泡盛古酒の示差走査熱量測定

中曽根早苗¹・大城寿賀子¹・名嘉博幸²・宇地原敏夫¹

(¹琉球大学理学部海洋自然科学科・²株式会社トロピカルテクノセンター)

平成 16 年 4 月 19 日受理

Differential scanning calorimetry of aged Awamori

Sanae NAKASONE¹, Sugako OSHIRO¹, Hiroyuki NAKA², Toshio UCHIHARA¹

(¹Department of Chemistry, Biology, and Marine Science, University of the Ryukyus, Nishihara, Okinawa 903-0213 Japan

²Tropical Technology Center LTD., Gushikawa, Okinawa 904-2234 Japan)

In order to obtain the physicochemical evaluation criterion for the maturing of Awamori (Okinawan sake), differential scanning calorimetric (DSC) measurements were carried out for the ethanol-water mixture, unaged and several aged Awamoris, after their ethanol concentrations were adjusted at various concentrations. The results suggest that more ethanol-water clusters were formed in Awamori aged in a biscuit bottle compared at same ethanol concentration, and the degree of its maturing was the highest among all samples studied. Therefore, it seems possible to use DSC data as the physicochemical evaluation criterion (requirement) for the maturing of Awamori by sufficiently considering the ethanol concentration. By the addition of several metal ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) to the ethanol-water mixture or the unaged Awamori, the intensity of the peak due to the ethanol-water cluster in their DSC thermograms was somewhat increased. However, the quantity of metal ions which clearly influences DSC thermogram of the ethanol-water mixture was much more than that in the Awamori aged in a biscuit bottle. Therefore, it is also necessary to examine other metal ions and organic materials which are present in aged Awamori in order to clarify the mechanism of the Awamori maturation process.

Key words : 泡盛, 熟成, DSC

1. 緒 言

沖縄の酒である泡盛はウィスキーやブランデーと同じ蒸留酒に分類される。一般に、蒸留酒は長期間貯蔵することで熟成し、「芳醇」で「まろやか」になることが経験的によく知られている^{1,2)}。泡盛もまた古くからカメ等で貯蔵熟成されている^{3,4)}。これまで報告されている蒸留酒の熟成に関する研究は、ウィスキーやブランデーでの研究が主であり、その化学成分変化の解析や、溶媒構造変化を反映する誘電率、粘度、NMR のスペクトル線幅及び示差走査熱量 (DSC) 測

定等の物性測定が行われている^{1,2,5)}。これらの研究で、熟成酒の「芳醇な香気」は化学成分変化へ、「まろやかさ」は溶媒構造変化 (エタノール-水クラスターの増加) へと関係づけられている。

一方、泡盛の熟成に関する研究は、有機微量成分や金属イオンを含めた化学成分変化の解析を中心とした玉城他による一連の研究⁶⁻¹³⁾があるが、「まろやかさ」と関係づけられる溶媒構造変化に焦点をあてた物理化学的研究は少ない¹⁴⁻¹⁶⁾。また、泡盛熟成を評価する科学的基準もないようである。

我々は泡盛熟成を溶媒構造変化から評価する手段の

1つとして、ウィスキーの研究^{1,2,5,17,18)}において熟成と高い相関を示すと言われるDSCに注目した。しかし、エタノール-水混合溶液のDSC形状はエタノール濃度に依存し、38~42%(v/v%)エタノール濃度付近でその変化は著しいことが知られている¹⁷⁾。従って、長期貯蔵によってエタノール濃度の変化が起きることが予想される泡盛の熟成をDSCから検討する場合、同一エタノール濃度で比較する必要がある。

本研究では様々なエタノール濃度のエタノール-水混合溶液や、水またはエタノールの添加で種々のエタノール濃度に調整した泡盛新酒及び泡盛古酒のDSCを測定し、それらのDSC形状のエタノール濃度依存性を詳細に検討した。また、貯蔵容器の異なる泡盛のDSCも測定した。更に、DSCのエタノール濃度依存性の差異の起源及び溶媒構造変化から見た熟成メカニズムについて検討するため、貯蔵容器からの溶出金属イオンの影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 試薬と試料

本実験で使用した、99.5%エタノール、99.5%アセトン、塩化ナトリウム、塩化カリウムは関東化学株式会社製特級試薬、塩化カルシウム及び塩化マグネシウム六水和物は和光純薬工業株式会社製特級試薬であった。泡盛新酒はA社で2000年2~3月に醸造された43度泡盛であった。泡盛古酒は、沖縄県工業技術センター(OITC)、B社及びC社で昭和63年に醸造され、同年OITC所有の22°Cの恒温庫で貯蔵された14年もの泡盛(43~45度)であった。試料調製等を使用した水は、蒸留水を日本ミリポア株式会社製simple Lab超純水製造装置で精製した超純水であった。

2.2 装置

試料のエタノール濃度の決定は、熱伝導度検出器(TCD)を備えたガスクロマトグラフ(GC)GC-8 APT(島津)を用いた。カラムはエタノール分析用ガラスカラムSHINCARBON A(内径3.1mm,長さ2.1m)で、キャリアガスはヘリウムを使用した。DSC測定は、セイコー電子社製SSC 5200 H熱分析システム低温用熱流速型DSC 220 Cを用いて行った。試料中の金属イオン濃度は、日本ジャーレル・アッシュ社製原子吸光分析装置AA-782型を用いて測定し

た。

2.3 方法

試料は水または99.5%エタノールを添加して、35~45%(v/v%)エタノール濃度に調整して用いた。試料のエタノール濃度は、文献^{19,20)}を参考に、GC測定により以下の条件で求めた。内部標準アセトン、Heキャリアガス圧1.3 kg/cm²、カラム内ガス流量50 ml/min、試料気化室温度130°C、カラム槽温度110°C、電流70 mA、感度32 (step)、チャート速度12 cm/minで、同一試料を15回(5回×3日)分析し、その平均値を用いた。

試料のDSC測定は以下のように行った。基準物質として酸化アルミニウム(α -Al₂O₃)を使用した。試料は密封型アルミ製サンプル容器に、マイクロピペットで10 μ l採取し秤量(10 $\pm$ 0.5 mg)後、専用のサンプルシーラーで密封した。試料と基準物質の両密封セルをサンプル室内に置き、パソコンに内蔵されたデータ取得ソフトの温度プログラムに従い、液体窒素とヒーターによって冷却速度50°C/minで-150°Cまで急冷し、15分間保持後、10°C/minの昇温速度で40°Cまで温度上昇させ、その融解サーモグラムを得た。DSCサーモグラムからピークCの面積を測定する際は、DSCサーモグラムをスキャンして画像処理ソフトで処理した後、Fig. 1で示した斜線部分(ピークB-C間の極大点とピークC-D間の極大点を結んだ直線と曲線で囲まれた部分)を、面積測定ソフトを用いて測定した。

試料中の金属イオン濃度は、原子吸光法を用いて決定した。すなわち、0.6~10.0 ppm Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺の各標準溶液で作成した検量線を基に、試料中のNa⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺の各濃度を算出した。

Fig. 1 The area of peak C in DSC thermograms used for their comparison.

3. 結果と考察

3.1 泡盛 DSC のエタノール濃度依存性

A) DSC 形状変化：各試料の DSC 形状変化の濃度依存性を比較するために、35～45%エタノール-水混合溶液、35～45%泡盛新酒（A 社醸造，新酒，43 度），40～45%ガラス瓶貯蔵泡盛古酒（OITC 醸造，ガラス古酒，45 度），41～45% 素焼瓶²¹⁾貯蔵泡盛古酒（OITC 醸造，素焼古酒，43 度）の DSC を測定した。エタノール-水系の DSC サーモグラムは，低温側からフリーなエタノールの再結晶（結晶化）に起因する発熱ピーク（A），次にその融解に起因する吸熱ピーク（B），続いて水とエタノールの強い相互作用を持つクラスターの融解に起因する吸熱ピーク（C），最後にフリーな水の融解に起因する吸熱ピーク（D）を示すと報告されており¹⁷⁾，泡盛でも基本的に同様のピークが観測された（Fig. 2）。

Fig. 2 から明らかなように，すべての試料においてピーク A 及び B は高エタノール濃度で強度を増し，濃度が低くなるにつれ減少し，消滅した。両ピークは水と相互作用のほとんどないフリーなエタノールに関係づけられることから，エタノール濃度の減少に伴いそれらも減少することは当然の結果である。興味深いことに，両ピークが消滅するエタノール濃度は，エタ

Fig. 2 DSC thermograms of the ethanol-water mixture and the unaged and the aged Awamoris with various ethanol concentrations. The values in the figure denote the concentration of ethanol in samples.

ノール-水混合溶液、新酒及びガラス古酒では38%付近、一方、素焼古酒では42%付近とエタノール濃度に差が見られた。これは同じエタノール濃度ならば、素焼古酒の方がよりフリーエタノールの濃度が低く、水とクラスターを形成している状態にあるエタノールが多いことを示している。これまで言われているように、酒は、水とクラスターを形成しているエタノールの割合が多く、フリーエタノールの割合が少ないほど「まろやかに」感じ、その逆の場合は、「荒々しく」感じるとすれば、フリーエタノールに関連するピークが消失し、エタノール-水のクラスターがはっきりと増加するエタノール濃度、すなわち、新酒等では約38%、素焼古酒ではより濃度の高い約42%以下から、酒が「荒々しく」感じられるよりも「まろやか」に感じられることになる。言い換えれば、同じエタノール濃度（例えば40%）で比較すれば、後者の方がより「まろやか」な酒に感じるということであり、より熟成していることを意味する。

一方、エタノール-水クラスターに関係づけられるピークCにおいては、前述の両ピークとは逆の傾向、すなわち、エタノール濃度が低い程、ピークが顕著になる傾向が観測された。先に述べた通り、酒の「まろやかさ」が、フリーエタノールの割合が低くなり、エタノール-水クラスターの割合が高くなることに関係するならば、ピークCで観測されたこの傾向は、エタノール濃度の低い酒は「まろやか」に感じるということであり、経験的にも理にかなっている。そのピークCが顕著に現れるエタノール濃度は、新酒等と比べ、素焼古酒ではより高い濃度であったことから、後者の方がより高いエタノール濃度まで、「まろやか」な酒に感じ、より熟成していると考えられる。

B) ピークCの面積：上記の議論をより明確にするために、Fig. 3に、それぞれのDSCサーモグラムのピークCの面積をエタノール濃度に対してプロットした（図中には、Fig. 2からのデータに加え、別に測定したデータもプロットされている）。ピークCはエタノール-水クラスターに関係づけられることから、その面積はエタノール-水クラスターの量に比例すると考えられる。同一エタノール濃度において、エタノール-水混合溶液、新酒及びガラス古酒に比べ、素焼古酒ではピークCの面積が約3~4倍もあることがわかった。従って、DSC形状変化で得られた結果と同様に、

Fig. 3 Ethanol concentration dependence of the area of peak C in the DSC thermograms for: (1) ethanol-water mixture (●), (2) unaged Awamori (△), (3) Awamori aged in a glass bottle (□), and (4) Awamori aged in a biscuit bottle (■).

素焼古酒中では、新酒等に比べより多くのエタノール-水クラスターが形成されており、「まろやか」に感じられ、より熟成していると考えられる。

これらの結果は、エタノール-水混合溶液及び新酒と素焼古酒ではDSC形状変化のエタノール濃度依存性に明らかな差異があり、エタノール濃度を十分に考慮すれば、DSCデータを、物性面からの泡盛熟成評価基準（必要条件）に利用できる可能性を示唆している。また、同様の傾向がOITCで醸造された素焼古酒だけでなく、B社及びC社で醸造された素焼古酒でも見られた（後述Fig. 6参照）ことから、素焼瓶貯蔵は熟成をより促進させる効果があると思われる。従って、本研究で得られたこれらの結果は、一般に、泡盛はカメ（素焼）等で貯蔵することでより熟成が進むという、これまでの伝統的、経験的事実を裏付ける1つの証拠であると考えられる。

3.2 泡盛DSC形状変化への金属イオンの影響

素焼古酒のDSC形状変化への、貯蔵容器からの溶出金属イオンの影響を調べるために、長期貯蔵泡盛中に多く含まれる⁷⁾とされる金属イオン (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) について、本研究で用いた泡盛中の濃度を分析した。その結果をTable 1に示す。最も多

Table 1 Concentrations of metal ions in various Awamoris.

Metal ions(ppm)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Unaged Awamori (A brewery)	8.24	0.36	0.16	0.09
Awamori aged in a biscuit bottle (OITC)	13.35	8.35	2.62	1.11
Awamori aged in a glass bottle (OITC)	2.12	0.41	0.49	0.20
Awamori aged in a biscuit bottle (B brewery)	9.13	6.16	2.19	1.00

く金属イオンを含んでいる泡盛は、予想通り、DSC形状の最も変化の見られた素焼古酒であり、各金属イオン濃度は新酒やガラス古酒と比較して1.5~20倍であった。Na⁺イオンを除くどの金属イオン濃度も、新酒、ガラス古酒、B社醸造素焼古酒、OITC醸造素焼古酒の順に増加していた（Na⁺イオンについては、醸造元で使用する水の影響が大きいので、必ずしも容器からの溶出によるものではないと考えられる）。この含有金属イオン量の順序の傾向は、DSC形状変化の傾向と良く一致している。従って、貯蔵容器からの溶出金属イオンは泡盛熟成に何らかの寄与をしていると考えられる。

更に、このことを明確にするために、OITC醸造素焼古酒に含まれる金属イオンと等量の金属イオン（Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺）を単独に添加した43%エタノール-水混合溶液をそれぞれ調製し、そのDSCを測定した。しかしながら、添加前後でDSC形状にほとんど変化は見られなかった。そこで、2.5~10.0 mMの金属イオンをそれぞれ単独に添加した43%エタノール-水混合溶液を調製し、それらのDSCを測定したところ、添加した金属イオン濃度の増加と共にピークCの強度が増加し、そのDSC形状が素焼古酒のDSC形状に近づくことがわかった。しかし、素焼古酒に含まれる金属イオン濃度は、高々0.21 mM (8.35 ppm K⁺)であることから、DSC形状変化にこれらの金属イオンが単独で与える影響はかなり小さいと言わざるを得ない。

実際の泡盛中にはその他のイオンや有機物も当然含まれていることから、それらが同時に存在することで、よりDSC形状変化への影響を観測できるのではないかと考えた。そこで、素焼古酒に含まれる等量あるい

Fig. 4 Effect of metal ion addition on the area of peak C in the DSC thermograms of (1) ethanol-water mixture (●), (2) unaged Awamori (△), and (3) Awamori aged in a glass bottle (□). K⁺ was added for (1) and four metal ions (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) were added for (2) and (3).

は3倍量になるように、4種の金属イオンを、その含量の少ない新酒及びガラス古酒にまとめて添加した溶液を調製し、そのDSCを測定した。その結果、43%エタノール-水混合溶液へ単一金属イオンのみを添加した場合と比べ、等量では若干、3倍量ではより顕著にDSCのピークC強度に増加傾向が見られた。面積を比較すると、4種の金属イオンを3倍量（約2.7 mM）含む泡盛のピークCの面積は、単一金属イオンを10.0 mM含む43%エタノール-水混合溶液のピークCの面積に匹敵した（Fig. 4）。これらの結果か

ら、本研究では定量的な関係は明らかにできなかったが、貯蔵容器からの溶出金属イオンが泡盛熟成にいくらか寄与していること、更に、複数イオンが存在することで、エタノール-水クラスター形成がより促進されることが示唆された。しかしながら、泡盛熟成への貯蔵容器の影響をより定量的に評価するには、貯蔵容器からの他の溶出イオン（多価金属イオン、無機イオン）や他の要因についても詳細に検討する必要があると考える。

3.3 種々の泡盛古酒の DSC

これまでの実験に用いた泡盛は主に OITC で醸造された泡盛古酒であった。そこで、これまでの結果を更に確認するために、種々の泡盛古酒の DSC を測定した。

A) 種々の容器で貯蔵された泡盛古酒の DSC：OITC
で醸造され、異なる材質の容器で貯蔵熟成された泡盛古酒の DSC を測定した (Fig. 5)。どの泡盛（釉薬有素焼、磁器及びステンレス容器貯蔵熟成）も、ガラス古酒とほぼ同じ形状の DSC サーモグラムが得られ、素焼古酒 (Fig. 2 参照) と同じ DSC 形状を示す泡盛はなかった。同じ素焼容器でも釉薬有素焼容器の泡盛古酒では、DSC 形状変化がほとんど見られなかったことから、泡盛中の溶媒構造変化、すなわち、エタノール-水クラスター形成には、釉薬無素焼容器が深く

Fig. 5 DSC thermograms of Awamoris which were aged in various containers: (a) a glass bottle, (b) a glazed biscuit bottle, (c) a porcelain bottle, and (d) a stainless steel bottle. The values in the figure denote the concentration of ethanol in samples.

関係していると考えられる。しかし、前述したように、容器からの溶出金属イオンだけではそれらのことを十分に説明できそうにないこともあり、別の要因も考える必要がある。OITC 醸造素焼古酒のエタノール濃度 (43.0%) が他の容器で貯蔵された泡盛のエタノール濃度より低かったことから、「泡盛は呼吸する」と言われるように、熟成に空気交換の容易さが関わっている可能性も有る。従って、泡盛熟成のメカニズムを明確にするためには、熟成を促進する因子が貯蔵容器の材質なのか、エタノールを含めた有機物の酸化に寄与する空気の出入りの容易さ等の容器特性（密閉度を含めて）から来るのか、更なる検討が必要であると考え

B) 異なる醸造元で醸造された泡盛古酒の DSC：B 社と C 社で醸造された泡盛について、OITC 醸造泡盛古酒と全く同じ条件（貯蔵年数、容器材質）で、OITC で貯蔵された種々の泡盛古酒の DSC を測定した。いずれも OITC 醸造泡盛古酒と同様な DSC 挙動を示した。すなわち、両社の泡盛とも、素焼古酒のみが特徴的な DSC 形状変化を示し (Fig. 6)、その他の容器貯蔵熟成泡盛では DSC 形状変化はほとんど見られなかった。醸造元が異なっても、素焼古酒の DSC 形状が他とは異なり特徴的であったことから、長期貯蔵による泡盛の溶媒構造変化は容器に大きく左右される可能性が高いことを示している。従って、素焼容器のどのような特性が泡盛の熟成（溶媒構造変化）を促進させるかを詳細に検討することは、泡盛熟成をより合理的かつ短期的に行なうために重要であると考え
C) 種々の泡盛古酒の DSC：沖縄県優良県産品とし

Fig. 6 DSC thermograms of aged Awamoris which were brewed at B and C breweries and then stored in a biscuit bottle at OITC. The values in the figure denote the concentration of ethanol in samples.

て認定され、平成6～8年からOITCで貯蔵されたガラス瓶貯蔵泡盛古酒（醸造年不明）のDSCを測定した（Fig. 7）。ほとんどの泡盛において、先の実験で得られた素焼古酒のような特徴的なDSC形状変化は見られず、OITC醸造ガラス古酒と同様なDSC形状であった。従って、官能試験等で高く評価された泡盛でも、溶媒構造変化からの熟成評価では、熟成の程度は必ずしも高くなく、「まろやかさ」以外の品質評価要素が高かったことになる。

これらの結果からわかるように、本研究で得られたDSC形状変化からの泡盛熟成評価は、あくまでも、溶媒構造変化からの「まろやかさ」の評価であり、言うまでもなく、泡盛の品質全てを評価するものではない。

Fig. 7 DSC thermograms of aged Awamoris which were brewed and stored in a glass bottle at D, E, F, and G breweries. The values in the figure denote the concentration of ethanol in samples.

4. 要 約

泡盛熟成を物性面から評価する基準を得るため、種々のエタノール濃度のエタノール-水混合溶液、新酒及び種々の条件で貯蔵された泡盛古酒のDSC測定を行った。その結果、

- (1) エタノール-水混合溶液や新酒に比べ、素焼古酒ではより高いエタノール濃度においてフリーエタノール（水とクラスターを形成していない）に関係するピークの消失やエタノール-水の強い相互作用を持つクラスターに関係す

るピークCの出現が見られた。これは、同じエタノール濃度では、素焼古酒の方がエタノール-水クラスター形成量が多く、「まろやか」に感じ、「熟成」していることを意味する。

- (2) 従って、泡盛熟成とDSC形状変化（ピークCの増加）との間には明らかに相関があり、エタノール濃度を十分に考慮した上で、そのDSCを泡盛熟成の物性面からの評価基準（必要条件）に利用できる可能性を示唆している。
- (3) DSC形状変化から熟成度が高いと判断された素焼古酒に含まれる金属イオン（ Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ）を、43%エタノール-水混合溶液やDSC形状変化の小さい泡盛に添加し、DSC測定を行なったところ、添加濃度の増加でピークCの強度の増加がいくらか見られた。
- (4) 素焼古酒で、エタノール-水クラスターの形成が促進されていることから、従来から言われているように素焼容器は泡盛の熟成に適していることを示唆しているように思える。

謝 辞

本研究を行うにあたり、試料提供と研修生受け入れなどでお世話になりました沖縄県工業技術センター及び研究員の方々（比嘉賢一氏、福地香氏、照屋亮氏、平良淳成氏）に深く感謝致します。また、この研究を通して、S. N.を終始激励して頂いた琉球大学理学部の渡久山章教授に深く感謝致します。

参考文献及び注釈

- 1) 古賀邦正：化学と生物，**26**, 260-264 (1988)
- 2) 赤星亮一：遺伝，**49**, 43-50 (1995)
- 3) 沖縄県立博物館編：あわもりーその歴史と文化一，沖縄県立博物館友の会，那覇（1992）
- 4) 玉城武：遺伝，**49**, 51-57 (1995)
- 5) 古賀邦正：日本食品工業学会誌，**26**, 33-45 (1979)
- 6) 玉城武，桑原健治，長嶺順子，高江洲朝清：醸協，**78**, 970-972 (1983)
- 7) 玉城武，桑原健治，長嶺順子，高江洲朝清：醸協，**78**, 973-976 (1983)
- 8) 玉城武，桑原健治，長嶺順子，高江洲朝清，西谷尚道：醸酵工学，**62**, 105-110 (1984)
- 9) T. Tamaki, Y. Takamiya, J. Nagamine, C. Takaesu, T. Nishiya：J. Ferment. Technol.,

- 64, 11-16 (1986)
- 10) T. Tamaki, Y. Takamiya, T. Miyagi, T. Nishiya : J. Ferment. Technol., **64**, 17-24 (1986)
- 11) T. Tamaki, Y. Takamiya, C. Takaesu, T. Nishiya : J. Ferment. Technol., **64**, 129-136 (1986)
- 12) 玉城武, 高宮義治, 下地睦子 : 醸酵工学, **64**, 9-15 (1986)
- 13) 玉城武, 高宮義治, 高江州朝清, 下地睦子 : 醸酵工学, **64**, 65-70 (1986)
- 14) 玉城武, 桑原健治, 長嶺順子, 高江洲朝清, 西谷尚道 : 醸酵工学, **62**, 99-103 (1984) ; 泡盛熟成と DSC が良い相関を持つとの報告であるが, 泡盛そのものの DSC 測定ではない。
- 15) 玉城武, 松下和弘, 樋岡克哉, 高宮義治 : 農化, **60**, 191-197 (1986)
- 16) 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, **13**, 9-19 (1997)
- 17) K. Koga, H. Yoshizumi : J. FooDSCi., **42**, 1213-1217 (1977)
- 18) 赤星亮一, 大熊広一 : 農化, **59**, 1-9 (1985)
- 19) 佐藤信, 北野一好, 秋田修 : 醸協, **74**, 561-562 (1979)
- 20) 中沢英五郎, 草間透, 近藤恭一, 竹村成三, 佐藤克哉, 吉沢淑 : 醸協, **78**, 223-225 (1983)
- 21) ここでいう素焼瓶とは, 成形して乾燥させた物を低温 (600~800°C) で焼く半焼状態のものではなく, 無釉薬 (釉薬をかけない) で本焼をし, 焼きしめた容器のことを指す。