

連載第 24 回 清酒のカビ臭について

text : 岩田 博

前回までワインの話題が続きましたが、今回は清酒に関するテーマです。関東信越国税局の岩田博さんに執筆をお願いしました。

●▲■ はじめに

清酒のカビ臭は、吟醸酒や純米酒等いわゆる高級酒で多く発生し、酒質を著しく損ない経済的損失が大きいことに加え、同じ蔵で何年も続いて発生するという厄介な性質があり清酒製造者を悩ませています。カビ臭は、1960年代に鶏卵、鶏肉のカビ臭研究から2,4,6-トリクロロアニソール (TCA) が原因物質であることが見出され、その後、このTCAは、ワインやウイスキーのカビ臭の主要な物質であることも明らかにされています。TCAの認知閾値(その物質を認知できる最低濃度)は、清酒で1.7 ng/l (ppt)、ワインで2 ng/l で、清酒のカブロン酸エチルの閾値270 μg/l (ppb)と比較すると極めて微量であることがわかります。いわゆるppm(百万分の1)やppb(10億分の1)の濃度ではなくppt(1兆分の1)の世界になります。この濃度の低さが、カビ臭研究を遅らせた理由の一つと考えられます。しかし、近年の分析法、技術の進歩は著しいものがあり、私たちもSBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) 法という新しい方法を採用し、TCA等のカビ臭物質をほぼ正確に測定できるようになり、以下のことが明らかになりました。

●▲■ カビ臭汚染の状況

毎年(独)酒類総合研究所で春に開催される全国新酒鑑評会の予審はプロファイル法で行われますが、その審査カードの香りの指摘欄に、ジアセチル、酸臭、生老香等とともに、カビ臭の欄もあります。平成18酒造年度(BY)出品酒981点の内、審査員(総数15名)3名以上からカビ臭の指摘を受けた酒は25点ありました。このうちTCAの閾値1.7ppt以上のものが21点あり、清酒のカビ臭の大半はTCAによるものであることがわかりました。そこで、カビ臭指摘数2名、1名などカビ臭の疑いのあるものを選び、試料数を総計158点に増やしてTCAを測定し、濃度分布を示したのが図1です。TCAの閾値1.7ppt以上のもの(図の矢印から右の部分)が60点あり、全出品数981点を全て分析したわけではありませんが、少なくとも全体の6%程度にTCAの閾値を超えるカビ臭汚染のあることがわかりました。さらに、これら60場を、国税局ごとに分けて示したのが図2です。私の所属する関東信越国税局が、25場と全体の40%を占め、次いで大阪、東京局となり、本州の国税局に限られているという地域性がありました。平成19BYの出品酒についても同様のTCAの分析を行いました。ほぼ同じ結果を得ました。このことは、TCAによるカビ臭汚染が全国新酒鑑評会に出品している清酒製造場の20社に1社程度の割合で存在したということになります。

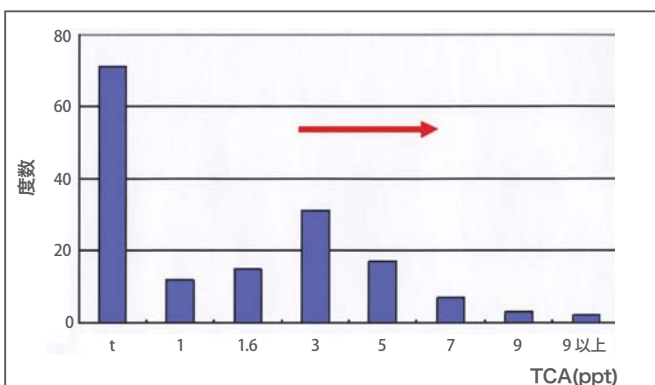
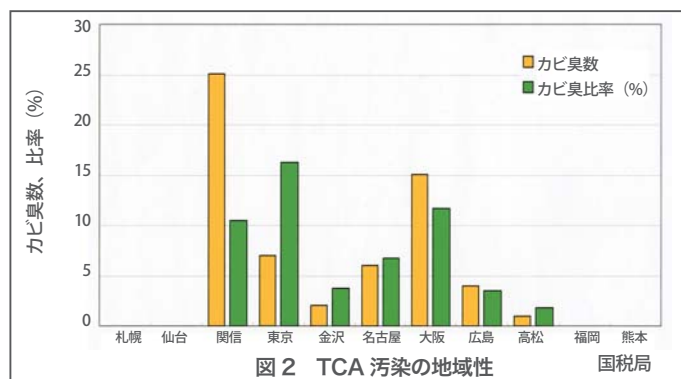


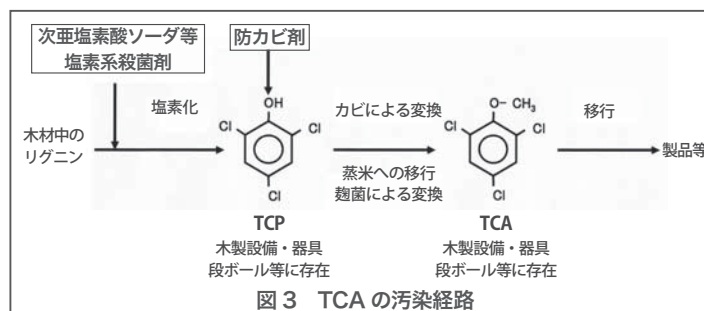
図1 全国新酒鑑評会出品酒 (18BY) の TCA 濃度分布



●▲■ TCA はどこから？

それでは、TCA はどこから来るのでしょうか。図3は、ワインのコルク臭の研究で明らかにされたTCAの汚染経路です。以前は材木の防かび剤として使用されていた前駆体2,4,6-トリクロロフェノール (TCP、現在は使用禁止)がある種のカビにより変化(メチル化)されて生成するのです。清酒製造の麴は、まさしくカビを米に生育させたものですから、麴にもその動きがあるかもしれません。そこで、TCA汚染のある清酒製造場の麴(箱麴法)を引き込み以降定期的に採取し、TCA、TCP、麴菌体量を測定しました。盛以降、麴菌体量の増加とともにTCAは増加し、一方、前駆体のTCPは盛の頃がピークで以後減少することがわかりました。この試験は、1種類の種麴を用いて行った実験ですが、その後、国内の主要種麴メーカー4社(11種類)の市販種麴を調べた結果でも、その値に違いはありましたが、実験に使用した全ての種麴は前駆体のTCPをTCAに変換する能力を持っていました。このことから麴は、TCAによるカビ臭汚染の原因の一つと考えられます。麴菌がTCPをメチル化してTCAに変換する理由については、他のカビの生育実験でTCPは10~40 μg/mlでも生育出来ないのに対し、TCAは1mg/ml以上でも正常に生育出来るという報告があるので、麴菌による一種の無毒化作用と考えられます。

次に、清酒の醸工程でのTCA・TCP量の変化を調べるため、上記の箱麴法で製麴したTCA汚染麴30kgを用い、総米150kg(精米歩合55%)、汲み水203ℓの3段試験仕込を行いました。経日的にサンプリングを行い、サンプルは遠心分離し、その上清と沈殿中のTCA・TCP濃度を測定しました。その結果、上槽前(26日目)のTCA濃度は3日目の半分程度まで徐々に減少しましたが、これは炭酸ガスによる放出や昇華性に富むTCAの性質のためTCAが醪外へ出たためと考えられました。一方、醪中のTCP濃度にほとんど変化はなく、醪中では麴菌の酵素がTCPに作用してTCAを生成する可能性は低いと判断されました。さらに醪を遠心分離し、上清中(清酒)へのTCAの移行割



合を求めた結果、上槽前の醪で、TCA は醪の約 10% が清酒に移行し、大半は酒粕中に存在することがわかりました。

麴、醪工程以外の TCA 汚染の原因として、貯蔵庫などにある木製パレットが考えられます。ある清酒製造場の木製パレットから 800 ng/g の TCA が検出されました。そこで、木製パレット上に清酒（斗瓶に詰めポリエチレンラップ+アルミホイルで覆った）を置き試験を行ったところ、放置後 4 日で閾値を超える濃度となりました（表 1）。また、このパレット上に一升瓶・紙バック製品を置いたところ、一升瓶中の清酒からは 2 ヶ月経っても TCA は検出されませんでした。紙バック製品からは 2 ヶ月後に 3.9 ppt の TCA が検出されました。このことから、清酒に直接接触しない場合でも TCA 汚染を受けることがわかりました。

日数	0	2	4	6	8	11
TCA(ppt)	0.0	0.3	3.6	6.8	9.2	11.0

表 1 木製パレットに置いた斗壇中の清酒への TCA の汚染

●▲■ TCA 以外のカビ臭汚染

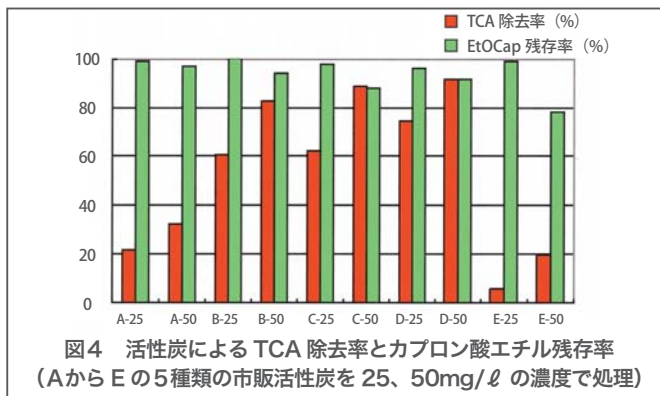
全国新酒鑑評会出品酒でカビ臭と指摘のあったにもかかわらず、TCA が閾値以下のサンプルもあったことから、清酒のカビ臭には TCA 以外の原因物質が存在する可能性が示唆されました。そこで、TCA 以外のカビ臭として知られているジオスミン、2-メチルイソボルネオール（以上 2 つは水道水のカビ臭として有名）、2,4,6-トリプロモアニソール（TBA）などについて検討したところ、TBA のみ、その閾値の推定値 4ppt を超える出品酒が見いだされました。表 2 には、18、19BY 全国新酒鑑評会出品酒 117 点の TBA の濃度分布を示しました。閾値を超えるものは 3 点でしたが、TBA は前駆物質が TBP という物質で、これは難燃剤として現在も広く使用されているため、今後この TBA によるカビ臭汚染が増加する恐れがあります。

	不検出	0.2～1.9ppt	2～3.9ppt	4ppt 以上	合計
H18BY	8	26	4	1	39
H19BY	33	37	1	2	73

表 2 TBA の汚染の状況

●▲■ 活性炭処理等による清酒中からの TCA 除去

カビ臭汚染を受けてしまったお酒はどうすれば良いのでしょうか。TCA を添加した吟醸酒（TCA12.5ppt、カブロン酸エチル 7.1ppm）の TCA の除去率を市販活性炭 5 種類（濃度 25、50mg/ℓ）を用いて調べてみました。その結果、活性炭の中には 50 mg/ℓ で 90% 以上の TCA 除去率を示すものがありました（図 4）。この活性炭使用濃度は、通常使用される濃度よりかなり低い濃度ですから、うまく炭を使えば、吟醸香の主成分のカブロン酸エチルをある程度残存させて TCA を除去することは可能です。ただし、これは、あくまで一時しのぎに過ぎないということを理解して下さい。



●▲■ カビ臭汚染の根本的な解決法

今まで、清酒醸造工程でのカビ臭の主要原因物質は TCA 又は TBA であることを説明してきました。その汚染経路は製麴等製造工程での TCP(TBP) から TCA(TBA) へのメチル化によるものと、貯蔵庫のパレット等の TCA(TBA) が雰囲気から移行する場合等を示しました。

まず、現在清酒のカビ臭の大半を占める TCA による汚染防止の要点は、“麴室や貯蔵庫などの木材や木材製品の殺菌には、次亜塩素酸ソーダ（さらし粉）の使用を禁止する”ということです。これが徹底すれば、TCA の前駆物質の TCP が生成されることはなくなりますから、結果的に TCA によるカビ臭汚染は着実に減少していくと思われれます。

しかし、すでにカビ臭汚染を受けてしまった製造場はどうすればよいのでしょうか。根本的な解決法として、まず、どこが汚染場所を見極めることが肝心です。そのために推奨しているのは、4合ビン等にカビ臭のない原酒か 20% アルコール液を詰め、軽くアルミホイルでフタをし、汚染の疑われる箇所、例えば、麴室、酒母室、醪室、貯蔵庫等に約 1 ヶ月間放置し、それを（独）酒類総合研究所等の分析機関に TCA 等カビ臭関連物質の分析依頼をする方法です。これにより、各工程の汚染の度合いとカビ臭原因物質の特定が簡易にできます。もし、麴室から TCA 等を検出した場合は、清酒製造で必須の工程であるだけに事は重大です。次の段階として、製麴用の箱、蓋、床、壁板等の TCA 等を分析し、高濃度の場合はこれらを廃棄処分し新しく作り替えるのが現実的な方法です。最悪の場合は、麴室の建替えもあり得ます。低濃度の場合は、用具等の熱湯洗浄が考えられます。また、貯蔵工程が原因であった場合は、清酒の保管条件、特に貯蔵庫のパレット、包装材、貯蔵庫自体の木材などについて検討し、パレットを木製以外の素材にする、カビが生育しないよう換気を良くする、さらには貯蔵場所を変更する等が有効な方策です。今までに、この方法で汚染場所を特定して対策を立て、全国新酒鑑評会で優秀な成績を取られるようになった製造場が数社あります。

●▲■ 終わりに

今まで述べてきた話は、私が（独）酒類総合研究所在籍中に研究、検討したものです。2009 年 7 月、関東信越国税局に転勤になり、10 月には当局の鑑評会が開催されましたが、いまだにカビ臭のある出品酒が散見され、改めてカビ臭汚染の根の深さを感じています。今後も、適切かつ根気強くカビ臭汚染防止に取り組んでいかなければいけないと考えています。

(Text. H. Iwata)

(主な参考文献) 日本醸造協会誌 102, 90-97 (2007)
日本醸造協会誌 104, 777-786 (2009)

岩田 博 (いわた ひろし)

関東信越国税局課税第二部鑑定官室長

(プロフィール)

1974 年 名古屋大学農学部農芸化学科卒業

(株) 豊田中央研究所入所

1976 年 国税庁入庁

以後、熊本、東京、関信、金沢国税局鑑定官室勤務

1995 年 国税庁醸造研究所プロセス工学研究室主任研究員

2001 年 独立行政法人酒類総合研究所分析評価研究室長

以後、福岡国税局酒類監理官、名古屋国税局鑑定官室長勤務

2007 年 独立行政法人酒類総合研究所品質安全性研究部門長

2009 年 関東信越国税局課税第二部鑑定官室長

QA? 本稿に関するご質問・ご意見等は、きた産業 (info@kitasangyo.com) にご連絡ください。筆者に転送いたします。