

温湿度技術による熟成技術の  
システム化に関する研究

2013. 9

岩手大学大学院  
連合農学研究科  
生物資源科学専攻  
(岩手大学)  
須藤朗孝

目 次	頁
第1章 諸論	1
1.1 本研究の背景	2
1.1.1 商品の付加価値化と消費者ニーズ	2
1.1.2 現在のエネルギー事情	2
1.2 従来 of 熟成技術	4
1.3 本研究の目的と進め方	6
第1章の参考文献	7
第2章 温湿度熟成技術を用いての開発	8
(熟成期間を短縮できた熟成システムの開発経緯)	
2.1 はじめに	9
2.2 りんご貯蔵の必要性和貯蔵方法	10
2.3 積雪寒冷地における貯蔵庫温度及び湿度制御の問題点	10
2.3.1 温度制御の問題点	10
2.3.2 湿度制御の問題点	10
2.4 空冷式ヒートポンプ方式による除霜技術の開発	11
2.4.1 除霜制御の最適化	11
2.4.2 従来 of 除霜システム	11
2.4.3 空冷式ヒートポンプ除霜	13
2.4.4 効果的な冷却方式	17
2.5 まとめ	20
第2章の参考文献	22
第3章 酒類の熟成への応用	23
3.1 はじめに	24
3.1.1 はじめに	24
3.1.2 熟成とは	24
3.1.3 酒の熟成理論	25

3.2	実験方法及び実験装置	26
3.2.1	実験方法（熟成方法）	26
3.2.2	実験装置	27
3.2.1.1	実験施設	27
3.2.1.2	酒類貯蔵実験容器	30
3.3	酒類の化学分析方法	32
3.3.1	ガスクロマトグラフィー等の測定	32
3.3.1.1	実験用酒類	32
3.3.1.2	分析項目	32
3.3.2	酒類高感度ガス分析装置を使用しての分析	34
3.3.2.1	高感度ガス分析装置	34
3.3.2.2	実験用酒類	37
3.3.2.3	分析項目	38
3.3.3	官能評価の方法	38
3.4	分析結果及び考察	40
3.4.1	ガスクロマトグラフィー装置等による分析結果及び考察	40
3.4.2	酒類高感度ガス分析装置による分析結果及び考察	45
3.4.3	官能評価の結果	56
3.5	まとめ	60
	第3章の参考文献	62
第4章	ニンニクの熟成への応用	64
4.1	はじめに	65
4.1.1	ニンニクの効用	65
4.1.2	従来の黒ニンニクの製造方法	66
4.1.3	黒ニンニクになるメカニズム	67
4.2	実験方法及び実験装置	68
4.2.1	中温高湿度における実験方法及び装置	68
4.2.1.1	中温高湿度における実験方法及び装置	68
4.2.1.2	中温高湿度における実験結果	68
4.2.2	高温高湿度における実験方法及び装置	70
4.2.2.1	実験方法	70

4. 2. 2. 2	高温高湿度における実験装置	72
4. 2. 2. 2. 1	実験施設	72
4. 2. 2. 2. 2	実験使用機器	73
4. 3	ニンニクの化学分析方法	83
4. 3. 1	実験用ニンニクの種類	83
4. 3. 2	ポリフェノールの分析方法	83
4. 4	実験結果及び考察	84
4. 4. 1	ニンニクの重量の変化	84
4. 4. 2	ニンニクの色の変化	86
4. 4. 3	ポリフェノール量の変化	90
4. 5	まとめ	91
	第 4 章の参考文献	92
第5章	結論	95
5. 1	本論文の結論	96
	謝辞	100

# 第 1 章

## 諸論

## 1.1 本研究の背景

### 1.1.1 商品の付加価値化と消費者ニーズ

生活習慣や「食」に関する価値観の多様化などによる近年の食生活の変化、さらに、健康への関心の高まりなどに対する消費者の要求を受け、いわゆる「健康食品」に代表されるような、食品に何らかの付加的な機能を持たせた製品や、農産物を原料とした様々な製品が開発・商品化されている<sup>1)</sup>。消費は飽和状態で、作れば売れるといった時代から、消費者に好まれるものを作らなければ売れない時代となっている。消費者の要求は、多様化、高度化しており、単に価格や品質などの機能・使用価値に加え、安全性や安定性、さらには付加された情報など様々な視点が重視されるようになってきている<sup>2)</sup>。

このような状況を背景として、恵まれた自然条件や地理的条件に加え、高度な技術を活用し、品質、食味、安全性など消費者の様々な要求にきめ細かく対応した特色ある多彩な農産物を生産し、野菜や果物など、一次製品が有する栄養分（熱量や炭水化物など）や機能性成分（例えばポリフェノールなど）の含有量や効果など、商品の特性情報を詳しく知りたい、伝えたいという消費者や小売店の声が高まってきている。

つまり、農産物を単に素材のままに販売するのではなく、加工したり、流通・消費の諸過程における差別化（品質差別化）を通じて付加価値を取り込むことを意味している。これらに品質や安全性の要求に高度化・多様化の方向でアピールすることによって付加価値を高めることは重要な課題となっている<sup>3)</sup>。

### 1.1.2 現在のエネルギー事情

人間のくらしや社会では、エネルギーは不可欠である。日常生活に欠かすことのできない電気、ガス、水道から現代社会の基盤となっている運輸、通信なども全てエネルギーを使用している。また、目に見えないところでも、多くのエネルギーが消費されており、農作物、食品など、あらゆる製品はその生産過程においてエネルギーが私たちの暮らしを支えている。

エネルギー資源は「化石燃料」と、「非化石エネルギー」に分けられる。「化石燃料」は、石炭、石油、天然ガス等で、「非化石エネルギー」は、原子力エネルギー、太陽エネルギー（太陽光発電、太陽熱発電、太陽熱利用等）、風力（風力発電）、波力（波力発電）、水力（水力発電など）、海洋温度差発電、バイオマス（バイオマス発電等）、潮汐力（潮力発電）、地熱（地熱発電）などがある。

人口が増加し、経済が発展するにつれ、現代社会ではより多くのエネルギーを消費することになった<sup>4)</sup>。世界全体で使われているエネルギーの大半は石油、天然ガス、石炭、LPガスといった化石燃料であるが、埋蔵量には限りがあることなどから、常にその安定供給に留意する必要がある。また、化石燃料の燃焼時にはエネルギーを得る段階で非常に多くの二酸化炭素が大気中に放出されることとなった。

大気中に含まれる二酸化炭素などの「温室効果ガス」の濃度が増加し、地球の大気圏から放射される熱の量が減少すると地球上に熱が留まる。この結果、気温が上昇することによって気候が変動し、生態系に大きな影響を及ぼすことが懸念されるようになった。このような「地球温暖化」の問題に対応するために、エネルギーの消費量をできるだけ減らすと同時に、環境問題に配慮したエネルギーを利用して、化石燃料から再生可能エネルギー等、非化石エネルギーへの転換を図ることが求められている。

## 1.2 従来の熟成技術

### 1.2.1 熟成技術の歴史的経緯

熟成技術は、200年以上前から酒類の熟成が行われていたが、表 1.1 にあるように、最近 50 年位の間にはいろいろな熟成技術が発明されて来た。

表 1.1 熟成方法の発明時期

熟成の種類	年 代
樽熟成	1800 年頃
雪室熟成	1960 年頃
氷温熟成	1970 年頃
超音波熟成	1970 年頃
遠赤外線熟成	1980 年頃
灰干し熟成	2005 年頃

### 1.2.2 従来の熟成技術

#### (1) 遠赤外線熟成

遠赤外線は金属以外のほとんどの物質に照射されると、物体の表面近傍でそのほとんどが吸収され、効果的に熱エネルギーに変わる。この結果、ほぼ理想的な放射熱伝達の機構が働き、内部への熱の伝達が高いレベルで継続される。熱源と食品が直接接触することがないため、表面の加熱が避けられ、食品深部の昇温に必要なだけのエネルギーを、比較的短時間のうちに表面から与えることができる熟成方法である。

#### (2) 超音波熟成

超音波熟成は日本酒や焼酎等に超音波（振動）を与えることにより、複雑に集団化し、存在するアルコール分子を均一分散させその 1 個一個を水分子で囲ませて、アルコールの吸収分解の効率を高めさせる。酒の中のアルコールが単分子状態で均一分散しているために細胞膜の透過性がよりスムーズになる熟成方法である。

### (3) 雪室熟成

雪室熟成は9月の中頃から温度1℃前後の安定した雪室に保存することにより、数ヶ月かけて野菜や果物をゆっくりと熟成して澱粉質等を甘くしていく熟成方法である。

### (4) 氷温熟成

氷温熟成は、0℃以下でも凍らない温度を保ち、食べ物の細胞を活性化させる保存法。旨味や甘みを増大させる効果があるのに加え、冷蔵などに比べて鮮度を長く保つことができる。

### (5) 灰干し熟成

灰干し熟成は火山灰を使用して温度管理された部屋で数十時間寝かせ、じっくり熟成していく方法である。魚・肉など身を形成するたんぱく質は時間の経過と共に分解を繰り返していく。タンパク質の分解の過程でその「旨味のカギとなるアミノ酸」ができあがるまでじっくりとまつ熟成方法である。

### (6) 樽・かめ熟成

生まれたてのウイスキーは、無色透明である。香味もまだ、未熟で荒削りである。これを樽に詰めると、半年ぐらいで黄色になり、3年、5年とたつうちに、琥珀色に染まっていく。また、香りも深く複雑になり、味わいもまろやかに変わる。この現象を「熟成」と呼ぶ。

かめ貯蔵のものは、遠赤外線効果と、容器自体にある無数の気孔中の空気によって熟成が進み、かめから溶出する無機物の触媒効果によって熟成を促進される熟成方法である。

### 1.3 本研究の目的と進め方

本研究の目的は省エネと環境に配慮したクリーンエネルギーを使用した、温湿度技術による熟成システムの確立を行うことにある。低温域から高温域迄の幅広い温度範囲において、温湿度管理を行って、りんごや酒類、ニンニク等青果物の味覚と、新しい付加価値を同時に高める技術の開発と、量産を可能にして生産性を高めるための研究である。また、その味覚の指標のデータの構築を行う。以下にそのプロセスを示す。

- (1) 高湿度下における低温度域（温度 $-30\sim+5^{\circ}\text{C}$ 、湿度80%以上）
- (2) 高湿度下における中温度域（温度 $+5\sim40^{\circ}\text{C}$ 、湿度80%以上）
- (3) 高湿度下における高温度域（温度 $+40\sim80^{\circ}\text{C}$ 、湿度80%以上）

本論文の内容は、第2章において、熟成期間を短縮できたシステムの開発経緯とその装置、成果を明らかにする。第3章において、低温高湿技術に中温高湿技術を加えた熟成技術による、酒類の熟成技術の開発について説明する。第4章においては、低温高湿技術に高温高湿技術を加えた熟成技術による、ニンニクの熟成技術の開発について説明する。

## 第 1 章の参考文献

- 1) 日本冷凍協会:食品の冷凍, 135-145 (1979)
- 2) 農産物の高付加価値化を目指して. 三菱総合研究所, 1 (2011)
- 3) 抗酸化値を活用した農産物加工品の高付加価値化研究会:抗酸化値を活用した道産品の高付加価値化への取り組み, 2-3 (2011)
- 4) 資源エネルギー庁:エネルギー白書, 15-20 (2010)

## 第2章

温湿度熟成技術を用いての開発

(熟成期間を短縮できた熟成システムの開発経緯)

## 2.1 はじめに

青森県の果樹産業の基幹はりんご栽培であり、全国78万トンの生産量の57.5%に相当する45万トンを生産している<sup>1)</sup>(2010年のデータ)。しかし、最近の果樹農業を取り巻く状況は、消費の減少に加え、消費者の多品目化および高級化志向が強まる中で、農産物市場の国際化を背景に輸入量増大も予想され、これまで以上に産地間、果実間の高品質化、低コスト化競争が激化していたため、より効率のよい、小型で簡易、そして廉価な貯蔵設備の開発が強く望まれていた。

一方、青森県をはじめとする、りんごの生産地における12月から翌3月までの一日の平均気温は、氷点下となることが多く、どんよりとした灰色の雲に太陽が隠れる天候状況が続くが、週に2~3日は1日に数回雲の隙間から太陽の弱い直射日光が差し、外気温度が急激に上昇している。このような状態は長く続かないが、この短時間に凝縮器温度が10℃以上上昇することになり、また、外気温度が氷点下になった場合には、冷却器温度が低下し、庫内の水蒸気が冷却器に結露し、湿度が低下していた。

しかし、りんごを貯蔵する際には、鮮度保持のため、庫内の温度 $-1\sim+2^{\circ}\text{C}$ 、湿度85%以上の低温高湿冷却で貯蔵が最適とされていた<sup>2)</sup>。

そのため、りんごを貯蔵する冷却器はこのような外気温度の急激な変化に左右されることなく、庫内温度を一定に維持することが要求されていたが、従来は、機械室を設ける開放型又は密閉型の大型冷却器では、除霜のため散水除霜システムを用いていたが、施設費、維持費がコスト高であった。また、比較的小型の空冷式冷却器では、除霜は電気ヒーターによって行われていたが、除霜時間が長く、効率が悪かった。そこで、除霜時間の短く、効率のよい空冷式ヒートポンプ方式による除霜の開発が望まれていた。

## 2.2 りんご貯蔵の必要性と貯蔵方法

冷蔵方法には一般にCA貯蔵 (Controlled Atmosphere Storage)<sup>3)</sup>と普通貯蔵がある。前者は長期貯蔵を目的とし、りんご貯蔵庫内の酸素濃度を減らし、窒素ガスおよび炭酸ガスの濃度を高めるなどの雰囲気組成を人為的に調整するものである。これに対し、青森県産の主力品種である有袋のふじ、王林、陸奥の普通冷蔵は、約5ヶ月程度の貯蔵を目的としたものであり、庫内の温度および湿度の管理に重点が置かれている。ただし無袋栽培品は約50日程度貯蔵期間が短い。りんごの凍結温度は品種及び品質により若干異なるが $-2^{\circ}\text{C}$ 前後である。凍結寸前の低い温度ほど鮮度が保持されることから、庫内温度は、一般に $-1^{\circ}\text{C}$ で管理されている。また湿度については、80~95%が適当であるとされている<sup>4,5)</sup>。

## 2.3 積雪寒冷地における貯蔵庫温度及び湿度制御の問題点

### 2.3.1 温度制御の問題点

りんごの主たる生産地における11月から翌3月までの一日の平均気温は氷点下となることが多い。しかしながら、りんご貯蔵庫内が外気と完全に遮断されていることから、貯蔵庫内の温度は外気温度が $-1^{\circ}\text{C}$ 以下にあっても、りんごの呼吸熱により常に $-1^{\circ}\text{C}$ 以上になりやすい。したがってりんご貯蔵庫に、それ相当のりんごが貯蔵されている場合には冷凍機による冷却が必要となる。

12月から3月中旬までの気候はどんよりした灰色の雲に太陽が隠れる天候状況が続く。しかし週に2、3日は、1日に数回雲の隙間から太陽の弱い直射日光が差す。このような外気温度の急激な変化に左右されることなく、庫内温度を一定に維持することが要求される<sup>6)</sup>。

### 2.3.2 湿度制御の問題点

外気温度が氷点下になった場合、冷却器温度 (端板) は $-20^{\circ}\text{C}$ 程度にまで低下する。その結果、庫内の水蒸気が冷却器に結露し、庫内の湿度は低下してしまう。さらにその着霜は、除霜運転の際に水滴として庫外へ流出する。このことから、冷却と除霜を繰り返す度に庫内の湿度は低下する結果となる。このような庫内の

湿度低下を防ぐためには、冷却器表面温度の調整、並びに除霜時間の短縮が必要となる<sup>7)</sup>。

## 2.4 空冷式ヒートポンプ方式による除霜技術の開発

### 2.4.1 除霜制御の最適化

ヒートポンプによるもっとも効率的な除霜をするには、冷却器にあまり着霜させないように短時間のインターバルで除霜運転を実施し、除霜時間はできるだけ短時間とすることである。そのために、蒸発器の急激な温度上昇が必要である。

### 2.4.2 従来の除霜システム

#### (1) 散水除霜システム

図 2.1 のとおり、散水除霜システムは、冷却器の上部より下部に向けて散水ノズルより散水して着霜を溶かす方法である。大型冷却器では小型冷却器と比べて、施設費と維持費がかかりコスト高となる問題があった。

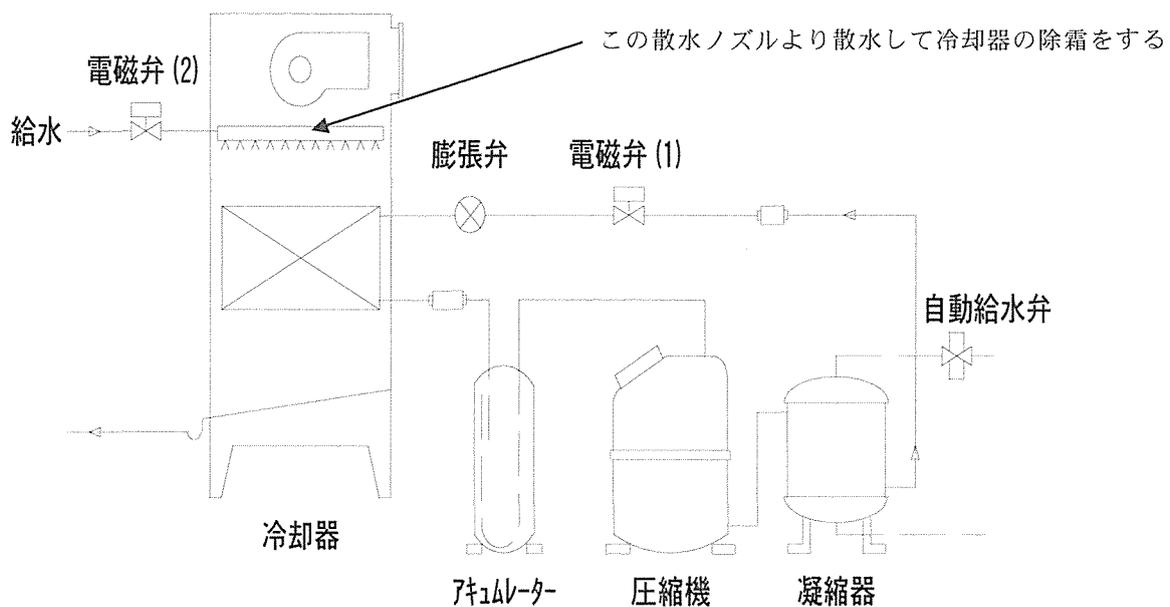


図 2.1 散水除霜システム

## (2) 電気ヒーター式除霜システム

図 2.2 のとおり、電気ヒーター式除霜システムは、冷却器の至近距離、または冷却器内にヒーターを置き、コンプレッサーを停止して電熱により着霜を溶かす方法である。

小型の冷却器は、外気温度の変化が激しい寒冷地では、冷媒自体の温度低下による圧力変動と、それに伴うリキッドハンマーにより圧縮ポンプへの損傷が生じるので、電気ヒーターによる除霜が行なわれ、除霜時間が長く効率が悪かった。

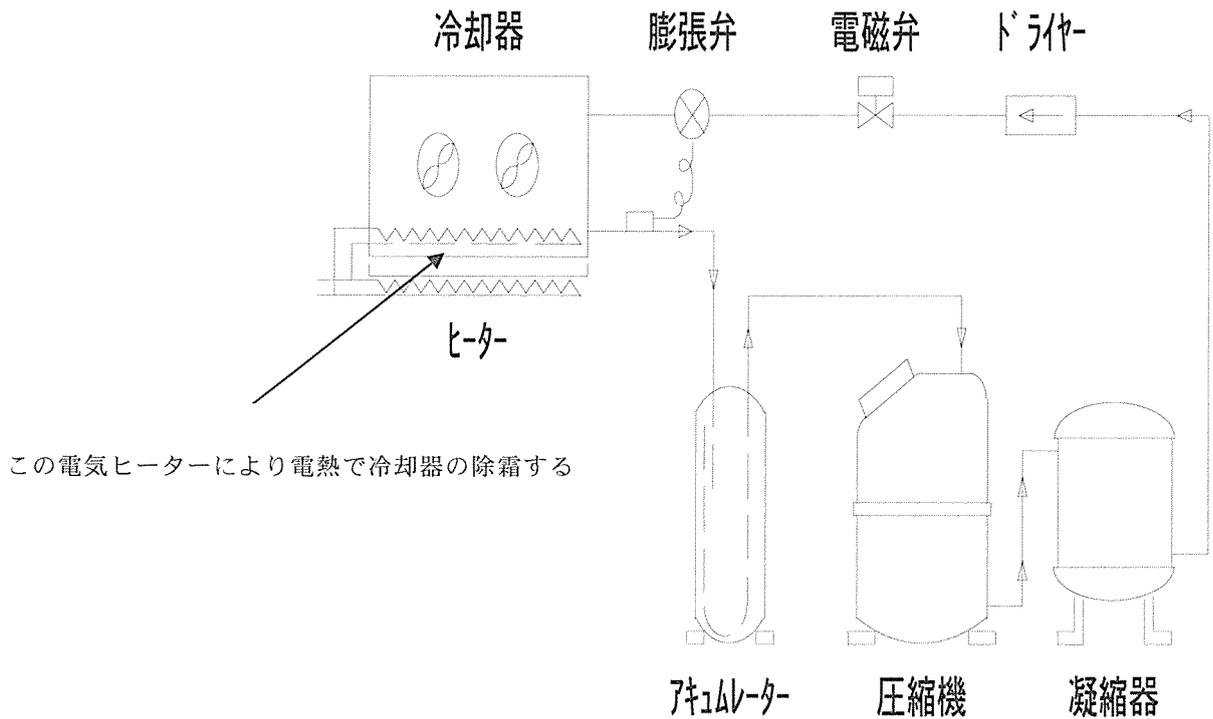


図 2.2 電気ヒーター式除霜システム

### 2.4.3 空冷式ヒートポンプ除霜

#### (1) 空冷式ヒートポンプ冷却の冷凍サイクル

この空冷式ヒートポンプによる冷凍サイクル<sup>8)</sup>は図 2.3 に示す通り、基本的には、圧縮機、凝縮器、キャピラリチューブ、冷却器の四つから成る。

##### a. 圧縮機

低圧、低温の冷媒蒸気を冷却器側から吸入しこれを圧縮して高圧、高温の蒸気にして、凝縮器に送る作用をする。

##### b. 凝縮器

圧縮機より吐出された高温、高圧の冷媒蒸気は空気によって冷却される凝縮器に入り、熱を空気中に放出しながら高温高圧の蒸気（過熱蒸気）→飽和蒸気→湿り蒸気（凝縮）→高圧、高温の飽和液と状態が変化する。

##### c. キャピラリチューブ

高圧冷媒液はキャピラリチューブという狭い弁路を設けた絞り機構を通る。この狭い弁路の抵抗により高圧冷媒液の圧力は降下し、冷媒は圧力が下がると温度も下がる性質があるので、低温、低圧の液冷媒となり冷却器に入る。

##### d. 冷却器

冷却器に入った低圧・低温の冷媒は周囲の物体より温度が低いので、周りから熱を奪いながら盛んに蒸発し、冷却器内を進む間に液から蒸気になり、冷却器の出口では液分のない飽和蒸気か、または多少過熱された蒸気の状態になる。

冷却器から出た冷媒蒸気は吸入管を通して圧縮機に吸込まれ、再び圧縮→凝縮→膨張→蒸発を繰返しながらサイクル内を循環する。

ドライヤーは円筒の内部に乾燥剤を網に  
 入れたもので、冷媒中の水分を除去する。

凝縮器で変化した冷媒を冷却器に送り込む  
 前に、あらかじめ低温でも蒸発しやすい  
 状態になるまで圧力を下げる。(④低圧液)

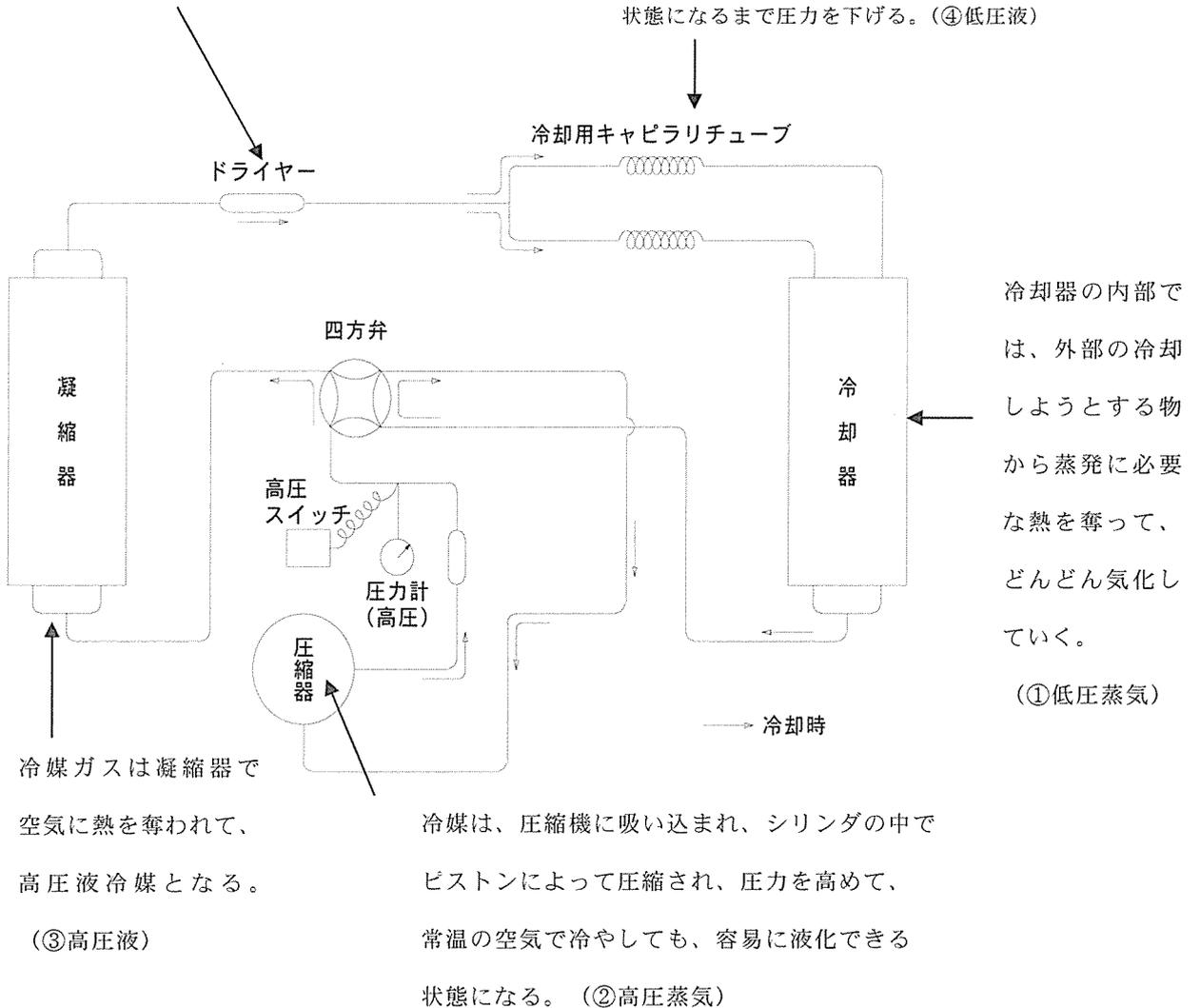


図 2.3 空冷式ヒートポンプの冷凍サイクル

冷媒は上記冷凍サイクルの中で①～④の状態変化を繰り返していき冷却を続ける。

① 低圧蒸気 → ② 高圧蒸気 → ③ 高圧液 → ④ 低圧液 → ① 低圧蒸気  
 (圧縮) (凝縮) (膨張) (蒸発)

## (2) 空冷式ヒートポンプ除霜の機能

図 2.4 のとおり、このヒートポンプ除霜機能は、逆方向（ヒートポンプ）の原理を活用した除霜方法で、除霜運転に入ると四方弁が切り換り、外気温度の低下時に生ずる冷媒の温度低下に対応するため、モーターの能力を 2 倍に高めた圧縮機から出た高温高圧のガスは四方弁から吸入管を経て冷却器に入り、凝縮液化すると共に冷却器の霜を溶かし凝縮器で蒸発し周囲より熱を奪い、気化し、吐出管より四方弁を経て圧縮機へ戻る。冷媒回路が正方向（冷却）時と逆方向（除霜）時で流れの方向が反対になる。これを用いて、着霜の解除を行うこととした空冷ヒートポンプ方式による除霜方式である。

除霜終了後の冷却運転開始時に除霜時に冷却器の着霜が溶けて冷却器に付着している水滴を拡散させて、冷却時に庫内空気を熱交換して冷却器に付着している霜を除湿した水分として室内にもどし、庫外へ水分を放出しない。その結果、水分は保たれ、室内は高湿度に保たれる。

電気ヒーター式除霜が 20 分から 30 分の除霜時間を必要とするのに比較してこの空冷式ヒートポンプ除霜による除霜時間は約 3 分と短く省エネと効率的な冷却運転を可能としている方式である。

液冷媒を貯めて循環冷媒量を調整する。受液器の機能を果たす。

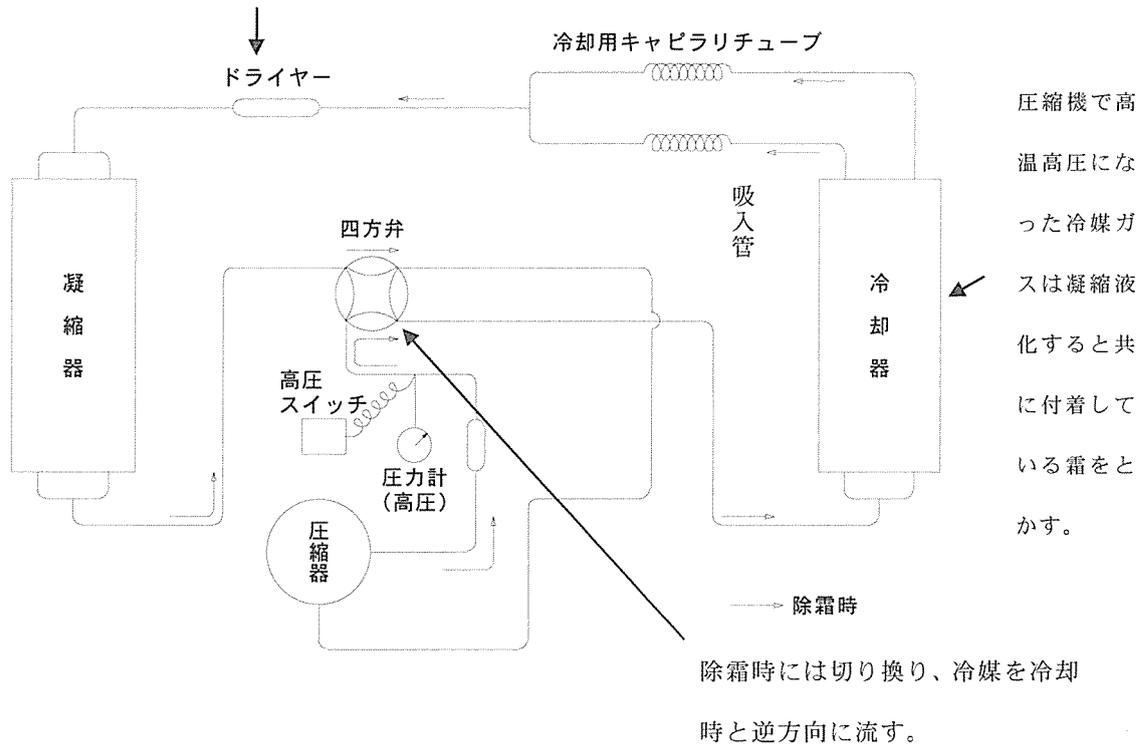


図 2.4 空冷式ヒートポンプ除霜の冷凍サイクル図

#### 2.4.4 効果的な冷却方式

##### (1) 従来の冷却方法の問題点

従来の冷却方法は、冷却サイクル時の冷却器表面温度が $-20\sim-30^{\circ}\text{C}$ になるので、庫内の湿気の多くは結露あるいは結霜し、庫内の湿度を低下させてしまう。このように従来の冷風式クーラーを用いる冷却方法における冷蔵庫においては、冷却サイクルの時、庫内の冷却器の温度が必要以上に低下するため、庫内の湿気の多くは結露し凍結して、除霜サイクルにおいて水滴として流出する。この冷却・除霜の各工程の繰り返しによって、庫内の空気は順次湿度を低下させてしまい、乾燥するという欠点があった。そのため、庫内をりんごなどの果物や野菜の保存に適した低温でかつ高湿度に維持するためには、庫内に新たに加湿器を設置するなどの対策が必要であった<sup>7)</sup>。

##### (2) 凝縮圧力調整技術

上記の課題、冷却中に湿度が低下するという問題点を解決するため、冷却サイクル時における庫内の湿気の結露と凍結を少なくすることができる温度で、冷却する方法とした。従来の当該クーラーにおいては冷却サイクルにおける冷却器の表面温度は低いうえに変化し、 $-20\sim-25^{\circ}\text{C}$ 以下に達したが、庫内を低温多湿に維持する為には、冷却サイクルにおける冷却器の表面温度は $-10\sim-15^{\circ}\text{C}$ に定常的に保持することが必要となる。

冷風式クーラーを用いる冷却方式において、全密閉式往復動式圧縮機とキャピラリーチューブで冷媒を制御する場合、冷却器の表面温度は冷媒が蒸発する圧力と関係するが、庫内温度に相応して冷却・除霜サイクルを制御するものに、外気温度に相応して凝縮器の冷却用ファンの回転数を無段階に制御するコントローラを付加して凝縮器の放熱の放熱機能を制御すると、その圧力は $1.8\sim 2.2\text{kg}/\text{cm}^2$ の高い値に制御できる。(表 2.1: 冷媒圧力と温度の関係)

R-22 の冷媒圧力  $1.8\text{ kg}/\text{cm}^2\text{G} \cong -16^{\circ}\text{C}$ 、 $2.2\text{ kg}/\text{cm}^2\text{G} \cong -13^{\circ}\text{C}$

冷却するファンの回転数が一定の時、冷風式クーラーを構成している凝縮器の機能は外気温度が高くなると低下するので、外気温度に応じて回転数を大きくす

ると、凝縮器の放熱機能の外気温度上昇による低下を制御することができる。外気温度が低くなる時は、逆に凝縮器の放熱機能を上げるために、回転数を下げる。すなわち、能力が低下しないように庫外ファンの回転数を調整して凝縮能力を一定に保持することにより、蒸発圧力を一定にして、冷却器表面温度（吹出温度）を除湿量の減少が可能になる冷却器の表面温度である $-10\sim-15^{\circ}\text{C}$ に定常的に保持して低温多湿に冷却する。すなわち、 $+13^{\circ}\text{C}$ 前にはファンの回転数を下げて $+13^{\circ}\text{C}$ を超えると回転数を上げて凝縮圧力を調整している（図 2.5）。

この無段階に制御した回転数で回転させることにより、冷却器内の蒸発温度は $1.8\sim 2.2\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の値（蒸発温度としては約 $-16\sim-13^{\circ}\text{C}$ ）（表 2.1 参照）に制御され、冷却器の表面温度は $-10\sim-15^{\circ}\text{C}$ に保持される。その結果、庫内の温湿度は $0^{\circ}\text{C}$ で80%以上が可能となり、低温高湿制御ができることとなった。

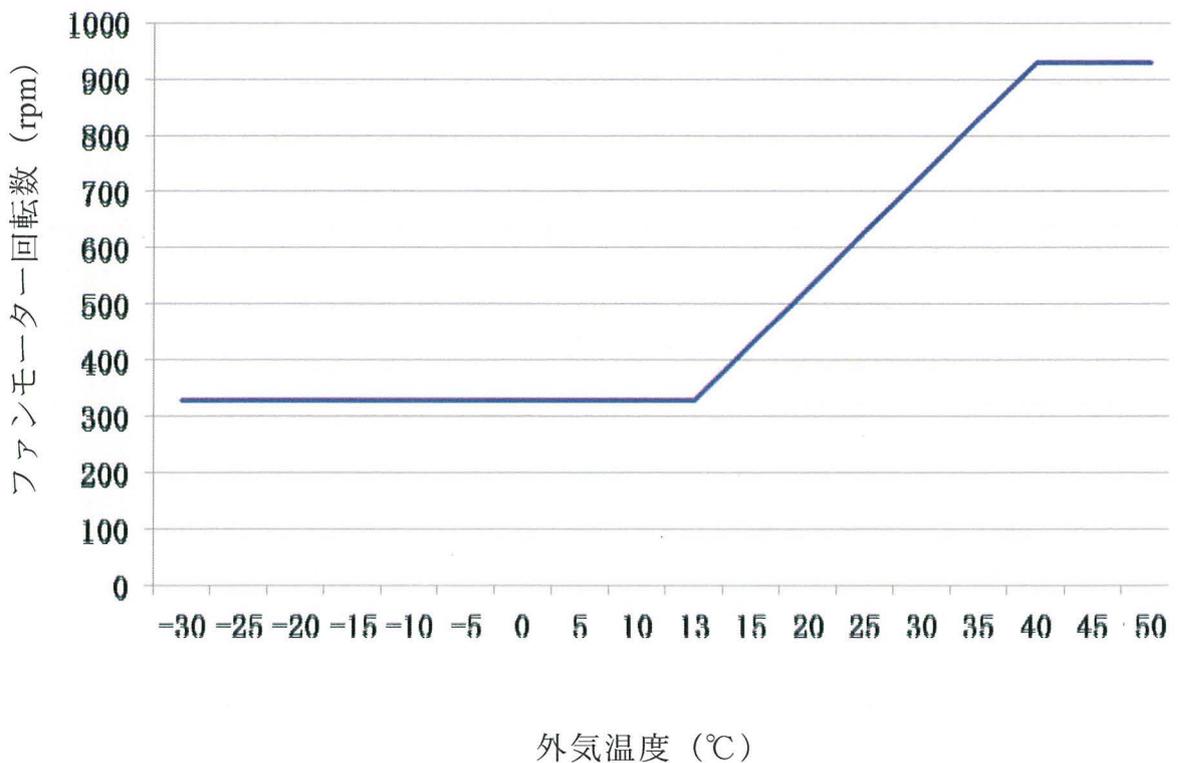


図 2.5 外気温度とファンの回転数の変化

表 2.1 R-22 の冷媒温度と冷媒圧力との換算表<sup>9)</sup>

冷媒温度 ℃	ゲージ圧力 g/c m <sup>2</sup> G (cmHg)
-20	1.4634
-19	1.5612
-18	1.6619
-17	1.7656
-16	1.8723
-15	1.9822
-14	2.0951
-13	2.2113
-12	2.3308
-11	2.4535
-10	2.5797

## 2.5 まとめ

本章では、積雪寒冷地における貯蔵庫の温度、湿度制御の問題点を調べ、空冷式ヒートポンプ除霜技術と他の除霜技術を比較してヒートポンプ除霜の必要性和効果を説明した。これらの結果、以下の結論を得た。

### (1) ヒートポンプ除霜技術の活用

積雪寒冷地に於いても、除霜時間が短く、効率の良い除霜が可能となり、外気温度が下がっても一定の貯蔵条件を作り出すことができることから、低コストでの長期貯蔵が可能となった。

### (2) ファンコントロール技術の活用

青果物は乾燥しにくくなり保湿性は高まり、従来以上に鮮度の維持が可能となった。

(3) ヒートポンプ除霜技術とファンコントロール技術の2つの技術を活用することにより加湿器を使用せずに温湿度の自動調整が可能となった。

### (4) 以下の低温多湿を可能にする冷蔵技術の特許技術を取得した。

#### 1. 青果物や野菜の保存に適する低温多湿に冷却する冷却方法。

(特許第 3250671 号)

##### 特許の概要

冷風式クーラーを用いる冷却方式において、全密閉往復動式圧縮機とキャピラリチューブで冷媒を制御し、庫内温度に相応して冷却・除霜サイクルを制御するものに、外気温度に相応して凝縮器の冷却用ファンの回転数を無段階に制御するコントローラを付加して凝縮器の放熱機能を制御することにより、冷却器の表面温度を $-10\sim-15^{\circ}\text{C}$ に定常的に保持して低温多湿に冷却することを特徴とする青果物や野菜の保存に適する低温多湿に冷却する冷却方法。

#### 2. 外気温度の大きな変化に対応させた冷風式クーラーによる冷却方法

(特許第 3360290 号)

##### 特許の概要

冷風式クーラーの除霜サイクルにおいて、室内の冷却器および室外の凝縮器に

送風する各ファンの回転は停止するが、室内の冷却器の表面温度が+35℃以上になった時には、室外の凝縮器に送風するファンを回転させることを特徴とする外気温度の大きな変化に対応させた冷風式クーラーによる冷却方法。

### 3. 果物等の冷却方法（特許第 3443661 号）

#### 特許の概要

冷風式クーラーを用いた室内を果物や野菜の保存に適した低温多湿に冷却する冷却方法において、冷却サイクルの時、室外の凝縮器に送風するファンを外気温度に相応して無段階に比例制御した回転数で回転させることにより、室内の冷却器の表面温度を-15℃以上に定常的に保持して冷却し、除霜サイクルの時、外気温度が-15℃～+15℃の温度範囲では、それら冷却器および凝縮器に送風する各ファンを何れも停止するようにし、外気温度が+15℃を超え、且つ当該冷却器の表面温度が+35℃までは、外気温度に相応して無段階に比例制御するか、一次的に停止制御し、当該冷却器の表面温度が+35℃以上になった段階で、当該凝縮器に送風するファンを最大回転数で回転させて除霜することを特徴とする果物等の冷却方法。

## 第2章の参考文献

- 1) 東奥年鑑:250(2013)
- 2) 工藤亞義:りんご貯蔵管理のポイントと留意点, 果実日本 50 (9) , 22-25 (1995)
- 3) 沢田英吉、田村勉:りんごのCA貯蔵に関する研究(第1報), 北海道大学農学部邦文紀要、6 (3) , 371-381(1968)
- 4) 工藤亞義:りんごの品種改良の方向と展望, 果実日本 50 (9) , 22-25 (1995)
- 5) 工藤亞義:果実の鮮度保持マニュアル, りんご流通システム研究センター, 105-114 (2000)
- 6) 須藤惇、須藤朗孝:りんご貯蔵用小型冷凍機の圧縮機吸込弁の破損とその対策, 日本冷凍空調学会 Vol. 20, 1-12 (2003)
- 7) 須藤惇、須藤朗孝:りんご貯蔵ユニットクーラー, 冷凍別刷 11月号, 38-43 (2000)
- 8) 坂爪伸二:冷凍機械設備, 山海堂, 22(1984)
- 9) ㈱東芝:東芝冷凍機技術マニュアル, 195(1984)

## 第3章

### 酒類への熟成の応用

### 3 章 酒類の熟成への応用

#### 3.1 はじめに

##### 3.1.1 はじめに

現在大吟醸に代表される価格の高い酒<sup>1)</sup>はとても飲みやすいものが多い。各地域の製造場では地域独自の酒造好適米や酵母を開発し<sup>2,3)</sup>、地域ブランドを確立するため積極的に活動しているところもある<sup>3,4)</sup>。酒別にみると清酒は前年比約4%の増加が見込まれ、本格焼酎・泡盛は約2.5%の減少となっている<sup>5)</sup>。お酒全体の消費量は減少してきている。一方、差別化や品質重視の動き<sup>4)</sup>が清酒の減少化に歯止めをかけつつあると思われる。

私は、青森県弘前市という場所柄、りんごを貯蔵する施設を建造してきた。その過程でりんごの鮮度を保ち長期にわたり保存できる技術を開発してきた。その研究施設には、りんごをはじめとするいろいろな青果物や野菜等が年間をとおして貯蔵されているが、その中に購入したり、贈答されたりした酒をいれておいて、5年から10年経過したものを飲んでみたところ、とてもおいしいことがわった。りんごの貯蔵条件（温度0℃、湿度80%以上）が酒の熟成に適している<sup>6)</sup>のではないかと思い、貯蔵効果の検証を始めた。平成16年当時、本業である建設業が将来建設投資の抑制により厳しいビジネス環境が予想され、官公庁も新しい分野への進出を後押しする施策を始めたことも、酒の熟成の研究開発に取り組む契機となった。

##### 3.1.2 熟成とは<sup>7)</sup>

1. 十分に熟した状態になること。
2. 物質を適当な温度・条件下の下で長時間放置して、ゆっくりと化学変化を行わせたり、生成するコロイド粒子の大きさを調整したりすること。
3. 発酵したものが熟すること。特に味噌や酒などの味にうまみがでること。

### 3.1.3 酒の熟成理論

ウイスキー製造会社には、もともと長い年月をかけて培われた酒の熟成理論がある。7～12年以上長い歳月の間に夏、冬の寒暖の差を利用して成り行きの中で熟成していくことである<sup>8)</sup>。代表例がウイスキーやブランディーであるが、オーク樽<sup>9)</sup>に貯蔵して蔵の中で熟成していくが<sup>10)</sup>、樽詰する時と出す時には貯蔵量においては、約20%の減少がみられる。成り行き貯蔵の場合は湿度も成り行きで低湿度になる場合が多い。低湿度は時間と共に貯蔵量の減少を引き起こす。しかしながら、私たちが開発してきた低温高湿度の貯蔵技術は成り行きで温湿度管理をするのではなく、機械的に熟成に適した温湿度環境を作るので、この方法を利用すれば、貯蔵量は減少しないものと考えられた。また、熟成を早める為に、品質を損なわないようにぎりぎりの温度である、中温高湿度（温度25℃、湿度80%以上）の条件と通常貯蔵に適している低温高湿度（温度0℃、湿度80%以上）との2つの貯蔵条件を併用することを検討して、両方の温湿度域を使うことのできる技術の研究開発に取り組んだ。

## 3.2 実験方法及び実験装置

### 3.2.1 実験方法（熟成方法）

冷蔵施設（図 3.1）の中に六花酒造で造られた酒を、パロンボックス（図 3.5）、ステンレスタンク（図 3.6）と瓶（図 3.7）の各々の容器に貯蔵して熟成の研究を行った。酒類は貯蔵時に寒暖の差をつけることにより熟成期間が短縮できる。初めの2週間から3週間は温度20～25℃、湿度80～85%で貯蔵して、その後2週間から3週間は温度0～2℃、湿度80～85%で貯蔵した。その後高温高湿と低温高湿を交互に繰り返した（表 3.1）。焼酎はアルコール度数が高いことから、日本酒と比較して25℃の高温域が長くても品質の維持は容易である。この熟成期間を短縮した酒の味覚と熟成感を主に2種類の測定装置を使用して測定し、官能評価と比較して熟成の新しい指標を作るためのデータベースを構築した。

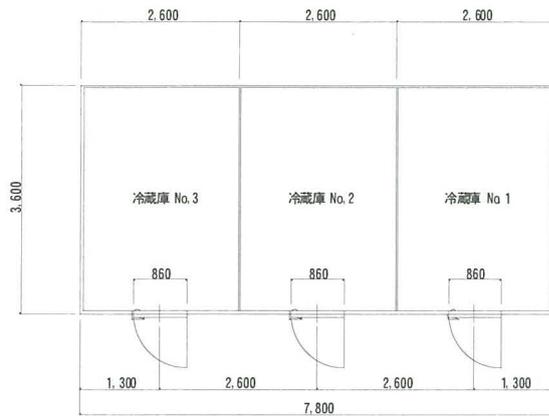
表 3.1 酒類の熟成方法（庫内温湿度条件）

酒 類	貯蔵期間	庫内温度	庫内湿度
日本酒	1～36ヶ月	2週間単位で2℃と25℃を繰り返す	80%以上
	37ヶ月～	0～2℃固定	
焼 酎	1～36ヶ月	2～3週間単位で2℃と25℃を繰り返す	80%以上
	37ヶ月～	0～2℃固定	

### 3.2.2 実験装置

#### 3.2.1.1 実験施設

(1) 図 3.1 に示したNo. 1～3室の冷蔵研究施設を使用した。



【冷蔵庫 No. 1～3】

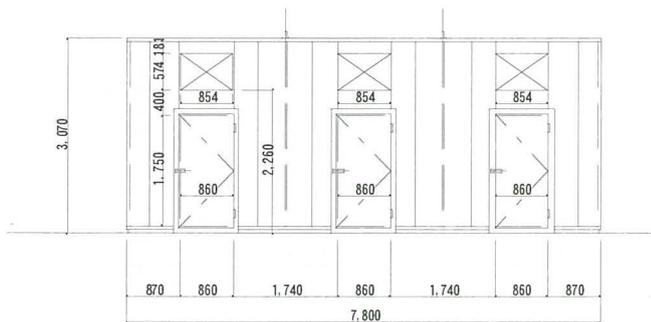


図 3.1 冷蔵研究施設詳細図

## (2) 冷蔵装置

冷蔵装置はりんご貯蔵用に開発したもので庫内を低温高湿度に維持できる（図 3.2）。

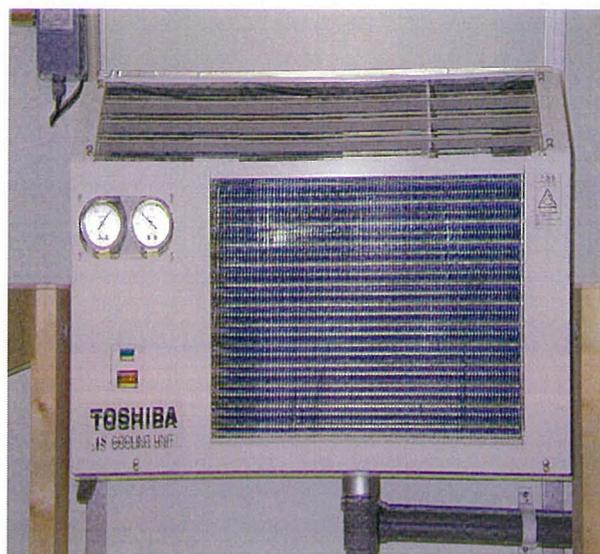


図 3.2 りんご冷蔵装置  
(型式TA-300UM-P)

## (3) 冷蔵施設内部

冷蔵施設は冷蔵庫内の湿度を保つために木製棚を設置した。各段に空気流通穴を設けて室内の温度差が生じないようにした（図 3.3）。

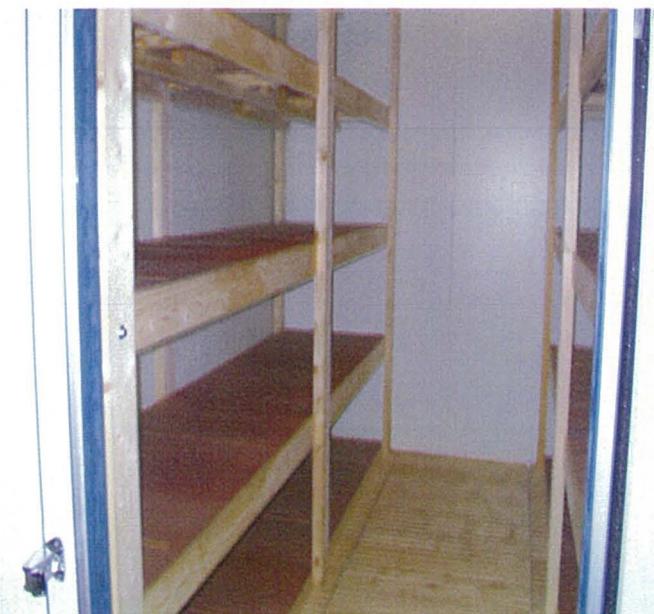


図 3.3 冷蔵施設内部

#### 4) 温湿度制御装置

温湿度制御装置は図 3.1 の冷蔵庫 NO. 1～NO. 3 の庫内温度を $-5^{\circ}\text{C}$ ～ $+30^{\circ}\text{C}$ の間で、庫内湿度を 30～100%の間で自動調整できる装置である(図 3.4)。

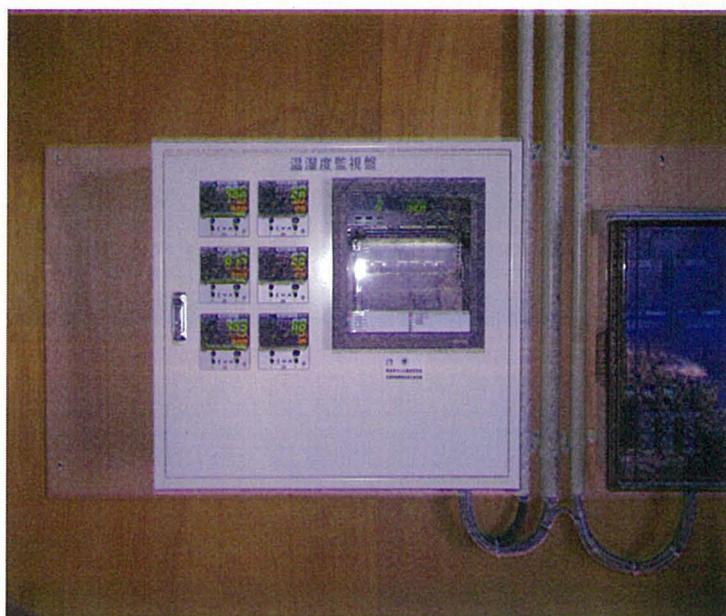


図 3.4 温湿度制御装置

#### 仕 様

表 3.1 温湿度の制御範囲

制御温度範囲	$-5^{\circ}\text{C}$ ～ $+30^{\circ}\text{C}$
湿度制御範囲	30%～100%

### 3.2.1.2 酒類貯蔵実験容器

瓶、ビニール容器、ステンレスタンクを用いて容器による熟成期間の差異を研究した。

#### (1) ビニール容器（バロンボックス）

ビニール容器は低密度ポリエチレン製の内装と、外装段ボールが一体となったワンウェイの業務用液体容器である。瓶、ステンレス容器と比較して熱膨張率が高く、伸縮性がある<sup>11)</sup>（図 3.5）。



図 3.5 バロンボックス

#### (2) ステンレスタンク

ステンレスタンクは大量の酒を貯蔵した時の熟成の研究のため 200L のタンクを使用した。密閉性が高い。大量貯蔵が可能になると量産が容易になる（図 3.6）。



図 3.6 ステンレスタンク

(3) 瓶

瓶は市販されている酒類の形態であるガラス瓶を用いた (図 3.7)。

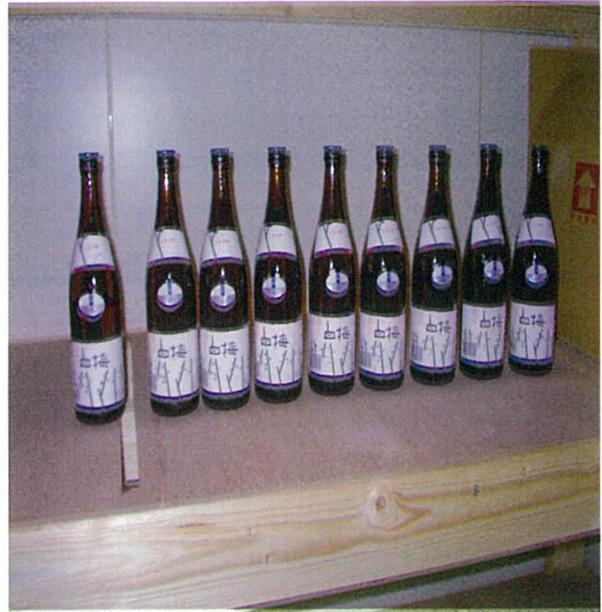


図 3.7 市販されている日本酒

### 3.3 酒類の化学分析方法

#### 3.3.1 ガスクロマトグラフィー等の測定<sup>12)</sup>

##### 3.3.1.1 実験用酒類

実験用に用いた酒は、以下の16種類である。

表 3.1 ガスクロマトグラフィー等により測定した酒類

番号	酒 類
1	日本酒「津軽白梅」
2	日本酒「上撰雪白梅」
3	日本酒「うめかつぶ」
4	日本酒「ひとりごと」
5	日本酒「菊水」
6	日本酒「菊駒」
7	日本酒「寿政宗」
8～12	日本酒「じょっぱり純米酒」
13、14	焼酎「本格米焼酎 25° 津軽海峡」
15	日本酒「六花古酒 10 年」
16	日本酒「東北銘醸」

##### 3.3.1.2 分析項目

(1) 香気成分<sup>13)</sup>：ヘッドスペースガスクロマトグラフィーにより分析

###### ①アセトアルデヒド

血液中のアルコールが肝臓のアルコール脱水素酵素（ADH）によって分解された中間代謝物質である。アセトアルデヒド自体は、吐き気、呼吸促拍、心筋亢進を起こすなど、アルコールよりも数倍強い生態反応を起こす有害物質である<sup>14)</sup>。アセトアルデヒドが二日酔いの有力な犯人の一人と考えられている。

###### ②イソブチルアルデヒド

常温で液体の物質で、甘酸っぱい焦げた臭いがある。

③酢酸エチル

常温で液体の物質で、シンナー様の臭いがある。

④n-プロパノール

アルコール類の一種で無色透明、アルコールに似た芳香がある。

⑤イソブチルアルコール

常温で液体の物質で、発酵を呈する。

⑥酢酸イソアミル

バナナ様の香りをもつ。

⑦イソアミルアルコール

ラム酒又はウイスキー様の香気を有し、果実、野菜、乳製品、酒類等の食品に天然に含まれている成分である。

⑧カプロン酸エチル

酵母における脂肪酸生合成系の途中で生成されるカプロン酸とエタノールから生成される。パイナップルの香りをもつ。

(2) 3-デオキシグルコソン (3-DG)

正式名称は 3-deoxy-D-erythro-hexos-2-ulose(3-デオキシグルコソン)。アマドリ化合物から、非酸化的経路で生成される  $\alpha$ -ジカルボニル化合物である。グルコースより 10,000 倍高い反応性を有するため、AGEs (Advanced Glycation End Products) 生成に寄与する化合物。着色度やメイラード反応の中間生成物であることが知られている。清酒の熟成に関係が深い<sup>15,16,17)</sup>。

3-DG の測定はサンプル 0.05m l に水 0.5m l、0.2%ジニトロフェニルヒドラジン・Hcl 溶液 1m l を加え、530 n m の吸光度を測定し、水をブランクとして次の式より求めた<sup>18,19)</sup>。

3-DG (mM) = サンプルの吸光度 - ブランクの吸光度

### 3.3.2 酒類高感度ガス分析装置を使用しての分析

#### 3.3.2.1 高感度ガス分析装置（ブレスマス）

ブレスマスは、呼気ガスのように日常的な気圧（大気圧）状態にあるガスを、特殊機能を持った真空排気システムを用いることで、高感度四重極形質量分析計<sup>20)</sup>で計測可能な超高真空状態まで瞬時に減圧できる。これにより、微量ガス成分の分析を可能とした装置である。大気中の特定ガス、自動車排気ガス中の有害ガス、呼気中の特定ガス、構造材に含まれる特定ガス等の微量ガスを ppm オーダーの高い感度で再現性よく測定できることから、より精度よくガスに関する詳細な情報が得られ、応用範囲も拡大している。また、ブレスマスは高感度四重極形質量分析計を使って、呼気ガス中の成分や皮膚からの排泄成分を測ることに用いられており、真空環境下でのさまざまなガス分析に応用されている<sup>20)</sup>。

このブレスマスは、奈良県「清酒のルーツ復活～善堤酏（ボタイモト）（酒母）復元プロジェクト～」にて、日本酒のルーツとされる室町時代の清酒造りの復元事業に活用された<sup>19)</sup>。図 3.8 に善堤酏造り及び生酏造りのデータを示す<sup>19)</sup>。

尚、このブレスマスの利用は、研究施設で熟成していた日本酒を試験的に測定したところ、善堤酏造りの成分分析データに非常によく似た結果がでたことから、独立行政法人日本原子力研究開発機構のご協力をいただき分析を行ったものである。ブレスマスの基本性能を表 3.2 に表記した。

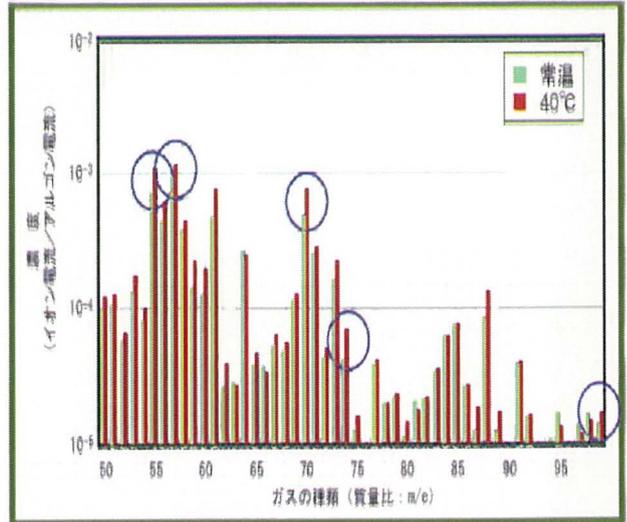
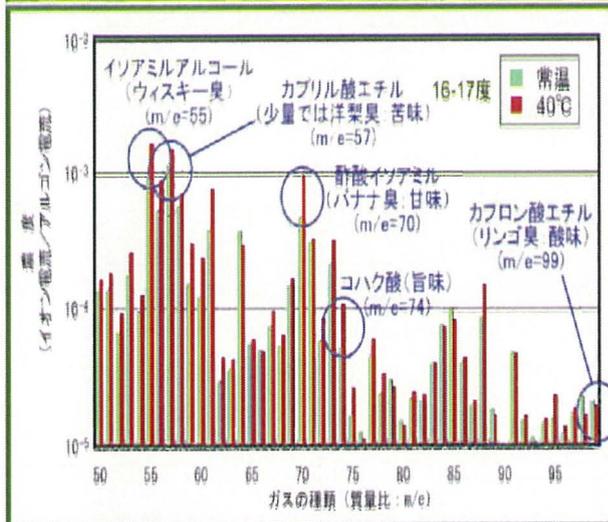
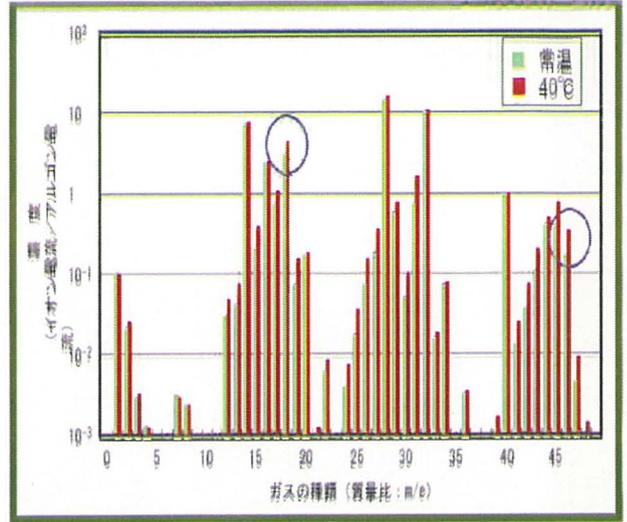
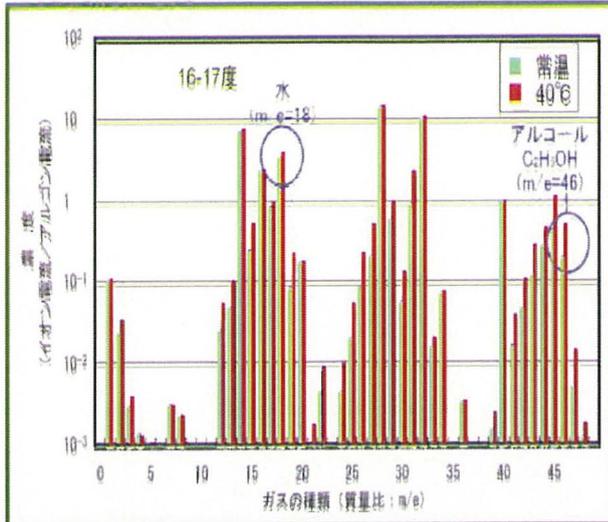
表 3.2 ブレスマスの基本性能

到達圧力	～ $10^{-7}$ Pa
加熱温度	～200℃
測定質量	1～200amu
測定感度	～1ppm
外形寸法	W900×D600×H1200 (mm)

# 酒のブレスマスによる成分分析

菩提醸造り

生醸造り



— 代表的なガス成分 —

- 質量比(m/e) = 18: 水
- 質量比(m/e) = 46: アルコール (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)
- 質量比(m/e) = 55: イソアミルアルコール (ウイスキー臭)
- 質量比(m/e) = 57: カプリル酸エチル (少量では洋梨臭; 苦味)

- 質量比(m/e) = 70: 酢酸イソアミル (バナナ臭; 甘味)
- 質量比(m/e) = 74: コハク酸 (旨味)
- 質量比(m/e) = 99: カブロン酸エチル (リンゴ臭; 酸味)
- 質量比(m/e) = 127: カプリル酸エチル (少量では洋梨臭; 苦味)

左側の上下2つの図は菩提醸造りの成分を示していて、右側の上下2つの図は生醸造りの成分を示している。

図 3.8 菩提醸造り及び生醸造りの成分分析データ

(日本原子力研究開発機構提供)

## 菩提酏造り

平安時代中期から室町時代末期にかけて、もっとも上質な清酒であった南都諸白のとりわけ奈良菩提山（ぼだいせん）正暦寺（しょうりゃくじ）で産した銘酒「菩提泉（ぼだいせん）」を醸していた。時代が下がるにつれ、やがて正暦寺以外の寺の僧坊酒や、奈良流の造り酒屋の産する酒にも用いられた。

新酒を仕込むのに残暑の厳しい日を選び、箆籬の中に蒸米を入れ、水中であらかじめ乳酸発酵させて酏をつくる。猛烈な臭いを発するが、高温で発酵が早く進み、夏でも安全に酏が造れるという。蒸米は強く仕掛ける。ふつう三回おこなう添（そえ）は二回にする。麴によってデンプンが糖化して甘みを出し、味見を続けて、さらに渋みと辛味が加わったときに添をおこなう。麴は、酏も添も蒸米の六割にする<sup>21)</sup>。

## 生酏造り

日本酒は、醪を仕込む前に、まず「酏」と呼ばれる酵母を培養する。そのとき培養をしているタンクの上蓋を開けたまま行なわざるをえないので、どうしても空気中から雑菌や野生酵母が混入してくる。そのため、それらを駆逐する目的で乳酸が加えられる。このときに、あらかじめ別に作っておいた乳酸を加えるのではなく、もともとその蔵や自然のなかに生息している天然の乳酸菌を取り込んで、それが生成する乳酸で雑菌や野生酵母を死滅・失活させるのが、生酏系の酵母の造り方の基本的な特徴である。

生酏系の酒母造りは、長い歳月のあいだに日本人が自然界の法則を巧みに利用して完成させてきた、酵母の純粋培養技術である<sup>21)</sup>。

### 3.3.2.2 実験用酒類

実験用に用いた酒は、以下の 18 種類である。

表 3.3 ブレスマスにより測定した酒類

番号	酒 類	熟成方法、熟成期間
1	焼 酎 (米焼酎)	0 年熟成 (標準販売品)
2	津軽海峡	1 年熟成 (バロンBOX 熟成)
3	同 上	2 年熟成 (バロンBOX 熟成)
4	同 上	3 年熟成 (バロンBOX 熟成)
5	同 上	2 年低温熟成 (瓶)
6	同 上	2 年常温熟成
7	日本酒 (純米酒)	0 年熟成 (標準販売品)
8	じょっぱり	1 年熟成 (バロンBOX 熟成)
9	同 上	2 年熟成 (バロンBOX 熟成)
10	同 上	0 年 (瓶、常温)
11	日本酒 (大吟醸)	0 年熟成 (標準販売品)
12	じょっぱり	2 年熟成 (バロンBOX 熟成)
13	同 上	5 年熟成 (瓶熟成)
14	同 上	1 年常温 (瓶)
15	月桂冠	秘蔵古酒 15 年貯蔵
16	達磨政宗 出羽桜	熟成古酒 2002
17	龍力 全麴仕込み	千里馬 2002
18	枯山水	低温 3 年熟成

### 3.3.2.3 分析項目

- ①酢酸イソアミル（バナナ臭：甘みを示す）
- ②コハク酸（旨味を示す）
- ③カプロン酸エチル（リンゴ臭：酸味を示す）
- ④カプリル酸エチル（洋梨臭：苦味を示す）
- ⑤ジメチルジスルフィド（キャベツが腐った臭い：老香を示す）
- ⑥コハク酸ジエチル（蜂蜜様の臭い：老香を示す）
- ⑦ジエチルジスルフィド（ニンニクに似た硫黄臭：老香を示す）

### 3.3.3 官能評価の方法

ワインや清酒に限らず、酒類の善し悪しは、人間の感覚によって決まる。しかし、味覚や臭覚などの感覚は、その人の経験や健康状態によって変化するので極めて主観的な判断に基づくものである。それによって酒類の好まれ方が決まるのであるから、酒類の善し悪しは基本的に主観的な味覚や臭覚、視覚によって決められる事柄である。それと同時に、経験的に蓄えられた知識がその判断と関連することも明らかにされている。特に酒類の嗜好は、非常に複雑で、それに含まれる化学的成分から云々することは不可能に近い。それ故、酒類が熟成によって「良い酒」になるかの判断の基本は、味覚や臭覚による判断が基本となる。しかし、それらの判断基準に不安定さが多いことから、近年の食品化学に関する研究は、味覚に關与する化学的成分や健康維持に係わる成分の抽出に、部分的にではあるが、数多くの科学的知見を提供している。それ故、熟成システムの特性を、味覚や臭覚による判断結果、すなわち熟成させた酒類の官能評価と化学的分析の成果から、このシステムがこれまでに経験的に示唆されてきた熟成に関する知見を支持し正す新たな知見を提供するものである。

評価項目は、評価を実施した酒造会社が酒の臭味の評価で採用している「まろやかさ」に関する3つの項目「味のまろやかさ」「香りのまろやかさ」「総合的まろやかさ」と、清酒や紹興酒で評価尺度にする香り「老香」（ひね香）とした。

熟成システムの特性評価には、同一種類の酒類を貯蔵前と後の酒類を官能評価した2つのデータを比較して行うのが、最も分かり易い。しかし、「今年の酒はできが良い」と云うことが、真実味を帯びて流言しているように、酒類は作った年度によって異なる臭味を持っていることは含有成分の違いからも是認できる事柄である。また、2, 3年後に同じ臭味の酒類を入手することは、不可能である。官能評価値は、3年間当該熟成システムに貯蔵した酒類に関してのみ官能評価させた、絶対判断によるデータである。評価方法は、まろやかさについては、「優れている」を2点とし、「普通」を1点とし、「ない」を0点として記させた。それとは逆に老香については、「ない」を2点とし、「ある」を1点とし、「かなりある」を0点として記させた。

官能評価を行ったパネラーは4人であったが、酒造会社の製造部長や営業部長、元税務・酒税官などの酒類に長けており、年齢は45歳から60歳以下であった。官能検査は酒造会社の検査室に4人を同席させ、酒造会社で行う「利き酒」を行う手順に従ってサンプル毎に行ったが、官能評価は絶対判断で行った。

官能評価した酒類は以下の7種類であった。

表 3.4 官能評価した酒類

番号	表 3.1 の 酒類の番号	酒 類	製 造 年月日	熟成容器
1	1	津軽白梅	H17.11	バロン熟成
2	10	じょっぱり (純米酒)	H18.12	バロン熟成
3	9	じょっぱり (純米酒)	H16.10	瓶熟成
4	7	寿政宗	H10.4	瓶熟成
5	14	津軽海峡	H17.11	バロン熟成
6	2	雪白梅	H13.7	瓶熟成
7	3	うめかつぶ (津軽白梅)	H14.11	瓶熟成

### 3.4 分析結果及び考察

#### 3.4.1 ガスクロマトグラフィー装置等による分析結果及び考察

##### (1) 香気成分の分析結果及び考察

表 3.5 (1) ~ (2) に香気成分の分析結果を示す<sup>2)</sup>。平成 17 年 11 月に各種類の日本酒及び焼酎の熟成を開始し、その後 5 年間にわたって経時的に分析測定を行った。

日本酒に含まれるアセトアルデヒドや酢酸エチルは、主に生成されるエタノールが醸造時や醸造後に酸化され生成される。すなわち、酸化反応により、エタノール→アセトアルデヒド→酢酸と逐次生成する。更に、酢酸はエタノールと反応して酢酸エチルが生成する。一般に日本酒を貯蔵した場合、アセトアルデヒド含有量は、本醸造・純米・吟醸で多く、大吟醸や古酒では少ない。一方、酢酸エチルは古酒や大吟醸で多く、古酒→大吟醸→吟醸→純米→本醸造の順に少なくなる<sup>1)</sup>。

本醸造酒や純米酒、吟醸酒では、アセトアルデヒドでとどまっているのに対し、古酒や大吟醸酒では酢酸エチルが多くなる。アルコール度数の高い醸造工程をとる古酒や大吟醸酒では、発酵により生成するエタノールが醸造時や醸造後に酸化され、結果的に酢酸エチルを多く生成すると解釈される。吟醸酒と古酒は同じ醸造工程を経るが、古酒は吟醸酒よりアセトアルデヒドが少なく、酢酸エチルをより多く含む。このことは、古酒は醸造後の熟成期間が長く、いわゆる“寝かせる”期間が長いことため酸化が進行することに因ると考えられている<sup>12)</sup>。

結果を表 3.5 (1) ~ (2) に示すが、5 年間の測定期間における各種香気成分量は、清酒では増加することなく、むしろ減少している。純米酒ではアセトアルデヒドが、熟成年数と共に微小に増加している。焼酎ではアセトアルデヒドと酢酸エチルが、熟成年数が経過するほど少し増加している。古酒では大部分の分析成分が増加している。通常酒類は熟成に伴い、エステル類は減少し、酢酸、イソアミルアルコールが増加する<sup>12)</sup>。しかし、この熟成方法では古酒を除き、醸造された時から独自の熟成方法で熟成された酒は、大きな変化がないことから、酸化が

進む一般の熟成方法と違い、酸化は進まず、臭いも風味を残したままで古酒独特の臭い（老香）が失われてきていることを示している。

表 3.5 (1) 酒類の香気成分の分析結果

分析成分	酒類 製造年月 分析年月日	清酒						
		1	2	3	4	5	6	7
		H17.11 津軽白梅 瓶	H17.11 雪白梅 瓶	H16.1 うめかつ ぶ 瓶	H16.1 ひとりごと 瓶	H12.12 菊水 瓶	H11.2 菊駒 瓶	H10.4 寿政宗 瓶
アセトアルデヒド	H19.11.12	4.9	5.3	15.4	21.5	58.6	39.5	3.2
	H20.6.3	1.9	3.7	10.6	14.0	45.0	37.7	2.0
	H20.12.19	3.4	6.2	無し	24.3	43.5	28.0	3.9
	H21.2.17	1.6	1.5	8.9	9.2	46.4	10.2	3.1
	H21.6.12	4.0	3.6	14.4	17.2	無し	22.8	3.1
	H21.9.9	3.6	3.2	14.4	28.4	53.8	24.4	4.8
	H21.9.16	2.5	3.0	19.2	28.2	88.4	45.3	4.6
	H22.3.31			15.4	16.5	55.9	19.5	3.0
H22.10.20	4.8	4.8	3.2	19.7	57.9	22.6	3.8	
イソブチルアルデヒド	H19.11.12	0.7	0.4	0.2	0.3	0.2	0.4	0.2
	H20.6.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.4	0.1
	H20.12.19	0.7	0.2	0.6	0.2	0.3	0.2	0.2
	H21.2.17	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2
	H21.6.12	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	0.1
	H21.9.9	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3
	H21.9.16	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
	H22.3.31			0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
H22.10.20	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	
酢酸エチル	H19.11.12	26.6	36.8	24.2	25.4	48.2	58.5	36.5
	H20.6.3	20.0	20.6	19.8	21.9	45.9	62.0	28.7
	H20.12.19	42.3	25.6	39.3	25.8	55.8	45.6	30.9
	H21.2.17	21.8	19.5	17.8	16.0	46.4	30.5	35.3
	H21.6.12	28.9	28.3	25.0	23.3	64.8	49.5	33.1
	H21.9.9	27.4	26.9	25.0	33.6	48.2	49.8	50.0
	H21.9.16	29.2	24.8	28.2	31.1	60.4	71.5	44.0
	H22.3.31			23.6	20.5	40.4	35.4	27.7
H22.10.20	24.4	31.1	25.3	25.1	42.4	42.8	35.3	
n-プロパノール	H19.11.12	81.9	85.4	90.9	74.2	116.3	153.1	61.5
	H20.6.3	74.4	76.4	81.7	61.2	94.3	140.7	61.7
	H20.12.19	79.6	68.8	81.7	57.3	74.9	116.1	57.1
	H21.2.17	75.7	68.0	88.7	66.0	97.1	120.2	67.0
	H21.6.12	68.5	73.6	115.2	58.1	91.6	122.7	58.7
	H21.9.9	66.5	73.3	77.6	63.8	100.0	122.6	51.8
	H21.9.16	68.9	67.3	76.5	56.2	85.2	109.5	56.6
	H22.3.31			68.3	54.7	82.1	106.3	48.9
H22.10.20	76.0	75.4	87.2	62.4	104.2	141.2	60.6	
イソブチルアルコール	H19.11.12	44.8	45.6	57.0	49.2	55.5	57.4	39.7
	H20.6.3	47.2	48.2	56.1	48.5	52.4	57.9	41.2
	H20.12.19	43.0	43.3	49.3	42.0	41.3	48.8	40.1
	H21.2.17	48.9	47.2	59.5	51.3	56.4	57.0	45.3
	H21.6.12	41.2	43.3	47.8	42.8	49.2	52.7	38.6
	H21.9.9	42.0	45.4	53.0	47.6	54.0	53.1	36.4
	H21.9.16	1.7	43.4	51.6	42.7	45.3	48.8	38.9
	H22.3.31			47.4	2.2	47.8	48.2	36.6
H22.10.20	44.6	44.4	56.1	46.6	48.9	56.9	40.5	
酢酸イソアミル	H19.11.12	0.5	0.9	0.3	1.0	0.5	1.7	1.1
	H20.6.3	0.4	0.4	0.2	0.8	0.4	1.6	1.1
	H20.12.19	0.4	0.4	1.3	0.7	0.4	1.4	0.2
	H21.2.17	0.5	0.4	0.3	0.8	0.4	1.5	1.0
	H22.3.31			無し	無し	無し	無し	無し
H22.10.20	0.3	0.4	0.2	0.7	0.5	1.5	0.9	
イソアミルアルコール	H19.11.12	155.1	176.4	175.9	172.8	210.4	228.8	150.1
	H20.6.3	143.4	120.8	147.4	144.2	164.6	203.1	129.5
	H20.12.19	156.2	153.8	153.2	166.4	163.0	203.9	139.1
	H21.2.17	131.3	130.6	146.0	166.3	169.9	171.4	130.2
	H21.6.12	132.4	137.0	133.9	147.0	153.9	174.2	126.6
	H21.9.9	127.8	136.1	143.7	155.5	164.7	176.8	113.1
H22.10.20	163.8	164.6	173.9	166.5	187.2	211.4	151.1	
カプロン酸エチル	H19.11.12	無し	無し	無し	1.1	1.3	0.7	0.2
	H20.6.3	無し	無し	無し	0.9	1.1	0.6	0.2
	H20.12.19	無し	無し	無し	0.7	0.7	0.5	0.1
	H21.2.17	無し	無し	無し	0.8	0.8	0.5	無し
	H21.6.12	無し	無し	無し	0.8	0.7	0.5	0.1
	H21.9.9	無し	無し	無し	0.6	0.8	0.4	0.2
	H21.9.16	無し	無し	無し	0.5	0.5	0.3	無し
	H22.3.31				0.6	0.7	0.4	0.1
H22.10.20	無し	無し	無し	0.6	0.7	0.3	0.1	

表 3.5 (2) 酒類の香気成分の分析結果

分析成分	製造年月 分析年月日	酒類		純米酒				焼酎		古酒	
		8	9	10	11	12	13	14	15	16	
		H20.3 純米酒 パロン	H16.10 純米酒 瓶	H18.12 純米酒 パロン	H16.10 純米酒 瓶	H16.3 純米酒 19.10パロン	H19.5 津軽海峡 パロン	H19.1 津軽海峡 パロン	六花吉酒 10年 瓶	H13 東北名醸 瓶	
アセトアルデヒド	H19.11.12	無し	30.5	無し	6.6	無し	5.2	17.6			
	H20.6.3	19.4	12.9	10.7	3.2	3.1	7.9	12.4			
	H20.12.19	13.8	21.1	7.7	5.9	3.3	6.2	17.5			
	H21.2.17	5.6	17.1	9.9	3.6	4.1	2.6	15.4	4.7	6.9	
	H21.6.12	7.8	17.4	17.4	3.9	無し	6.3	28.2	6.5	16.2	
	H21.9.9	7.5	17.2	17.9	5.6	7.6	7.2	26.6	8.3	12.6	
	H21.9.16	12.9	15.1	14.5	4.9	11.9	14.8	35.1	12.4	34	
	H22.3.31	7.8		17.2	3.7	8.7	5.4	15.9	6.6	12.7	
H22.10.20	10.0	19.9		8.3	10.4	20.8	27.2	8.6	16.0		
イソブチルアルデヒド	H19.11.12	無し	0.9	無し	0.3	無し	0.2	0.3			
	H20.6.3	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3			
	H20.12.19	0.3	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3			
	H21.2.17	0.2	0.6	0.2	0.2	0.1	0.1	0.4	0.7	0.2	
	H21.6.12	0.2	0.4	0.4	0.2	無し	0.2	0.4	0.6	0.3	
	H21.9.9	0.2	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.5	0.8	0.3	
	H21.9.16	0.4	0.4	0.2	0.3	0.2	無し	0.7	1.1	0.5	
	H22.3.31	0.3		0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.6	0.2	
H22.10.20	0.2	0.4		0.4	0.2	0.3	0.3	0.8	0.3		
酢酸エチル	H19.11.12	無し	58.4	無し	44.0	無し	59.1	48.2			
	H20.6.3	49.3	43.8	50.9	30.5	30.7	77.7	41.6			
	H20.12.19	45.0	44.9	66.9	36.7	42.0	73.3	47.9			
	H21.2.17	23.8	37.9	42.6	36.3	23.8	32.0	49.1	22.1	10.5	
	H21.6.12	32.3	40.7	40.7	31.9		50.2	63.4	25.2	17.1	
	H21.9.9	21.0	42.1	54.8	39.3	34.8	53.1	56.5	22.6	13.8	
	H21.9.16	29.9	29.1	48.3	36.6	44.3	59.6	63.7	30.8	24.0	
	H22.3.31	23.5		47.7	29.1	35.4	30.2	38.8	17.2	12.3	
H22.10.20	39.7	46.1		36.7	43.1	40.8	87.8	19.5	14.8		
n-プロパノール	H19.11.12	無し	119.0	無し	137.9	無し	183.5	136.6			
	H20.6.3	108.8	103.3	88.6	120.5	118.2	252.9	100.0			
	H20.12.19	82.9	94.4	101.1	107.6	107.0	150.8	98.3			
	H21.2.17	86.0	110.2	108.6	127.0	121.6	171.3	143.8	48.0	57.6	
	H21.6.12	79.8	100.2	100.2	107.8	無し	177.5	97.6	68.3	80.1	
	H21.9.9	71.1	114.5	114.0	118.9	117.2	185.1	111.3	73.0	78.0	
	H21.9.16	57.4	96.6	93.9	104.7	101.4	193.1	119.2	69.0	67.4	
	H22.3.31	70.0		90.5	105.7	106.6	160.0	89.5	67.5	82.6	
H22.10.20	89.0	107.1		122.6	121.6	118.7	211.6	86.0	100.9		
イソブチルアルコール	H19.11.12	無し	53.9	無し	43.0	無し	150.3	160.3			
	H20.6.3	54.3	54.7	57.4	42.0	40.4	252.0	128.0			
	H20.12.19	51.1	47.3	49.2	37.6	35.6	145.7	137.0			
	H21.2.17	55.3	53.5	58.5	45.3	43.0	190.2	202.1	47.6	37.6	
	H21.6.12	51.9	50.0	50.0	36.0	無し	182.3	127.7	56.7	41.5	
	H21.9.9	48.6	56.3	58.8	39.9	40.0	165.4	138.4	57.8	40.9	
	H21.9.16	38.7	37.1	51.7	36.6	35.8	201.7	149.4	57.4	31.9	
	H22.3.31	48.9		47.9	38.1	38.7	169.2	125.7	57.5	44.7	
H22.10.20	56.5	51.0		39.0	40.4	150.8	184.4	59.4	46.2		
酢酸イソアミル	H19.11.12	無し	0.6	無し	1.0	無し	0.8	0.8			
	H20.6.3	0.6	0.3	1.1	0.3	1.1	0.9	0.7			
	H20.12.19	1.0	0.6	0.7	0.8	0.8	1.0	0.6			
	H21.2.17	0.6	0.5	0.8	1.2	1.0	0.3	0.6	0.7	0.3	
	H22.3.31	無し		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	
	H22.10.20	0.8	0.4		0.8	0.8	0.4	1.1	0.8	0.3	
イソアミルアルコール	H19.11.12	無し	185.4	無し	198.6	無し	410.0	472.1			
	H20.6.3	149.5	147.7	165.8	157.2	147.5	606.0	318.1			
	H20.12.19	192.2	148.1	158.2	168.7	144.0	363.7	398.5			
	H21.2.17	170.2	134.3	141.9	167.4	159.7	385.4	557.5	129.7	127.7	
	H21.6.12	165.5	139.3	139.3	156.2	無し	410.3	389.8	171.0	160.1	
	H21.9.9	143.2	149.4	159.3	157.7	158.9	386.4	411.3	165.0	149.4	
H22.10.20	195.3	158.3		198.9	183.4	463.8	471.6	204.8	202.2		
カブロン酸エチル	H19.11.12	無し	無し	無し	0.3	無し	0.1	0.3			
	H20.6.3	無し	0.1	0.3	0.3	0.4	無し	0.2			
	H20.12.19	0.2	無し	無し	0.3	0.2	0.2	0.2			
	H21.2.17	0.2	無し	無し	0.2	0.2	無し	無し	無し	無し	
	H21.6.12	0.2	無し	無し	0.2	無し	無し	無し	0.2	0.2	
	H21.9.9	0.1	無し	無し	0.2	0.2	無し	無し	0.1	0.2	
	H21.9.16	無し	無し	0.1	0.2	0.1	無し	無し	無し	無し	
	H22.3.31	0.1		0.1	0.2	0.2		0.1	0.1	1.7	
H22.10.20	0.1	0.1		0.2	0.2	無し	0.3	0.1	0.2		

(2) 3-デオキシグルコソン (3-DG) の分析結果及び考察

表 3.6 に 3-DG の分析結果を示す。清酒、純米酒、焼酎合計 9 種類を平成 17 年より約 7 年間経時的に分析した。

酒質劣化の指標としては、着色度<sup>23)</sup>や 3-DG が知られている。しかし、貯蔵着色物質は活性炭でほとんど除去されるが 3-DG は除去不可能であると云われており<sup>16)</sup>、実際に着色が無い酒でも熟成感が強く残り、過熱と判断される酒が散見される。また、清酒中の 3-DG 量と官能評価による熟成の間には相関があることが報告されている<sup>15,16,17)</sup>。

3-DG の目安は、新酒で 0.08~0.13、適熱で 0.24~0.38、過熱で 0.38 以上であり、清酒と純米酒は年数の経過と共に 3-DG が増加するが、焼酎は増加せずむしろ減少していることから、この分析法は元来日本酒に用いられるものであるが、焼酎には適していないことが示された。瓶熟成とバロン熟成を比較するとバロン熟成の方が 3-DG の増加速度が速い。また、清酒と純米酒を比較すると純米酒の方の増加速度が速い。

表 3.6 3-DG の変化

	酒類	清酒				純米酒			焼酎	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
分析成分	製造年月	H17.11 津軽白梅 瓶	H17.11 雪白梅 瓶	H17.11 津軽白梅 バロン	H17.11 雪白梅 バロン	H18.12 純米酒 21.9瓶詰	H18.12 純米酒 22.12瓶詰	H23.9 純米酒	H22.12 津軽海峡 バロン	H24.12 津軽海峡
	分析年月日									
3-DG	H17.11.20	0.13	0.14							
	H18.12.20	0.18	0.19			0.13	0.13			
	H19.11.20	0.19	0.21	0.24	0.25	0.17	0.18			
	H21.2.17	0.20	0.22	0.26	0.27	0.25	0.21			
	H22.3.9	0.23	0.25	0.27	0.27	0.33	0.25			
	H23.10.31	0.26	0.26	0.29	0.28	0.36	0.32	0.13	0.12	
	H25.1.8	0.28	0.29	0.30	0.31	0.35	0.35	0.18	0.11	0.12

### 3.4.2 酒類高感度ガス分析装置による分析結果及び考察

18種類の日本酒、焼酎を分析した結果の詳細を表3.7(1)～(2)に示す。図3.9(1)～(2)は、純米酒に含まれる4種類の化学成分<sup>24)</sup>を示したものである。図3.9(3)はその4酒類の化学成分の熟成年数が0～2年の間の変化の経過を示したものである。図3.9(4)～(5)は大吟醸に含まれる4種類の化学成分を示したものである。図3.9(6)はその4種類の化学成分の熟成年数が0～5年の間の変化の経過を示したものである。図3.9(7)～(8)は焼酎に含まれる4種類の化学成分を示したものである。図3.9(9)は、その4種類の化学成分の熟成年数が0～2年の間の変化の経過を示したものである。尚、グラフの数が多いので代表的なものを図示している。

#### (1) 温度による味の変化

全ての酒を常温状態、加温(40℃)状態の二種類を分析した。表3.7(1)～(2)から、酒類2～6の焼酎ではコハク酸が常温、加温とも増加し、特に常温で増える。カプリル酸エチル(苦味)は常温では若干増加している。酢酸イソアミル(甘み)は変化がなかった。カプロン酸エチル(酸味)はほとんどかわらないが若干増えた。ジメチルジスルフィドは減少して、コハク酸ジエチルは若干増えた。

酒類8～10の純米酒ではコハク酸は増えた。年数とともに常温のコハク酸が増えた。酢酸イソアミルは変わらなかった。カプロン酸エチルは若干増えたが加温した方が顕著であった。カプリル酸エチルは変わらなかった。

酒類12～14の大吟醸は、酢酸イソアミルは変わらず、コハク酸は若干減るが加温した方が増え、カプロン酸エチルは若干増えた。その他ではコハク酸ジエチルは若干増えた。

#### (2) 容器による違い

容器はバロンボックス、ビン、紙カップが考えられるが、酒類3、5の容器はバロンボックス、瓶と違うが同じ焼酎2年であり、分析した結果、表3.7(1)から

同じ傾向を示しているが、コハク酸の増加は酒類 3 のほうが 2 倍以上であった。  
酒類 12~14 の大吟醸を比較すると同じようなデータがでた。

### (3) 貯蔵温度による違い

現在の熟成方法は高低温度差熟成（0~25℃）であるが、低温度熟成（0℃）と常温貯蔵を比較のため分析した。

酒類 2~6 の焼酎の場合、熟成方法に関係なく酢酸イソアミルはほぼ変わらず、コハク酸は増加し、カプロン酸エチルは増えた。

酒類 8~10 の純米酒では、熟成方法に関係なく酢酸イソアミルはほぼ変わらず、コハク酸はほぼ増えた。カプロン酸エチルは増え、カプリル酸エチルはほぼ変化がなかった。

酒類 12~14 の大吟醸では熟成方法に関係なく、コハク酸は減り、カプロン酸エチルは増え、カプリル酸エチルは少し増えた。

### (4) 老香

代表的な古酒を分析して比較した。古酒特有の老香成分としてジメチルジスルフィド、コハク酸ジエチル、ジエチルジスルフィドの 3 種類を分析項目とした。

酒類 15~18 の古酒では、かなりの量が検出され、その他の最初から独自の熟成方法で熟成された酒類ではほとんど検出されなかった。色度を高低温度差熟成の酒類と古酒を比較して測定したが古酒の色度はかなり高かった（表 3. 10）。

### (5) 香気性成分のまとめ

表 3.7 (1) ~ (2) より、以下の事が明らかになった。

1. 甘みの指標である酢酸イソアミルは古酒では増えるが他ではほとんど変がない。
2. 旨味の指標であるコハク酸は焼酎では常温の方が加温した時より増える。純米酒では年数とともに常温のとき増える。大吟醸は少しずつではあるが年々減るが、加温したときの方が増える。

3. カプロン酸エチルは全酒類とも少しずつ増える傾向がある。酸味が少しずつ出てくるので最小限に抑える必要がある。
4. カプリル酸エチル（苦味）は変わらない。

表3.7(1) 高感度ガス分析装置による分析結果(1)

	酒類	熟成方法	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
			酢酸イソアミル			コハク酸			カプロン酸エチル			カプリル酸エチル				
			常温	加温	差	常温	加温	差	常温	加温	差	常温	加温	差		
1	焼酎0年														0年と比較	
2	焼酎1年	バロン	高低温度 差熟成	-	-	-	↑	-	常	-	↓	加	-	-		-
3	焼酎2年	バロン		-	-	-	↑	↑	常	↑	-	常	-	-		-
4	焼酎3年	バロン		-	-	-	↑	↑	-	↑	-	-	-	-		-
5	焼酎2年 低温熟成	ビン	低温熟成	↑	-	-	↑	↑	常	↑	-	-	↑	-		-
6	焼酎2年 常温熟成	ビン	常温熟成	-	-	-	↑	↑	常	↑	-	-	-	-		-
7	純米酒0年														0年と比較	
8	純米酒1年	バロン	高低温度 差熟成	-	-	-	↑	↑	加	↑	↑	加	-	-		-
9	純米酒2年	バロン		-	↓	-	↑		常	↓	↑	加	-	-		-
10	純米酒0年 常温	ビン	常温熟成	-	-	-	↓	↑	加	↑	↑	加	-	↑	-	
11	大吟醸0年														0年と比較	
12	大吟醸2年	バロン	高低温度 差熟成	-	-	-	↓	↓	加	↑	↓	-	-	-		-
13	大吟醸5年	ビン	低温熟成	-	-	-	↓	↓	加	↑	↑	常	-	↑		-
14	大吟醸1年 常温	ビン	常温熟成	-	↑	-	↓	↓	-	↑	↑	-	-	↑		-
15	秘蔵古酒	ビン	低温熟成	1.2	1.1	-	0.5	なし	常	なし	0.5	加	1.2	1.2	-	純米酒2年を1とする
16	達磨正宗	ビン		1.2	1.2	-	あり	あり	加	なし	1	加	1.2	1.2	-	
17	龍力	ビン		1.3	1.3	-	あり	なし	-	なし	1	加	1.3	1.2	-	
18	枯山水	ビン		1.2	1.1	-	0.5	なし	常	あり	なし	常	1.2	1.1	-	

常温と加温は0年との比較

差は常温と加温の比較で多い方を表示

— 変わらない

↑ 増加

↓ 減少

古酒の常温と加温は純米酒2年の値を1とした時の比

古酒のあり・なしは純米酒2年の値が0の為、物質のあり・なしを表示

表3.7(2) 高感度ガス分析装置による分析結果(2)

	酒類	熟成方法	13	14	15	16	17	18	19	20	21		
			ジメチルジスルフィド			コハク酸ジエチル			ジエチルジスルフィド				
			常温	加温	差	常温	加温	差	常温	加温	差		
1	焼酎0年											0年と比較	
2	焼酎1年	バロン	↓	↓	加	↓		—			—		
3	焼酎2年	バロン	高低温度 差熟成	↓	—	—	↑	↑	—				—
4	焼酎3年	バロン			↓	—	↑	↑	—				—
5	焼酎2年 低温熟成	ビン	低温熟成		—	—	↑	↑	—				—
6	焼酎2年常 温熟成	ビン	常温熟成		—	—	↑	↑	—				—
7	純米酒0年											0年と比較	
8	純米酒1年	バロン	高低温度 差熟成		↓	—	↑	↑	加				—
9	純米酒2年	バロン		—	↓	加	↓		—		↓		—
10	純米酒0年 常温	ビン	常温熟成		↓	—	↑	↑	加		↑	加	
11	大吟醸0年											0年と比較	
12	大吟醸2年	バロン	高低温度 差熟成	↓	↑	—	↑	↑	加	↓			—
13	大吟醸5年	ビン	低温熟成	—	—	加			—				—
14	大吟醸1年 常温	ビン	常温熟成			—	↑		常	—			常
15	秘蔵古酒	ビン	低温熟成	2	1.5	加	あり	あり	常	あり	あり	常	純米酒2年 を 1と する
16	達磨正宗	ビン		3	1	加	あり	あり	加	あり	あり	加	
17	龍力	ビン		5	1	常	あり	あり	加	あり	あり	常	
18	枯山水	ビン		2.5	0.5	常	あり	あり	常	なし	あり	加	

常温と加温は0年との比較

差は常温と加温の比較で多い方を表示

— 変わらない

↑ 増加

↓ 減少

古酒の常温と加温は純米酒2年の値を1とした時の比

古酒のあり・なしは純米酒2年の値が0の為、物質のあり・なしを表示

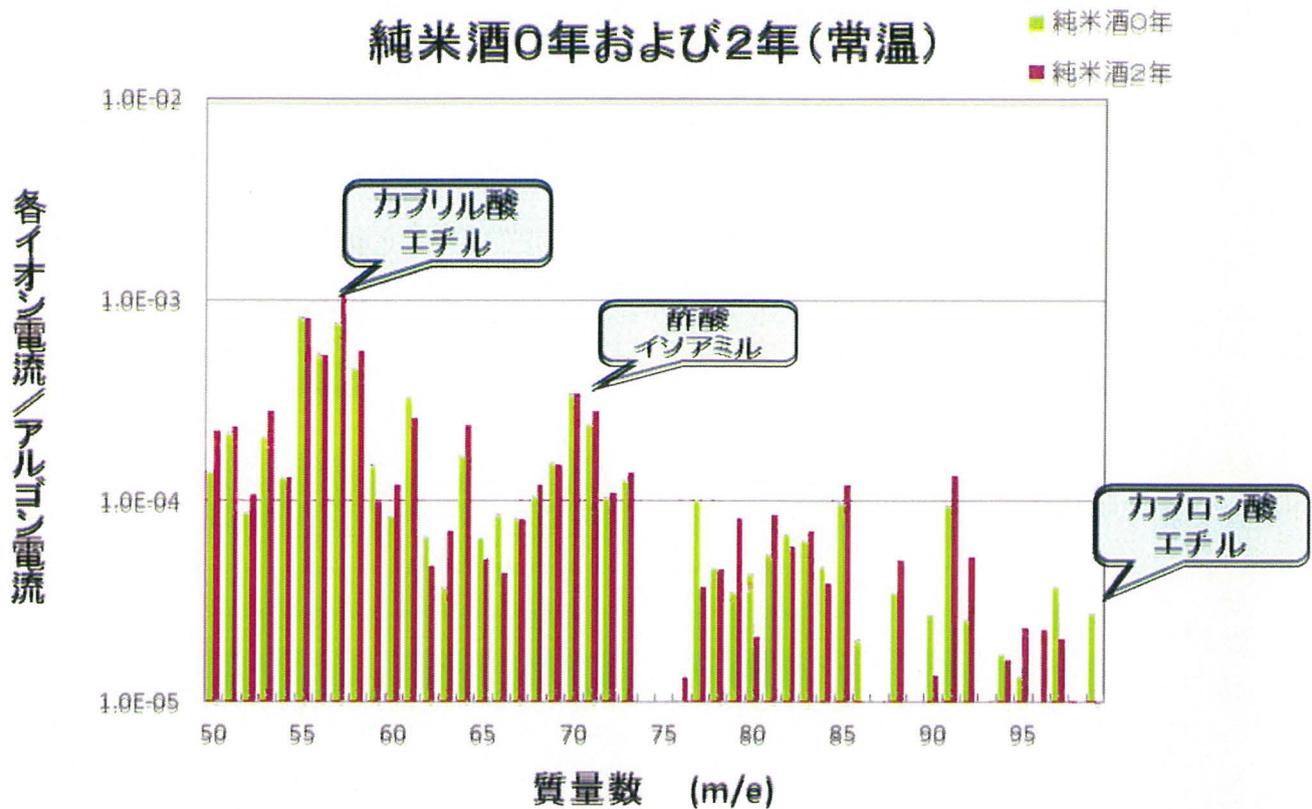


図 3.9 (1) 純米酒の化学成分の分析 I

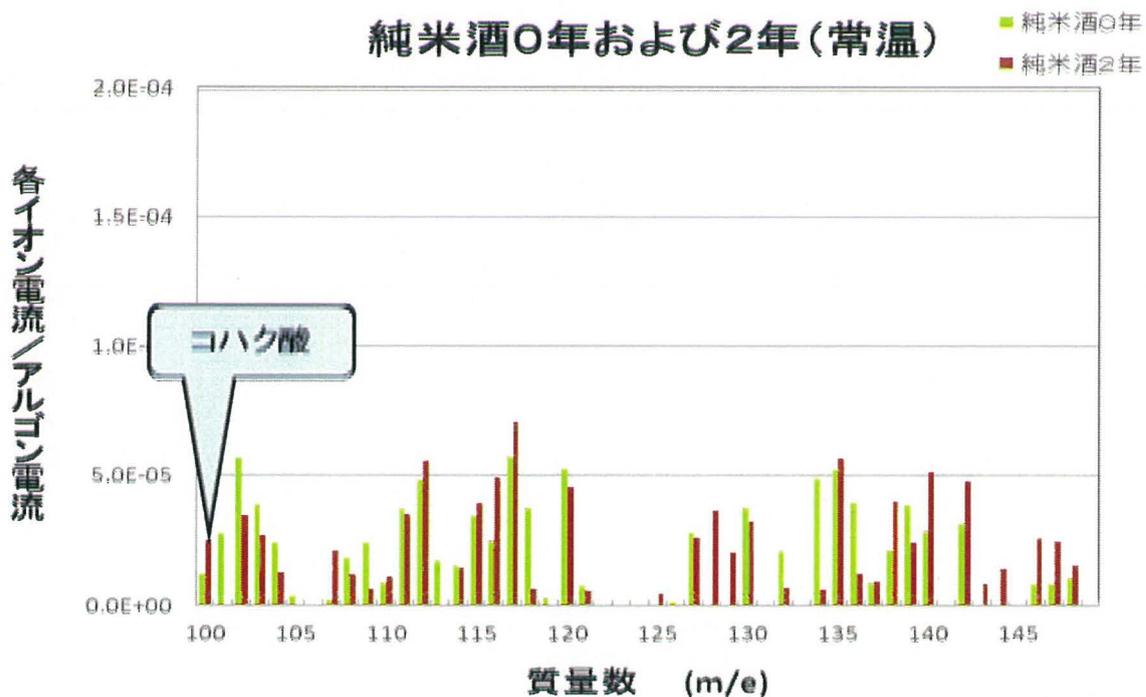


図 3.9 (2) 純米酒の化学成分の分析 II

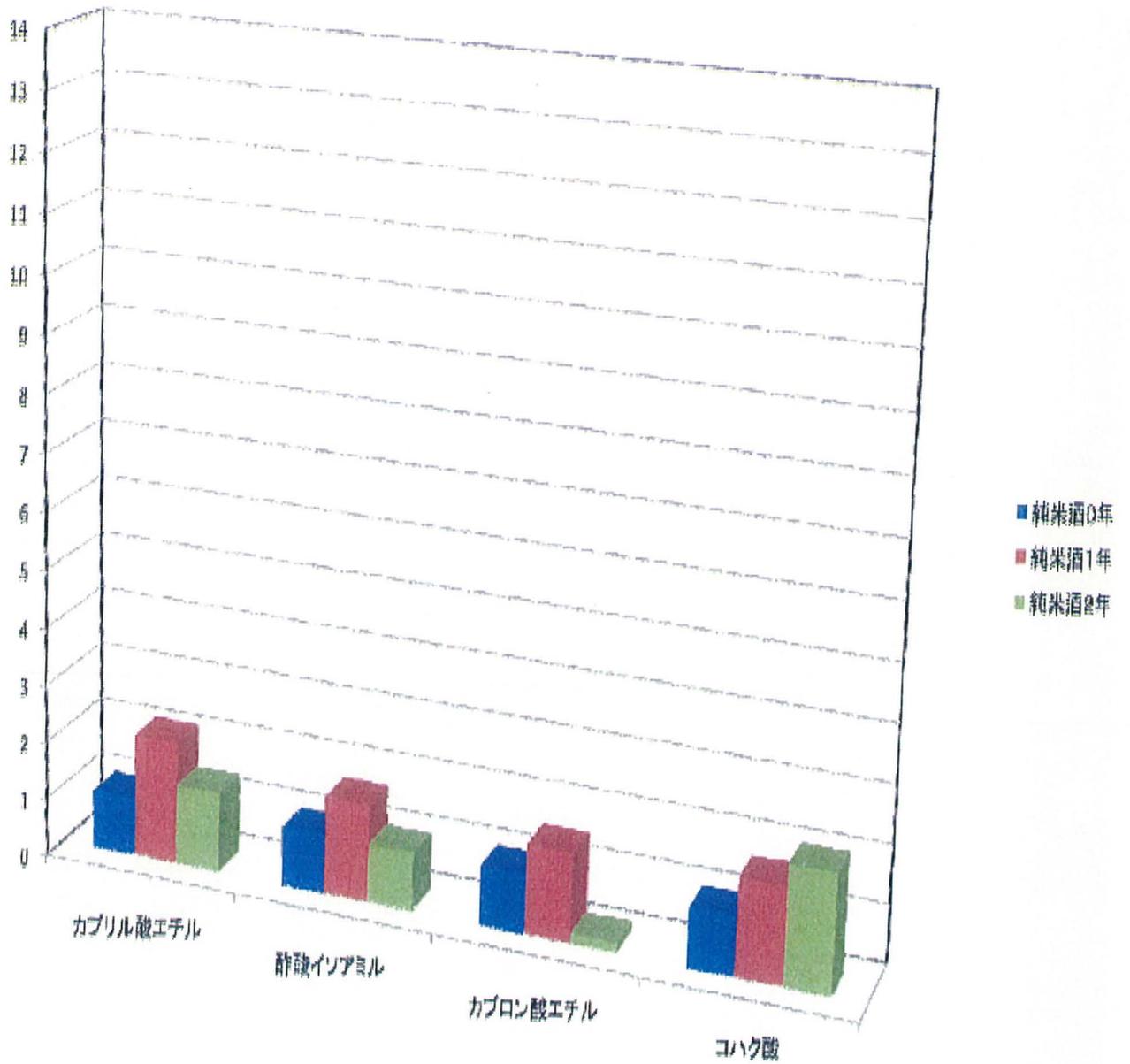


図 3.9 (3) 純米酒の化学成分の年数による変化  
 左側縦の 1~14 の数字は純米酒 0 年の各化学成分と  
 純米酒 1、2 年を比較して表している。

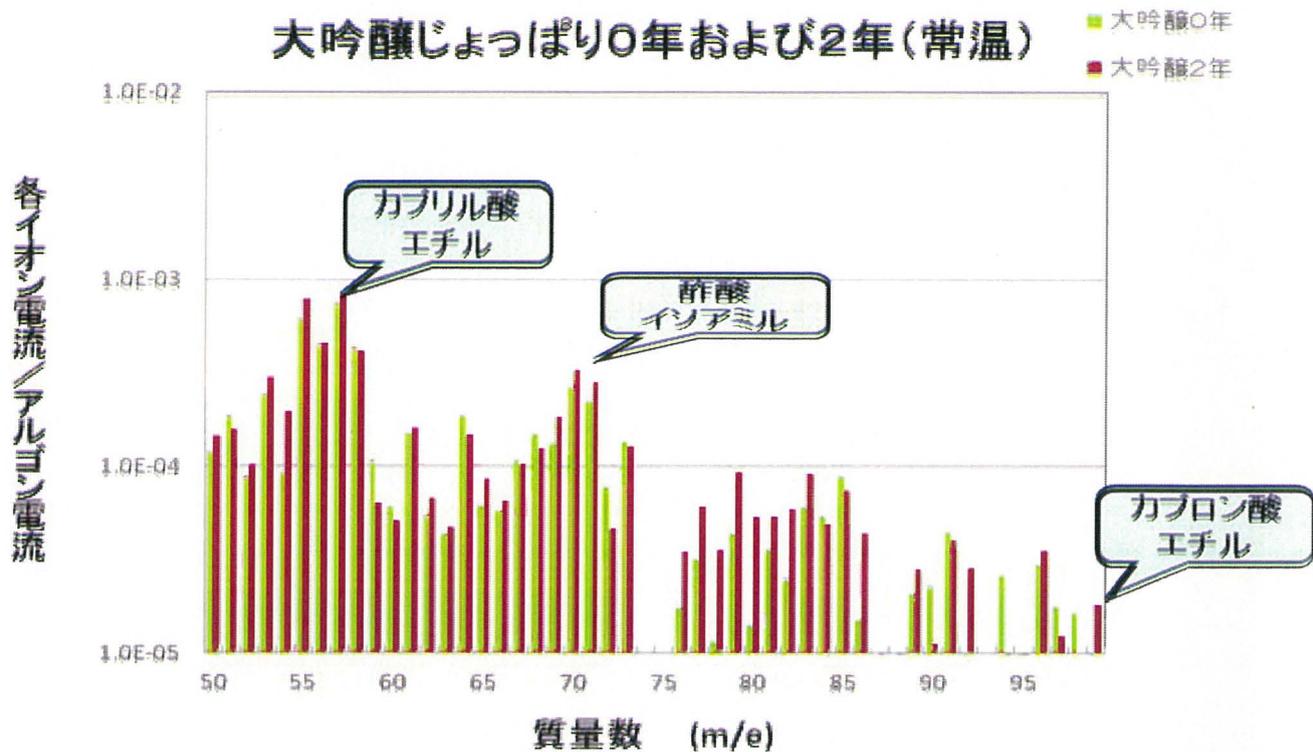


図 3.9 (4) 大吟醸酒の化学成分の分析 I

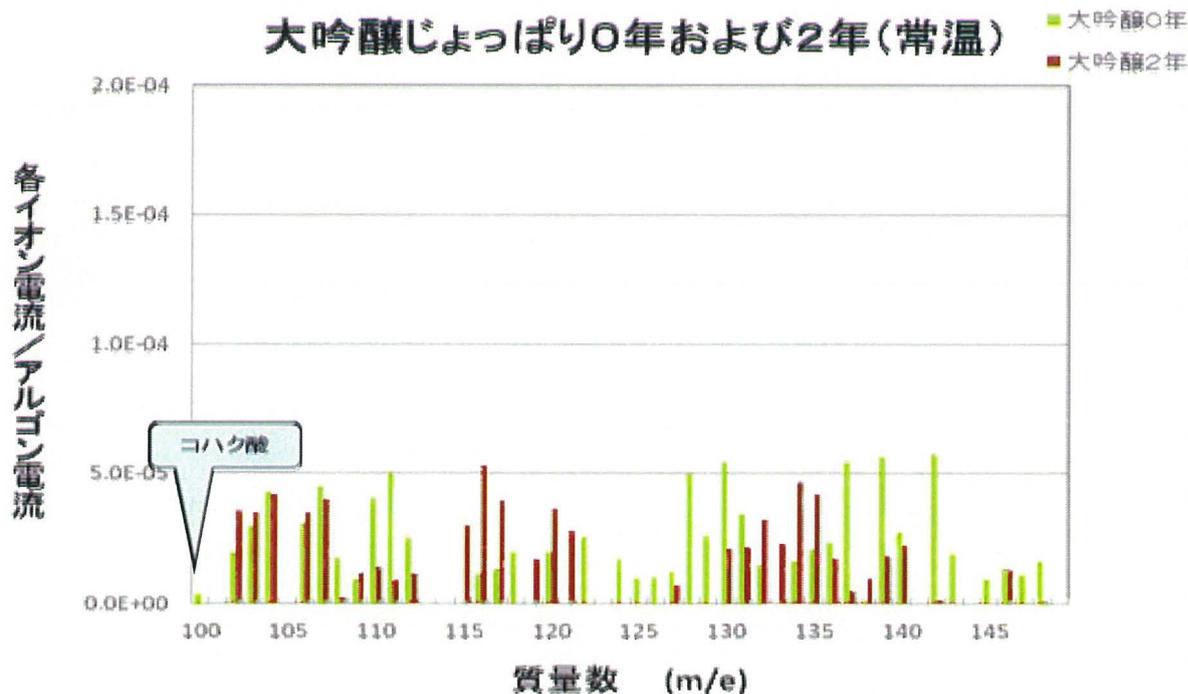


図 3.9 (5) 大吟醸酒の化学成分の分析 II

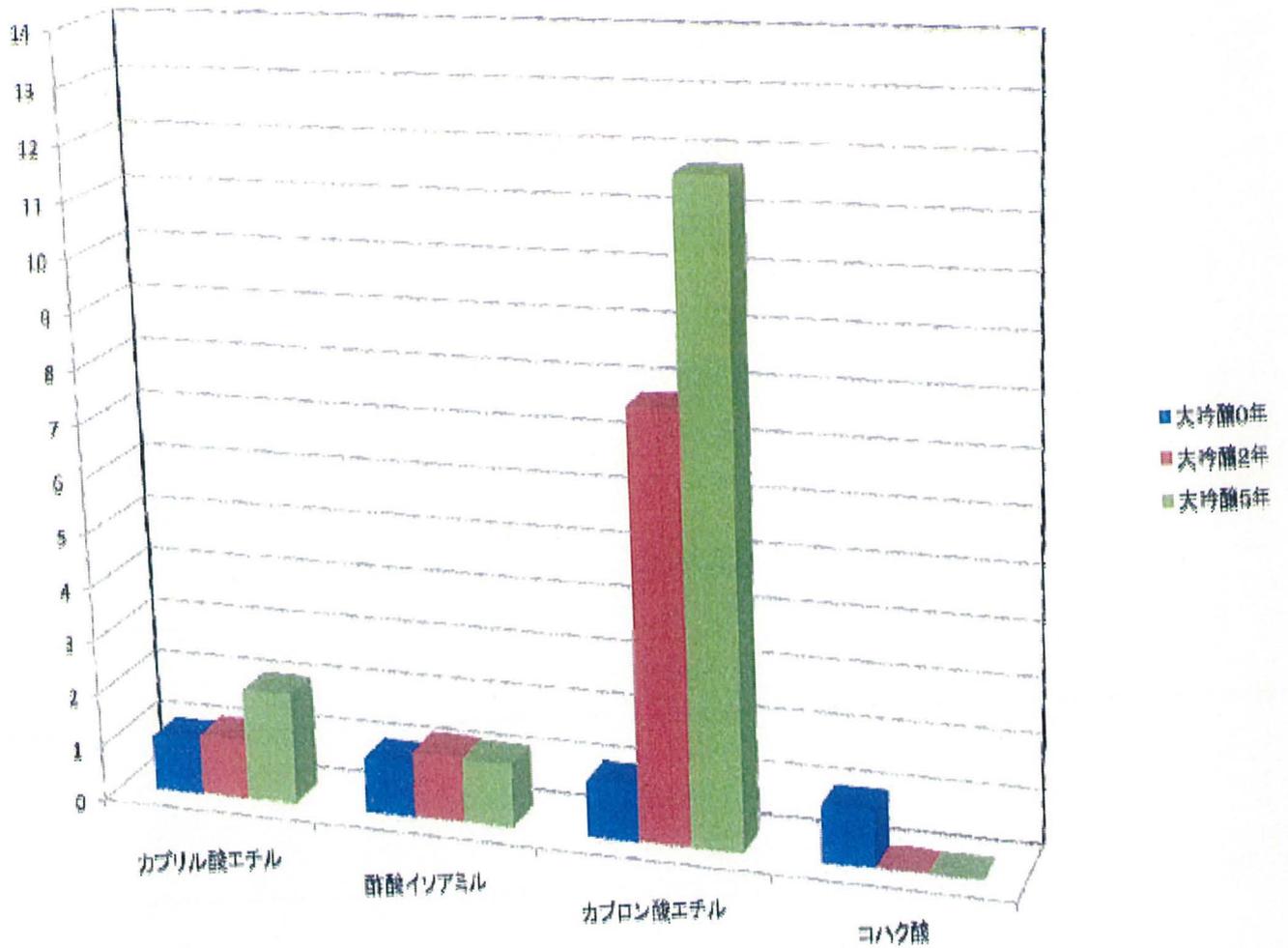


図 3.9 (6) 大吟醸酒の化学成分の年数による変化  
 左側縦の 1~14 の数字は大吟醸 0 年の各化学成分と  
 大吟醸 2、5 年を比較して表している。

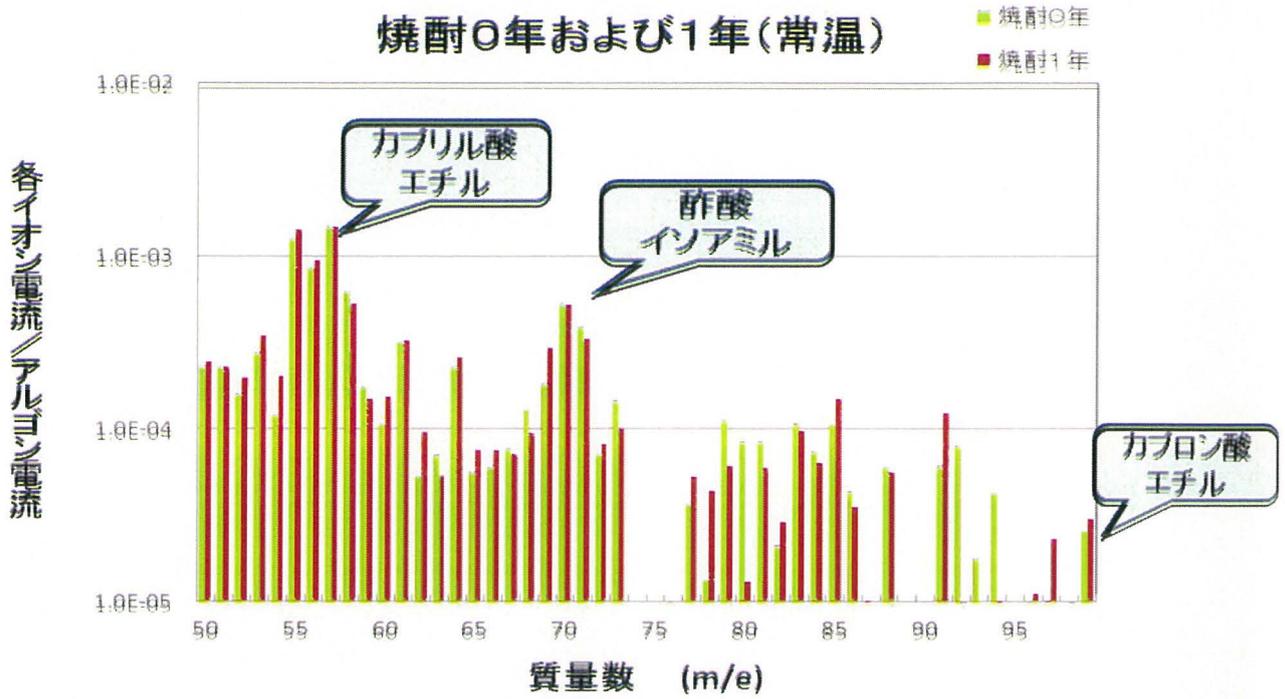


図 3.9 (7) 焼酎の化学成分の分析 I

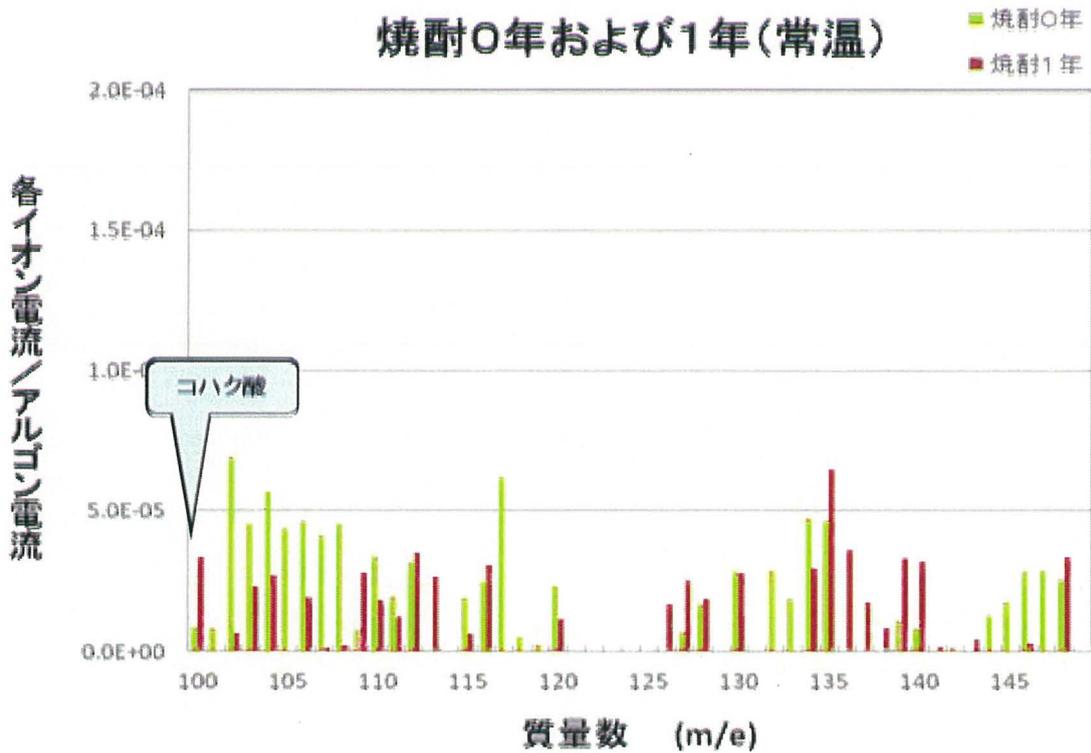


図 3.9 (8) 焼酎の化学成分の分析 II

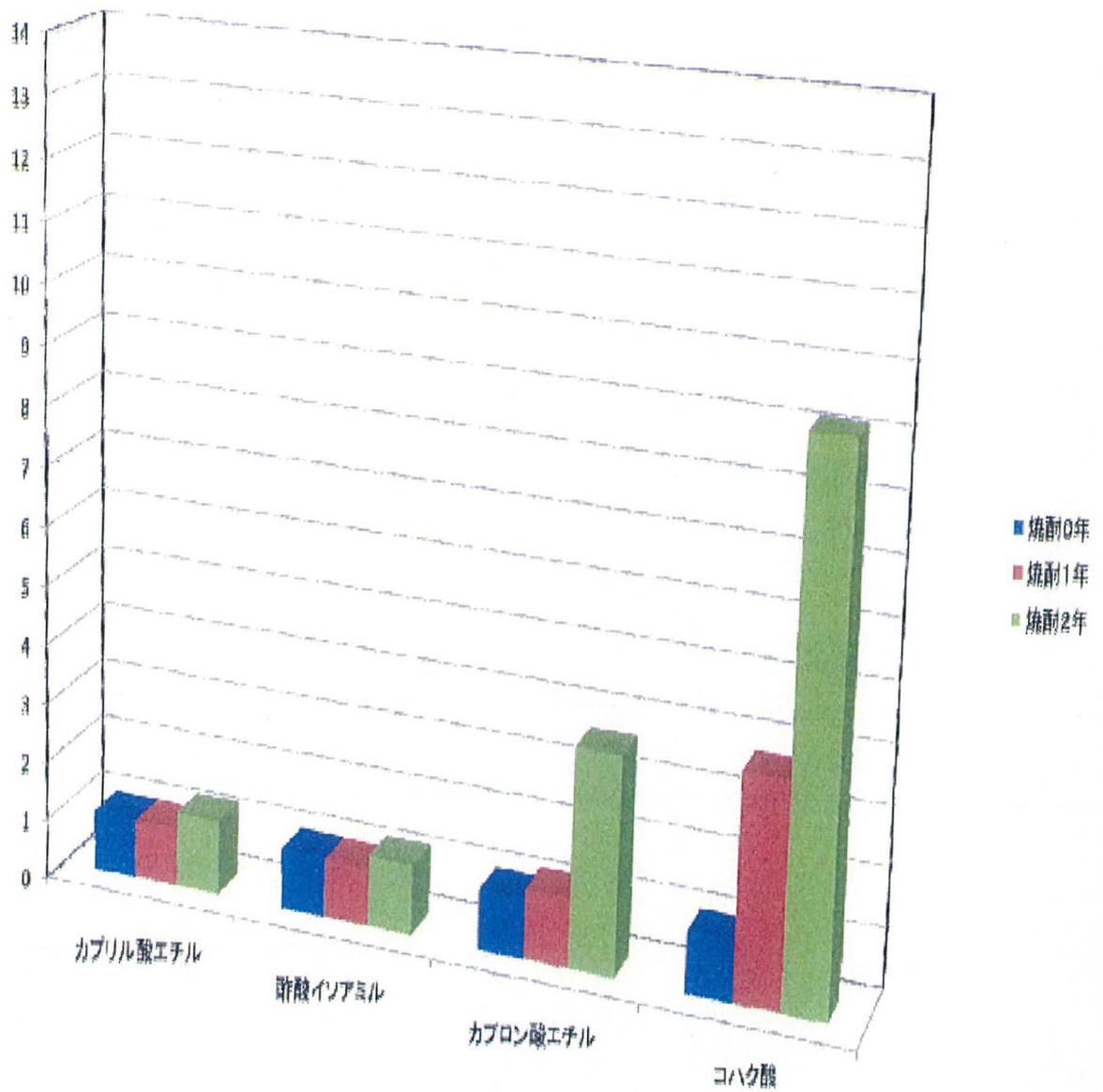


図 3.9 (9) 焼酎の化学成分の年数による変化  
 左側縦の 1~14 の数字は焼酎 0 年の各化学成分と  
 焼酎 1、2 年を比較して表している。

### 3.4.3 官能評価の結果

表 3.8 に官能検査の結果を示した。

官能評価は、熟成で採用した酒類の処理レベルや容器、製造年月日などもデータとして採用できるように統制して行ったが、酒類の火入れの回数や純米酒と本醸造酒の間などで官能評価値に差がなかったため、データ処理は表 3.8 に示したように、酒類と容器の違いをパラメータとして示した。清酒は発酵させた後に瓶詰めして出荷するまでに約 60℃ の低温で殺菌するが、その前に熟成する酵素発酵を主体とした火入れ前熟成と、火入れ後の貯蔵期間中に起きる複雑な化学反応によって起こる貯蔵熟成がある。この熟成システムで熟成した清酒の官能評価は、これらの双方の清酒を対象とした値である。

表の No. 1 は、普通酒を市販のバロンボックス（ポリエチレンタイプ）に入れて熟成させた清酒で、No. 2 は、純米酒を市販のバロンボックスに入れて熟成させたもので、No. 3 は純米酒を硝子瓶に入れて熟成させたものである。No. 4. 6. 7 は瓶詰めした 3 種類の普通種を熟成させたもので、No. 5 はバロンボックスに入れて貯蔵した焼酎である。

表 3.7 の数値は「まろやかさ」や「老香」の評価尺度における評価の高さを表しているが、焼酎の「老香」以外は全て 1.0 以上であるので、この表で示された値からは、当該熟成システムで貯蔵したことによって全ての酒類が熟成したと解釈できる。官能評価を行った 4 人のパネラーはこの官能評価に用いた酒類の製造に関連した人達であったため、この官能評価値は当該システムによって酒類の熟成が良好に進んだことを示す、信頼できるデータである。

表 3.9 は 4 人のパネラー各人の官能評価の結果を示している。

表 3.8 熟成させた酒類の官能評価

番号(表 3.4 より)	1	2	3	4	5	6	7
味のまろやかさ	1.5	1.5	2	1.5	1.25	2	2
香りのまろやかさ	1	1.25	1.25	1	1.5	2	1
総合的なまろやかさ	1	1.5	2	1	1.75	2	1.5
老香の有無	1.75	1.75	2	2	2	1.75	1.75

官能評価方法

まろやかさ 優れている (2点) 普通 (1点) ない (0点)

老香 ない (2点) ある (1点) かなりある (0点)

表 3.9 官能評価の結果

評価日 平成21年2月18日

評価者A 六花酒造(株) 製造部長

番 号	1	2	3	4	5	6	7
味のまろやかさ	A	B	A	B	B	A	A
香りのまろやかさ	B	B	A	B	B	A	B
総合的なまろやかさ	B	B	A	B	A	A	A
老香の有無	B	B	A	A	A	B	B

評価者B 元税務署所長、酒税官

番 号	1	2	3	4	5	6	7
味のまろやかさ	B	A	A	A	B	A	A
香りのまろやかさ	B	B	B	B	A	A	B
総合的なまろやかさ	B	A	A	B	A	A	B
老香の有無	A	A	A	A	A	A	A

評価者C 東弘電機株式会社 (元杜氏)

番 号	1	2	3	4	5	6	7
味のまろやかさ	B	B	A	A	B	A	A
香りのまろやかさ	B	B	B	B	A	A	B
総合的なまろやかさ	B	B	A	B	B	A	B
老香の有無	A	A	A	A	A	A	A

評価者D 六花酒造(株) 営業部長

番 号	1	2	3	4	5	6	7
味のまろやかさ	A	A	A	B	A	A	A
香りのまろやかさ	B	A	B	B	B	A	B
総合的なまろやかさ	B	A	A	B	A	A	A
老香の有無	A	A	A	A	A	A	A

表 3.10 酒類の色度測定

測定日 平成 21 年 2 月 20 日

酒類	色度(1回)	色度(2回)	備考
焼酎0年 ビン	0.000		
焼酎2年 バロン		0.001	
焼酎3年 バロン	0.001		
純米酒0年 ビン	0.018		
純米酒1年 バロン	0.046	0.043	2種類
純米酒2年 バロン	0.027	0.025	2種類
雪白梅0年 ビン	0.009		
雪白梅3年 バロン	0.020	0.018	2種類
10年古酒 ビン		0.176	

\*分光光度計にて測定

### 3.5 まとめ

本章では、新しい酒類の熟成方法について、ガスクロマトグラフィー、吸光光度計、ブレスマス、光電光度計を使用し、官能評価との相関関係を調べ、酒類の熟成を分析した結果と効果を説明した。これらの結果、以下の結論を得た。

#### (1) 香気成分

当システムで熟成された酒は年数を経過しても酸化は進まず、臭いも古酒独特の臭い（老香）が失われてきている。

#### (2) 3-デオキシグルコソン（3-DG）と官能評価

清酒の3-DG量と官能評価による熟成の間には相関があるが、熟成年数と共に3-DGは増加しているが、値は適度な熟成である0.24~0.38の間にあり、官能評価からも熟成を良好に示すデータがえられているので、十分な熟成が得られている。

#### (3) 温度による味の変化

温度により香気成分は変化しているので、味わいに違いがあり、好みに応じた温度変化の違いを楽しめる。酒類によるおいしい飲み方を化学的データに基づき提供できる。

例 冷やに適した酒類 —— 米焼酎、純米酒

    爛に適した酒類 —— 吟醸酒

#### (4) 容器による違い

酒類により少し違いはあるが、瓶を使用するよりバロンボックスを使用した熟成の方が熟成速度は早い。

#### (5) 貯蔵温度による違い

貯蔵温度による成分の違いはない。高温を維持する期間が品質を劣化させる程の長さではないと考えられる。焼酎と純米酒は現在の温度差方法でよいが大吟醸はもう少し研究が必要である。

#### (6) 老香の確認

代表的な老化成分は古酒ではあるが、新酒から熟成されたこの熟成方法では殆ど発生しない。

(7) 当該システムで確立された熟成理論は以下の通りである

- A. 冷蔵庫の庫内温度を 0℃と 25℃に 2 週間繰り返して、熟成していく。酒類に温度の差による刺激を一定期間繰り返すことにより熟成は早くなる。
- B. 熟成用の容器の種類は、容器に貯蔵される酒類に熱伝達のよいビニール容器（パロンボックス）を使用する。
- C. 高湿度 80%以上を常に維持して、貯蔵されている酒類を蒸発させずに貯蔵量を維持する。高湿度は旨味をだすことができる。

(8) 取得した特許

名称 酒類熟成方法及び熟成酒類（特許第 4325880 号） 登録年月 2009. 6

・特許の概要

1. 酒類を相対湿度 75%以上の条件で 1 年以上保蔵することにより熟成させる酒類熟成方法
2. 一定期間内保蔵期間中、 $-1^{\circ}\text{C}$ 以上  $30^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲内で高低繰り返し変化させる温度条件

### 第3章の参考文献

- 1) 秋山祐一:日本酒, 岩波書店, 25-30 (1984)
- 2) 吟醸酒誕生ー頂点に挑んだ男たち, 篠田次郎, 中央文庫 45-51 (1998)
- 3) 深井洋一ら:雪室貯蔵を活用した低温熟成による地場発酵食品の高付加価値化, 日本調理科学誌, Vol. 43, No. 4, 246-259 (2010)
- 4) 吉沢 淑:シリーズ「食の化学」酒の化学, 朝倉書店, 45-51 (1996)
- 5) 日本酒造組合中央会HP :<http://www.japansake.or.jp/>
- 6) 角田潔和ら : 3 地点 (0℃, 山中, 室温) における清酒・焼酎の貯蔵熟成試験, 日本食品保蔵科学会誌, Vol. 24, No. 4, 227-236 (1998)
- 7) 松村明 : 大辞林第三版, 三省堂, 1192 (2006)
- 8) BATTAGLIA J-L ら : ワインと蒸留酒の貯蔵庫における温湿度挙動の簡単なモデル, J Phys3, Vol. 6, No. 11, 1535-1553 (1996)
- 9) DEL ALAMO SANZA M: 熟成したワインの色とアントシアニン組成に及ぼす種々の熟成方式とオーク材の影響, Eur Food Res Technol, Vol. 219, No. 2, 124-132 (2004)
- 10) サントリーHP : <http://www.suntory.co.jp/>
- 11) 安田武夫 : プラスチック材料の各動特性の試験法と評価結果, Vol. 51, No. 6,
- 12) 小川治雄・中島友和・吉原伸敏・大橋ゆか子 : 日本酒の成分分析, 東京学芸大学紀要 自然化学系 62, 23-31 (2010)

- 13) 小柴美津枝ら：日本醸造協会誌, 61 (9) , 824-826 (1966)
- 14) 横山 顕：アルコールと発癌, 国立病院機構久里浜アルコール症センター, 1-6 (2010)
- 15) 高橋康次郎, 日本醸造協会誌, 75 (6) , 463-468 (1980)
- 16) 吉沢 淑・大澤 実・桑畑 進, 日本醸造協会誌, 89 (6) , 465-469 (1992)
- 17) 山口佑子・中山繁喜・菊池潔：3-DG を指標とした清酒の熟度測定, 岩手県工業技術センター研究報告第 16 号, 1-4 (2009)
- 18) 岩野君夫・来間憲次・衣山陽三・中村伝市・河池元彦：清酒の出荷管理に関する研究, 金沢国税局鑑定官室, 59-62 (1969)
- 19) 岩野君夫ら：日本醸造協会誌, 65, 59-62 (1970)
- 20) 独立行政法人日本原子力研究開発機構HP : <http://www.jaca.go.jp/>
- 21) 御前酒HP : <http://www.gozenshu.co.jp/>
- 22) 岡智、大津正記：日本農芸化学会誌, 39, 457-461 (1965)
- 23) 岩野君夫ら：日本醸造協会誌, 66, 500-503 (1971)
- 24) 野村ら：日本醸造協会誌, 100, 141-145 (2005)

## 第4章

### ニンニクの熟成への応用

## 第4章 ニンニクの熟成への応用

### 4.1 はじめに

#### 4.1.1 ニンニクの効用

酒類を貯蔵熟成していた冷蔵庫で、試験的にニンニクを酒の熟成温湿度（室温を0℃と25℃の間で変化させ、湿度を80%にする条件）で貯蔵してみたところ、図4.1のようなポリフェノールの変化が見られた。酒の熟成と同じ様な温度の刺激が化学成分の変化をもたらすのではないかと思い、ニンニクの熟成の研究の取り組みを始めた。

ニンニクの歴史は古く、紀元4500年も前から薬として愛用されてきた。エジプトのピラミッド建設に携わる労働者の疲労回復のために使われたという記録がある。日本でも古事記や源氏物語にニンニクがでてくる。夏バテ予防として使われた。ニンニクは、食材としてだけではなく、健康食品（サプリメント）としても世界中に人気がある。その理由は、ニンニクの効用が人体における使用経験で古くから認められてきたからである。歴史的に古い食材ということは長年の実績があり、安全を証明しているということであり、また、効能や効果も実証済みだということである。ニンニクの効果効能<sup>1,2,3)</sup>は、疲労回復、滋養強壮、総コレステロール値およびLDLコレステロール値を下げる効果、高血圧の改善効果、動脈硬化の予防、血液サラサラ効果、抗ガンの作用、免疫力を高める作用、殺菌、抗菌など、多岐にわたる。特に、感染症、循環器病、がん予防の領域においては優れた効果が証明されている<sup>4,5)</sup>。黒にんにくの特徴には以下のようなものがあげられる。

1. 抗酸化力が強い
2. 血液を浄化してサラサラにする効果が大きい
3. 食後のにおいが気にならない
4. 刺激物質のアリシンが、低刺激のS-アリルシステイン<sup>6,7)</sup>に変化しているので、胃壁を傷つける心配がない
5. ドライフルーツのような食感があり、おいしく食べられる
6. 長期保存することができる

このような特徴のある黒にんにくだが、加工費用が高く、販売価格は非常に高価である。現在の熟成方法は電気ヒーターを使った乾燥、炊飯器を使った加工法が主流であるがいずれも

コストが高い。そこで従来開発した低温域から中温域までの熟成技術に、高温域 (70~80℃) における新たな熟成技術を加えて、「黒にんにく」を低コストで熟成する技術の開発に取り組んだ。

#### 4.1.2 従来の黒ニンニクの製造方法

1) 黒ニンニクの製造条件は、温度 (60~80℃)、水分 (70~80℃)、期間 (約 30 日内外) の三つの条件により製造できる。この条件に最も適している代表的な製造方法は、電気炊飯器を保温状態にした方法である。

##### 2) 電気炊飯器 (電気釜) 利用による黒ニンニクの製造法

電気炊飯器を使用して、1 升炊きにする。その中に M クラスニンニク球 35 個前後を入れる。使用する電気釜は古いものが良い (釜の気密性が劣り甘みが出る。新しい電気釜は気密性が良く内部の水滴がつきやすい。)。乾燥したニンニクを、泥の付いた表皮のみ取り除く程度にして、皮付き球のまま、水に漬けないで、釜の中に満杯に入れ、保温スイッチを入れて保温にしておくだけで、20 日位で黒ニンニクができる。長くても 25 日以内でできる。

##### 3) 電気料の目安

炊飯器の電気消費量は、一般に 1, 200w 前後、保温状態時の電気消費量は 1 時間当たり 23~35wh である。30wh と仮定すると、24 時間 1 日当たり 0.720kwh となる。25 日では 18.0kwh で、18.0kwh×23 円=414 円となる。(1 個当たり、12 円)

4) その他製造方法としては、大型電気ヒーターを使用した方法や遠赤効果を活用した方法があるが、いずれも製造日数は 3~4 週間程度である。

#### 4.1.3 黒ニンニクになるメカニズム

黒ニンニクが黒くなるメカニズムは、アミノ酸と果糖のメイラード反応<sup>8,9</sup>によるものである。別名アミノカルボニル反応ともいい、アミノ酸、ペプチドあるいはタンパク質と、グルコース（ブドウ糖）のような糖類が最初に反応し、反応の連鎖を経て、最終的に褐色の色素を生ずる。

メイラード反応は非常に多くの素反応からなる過程であり、その全容は未だ十分に解明されていない。アミノ酸と還元糖が反応し、窒素配糖体を經由して Schiff 塩基を形成した後、アマドリ転位によりその反応生成物を生じるまでの反応を初期段階、アマドリ転位生成物以降を中期段階と呼ぶ。

メイラード反応の進行には、反応系の pH が大きく関与することが知られている。特に中性～塩基性の条件下では中期段階以降でラジカルの生成が促進されて、褐色色素の生成が促進される。

また、反応中間生成物より分岐して、ストレッカー分解反応へと向かう経路も存在する。ストレッカー分解反応の生成物も、食品の加熱加工の際に生ずる香気に大きく関与している<sup>10</sup>。

## 4.2 実験方法及び実験装置

### 4.2.1 中温高湿度における実験方法及び装置

#### 4.2.1.1 中温高湿度における実験方法及び装置

冷蔵施設を建設することを職務として長い年月行ってきた。従来、通常の冷蔵保管では温度を変えることなく、同じ貯蔵温度で0~12ヶ月保管していくが、酒の熟成の方法にヒントを得て、温湿度を変化させる保管方法を実験した。酒類を貯蔵熟成している冷蔵施設(図3.1)において、ニンニクに温度変化を加えるとどのように成分は変化するのかと思い、中温高湿度(温度25℃、湿度80%以上)の条件と低温高湿度(温度0℃、湿度80%以上)との2つの貯蔵条件を併用してニンニクの成分変化を調査する実験を行った。長期間の中温高湿度ではニンニクが発芽するので、3~4日間温度25℃に保存してその後1週間0℃に貯蔵するのを繰り返して約1ヶ月実験を行った。

#### 4.2.1.2 中温高湿度における実験結果

結果を表したのが図4.1に示したニンニクにおけるポリフェノール<sup>11)</sup>の変化である。約1ヶ月の間に25℃の高温と0℃の低温を何度か繰り返えず温湿度の変化(刺激)を加えることにより、含有する化学成分は短期間において変化を起こす。ニンニクに含まれるポリフェノールの量も、約1ヶ月の間に高湿度80%で25℃の高温と0℃の低温を何度か繰り返した結果、約2~3倍に増加した。

このように、酒と同じように高湿度で温度変化を与える方法により化学成分は変化し熟成することが確認された。

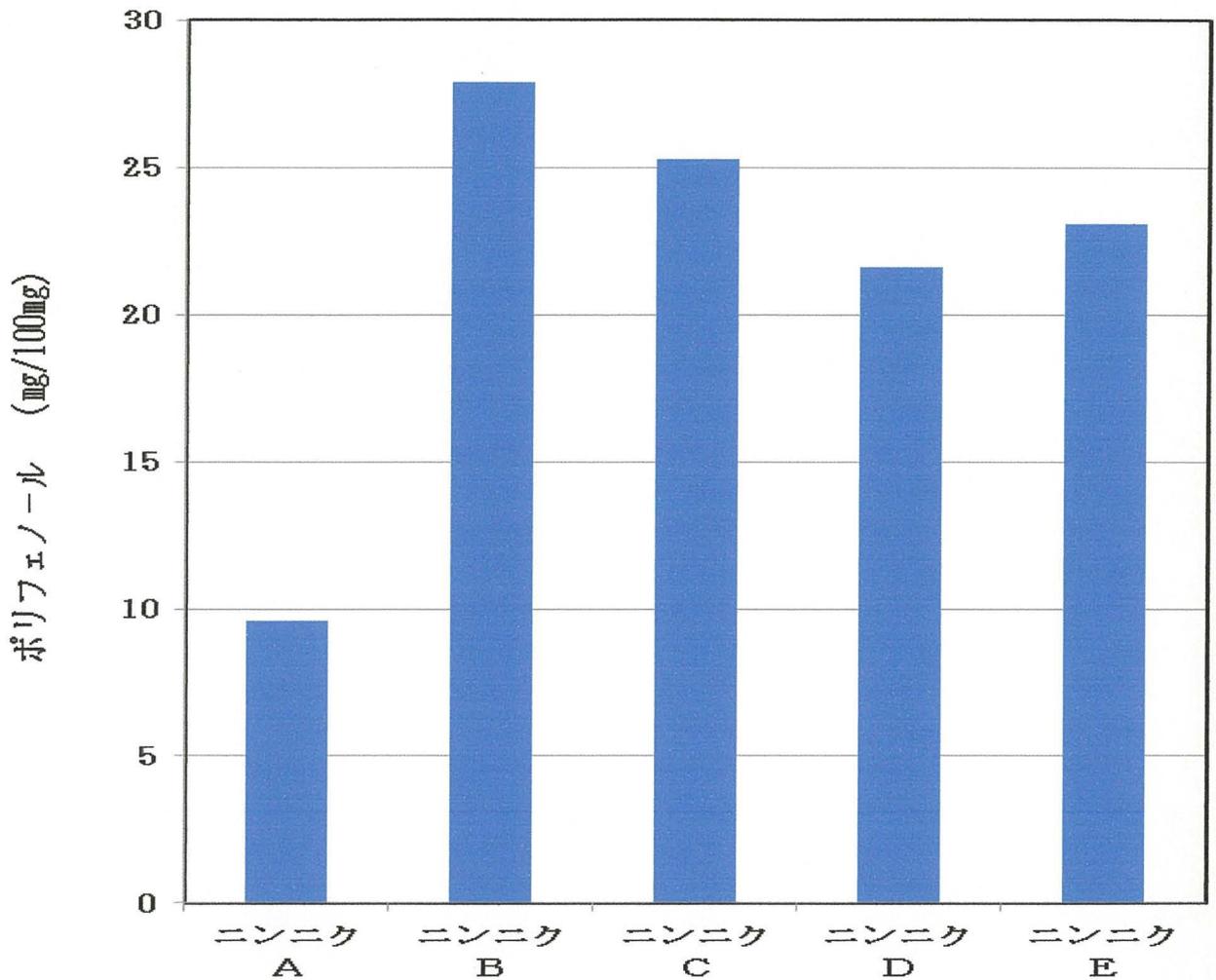


図4.1 保存条件によるニンニクのポリフェノールの変化量 (保存期間：1ヶ月)

ニンニクA：一定温湿度 (温度0°C、湿度80%) で貯蔵したもの

ニンニクB～E：温度変化を与えて熟成したもの (約1ヶ月の間に高湿度80%で25°Cの高温と0°Cの低温を何度か繰り返した)

## 4.2.2 高温高湿度における実験方法及び装置

### 4.2.2.1 実験方法

#### (1) 温度条件

4.2.1 で中温多湿条件においてニンニクのポリフェノールが変化することが確認されたので、一般にニンニクを熟成して黒ニンニクを製造している温湿度<sup>5)</sup>である、庫内温度 70~80℃、庫内湿度 80%の条件に、低温 (0℃) ~中温 (25℃) 貯蔵を加えた熟成温度での実験を行った。

#### (2) 温湿度制御方法

箱の中の温度を上昇させる方法は、密閉状態の箱を外側からの温風により加熱して箱の内部温度を 70~80℃にする (図 4.5)。ニンニクの熟成には高湿度が必要であるが、高価な加湿器ではなく、皿に水をためて置き、アルミニウムの箱が温められることによる金属の熱伝導によって皿を加熱することにより、水分を蒸発させて、庫内温度 70~80℃で庫内の湿度を 80%に高める方法を用いた。加湿するための方法もシンプルにボールの中に水をためて蒸発させる方法とした (図 4.11)。加熱ヒーターとして廃油を燃料とする廃油ヒーターを使用することによる、臭いがニンニクに移る可能性については、燃焼部分と温風送風部分が構造上分かれているため、温風には臭いがなく、ニンニクに臭いは移らない構造<sup>12)</sup>となっている。

図 4.2 にアルミニウムの箱の 1 日 (午前 10 時~午後 6 時) の温湿度変化を示す。しかしながら、グラフをみてわかる通り熟成に適している 70~80℃の温度域は約 4 時間と短く、非常にラフな温度制御である。使用している廃油温風ヒーターの制御の難しさを表している。

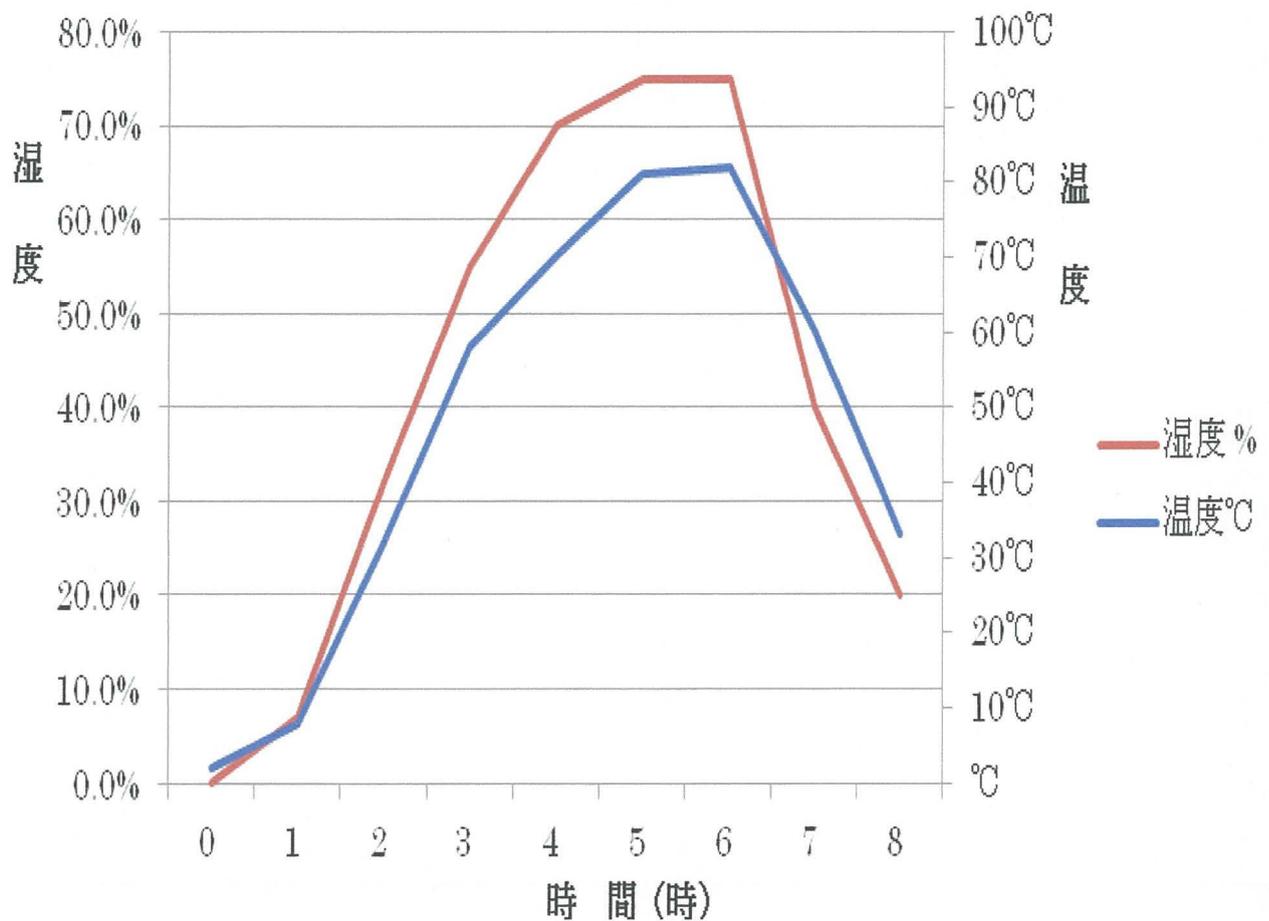


図 4.2 アルミニウムの箱の中の1日の温度湿度の変化の様子

#### (4) 実験内容

乾燥室内(図 4.5)にアルミニウムの箱(図 4.8)とステンレスの箱(図 4.9)を置き、その内側にウッドセラミックスレンガ(WCB)を張った場合(図 4.14~16)と張らない場合を調べ、また 800°Cで焼成したものと焼成しないもの、2種類のWCBを使い、その遠赤外線効果と調湿機能による効果の違いを測定した。

図 4.16 はステンレスの箱で、研究開発段階では箱の大きさ、材質等を実験した。内側には焼成していないWCBが張られている。

## 4.2.2.2 高温高湿度における実験装置

### 4.2.2.2.1 実験施設

黒ニンニクの熟成をするために、乾燥室内の温度を上昇させる熱源に、再生資源である廃油を使用する温風ヒーターを使う方法で乾燥するシステム（図 4.5）を構築し、研究開発を行った。乾燥室内の温度調節は、給排気ダクトの横で温度を確認しながら火力調整し、再利用の中古のコンテナ（図 4.6）の中に、内部乾燥室を断熱効果をあげるために断熱材を使用した構造にして、温湿度記録計を設置して温度管理を行った。温度管理はサーモスタットを使用している自動制御ではなく、温度計を見ながらの手動式である。なお、これらの廃油温風ヒーターは排出ガスの公害対策が施されている。

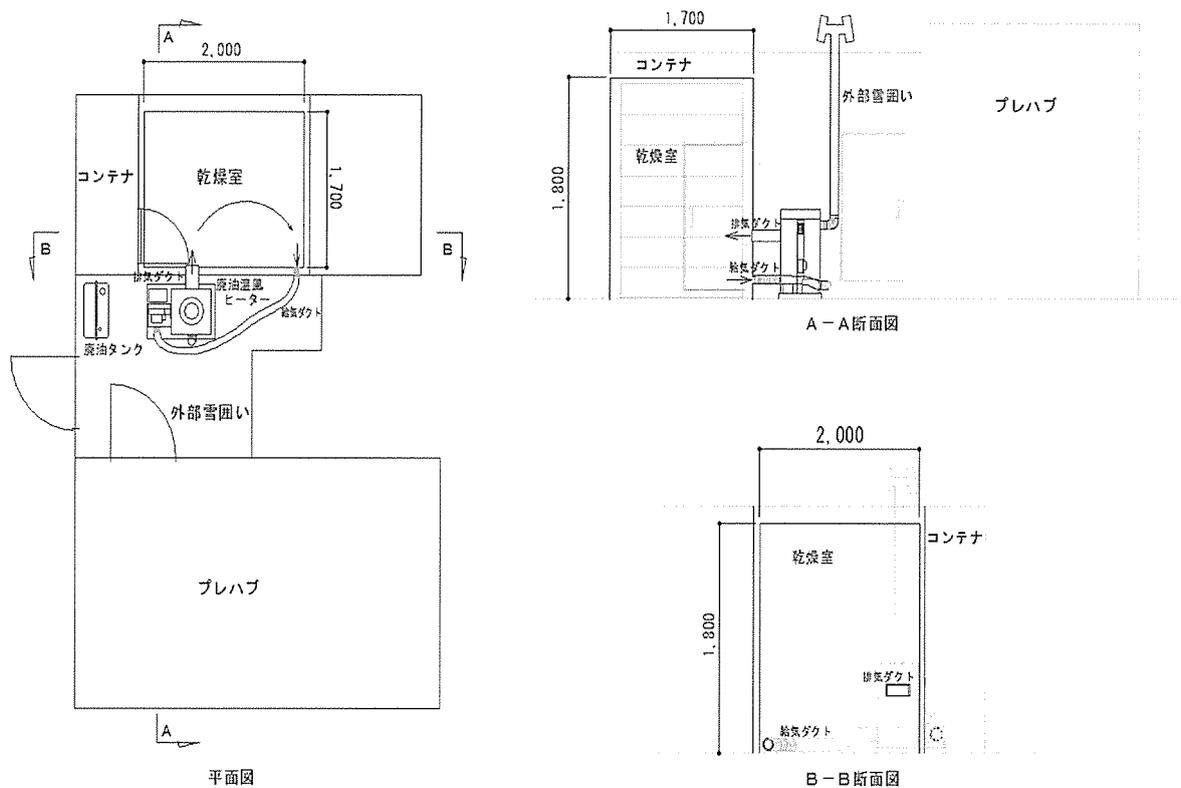


図 4.5 乾燥システムの平面、断面図



図 4.6 中古コンテナの外観

#### 4.2.2.2 実験使用機器

##### (1) 廃油温風ヒーター

廃油温風ヒーターの外観を  
図 4.7 に示した。装置の内容  
は以下の通りである。

製造会社：信州工業株式会社<sup>12)</sup>

型番：SG-50H

最高出力：50,000kcal/h

最大風量：1,140 m<sup>3</sup>/h



図 4.7 廃油温風ヒーター

## (2) アルミニウム箱

アルミニウム箱の外観を図4.8に示した。

熱伝導率が高く、価格も安い材料であるアルミニウムを使用した。気密性がある密閉した箱である。より効果的な熟成ができる。



図4.8 アルミニウム箱外観

## (3) ステンレス箱

ステンレス箱外観を図4.9に示した。アルミニウムの箱と比較する為に使用した。気密性がある、密閉した箱である。



図4.9 ステンレス箱外観

#### (4) 加湿容器

アルミニウム箱の内部を常時 80%以上の湿度を維持するために、加湿しなければならない。高価な加湿器を使用せずに、安価な皿に加湿用の水を貯めて、箱内の高温と箱が加熱されることによる水の蒸発作用を利用して加湿するための容器である。

図 4.10 は蒸発皿であり、図 4.11 は蒸発皿を設置した箱内部の様子を示した。



図 4.10 蒸発皿

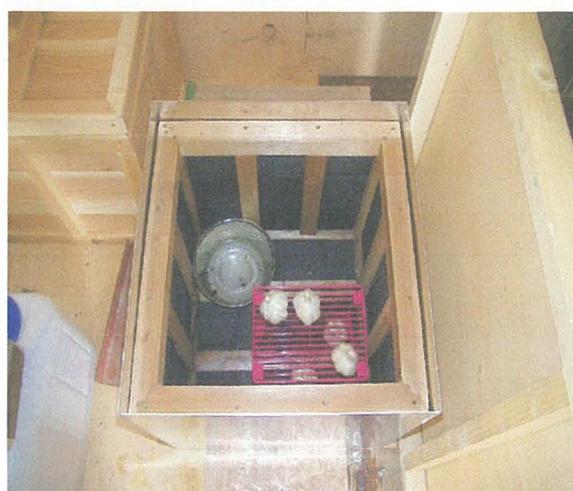


図 4.11 蒸発皿を設置した内部

#### (5) ウッドセラミックスレンガの利用方法

アルミニウムの箱の内側と、ステンレスの箱の内側に焼成したものとしないものの2種類のウッドセラミックスタイル(WCB)をはった。アルミニウムの箱は、大きいので直接張りつける事ができないことから、木枠に取り付けた。

図4.12にはウッドセラミックスタイル(800℃で焼成したもの)を示し、図4.13にはウッドセラミックスタイルを組立てた箱を示した。ステンレスの箱は小さいので直接張りつけた(図4.16)。図4.14~15はアルミニウム箱の内側にWCBを張り付けた状態の図である。

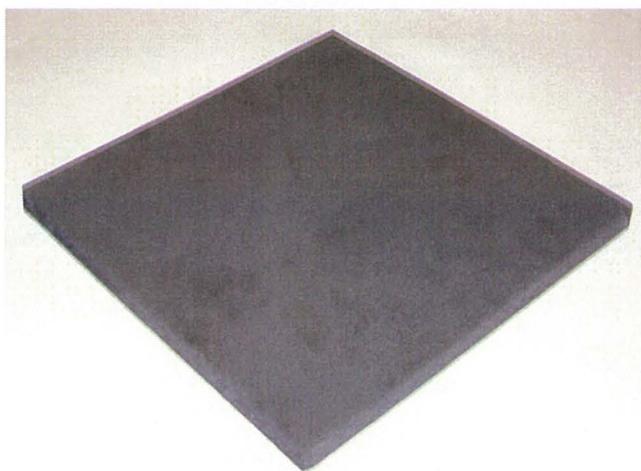


図4.12 ウッドセラミックスタイル(800℃で焼成したもの)



図4.13 ウッドセラミックスタイルを組立てた箱  
(800℃で焼成したものを使用)



図4.14 アルミニウム箱の内側 (1)



図4.15 アルミニウム箱の内側 (2)

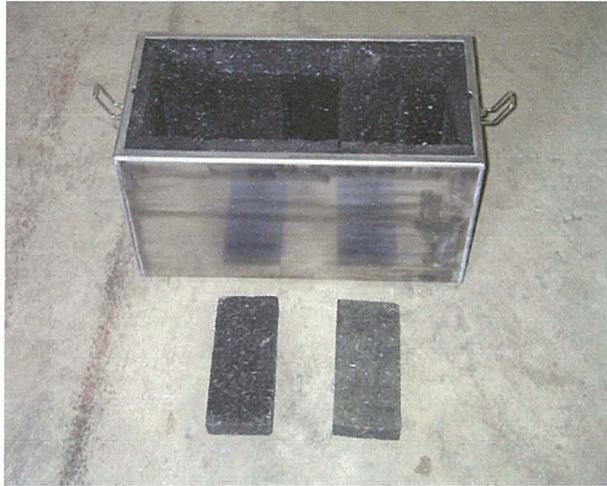


図 4.16 ステンレスの箱の内側  
ウッドセラミックスタイルは焼成していない  
ものである

(6) ウッドセラミックス<sup>13)</sup>

(a) ウッドセラミックスとは、木材及び木質材料とフェノール樹脂との複合材料を炭化することにより得られる多孔質炭素材料である<sup>14)</sup>。一般に「セラミックス」というと、粘土や鉱物を原料とした焼結体、つまり陶器や磁器のようなものを指すが、広義の定義では「イオン結合及び共有結合を有する無機質材料」を指している<sup>15)</sup>。この定義に従うと、「炭素」もセラミックスに含まれる。ウッドセラミックスは、青森県産業技術センターで開発され、「木材を主原料としたフェノール樹脂複合材料を炭素化することにより得られる多孔質炭素材料」から「ウッドセラミックス」と命名されたものである。また、ウッドセラミックスの位置づけは、図4.17に示すように伝統的炭素材料である木炭に先端的炭素材料の性質を取り入れ、両者の中間的性質をもつことである。このように、ウッドセラミックスは木材由来の無定形炭素と熱硬化樹脂（フェノール樹脂）由来のガラス状炭素からなる複合材料である。

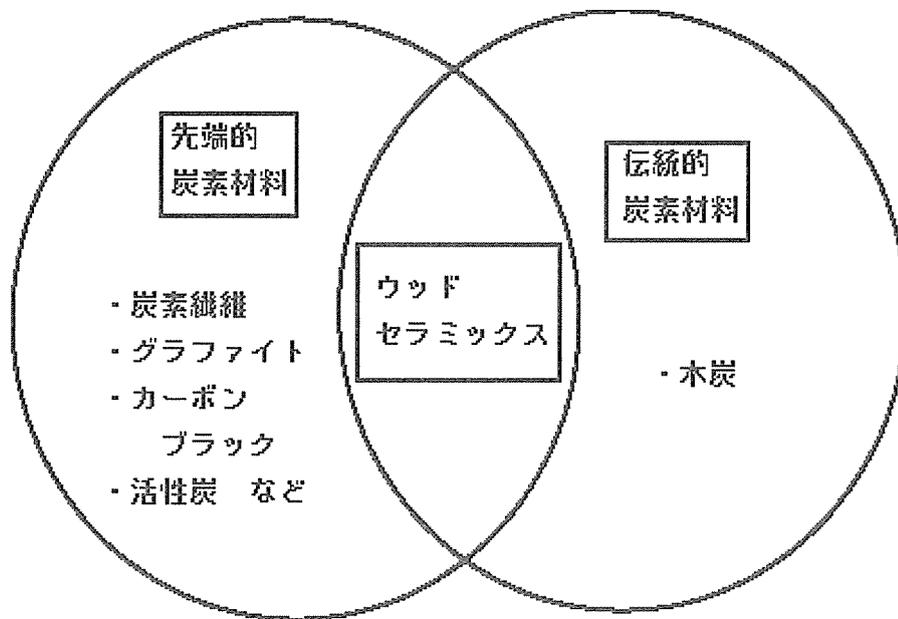


図 4.17 ウッドセラミックスの位置づけ

(b) ウッドセラミックスレンガの製造方法<sup>16)</sup>

(i) 製作工程

木炭粉と粒状フェノールを混合して、水を付加して、練り合わせる。木型への詰め込みを行い、圧定して、130℃で硬化加熱する。木枠から脱型して、#180で研磨する。最後に800℃で焼成する。

(ii) 原料

ボールミルで粉碎した木炭(1800g)、粒状フェノール(ベルパール)(600g)、澱粉(アミコール)(67g) ガラス粉(123g)、水(1L)である。

(c) ウッドセラミックスの特性

ウッドセラミックスの特性は、焼成温度に大きく依存する。例えば、図4.18<sup>13)</sup>に示すように、曲げ強度は300~500℃の焼成温度領域で低下するが、それ以上の温度領域では強度が向上する。

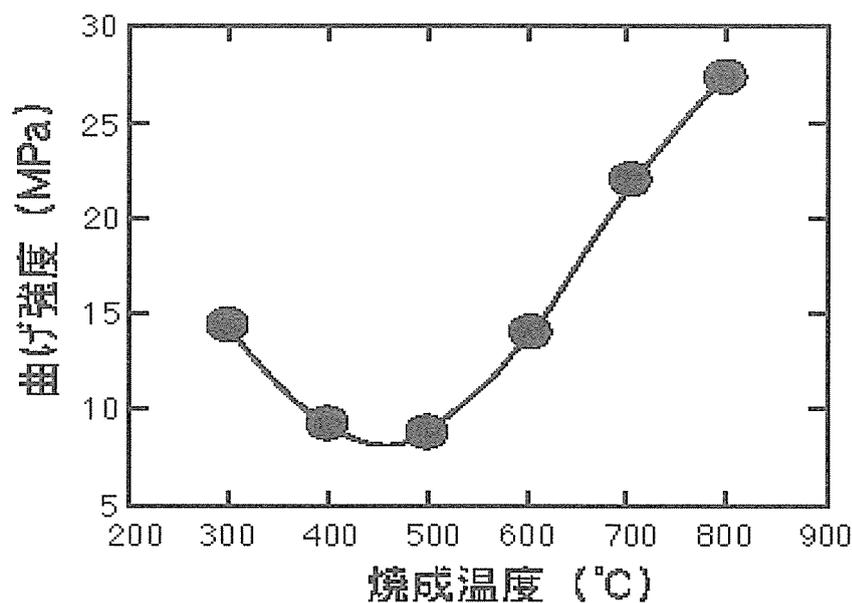


図4.18 焼成温度と曲げ強度の関係

(d) ウッドセラミックの遠赤外線効果<sup>17)</sup>

エネルギーが放射の形態で伝達されるプロセスを電磁波であり、電磁波は、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電波等などの光である。電磁波の形で、エネルギーを放射したり、吸収したりする現象を放射効果という。物体の温度だけで放射の性質が定まる領域を熱放射という。遠赤外線は、太陽光に含まれ、可視光線、紫外線と同じく電磁波の仲間であり、赤色の光より波長の長い赤外線は、赤色に近い $0.76\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ の近赤外線とそれより更に波長の長い、 $3\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 程度の遠赤外線に分けられている。特に、 $3\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ の部分は、物質に当たると吸収され、分子や結晶を振動させ、熱エネルギーに転換される。

熱放射の各法則は、物質の持つ全放射エネルギーを100%放射したものである。このようにすべての温度、すべての波長に対して理想的な、あるいは完全な放射または吸収を行うものを黒体（こくたい black body）という<sup>18)</sup>。炭素は赤外線や遠赤外線の標準放射体である「黒体」<sup>19)</sup>に最も近い特性を有する物質として、赤外線分析計などの発光体として使用されている物質である。さらに身近な調理の現場では、木炭は燃焼に際して水分を放出せず、しかも中までふっくらと火が通る（すなわち、遠赤外線の放射体である）ことから現在でも焼き肉や焼き魚の最高の熱源として用いられている<sup>20,21)</sup>。

WCBと遠赤外線との関わりを考えた場合、構成成分が炭素であることと形状加工の自由度が高い特徴を生かし、様々な形状の面上発熱体や遠赤外線吸収体としての活用が考えられる<sup>22)</sup>。

図4.19に焼成温度 $800^{\circ}\text{C}$ ウッドセラミックスの $69^{\circ}\text{C}$ における分光放射率を示す。分光放射率は、90%近く、波長に依存しなく平行の放射を示した。図4.20に焼成温度 $800^{\circ}\text{C}$ ウッドセラミックスの $69^{\circ}\text{C}$ における分光放射エネルギーを示す。ウッドセラミックスの放射エネルギー分布が黒体の特性と一致する。

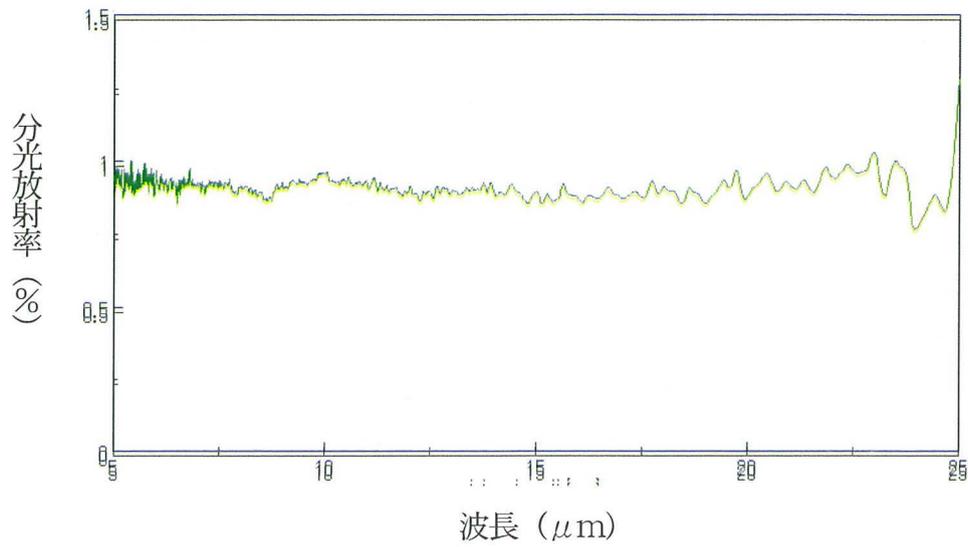


図 4.19 ウッドセラミックス 800°C の 6.9°C における分光放射率

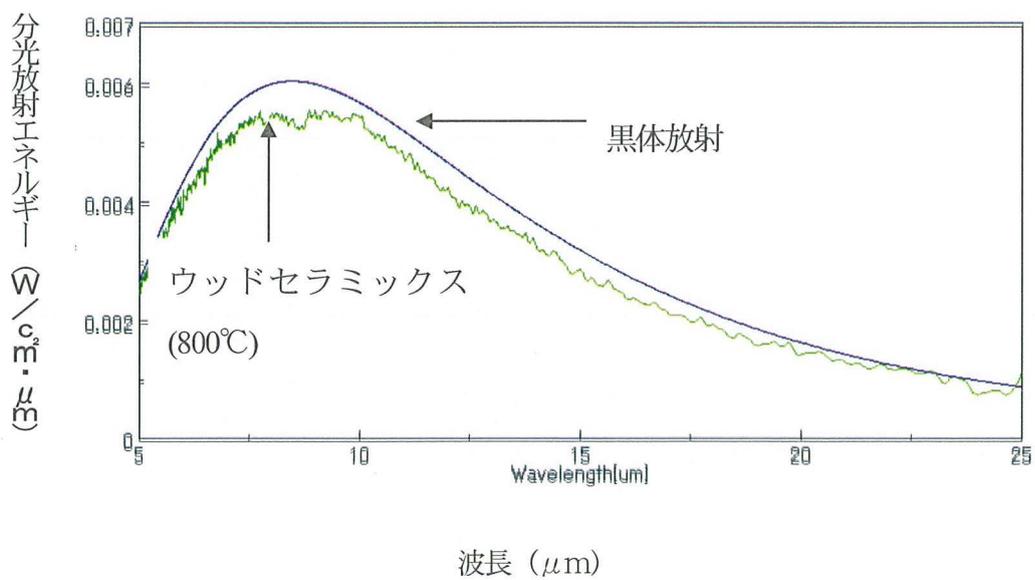


図 4.20 ウッドセラミックス 800°C の 6.9°C における分光放射エネルギー

### 4.3 ニンニクの化学分析方法

#### 4.3.1 実験用ニンニクの種類

実験用としたニンニクは以下の3種類とした。

- |                       |      |
|-----------------------|------|
| (1) 農家生産品新物ニンニク       | 80 ㌔ |
| (2) 市販黒ニンニク「元気君」      | 5 ㌔  |
| (3) 市販黒ニンニク「ならおかファーム」 | 5 ㌔  |

#### 4.3.2 ポリフェノールの分析方法

(1) ポリフェノールの分析はFolin-Denis 法<sup>23)</sup>により行った。

(2) 測定原理

アルカリ性でのフェノール水酸基の還元力を利用して、モリブデン酸の還元で生じる青色(725~760nm)を比色測定するもので、微量の全ポリフェノールの定量に適している。

(3) Folin 試薬

タングステン酸ソーダ ( $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 25g、リンモリブデン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_2$ ) 5g、リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 12.5ml を水 188ml とともに2時間還流煮沸し、冷却後、水を加えて1リットルにした。

(4) 10%炭酸ソーダ液

無水炭酸ソーダ ( $\text{NaCO}_3$ ) 50g を水に溶解し、500ml とした。

カテキン標準液 (20mg/500ml) →1ml あたり 0.04mg

20mg のカテキン (98%) を、水 500ml に溶解した。

(5) 実施法

検液 (100ml あたりポリフェノール含量 5mg 以下) 5ml に、Folin 試薬 5ml を配合、3分後に10%炭酸ソーダ液 5ml を加えて振とうすれば青色となる。1時間室温に放置後、760nm の吸光度を測定した。検液の代わりに水 5ml を同様に処理したものを対照とし、標準液による検量線から、検液のポリフェノール含量を求めた。

#### 4.4 実験結果及び考察

##### 4.4.1 ニンニクの重量の変化

###### (1) ウッドセラミックスタイル (WCB) を張ることによる変化

焼成したWCBを張った場合と張らない場合のニンニクの重量変化の違いを図4.21に示す。経過日数と共に測定したニンニクの数値は各回3ヶであり、測定の誤差はエラーバーで示しているが大体2~3%の範囲であった。図4.21からわかる通り、WCBを張った場合と張らない場合は重量変化の速度が大きく違い、張った場合は5日過ぎから減少時間が早くなり、2週間で約53%以上減少する。張らない場合は2週間で約25%の減少となる。これはWCBの遠赤外線効果により起こっているものと思われる。

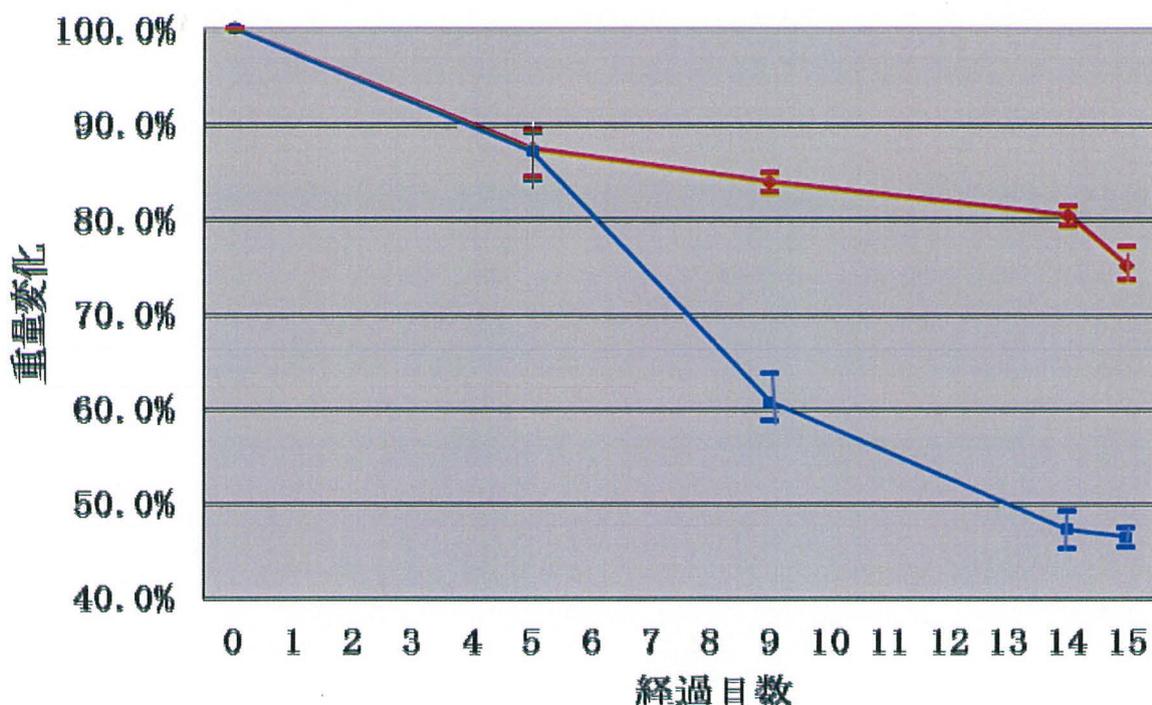


図4.21 ウッドセラミックスタイルにおけるニンニクの重量変化と経過日数との関係について

- ① ——— ウッドセラミックスタイルを張り付けない場合の変化
- ② ——— ウッドセラミックスタイルを張り付けた場合の変化

## (2) ウッドセラミックスタイル (WCB) の違いによる重量の変化

焼成したWCBを張った場合と焼成していないWCBを張った場合のニンニクの重量変化の違いを図4.22に示す。経過日数と共に測定したニンニクの数量は各回3ヶであり、測定の誤差はエラーバーで示しているが大体2~3%の範囲であった。図4.22からわかる通り、焼成したWCBと焼成していないWCBを張った場合では重量変化の速度が違い、焼成した場合は始めから減少時間が早く、約4日間で約55%以上減少する。焼成していない場合は9日間で約30%の減少となった。

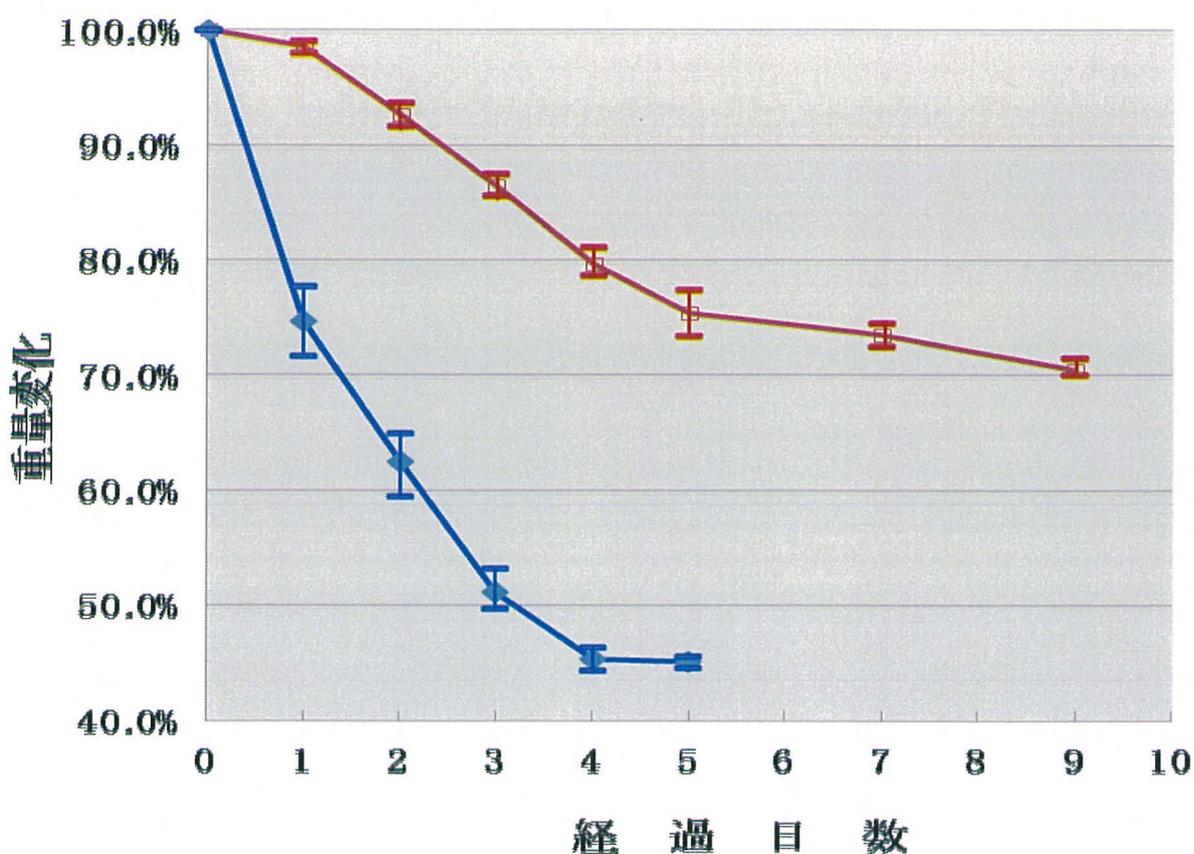


図4.22 ウッドセラミックスタイルの焼成の有無による  
ニンニクの重量変化と経過日数との関係について

- ① — 焼成したウッドセラミックスタイルを使用した場合
- ② — 焼成しないウッドセラミックスタイルを使用した場合

#### 4.4.2 ニンニクの色の変化

##### (1) ウッドセラミックスタイル (WCB) を張ることによるニンニクの色の変化

ニンニク内部の色の変化について、WCBを用いた場合、WCBを用いない場合の違いを観察した。図 4.23 (1) からわかるように生ニンニクの色が黒ずんでいくのがわかる。WCBを箱の内部に張った方が早く黒くなっていく様子がわかる。

WCBを箱の内部に張らない方は、9日目でも水分が多くまだ赤みが多いがWCBを張った方は、すでに大分黒くなっている。16日目には市販されている

「元気君」と変わらない黒色になっている。尚、WCBを張らない方のニンニクは13日目以降にんにくの状態がよくないので撮影をやめた。

月日	ステンレスの箱 (WCBを用いない) に入れたニンニク	アルミの箱 (WCBを用いた) に入れたニンニク
生ニンニク		
9日目		

図4.23 (1) ウッドセラミックスタイルを用いた場合と用いない場合におけるニンニクの色の変化

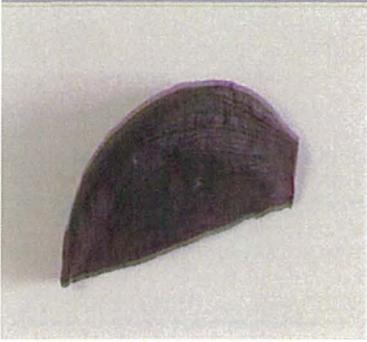
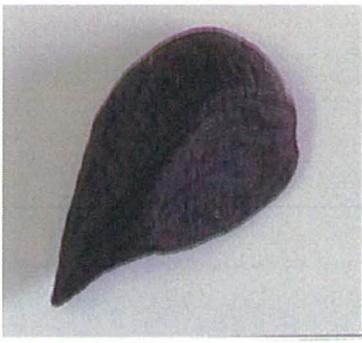
12日目		
14日目		
16日目		
元気くん		

図4.23 (2) ウッドセラミックスタイルを用いた場合と用いない場合  
におけるニンニクの色の変化

(2) ウッドセラミックスタイル (WCB) の違いによる重量の変化

2種類のWCBを用いて日数の経過による黒色の違いを観察した。図4.24(1)～(2)からわかるように焼成したWCBを使用した方が黒色への変化が早い。5日目で市販品「元気君」と同じ色になっている。尚、ニンニクの乾燥時間を(1)の場合に比べて2倍長くしているため、黒色になるのが早い。

日数	焼成しないWCBを張ったもの	焼成したWCBを張ったもの
2日目		
3日目		

図4.24(1) 2種類のウッドセラミックスタイルの違いによるニンニクの色の変化

4日目		
5日目		
7日目		

図4.24 (2) 2種類のウッドセラミックスタイルの違い  
によるニンニクの色の変化

#### 4.4.3 ポリフェノール量の変化

熟成後のポリフェノール量であるが表 4.1 に書かれているように、市販品である「元気君」（青森県産では1番有名である）「ならおかファーム」と比較して大体2倍（新物と比較して14倍）の量に増えている。また、①から③は夜廃油ヒーターを完全停止した場合であり、④～⑥は夜廃油ヒーターを4時間連続運転した場合であり、後者の方が、ポリフェノール量の増加の速度が速い。連続運転時間を長くできれば、短期間でポリフェノールを増量できると思われる。

表 4.1 ポリフェノール濃度の変化の様子

にんにく試料		分析した ニンニク の個数	平均ポリフェノール濃度 (カテキンと して)mg/100g
元気くん	市販品	5	778.2
ならおかファーム	市販品	5	747.8
新物	乾燥前	5	111.6
①成開始から12日後測定 夜廃油ヒーター停止		5	607.8
②熟成開始から13日後測定 夜廃油ヒーター停止		5	1137.0
③熟成開始から14日後測定 夜廃油ヒーター停止		5	1421.9
④熟成開始から3日後測定 夜廃油ヒーター4時間運転		5	314.6
⑤熟成開始から5日後測定 夜廃油ヒーター4時間運転		5	836.8
⑥熟成開始から6日後測定 夜廃油ヒーター4時間運転		5	1411.6

#### 4.5 まとめ

本章では、新しいニンニクの熟成方法について、密閉式の箱の中にウッドセラミックスを張った場合と張らない場合、二種類のウッドセラミックスを張った場合のニンニクの熟成の違いを観察した。また、熟成ニンニクのポリフェノールの分析結果を説明した。これらの結果、以下の結論を得た。

##### (1) ニンニクの重量の変化

焼成したWCBを使用して、温度70～80℃、湿度80%以上で1日の内、約4時間ニンニクを熟成させていくと、2週間で重量は約53%減る。

##### (2) ニンニクの色の変化

焼成したWCBを使用して、温度70～80℃、湿度80%以上で1日の内、約4時間ニンニクを熟成させていくと、2週間で色は市販の黒ニンニクと同じ色になる。

##### (3) ポリフェノール量の変化

ポリフェノール量は焼成したWCBを使用して、温度70～80℃、湿度80%以上で1日の内、約4時間ニンニクを熟成させていくと2週間で新物の14倍となり、市販品と比較しても、その約2倍となる。1日に12時間位熟成させると、ポリフェノール量は同様に新物の14倍となり、市販品と比較しても、その約2倍となる。

(4) 当該システムで確立されたシステムとニンニクの熟成理論は以下の通りである。

1. 再生エネルギー、再生資材を使用したシステムである。

(a) 環境調和型材料ウッドセラミックスを使用する。

(b) 廃油を使用する。

2. ニンニクの熟成理論

(a) 熟成温度に寒暖の差をつけて、刺激を与えて、熟成時間を速める。

(b) 密閉性の高い容器を使用して、湿度の維持と熱効率を高める。

(c) ウッドセラミックスの遠赤外線効果を利用する。

#### 第4章の参考文献

- 1) 守口徹ら：「ニンニクの抗酸化ビタミン様作用」, ビタミン75巻10号  
(10月), 515-516 (2001)
- 2) K. Berginc: The Influence of Aged Garlic Extract on the Uptake of Saquinavir and Darunavir into HepG2 Cells and Rat Liver Slices, Drug Metab. Pharmacokinet. 25 (3), 307-313 (2010)
- 3) N. Ide: Garlic Compounds Protect Vascular Endothelial Cells from Oxidized Low Density Lipoprotein-induced Injury, J. Pharm. Pharmacol., 49, 908-911 (1997)
- 4) 銀座東京クリニックHP : <http://www.lginzaclinic.com/>
- 5) 「黒にんにく製造の製法と特徴」福島カントリー(株)HP : <http://www.fukushimacountry.jp/>
- 6) 山崎智久ら：「ニンニク鱗茎の加温処理によるS-アリル-L-システインの蓄積」, 日本食品化学工学会誌 Vol. 55, No. 55, No. 9, 410-415 (2008)
- 7) T. Cha-Ying: Influence of Cysteine Oxidation on Thermal Formation of Maillard Aromas, J. Agric. Food Chem. 45, 3586-3589 (1997)

- 8) 古川裕孝:「酵母エキスの最新テクノロジー」, ジャパンフードサイエンス, 39-43 (2011-1)
- 9) 古川裕孝:「リアクション系酵母エキスの最新技術」月刊フードケミカル, 34-39 (2011-10)
- 1 0) 広島大学マスターズHP : <http://www.geocities.jp/>
- 1 1) 石原克之ら:「加熱調理した野菜類・いも類中のアクリルアミド含有量」, 日本調理科学会誌 Vol. 42, No1, 32-37 (2009)
- 1 2) 信州工業(株)HP : <http://www.shinshukogyo.co.jp/>
- 1 3) 岡部敏弘: 地球環境保護に貢献する多孔質炭素材料ウッドセラミックス  
ーバイオマス資源の高付加価値と拡がる用途ー, 放射線と産業 (113), 38-42 (2008)
- 1 4) 岡部敏弘:「ウッドセラミックスの製造方法」, 特許第 2552577 号
- 1 5) 長倉三郎他: 理化学辞典 5 版, 岩波書店, 200-211 (2001)
- 1 6) 岡部敏弘監修: 木質系炭素材料ウッドセラミックス, 内田老鶴圃  
42-111 (1996)
- 1 7) 遠赤外線協会会報, Vol. 6, 1-7 (1995-7)
- 1 8) 遠赤外線資料, ジャパンセンサー, 1-4 (2008-5)
- 1 9) 富山大学HP : <http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/>

- 2 0) 遠赤外線加熱, 日本電熱協会誌「電熱」, No43, 3-4 (1989)
- 2 1) 遠赤外線の利用分野拡大と常温効果メカニズム解明に関する調査研究報告書, 日機連 9 高度化-30, 3-4 (1997)
- 2 2) 加熱効果実態調査報告書, 遠赤外線産業協会, 1-2 (1992-3)
- 2 3) 木村進・中林敏郎・加藤博通:「食品の変色の化学」, 68, 光琳, 2-12 (1995)

## 第 5 章

### 結論

## 5.1 本論文の結論

省エネと環境に配慮したクリーンエネルギーを使用した、温湿度技術による熟成システムの確立を行うことを目的に、低温域から高温域迄の幅広い温度範囲において、温湿度管理を行って、りんごや酒類、ニンニクの味覚と、新しい付加価値を同時に高める技術の開発と、量産を可能にして生産性を高めるための研究の結果を以下に示す。

- (1) 積雪寒冷地における貯蔵庫の温度、湿度制御の問題点を調べ、空冷式ヒートポンプ除霜技術と他の除霜技術を比較してヒートポンプ除霜の必要性和効果を調べた結果、以下の結論を得た。

**【1】ヒートポンプ除霜技術の活用**

外気温度が下がっても一定の貯蔵条件を作り出すことができるので、長期貯蔵が可能になる。

**【2】ファンコントロール技術の活用**

青果物は乾燥しにくくなり保湿性は高まり、従来以上に鮮度の維持が可能となった。

**【3】ヒートポンプ除霜技術とファンコントロール技術の2つの技術を活用することにより加湿器を使用せずに温湿度の自動調整が可能となった。**

**【4】以下の低温多湿を可能にする冷蔵技術の特許技術を取得した。**

1. 青果物の冷却方法

(特許第 3443661 号)

2. 外気温度の大きな変化に対応させた冷風式クーラーによる冷却方法

(特許第 3360290 号)

3. 青果物や野菜の保存に適する低温多湿に冷却する冷却方法

(特許第 3250671 号)

(2) 新しい酒類の熟成方法について、ガスクロマトグラフィー、吸光度計、ブレスマス、光電光度計を使用し、官能評価との相関関係を調べ、酒類の熟成を分析した結果と効果を調べた結果、以下の結論を得た。

【1】 香気成分

年数を経過しても酸化は進まず、臭いも古酒独特の臭い（老香）が失なわれてきている。

【2】 3-デオキシグルコソシ（3-DG）と官能評価

清酒の 3-DG 量と官能評価による熟成の間には相関があるが、熟成年数と共に 3-DG は増加しているが、値は適度な熟成である 0.24~0.38 の間にあり、官能評価からも熟成を良好に示すデータがえられているので、十分な熟成が得られている。

【3】 温度による味の変化

温度により香気成分は変化しているので、味わいに違いがあり、好みに応じた温度変化の違いを楽しめる。酒類によるおいしい飲み方を化学的データに基づき提供できる

例 冷やに適した酒類 —— 米焼酎、純米酒  
    燗に適した酒類 —— 吟醸酒

【4】 容器による違い

酒類により少し違いはあるが、瓶を使用するよりバロンボックスを使用した熟成の方が熟成速度は早い。

【5】 貯蔵温度による違い

貯蔵温度による成分の違いはない。高温を維持する期間が品質を劣化させる程の長さではないと考えられる。焼酎と純米酒は現在の温度差方法でよいが大吟醸はもう少し研究が必要である。

【6】 老香の確認

代表的な老化成分は古酒ではあるが、新酒から熟成されたこの熟成方法では殆ど発生しない。

【7】当該システムで確立された熟成理論は以下の通りである。

- A. 冷蔵庫の庫内温度を0℃と25℃に2週間繰り返して、熟成していく。  
酒類に温度の差による刺激を一定期間繰り返すことにより熟成は早くなる。
- B. 熟成用の容器の種類は、容器に貯蔵される酒類に熱伝達のよいビニール容器（バロンボックス）を使用する。
- C. 高湿度80%以上を常に維持して、貯蔵されている酒類を蒸発させずに貯蔵量を維持する。高湿度は旨味をだすことができる。

【8】取得した特許

名称 酒類熟成方法及び熟成酒類（特許第4325880号）

登録年月 2009.6

・特許の内容

1. 酒類を相対湿度75%以上の条件にて1年以上保蔵することにより熟成させる酒類熟成方法
2. 一定期間内、保蔵期間中-1℃以上30℃以下の範囲内で、高低繰り返し変化させる温度条件

(3) 新しいニンニクの熟成方法について、密閉式の箱の中にウッドセラミックスを張った場合と張らない場合、二種類のウッドセラミックスを張った場合のニンニクの熟成の違いを観察した。また、熟成ニンニクのポリフェノールとアミノ酸の分析結果を説明した。これらの結果、以下の結論を得た。

【1】ニンニクの重量の変化

焼成したWCBを使用して、温度70~80℃、湿度80%以上で1日の内、約4時間ニンニクを熟成させていくと、2週間で重量は約53%減る。

【2】ニンニクの色の変化

焼成したWCBを使用して、温度70~80℃、湿度80%以上で1日の内、約4時間ニンニクを熟成させていくと、2週間で色は市販の黒ニンニクと同じ色になる。

### 【3】ポリフェノール量の変化

ポリフェノール量は焼成したWCBを使用して、温度 70～80℃、湿度 80% 以上で1日の内、約 4 時間ニンニクを熟成させていくと 2 週間で新物の 14 倍となり、市販品と比較しても、その約 2 倍となる。1 日に 12 時間位熟成させると、ポリフェノール量は同様に新物の 14 倍となり、市販品と比較しても、その約 2 倍となる。

### 【4】当該システムで確立されたシステムとニンニクの熟成理論は以下の通りである。

A. 再生エネルギー、再生資材を使用したシステムである。

(a) 環境調和型材料ウッドセラミックスを使用する。

(b) 廃油を使用する。

B. ニンニクの熟成理論

(a) 熟成温度に寒暖の差をつけて、刺激を与えて、熟成時間を速める。

(b) 密閉性の高い容器を使用して、湿度の維持と熟効率を高める。

(c) ウッドセラミックスの遠赤外線効果を利用する。

(4) 本研究の目的である、省エネと環境に配慮したクリーンエネルギーを使用した、温湿度技術による熟成システムの確立は得られたと考えている。今後低温域から高温域迄の幅広い温度範囲において、更なる、味覚と新しい付加価値を同時に高める量産を可能にした技術の開発を行って行きたい。

## 謝 辞

3年前の社会人大学院への入学の機会ならびにその後の本研究の遂行にあたり、幅広い観点からの親切丁寧な御指導と終始暖かな励ましを頂きました、地方独立行政法人青森県産業技術センター工業総合研究所岡部敏弘所長に心から感謝申し上げます。

さらに、幾度となく、多くの御助言と暖かい激励を賜りました弘前大学農学生命科学部佐野輝男教授ならびに青森県産業技術センター弘前地域研究所内沢秀光部長に深く感謝の意を表します。

また、本研究の重要な要素である温湿度制御技術について長い間御指導を頂きました、父親である東弘電機株式会社代表取締役会長須藤惇に深く感謝いたします。

工業総合研究所ならびに弘前地域研究所の各研究員の方には、多大な御協力、御支援をいただきましたこと、ここに感謝します。

また、私の在職する東弘電機株式会社の職員の皆様には各方面に於いて御協力を頂き、心から感謝いたします。

最後に、本論文をまとめるにあたり、心の支えとなってくれた妻美恵子と息子大治、大河に感謝いたします。

平成 25 年 8 月 31 日

須藤朗孝