

ビール表面の分子と泡の安定性に相関

— ビールに含まれるホップの成分が表面で泡持ちを向上させる手助けに —

平成 30 年 8 月 10 日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

キリン株式会社

■ ポイント ■

- ・ ビールの表面（気液界面）に存在する成分分子の測定に成功
- ・ ビールの表面には、ホップ由来の分子とタンパク質がともに存在していることを確認
- ・ ホップ由来の分子とタンパク質が共存して増加することで、泡がより安定化

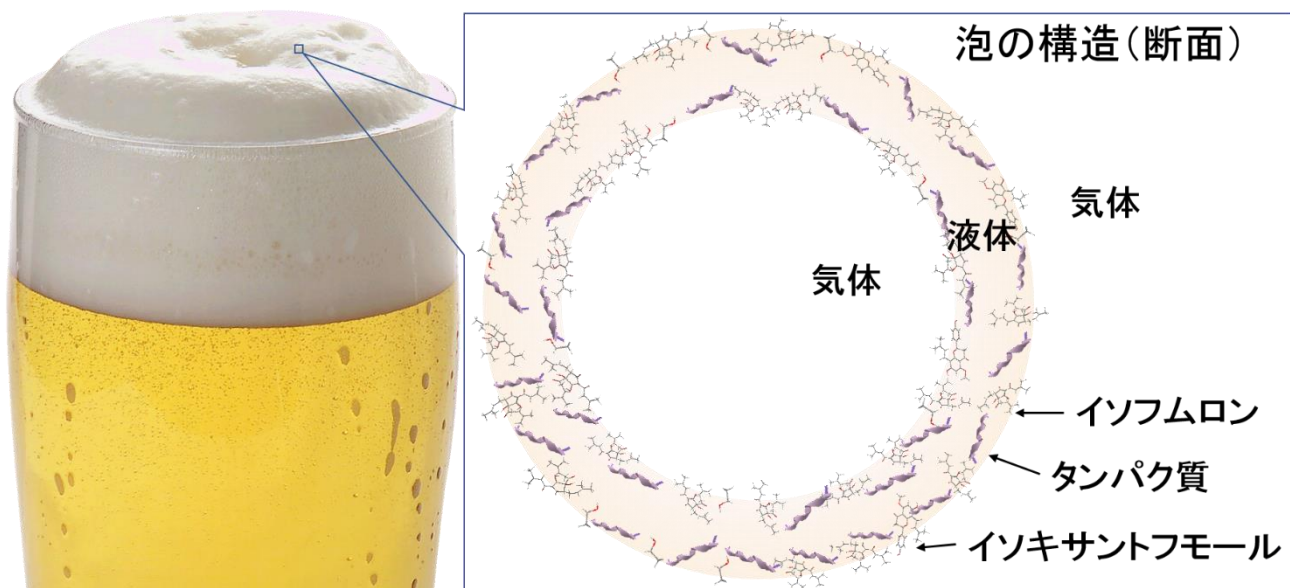
■ 概要 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所【理事長 中鉢 良治】（以下「産総研」という）ナノ材料研究部門【研究部門長 佐々木 毅】ナノ界面計測グループ 宮前 孝行 主任研究員は、キリン株式会社【代表取締役 磯崎 功典】（以下「キリン」という）R&D 本部酒類技術研究所【所長 井戸田 裕二】加藤 治人 主任研究員、加藤 優 主任研究員らと共同で、表面の解析に有効な分光法を用いてビール表面を直接測定し、表面におけるホップ由来の分子とビールに含まれるタンパク質の挙動を明らかにした。これらはビールの泡の形成・安定化に重要な情報である。

ビールの泡には、タンパク質とホップの成分が含まれることはこれまで知られていたが、それらが泡中の液体部分に存在するのか、気体と液体との界面（気液界面）に存在するのかが不明であった。今回、固体や液体の表面・界面に存在する分子の振動スペクトルを選択的に測定できる和周波発生分光法（SFG 分光法）を用いてビールの表面を調べたところ、ビールの表面にはビールの苦味の元を含むホップ由来の分子とタンパク質の両方が存在すること、さらに表面に現れているホップ由来の分子の存在量とビールの泡の安定性に相関があることが明らかになった。

なお、この成果の詳細は、2018 年 8 月 10 日（日本時間）に日本化学会の学術誌の *Chemistry Letters* に掲載される。また 2018 年 9 月 10～13 日に福岡国際会議場（福岡市博多区）で開催される第 12 回分子科学討論会でも発表される。

は【用語の説明】参照



ビールの泡の気液界面に含まれているホップ由来の分子とタンパク質の様子の概念図

■ 研究の社会的背景 ■

ビールは、人類が発明した最も古いアルコール飲料であり、その起源はメソポタミア文明にまでさかのぼることができる。ビールの主な原料は水、大麦を発芽させた麦芽、ホップ、ビール酵母などである。中でもホップは、中世ヨーロッパでビール醸造に使用され始めて以来、ビールにとって欠かせない原料となっている。ホップはビールに独特の苦味と爽やかな風味を与えるだけでなく、天然の殺菌剤として保存性を高める作用を持つ。

ビールに苦味を与えるホップの成分は、主に苦味成分であるイソフムロン類であり、イソフムロン類はビールの泡の形成にも影響を与えていることが知られている。ビールにとって、泡は見た目だけでなく商品の価値を決めるために必要不可欠な要素であるとともに、泡が長時間安定していること（泡持ち）はビールの品質や商品価値の向上にとっても重要である。そのため、ビールの泡の形成や安定化を担う液体表面の分子挙動を調べることが求められていた。

■ 研究の経緯 ■

産総研は、材料表面や界面の分子情報を選択的に計測・評価する手法として、SFG 分光法を用いた有機物界面の評価・解析技術の研究開発を進めてきた。これまでも、液体表面の解析事例として、硫酸水溶液の表面を SFG 分光法で調べ、長らく不明であった硫酸水溶液表面の酸解離状態を明らかにしてきた（産総研 TODAY 8 巻 7 号）。

SFG 分光法は、物質の表面や界面からだけ発生する特異な光を利用した測定法であり、固体や液体の表面、界面での分子の配向、秩序性、相互作用などを調べることができる。また、光を使った手法であるため、加熱や冷却など試料の温度や環境変化による表面の状態変化を調べることもできる。

今回、SFG 分光法による液体表面の解析技術を用いて、キリンと共同でビール表面の分子挙動と泡の形成に必要な分子の情報との関連を詳しく調べることにした。

■ 研究の内容 ■

一般に、「泡」は気体と液体からなり、親水性部分と疎水性部分をあわせ持つ分子がその境界面、つまり液体表面に存在している。ビールの泡の場合、泡の形成や安定化にはタンパク質など液体中に含まれる高分子量の分子が重要な役割を果たしていると考えられ、これまでも液体内部を調べて、タンパク質の作用と泡の形成や安定性との関連を調べる研究が数多く行われてきた。しかし、泡は液体の表面で発生するため、泡の形成過程を調べるにはビール表面の情報が必要であるが、液体表面を分子レベルで調べる手法がほとんどなかったため、ビール表面の分子の構成が液体内部と同じなのかどうかは全く不明であった。

そこで今回、ビールの液体表面の SFG 分光測定により、特に気体と液体との界面の分子挙動を調べた。ビールは冷やして飲まれることが多いため、試料ステージを 3 °C に冷却して、冷えた状態のビール表面の SFG スペクトルの測定を行った。

まず、醸造時にホップが添加されている通常のビールとホップが添加されていないビールの SFG スペクトルを測定したところ、ホップが添加されているビールにだけ 2926 cm^{-1} の位置にピークが観測された（図 1）。次に、ビールの主要成分の、ホップエキス（イソフムロン類）、ホップに含まれるポリフェノールの一種であるイソキサントフモール、エタノール、およびビールから抽出したタンパク成分を、それぞれビールと同一濃度にした水溶液を参照試料として作成し、SFG

スペクトルを測定した（図 2(a)～(d)）。ホップエキス水溶液とイソキサントフォーム水溶液では、ビール表面と同じ位置に SFG のピークが見られたのに対し、ビールに含まれるタンパク質水溶液やエタノール水溶液ではこの位置にはピークが見られなかった。このことから、ビール表面の SFG スペクトルの 2926 cm^{-1} のピークはホップ由来のイソフムロン類かイソキサントフォームなどに由来すると考えられる。また、醸造時にビールに加えるホップ添加量が異なるビールの表面の SFG スペクトルを測定したところ、この 2926 cm^{-1} のピークは、ホップ添加量の増加とともに強度が増していく傾向を示した（図 3(a)）。後述の図 4 で用いた市販のビールのホップ添加量は 4.36 g/L であり、図 3 の◎にあたる。これらの実験結果は、ホップ由来の分子は表面に集まる傾向にあることを示している。

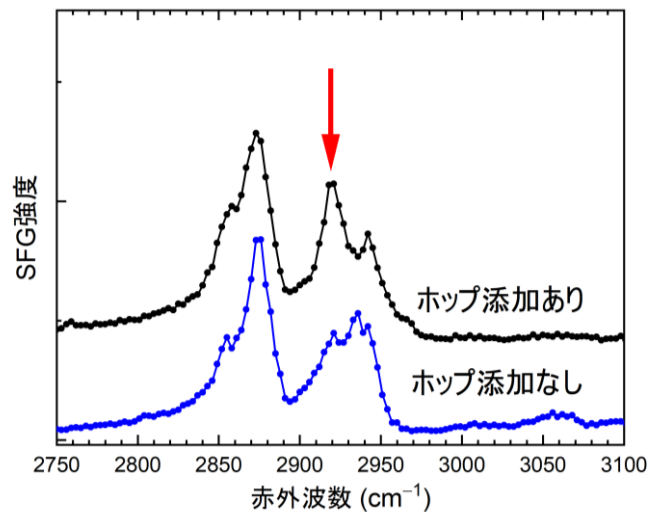


図 1 ビール表面の SFG スペクトル
赤矢印はホップ添加で見られる SFG の信号

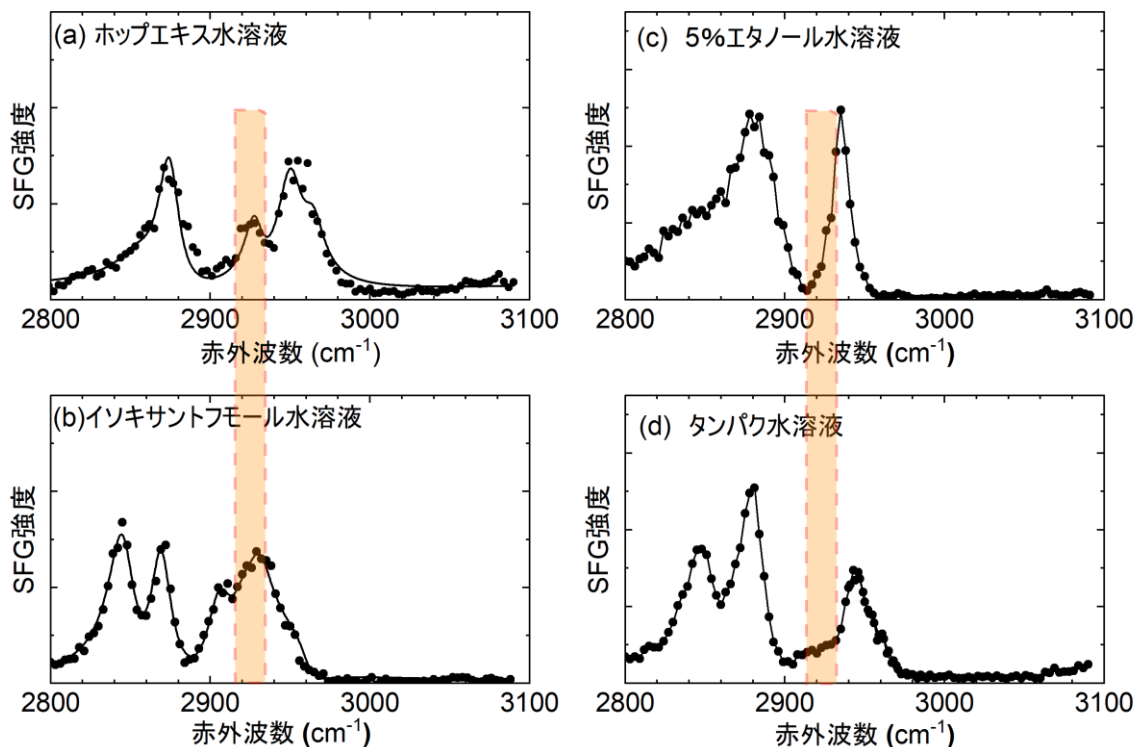


図 2 ビールを構成する主要成分の水溶液表面の SFG スペクトル
(a) ホップエキス水溶液表面、(b) イソキサントフォーム-重水素化エタノール-重水溶液表面、(c) 5 %エタノール水溶液表面、(d) ビールから抽出したタンパク水溶液表面

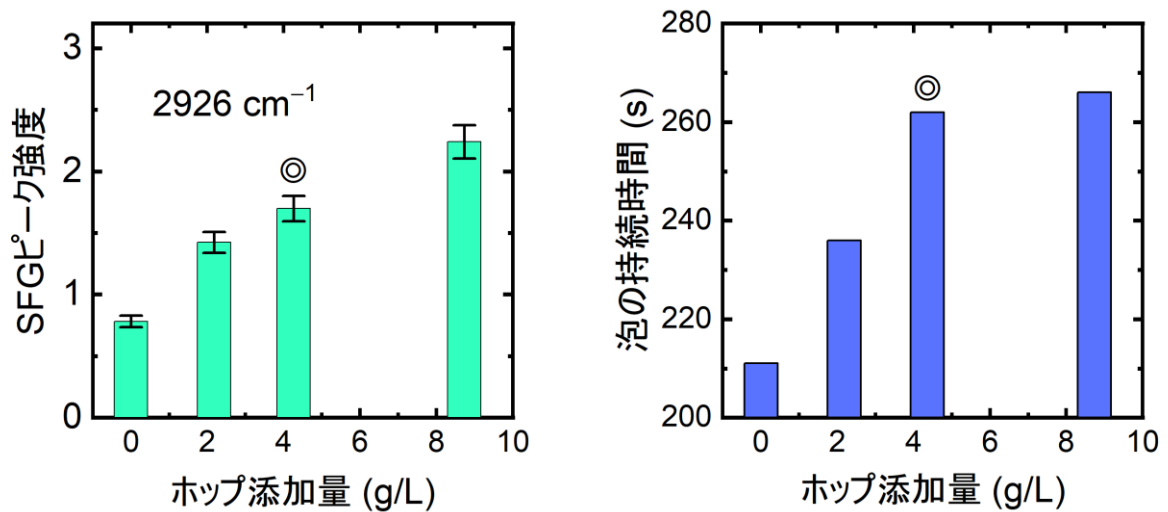


図3 ホップ添加量を変化させたときの(a)ホップ由来のSFGの信号強度の変化と、(b)ビールの泡の持続性のホップ添加量依存性

ビール醸造時に加えるホップ添加量を増やしていくと、泡の安定性（泡の持続時間）も向上した（図3(b)）。この傾向はホップの添加量を増やしてSFGスペクトルを測定した際の2926 cm⁻¹のピーク強度の増加傾向と良い相関を示しており、ビール表面のホップ由来の分子が多いほど、ビールの泡の安定性が向上することが確かめられた。

泡の安定性には液体の表面粘性が関与することが知られているが、粘性には液中の高分子量分子、特にタンパク質の存在が重要となる。ビールには、ホップとは別の原料由来の高分子量のタンパク質成分が含まれているので、ビール表面のタンパク質とホップとの関連を調べるために、市販ビールを水で希釈して表面のSFGスペクトルを測定した。水で希釈したビール表面のSFGスペクトルでは、タンパク質特有のアミド結合由来の1630 cm⁻¹のピークの強度と、ホップ由来の2926 cm⁻¹ピークの強度が同じ振る舞いを示しており、表面ではホップ由来の分子とタンパク質とが共存していることが強く示唆された（図4）。

これらのことから、ビール表面の水に対してタンパク質とホップ由来成分の疎水性の構造が相互作用してネットワークを形成し、泡の最表面に現れることで高い安定性を持つ泡が形成され、さらに表面に現れるホップの量が増加することで泡がより安定化した、と考えることができる。

ビールの泡の安定化には、表面のタンパク質の存在と共にホップ由来の分子の介在が重要であることは従来から提唱されてきたが、今回、ホップ由来の分子とタンパク質が表面に共存することを、初めて実験的に確認した。

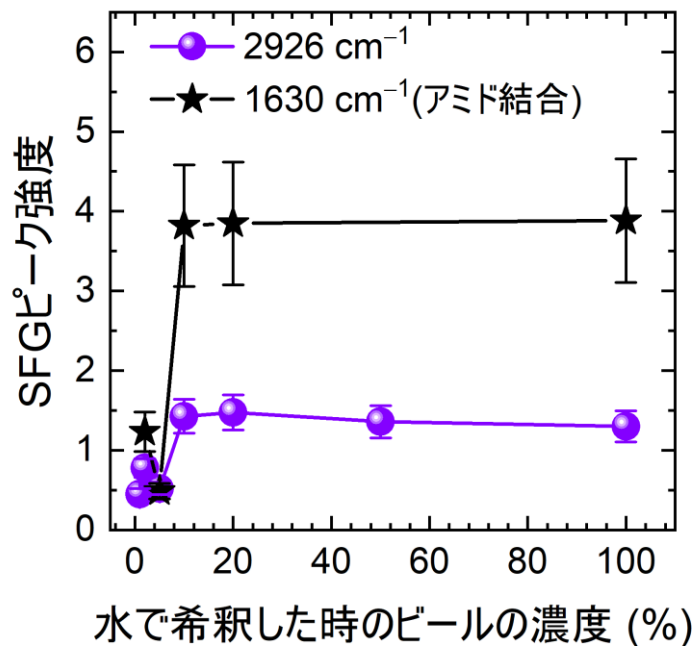


図4 市販ビールを希釈した時の2926 cm⁻¹のホップ由来のSFGの信号強度の濃度依存性と、アミド結合由来のSFGの信号強度の濃度依存性

■ 今後の予定 ■

一般に、泡は材料の特性を大きく変化させることもあるため、泡の形成過程とその表面における分子挙動を調べることは、材料開発など他の分野にとっても重要な課題である。今後は、今回用いた表面・界面計測、解析技術を気液界面の分子挙動やさまざまな材料の特性解明へつなげていく。

■ 本件問い合わせ先 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

ナノ材料研究部門 ナノ界面計測グループ

主任研究員 宮前 孝行 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5

TEL : 029-861-9389

E-mail : t-miyamae@aist.go.jp

キリン株式会社

R&D 本部酒類技術研究所

主任研究員 加藤 治人 〒230-8628 神奈川県横浜市鶴見区生麦1丁目17番1号

TEL : 080-8853-8338

E-mail : haruhito_kato@kirin.co.jp

【取材に関する窓口】

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 企画本部 報道室

〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2

つくば本部・情報技術共同研究棟 8F

TEL : 029-862-6216 FAX : 029-862-6212 E-mail : press-ml@aist.go.jp

キリン株式会社 コーポレートコミュニケーション部

〒164-0001 東京都中野区中野 4 丁目 10 番 2 号

中野セントラルパークサウス

TEL : 03-6837-7028 FAX : 03-3319-6216

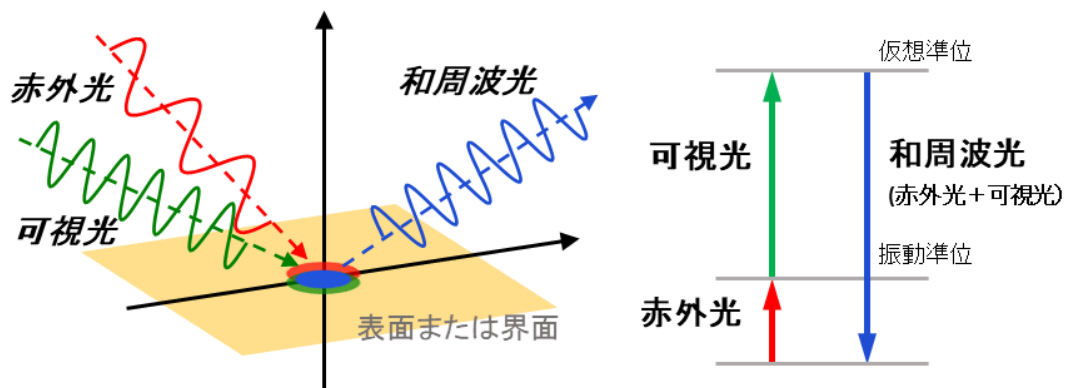
【用語の説明】

◆振動スペクトル

分子の赤外光への応答は、分子の振動（伸び縮みやひねり、曲げなどの繰り返し運動）に対応しているため、振動スペクトルと呼ばれる。分子振動の振動数や種類は、その分子に固有であり、分子のおかれた状態や周りの環境によっても鋭敏に変化するため、詳細な分子情報が得られる。

◆和周波発生分光法（SFG 分光法）

和周波発生分光法は非線形分光法と呼ばれるレーザー分光法の一つ。液体や固体、高分子などの界面構造や生体膜界面の構造解析などに使われている。周波数 A のレーザー光を波長固定の可視光、周波数 B のレーザー光を波長可変の赤外光とし、この 2 つのレーザー光を試料に同時に照射し、出てくる和の周波数 (A+B) の光を検出する手法。この和の周波数を持った光は、ほとんどの物質の内部では発生せず、表面や界面だけで発生する性質があるため、物質の表面や界面の分子の挙動だけを選択的に調べることができる。その信号強度は、表面や界面での分子の並び方（配向）に強く依存する。基本的に測定対象は表面や界面があるものであれば良く、固体に限らず液体表面や界面を測定できる。

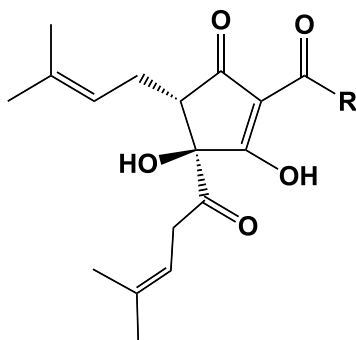


SFG 分光の光学配置（左）と光学過程（右）

SFG 光は赤外光の周波数と可視光の周波数の和の周波数を持つ。

◆イソフムロン類

ビールに含まれる化合物の一種。ビールの苦味の成分で、特徴的なプレニル基と呼ばれる官能基を有する。ホップに含まれるフムロンが煮沸されることでトランス体に異性化し、イソフムロンとなる。雑菌の繁殖を抑え、ビールの保存性を高める作用を持つ。末端の一部の構造が異なるものが、イソフムロン (isohumulone)、イソコフムロン (isocohumulone)、イソアドフムロン (isoadhumulone) と呼ばれている。



R=CH₂CH(CH₃)₂; isohumulone:

R=CH(CH₃)₂; isocohumulone

R=CH(CH₃)CH₂CH₃, isoadhumulone

◆イソキサントフォーム

ホップに含まれるポリフェノールの一種でビールの味に厚みを与えるだけでなく、抗酸化作用を持ちビールの美味しさを保つ作用を持つ。

