

連載第 27 回 清酒のにおい・かおりとその由来 (その 2)

text : 宇都宮 仁

前回に引き続き、清酒のフレーバホイールのコード順に清酒のにおい・かおりに関する評価用語とその由来について紹介します。前回は 100 番台から 400 番台でしたが、今回は 500 番台以降です。

●▲■ 510 老香

清酒を高温や長期間貯蔵すると、老香 (510) と呼ばれるにおいが指摘されます。老香はメイラード反応などにより生成する様々な化合物が混合したにおいであり (図 4)、老香といっても同じにおいを指すわけではありません。老香を別の評価用語で表すと、アルデヒド (230)、木の実様 (240)、香辛料様 (250)、カラメル様 (420)、ポリスルフィド (624) の特性が混合したものといえます。火入れ清酒の貯蔵に伴う香味変化を表 2 に示しました。

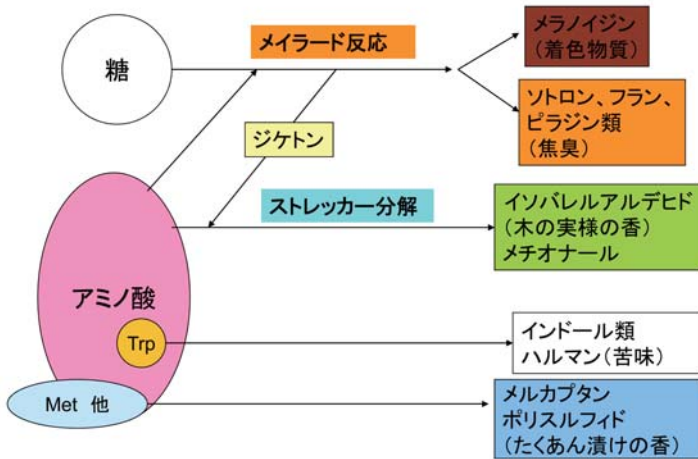


図 4 糖とアミノ酸に関する熟成反応

510 老香

標準見本: 清酒を45°Cで4週間貯蔵する

関連する用語:

清酒の貯蔵・流通過程で生じる酸化、劣化したにおい。
由来: 清酒中のアミノ酸及び関連代謝産物の分解による。主要成分は、イソバレルアルデヒド(232)、ポリスルフィド(624)である。老香はアミノ酸が多くなる製造方法や貯蔵・管理温度に影響を受ける。

表 2 貯蔵に伴う香味変化 (火入れ清酒)

増加	減少
アルデヒド 木の実様 香辛料様 カラメル様 (蜂蜜、ドライフルーツ、糖蜜、醤油) 硫化物様 (ポリスルフィド)	吟醸香 果実様 エステル アルコール
苦味 刺激味 (なめらか)	渋味 刺激味 (あらい)

●▲■ 520 生老香

生老香は、火入れを行わず生酒のまま長期間経過した際に生じるにおいです。生老香は主として酵素反応により生成する様々な化合物に由来し、イソバレルアルデヒド (232)、麴 (330)、ポリスルフィド (624) などの特性が混合したにおいです。生酒中のイソバレルアルデヒドは、麴由来の酵素の働きでイソアミルアルコールが酸化されて生じます。生酒の貯蔵に伴う香味変化を表 3 に示しました。

520 生老香

標準見本: 生酒を30°Cで4週間貯蔵する

関連する用語:

生酒の貯蔵・流通過程で生じる酸化、劣化したにおい。
由来: 主要成分は、イソバレルアルデヒド(232)であるが、麴(330)、ポリスルフィド(624)などの特性も混合している。

表 3 貯蔵に伴う香味変化 (生酒)

増加	減少
イソバレルアルデヒド 硫化物様	
甘味 刺激味 (なめらか) うま味 濃淡 (濃い)	渋味 刺激味 (あらい) あと味 (きれ)

●▲■ 530 日光臭

清酒を日光 (紫外線) にあてると着色とともに不快なおい日光臭が生じます。清酒の日光臭は、トリプトファン分解による 3-メチルインドール (表 4)、メチオニンの分解によるメルカプタン (622) などによると考えられています。紫外線の品質への影響を防ぐためには茶瓶など濃色瓶の使用が望ましく、また、活性炭を使用することで、トリプトファンや光増感剤として働くキヌレン酸等を少なくできるので品質が安定化します。

530 日光臭

標準見本: 清酒を透明瓶に入れ3日間日光にあてる

関連する用語: けもの臭

青瓶や透明瓶に詰めた清酒を直射日光にあてると着色度が増加するとともに発生するにおい。
由来: トリプトファン分解による3-メチルインドール、メチオニンの分解によるメルカプタン(622)などによると考えられる。

表4 貯蔵中のトリプトファン分解物の変化

生成物	初期値 (ppb)	40°C, 6日後 (ppb)	
		暗中	光 (30kLx) 下
ノルハルマン	n.d.	2.3	49.9
ハルマン	5.7	14.5	792.3
1-エチル-β-カルボリン	痕跡	0.1	98.1
3-インドールカルボキシアルデヒド	0.6	0.4	41.0
カルバゾール	0.1	0.5	12.1
3-メチルインドール	n.d.	n.d.	0.1

透明びんに貯蔵、小泉氏のデータを引用

●▲■ 620 硫化物様

硫化物様のグループには硫化水素 (621)、メルカプタン (622)、DMS (623)、ポリスルフィド (624) が含まれます。

ポリスルフィドの参照標準物質ジメチルトリスルフィド (DMTS) は、磯谷らにより貯蔵した清酒中に閾値以上存在することが確認されました。DMTS の検出閾値は 0.18 μg/L ときわめて低くたくあん漬け様の不快なおいですが、少量存在することで長期貯蔵酒の複雑なかおりにも寄与しています。DMTS はメチオニンの代謝に関連して派生する前駆物質 (図5) などから生じると考えられており、醪中における前駆物質の挙動などを含め現在研究が行われています。

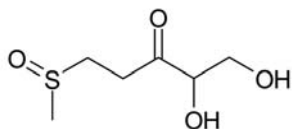


図5 DMTS 前駆物質のひとつ
1,2-Dihydroxy-5-(methylsulfinyl)pentane-3-one

621 硫化水素

Hydrogen Sulfide
CAS 7783-06-4, MW 34.1, bp -61°C



弁別閾値 (検知): 31μg/L
清酒中の含有量: 不明

関連する用語: 硫香

ゆで卵、温泉のにおい。もろみや火入れしたばかりの清酒ではみられるが、市販製品にはほとんどない。
由来: 酵母の含硫アミノ酸の代謝により発酵中に生成される(醪前中期) または、熱によるシステイン、システチンの分解。
分析法: ガスクロマトグラフィー

622 メルカプタン

Ethyl mercaptan, Ethanethiol
CAS 74-08-1, MW 62.1, bp 35°C
Methyl mercaptan, Methanethiol
CAS 74-93-1, MW 48.1, bp 6°C



弁別閾値 (検知): 0.41μg/L
清酒中の含有量: 0-2μg/L
(メチルメルカプタン)

関連する用語: びん香、ひなた香

玉ねぎやガスのおい。
由来: 熱、光等によるメチオニンの分解。
標準見本はエチルメルカプタンだが清酒中ではメチルメルカプタンが主である。
分析法: ガスクロマトグラフィー

623 DMS

Methyl sulfide, Dimethyl sulfide
CAS 75-18-3, MW 62.14, bp 38°C



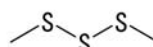
弁別閾値 (検知): 6.7μg/L
清酒中の含有量:
0-44μg/L

関連する用語: 古米酒臭

古米を使用した酒でみられる青海苔やコーンスープを連想するにおい。
由来: 古米をエチルプロマイドで燻蒸することで生じるS-メチルメチオニンスルフォニウムを含むタンパク質の分解による。
分析法: ガスクロマトグラフィー

624 ポリスルフィド

Dimethyl trisulfide (DMTS), Methyl trisulfide
CAS 3658-80-8, MW 126.27, bp 165-170°C



弁別閾値 (検知): 0.18μg/L
清酒中の含有量:
0-1.1μg/L

関連する用語: 漬物臭

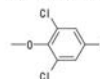
たくあん漬け様のにおい。老香の構成成分。
由来: 含硫アミノ酸メチオニンの代謝に関連して派生する物質などから生じると考えられる。
分析法: ガスクロマトグラフィー

●▲■ 720 カビ臭

カビ臭 (720) は、本誌 10 II の Tips for B・F・D で岩田氏が解説しているように、主として 2,4,6-トリクロロアニソール (TCA) に由来します。環境からの汚染の他、TCA の前駆体の 2,4,6-トリクロロフェノール (TCP) が、麴を製造する際に用いる木製器具に存在すれば、麴菌が TCP をメチル化して TCA を生成することが明らかになっています。

720 カビ臭

2,4,6-trichloroanisole (TCA)
CAS 87-40-1, MW 211.47, bp 132°C at 28mm



弁別閾値 (検知): 0.75ng/L
清酒中の含有量:
0-280ng/L

関連する用語:



ワインのコルク臭と同一のカビくさいにおい。特に吟醸酒など活性炭の使用量が少ない酒で問題となる。
由来: TCAに汚染された製造工程や貯蔵時の木製設備・器具から。TCAは、TCP(前駆体)をカビ(麴菌を含む)が分解して生じる。
分析法: ガスクロマトグラフィー

●▲■ 810 ジアセチル

発酵バターやヨーグルト様のやや甘いにおい。ジアセチルは乳酸菌汚染の他、発酵中酵母により生成されたアセト乳酸の分解により生成されるため、発酵食品全般でその制御が重要なおい。

830 酸臭

810 ジアセチル
Diacetyl, 2,3-Butanedione
CAS 431-03-8, MW 86.09, bp 87-88°C

弁別閾値(検知): 83µg/L
清酒中の含有量:
痕跡 - 500µg/L

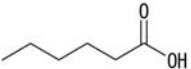

関連する用語: **バター様、ヨーグルト様、(つわり香)**

発酵バターやヨーグルト様のやや甘いにおい。
由来: α-アセト乳酸が大量にある時期での上槽(酵母との分離)、または乳酸菌による汚染。
分析法: ガスクロマトグラフィー

820 脂肪酸

吟醸酒の一部で見られる油・樹脂様のにおいです。脂肪酸合成系を変異させたカブロン酸エチル高生産酵母を使用するとカブロン酸の生成量も多くなり、多いものでは50mg/Lを超えるものがあります。(図6) そのため、火入れや貯蔵中にカブロン酸エチルが減少すると、カブロン酸の特性が目立つようになります。この点からも、吟醸酒の貯蔵出荷管理には細心の注意を払う必要があります。

820 脂肪酸
n-Caproic acid, Hexanoic acid
CAS 142-62-1, MW 116.16, bp 205°C






弁別閾値(検知): 2.3mg/L
清酒中の含有量:
4-40mg/L

関連する用語:

吟醸酒の一部で見られる油・樹脂様のにおい。
由来: 酵母が発酵中に生成する。
脂肪酸合成系を変異させた酵母を使用するとカブロン酸エチルが増加する一方で、その前駆物質であるカブロン酸が増加する。
分析法: ガスクロマトグラフィー

831 酢酸
Acetic acid
CAS 64-19-7, MW 60.05, bp 113°C

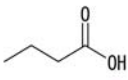




弁別閾値(検知): 37mg/L
清酒中の含有量:
38 - 280mg/L

関連する用語:

由来: 酵母が発酵中に生成する(過剰な通気や醪が空気と接触する面積が大きい場合に多くなりやすい)、または乳酸菌等による汚染。
分析法: 酵素法、液体クロマトグラフィー

832 酪酸
n-Butyric acid, Butanoic acid
CAS 107-92-6, MW 88.10, bp 164°C

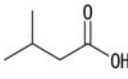




弁別閾値(検知): 4.3mg/L
清酒中の含有量: 不明

関連する用語: **柿渋香**

銀杏、チーズ様のにおい。
由来: 乳酸菌による汚染、または柿渋からの移行。
分析法: 液体クロマトグラフィー

833 イソ吉草酸
Isovaleric acid, 3-methylbutanoic acid
CAS 503-74-2, MW 102.1, bp 177°C

弁別閾値(検知): 0.41mg/L
清酒中の含有量: 不明

関連する用語:

納豆様の汗くさいにおい。
由来: 麹の枯草菌汚染。
分析法: ガスクロマトグラフィー

(Text. H.Utsunomiya)

主な参考文献
日本醸造協会誌 101, 125-131 (2006)
日本醸造協会誌 98, 125-131 (2003)
醸造物の成分 日本醸造協会 (1999)

宇都宮仁 (うつのみやひとし)
独立行政法人酒類総合研究所情報技術支援部門 部門長
(プロフィールは、前号をご覧ください。)

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。

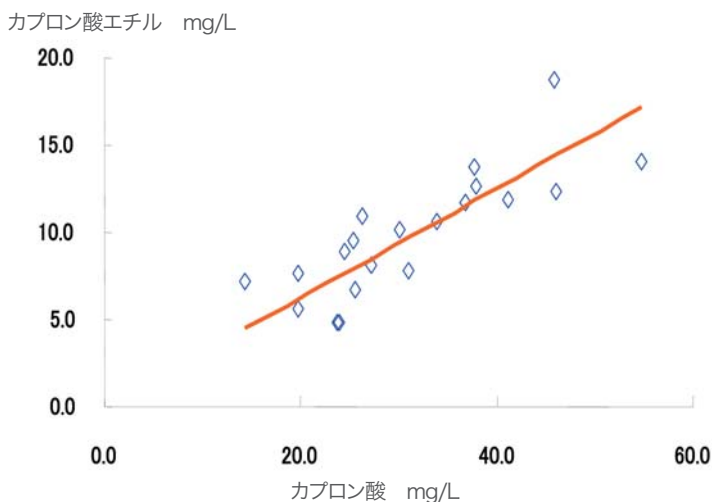


図6 カブロン酸とカブロン酸エチルの関係
試料: 全国新酒鑑評会 (17BY) において「脂肪酸」の指摘を受けた酒 (n=20)