

清酒成分の革新的分析技術

醸造技術基盤研究部門 岩下 和裕

1. はじめに

清酒の風味は、様々な成分がバランスよく織り重なって生み出され、その風味もお酒の温度や同時に食する料理によって千差万別に表情を変えてゆきます。これまでの研究で、清酒中には香気成分や糖類、有機酸類やアミノ酸、アルコール類など、約 300 成分が含まれていることが報告されています。一方で、清酒の約 97%は水とエタノールにより構成されています。故に、清酒の風味の違いは、たった 3%に含まれる多くの成分の違いに依存するという事が言えます。酒造りはこれらの 3%の成分を生み出す作業であり、大吟醸酒の醸造で行う、原料の吟味や、米麴づくりでの夜を徹した細やかな作業、1 か月以上に渡るもろみの管理等の作業も、「究極の 3%」を生み出す作業なのです。

これまでに、清酒成分を分析するためには、目的とする成分ごとに使用する方法が異なり、清酒に含まれる半分の成分を測定することでさえ事実上不可能でした。しかし近年、質量分析技術の長足の進歩により、これらの成分の多くを同時に分析することが可能になってきました。いわゆるメタボローム解析技術の登場です。そこで、酒類総合研究所では、清酒を中心に醸造酒に利用可能な醸造酒メタボローム分析法の開発を行ってきました。

2. 醸造酒メタボローム分析法

これまでの分析法と質量分析法の違いは、交通量調査に例えるとわかり易いのではないかと思います。道路の交通量を機械で測るとして、センサーを設置して測るとします。初期の方法は、道の反対側から光を照らし、その明かりの有り無しで車の台数をカウントするものでした。この原理だと数以外に得られる情報はありません。少し進歩して、色がわかるくらいです。これにたいして、質量分析法は一瞬で 1 万~10 万桁の質量が測定可能な精密な体重計を何個も設置するようなもので、計測した重量により瞬時に車種のレベルまで測定することが出来る上に、同時に何十台が通っても、それを区別することが出来ます。また、MS/MS 解析と呼ばれる技術では、その先に一瞬で車を部品レベルに分解し、精密質量を測る装置を設置することで、より精密な測定が可能です。以上は比喩的ですが、格段に測定できる成分が増えることがお分かりいただけると思います。

実際の例としては、道路として高速の液体クロマトグラフィーを使用し、さらに交通整理を行うためのカラムを設置した装置、UPLC-QTOF MS での方法を紹介します。本装置では、解析サイクルが約 35 分のプログラムを作成しました。その結果、清酒を分析した例では、約 1300 本の清酒成分由来のピークが見いだされました。また、本方法で現在までに醸造酒に含まれる標準物質 186 点を測定し、161 点を同定しています。また、成分名がわからない物質でも正確な質量がわかるため、成分の組成式を決定することが可能でそこから該当する成分を予想するこ

とが可能です。また、測定の後でも予想した成分の標準物質を測定することで同定を行うことが可能です。ここで紹介した方法以外に当研究所では揮発成分の測定法として 172 の化合物を同定する方法、60 種類以上のジペプチドを同定する方法を開発しています。

3. 醸造酒メタボローム分析法で何が出来るか？

醸造酒のメタボローム解析法が出来たことで、原料や清酒製造工程と清酒成分の関係、清酒の官能評価と成分との関連など、多くのことが解析可能になったものと言えます。そこで、我々のグループで行った解析から、いくつかの実施例を紹介いたします。

まず初めに、原料米を山田錦に統一して、さまざまな製法品質表示基準の市販酒を購入し、分析を行いました。得られたデータを用いて、大まかな傾向を見るために主成分分析を行いました。主成分分析は最もサンプルがばらつくように解析を行う方法です。その結果、得られた清酒は大まかに製法品質表示基準に従うようにプロットされました。さらに、同プロットを精米歩合で見ると、精米歩合に従ってプロットされていることが明らかになりました。以上の結果から、見かけ上、精米歩合は清酒の成分に大きく関与することが明らかになりました。しかし、実際の製造現場では、本醸造と大吟醸では米麴そのものや使用する酵母、発酵温度、上槽の方法やその後の管理など、いろいろな製造条件が大きく異なります。今回の結果は、単に精米歩合による影響ではなく、精米歩合以外の製造条件の違いが出たと解釈することもできます。今後は、仕込み試験、貯蔵実験を実施し、各製造工程と清酒メタボロームの関連について、より詳細に解析することが望まれます。

次に、大阪大学福崎研究室のとの共同研究により、清酒の官能評価と清酒成分との関連について検討を行いました。上記の清酒をサンプルとし、十分な経験のあるパネル 12 名により官能評価を行い、清酒成分との関連について解析を行ないました。この場合は、官能評価得点を目的変数として使用し、重回帰分析 (OPLS 解析) を行ないました。重回帰分析では、各官能評価と相関の高かった成分が抽出されます。その結果、吟醸香との相関が高かった成分や甘辛と相関が高い成分として、カプロン酸エチルやグルコースが抽出され、硫化物様では DMTS が抽出されるなど、過去の結果と一致していることが確認されました。さらに、青臭/アルデヒド臭など、これまでの清酒の研究では成分との相関が示されていないような官能評価得点とも相関する成分が見いだされました。

以上の結果から、官能評価と清酒製造方法の関連について、メタボロームを橋渡しにして、より具体的に解析することが可能となったと考えられます。我々のグループでは、市販酒の分析で新しく生じた様々な疑問を対象に、実際に小仕込みやプラントレベルの清酒製造を行い、解析を進めています。製造工程中の成分変化についても解析するために、もろみからのサンプル調整法の開発も行いました。当所では、醸造酒メタボローム解析法について、共同研究、技術提供、技術移転を行う用意があるので、広く御利用いただければ幸いです。(問合せ先：info@nrib.go.jp)