243 年貯蔵酒の性状と成分について

江村隆幸, 岡崎直人, 石川雄章

<国税庁醸造研究所>

平成 11 年 3 月 19 日受理

Properties and components of 243 year-old sake

Takayuki EMURA, Naoto OKAZAKI, and Takeaki ISHIKAWA

(National Research Institute of Brewing, 3-7-1

Kagamiyama, Higashihiroshima 739-0046, Japan)

A 243 year-old sake made in the 6th year of the Horeki (1756) of the Edo period was found in a warehouse belonging to the Watanabe family (Sekikawa village, Niigata prefecture). We tasted and analyzed the aged sake, and obtained the following results.

1. The results of sensory evaluation were as follows: The sake was dark brown, clear and had a high viscosity. The taste showed a strong sourness, strong sweetness and slight bitterness. The aroma was similar to aged Japanese sake (*Hine-ka*).
2. Its acidity and glucose concentration were high, the pH was lower than standard Japanese sake, and the amino acidity was comparatively low, although acidity was high.
3. There was a high concentration of organic acids, with the exception of succinic acid and citric acid. It also had a high phosphorus concentration. It was thought that there was a high concentration of phosphorus because a brown rice or lesser milled rice was used for production in those days.
4. The concentrations of 20 amino acids were all lower than standard Japanese sake, the concentration of basic and sulfur containing amino acids were particularly low.
5. The flavor components ethyl acetate, isoamyl acetate, isoamyl alcohol, isobutyl alcohol and n-propyl alcohol were detected.
6. The ethanol concentration was low, at about 2%. The reason seemed to be that about 35% of the initial sake volume had been evaporated.
7. From the above results, it was suggested that the sake originally packaged a lot of sugar and acid, and would have been similar to the present seed mash of sake (*Syubo*).

Key words: 古酒, 清酒, 成分, 江戸, 宝暦

緒 言

新潟県関川村渡邊邸の土蔵から、「宝暦 6 年 (1756 年) 甘露酒七合詰」と記載のある焼物の壺に入った酒が発見された。

宝暦 6 年すなわち江戸時代中期は、寒造りのもろみ管理の技術がすでに確立し、酒質は淡白な味への指向が指摘され、酒質を向上させるため精白が進んだころ

であるが、精米機器は臼と杵または足踏み式唐臼であった。そのため、精米歩合は 90%程度であると考えられている¹⁾。また、長期保存されていた清酒を発見し分析等を行った例として、元禄 2 年 (1689 年) の酒 (1968 年開封: 長野県) 及び寛文 4 年 (1664 年) の酒 (1810 年開封: 長野県) があるが、いずれも色が黒く甘かったという旨の報告^{2,3)}があるものの、詳細な成分分析の報告はない。

1998 年 10 月 8 日、国税庁醸造研究所において渡邊家保存会理事長 渡邊和彦氏、大洋酒造（株）平田大六氏及び著者らの立ち会いのもとに開封し、官能評価及び成分分析を実施したのでその結果を報告する。

開封時の状況等

1. 開封までの経緯（平田大六氏調査）

渡邊家は、1700 年代には酒造業を営んでおり、この容器を収めた木箱に 4 代当主善永が 1756 年に詰めたものと記されている。初回詰めた量は 7 合と記されているので 1.2~1.3 ℓ 入っていたものと思われる。

記録（渡邊邸古酒入り壺の外箱に記載）には以下の文が記されていた。

宝暦 6 年子（1756）9 月 23 日吉

甘露酒 7 合詰 善永（4 代三左衛門）

明和 8 年卯（1771）3 月 6 日

改英良（5 代）

天明 8 年申（1788）5 月 20 日

改小吟吉

文政 3 年辰（1820）6 月 16 日

改善暁（7 代）

嘉永 7 年寅（1854）11 月吉日

改善一（9 代）

昭和 22 年子（1948）4 月 29 日天長節

萬寿太郎改（11 代）

「改」は新しい酒の詰め直しとも考えられるが、渡邊家がこの地で酒を造っていたのは 1854 年「改」までで、1948 年には造っていない⁴⁾。それにもかかわらず「改」と書いてあるのはやはり吟味した（きいた、味わった）と見るべきであろう。

2. 開封時の状況

陶器製の壺は、漆引きの専用の桐製の木箱に納められ、壺を取り出す時かなりの液体が残っているように感じられた。壺及び木箱の外観を Fig.1 及び Fig.2 に示した。

壺の上部は布が掛けられ紐で結ばれていた。布を取ると和紙で覆われた栓があり、和紙は糊のようなもので固められていた。和紙はかなり硬かったのでカッターで切れ目を入れて取り外した。この時栓の周りに芳香が感じられた。

栓は木製で直径約 10 mm、長さ約 60 mm（目測で推定）で口になった専用のものであると思われた。

Fig. 1 Bottle of 243 year-old sake.

The height of the bottle is 270 mm and has a girth of 400 mm at the widest point.

Fig. 2 Inside wooden case of sake bottle.

The progress is shown after storage on the inner surface of the wooden case. The wooden case is 230 mm in width, 180 mm in depth and 310 mm in height.

開栓と同時に香りを嗅いだところ、老酒様の強い老香が感じられたが、老酒様の香りが強いせいなのか、開栓前に栓の部分で感じられた芳香は認められなかった。

ガラスピペットを挿入したところ液体の残存している深さは約 50 mm であったので、壺の周囲を 400 mm とし、また陶器の厚みを 10 mm と仮定すると 50 mm の部分に残存する液量は 453 ml、約 2.5 合となる。

ガラスピペットで壺の底に触れた感触は、粘性の高い沈殿物が薄くたまっているようであった。

実験方法

1. 試料

宝暦の古酒試料（以下「古酒」という。）の官能評価を行った後、15 ml を冷蔵保存し成分分析に供した。なお、古酒対照試料として当研究所で製造した貴醸酒（昭和 51（1976）年度産）と市販純米酒（1998 年の市販品）も測定した。おって、Table 1 などに示す *Junmaishu*（純米酒）及び *Tyozoshu*（貯蔵酒）は、大塚らの報告^{5,6)}を引用した。

2. 分析方法

（1）一般分析

アルコールは、ヤザキ エス・アール・エム社製高精度簡易型アルコール濃度計 YSA-200 を用いて行った。

日本酒度（比重）は、京都電子工業（株）製密度比重計 DA-300 を用い、グルコース濃度は、和光純薬工業（株）のグルコース B テストワコーを用いて行った。

pH、酸度、アミノ酸度、着色度及び紫外外部吸収は国税庁所定分析法に準じて行った。

3-DG（3-デオキシグルコソ）は岩野ら⁷⁾のヒドラゾン法によった。なお、測定した試料酒中にピルビン酸が含まれていたためピルビン酸含量を差し引く、大塚ら⁵⁾と同様の方法で行った。

（2）有機酸及びアミノ酸組成分析

有機酸は、試料 1 ml に内部標準液 0.1 ml を添加し、0.2 μ m のメンブレンでろ過を行った後、島津製作所（株）製有機酸分析 LC-10 A システムにより、次の条件で分析した。

Column：Shim-pack SCR-102 H, 8.0 mm $\times$ 30 cm, Oven temp. 40°C, Detector gain：1 μ S/cm, Range：1, 移動相：5 mM p-トルエンスルホン酸, 流速：0.6 ml/min, 内部標準：5,000 ppm イソバレリアン酸溶液, 注入量 20 μ l

アミノ酸組成は、試料 1 ml に、2% スルホサリチル酸 1 ml を加え攪拌放置後、遠心分離により脱タンパク質を行った後、適宜希釈し日立 L-835 型アミノ酸分析計により分析した。

（3）無機成分組成分析

島津製作所（株）製の高周波誘導結合発光プラズマ分析装置（ICPS-1000 IV）により、次の条件で分析し

た。

運転条件：高周波パワー：1.2 kw, クーラントガス：14 ℓ /min, プラズマガス：1.2 ℓ /min, キャリアガス 1.2 ℓ /min, バージガス 1.2 ℓ /min, トーチ高さ 15 mm

なお、前処理として日本ゼネラル（株）製の MLS-1200 MEGA 型マイクロ波分解装置を用いた湿式分解法で行った。

（4）香気成分

Hewlett Packard 社製ヘッドスペースガスサンプラー付きガスクロマトグラフ装置を用いヘッドスペースガスクロマトグラフィー法により、次の条件で分析した。

Column：HP-WAX（Crosslinked Polyethylene Glycol）30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m, カラム温度：80°C, 注入口及び検出器（FID）温度：250°C, 移動相：ヘリウム, 流速：30 ml/min, 内部標準：n-アミルアルコール及びカプロン酸メチル

実験結果

1. 官能評価

取り出した液体は、濃い暗褐色で濁りはなく、粘度が高かった。香りは開栓時と同じく強い老酒様であった。なめる程度の量を味わったところ、清酒と比べ、甘味と酸味が強く、やや苦みがあり、アルコールはあまり高くないようであった。

2. 分析結果

アルコール、比重などの一般成分の分析値を Table 1 に示した。

アルコール濃度は 2.1% と低かった。

アルコール分が少なく、グルコース濃度が 1 ml 当たり 0.249 g と多く、比重は 1.178 と高かった。比重とアルコール分よりエキスを計算したところ 47.3 であった。なお、現在の清酒中に含まれるエキスは 4~7 程度である。

pH は、2.76 と通常の清酒（pH 4~5）と比較して非常に低く、さらに滴定酸度は 16.8 と高かった。これはリン酸や有機酸含量が多かったためである。

アミノ酸度は 1.2 と少なく、3-DG は 17 と多かった。

着色度及び紫外外部吸収は、貴醸酒の 10 倍程度高かった。

Table 1 General components of a 243 year-old sake and various sakes.

component	kind of sake				
	243 year-old sake	<i>Kijou-shu</i> ^{a)}	Commercial sake	<i>Junmaishu</i> ^{b)}	<i>Tyozoshu</i> ^{c)}
Alcohol (% , v/v)	2.1	16.3	14.2	no data	no data
Sakemeter	-218	-33.4	6.2	-2.1	-1.6
Extract	47.3	11.6	3.8	no data	no data
Glucose (g/ml)	24.9	6.0	1.7	no data	no data
pH	2.76	4.24	4.15	4.40	4.53
Acidity (mℓ)	16.8	3.2	1.3	2.0	1.8
Amino acidity (mℓ)	1.2	2.3	1.2	2.4	2.3
Absorbance at 420 nm	332	33.2	2.76	no data	no data
Absorbance at 280 nm	23.10	2.61	0.01	0.03	0.07
3-Deoxyglucosone (mM)	17	3.2	0.059	0.259	0.309

a) *Kijou-shu* was made at NRIB in 1976.b,c) Components of *Junmaishu* and *Tyozoshu* have been reported by Otsuka et al^{5,6)}. *Tyozoshu* is aged sake.**Table 2** Composition of organic acids in a 243 year-old sake and various sakes.

(ppm)

component	kind of sake				
	243 year-old sake	<i>Kijou-shu</i>	Commercial sake	<i>Junmaishu</i>	<i>Tyozoshu</i>
Organic acid					
Phosphate	2,871	461	197	no data	no data
Citric acid	0	72	60	64	61
Pyruvic acid	326	103	126	no data	no data
Malic acid	804	431	194	498	391
Succinic acid	231	396	299	509	531
Lactic acid	unknown ^{a)}	868	524	1,186	706
Fumaric acid	1,462	94	6.5	no data	no data
Acetic acid	662	200	69	178	150
Pyroglutamic acid	374	574	113	no data	no data

a) cannot determine.

次に、有機酸、アミノ酸及び無機成分含量を Table 2, 3 及び 4 に示す。

測定できた有機酸は、コハク酸及びクエン酸を除き全ての成分において現在の清酒に比べて多く、またリン含量が 600 ppm と非常に多かった。原料米中のリン含量は、片倉ら⁸⁾によると Table 5 に示すように精米歩合の低下に従って減少することを報告している。古酒中のリン含量の多さは、当時の製法が玄米または低精米の米を使用したためと推察される。

アミノ酸含量は、測定したすべての成分において少なかった。

香気成分として酢酸エチル、酢酸イソアミル、イソアミルアルコール、イソブチルアルコール及び n-プロピルアルコールが GC 分析による保持時間から同定された。

考 察

佐藤ら⁹⁾ は、30 日及び 60 日間 40°C で貯蔵した清酒の熟成中の変化について検討しているが、測定した項目の中では、着色度、紫外外部吸収、酢酸、ピログルタミン酸及び 3-DG が増加し、同様に減少する成分は、アミノ酸度及び酸度と報告している。また、5 週間 60°C で貯蔵した清酒について、熟成により変化する揮発酸及び不揮発酸について検討^{10,11)}し、測定した項目の中では、コハク酸及びリンゴ酸が減少し、ピログルタミン酸及び酢酸が増加したことを報告している。

この報告をもとに古酒と他の清酒成分を比較すると、着色度、紫外外部吸収、酢酸、ピログルタミン酸及び 3-DG は高く、アミノ酸度及びコハク酸は低く、報告の結果と一致した。しかし、酸度及びリンゴ酸は佐藤らの報告と異なったが、当時の酒の製法及び水分、アルコ

Table 3 Composition of amino acids in a 243 year-old sake and various sakes.

(ppm)

component		kind of sake			
Amino acid	243 year-old sake	<i>Kijou-shu</i>	Commercial sake	<i>Junmaishu</i>	<i>Tyozoshu</i>
Asp	26	237	40	70	97
Thr	10	110	25	55	62
Ser	6	177	42	87	106
Glu	42	146	98	225	234
Gly	8	200	66	171	179
Ala	41	341	143	375	404
Cys	0	0	11	42	40
Val	72	244	58	135	142
Met	0	46	18	21	21
Ile	30	144	33	63	67
Leu	11	345	72	150	167
Tyr	0	300	71	121	139
Phe	19	381	78	91	98
Lys	2	205	61	48	67
His	0	61	27	62	83
Arg	0	300	243	261	274
Pro	0	236	73	257	206
Trp	0	0	0	no data	no data
γ -ABA	1	80	18	no data	no data
Orn	0	32	5	no data	no data
EOH NH_2	0	87	61	no data	no data

Abbreviations as follows : γ -ABA : 4-aminobutyric acid, Et-OH NH_2 : ethanolamine**Table 4** Inorganic components in a 243 year-old sake and various sakes.

(ppm)

component		kind of sake		
element	measured wave length(nm)	243 year-old sake	<i>Kijou-shu</i>	Commercial sake
K	766.491	533	74	40
P	178.287	600	134	59
Ca	393.366	11	36	27
Na	588.995	96.9	81.0	44.2
Mg	279.553	176	13	2
Mn	257.610	0	0	0
Fe	259.940	11.57	0.13	0.09
Co	228.616	0.043	0.185	0
Ni	231.604	0.244	0.326	0
Al	396.153	19.0	0.861	0.729
Si	251.612	18.3	10.4	3.7

Table 5 Changes in phosphorus concentration of polished rice⁸⁾

Polishing yield(%)	phosphorus concentration(ppm)
100 (brown rice)	2,570
90	1,272
70	600
50	432

ールの揮散により濃縮したためと考えられる。

アミノ酸は、測定した全ての成分に関して対照酒中の含量に比して低かった。初発の個々のアミノ酸含量が不明のためその消長についての考察は困難であるが、特に塩基性アミノ酸及び含硫アミノ酸が著しく低かった。また、3-DGが多かったことよりアミノカルボニル反応等による減少が進行したことが示唆されるものの

Fig. 3 Change in ethanol concentration with evaporation.

Initial volume and ethanol concentration were 200 ml and 17.4% respectively.

詳細は不明である。

次に、古酒のアルコール分が低いことから、揮発性成分が揮散していることが考えられたので、室温下で開放系の清酒中のアルコール濃度の変化について検討した。方法は、常温において清酒を減圧蒸留し、経時的にアルコール分を測定した。その結果、Fig.3 に示すように、約 35% 容量が減少した時アルコール分 2% になっていることが確かめられた。この蒸発量から逆算すると、壺に詰められた量 1,260 ml (7 合) から、その 35% が蒸発したとすると 819 ml が残存量となる。現在の残存量 453 ml を差し引くと 366 ml となる。この量が過去 5 回の「改」で消費されたことになる。

以上の分析結果から考えて、壺に栓がされていたとはいえ、250 年の間に約 35% が蒸発して失われたとすれば、250 年前は現在の清酒に比べエキス分(糖分)と酸の多い酒が詰められたと推察される。

仮定として壺に詰められた時のアルコール分を 15% とし、エキス分、酸成分が揮散しなかったとして、当時の酒を推理してみたところ、Table 6 の成分となる。ポーメ及び酸度から、現在の酒母の組成に近い酒であったと思われる。

ところで元禄 2 年 (1689 年) の酒 (1968 年開封：長野県) について長野県の大澤酒造 (株) に問い合わせたところ、野白喜久雄博士による成分分析結果を入手することができた。この分析結果は、「元禄の酒(三百年古酒)の分析表」として残っており、それによると、「形状：もろみを貯蔵したと思われ、固形分の混じった

Table 6 Estimation of beginning components of 243 year-old sake.

component	present	beginning (estimated)
Alcohol(%, v/v)	2.1	15
Sakemeter	-218	-116
Extract	47.3	27.9
Glucose(%, w/v)	24.9	16.2
Acidity (mℓ)	16.8	10.9
Amino acidity (mℓ)	1.2	0.8

This estimate was based on 35% of the initial sake volume being last by evaporation.

帯褐灰色の液体、成分：比重 1.025 (15°C/4°C)、アルコール 26.45 ml/100 g、直糖 6.02 g/100 g、総酸度 6.76/10 g (こはく酸として 0.399%)、アミノ酸度 2.46/10 g (グリシンとして 0.185%)、検鏡により酵母菌体の残骸を認める。野白喜久雄印」と記載され、それらのデータから算出すると、元禄 2 年の酒の日本酒度は -35.2、エキス分は 14.6 となる。本報告の古酒と比べアルコール度数は大きく異なっているが、吉田氏の著書²⁾によると元禄 2 年の酒は白磁の壺に貯蔵されており、白磁がアルコールと水の透過性に違いを示すことがアルコール度数が増加した原因であると推察している。しかし、本報告の陶器にそのような現象は観察されず、陶器の表面から内容物が揮散しているのか、木栓の部分からのみ揮散しているのかどうかも現時点では不明である。本報告の壺の表面はやや荒いようであるが、釉薬のかかった陶器としては肌理の細かなものであり、樽材で報告されているアルコールと水の透過系の違いを陶磁器について確認することができれば興味深いものと思われる。

要 約

243 年前 (宝暦 6 年, 1756 年) に仕込んだ古酒が新潟県関川村、渡邊家で発見され、官能評価及び成分分析を行った結果、以下のことが明らかになった。

1. 官能評価の結果、外観等の性状は濃暗褐色で濁りはなく粘度が高く、強い酸味と甘味及び若干の苦みを有し、香りは強い老香様を呈していた。
2. 現在の清酒に比較して、酸度およびグルコース濃度は高く、pH は低く、また、酸度の割にアミノ酸度は低かった。
3. 有機酸は、コハク酸及びクエン酸を除き測定した

全ての成分において多かった。また、リン含量が多かったがその理由として、当時の製法が玄米または低精白米を使用したことが推察された。

4. アミノ酸含量は、測定した 20 アミノ酸全てについて現在の清酒に比較して少なく、特に塩基性アミノ酸及び含硫アミノ酸が少なかった。

5. 酢酸エチル、酢酸イソアミル、イソアミルアルコール、イソブチルアルコール及び n-プロピルアルコールの香気成分が同定された。

6. アルコール濃度は約 2% と低く、貯蔵開始時の容積の約 35% が蒸発したためと考察した。

7. 以上の結果から、当初詰められた酒は糖分と酸の多い現在の酒母に近い酒であったことが推察された。

最後に、243 年古酒を提供していただいた渡邊家保存会理事長 渡邊和彦氏に厚く御礼申し上げます。また、本報告にあたりご協力賜りました大洋酒造（株）平田大六氏に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 中村欽一：酒史研究 5，日本酒造史研究会，1-

9 (1987)

- 2) 吉田 元：江戸の酒，朝日選書 569，66-68 (1997)
- 3) 本郷信郎：醸協，**90**，(6) 402-409 (1995)
- 4) 新潟県酒造組合編：新潟県酒造史 152-154 (1961)
- 5) 大塚謙一，醸造試験所所員一同：醸協，**75**，(3) 221-224 (1980)
- 6) 大塚謙一，醸造試験所所員一同：醸協，**75**，(3) 229-232 (1980)
- 7) 岩野君夫，来間健次，衣山陽三，中村伝一，河地元彦：醸協，**65**，(1) 59-62 (1970)
- 8) 片倉健二，畑中千歳：醸協，**54**，(12) 899-902 (1959)
- 9) 佐藤 信，大場俊輝，高橋康次郎，杉谷 守：醸協，**73**，(6) 473-478 (1978)
- 10) 佐藤 信，蓼沼 誠，高橋康次郎，根立恵夫：醸協，**69**，(9) 595-598 (1974)
- 11) 佐藤 信，蓼沼 誠，高橋康次郎，根立恵夫：醸協，**69**，(12) 838-840 (1974)