

柑橘の香気成分を活かした蒸留酒の製造

宮岡俊輔 森本 聡

Production of the distilled liquor flavored with citrus fruits

MIYAOKA Shunsuke and MORIMOTO Satoshi

地域特産のアルコール飲料を開発するため、柑橘果皮を用いて、そのエタノール浸漬物を減圧蒸留し、柑橘の精油成分が有する芳香特性を活かした蒸留酒の製造技術を検討した。

5種類の柑橘果皮を用いて蒸留酒を試作したところ、製成した蒸留酒の香りは、各柑橘の特徴がよく出たものとなった。試作した5種類のうち3種の精油成分は、リモネンが主体であったが、日向夏とタロッコでは、含酸素化合物が多く、特徴的な香気を有したものとして有望と考えられた。また、柑橘を原料とした飲料の多くで問題となるリモノイド（苦味）は、試作した蒸留酒では2 mg/L以下となり、苦味の問題はなかった。リモネンが少なく、含酸素化合物が多くなるように減圧蒸留条件を最適化したところ、蒸留圧力 55mmHg、蒸留温度 60℃が最も良好であった。また、蒸留前の抽出工程が蒸留酒の精油成分に大きく影響しており、リモネンが少なく、含酸素化合物が多く抽出される条件を選択することで、リモネン含有量の少ない蒸留酒を得ることができた。

キーワード：柑橘、果皮、蒸留酒、香気成分、リモネン、精油成分、リキュール、清酒

はじめに

酒類の販売が低迷するなか、リキュール類が唯一好調な売れ行きを示し、多くの企業が本分野への進出に意欲的である。愛媛県では、経済成長戦略の中で、「食品ビジネス」有望分野として「愛媛県産果実を活用したリキュール開発」を取り上げて積極的な取り組みを進めている。愛媛県特産の柑橘類は、特有の良好な香気があり、多くの食品に利用されている。アルコール飲料への利用では、この香気を積極的に利用するため果皮のアルコール抽出物がよく利用されるが、製品に強い苦味が発生する。また、香気の主成分であるリモネン等テルペン系炭化水素は、弱い柑橘様香気を有するが、炭化水素特有の油臭さがあり良好な香気ではなく、かつ経時変化が大きい¹⁾ため好ましくない¹⁾。そこで、柑橘果皮のアルコール抽出物を蒸留し、蒸留酒を得る方法について検討し、香気に優れたものを得ることができたので報告する。

実験方法

1. 原料の前処理方法

採取後、ただちに剥皮し、-20℃で凍結保存した果皮を用いた。使用時に解凍し、5 mm 角に切断後、ミキサーBM-HS08 (ZOJIRUSHI) で約1分間粉碎して使用した。

2. エタノール濃度の測定

第4回改正国税庁所定分析法²⁾に準じて、酸化法で測定した。すなわち、試料 3mL を分取し、水 100mL と炭酸カルシウム 1g を加え、水蒸気蒸留し 100mL の蒸留液を得た。この蒸留液 1mL に 1/5N 重クロム酸カリウム溶液 10mL と濃硫酸 10mL を加え、軽く栓をして1時間反応させた。これに水 100mL と 8%(w/v) ヨウ化カリウム 6.5mL を加え、1%(w/v) デンプン溶液を指示薬として、1/10N チオ硫酸ナトリウムで滴定した。

3. ヘッドスペース GC による精油成分の定量

得られた蒸留酒のエタノール濃度を 20 % (v/v) に調整した試料 2 mL に、内部標準として n-Amyl

この研究は、「早摘み果実を利用した地域特産リキュールの開発」の予算（食品産業技術センター）で実施

alcohol を 200 ppm 加え、ヘッドスペース GC 装置（ガスクロマトグラフ Agilent7890A, ヘッドスペースオートサンプラー PAL システム、アジレント・テクノロジー(株)）によりヘッドスペースガス中の精油成分を定量した。キャピラリーカラムは InertCap WAX 30 m×φ0.32 mm (ジーエルサイエンス(株))、カラム温度は 35℃から 220℃まで 5℃/min の速度で昇温した。試料を 80℃、20 分間保持後ヘッドスペースガス 2.5 mL を注入口温度 250℃でスプリット注入（スプリット比 10）した。検出器は FID を使用した。

4. リモノイドの分析

Maierらの方法³⁾に準じて抽出し、前田らの方法⁴⁾を参考に高速液体クロマトグラフ（HPLC）で分析した。すなわち、25 mLの試料に硫酸マグネシウム1g、2%(w/v)BHA (3-tert-BUTYL-4-HYDROXYANISOLE, 和光純薬工業(株))エタノール溶液 1 mLを加えて、10分間蒸煮した。冷却後、クロロホルム20mLで3回抽出、抽出液を減圧下で乾固した。アセトニトリルに転溶して、同容のヘキサンに分配した後、アセトニトリル層を分取、ヘキサン層は少量のアセトニトリルで洗い、先のアセトニトリルとあわせて減圧下で乾固した。アセトニトリル 1 mL に溶解したものをHPLCの検液とした。HPLCは、C18逆相カラム Deverosil ODS-7, 4.6×250mm (野村科学(株)) を40℃に保持、50%(v/v) アセトニトリル溶液を1.0 mL/minで流し、210 nm の吸光度を測定した。50% (v/v) アセトニトリル溶液で10倍希釈した検液を100 μL注入した。

5. 柑橘の品種と蒸留酒の精油成分

愛媛県内で生産されたレモン、日向夏、タロッコ、ひょうかん、甘夏ミカン、南津海の果皮を使用した。甘夏ミカン果皮は、搾汁工場で剥皮した果皮をボイル後凍結保存したものをを用いた。果皮 150 g とホワイトリカー（合同酒精(株)、エタノール濃度 35%(v/v)）150mL を混合し室温で2～3週間抽出後、ロータリーエバポレーターを用いて湯浴温度 45℃、圧力 55mmHg で 30 分間減圧蒸留し、得られた蒸留酒の精油成分を分析した。

6. 減圧蒸留条件の最適化

タロッコ果皮 20 g にホワイトリカー80mL を加え、30℃で5日間保持した。その後、ロータリーエバポレーターを用いて湯浴温度 40～70℃、蒸留圧力 55mmHg、110mmHg で 30 分間減圧蒸留した。

7. リモネン、リナロールの減圧蒸留時の挙動

ホワイトリカー100mL にリモネンとリナロールをそれぞれ 84.2mg、84.1mg 添加し、ロータリーエバポレーターを用いて蒸留圧力 50 および 110mmHg、湯浴温度 40～70℃に変えて、30 分間減圧蒸留した。

8. 抽出工程が蒸留酒の精油成分に与える影響

タロッコ果皮 5g に 100, 50, 25 % (v/v) のエタノール水溶液を、それぞれ 25, 50, 100 mL 加え、20℃で6日間保持した。エタノール濃度 25%になるように水を加え、ロータリーエバポレーターを用いて 110mmHg、60℃で、30 分間減圧蒸留し、蒸留酒の精油成分を測定した。

9. 蒸留酒からのリモネンの選択的な除去法の検討

表1に示す2種類のタロッコ果皮蒸留酒に加水して、エタノール濃度 10% (v/v) と 20%に調整した溶液を 50mL 作製した。0℃で10日間静置し、上層部 10mL と下層部 40mL に分け、各画分の精油成分濃度を測定した。

表1 タロッコ果皮蒸留酒の成分

名称	エタノール濃度 (%, v/v)	精油成分 (mg/L)	
		リモネン	リナロール
蒸留液 1	61	2080	111
蒸留液 2	49	988	103

結果と考察

1. 柑橘の品種と蒸留酒の精油成分

香りのよい柑橘としてよく利用されるレモンを対象として、県産柑橘果皮を原料として蒸留酒を製造し、その成分を表2に示した。

表2 柑橘の品種と製成した蒸留酒の成分

果皮の品種	蒸留液量 ^{※1} (mL)	エタノール (%. v/v)	精油分 (mg/L)	精油成分 ^{※2} (%)					
				α -Terpinen	リモネン	γ -Terpinen	リナロール	Terpinen-4-ol	Terpineol
レモン	68	45.5	150	1.6	42.3	15.7	7.0	23.9	9.4
日向夏	118	43.2	730	1.3	31.0	6.6	55.7	2.1	3.4
タロッコ	110	43.2	460	1.6	55.3	1.4	38.1	2.1	1.5
ひょうかん	111	43.9	1600	1.4	82.2	13.4	1.0	1.7	0.3
甘夏ミカン	88	45.4	930	1.7	79.6	16.9	1.2	0.6	0.0
南津海	122	41.9	790	1.4	79.6	10.1	5.3	1.5	2.2

※1 30分間の減圧蒸留で得られた蒸留酒の量を示した。

※2 測定した6成分の濃度を検量線法により算出し、(各成分濃度÷6成分合計)×100とした。

製成した蒸留酒の香りは、各柑橘の特徴がよくでたものとなった。エタノール濃度は、原料のホワイトトリカーよりやや高く、42~46%であった。精油成分の特徴は以下の通りであった。レモン果皮のスピリッツは、リモネン含量が40%程度で、Terpinen-4-olが他の柑橘より多く20%ほど含まれていた。日向夏は、リモネン含量が30%程度で、リナロールが50%と顕著に多く含まれていた。タロッコは、リモネン含量が50%程度に、リナロールが40%含まれており、特徴的な組成であった。ひょうかん、甘夏ミカン、南津海は、含まれる精油成分が類似しており、リモネンが80%程度、 γ -Terpinenが10%以上と、2つのテルペン系炭化水素で90%以上を占めていた。リモネン等テルペン系炭化水素は、弱い柑橘様香気を有するが、炭化水素特有の油臭さがあり良好な香気ではない。それに対し、含酸素化合物(アルコール、アルデヒド、エステル等)は、香りが強く個性的なものが多い。日向夏、タロッコはリモネン以外の含酸素化合物が多く含まれており、特徴的な香気を有するものとして期待できる。そこで、以下の実験では、タロッコ果皮を中心に検討することとした。

2. 蒸留酒中のリモノイド含量

柑橘を利用したリキュールでは、含まれるリモノイド(主にリモニンとノミリン)による苦味が大きな問題となる^{5)~8)}。表3は、レモン果皮のホワイトトリカー抽出液と市販リキュールのリモノイド量を測定したものである。測定したリキュール類には、50~100mg/Lと高濃度のリモノイドが含まれていた。リモニンの苦味の閾値は、6mg/L程度とされている⁵⁾ことから、これらは苦味が強く飲用適性が低いと考えられる。

そこで、表2で試作した全ての蒸留酒のリモノイド含量を測定した。その結果、全ての蒸留酒でリモノイド含量(リモニンとノミリンの合計)が2mg/L以下となり、リモノイドを要因とする苦味の問題がないことが確認できた。苦味の原因であるリモノイドを移行することなく、良好な香気のみを利用できる蒸留法の有用性が示された。

表3 市販リキュール類のリモノイド含量

	リモニン(mg/L)	ノミリン(mg/L)
市販レモンリキュール	45.1	N.D.
レモン果皮抽出液	104.6	19.4
市販ネーブルリキュール	2.8	100.7

3. 減圧蒸留条件の最適化

減圧蒸留条件を最適化するため、タロッコ果皮を用いた蒸留酒を試作し、蒸留圧力と温度について検討した。55mmHgと110mmHgの2種類の減圧条件で蒸留し、そのときの蒸留酒の生成量及びエタノール濃度の関係を図1に示した。蒸留温度が高く、圧力が低い方が蒸留酒の製成量は増加し、かつエタノール濃度は低下する傾向にあった。55mmHgの60と70℃では変化が少なかったが、これは水が十

分に蒸発する条件であったため、ほとんどの液体が蒸留酒として回収されたためと考えられる。

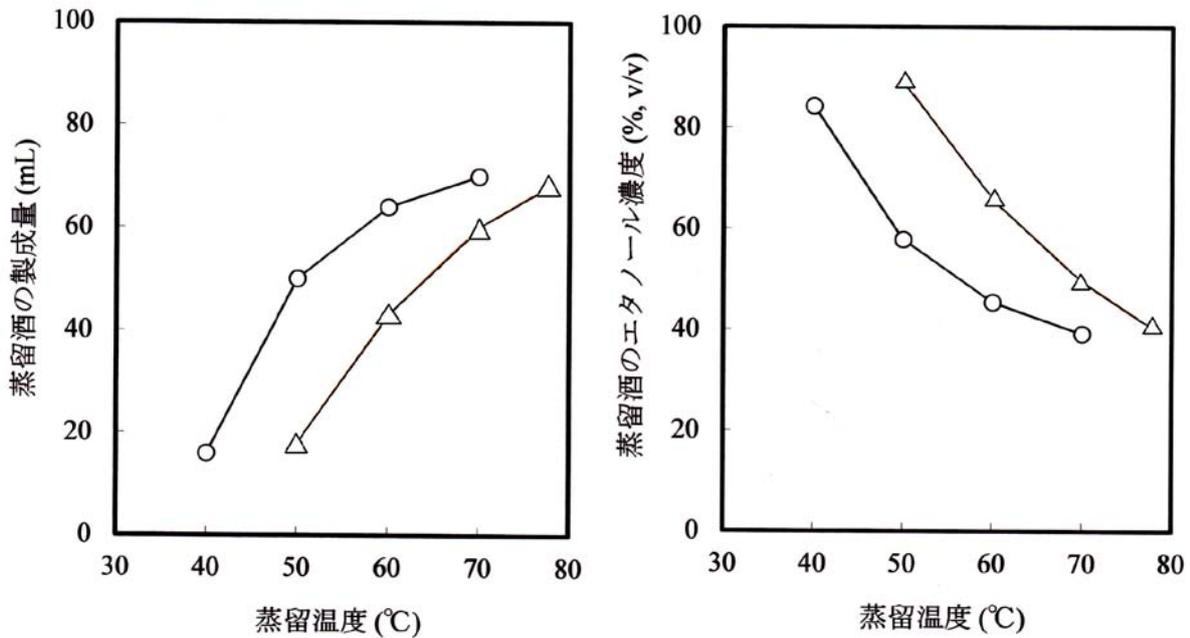


図1 蒸留温度と蒸留酒の製成量及びエタノール濃度の関係. ○, 55 mmHg ; △, 110 mmHg

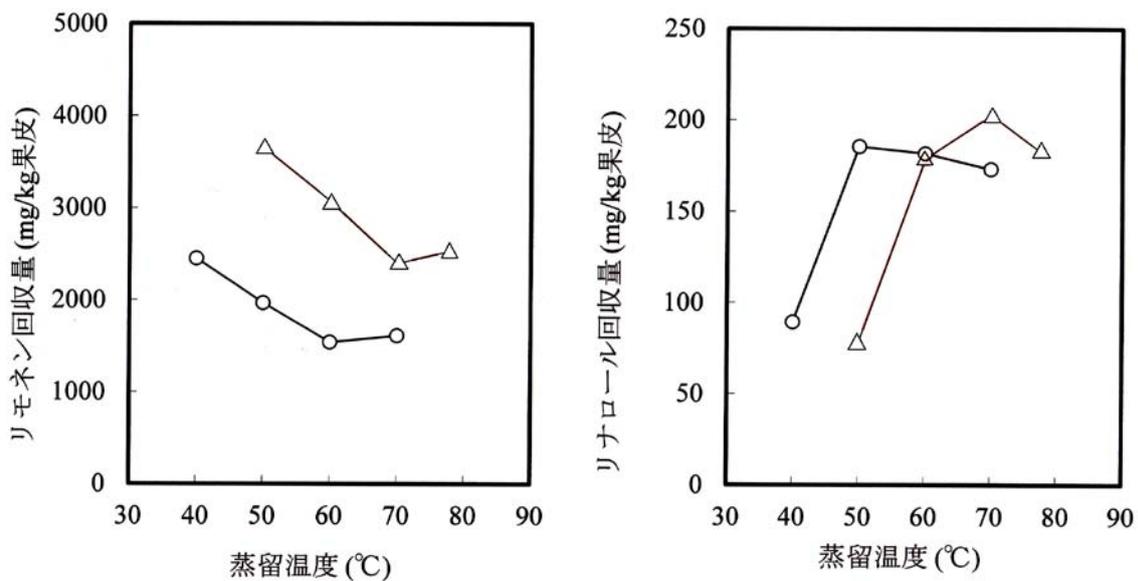


図2 蒸留温度と精油回収量の関係. ○, 55mmHg ; △, 110mmHg

次に、蒸留温度と蒸留酒での精油回収量（精油成分が蒸留酒へ移行した量）の関係を図2に示した。リモネンの回収量は、圧力 55mmHg 蒸留温度 60°C のとき最も少なくなった。これに対してリナロールは、55mmHg では 50°C 以上、110mmHg では 60°C 以上でほぼ一定の回収量を示した。これ以下の温度では、回収量が著しく低下した。このことから、リモネン含量が少なく、リナロール含量が多い蒸留酒を得るためには、55mmHg、60°C の条件が最も良好と考えられた。

リモネンの回収量は、「蒸留温度が低いほど」また、「蒸留する圧力が高いほど」多くなる傾向が見られた。すなわち、エタノールは蒸発するが、水は蒸発しにくい条件の時に多くなると考えられる。そこで、蒸留酒のエタノール濃度と精油成分の回収量の関係を図3に示した。蒸留酒のエタノール濃度とリモネンの回収量には、相関係数 0.72 と高い正の相関があった。無相関検定の結果、有意水準 5% で有意な相関であった。これに対して、リナロールはアルコール濃度が高い2点を除いて、ほぼ一定の回収量を示した。

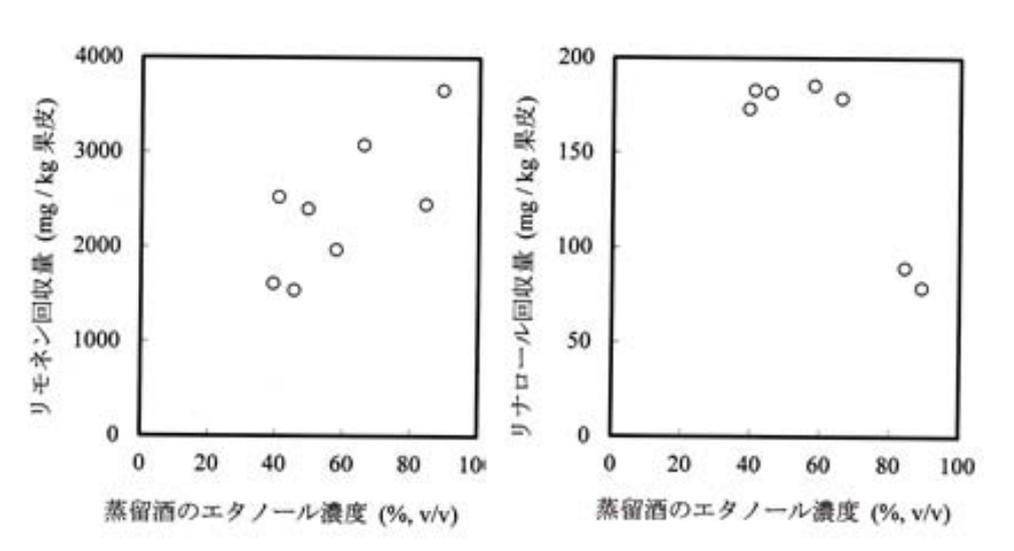


図3 蒸留酒のエタノール濃度と精油回収量

4. リモネン、リナロールの減圧蒸留時の挙動

次に、前項のメカニズムを知るため、リモネンとリナロールを混合したエタノール水溶液を蒸留し、それらの蒸留時の挙動について検討を加えた。図4にモデル溶液を前項と同様の条件で減圧蒸留した際の蒸留温度と回収率の関係を示した。

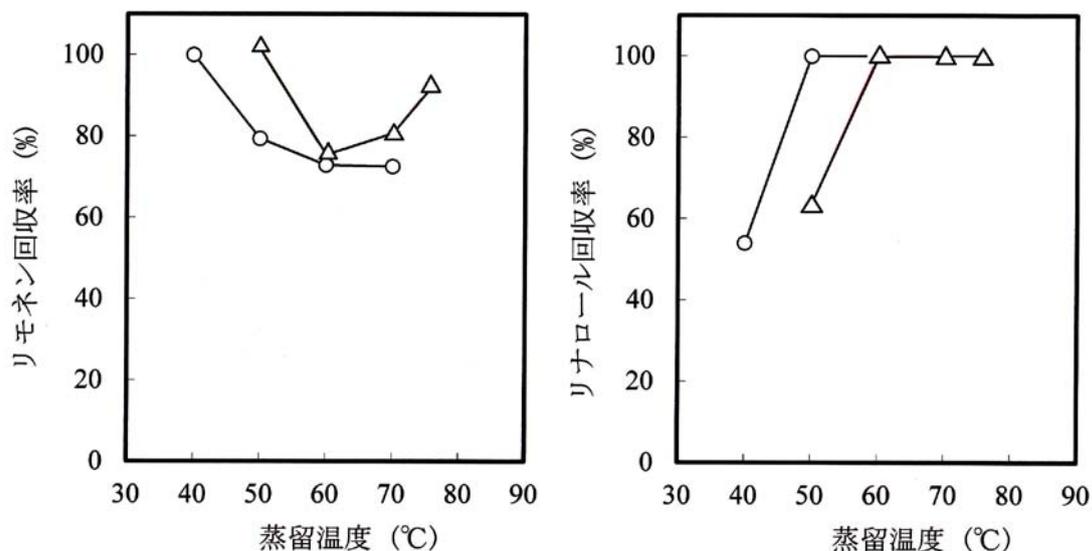


図4 モデル溶液を蒸留した際の蒸留温度と回収率の関係. ○, 55mmHg ; △, 110mmHg

リナロールは、55mmHg で 50°C 以上、110mmHg で 60°C 以上の条件で 100% 回収された。これは、図2 と全く同じ傾向を示し、この条件でリナロールが揮発、蒸留により回収できることがわかる。これに対し、リモネンの回収率は、110mmHg では 60°C、55mmHg では 60~70°C で最も低くなった。リモネンの回収率は次の2つの要因により決定されると考えられる。一つは、蒸留酒へのリモネンの溶解性であり、溶解性が低下すると蒸留装置内部への付着等が起こり、回収率が下がると考えられる。二つ目は、リモネンの揮発量である。すなわち、40°C から蒸留温度が上がると、蒸留酒のエタノール濃度が下がるため、リモネン溶解性が低下、回収率が下がる。更に温度が上がると、リモネンの揮発量が増加するため、回収率が増加に転じるものと考えられる。前項で、リモネンが少なく、リナロールの多い蒸留酒を得るためには、55mmHg の圧力で 60°C にて蒸留する条件が最適としたが、本項で示したリモネンとリナロールの減圧蒸留挙動とも一致しており、前述のメカニズムが関与しているものと推定される。

5. 抽出工程が蒸留酒の精油成分に与える影響

抽出時の溶媒エタノール濃度が、蒸留酒の精油成分に与える影響について検討した。図5に示すように、溶媒エタノール濃度が高いほど、蒸留酒中のリモネン濃度が高くなった。これに対して、リナ

ロール濃度は溶媒エタノール濃度によらず、ほぼ一定であった。そのため、図6に示すように、溶媒エタノール濃度が低いほど、蒸留酒中のリモネンの割合が減少した。リモネンは高濃度のエタノール水溶液にのみ溶解するが、リナロールはリモネンより濃度の低いエタノール水溶液に溶解する。このことから、果皮から溶解・抽出した成分が蒸留酒中に移行しやすいものと考えられる。抽出工程が蒸留酒の精油成分に大きく影響しており、リモネンが少なく、リナロールが多く抽出される条件を選択することで、リモネン含有量の少ない蒸留酒を得ることができる。

各濃度のエタノール水溶液で抽出後、エタノール濃度を25%に調整・蒸留し、蒸留酒中のリモネンとリナロール濃度を測定した。

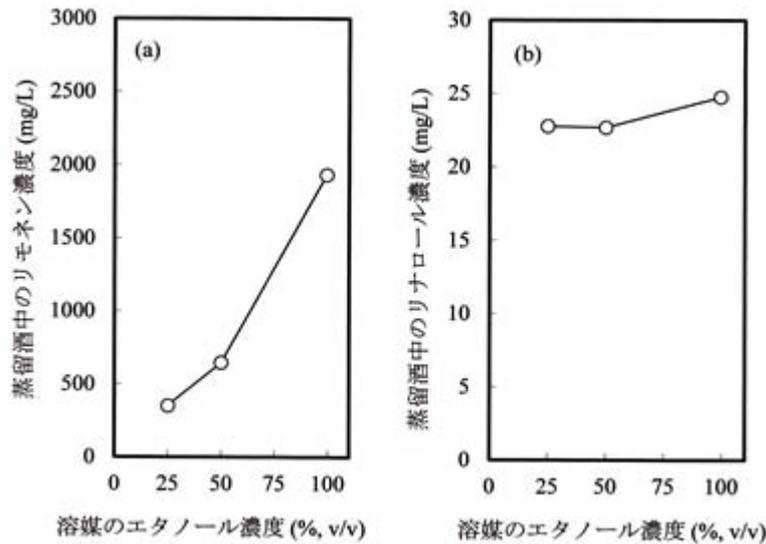


図5 抽出時の溶媒エタノール濃度と蒸留酒のリモネン(a), リナロール(b)濃度の関係。

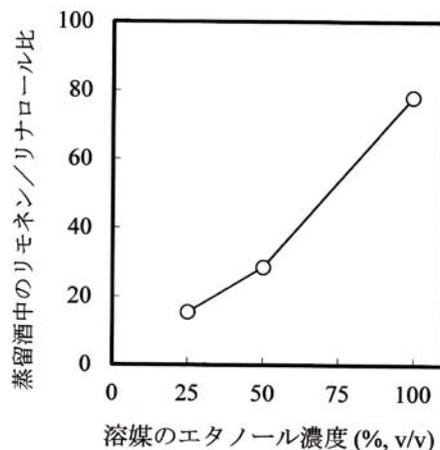


図6 抽出時の溶媒エタノール濃度と蒸留酒のリモネン／リナロール比の関係。

6. リモネンの選択的な除去法の検討

蒸留酒のエタノール濃度を下げて静置し、溶解度の差を利用してリモネンを除去する方法について検討した。

エタノール濃度を10% (v/v)と20%の2種類に調整し、10日間静置したところ、調整直後全体が白濁化していた溶液の白濁部分が上層部に浮上し、下部は透明になった。この白濁部を含む上層部10mLを除去後蒸留酒のリモネンとリナロール濃度を図7に示した。試験前後で、リナロール濃度はほとんど変わらなかった。これに対し、リモネンは、試験後に1/10以下に大きく減少していた。エタノール濃度を下げて静置することで、不溶化して上層に浮上したリモネンの9割以上を除去することができた。このとき、エタノール水溶液に溶解性のあるリナロール等の含酸素化合物は除去されず、溶解性のないリモネン等テルペン系炭化水素が選択的に除去できるものと考えられる。

また、エタノール濃度を 20% に調整したとき、リモネン濃度は 2 つの蒸留酒とも 50mg/L 以下で、試験前の 1/50 以下になっており、大部分のリモネンを除去することができた。さらに、エタノール濃度 20% の方が 10% のときより除去率が大きくなっていった。この理由は定かではないが、興味深くかつ有用な情報と考えられる。

官能的には、除去後の蒸留酒の方が、より原料のタロッコ果皮の香気らしくなり、試験前より原料特性が明確になったと感じた。上層部として除去した液は、草様、油様の香気であった。

このように本法は、減圧蒸留により製造した蒸留酒からリモネンを選択的に除去する方法として有用と考えられる。

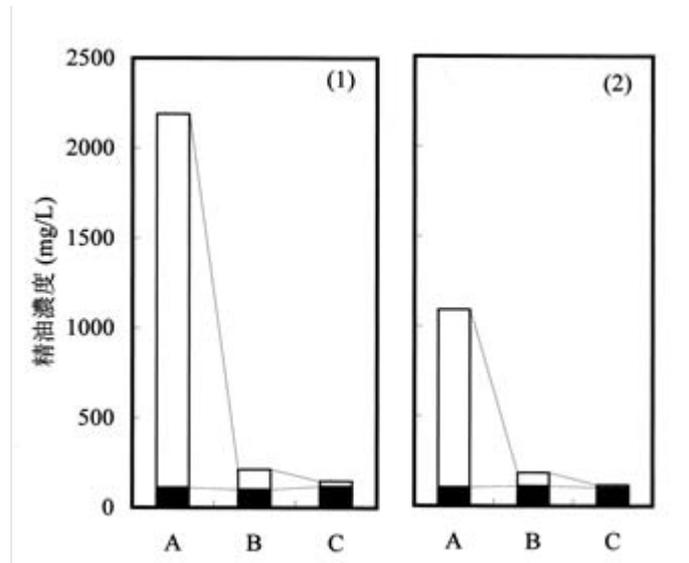


図7 エタノール濃度を (B) 10 % (v/v), (C) 20 % に調整後 0 °C で 10 日間静置し、上層部を除去したときの蒸留酒のリモネン(□), リナロール(■)濃度. (A) は試験前を示した. (1) (2) はそれぞれ蒸留酒 1, 2 を用いた場合.

ま と め

1. 5 種類の柑橘果皮を用いて蒸留酒を試作したところ、製成した蒸留酒の香りは、各柑橘の特徴がよく出たものとなった。試作した 5 種類のうち 3 種の精油成分は、リモネンが主体であったが、日向夏とタロッコでは、含酸素化合物が多く、特徴的な香気を有したものとして有望と考えられた。
2. 果皮やジュースを原料とした飲料の多くで問題となるリモノイド（苦味）は、試作した蒸留酒では 2 mg/L 以下となり、苦味の問題はなかった。
3. リモネンが少なく、含酸素化合物が多くなるような減圧蒸留条件の最適化をしたところ、蒸留圧力 55mmHg、蒸留温度 60°C が最も良好であった。
4. 蒸留前の抽出工程が蒸留酒の精油成分に大きく影響しており、リモネンが少なく、含酸素化合物が多く抽出される条件を選択することで、リモネン含有量の少ない蒸留酒を得ることができた。
5. 蒸留酒のエタノール濃度を下げて静置し、溶解度の差を利用してリモネンを選択的に除去することができた。

文 献

- 1) 松井利郎, 栗原 滋, 伊福 靖, 下田満哉, 箆島 豊: 減圧蒸留法によるテルペンレスオイルの作製, 日食工誌, **38**-2, 116-121 (1991).

- 2) 西谷尚道監修：第4回改正国税庁所定分析法注解，日本醸造協会，18-20（1993）.
- 3) V. P. Maier and Edward R. Grant：Specific Thin-Layer Chromatography Assay of Limonin, a Citrus Bitter Principle, J. Agric. Food Chem., **18**, 250-252（1970）.
- 4) 前田久夫，尾崎嘉彦，三宅正起，伊福 靖，長谷川信：ハッサク果実のリモノイド配糖体，農化，**64**-7, 1231-1234（1990）.
- 5) Dante G. Guadagni, Vincent P. Maier and Jean G. Turnbaugh：Effect of some Citrus Juice Constituents on Taste Thresholds for Limonin and Naringin Bitterness, J. Sci. Food Agric., **24**, 1277-1288（1973）.
- 6) V. P. Maier and G. D. Bevely：Limonin Monolactone, the Nonbitter Precursor Responsible for Delayed Bitterness in Certain Citrus Juice, J. Food Sci., **33**, 488-492（1968）.
- 7) V. P. Maier, S. Hasegawa and E. Hara：Limonin D-ring-lactone hydrolase. A new enzyme from *citrus* seeds, Phytochemistry, **8**, 405-407（1969）.
- 8) 長谷川信，伊福 靖：カンキツリモノイドの生化学，日食工誌，**41**-5, 372-380（1994）.