

メタノール含量の低いフルーツブランデーの製造方法

浅野行蔵・渋谷直子*・富永一哉・吉川修司・菊地政則・高尾彰一*

Method for Reducing Methanol Content in Fruit Brandy

K. ASANO, N. SHIBUTATI*, K. TOMINAGA, S. YOSHIKAWA, M. KIKUCHI* and S. TAKAO*

(*Dept. of Food Science, Rakuno Gakuen University)

Due to the higher pectin content of plums and cherries, the methanol content of brandies produced from these fruits is higher than found in grape brandies. As fruit matures, it produces pectinesterase which causes methoxy radicals to disassociate from pectin, which, in turn, results in methanol formation. This paper describes a pectinesterase/carbon dioxide treatment developed by the authors that substantially reduces methanol content in fruit brandy.

First, a commercial pectinase that includes pectinesterase was added to plum juice. This resulted in methoxy radicals disassociating from pectin and forming methanol, as described above. Next, the methanol was volatilized with carbon dioxide. Fermentation was then induced by adding wine yeast to produce alcohol. Finally, the fermented mash was distilled to produce a brandy whose methanol content was about one-tenth that of untreated brandy. Volatile compounds contained by the treated brandy were also compared with those of brandy produced by traditional methods. Except for minor differences observed in some compounds, comparisons were very similar.

フルーツブランデーは、フランスやイタリアなどで食後の1杯として、あるいは、ケーキなどの菓子の香味付けとして楽しまれている。しかし、問題点がある。メタノール濃度が高く、日本の食品衛生法の規制値(1,000 ppm)や諸外国の基準を超えるものが多い^{1,2)}。

プラムやチェリー、洋梨などの小果樹類の果実は、ブドウと比較してペクチンの含量が多い。これらを原料とした醸造製品では、メタノールの含量が多くなる³⁾。これは、ペクチンを修飾しているメトキシ基が、ペクチンエステラーゼによって加水分解されるためである(図1)。ペクチンエステラーゼは、ペクチナーゼとともに果実の過熟成ともなって生合成される成分である。

果実は、酵母により発酵しエタノールを生成する。その過程でペクチンエステラーゼが作用してメタノールを生成し、モロミ中に遊離する。次に果実酒を蒸留しブランデー原酒を得る。ブランデーの蒸留には単式蒸留器が

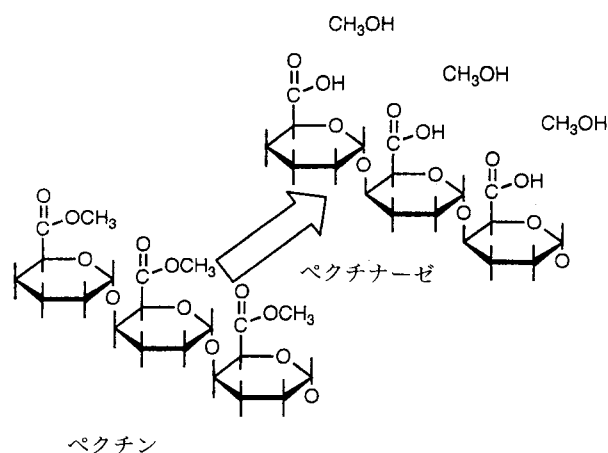


図1 ペクチンからのメタノールの生成

果実中のペクチン(左)は、ペクチンエステラーゼの働きによってそのメトキシ基は加水分解されメタノールを生成する。

* 酪農学園大学食品科学科 (〒069 江別市文京台緑町582-1)

用いられる。エタノールとメタノールは共沸化合物であるため、メタノールを単式蒸留で除去することは物理的に不可能である。よって、酵母の発酵によってエタノールが生成した後では、メタノールを分離することは困難である。

従来からのメタノール低減方法として主に3つの方法がある。

- (1) スパーアロスパス蒸留器による蒸留法。スパーアロスパス蒸留器は多段階の蒸留塔で構成されており、これを用いれば、メタノールの分別除去が可能で、高純度のエタノールを得られる。しかし、同時に原料由来の香りも失われ、原料に関わらず高純度エタノールが得られ、フルーツブランデーの意味を失う。
- (2) 果皮を剥いた後発酵させる方法。果皮を除去することは、ペクチンの多い部分を除く意味と共に、果皮はペクチンエステラーゼの生成する場所を除くことでもある。しかし、製造に手間が掛かり、さらに香味が減少する。
- (3) 加熱処理法。加熱処理は、タンパク合成系を失活させて、ペクチンエステラーゼの生合成を止めてメタノール生成を抑制する方法である。これを製造規模で行うには、スケールの大きい加熱装置と冷却する装置が必要になる。また、加熱によってモロミに煮込み臭が付き品質を落とす場合もある。

著者らは、メタノール濃度の低いフルーツブランデーを製造する新規の方法を試みた。すなわち、メトキシ基をメタノールとして出し切らせて、それを何らかの方法で低減させ、その後酵母によって発酵させる手法を工夫した。この方法は、アルコール発酵の前にメタノールを揮散させるので、発酵によって酵母が生成する香気成分とエタノールは、失われることがなくブランデーの品質への影響は少ない。

実験方法

1. 供試材料

フルーツブランデーの原料として、企業より要望のあったプラム（品種はレッドスター）を使用した。プラムは、種子を除きミキサーでホモゲナイズしプラム果汁とした。果皮を除去する実験区では、果皮除去後ホモゲナイズした。プラム果汁にブドウ糖で補糖し、Brix 22%に調整して発酵に供した。

2. 供試菌株

発酵に用いたワイン酵母は *Saccharomyces cerevisiae* 山梨 W-3（山梨大学より分譲された）。酵母の使用にあ

たっては、W-3株を予めYPD培地で好氣的に増殖させ、遠心分離で菌体を集めて果汁に添加した。

3. 供試酵素

使用したペクチンエステラーゼは、市販の食品用ペクチナーゼ製品によった。市販のペクチナーゼには、ペクチンエステラーゼが共存しており、高価なペクチンエステラーゼより安価なペクチナーゼを使用するのが現実的なので本実験では、ペクチネックス・ウルトラ（Novo Nordisk）を使用した。この酵素剤の中にもペクチンエステラーゼが含まれている。

4. 供試蒸留器

ブランデーの蒸留は、すべてガラス製のフラスコ及び冷却管を用いた（図2）。ブランデー蒸留の定法に従い酵母や固形部分を除くことなくモロミをそのまま蒸留した。ブランデーの製造法は通常2回の蒸留が行われるが、今回の実験では1回蒸留で、ブランデー原酒として評価した。

5. 測定方法

メタノールとエタノールはガスクロマトグラフィーで定量した。前者は、Sunpak-A Thermon-1000（信和化工）を充填剤とし、カラム 3 mm×2 m、初期温度 140°C、昇温 4°C/min、最終温度 170°C、キャリアガス窒素 35 ml/min、検出 FID。エタノールは、PEG-1000（GLサイエンス）を充填剤としカラム 3 mm×2 m、初期温度 75°C、昇温 4°C/min、最終温度 120°C、キャリアガスヘリウム 35 ml/min、検出 FID。アセトンを用いた内部標準として定量した。蒸留酒の揮発成分は、原酒をバイアル瓶にて入れ水で3倍に希釈し、ヘッドスペースガスを自動ヘッドス

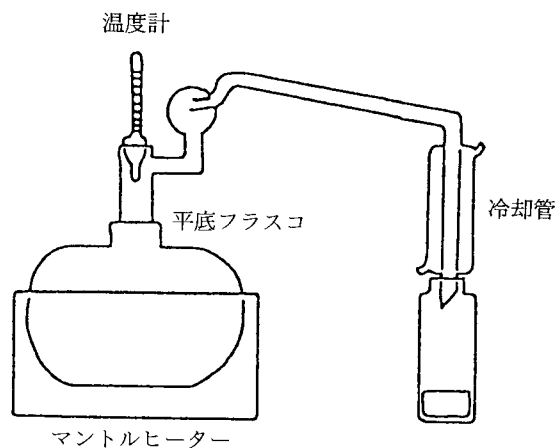


図2 実験に用いた蒸留装置

蒸留にはすべてガラス製の装置を用いた。フラスコの容量は5L、加熱はマントルヒーターを用いレオスタットで電圧を調整した。リービッヒ冷却管は水で冷却した。

ペースサンプラー (HSS-3, SIHMADZU) でガスクロマトグラフィー (GC 14 A, SIHMADZU) に注入した。サンプルの保温: 60°C, 30分。使用したカラムは, TC-WAX 0.32 mm×30 m (GLサイエンス) で, 初期温度 40°C, 昇温 4°C/min, 最終温度 170°C, キャリアガス ヘリウム 2 kg/cm², 検出 FID。また, 揮発成分の同定には, GC-MS (M-2500, HITACHI) を使用した。サンプルは, 蒸留原酒を無水硫酸ナトリウムで脱水した。

実験結果および考察

メタノール濃度の低いプラム・ブランデーを製造するために, プラムのペクチンに酵素を作用させ予めメタノールを生成させ, それを振盪や二酸化炭素吹き込みによって揮散させメタノール濃度を下げたプラム果汁を調製する。その後酵母によってアルコール発酵させることを試みた。

1. ペクチンエステラーゼによるメタノール生成

プラム果汁にペクチンエステラーゼを作用させてメタノールを生成させた。市販のペクチナーゼ剤は, ペクチンエステラーゼも含有している。果汁に容量の1%のペクチネックス・ウルトラ (Novo Nordisk) を添加し 40°C に保った。メタノールは速やかに生成を開始し, 1~2 時間でプラトーに達した。生成したメタノール量は, プラムのロットによっても異なったが, おおよそ 500~800 ppm 生成した。一方, ペクチナーゼ剤を添加しなかった対照区では, 数時間の間には, メタノールの生成はほと

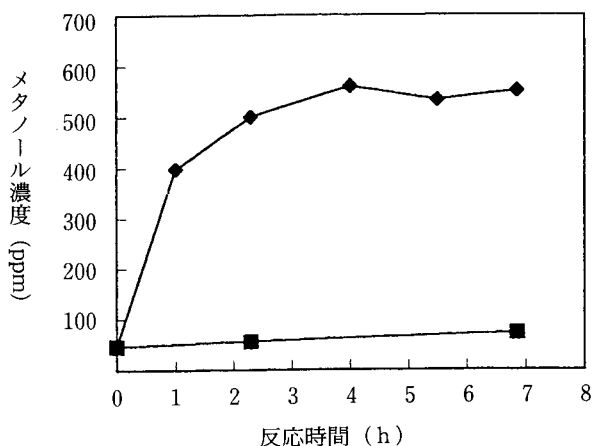


図3 ペクチンエステラーゼ添加によるメタノール生成。

プラム果汁を 40°C で水浴中で保温し, 果汁中のメタノール濃度を測定した。

◆: ペクチンエステラーゼ添加区, 使用ペクチナーゼ剤ペクチネックス・ウルトラ (Novo Nordisk), ■: 無添加区

んど起こらなかった (図3)。

2. プラム果汁からのメタノールの揮散

ペクチナーゼ剤でメタノールを生成させた果汁から, 振盪もしくは二酸化炭素吹き込みによって, プラム果汁中のメタノールを揮散させる方法を試みた。振盪によって空気と十分に接触するだけでも, メタノールが揮散する可能性がある。しかし, プラムは果肉部分が多いので, 果汁も粘度が高く揮散効率も低いと予想された。そのため二酸化炭素の吹き込みには, 気泡を細かくし効率よく二酸化炭素を行き渡らせるために, 目の細かいセラミック・ディフューザーを用いた。二酸化炭素の流量は石鹼膜流量計で調整し, プラム果汁 3 L に対し 200 ml/分とした。

振盪よりも二酸化炭素吹き込み処理の方が揮散効率良かった。二酸化炭素吹き込み処理では, メタノールは 1 日で約 250 ppm まで減少した。しかし, 振盪法では 3 日間経けてもメタノール濃度に変化はなかった (図4)。

二酸化炭素を用いたのは酸素を含有しない嫌気的条件が必要と考えたからである。なぜなら, 酸素を含んだ気体を用いた場合は, 好氣的に生育する産膜酵母や腐敗性微生物によって, 果汁の品質が著しく悪化することが予想されるためである。加えて, アルコール発酵では, 酵母によって二酸化炭素が生成されるので, 二酸化炭素を予め吹き込んで特別な影響はないと予想した。

3. アルコール発酵

上述のように処理し, メタノール濃度を減少させたプラム果汁を用い, ワイン酵母 W-3 株を添加して, アル

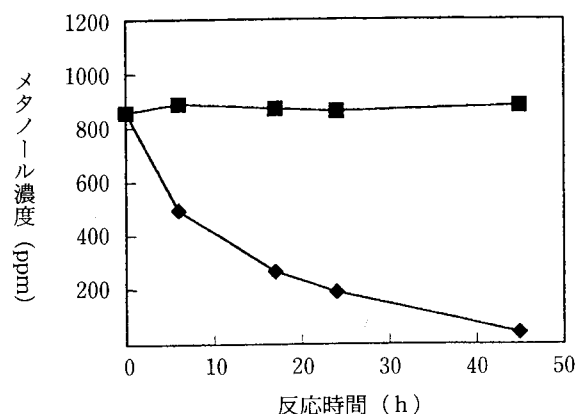


図4 振盪および二酸化炭素吹き込み処理によるプラム果汁中のメタノール濃度の変化。

◆: 二酸化炭素吹き込み処理 (3 L プラム果汁, CO₂ 200 ml/分), ■: 振盪 (150 rpm, 50 ml プラム果汁/300 ml 容フラスコ)

コール発酵を行った。発酵は25°C、2週間行い、その間のメタノール濃度の変化を測定した。対照区として無処理果汁、そして従来から知られていたメタノール低減方法である果皮の除去および加熱処理したプラム果汁もあわせて発酵に供した。いずれの実験区もモロミ容量は3Lで行った。

アルコール発酵は順調であった。無処理区では、発酵と共にメタノールは、旺盛に生成した(図5)。一方、二酸化炭素吹き込み処理を行い予めメタノール濃度を減少させた実験区では、メタノール濃度はもはや増加することとはなかった。従来法の果皮除去区や加熱処理区では、両者の中間のメタノール生成量であった。この様にしてプラムワインを得た。

発酵と共にメタノールが生成すること、一方、熱処理でメタノールの生成が抑制される原因として予想されるのは、アルコール発酵中にもプラム果実の中でペクチンエステラーゼが新たにタンパク合成されて、メタノール

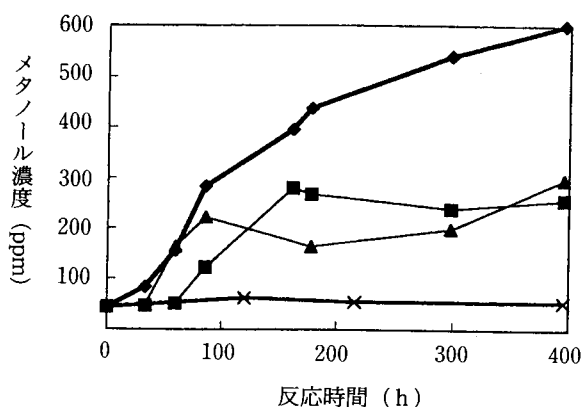


図5 プラムワインの発酵過程におけるメタノール生成
プラム果汁にメタノール除去の目的で各種の処理を施し、ブドウ糖で補糖、ワイン酵母W-3株を添加、25°Cで発酵を行った。
◆：無処理，×：二酸化炭素吹き込み処理，■：果皮の除去，▲：加熱処理(60°C, 45分)

の生成が進行していることである。

4. プラムワインの蒸留

次にプラムワインを蒸留し、得られたプラムブランデー原酒のメタノール濃度は、無処理区では1,615 ppmにまで濃縮され、食品衛生法の基準値である1,000 ppmを越えた(表1)。一方、二酸化炭素吹き込み処理区では、メタノール濃度は117 ppmであり、無処理区の1/10以下と低濃度を達成できた。従来法の果皮除去区や加熱処理区では、両者の中間のメタノール含有量であった。

5. 揮発成分の比較

二酸化炭素吹き込み処理によってブランデー原酒のメタノールの濃度を1/10以下に出来たが、無処理のブランデー原酒との違いがあるのかをより詳細に調べた。

二酸化炭素吹き込み処理は、メタノールの沸点が低いことを利用した除去方法である。よって相違が出るとすれば、メタノールと同様沸点の低い揮発成分での変化が予想される。揮発成分は、ブランデーとしても香りを構成する要素であり品質的にも重要な成分である。

発酵によって生成する成分、すなわちワイン酵母の代謝産物は、処理を行った果汁でも同様に存在することが予想された。一方、処理区ではメタノールが減少しているため、メタノールと酸類との縮合反応で生成するメチルエステル類が、影響を受けているのではないかと予想された。エステル類は、弁別閾値が低く香りの特性に与える影響が考えられた。

比較には、ヘッドスペースガス分析を用いた。エステルなどの極性の低い揮発成分を感度良く分析するために、蒸留酒サンプルを3倍希釈し保温して、気液平衡となった気体部分をガスクロマトグラフィーで分析した(図6, 7)。無処理ブランデー原酒には含有されるが、二酸化炭素吹き込み処理を行ったブランデー原酒では、濃度が減少しているピークが見られた。これらについてGC-MSを用いて成分の同定を行った(表2)。

二酸化炭素吹き込み処理区では、全体的に揮発成分は

表1 プラム果汁、ワインおよびブランデー原酒のメタノールとエタノール濃度

	プラム果汁		プラムワイン		プラムブランデー原酒		
	MeOH (ppm)	EtOH (%)	MeOH (ppm)	EtOH (%)	MeOH (ppm)	EtOH (%)	M/E
無処理区	43	0.1	583	5.2	1,615	51.5	31.7
果皮除去区	45	0.1	255	6.6	588	66.8	8.8
熱処理区	0	0	158	9.2	310	43.8	7.1
二酸化炭素処理区	0	0	40	7.3	117	41.6	2.8

* M/E比=MeOH (ppm)÷EtOH (%)

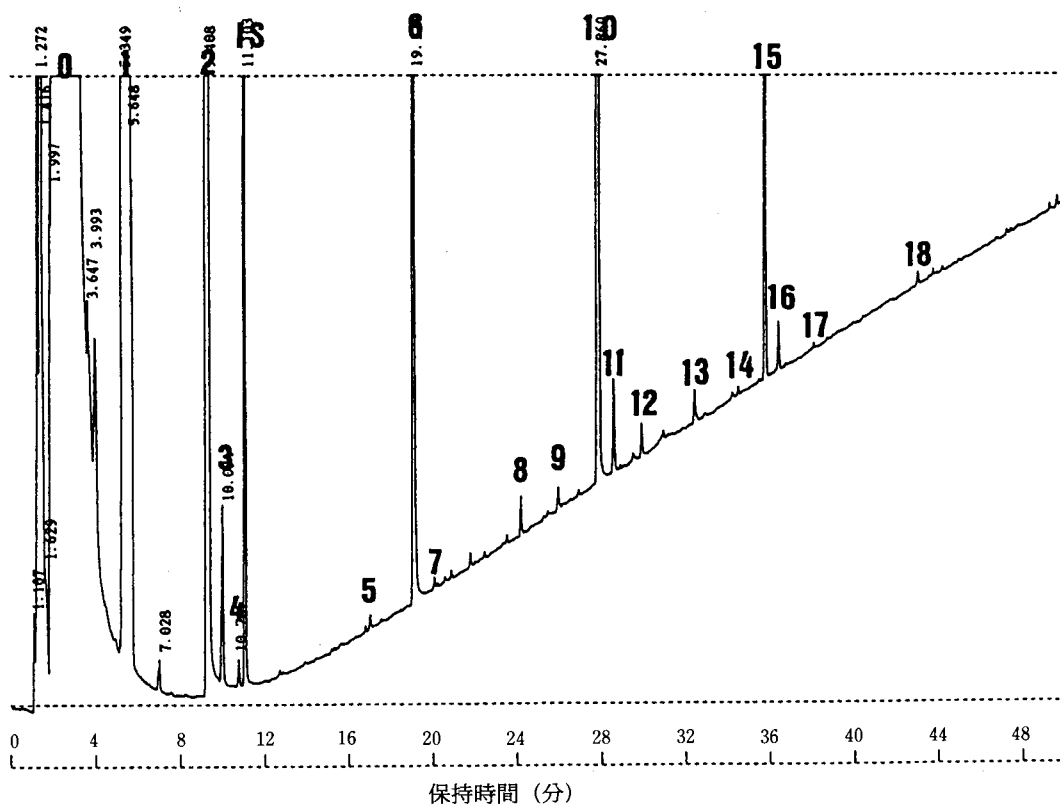


図6 プラムブランデー原酒のヘッドスペースガス・クロマトグラム
無処理区の粗留ブランデー。番号を付けたピークの成分名は、表2に記載した。

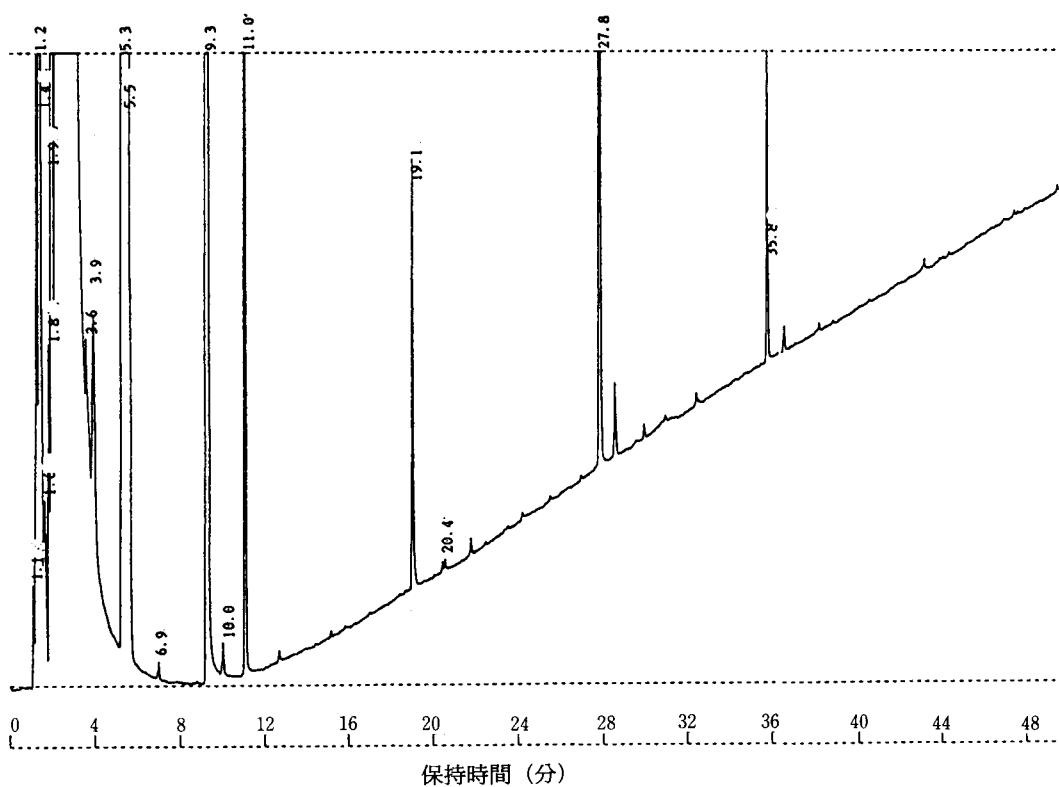


図7 プラムブランデー原酒のヘッドスペースガス・クロマトグラム
二酸化炭素吹き込み処理したプラム果汁を発酵させた試験区

表2 GC-MS解析による図6のピークの成分

ピークNO.	成分	データベース相関係数
0.	Ethanol	1.0
1.	<i>iso</i> -Butanol	1.0
2.	<i>iso</i> -Amyl alcohol	1.0
3.	<i>n</i> -Butyl formate	0.699
4.	Ethyl caproate	0.774
IS.	Internal Standard (= <i>n</i> -Amyl alcohol)	
5.	Ethyl lactate	0.886
6.	Ethyl caprylate	0.868
7.	Unknown	—
8.	Butane-2, 3-diol	0.890
9.	<i>iso</i> -Btyric acid	0.896
10.	Ethyl decanoate	0.806
11.	<i>iso</i> -Amyl caproate	0.637
12.	Ethyl benzoate	0.836
13.	Ethyl succinate	0.695
14.	Phenethyl acetate	0.863
15.	Methyl 2, 4-dimethyl heptanoate	0.742
16.	3, 3, 4-Trimethyl decene	0.578
17.	Phenethyl alcohol	0.934
18.	Methyl 2, 6-dimethyl heptylate	0.508

データベース相関係数は、測定データの検索に用いたデータベース日 HITACHI 製)での相同性。0.8以上の値では、同定の正確度は高い。

やや少なかった。個々のピークを比較すると以下の成分がより減少していた。No.4 Ethyl caproate, No.5 Ethyl lactate, No.6 Ethyl caprylate, No.8 Butane-2, 3-diol, No.9 *iso*-Btyric acid, No.13 Ethyl succinate. 予想とは異なりエチルエステルの変化が大きかった。エチルエステルは、いずれもフルーティーな香りを有しており、少なくなると香りの幅を狭める可能性がある。メチルエステルは検出も少なく、両試験区での変化量も小差であった。

官能的には、処理区はややブレンですっきりした味と香りを示したものの、無処理区と顕著な差はなく、プラムブランデー原酒のフルーティーな特徴が感じられた。

以上のように著者らは、今まで報告されていなかった方法でメタノールを低減したプラムブランデーを製造する方法を見いだした。

6. メタノールの多いブランデー類の比較

メタノールが多いといわれている市販の蒸留酒についてメタノール濃度および揮発成分について比較した(表3)。対照としてブドウを原料とした国産ブランデーもあわせて分析した。

ブドウを原料とするブランデーと比較して、滓取りやフルーツブランデーでは、メタノール濃度がきわめて高いことが明瞭である。フルーツブランデーとして生産量

表3 各種ブランデー類のメタノール濃度

	メタノール (ppm)	原料
1. Marc D'alsace Gewurztraminer	5,303	滓取り
2. Kirsche Cusenier	1,972	チェリー
3. Sori Paitin	963	滓取り
4. Grappa Duché	2,354	滓取り
5. Eau de Vie de Mirabelle	4,043	黄色プラム
6. 国産TブランデーVSOP	260	ブドウ
7. 国産NブランデーAlanbic	155	ブドウ

の多い原料は、チェリーであるが、香気の爽やかさの点では、プラム系のものが優れており、フローラル系の香水に近い芳香があると評価されている。

7. 今後の課題

プラムブランデー中のメタノールの低減は、実験室レベルでは可能となった。著者らの行った実験は、3Lのモロミの容量であったが、スケールアップは、加熱処理も二酸化炭素吹き込み処理もいずれも原理的には可能である。大容量で処理を行った場合は、達温までの時間や冷却に要する時間が、品質を低下させないかを調べることも必要であり、ヒーターと冷却設備が必要となろう。一方、二酸化炭素吹き込み処理では、液体二酸化炭素の貯蔵タンクの設置あるいは、大気から酸素を除く装置が必要であろうし、また大容量での処理では二酸化炭素の気泡が、効率よく果汁中に分散させることが出来るかなど

の知見を得る必要がある。

製造コストを考慮するとブランデー原酒の全量を処理する必要はない。処理によって1/10以下にまでメタノールを低減できるのであるから、規制値の1,000 ppm以下になるようにブレンドで調製すれば、処理コストの比較は減少する。

要 約

プラムやチェリーなどの小果樹類の果実を原料としたブランデーは、メタノール含量の高いものが多い。著者らは、ペクチンエステラーゼと二酸化炭素処理を行うことによって、メタノール含量を大幅に減少させた。すなわち、プラム果汁に市販のペクチナーゼ剤を作用させ、果実のペクチン組織にエステル結合しているメチル基を解離させメタノールとし、次に、二酸化炭素を吹き込み、メタノールを揮散させた。この果汁をワイン酵母で発酵させ、蒸留し、ブランデー原酒を得た。ブランデー原酒

のメタノール濃度は、無処理区の1/10であった。また、本処理の有無による原酒の揮発成分は、両者は近似しているものの、いくつかの成分について若干の相違があった。

謝 辞

この研究の遂行にあたっては、池田町ブドウ・ブドウ酒研究所から御援助を頂きましたことを御礼申し上げます。

文 献

- 1) BINDLER, F., VOGES, E., LAUGEL, P.: *Food Additives and Contaminants*, **5**, 343 (1988).
- 2) 吉岡博人: 日食工誌, **39**, 733 (1992).
- 3) WOODROW C., MONTE, R.D.: *J. Appl. Nutrition*, **36**, 42 (1984).