

# 清酒のカビ臭の分析と防止法

研究企画知財部門 藤田 晃子

## 1. はじめに

酒類にカビ臭が発生すると、品質が著しく損なわれます。ワインについてはカビ臭（コルク臭）の原因物質が2,4,6-トリクロロアニソール（TCA）であること、その認知閾値が2 ng/1 と極めて微量であること、前駆体の2,4,6-トリクロロフェノール（TCP）がカビによりメチル化されて生成することが明らかにされています（図1）。清酒のカビ臭は、吟醸酒や純米酒等の高級酒で多く発生することが知られています。当研究所ではこれまでに清酒のカビ臭原因物質の推定、汚染経路の解明、防止法の検討等を行ってきましたので、それらの結果をまとめて紹介します。

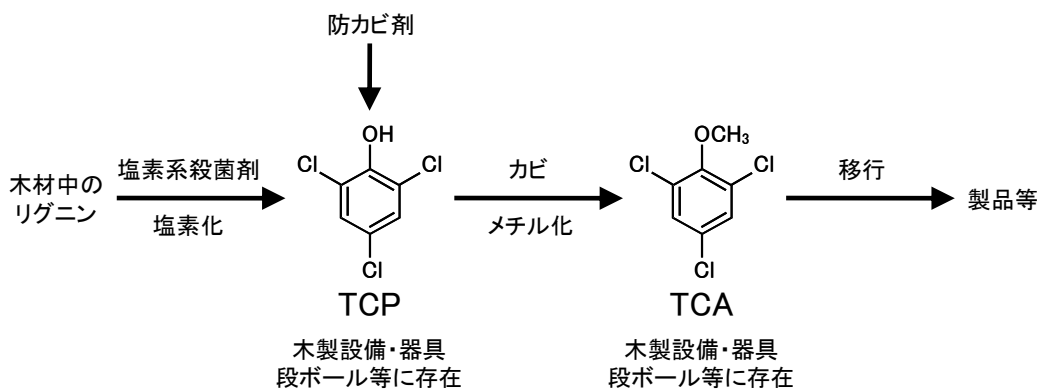


図1 TCA の汚染経路

## 2. 清酒中のカビ臭の分析と原因物質の推定

平成14酒造年度全国新酒鑑評会出品酒（出品点数1065点）のうち、審査員3名以上からカビ臭の指摘を受けた酒17点について、SBSE（Stir Bar Sorptive Extraction）法によりTCAの分析を行いました<sup>1)</sup>。その結果、12点においてTCA濃度が清酒の閾値（1.7 ng/1）以上でした。次に、カビ臭強度のマグニチュード評価対数値とTCA濃度対数値との関係を検討したところ、正の相関がありました。これらの結果により、TCAが清酒のカビ臭原因物質であると推定されました。

## 3. 清酒のカビ臭の汚染経路と防止法

清酒中から閾値を超える濃度のTCAが検出された清酒製造場の麴（箱麴法）を引き込み以降経時的に採取し、TCA、TCP、及び麴菌体量を測定しました<sup>1)</sup>。その結果、TCAは仲仕事以降、麴菌体量の増加とともに増加すること、TCPは盛りから仲仕事にかけて増加し、以後減少することが分かりました（図2）。また、市販種麴を用いてTCPからTCAへの変換能を調べたところ、使用した11種類の市販種麴は全てTCPをTCAに変換する能力を持っていました<sup>2)</sup>。このことから、麴がTCAによるカビ臭汚染の原因のひとつであると考えられました。

一方、TCA汚染が確認された木製パレット（TCA 800 ng/g）上に清酒の入った斗瓶（ポリエチレンラップ+アルミホイルで覆った状態のもの）を置いたところ、放置後4日で閾値を超える濃度のTCAが検出されました。従って、清酒にTCAが直接接触しない場合でもTCA汚染を受けることが分かりました。さらに、木製の櫓棒や上槽用の袋からもTCAが検出されたことから、TCAによるカビ臭には様々な汚染経路があるものと考えられました。

カビ臭汚染を防止するために重要なことは、麴室や貯蔵庫などの木材や木材製品の殺菌において、次亜塩素酸塩の使用を禁止することです。これを徹底すれば、TCA の前駆物質の TCP が生成されず、TCA によるカビ臭汚染が防止できます。一方、すでにカビ臭で汚染されている製造場においては、TCA 等を分析して汚染場所を特定し、汚染用具等の熱湯洗浄や取り替えを行う等の対策をとる必要があります。

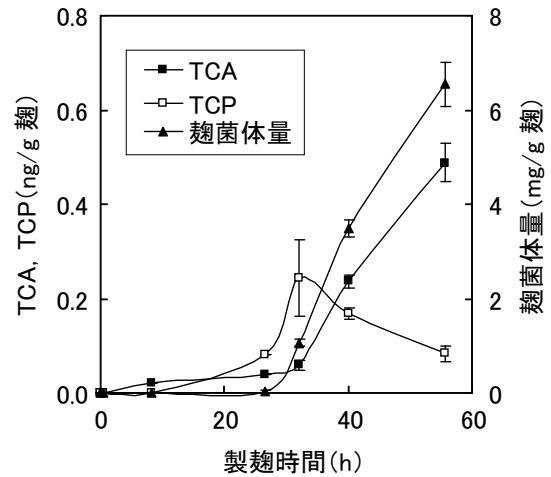


図2 製麴中の TCA、TCP、及び麴菌体量の変化

#### 4. カビ臭の生成に関与する麴菌のメチル基転移酵素遺伝子の探索

ワインにおいてはコルク栓に生えるカビの一種、*Trichoderma longibrachiatum* から S-アデノシルメチオニン (SAM) をメチル基供与体とするクロロフェノール O-メチルトランスフェラーゼが見つっていますが、麴菌においては TCP から TCA への変換に関与する酵素は特定されていません。そこで、カビ臭生成を根本的に防止することを目的とし、麴菌について TCP のメチル化に関与する酵素をコードする遺伝子の探索を試みました<sup>3)</sup>。

まず、麴菌 *Aspergillus oryzae* のゲノムデータベース (<http://nribf21.nrib.go.jp/CFGD/>) より、SAM 依存性メチルトランスフェラーゼあるいは O-メチルトランスフェラーゼをコードしていると推定されている 76 遺伝子を抽出しました。このうち、37 遺伝子について破壊株の作成を試みた結果、34 遺伝子の破壊株が得られました。

遺伝子破壊株を用いて TCP を添加して製麴を行った結果、A0080521000231 の遺伝子破壊株を用いた麴において TCA の生成量が特に少なく、対照株の 12% でした。一方、その麴の α-アミラーゼ活性、グルコアミラーゼ活性、酸性カルボキシペプチダーゼ活性、酸性プロテアーゼ活性、及び菌体量は対照株と同様でした。従って、この遺伝子が製麴中に TCP の TCA への変換に関与する主要な O-メチルトランスフェラーゼをコードしている可能性が示唆されました。

今後は、A0080521000231 によりコードされる O-メチルトランスフェラーゼを生産しない実用麴菌の育種が期待されます。

#### 5. おわりに

全国新酒鑑評会出品酒について TCA 濃度が閾値以上のものは年々着実に減少してきていますが、平成 22 酒造年度も閾値以上のものが 875 点中 19 点 (2.2%) ありました。当研究所では今後もカビ臭の分析を実施し、酒類のカビ臭問題の改善に協力したいと考えています。

#### 6. 参考文献

- 1) 岩田ら, 醸協, 102, p90-97 (2007)
- 2) 岩田ら, 醸協, 104, p777-786 (2009)
- 3) 遠藤ら, 醸協, 106, p556-561 (2011)