

## ウイスキー成分により構成されるミセル構造と官能特性との相関 Correlation Between Micelle Structures and Sensory Properties of Whiskies

中村 典子<sup>a</sup>, 田中 良和<sup>a</sup>, 松井 啓祐<sup>a</sup>, 勝元 幸久<sup>a</sup>, 増永 啓康<sup>b</sup>,  
藤原 明比古<sup>b</sup>, 草野 巧巳<sup>c</sup>, 柴山 充弘<sup>c</sup>

Noriko Nakamura<sup>a</sup>, Yoshikazu Tanaka<sup>a</sup>, Keisuke Matsui<sup>a</sup>, Yukihiisa Katsumoto<sup>a</sup>, Hiroyasu Masunaga<sup>b</sup>,  
Akihiko Fujiwara<sup>b</sup>, Takumi Kusano<sup>c</sup>, Mitsuhiro Shibayama<sup>c</sup>

<sup>a</sup>サントリーグローバルイノベーションセンター(株),

<sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>東京大学

<sup>a</sup>Suntory Global Innovation Center Limited, <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>Tokyo University

小角 X 線散乱(SAXS)測定法を用いて異なる二種のシングルモルトウイスキーについて、液体中に存在する構造体の評価を行った。ウイスキーの種類及び熟成年数の違いによる構造変化について、ウイスキーの原料及び熟成方法から考察を行った。測定したウイスキー「山崎」と「白州」の両方において、熟成年数の増加により散乱強度の増大が観測された。「山崎」においては熟成年数の増加により散乱プロファイルが大きく変化していたのに対し、「白州」においては散乱プロファイル形状は大きく変化せず、小角領域と  $q \sim 1 \text{ nm}^{-1}$  近傍の中角領域のみ強度の変化が観測された。

**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は様々な香味・品質を生み出す。熟成には様々な化学的・物理的变化が伴うと予測されるが、その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、長期間の熟成による香味成分の化学的变化に加え、水・アルコール・酒成分による高次構造の形成(物理的構造変化)が香味に大きく関係していると言われていいる。この高次構造と香味との相関を明らかにすることを目的とし、2013A 期(課題番号 2013A1075)に小角 X 線散乱(SAXS)測定を実施した。我々はウイスキー中には1 ナノメートル程度の構造と数百ナノメートルの凝集構造が存在していることを明らかにした。しかしながら、ウイスキー中の構造体からの散乱強度は非常に弱く、測定装置に由来するデータのばらつきとウイスキーの状態(ロット)によるデータのばらつきとを明確に分けて評価することができなかった。そこで、ウイスキーの状態(ロット)による構造の違いを明らかにするために、測定装置に由来するデータのばらつきを少なくするための装置を開発し、それを用いて SAXS 測定を実施した。

一般的に化学工業材料の分野においては構造と物性との相関が科学的に評価されているのに対し、食品や化粧品などをはじめとした嗜好品の分野においては構造の科学的評価が十分になされていない。

科学的評価の報告が少ないため、測定手法によるデータ誤差と試料状態によるデータのばらつきとを明確に切り分けて評価することがあまり行われておらず、ミスリードの結論を導き出す報告も多い。このような背景から、食品分野において小角 X 線散乱法を用いた科学的分析手法を構造評価の基盤技術として確立させることには大きな意味がある。

### 実験：

溶液散乱測定は、石英ガラス窓を有する溶液セルを用いて、1. 溶液セルの洗浄、2. 試料充填、3. 溶液セルの光軸への設置、4. 測定、5. 溶液セルの光軸からの取り出し、の繰り返し工程により実施されることが多い。この場合には溶液セルの洗浄具合や光軸に設置した際の位置ずれなどにより、溶液セルに由来する小角散乱が測定毎にわずかに異なる可能性がある。そこで本実験では、溶液フロー型セルと送液ポンプを用いて、溶液セルを移動させることなく小角散乱測定を行った。これによりすべての試料の測定において、溶液セルに由来するバックグラウンド散乱のばらつきを抑えることが可能となった。図1にその模式図を示す。試料を送液ポンプによりフロー型セルに送ることで溶液セルの

共洗い洗浄と同時に試料交換を行った。約 1 mL の試料を送液することで約 100  $\mu\text{L}$  の溶液セルの洗浄及び試料交換を行った。

熟成年数が 10, 12, 18, 25 年のシングルモルトウイスキー山崎、白州を試料として、BL40B2 にて溶液散乱測定を実施した。波長 0.1 nm、カメラ距離 1660 mm、X 線照射時間 5 分の条件にて、イメージングプレート検出器 (R-AXIS VII) を用いて散乱測定を実施した。入射 X 線はベントシリンドリカルミラーにより検出器面に集光されており、検出面でのサイズは 200 x 200 ( $\mu\text{m}^2$ , FWHM) である。また寄生散乱除去のために  $\phi 1.0$  mm のピンホールが試料直上流に配置された。カメラ距離はベヘン酸銀 ( $d(100)=5.838$  nm) を用いて決定した。試料からの一次元散乱プロファイルは、純水をバックグラウンドとし、二次元散乱像の円環平均により得た。

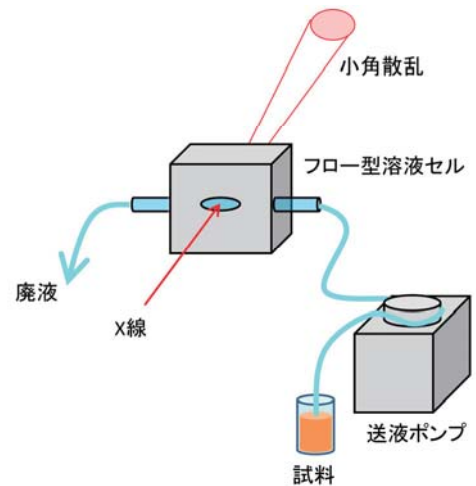


図 1. フロー型溶液セルによる小角散乱測定装置の模式図。

### 結果・考察：

図 2 に熟成年数の異なる「山崎」及び「白州」の SAXS プロファイルを示す。いずれのウイスキーにおいても、熟成年数の増加に伴い散乱強度の増加が観測された。「山崎」においては、熟成年数の違いにより散乱プロファイルの形状が大きく異なっている。 $q < 0.4 \text{ nm}^{-1}$  領域について比較すると、熟成年数の増加によりプロファイルが徐々に上に凸の形状へと変化している。ここで、 $q (= 4\pi/\lambda \sin\theta; \lambda$  は波長、 $2\theta$  は散乱角) は波数である。これは熟成年数の増加に伴いウイスキー中の凝集構造のサイズが揃う傾向にあることを示唆している。また、 $q > 0.4 \text{ nm}^{-1}$  領域では、熟成年数の増加に伴い散乱強度が増大し、特に 25 年の試料は大きくプロファイルが変化している。これは熟成年数の増加に伴い、熟成樽由来の低分子物質がより多くウイスキー中に分散することを示している。なお、25 年の試料については他の熟成年数のものとは製法が少し異なり、シェリー樽原酒に由来する成分が多く存在することから、 $q > 0.4 \text{ nm}^{-1}$  領域の散乱強度の増大はシェリー樽からの成分に寄与するところが大きいと推測される。一方、「白州」においては、熟成年数の違いによる散乱プロファイルの形状は大きく変化しないが、熟成年数の増加により  $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$  領域と  $q > 0.4 \text{ nm}^{-1}$  領域の散乱強度は増大している。散乱プロファイルの形状は大きく変化せずその強度のみが変化していることから、「山崎」とは異なり、凝集構造のサイズは大きく変化しておらず、量のみが増大したと推測される。また、 $q > 0.4 \text{ nm}^{-1}$  領域の散乱強度は、熟成年数の増加に伴い熟成樽由来の低分子物質がより多くウイスキー中に分散していることを示している。

樽由来の低分子成分(ウイスキー成分)の多くは分子構造に親水部分と疎水部分を有していることから、ウイスキー中において疎水部を内側に、親水部を外側に配するミセルを形成する。これが小角散乱測定により観測された凝集構造と推測される。この凝集構造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、ミセル構造と味覚は大きく相関があると推測される。

今後、NMR 測定によるエタノール分子の運動性評価やウイスキーの官能評価をあわせ、ウイスキー中における凝集構造と味覚との相関を明らかにする。

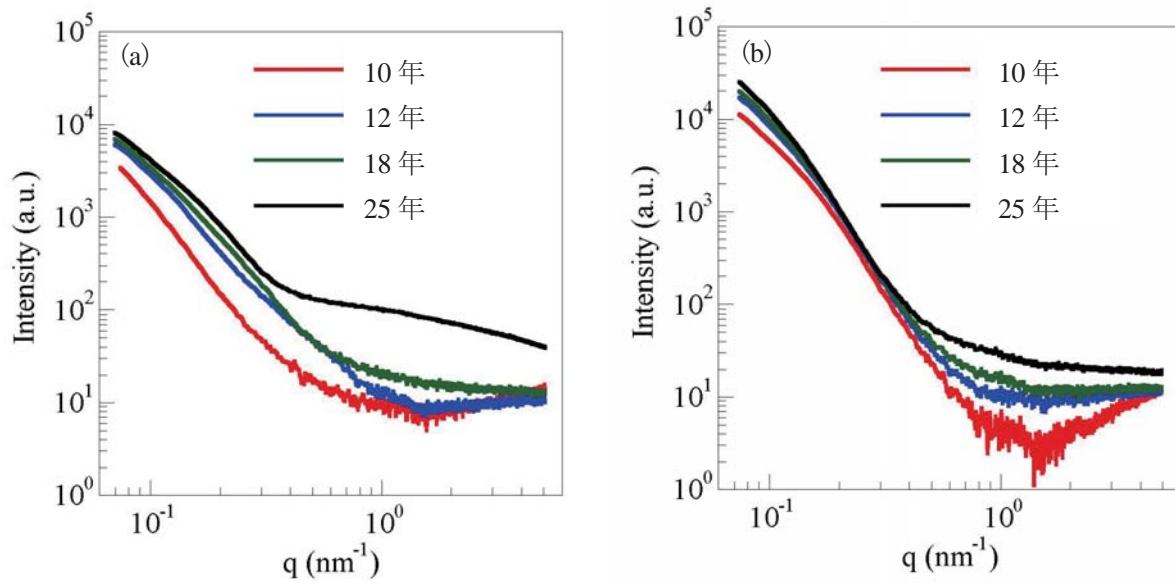


図2. 熟成年数の異なるウイスキーの散乱プロファイル。  
 (a);シングルモルトウイスキー「山崎」、(b);シングルモルトウイスキー「白州」。