

連載第 30 回 酒類の熟成についての一考察 (2)

—ウイスキーの熟成機構を参考にして—

text : 古賀 邦正

今回は沖縄の伝統的な蒸留酒の泡盛 (乙種焼酎) と醸造酒のビール、ワイン、清酒のエージング (貯酒・貯蔵) における成分変化についてウイスキーの場合と比較をしながら考えてみたいと思います。

●▲■ 泡盛の貯蔵

泡盛はタイ米を原料とし黒麹を用いた蒸留酒です。この泡盛を3年以上貯蔵したものは「古酒 (クース)」と呼ばれ、とくに、素焼きのカメに貯蔵された古酒は珍重されます (図1)。貯蔵すると、「甘くて芳醇な香り」と「まるやかで柔らかい味」が出現しますが、そのメカニズムはウイスキーとは聊か異なります。樽貯蔵であれば多様な樽由来の有機成分が溶出しますが、カメ貯蔵のため、K, Na, Ca, Mg などのミネラルの溶出に限られます。また、ミネラル溶出に伴って泡盛の pH が上昇します。図2に泡盛の熟成の概要を示しましたが、素焼きのカメは空気の入出りがあり、酸化熟成が進むことはウイスキー貯蔵と同様です。



図1. 泡盛のカメ貯蔵
菅間誠之助「焼酎のはなし」(技報堂出版)より

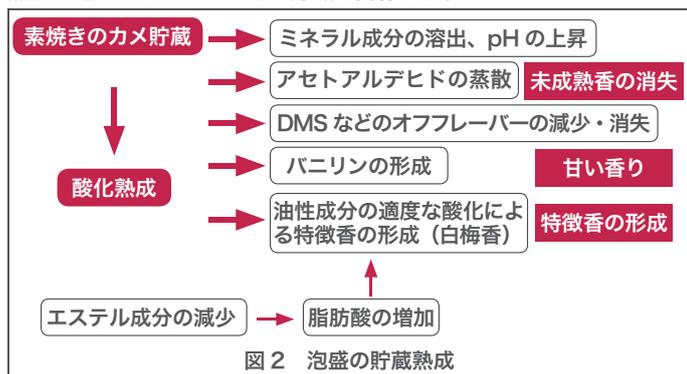


図2 泡盛の貯蔵熟成

米原料であることやステンレス製蒸留器であることのためでしょう、蒸留したての泡盛には、ウイスキーニューポットの3倍量の硫黄化合物が含まれています。ウイスキーと同様に DMS を主成分とする硫黄化合物類ですが、貯蔵中にその殆どが減少し、官能的に問題なくなります。泡盛の場合も、酸化・蒸散が起きているのでしょう。

黒麹菌でタイ米すべてを麹にしているため香味が豊富になりますが、油性成分が過剰になればその酸化の制御が難しくなります。ウイスキーではニューポットをそのまま樽に詰めますが、泡盛では油性成分が適正な量になるようにろ過して貯蔵します。適度の油性成分は徐々に酸化され、白梅香と呼ばれる古酒の特徴香となり、酸化熟成が進行します。

ウイスキーの場合、貯蔵とともにエステル成分が増加しますが、泡盛ではエステル成分が減少します。これは、ミネラル溶出による pH 上昇の結果、エステル成分が加水分解を起こすためです。その結果、もともと多い油性成分に加え、あらたに脂肪酸が増加します。これらの脂肪酸も酸化分解し、さらに二次的に変化して特徴香の形成に寄与します。一方、エステル化が進行せず、アセトアルデヒドばかり蓄積するとバランスを崩して青臭くなるので、アセトアルデヒドなどを適度に揮発させることも大事なようです。

「甘い香り」の本体は、ウイスキーと同様、バニリンです。樽貯蔵のウイスキーでは、バニリン群がオーク材リグニンから分解溶出しますが、カメ貯蔵の泡盛ではそうはゆきません。泡盛は米すべてを使う

ことから、麹菌が米の細胞壁リグニンからバニリンの前駆物質のフェルラ酸を生成します。フェルラ酸は蒸留時の熱で 4-ビニルグアヤコールになって留出し、貯蔵中にバニリンへと変化するのです (図3)。まさに、原料から発酵・蒸留・貯蔵工程までが一体となって香り成分の生成を行っており、酒造りの妙をみる思いです。一方、ウイスキーの場合には、多様な成分間で、酸化、アセトアル化、エステル化、重合化などの反応が進行しますが、エステル化の進みにくい泡盛ではそうはゆきません。酸化が進みすぎると、せっかくできたバニリンは香りの弱いバニリン酸でとまってしまう。従って、甘い香りのバニリン生成を指標にしながら貯蔵を管理することが大事なようです。

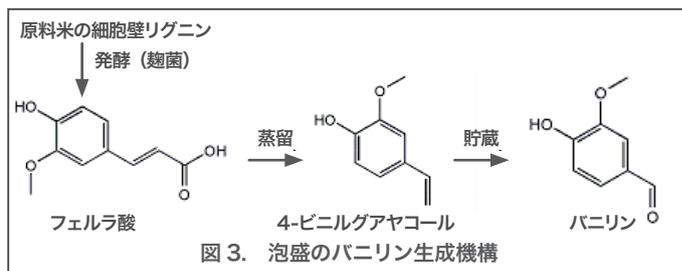


図3. 泡盛のバニリン生成機構

カメの代わりに、ステンレス容器で貯蔵している古酒もありますが、その場合も適宜、空気に触れさせて酸化熟成をしています。この場合、ミネラル溶出によるエステル成分の減少はありませんが、増加もしていません。泡盛は基本的にエステル化が進みにくい性質のようです。

●▲■ ビールの貯酒

蒸留酒の熟成には酸化が大事ですが、醸造酒となると様子が違います。蒸留酒はエタノール濃度が高く、糖質やアミノ酸などは殆ど含まれていませんが、醸造酒はエタノール濃度が低く、原料由来の糖質やアミノ酸などが多く含まれています。従って、醸造酒の長期のエージングには、微生物や過度の酸化による品質劣化の危険が伴います。

とくに、ビールは微生物や酸化による風味悪化にもっとも敏感な製品であり、その製造工程でも細心の注意が払われます。ウイスキーもビールも原料は二条大麦麦芽ですが、仕込み・発酵の様子は相当違います。ウイスキーの仕込み温度は上限約 80℃のため原料由来の酵素や微生物が発酵へ持ち込まれる可能性があります。ビールでは麦汁をホップと一緒に煮沸して酵素失活・微生物殺菌を完全に行います。ウイスキーの発酵は2種の酵母と乳酸菌の共同作業で進め、発酵容器も乳酸菌が住処にしやすい木桶にする場合があります。一方、ビールは選りすぐった1種類の酵母のみで行い、徹底的に洗浄できるステンレスタンクを用います。おらかなウイスキーに対して、完璧主義のビールということでしょうか。ビールの香味は、麦芽とホップと発酵による成分の微妙なバランスで成り立っており、品質を損なう要因は製造工程で徹底的に除く工夫がされます。チオールは非常に少ない量で独特の臭いを発しますが、直射日光下で生成する「日光臭」はホップ由来の 3-メチル-2-ブテン-1-チオールであることを明らかにし (図4)、

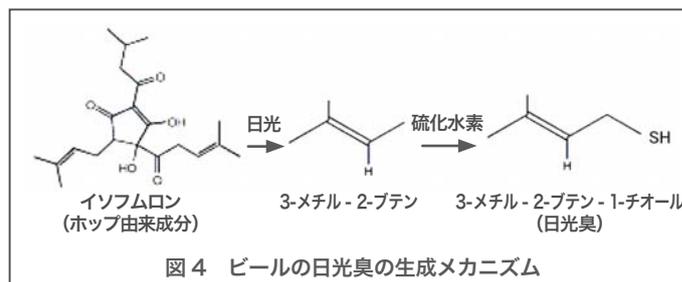


図4 ビールの日光臭の生成メカニズム

その抑制のための手法が開発されています。

主（前）発酵を終えた後、酵母とともに低温で数週間から数ヶ月にわたって静置する貯酒工程（後発酵）によって、ビールに磨きをかけます。主発酵終了時のビールは「若ビール」と称され、基本骨格はできていますが、香味はまだ、未熟です。貯酒工程で、残存するエキスを残して酵母をじっくりと働かせ、オフフレーバーの除去を行い、液を冷やして清澄化を図り、炭酸ガスを溶け込ませてコロイド的に安定化させ、粗さのとれた香味に仕上げます（図5）。貯酒中の硫化水素、アセトアルデヒド、ジアセチル（DA）の低減がビール熟成にとって大事ですが、とくに DA の低減が重要です。DA はチーズなどの酪農製品ではよい臭いとされていますが、ビールでは極微量でもモッタリ感を与えて香味を損ないます。発酵中に酵母がバリンからアセト乳酸（AL）をつくり、これが DA に変化します。貯酒工程では、AL からできた DA を酵母が関与する還元作用で完全に無臭物に変化しきって（図6）、市場に出たビールが DA を生成する可能性をなくします。酸化を嫌うビールでは、嫌気下での熟成によって磨きをかけて、できるだけそのままの形で消費者に届けたいという思いがあります。市場に出るの香味、色調、清澄度などの変化はフレッシュさを損ねるためとても許されません。その芽を予め摘んで、安定した品質に仕上げようというのがビールの貯酒でしょう。

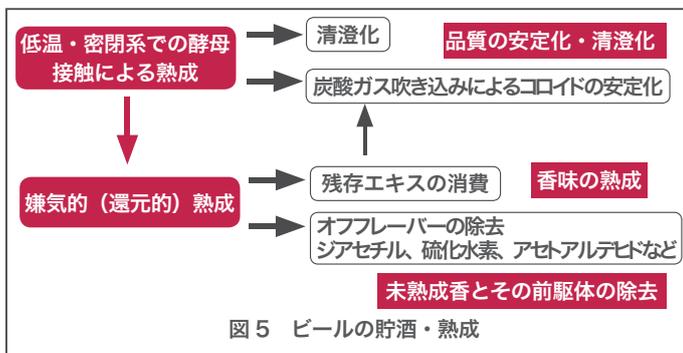


図5 ビールの貯酒・熟成

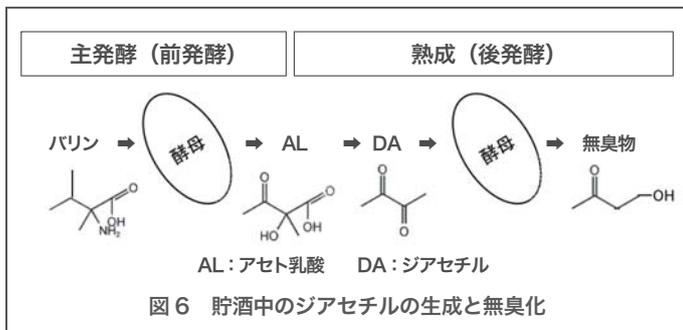


図6 貯酒中のジアセチルの生成と無臭化

●▲■ ワインの貯蔵

ワインも過度の酸化や微生物による品質劣化に対して神経をとがらせて作られます。果皮を除いて発酵する白ワインと果皮や種子とともに発酵する赤ワインとがありますが、赤ワインには抗酸化活性の強いフェノール類が多く含まれています。また、ワインの場合、過度の酸化や微生物汚染を防ぐために一定量の亜硫酸の使用が許されています。このような理由でワインでは適度な酸化熟成がなされます。また、酸化熟成の後、瓶詰をして、さらに、嫌気下での熟成を行うのがワインの特徴です。

貯蔵による適度な酸化熟成という面では赤ワインでしょう。赤ワインは発酵を終えた後、オリ下げなどを行い、樽やステンレスタンクで貯蔵します。とくに、赤色素やタンニンが多いフルボディーの高級スタイルワインは、通常は2～3年、主にフレンチオーク樽で貯蔵されます（図7）。貯蔵によって、青草のような香りや荒々しい苦味が消

え、円熟して優雅なフレーバーとまろやかな味に変わります。

樽貯蔵での変化の概略を図8に示しました。ワインも樽内部を焼いて（トースト）用います。オーク材由来成分としてケルカスラクトン、トーストによりセルロースやヘミセルロースから生成したフルフラール化合物、リグニン分解によるバニリン、シリングアルデヒドなどのフェノール類、エラジタンニンなどがよく知られています。同じオーク材でも、ウイスキーとは樽種が異なるため、溶出成分比が異なり、香りも異なります。また、ウイスキーの貯蔵エタノール濃度は約60%、ワインは約12%です。材成分の多くはエタノリスというよりも抽出成分として溶出しているのでしょう。トーストを行うとこれらの成分の溶出量が増しますが、これはチャーによって増すウイスキーと同じです。



図7 樽貯蔵されるワイン
(ボルドー、シャトーラグランジュ)

え、円熟して優雅なフレーバーとまろやかな味に変わります。

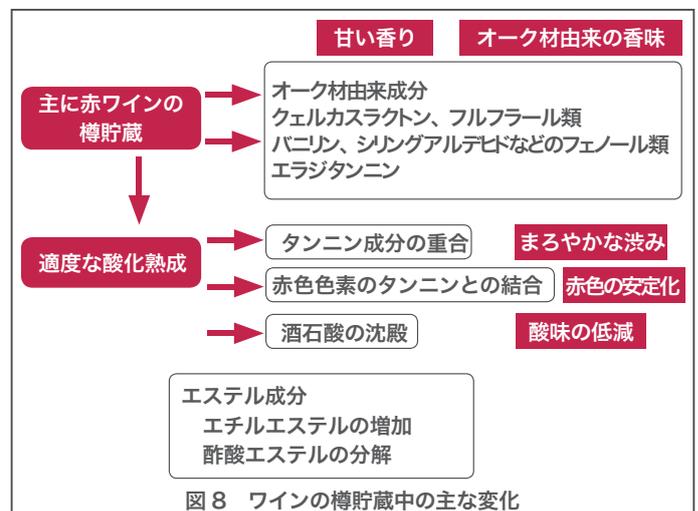


図8 ワインの樽貯蔵中の主な変化

ワインの香りには、発酵による香気成分とブドウの香り成分が寄与します。樽貯蔵すると樽の香りが付与されますが、ブドウの香り成分は貯蔵中に酸化・分解され、弱くなります。また、貯蔵中、エチルエステル生成は進行しますが、高級アルコールと酢酸の酢酸エステルは分解されるようです。ウイスキーも中鎖脂肪酸エチルは減少しており、ウイスキーもワインも貯蔵中にエステルの組み換えが起きているでしょう。

味がまろやかになるのは、適度な酸化によるタンニン成分の重合と酒石酸の沈殿が関与します。タンニン成分の重合によって滑らかな渋味に改善されますし、貯蔵中の酒石の析出沈殿による酸の減少がワインの酸味を低減します。さらに、樽貯蔵すると赤色素のアントシアニンがタンニンと結合して、赤ワインの色が安定化することが知られています。

樽貯蔵をしたあとの瓶熟は、酸素が関与してないので還元的熟成と呼ばれています。ワイン中のコハク酸などの有機酸とエタノールによってエステル成分が生成すること、テルペン類や糖質が分解されて香り成分に変化することなどによって、特徴香が形成されると言われています。電子の授受による酸化反応と還元反応が平行しておきているのですが、複雑すぎて私の手にはおえません。

●▲■ 清酒の貯酒・貯蔵

清酒の貯酒は上槽、ろ過後に低温で行われます。貯酒する目的はモ

ロミの醸造工程で作られた吟醸香を保ちながら、オフフレーバーを除き、熟成させることです。吟醸香は、酢酸イソアミルなどのフーゼールアルコールの酢酸エステルやカブロン酸エチルなどの中鎖脂肪酸のエチルエステルです。また、白米のロイシンに麹菌と酵母が作用して、エステル化したロイシン酸エチルも香気形成に重要な役割を演じています。オフフレーバーは、低沸点の脂肪酸類とカルボニル類、とくにジアセチルはビールと同様に禁物です。原料の白米を精米するのも、表層に多くある脂質やタンパク質を除いて(図9)、エステル成分を増やし、雑味を抑えるためです。

清酒もビールと同様、製品後はなるべく早く賞味されることが望ま

しく、時間に伴う変化は劣化とみなされます。色調は淡黄色から褐色に変化し、香りもフルーティーさが減少して、焦げくさい、醤油様などと形容される複雑な香りに変化します。味についても苦味が増した味に変化します。劣化の香りは「老香」とよばれ、主要成分はDMTSなどのポリスルフィド(図10(A))であることが明らかにされています。

一方、長期熟成酒と呼ばれる、意図的に熟成を

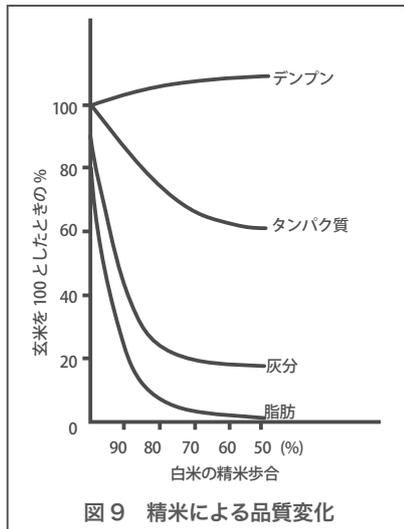


図9 精米による品質変化

成分と考えられます。長期熟成は、多くの場合、ガラス容器で行われていますが、それでも、ゆるやかに酸化が進行し、還元糖とアミノ酸のメイラード反応を促し、それが香気成分生成の主因となっています。そのことは、色調の変化からもはっきりと見てとれます(図11)。

清酒は窒素成分と糖質を多く含む醸造酒であり、長期貯蔵に適すると思われませんが、穏やかに酸化熟成すると熟成香を持つ



図11 清酒と長期熟成酒

長期熟成酒ができあがります。清酒中でのDMTSの前駆体も明らかになっており、その生成機構が明らかになれば、清酒製造段階から老香生成が制御でき、高品質の長期熟成酒がさらに手軽に楽しめるようになるでしょう。

以上、それぞれの酒の持つエタノール濃度、酸化に対する抵抗性、共存する他の諸成分とのバランス等の違いによってエージングの方法や品質向上のメカニズムも異なっています。前回紹介したように、坂口謹一郎先生は「酒の美德はエージングによって到達できる」と述べられていますが、「美德」の備え方にはいろいろの流儀があるようです。世の中を面白くするにはこのような多様性を育み、守ることが大事なのだと思います。次回は、お酒の主成分である水とアルコールのエージングへの関わりについて考えてみたいと思います。

なお、この稿の執筆にあたり、玉城武氏(元国税庁鑑定官、現秋草学園短大)および大川栄一氏(サントリー酒類株)のご意見を頂戴しました。(以下次号)

(Text: K.Koga)

参考文献

- 菅間誠之助: 焼酎のはなし、技報堂出版(東京)、1984
- Tamaki, T., Takamiya, Y., Miyagi, T., Nishiya, T.: J. Ferment. Technol., 64(1), 17-24 (1986)
- 塚越規弘、栗山一秀、井上喬(編): お酒のはなし、学会出版センター(東京)、1994
- 渡淳二(監): ビールの科学、講談社(東京)、2009
- ワイン学編集委員会(編): ワイン学、産調出版(東京)、1991
- 清水健一: ワインの科学、講談社(東京)、2008
- Takahashi, K., Tadenuma, M., Sato S.: Agric. Biol. Chem., 40, 325-330(1976)
- 磯谷敦子: 醸協, 104(11), 847-857(2009)
- 磯谷敦子: 醸協, 104(12), 919-925(2009)

ほか多数

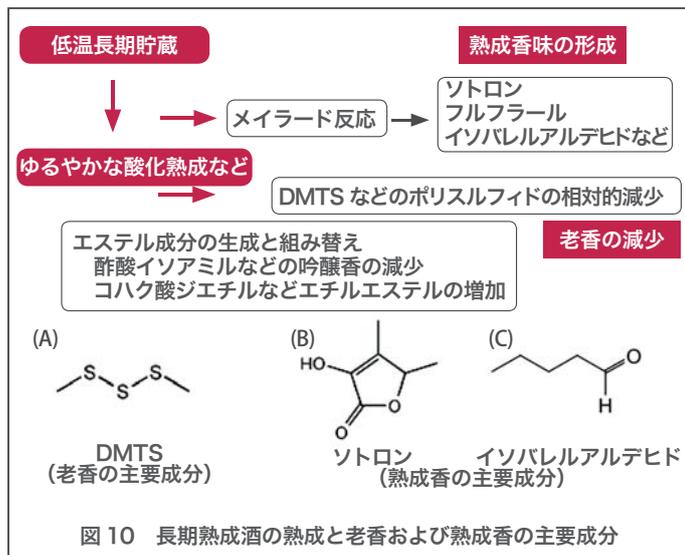


図10 長期熟成酒の熟成と老香および熟成香の主要成分

進めた清酒は少し様子が違います。これについては、本誌の11-VのTips for B.F.D.に磯谷敦子氏が明快にまとめられています。長期熟成酒の香りは熟成香と呼ばれ、珍重されます。貯蔵5年の長期熟成酒の香りを調べた結果、香り成分量が多いうえに還元糖とアミノ酸のメイラード反応などからできるソトロン、フルフラール、アルデヒド類といったカルボニル化合物が増加しているということです。また、面白いことに吟醸香に関わりある酢酸イソアミルなどのエステルは減少しますが、フルーティーな香りを持つコハク酸ジエチルなどのエチルエステルは増加しており、エステルの組み替えも起きているようです。また、貯蔵期間が長くなるにつれ、相対的にソトロンやコハク酸ジエチルが多くなり、DMTSなどのポリスルフィドは少なくなるようです。とくに、黒砂糖の芳香成分であるソトロンは閾値を越えて存在し、ドライフルーツ、ナッツ、キャラメル様と表現される長期熟成酒の主要

古賀邦正(こがくにまさ)
東海大学 開発工学部 生物工学科 教授
(プロフィール)

1944年生まれ
1969年、東京大学理学部卒業。
同年サントリー(株)入社。中央研究所でウイスキーの貯蔵・熟成などの研究。その後、研究企画部長、ヘルスケア事業開発部長、特許情報部長。
1999年から東海大学開発工学部教授。農学博士。

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。