

## ビールのオフフレーバー制御

誌名	日本醸造協会誌 = Journal of the Brewing Society of Japan
ISSN	09147314
巻/号	1078
掲載ページ	p. 559-570
発行年月	2012年8月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



# ビールのオフフレーバー制御

食品における品質上のクレームは、異物混入やオフフレーバーが原因であることが多い。分析機械は、ごく微量な成分まで測定できるようになったが、分析する対象が明確でなければ役に立たない。また、食品間で共通なオフフレーバーもあれば、ある食品を特徴づけるフレーバーが別の食品ではオフフレーバーとなる場合もある。そのため、製造している食品ばかりでなく広く様々な食品のオフフレーバーについて知っておくことが、問題が生じた際の原因究明及び解決に大変有効と考えられる。今回はビールのオフフレーバーについて、由来、分析法、制御と総合的に解説していただいた。

鰐川 彰

## 1. オフフレーバーはどのような成分か

ビールのオフフレーバーにはどのような成分があるのだろうか。作り手は何に注意して醸造すればよいのだろうか。また分析する者は何をターゲットとして分析すればよいのであろうか。

現在、日本国内だけでもさまざまなビール類が市販されている。同一成分であってもビールが変われば閾値は異なる。すっきりしたものもあれば、コク感の強いものもある。いわゆるビール類まで範囲を広げると原料の違いもある。また、あるビールではオフフレーバーであっても、他のビールではそうでないこともある。狭義のオフフレーバーは商品設計にも依存し、さらに言えばその企業の哲学に根ざす場合もあるかもしれない。したがって一概にビールのオフフレーバーを定義することはやや強引かもしれない。ここでは混乱を避けるために、オフフレーバーを「不快なフレーバーでありおいしさを損なうもの」と定義して論を進めたい。本稿では、これまでビール業界で着目されてきたオフフレーバーに関して製造工程ごとに解説する。製造工程のほかに移り香などの問題も存在するが、簡単に述べるだけにとどめる。

あるにおいが気になりだすと、そのにおいばかりが必要以上に注意が向いてしまうので、科学的根拠が必要となる。含有量と官能閾値との比較になることが多

く、分析には精度が要求される。近年の分析機器の発達により、これまで測定できなかった成分が比較的容易に測定できるようになった。多くの場合オフフレーバーは微量で寄与するため、これまで分析が簡単でないものも多かった。そこで本稿では可能なものについては分析手法にも言及した。

定量の前段階での寄与成分の絞込みには、におい嗅ぎガスクロマトグラフィーが大きく貢献してきた。さらにフレーバー分析では、そのスペクトルのほとんどが70eVで測定されていることから、ライブラリーが充実しており容易に照合が可能である。ビールは炭酸ガスとたんぱく質を含む比較的马トリックスの高い試料で、分析がやや困難な成分も存在していた。そのためか、これまではビール業界においては、ジメチルスルフィドや (*E*)-2-nonenalなどは前駆体をターゲット成分に変換させ測定する分析が行われていたが、機器の性能の向上や種々の前処理方法の開発によって、遊離の目的成分のみの分析へと移行してきている。

## 2. ビールの官能評価

オフフレーバーは官能評価との相関性が重視されるため、簡単に官能評価についてふれたい。

ビールの官能評価の国際標準法は、国際的団体の共同の取り組みにより策定された。American Society of Brewing Chemists, European Brewery Conven-

tion, The Master Brewers Association of the Americas)による香味用語体系の整備がそれである。わが国においては、この国際標準法に基づいて国内のビール会社より構成されるビール酒造組合国際技術委員会(BCOJ)が中心となり、BCOJ官能評価法がつくられた。日本語の香味用語作成であるので、日本と欧米との言葉や文化の違いを視野に入れ、それらの香味用語が意図する意味を十分に考慮され作成された。さらにJIS規格をはじめとする国内の官能評価に関する文献を参考に、日本国内での使用に際し実用的なものになるよう留意している。パネリストの選抜、動機付け、検査室、備品、試料の温度なども基準法として示されている。また、ビール中で確認することのできる122の香味特徴について、各々の用語の定義とその香味の標準見本が示されている。

評価や定量を円滑かつ正確に行うために、共通の言葉として機能する香味用語の整備が必要となる。あらかじめそれらの香味用語を用いて訓練を実施することで精度よく評価できる。他方、著者らは官能評価結果と分析値を結びつけることにも取り組んできた。分析と官能評価は手段の両輪であるため、官能評価は決して軽視できないと考えている。

### 3. 移り香

通常のビールには含まれないにおいが移行したものである。代表的なものには灯油臭や化粧品臭、油様臭などのいわゆる移り香がある。灯油臭は、冬期間に物置などにビールと灯油とを一緒に保管していた際、誤って灯油をビールケースや箱にかけてしまったり、こぼれた灯油が容器表面に付着したりすることによる。化粧品臭はグラスに付着したことが原因で、特に多いのは口紅によるものである。その油分により泡も消失するため「化粧品くさく、泡が立たない」という指摘になる。油様臭は、油分の多い食器とグラスと一緒に洗浄した際、洗浄やすすぎが不十分だった場合に発生することが多い。調理場で飛散した油によって発生することもある。いずれも「普段とは違う味や香りがする」というものが多く、原因の究明にはこの他の付帯情報が重要となる。

### 4. 工程に起因するオフフレーバーの制御

オフフレーバーの生成要因を工程ごとに説明する。

日本の主流のビールは、ピルスナータイプの淡色ビールである。製造工程は、仕込み、発酵、貯酒(熟成)、そして容器詰め(4工程)にわけることができる。

ビールの学会は、先の国際的な団体によるものが米国と欧州で、毎年あるいは隔年の単位で開催されている。業界の特徴かもしれないが、学会発表は行われても論文化されないことも多々あるようだ。学会での発表も含めまとめられたものに“Brewing Chemistry and Technology in the Americas”<sup>1)</sup>がある。種々の要因がある品質特性に与える影響について特性要因図の形でまとめられている。オフフレーバーの中で最も多くのページが割かれているのが酸化臭である。このほかには硫化水素やvicinal diketone (VDK)、チオール化合物、日光臭、ジメチルスルフィド、パッケージ由来のカビ臭などが列挙されている。言い換えれば、ここで取り上げられているオフフレーバーはビール業界で共通認識が得られ、その制御方法が提案されているものと言える。以下に工程に沿って述べる。

### 5. 仕込み工程

まずは仕込み工程から見ていく。粉碎した麦芽と米やコーングリッツ、コンスターチといった副原料を温水に混合する。これは糖化と呼ばれ、ここでは麦芽由来の酵素が作用し、デンプンはマルトースやグルコースに分解される。この他にたんぱく質の一部はペプチドやアミノ酸へと分解される。麦汁には麦芽の穀皮などが含まれこれを一旦ろ過し、ろ液にホップを加え煮沸する。煮沸後に熱凝固したたんぱく質を除去すると透明な甘苦い麦汁が得られる。糖化工程では酵母が資化可能な糖質への分解、煮沸工程ではビール特有の苦味の付与や泡の形成、ジメチルスルフィドなどの麦芽由来成分の蒸散、加熱による香気成分の生成がなされる。

この工程で問題となるオフフレーバーは、カビ臭や酸化臭であるカードボード臭と老化臭、イオウ臭が挙げられる。工程のみならず原料にもついても一部触れる。

#### 5.1 カビ臭

文字通りカビ臭いにおいである。原料として使用量が多いのが水であり、水中に含まれるカビ臭がしばしば問題となることがある。水由来のカビ臭としてはgeosmin, 2-methyl iso-borneolが原因物質となること

が知られている（第1図）。個人差が大きいものい  
ずれも水中の閾値はそれぞれ数 ppt とされ<sup>2)</sup>、放線菌  
や藻類が産生するとされる<sup>3)</sup>。用水をオゾンや活性炭  
などの高度処理をすることによってカビ臭を抑えるこ  
とができる。

## 5.2 カードボード臭

カードボードとは段ボールに相当するが、ちょうど  
金属製のスプーンを舐めた時に感じられるようなフレ  
ーバーである。

麦芽には糖化酵素やたんぱく分解酵素だけでなく  
種々の酵素が含まれている。なかでもリポキシゲナー  
ゼは古くからビールのカードボード臭のトリガーとな  
る酵素として知られてきた。原因物質は (*E*)-2-nonenal  
とされ、ビール中での閾値は 0.1 $\mu$ g/L とされる<sup>4)</sup>。  
生成機構は完全に解明されているわけではないが、糖  
化工程中に不飽和脂肪酸であるリノール酸からリポキ  
シゲナーゼによりヒドロペルオキシドが生じ、最終的  
に (*E*)-2-nonenal が生成するとされる（第2図）<sup>5)6)</sup>。  
アルデヒドはシッフ塩基を形成し無臭の形で製品に移  
行するが、低 pH 条件下で常温にさらされることによ  
り解離し再びにおいを発するとされる。すなわち、鮮  
度の高いビールでは感じられないものの古くなると感  
じられる。このにおいが発生するのは容器包装後であ  
るが、酵素反応は仕込み工程でおきることから制御は  
仕込み工程ということになる。

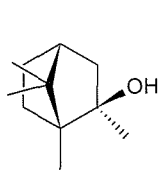
(*E*)-2-nonenal の分析方法としては誘導化による手法  
が報告されている。Stir Bar Sorptive Extraction  
(SBSE)<sup>7)</sup>や Solid-phase microextraction (SPME)<sup>8)9)</sup>  
などに捕集した後、カルボニル基を *O*-(2,3,4,5,6-penta-  
fluorobenzyl) hydroxylamine により誘導化する方法  
が提案されている。この誘導化反応は室温で容易に進  
行し、反応物は特異的なイオンを生成するので感度が  
向上するとされる。

他方、(*E*)-2-nonenal の制御にはさまざまな試みが  
なされている。製麦中のパラメーターを制御し麦芽中  
のリポキシゲナーゼ活性を低減させる方法や糖化工程  
でのプロセスの変更により脂質の酸化を抑制する方法、  
発酵条件の検討など多くの報告がなされている<sup>1)</sup>。こ  
うしたプロセスの検討の他に、大麦の育種についても  
検討がなされている。Hirota らはリポキシゲナーゼ  
が欠損している大麦を育種しそのビール品質について  
報告している。それによると (*E*)-2-nonenal 量は減少  
し、官能的にも酸化耐久性の高いビールであったとさ  
れる<sup>10),11)</sup>。(*E*)-2-nonenal のほかにリポキシナーゼの  
作用によりトリヒドロキシ脂肪酸が生じる。この成  
分は、ビールの泡にネガティブな効果を示すとされ、  
育種大麦によるビールではこの含有量も低下したとさ  
れる。

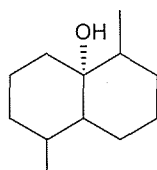
## 5.3 老化臭

カードボード臭と同様、保存中に増加するオフフレ  
ーバーとして甘い香味変化が挙げられる。これらは老  
化臭 (Aged flavor) と称されることもある。Vander-  
haegen らは総説の中で 15 化合物を原因化合物として  
まとめている<sup>12)</sup> (第1表)。

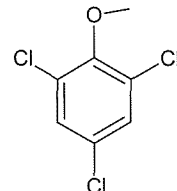
著者らはこのうち少なくとも 5 化合物が原因物質で  
あることを報告した<sup>13)</sup>。オミSSIONテストの結果、  
老化臭は複合香気であり、 $\beta$ -damascenone、(*E*)  
-2-nonenal、 $\gamma$ -nonalactone、3-(methylthio) propi-  
onaldehyde、3-methyl-2-butene-1-thiol (MBT) が寄  
与成分であることがわかった (第2表)。また、興味  
深いことにこれらの中には閾値以下のものも存在して  
いた。分析機器は年々発達してはいるものの、複合香  
気に関しては著者らが行ったようにオMISSIONテス  
トを繰り返すしかなかった。理論的には組み合わせの  
中に答えがあるのだが、全てを官能評価するのは実際  
には不可能に近い。候補物質が増えれば増えるほど、そ



2-methyl-isoburneol

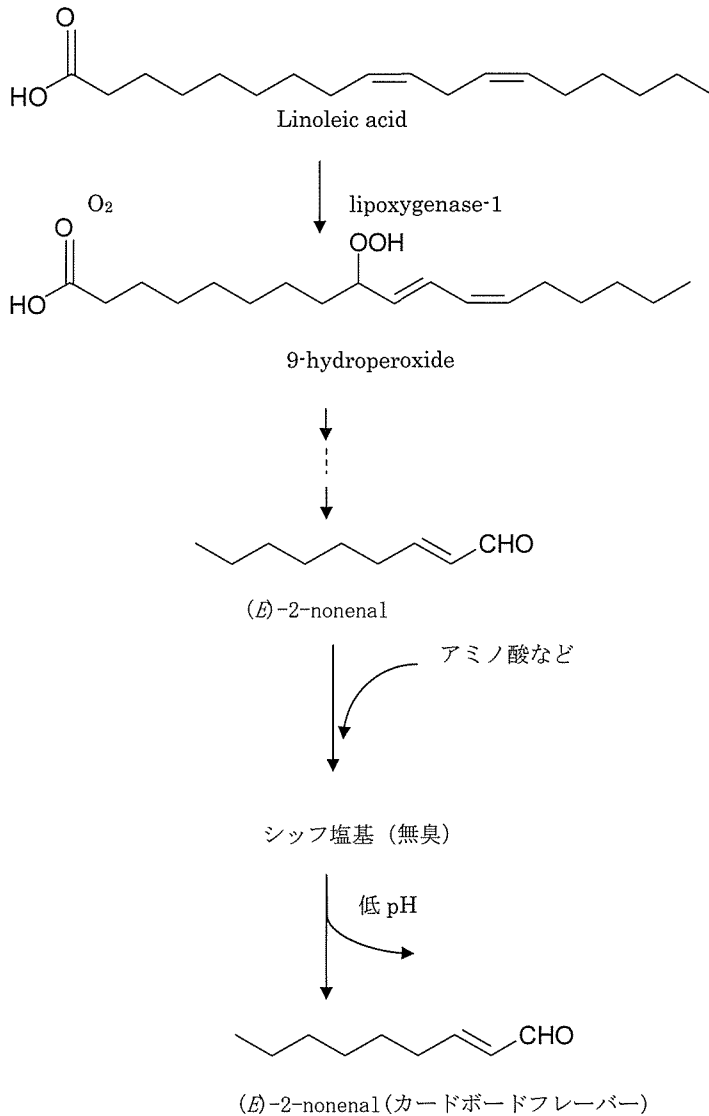


geosmin



2,4,6-trichloroanisole

第1図 カビ臭原因物質



第2図 (*E*)-2-nonenal の生成メカニズム<sup>5),6)</sup>

第1表 老化臭寄与成分<sup>12)</sup>

化合物群	化合物名
直鎖アルデヒド	( <i>E</i> )-2-nonenal
ストレッチャーアルデヒド	3- (methylthio) propionaldehyde
ケトン類	( <i>E</i> )- $\beta$ -damascenone, 4-methyl-2-pentanone, diacetyl
環状アセタール	2,4,5-trimethyl-1,3-dioxane
複素環化合物	furfural, furfuryl ethyl ether, maltol, 2-acetylpyradine
エチルエステル類	ethyl 3-methylbutanoate, ethyl nicotinate
ラクトン類	$\gamma$ -nonalactone
含硫化合物	dimethyltrisulfide, 3-methyl-3-mercaptobutylformate

第2表 25℃ 1ヶ月保存ビール中の老化臭寄与成分

化合物名	25℃ 1ヶ月保存後の含有量 (μg/L)	閾値 (μg/L)	香調
(E)-2-nonenal	0.15	0.10	papery
3-methyl-2-butene-1-thiol	0.002	0.002	amine, smoke
γ-nonalactone	10.9	11.2	coconuts
3-(methylthio) propionaldehyde	1.4	1.8	cooked potato
(E)-β-damascenone	1.1	2.5	rose, honey

の組み合わせは無限に広がってしまう。たとえば、20成分が候補成分であった場合、その組み合わせは100万通り以上となる。

複合香気は香気成分解析において未解決の問題と言える。網羅的なノンターゲット分析も徐々に一般化してきているものの、その後は添加試験や統計的解析に頼るしかないのが現状と考えられる。近年、複合香気に応用可能な手法が報告されている。匂い嗅ぎガスクロマトグラフィーを行う際に対象試料のヘッドスペース気流下でスニフingする手法である<sup>14)</sup>。茶の爽快感やコーヒーの深入り感、スープの脂感を増加させる香気が見出されている。ビールのような単一成分で説明のつかない研究対象には有効かもしれない。

Vanderhaegen の総説で挙げられている 2-methylbutanal や 3-methylbutanal, 3-(methylthio) propionaldehyde はもともとの麦芽中にも含まれる。最近 Clippeleer らは選択イオン流通管質量分析計 (SIFT-MS) を用い、麦芽原料中のこれらの成分を簡便に測定できる方法を報告している<sup>15)</sup>。2-methylbutanal や 3-methylbutanal は煮沸中に蒸散される成分である。

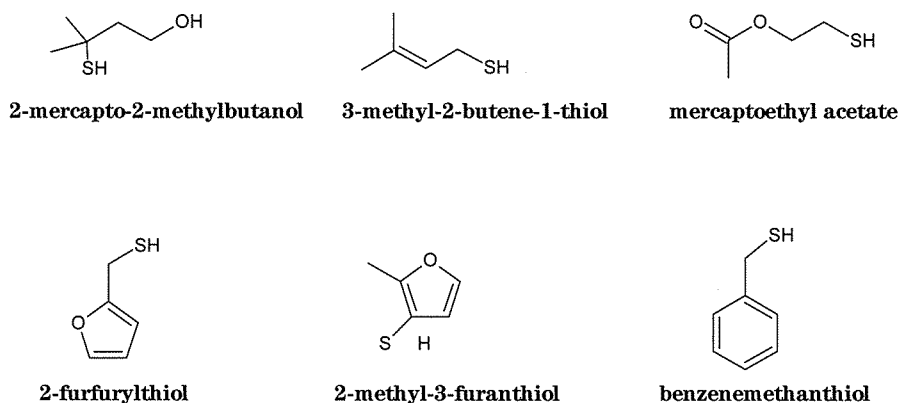
彼らは、本手法を SPME 法と比較し、原料麦芽を直接短い時間で評価可能としている。

#### 5.4 含硫化合物

このほかに仕込み工程に何らかの原因があると推察される微量な含硫化合物が報告されている(第3図)<sup>16),17)</sup>。

まずひとつは、ネギ様の香気を与える 2-mercapto-3-methylbutanol がある。生成メカニズムは不明だが、仕込み工程中での酸素の巻き込みの影響が大きいとされている。閾値は 0.14 μg/L と極めて低く不快な汗様の香気を与える<sup>18)</sup>。もうひとつは、日光臭として知られる MBT である。MBT はコゲ様の香気を与え、日光の照射により生じるとされてきたオフフレーバーだが、光が照射されなくても発酵中に生成することが知られている。仕込み工程での麦汁の澄清化が不十分でトループと呼ばれる微粒子によって生成量が増加するとされる<sup>19)</sup>。

きわめて微量で寄与するこれらの含硫化合物は測定には高い精度が要求される。これまでは、炎光高度検出器や化学発光イオン検出器などのイオンに特異的な検出器が用いられていた。ワインのチオール類を特異



第3図 ビール中の主なオフフレーバーであるチオール化合物<sup>16),17)</sup>

的に抽出する前処理方法が開発され注目されている<sup>20)</sup>。原理としては、陽イオン交換カラム上でチオール基を重金属と結合させた後、システインで解離させることによりチオール化合物を選択的に抽出できる。ビールにおいても同様でこれら微量なチオール類の同定および定量に威力を発揮している。

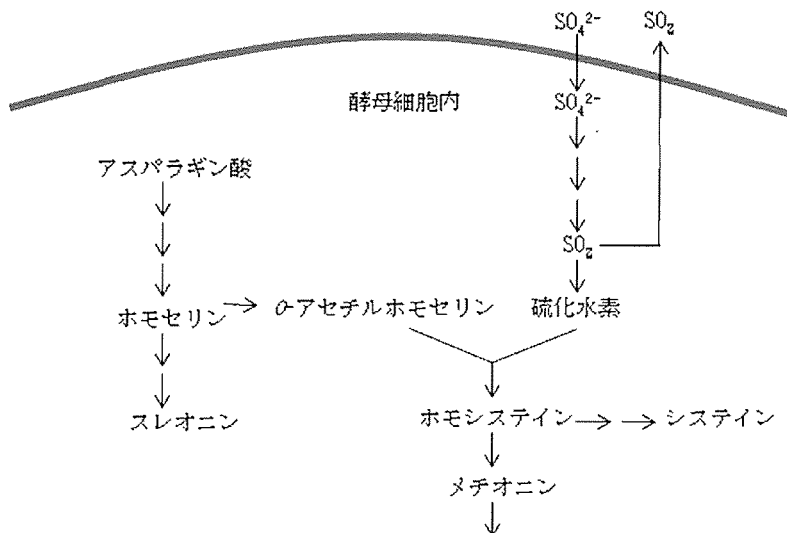
## 6. アルコール発酵

麦汁は低温まで冷却され酵母が添加される。仕込み工程で分解された糖類は、酵母の代謝によりエタノールと二酸化炭素へと変換される。この発酵中に問題となるオフフレーバーとしてはアセトアルデヒドと硫化水素が挙げられる。アセトアルデヒド含有量は、酵母の状態によって上下することが知られているが、現在ほとんど問題になることはない。そこで、ここでは硫化水素のみについて解説する。

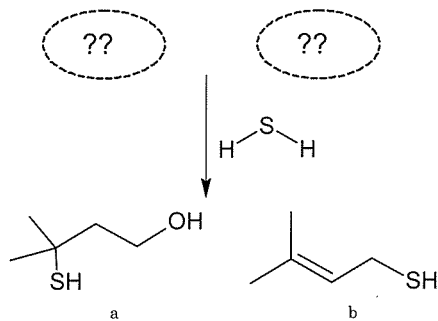
硫化水素は腐卵様の香調を与えるオフフレーバーで、ビール業界では古くから取り組まれ多くの知見の蓄積されている。硫化水素はメチオニンやシステインといった含硫アミノ酸の中間代謝物である。酵母により菌体外の硫酸イオンが取り込まれ、亜硫酸を経て硫化水素が生成される。他方、アスパラギン酸からホモセリンを経てO-アセチルホモセリンが合成される。このO-アセチルホモセリンと硫化水素からホモシス

テインが合成され、含硫アミノ酸が合成される(第4図)<sup>21)</sup>。硫化水素は酵母により生成されることから、酵母の代謝の制御ということになる<sup>1)</sup>。例えば、発酵条件、酵母菌株や酵母増殖条件などに関して検討が行われている。発酵温度を上げると硫化水素は上昇することは経験的によく知られている。また近年、発泡酒や第3のビールなどが市場に出ているが、これまでのビールとの一番の大きな違いは麦汁中の窒素分が少ないことである。硫化水素は含硫アミノ酸の中間物質であることから、窒素分が少ないと硫化水素が発生しやすい。そのため各メーカーは独自の施策によって対応しているのが現状であろう。

その一方で、ビール酵母はゲノム解読も行われ遺伝子レベルでの検討もなされている。ポストゲノムの時代を迎え、遺伝子の発現や代謝物質の網羅的解析が盛んになされている。例えば、メタボローム解析とトランスクリプトーム解析を駆使し、オフフレーバーである硫化水素と抗酸化性を持つ亜硫酸に注目した育種例が報告されている<sup>22)</sup>。同様に両化合物に着目した低硫化水素産生株において、先述した2-mercapto-3-methylbutanolとMBTの挙動が変化したことが報告されている<sup>23)</sup>。この実験だけでは結論づけることはできないが、ビール中のこれらのチオール化合物の生成には硫化水素が関与しているのかもしれない(第5



第4図 酵母における含硫化合物代謝マップ  
文献 21) をもとに作成



第5図 2-mercapto-3-methylbutanol(a)と3-methyl-2-butene-1-thiol(b)の生成

図)。現業スケールではないにせよ、こうした新規技術も検討され始めている。製造現場でのオペレーションの最適化を脱却し、新たな制御のステージに移行しつつあるのかもしれない。

## 7. 貯酒中のダイアセチルの減少

ダイアセチルは乳製品や赤ワインに含まれるバター様の香気である。ビールにおいては熟成期間が不足するとダイアセチルが問題となることがあった。古くは冷や飯臭と呼ばれたが、現代においてはコンセンサスが得られにくい用語かもしれない。

発酵終了したビールは、より低温に保持され熟成される。この工程の目的のひとつはVDKの還元にある。ビールでのVDKはダイアセチルと称される2,3-butanedioneと2,3-pentanedioneの合計である。発酵中にイソロイシンとバリンの前駆体である $\alpha$ -アセトヒドロキシ酪酸と $\alpha$ -アセト乳酸が生成される。その一部が菌体外に漏洩し非酵素的な脱炭酸によりVDKへと変換される。発酵工程中に生成した2,3-butanedioneは、熟成期間中に酵母によってアセトインを経て無臭の2,3-butanediolへ変換される(第6図)。すなわち、酵母を活性のある状態で十分な貯酒期間をとれば問題とならないレベルまで減少できる。VDK量に与える要因としては、酵母の活性状態、発酵条件、貯酒温度およびpHが挙げられている<sup>1)</sup>。また、その閾値は約0.1mg/L程度と報告されている。BCOJの公定法としては、ヘッドスペースガスを電子捕獲型検出機つきガスクロマトグラフィーで分析する方法がある<sup>24)</sup>。ダイアセチルに関しては井上による成書<sup>25)</sup>に詳細にまとめられている。

ダイアセチル産生を抑制できれば熟成期間を短縮できる。硫化水素と同様に遺伝子レベルでの検討もなされている。 $\alpha$ -アセトヒドロキシ酪酸と $\alpha$ -アセト乳酸の還元酵素を多コピーで導入した報告がある<sup>26)</sup>。野生型と細胞質局在型を比較し、両者ではVDK減少量には差が見られなかったものの、細胞質局在型の方がビールの一般特性に変化が生じなかったと述べている。また、網羅的解析により従来から言われている代謝経路とは異なる系も関与しているという報告もある<sup>27)</sup>。

## 8. 容器充填

貯酒後のビールはろ過され容器に充填される。容器に充填された後に問題となるオフフレーバーには、先述した通りカードボード臭と老化臭といった酸化臭と日光臭が挙げられる。

### 8.1 日光臭

日光臭は、英語ではLightstruckやSunstruckと呼ばれ、文字通りビールに日光、蛍光灯、水銀灯などの紫外線があたることにより発生するオフフレーバーである。海外ではスカンク臭や狐尿臭とも呼ばれている。

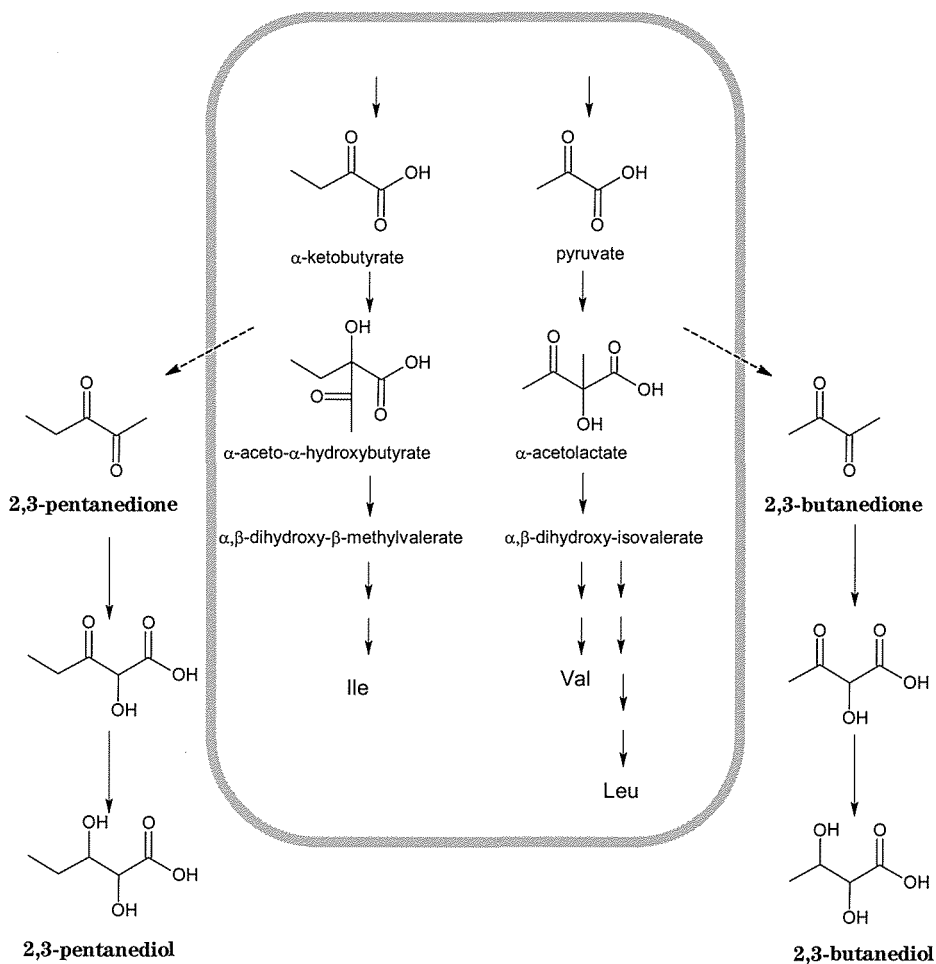
日光臭の原因成分であるMBTの生成機構は第7図に示した。紫外線～可視光線によりビール中の苦味成分である、イソ $\alpha$ -酸のアリル側鎖が光分解を受ける。その結果生じたラジカルがビール中のSラジカルと反応し、日光臭成分であるMBTを生成する。きわめて閾値が低いことが知られ、ビールの種類にもよるが4.4～35ng/Lとされる<sup>28)</sup>。弊社の研究では、訓練されたパネルによる評価を行うと数ng/Lでも検出が可能であった<sup>29)</sup>。微量成分分析であるため高感度分析が要求される。具体的には、バージ&トラップ法<sup>29)</sup>、SBSE法<sup>30)</sup>、大気濃縮装置法<sup>31)</sup>などがある。

日光臭生成を抑制するには、分解を促進する光自体を抑えるもしくは分解しにくい苦味成分を使用する2種類が知られている。

前者の光による分解の抑制では、缶や樽などの遮光されている容器では問題はないが、瓶では光が透過する。日光臭生成の原因となる光の波長領域は、主に350～550nm程度とされている<sup>28)</sup>。したがって、この波長領域の光をできるだけカットすることが重要である。国内で流通している瓶ビールが茶瓶であるのは、遮光により日光臭の抑制を行うためである。

他方、後者の分解しない苦味成分の利用も行われて



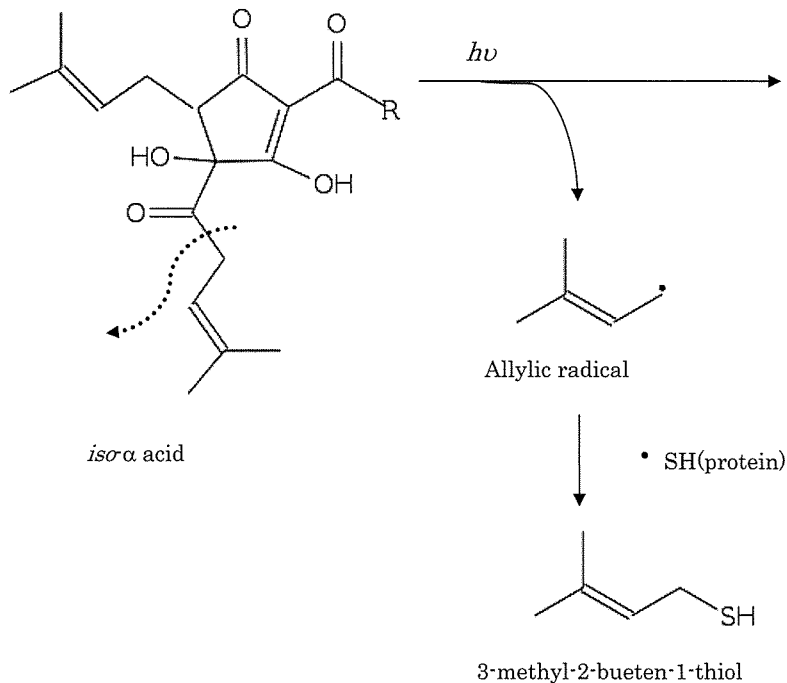


第6図 ダイアセチルの代謝経路  
文献 25 および 26 をもとに作成

いる。日光臭生成は先に述べたとおり、ビール中の苦味成分のイソ $\alpha$ -酸が関与している。このことから光分解を受けにくいイソ $\alpha$ -酸を使用することで生成を抑制することが行われている。具体的には、イソ $\alpha$ -酸の 4-メチル-3-ペンテノイル側鎖のカルボニル基と二重結合を還元もしくは水素添加することで、この部位が開裂しないイソ $\alpha$ -酸が用いられる。これらは第8図に示すように、それぞれ Rho-イソ $\alpha$ -酸、テトラヒドロイソ $\alpha$ -酸、ヘキサヒドロイソ $\alpha$ -酸と呼ばれ、海外ビールなどでデザインの関係から透明瓶や緑色瓶を使用する場合に用いられることが多いようだ。

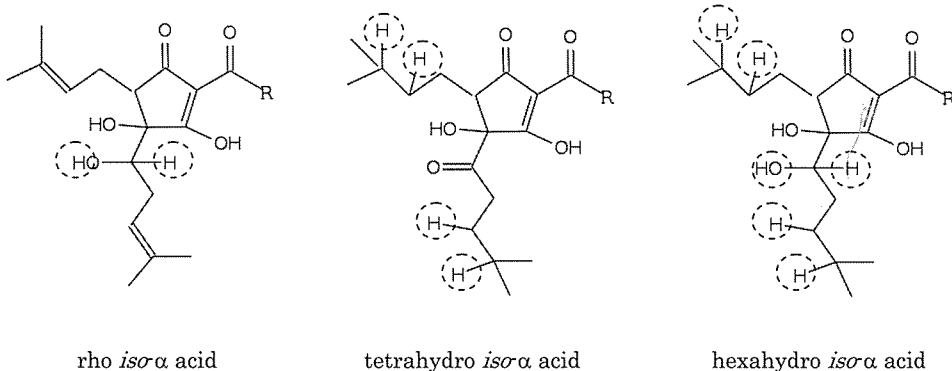
同じケースの中でも光が当たったものと当たらなかったものが混在する。そのため、同一ケースでもあつ

てもあるサンプルは日光臭がするが、その隣のサンプルは日光臭がしないなどの場合もある。以下に弊社の研究結果について簡単に紹介したい<sup>29)</sup>。プラスチックのビールケースに瓶ビールを入れ5時間日光に暴露したところ、ケースの一番外側に入れられたものでは MBT の生成量は 8.6ng/L だったのに対して、中心部のは 1.9ng/L であった。そこでビールケースを二段積みした時にはどのような違いがあるかを調べた。すなわち、ケース内の位置および二段重ねたケースの上下で生じる MBT 量を比較した(第9図)。それぞれの位置における濃度は表3に示した。その結果、ケースの上下とケース内の位置により生成量に違いが見られ、最も差の大きいもので 0.6ng/L と 8.6ng/L と



第7図 3-methyl-2-buten-1-thiol 生成経路

R = CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, humulone; R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, cohumulone; R = CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, adhumulone



第8図 還元型イソ $\alpha$ 酸

図中の破線で囲んだところが還元部位

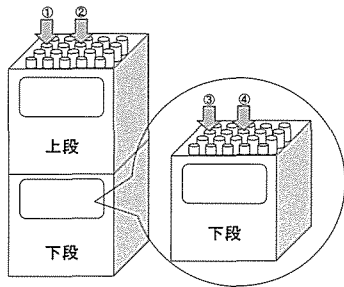
14 倍もの違いがあった。

流通過程での日光臭抑制の取り組みとして、瓶に日光臭生成波長の光を遮るようにコーティングを施したり、トラックによる配送や保管の際に遮光用のシートをかぶせたりするなど様々な取り組みが行われている。いずれにしても、日光臭抑制において重要なことは、直射日光や蛍光灯の光にビールが長時間さらさないことであり、これらは一般の食品においても同様である

と思われる。

## 8.2 カビ臭

ビール瓶の王冠の裏のコルクにカビが増殖することにより、カビ臭などがビールに移り香として移り、オフフレーバーとなった例もあった。この場合のカビ臭は、先述の水由来のカビ臭である geosmin, 2-methyl *iso*-borneol とは異なり、木材の防腐剤などに由来する 2,4,6-trichloroanisole (TCA) とされる (第1図)。この



第9図 ビールケース内のビールの日光臭生成量試験  
①上段・外側, ②上段・内側, ③下段・外側, ④下段・内側

物質もまた閾値が低いことでも知られている<sup>32),33)</sup>。当時は王冠の管理に気を使ったようだが、樹脂になった現在ではその問題は解決されている。TCA に関しては、ビールの例ではないが、制御や発生機序、容器内への移行についてウイスキーを中心とした但馬による詳細な報告がある<sup>34)</sup>。TCA によるカビ臭は完全には撲滅されていないとも聞く。密栓してあっても容器の中にも浸透していくメカニズムは他の飲料や食品分野でも参考になるとと思われる。

### 9. おわりに～実感できないことは分析しない～

2種類の試料が与えられた際、分析機器が著しく発展した現在では、当たりかハズレかは別として両者の差異を分析値として提供することは可能である。さらにGC×GCなどによってフレーバーの網羅的解析も比較的容易に取り組めるようになっている。検出感度に関して、かつては官能評価が分析技術よりも優っていたが、今ではその立場は対等ないしは逆転しつつあるかもしれない。こうした状況もあって、著者らは実感できないことは分析しないことにしている。官能評価で違いがない試料を分析しても、いたずらに解釈に混乱を招くだけで意味がないと考えている。特に、オフフレーバーは官能評価との整合性は必須である。著者らが官能評価を重視するのはこうした背景もある。

不快なフレーバーを減少させ品質向上を目指すことは、企業としては避けて通れない。こうした取り組みは日本企業のこれまでの強みだったとも言える。何を作ればよいかわかってきた時代はそれだけでも戦えたのだろう。しかしながら、顧客価値が多様化した現在では品質向上だけでは売り上げ増加には結びつきに

第3表 ビールケース内の位置による 3-methyl-2-buten-1-thiol 生成量の違い

3-methyl-2-buten-1-thiol (ng/L)	
①上段・外側	8.6
②上段・内側	1.9
③下段・外側	6.8
④下段・内側	0.6

く。かといって、この競争から降りてしまうと売り上げを落としてしまう。品質と顧客価値はトレードオフではないし、企業は品質向上にも取り組み続けなくてはならない。

これまで工場のオペレーションに委ねられていたオフフレーバー制御は、その発生機序の解明により分子生物学的なアプローチも目立つようになってきた。食品として流通できるかどうかは別にして、最新の分子生物学を駆使したビールの味はどのようなものだろうか。リポキシゲナーゼ欠損大麦を用い種々の育種酵母で醸造したビールは、実感できる特別な味がするだろうか。これらの技術が今後どのように活用されるかは興味深い。

(アサヒビールグループホールディングス株式会社  
研究開発部門)

### 引用文献

- 1) Gale, P. W.: (2007), Contents of Cause and Effect Fishbone Diagrams Section in *Brewing Chemistry and Technology in the Americas*, American Society of Brewing Chemists
- 2) Young, W. F., Horth, H., Crane R., Ogden T. and Arnott M.: Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants, *Water Res.*, 30 (2),331-340 (1996)
- 3) Gerber, N.N. and Lechevalier, H.A.: Geosmin, an earthy-smelling substance isolated from actinomycetes, *J Appl Microbiol*, 13 (6), 935-938, (1965)
- 4) Palamand, S. R., and Hardwick, W. A.: Studies on the relative flavor importance of some beer constituents, *MBAA Technical Quarterly*, 6, 117-128, (1969).
- 5) Noël, S and Collin S.:trans-2-Nonenal degradation products during mashing, *Proceedings of the European Brewery Convention Congress*,

- 483-490, (1995)
- 6) Lermusieau G., Noël S., Liégeois C and Collin, S.: Nonoxidative Mechanism for development of trans-2-Nonenal in Beer., *J. Am Soc. Brew. Chem.*, **57** (1), 29-33, (1999)
  - 7) Ochiaia N., Sasamotoa K., Daishima S., Heidenb A.C. and Hoffmann A.: Determination of stale-flavor carbonyl compounds in beer by stir bar sorptive extraction with in-situ derivatization and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry., *J. Chromatography. A*, **986** (1), 101-110 (2003)
  - 8) Saison D., De Schutter D.P., Delvaux F. and Delvaux F.R.: Determination of carbonyl compounds in beer by derivatisation and head-space solid-phase microextraction in combination with gas chromatography and mass spectrometry., *J. Chromatography. A*, **1216** (26), 5061-5068 (2009)
  - 9) Carrillo G, Bravo A, and Zufall C.: Application of factorial designs to study factors involved in the determination of aldehydes present in beer by on-fiber derivatization in combination with gas chromatography and mass spectrometry., *J. Agric. Food Chem.*, **59** (9), 4403-4411 (2011)
  - 10) Hirota N., Kaneko T., Kaneda H., Ito K. and Takeda, K.: Characterization of lipoxxygenase-1 null mutant in barley., *Theor. Appl. Genet.*, **111**, 1580-1584 (2005)
  - 11) Hirota N., Kuroda H., Takoi K., Kaneko T., Kaneda H., Takashio M., Ito K. and Takeda, K.: Brewing performance of malted lipoxxygenase-1 null barley and effect on the flavor stability of beer., *Cereal Chemistry*, **83** (3), 250-254 (2006)
  - 12) Vanderhaegen, B., Neven, H., Verachtert, H. and Derdelinckx, G.: The chemistry of beer aging - a critical review, *Food Chemistry*, **95**, 357-381, (2006).
  - 13) Wanikawa, A., Suzuki, M., Kono K. and Aoki, K.: Evaluation of aroma compounds contributed to beer aging flavor, *71st Annual Meeting of ASBC*. (2007)
  - 14) 高垣 仁志 : 天然物, 食品中の香気成分の相乗効果による, 特徴香気の発現, 第 55 回 香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会(2011)
  - 15) De Clippeleer, J., Van Opstaele, F., Vercammen, J., Francis, G.J. De Cooman, L. and Aerts, G.: Real-Time Profiling of Volatile Malt Aldehydes Using Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry., *LC GC North America*, **28** (5), 386-395 (2010)
  - 16) Kobayashi, M., Yako, N., Iida, A., Kono, K., and Aoki, K.: Identification of new volatile thiols with strong empyreumatic aromas in beer, *71st Annual Meeting of ASBC*. (2007)
  - 17) Kishimoto, T., Kobayashi, M., Yako N., Iida A. and Wanikawa A.: Comparison of 4-mercapto-4-methylpentan-2-one contents in hop cultivars from different growing regions, *J. Agric. Food Chem.*, **56** (3), 1051-7, (2008)
  - 18) Kobayashi, M., Iida, A., Kono, K. and Sgibata K.: Factors affecting formation of the volatile thiols 3-methyl-2-butene-1-thiol and 2-mercapto-3-methyl-1-butanol during fermentation, *70st Annual Meeting of ASBC*. (2006)
  - 19) Kobayashi, M., Iida, A., Kagami, N., and Kawatsura, K.: Formation and control of 3-methyl-2-butene-1-thiol during fermentation, *30th International EBC Congress*. (2005)
  - 20) Tominaga, T and Dubourdieu, D.: A Novel method for quantification of 2-methyl-3-furanthiol and 2-furanmethanethiol in wines made from *Vitis vinifera* grape varieties, *J. Agric. Food Chem.*, **54** (1), 29-33, (2006)
  - 21) Thomas, D. and Surdin-Kerjan, Y.: Metabolism of sulfur amino acids in *Saccharomyces cerevisiae*, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **61**, 503-532, (1997)
  - 22) 吉田 聡 : メタボロミクスを利用した下面発酵酵母の育種, 生物工学会誌, **89** (2), 58-65 (2011)
  - 23) Iijima K. and Ogata T.: Construction and evaluation of self-cloning bottom-fermentation yeast with high SSU1 expression., *J. Appl. Microbiol.*, **109** (6), 1906-1913 (2010)
  - 24) ビール酒造組合国際技術委員会 (分析委員会)編, 「BCOJ ビール分析法」, 日本醸造協会, 東京 (2004)
  - 25) Inoue, T.: (2008), Beer in *Diacetyl in fermented Foods and Beverages*, American Society of Brewing Chemists, (2008)

- 26) Omura F.: Targeting of mitochondrial *Saccharomyces cerevisiae* Ilv5p to the cytosol and its effect on vicinal diketone formation in brewing, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 78 (3), 503-513 (2008)
- 27) Duonga C.T., Stracka L., Futschikb M., Kattout Y., Nakaoe Y., Fujimura T., Shirahige K., Kodama Y. and Nevoigt E.: Identification of Sc-type ILV6 as a target to reduce diacetyl formation in lager brewers' yeast, *Metabolic Engineering*, 13 (6), 638-647 (2011)
- 28) Bordeleau, A.J.L.L and Barker, R.L., *J.Am Soc. Brew. Chem.*, 51 (1), 1-3, (1993)
- 29) Masuda, S., Kikuchi K and Harayama K.: Determination of lightstruck character in beer by gas chromatography-mass spectroscopy, *J.Am Soc. Brew. Chem.*, 58(4), 152-154, (2000)
- 30) David F., Sandra P., Hofmann A. Harms D. and Nietzsche F.: Elucidation hoppy aroma in beers by stir bar and headspace sorptive extraction followed by thermal desorption -CGC-MS/PFFD., Gerstel application note, 4 (2001)
- 31) 特開 2007-178184
- 32) Busser, H., Zainier C. and Tanner, H.: Identification of 2,4,6-trichloroanisole as a potent compound causing cork taint in wine, *J. Agric Food Chem.*, 30 (2), 359-362, (1982)
- 33) Whitfield, F.B., Shaw, K.J. and Ly Nguyen, T.H.: Simultaneous determination of 2,4,6-trichloroanisole, 2,3,4,6-tetrachloroanisole and pentachloroanisole in foods and packaging materials by high-resolution gas chromatography-multiple ion monitoring-mass spectrometry, *J. Sci. Food Agric.*, 37 (1), 85-96, (1986)
- 34) 但馬 良一：日本で発生した史上最大規模のオフフレーバー，カビ臭の歴史と対応，オフフレーバー研究会第1回勉強会（2011）