

ビールと発酵の化学 ～アルコール発酵と香り～

NOBA Shigekuni

野場 重都

アサヒビール株式会社イノベーション本部酒類技術研究所
主任研究員

ビールは酵母によるアルコール発酵で造られるお酒であり、発酵中に生成する香りに着目すると、それは「酵母の酵素が作り出す香気成分、つまり低分子の揮発性成分の集合体」である。本稿ではその代表的な成分をごく一部紹介し、ビールの香りの奥深さを感じていただきたい。

1 はじめに

ビールを漢字で表記すると「麦酒」であり、その名の通り麦を原料とするお酒である。ビールの製造方法を簡単に説明すると、大麦を発芽させ、乾燥させた「麦芽」を粉碎して湯を加え、麦芽に含まれる酵素を使って、麦のデンプンを糖に、タンパク質をアミノ酸に分解する。そこに「ホップ」を加えて苦みを足し、煮沸して殺菌すると、ビールの元である麦汁ができる。できた麦汁に「酵母」を加えて発酵させることでビールとなる。原料に大麦ではなく麦芽を使う理由は、大麦の状態では休眠している酵素が、発芽させることによって酵素が増加することが知られており、この酵素をビール造りで活用しているためである。日本酒と比較してみると、日本酒の原料である米の場合は、発芽させるのではなく、麹菌の酵素を使って糖やアミノ酸を作り出している。こうしてデンプンやタンパク質を分解し、酵母が食べられる状態にすることで酵母が増殖し、それに伴いアルコールを含むさまざまな成分が作られ、ビールの香味が形成されてくる。これがビール醸造の概略であるが、日本ではこれらの原料の他に、「とうもろこし」や「米」といったさまざまな副原料が使用されており、使用する原料の違いによってもさまざまな香りのビールが出来上がる。

本稿では、アルコール発酵中に作られる主要な香気成分について、簡単な生成機構とともに紹介する。本論に入る前に、香気成分の性質と閾値について説明したい。香気成分は厳密には、揮発して、約 400 種類あるヒトの鼻の匂い受容体を活性化する成分群であり、沸点が 350℃ ぐらいまでの低分子化合物である。それぞれの成分に閾値（弁別閾値）が存在し、実験的には、閾値はその成分をビールに添加した際に差を感じることができるとして算出される。その結果をもとに、その成分が閾値以上の濃度で

ビール中に存在すると、その成分の香りが識別できるとみなされる。このためビール中の濃度が高い成分の香りが強いとは限らず、ビール中の成分の中には、極微量存在するだけで、非常に強く香る成分もある。極端な例として、ビール中に大量に存在する水も沸点 100℃ で、室温でも徐々に揮発する成分であるが、無臭である。ビールの基本的な香気成分に加えて、本稿の最後にビール香味研究の最前線として、最近筆者らが明らかにしたビール中に含まれる閾値が非常に低いオフフレーバーの生成機構について紹介する。

2 香りの評価と検出方法

ビールを飲んだ時に感じる香りをどのように分類、評価し、どのように検出するのかというのは非常に難しい問題であり、過去さまざまな取り組みがなされてきた。ビールの香気成分は少なくとも 800 成分以上と言われている¹⁾が、閾値を超えて存在している成分は数十成分程度であり、残りの多くは閾値以下の成分で構成されている。しかしながら、閾値を超える成分だけでビールらしい香りを実現できるかと言うとそうではなく、閾値以下の様々な香りの相互作用や相乗効果によって、ビールらしさは成り立っていると考えられている²⁾。

さまざまな分析機器が発達している現在においても、人による官能評価は重要な役割を担っている。ビールの品質を最終的に判断するのは、人による分析型官能評価である。再現性よくビールの香りを評価するために、訓練された専門の評価者により、一定の温度や、環境が整えられた専用の官能評価室が使われている。分析型官能評価は、サンプル間の差異の有無を判断する識別法と、サンプルの香味特徴を詳細に評価する記述法の 2 種類に代表される。最初は識別法が普及したが、続いて感じた差異の内容を知るために記述法が用いられるようになってきた³⁾。記述法にお

いて、ビールの味や香りの官能評価用語を共通化する目的で、香味用語体系が整備されている。

ビールのフレーバーホイール（図1）は官能評価用語をわかりやすく図示したものであり、たとえば、フルーティ（図1：0140 FRUITY）、ホッピー（ホップ様）（0170 HOPPY）、カラメル（0410 CARAMEL）といったようにビールの香りが30個、苦味（1200 BITTER）、酸味（0900 ACIDIC）、ボディ（1410 BODY）といったビールの味が14個に分類されて円形状（ホイール）に示されている。ビールの専門評価者はこれらの評価用語を用いてビールの特徴を点数化し、得られたデータは主成分分析などの統計的な手法により解析され、複数のサンプルの香味特徴の把握に用いられる。

一方で、1960年代より、ビールの香りの分析にガスクロマトグラフィーが一般的に使われるようになった。ガスクロマトグラフィーは混合物であるビールの香りを1成分ずつ、沸点や極性などの化学的性質に基づいて分離し、サンプル中に含まれる成分の濃度を測定できる装置である。もちろんすべての香りを検出できるわけではなく、装置の感度よりヒトのほうが敏感な香りもあるため、香りはするのに検出できない未知成分もビール中にはたくさん存在している。しかしながら香りを分けて、ビールに含まれている量を測ることができるようになって、ビールの香りの研究が飛躍的に進み、発酵中に生成する香りをうまくコントロールできるようになってきているのも事実である。

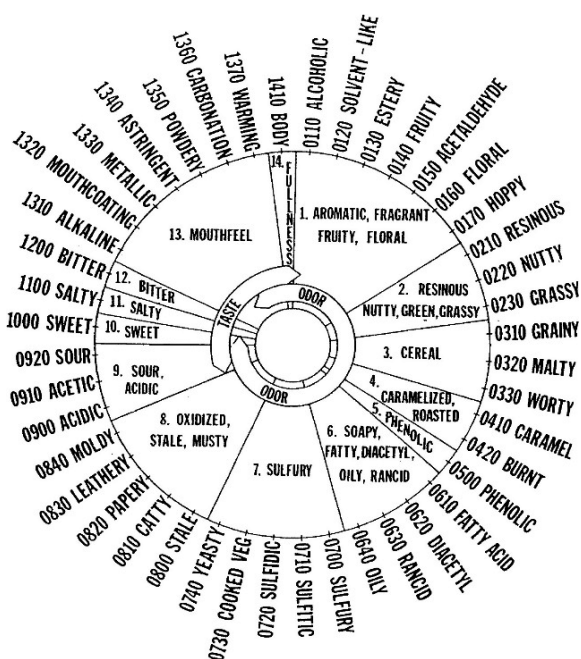


図1 ビールのフレーバーホイール³⁾

類似の香味を持つ用語を隣り合わせに並べ、各用語には4桁の番号がつけられた。また、用語の意味を客観的に示すため、各用語には見本となる標準物質が用意されている。

たとえば、ビールの製造工程中の香气成分の濃度推移を計測することで、発酵がうまくいっているか評価し、最終製品の品質保証として狙った濃度の香气成分が含まれているかを調べることで、ビール品質の安定化に役立てられている。

3 アルコールとCO₂生成

アルコール（エタノール）はビール酵母によるアルコール発酵の主生成物である。酵母は麦汁中の単糖類から三糖類までを摂取でき、それらの糖の95%がエタノールとCO₂になり、2%が酵母の生存や増殖に使用され、3%が副生成物になると言われている⁴⁾。糖類は、解糖系と呼ばれる経路によってピルビン酸、アセトアルデヒドを経てエタノールとCO₂に変換される。たとえばグルコース1分子からは、2分子のエタノールと2分子のCO₂が生成する（C₆H₁₂O₆ → 2C₂H₅OH + 2CO₂）。エタノールがビールの香りに及ぼす影響は多岐にわたるが、エタノール自体の香りは消毒的、刺激的な香りと言える。また、エタノールは味としては甘味や苦味に寄与することが知られている。CO₂は炭酸ガスであり、ガス抜けしたビールの味は元のビールと大きく異なるように、CO₂それ自体に香りはないが、人の香りの感じ方に大きな影響を与えていると考えられている。

4 香气成分の生成

発酵中、酵母の増殖に伴って、ビールの香气が生成されてくる（図2）⁵⁾。代表的な香气成分として、高級アルコール類、エステル類、アルデヒド類、揮発性の酸類、硫化水素などが知られている。これらの成分は酵母の酵素によって生成する成分であり、今回は、高級アルコール類、揮発性の酸類、エステル類に絞って解説する。

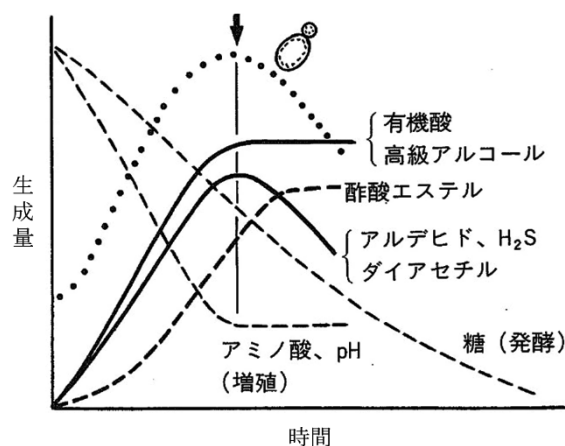


図2 発酵中の香味成分生成と増殖の関係⁵⁾

香味成分の多くは、酵母が増殖している時期に生成し、増殖が終わると止まる。

4.1 高級アルコール類

高級アルコールとは、プロパノール、イソブタノール、イソアミルアルコール等のアルコール類を指す（ビールにおいてはエタノールよりも炭素数が多いアルコール類を高級アルコールと呼ぶ）。高級アルコール類の香りは、強くはないが、ビールのベースとなる香りで、それ自体は油性ペンのインクのような香りである。高級アルコールの大部分は酵母によって取り込まれたアミノ酸の一部が脱アミノ、脱炭酸されて生成する（Ehrlichの経路）。たとえば、ロイシンからイソアミルアルコールが、バリンからイソブタノールが生成し、対応するアミノ酸より炭素数が1個少ないアルコールが生成する。

4.2 揮発性酸類

ビールに含まれる揮発性酸は、酢酸、酪酸、イソ吉草酸、カプロン酸（ヘキサン酸）、カプリル酸（オクタン酸）などであり、構造によって香りの質は大きく異なっている。たとえば、それぞれ単独の成分として香りを嗅いだ場合、酢酸はその名の通り、醸造酢のツンとした香り、酪酸はチーズの香り、イソ吉草酸は納豆の香り、カプロン酸、カプリル酸はヤギのような動物の香りがする。ビールの香りからは想像しがたい香りかもしれないが、これらの揮発性酸は食品によく含まれる酸類であり、他の香りとのバランスによって食品の様々な香りが形成されている良い例と言える。これらの揮発性酸類は発酵中の酵母の代謝により生成する。カプロン酸やカプリル酸は中鎖脂肪酸と呼ばれ、発酵初期に酵母が増殖する際に必要な酵母の細胞膜に含まれる長鎖脂肪酸の合成中間体としてアセチル CoA から生成する。一方、発酵終了後、酵母を取り除かず、長期間酵母がいる状態を維持すると酵母が自己分解（オートリシス）し、中鎖脂肪酸が増加する。ビール中の中鎖脂肪酸量が多いと、ビールの後味に影響し、キレを悪くすることが報告されている⁶⁾。

4.3 エステル類

エステル類とは、アルコール類とカルボン酸類が縮合した化合物で、ビール中の主なエステルの大部分は発酵中に酵母によって生成される。エステル類は傾向として果実様の香りを有しており、ビールの華やかな香りの骨格部分を担っている。ビールの種類の中では特にエールビールの特徴香となっている。主要なエステルとして、酢酸エチル、酢酸イソアミル、酢酸フェネチル、カプロン酸エチル、カプリル酸エチルなどが知られている。それぞれ酢酸エチルは、セメダインの香りや果実の香り、酢酸イソアミルはバナナ様の香り、酢酸フェネチルはバラ様の香り、カプロン酸エチルはリングやパイナップル様のフルーティな香り、カプリル酸エチルもパイナップル様のフルーティな香りで、カプロン酸エチルとカプリル酸エチルは日本酒の吟醸香としても知られている。エステル類の生成機構について

は、古くから詳細に調べられており、1960年代にアシル CoA^{*1}とアルコールからエステルが生成していることが見出された。アセチル CoA とイソアミルアルコールからは酢酸イソアミルが、カプロイル CoA とエタノールからはカプロン酸エチルができる（図3）。この反応は酵素反応で進行し、1990年代に酢酸とエタノールから酢酸エチルを生成する酵素、アルコールアセチルトランスフェラーゼ（AATase）が精製され、その遺伝子 *ATF1* が同定された。関与する酵素や遺伝子が特定されたことで、ビール中のエステル類の濃度を制御する試みも加速した。不飽和脂肪酸や酸素によって、AATase の発現量が抑制されるため、ビール醸造において、発酵初期に酵母に与える酸素の量を増やすと、エステル類が減り、酸素の量を減らすとエステル類が増えるということがわかり、エステル類の濃度制御方法として報告されている⁷⁾。

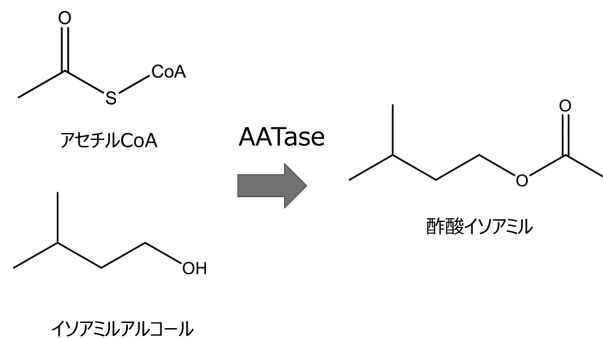


図3 酢酸イソアミルの生成機構

アセチル CoA とイソアミルアルコールが酵素反応により縮合し、酢酸イソアミルが生成する。

4.4 香気研究の最前線

ビール中に含まれる香り制御は様々な技術の集積であり、いまだ世界中で研究が進展している。近年我々が報告したオフフレーバーの制御方法について紹介する。2-mercapto-3-methyl-1-butanol (2M3MB) は、古くからビール業界でタマネギ様のオフフレーバーとして知られてきた香気成分である。1970年代のドイツの文献には、煮沸後の熱い麦汁へ空気が触れると、酵母を入れて発酵した後のビールに「奇妙で不快なほど強烈な臭いを認識することができ」、「ビールの官能評価者により、タマネギの風味、にんにくの風味あるいは、まな板の風味として特徴づけられ」、「ビール 100 g に対して、1 % の硫酸銅溶液 2 滴を添加した後は、前記の好ましくない香味も取り除かれていた」と記載されている。1970年代には、このタマネギ臭の寄与成分は特定されていなかったが、銅を添加すると消失することから、どうやら硫黄化合物らしいと推察されていた。話は変わるが、ウィスキーの蒸留所へ行くと、銅色をした大きな単式蒸留器（ポットスチル）を見ることができる。銅と硫黄化合物が反応することは古くから知られ

ており、銅の熱伝導率の良さに加えて、蒸留時に揮発する不快な硫黄化合物を除去するために、銅製の蒸留器が使われているのである。

その後の研究により、タマネギ臭成分として 2M3MB が見出された。2M3MB は麦汁中には存在しないが、麦汁に酵母を添加し発酵させると検出されるようになる。つまり発酵工程において、酵母による麦汁中成分の代謝の結果、2M3MB が生成する。このため、麦汁を造っている段階では、オフフレーバーに気付くことができず、気づいた時にはあとの祭りであった。近年、ビール中の 2M3MB を分析できるようになり、ようやく制御のポイントがわかってきた。我々は、2M3MB の生成要因について、さまざまな仮説を検証した結果、図 4 に示すように麦汁と酸素が接触すると、ビール中の 2M3MB の濃度が上昇することを示した⁸⁾。また、発酵中に酵母の酵素によって生成する化合物であることがわかってきた。40 年前のドイツの文献において、経験的に報告されていたオフフレーバーの原因が、分析することで科学的に裏付けられた瞬間である。このデータに基づいて、ビール醸造工程を詳細に調査したところ、麦汁を輸送する配管中に空気を巻き込む箇所があり、2M3MB 濃度が高くなっていることを突き止め、空気の巻き込みを解消した。こうして、タマネギ臭の少ないビールを安定的に醸造できるようになったのである。

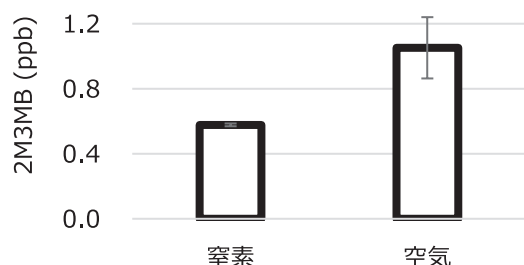


図 4 麦汁を窒素または空気と接触させて発酵した場合のビール中の 2M3MB 濃度 (ppb)

5 おわりに

うまいビールをつくるために、また安定したビール製造のために、ビールの香りの研究が進められてきた。今回は発酵中に生成する香りにフォーカスしたが、もちろん麦芽やホップといった原料由来の香りや、発酵後貯蔵中に変化

する香り、さらにはビールができてから保存中に生成してくる劣化臭など、ビールの香りに関する研究は多岐にわたっている。またビールに限らず食品の香りは多成分から構成される複雑系であり、それが食品の風味の多様性を生み出している。香りは身近な存在でありながら、研究対象として非常に奥深く、幅広い分野からの横断的な知識が必要となる。香りは物質なので化学や分析、さらにそれを作り出す植物や微生物の代謝、食品中の香りを製造工程中に制御をしようとする工学的知識も求められる。一方、香りを受け取る側について考えてみると、スタートは嗅覚受容体、そこから脳神経系、生理現象や行動の科学といった分野が含まれる。我々も自前の技術だけでは研究が進まないことも多いため、大学や他企業との共同研究を積極的に行い、お客様の「うまい！」のために、また、豊かな食生活の一助となることに貢献できるように日々研鑽している。今回の記事を通して、食品科学としての香りの研究に興味を持っていただけたら幸いである。

参考文献

- 1) M. C. Meilgaard, T. L. Peppard, *Food Flavours : Part B, The Flavour of Beverages*, Elsevier Science, 1986, p. 99.
- 2) T. Kishimoto, S. Noba, N. Yako, M. Kobayashi, T. Watanabe, *J. Biosci. Bioeng.* 2018, 126, 330.
- 3) 古庄重樹, 日本醸造協会誌 2002, 97, 178.
- 4) ビール酒造組合, ビールの基本技術, 日本醸造協会, 2002, p. 55.
- 5) 井上 喬, やさしい醸造学, 工業調査会, 1997, p. 85.
- 6) S. Miyashita, K. Haruna, K. Kikuchi, T. Kishimoto, M. Kobayashi, T. Watanabe, *ASBC Annual Meeting*, 2017.
- 7) 三井俊介, 島津 武, 岸聡太郎, 井上 喬, 日本醸造協会誌 1995, 90, 693.
- 8) S. Noba, N. Yako, M. Kobayashi, S. Masuda, T. Watanabe, *J. Biosci. Bioeng.* 2017, 124, 419.

用語解説

- *1 アシル CoA: アシル CoA はアシル基と Coenzyme A (補酵素 A) が結合している成分で、アセチル基と CoA が結合するとアセチル CoA である。アシル基はカルボン酸から OH を抜いた形、すなわち R-CO- というような形の基である。



のば・しげくに

筆者紹介 [経歴] 2006 年東京大学薬学系研究科修了, 2006 年アサヒビール株式会社入社, 以降, ビールの香味成分に関する研究に従事。[専門] 分析化学, 発酵学。[趣味] 熱帯魚。[連絡先] 302-0106 茨城県守谷市緑 1-1-21 (勤務先)

