

蛍光指紋法による清酒の熟成評価

1. はじめに

清酒には多種多様な成分が含まれており、その数は数百種類にもものぼるといわれています。これらの成分が貯蔵期間中に光や温度、酸素などの影響を受けて複雑に変化し、しぼりたての新酒の特徴である瑞々しくさわやかな香りと味わいから丸く調和のとれた風香味へと熟成が進んでいきます。酒造企業では、熟成の進み具合を予想して、調合や味の矯正、出荷の時期を判断していますが、その判断は熟練の酒造技術者の経験と勘に委ねられています。しかし、熟成変化を予測することはなかなか難しく、保存状況によっては熟成が進みすぎて過熟と呼ばれる状態になることもあります。もちろん、熟成具合は感覚的なものなので、同じ清酒であっても適度な熟成なのか過熟なのかの判断は人によって異なります。また、清酒は嗜好品であり、古酒のように熟成が進んでいる方が好ましいと感じる人もおられますが、一般には熟しすぎたものはあまり好まれません。さらに、ここ数年は新型コロナウイルス感染症の影響による出荷遅延などが生じ、熟成管理の必要性が一層高まっています。こうしたことから、清酒の熟成や劣化を簡便に見極める技術が求められています。

2. 清酒の熟成を判断する方法

清酒の熟成具合を判断するため、いくつかの方法が提案されています。官能評価は、清酒の品質を人の五感を使って最も直接的に評価する手法ですが、熟成の判断にも使われています。着色度は測定が簡便なため、よく使われる指標です。清酒は時間とともに褐色になります(図1)が、この着色を430 nmにおける吸光度(着色度)として測定します。熟成が進むと生成する3-デオキシグルコソシ、ソトロン、ジメチルトリスルフィドやイソバレルアルデヒドなどの成分をHPLCやGCにより定量することも行われています。



保存前 45°C, 4週間 保存 45°C, 16週間 保存

図1 清酒の着色の経時変

一方、清酒にはチロシンやトリプトファン、リボフラビン類などの複数の蛍光物質が含ま

れていますが、熟成が進むと1,2,3,4-テトラヒドロハルマン-3-カルボン酸(MTCA)やハルマンのような蛍光物質が新たに生成してきます。そこで本稿では、蛍光指紋法と呼ばれる方法を使って、清酒の蛍光スペクトルが保存中にどのように変化していくかを追跡した例について紹介します。

3. 蛍光指紋とは

蛍光指紋法は、試料に照射する励起光の波長を連続的に変化させながら蛍光スペクトルを測定する手法です。得られた結果は、励起波長(Ex)、蛍光波長(Em)、蛍光強度からなる3次元データであり、等高線図で描かれる蛍光強度の分布が指紋に似ていることから蛍光指紋と呼ばれています。

蛍光物質は特定の励起波長に対して固有の蛍光スペクトルパターンを持っています。このため、従来の蛍光分光法では測定する成分に応じた単一の励起光を照射して蛍光スペクトルを測定していました。これに対し、蛍光指紋法では一度の測定で複数の励起波長における蛍光スペクトルが網羅的に得られます。食品には、複数の蛍光成分が混在していることが多くあります。蛍光指紋法はこのような試料の品質評価や試料中の蛍光成分の定量に有効です。農産加工品の種別や産地判別、成分の定量への活用が研究されています。酒類ではワインや泡盛などの品質評価への利用が試みられています。

4. 清酒の蛍光指紋と保存条件との関係

最初に、新酒と古酒の蛍光指紋を比較しました(図2)。新酒ではEm=300 nm付近に2つの大きな蛍光ピークが観察されました。10年以上保管した古酒ではこれらのピークに加えて、Em=420 nm付近に3つのピークが観察されました。この420 nm付近のピークは、保存期間とともに生成してくる成分を反映していると考えられました。

そこで、20点の清酒を6~45°Cで約1年間保存し、その間、経時的に蛍光指紋を測定しました。図3に清酒の保存前(初発)の蛍光指紋、及び各保存条件における差スペクトル(各保存条件の蛍光指紋から初発の蛍光指紋を差し引いたもの)の一例を示します。初発の清酒にはEx/Em=230/300、280/300、230/350、及び295/367の位置(それぞれ図中a、b、c、d)に蛍光ピークが観察されました。

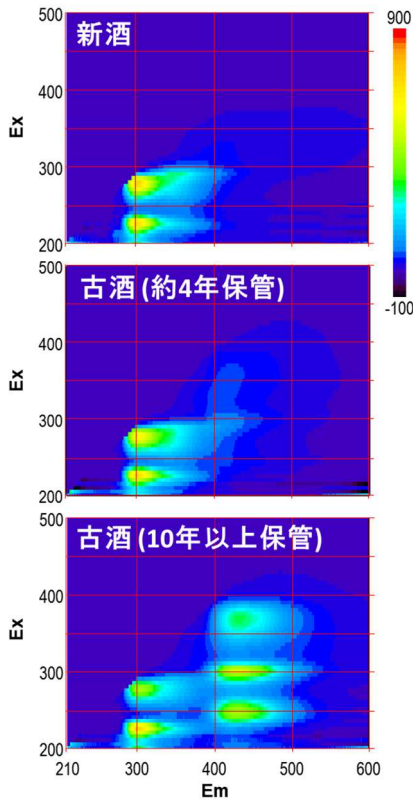


図2 新酒と古酒の蛍光指紋

差スペクトルを見ると、6°Cや25°Cでの保存ではc、d及び345/529(図中e)付近の蛍光強度が時間の経過とともに増加しました。一方、45°Cではc、e、300/420(図中f)、及び360/420(図中g)の蛍光強度は時間とともに

増加しましたが、a、b、dの強度は逆に低下しました。同様の変化は、程度の差はあるものの他の清酒でも観察されたことから、清酒の熟成評価に蛍光指紋が活用できる可能性が認められました。

清酒に含まれていると考えられる幾つかの蛍光物質の蛍光指紋との比較から、aとbはチロシン、dとcはトリプトファンとMTCA、gとfはハルマンに由来する蛍光ピークであることが示唆されました。さらに、部分的最小二乗回帰を用いて、清酒の蛍光指紋からMTCAとハルマンの濃度推定を行ったところ、HPLCによる定量と比較して迅速かつ良好にこれらの成分の濃度推定が可能であることが示されました。

5. おわりに

当センターでは、今回ご紹介した蛍光指紋法だけでなく、HPLCやGC-MSなどの様々な分析機器を活用して、食品の成分分析を行っています。分析依頼や技術相談などお気軽にお問合せください。

参考資料

- 1) 石原：食品工業技術センターニュース 2021年3月号
- 2) 蔦ら：日本食品科学工学会誌，64，577 (2017)
- 3) Yinら：Food Sci. Technol. Res., 15, 27(2009)

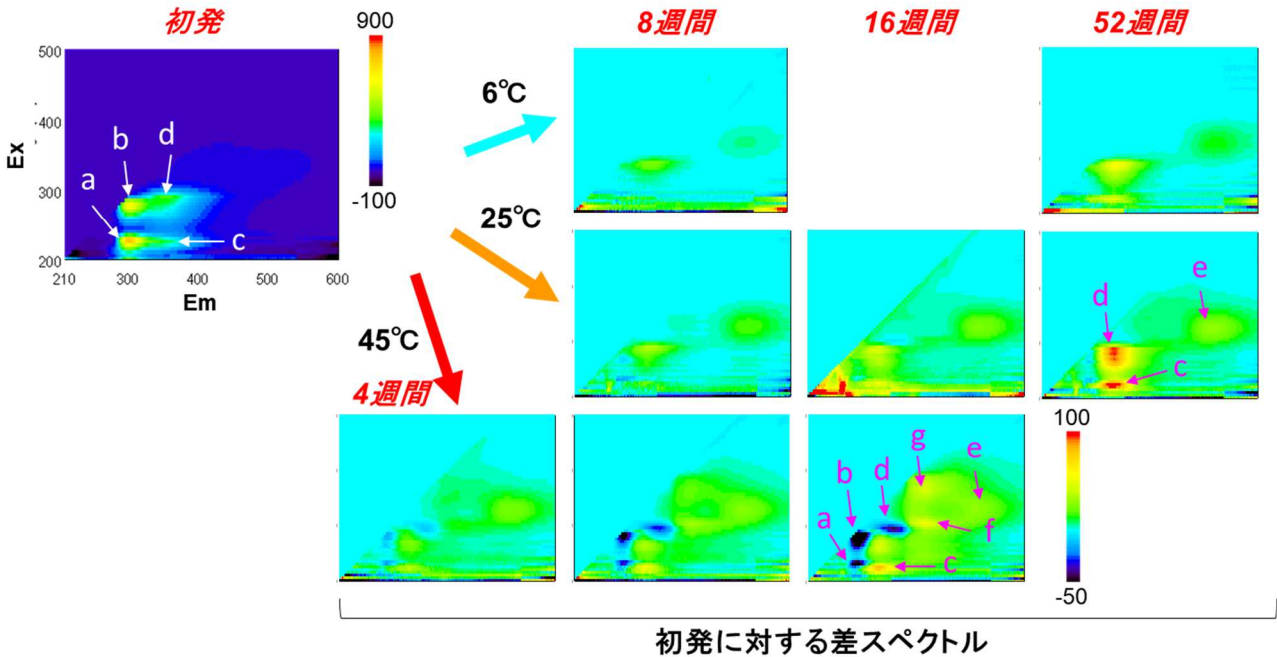


図3 保存中の清酒の蛍光指紋

保蔵包装技術室：近藤徹弥

研究テーマ：微生物や酵素の機能を利用したものづくりや機能評価法の開発

担当分野：食品化学、分析化学、微生物一般

編集・発行

あいち産業科学技術総合センター食品工業技術センター

令和 5 年 1 月 20 日発行

住所 〒451-0083 名古屋市西区新福寺町 2-1-1

TEL(直通) 総務課 052-325-8091 発酵バイオ技術室 052-325-8092

分析加工技術室 052-325-8093 保蔵包装技術室 052-325-8094

FAX 052-532-5791

URL : <http://www.aichi-inst.jp/shokuhin/> E-mail : shokuhin@aichi-inst.jp

フルカラーの web 版センターニュースはこちらから→

