

清酒の熟成について

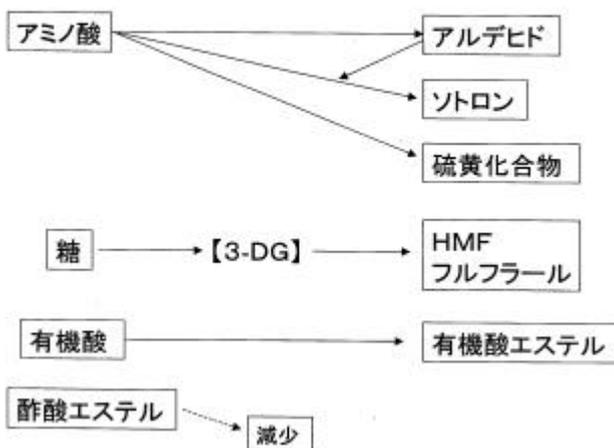
酒類総合研究所 分析評価研究室 岩田 博

1. はじめに

最近、3年、5年、また長いものでは10年以上も蔵内で貯蔵された酒が市場に出回るようになってきた。このような長期貯蔵酒は、今までの清酒とは異なる独特の風格と香味があり、新しい清酒のジャンルのひとつとして注目されている。また、インターネットの普及により蔵元と消費者が直接結ばれる機会が増えたため若者や女性の間にも人気があり、年々その数量が増加しているようである。当室では、このような状況の下、清酒の熟成についての研究を開始し1年余りになる。今日は、清酒の熟成について、特に匂いの成分を中心に今までの研究を含めて紹介する。

2. 今までの熟成に関する研究

図1 清酒の熟成による匂いの成分変化



1970年代、当所の高橋ら¹⁾は、清酒の熟成に伴い生成する香り - 老香（ひねか）について検討した。その結果、上立ち香の中では、ジメチルジスルフィド(DMDS)、ギ酸、酢酸、フルフラール、アセトン等が増加し、逆に、酢酸エステル類の減少があることを示した。また、基調香の中の焦臭物質として3-hydroxy-4,5- dimethyl -2(5H)- furanone(HDMF、ソトロン)を初めて同定した。ソトロンは、コーヒー様、カレー様の匂いを持ち、清酒に添加すると老酒様の香りになり、古酒中の含量は閾値（いきち、匂いの感覚を起こすための匂いの最小量）以上であることも明らかにした。これら清酒の熟成による匂い成分変化の概略を図1に示した。また、吉沢ら²⁾は市販熟成酒の分析を行い、ソトロンが熟成と関連し、

ソトロン含量 2ppb 以下の清酒ではシェリー様香、3~6ppb で老酒様香とシェリー様香、7~100ppb で老酒様香を感じ、7~20ppb のものが高品質であったと報告している。

3. 当所貯蔵吟醸酒の成分分析と官能評価

まず、貯蔵による成分変化の概要をつかむために、当所で製造・貯蔵している吟醸酒(平成12BY~昭和42BY(34年貯蔵))計12点を試料とした。これらは、ほぼ同一条件で貯蔵されているので貴重な貯蔵酒の試料と考えている。一般成分分析の結果、昭和40年代のものは、熟成の指標となる3-DGや着色度の値が極端に高く、また日本酒度もマイナスで現在の吟醸酒とやや形が異なっている様に見受けられた。一般分析の他に有機酸分析、アミノ酸分析及び

表1 成分分析値と貯蔵年数との相関

項目	相関係数	項目	相関係数
着色度	0.97	酢酸イソアミル	-0.90
3-DG	0.93	カブロン酸エチル	-0.70
紫外外部吸収	0.87	クエン酸	-0.80
酢酸	0.80	リンゴ酸	-0.69
ピログルタミン酸	0.81	コハク酸	-0.83
HMF	0.88	グルタミン酸	-0.87
フルフラール	0.97	タンパク質	-0.81
ソトロン	0.71		
イソブチルアルデヒド	0.75		
イソバレルアルデヒド	0.75		
アセトアルデヒド	0.73		

注)相関係数は、S51BY~H12BYについて計算した(5%有意 0.67<)

GC-MS分析の結果を加え、これら成分分析値と貯蔵年数の相関を検討した(表1)。その結果、今まで報告されているように、貯蔵により着色度、3-DG、紫外外部吸収、酢酸、ピログルタミン酸が増加し、酢酸イソアミルやコハク酸、グルタミン酸等が減少する傾向があった。また、イソブチルアルデヒドやイソバレルアルデヒドの

ような低沸点アルデヒドも貯蔵により増加した。更に、フルフラール、ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)、ソトロンといったフラン化合物も貯蔵年数と正の相関を示した。

これら12点の試料を、当所職員27名のパネルで、プロファイル法により官能評価を行った。香りに関し、吟醸香、老香を0から3点の4段階の尺度で評価したが、貯蔵により吟醸香が減少し、老香が増加した。特に、老香は3年貯蔵のH9BY産から認められた。

4. GC/オルファクトメトリーと老香に関連する成分の分析

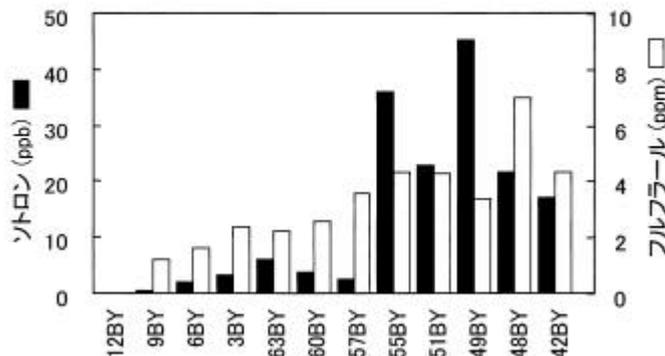
貯蔵により増加する香気成分をGC/オルファクトメトリーにより検討した。GC/オルファクトメトリーは、ガスクロの検出器として人間の鼻を使用し、その匂いの特徴とリテンションタイム(R.T.)から成分を推定する方法である。表2に結果を示すが、長期貯蔵酒

表2 GC/オルファクトメトリー

R.T.	12BY	48BY	42BY	匂いの特徴	物質名
20.5	未検出	○	○	硫黄	DMTS
25.2	未検出	◎	◎	カラメル、焦げ臭	フルフラール
27.0	未検出	○	○	果実様	ベンズアルデヒド
34.7	未検出	○	○	蜂蜜様	コハク酸ジエチル
49.0	未検出	○	○	綿飴、甘い香り	未同定
51.0	未検出	◎	◎	カレー様	ソトロン

○: 検出、◎: 強く検出

図2 貯蔵酒中のソトロンおよびフルフラール



から検出された成分は、リテンションタイム20.5分のジメチルトリスルヒド(DMTS)、25.2分のフルフラール、27分のベンズアルデヒド、34.7分のコハク酸ジエチル、51分のソトロンであった。49分の綿飴様の匂い成分は未同定である。

この内、特に強く検出された成分は、フルフラールとソトロンであったので、当所貯蔵吟醸酒を用いて分析を行った。図2に結果を示したが、両者とも貯蔵により増加する傾向が見られた。しかし、フルフラールを清酒に添加した場合の閾値は、10ppmであり、今回の試料は、この値を超えていない。よって、フルフラールは直接老香としては感知されないと推定された。一方、ソトロンを清酒に添加した場合は、約3ppbでカラメルや焦臭として認知され、今回のH3BY以前の試料はほぼこれを超えていた。従って、ソトロンは清酒の老香成分と推定はされたが、官能的に老香はH9BY産から認められており、ソトロン以外の物質の老香への関与が考えられた。

5. 今後の予定

最近演者らは、新潟県関川村渡邊家の246年貯蔵酒(宝暦6年(1756年)甘露酒七合詰と記載)を収集する機会を得た。この酒は、褐色の焼き物の壺に木製の栓で厳重に密封されており、開封した時の芳香には重厚な趣があり、酒の文化財とも言えるものであった。このような歴史的に貴重な試料をはじめ、市販貯蔵酒等のデータを出来るだけ多く収集し長期貯蔵酒の成分特性をより明らかにしていきたい。また、清酒やモデル清酒による貯蔵試験を行い、熟成香(老香)に関与する物質、特にソトロンの生成条件の検討を行うこと、更にソトロン以外に老香に関与する物質が存在するか否かの検討も併せて行っていく予定である。このような検討の結果を、清酒熟成の制御技術の開発に発展させていくことが、当研究の最終的な目標である。

参考文献

- 1) 高橋: 醸協, 75(6) 463-468 (1980)
- 2) 吉沢ほか: 醸協, 89(6) 481-488 (1994)