ソーヴィニオン・ブランの香りのするホップ

－ホップ香気成分の相互作用の解析（1）－

ホップはビールに爽快な苦みと香りを与える。ホップ品種特有の香りと、そこに寄与する化合物の探索について国内外で盛んに取り組まれている。さらに近年は分析技術の発展に伴い微量な香気成分の探索も可能となった。

本稿では、ホップ品種が与えるソーヴィニオン・ブラン様香気と、寄与成分である微量化合物について、ワインのチオール研究の第一人者である故富永敬俊博士らと共に筆者らが取り組んだ研究を紹介する。

蛸 井 潔

1. はじめに

有名なドイツのビール純粋令において「ビールは大麦芽（麦芽）とホップと水のみから造らなくてはならない」と定められていることから、ホップという原料がビール醸造において古くから重視されてきたことが伺われる。しかし、ホップがビール醸造において果たしている役割は必ずしも広く知られているとはいえないかもしれない。比較的によく知られた役割としては、ビールへの苦味と香りの付与があげられるが、それに加えて苦味成分の抗菌性によるビールの微生物耐久性の向上や、麦汁煮沸時に麦芽由来の過剰なタンパク質を沈殿させることによるビールの清澄化および混濁耐久性の向上、さらに、ビールの泡の安定化にもホップ由来の苦味成分が寄与している¹⁾。こうしてみると、まさに、我々が今日飲んでいるビールをビールたらしめている重要な原料といえるだろう。

古くから、ホップは主にアロマホップとビターホップ（近年では苦味のもととなる α 酸が多いことから高 α 酸ホップとも呼ぶ）に分類されてきた。その分類から、ホップの品質の中でも「香り」が重視されてきたことがわかる。その一方で、欧州のアロマホップの品種間での「香り」の違いはさほど大きなものではなく、

ワイン醸造用のブドウのように品種ごとの「香り」によってホップを使い分けることは、一部のクラフトビール（地ビール）を除いては、あまり行なわれてこなかった。しかし近年、世界のクラフトビールの中では、単一のホップの香りに着目したビールが徐々に増えてきており、それに呼応するように、ホップの育種においても、伝統的なアロマホップのスパイシーな香りとは異なる、さまざまなフルーツを連想させる香りをビールに付与するホップが育成、品種化されるようになってきている。そのような試みは、特にオセアニアや米国で活発に行なわれている^{2,3)}。

本報では、そのような特徴的なホップの中から、ニュージーランドの Nelson Sauvvin という品種について、品種特有の香気成分の同定と、複数の香気成分の相互作用により特徴的な品種香が形成されるメカニズムについて解析した例を紹介したい。

2. これまでのホップ香気成分研究

ホップはその雌株の毬花に苦味のもととなる樹脂成分、香りのもととなる精油成分、さらにはポリフェノールなどを豊富に含んでいる。その精油成分の大部分は炭化水素系のテルペン類（humulene, myrcene など）だが、これらは揮発性、疎水性が高いためビール

The Hop Cultivar Contributing to the Sauvignon Blanc-like Flavor in Beer: Analysis of Synergy among Hop-derived Flavor Compounds. Part 1.

Kiyoshi TAKOI (SAPPORO BREWERIES LTD. Value Creation Department)

醸造工程の麦汁煮沸や発酵での損失が大きくビールまでの移行率は非常に低く⁴⁾、ビール中での含量はそれぞれの成分の閾値を大きく下回っている。そのような香気成分の中でも、モノテルペンアルコールの linalool はビールへの移行率が比較的高く、閾値も 1 ppb 程度と低いことから、一般にホップ香の指標とみなされている^{5,6)}。しかし、ビールの複雑なホップ香は linalool の香気（すずらん様、ラベンダー様）だけでは説明できないということも指摘されている⁷⁾。また、そのままではビールまで移行しない humulene などの炭水素系のセスキテルペン類についても、酸化物（humulene epoxide など）としてビールに移行しホップ香に寄与しているとする報告もある⁸⁾。

古くからのアロマホップで醸造したビールの香りは官能評価ではスパイス様（spicy）、ハーブ様（herbal）、樹木様（woody）等と表現されているが⁹⁾、その寄与成分は現在でもなお十分に解明されているわけではなく、寄与成分の候補を同定する試みは続けられている。近年でも、ドイツのハラタウ地方の Hersbrucker やチェコの Saaz 等のスパイス様、樹木様の寄与成分の候補として、いくつかの香気成分が報告されている⁹⁻¹¹⁾。

3. ソーヴィニオン・ブランの香りのするホップ

近年育成されている特徴的なフルーツの香りをビー

ルに付与するホップについては、品種化されてからの歴史が浅いこともあり、特定のホップ品種に着目してその寄与成分を探索した研究例はほとんどなかった。それらのホップで醸造したビールの香りは、官能評価では柑橘様、トロピカルフルーツ様などと表現され、前節で紹介した従来のアロマホップとは明らかに異なる特徴を有している。そのため、これまでのホップ香気成分の研究では対象とされてこなかった香気成分の寄与が予想された。

そのようなホップの中でもクラフトビールの世界で知名度が高まってきている品種にニュージーランド（NZ）の Nelson Sauvignon がある（第1図）。これは2000年に品種化された比較的新しい品種だが、白ワインのような香りをビールに付与するとされている^{12,13)}。

NZ ではワインの醸造が盛んであり、その代表品種は白ワインではソーヴィニオン・ブラン、赤ワインではピノ・ノワールとされている。NZ におけるホップ産地ネルソン地区は NZ 南島北端部に位置し、ワインの名産地とされるマルボロ地区にはほぼ隣接しており、ワイン醸造用のブドウの栽培、およびワイン醸造も盛んである。現地の農家では、時に同じ農場でワイン用のブドウとホップを栽培していることもある。

筆者が NZ を訪れた際に現地のホップサプライヤーの方から伺った話では、Nelson Sauvignon という品種名

第1図 収穫前の Nelson Sauvignon ホップ(写真左)およびネルソン地区の農場(写真右・ブドウ畑にホップ畑の棚が隣接)

にはネルソンで育成されたソーヴィニオン・ブランの香りのするホップという意味が込められているとのことであった。

4. 香気成分の探索

Nelson Sauvin を実際に入手して初めて試験醸造を行なってみたのは2003年のことだったが、仕上がったビールの香りは独特のフルーティ感が感じられた。その香りは、それまでにホップ由来の香りとして経験してきた様々な香りとは明らかに異なり、確かに白ワイン様という表現がしっくりくるものであった。

そこで、その品種特有香に寄与する香気成分を探索した。対照としてはチェコ産のアロマホップ Saaz を用い、両品種とも同じ量のホップで香りづけを行なった試験醸造サンプルで比較を行なった¹⁴⁻¹⁶⁾。

まず、既に述べたテルペン系のホップ香気成分を比較した(第2図)。その結果、炭化水素系テルペン類の myrcene, humulene, またモノテルペンアルコールの linalool, citronellol, geraniol については、対照、

試験間で明らかな差は認められなかった¹⁶⁾。

そこで次に、GC-MS のSCAN モードで対照と試験のクロマトグラムを比較してみたところ、対照の Saaz にはなく、試験の Nelson Sauvin にのみ存在しているピークを3つ見出した。これらは、GC-MS のライブラリ検索および標準物質との比較から、いずれもイソ酪酸の部分の構造の共通する3つのイソ酪酸エステル類(isobutyl isobutyrate, isoamyl isobutyrate, 2-methylbutyl isobutyrate)と同定された(第3図)¹⁴⁾。

これらは、若干のニュアンスの違いはあるものの、いずれも青りんご様のフルーティな香気を有する化合物で、試験醸造サンプル間の比較では試験の方に多く含まれていた。しかし、Nelson Sauvin で醸造したビールの独特のフルーティ感はソーヴィニオン・ブランワインを連想させるグレープフルーツ様、トロピカルフルーツ様の香りであり、イソ酪酸エステル類の香りのニュアンスとは完全には一致しなかった。

また、これらのイソ酪酸エステル類は、全くの新規成分ではなく、文献調査では、多くのビターホップや

第2図 Saaz および Nelson Sauvin 試験醸造サンプル中のテルペン類の比較¹⁶⁾
(CSA, Czech Saaz; NNS, Nelson Sauvin)

第3図 Nelson Sauvin 試験醸造サンプルから検出されたイソ酪酸エステル類の構造¹⁴⁾

ハラタウ産のアロマホップにも含まれている成分だった¹⁷⁻²⁰⁾。実際、ホップの品種間で比較してみたところ、Nelson Sauvin 以外のホップからも見出すことができた (第4図)。

イソ酪酸エステル類は煮沸や発酵で揮散しやすく、既存のビールの中ではビターホップで強く香りづけを行なう英国のエールタイプなどを除いては、あまりビール中からは検出されない成分であり¹⁸⁻²⁰⁾、また、これらと myrcene が混在した際に柑橘系の香りが感じられたとする報告もあった²⁰⁾。そのため、これらの成分が Nelson Sauvin の特有香にある程度寄与している可能性はあると推察された。しかし、香りの特徴の違いから、最も重要なキー成分はまだ他に潜んでいるのではないかと考えられた。

5. キー成分はチオール化合物？

我々が Nelson Sauvin の試験醸造を始めた2003年に、日本醸造協会誌にボルドー第2大学のリサーチエンジニアであった富永敬俊博士による総説「ノンアロマテック品種ワインの香気成分とその生成機構の現状—ボルドーのソーヴィニオン・ブランを例として—」が掲載された²¹⁾。そこで解説されていた、低閾値のチオール化合物がソーヴィニオン・ブラン ワインの特有香に寄与しており、また、それらのチオール化合物は発酵前の果汁中には遊離の状態では存在せず、発酵で前駆体から遊離してソーヴィニオン・ブランの品種特有香を形成している、という研究内容は非常に興

味深いものであった。

Nelson Sauvin の試験を進める過程で「ソーヴィニオン・ブランの香り」という共通点から、この総説の内容が思い出された。そこで、総説で紹介されていたいくつかのチオールのうち、グレープフルーツ様の香気を持つ 3-sulfanylhexasan-1-ol (3SH : 過去の文献では 3-mercaptohexan-1-ol (3MH) と表記) の標準物質を入手し、閾値とされる数 10 ppt 程度の濃度で通常のビールに添加してみたところ、香味のニュアンスが Nelson Sauvin で醸造したビールに近づくことを官能的に確認することができた。

こうして、Nelson Sauvin の品種特有香のキー成分は低閾値のチオールであろう、という仮説を立てたものの、その検証のための分析は難しく攻めあぐねていたところ、縁あって、この話が当の総説を書かれた富永博士のお耳に入り、博士も非常に興味を持たれたことから、このテーマについて共同研究で取り組むこととなった。

6. 新規なチオール化合物の同定

ソーヴィニオン・ブラン ワインの特有香のキー成分となるチオールは先に紹介したグレープフルーツ様の香気を持つ 3SH やツゲ、エニシダの芽のような香りの 4-methyl-4-sulfanylpentan-2-one (4MSP : 過去の文献では 4-mercapto-4-methylpentan-2-one (4MMP) と表記) であり²¹⁾、仮説の段階では Nelson Sauvin の分析からもこれらの成分が検出されるのではないかと

第4図 ホップ品種間でのイソ酪酸エステル類の比較¹⁶⁾ (HHT, Hallertau Tradition; CSA, Czech Saaz; HHM, Hallertau Magnum; HNU, Hallertau Nugget; NPH, NZ Pacific Hallertau; NNS, Nelson Sauvin)

予想していた。

まず、第4図と同じ6品種のホップを熱水抽出し、抽出液に対しマーキュリー安息香酸を用いてチオールを特異的に濃縮しGC-FPDにより分析したところ、Nelson Sauvínの熱水抽出液には、他の品種にはほとんどない多くのチオールのピークが認められ、匂い嗅ぎGCではソーヴィニオン・ブラン的な香気が5箇所で見出された(第1表)¹⁵⁾。発酵させる前のホップの抽出液から遊離のチオールが見出されたことになるが、この点は果汁中のチオールが前駆体としてのみ存在し発酵で遊離してくるワインとは異なっていた。

ここで、見出された5つの化合物についてGC-MSによりMSスペクトルを確認したところ、3つは既にワインで報告されていた既知のチオールだったが、残る2つの化合物は既知のチオールとはMSスペクトルが一致しなかった。このうちの1つがNelson Sauvín熱水抽出液のGC-FPDチャート上で、最も大きなピークであった。

これら2つの未知成分について、MSスペクトルから構造を推定し、合成した標準物質とGC上のリテンションインデックス、MSスペクトルを比較した結果、3-sulfanyl-4-methylpentan-1-ol (3S4MPA)、およ

び3-sulfanyl-4-methylpentan-1-ol (3S4MP)と同定された(第1表)。これらは過去に文献での報告例がなく、CASへの登録もない新規物質であった。標準物質で香りの特徴を確認したところ、両者で若干のニュアンスの違いはあるものの、いずれもグレープフルーツ様、ルバーブ様の特徴的な香気を有していた。このうち、3S4MPはGC-FPD上で最も大きなピークとして検出されていたことから、これこそがNelson Sauvínの品種特有香のキー成分であろうと考えられた¹⁵⁾。

先に述べた通り、仮説の段階ではソーヴィニオン・ブランワインと同じ3SHの検出を予想していたが、結果としては、3SHと構造および香りの特徴の似通った新規なチオールを見出すこととなった。まさに「やってみなければわからない」ということで、研究というものの面白さを実感できる経験であった。

7. 新規チオールの品種特異性と醸造工程中の挙動

こうしてNelson Sauvínの品種特有香の寄与候補成分が同定できたので、次に、この新規成分を含むチオール化合物のホップ品種間での比較とビール製造工程での挙動について検討してみた¹⁵⁾。

まず、第4図に示した6品種のホップの熱水抽出物

第1表 Nelson Sauvín から検出されたチオール類¹⁵⁾

RI on BP20 ^a	香りの特徴	化合物名	構造
1389	ツゲ、エニシダの芽 ブラックカラント	4-methyl-4-sulfanylpentan-2-one (4MSP)	
1704	グレープフルーツ ルバーブ	3-sulfanyl-4-methylpentyl acetate (3S4MPA)	
1772	グレープフルーツ	3-sulfanylpentan-1-ol (3SP)	
1822	グレープフルーツ ルバーブ	3-sulfanyl-4-methylpentan-1-ol (3S4MP)	
1857	グレープフルーツ	3-sulfanylhexas-1-ol (3SH)	

^aBP20 カラムでの分析から計算したリテンションインデックス

を用い、第1表に示した5つのチオール（3S4MP, 3S4MPA, 4MSP, 3SH, 3-sulfanylpentan-1-ol (3SP)）について定量を行ない比較した。前節のGC-FPDの結果の説明でも述べた通り、比較した品種の中では、他の品種中のチオールはごく少なく、Nelson Sauvignonだけが顕著な量のチオールを含んでいた（第5図）¹⁵⁾。比較した品種の中の一つ NZ Pacific Hallertau（この品種名は2008年にPacificaに変更される）はNelson Sauvignonと同じNZの品種だが、同じNZの品種と比べてもチオールはNelson Sauvignonに特異的に含まれていた。

成分間の比較では、新規チオールの一つである3S4MPの含量が最も多く、その酢酸エステルである3S4MPAはさほど多くはなかった。また、3SHもあり含まれておらず、むしろ4MSPの含量が3S4MPに次いで高かった。

次に、ホップの抽出温度を5, 25, 50, 90℃の4水準で比較してみたところ、3S4MPの抽出量は温度の上昇に従って増加した（第6図）¹⁵⁾。ホップは麦汁を煮沸する工程で投入されるが、その高温の条件は3S4MPの麦汁への移行には有利に働くと考えられる。

さらに、実際に発酵を行なった試験醸造サンプルで比較してみた（比較に用いたサンプルは第2図に同じ）。その結果、3S4MPだけでなく3S4MPAも検出された（第7図）。これは発酵によるエステル化で3S4MPから生成しているものと推察された¹⁵⁾。また、試験環境の制約から発酵に伴うチオールの変動を詳細に検討することはできなかったが、一連の試験醸造サンプル中の3S4MP含量をホップ使用量あたりに換算して前述の90℃での抽出量と比較してみるとおよそ5倍程度に相当しており、3S4MPは発酵工程でも増加しているのではないかと推察された¹⁵⁾。

第5図 ホップ品種間でのチオール類の比較¹⁵⁾
 (4MSP, 4-methyl-4-sulfanylpentan-2-one;
 3S4MPA, 3-sulfanyl-4-methylpentyl acetate;
 3SP, 3-sulfanylpentan-1-ol;
 3S4MP, 3-sulfanyl-4-methylpentan-1-ol;
 3SH, 3-sulfanylhexasan-1-ol.)

第6図 Nelson Sauvignon のホップ抽出温度とチオール抽出量の比較¹⁵⁾

第7図 Saaz および Nelson Sauvignon 試験醸造サンプル中のチオール類の比較¹⁵⁾

第7図のデータのうち、麦芽100%のビールと麦芽の少ない発泡酒、麦芽を使用していないその他の醸造酒の間の比較では、3SHと3SPの含量に対しては、Nelson SauvignonとSaazの品種間差よりむしろ麦芽使用の有無の影響の方が大きいように見受けられた。なお、過去にも3SHがホップと麦芽の双方に由来している可能性が指摘された例はある²²⁾。

以上見てきたように、5つのチオールの中でも3S4MPと3S4MPAがNelson Sauvignonを用いて醸造した発酵液に特異的な化合物であることが確認された。

8. チオールを軸とした香りの相互作用

次に、新規チオールの官能特性について確認してみた。比較に際しては、チオールと比べると品種特異性は低いものの、Nelson Sauvignonで香り付けしたビール中から検出されたイソ酪酸エステル類の中で、代表として最も含量の多かった2-methylbutyl isobutyrate (2MIB)も同時に比較してみることにした¹⁶⁾。

まず、ビールを模した5%エタノール溶液(炭酸ガス含有)を用いたモデル系と、市販のビールに各化合物の標準物質を添加し、閾値の推定を行ってみた。

その結果、3S4MPについてはモデル液中で40 ppt、ビール中でも70 pptと3SH(10%エタノール溶液中で60 ppt²¹⁾)とほぼ同等の低い閾値が確認された。一方、エステル体の3S4MPAの推定閾値はモデル液で120 ppt、ビール中で160 pptと、3S4MPよりやや高めであった。また、イソ酪酸エステル類の2MIBはモデル液中で57 ppb、ビール中で78 ppbと、エステルとしては低めではあるが、チオールと比べると遥かに高い閾値を示した¹⁶⁾。

Nelson Sauvignonを用いた試験醸造サンプル中の3S4MP、3S4MPA、2MIBの含量は第2表に示したが、3S4MPは試験醸造サンプル中に120 ppt程度と閾値を超える含量が含まれていたが、3S4MPA、2MIBについては試験醸造サンプルの含量は閾値を大きく下回るものであった。

従来、GC-MS、GC-O等の分析で食品、飲料中から検出された多数の香気成分からキーとなる成分を絞り込んでいくようなケースでは、個々の成分の含量が閾値を超えているか否かが選抜指標とされてきた。しかし今回のケースでは、3S4MP、3S4MPA、2MIBはNelson Sauvignonの試験醸造サンプルに特異的に含まれ

第2表 3S4MP、3S4MP および 2MIB の閾値と試験醸造サンプル中での含量¹⁶⁾

化合物	香りの特徴	推定閾値		試験醸造サンプル中の濃度
		モデル液 ^a	ビール ^b	
3S4MP (ppt)	グレープフルーツ	40	70	93-138
3S4MPA (ppt)	グレープフルーツ	120	160	0-25
2MIB (ppb)	青りんご, 杏	57	78	2.3-5.4

^a 5% v/v エタノール溶液 (炭酸ガス含有), ^b 日本の市販ビール

ており分析の面で既に選抜してきた成分であることから、これらが品種特有香に寄与している可能性を考え、香気成分間の相互作用について検討を行なった。

相互作用の有無を比較的簡易に判別できる官能検査として以下のような方法を用いた。即ち、相互作用のキーとなる（他の香気成分の香気を強め得る）成分を一つ仮定し、官能検査の3点試験法のすべてのサンプルに同じ濃度で添加しておく。この3点試験法の試験サンプルには別の香気成分を閾値を下回る濃度（たとえば、試験醸造サンプル中での実際の含量）で添加する。一般に、閾値以下の含量での3点試験法では試験サンプルは有意に識別されないため、この試験で有意な識別が確認されれば、共通して存在するキー成分との相互作用で試験サンプル中の香気がエンハンスされたとみなすことができる。

今回は、最も閾値が低く Nelson Sauvvin に特異的なチオールである 3S4MP をキー成分と仮定し、他の2成分との相互作用を検討してみた。3S4MPA および 2MIB は試験醸造サンプル中の含量に相当する濃度に設定し、すべてのサンプルに閾値の濃度の 3S4MP を添加し、3点試験法に供した。その結果（第3表）、いずれも有意に識別されたことから、閾値以下の 3S4MPA および 2MIB がキー成分 3S4MP との共存下では香気がエンハンスされ、トータルの香気に影響している可能性が示唆された¹⁶⁾。

そこで次に、これらの3成分を試験醸造サンプル中の濃度で組み合わせたモデル液で、成分間の相互作用による香気プロファイルへの影響を検討してみた。具体的には、成分の組み合わせを変えたモデル液について「フラワリー」「フルーティ」「グリーン」「スパイシー」「スモーキー」の5つの香気特徴について官能検査でスコアを取り、その平均を比較した¹⁶⁾。

その結果（第8図）、3S4MP 単独では「グリーン」「スモーキー」などの特徴が突出した印象であるが、3S4MPA や 2MIB との共存では「フラワリー」「フルーティ」といった特徴が強まり、3成分が共存した場合に香気特徴の変化は最も大きくなった。この結果から、これらの3成分はいずれも Nelson Sauvvin の品種特有香の形成に寄与しているものと推察された¹⁶⁾。

チオールの香気相互作用についてはワイン分野では既に報告があり、例えば構造の近いチオール同士、3SP、3SH と 3-sulfanylheptan-1-ol（これらは直鎖で -OH と -SH の配置は共通で鎖長のみ異なる）の間で香気のエンハンス効果が確認されている²³⁾。しかし今回のケースではキー成分の 3S4MP はチオールではない 2MIB の香気にもエンハンス効果を示した。このことから、3S4MP がさらに他の香気成分に対してもエンハンス効果を及ぼしうのではないかと考え、一例として、3S4MP と linalool 等のモノテルペンアルコールとの相互作用を検討してみた¹⁶⁾。

第3表と同様に、ベースに閾値濃度の 3S4MP を含む3点試験法で、linalool, citronellol, geraniol に対する相互作用の有無を検討した。linalool, citronellol, geraniol の閾値はあらかじめ同じパネル集団で推定しておいた（第4図）。3点試験法に供した濃度は citronellol, geraniol は Nelson Sauvvin 試験醸造サンプル中の含量（第2図）が閾値を下回っていたため、その濃度とし、linalool については、試験醸造サンプル中の含量が閾値を超えており、その濃度では単独でも有意に識別されると予想されたため、閾値の濃度で試験を行なった。その結果、linalool, geraniol については有意に識別され、3S4MP によるエンハンス効果が確認された（第5表）¹⁶⁾。第2図に示した通り、これらの成分は試験醸造サンプルの対照、試験間でほとんど含

第3表 3S4MP と 3S4MP, 2MIB との香気エンハンス効果の検討¹⁶⁾

試験溶液	対照溶液	正解者 / 全パネル	p
3S4MP (40 ppt) + 3S4MPA (20 ppt)	3S4MP (40 ppt)	8/10	0.01
3S4MP (40 ppt) + 2MIB (5 ppb)	3S4MP (40 ppt)	7/10	0.05
3S4MP (40 ppt) + 3S4MPA (20 ppt) + 2MIB (5 ppb)	3S4MP (40 ppt)	7/10	0.05

第 8 図 モデル液による 3S4MP, 3S4MPA, 2MIB の香気プロファイル変化¹⁶⁾

第 4 表 モノテルペンアルコール類の閾値と試験醸造サンプル中での含量¹⁶⁾

化合物	香りの特徴	推定閾値		試験醸造サンプル中の濃度
		モデル液 ^a	ビール ^b	
Linalool (ppb)	ラベンダー	3	5	10-13
Citronellol (ppb)	レモン, ライム	9	8	4-5
Geraniol (ppb)	バラ	6	6	5-6

^a 5% v/v エタノール溶液 (炭酸ガス含有), ^b 日本の市販ビール

第 5 表 3S4MP と linalool, geraniol, citronellol との香気エンハンス効果の検討¹⁶⁾

試験溶液	対照溶液	正解者 / 全パネル	<i>p</i>
3S4MP (40 ppt)	3S4MP (40 ppt)	8/13	0.05
+ linalool (3 ppb)			
3S4MP (40 ppt)	3S4MP (40 ppt)	6/13	-
+ citronellol (5 ppb)			
3S4MP (40 ppt)	3S4MP (40 ppt)	9/13	0.01
+ geraniol (5 ppb)			

量差のなかった香気成分であるが、3S4MP の存在下ではそのような香気成分も全体の香気に寄与している可能性があると思われる。

以上の結果より、Nelson Sauvignon より新規に同定されたチオール 3S4MP は、そのものの特有の香気に加え、さまざまな香気成分のエンハンサーとしても機能することで、複合的に Nelson Sauvignon の品種特有香を形成しているのではないかと推察された。

9. ホップ由来のチオール研究の現状

ビールの分野における低閾値のチオールに関する研究として古くから行われてきたものとしては「日光臭」というオフフレーバーに関する研究が代表例としてあげられる²⁴⁻²⁶⁾。これは、曇ビールに光があたった際に生じる特有の臭いで、低濃度では独特の焦臭であるが、行き過ぎると鼻を差すような強烈な臭いとなる。英語ではスカンクの臭い (skunky) と表現され

るほど、好ましくない臭いと認識されている。

その本体は 3-methyl-2-butene-1-thiol (3MBT) というチオール化合物であり、ビールの苦味成分 isohumulone の側鎖が紫外線で解裂しイソプレニル基の構造をもって遊離し、それにビール中に微量存在する硫化水素が反応して生成することが分かっている。閾値は 7ppt 程度と極めて低く²⁶⁾、短時間の曝光でも閾値以上の量がビール中に生成してしまうことから、光は曇りビールにとっては大敵とされている。

近年の研究では、この 3MBT が必ずしも曇り製品の曝光だけでなく、仕込時の麦汁煮沸工程²⁷⁾や、酵母の栄養源が不足した発泡酒の発酵工程²⁸⁾等でも生成することが明らかとなっており、古くから知られた成分ではあるものの、ビールの品質管理にとっては依然として重要な成分と認識されている。香氣成分ではない苦味物質を前駆体とするという生成機構がユニークなチオールである。

3MBT 以外のチオール化合物の研究がビール分野で活発に行なわれるようになったのは 2000 年代に入ってからで、これはやはりワイン分野でのチオール研究の発達に触発されたものと推察される。実際、ほとんどの研究は富永博士のマーキュリー安息香酸によるチオール精製法²⁹⁾、もしくはその改良法を分析に用いており、ソーヴィニオン・ブラン ワインの特有香成分である 3SH や 4MSP をビールやホップ中から探索することをターゲットとしている。

そのような近年のホップ由来チオール化合物の研究例としては、まず、アメリカのホップ品種 Cascade からの 4MSP の検出が報告された^{10,30)}。Cascade はフルーティな香りをビールに付与できることからクラフトビールでは定番的に使用されている品種で、以前からその品種特有香にはテルペンアルコールの linalool, geraniol 等の寄与が提唱されていたが³¹⁾、現在ではそれらに加え、この 4MSP も寄与しているのではないかと推察されている³²⁾。

ホップ品種間の比較では、アメリカのホップ品種が欧州の品種に比べチオール化合物の含量が高い傾向が確認されているが^{10,30)}、欧州のホップ栽培でよく用いられているボルドー液 (チオールと親和性の高い硫酸銅を含む) がホップ中のチオールのうち特に 4MSP を減少させる可能性も指摘されている³³⁾。しかし、栽培条件以上に品種間での違いは大きく、アメリカの

ホップ品種の中でも Apollo, Simcoe など、Cascade の 5 倍以上の 4MSP を含む品種も見出されている^{22,33)}。

また、つい最近の例では、Nelson Sauvin を含む 5 つの品種の比較分析を行なった結果、Tomahawk という品種が 3S4MP を含むチオールを多く含んでいたという報告もなされている (その比較データにおいても、Nelson Sauvin の主要なチオールは 3S4MP であることが確認されている)³⁴⁾。まだチオールの分析に供された品種は少ないが、今後研究が進むにつれ、世界のホップ品種のチオールのプロファイルと、そのビール香氣への影響が徐々に明らかになっていくであろう。

10. おわりに

序論でも述べた通り、クラフトビールの世界的なブームを背景に、独特のフルーティ感をビールに付与するホップの育種はこれからも続いていくと思われる。今回紹介したいくつかのチオール化合物は、そのようなホップの育種の指標や、それらのホップで醸造したビールの品質評価の観点から、今後さらに重要性が増していくものと思われる。

また、これまでのところ、ホップ中のチオールの前駆体や生成機構の解明はあまり進んでおらず、チオールの多寡がホップ品種間で極端に異なる原因もわかってはいない。今後の解明が期待されることである。

11. 謝辞

本研究の共同研究者であり、研究遂行中、多岐に渡るご指導ご鞭撻をいただいた故富永敬俊博士、ならびに博士のご逝去後、研究完遂にご協力いただいた富永良子氏、ボルドー第一大学の Marie Degueil 博士、Bernard Bennetau 教授、ボルドー第二大学の Cécile Thibon 博士、Denis Dubourdieu 教授に感謝します。

また、サッポロビール (株) において本研究に関わる分析、官能検査でご協力いただいた多くの共同研究者の方々にも改めて感謝いたします。

〈サッポロビール (株) 新価値開発部〉

参考文献

- 1) ビール酒造組合国際技術委員会編：ビールの基本技術 (三版改訂) (2010)
- 2) New Zealand Hops Limited; (<http://www.>

- nzhops.co.nz/)
- 3) USA Hops; (<http://www.usahops.org/>)
 - 4) 日本醸造協会編：醸造物の成分（1999）
 - 5) T. Kishimoto, A. Wanikawa, N. Kagami, K. Kawatsura: *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 4701-4707 (2005)
 - 6) H. T. Fritsch, P. Schieberle: *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 7544-7551 (2005)
 - 7) V. E. Peacock: *MBAA Tech. Quart.*, **47**, 29-32 (2010)
 - 8) K. C. Lam, R. T. Foster II, M. L. Deinzer: *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 763-770 (1986)
 - 9) G. T. Eyres, P. J. Marriott, J. -P. Dufour: *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 6252-6261 (2007)
 - 10) T. Kishimoto, A. Wanikawa, K. Kono, K. Shibata: *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 8855-8861 (2006)
 - 11) 特許第 4781450 号 (2011)
 - 12) I. R. Graves, M. B. Brier, G. S. Chandra, P. A. Alspach: *Proceedings of the 27th Convention of the Institute and Guild of Brewing, Asia Pacific Section*, 17-22 (2002) (CD-ROM)
 - 13) R. A. Beatson, K. A. Ansell, L. T. Graham: *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, **31**, 303-309 (2003)
 - 14) K. Takoi, T. Tominaga, M. Degueil, D. Sakata, T. Kurihara, S. Shinkaruk, T. Nakamura, K. Maeda, H. Akiyama, J. Watari, B. Bennetau, D. Dubourdieu: *Proceedings of the 31st European Breweries Convention Congress*, 241-251 (2007) (CD-ROM)
 - 15) K. Takoi, M. Degueil, S. Shinkaruk, C. Thibon, K. Maeda, K. Ito, B. Bennetau, D. Dubourdieu, T. Tominaga: *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 2493-2502 (2009)
 - 16) K. Takoi, M. Degueil, S. Shinkaruk, C. Thibon, T. Kurihara, K. Toyoshima, K. Ito, B. Bennetau, D. Dubourdieu, T. Tominaga: *BrewingSci.-Monatsschr. Brauwiss.*, **62** (July/August), 108-118 (2009)
 - 17) P. Perpète, L. Mélotte, S. Dupire, S. Collin: *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **56**, 104-108 (1998)
 - 18) A. Murakami, E. Chicoye, H. Goldstein: *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **45**, 19-23 (1987)
 - 19) A. A. Murakami, S. Rader, E. Chicoye, H. Goldstein: *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **47**, 35-42 (1989)
 - 20) J. C. Seaton, M. Moir, A. Sugget: *Proceedings of the 17th Convention of the Institute of Brewing, Australia and New Zealand Section*, 117-124 (1982)
 - 21) 富永敬俊, デウニ・デュブルデュー：日醸協誌, **98**, (9), 628-637 (2003)
 - 22) T. Kishimoto, M. Morimoto, M. Kobayashi, N. Yako, A. Wanikawa: *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **66**, 192-196 (2008)
 - 23) E. Sarrazin, S. Shinkaruk, T. Tominaga, B. Bennetau, E. Frérot, D. Dubourdieu: *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 1437-1444 (2007)
 - 24) Y. Kuroiwa, N. Hashimoto: *Proc. Am. Soc. Brew. Chem.*, 162-165 (1961)
 - 25) Y. Kuroiwa, N. Hashimoto, H. Hashimoto, E. Kokubo, K. Nakagawa: *Proc. Am. Soc. Brew. Chem.*, 181-193 (1963)
 - 26) A. J. Irwin, L. Bordeleau, R. L. Barker: *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **51**, 1-3 (1993)
 - 27) O. Ogane, S. Yamauchi, A. Uehara, T. Imai, Y. Ogawa: *Proceedings of the 31st European Breweries Convention Congress*, 680-686 (2007) (CD-ROM)
 - 28) M. Kobayashi, A. Iida, N. Kagami, K. Kawamura: *Proceedings of the 30th European Breweries Convention Congress*, 333-339 (2005) (CD-ROM)
 - 29) T. Tominaga, M. -L. Murat, D. Dubourdieu: *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 1044-1048 (1998)
 - 30) M. Steinhaus, W. Wilhelm, P. Schieberle: *Eur. Food. Res. Technol.*, **226**, 45-55 (2007)
 - 31) V. E. Peacock, M. L. Deinzer, S. T. Likens, G. B. Nickerson, L. A. McGill: *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 1265-1269 (1981)
 - 32) M. Steinhaus, P. Schieberle: *Proceedings of the 31st European Breweries Convention Congress*, 1004-1011 (2007) (CD-ROM)
 - 33) T. Kishimoto, M. Kobayashi, N. Yako, A. Iida, A. Wanikawa: *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 1051-1057 (2008)
 - 34) J. Gros, S. Nizet, S. Collin: *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 8853-8865 (2011)