忽布の苦味に関する醸造學的研究 (第 1 報) 各種忽布の分析的考察

梅 田 康 生 (麒麟科學研究所)

昭和 25 年 1 月 14 日 受理

Studies on the Quality of Hop Bitterness. Part I. Analytical Observation of Various Hops.

By Yasuo UMEDA (The Kirin Chemical Laboratory, Yokohama)

序 論 麥酒醸造原料中忽布は麥酒の品質を左右する重要な原料の一つである。醸造家は豐醇な麥酒を醸造するに當り、常に良質の忽布を求め、その使用法に特別の注意を拂つている。

忽布の成分は LÜERS⁽¹⁾, SCHÖNFELD⁽²⁾, LEBERLE⁽³⁾ 等の著書に記載されているが、LÜERS⁽¹⁾ は平均値として、水分 12.5 %, 灰分 7.5 %, 粗纖維 13.3 %, 粗蛋白 17.5 %, 揮發性油 0.4 %, 苦味質 18.3 %, 單寧質 3.0 %, 可溶性無窒素物 27.5 % 等を與えている。之等成分中麥酒醸造上有效に働くものは揮發性油、苦味質、單寧質、窒素化合物、灰分等であるが、特有成分として他で代用し得ないものに揮發性油及び苦味質がある。

揮發性油は H. C. CHAPMAN, LÜERS⁽⁴⁾ 兩氏が蒸氣蒸溜によつて分溜し、前者は Myrcen, Humulon, Geraniol, Linalool, Ester, Sesquiterpen 等を分取し、後者は 6 部に分ち、California 忽布は低沸點の I 及び II 部を、Saaz, Hallertau, Tettnang 忽布は IV, V, VI の高沸點部を、Kent 忽布はその中間部を夫々多く含むとした。揮發性油は忽布の種類及び產地によつて特異性があるが、LÜERS⁽⁵⁾ 及び WINDISCH⁽⁵⁾ は香氣の優れている Saaz 忽布の外 Hallertau, Kent, California 等 10 種の忽布を使用して試験の結果、麥酒の香氣には殆ど差を認めなかつた。従つて揮發性油は外觀上忽布品質を鑑定する場合には役立つが、麥酒の品質に影響することは少いとした。

苦味質は最も重要な特異的成分である。その化學的性質の究明⁽⁶⁾は BUNGNER, HAYDUCK, LINTNER, SEYFFERT, BARTH, SILLER, WÖLLMER, WIELAND 等によつて行われた。忽布苦味質は酸性樹脂に屬し次の 6 部から成立つている。

α -Bitter acid (Humulon), β -Bitter acid (Lupulon), α -Soft resin, β -Soft resin,
 γ_1 -Hard resin, γ_2 -Hard resin

以上の中 Humulon ($C_{21}H_{30}O_5$) は強烈な苦味を呈し、所謂忽布の grob bitter と云われ、その酸化又は煮沸生産物の α -Soft resin と共に苦味成分中最重要部分である。Lupulon ($C_{26}H_{32}O_4$) はその酸化生成物である β -Soft resin と共に所謂忽布の edel bitter を呈するもので、前者より苦味弱く醸造價值も低い。 γ -Resin 類は苦味極めて弱く醸造價值は殆どないとされている。

忽布單寧質は一般單寧の化學的性質を示し、苦味は懸引性はあるが不快ではない。醸造中に蛋白質を凝固せしめて單寧蛋白化合物を生じ、麥酒を安定にする重大役割を有する。その酸化誘導體の Phlobaphene は不快な懸引性苦味を有し、蛋白質とは同様に凝固物を作る。

以上三成分の外窒素化合物として眞性蛋白質、Amide, Albumose, Peptone 等があり、その中約 30 % は Asparagin 態として存在し、酵母の榮養に役立つ。酸性物質として林檎酸、枸橼酸、琥珀酸、蓆酸、硼酸、硫酸、亞硫酸等を含み、古い忽布には苦味質の酸化によつて Baldrian 酸が見出される。炭水化物中纖維素は約 50 % を占め、葡萄糖、果糖、ペントース、ペクチン等も存在する。無機成分中加里はその 1/3 を占め磷酸、石灰、硅酸が之に次ぎ、硫黄も多く含まれる。

以上諸成分を適當に含有することは良質忽布の條件であるが、麥酒に移行し風味に影響を與える最も重要な成分は苦味質である。元來忽布苦味に grob, edel の 2 種あることは前述したが、更に產地、品種によつて異つた苦味が感じられる。一般にドイツ系忽布は穩かで、飲下後喉に残る苦味が弱く、後口の爽快な佳良苦味を呈し、アメリカ系、本邦系忽布は粗くて飲下後喉に強い苦味を感じる懸引性の粗苦味を呈するものが多い。苦味の研究は HAYDUCK⁽⁷⁾ 以下多數の人々によつて行われているが、何れも醸造工程中のものが多く、忽布自體の苦味の性

質に関する研究は未だ行われているのを聞かない。

著者は各地産忽布の苦味性質と成分との關係を検討し、粗苦味の原因を究明し、苦味に影響する因子を把握し得たので以下に報告する。

1. 忽布品質の分析的考察

分析例として 1936, 1939, 1941 の各年度別にドイツ産, アメリカ産, 本邦産忽布等入手し得た試料につきその結果をあげる。

(イ) 外觀的検査 忽布購入の際は先ず外觀的検査によつて品質の良否が決定される。その鑑定標準として

Table 1. Appearance of Various Hops.

Samples	Color	Aroma	Condition of hopcones
For the year 1936			
Saaz A	light yellowish green	fine aromatic odour	no disease by insects and molds, no seeds, uniform
Saaz B	"	"	"
Saaz C	"	"	"
Hallertau	"	"	"
American	yellowish green	weak aroma but rather different from German hops	many seeds, brown spots in petals, some impurities
Poland	light green	weak fine aroma	no disease by insects and molds, uniform
Korean A	"	weak aroma rather resembling American hops	large, brittle, very few seeds, brown spots
Korean B	"	"	"
For the year 1939			
Saaz K	yellowish green	fine aroma	no disease, uniform, no impurity
Spalt A	"	"	"
Hallertau A	"	"	slightly diseased by molds
Saaz B	"	"	no disease
Spalt B	"	"	slightly diseased by molds
Hallertau B	"	"	disease by molds and insects
Domestic A	light yellowish green	weak aroma but rather different from German hops	"
Domestic B	"	"	"
For the year 1941			
Saaz (1939 crop)	yellowish green	weak aroma	uniform, no disease
Spalt (1939 crop)	"	"	"
American A	light yellowish green	weak aroma rather different from German hops	no disease but impurity
American B	"	"	"
American C	"	"	"
Domestic A	yellowish green	weak aroma like American hops	uniform, no disease
Domestic B	"	"	slightly diseased by insects
Domestic C	"	"	uniform, no disease
Korean	"	"	"

(1) 摘花の状態 (花以外の枝葉の混入, 病蟲害), (2) 乾燥程度, (3) 色澤, (4) 毬花の成熟度, 形狀, 均一度, (5) ルブリンの量, (6) 香氣等によつて點數を定め等級を附する. 各試料に就き調査の結果は第 1 表の如し.

一般にドイツ忽布は強い芳香を有し, 1941 年に觀察した 1939 年産のものでも尙相當芳香を有していた. アメリカ忽布は芳香弱く. 而もドイツ系と異つた香氣であつた. これは LÜERS の fraction V, VI 部を多く含むためと思われる. 本邦並びに朝鮮忽布は芳香弱くアメリカ産類似の香氣を有していた. 色澤は摘花の時期, 病蟲害, 乾燥狀態等によつて差があるが, ドイツ産は黄綠色で病蟲害少なく, アメリカ産は淡帶黄綠色で種實を多く含む品位低く, 本邦産は黄綠色であるが病蟲害花が多く見られた. 之等の結果よりドイツ産は凡ての點に於て優れている. 色澤, 熟度, 病蟲害, 夾雜物等は栽培, 摘花, 乾燥等の管理に留意すれば容易に優良忽布の域に迄達せし得るものと思われる.

(ロ) 苦味質の分析 苦味質の分析は WÖLLMER⁽⁸⁾ の重量法を多少改變して行つた. 本法は揮發性溶剤を用いる爲溶剤の發散及び附着があり, 又溶解した苦味質の酸化による定量値の變動がある故, 著者は次の如く行つた.

定量法 (1) 粉碎:—粉碎機を用いると樹脂が目がつまり, 又摩擦によつて苦味質が變質する故, 藥研を使用し可及的均一に微細に碎いた.

(2) 苦味質の抽出:—試料 10 g を 250~300 cc 三角フラスコに採り CO₂ ガスにて空氣を置換後脱水エーテル 100 cc を加え密栓 1 時間振盪し, 直ちに 0° に冷却, 1 時間靜置上澄液を豫め脱脂した絹布を通じてメスシリンダーに濾過し入れ, 手早く 50 cc をメスシリンダーで取りソックスレットフラスコに入れ, CO₂ ガスを充しエーテルを蒸發後 CO₂ ガスを通じつつ 40° で減壓乾燥した.

(3) メタノール抽出液の調製:—上記乾燥物に 2~3 cc のメタノールを加えて溶解し, 更に 20 cc 入れて充分溶かし, 50 cc メスフラスコに濾し入れメタノールで洗い 50 cc とした.

(4) 全苦味質の定量:—メタノール抽出液を 10 cc 秤量した長頸瓶に入れ, 湯浴上でメタノールを追い出し CO₂ を通じながら減壓 20 mm で乾燥秤量した. 秤量 $g \times 102 = \% \cdots \cdots$ 全苦味質

(5) ヘキサン可溶苦味質 ($\alpha + \beta$):—メタノール抽出液 15 cc を三角フラスコに取りヘキサン 50 cc, 水 25 cc 加えて密栓後 10 分間振盪機にかけ, 30 分間靜置後上澄液 40 cc を採り (4) と同様蒸發秤量した.

秤量 $g \times 85 = \% \cdots \cdots \alpha + \beta$

(6) Humulon の定量 (α):—メタノール抽出液 10 cc をビーカーに入れ 50~60° に加温し, 1% 醋酸鉛液 4~5 cc を加え, 5% Na₂S 液で鉛の過剰を検しつつ醋酸鉛液 0.5 cc 宛を次々に加え, 鉛鹽の完成した時豫め秤量したゲーチ坩堝 (石綿を濾過劑とす) にて沈澱を濾過, メタノール 20 cc, 次いで少量のエーテルで洗い, 105°, 30 分乾燥して秤量した. 秤量 $g \times 652 = \% \cdots \cdots$ Humulon

各苦味質の計算

1. α 部 (Humulon) (6) より算出
2. β 部 (Lupulon + α , β Soft resin) : (5) - (6)
3. γ 部 (Hard resin) (4) - (5)

(7) 醸造價:—WÖLLMER の方式に従い $\alpha + \frac{\beta}{9}$ を苦味力價とし忽布品質判定の補助とした. 次の第 2 表は上記方法によつて分析した結果である.

全苦味質含有量は産地生産年度によつて多少の相違が見られたが, 概してドイツ産にやや少く, アメリカ産に最も多く, 本邦産にはドイツ産より多く定量された. α , β , γ 各部の分布は各忽布間に開きがあるが, これは忽布の新舊, 貯藏狀態によるものである. 苦味質含量のみからは品質の優劣はつけ難い.

(ハ) その他の成分 忽布の成分は序論に於て記載したが, 本章に於ては品質に關係あると思われる水分, 灰分, 單寧質, 亞硫酸等の分析結果をあげ, 窒素化合物に就ては後章に譲ることとした.

定量法 水分, 灰分, 單寧質の定量法は PAWLOWSKI⁽⁷⁾ 著によつた.

亞硫酸の定量:—WINDISCH⁽¹⁰⁾, ROSENFUSSER, AL. STADNIK⁽¹¹⁾ 等の方法があるが, 著者は WINDISCH 法を多少改變して行つた. 即ち試料 10 g を 1 L 丸底フラスコに採り, 蒸溜水 300 cc, 磷酸 10 cc を加え良く混合しリービッヒ冷却管を附し, 500 cc 三角フラスコに入れた N/5 沃度沃度加里液中に溜出せしめて SO₂ に

Table 2. Resin Contents in Various Hops.

Samples	% in dry matter				% in total resin			Bitter value
	Total	α	β	γ	α	β	γ	
For the year 1936								
Saaz A	17.81	6.81	9.74	1.20	38.59	54.71	6.70	7.96
Saaz B	19.46	7.16	9.59	2.11	36.78	49.25	13.97	8.22
Saaz C	18.44	7.49	8.63	2.32	40.63	46.83	12.54	8.45
Hallertau	19.30	7.08	9.62	2.60	36.68	49.85	13.47	8.15
American	16.60	4.08	10.60	1.92	24.58	68.85	11.57	5.26
Poland	16.80	5.08	7.96	3.76	30.24	47.38	22.38	5.96
Korean A	18.95	7.68	9.89	1.38	40.47	52.15	7.38	8.77
Korean B	19.05	7.59	10.02	1.44	39.86	52.57	7.57	8.71
For the year 1939								
Saaz A	16.27	4.27	8.59	3.41	26.24	52.80	20.96	5.22
Spalt B	18.75	5.94	9.57	3.24	31.68	51.08	17.28	7.00
Hallertau A	18.78	6.20	9.33	3.25	33.01	49.68	19.31	7.24
Saaz B	16.53	3.65	8.53	4.35	22.03	51.60	26.32	4.60
Spalt B	18.19	2.46	8.93	6.80	13.53	49.09	37.38	3.45
Hallertau B	18.37	5.10	8.75	4.52	27.77	47.63	24.60	6.07
Domestic A	19.12	3.64	11.07	4.41	19.03	57.89	23.08	4.72
Domestic B	19.35	4.99	10.28	3.98	25.79	53.64	20.57	6.14
For the year 1941								
Saaz (1939 crop)	17.15	4.29	7.71	5.15	25.02	44.96	30.03	5.15
Spalt(1939 crop)	18.35	2.48	9.07	6.80	13.52	49.43	37.06	3.49
American A	17.74	3.03	9.77	4.94	17.08	55.07	27.85	4.12
American B	19.68	5.59	12.01	2.08	28.40	61.03	10.59	6.92
American C	19.76	6.76	10.33	2.67	34.21	52.28	13.51	7.91
Domestic A	16.85	5.90	8.46	2.49	35.02	50.21	14.78	6.84
Domestic B	17.62	6.37	9.19	2.06	36.15	52.16	11.69	7.39
Domestic C	17.48	5.73	9.64	3.11	32.67	55.15	12.07	6.80
Korean	19.45	5.73	9.82	3.90	29.46	50.49	20.05	6.82

酸化し 100~150 cc 蒸溜する。次いで溜出液を蒸發し、過剰の沃度を驅逐し液が無色となつて濾過し、濾液を約 100 cc 迄濃縮して常法により BaCl₂ 液を加えて BaSO₄ とし秤量、SO₂ を算出した。實驗結果は次表の如し

Table 3. Moisture, Ash, Tannin and SO₂ Contents in Various Hops.

Samples	Moisture %	Ash %	Tannin %	SO ₂ mg %	Samples	Moisture %	Ash %	Tannin %	SO ₂ mg %
For the year 1936					For the year 1939				
Saaz A	11.11	7.28	4.32	144.8	Saaz A	11.42	9.91	2.69	158.6
Saaz B	11.72	7.37	3.38	94.1	Spalt A	10.55	9.29	2.57	165.6
Saaz C	10.88	6.98	3.61	301.0	Hallertau A	10.93	10.10	2.63	282.2
Hallertau	11.50	6.70	3.69	181.0	Saaz B	10.94	9.21	2.83	84.7
American	9.66	9.92	2.25	17.8	Spalt B	11.00	11.53	2.71	125.2
Poland	11.57	10.57	2.89	272.4	Hallertau B	9.97	11.62	2.52	117.6
Korean A	11.51	7.46	4.63	8.4	Domestic A	14.79	11.36	4.10	31.9
Korean B	12.09	7.11	4.60	7.5	Domestic B	13.11	9.36	4.61	38.0

Table 3. (continued)

For the year 1941

Saaz (1939 crop)	11.98	—	3.55	96.2
Spalt A (1939 crop)	10.77	—	3.04	159.8
American A	11.43	—	3.20	153.7
American B	11.95	—	3.09	68.6
American C	11.58	—	2.49	86.0
Domestic A	11.51	—	4.60	42.5
Domestic B	11.71	—	4.73	19.3
Domestic C	11.14	—	4.73	39.5
Korean	15.37	—	4.55	26.9

水分含量は一部の本邦忽布に 13~15 % の如く高いものが見られた外、概して 10~12 % であつた。

灰分は 7~11 % と相違があるが、産地、品種間に特異性はなかつた。單寧含量はドイツ並びにアメリカ忽布の 3 % 前後に對し本邦産は 4~5 % とやや多く定量された。亜硫酸含量はドイツ忽布に最も多く 80~300 mg %, 次いでアメリカ産の 20~160 mg %, 本邦産には最も少く高々 40 mg % であつた。

(二) 煮沸試験 忽布品質の良否は試験を行い最終の麥酒の味を比較して始めて決定される。併し多數の忽布を短期間に判定する場合に一々醸造試験

による事は時日と設備を要し容易ではない。著者は單に忽布を蒸溜水にて煮沸しその浸出液の pH, 色度, 苦味等を比較すれば忽布品質の判定をなし得ることを實驗した。

浸出液の調製法には H. LAMAL⁽¹²⁾の方法がある。著者は 1 L ビーカーに蒸溜水 600 cc を入れ、煮沸し始めた時試料 2 g 投入 1 時間煮沸した。煮沸の條件を可及的一定にする爲、ガスの焰を調節し、蒸發水は熱湯を時々、

Table 4. Quality of the Various Hop Extracts.

Samples	pH	Colority	Tcne	Taste
For the year 1936				
Saaz A	4.90	1.22	light greenish yellow	fine and mild bitter
Saaz B	4.95	1.52	"	"
Saaz C	4.94	1.64	"	"
Hallertau	4.95	1.59	"	"
American	5.68	2.24	reddish yellow	rough bitter
Poland	5.00	2.00	greenish yellow	mild bitter
Korean A	5.41	2.53	reddish yellow	rough bitter
Korean B	5.43	2.50	"	"
For the year 1939				
Saaz A	4.83	1.73	light greenish yellow	fine and mild bitter
Spalt A	4.81	1.65	"	"
Hallertau A	4.75	1.80	"	"
Saaz B	4.73	1.44	"	"
Spalt B	4.86	1.60	"	"
Hallertau B	4.76	1.82	"	"
Domestic A	5.40	3.16	reddish yellow	rough bitter
Domestic B	5.51	3.41	"	"
For the year 1941				
Saaz (1939 crop)	4.83	1.56	light greenish yellow	fine and mild bitter
Spalt (1939 crop)	4.80	1.65	"	"
American A	5.44	2.38	"	rough bitter
American B	5.39	1.96	"	"
American C	4.96	2.44	"	mild bitter
Domestic A	5.72	3.44	reddish yellow	rough bitter
Domestic B	5.70	3.22	"	"
Domestic C	5.43	3.23	"	"
Korean	5.58	3.45	"	"

補給して煮沸を繼續した。1時間後冷却し内容を 602 g とし、濾過後苦味の性質、強さ、pH 等を檢し、殘液を石綿にて濾過後色度を測定した。苦味は官能により、pH はキンヒドロソ法、色度はドボスク比色計によつた。測定結果は次の通りである。

浸出液の pH はドイツ忽布は 4.75~4.95, アメリカ忽布は 4.96 の 1 例を除き 5.40~5.68, 本邦忽布は 5.40~5.75 を示した。色度はドイツ産は 1.22~1.82 と淡く綠黄色, アメリカ忽布は 1.96~2.44 とやや濃く赤味を帶び、本邦忽布は 2.00~3.86 と最も濃く赤味を帶びていた。苦味は各忽布間に強弱の差はあるが、共通點としてドイツ忽布は佳良苦味, アメリカ並びに本邦忽布は粗苦味を呈した。アメリカ忽布には佳良苦味を呈する 1 例があつた。

要 約 : ドイツ産, アメリカ産, 本邦産各忽布を年度別に分析し概論すれば、苦味質、灰分等には差違はないが著しく異なる點として、ドイツ忽布は亞硫酸含量多く、水浸液の pH 低く、色度低く、佳良苦味を呈するのに對し、アメリカ並びに本邦忽布は單寧質やや多く、亞硫酸少く、水浸液の pH 高く、粗苦味を呈することである。従つて本邦並びにアメリカ忽布は苦味質の正常性を除けば品質は劣るといえる。

終りに御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜つた恩師湯川又夫先生、奥田讓先生、山崎何恵先生並びに淺見貫一取締役、大塚義男取締役に深甚なる謝意を表する。

- (1) LÜERS *Chemie des Brauwesens*, 142 (1929)
- (2) SCHÖNFELD ; *Brauerei u. Mälzerei*, 1, 356 (1930)
- (3) LEBERLE : *Bierbrauerei*, 2, 50 (1931)
- (4) LÜERS ; *Woch. für Brau.*, 44, 588 (1927)
- (5) LÜERS *Chemie d. Brauwesens*, 144 (1929)
- (6) SCHÖNFELD : *Brauerei u. Mälzerei*, 1, 367 (1930)
- (7) HAYDUCK ; *Woch. f. Brau.*, 4, 397 (1887)
- (8) WÖLLMER : *Woch. f. Brau.*, 47, 521 (1930)
- (9) PAWLOWSKI *Die Brautech. Unter. Method.*, 167 (1932)
- (10) WINDISCH *Das Chem. Lab. d. Brauers*, 146 (1907)
- (11) AL. STADNIK : *Woch. f. Brau.*, 44, 168 (1935)
- (12) H. LAMAL *Woch. f. Brau.*, 44, 152 (1927)

Summary

Analyzing the hops produced from Germany, U.S.A., and Japan, we found that there were no special differences in ash and bitter contents of all hops, but the tannin contents of German and American hops were 2.5~3.5%, while the tannin content of domestic hops was 4~5%. The SO₂ content of hops were for German hops 80~300 mg %, for American hops 20~160 mg %, and for domestic ones 20~40 mg %.

Investigation on the hops decoctions revealed the following : the pH values for German hops 4.75~4.95, for American : 4.9~5.6, and for domestic : 5.4~5.7. The colours were for German hops : light greenish yellow, for American : reddish or greenish yellow, and for domestic : reddish yellow. The quality of bitterness was for German hops mild, and for American and domestic ones rough bitter.