

清酒の老香（ひねか）について

独立行政法人酒類総合研究所 醸造技術研究部門

磯谷敦子

清酒の熟成に関与する香気成分

清酒を貯蔵すると、時間の経過と共に色や味、香りが変化する。変化により劣化した香りは「老香」とよばれる。

清酒の貯蔵による香気成分の変化については古くから研究が行われ、焦げ臭に寄与するソトロンの同定をはじめ、有機酸のエチルエステル、酢酸等の揮発酸、フルフラール等のカルボニル化合物、含硫化合物のジメチルジスルフィド (DMDS) など、貯蔵により増加する多数の成分が報告された。しかし、含有量や閾値が不明であるなど、においへの寄与が明確でないものも多かった。

我々は、貯蔵した清酒（古酒）の香りに与する成分を GC-olfactometry により探索した。その結果、ソトロン、フルフラール、アルデヒド類、エチルエステル類、ジメチルトリスルフィド (DMTS) などが強く検出された。検出された成分の定量分析を行い、閾値との比較を行ったところ、ソトロン、イソバレルアルデヒド、DMTS は古酒中の濃度が閾値を大きく上回り、古酒の香りに大きく寄与することが示唆された¹⁾。

老香？熟成香？

通常、老香は劣化臭ととらえられるが、数年、数十年の単位で貯蔵し意図的に熟成を進ませた清酒（長期熟成酒）の場合、その香りは「老香」でなく「熟成香」とよばれる。では、老香と熟成香は違うのか？さまざまな市販清酒の香気成分の分析を行ったところ、専門家から老香の指摘を受けた清酒（老香清酒）では、その65%がDMTSの濃度が閾値以上であった。一方、ソトロンの濃度が閾値を超えたのは5%のみだった。また、主成分分析の結果、老香清酒はDMDSやDMTSといったポリスルフィドが相対的に多く、貯蔵期間の長い長期熟成酒は、ソトロンやアルデヒド類といったカルボニル化合物が相対的に多い傾向がみられ、両者の香気成分組成の違いが示唆された（図1）。これらの結果から、DMTSは一般の清酒にみられる「老香」を、ソトロンは「長期熟成酒の香り（熟成香）」を特徴付ける主要成分であると考えられた¹⁾。

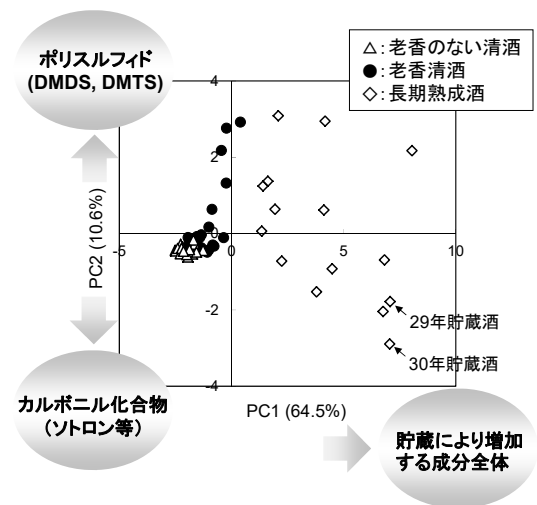


図1 老香清酒と長期熟成酒の香気成分の違い

DMTS 前駆物質とその生成に関与する酵母遺伝子

DMTS はビールやウイスキー、野菜類などにも含まれ、生成機構が知られているものも

あるが、清酒における生成機構は明らかにされていなかった。そこでまず、その前駆物質を探索した。清酒をクロマトグラフィーにより分画し、各画分を貯蔵して生じる DMTS の量（DMTS 生成ポテンシャル）を指標として前駆物質を探索・精製したところ、前駆物質の一つとして 1,2-ジヒドロキシ-5-(メチルスルフィニル)ペンタン-3-オン（DMTS-P1）という物質が同定された。さらに DMTS-P1 の由来について検討したところ、主に発酵中に酵母によって生成され、メチオニン再生経路が関与していることが明らかとなった（図 2）。特に、メチオニン再生経路の *MDE1* や *MRI1* 遺伝子が欠損すると、DMTS-P1 がほとんど生成されず、製成酒の DMTS 生成ポテンシャルが大きく低下した¹⁾。

これらの遺伝子が欠損した実用清酒酵母の育種を、清酒メーカー（日本盛株式会社）との共同研究により実施した。メチオニン再生経路代謝産物の資化能の差を利用したスクリーニング方法を確立し、一倍体酵母を親株として変異株を選抜後、取得した株を二倍体化することで、老香を生じにくい実用清酒酵母の育種に成功した²⁾。

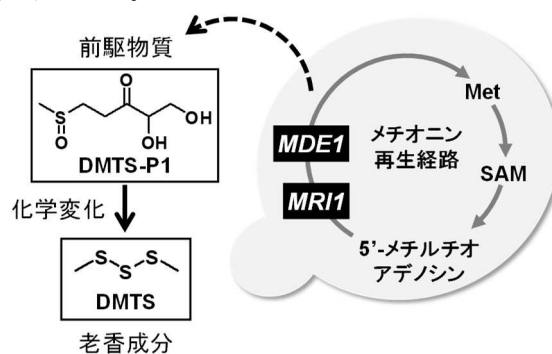


図 2 DMTS 生成機構

清酒醸造条件が DMTS の生成に及ぼす影響

老香は清酒の貯蔵・流通過程で生じるが、醸造条件も大きな影響を及ぼす。清酒醸造条件と DMTS 生成ポテンシャルとの関係の解析やその実証試験などから、米の溶解、酵母の死滅による内容物の漏出などが清酒貯蔵後の DMTS の生成を増大させることが示された。また、生酒（加熱殺菌していない状態）での貯蔵中、酵母から漏出した酵素により DMTS 前駆物質が生成することが示唆されている。これらの知見をもとに、老香の少ない清酒をつくるための醸造条件が提案されている³⁾。

金ナノ粒子を用いた老香除去技術の開発

清酒に老香が生じた場合の対処方法として、活性炭処理が一般的に用いられる。しかし、活性炭はカプロン酸エチルや酢酸イソアミルといった吟醸香成分なども吸着するため、老香以外の酒質にも影響を及ぼす可能性がある。清酒から DMTS を選択的に除去することを目的に、九州大学と共同で、担持金ナノ粒子吸着剤の開発を行っている。これまでに、金ナノ粒子をシリカなどの担体に担持する技術を確立するとともに、清酒を用いた吸着試験を行い、吟醸香を残したまま DMTS を選択的に除去できることを確認した⁴⁾。現在は、清酒製造場で使用できる器具の開発など、実用化に向けた検討を行っている。

1) 磯谷敦子：生物工学, 89, 720-723 (2011)

2) 若林興ら：第 69 回日本生物工学会講演要旨集, p. 293 (2017)

3) 藤井力ら：臭いの測定法と消臭・脱臭技術 事例集, pp. 63-66, (株)技術情報協会 (2018)

4) Murayama, H. et al : Sci. Rep., 8, 16064 (2018)