

# 清酒の中鎖脂肪酸等分析法とその成分調査

醸造技術基盤研究部門 高橋 圭

## 1. はじめに

国内における清酒全体の需要が伸び悩む中、吟醸酒や純米吟醸酒など高級酒の製造数量割合が拡大しつつあります。「国酒等の輸出促進プログラム」や「クールジャパン推進プログラム」の一環として、清酒を含む日本食文化の輸出を政府が後押ししたことや、業界の努力、海外における日本食文化の評価が高まったなどの理由から、海外でも、純米酒や吟醸酒、純米吟醸酒の販売が好調になってきています。吟醸酒は、洗練された味わいや吟醸香と呼ばれる果物のリンゴのような爽やかな香りを特徴としていますが、この吟醸香の前駆体である中鎖脂肪酸は、好ましくない香り<sup>①</sup>とされ、官能評価では「脂肪酸臭」「カプ崩れ」「カプ老ね」「吟香崩れ」「袋香」「不潔臭」などと評され品質を損ねると考えられています。吟醸酒醸造用の酵母育種や吟醸酒の醸造工程中における酒母・もろみ工程から流通過程も含めて、吟醸香品質の維持・管理はこれまで以上に注目されるようになってきています。

## 2. 着想と研究目的

清酒中に含まれる中鎖脂肪酸を分析し定性・定量する方法としては、分離部にガスクロマトグラフィー(GC)を用いる方法が一般的です。GC に試料を導入するための酒類サンプルの前処理について、これまでに、有機溶媒抽出法、ヘッドスペース-固相マイクロ抽出法、固相塗布攪拌棒を用いる方法、脂肪酸メチル化キットを利用する方法などが開発され報告されてきました<sup>②</sup>。しかし、清酒には相当量のエチルアルコールが含まれていることや、中鎖脂肪酸と電気的に結合する陽イオン物質などが多く存在し、しかもそれらが清酒サンプルによってかなり変動することなどの理由から、これらの方法では、抽出効率にバラツキが生じるために定量性が必ずしも優れないことが問題でした。さらに、作業工程が煩雑で比較的長時間を有すること、前処理装置として高価な機器を必要とすることなどの理由から、簡便で定量性のある分析方法の開発が求められました。そこで、GC と検出器として最も安価で汎用性の高い水素炎イオン化検出器(FID)を用いて、清酒中に含まれる中鎖脂肪酸を簡易に定量する方法を開発することにしました。

## 3. 方法と結果

### (1) 分析方法開発

GC に分析試料を導入する場合には、前処理として不揮発性の様々な物質（マトリクス）をあらかじめ取り除くことが一般的です。当然ですが、清酒は、グルコースなどの糖類やアミノ酸、タンパク質など多くの不揮発性物質を含んでいます。清酒そのものを GC-FID に導入すると多数のピークの中に中鎖脂肪酸であるヘキサン酸やオクタン酸などをほぼ単一のピークとして分離し検出することができますが、10 数回程度の分析でバックグラウンドが高くなっていき、このままのやり方では、定量性を担保することは難しいと分かりました。そこで、プロトン性有機溶媒である 2-propanol を一定の割合で清酒に添加・混合し、生成した沈殿を取り除き、且つ清酒中の化合物を希釈することで GC の気化室に試料を導入した際に不揮発性マトリクスによるバックグラウンドの上昇を抑える方法（図 1）を考え、この方法をベースにして試行錯誤を繰り返しました。結果

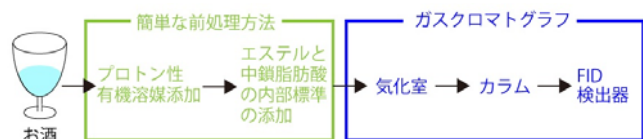


図 1 中鎖脂肪酸分析方法のフローチャート

として、中鎖脂肪酸(ヘキサン酸、オクタン酸など)が定量できるようになっただけでなく、ヘキサン酸エチル(カプロン酸エチル)、さらにメチルブタノールや 2-フェニルエタノールなどの他の化合物の同時定量にも成功しました<sup>(3)</sup>。

## (2) 市販清酒の成分調査

次に、市販醸造酒(清酒 40 点、ビール 5 点、赤ワイン 5 点)を購入し、この方法で清酒の成分を定量分析し解析しました。ビールやワインでは、ヘキサン酸の量に対して、オクタン酸の量が多いことが分かりました(図 2)。清酒では、オクタン酸に比べるとヘキサン酸の方が多く含まれていました(図 2)。清酒のヘキサン酸とヘキサン酸エチルの相関は、高くなることが知られていますが<sup>(4)</sup>、今回分析した市販酒では、正の相関が見られない製品がありました。

清酒酵母の中で、中鎖脂肪酸エステルが作られる際には、酵母の遺伝子が関与する可能性が考えられています。ヘキサン酸エチルは、ヘキサン酸とエタノールが結合した成分ですが、

これらを結合させると考えられる機能を持つタンパク質が、オクタン酸によって発現するという報告があります(図 3)<sup>(5)</sup>。そこで、ヘキサン酸とオクタン酸がどちらもヘキサン酸エチルの生産に寄与すると仮定して、ヘキサン酸エチルの定量値をヘキサン酸とオクタン酸の和で除した値を暫定的に「エステル生産効率」とし、

メーカー別にこの値を比べると、3つのメーカーでは、ほぼ一定の値になっている傾向が見られました。このエステル生産効

率が極端に低いと吟醸香の質が低くなるものと考えています。



図 3 ヘキサン酸エチルの推定生成機構とエステル生産効率

