

ウイスキー中の分子凝集構造と熟成年数との相関関係の解明 Clarification of the Correlation between Molecular Aggregation Structure in a Whisky and Aging of a Whisky

中村 典子^a, 田中 良和^a, 松井 啓祐^a, 勝元 幸久^a, 増永 啓康^b, 藤原 明比古^b
Noriko Nakamura^a, Yoshikazu Tanaka^a, Keisuke Matsui^a, Yukihiisa Katsumoto^a,
Hiroyasu Masunaga^b, Akihiko Fujiwara^b

^aサントリーグローバルイノベーションセンター(株), ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aSuntory Global Innovation Center Limited, ^bJASRI

小角 X 線散乱(SAXS)測定法を用いてウイスキー中に存在する構造体の評価を行い、熟成年数と構造体の変化についての相関を調べた。ウイスキーには百ナノメートルを超える構造体と低分子成分との混合溶液であることが明らかとなり、ウイスキーの熟成に伴いそれらの成分量は増大していることが明らかとなった。熟成年数が増加するに伴い、樽由来の成分である小さな構造体が増加するのと同時に大きな構造体成分も合わせて増加した。

キーワード： ウイスキー、熟成、小角 X 線散乱

背景と研究目的：

酒や食品などにおける長期間の熟成工程は、香味・品質の向上に非常に有効なプロセスである。熟成には様々な化学的・物理的変化が関わっているが、その多岐にわたる複雑なメカニズムについての知見は限られており、未解明な部分が多い。特に、ウイスキー等の蒸留酒に関しては香味成分の化学的変化に加え、水・アルコール・酒成分による高次構造の形成によって口当たりがまろやかになると考えられている。このような構造はクラスターという言葉で呼ばれることはあるが、その存在を直接に証明した報告はなく、実態も不明であり、蒸留酒の熟成に伴う変化が科学的に理解されているとは言い難い。私たちは、経年によるこのような高次構造体の変化が熟成の促進およびまろやかさに繋がると考えていることから、水・アルコール・酒成分による高次構造が正確に測定でき、さらにその結果と官能(アルコール刺激の低減)との相関付けを行うことで、これまで謎であった酒の熟成メカニズムの一端を明らかにできると考えた。

我々はウイスキーのまろやかさの経年増加が水、エタノール、樽由来成分の三要素の構造体形成によって結果的にエタノールがマスクキングされ、アルコール刺激が低減するのではないかと仮定した。また、熟成に時間がかかる理由として、形成された構造が安定化するのに時間を要するためではないかと考えた。この仮説を検討・証明するために、小角 X 線散乱測定法を用いて各年代のウイスキーの比較検討を行った。

実験：

熟成年数が 12、18、25 年のシングルモルトウイスキー山崎、白州及び未熟成のウイスキー(ニューポット)を試料として、BL40B2 にて溶液散乱測定が実施された。熟成されたウイスキーは琥珀色をしており、ニューポットは無色透明である。ニューポットのエタノール分率は約 60%、他のものは約 43%である。それぞれ溶液は 10 μm 厚の石英ガラス窓を窓材とする行路長 3 mm のセルに入れられた。波長 0.1 nm、カメラ距離 2.1 m、X 線照射時間 10 分及び 5 分の条件にて、イメージングプレート検出器(R-AXIS VII)を用いて散乱測定が実施された。カメラ距離は校正された鶏の腱コラーゲンを用いて決定された。一次元散乱プロファイルは、二次元散乱像の円環平均により得られた。ウイスキーと同じ濃度のエタノール溶液をバックグラウンドとし、ウイスキー中の凝集体構造評価がなされた。

結果・考察：

図 1 に熟成年数の異なる山崎ウイスキーの SAXS プロファイルを示す。未熟成のウイスキーであるニューポットの散乱強度(黒破線)は、 $q = 0.07 \sim 4 \text{ nm}^{-1}$ の領域でほぼ一定の値であり、 nm を超えるサイズの大きな構造体はほとんど存在しないことが確認された。○で示された樽熟成させたウイスキーの散乱プロファイルにおいては、すべての熟成年数において低波数領域で立ち上がる散乱プロファイルが得られ、熟成年数の増大とともに散乱強度が増大した。 $q = 0.07 \text{ nm}^{-1}$ 近傍においても散乱強度の立ち上がりが観測されたことは、ウイスキー中には 100 nm サイズ以上の構造体の存在を示唆している。また、 $q = 1.0 \text{ nm}^{-1}$ 付近のブロードな屈曲の存在は、小さな構造体の存在を示唆している。そこで、小角領域では大きな構造体由来して散乱強度が指数関数的に減少する、広角領域では粒子構造に由来する構造が観測されると仮定し、散乱プロファイルを大きな構造体と小さな構造体の混合を示す eq. 1 によってフィッティングし解析を行った。第 1 項の F_{large} は大きな構造体の量を示し、 α は形状に起因するパラメータである。第 2 項の F_{small} と R はそれぞれ、小さな球状粒子の量と大きさを表している。図 1 の赤線は eq. 1 を用い散乱プロファイルのフィッティングの結果である。表 1 にフィッティングにより得られた F_{large} 、 F_{small} 、 α 、 R の値をそれぞれ示す。大きな構造体の量を示す F_{large} は、熟成年数の増加に伴い 0.18、0.85、1.1 と増大し、小さな構造体の量を示す F_{small} は 35、80、300 と増大した。また、 α は 4、3.5、3.4 となり球状に近い構造体の存在を示唆した。小さな構造体のサイズを示す R は 0.8 nm と一定であった。

以上の結果とウイスキーの製法から、ウイスキーの熟成及び味のまろやかさの起因について次のように考察した。熟成過程において年月の経過に伴い樽由来の成分がウイスキー中に溶け出す。樽由来の成分は低分子であり、大きさは 1 nm 程度である。この低分子成分の一部は疎水部を内側に、親水部を外側に配するミセルを形成し、そのサイズは 100 nm を超える大きさである。ミセル内部は疎水性であるため、エタノール分子や疎水性成分を多く取り込こむことから、味覚としての刺激を抑えることが可能となる。今後、他のウイスキーについても詳細に解析し、この予想の裏付けを行う予定である。

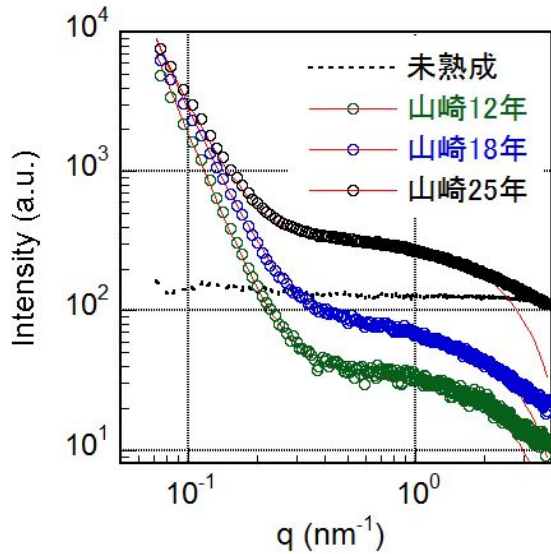


図 1. 熟成年数の異なる山崎ウイスキー(○)及び未熟成ウイスキー(破線)の散乱プロファイル。赤実線は eq.1 と表 1 を用いた計算値である。

$$I(q) = \underbrace{F_{\text{large}} \times q^{-\alpha}}_{\text{大きな構造体}} + \underbrace{F_{\text{small}} \left[\frac{3(\sin qR - qR \cos qR)}{(qR)^3} \right]^2}_{\text{小さな構造体}} \quad \text{eq. 1}$$

表 1. 大きなと小さな構造体に関するパラメータの熟成年数依存性

熟成年数	F_{large}	F_{small}	α	$R \text{ (nm)}$
12	0.18	30	4.0	0.8
18	0.85	80	3.5	0.8
25	1.10	300	3.4	0.8