

## 3-DG を指標とした清酒の熟度測定 (II) \*

山口 佑子\*\*、中山 繁喜\*\*、菊地 潔\*\*\*

3-デオキシグルコソン (3-DG) を指標とした酒質劣化の判別方法を検討している。今回、呑み切り時の 3-DG 濃度測定、火入れ条件別の 3-DG 濃度変化、同一商品の経時的な 3-DG 濃度変化について検討した。その結果、火入れ時の急冷の有無や、貯蔵条件が 3-DG 濃度の増加に影響することを確認した。

**キーワード : 3-DG、酒質劣化**

## The Use of 3-Deoxyglucosone in the Measurement of Sake Staling(II).

YAMAGUCHI Yuko, NAKAYAMA Shigeki and KIKUCHI Kiyoshi

3-Deoxyglucosone (3-DG) concentrations in sake has a correlation with the degree of seasoning from sensory tests, so we used 3-DG as an index of the staling of sake. In this study, we measured 3-DG concentrations in matured sake which were collected in *Hatunomikiri*. Moreover, we confirmed that the 3-DG concentrations in sake have a correlation with condition of pasteurization. And we measured 3-DG concentrations in same commodity of 6/18-12/20. As a result, 3-DG concentrations in sake that of pasteurized with rapid cooling haven't increased at 15°C or less.

**key words : 3-DG, sake staling**

### 1 緒 言

清酒は、搾りたての新酒を一定期間貯蔵することにより香味の調和が取れ、いわゆる飲み頃となることが知られている。その一方で清酒は品質の変化しやすい酒類であるため、温度や保存期間などの条件によって過度に熟成が進み、味のダレや老香味に変わる等酒質劣化を起こした商品を消費者が手にする可能性を持っている。清酒のイメージを低下させないためにも、そのような事を何らかの方法で防ぐ必要がある。

清酒の熟成の指標としては、着色度<sup>1)</sup>やメイラード反応の中間生成物である 3-デオキシグルコソン(3-DG)<sup>2)</sup>が知られている。貯蔵着色物質の主成分であると言われているメラノイジンやカラメルは活性炭でほとんど除去できるが、実際に着色が無い酒でも熟成感が強く残り、過熟と判断される酒が散見される。一方、清酒中の 3-DG 量と官能評価による熟度の間には高い相

関があることが報告されている<sup>3)</sup>。清酒中の 3-DG 量は微量であるため、官能的には直接影響を与えず<sup>4)</sup>、活性炭処理での除去は不可能であるため<sup>5)</sup> 熟成の指標として適している。酒中の 3-DG 濃度測定には 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンで誘導体化し HPLC で測定する方法<sup>3)</sup>が知られているが、我々は更に感度の良い方法として 2,3-diaminonaphthalene と 3-DG の反応により生じた誘導体を検出する方法<sup>5)</sup>の酒への応用を検討してきた。前報<sup>6)</sup>では、その方法を用いて保存温度による 3-DG 増加量の違いと、実際の流通経路を辿った商品の 3-DG 量の変化について検討した。今回は、製造場内での清酒の熟成傾向を確認するため、初呑み切り時の 3-DG 濃度、火入れ条件別の 3-DG 濃度変化、同一商品の出荷時における 3-DG 濃度の変化について検討したので報告する。

\* 県産清酒の品質向上に関する基礎技術の実証 第二報  
\*\* 食品醸造技術部  
\*\*\* 岩手県酒造協同組合

## 2 実験方法

### 2-1 呑み切り時の3-DG濃度測定

H20年の初呑み切り時に、熟成が進み気味と評価された酒9社15点の3-DG濃度を測定した。すべてH19BY醸造酒である。

### 2-2 火入れ条件別の3-DG濃度変化

当センター試験醸造酒(H21BY醸造、吟醸酒)を300ml瓶にて65℃で火入れし、①急冷、②1日かけて常温まで冷却、③2日かけて常温まで冷却した。これらの酒サンプルを、-30℃、4℃、15℃にて2ヶ月保存し、各時点での3-DG濃度を測定した。

### 2-3 3-デオキシグルコソソ (3-DG) の測定

3-DGは、楠らの方法<sup>7)</sup>およびUsuiらの方法<sup>8)</sup>をもとに、酒中の3-DGに適した測定条件で測定した。すなわち、酒サンプル200 $\mu$ lに6%過塩素酸200 $\mu$ lを加えて遠心後、上清に飽和炭酸水素ナトリウム400 $\mu$ lを加えて中和した後、0.25%2,3-diaminonaphthalene (DAN) 20 $\mu$ lを加え、4℃で一晩反応させる。酢酸エチル800 $\mu$ lを加えて反応生成物を抽出し、蒸発乾固した後メタノール100 $\mu$ lで再溶解し、HPLC解析に供した。

HPLCの分析条件

カラム: GLサイエンス社製 Inertsil ODS-3 4.6 $\times$ 250mm

移動相: 純水-アセトニトリル

グラジエント条件: 0min (アセトニトリル=14.5%)  $\rightarrow$

70min (アセトニトリル=31.5%)

流速: 1.0ml/min

検出波長: UV268nm

カラム温度: 40℃

試料: 10 $\mu$ l

装置はAlliance 2690、検出器はWaters 486 (全てWaters社)を用いた。

### 2-4 同一商品の3-DG濃度変化

県内A社の協力を得て、同一商品の瓶詰め時にサンプリングを行い、H19BY製造酒からH20BY製造酒に切り替わるまでの約5ヶ月間の3-DG濃度を測定した。商品は精米歩合70%の純米酒で、瓶詰め時に炭素ろ過処理を行っている。また、瓶詰め前の容器番号は混合のため同一ではない。

## 3 結果および考察

### 3-1 呑み切り時の3-DG濃度測定

H20年初呑み切り時に熟成が進み気味と評価された酒の3-DG濃度を表1に示した。比較として「若い」と判断された酒も数点分析しているが、それらの3-DG濃度が1.5~7 $\mu$ M程度であったのに対して(データ非表示)、10 $\mu$ Mを超えているものがほとんどであった。特に精米歩合の高い酒は3-DG濃度が高い傾向が見られた。

### 3-2 火入れ条件別の3-DG濃度変化

各火入れ条件における3-DG濃度を表2に示した。火入れ後急冷したサンプルと、1日または2日かけて冷却したサンプルでは3-DG濃度が大幅に異なり、一方、保存温度による3-DG濃度差は見られなかった。

これらの結果より、火入れ後の冷却までの期間で3-DG濃度(熟度)に大きく影響が出ること、15度以下の保存条件では3-DG濃度(熟度)への影響が少ないことが確認できた。

また、火入れ後の3-DG濃度(初発の濃度)がある程度高いと、保存中の3-DG濃度増加が早くなる傾向が見られた。これは、前報での結果に一致している。

表1 H20年初呑み切り時の3-DG濃度

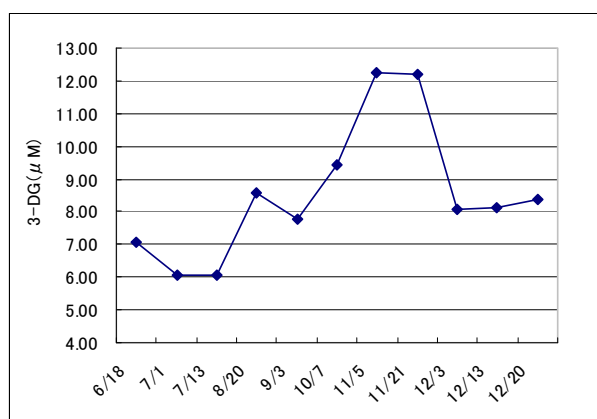
	種類等	精米歩合	醸造年度	3-DG ( $\mu$ M)
A社	純米酒	70	19	13.91
A社	普通酒	70	19	12.03
A社	純米酒	60	19	13.15
B社	普通酒	90	19	13.40
C社	純米酒	60	19	6.59
D社	純米酒	60	19	15.23
E社	純米酒	60	19	8.56
F社	普通酒	70	19	10.85
F社	特別純米酒	60	19	3.04
G社	純米吟醸酒	50	19	13.45
G社	純米大吟醸酒	45	19	3.52
G社	本醸造酒	70	19	16.49
H社	普通酒	70	19	7.51
H社	純米吟醸酒	45	19	6.73
I社	普通酒	70	19	16.59

表2 火入れ条件別の3-DG 濃度変化

冷却条件	火入れ直後(μM)	2ヶ月後(μM)	
		4℃保存	15℃保存
急冷	2.66	2.78	2.96
1日	6.06	6.89	7.46
2日	7.86	8.34	8.56

## 3-3 同一商品の3-DG 濃度変化

3-1にて呑み切り時3-DG濃度が高い傾向にあったA社に協力いただき、蔵内での貯蔵期間中の3-DG濃度変化を調べた。6月18日から12月20日にかけて11回、同一製品の瓶詰め時にサンプリングした酒の3-DG濃度変化を図1に示した。戻入酒などの関係から、一部は19BYと20BYのブレンド出荷であるが、12月3日詰め以降は19BYの比率が低く、ほぼ20BY酒に切り替わっていると考えて良い。19BY酒が中心であった11月21日詰めまでは、経時的に3-DG濃度が増加している。特に、9月以降は一部20BYブレンドであることを考慮すると、濃度上昇が著しいといえる。製造場での保存中の温度は平均3~12℃(夏季最高で15℃、冬季最低で2℃)と冷涼な条件であり、保存状況は良好であるが、夏季の高温時に一時的に温度が上昇している可能性もある。また、火入れ温度が約70℃と高くタンク容量も大きいと、保存条件よりも火入れ後から冷却までの時間の影響が大きいと考えられる。3-2で考察したとおり、火入れ後の3-DG濃度(初発濃度)が保存中



瓶詰め日	製造年度
6/18~10/7	19BY
11/5~12/3	19BY、20BY
12/3~12/20	20BY

図1 同一商品の3-DG 濃度変化

の増加速度に影響することが、この試験からも推察される。また、この製品は精米歩合70%の純米酒であることからアミノ酸などの含有成分が多く、3-DG濃度の増加にはその点も影響していると考えている。

## 4 結 言

前報で報告した流通試験で流通開始時より3-DG濃度の高いものが認められたこと、また、呑み切り時に3-DG濃度が高い酒が見られたことから、蔵内での保存状態を確認する試験を行った。今回の試験結果より、蔵内での保存温度が15℃以下であっても、火入れ後の3-DG濃度が高い場合には熟度の変化に注意が必要であると言える。また、各蔵が感じている「熟しやすい商品」はそれぞれ異なり、火入れの影響、保存温度の影響、酒質の影響など原因は様々であるといえる。今後はどこに問題があるのか、各蔵に個別対応で解決していく必要がある。

本研究は盛岡市産学共同研究事業補助金を受け、岩手県酒造協同組合との共同で行ったものである。

## 文 献

- 岡智、大津正記：日本農芸化学会誌，**39**，457-461(1965)
- 岩野君夫ら：日本醸造協会誌，**65**，59-62(1970)
- 野村ら：日本醸造協会誌，**100**，141-145(2005)
- 岩野君夫ら：日本醸造協会誌，**65**，63-65(1970)
- 岩野君夫ら：日本醸造協会誌，**66**，500-503(1971)
- 山口佑子、中山繁樹、菊池潔：岩手県工業技術センター研究報告，**16**，137-140(2009)
- 楠ら：DOJIN News，**98**，(2001)
- Usui, T. *et al*：Biosci. Biotechnol. Biochem. **71**，2465-2472(2007)