造所B			
試料名	貯蔵年数※	入手年/月	試験開始後の貯蔵方法	試料名	貯蔵年数※	入手年/月	試験開始後の貯蔵方法
A01	5年			B01	5年		
A02	4年			B02	4年		
A03	3年	H27/9	仕次(ステンレスポット) 仕次なし(ステンレスポット) 一升瓶	B03	3年	H27/9	仕次(ステンレスポット) 仕次なし(ステンレスポット) 一升瓶
A04	2年			B04	2年		
A05	1年			B05	1年		
A06	1年	H28/9	仕次(ステンレスポット) 一升瓶	B06	1年	H28/9	仕次(ステンレスポット) 一升瓶
A07	1年	H29/9	仕次(ステンレスポット) 仕次なし(ステンレスポット) 一升瓶	B07	1年	H29/9	仕次(ステンレスポット) 仕次なし(ステンレスポット) 一升瓶

※ 製造年からの入手年までの酒造所での貯蔵年数で、試験開始月に一番近い原酒を入手した

意した。瓶貯蔵のサンプルは一升瓶で保管した。サンプルを貯蔵する際の温度管理は行わなかった。仕次ぎ試験は 3 連 (n=3)、仕次ぎを行わない比較試験と瓶貯蔵試験は 1 連 (n=1) で試験を行った。仕次ぎ試験では仕次ぎ作業直前にサンプルを採取し、分析に供した。

2-1-2 動粘度測定用サンプル及び貯蔵方法

表 1 に示した A01～A05、B01～B03 及び B05 の原酒をサンプル毎に一升瓶で 6 本 (10.8L) 入手した。貯蔵は一升瓶で行い温度管理は行わずに保管した。

また、泡盛中の油分量による動粘度の違いをみるため、同一方法で製造された泡盛で冷却ろ過処理を行ったものと同じでないものを入手し試験に用いた。

2-2 仕次ぎの方法

仕次ぎはポットの泡盛全量の 10% の割合で行った。仕次ぎの方法を図 1 に示す。初めに 5 年酒 (親酒) から 180mL を抜き取り、5 年酒に 4 年酒を 180mL 加え、さらに 4 年酒に 3 年酒、3 年酒に 2 年酒、2 年酒に 1 年酒という順で、抜き取った分の泡盛を 180mL ずつ加えた。仕次ぎは 1 年毎に行い、平成 27 年 9 月の試験開始時に 1 回目の仕次ぎ、平成 28 年 9 月に 2 回目、平成 29 年 9 月に 3 回目の仕次ぎを行った。2 回目、3 回目の仕次ぎの際に A06、B06、A07、B07 のサンプルを試験に追加した。

2-3 仕次ぎ試験サンプルの香気成分の分析

2-3-1 アルコール類、エステル類等の分析

ガスクロマトグラフ装置 (HERACLES II アルファ・モス製) を用い、ヘッドスペース法により行った。検出器は FID、カラムは MXT-5 と MXT-WAX の 2 種類のカラムを用い同時に分析を行った。分析条件を表 2 に示す。検出された成分の確認を行うため、泡盛中に含まれている香気成分を文献^{6),7)} から調べ、標準試薬を用いて分析を行い、両カラムの保持時間から 12 成分を特定した。

2-3-2 バニリン、4-ビニルグアヤコール (4VG)、バニリン酸の分析

バニリンは原液で、4-ビニルグアヤコール (4VG)、バニリン酸は、文献⁵⁾ の方法を参考に固相抽出で 5 倍に濃縮した後分析を行った。分析は高速液体クロマトグラフ装置 (ACQUITY UPLC H-Class システム ウォーターズ製) により行った。分析条件を表 3 に示す。標準試薬はバニリン (和光、特級)、4VG (和光)、バニリン酸 (和光、1 級) を用いた。サンプル及び標準溶液のピーク面積値から絶対検量法により濃度を求めた。

2-4 動粘度及びアルコール濃度の測定

動粘度の測定はウベローデ粘度計 (動粘度測定範囲 0.6 ~ 3cSt、柴田科学製) を用いて行った。測定温度は 30°C とし、±0.04°C に調整した恒温槽を用いて 10 分間保温した後、粘度計の標線間の流出時間をストップウォッチで測定した。

表 2 GC 分析条件

前処理	試料 10mL を 60°C で 10 分間インキュベート
注入量	ヘッドスペースガス 5mL
カラム	MXT-5 及び MXT-WAX (両方とも 10m × 0.18mm id 0.4µm film)
キャリアガス	水素 昇圧速度 1.6kPa
オープン温度	40°C (恒温時間 5秒) ~250°C (昇温速度 1.5°C/秒、恒温時間 60秒)
注入口温度	210°C
トラップ温度	40°C
検出器温度	270°C
スプリット比	10:1

表 3 LC 分析条件

注入量	2µL
カラム	BEH C18 1.7µm φ2.1×50mm
移動相	1%酢酸/5~45%アセトニトリル (2.9分間のグラジエント溶出)
流量	0.6mL/min
カラム温度	40°C
検出	UV254nm

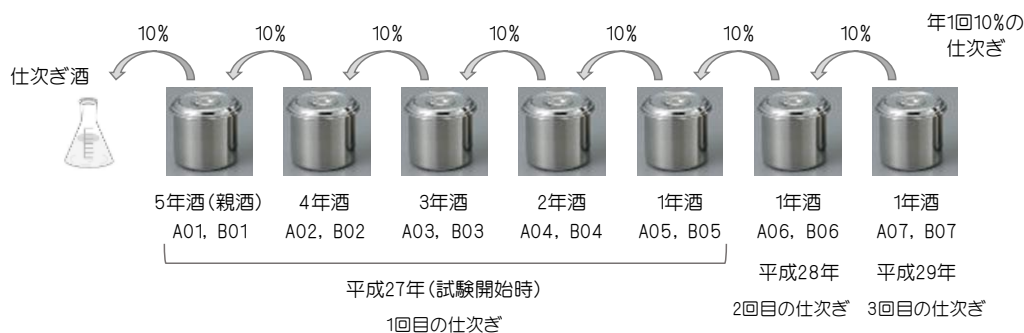


図 1 仕次ぎ試験モデル

また、測定前に、貯蔵サンプルを均一にするため、サンプル毎に一升瓶 6 本の酒をステンレス容器に移して混合した。混合後は再度、同じ瓶に入れ測定に用いた。さらに、エタノール濃度と動粘度の関係を確認するため、43.3%から 44.7%の間で 0.2%ずつ濃度を変えたエタノール溶液を調整し同様に動粘度を測定した。

エタノール濃度の測定は酒類用振動式密度計 DA-155（京都電子製）を用いて行い、0 ヶ月、12 ヶ月は読替え表、18 ヶ月から 30 ヶ月までは密度からエタノール濃度を算出した。サンプルの動粘度とエタノール濃度の測定は 6 ヶ月おきに行った。

3 結果および考察

3-1 アルコール類、エステル類等の経年変化

表 1 のサンプルから、試験開始時の原酒 A01～A05、B01～B05 及び、5 年酒の仕次酒（A01 仕 0y、B01 仕 0y）、1 年経過後の仕次酒（A01 仕 1y、B01 仕 1y）についてヘッドスペース法によるガスクロマトグラフ（GC）分析を行った。仕次酒（A01 仕）の試験開始時と 1 年経過後のクロマトグラムを図 2 に示す。泡盛中の成分については、25 前後の成分ピークが両カラムとも検出され、そのうち標準試薬を用いて図 2 に示した 12 成分を特定した。今回確認された成分は、泡盛の主成分であるアルコール類と脂肪酸エチルエステル類等で、その分類と香りの特徴を表 4 に示した。また、表 5 は福田らの報告⁹⁾から抜粋した泡盛成分のデータで、市販品古酒 49 点から検出された香氣成分の平均値のデータ（81 成分）から、成分濃度の高い順に 20 成分を示した。表 5 より、確認された成分は市販品古酒の平均値で mg/L（ppm）オーダーで含まれている泡盛の香氣成分の中でも比較的含有量の多い成分であることが分かった。

さらに、試験開始時の原酒の成分量及び仕次酒の経年

表 4 確認された泡盛成分の分類と香り

成分 No.	成分名	官能基による分類 (脂肪酸の炭素数)	香り
1	n-プロピルアルコール	アルコール	アルコール臭
2	酢酸エチル	脂肪酸エステル(C2)	果実香、接着剤
3	イソブチルアルコール	アルコール	アルコール臭
4	イソアミルアルコール	アルコール	薬品的な香り
5	フルフラール	アルデヒド	甘い香り、焦げ臭
6	酢酸イソアミル	酢酸エステル	果実香、バナナ
7	カプロン酸エチル	脂肪酸エステル(C6)	果実香、リンゴ
8	カプリル酸エチル	脂肪酸エステル(C8)	果実香
9	カプリン酸エチル	脂肪酸エステル(C10)	果実香
10	ラウリン酸エチル	脂肪酸エステル(C12)	弱い
11	ミリスチン酸エチル	脂肪酸エステル(C14)	弱い
12	パルミチン酸エチル	脂肪酸エステル(C16)	弱い

網掛けは仕次ぎ貯蔵で1年経過後に減少した成分

変化を比較するため各成分のピーク面積比を求めた。ピーク面積比は、分離の良い MXT-5 カラムのクロマトグラムのデータを採用し、2 回試験を行った面積値の平均値を求め、各成分の面積値を原酒の A01 及び B01 の面積値で割って比を求めた。結果を表 6、表 7 に示した。

原酒の成分量は、表 6 より、20～30%のばらつきのある成分もみられたが、ほとんどの成分で十数%のばらつきのある程度で大きな違いはみられなかった。その中で、酒造所 A の酢酸イソアミル、酒造所 B のパルミチン酸エチルの 2 成分については、成分量が 2～3 倍以上の差があり、サンプル間で大きな違いがみられた。また、酒造所での貯蔵年数による成分量の変化が予想されたが、その傾向はみられなかった。成分量の差は製造ロットの違いによる影響が大きいと考えられた。

仕次酒の経年変化については、図 2 のクロマトグラムより、1 年貯蔵後にピーク No.2、6、7、8、9 の酢酸エチル、酢酸イソアミル、カプロン酸エチル、カプリル酸エチル、カプリン酸エチルの低中沸点のエステル類が減少する傾向が見られた。表 7 より、これらのエステル類は試験開始から 1 年経過後に、14～30%程度減少しており、3 連の試験で行ったサンプル内のばらつき以上の差があると考えられた。仕次ぎ貯蔵により減少したエステル類は、華やかな果実香を持つ成分であるが、今回の仕次ぎ試験の貯蔵方法で大きく減少することが確認された。貯蔵したサンプル量が 1.8L と少量であることや、簡易的な方法で蓋をしているため、揮散したか加水分解等の成分

表 5 泡盛の香氣成分

市販品古酒の成分濃度の平均値と標準偏差			
	成分	濃度(mg/L)	SD
1	イソアミルアルコール ※	517	69.4
2	イソブチルアルコール ※	279	51.3
3	n-プロピルアルコール ※	147	23.0
4	β-フェネチルアルコール	72.5	17.2
5	酢酸エチル ※	57.0	20.5
6	アセトアルデヒド	26.2	8.26
7	カプリン酸エチル ※	8.24	6.83
8	カプリル酸エチル ※	4.66	2.78
9	フルフラール ※	3.63	1.80
10	パルミチン酸エチル ※	2.45	3.40
11	酢酸イソアミル ※	2.29	1.11
12	ラウリン酸エチル ※	1.77	1.80
13	酢酸フェネチル	1.50	0.79
14	リノール酸エチル	1.39	1.88
15	コハク酸ジエチル	1.39	0.66
16	ミリスチン酸エチル ※	1.25	1.38
17	カプロン酸エチル ※	0.76	0.31
18	パニノン	0.42	0.18
19	オレイン酸エチル	0.31	0.39
20	1-オクテン-3-オール	0.28	0.29

a) データは論文⁹⁾から引用した

※印は今回の GC 分析で確認された 12 成分

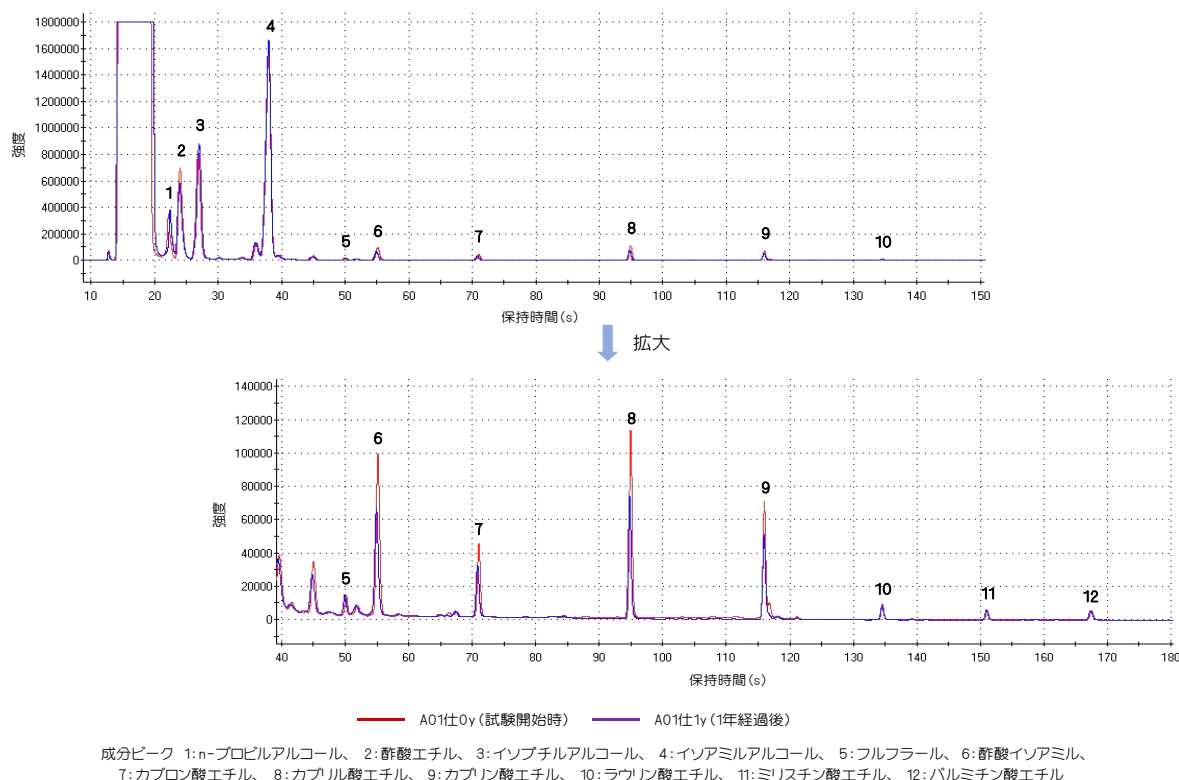


図2 仕次酒（A01仕）の香気成分のクロマトグラム（MXT-5カラム）

表6 原酒の香気成分量

試料名	ピーク面積比※1												
	n-プロピルアルコール	酢酸エチル	イソブチルアルコール	イソアミルアルコール	フルフラール	酢酸イソアミル	カプロン酸エチル	カプリル酸エチル	カプリン酸エチル	ラウリン酸エチル	ミリスチン酸エチル	パルミチン酸エチル	
(1)酒造所A	A01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	A02	0.73	1.01	1.61	1.10	1.32	1.21	0.70	0.73	0.83	0.83	1.01	0.90
	A03	0.82	0.76	1.78	1.22	0.95	2.63	0.92	0.96	0.73	0.66	0.93	1.15
	A04	1.03	1.41	1.39	1.11	0.86	3.67	0.92	1.07	0.98	0.90	0.84	1.03
	A05	0.90	1.42	1.31	0.99	0.77	2.71	0.81	0.96	0.89	0.88	0.94	1.19
	SD※2	0.13	0.29	0.30	0.09	0.21	1.12	0.12	0.13	0.11	0.13	0.07	0.12
(2)酒造所B	B01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	B02	0.80	0.95	1.03	1.00	1.01	0.91	0.80	0.89	0.94	1.02	1.29	1.57
	B03	0.90	1.02	1.00	1.05	0.88	1.18	1.01	1.06	0.94	1.01	1.03	1.34
	B04	1.12	1.13	0.85	0.95	0.65	0.95	1.07	1.03	0.93	1.03	1.29	2.54
	B05	0.96	1.22	0.72	0.88	0.82	0.75	1.31	1.31	1.16	1.21	1.04	1.72
	SD※2	0.12	0.11	0.13	0.06	0.15	0.16	0.18	0.16	0.10	0.09	0.15	0.57

※1 ピーク面積比はA01及びB01の各成分ピークの面積を1としたときの数値

※2 A01～A05及びB01～B05のピーク面積比の標準偏差(SD)

変化により減少したと思われる。

一方で、n-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコールの主要アルコール類及びフルフラール、ラウリン酸エチル、パルミチン酸エチルはほとんど変化しなかった。ミリスチン酸エチルは増加傾向を示し、分解よりもエステル化反応が優勢であることが推察された。今回の試験で、開放的な貯蔵条件でもフルフラールや高沸点の脂肪酸エステル等、酒中に残りやすい成分が確認された。この様な成分が長期貯蔵後も消失

せずに泡盛中に残り、古酒の香味に影響を与えていることが考えられる。

泡盛中のエステル類については、これまでに、新酒と比較し甕及び密閉容器貯蔵古酒でエステル類が減少する結果が報告されている^{8)~10)}。一方で、新酒と比較し熟成泡盛及び古酒でエチルエステル類が増加する結果も報告されており^{2),3)}、これらの報告から、エステル類の変化は一樣ではなく泡盛中の含有成分や貯蔵条件等により異なる可能性が推察された。今回の仕次ぎ試験は、開放

表7 仕次酒の香気成分量の経年変化

試料名	経過年数	ピーク面積比※1														
		n-プロピルアルコール	酢酸エチル	イソブチルアルコール	イソアミルアルコール	フルフラール	酢酸イソアミル	カプロン酸エチル	カプリル酸エチル	カプリン酸エチル	ラウリン酸エチル	ミリスチン酸エチル	パルミチン酸エチル			
(1)酒造所A	原酒	A01	貯蔵前	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	仕次酒	A01仕0y	開始時	0.95	1.11	0.98	0.90	0.87	0.94	0.88	0.87	0.86	0.85	0.92	1.13	
		A01仕1y※2	1年	1.00	0.96	1.06	0.98	0.91	0.68	0.68	0.65	0.66	0.83	1.06	1.10	
		SD		0.02	0.01	0.00	0.02	0.05	0.02	0.02	0.03	0.04	0.02	0.01	0.02	
		CV%		2.4	1.0	0.3	2.5	5.6	2.5	3.0	5.4	6.7	2.4	0.5	1.5	
		1年後の増減%		6	-14	8	9	5	-27	-23	-26	-24	-1	15	-3	
(2)酒造所B	原酒	B01	貯蔵前	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	仕次酒	B01仕0y	開始時	0.96	0.98	0.99	0.99	0.98	0.99	0.97	0.96	0.91	0.92	1.08	1.38	
		B01仕1y※2	1年	1.00	0.81	1.11	1.07	1.00	0.84	0.68	0.73	0.76	0.96	1.22	1.34	
		SD		0.01	0.09	0.04	0.04	0.04	0.08	0.06	0.02	0.00	0.03	0.06	0.11	
		CV%		1.3	11.3	3.8	3.3	4.2	9.8	8.7	2.5	0.5	3.2	4.5	8.5	
		1年後の増減%		3	-17	12	8	2	-15	-30	-24	-16	4	13	-3	

※1 ピーク面積比は原酒のA01及びB01の各成分ピークの面積を1としたときの数値

※2 仕次ぎ貯蔵は3連(n=3)で行った。各成分の数値はピーク面積比の平均値、標準偏差(SD)および変動係数(CV%)

的な貯蔵条件であったため、果実香を特徴とするエステル類が1年という短い期間で大きく減少した結果となったが、今後は、仕次ぎによる貯蔵も含め、密閉系での長期貯蔵等、異なる貯蔵条件でのエステル類の変化についても検討したい。

3-2 バニリン、バニリン酸、4VGの経年変化

貯蔵方法の異なるサンプルのバニリン、バニリン酸、4VGの経年変化を調べた。表1のサンプルの中から、平成28年(H28)は、A01、B01の仕次ぎ貯蔵、A01~A05、B01~B05の仕次ぎなし貯蔵と瓶貯蔵、また、追加したA06、B06の分析を行った。平成29年(H29)は、A01~A05、B01~B05は全サンプル、A06、B06は仕次ぎ貯蔵と瓶貯蔵、追加したA07、B07の分析を行った。分析結果を表8に示した。なお、平成27年の試験開始時のデータは無く、A01~A05、B01~B05については、H28が1年経過後、H29が2年経過後の分析結果、A06、B06のH28が試験開始時、H29が1年経過後、A07、B07のH29が試験開始時の分析結果となっている。

また、図3に貯蔵中における4VGからバニリン酸までの変化を示した。バニリンは泡盛にバニラの香りをもたらす古酒香の成分とされており、4VGを前駆体として貯蔵中に酸化反応により生成され、さらにバニリンが酸化

されるとバニラ香の弱いバニリン酸が生成する。

表8の分析結果から、4VGについては、酒造所間で含有量が異なり、酒造所Aでは試験開始時の原酒A6、A7が0.092、0.036mg/Lであるのに対し、酒造所BではB06、B07が0.745、1.03mg/Lと10倍程度の差があった。

バニリンについては、酒造所やサンプル間で大きな差は見られず、0.3mg/L前後の濃度であった。バニリン酸については、すべてのサンプルで0.02mg/L以下と少量で、さらに経年変化もほとんど見られなかった。

含有量の多い4VGとバニリンについて、A01~A06、B01~B06の経年変化のグラフを図4に示した。酒造所Aの4VGは含有量が少ないため、グラフの縦軸のスケールを拡大している。

4VGについては、含有量によらず時間経過により一定の割合で減少していくことが確認された。また、貯蔵方法より減少割合が異なり、酒造所Bのサンプルでは、B01~B06の瓶貯蔵で5~6割、B01~B05の仕次なし貯蔵で6~7割減少し、さらに、B06の仕次ぎ貯蔵では8割以上減少した。開放的なポット貯蔵では試験開始から1年経過するまでに4VGが大きく減少することが確認された。さらに、サンプルによって貯蔵方法の違いで4VGの減少の傾向が異なり、瓶貯蔵とポット貯蔵で差の大きいB05や、差の小さいB02のようなサンプルもあり、酒中に4VG

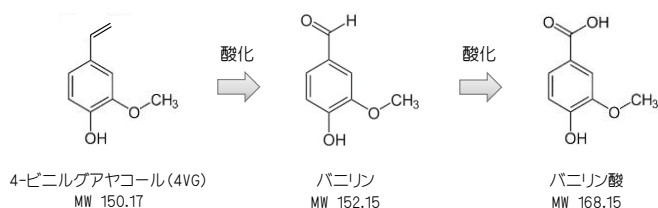


図3 貯蔵工程での4-ビニルグアヤコール(4VG)からバニリン、バニリン酸への変化

表8 貯蔵方法の違いによる4VG、バニリン、バニリン酸の経年変化

(1) 酒造所A

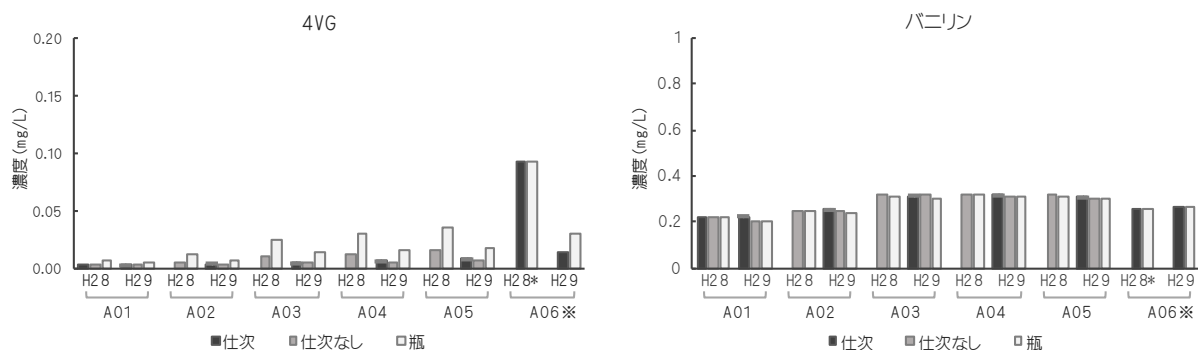
試料名	4VG (mg/L)								バニリン (mg/L)								バニリン酸 (mg/L)																			
	仕次※				仕次なし				瓶				仕次※				仕次なし				瓶				仕次※				仕次なし				瓶			
	H28		H29		H28	H29	H28	H29	H28		H29		H28	H29	H28	H29	H28		H29		H28	H29	H28	H29	H28	H29	H28	H29								
	平均	CV%	平均	CV%					平均	CV%	平均	CV%					平均	CV%	平均	CV%									平均	CV%	平均	CV%				
A01	0.002	49.5	0.003	13.4	0.002	0.003	0.006	0.004	0.216	3.6	0.222	2.7	0.218	0.205	0.222	0.205	0.014	4.2	0.012	1.2	0.010	0.012	0.014	0.011												
A02	-	-	0.004	16.4	0.004	0.003	0.011	0.007	-	-	0.256	0.9	0.250	0.244	0.244	0.235	-	-	0.014	3.3	0.014	0.015	0.013	0.013												
A03	-	-	0.005	9.5	0.010	0.004	0.025	0.014	-	-	0.312	2.0	0.318	0.315	0.306	0.301	-	-	0.015	5.1	0.016	0.016	0.014	0.017												
A04	-	-	0.006	5.3	0.012	0.005	0.029	0.015	-	-	0.315	0.7	0.318	0.309	0.314	0.305	-	-	0.016	2.0	0.017	0.017	0.014	0.015												
A05	-	-	0.008	1.5	0.015	0.006	0.035	0.016	-	-	0.306	1.3	0.316	0.303	0.306	0.301	-	-	0.012	2.1	0.014	0.013	0.012	0.013												
A06	-	-	0.013	4.7	-	-	0.092*	0.030	-	-	0.265	1.4	-	-	0.253*	0.264	-	-	0.008	1.1	-	-	0.009*	0.007												
A07	-	-	-	-	-	-	0.036*		-	-	-	-	-	-	-	0.197*	-	-	-	-	-	-	-	0.007*												

(2) 酒造所B

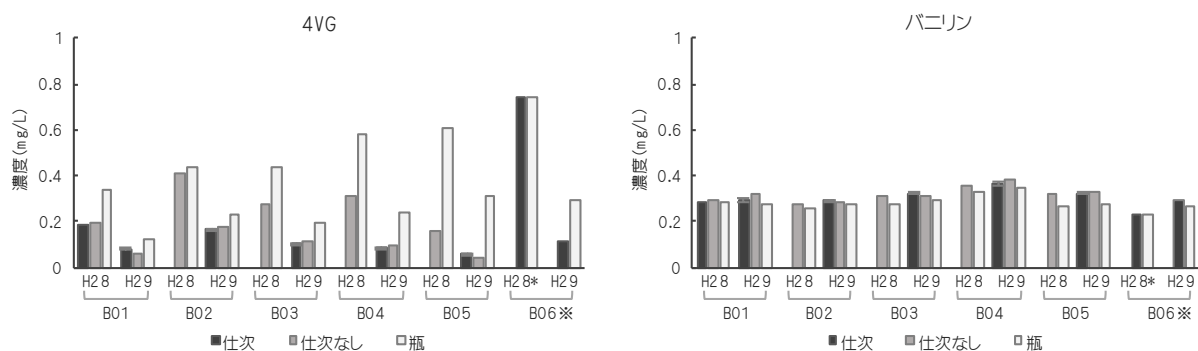
試料名	4VG (mg/L)								バニリン (mg/L)								バニリン酸 (mg/L)																			
	仕次※				仕次なし				瓶				仕次※				仕次なし				瓶				仕次※				仕次なし				瓶			
	H28		H29		H28	H29	H28	H29	H28		H29		H28	H29	H28	H29	H28		H29		H28	H29	H28	H29	H28	H29	H28	H29								
	平均	CV%	平均	CV%					平均	CV%	平均	CV%					平均	CV%	平均	CV%									平均	CV%						
B01	0.183	3.4	0.081	4.1	0.196	0.063	0.334	0.127	0.284	1.4	0.295	2.4	0.297	0.317	0.282	0.273	0.013	5.6	0.011	4.7	0.010	0.013	0.008	0.010												
B02	-	-	0.165	1.6	0.413	0.173	0.435	0.228	-	-	0.290	0.5	0.279	0.282	0.258	0.272	-	-	0.010	7.3	0.010	0.010	0.008	0.009												
B03	-	-	0.107	1.3	0.275	0.110	0.440	0.197	-	-	0.323	0.7	0.308	0.309	0.273	0.289	-	-	0.011	4.0	0.010	0.010	0.008	0.010												
B04	-	-	0.083	6.4	0.315	0.097	0.579	0.238	-	-	0.365	2.0	0.360	0.387	0.329	0.350	-	-	0.013	5.0	0.012	0.013	0.008	0.010												
B05	-	-	0.057	4.2	0.156	0.040	0.604	0.312	-	-	0.325	2.0	0.321	0.331	0.264	0.276	-	-	0.013	3.9	0.013	0.014	0.008	0.010												
B06	-	-	0.113	5.4	-	-	0.745*	0.293	-	-	0.289	1.5	-	-	0.232*	0.264	-	-	0.011	8.6	-	-	0.008*	0.009												
B07	-	-	-	-	-	-	1.03*		-	-	-	-	-	-	0.286*		-	-	-	-	-	-	0.008*													

※ 仕次貯蔵のみ3連(n=3)で試験を行った。数値は濃度の平均値と変動係数(CV%)。

*印は試験開始時の原酒の成分濃度



(1) 酒造所A



(2) 酒造所B

図4 貯蔵方法の違いによる4VG、バニリンの経年変化

※ A01~A05、B01~B05のH28は1年経過後、H29は2年経過後、A06、B06のH28*は試験開始時、H29は1年経過後の成分濃度

表9 4VG、バニリンの増減と変換率

試料名	4VGの減少量(μM)			バニリンの増加量(μM)			4VGからバニリンへの変換率(%)※		
	仕次	仕次なし	瓶	仕次	仕次なし	瓶	仕次	仕次なし	瓶
A06	0.5	-	0.4	0.08	-	0.07	15	-	16
B01	0.7	0.9	1.4	0.07	0.13	-0.06	10	15	-4
B02	-	1.6	1.4	-	0.02	0.09	-	1	7
B03	-	1.1	1.6	-	0.00	0.10	-	0	6
B04	-	1.4	2.3	-	0.18	0.14	-	12	6
B05	-	0.8	1.9	-	0.07	0.08	-	9	4
B06	4.2	-	3.0	0.38	-	0.21	9	-	7

※ 変換率(%)=(バニリンの増加量/4VGの減少量)×100

の変化を促進させる何らかの要因があると思われた。4VGの減少の傾向は、含有量の少ない酒造所Aでも同様であった。

バニリンについては、経年変化で減少する傾向は見られなかった。酒造所Aでは4VGの含有量が多いA06の仕次ぎ及び瓶貯蔵でバニリンが4~5%増加した以外では、ほとんどのサンプルで変化しなかった。酒造所Bでは全体的に瓶貯蔵のバニリン量が低く、ポット貯蔵に比べ成分変化がゆっくり進んでいることが推察された。また、貯蔵方法によらず、ほとんどのサンプルで1年経過

後に数%のバニリンの増加が見られた。1年酒で4VGの含有量の多いB06では、1年経過後に仕次ぎ貯蔵で25%、瓶貯蔵で14%増加した。

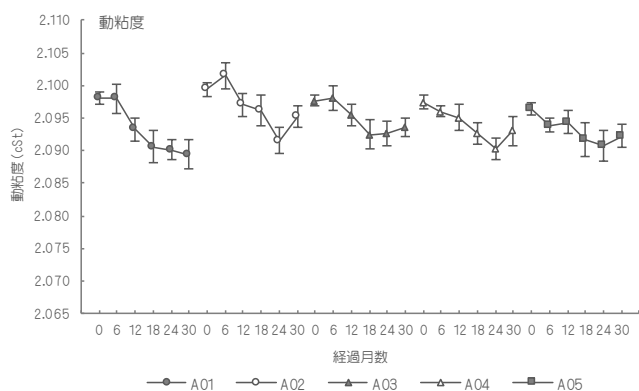
さらに、4VGとバニリンの増減量をモル濃度に換算し、4VGからバニリンへの変換率を求め、4VGの減少量が0.4μM以上のデータを表9に示した。数値は、バニリンの増加量が低いことによる誤差の影響が考えられるが、4VGからバニリンへの変換率はおおよそ数%から十数%程度であり、4VGの多くはバニリンに変換されないことが確認された。

仕次ぎの効果については、図4より、サンプル間でバニリン量に差があることが分かり、酒造所Aでは、A03、A04、A05のバニリン量が多く、仕次ぎをすることで徐々にA02からA01へとバニリンが移行していくことが見込まれたが、2年間で2回の仕次ぎをした今回の試験ではその効果は見られなかった。

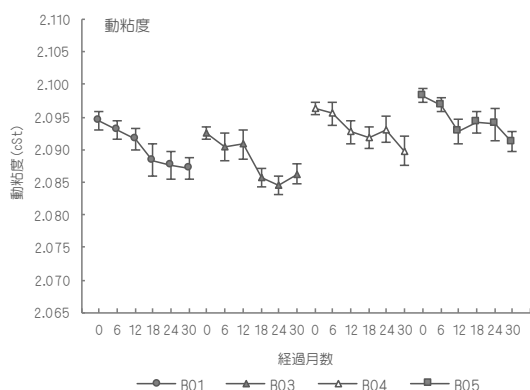
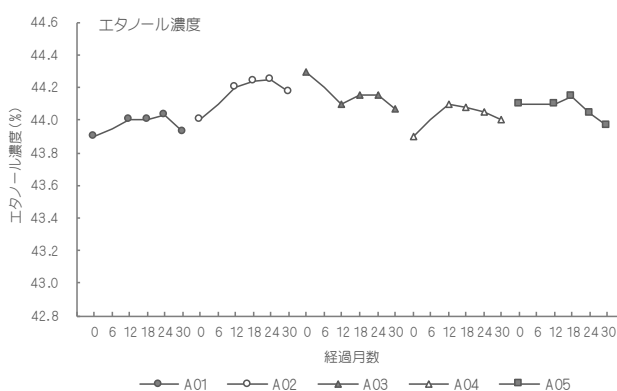
3-3 泡盛の動粘度

3-3-1 泡盛の動粘度の経年変化

貯蔵年数の異なる泡盛の動粘度とエタノール濃度の経年変化を調べた。供試サンプルは、酒造所AのA01~A05、



(1) 酒造所A



(2) 酒造所B

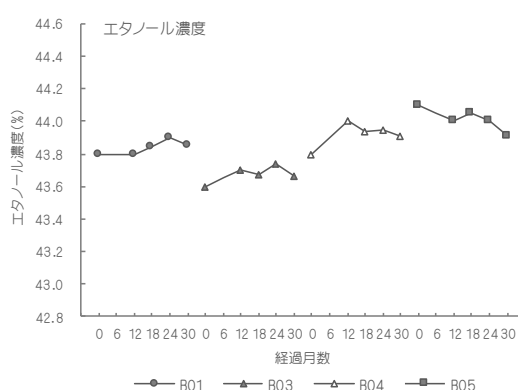


図5 泡盛の動粘度およびエタノール濃度の経年変化

動粘度の数値は測定値(n=8~10)の平均値、エラーバーは標準偏差

酒造所 B の B01～B03 及び B05 で貯蔵年数は表 1 に示した。動粘度とエタノール濃度の測定は 6 ヶ月毎に行い、動粘度は 8～10 回の測定値から平均値および標準偏差を求めた。

試験開始時から 30 ヶ月までの動粘度及びエタノール濃度の変化を図 5 に示した。動粘度はすべてのサンプルで減少する傾向がみられ、エタノール濃度についてもサンプルにより 18～30 ヶ月に減少傾向がみられた。動粘度は 30 ヶ月目に一部のサンプルで増加する変化みられたが、原因は、測定温度を±0.04℃と幅を広く設定したこと (JIS K 2283¹⁾ では±0.01℃) が考えられた。それでも全体的には減少傾向であること、どのサンプルも開始時と 30 ヶ月経過後の動粘度の t 検定の結果が p<0.01 であることから、減少傾向はあるものと考えられた。

表 10 に試験開始時と 30 ヶ月経過後の動粘度と標準偏差、動粘度の経年変化の差及び t 検定の結果とエタノール濃度を示した。エタノール濃度については、図 5 より、開始時に濃度が大きく増減しているサンプルがあり、測定誤差以上のばらつきが考えられた。エタノール濃度の経年変化の経過から、大きな変化は無いものと判断し、開始時に一番近い 12 ヶ月目の数値を用いることにした。

また、開始時のサンプル間の動粘度の差と経年変化の差を比較するため、開始時の動粘度の最大値と最小値の差 (範囲) を求め、表 10 に示した。今回はサンプル間のエタノール濃度の差を考慮していないが、開始時の動粘度の範囲の値が酒造所 A で 0.0030、酒造所 B で 0.0057 であるのに対し、経年変化の差は酒造所 A で 0.0041～0.0087、酒造所 B で 0.0064～0.0072 であり、開始時のサ

表 10 試験開始時と 30 ヶ月後の動粘度とエタノール濃度

(1) 酒造所 A								
試料名	動粘度 (cSt) ※1				経年変化の差	t検定	エタノール (%)	
	開始時	SD	30ヶ月後	SD			開始時	30ヶ月後
A01	2.0981	0.0010	2.0894	0.0022	0.0087	**	44.0	43.93
A02	2.0994	0.0010	2.0952	0.0017	0.0041	**	44.2	44.17
A03	2.0977	0.0008	2.0935	0.0014	0.0041	**	44.1	44.07
A04	2.0974	0.0011	2.0930	0.0021	0.0044	**	44.1	44.00
A05	2.0964	0.0009	2.0923	0.0018	0.0041	**	44.1	43.97
範囲※2	0.0030							

(2) 酒造所 B								
試料名	動粘度 (cSt) ※1				経年変化の差	t検定	エタノール (%)	
	開始時	SD	30ヶ月後	SD			開始時	30ヶ月後
B01	2.0944	0.0013	2.0872	0.0017	0.0072	**	43.8	43.85
B03	2.0925	0.0009	2.0862	0.0015	0.0064	**	43.7	43.66
B04	2.0963	0.0010	2.0898	0.0023	0.0065	**	44.0	43.91
B05	2.0983	0.0010	2.0912	0.0015	0.0071	**	44.0	43.91
範囲※2	0.0057							

※1 開始時と30ヶ月後の数値は測定値の平均値と標準偏差 (SD)

※2 開始時の動粘度の最大値と最小値の差

** p<0.01で有意差あり

ンプル間の差よりも経年変化の差の方が大きい値となった。この違いから、酒造所でのタンク貯蔵中に無かった変化が試験中に生じた可能性が推察された。試験開始後、6 ヶ月に一度、測定前に保管している 6 本の一升瓶の酒をステンレス容器で混合しており、その際に空気と接している。その影響による成分変化で動粘度が減少したことが考えられた。泡盛の粘度が経年変化で同様に減少する報告があり¹²⁾、酸素の関与とイオン濃度の増加を指摘している。前述のエステル類の分解により脂肪酸が増加したことも考えられ、貯蔵による動粘度の減少と成分変化には何らかの関係性があると推察された。

さらに、サンプルの動粘度の経年変化とエタノール濃度の減少との関係を調べた。まず、エタノール溶液の動粘度の測定を行った。エタノール溶液の濃度はサンプルに近い、43.3%から 44.7%までの間で 18 点を測定し、値から回帰式を求めた。結果を図 6 に示した。回帰直線を挟んだ上下の破線は 95%信頼区間を表している。この図に表 10 の開始時と 30 ヶ月後の動粘度とエタノール濃度のデータをプロットしたグラフを図 7 に示した。開始時の動粘度は①、30 ヶ月後の動粘度は②で示した。開始時の動粘度はすべてのサンプルがエタノールの回帰直線の上に、30 ヶ月後の動粘度は回帰直線の下に位置した。また、95%信頼区間の外側に位置するサンプルがあること、各サンプルの動粘度の傾きがエタノールの傾きよりも大きいことから、サンプルの動粘度はエタノール濃度による動粘度の減少以上の変化があると考えられた。

3-3-2 泡盛の油分量と動粘度について

冷却ろ過をするとすっきりとした味に、冷却ろ過をしない場合は残った油分でオイリーに感じる官能的な違いが、動粘度の差として現れるかを調べた。瓶詰め前に冷却ろ過をした泡盛としていない泡盛を入手し試験を行っ

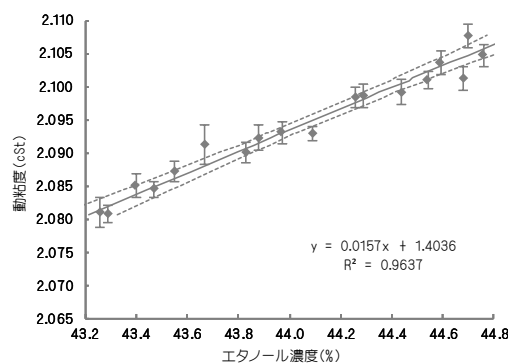


図 6 エタノール溶液の濃度と動粘度の関係

動粘度の数値は測定値 (n=10) の平均値、エラーバーは標準偏差

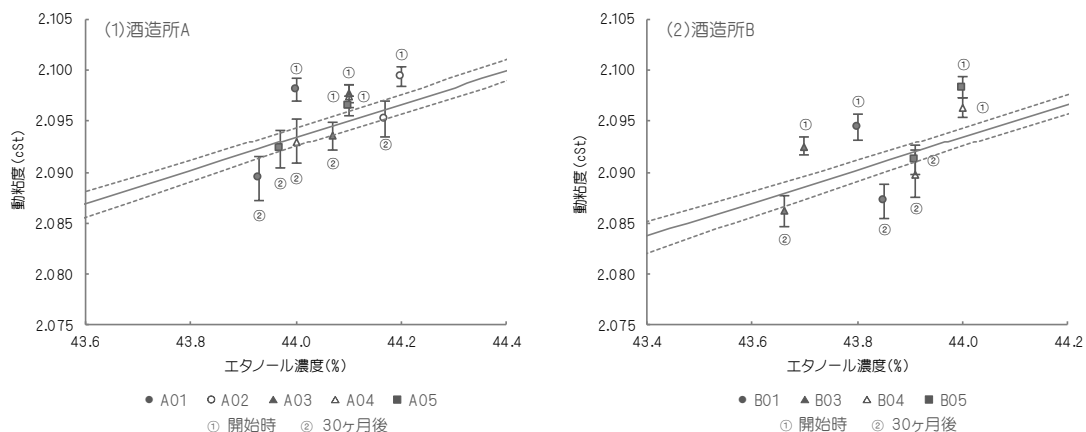


図7 泡盛の動粘度とエタノール濃度との関係

動粘度の数値は測定値(n=9~10)の平均値、エラーバーは標準偏差

た。なお、今回のサンプルは製造ロットの違うものを用いた。サンプルを純水で希釈し、エタノール濃度を43.05%にそろえた後、動粘度を測定した。結果を図8に示した。t検定の結果、有意差はみられなかった。今回、油分量の確認は行っていないが、官能的に違いのある両サンプルで動粘度の明確な違いはみられないことが確認された。

4 まとめ

泡盛の仕次ぎによる熟成の効果を検討するため、貯蔵方法の異なるサンプルの香気成分の経年変化を調べた。今回の試験期間では仕次ぎの効果の有無はデータから得られなかったが、貯蔵による熟成過程の成分変化に違いのあることが確認された。

仕次ぎ試験での開放的なポット貯蔵では、1年経過後に酢酸エチル、酢酸イソアミル、カプロン酸エチル、カプリル酸エチル、カプリン酸エチルのエステル類が減少し、一方でアルコール類、フルフラール及び高沸点の脂肪酸エチルエステル類は減少しなかった。

また、泡盛の古酒香とされるバニリンについては、貯蔵によるバニリン量の経年変化は少なく、対照的に前駆体の4-ビニルグアヤコール(4VG)は、成分濃度によらず一定の割合で大きく減少し、瓶貯蔵よりも仕次ぎ試験で行ったポット貯蔵の減少割合が大きかった。また、4VGからバニリンへの変換は数%から十数%程度で、4VGの多くはバニリンに変換されないことが確認された。

泡盛の動粘度は、貯蔵により減少する傾向がみられ、酒造所でのタンク貯蔵の年数の違いよりも大きな変化が確認された。サンプルは試験期間中に年2回、空気と接しており、動粘度の減少は泡盛中の成分変化による要因が考えられた。

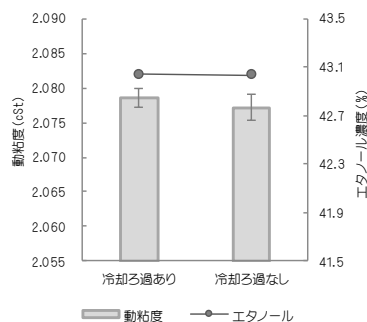


図8 ろ過処理の違いと動粘度

動粘度の数値は測定値(n=10)の平均値、エラーバーは標準偏差

謝辞

エタノール濃度の測定にご協力くださいました沖縄国税務所の小濱元主任鑑定官、LC分析のアドバイスをいただきました当センターの市場俊雄研究主幹、荻貴之主任研究員に深謝いたします。

なお本研究は、琉球泡盛県外展開強化事業(平成27~29年度)の「泡盛の仕次ぎと熟成に関する研究(2015技012)」で行ったものである。

参考文献

- 1) 小島樹彦、知花寛、照屋比呂子、沖縄県工業試験場研究報告、21、29-40(1993)
- 2) 平良淳誠、沖縄県工業技術センター研究報告、7、77-81(2005)
- 3) 平良淳誠、比嘉賢一、沖縄県工業技術センター研究報告、7、83-86(2005)

- 4) 玉村隆子、比嘉賢一、沖縄県工業技術センター研究報告、**12**、17-20 (2009)
- 5) 玉村隆子、望月智代、仲本健吾、比嘉賢一、沖縄県工業技術センター研究報告、**16**、7-10 (2013)
- 6) 福田央、韓錦順、山田修、醸協、**111**、261-270 (2016)
- 7) 玉村隆子、和田浩二、種岡文恵、高良健作、石川信夫、仲宗根洋子、知念功、日本食品科学工学会誌、**50**、90-95 (2003)
- 8) 玉城武、桑原健治、長嶺順子、高江洲朝清、醸協、**78**、970-972 (1983)
- 9) Tamaki T、Takamiya Y、Miyagi T、Nishiya T、*J.Ferment.Techol.*、**64**、17-24 (1986)
- 10) 玉城武、高宮義治、高江洲朝清、下地睦子、醸酵工学、**64**、65-70 (1986)
- 11) JIS K 2283 原油及び石油製品-動粘度試験方法及び粘度指数算出方法 (2000) 日本規格協会
- 12) 寺尾新司、中根潤、岡本修、儀間敦夫、池部修、上原與盛、南方資源利用技術研究会誌、**13**、9-19 (1997)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。