

清酒オリゴ糖の構造と生成メカニズム

東京農業大学 応用生物科学部 醸造科学科 教授

博士（農学） 徳 岡 昌 文

1. はじめに

清酒は原料の米を米麹の酵素により分解する糖化と、生成したグルコースを酵母が代謝することでエタノールにするアルコール発酵を両輪として造られる。糖化においては、米麹に含まれる麹菌 *Aspergillus oryzae* の澱粉分解酵素が特に重要であり、巨大分子である澱粉を、 α -アミラーゼが内側から次々とランダムに分解し、生成したデキストリンやオリゴ糖をさらにグルコアミラーゼがグルコースへと分解する。これら酵素による協調的な米澱粉の分解と、酵母によるアルコール発酵が同じ容器内で進行する発酵様式が並行複発酵であり、清酒醪では両者のバランスを見極めて目的の酒質に誘導する。数週間かけて適切に誘導された清酒醪は、最終的に濾されることで清酒になる。この際、アルコール発酵に用いられなかった澱粉分解物は、酵母菌体とともに不溶性残渣として酒粕に残るものと、可溶性の糖として清酒に残るものに分かれる。1950年代の麻生ら¹⁾の研究において、清酒に含まれる糖は、全糖として4.53%、グルコース3.69%、サケビオース（ニゲロース）、コージビオース、イソマルトースといった2糖は合計0.49%、パノース、イソマルトリオースの3糖は合計0.16%、その他のオリゴ糖が0.2%と推定されている。筆者が清酒の糖に着目した時点では、この0.2%を占める糖の実態は漠然としており、その構造についての知見は一切なかった。

2. 清酒に含まれるオリゴ糖の分析

糖は清酒の主要な不揮発性成分であり、甘味に加



えて、粘稠性に関わるほか、清酒の香味のバランスに寄与するため、清酒品質に直結する重要な成分であるとされている²⁾。しかし前述の定量値は半世紀以上前の報告であり、その時代より分析技術は進歩し、酒造りも少なからず変化していることを鑑みると、再度、正確に清酒中のオリゴ糖を分析する意義は大きいと考えた。そこでまず初めに清酒中のオリゴ糖を高感度・高分解

能で検出する手法の構築に取組んだ。

オリゴ糖は発色団をもたず紫外吸収もない。そのためオリゴ糖の検出には屈折率に基づいた示差屈折率検出器や電気化学的に検出するパルスドアンペロメトリック検出器が用いられる。これらは定量と重合度解析が可能であるが、標準品が必要になる点で、未知のオリゴ糖の分析には不向きである。そこで、糖の重合度の情報を得ることができる点、高感度である点、さらにデータ処理により質量ごとに分離して検出が可能な点の優位性から、液体クロマトグラフィーによる分離と質量分析計を利用した検出を組合わせたLC-MSによる分析法を検討した。試行錯誤の結果、オリゴ糖の分離には、極性物質の分離に優れた親水性相互作用液体クロマトグラフィー（Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography; HILIC）を用い、検出には高い分解能を持つ飛行時間型質量分析計（Time of Flight/Mass Spectrometer; TOF/MS）を利用した分析法が優れていることが分かった。さらに移動相にわずかに塩化リチウムを添加することで効率的にオリゴ糖をリチウム付加体（ $[M+Li]^+$ ）として検出できることを見出した³⁾。この分析法により、清酒には少なくとも重合度18