

# 酵母のgeraniol代謝が醸し出す柑橘の香り

誌名	日本醸造協会誌 = Journal of the Brewing Society of Japan
ISSN	09147314
著者名	蛸井, 潔
発行元	日本醸造協会
巻/号	108巻2号
掲載ページ	p. 88-97
発行年月	2013年2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



# 酵母の geraniol 代謝が醸し出す柑橘の香り

## － ホップ香気成分の相互作用の解析 (2) －

近年、アメリカやドイツでは古典的なアロマホップ、ビターホップという区分の品種だけではなく、フムロン（苦味物質）を高濃度で含みながら、極めて特徴的な強い香りをビールに付与できる「フレーバーホップ」と呼ばれる品種が開発され、クラフトビールなどで注目されるようになった。

著者らの研究は、フレーバーホップの特徴香に寄与する成分を、ビール中のホップの香気成分として代表的なモノテルペンアルコール（ゲラニオール、リナロール、シトロネロール）の含有量、相互作用、酵母の代謝による変換という観点から考察したものである。

蛸 井 潔

### 1. はじめに

2012年になって、ドイツから従来のアロマホップとは異なる特徴的な香気を呈するホップがいくつかリリースされた。これらは、フルーティでミント様の香気を持つ Polaris、パッションフルーツ様、グレープフルーツ様の Hallertau Blanc、マンダリン様の Mandarina Bavaria、ストロベリー様、メロン様の Hüll melon など、いずれも独特のフルーティ感をビールに付与できるとされている<sup>1)</sup>。ホップ研究機関 Hop Research Center Hüll の報告によると、これらの品種は2006年にスタートした新しい育種プログラムの成果であり、世界的なクラフトビールのブームに対応して計画されたという<sup>2)</sup>。クラフトビールブームに寄与してきたフルーティな香気を持つホップの育種トレンドが、米国やオセアニアからドイツのホップ育種プログラムにも影響を与え始めたといえるだろう。

これらのフルーティ感の強いホップは全般にビールの苦味の元となる $\alpha$ 酸含量が高いものが多いことから、アロマホップ的な香り付け目的にも、ビターホップ（高 $\alpha$ 酸ホップ）的な苦味付与目的にも使えるという意味で Dual purpose hop と呼ばれるか、あるいは単

にアロマホップに含められることが多かった。しかし、香気特徴が伝統的なアロマホップとは大きく異なることから、これらを「フレーバーホップ」と呼称することも提案されている<sup>23)</sup>。

そのような育種の活況の一方で、それらのホップ品種を特徴づける香気成分に関する研究例は未だ少なく、まだ端緒についた段階と思われる。前報<sup>4)</sup>では、そのようなホップの中から、ビールに「ソーヴィニオン・ブラン ワインのような」香りを付与するとされるニュージーランドのホップ品種 Nelson Sauvvin を例に取り、その「特徴的な香気」に寄与する低閾値の新規なチオール化合物を同定し、そのチオールが自らの香気だけでなく、他の香気成分のエンハンサーとしても機能し、品種特有の香気を形成するメカニズムに関して考察を行なった。

しかし、チオール化合物の存在が確認された品種はまだ少なく、また、柑橘のニュアンスを持つチオール化合物 (3-sulfanylhexas-1-ol (3SH), 3-sulfanyl-4-methylpentan-1-ol (3S4MP) など) の香気はグレープフルーツの皮の部分を連想させる非常に特徴的なものである。一方、ビール醸造においては古くからホップ由来の柑橘系の香気が存在が示されていたが、一口

The Citrus Flavor in Beer Derived from Geraniol Metabolism by Brewing Yeast: Analysis of Synergy among Hop-derived Flavor Compounds. Part 2.

Kiyoshi TAKOI (SAPPORO BREWERIES LTD. Product & Technology Innovation Department)

に柑橘香といっても、レモン、ライム、オレンジ、グレープフルーツ等々、さまざまなニュアンスの香りがあり、その香気の全てがこのようなチオール化合物に起因しているとは考えにくい。

そこで、前報<sup>4)</sup>とは異なるアプローチで、ビールに柑橘のニュアンスを与える香気成分の探索と、その柑橘香発現メカニズムについて検討を試みた。

## 2. ホップ香研究とモノテルペンアルコール類

Linalool に代表されるモノテルペンアルコール類は総じて華やかな香気を有し、様々な花、果実に含まれその香気に寄与していることが知られている。酒類においても、ワイン、ビール、芋焼酎などに含まれ、それらの香気特徴に寄与していると考えられている<sup>5)</sup>。ワインにおいては、特に linalool を特徴香とする品種の例としてはマスカットなどがあり<sup>6)</sup>、これらの特徴香は主に果汁に由来し、果実、果汁と発酵を経たワインに共通の品種特有香が感じられる。

ビールにおいては、含まれるテルペン類のほとんどは香り付けに用いられるホップに由来している。ホップ精油中のテルペン類の大部分は myrcene や humulene などの炭化水素系のテルペン類が占めているが、これらは疎水性、揮発性が高いことからビール製造工程の麦汁煮沸や発酵中の高泡、ガス洗浄効果等で失われ、発酵後のビールまでの移行率は極めて低い<sup>5)</sup>。それらと比べ、モノテルペンアルコールの linalool はビールにまで移行しやすく、その閾値もおよそ 1 ppb 程度と低いことから<sup>7,8)</sup>、ホップ香の指標とみなされ、多くの研究が行なわれてきた。しかし一方で、linalool 以外のモノテルペンアルコール (geraniol, nerol,  $\alpha$ -terpineol,  $\beta$ -citronellol) に関しては、ホップ中に含まれる成分としては古くから知られていたものの<sup>5)</sup>、それらとビールのホップ香の関連について検討した研究は必ずしも多くはなかった。

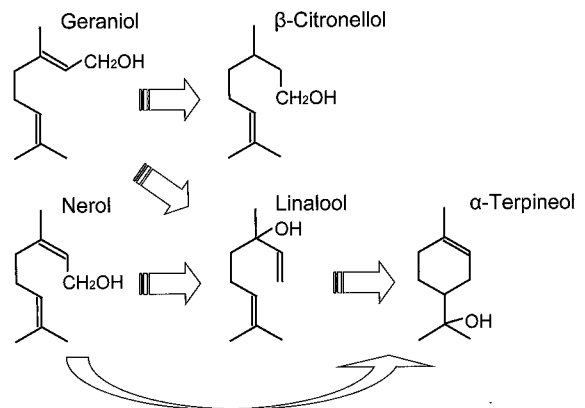
その代表例としては、1980 年代初頭に Peacock ら<sup>9)</sup>、Seaton ら<sup>10)</sup>、Lam ら<sup>11)</sup>などのグループがホップ由来のモノテルペンアルコール類について興味深い研究を行なっている。Peacock らは米国のアロマ品種 Cascade が linalool, geraniol, geranyl acetate 等を豊富に含み、それらがこの品種で醸造したビールのホップ香に寄与していると推察した<sup>9)</sup>。また、Seaton らはいくつかのホップ由来香気成分の発酵中の変動につ

て検討し、ホップ由来のモノテルペンアルコール類の組成が発酵中に変動すること、 $\beta$ -citronellol は発酵で増加することを報告した<sup>10)</sup>。さらに、Lam らの報告においては、 $\beta$ -citronellol が geraniol やそのエステルである geranyl acetate や geranyl isobutyrate などから生成する可能性が示唆されている<sup>11)</sup>。

$\beta$ -Citronellol はその名前の通り柑橘感を感じさせる化合物であるが、1990 年代以降のホップ由来香気成分に関する文献では言及されている例は少なかった。

## 3. 酵母によるモノテルペンアルコール類の代謝変換

2000 年代に入って、酵母によるモノテルペンアルコール類の代謝経路に関して、より詳細な検討が行なわれた。King らは種々の酵母を用いたモデル発酵の系に個々のモノテルペンアルコールを加え、発酵後のモノテルペンアルコールを分析することで、酵母によりモノテルペンアルコールの代謝変換が行われること、その変換の経路が酵母の種類によって異なることを明らかにした<sup>12,13)</sup>。第 1 図には、その経路のうち、ビール酵母 (下面発酵酵母, 上面発酵酵母) に共通する経路を示した。これによると、Lam ら<sup>11)</sup>が推察した通り、geraniol は主に  $\beta$ -citronellol に変換される他、一部は linalool にも変換される。Nerol は linalool もしくは  $\alpha$ -terpineol に変換され、linalool も  $\alpha$ -terpineol に変換され得る。また、経路としては図示できない知見として、geraniol は発酵の初期 (2~4 日) で激減し、そのうち  $\beta$ -citronellol, linalool に変換される量は多く



第 1 図 下面発酵酵母および上面発酵酵母に共通するモノテルペンアルコール類の代謝変換経路<sup>12,13)</sup>

はない。この現象は Lam ら<sup>11)</sup>の報告でも観察されていたが、その理由としては、geraniol が細胞増殖に必要なステロールの合成系（経路の中に geranyl pyrophosphate を含む）に取り込まれるためではないかと推察されている<sup>14)</sup>。

#### 4. ホップのモノテルペンアルコール組成の品種間差

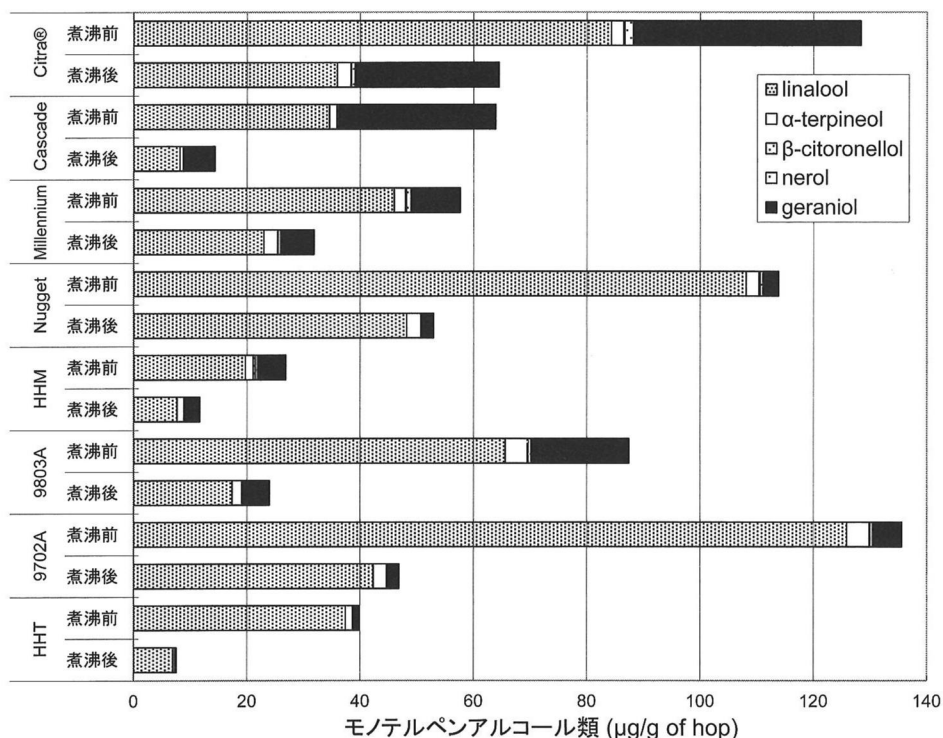
1990年代以降、香氣成分の分析技術は飛躍的に進歩し、様々な手法による微量香氣成分の分析が可能となった。また、におい嗅ぎGCのように、GCの検出器ではピークとしてとらえられない低閾値成分の存在を人間の嗅覚で直接確認できる手法も開発された。しかし、そのような手法を駆使した研究でも linalool 以外のモノテルペンアルコール類が報告される例は少なかった。

近年の Steinhaus ら<sup>15,16)</sup>、Kishimoto ら<sup>17)</sup>の報告では geraniol はドイツのホップ品種にはあまり含まれず Cascade には豊富に含まれていることが確認された。このことから、linalool 以外のモノテルペンアルコール

類のホップ中の含量は品種間差が大きく、ほとんど含まれていないホップもあるのではないかと推察された。

そこで、様々なホップ品種間でモノテルペンアルコール類の組成を比較してみることにした。ビール醸造における late-hopping（麦汁煮沸終了時の香り付け）をシミュレートするため、ホップの粉碎サンプルから遊離されるホップ由来香氣成分を煮沸前の含量、水に懸濁したホップの 105℃、5分のオートクレーブ処理で抽出される香氣成分を late-hopping での煮沸後の含量とみなし、各々ホップ 1g あたりに換算して図示した。香氣成分の吸着には SPME（Solid Phase Micro-Extraction）ファイバーを用い、GC-MS にて測定を行なった<sup>18,19)</sup>。

その結果を第2図に示した。まず全体に、5種のモノテルペンアルコールのうち、linalool, geraniol,  $\alpha$ -terpineol が定量できる成分のほとんどを占め、nerol,  $\beta$ -citronellol は trace であった。残る3成分の中でも、 $\alpha$ -terpineol は少なく、linalool, geraniol の含量の方が多かった。さらに、linalool は全ての品種で検出され



第2図 ホップ品種間でのモノテルペンアルコール類の組成の比較<sup>18,19)</sup>

るが、geraniolはHallertauer Tradition (HHT), Hallertauer Magnum (HHM), Nuggetなどの欧州由来の品種では含量が非常に少ないことが確認された。一方、試験した品種の中でも主に米国のホップ品種でgeraniol含量が多く、文献で報告のあるCascadeの他、2007年にリリースされた新品種Citra<sup>®</sup> 20, 21)は、分析に供した中で最も高いgeraniol含量を示した<sup>19)</sup>(なお、CascadeやCitra<sup>®</sup>は「フレーバーホップ」の代表品種とされている<sup>2, 3)</sup>。

また、煮沸前後の比較でも、これらモノテルペンアルコールの移行率が高いことがわかる。なお、同じ分析で炭化水素系テルペンのmyrceneやhumuleneは1%以下にまで減少することが確認されており<sup>18)</sup>、これらの成分に比べ、モノテルペンアルコールに着目する意義も改めて確認された。

## 5. モノテルペンアルコール類の官能特性

次に、モノテルペンアルコール類の官能特性を検討した。過去の文献ではモノテルペンアルコール類の閾値は、linaloolでは既に述べた通りおよそ1~2ppbと低いのに対して、geraniolでは40ppb<sup>22)</sup>、nerolでは300ppb<sup>23)</sup>、 $\alpha$ -terpineolでは330ppb<sup>24)</sup>、 $\beta$ -citronellolでは40ppb<sup>23)</sup>と、いずれもlinaloolと比べると高い閾値が報告されていた。しかし、近年の文献で、geraniolで4~5ppb<sup>25, 26)</sup>、 $\beta$ -citronellolで8ppb<sup>25)</sup>など、より低い閾値が報告されている例もあった。そこで、これらモノテルペンアルコール類の官能特性について、自社内のパネルにより改めて評価を行なった(第1表)<sup>18)</sup>。

その結果、ビールを模した5%エタノール、炭酸ガス含有のモデル液中での閾値はlinaloolで3ppb、geraniolでは7ppb、 $\beta$ -citronellolでは9ppbであった。geraniolと $\beta$ -citronellolの閾値は従来の文献より

低く、近年報告された閾値と近いことが確認された。その一方、nerolは80ppb、 $\alpha$ -terpineolは450ppbと、他の3成分と比べ顕著に高い閾値を示した。これらの結果から、ホップ由来のモノテルペンアルコール類のうち、linalool、geraniol、 $\beta$ -citronellolに着目することとした。これら3成分については、市販ビールに添加した場合の閾値も調べてみたが、linaloolで5ppb、geraniolでは6ppb、 $\beta$ -citronellolでは8ppbと、ほぼモデル液と大差のない結果となった。このことから、これらの成分はビール中の香気成分によるマスキングの影響は小さく、ビール中で香気に寄与し得る成分であろうと推察した。

これらの香気の特徴としては、linaloolはラベンダー様、スズラン様、geraniolはバラ様の華やかな香気であり、 $\beta$ -citronellolはそれらと比べるとレモン様、ライム様の柑橘系の特徴が強いことが自社パネルでの官能検査で確認できた。この香気から $\beta$ -citronellolはチオールの特徴的なグレープフルーツ様の香気とは特徴の異なる柑橘香の候補成分となり得るのではないかと考えた。

## 6. ビール醸造におけるモノテルペンアルコールの発酵挙動の検証

3節において、5種のモノテルペンアルコールの酵母による変換経路に関する知見を紹介したが、これはモデル発酵系で得られた結果であり、ホップを用いたビールの発酵過程でこの経路を体系的に検証した例はほとんどなかった。そこで、4節で用いたホップ品種のうち、モノテルペンアルコールの組成の異なる3品種(HHT, 9702A, 9803A(後の2品種はサッポロビール(株)の育成系統))を用い、ビール醸造の系における検証を試みた。

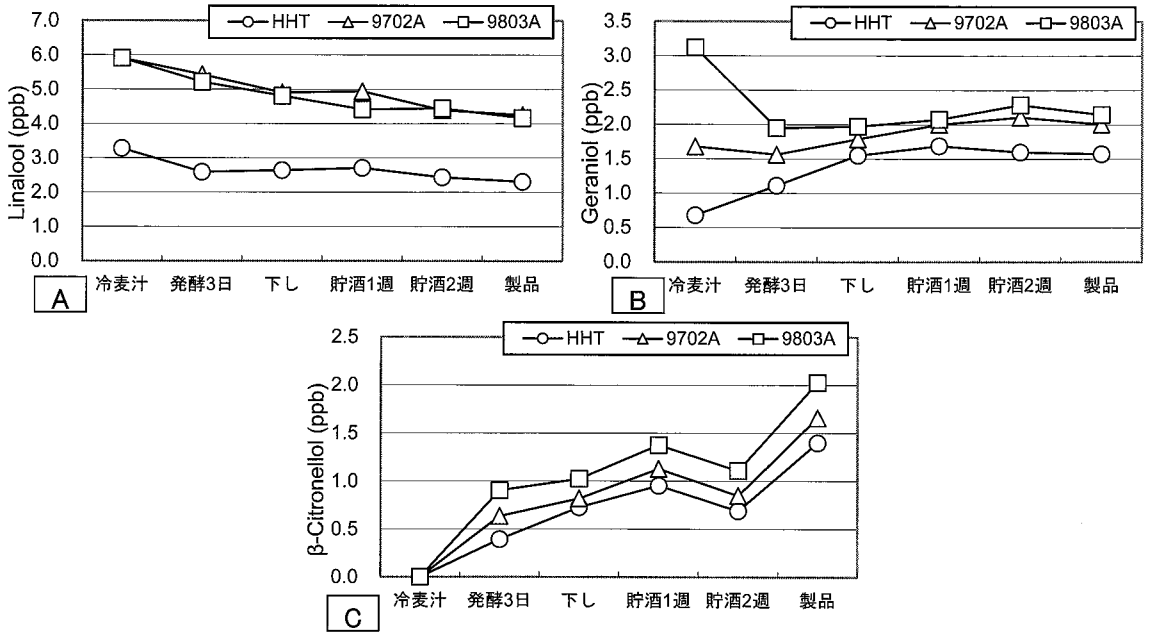
ホップの添加条件はkettle hopping(煮沸開始時のみ添加)とlate hopping(煮沸開始時と煮沸終了5分前に添加)2条件とし、香気成分分析のためのサンプリングは冷麦汁、発酵3日、下し、貯酒1週、貯酒2週、製品で行ない、モノテルペンアルコール類のうち5節でビールの香気に寄与し得る成分とみなしたlinalool、geraniol、 $\beta$ -citronellolの発酵中の挙動を比較してみた(第3, 4図)<sup>18)</sup>。

モノテルペンアルコール類は炭化水素系のテルペン類(myrcene, humuleneなど)と比べると煮沸での

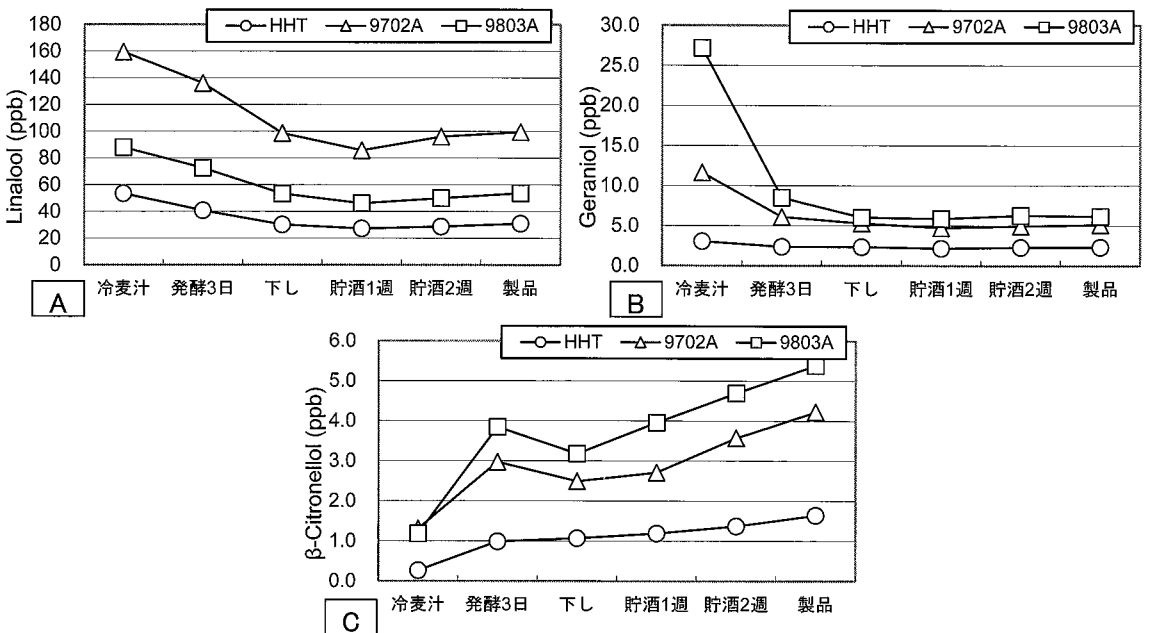
第1表 モノテルペンアルコール類の閾値と香気特徴<sup>18)</sup>

化合物	香りの特徴	推定閾値	
		モデル液 <sup>a</sup>	ビール <sup>b</sup>
Linalool	(ppb) ラベンダー	3	5
$\alpha$ -Terpineol	(ppb) ライラック	450	-
$\beta$ -Citoronellol	(ppb) レモン, ライム	9	8
Nerol	(ppb) バラ, 柑橘	80	-
Geraniol	(ppb) バラ	7	6

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



第3図 ビール醸造におけるモノテルペンアルコール類の発酵挙動 (kettle hopping の場合 ; A:linalool, B:geraniol, C:beta-citronellol)<sup>18)</sup>



第4図 ビール醸造におけるモノテルペンアルコール類の発酵挙動(late hopping の場合)<sup>18)</sup>

残存率の高い成分ではあるが、第3図に示した kettle hopping の条件では煮沸中に揮発が進み、冷麦汁にお

ける個々の成分の含量は少なかった。しかしこの条件においても第2図で確認された品種間でのモノテルペ

ンアルコールの構成比の差は（特に linalool, geraniol で）反映されていた。個々の成分について推移を比較すると、linalool は発酵全期間を通じて漸減傾向にあり、製品中の含量は冷麦汁中の含量の 2/3 程度であった（第 3 図 A）。geraniol については最も多い 9803A では発酵 3 日で減少し、その後の推移はほとんど品種間差が認められなかった。ここで、3 ppb という微量の geraniol でも発酵 3 日で減少することが確認された（第 3 図 B）。 $\beta$ -citronellol にはほとんど品種間差はなく、冷麦汁では trace レベルで、発酵期間中に漸増する傾向が認められた（第 3 図 C）。総じて、kettle hopping の条件ではビール中の geraniol,  $\beta$ -citronellol 含量は 1 ~ 2 ppb 程度であった。

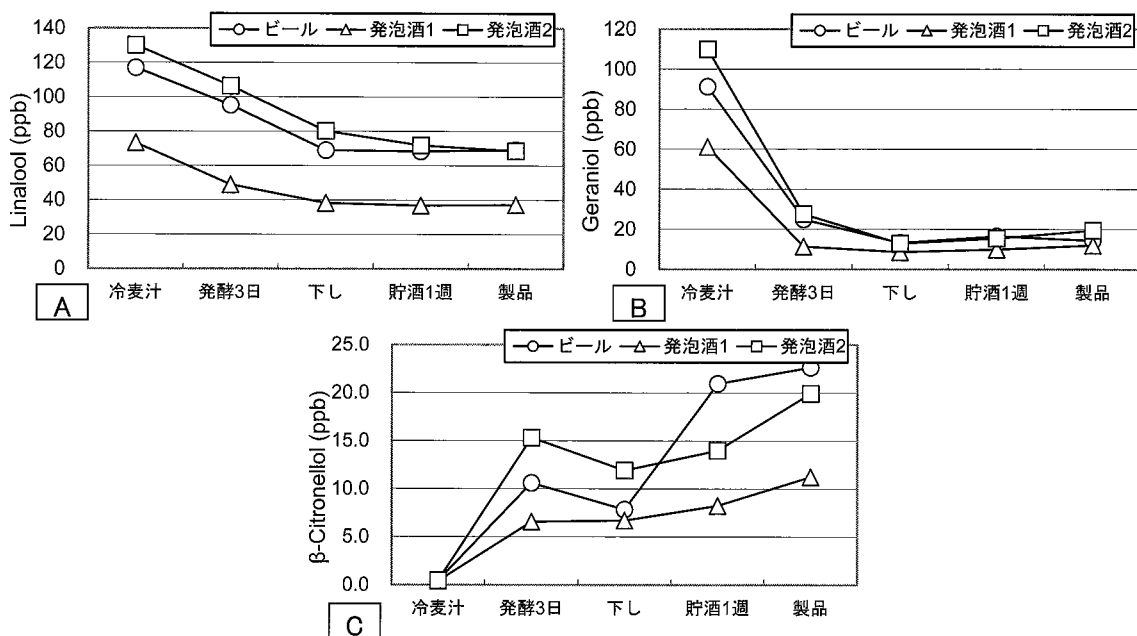
それに対し、late hopping で香り付けを実施した場合には、冷麦汁中のモノテルペンアルコール類の含量は顕著に増加し、第 2 図で示したモノテルペンアルコール類の品種間差はより顕著に再現されていた（第 4 図）。個々の成分については、linalool は発酵全期間を通じて漸減傾向にあり、製品中の含量は冷麦汁中の含量の 2/3 程度であった（第 4 図 A）。geraniol は HHT では冷麦汁で 3ppb であり、kettle hopping における 9803A と同様の経過を示した。9702A, 9803A では発

酵 3 日で減少し、その後横ばいの傾向であったが、HHT および kettle hopping（第 3 図 B）に比べると製品での geraniol 残存量は増加していた（第 4 図 B）。 $\beta$ -citronellol は冷麦汁では trace レベルで、発酵期間中に漸増したが、9702A, 9803A では製品での生成量は 4 ~ 5 ppb にまで達した（第 4 図 C）。

この結果より、製品中の geraniol,  $\beta$ -citronellol 含量は、冷麦汁中の geraniol 含量に依存して増加する可能性が示唆された。そこで、第 2 図で組成を確認したホップ品種のうち、最も geraniol 含量の高かった Citra<sup>®</sup> をサンプルとして、この仮説を検証してみることにした。

Citra<sup>®</sup> を用いた試験醸造の際の linalool,  $\beta$ -citronellol, geraniol の発酵挙動を第 5 図に示した。試験醸造の仕様はビール仕様と発泡酒仕様（1, 2）で行ない、late hopping で煮沸終了 5 分前に投入したホップの量はビール区で 0.8 g/L、発泡酒 1 区で 0.4 g/L、発泡酒 2 区で 0.8 g/L とした。

その結果、linalool はいずれの試験区でも発酵期間中に約 1/2 に減少していた（第 5 図 A）。Geraniol に関しては、冷麦汁では香りづけのホップの量に応じて増加し 60 ~ 120 ppb 含まれており、発酵 3 日で速や



第 5 図 ビール醸造におけるモノテルペンアルコール類の発酵挙動(late hopping での Citra<sup>®</sup> 添加量；ビール：0.8g/L、発泡酒 1：0.4g/L、発泡酒 2：0.8g/L)<sup>19)</sup>

かに減少したが、ビールにおいても10～20 ppbが残存していた(第5図B)。β-citronellolは発酵前の冷麦汁ではtraceレベルであり、発酵期間中に漸増し10～20 ppbまで増加していた(第5図C)。ビールにおけるgeraniolの残存量、β-citronellolの生成量はほぼ香りづけに投入したホップの量に応じて増加しており、冷麦汁のgeraniol含量を増加させることでビールでのgeraniol、β-citronellol量を向上できることが確認された。

## 7. モノテルペンアルコール類の香気の相互作用

第6節までで、モノテルペンアルコールのうち特にβ-citronellolがレモン様、ライム様の香りを持ち、閾値も過去の文献より低く、ビール中で柑橘香に寄与している可能性があること、また、β-citronellolは原料のホップ、および発酵前の冷麦汁中ではtraceレベルであり、発酵中の酵母による変換で生成することを示した。

第6節で醸造したlate hoppingのビール(9702A, 9803A, Citra<sup>®</sup>)からは強度の違いはあるものの近いニュアンスの柑橘香が感じられた。それぞれのビール中のβ-citronellol含量はCitra<sup>®</sup>のビールでは最大で20ppbと第5節で推定した閾値を上回っていたが、9702Aと9803Aのビールでは5ppbと閾値を下回っていた。

既報<sup>4)</sup>においては、特定の香り成分が他の香り成分の香りをエンハンスし、相互作用によってホップ品種特有の香気が形成される例を示した。その知見から、モノテルペンアルコール類の間でも同様の相互作用が働いている可能性があるのではないかと考えた。

そこで、既報<sup>4)</sup>と同様の手法により複数の香り成分間の相互作用の確認を試みた。これは、特定のキー成分が他の閾値以下の香り成分の香りを強める効果があるか否かを確認する手法であり、ここでは、モノテルペンアルコール類の中で最も閾値の低いlinaloolを相互作用のキー成分と仮定し、linaloolが他のgeraniol、β-citronellolに対する香気のエンハンス効果があるか否かについて試験した。

試験はモデル液とビールの二通りの系で行ない、各々、閾値濃度(モデル液で3 ppb、ビールで5 ppb)のlinaloolを対照、試験に共通で添加しておき、試験に9702A、9803Aのビール中の含量に相当する5

ppbのgeraniol、β-citronellolを単独および組み合わせて添加し、それらについて3点試験法による官能検査を行なった(第2表、第3表)<sup>18)</sup>。一般に、閾値を下回る濃度での3点試験法での正解者数はパネル全体の半数を下回り、χ<sup>2</sup>検定で有意とならないことが知られており、この系で試験が有意に識別された場合、共通で添加しているキー成分(この場合はlinalool)により対象成分の香気がエンハンスされているとみなすことが出来る。

官能検査の結果、geraniol、β-citronellol単独の場合には用いた系(モデル液(第2表)、ビール(第3表))により傾向が異なったものの、両成分が共存した場合にはいずれの系においても試験のサンプルが識別された。この結果から、linaloolにはgeraniol、β-citronellolの香気をエンハンスする効果があり、その効果はgeraniol、β-citronellolが共存する場合により顕著となると推察された。また、その相互作用はgeraniol、β-citronellolの含量が各々5 ppbのレベルで効果があることも示唆された<sup>18)</sup>。

以上より、9702A、9803Aのlate hoppingで醸造したビール中に存在する5 ppbのgeraniol、β-citro-

第2表 モデル液中でのlinaloolとgeraniol、β-citronellolとの香気エンハンス効果の検討<sup>18)</sup>

試験溶液	対照溶液	正解者/ 全パネル	p
3 ppb linalool + 5 ppb geraniol	3 ppb linalool	10/12	0.001
3 ppb linalool + 5 ppb β-citronellol	3 ppb linalool	5/12	-
3 ppb linalool + 5 ppb geraniol + 5 ppb β-citronellol	3 ppb linalool	9/12	0.01

第3表 ビール中でのlinaloolとgeraniol、β-citronellolとの香気エンハンス効果の検討<sup>18)</sup>

試験溶液	対照溶液	正解者/ 全パネル	p
5 ppb linalool + 5 ppb geraniol	5 ppb linalool	5/12	-
5 ppb linalool + 5 ppb β-citronellol	5 ppb linalool	8/12	0.05
5 ppb linalool + 5 ppb geraniol + 5 ppb β-citronellol	5 ppb linalool	8/12	0.05



nellol が、これらのビールが呈するほのかな柑橘香に寄与していると推察した。

この結果は、従来もっと高い濃度でなければ香気への影響はないと考えられていた geraniol,  $\beta$ -citronellol が 5ppb 程度の濃度でもビールの香気に寄与しており、ホップ香の指標となりうることを示唆するものである。

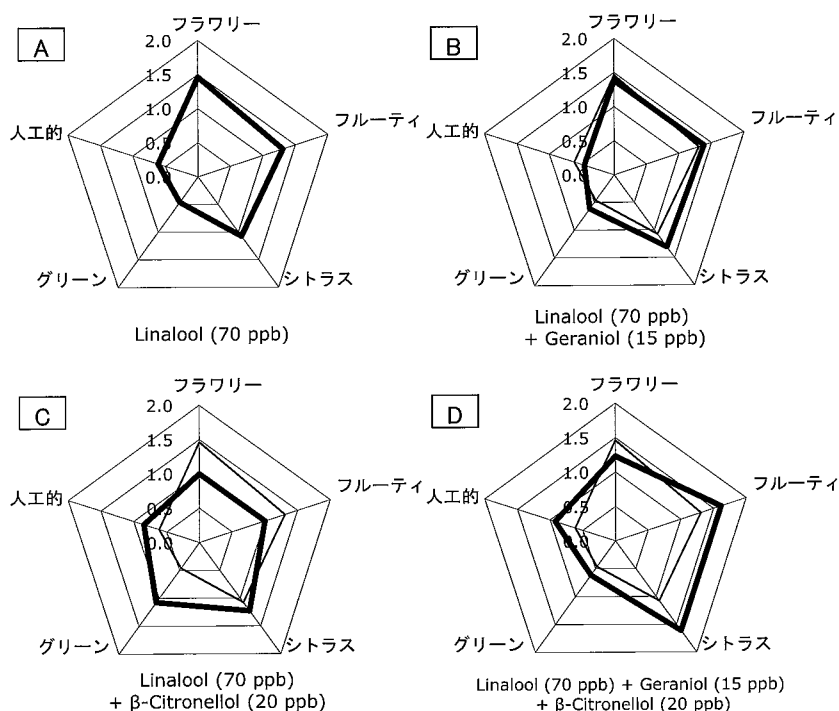
## 8. 酵母の geraniol 代謝が醸し出す柑橘の香り

既報<sup>4)</sup>においては、複数の香気成分の相互作用が全体の香気プロファイルに影響する例を示した。本報で着目したモノテルペンアルコール類においてもそのような効果があるか否か検証するため、6 節で Citra<sup>®</sup> を用いて試験醸造したビール中のモノテルペンアルコール類の含量 (linalool 70ppb, geraniol 15ppb,  $\beta$ -citronellol 20ppb) をシミュレートしたモデル液 (5%エタノール, 炭酸ガス含有) を用いて、モノテルペンアルコール類の間の香気相互作用について検証を試みた。モデル液は「フラワリー」「フルーティ」「シトラス」「グリーン」「人工的」の 5 項目について評価を行ない、全パネルの平均スコアをスパイダーグラフで比較した

(第 6 図)<sup>19)</sup>。

まず、70ppb の linalool のみを含むモデル液は、主にフラワリーな特徴の強いプロファイルを示した (第 6 図 A)。70ppb の linalool と 15ppb の geraniol を含むモデル液のプロファイルはややシトラスが強い傾向にあったものの (第 6 図 B), A と B の香気はプロファイルの上では大きな違いはなかった。これは、いずれの成分もラベンダー様、バラ様のフラワリーな香気特徴が強いためと思われた。一方、70ppb の linalool と 20ppb の  $\beta$ -citronellol を含むモデル液では、シトラス、グリーンといった特徴が強くなり、香気特徴の変化が大きかった (第 6 図 C)。さらに、3 成分全てをシミュレートしたモデル液では、香気特徴の変化は最も大きく、フルーティ、シトラスなどの特徴がより強くなっていた (第 6 図 D)。この結果から、モノテルペンアルコール類による柑橘香の発現には  $\beta$ -citronellol の香気特性が大きく寄与しており、また、その香気は  $\beta$ -citronellol 単独ではなく、linalool, geraniol との共存によりエンハンスされていると推察された。

4 節および 6 節で述べた通り、原料のホップ、および発酵前の冷麦汁中では  $\beta$ -citronellol は trace レベル



第 6 図 モデル液によるモノテルペンアルコール類の相互作用の検討<sup>19)</sup>

であり、発酵開始時の geraniol 含量に応じて製品中の geraniol 残存量、 $\beta$ -citronellol 生成量が増加する。第6図の結果は、linalool, geraniol,  $\beta$ -citronellol の3成分の共存により柑橘香が最大化することを示唆している。即ち、ホップのモノテルペンアルコール類によるライム様の柑橘香には、ホップ由来の geraniol が多く、それが酵母による代謝変換を受け、製品ビール中に linalool, geraniol,  $\beta$ -citronellol の3成分が共存することがキーであると推察された。酵母の介在で香りが生成するというメカニズムから、酵母の geraniol 代謝が醸し出す柑橘香、といてよいだろう。

Citra<sup>®</sup><sup>20, 21)</sup>はライム様、ライチ様、グースベリー様、グレープフルーツ様など、様々なフルーツの香りが感じられるホップとして、2007年のリリース以来、クラフトビールの醸造者から注目され、「フレーバーホップ」の代表品種とされている。その多様な香気には、各々特徴的な香気成分が寄与していると推察されるが、その中でも「ライム様」の香気には、本報で示した知見から、モノテルペンアルコール類が寄与しているのではないかと推察している。

## 9. おわりに

既報<sup>4)</sup>で論じたニュージーランドの Nelson Sauvignon や本報でサンプルとして用いた Citra<sup>®</sup> は現在「フレーバーホップ」の代表品種とみなされており、著者らの研究は「フレーバーホップ」の寄与成分を解析する試みのさきがけとなることが出来たのではないかと考えている。

Citra<sup>®</sup> の品種開発は2008年の World Brewing Congress (4年ごとに開催される世界的なビール学会)でポスター発表されていた<sup>20)</sup>。それから4年、2012年にオレゴン州ポートランドで開催された World Brewing Congress は、アメリカのホップ主要産地であるオレゴンで開催されたこともあり、ホップに関する演題、シンポジウムが充実しており、ポスター発表では、アメリカの Hop Breeding Company より前回の Citra<sup>®</sup> に続き、新しい「フレーバーホップ」品種として Mosaic<sup>™</sup> が紹介されていた<sup>21)</sup>。その香気はライム様、バラ様、グースベリー様、マンゴー様など、多くの特徴を併せ持つとの内容であった。シンポジウムにおいても、「フレーバーホップ」の概況説明に加え、現在開発中のホップを用いた試作ビールの官

能検査も行なわれていた。

序論では、「フレーバーホップ」育種開発へのドイツ育種機関の参入を紹介した<sup>2)</sup>。競争状態となった「フレーバーホップ」をめぐる育種、開発はこれからさらに活性化していくものと思われる。それらの新しい品種から醸したビールはどのような香りのビールになるのか。また一方で、それらのホップから醸し出される多様な香気に寄与する成分はまだ未解明の部分が多い。ブリュワーとしても、研究者としても興味は尽きない。

## 10. 謝辞

本稿の研究の遂行、および学位審査に際してご指導ご鞭撻いただいた東北大学大学院農学研究科の桑原重文教授に感謝いたします。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)商品・技術イノベーション部)

## 参考文献

- 1) [http://www.brauweltinternational.com/pdf/hopsteiner\\_05\\_2012.pdf](http://www.brauweltinternational.com/pdf/hopsteiner_05_2012.pdf)
- 2) A. Lutz, K. Kammhuber, E. Seigner: *BrewingSci. -Monatsschr. Brauwiss.*, **65**, 24-32 (2012)
- 3) C. Schönberger: *Brauindustrie*, **97**, 28-30 (2012)
- 4) 蛸井潔: *醸協*, **107**, 306-316 (2012)
- 5) 日本醸造協会編: *醸造物の成分* (1999)
- 6) R. J. Clarke, J. Bakker: *Wine Flavour Chemistry*, 120-188 (2004)
- 7) T. Kishimoto, A. Wanikawa, N. Kagami, K. Kawatsura: *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 4701-4707 (2005)
- 8) H. T. Fritsch, P. Schieberle: *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 7544-7551 (2005)
- 9) V. E. Peacock, M. L. Deinzer, S. T. Likens, G. B. Nickerson, L. A. McGill: *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 1265-1269 (1981)
- 10) 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)
- 11) K. C. Lam, R. T. Foster II, M. L. Deinzer: *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 763-770 (1986)

- 12) A. King, J. R. Dickinson: *Yeast*, **16**, 499-506 (2000)
  - 13) A. King, J. R. Dickinson: *FEMS Yeast Research*, **3**, 53-62 (2003)
  - 14) E. Vaudano, E. G. Moruno, R. D. Stefano: *J. Inst. Brew.*, **110**, 213-219 (2004)
  - 15) M. Steinhaus, W. Wilhelm, P. Schieberle: *Eur. Food. Res. Technol.*, **226**, 45-55 (2007)
  - 16) M. Steinhaus, P. Schieberle: *Proceedings of the 31st European Breweries Convention Congress*, 1004-1011 (2007) (CD-ROM)
  - 17) T. Kishimoto, A. Wanikawa, K. Kono, K. Shibata: *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 8855-8861 (2006)
  - 18) K. Takoi, K. Koie, Y. Itoga, Y. Katayama, M. Shimase, Y. Nakayama, J. Watari: *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 5050-5058 (2010)
  - 19) K. Takoi, Y. Itoga, K. Koie, T. Kosugi, M. Shimase, K. Katayama, Y. Nakayama, J. Watari: *J. Inst. Brew.*, **116**, 251-260 (2010)
  - 20) G. Probasco, J. Perrault, S. Varnum: *World Brewing Congress 2008 Proceedings* (CD-ROM) , Poster 115 (2008)
  - 21) G. Probasco, S. Varnum, J. Perrault, D. Hysert: *MBAA Tech. Quart.*, **47**, 17-22 (2010)
  - 22) G. R. Takeoka, R. A. Flath, T. R. Mon, R. Teranishi, M. Guentert: *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 471-477 (1990)
  - 23) G. Ohloff: *Perfumer and Flavorist*, **1**, 11-22 (1978)
  - 24) R. G. Buttery, R. Teranishi, L. C. Ling, J. G. Turnbaugh: *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 336-340 (1990)
  - 25) P. K. C. Ong, T. E. Acree: *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 665-670 (1999)
  - 26) T. Kishimoto, A. Wanikawa, K. Kono, K. Aoki: *Proceedings of the 31st European Breweries Convention Congress* 226-235 (2007) (CD-ROM).
  - 27) G. Probasco, J. Perrault, S. Varnum: *World Brewing Congress 2012*, Poster 147 (2012)
-