泡盛新酒とカメ熟成古酒の金属成分含量の差異

玉城 武・桑原健治・長嶺順子*・高江洲朝清*

(沖縄国税事務所・*沖縄県酒造組合連合会)

昭和 58 年 6 月 13 日受理

Difference of the Quantity of Metallic Components Between
Young Awamori and Old Awamori Matured in KameTakeshi TAMAKI, Kenji KUWAHARA, Junko NAGAMINE, and Chosei TAKAESU
(Okinawa Regional Taxation Office, 9 Asahi-machi, Naha-shi, Okinawa-ken)

緒 言

酒類の熟成容器としてウイスキーやブランデーでは樽が、ワインでは樽またはビンが、また中国の茅台酒では陶器が使われている。泡盛では昔から素焼きのカメが使われ、そのカメに由来する淡黄色をもちあわせていることが、古酒の特徴の一つとされていた。ところが時代の進歩とともに、大型ホーロータンクが導入され、次いでステンレスタンクも導入されるようになり、現在では主にこれら三種の容器が古酒造りに使われている。

樽から浸出する有機成分及び無機成分がウイスキーの熟成に寄与しているが、泡盛ではカメから溶出する無機

成分が熟成に大きく寄与している¹⁾。

前報²⁾ではカメから金属成分が溶出して、古酒の pH が上昇することを報告したが、ここではどのような金属イオンが溶出するか、また新酒とカメ熟成古酒（以下、古酒と称す。）間で金属成分の含量に差異が認められるかについて検討したので、その結果について報告する。

実 験 方 法

1. 供試泡盛

前報²⁾の供試泡盛をそのまま用いた。即ち、新酒 12 点、古酒 10 点、さらに各工場の割水用水でアルコール分 30% に希釈した新酒 9 点も供試した。

第 1 表 供 試 泡 盛

新 酒

試料番号	酒造場	アルコール分 (%)	蒸留後の日数	試料番号	酒造場	アルコール分 (%)	蒸留後の日数	試料番号	酒造場	アルコール分 (%)	蒸留後の日数
1	A	43.9	3か月	6	F	45.0	3か月	11	M	44.5	3か月
2	B	43.5	〃	7	G	45.0	〃	12	Q	45.0	〃
3	C	45.0	〃	8	H	44.4	〃	13	N	44.1	〃
4	D	45.0	〃	9	I	43.5	〃	14	O	40.0	〃
5	E	43.5	〃	10	L	44.1	〃	15	P	40.3	〃

古 酒

試料番号	酒造場	アルコール分 (%)	熟成年数	カメの種類	試料番号	酒造場	アルコール分 (%)	熟成年数	カメの種類
1	A	37.9	4.83年	肥前ガメ	6	G	36.9	13.50年	台湾ガメ
2	C	34.3	8.50〃	〃	7	H	42.4	13.00〃	壺屋ガメ
3	E	41.6	6.75〃	〃	8	M	40.4	9.00〃	シャム南蛮ガメ
4	E	42.6	7.67〃	〃	9	N	42.6	3.58〃	壺屋ガメ
5	F	37.8	10.50〃	シャム南蛮ガメ	10	Q	42.6	3.50〃	古我地ガメ

希釈した新酒

試料番号	酒造場	アルコール分 (%)	蒸留後の日数	試料番号	酒造場	アルコール分 (%)	蒸留後の日数
1	A	30.0	3か月	6	H	30.0	4か月
2	B	〃	4 〃	7	N	〃	3 〃
3	D	〃	3 〃	8	O	〃	3 〃
4	F	〃	3 〃	9	Q	〃	3 〃
5	G	〃	3 〃				

2. 原子吸光法による金属成分の分析

1) 試料の前処理 原子吸光分析におけるアルコール製品の前処理法としていくつかの方法があるが、ここでは蒸発濃縮法によった。即ち試料 25 ml を湯せん上で蒸発乾固し、0.5 N 塩酸で 5 ml に定容とした。更に、金属イオン含量の高い試料については、10 ppm 以下になるよう適宜希釈して測定に供した。

2) 分析法 日立原子吸光分光光度計 170-30 型を使用し、Fe, Cu, Ca, Mn, Zn, Mg, Pb, K 及び Na の各ランプを用いて電流値をそれぞれ 15 mA, 10 mA, 10 mA, 10 mA, 10 mA, 10 mA, 15 mA 及び 10 mA, スリット幅入口 0.15 mm, 出口 0.18 mm で波長は Fe 248.3 nm, Cu 324.8 nm, Ca 422.7 nm, Mn 279.5 nm, Zn 213.8 nm, Mg 285.2 nm, Pb 283.3 nm, K 766.5 nm, Na 589.0 nm で測定した。燃焼系はアセチレン 2.7 l/min, 空気 8 l/min で 1 スロット標準バーナーを用いた。

3) 標準系列 関東化学株式会社製 Fe 1,000 ppm 標準溶液 (Test No.-2-04-20), Cu 1,000 ppm 標準溶液 (Test No.-3-06-22), Ca 1,000 ppm 標準溶液 (Test No.-2-04-19) Mn 1,000 ppm 標準溶液 (Test No.-1-03-29), Zn 1,000 ppm 標準溶液 (Test No.-6-09-

28), Mg 1,000 ppm 標準溶液 (Test No.-2-02-23), pb 1,000 ppm (Test No.-3-06-16), K 1,000 ppm 標準溶液 (Test No.-2-02-11) 及び Na 1,000 ppm 標準溶液 (Test No.-6-12-25) を 0.5 N-HCl で適宜希釈して作成した。

使用した器具はすべて 2 N 塩酸中に 30 分以上浸漬し、使用直前に脱イオン水で十分洗浄し、金属の汚染を防止した³⁾。

実験結果及び考察

1. 新酒と古酒の無機成分の差異

新酒と古酒の金属成分について検討した結果、熟成過程でアルカリ金属及びアルカリ土類金属等が増加することが明らかとなったので、以下に、新酒と古酒間の金属成分含量の差異について示す。

1) 鉄 第2表に示す如く、古酒は新酒に比べ高い傾向が見られ両者の平均値の差の検定により、高度な有意差が認められた ($t_{(n-2)}=2.889^{**}$)。

このことは熟成過程でカメから鉄が溶出してきたことを示している。

2) 銅 第2表に示す如く鉄と同様、古酒は新酒に比べ高い傾向が見られ、両者の平均値の差の検定により、

第2表 新酒とカメ熟成古酒の金属成分の比較

成分	項目	新酒	カメ熟成古酒	成分	項目	新酒	カメ熟成古酒
Fe (ppm)	平均値	0.018 (n=12)	0.043 (n=10)	Cu (ppm)	平均値	0.013 (n=12)	0.179 (n=10)
	最大値	0.034	0.094		最大値	0.050	0.536
	最小値	0.008	0.010		最小値	0.001	0.031
	標準偏差	0.007	0.029		標準偏差	0.015	0.167
	新古間の平均値の差 t 値	0.025 2.889**			新古間の平均値の差 t 値	0.166 3.444**	
Ca (ppm)	平均値	0.350 (n=12)	7.610 (n=10)	Mn (ppm)	平均値	0.001 (n=12)	0.045 (n=10)
	最大値	0.880	18.700		最大値	0.006	0.260
	最小値	0.120	1.100		最小値	0.000	0.004
	標準偏差	0.278	6.036		標準偏差	0.002	0.077
	新古間の平均値の差 t 値	7.260 4.182***			新古間の平均値の差 t 値	0.044 1.972	
Zn (ppm)	平均値	0.052 (n=12)	0.246 (n=10)	Mg (ppm)	平均値	0.045 (n=12)	2.042 (n=10)
	最大値	0.080	0.930		最大値	0.092	6.500
	最小値	0.020	0.048		最小値	0.024	0.140
	標準偏差	0.019	0.275		標準偏差	0.022	2.160
	新古間の平均値の差 t 値	0.194 2.336*			新古間の平均値の差 t 値	1.997 3.218**	
Pb (ppm)	平均値	0.008 (n=12)	0.006 (n=10)	K (ppm)	平均値	0.066 (n=12)	3.442 (n=10)
	最大値	0.024	0.018		最大値	0.092	10.000
	最小値	0.004	0.001		最小値	0.036	0.500
	標準偏差	0.005	0.005		標準偏差	0.018	2.925
	新古間の平均値の差 t 値	-0.002 0.912			新古間の平均値の差 t 値	3.376 4.018***	
Na (ppm)	平均値	0.585 (n=12)	7.894 (n=10)				
	最大値	1.700	21.000				
	最小値	0.300	1.040				
	標準偏差	0.398	6.021				
	新古間の平均値の差 t 値	7.309 4.215***					

* 5% 有意, ** 1% 有意, *** 0.1% 有意

高度な有意差が認められた ($t_{(n-2)}=3.444^{**}$)。

このことも熟成過程でカメから溶出してきたことを示している。

3) カルシウム 第2表に示す如く新酒と古酒間の差が最も大きく、両者の平均値の差の検定により、著しく高度な有意差が認められた ($t_{(n-2)}=4.182^{***}$)。カルシウムはカメの成分中最も多く、酒に溶出する量も最も多いと思われる。

4) マンガン カメの成分中最も少なく⁵⁾、酒に溶出する量も少ないため、新酒と古酒間にいくらかの差は認められるもののその差は小さかった (両者の平均の差 0.039 ppm)。

5) 亜鉛 第2表に示す如く古酒は新酒に比べ高い傾向が見られ、両者の平均値の差の検定により有意差が認められた ($t_{(n-2)}=2.336^{*}$)。しかし鉄等に比べてカメからの溶出量が少ないため、その差は比較的に小さかった。

6) マグネシウム マグネシウムはカルシウムにつぐカメの主要成分で⁵⁾ 酒に溶出する量も多いと考えられる。第2表に示す如く古酒は新酒より高い含有量を示し、両者の平均値の差の検定により高度な有意差が認められた ($t_{(n-2)}=3.218^{**}$)。

7) 鉛 第2表に示す如く新酒と古酒の間に有意な差は認められない。このことは鉛がカメの成分でないため、熟成過程で酒に溶出してこないことを示している。

8) カリウム 第2表に示す如く新酒と古酒間の差が大きく両者の平均値の差の検定により著しく高度な有意差が認められた ($t_{(n-2)}=4.018^{***}$)。

9) ナトリウム 第2表に示す如く、ナトリウムも古酒が新酒よりかなり高い傾向が見られ、両者の平均値の差の検定により著しく高度な有意差が認められた ($t_{(n-2)}=4.215^{***}$)。

2. 希釈した新酒と古酒の比較

普通、新酒はアルコール分 30% まで希釈して販売されるため、新酒をその工場の割水用水でアルコール分 30% まで希釈したものについて、古酒と比較を行って、前述の新酒と古酒間の差がどの様に変動するか検討したので、以下に示す。

1) 鉄 第3表に示す如く、新酒を希釈しても両者間の差は有意であった。即ち、割水用水中に含まれる鉄分が少量であるため、前述の新酒と古酒の差と比較しても、両者間の差に殆んど変動はなかった。

2) 銅 鉄と同様、古酒と希釈した新酒との差は有意であった。

第3表 希釈した新酒とカメ熟成古酒の金属成分の比較

成分	項目	希釈した新酒	カメ熟成古酒	成分	項目	希釈した新酒	カメ熟成古酒
Fe (ppm)	平均値	0.015 (n=9)	0.043 (n=10)	Cu (ppm)	平均値	0.023 (n=9)	0.179 (n=10)
	最大値	0.030	0.094		最大値	0.058	0.536
	最小値	0.009	0.010		最小値	0.010	0.031
	標準偏差	0.006	0.029		標準偏差	0.020	0.167
	新古間の平均値の差 t 値	0.028 2.851*			新古間の平均値の差 t 値	0.156 2.785*	
Ca (ppm)	平均値	0.753 (n=6)	7.610 (n=10)	Mn (ppm)	平均値	0.002 (n=9)	0.045 (n=10)
	最大値	1.100	18.700		最大値	0.004	0.260
	最小値	0.100	1.100		最小値	0.001	0.004
	標準偏差	0.340	6.036		標準偏差	0.001	0.077
	新古間の平均値の差 t 値	6.857 2.741*			新古間の平均値の差 t 値	0.043 1.686	
Zn (ppm)	平均値	0.053 (n=9)	0.246 (n=10)	Mg (ppm)	平均値	0.174 (n=6)	2.042 (n=10)
	最大値	0.090	0.930		最大値	0.300	6.500
	最小値	0.036	0.056		最小値	0.062	6.140
	標準偏差	0.019	0.275		標準偏差	0.102	2.160
	新古間の平均値の差 t 値	0.193 2.088			新古間の平均値の差 t 値	1.868 2.087	
Pb (ppm)	平均値	0.005 (n=9)	0.006 (n=10)	K (ppm)	平均値	0.620 (n=9)	3.442 (n=10)
	最大値	0.012	0.018		最大値	1.320	10.000
	最小値	0.001	0.001		最小値	0.178	0.500
	標準偏差	0.004	0.005		標準偏差	0.485	2.925
	新古間の平均値の差 t 値	0.001 0.339			新古間の平均値の差 t 値	2.822 2.851*	
Na (ppm)	平均値	38.900 (n=6)	7.894 (n=10)				
	最大値	56.000	21.000				
	最小値	21.200	1.040				
	標準偏差	14.277	6.021				
	新古間の平均値の差 t 値	-31.006 6.125***					

* 5% 有意, ** 1% 有意, *** 0.1% 有意

3) カルシウム 水道水がカルシウムをかなり含むため、水道水で希釈した新酒は古酒との差が認められなくなったが、軟水で希釈した新酒は、第3表に示す如く、古酒との差は有意であった。

4) マンガン 古酒と希釈した新酒との差は、前述の新酒と古酒の差と同様いくらか認められ、両者間の差は殆んど変動がなかった(両者の平均値の差 0.038 ppm)。

5) 亜鉛 亜鉛についても古酒と希釈した新酒との差は、前述の新酒と古酒の差と同様いくらか認められ、両者間の差は殆んど変動がなかった(両者の平均値の差 0.187 ppm)。

6) マグネシウム 水道水がマグネシウムをかなり含むため⁶⁾、水道水で希釈した新酒は、古酒との差が認められなくなる。

軟水で希釈した新酒と古酒との差は、第3表に示す如く前述の新酒と古酒間の差よりいくらか小さくなった(両者の平均値の差 1.410 ppm)。

7) 鉛 前述の新酒と古酒の間に差がみられなかったように、第3表から明らかな如く、希釈したものについても古酒との差が認められなかった。

8) カリウム 割水用水がカリウムを含むため前述の新酒と古酒の差に比較して、希釈した新酒との差が約1/10に縮まっているものの、依然としてその差は有意であった。

9) ナトリウム 水道水に含有されるナトリウムのため、新酒を水道水で希釈すると、古酒との差がなくなった。一方軟水で希釈するとナトリウム含量が増加し、前述の新酒と古酒の場合とは逆に、新酒の方が高くなり、両者の平均値の差の検定により、著しく高度な有意差が認められた ($t_{(n-2)}=6.125^{***}$)。

以上の如く水道水で希釈した新酒は、カルシウム、マグネシウム及びナトリウムの含量は古酒との差がなくなるが、軟水で希釈したものは古酒との差が認められ、ナトリウムは逆に新酒が高い値を示すようになった。

次に、熟成年数とともに金属成分含量が増すか検討したところ、相関性は認められなかった。これは各貯蔵ガメの種類がちがうこと、熟成開始時の泡盛のロットがち

がうこと及び熟成開始時のアルコール濃度が異なる等によるものと考えられる。今後、これらの要因について順次熟成年数と金属成分増加量との関係を検討していきたい。

要 約

1. 新酒とカメ熟成古酒について、鉄、銅、カルシウム、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カリウム及びナトリウムの含量に差異をみだした。このことは熟成過程で、これら金属成分がカメから溶出してきたことによるものと考えられる。

2. 鉄、銅、カルシウム、マグネシウム、カリウム及びナトリウムは両者間の差が大きく、マンガン及び亜鉛については、その差が比較的、小さかった。また鉛についてはカメから溶出しないので両者間に殆んど差が認められなかった。

3. 新酒をアルコール分 30% に希釈した場合

1) 水道水で希釈すると、鉄、銅、マンガン、亜鉛及びカリウムについては古酒との間に差異が認められたが、カルシウム、マグネシウム及びナトリウムについては、水道水にかなり含有されるため、古酒との差が認められなかった。

2) 軟水で希釈すると、鉛を除くどの成分についても、新酒と古酒の間に差が認められたが、ナトリウムは逆に新酒が高い値を示すようになった。

終りに、本研究にあたって、終始御指導下さいました国税庁醸造試験所西谷尚道博士に深謝いたします。

文 献

- 1) 西谷尚道, 宮原淳一郎, 大城 勤, 菅間誠之助, 田中利雄: 醸工大会講演要旨集 224 頁 (1980)
- 2) 玉城 武, 桑原健治, 長嶺順子, 高江洲朝清: 醸協 78 (12) 970 (1983)
- 3) 戸塚 昭, 泉谷武信, 難波康之祐, 小武山温之: 醸工 49 457 (1971)
- 4) R. L. SCHOENEMAN and R. H. DYER: J. AOAC 56 No.1 (1973)
- 5) 西谷尚道: 醸協 57 (5) 371 (1980)
- 6) 西谷尚道, 新里朝雄: 醸協 70 (10) 753 (1975)