

## 連載第 28 回 清酒の「老香」とその前駆物質

text : 磯谷 敦子

### ●▲■ はじめに

しぼりたての清酒は発酵由来の果実様の香りや麴由来の香りが豊かで、少量の炭酸を含み、非常にフレッシュに感じられます。その後、通常の製品では火入れされ、半年から1年程度の貯蔵期間を経て出荷されます。この間に、火入れ直後にあった「あらさ」や「火冷め香」と呼ばれるガス様の生臭い香りが減少するとともに、落ち着いた香りへ変化します。しかし、最適な熟成期間を過ぎてなお貯蔵を続けると「過熟」となり、その香りは「老香（ひねか）」とよべれます。

### ●▲■ 清酒の貯蔵による香気成分の変化

従来老香は、香りの特性から複合香といわれており、本誌 11- II の Tips for B.F.D. に宇都宮氏が書かれているように、アルデヒド、木の実様、カラメル様、ポリスルフィドなどの特性が混合したものと考えられます。これらの特性に関わる香気成分には以下のようなものがあり、これらは、清酒の貯蔵中に起こる、酸化、加水分解、脱水縮合といったさまざまな化学反応によって生成します（図1）。

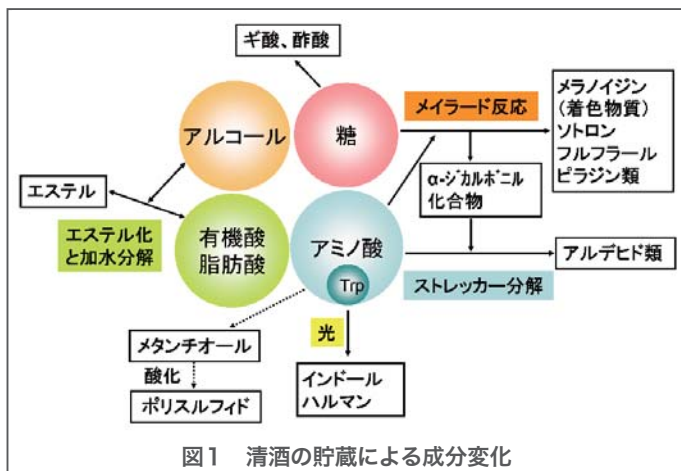


図1 清酒の貯蔵による成分変化

- (1) カルボニル化合物およびピラジン類：還元糖とアミノ酸によるメイラード反応およびそれに伴うストレッカー分解では、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やピラジン類などが生じます。なお、ソトロンは、高橋康次郎先生により、天然物では初めて貯蔵した清酒より単離・同定された物質です。
- (2) 揮発酸：糖の分解などにより酢酸やギ酸といった揮発酸が増加します。
- (3) エチルエステル：有機酸や脂肪酸とエタノールからエチルエステルが生成します。一方で、酢酸イソアミルなどの酢酸エステルは減少します。
- (4) インドール化合物：トリプトファン分解により、3-メチルインドールやハルマンなどのインドール化合物が生成します。これらの成分は、光照射下で特に顕著に増加します。
- (5) ポリスルフィド：ポリスルフィドの生成機構はまだよく分かっていませんが、含硫化合物の分解によってメタンチオールが生成し、これが酸化されてジメチルジスルフィド（DMDS）やジメチルトリスルフィド（DMTS）になると推定されます。

このほかにも、バニリン、フェニル酢酸などが貯蔵により増加することが報告されています。

これら貯蔵により増加する成分のうち、カラメル様のおいさを呈するソトロン、ナッツ様のにおいのイソバレリアルデヒド、たくあん漬けのにおいの DMDS は、数年～数十年貯蔵した清酒中の含有量が閾値（においが感じられる最低限の濃度）を上回ることが確認されています。したがって、これらの3成分は貯蔵した清酒の香りに大きく関わっていると考えられます。

### ●▲■ 「老香」？「熟成香」？

老香はオフフレーバととらえられることが多いですが、一方で、意図的に熟成を進ませた清酒（熟成酒）をつくるメーカーがあり、それを好む消費者の方もいます。熟成酒をつくるメーカーの団体、長期熟成酒研究会では、「満3年以上蔵元で熟成させた、糖類添加酒を除く清酒」を長期熟成酒（熟成古酒）と定義しており、長いもので30年程度熟成させた清酒が市販されています。長期熟成酒の場合、その香りは「老香」ではなく「熟成香」とよべれます。では「老香」と「熟成香」は違うのでしょうか？

筆者らは、専門家に老香を指摘された一般の市販清酒と、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、上記の貯蔵により増加する主要香気成分、カルボニル化合物（6成分）、エチルエステル（5成分）、ポリスルフィド（2成分）（以下、熟成香成分）を調べました。その結果、老香指摘の多い清酒は、ポリスルフィドが相対的に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、老香指摘の多い清酒に比べ熟成香成分全体が多いのですが、特に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ました（図2）。

このうち、DMTS およびソトロンは閾値よりも含有量が多いため、それぞれ、「老香」および「長期熟成酒の香り」を特徴付ける主要成分であると考えられました。

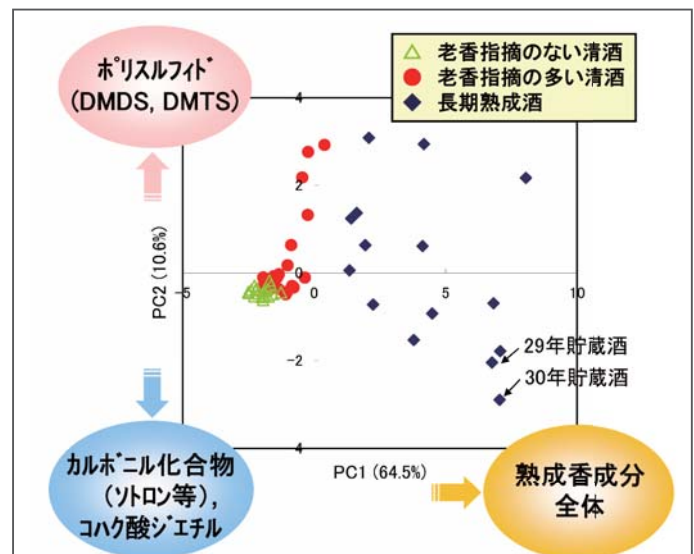


図2 熟成香成分による主成分スコアプロット

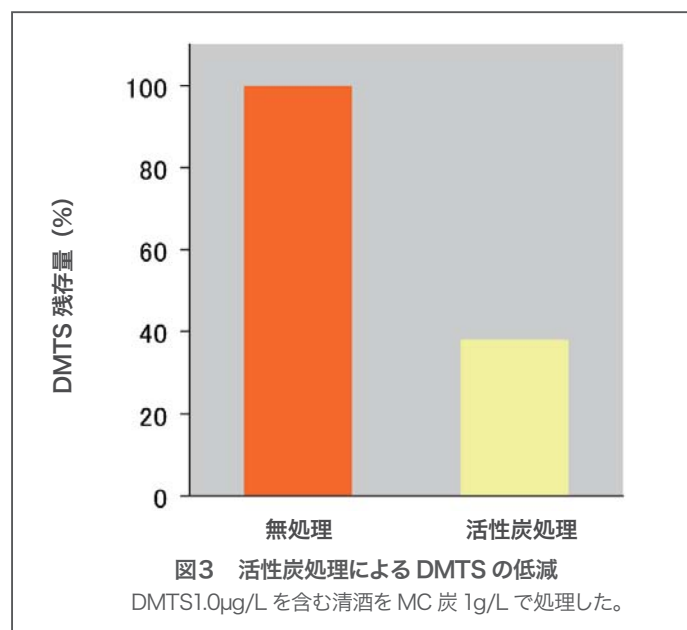
PC1（横軸）のスコアが高いものは熟成香成分（貯蔵により増加する香気成分）全体の量が多い。PC2（縦軸）のスコアが高いと（+側）DMDS および DMTS（ポリスルフィド）が相対的に多く、低いと（-側）ソトロンやアルデヒド類（カルボニル化合物）やコハク酸ジエチルが相対的に多いことを示す。

さらに、専門家による官能評価の結果、DMTS を清酒に添加した場合は約 3 割の専門家が「老香」と回答したのに対し、ソトロンを添加した場合には「カラメル」、「焦げ臭」、「カレー」という回答が多くなっていました。つまり、専門家がイメージする老香は DMTS のにおいに近いといえます。老香はさまざまな化合物が混合した香りですが、このうち特に DMTS が主要な役割を果たしていると考えられます。

「老香」と長期熟成酒の「熟成香」で香気成分組成に違いがみられる原因としては、それぞれの香気成分の生成速度の違いなどが考えられます。カルボニル化合物の生成に関与するメイラード反応やエチルエステルの生成反応には長い時間が必要と考えられます。一方、比較的短い貯蔵期間でも生成するポリスルフィドには、別の生成要因があると考えられます。

### ●▲■ 老香の低減方法

老香の生成を抑制する醸造方法や貯蔵方法、および老香の除去方法が経験的に知られています。貯蔵方法としては、低温貯蔵や溶存酸素の低減（酸化の防止）により抑制できることが報告されています。老香を DMTS としてみると、DMTS の生成には酸化に関与するため、端瓶、端桶など酸化を促進する貯蔵条件は禁物です。老香が生じた場合は、活性炭処理で除去できます。図3に示すように、老香の除去によく用いられる MC 炭で処理すると、DMTS は半分以下にまで減少します。醸造方法としては、清酒もろみに無機塩（カリウム、リン酸、マグネシウム）を添加すると、貯蔵しても DMTS が生じにくいことが報告されています。



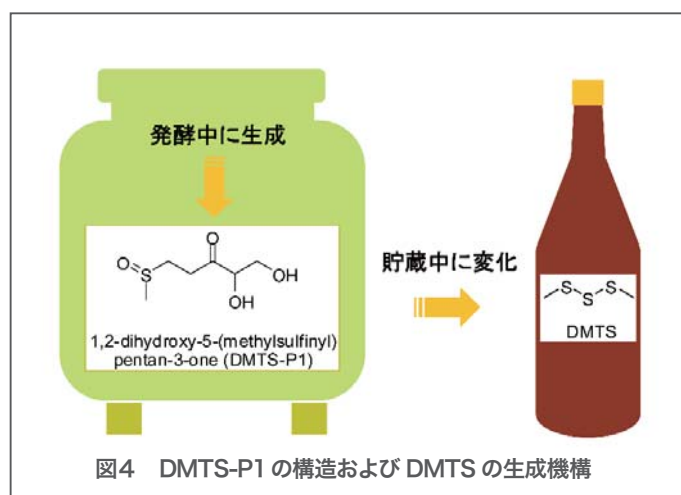
しかし、これらの方法は良い面ばかりでもありません。低温貯蔵や溶存酸素の調整といった方法にはコストがかかります。活性炭処理は、場合によっては望ましい成分まで除かれてしまいます。無機塩添加は DMTS の生成を抑制するだけでなく、製成酒のアミノ酸が減少する、発酵が進みやすくなる、といった変化も伴います。また、なぜ DMTS の生成が抑えられるのか、そのメカニズムは分かっていません。清酒での DMTS の生成機構そのものが、まだよく分かっていないからです。

### ●▲■ DMTS 前駆物質

DMTS の生成機構がわかれば、清酒製造段階で DMTS の生成を制御できるさまざまな方法が生まれる可能性があります。筆者らは現

在、DMTS の生成機構の解明に取り組んでいます。DMTS は清酒の貯蔵中にできるので、その前駆体が清酒中に存在するはずですが、メチオニンやシステインといった含硫アミノ酸含有量が多い清酒は貯蔵中に生じる DMTS の量も多いのですが、含硫アミノ酸そのものは、直接的には DMTS の生成にあまり寄与していません。そこで、加温貯蔵して生じる DMTS 量を指標に、清酒から DMTS 前駆物質を探索することにしました。その結果、1,2-dihydroxy-5-(methylsulfinyl) pentan-3-one (DMTS-P1 と命名) という新規化合物が、DMTS の主要前駆物質であることが明らかになりました。DMTS-P1 の含有量が多い清酒は、貯蔵によって生じる DMTS 量も多い傾向がみられました。また、DMTS-P1 が 2 倍になるように清酒に添加すると DMTS の生成量も約 2 倍となり、DMTS-P1 が DMTS の生成に大きく寄与することがわかりました。

それでは DMTS-P1 はどこからくるのでしょうか？ DMTS-P1 は発酵中に増加します。また、DMTS-P1 の化学構造はメチオニン代謝経路の中の化合物と似ています。これらのことから、DMTS-P1 は酵母のメチオニン代謝に関連して生成すると推察されます。現在、DMTS-P1 の生成機構について詳細に検討しているところです。



さらに最近、清酒中には、DMTS-P1 から DMTS への化学反応を触媒する成分や、抑制する成分も存在することがわかってきました。まだまだ課題は多いですが、DMTS-P1 の発見を足がかりに DMTS 生成機構の全容を明らかにし、製造段階での老香制御技術へと発展させたいと考えています。

(Text. A.Isogai)

#### 主な参考文献

- 日本醸造協会誌 75, 463-468 (1980)
- 日本醸造協会誌 98, 125-131 (2003)
- 日本醸造協会誌 105, 106-115 (2010)
- 平成 20 年度日本醸造学会講演要旨集 p10 (2008)
- 日本醸造協会誌 104, 847-857, 919-925 (2009)

磯谷敦子 (いそかいあつこ)

独立行政法人酒類総合研究所 品質・安全性研究部門 主任研究員 (プロフィール)

1996 年 京都大学大学院修了 (農学研究科)

同年国税庁入庁

1997 年 広島国税局鑑定官室

2001 年 独立行政法人酒類総合研究所 分析評価研究室 研究員

2006 年 同 品質・安全性研究部門 主任研究員

2009 年 広島大学にて農学博士 (生物圏科学研究所)

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