

琉球大学学術リポジトリ

[報文]ビール製造工程における香気成分の変化について

メタデータ	<p>言語: Japanese</p> <p>出版者: 南方資源利用技術研究会</p> <p>公開日: 2014-10-26</p> <p>キーワード (Ja):</p> <p>キーワード (En):</p> <p>作成者: 平良, 昭, 金城, 正吉, 仲村, 毅, 島袋, 勝, 浮島, 明進, 森川, 豊, 外間, 政吉, 屋嘉, 宗松, 新垣, 昌光, 石川, 雅弘, 龜山, 朝幸, 文吉, 康昭, TAIRA, Akira, KINJYO, Masayoshi, NAKAMURA, Tsuyoshi, SHIMABUKURO, Masaru, UKISHIMA, Meishin, MORIKAWA, Yutaka, HOKAMA, Seikichi, YAKA, Soumatsu, ARAKAKI, Masamitsu, ISHTKAWA, Masahiro, KAMEYAMA, Tomoyuki, MATAYOSHI, Yasuaki</p> <p>メールアドレス:</p> <p>所属:</p>
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/0002016528

報 文**ビール製造工程における香気成分の変化について**

平良 昭・金城正吉・仲村 育・島袋 勝・
 浮島明進・森川 豊・外間政吉・屋嘉 宗松
 ・新垣昌光・石川雅弘・亀山朝幸・又吉康昭
 (オリオンビール株式会社名護工場)

Changes in aroma components during beer brewing process

Akira TAIRA, Masayoshi KINJYO, Tsuyoshi NAKAMURA, Masaru SHIMABUKURO,
 Meishin UKISHIMA, Yutaka MORIKAWA, Seikichi HOKAMA, Soumatsu YAKA,
 Masamitsu ARAKAKI, Masahiro ISHIKAWA, Tomoyuki KAMEYAMA, and Yasuaki MATAYOSHI

*Orion Breweries LTD,
 Nago-shi, Okinawa 905.*

Changes in aroma components during the brewing process were observed by a gas chromatographic method.

The results were as follows;

- (1) Higher alcohols and ethyl acetate were produced at the beginning of the fermentation. Especially, *i*-amylalcohol was produced during fermentation, in the largest amount among aroma components, reaching 50 ppm after 7 day.
- (2) Ethyl acetate, *i*-butylalcohol and *n*-propylalcohol were produced to a level of approximately 10~20 ppm during fermentation.
- (3) Analysis of low-boiling point aroma components in commercial beer revealed that there were much difference in contents and the rate of the components among the brands tested.
- (4) The amount of dimethylsulfide reached the maximum after 4 days and then decreased with the progress of the fermentation.
- (5) Analysis of dimethylsulfide for commercial beer revealed that there were no differences in the amount formed among the brands tested, ranging from 30 ppb to 60 ppb.
- (6) The middle and high-boiling point aroma components such as isoamylacetate, ethyl caprate, ethyl laurate, phenylethyl alcohol, ethyl phenylacetate, ethyl myristate and ethyl palmitate were identified in the commercial beer.

緒 言

ビールは、大麦を発芽させ焙燥したもの(麦芽)を粉碎し加温水処理した後、麦芽アミラー

ゼにより澱粉の糖化を行ない、さらにこの糖化液(麦汁)にホップを添加、煮沸し、苦味と香りをつけ、最後にビール酵母で発酵させたものである。発酵過程では、酵母による最終代謝産物としてエチルアルコール、炭酸ガス及び高級

アルコール類等が、また中間代謝産物としてケトン類、アルデヒド類及び有機酸等が生成されるが、これらの代謝産物は、ビールの特徴を決定する主要な成分であると考えられている。従来、ビールの香味評価については、もっぱら官能検査により検討されてきた。しかし、最近、分析技術の進歩に伴って酒類の微量香味成分の測定が可能となり、したがって、ビールの評価は化学分析法と官能検査法の組み合わせによって解析されつつある¹⁾。

ビールの香気成分は現在までに 560種をこえる成分が報告されており²⁾、これらの多くの成分が質的、量的に調和・混合してビールの香りの特徴を作り出しているものと考えられている。ビールの香気成分の生成機構については、

Nordstrom³⁾, Anderson⁴⁾ 及び Yoshioka⁵⁾ らによって広く研究が行なわれているが、生成機構の詳細については未だ不明な点が多い。

本研究では、当社ビールの酒質特性を明らかにすることを目的として、ビール製造工程における揮発性香気成分、とくに、低沸点香気成分、中高沸点香気成分及び揮発性含硫化合物の変化について調べた。

実験方法

1) 試料：供試試料は、前発酵・後発酵（貯蔵）液から経時的に採取して調製した。前発酵及び後発酵工程で採取された試料は、0.45μ のメンブランフィルター沪過により酵母菌体を除いた後分析に供した。

2) 供試酵母：本研究では、下面発酵によるビール製造に広く用いられている *Saccharomyces cerevisiae* を使用した。

3) 低沸点香気成分：低沸点香気成分の分析は、西谷⁶⁾の方法に従い、標準物質の保持時間により同定した。低沸点香気成分量は、試料に内部標準物質として n- プロピルアルコールを添加しガスクロマトグラフィーにより測定した。

4) 挥発性含硫化合物：揮発性含硫化合物の分析は、含硫化合物以外は検出されない F P D^{6,7)}（炎光光度検出器）を用い、ヘッドスペース法により行った。すなわち、試料50mlを50ml容バ

イアルビンに採り、密栓して50°C、30分加温した後、1 mlのヘッドスペースガスを F P D を取り付けたガスクロマトグラフィーに注入して分析した。揮発性含硫化合物量は、同一条件下で求めた標準含硫化合物の検量線から算出した。

(5) 中高沸点香気成分：中高沸点香気成分の抽出及び濃縮操作は池間らの方法⁸⁾に準じて行った。すなわち、香気成分の抽出は、消泡剤を滴加して消泡した試料にジクロルメタンを添加混合した後浸漬して行った。遠心分離により得られたジクロルメタン層は、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水乾燥後、減圧下で所定量まで濃縮し、窒素ガスで溶媒を除去したのち G C 分析に供した。各成分の同定は、標準物質の保持時間より推定した。

6) 器機及びガスクロマト分析条件：分析機種は、日立263-80ガスクロマトグラフィーを使用し、キャリヤーガスは窒素ガスを用いた。低沸点香気成分の分析は、10% PEG 600 on ch - romosorb WAW DMCS, 60~80 mesh, 2 m × 3 mm i.d. ガラスカラムを用い、カラム温度は 65°C で行った。中高沸点香気成分は、10% DE GS on chromosorb WAW DMCS, 60~80 mesh, 2 m × 3 mm i.d. ガラスカラムを用い、カラム温度 70°C から 180°C, 5 °C /min の昇温分析で行った。揮発性含硫化合物の分析は、25% T CEP chromosorb WAW DMCS, 80~100 mesh, 1 m × 3 mm i.d. ガラスカラムを用い、カラム温度 80°C で行った。

結果と考察

1) 低沸点香気成分：発酵液中には各種の香気成分の存在が認められており、その質的、量的バランスが香りを特徴づける主因となると考えられている。特に、各種高級アルコール及びエステルはビールの香味に不可欠な成分である。そこで、当社のビール製造において量的に最も多く生成される高級アルコール及びエステルの前発酵及び後発酵過程での経時変化について調べた。その結果を図1と図2に示した。

前発酵液中には酢酸エチル、n- プロピルアルコール、イソブチルアルコール及びイソアミ

Fig. 1. Changes in the low-boiling point aroma components during fermentation.

Fig. 2. Changes in low-boiling point aroma components during lagering.

アルコール等のエステルと高級アルコールが検出された(図1)。これらの香気成分は、前発酵工程で発酵の進行に伴い著しい増加を示した。なかでも、イソアミルアルコールが最も多く生成され、発酵7日目で約50 ppmに達した。次いで、酢酸エチル、イソブチルアルコール、*n*-プロピルアルコールの順に生成量が多く、最終的にそれぞれ10~20 ppm生成された。高級アルコールのうち、アミルアルコールは濃度が高く

なるとビールの香味が“重く”なり、Drinkabilityに影響するといわれる⁹⁾。また、イソブチルアルコールが*n*-ピロピルアルコール、イソブチルアルコールおよびアミルアルコールの合計量の20%以上を占める場合にはビールの香味に好ましくない影響(harte bittere)を与えるといわれている。本実験においては*n*-プロピルアルコール、イソブチルアルコールおよびアミルアルコールの合計量に対するイソブチルアルコールの割合は約14%であり、香味に対して好ましくない影響は与えていないようである。図1に示したように発酵液中の酢酸エチルは発酵4日目まではゆるやかな増加を示したが、発酵5日目以降急激に増加傾向に転じた。一般に、正常発酵においては発酵液中のエステル類は、酵母の増殖がほぼ終了して高級アルコール類の生成が停止した時点、すなわち、前発酵中期以後にその生成量は著しく増大することが知られているが本実験においても同様な傾向が認められた。

低沸点香気成分は、後発酵でも発酵初期にわずかに増加の傾向を示したが、発酵10日目以後顕著な変動は認められなかった(図2)。

次に、各銘柄のビール間で低沸点香気成分に差異があるかどうかを調べる目的で、各銘柄の市販ビールと当社ビール中の低沸点香気成分について比較したのが表1である。その結果、各銘柄の製品ビール間で低沸点香気成分の組成に差異がみられた。当社製品ビールは、低沸点香気成分の組成から判断するとA社とD社の中間タイプに位置している。

Table 1. Analytical result of low-boiling aroma components in the commercial beer.

2) 挥発性含硫化化合物：発酵中に酵母によって生成される主な含硫化化合物には、硫化水素、亜硫酸及びジメチルスルファイド(DMS)等が知られているが、これらの代謝産物はビールの香味に重要な影響を与えることが明らかにされている。そこで本研究では、前発酵及び後発酵におけるDMSの経時変化を調べた。その結果を図3及び図4に示した。

ルメチオニン含有のペプチド様前駆体が麦芽の焙燥時、及び麦汁煮沸中に分解されることにより生成され、また、発酵での酵母によるDMS生成は、麦芽由来のジメチルスルホキシド(DMSO)が酵母の生産するDMSOレダクターゼによって分解されることによって生成されることが知られている。したがって、発酵が微弱である前発酵初期でDMS量が増加したことは、上記のような生成機構によるものと考えられる。

次に、市販ビール中のDMS量を調べた結果、DMS量は各銘柄で顕著な差異は認められず約30～60 ppbの範囲内であった(表2)。

Table 2. Analytical result of dimethylsulfide in the commercial beer.

Fig.3. Changes in dimethylsulfide during fermentation.

本実験において分析に供した市販ビールはすべてピルゼンタイプの淡色ビールであることから、DMS量には大きな差異はみられなかった。

3) 中高沸点香気成分：中高沸点香気成分は、酒類の香氣に関連する重要な香気成分群である。当社の製品ビールについて中高沸点香気成分を調べた結果、酢酸イソアミル、*n*-カプリン酸エチル、*n*-カプリル酸エチル、ラウリン酸エチル、フェニル酢酸エチル、フェニルエチルアルコール、ミリスチン酸エチル及びパルミチン酸エチルの8成分が同定された。これら中高沸点香気成分は、一般に強烈な芳香を有しているのが特徴である。

ビールに含まれている主要エステル類は、アルコール類の酢酸エステルと有機酸のエチルエステル¹⁰⁾である。ビール中のアルコール類としては、エチルアルコールが最も多いため、酢酸エチルの生成量が最も多く、次いで酢酸イソアミ

Fig.4. Changes in dimethylsulfide during lagering.

前発酵液中のDMS量は、発酵3日目から4日目にかけて最高となり、発酵の経過とともに徐々に減少した。後発酵においても減少の傾向を示し、発酵10日目には約30～60 ppbまで減少した。DMSは、大麦の発芽中に生成された*s*-メチ

ルが高い値を示す¹³。ビール中のカプリル酸(C₈)及びカプリン酸(C₁₀)などの中鎖脂肪酸は、発酵過程で酵母によって合成されることが、Taylor¹²

らによって実験的に証明されている。酵母による脂肪酸の代謝は、エステルの生成と関連しており、麦汁中の不飽和脂肪酸はエステル生成を抑制し、飽和脂肪酸は促進することが知られている。

以上のように製品中の各中高沸点香気成分組成について調べたが、量的な関係については現在検討中である。

要 約

ビール製造工程における各香気成分の変化について調べ、次のような結果が得られた。

(1) 発酵工程における高級アルコール及び酢酸エチル量の変化を調べた結果、高級アルコール及び酢酸エチルは発酵初期から生成がみられた。とくにイソアミルアルコールの生成が量的に多く、発酵7日目で約50 ppmであった。

(2) 発酵液中のn-プロピルアルコール、イソブチルアルコール及び酢酸エチル生成量は、約10~20 ppmの範囲であった。

(3) 各銘柄の市販ビール中の低沸点香気成分の組成は、各銘柄のビール間で異なっていることがわかった。

(4) 発酵液中のDMS量は、発酵4日目で最大値となり、以後発酵の進行とともに減少した。

(5) 各銘柄の市販ビール中のDMS量は、約30~60 ppbの範囲内にあり、各銘柄間に大きな差異はなかった。

(6) 製品ビール中には酢酸イソアミル、n-カプリン酸エチル、n-カプリル酸エチル、ラウリン酸エチル、フェニル酢酸エチル、フェニルエチルアルコール、ミリスチン酸エチル及びパルミチン酸エチル等の中高沸点香気成分が同定された。

謝 辞

本研究をまとめるにあたり、ご指導いただきました琉球大学農学部当山清善教授、石原昌信技官、また、中高沸点香気成分の同定に関するご

指導をいただきました工業試験場化学室池間洋一郎研究員、照屋輝一化学室室長に厚く謝意を表します。

参考文献

- (1) 本村良巨、橋本直樹、長島義明、吉岡和夫：農化、61(7) 793 (1987)
- (2) 橋本直樹：醸造、75(6) 474 (1980)
- (3) K. Nordström : Brewers Digest, 40 (11) 60 (1965)
- (4) R. G. Anderson, B. H. Kirsop : J. Inst. Brew., 80 48 (1974)
- (5) K. Yoshioka, N. Hashimoto: Agric. Biol. Chem., 45 2183 (1982)
- (6) 西谷尚道：醸造、78(4) 275 (1983)
- (7) 吉沢淑：醸造、68(1) 59 (1973)
- (8) 池間洋一郎、田村博三、照屋比呂子、照屋輝一：「特産蒸留酒の品質向上に関する研究」Ⅳ. 泡盛酒質の多様化に関する研究 (1985)
- (9) S. Engan, : Brewers Digest, 49 (8) 52 (1972)
- (10) 松井真一、天羽幹夫：第12回醸造シンポジウム講演集 (1980)
- (11) 新版醸造成分一覧「ビール編」日本醸造協会
- (12) G. T. Taylor, B. H. Kirsop : J. Inst. Brewing, 83 241 (1977)