

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 12 月 27 日(27.12.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/191264 A1

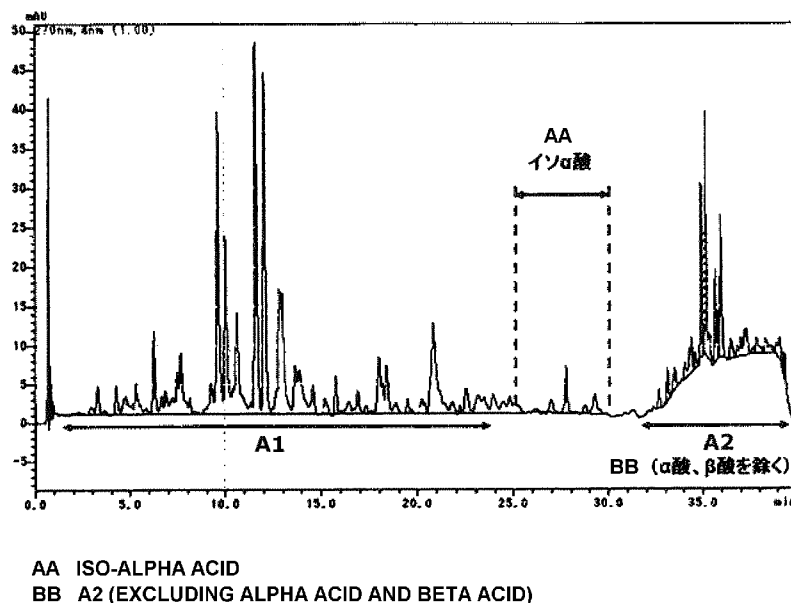
- (51) 国際特許分類:
C12C 3/00 (2006.01) *C12G 3/02* (2006.01)
A23L 2/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067013
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 20 日(20.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-139216 2012 年 6 月 20 日(20.06.2012) JP
- (71) 出願人: キリン株式会社(KIRIN KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 2 号 中野セントラルパークサウス Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 金子 裕司(KANEKO Yuji); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 2 号 中野セントラルパークサウス キリン株式会社内 Tokyo (JP). 谷口 慈将(TANIGUCHI Yoshimasa); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 2 号 中野セントラルパークサウス キリン株式会社内 Tokyo (JP). 形山 幹生(KATAYAMA Mikio); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 2 号 中野セントラルパークサウス キリン株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 勝沼 宏仁, 外(KATSUNUMA Hirohito et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 6 番 6 号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CARBONATED BEVERAGE CONTAINING HOPS OXIDATION REACTION PRODUCT EXTRACT

(54) 発明の名称: ホップ酸化反応産物抽出物含有発泡性飲料



(57) Abstract: The present invention pertains to a novel beverage having improved carbonation quality. Specifically, the present invention pertains to a carbonated beverage having improved carbonation quality and containing a hops oxidation reaction product.

(57) 要約: 本発明は、新規な泡質の改善された飲料に関する。より詳細には、本発明は、ホップの酸化反応産物を含有する、泡質の改善された発泡性飲料に関する。

WO 2013/191264 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ホップ酸化反応産物抽出物含有発泡性飲料

関連出願の参照

[0001] 本特許出願は、先に出願された日本国における特許出願である特願2012-139216号（出願日：2012年6月20日）に基づく優先権の主張を伴うものである。かかる先の特許出願における全開示内容は、引用することにより本明細書の一部とされる。

背景技術

[0002] 発泡酒、ノンアルコール飲料、ビールなどの発泡性飲料では、その泡が飲料の美観および風味に対して大きな影響を与えることが従前知られている。例えば、発泡性飲料の泡は、炭酸ガスの逃げを防止するとともに、弾ける音の心地良さ、泡立ちによる香り立ち、見た目の美味しさなどを付与している。また、発泡性飲料をグラスやジョッキに注いだ場合には、泡は飲料の酸化防止効果を奏する。

[0003] 近年、発泡性飲料の美観および風味の向上を目的として、種々の泡質の改善手段が検討されている。例えば、特開2004-81171号公報（特許文献1）には、起泡剤として0.05～3wt%のオクテニルコハク酸澱粉を使用した炭酸ベースの発泡性飲料が報告されている。しかしながら、十分な泡感を得るための必要量のオクテニルコハク酸澱粉を飲料に配合すると、飲用時にベタツキが発生し口触りおよび喉越しを悪くしてしまう場合がある。また、オクテニルコハク酸澱粉は飲料への溶解性（透明性）および耐熱性がいずれも低レベルに止まり、飲料の種類によっては泡質向上に用いることが困難な場合がある。

[0004] また、特開昭61-88869号公報（特許文献2）には、サポニン成分および炭酸ガスを含む発泡性混成酒が報告されている。しかしながら、サポニンは苦味が強く、飲料の味を悪くするという問題がある。

[0005] また、25th Anniversary Review: The Role of Hops in Brewing, JOURNAL

OF THE INSTITUTE OF BREWING, VOL. 117, NO. 3, 2011（非特許文献1）には、イソ α 酸などホップ成分が泡持ち増強作用を有することが報告されている。しかしながら、イソ α 酸などホップ成分は、苦味が強く、飲料の香味を変化させてしまう場合がある。

[0006] また、Developments in food science, Chemistry and analysis of hop and beer bitter acids, M.Verzele（非特許文献2）には、アベオイソフムロンは苦味がなく、アルコール飲料の泡持ち改善効果があることが報告されている。しかしながら、飲料の泡持ち改善のためには0.009～0.016w/w%程度の高用量のアベオイソフムロンを用いる必要である。また、アベオイソフムロンを単離生成することは困難であるとされている。

[0007] このような技術状況下、発泡性飲料の泡質を効果的に改善させる手段が依然として求められているといえる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2004－ 81171号公報

特許文献2：特開昭61－88869号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：25th Anniversary Review: The Role of Hops in Brewing, JOURNAL OF THE INSTITUTE OF BREWING, VOL. 117, NO. 3, 2011

非特許文献2：Developments in food science, Chemistry and analysis of hop and beer bitter acids, M.Verzele

発明の概要

[0010] 本発明者らは、今般、鋭意検討した結果、ホップを酸化処理して得られた分解産物が、イソ α 酸など泡持ち増強物質の含量を大幅に低下させているにも関わらず、飲料の泡質を効果的に改善し、優れた美観および飲用感を付与しうることを見出した。本発明はこれらの知見に基づくものである。

[0011] ここで、飲料の泡質とは、泡量、泡持ち時間、狭義の泡質（泡の細かさ等

の外観)、泡感(飲用感)の総合評価を意味する。但し、実施例においては、泡の細かさ等の外観を狭義の泡質として評価する場合がある。

[0012] したがって、新規なホップ酸化反応産物含有発泡性飲料の提供をその目的としている。

[0013] 本発明によれば以下の発明が提供される。

(1) ホップ酸化反応産物を含有する、泡質の改善された発泡性飲料。

(2) ホップ酸化反応産物が、そのHPLC分析による総ピーク面積に対するイソ α 酸、 α 酸および β 酸のピーク面積の割合が20%以下である、(1)に記載の発泡性飲料。

(3) ホップ酸化反応産物の飲料中の濃度が10~500ppmである、(1)または(2)に記載の発泡性飲料。

(4) ホップ酸化反応産物が、ホップ酸化反応産物抽出物である、(1)~(3)のいずれか一つに記載の発泡性飲料。

(5) ホップ酸化反応産物抽出物が、ホップ酸化反応産物の水性媒体抽出物である、(1)~(4)のいずれか一つに記載の発泡性飲料。

(6) 飲料中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の合計含有量が0.01~400ppmである、(1)~(5)のいずれか一つに記載の発泡性飲料。

(7) 飲料中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物、および β 酸酸化物の合計含有量が10~400ppmである、(1)~(6)のいずれか一つに記載の発泡性飲料。

(8) 飲料中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物、および β 酸酸化物の合計含有量が50~400ppmである、(1)~(7)のいずれか一つに記載の発泡性飲料。

(9) 飲料中の7 α -トリシクロオキシイソコフムロン、7 α -トリシクロオキシイソコフムロンおよび7 α -トリシクロオキシイソアドフムロンの合計含有量が0.01~75ppmである、(1)~(8)のいずれか一つに記載の発泡性飲料。

(10) 飲料中の 7α -トリシクロオキシソコフムロン、 7α -トリシクロオキシソフムロンおよび 7α -トリシクロオキシソアドフムロンの合計含有量が0.1～50ppmである、(1)～(9)のいずれか一つに記載の発泡性飲料。

(11) ホップ酸化反応産物を飲料に含有させる工程を含む、泡質の改善された発泡性飲料の製造方法。

(12) ホップ酸化反応産物がホップ酸化反応産物抽出物である、(11)に記載の発泡性飲料の製造方法。

(13) ホップ酸化反応産物を飲料に含有させる工程を含む、発泡性飲料の泡質改善方法。

(14) ホップ酸化反応産物がホップ酸化反応産物抽出物である、(13)に記載の泡質改善方法。

(15) ホップ酸化反応産物抽出物を有効成分とする、発泡性飲料の泡質改善剤。

(16) 上記ホップ酸化反応産物抽出物が、ホップ酸化反応産物の水性媒体抽出物である、(15)に記載の泡質改善剤。

(17) 発泡性飲料の泡質改善剤としての、ホップ酸化反応産物抽出物の使用。

(18) 上記ホップ酸化反応産物抽出物が、ホップ酸化反応産物の水性媒体抽出物である、(17)に記載の使用。

[0014] 本発明によれば、飲料の泡質を効果的に改善し、優れた美観および飲用感を付与することができる。また、本発明のホップ酸化反応産物は、殆ど香味を持っておらず添加量も低レベルであり、飲料の香味を変化させることなく泡質を改善する上で有利である。また、本発明のホップ酸化反応産物は、増粘性が低く、飲料の良好な口触りおよび喉越しを実現する上で有利である。また、本発明のホップ酸化反応産物は、良好な溶解性および耐熱性を有しており、発泡性飲料の製造へ適用する上で有利である。

図面の簡単な説明

[0015] [図1A]ホップを酸化処理して得られた生成物（実施例1）のHPLCチャート）である。

[図1B]ホップを酸化処理して得られた生成物（実施例1）のHPLCチャートの拡大図である。

[図2A]酸化処理されていないホップのHPLCチャートである。

[図2B]酸化処理されていないホップのHPLCチャートの拡大図である。

[図3]低温で酸化処理して得られた生成物（実施例5）のHPLCチャートである。

[図4]ホップを酸化処理して得られた生成物（実施例11）のHPLCチャートの拡大図である。Aが7 α -トリシクロオキシソコフムロン、Bが7 α -トリシクロオキシソアドフムロン、Cが7 α -トリシクロオキシソフムロンに対応する。

[図5]複数の条件下でホップを酸化処理して得られた生成物中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の合計量と、7 α -TC0IHs（7 α -トリシクロオキシソコフムロン、7 α -トリシクロオキシソフムロンおよび7 α -トリシクロオキシソアドフムロン）の量との関係を示すグラフである。

発明の具体的説明

[0016] [ホップ酸化反応産物]

本発明において、ホップ酸化反応産物とは、ホップまたはその加工物（ホップペレット等）を酸化処理して得られるものをいう。本発明により提供されるホップ酸化反応産物は、例えば、ホップを空気中の酸素に接触させて酸化することにより得ることができる。本発明において酸化処理とは特に限定されるものではないが、酸化効率の観点から、好ましくは60℃～80℃、8時間～120時間の条件下で酸化処理を行うことができる。酸化処理の手法は後述する。また、本発明においてホップは、ルプリン部を含有するものであれば任意の形態のものでよく、収穫して乾燥させる前のもの、収穫して乾燥したもの、圧縮したもの、粉碎したもの、ペレット状に加工したものなど用いることができる。また、ルプリン部を選択的に濃縮したペレットを用

いることもできる。さらに、異性化処理をしたペレットを用いることもできる。

[0017] ホップには、 α 酸（フムロン類）、 β 酸（ルプロン類）、イソ α 酸（イソフムロン類）などの酸性樹脂成分が含まれている。本発明において「フムロン類」は、フムロン、アドフムロン、コフムロン、ポストフムロン、およびプレフムロンを含む意味で用いられる。また、本発明において「ルプロン類」はルプロン、アドルプロン、コルプロン、ポストルプロン及びプレルプロンを含む意味で用いられる。さらに、本発明において「イソフムロン類」は、イソフムロン、イソアドフムロン、イソコフムロン、イソポストフムロン、イソプレフムロン、Rho-イソフムロン、Rho-イソアドフムロン、Rho-イソコフムロン、Rho-イソポストフムロン、Rho-イソプレフムロン、テトラハイドロイソフムロン、テトラハイドロイソアドフムロン、テトラハイドロイソコフムロン、テトラハイドロイソプレフムロン、テトラハイドロイソポストフムロン、ヘキサハイドロイソフムロン、ヘキサハイドロイソアドフムロン、ヘキサハイドロイソコフムロン、ヘキサハイドロイソポストフムロン、ヘキサハイドロイソプレフムロンを含む意味で用いられる。なお、イソフムロン類にはシスおよびトランス立体異性体が存在するが、特に断りがない限りその両者を含む意味で用いられる。

[0018] 後記実施例によると、ホップを酸化処理に付すことにより α 酸、 β 酸、イソ α 酸の含有量が低減され、これら以外の成分の含有量が増加する。したがって、「ホップ酸化反応産物」の例としては、実施例1と同様のHPLC分析を実施した場合に、酸化反応産物のうちHPLC総ピーク面積に対する α 酸、 β 酸およびイソ α 酸のピーク面積の割合が、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下であるものが挙げられる。

[0019] 本発明の酸化反応産物に含まれる α 酸、 β 酸、イソ α 酸以外の成分は、HPLC等の周知の分析手段により容易に検出することができる。例えば、実施例1に記載の手順で調製されたホップ酸化反応産物には、 α 酸、 β 酸およびイソ α 酸以外の化合物が含まれており、実施例6および7に示す通り、と

りわけ、後述するような抽出物の形態をとる場合に、優れた泡質改善作用を示すことができる。したがって、本発明の酸化反応産物の例としては、実施例1のHPLC分析を実施した場合に、酸化反応産物のうちHPLCの総ピーク面積に対する α 酸、 β 酸およびイソ α 酸以外の成分のピーク面積の割合が、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上であるものが挙げられる。

[0020] 本発明のホップ酸化反応産物には、例えば、処理条件あるいは摂取の態様によっては、フムロン類などの酸化反応により生成した脂肪酸などが含まれる可能性があり、酸化臭やコゲ臭と表現されるような不快臭により摂取が妨げられる可能性があることが判明した。したがって、本発明の酸化反応産物は、好ましくは、酸化産物中から不快臭が除去されたものである。不快臭の除去の手法は後述する。

[0021] [ホップ酸化反応産物抽出物]

本発明のホップ酸化反応産物は、酸化処理に付したホップを水あるいは各種有機媒体などを含む溶媒による抽出や、超臨界二酸化炭素などを用いる超臨界抽出に供して得られる抽出物として利用することが可能であり、本発明は、かかる態様、すなわちホップ酸化反応産物抽出物も包含する。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、およびブタノールなどの炭素数1～4の低級アルコール；酢酸エチルエステルなどの低級アルキルエステル；エチレングリコール、ブチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどのグリコール類；その他アセトン、酢酸などの極性溶媒；ベンゼンやヘキサンなどの炭化水素；エチルエーテルや石油エーテルなどのエーテル類などの非極性溶媒などが挙げられるが、後述する不快臭除去を勘案すれば、好ましくは水性媒体であり、より好ましくは、水または極性有機溶媒またはそれらの混合物などの含水性有機溶媒であり、より好ましくは水である。抽出物とすることにより本発明のホップ酸化反応産物を高濃度で利用可能となるほか、保存時の安定性が増すことなどから有利である。

[0022] 本発明のホップ酸化反応産物抽出物は、好ましくは α 酸酸化物、イソ α 酸

酸化物および β 酸酸化物を含有している。また、本発明のホップ酸化反応産物抽出物は、「 7α -トリシクロイソフムロン等」を含有する。ここで、「 7α -トリシクロイソフムロン等」とは、 7α -トリシクロオキシイソコフムロン (tricyclooxyisocohumulone) (7α -TCOIcoH: 式1)、 7α -トリシクロオキシイソフムロン (tricyclooxyisohumulone) (7α -TCOIH: 式2)、 7α -トリシクロオキシイソアドフムロン (tricyclooxyisoadhumulone) (7α -TCOIadH: 式3) が含まれる化合物群である。本明細書では、以下、 7α -TCOIcoH、 7α -TCOIHおよび 7α -TCOIadHをまとめて 7α -TCOIHsという。

[0023] 本発明のホップ酸化反応産物抽出物によれば、飲料において優れた泡質改善効果を奏することができる。また、本発明のホップ酸化反応産物抽出物は、飲料に添加する場合、当該抽出物未添加飲料と比較して、泡持ち時間を延長する上で好ましい。

[0024] [ホップ酸化反応産物の調製]

酸化処理

本発明の酸化反応産物は、ホップを酸化処理することにより製造することができる。

[0025] 酸化処理は、好ましくはホップを空气中に放置すること、または空气中で加熱することにより行われる。加熱温度は特に限定されないが、好ましい上限は100℃であり、より好ましい上限は80℃である。加熱温度を100℃以下とする場合には異性化よりも酸化を優先的に進行させる上で有利である。また、好ましい加熱温度の下限は60℃である。加熱温度を60℃以上とする場合には酸化反応を効率的に進行させる上で有利である。また、反応期間も特に限定されるものではなく、ホップの品種や反応温度により適宜決定することができる。例えば、60℃であれば48～120時間、80℃であれば8～24時間が好ましい。さらにホップの形態は空气中の酸素と接触できれば特に限定されるものではないが、好ましくは粉末状にすることにより、反応時間を短縮できる。また、ホップは、高湿の環境下で加熱することなく放置すなわち保管してもよい。

[0026] 酸化処理により、ホップに含まれている α 酸、 β 酸およびイソ α 酸は酸化反応産物へ変化しうる。これらの成分の酸化の程度はHPLCなどにより分析し確認することができる。

[0027] 酸化処理に付されるホップはビール添加物として市販されており、本発明では市販品を使用することができる。例えば、ホップ毬花を圧縮しペレット状にしたもの（Type90ペレット）、ルプリン部分が選択的に濃縮されたペレット（Type45ペレット）、または異性化処理したホップペレット（例えば、Isomerized Pellets（HopSteiner社））、などを用いることができる。

[0028] [不快臭除去処理／抽出物の調製]

ホップを酸化処理に付して得られた酸化反応産物には不快臭があり、摂取の態様によっては悪影響を及ぼしうることから、該処理により生成した不快臭を除去する処理を実施してもよい。

[0029] 酸化処理に付したホップを、好ましくは水、含水有機溶媒または極性有機媒体（エタノールなど）で抽出することで、不快臭を除去してホップ酸化反応産物を抽出することができる。得られた抽出物がホップ酸化反応産物抽出物である。この方法は極めて簡便で、かつ効率的である点で非常に有利である。抽出温度は特に限定されないが、好ましくは60℃以下であり、抽出効率を勘案すれば、50～60℃がより好ましい。抽出されたホップの酸化反応産物は、不溶性成分をろ紙などで除去し、濃縮して抽出エキスとすることができる。該抽出物は、食品または飲料等に有利に利用することができる。

[0030] [泡質改善剤／飲料]

また、本発明の一つの態様によれば、ホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）を含んでなる、泡質改善剤が提供される。本発明の泡質改善剤は、ホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）を有効成分としており、泡質改善効果が求められている飲料に添加することにより、その泡質を効果的に改善することができる。ここで、ホップ酸化反応産物抽出物は、好ましくはホップ酸化反応産物の水性媒体抽出物であり、より好ましくは含水性有機溶媒抽出物または水抽出物であり、さらに好

ましくは水抽出物である。本発明における泡質改善の効果は、特に限定されないが、例えば、泡持ちの向上、泡の微細性向上、外観向上、飲用感向上、シャンパン感向上などが挙げられる。したがって、一つの態様によれば、本発明の泡質改善剤は、泡持ちの向上剤、泡の微細性向上剤、外観向上剤、飲用感向上剤またはシャンパン感向上剤である。

[0031] また、本発明の泡質改善剤は、ホップ酸化反応産物またはホップ酸化反応産物抽出物（例えば、酸化処理に付したホップの水性媒体抽出物等）をそのまま泡質改善剤として用いてもよいが、他の食品衛生上許容可能な添加物をさらに含んでもよい。

[0032] 上記の他の食品衛生上許容可能な添加物としては、特に限定されないが、例えば、着色料、保存料、増粘安定剤、酸化防止剤、酸味料、乳化剤、強化剤、製造用剤および香料などを適宜添加してもよい。

[0033] また、本発明の泡質改善剤は、液状、粉状、顆粒状などのいずれの形状を有するものであってもよい。

[0034] 本発明の泡質改善剤中のホップ酸化反応産物抽出物の含有量は、特に規定されないが、例えば、乾燥質量を基準で、10～100質量%とすることができる。本発明のホップ泡質改善剤の適用は食品であれば制限されず、飲料、飲料以外の食品に適用が可能である。

[0035] 飲料

また、本発明の一つの態様によれば、ホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）を含有させてなる、飲料が提供される。

[0036] 本発明の飲料は、好ましくは、 α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物ならびに／または 7α -TC0IHsを含んでなる。

本発明の飲料における α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の合計含有量は、好ましくは0～400ppmであり、より好ましくは0.01～400ppmであり、さらに好ましくは10～400ppm、さらに一層好ましくは50～400ppmである。

また、本発明の飲料における 7α -TC0IHsの含有量は、好ましくは0.01

～75 ppmであり、より好ましくは0.1～60 ppm、さらに好ましくは0.1～50、さらに一層好ましくは0.1～0.40 ppmである。

[0037] 本発明のホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）を飲料に含有させる工程では、ホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）を飲料の最終製品に加えても、飲料の製造工程前および製造工程に加えても、製造工程中で酸化処理に付したホップを直接抽出してもよく、飲料の製造工程には加熱工程（例えば、煮込み工程）を含んでいてもよい。また、本発明のホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）は、摂食時直前に飲料に加えてもよい。さらに、本発明のホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）を2回以上に分けて、飲料に加えてもよい。

[0038] また、ホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）を飲料へ含有させる手法としては、本発明のホップ酸化反応産物を飲料に加えてもよいし、飲料を本発明のホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）に加えてもよく、または飲料と、本発明のホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）と混合して用いてもよい。飲料を本発明のホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）に加えるとは、例えば、本発明のホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）が既に存在する容器などに、飲料を加える態様も含まれる。

[0039] 本発明のホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）を含有させる飲料は、特にその種類は限定されず、他の食品原料調味料または泡質改善剤などが含有されてなる飲料であってもよい。本発明の飲料の好適な例としては、発泡性飲料であり、具体的な例としては、アルコールを含有する飲料であっても、アルコールを含有しない飲料であってもよく、例えば、サイダー、ラムネ飲料、コーラ飲料、果汁入り炭酸飲料、清涼飲料、低アルコール類（ビール、発泡酒、アルコール度数12%以下のサワー類、カクテル類、チューハイ類など）、ノンアルコールビールなどが挙げられる。これら飲料は、炭酸ベースの発泡性飲料であってよい。本発明の飲料の好適な

例としては、好ましくはアルコールを含有しない飲料(非アルコール飲料)であり、泡量の増加の効果が顕著である。なお、本発明のホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）は、飲料以外の飲食品に適用してもよく、本発明にはかかる態様も包含される。

[0040] 本発明のホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）の飲料への添加量は、特に限定されず、添加対象や、供給源の種類および性質に応じて当業者が適宜決定することができるが、例えば、飲料全量に対して、ホップ酸化反応産物抽出物の乾燥重量基準で、好ましくは10～500 ppmであり、より好ましくは20～200 ppmである。

[0041] また、本発明の一つの態様によれば、本発明のホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）を飲料に含有させる工程を含む、泡質の改善された飲料の製造方法が提供される。

[0042] また、本発明の別の態様によれば、本発明のホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）を飲料に含有させる工程を含む、飲料の泡質改善方法が提供される。

[0043] 本発明の飲料の製造方法および本発明の泡質改善方法は、本発明の飲料に関する上記記載に基づいて実施することができる。

[0044] なお、ホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）の他、飲料に使用可能な他の添加物を飲料へ含有させる場合には、他の添加物はホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）と同時に飲料に加えてもよく、別々に加えてもよい。さらに、ホップ酸化反応産物（好ましくはホップ酸化反応産物抽出物）を飲料に使用可能な他の添加物と混合して、飲料へ加えてもよい。

実施例

[0045] 以下の例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0046] 実施例1：酸化処理に付したホップの調製

ペレット状のハラタウペルレ種（HPE種）のホップを試験に供した。ホップをミルで粉碎し、80℃で24時間まで加熱反応時間を保持した。得られた生成物について以下のように前処理を実施した後、HPLC分析に供した。

〔反応物分析前処理〕

採取した生成物を10%w/vとなるようエタノールに添加し、50℃で1時間抽出を行った。得られた抽出液をエタノールで10倍に希釈した。

〔HPLC構成装置〕

ポンプ：LC-10ADvp×3（SHIMADZU）

デガッサー：DGU-20A5（SHIMADZU）

システムコントローラー：CBM-20A（SHIMADZU）

オートサンプラー：SIL-20ACHT（SHIMADZU）

カラムオーブン：CTO-20AC（SHIMADZU）

フォトダイオードアレー検出器：SPD-M20A（SHIMADZU）

波形解析ソフトウェア：LCSolution（SHIMADZU）

〔HPLC条件〕

カラム：Alltima C18 2.1mm I.D. x 100mm 粒子径3μm

流速：0.6mL/min

溶出溶媒A：水/リン酸、1000/0.2, (v/v) + EDTA(free) 0.02%(w/v)

溶出溶媒B：アセトニトリル

溶出溶媒C：水

注入量：3μL

カラム温度：40℃

検出波長：270nm（酸化反応産物、α酸、イソα酸、β酸）

グラジエントプログラム：

[表1]

表 1

時間min	移動相組成%		
	A	B	C
0	90	10	0
26.67	48	52	0
30	25	75	0
32.67	15	85	0
37.67	15	85	0
37.68	0	10	90
41.3	0	10	90
41.31	90	10	0
51	stop		

(37.68min以降は洗浄、平衡化工程)

[0047] 上記分析条件にて、検出波長 270 nm で検出される全ピークの合計面積値 (mAU・min) 中の α 酸、 β 酸、イソ α 酸のピークの面積値の比率 (%) を算出した。波形解析にあたって、溶媒ピークやインジェクションショックによる負ピークが生じる領域は解析除外領域とした。

[0048] 上記実施例 1 の生成物の分析時の HPLC クロマトグラムを図 1 A に示す。また、図 1 B に拡大図を示し、30 分以降の解析時に用いた面積を斜線で示す。

[0049] 酸化処理を行わなかった際の分析時クロマトグラムを図 2 A に示す。また、図 2 B に拡大図を示した。 α 酸、 β 酸のピークについては、この分析時の α 酸 (a 1、a 2、a 3)、 β 酸 (b 1、b 2) の保持時間を基準とした。a 1、a 2、a 3 は順にコフムロン、フムロン、アドフムロンであり、b 1、b 2 はそれぞれコルプロン、ルプロンおよびアドルプロンである。

[0050] 各分析サンプルにおける検出波長 270 nm で検出される全ピークの合計面積値 (mAU・min) 中の α 酸、 β 酸、イソ α 酸のピークの面積値の比率 (%) は表 2 の通りであった。

[表2]

表 2

反応条件	ピーク面積比 (%) (α 酸、 β 酸、イソ α 酸/全ピーク)
80℃24時間	3.0
未処理	88.9

[0051] 上記結果から明らかなように、酸化処理して得られた生成物（ホップ酸化反応産物）では α 酸、 β 酸およびイソ α 酸の全ピークに対する比率がかなり低下しており、未処理に比べ α 酸、 β 酸およびイソ α 酸が90%程度減少していた。

[0052] また、酸化反応により α 酸、 β 酸およびイソ α 酸以外のピークが新たに出現していた。すなわち図1Aにおいて矢印A1およびA2で分画される範囲のピーク（ α 酸、 β 酸のピークを除く）がこれに該当する。検出波長270nmで検出される全ピークの合計面積値（mAU・min）中の矢印A1およびA2で分画される範囲のピーク（ α 酸、 β 酸のピークを除く）の面積値の比率（%）は表3の通りであった。

なお、矢印A1およびA2で分画される範囲のピーク面積値は、保持時間3分から25分までのA1のピーク面積値と、保持時間32分から39分までのA2のピーク面積値（ α 酸、 β 酸のピークを除く）との総和である。ここで、A1における「保持時間25分まで」とは、trans-イソコフムロンと同定されているピークの出現までを意味する。

また、図1A左の矢印A1で分画される範囲には、保持時間9.7分付近、保持時間11.8分付近、保持時間12.3分付近に特徴的なピークが認められた。

また、図1A右の矢印A2で分画される範囲には、ショルダーピークが認められ、その始点が保持時間32分付近、そのトップ点（ α 酸、 β 酸のピークを除く）は保持時間35分～36分付近、終点は保持時間39分付近であった。

矢印 A 1 で分画される範囲に検出されるピーク群が本明細書における α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物、および β 酸酸化物に該当する。

[表3]

表 3

反応条件	ピーク面積比 (%) (矢印 A 1 + A 2 で分画される範囲のピーク / 全ピーク)
8 0 °C 2 4 時間	9 7 . 0
未処理	1 1 . 1

ここで、全ピークに対する矢印 A 1 で分画される範囲のピークの面積値の比率 (%) は、7 8 . 0 % であった。

[0053] 上記分析方法にてホップまたは上記生成物（ホップ酸化反応産物）に含まれる α 酸、 β 酸、イソ α 酸の定量分析が可能である。定量分析用の標準品としては、 α 酸、 β 酸、イソ α 酸は、例えば American Society of Brewing Chemists (ASBC) から入手可能な Internal Calibration Standards の ICE-2、ICS-I2、ICS-T2 などが利用できる。

[0054] ホップ酸化反応産物中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の定量

また、上記分析方法にてホップ酸化反応産物に含まれる α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物を定量した。具体的には図 1 A の矢印 A 1 の分画範囲の総ピーク面積値からイソ α 酸換算値の定量値として当該成分量を算出した。

[0055] さらにホップ酸化反応産物抽出物中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物は以下の前処理条件でサンプルを前処理した後、上記 H P L C 分析法で定量した。

[0056] ホップ酸化反応産物抽出物中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物、ならびに 7 α -TC0IHs の定量分析前処理法

ホップ酸化反応産物抽出物を水に溶解又は懸濁させた。次に、水溶液中塩酸濃度が 0 . 1 N となるように塩酸を添加し p H を下げ、水層の 2 倍容量のジ

クロロメタンにて α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物を抽出した。次に、ジクロロメタン抽出液を回収し、窒素気流下でジクロロメタンを蒸発させ、エタノールに溶媒を置換し、HPLC分析に供した。定量値の算出は、 α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物については、上述するホップ酸化反応産物中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の定量法に記載した方法で行った。7 α -TC0IHsについては、後述する実施例11に記載の方法で定量した。

ホップ酸化反応産物抽出物を添加した飲料中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物と7 α -TC0IHsについても本前処理法で処理した後、それぞれ定量することができる。

[0057] 実施例2：ホップの酸化反応産物からホップ酸化反応産物抽出物の抽出／不快臭の除去

実施例1の酸化処理に付したホップは酸化反応に起因する脂肪酸などを含んでおり、摂取する態様によっては、この不快臭のため快適な摂取が困難であると考えられた。そこで、不快臭の除去を検討した。

[0058] 実施例1の生成物100gにエタノールを1Lとなるように添加し、55℃で1時間攪拌し、エタノール抽出物を得た。

[0059] 次に、ろ過により抽出残渣を除去し、濃縮を行うことで22gの深緑色固形物（抽出物）を得た。深緑色固形物（抽出物）には不快臭は確認されなかった。

[0060] 抽出物を希釈してHPLC分析に供し、ホップ酸化反応産物（ α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物）が抽出されていることを確認した。全ピークの合計面積値中の α 酸、 β 酸、イソ α 酸のピーク的面積値の比率（％）は、3％であった。全ピークの合計面積値中の図1の矢印A1（ α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物に相当）およびA2で分画される範囲のピーク（ α 酸、 β 酸のピークを除く）の面積値の比率（％）は、97％であった。なお、深緑色固形物（抽出物）のHPLCチャートでは、図1Aの矢印A1（ α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物に相当）およびA

2で分画される範囲において、図1Aと同様の極大値を有するピークおよびショルダーピークが確認された。

[0061] また、深緑色固形物（ホップ酸化反応産物抽出物）および未酸化ホップペレットについて苦味に関する官能評価（パネラー6名）を行ったところ、深緑色固形物（ホップ酸化反応産物抽出物）では、未酸化ホップペレットより苦味が低減していることが確認された。

[0062] 実施例3：酸化処理に付したホップの水抽出法

実施例1のホップを、60℃で120時間まで加熱反応時間を保持し、酸化処理に付したホップを得た。該獲得物100gに水を1Lとなるように添加し、55℃で1時間攪拌し、水抽出物を得た。

[0063] 抽出物をHPLC分析に供したところ、ホップ酸化反応産物が抽出されていることを確認した。全ピークの合計面積値中の α 酸、 β 酸、イソ α 酸のピーク面積値の比率（％）は2％であった。全ピークの合計面積値中の図1Aの矢印A1およびA2で分画される範囲のピーク（ α 酸、 β 酸のピークを除く）の面積値の比率（％）は、98％であった。なお、抽出液のHPLCチャートでは、図1Aの矢印A1およびA2で分画される範囲（ α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物に相当）において、図1Aと同様の極大値を有するピークは確認されたが、ショルダーピークは確認されなかった。

[0064] 実施例4：水抽出物から得たホップ酸化反応産物抽出物の濃縮

実施例3の水抽出物をスプレードライヤー（日本ビュッヒ社製；B-290）を用いて濃縮したところ、深緑色固形物（水抽出物由来）を得た。

抽出物を希釈してHPLC分析に供し、ホップ酸化反応産物抽出物を確認したところ、濃縮前と同様のピーク形状を示しており、全ピークの合計面積値中の α 酸、 β 酸、イソ α 酸のピーク面積値の比率（％）は2％と変化していなかった。また、濃縮前後のエキスの香味に関する官能評価（パネラー4名）を行ったところ、香味変化は見られなかった。

[0065] 実施例5：酸化反応温度、時間の検討

実施例1の方法に従い、ホップペレットを60℃または80℃で酸化処理

し、経時的に生成物を採取しHPLCにて測定し、ピーク全体の面積に対する α 酸、 β 酸およびイソ α 酸のピーク面積の合計のピーク面積比1、および、ピーク全体の面積に対する α 酸、 β 酸およびイソ α 酸以外（図1Aの矢印A1およびA2で分画される範囲に当たる）のピーク面積比2を算出した。また、実施例2と同様に、未加熱および加熱のいずれのサンプルでも官能評価を実施した。ピーク面積に関する結果は以下の通りであった。

[表4]

表4

加熱温度 (℃)	加熱時間	ピーク面積比1 (%)	ピーク面積比2 (%)
未加熱	—	88.9	11.1
60℃	32	26.0	74.0
60℃	48	12.7	87.3
60℃	120	8.0	92.0
80℃	4	25.1	74.9
80℃	8	10.7	89.3
80℃	24	3.0	97.0

[0066] 反応温度・時間に比例し、加熱温度が上昇するとピーク面積比2（図1Aの矢印A1およびA2で分画される範囲： α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物に相当）が大きくなる一方、ピーク1が小さくなり、効率よく苦味の低減が図れることが明らかとなった。また、加熱サンプルのHPLCチャートでは、図1Aの矢印A1およびA2で分画される範囲において、図1Aと同様の極大値を有するピークおよびショルダーピークが確認された。

[0067] また、官能評価の結果、全ての加熱サンプルでは、未加熱（未酸化）よりも苦味が低減していることが確認された。

[0068] 実施例6：低温での酸化処理検討

実施例1の方法に従い、ザーツ種のホップを4℃で5年間保管し、酸化処理を行った。

得られた生成物について、HPLC分析に供した。

[0069] 上記実施例6の生成物の分析時のHPLC分析クロマトグラムを図3に示す。

ホップの品種や反応温度によらず、同様の生成物（ホップ酸化反応産物）を得られることが確認された。

[0070] 実施例 7：ホップ酸化反応産物抽出物による泡質改善試験（非アルコール飲料）

実施例 4 で得られた酸化処理に付したホップ（ホップ酸化反応産物）の水抽出物（以下、「ホップ酸化反応産物抽出物」という： α 酸、 β 酸、イソ α 酸のHPLCピークの面積値の比率(%)は 2 %) またはイソフムロン溶液(α 酸、 β 酸、イソ α 酸のHPLCピークの面積値の比率(%)は 100 %)を試験サンプルとして用い、以下の（１）～（５）の試験方法にしたがって、非アルコール飲料の泡質改善効果を確認した。

[0071] 試験方法

（１）果糖ブドウ糖液糖 6 w/w%、クエン酸 0.12 w/w%（酸度 0.12）、を溶かした溶液に、試験サンプルを添加し、表 5 に示される組成の飲料溶液 1～5 を調製した（ホップ酸化反応産物抽出物およびイソフムロンはエキス中の固形分換算濃度である）。

（２）各飲料溶液を炭酸ガス圧 2.0 kg/cm² となるよう調整した（炭酸入り飲料溶液）。このとき、ガス圧測定は京都電子工業（株）製 GVA-500b を用いた。（１）（２）の操作は 20℃ の室温で行った。

（３）液温を 5℃ に調整した。

（４）測定：500 mL メスシリンダー（高さ 35 cm、外径 5.5 cm・IWAKI 製）の口部より上方 5 cm の位置から炭酸入り飲料溶液 100 mL を、2 L/min の速度で、メスシリンダー中央部に液が落ちるよう注意して注ぎ、生じた泡の体積をメスシリンダーの目盛りから読み取った。また、溶液を注ぎ終わってから泡が消えるまでにかかる時間を測定した。「泡が消えた」という判断は、メスシリンダー上部から見て、液面中央部に泡がなくなり、メスシリンダーの円の外周から 1 cm の範囲に泡が納まったことをもって判断した（泡の消え方は、まず高さがなくなり液面のみが泡がある状態となる。次に、液面中央部から円の外側に向かって泡が消えていく）。

(5) 泡質改善と香味について、パネラー 5 名により評価した。泡感（飲用感）の評価は

パネラー 5 名の話し合いにより決定した。

[0072] [表5]

表 5

No.	基本処方	ホップ酸化反応産物抽出物	イソフムロン
1	果糖ブドウ糖液糖 6w/w% クエン酸 0.12w/w% 炭酸ガス圧 2.0kg/cm ²	-	-
2		10ppm	-
3		50ppm	-
4		-	10ppm
5		-	50ppm

[0073] 試験結果は表 6 に示される通りであった。

非アルコール飲料の泡量については、ホップ酸化反応産物抽出物およびイソフムロンのいずれにおいても、改善効果が認められた。また、ホップ酸化反応産物抽出物濃度 10 ppm の場合、無添加のサンプル 1 と比較して泡量が約 4 倍に増加し、特に濃度 50 ppm（ α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物量として）の場合、約 5 倍に増加した。下記実施例 8 のアルコール飲料での効果と比較して顕著であることが示された。

一方、泡持時間は、イソフムロンよりも、ホップ酸化反応産物抽出物を添加する方が改善していた。特に、ホップ酸化反応産物抽出物濃度 50 ppm の場合、イソフムロン濃度 50 ppm の場合と比較して泡持ち時間が 3 倍に向上していた。

また、泡質（泡の外観）および飲用感もホップ酸化反応産物抽出物品とイソフムロン添加品とで大きく異なっていた。ホップ酸化反応産物抽出物を添加した場合には、泡が細かくシャンパン感が確認された。また、ホップ酸化反応産物抽出物を添加した場合、飲料の香味への影響は確認されなかった。一方、イソフムロンを添加した場合には、泡が大きく、苦味を確認され、炭酸が弾ける感じは確認されなかった。

以上の通り、泡持時間、泡質および飲用感については、ホップ酸化反応産

物抽出物は、イソフムロンよりも、改善効果が高かった。ホップ酸化反応産物抽出物は、イソフムロンよりも総合的な泡質改善効果について評価が高かった。

なお、上記ホップ酸化反応産物抽出物濃度はいずれも、 α 酸、 β 酸およびイソ α 酸量として規定した。

[0074] [表6]

表 6

No.	試験サンプル	泡量 (mL)	泡持時間 (秒)	外観評価	飲用感 (官能評価)
1	—	23	4	大きな泡がすぐ消える。	大きめの泡
2	ホップ酸化反応産物抽出物 10ppm	83	18	上部は大きめの泡 下部は細かい泡	ややシャンパン感あり
3	ホップ酸化反応産物抽出物 50ppm	105	54	No. 2 より細かい 最後が消えにくい	シャンパン感あり 細かな泡が口内で弾ける
4	イソフムロン 10ppm	77	12	No. 2 と同程度の泡感	大きめの泡 苦い
5	イソフムロン 50ppm	90	18	No. 3 より大きい泡 最後まで同じペースで泡が消える	大きめの泡 炭酸が弾ける感じはない 極めて苦い

[0075] 実施例 8：ホップ酸化反応産物抽出物の泡質改善効果(アルコール飲料)

実施例 4 で得られた酸化処理に付したホップの水抽出物（以下、「ホップ酸化反応産物抽出物」という： α 酸、 β 酸、イソ α 酸のHPLCピークの面積値の比率(%)は3%) またはイソフムロン溶液(α 酸、 β 酸、イソ α 酸のHPLCピークの面積値の比率(%)は100%)を試験サンプルとして用い、以下の(1)～(5)の試験方法にしたがって、アルコール飲料の泡感改善効果を確認した。

[0076] 試験方法

(1) 果糖ブドウ糖液糖6%、クエン酸0.12%（酸度0.12）、およびアルコール5%を溶かした溶液に、試験サンプルを添加し、表7に示される組成の飲料溶液6～8を調製した（ホップ酸化反応産物抽出物およびイソフムロンはエキス中の固形分換算濃度）。

以下、ガス圧測定、評価方法等は実施例7(2)～(5)に示した手法と

同様の手法により行った。

[0077] [表7]

表 7

No.	基本処方	ホップ酸化反応産物抽出物	イソフムロン
6	果糖ブドウ糖液糖 6w/w%	—	—
7	クエン酸 0.12w/w%	50ppm	—
8	炭酸ガス圧 2.0kg/cm ² 、アルコール 5w/w%	—	50ppm

[0078] 試験結果は表 8 に示される通りであった。

アルコール飲料の泡量については、ホップ酸化反応産物抽出物添加品およびイソフムロン添加品のいずれにおいても、改善効果が認められた。また、ホップ酸化反応産物抽出物濃度 50 ppm の場合、無添加のサンプル No. 1 と比較して泡量が約 1.3 倍に増加した。一方、泡持時間は、イソフムロンよりも、ホップ酸化反応産物抽出物を添加する方が改善しており、泡持ち時間が 2.6 倍に向上していた。

また、泡質（泡の外観）および飲用感もホップ酸化反応産物抽出物とイソフムロンとで大きく異なっていた。ホップ酸化反応産物抽出物を添加した場合には、泡が細かくシャンパン感が確認された。また、ホップ酸化反応産物抽出物を添加した場合、飲料の香味への影響は確認されなかった。一方、イソフムロンを添加した場合には、泡が大きく、苦味を確認され、炭酸が弾ける感じは確認されなかった。

以上の通り、泡持時間および泡質等について、ホップ酸化反応産物抽出物は、イソフムロンよりも優改善効果が高かった。ホップ酸化反応産物抽出物は、イソフムロンよりも総合的な泡質改善効果について評価が高かった。

なお、上記ホップ酸化反応産物抽出物濃度はいずれも、 α 酸、 β 酸およびイソ α 酸量として規定した。

[0079]

[表8]

表 8

No.	試験サンプル	泡量(mL)	泡持時間(秒)	外観評価	飲用感(官能評価)
6	—	67	5	全体的に大きめの泡	大き目の泡
7	ホップ酸化反応産物 50ppm	87	68	細かく粘り気がある泡 最後が消えにくい	シャンパン感有り 細かな泡が口内で弾ける
8	イソフムロン 50ppm	107	26	No. 2 と同程度かやや大きい	大きめの泡 極めて苦い

[0080] 実施例 9：泡質改善試験(ホップ酸化反応産物抽出物とイソフムロンの混合比)

実施例 4 で得られた酸化処理に付したホップの水抽出物（以下、「ホップ酸化反応産物抽出物」という： α 酸、 β 酸、イソ α 酸のHPLCピークの面積値の比率(%)は3%) およびイソフムロン溶液(α 酸、 β 酸、イソ α 酸のHPLCピークの面積値の比率(%)は100%)を所定の割合で混合して試験サンプルとして用い、以下の(1)～(5)の試験方法にしたがって、含有比の違いによる非アルコール飲料の泡質改善効果を確認した。

なお、本試験では、飲料中のホップ酸化反応産物抽出物およびイソフムロンの合計濃度を50ppm（ホップ酸化反応産物抽出物およびイソフムロンはエキス中の固形分換算濃度）とし、試験サンプルのホップ酸化反応産物抽出物およびイソフムロンの配合比を、100：0、80：20、50：50、20：80または0：100とした。なお、ホップ酸化反応産物抽出物濃度はいずれも、 α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物量として規定した。

[0081] 試験方法

(1) 果糖ブドウ糖液糖6%、クエン酸0.12%（酸度0.12）を溶かした溶液に、試験サンプルを添加し、表9に示される組成の飲料溶液9～14を調製した。

(2)～(5)は、実施例7に記載の方法と同様の手法により行った。

[0082]

[表9]

表 9

No.	基本処方	ホップ酸化反応産物抽出物	イソフムロン
9	果糖ブドウ糖液糖 6% クエン酸 0.12% ガス圧 2.0kg/cm ²	—	—
10		50ppm	0ppm
11		40ppm	10ppm
12		25ppm	25ppm
13		10ppm	40ppm
14		0ppm	50ppm

[0083] 試験結果は表 10 に示される通りであった。

非アルコール飲料の泡量については、ホップ酸化反応産物抽出物およびイソフムロンの配合比がいずれにおいても（サンプル No. 9～14）、添加品の非添加品に比した改善効果が認められた。

一方、泡持時間は、ホップ酸化反応産物抽出物の配合比が大きい場合ほど改善していた。また、泡質（泡の外観）および飲用感もホップ酸化反応産物抽出物の配合比が大きいほど、細かくシャンパン様になることが確認された。

以上の通り、泡持時間および泡質等について、ホップ酸化反応産物抽出物の配合比が大きいほど、改善効果が高かった。ホップ酸化反応産物抽出物は、イソフムロンよりも総合的な泡質改善効果について評価が高かった。なお、ホップ酸化反応産物抽出物濃度はいずれも、 α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物量として規定した。

[0084]

[表10]

表 1 0

No.	試験サンプル	泡量(mL)	泡持時間(秒)	外観評価	飲用感(官能評価)
9	—	12	3	全体的に大きめの泡	大き目の泡
10	ホップ酸化反応産物抽出物 50ppm イソフムロン 0ppm	112	67	上部は大きめの泡 下部は細かい泡 粘り気があり最後が消えにくい	シャンパン感有り 細かな泡が口内で弾ける
11	ホップ酸化反応産物抽出物 40ppm イソフムロン 10ppm	112	57	上部は No. 12 より細かいが やや消えやすい	ややシャンパン感有り 殆ど苦味がない
12	ホップ酸化反応産物抽出物 25ppm イソフムロン 25ppm	107	47	No. 13 と同程度の大きさ 消えやすい	わずかにシャンパン感有り 苦い
13	ホップ酸化反応産物抽出物 10ppm イソフムロン 40ppm	118	41	やや大きい泡	大きめの泡 極めて苦い
14	ホップ酸化反応産物抽出物 0ppm イソフムロン 50ppm	128	30	やや大きい泡 最後まで同じペースで消える	大きめの泡 極めて苦い

[0085] 実施例 1 0：様々な飲料におけるホップ酸化反応産物抽出物の泡質改善効果の確認

ペレット状にしたハラタウヘラクレス種（HHS種）ホップを 6 0℃で 1 2 0 時間まで加熱反応時間を保持し、ホップ酸化反応産物を得た。この反応産物 5 0 g に水を 1 L となるように添加し、5 0℃で 3 0 分攪拌し、水抽出物（以下、「ホップ酸化反応産物抽出物」という）を得た。

上記ホップ酸化反応産物抽出物（ α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物を含有。 α 酸、 β 酸、およびイソ α 酸の HPLC ピークの面積値の比率（％）は 3％）を試験サンプルとして用い、以下の試験方法にしたがって、様々な飲料での泡質改善効果を確認した。

[0086] 1 0－1：炭酸ガス圧の違い

試験方法

（1）グラニュー糖 6％、クエン酸 0. 1 2％（酸度 0. 1 2）を溶かした溶液に所定量の炭酸ガスを溶解させ炭酸飲料溶液 1 5～1 7 とした（表 1 1

）。そして、それぞれにホップ酸化反応産物抽出物由来の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物濃度が0 p p mまたは50 p p mとなるようにホップ酸化反応産物抽出物を添加した。

ガス圧測定法、その他評価方法は実施例7に示した(2)～(5)の手法と同様の手法とした。

[0087] [表11]

表 1 1

	基本処方	炭酸ガス圧 kg/cm ²	備考
15	グラニュー糖 6% クエン酸 0.12%	1.5	低ガス圧
16		2.5	中ガス圧
17		3.6	高ガス圧

[0088] 試験結果は表12に示される通りであった。

ホップ酸化反応産物抽出物を添加することにより、各ガス圧において、泡の体積(泡量)は7～10倍、泡持ち時間は100～200倍に向上しており、泡量および泡持ち時間の向上が確認された。また、泡質(泡の外観)や飲用感もホップ酸化反応産物抽出物添加品が優れていた。よって、ホップ酸化反応産物抽出物添加による泡質改善効果が確認された。

以上の通り、ホップ酸化反応産物抽出物添加による泡質改善効果はどのようなガス圧の炭酸飲料でも発現することが示唆された。

[0089] [表12]

表 1 2

No.	炭酸ガス圧 kg/cm ²	泡量 ml		泡持ち時間 秒	
		ホップ酸化反応産物抽出物 添加	ホップ酸化反応産物抽出物 無添加	ホップ無し	ホップ有り
15	1.5	77	10	4	548
16	2.5	170	23	3	368
17	3.6	260	23	2	467

[0090] 10-1: 甘味料の違い

試験方法

(1) クエン酸0.12% (酸度0.12)を溶かした溶液に、甘味料としてグラニュー糖・人工甘味料(アセスルファムK)を添加し、表13に示される組成の飲料溶液18～20を調製した。そして、それぞれにホップ酸化反応産物抽出物由来の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物濃度が0

p p m または 5 0 p p m となるようにホップ酸化反応産物抽出物を添加した。

ガス圧測定法、その他評価方法は実施例 7 に示した (2) ~ (5) の手法と同様の手法とした。

[0091] [表13]

表 1 3

	基本処方	グラニュー糖 %	人工甘味料(アセスルファムK) %	備考
18	クエン酸 0.12%	0	-	無糖炭酸
19	炭酸ガス圧 2.5kg/cm ²	10	-	砂糖配合炭酸
20		-	0.05	糖質ゼロ炭酸

[0092] 試験結果は表 1 4 に示される通りであった。

ホップ酸化反応産物抽出物を添加することで、各甘味料添加品において、泡の体積（泡量）は 7 ~ 1 5 倍、泡持ち時間は 7 0 ~ 2 0 0 倍に向上しており泡量および泡持時間の向上が確認された。

また、泡質（泡の外観）や飲用感もホップ酸化反応産物抽出物添加品が優れていた。よって、ホップ酸化反応産物抽出物添加による泡質改善効果が確認された。

以上の通り、ホップ酸化反応産物抽出物添加による泡質改善効果はどのような甘味料の炭酸飲料でも発現することが示唆された。

[0093] [表14]

表 1 4

No.	試験サンプル	泡量 ml		泡持時間 秒	
		ホップ酸化反応産物抽出物 無添加	ホップ酸化反応産物抽出物 添加	ホップ酸化反応産物抽出物 無添加	ホップ酸化反応産物抽出物 添加
18	グラニュー糖 0%	23	170	3	368
19	グラニュー糖 10%	10	157	2	402
20	人工甘味料(アセスルファムK) 0.05%	13	177	2	140

[0094] 1 0 - 3 : 配合原料の違い

試験方法

(1) グラニュー糖 6 %、クエン酸 0. 1 2 %（酸度 0. 1 2）、グレープフルーツ果汁、モルトエキス、紅茶エキス、香料を原料として、表 1 5 に示される組成の炭酸飲料溶液 2 1 ~ 2 4 を調製した。そして、それぞれにホップ酸化反応産物抽出物由来の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物、および β 酸酸化

物濃度が0 p p m又は5 0 p p mとなるようにホップ酸化反応産物抽出物を添加した。

ガス圧測定法、その他評価方法は実施例 7 に示した (2) ~ (5) の手法と同様の手法とした。

[0095] [表15]

表 1 5

基本処方	グレープフルーツ果汁 %	モルトエキス %	紅茶エキス %	香料 %	備考
21 グラニュー糖 6%	10	-	-	-	果汁入り炭酸飲料
22 クエン酸 0.12%	-	0.25	-	-	ノンアルコールビールテイスト炭酸
23 炭酸ガス圧 2.5kg/cm ²	-	-	0.1	-	紅茶炭酸飲料
24	-	-	-	0.1	一般的な清涼飲料

[0096] 試験結果は表 1 6 に示される通りであった。

ホップ酸化反応産物抽出物を添加することで、各原料において、泡の体積（泡量）は 1. 2 ~ 1. 7 倍、泡持ち時間は 1. 2 ~ 4 0 倍に向上しており泡量および泡持時間の向上が確認された。

また、泡質（泡の外観）や飲用感もホップ酸化反応産物抽出物添加品が優れていた。よって、ホップ酸化反応産物抽出物添加による泡質改善効果が確認された。

以上の通り、ホップ酸化反応産物抽出物添加による泡質改善効果はどのような原料の炭酸飲料でも発現することが示唆された。

[0097] [表16]

表 1 6

No.	試験サンプル	泡量 ml		泡持時間 秒	
		ホップ酸化反応産物抽出物 無添加	ホップ酸化反応産物抽出物 添加	ホップ酸化反応産物抽出物 無添加	ホップ酸化反応産物抽出物 添加
21	グレープフルーツ果汁 10%	100	177	63	244
22	モルトエキス 0.25%	110	157	334	463
23	紅茶エキス 0.1%	90	107	273	320
24	香料 0.1%	63	153	7	268

[0098] 1 0 - 4 : pHの違い

試験方法

(1) グラニュー糖 6 %、クエン酸またはクエン酸三 N a を添加した、表 1 7 に示される組成の飲料溶液 2 5 ~ 2 6 を調製した。そして、それぞれにホップ酸化反応産物抽出物由来の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物濃度が 0 p p m または 5 0 p p m となるようにホップ酸化反応産物抽出物

を添加した。

ガス圧測定法、その他評価方法は実施例 7 に示した (2) ~ (5) の手法と同様の手法とした。

[0099] [表17]

表 1 7

	基本処方	クエン酸 %	クエン酸三Na %	備考
25	グラニュー糖 6%	0.12	-	pH3.5
26	炭酸ガス圧 2.5kg/cm ²	-	0.12	pH7.0

[0100] 試験結果は表 1 8 に示される通りであった。

ホップ酸化反応産物抽出物を添加することで、各 pH において、泡の体積 (泡量) は 7 ~ 14 倍、泡持ち時間は 100 ~ 120 倍に向上しており泡量および泡持ち時間の向上が確認された。また、泡質 (泡の外観) や飲用感もホップ酸化反応産物抽出物添加品が優れていた。よって、ホップ酸化反応産物抽出物添加による泡質改善効果が確認された。

以上の通り、ホップ酸化反応産物抽出物添加による泡質改善効果はどのような pH の炭酸飲料でも発現することが示唆された。

[0101] [表18]

表 1 8

No.	試験サンプル	泡量 ml		泡持ち時間 秒	
		ホップ酸化反応産物抽出物 無添加	ホップ酸化反応産物抽出物 添加	ホップ酸化反応産物抽出物 無添加	ホップ酸化反応産物抽出物 添加
25	クエン酸 0.12%	23	170	3	368
26	クエン酸三Na 0.12%	13	183	2	203

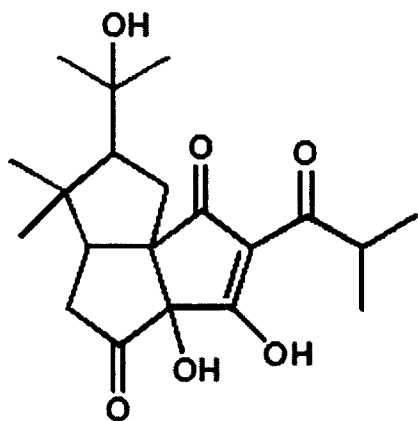
[0102] 実施例 1 1 : ホップ酸化反応産物由来の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の構成成分 7α -TC0IH に関する分析

ホップ酸化反応産物またはその抽出物中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の構成成分として 7α -トリシクロオキシイソコフムロン (7α -tricyclooxyisocohumulone : 7α -TC0IcoH : 式 1)、 7α -トリシクロオキシイソコフムロン (7α -tricyclooxyisohumulone : 7α -TC0IH : 式 2)、 7α -トリシクロオキシイソアドフムロン (7α -tricyclooxyisoadhumulone : 7α -TC0IadH : 式 3) が含まれることを確認した (本明細書では、上述の通り、 7α -TC0

IcoH、 7α -TCOIHおよび 7α -TCOIadHをまとめて 7α -TCOIHsという)。

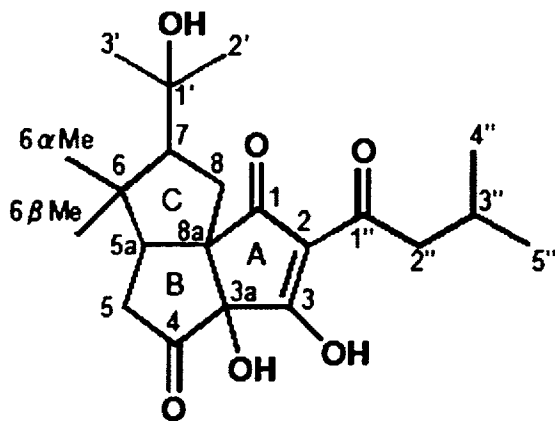
[0103] [化1]

式 1



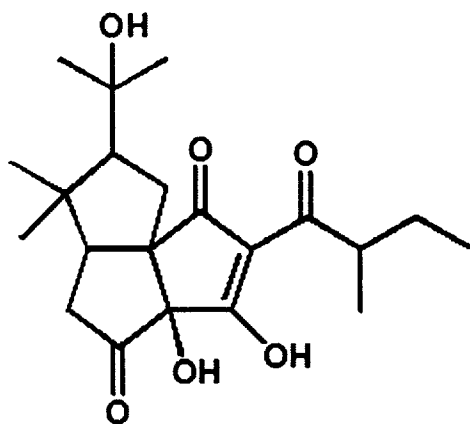
[0104] [化2]

式 2



[0105] [化3]

式 3



[0106] 7α -TC0IHsはホップ酸化反応産物からクロマトグラフィー等の公知の分画手法により単離・精製した。

7α -TC0IHsのうち、単離した 7α -TC0IHの精密質量測定の結果 (m/z 377.1964 [M-H]⁻、(calcd. for C₂₁H₂₉O₆, 377.1970)、 7α -TC0IHの分子式はC₂₁H₃₀O₆であると推定された。

また、 7α -TC0IHの¹H、¹³C-NMRの結果は、表19に示す通りであった。さらに、各種2次元NMR測定の結果から 7α -TC0IHの平面構造を決定した。

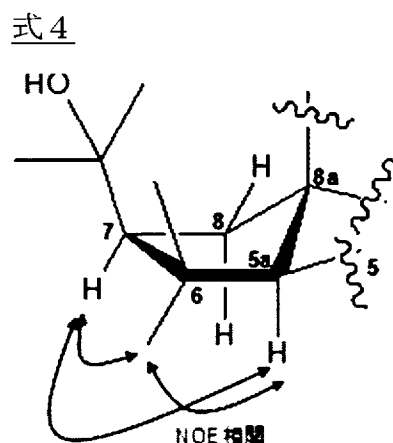
[0107] [表19-1]

表 1 9

1H NMR (400MHz CD ₃ OD), 13C NMR (100MHz CD ₃ OD)		
position	1H	13C
1	-	208.3
2	-	111.9
3	-	196.7
3a	-	86.0
4	-	213.3
5	2.42 (1H, dd, $J = 18.0, 9.2$ Hz), 2.22 (1H, d, $J = 18.0$ Hz)	36.2
5a	2.49 (1H, d, $J = 9.2$ Hz)	56.3
6	-	46.3
6 α Me	0.72 (3H, s)	17.5
6 β Me	1.16 (3H, s)	29.5
7	2.09 (1H, m)	61.7
8	2.32 (1H, dd, $J = 13.0, 13.0$ Hz), 1.98 (1H, dd, $J = 13.0, 7.2$ Hz)	30.7
8a	-	59.4
1'	-	73.3
2'	1.31 (3H, s)	30.3
3'	1.27 (3H, s)	30.6
1''	-	201.5
2''	2.76 (1H, dd, $J = 14.6, 6.7$ Hz), 2.72 (1H, dd, $J = 14.6, 7.0$ Hz)	48.6
3''	2.11 (1H, m)	26.6
4''	0.94 (3H, d, $J = 6.6$ Hz)	23.0
5''	0.94 (3H, d, $J = 6.6$ Hz)	22.9

[0108] また、6 α Meおよび6 β Me基のケミカルシフト値、ならびにNOESY測定結果より、C環部の相対立体配置に関しては、式4に示す通り、7位の1-hydroxy-1-methylethyl基が α 配置であることが示唆された。

[0109] [化4]



[0110] ホップ酸化反応産物もしくはその抽出物または抽出物を含む飲料中の7 α -TC0IHsは単離、精製した7 α -TC0IHを標準品としてHPLCまたはLC-MS等の手法により定量することが可能である。以下にホップ酸化反応産物中の7 α -TC0IHsの分析例を示す。

[0111] [HPLC条件]

カラム : L-column2 2.1mm I.D. x 150mm 粒子径 $3\mu\text{m}$

流速：0.375mL/min

溶出溶媒A：5mM ギ酸アンモニウム (pH8.5)

溶出溶媒B：アセトニトリル

注入量：3 μ L

カラム温度：40℃

検出波長： 270nm

グラジエントプログラム：

[0112] [表19-2]

Time min	% B
0	10
39	36
44	80
52	80
53	10
61	STOP

[0113] ホップを60℃120時間酸化処理に付して得たホップ酸化反応産物を実施例1記載の前処理を行ったのち、上記記載のHPLC条件にて分析した結果を図4に示す。図4中Aが7 α -TCOIcoH、Bが7 α -TCOIadH、Cが7 α -TCOIHに対応する。

[0114] 実施例12：ホップ酸化反応産物中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物ならびに7 α -TCOIHsの定量

ホップの酸化の進行とともに、ホップ酸化反応産物に含まれる α 酸酸化物・イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物ならびに7 α -TCOIHsの量は増加する。図5にホップを様々な条件で酸化反応に付して得られたホップ酸化反応産物中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の量と、7 α -TCOIHs量とをプロットした。

[0115] ホップ酸化反応産物中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の量と7 α -TCOIHs量とには相関が認められた（相関係数 $r = 0.939$ ）。

また、ホップ酸化反応産物抽出物中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の量に対する7 α -TCOIHsの量は、ホップ酸化反応産物調製時の品種、酸化条件および抽出物の抽出条件によって変動したが、約1.5～20質量%の範囲であった。

[0116] 実施例13：飲料中のホップ酸化反応産物由来 α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物、ならびに7 α -TCOIHsの安定性

実施例10で調整したホップ酸化反応産物抽出物0.6%、クエン酸0.08%、クエン酸三ナトリウム0.03%を用いてpH3.4の炭酸飲料（炭酸ガス圧2.5kg/cm²）を調製し、65℃10分と同程度の殺菌に伏した後、加熱遮光保存、曝光保存に処した。その後、実施例1および11に記載の方法にて飲料中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の濃度、ならびに7 α -TCOIHs濃度を定量した。結果を表20に示す。

[0117]

[表20]

表 2 0

保存条件	α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物濃度 ppm	対初発 (%)	7 α -TCOIHs濃度 ppm	対初発 (%)
初発	119.5	100.0	16.9	100.0
殺菌後	115.3	96.5	16.3	96.3
20°C 2w	118.4	99.1	16.8	99.3
35°C 2w	117.2	98.1	16.7	98.6
50°C 2w	111.9	93.7	15.0	88.5
10°C3000Lxs 2w	108.0	90.4	15.4	91.0

[0118] 飲料中でホップ酸化反応産物由来の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物、ならびに7 α -TCOIHsはいずれも安定であり、泡持ち改善効果が長期にわたって維持されることが示唆された。

[0119] 実施例 1 4 : ホップ酸化反応産物中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物成分の濃度、および7 α -TCOIHsと泡質改善効果

実施例 1 0 で調整したホップ酸化反応産物抽出物を用いて、その添加量と泡質改善効果との関係性を評価した。

試験方法

(1) グラニュー糖 6 %、クエン酸 0. 1 2 % (酸度 0. 1 2) を溶かした溶液に、飲料中のホップ酸化反応産物抽出物由来の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の濃度を 1 ~ 1 0 0 0 p p m となるように添加し、飲料溶液 2 7 ~ 3 4 とした (表 2 1)。

ガス圧測定法、その他評価方法は実施例 7 に示した (2) ~ (5) の手法と同様の手法とした。

[0120] [表21]

表 2 1

基本処方	α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物
27	0ppm
28	1ppm
29	3ppm
30	10ppm
31	50ppm
32	100ppm
33	500ppm
34	1000ppm

[0121] 試験結果は表 2 2 に示される通りであった。

α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の濃度を 1 ~ 1 0 0 0 p p m (7α -TC0IHsの濃度として 0. 1 4 1 ~ 1 4 1 p p m) の間で添加することにより、濃度依存的に泡量は 3 ~ 1 5 0 倍、泡持ち時間は 1 0 0 ~ 1 2 0 倍以上に増加した。

すなわち、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物の濃度が 1 ~ 1 0 0 0 p p m (7α -TC0IHsの濃度として 0. 1 4 1 ~ 1 4 1 p p m) の範囲において泡質向上効果が示された。外観味覚への影響を鑑みると、泡質（泡の外観、データ示さず）および飲用感が 1 0 0 0 p p m (7α -TC0IHsの濃度として 1 4 1 p p m) で低下傾向にあったことから、1 ~ 5 0 0 p p m (7α -TC0IHsの濃度として 0. 1 4 1 ~ 7 0. 5 p p m) とすることが好ましいと考えられた。また、好ましい苦味が泡感により影響を与えることや苦味の苦手な需要者にも認容されうることから、1 0 ~ 4 0 0 p p m (7α -TC0IHsの濃度として 0. 1 4 1 ~ 5 6. 4 p p m)、さらには 5 0 ~ 4 0 0 p p m (7α -TC0IHsの濃度として 7. 1 9 1 ~ 5 6. 4 p p m) とすることが好ましいと考えられた。

[0122] [表22]

表 2 2

No.	試験サンプル濃度 (α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物)	7α -TC0IHs濃度 open	泡量 ml	泡持ち時間 秒	飲用感(苦味)
27	0ppm	0ppm	13	2	
28	1ppm	0. 141ppm	37	7	泡感があり、殆どボディ感を感じない
29	3ppm	0. 423ppm	83	43	泡感があり、僅かにボディ感を感じる
30	10ppm	1. 41ppm	107	103	泡感が増し、ボディ感を感じる
31	50ppm	7. 05ppm	183	280	泡感が増し、わずかな苦味が付与され、ボディ感が増強される
32	100ppm	14. 1ppm	170	368	泡感が増し、真やかな苦味が付与され、ボディ感が増強される
33	500ppm	70. 5ppm	233	460	泡感とボディ感が増強されるが、ビールと同程度の苦味を感じ、子供には飲容されにくい
34	1000ppm	141ppm	213	450	泡感はいやが、強い苦味を感じ、飲用困難なレベル

[0123] 実施例 1 5 : 7α -TC0IHsの濃度と泡質改善効果

複数のホップ酸化反応産物抽出物を用意し、 7α -TC0IHsの濃度と泡質改善効果を評価した。

[サンプル]

(i) HPEペレットを20℃熟成品からのホップ酸化反応産物抽出物（ α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物）として1ppmまたは10ppm含有する飲料（ 7α -TC0IHsとしては0. 038ppmまたは0. 38ppm含有）

(ii) HPEペレットを 4℃熟成品からのホップ酸化反応産物抽出物 (α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物) として 10ppm 含有する飲料 (7 α -TC0IHs としては 0.36ppm 含有)

(iii) HHSペレットを 80℃熟成品からのホップ酸化反応産物抽出物 (α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物) として 500ppm 含有する飲料 (7 α -TC0IHs としては 105ppm 含有)

[0124] [試験方法]

(1) グラニュー糖 6%、クエン酸 0.12% (酸度 0.12) を溶かした溶液に、試験サンプルを添加し、表 23 に示される組成の飲料溶液 35~39 を調製した。

ガス圧測定法、その他評価方法は実施例 7 に示した (2) ~ (5) の手法と同様の手法とした。

[0125] [表23]

表 2 3

	基本処方	α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物および β 酸酸化物	7 α -TC0IHs	備考
35		0ppm	0ppm	-
36	グラニュー糖 6%	1ppm	0.038ppm	HPE20℃熟成品
37	クエン酸 0.12%	10ppm	0.38ppm	HPE4℃熟成品
38	炭酸ガス圧 2.5kg/cm ²	10ppm	0.36ppm	HPE20℃熟成品
39		500ppm	105ppm	HHS80℃熟成品

[0126] 試験結果は表 24 に示される通りであった。7 α -TC0IHs を 0.038~105ppm 添加した飲料において、濃度依存的に泡量は 6~11 倍、泡持ち時間は 4~90 倍以上に増加した。

すなわち、7 α -TC0IHs を 0.038~105ppm 添加した飲料において、泡質向上効果が示された。

外観味覚への影響を鑑みると、泡質 (泡の外観、データ示さず) および飲用感が 105ppm で低下傾向にあったことから、飲料中の濃度は 80ppm 未満とすることがより好ましいと考えられた。

[0127]

[表24]

表 2 4

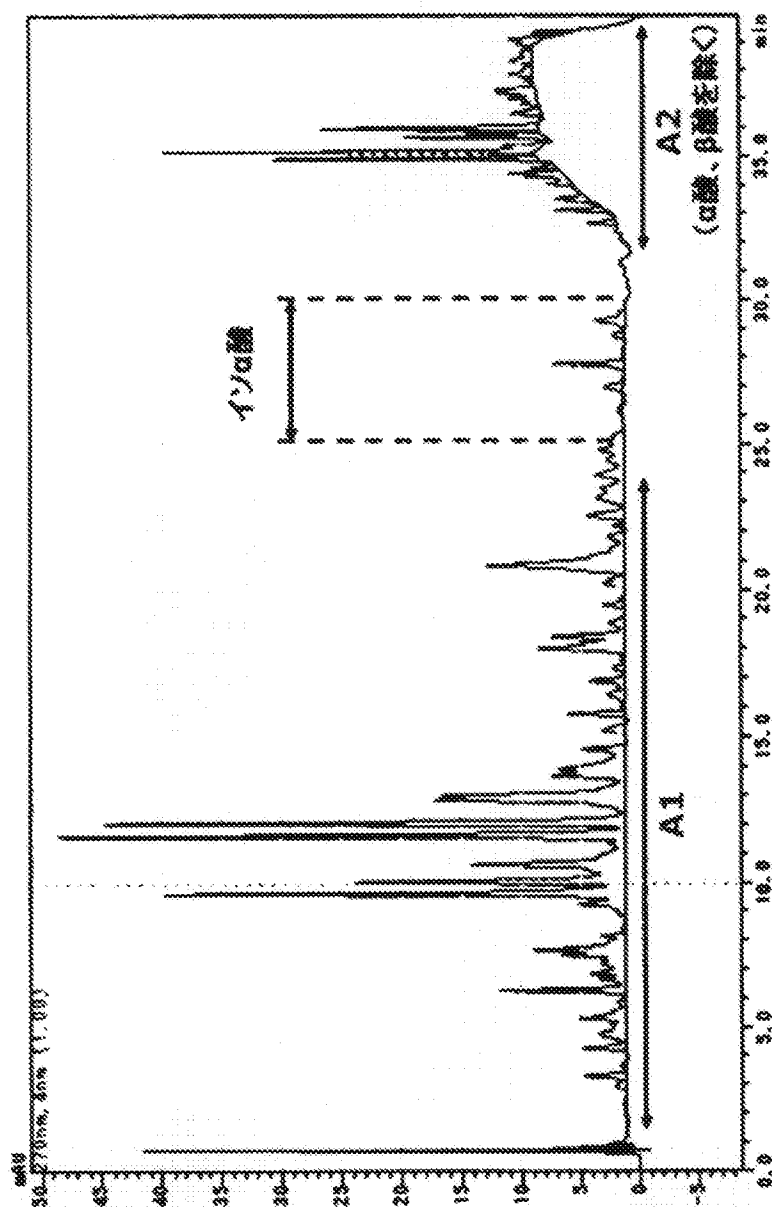
No.	試験サンプル	7α -TCOHIs濃度 ppm	泡量 ml	泡持時間 秒	飲用感(苦味)
35	ホップ無添加	0ppm	13	2	
36	HPE20°C熟成品使用	0.038ppm	87	9	苦味なく、ボディ感増える
37	HPE4°C熟成品使用	0.38ppm	127	96	苦味なく、ボディ感増える
38	HPE20°C熟成品使用	0.36ppm	127	115	僅かに苦味を感じ、ボディ感増える
39	HHS80°C熟成品使用	105ppm	147	183	苦味を感じ、飲用困難なレベル

請求の範囲

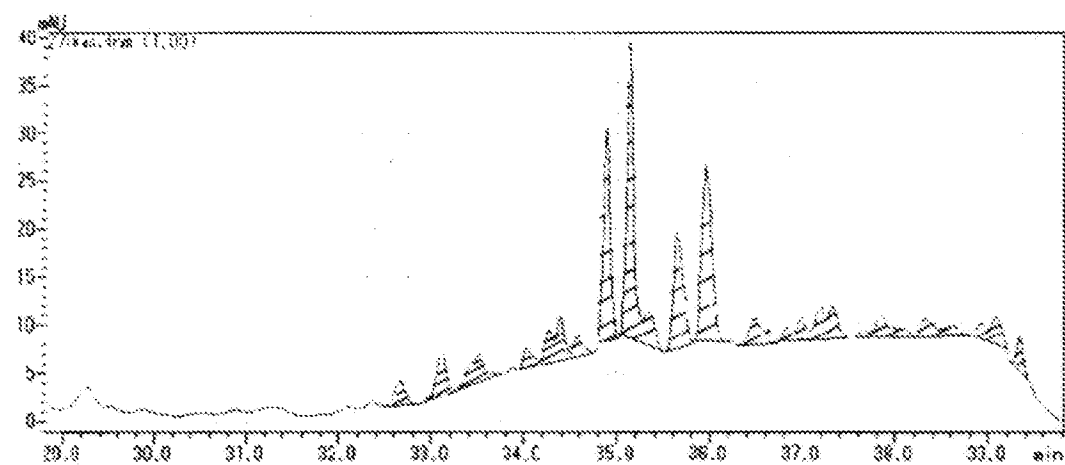
- [請求項1] ホップ酸化反応産物を含有する、泡質の改善された発泡性飲料。
- [請求項2] 前記ホップ酸化反応産物が、そのHPLC分析による総ピーク面積に対するイソ α 酸、 α 酸および β 酸のピーク面積の割合が20%以下である、請求項1に記載の発泡性飲料。
- [請求項3] 前記ホップ酸化反応産物の飲料中の濃度が10～500ppmである、請求項1または2に記載の発泡性飲料。
- [請求項4] 前記ホップ酸化反応産物が、ホップ酸化反応産物抽出物である、請求項1～3のいずれか一項に記載の発泡性飲料。
- [請求項5] 前記ホップ酸化反応産物抽出物が、ホップ酸化反応産物の水性媒体抽出物である、請求項1～4のいずれか一項に記載の発泡性飲料。
- [請求項6] 飲料中の α 酸酸化物、イソ α 酸酸化物、および β 酸酸化物の合計含有量が0.01～400ppmである、請求項1～5のいずれか一項に記載の発泡性飲料。
- [請求項7] 飲料中の7 α -トリシクロオキシイソコフムロン、7 α -トリシクロオキシイソフムロンおよび7 α -トリシクロオキシイソアドフムロンの合計含有量が0.01～75ppmである、1～6のいずれか一項に記載の発泡性飲料。
- [請求項8] 飲料中の7 α -トリシクロオキシイソコフムロン、7 α -トリシクロオキシイソフムロンおよび7 α -トリシクロオキシイソアドフムロンの合計含有量が0.1～50ppmである、1～7のいずれか一項に記載の発泡性飲料。
- [請求項9] ホップ酸化反応産物を飲料に含有させる工程を含む、泡質の改善された発泡性飲料の製造方法。
- [請求項10] 前記ホップ酸化反応産物がホップ酸化反応産物抽出物である、請求項9に記載の発泡性飲料の製造方法。
- [請求項11] ホップ酸化反応産物を飲料に含有させる工程を含む、発泡性飲料の泡質改善方法。

- [請求項12] 前記ホップ酸化反応産物がホップ酸化反応産物抽出物である、請求項 1 1 に記載の泡質改善方法。
- [請求項13] 前記ホップ酸化反応産物抽出物を有効成分とする、発泡性飲料の泡質改善剤。
- [請求項14] 前記ホップ酸化反応産物抽出物が、ホップ酸化反応産物の水性媒体抽出物である、請求項 1 3 に記載の泡質改善剤。
- [請求項15] 発泡性飲料の泡質改善剤としての、ホップ酸化反応産物抽出物の使用。
- [請求項16] 前記ホップ酸化反応産物抽出物が、ホップ酸化反応産物の水性媒体抽出物である、請求項 1 5 に記載の使用。

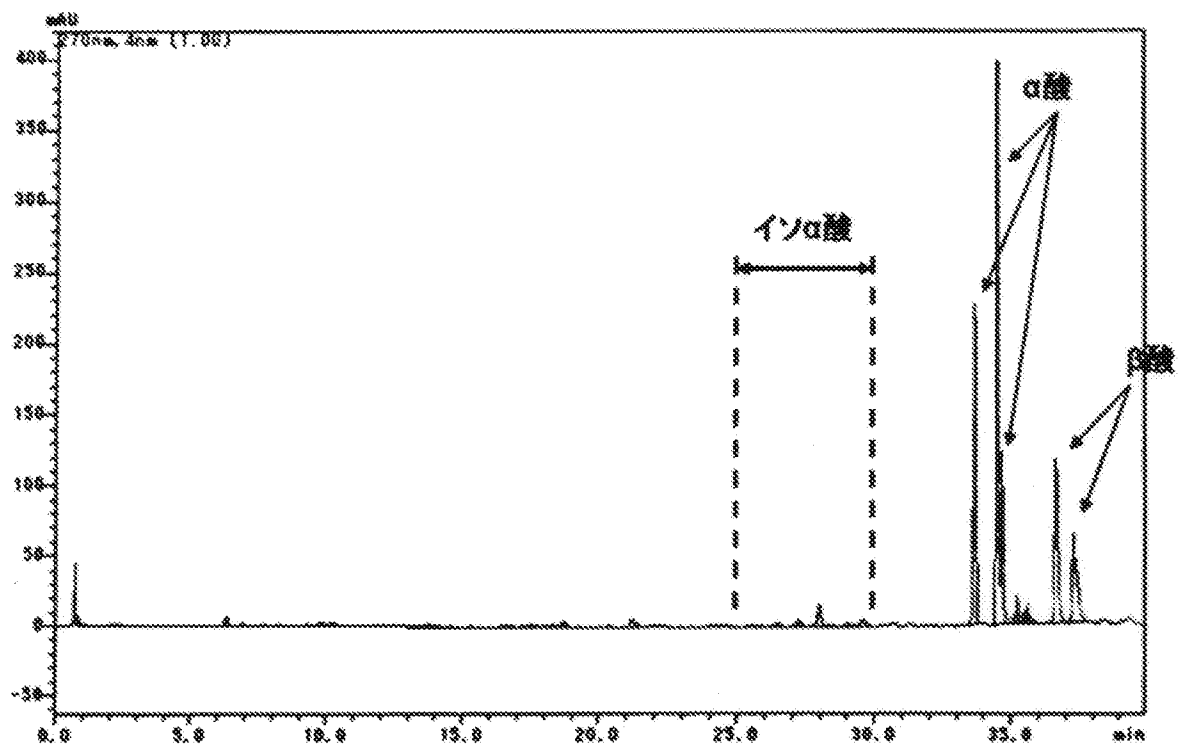
[図1A]



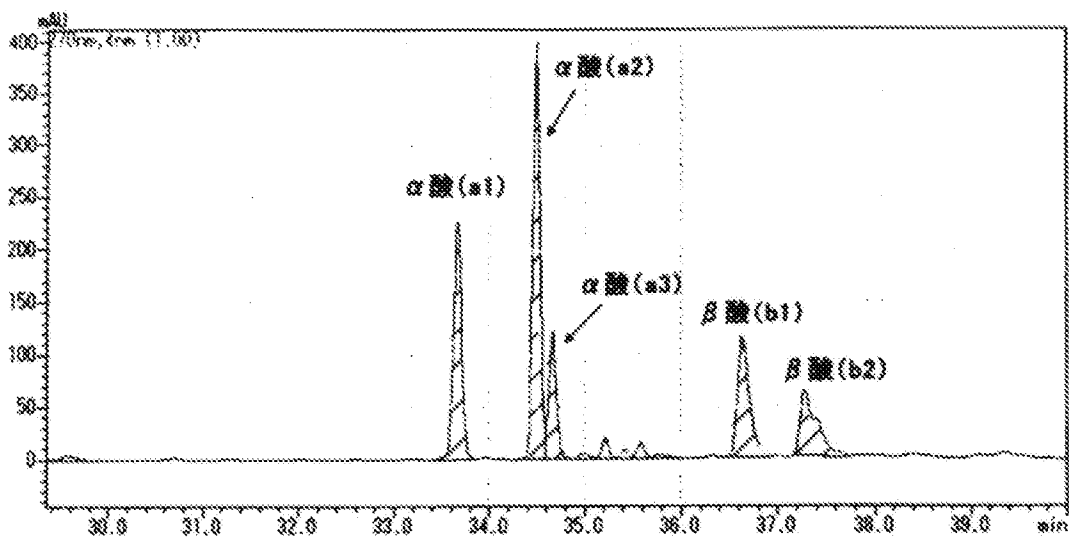
[図1B]



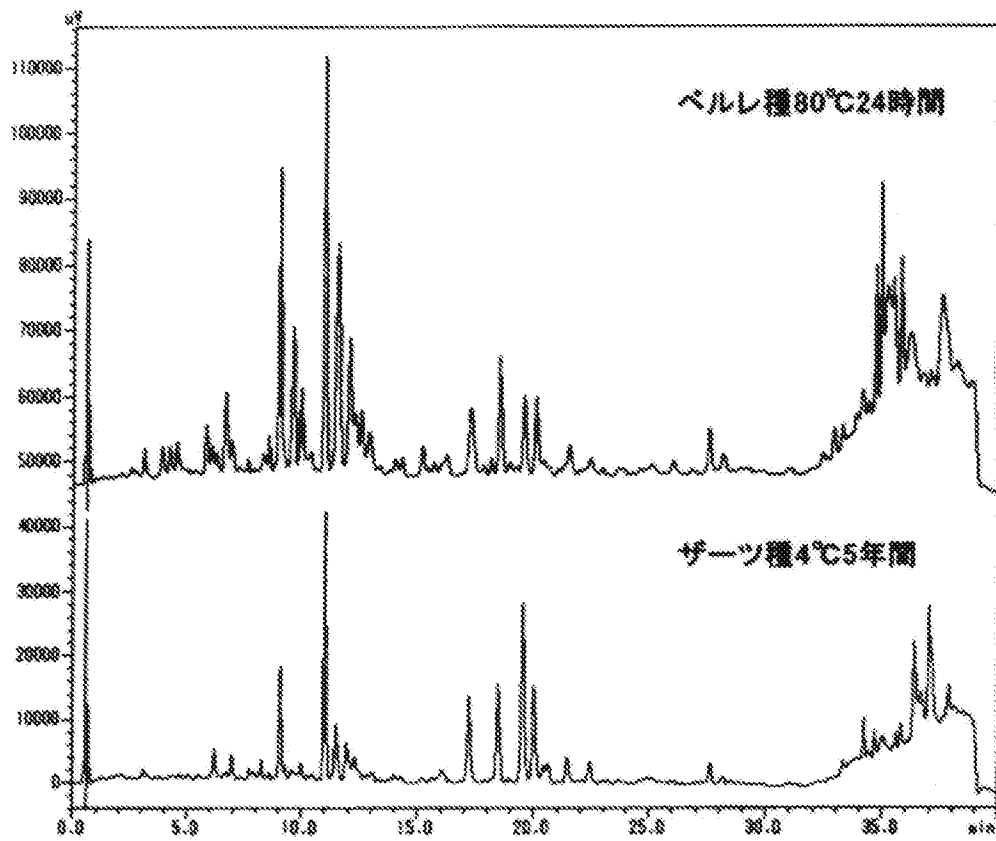
[図2A]



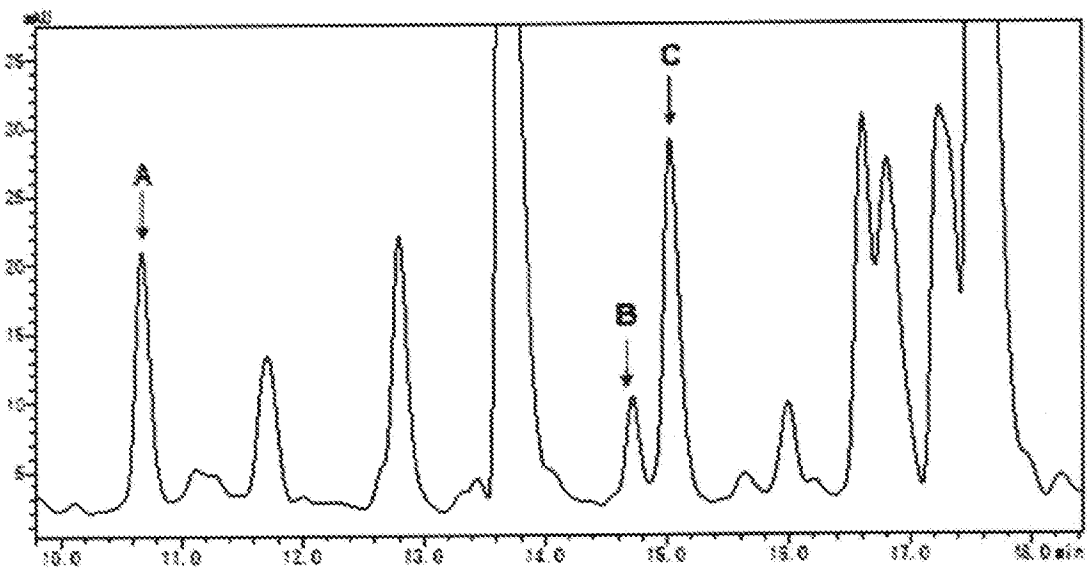
[図2B]



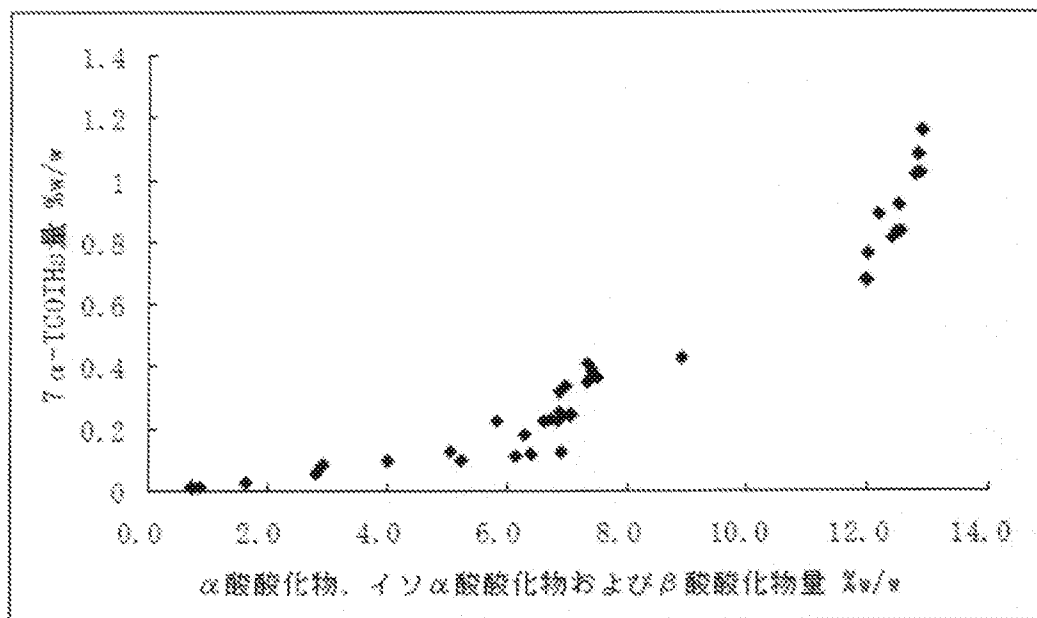
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C12C3/00(2006.01)i, A23L2/00(2006.01)i, C12G3/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C12C3/00, A23L2/00, C12G3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/MEDLINE/WPIDS/BIOSIS (STN), JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> Y	JP 2008-212041 A (Asahi Breweries, Ltd.), 18 September 2008 (18.09.2008), (Family: none)	<u>1, 9, 11</u> 2-8, 10, 12-16
<u>Y</u> A	DE CLERCK J, The process of wort boiling, Brewers Digest, 1967, Vol.42, No.3, pp.96-99	<u>2-8, 10, 12-16</u> 1, 9, 11
<u>Y</u> A	WO 2003/068205 A1 (Kirin Brewery Co., Ltd.), 21 August 2003 (21.08.2003), & US 2006/0233902 A1 & US 2010/0080862 A1 & EP 1481671 A1	<u>2-8, 10, 12-16</u> 1, 9, 11
A	WO 2009/050905 A1 (Sapporo Breweries Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 September, 2013 (19.09.13)

Date of mailing of the international search report
01 October, 2013 (01.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067013

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-228634 A (Kirin Brewery Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), (Family: none)	1-16
A	JP 2007-89439 A (Kirin Brewery Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), (Family: none)	1-16
A	JP 61-1374 A (Scottish & Newcastle Breweries PLC), 07 January 1986 (07.01.1986), & US 4717580 A & US 4839189 A & EP 161806 A2	1-16
A	WO 2010/143719 A1 (Kirin Holdings Co., Ltd.), 16 December 2010 (16.12.2010), & US 2012/0270950 A1 & EP 2441463 A1	1-16
A	LAM KC et al., Aging of hops and their contribution to beer flavor, J. Agric. Food Chem., 1986, Vol.34, No.4, pp.763-770	1-16
A	SRECEC S et al., HOP PELLETS TYPE 90: INFLUENCE OF MANUFACTURE AND STORAGE ON LOSSES OF α -ACIDS, Acta Aliment., 2009, Vol.38, No.1, pp.141-147	1-16
A	PEACOCK V, Fundamentals of hop chemistry, Technical Quarterly - Master Brewers Association of the Americas, 1998, Vol.35, No.1, pp.4-8	1-16
A	INTELMANN D et al., On the Autoxidation of Bitter-Tasting Iso- α -acids in Beer, J. Agric. Food Chem., 2010, Vol.58, No.8, pp.5059-5067	1-16
A	GARCIA-VILLALBA R et al., Analysis of Hop Acids and Their Oxidized Derivatives and Iso- α -acids in Beer by Capillary Electrophoresis- Electrospray Ionization Mass Spectrometry, J. Agric. Food Chem., 2006, Vol.54, No.15, pp.5400-5409	1-16
A	WARTGEN K et al., Tricyclooxyisohumulone: a new autoxidation product of humulone, Planta Medica, 1991, Vol.57, No.5, pp.498-499	1-16
A	VERZELE M et al., High performance liquid chromatography analysis of colupulone oxidation products in hops and in beer, Journal of the American Society of Brewing Chemists, 1983, Vol.41, No.2, pp.57-60	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067013

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2012/081675 A1 (Kirin Holdings Co., Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), (Family: none)	1-16
P,X	WO 2012/081676 A1 (Kirin Holdings Co., Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), (Family: none)	1-16
P,A	TANIGUCHI Y et al., Identification and Quantification of the Oxidation Products Derived from α -Acids and β -Acids During Storage of Hops (<i>Humulus lupulus</i> L.), J. Agric. Food Chem., 2013.03.27, Vol.61, No.12, pp.3121-3130, Epub 2013.03.07	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C12C3/00(2006.01)i, A23L2/00(2006.01)i, C12G3/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C12C3/00, A23L2/00, C12G3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/MEDLINE/WPIDS/BIOSIS(STN), JSTPlus(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
<u>X</u> Y	JP 2008-212041 A（アサヒビール株式会社）2008.09.18, （ファミリーなし）	<u>1, 9, 11</u> 2-8, 10, 12-16
<u>Y</u> A	DE CLERCK J, The process of wort boiling, Brewers Digest, 1967, Vol.42, No.3, pp.96-99	<u>2-8, 10, 12-16</u> 1, 9, 11
<u>Y</u> A	WO 2003/068205 A1（麒麟麦酒株式会社）2003.08.21, & US 2006/0233902 A1 & US 2010/0080862 A1 & EP 1481671 A1	<u>2-8, 10, 12-16</u> 1, 9, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

西村 亜希子

4 N

3 4 3 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3488

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/050905 A1 (サッポロビール株式会社) 2009. 04. 23, (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2008-228634 A (麒麟麦酒株式会社) 2008. 10. 02, (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2007-89439 A (麒麟麦酒株式会社) 2007. 04. 12, (ファミリーなし)	1-16
A	JP 61-1374 A (スコティッシュ アンド ニューキャッスル ブレ ウエリーズ パブリック リミティド カンパニー) 1986. 01. 07, & US 4717580 A & US 4839189 A & EP 161806 A2	1-16
A	WO 2010/143719 A1 (麒麟ホールディングス株式会社) 2010. 12. 16, & US 2012/0270950 A1 & EP 2441463 A1	1-16
A	LAM KC et al., Aging of hops and their contribution to beer flavor, J. Agric. Food Chem., 1986, Vol.34, No.4, pp.763-770	1-16
A	SRECEC S et al., HOP PELLETS TYPE 90: INFLUENCE OF MANUFACTURE AND STORAGE ON LOSSES OF α -ACIDS, Acta Aliment., 2009, Vol.38, No.1, pp.141-147	1-16
A	PEACOCK V, Fundamentals of hop chemistry, Technical Quarterly - Master Brewers Association of the Americas, 1998, Vol.35, No.1, pp.4-8	1-16
A	INTELMANN D et al., On the Autoxidation of Bitter-Tasting Iso- α -acids in Beer, J. Agric. Food Chem., 2010, Vol.58, No.8, pp.5059-5067	1-16
A	GARCIA-VILLALBA R et al., Analysis of Hop Acids and Their Oxidized Derivatives and Iso-a-acids in Beer by Capillary Electrophoresis-Electrospray Ionization Mass Spectrometry, J. Agric. Food Chem., 2006, Vol.54, No.15, pp.5400-5409	1-16
A	WARTGEN K et al., Tricycloxyisohumulone: a new autoxidation product of humulone, Planta Medica, 1991, Vol.57, No.5, pp.498-499	1-16

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	VERZELE M et al., High performance liquid chromatography analysis of colupulone oxidation products in hops and in beer, Journal of the American Society of Brewing Chemists, 1983, Vol. 41, No. 2, pp. 57-60	1-16
P, X	WO 2012/081675 A1 (キリンホールディングス株式会社) 2012. 06. 21, (ファミリーなし)	1-16
P, X	WO 2012/081676 A1 (キリンホールディングス株式会社) 2012. 06. 21, (ファミリーなし)	1-16
P, A	TANIGUCHI Y et al., Identification and Quantification of the Oxidation Products Derived from α -Acids and β -Acids During Storage of Hops (<i>Humulus lupulus</i> L.), J. Agric. Food Chem., 2013. 03. 27, Vol. 61, No. 12, pp. 3121-3130, Epub 2013. 03. 07	1-16