

清酒中の貯蔵劣化臭の生成機構について

品質・安全性研究部門 磯谷 敦子

1. はじめに

清酒の香りは、新酒では果実様の香りや麴由来の香りを主体としたフレッシュな印象ですが、時間が経つと焦げ、カラメル、しょうゆなどと表現される複雑で重厚なものへと変化します。このような変化を意図した製品も存在しますが、一般的には清酒の香りの変化は劣化とみなされます。特に近年は清酒の輸出が増加しており、貯蔵による変化を制御する必要性が増しています。そのためには、香りの変化に関わる成分を明らかにし、その生成機構を解明することが必要と考えられました。

2. 清酒の貯蔵による香気成分の変化

貯蔵した清酒（古酒）の香りを明らかにする試みは 1970～80 年代を中心に精力的に行われ、ソトロン¹⁾の発見をはじめとして、揮発酸、硫黄化合物、エステル、フェノール化合物等、多数の貯蔵により増加する成分が報告されました¹⁾。しかし、その中には定性分析にとどまっていたり清酒中の閾値が不明であるなど、香りへの寄与が明らかでないものも多くありました。私たちは研究所で製造・貯蔵していた古酒を試料として、GC-Olfactometry によるおい成分のスクリーニング、成分の定量分析、及び清酒香気成分の閾値調査結果とを合わせて、古酒の香りに寄与する成分を検討しました。その結果、ソトロン、フルフラール、アルデヒド類といったカルボニル化合物、有機酸のエチルエステル、ジメチルジスルフィド (DMDS)、ジメチルトリスルフィド (DMTS) といったポリスルフィドが貯蔵によって増加することを確認しました。また、ソトロンの他、イソバレルアルデヒドや DMTS の濃度が閾値を大きく上回ることが明らかとなり、これらの成分の古酒の香りへの寄与が示唆されました。

3. 「老香」？「熟成香」？

貯蔵によって変化した清酒の香りを専門家は「老香」とよび、一般的にはオフフレーバーとされます。一方で近年、蔵内で 10 年、20 年と貯蔵した清酒が「長期熟成酒」として市場に出回るようになってきました。長期熟成酒の場合、その香りは「熟成香」とよばれ、製品の特徴香とされます。では、一般の清酒にみられる「老香」と長期熟成酒の「熟成香」は違うのでしょうか？そこで、専門家に老香を指摘された一般の市販清酒（老香清酒）と、長期熟成酒として市販されている貯蔵期間 5 年以上の清酒について、上記の貯蔵によって増加する成分（熟成香成分）の濃度を調べました。その結果、老香清酒は DMDS や DMTS といったポリスルフィドが多い傾向がみられました。一方、貯蔵期間の長い長期熟成酒は熟成香成分全体が多いですが、特にソトロンをはじめとするカルボニル化合物やコハク酸ジエチルが多い傾向がみられました（図 1）。このうち、たくあん漬け様²⁾における DMTS、カラメル様の香りのソトロンは、閾値

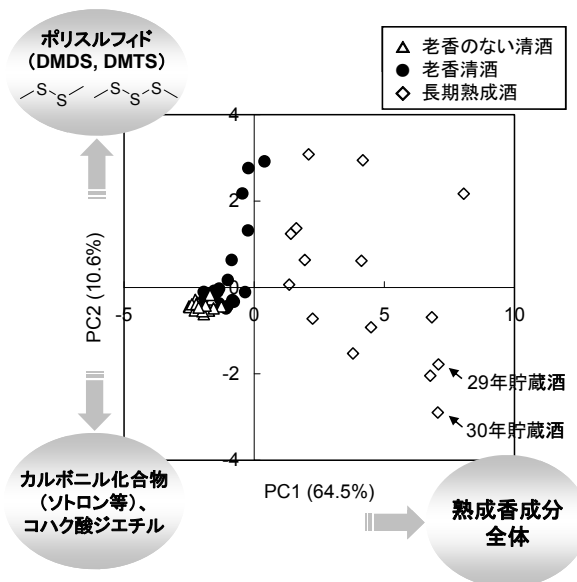


図 1 熟成香成分による主成分スコアプロット
PC1 のスコアが高いと熟成香成分全体の量が多い。
PC2 のスコアが高いと（+側）ポリスルフィドが相対的に多く、低いと（-側）カルボニル化合物やコハク酸ジエチルが相対的に多いことを示しています。

このうち、たくあん漬け様²⁾における DMTS、カラメル様の香りのソトロンは、閾値

よりも含有量が多いため、それぞれ「老香」及び「長期熟成酒の香り」を特徴付ける成分であると考えられました。つまり、貯蔵劣化臭としての老香を制御するためには DMTS をターゲットとすればよいと考えられました。

4. DMTS 前駆物質とその生成に関わる酵母遺伝子

DMTS は清酒の貯蔵中に化学反応で生成するので、その元となる前駆物質を制御すれば DMTS の生成を制御できると考えられます。しかし清酒中の前駆物質は不明なため、清酒から前駆物質の探索を行いました。各種クロマトグラフィーを用いて清酒成分を分画し、フラクションの強制劣化によって生じる DMTS 生成量 (DMTS 生成ポテンシャル) を指標として前駆物質をしぼり込みました。精製した前駆物質 (DMTS-P1 と命名) の構造解析の結果、1,2-dihydroxy-5-(methylsulfinyl)pentan-3-one と同定されました (図 2)。では、DMTS-P1 はどのようにして生じるのでしょうか? 酵母の硫黄代謝経路の一つに、*S*-アデノシルメチオニンの分解によって生じるメチルチオアデノシンからメチオニンを再生するメチオニン再生経路が存在します (図 2)。この経路の代謝中間体の一つが DMTS-P1 と類似した構造を有しており、DMTS-P1 生成との関連が推察されました。そこで、メチオニン再生経路遺伝子の破壊株を用いて清酒の小仕込試験を行いました。その結果、 $\Delta mri1$ 、 $\Delta mde1$ 、及び $\Delta spe2$ 破壊株において、DMTS-P1、DMTS 生成ポテンシャルともに親株に比べて大きく減少しました (図 3)。従って、これらの遺伝子は DMTS-P1 の生成に関与し、DMTS を制御するためのターゲットになると考えられました。現在、これらの遺伝子が変異した清酒酵母を、産業利用が可能な方法で取得することを試んでいます。

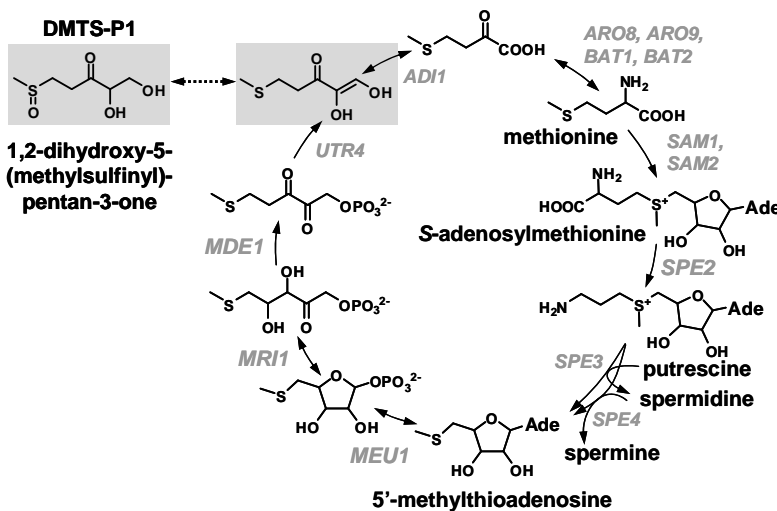


図 2 DMTS 前駆物質 (DMTS-P1) と酵母のメチオニン再生経路

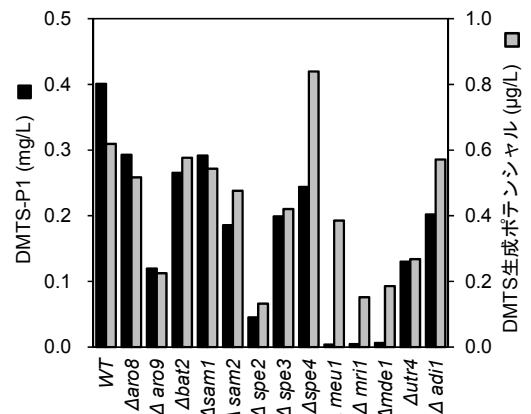


図 3 メチオニン再生経路遺伝子破壊株による小仕込試験結果

5. おわりに

清酒の貯蔵劣化を制御するため、過去に多くの研究や技術開発が行われてきましたが、それらの主体は貯蔵条件の制御でした。最近貯蔵劣化のメカニズムが少しずつ明らかとなり、原料米²⁾ やもろみ管理³⁾ といった製造工程との関連も報告されるようになってきました。今後、さまざまな視点からの劣化制御技術が確立され、清酒の品質がよりいっそう向上することを期待しています。

6. 参考文献

- 1) 高橋, 醸協, 75, p463-468 (1980)
- 2) 奥田, 醸協, 105, p262-272 (2010)
- 3) 西堀ら, 第 64 回生物工学会大会要旨集, p167 (2012)