

ミカン酒の製造条件の検討*

山田友紀子**・上田茂登子***・吉田保治***・飯塚義富**

Determination of Condition of Mandarin-Orange Wine Production

Yukiko YAMADA**, Motoko UEDA***, Yasuji YOSHIDA***,
and Yoshitomi IIZUKA**

Synopsis

The condition of production process of mandarin-orange wine, which included preparation of material juice, treatment of juice, fermentation, and treatment of fresh wine, was determined as follows according to sensory evaluation and analyses of components:

1. Mandarin-orange juice was prepared using washed and peeled fruit and centrifuged. The clear juice thus obtained was used as must for fermentation.
2. The clear juice was treated with anion-exchange resin to lower its acidity to 0.5-0.6% (as citrate). Afterward, sucrose was added up to 22-26 Brix% and the juice was kept overnight with 100 ppm sulfite.
3. Preculture of *Saccharomyces cerevisiae* IFO2116 together with IFO2260 incubated at 20-25°C for 48 to 72 hrs was added to the must (1:10, volume by volume). Then, the must was incubated at 15°C for 1 to 2 months.
4. After alcohol fermentation, unrefined mandarin-orange wine was decolorized using active charcoal and the fresh wine was collected with aid of Celite.
5. The fresh wine was bottled and stored in refrigerator at 0-5°C.

I 緒 言

温州ミカンの余剰を解消するための新しい加工法として、著者らは、ミカン酒の試醸を行ってきた。その結果、ほぼ飲用に供しうる程度の製品が得られるようになったので、前報¹⁾で試醸ミカン酒の成分分析について報告したが、その製造法の詳細については、触れなかった。本報では、この製造法について検討した結果を記述する。

これまで、リキュールとしてのミカン酒は世界各地に各種存在するにもかかわらず、醸造酒としてのミカン酒の報告は、ほとんどなかった。また、温州

ミカン酒を、最も普遍的な果実酒であるブドウ酒の原料のブドウと比較すると、糖度が低い他に、果汁の清澄化を妨げるペクチンの含量が著しく高い、含有有機酸の大部分をクエン酸が占めるなど成分組成に大きな違いがあるので、ブドウ酒製造工程をそのままミカン酒製造に適用するわけにはいかない。そこで、原料果汁の調製法、処理法を検討し、さらにブドウ酒の製造法²⁾⁻⁵⁾を参考にして醗酵条件(酵母菌株・温度・添加糖濃度など)の基礎的検討を行い、官能検査や各種成分の分析結果から最適と思われる条件を決定した。

* 本報告の一部は、1983年4月5日の日本食品工業学会(大阪)または1984年3月28日の日本食品工業学会(東京)において講演発表した。本研究に対し昭和56年度、58年度近畿大学研究助成金を受けた。

** 食品科学研究所 (Research Institute of Food Science, Kinki Univ., Higashiosaka, Osaka, 577, Japan.)
*** 食品栄養学科食品加工工学研究室 (Lab. of Food Processing, Dept. of Food and Nutrition, Kinki Univ.)

II 実験材料および方法

原料

当大学付属農場産の早生種・普通種両温州ミカン
を原料とした。

供試菌株

Saccharomyces cerevisiae IFO2116 (ウイスキー酵
母), IFO2260(通称 OC2, 我国で育成されたワイン
酵母) および山梨大学より分与して頂いた *S.*
cerevisiae ER (ドイツワイン酵母) の3菌株を用い
た。

醱酵方法

特に記さない限り, 下記の条件下で行った。

- (1) 原料果汁の調製 水洗・剥皮した温州ミカン
を日立 Juice Extractor JC300 で搾汁し, 果汁を
10,000 rpm で10~15分間遠心分離(佐竹バスケット
型遠心分離器)して, 上澄液を原料果汁とした。
- (2) 酵母培養液の調製 (1)の果汁100 ml を200 ml
容三角フラスコに入れ, 沸騰水浴中で加熱して,
93°Cに達したら直ちに急冷した後, 酵母を1白金
耳接種して, 20~25°Cで2~3日間培養した。
- (3) 醱の調製 a. 糖濃度の検討:(1)の果汁に所定
濃度のグルコースを加えた後, 亜硫酸濃度が100
ppm になるようにメタ重亜硫酸カリウム (200
ppm)を加え,直ちに滅菌した2 l容三角フラスコ
に1 lずつ分注し一夜放置した。b. 亜硫酸濃度の
検討:果汁に所定濃度のメタ重亜硫酸カリウムを
加え, 1 lずつ2 l容三角フラスコに分注し一夜
放置した。c. 酵母培養液添加量の検討:果汁に
15%のグルコースと200 ppmのメタ重亜硫酸カ
リウムを加え, 100 ml ずつ200 ml 容三角フラス
コに分注し一夜放置した。d. その他:糖度が
22~26Brix%の間になるようにシュクロースを
加え,メタ重亜硫酸カリウム200 ppmを加えた後,
1 lずつ2 l容三角フラスコに,または2~3 l
ずつ5 l容三角フラスコに分注し,一夜放置した。
- (4) 主醱酵 醱にその容量の10%量または所定の
量の酵母培養液を加え, 15~25°Cで醱酵させた。
醱酵終了後, 遠心分離 (10,000 rpm, 10~15分)
してミカン酒を得た。
- (5) 大量試醱 水洗・剥皮後, 温州ミカン
をFMC Juice Extractorで搾汁し, 遠心分離 (10,000
rpm, 15分)して得た上澄液を原料果汁とした。果
汁に200 ppm になるようにメタ重亜硫酸カリウム
を加え, 5本の5 l容三角フラスコに2.5 lずつ分

注して一夜放置した後, (2)に準拠して調製した酵
母培養液を250 ml ずつ加え, 20~25°Cで3日間培
養し酵母培養液を調製した。一方, 果汁を陰イ
オン交換処理して, 酸度を約0.6% (クエン酸換算)
とした後, 糖度が約22Brix%となるようにシュク
ロースを加え, その125 lを230 l容ステンレス
タンクに入れ, 200 ppm になるようにメタ重亜硫酸
カリウムを加えて一夜滅菌した。その後, 上記の
酵母培養液を加え, 15°Cで醱酵させた。成分の変
化を追跡するために酵母添加直後より適宜1 l ず
つ醱を採取した。

陰イオン交換処理

原料果汁に, 酸度が0.5~0.6%程度になるまでア
ンバーライト IRA-900 (OH⁻) (オルガノ)を加え,
その後濾過してアンバーライト IRA-900を除いた。

活性炭処理

醱酵終了後, 醱1 lあたり1~2 gの粉末活性炭
素(和光純薬, 特級)を加え, 緩やかに攪拌した後,
0°Cで放置した。4~5日後, セライト
535 (Manville Products, Corp., USA)を濾過助剤
として適量加え, 濾過または遠心分離 (10,000
rpm, 15分, 0°C)して活性炭を除いた。

分析方法

成分の分析は前報¹⁾の通り行った。また, 醱中の菌
体の生育は, 600 nmにおける濁度を100-40型日立分
光光度計を用いて測定することにより追跡した。な
お, 濁度が0.3~0.7の範囲に入るように醱を希釈し
た。

また, 各種条件下で醱酵させて得たミカン酒を観
察または試飲することによる官能検査で, 最も良好
と思われるものを選定した。

III 結果と考察

原料果汁の調製法

温州ミカン果皮の醱酵ならびに製品に及ぼす影響
を検討するために, 温州ミカンを剥皮後搾汁して得
た果汁に果皮を再び加えたものと加えないものを原
料として醱酵させ, 成分の変化や製品の風味を分析
した。

果皮を共存させた場合, 香りはやや良かったが,
苦味が強く, 透明度もやや低かった。Table 1に示す
ように褐変度が著しく高く, さらにペクチン由来と
される⁶⁾メタノールの含量も予想通り高く, その値

Table 1. Effects of peel on color of wine and methanol formation.

	without peel ¹	with peel ²
Methanol (g/l)	0.150	0.406
Flavanone (g-hesperidin/l)	1.14	2.23
Browning (A ₄₀₀)	0.669	2.494

¹n=11, ²n=2.

Alcohol fermentation was carried out at 20°C.

はブドウ酒の分献値 (0.05~0.25 g/l) の最高値より高かった。一方、果皮を共存させない場合のメタノール含量は、すべてブドウ酒の文献値の範囲内であった。

そこで、メタノール含量や褐変度が低く、透明度の高いミカン酒を得るために、搾汁前に果皮やアルベド層を充分除去し、搾汁後さらに遠心分離して固型物を除いて可能な限り清澄な果汁を調製して原料とすることにした。この場合、原料果汁は完全に透明ではないが、得られたミカン酒は完全に透明となった。

Table 2. Effects of anion-exchange treatment on acidity of wine.

	treated	untreated
pH	4.19±0.13	4.25±0.16
Total acidity (g-citric acid/l)	5.07±0.54	6.98±0.76*
Citric acid (g/l)	6.41±0.97	8.57±0.66*
Malic acid (g/l)	0.467±0.323	0.429±0.218
Volatile acids (g-acetic acid/l)	0.408±0.130	0.171±0.068*

Fermentation was carried out at 17 to 20°C. Values are means ±SD for 12 samples each of treated and untreated wine.

* Significant difference between treated and untreated wine by using the *t*-test at *P*<0.01.

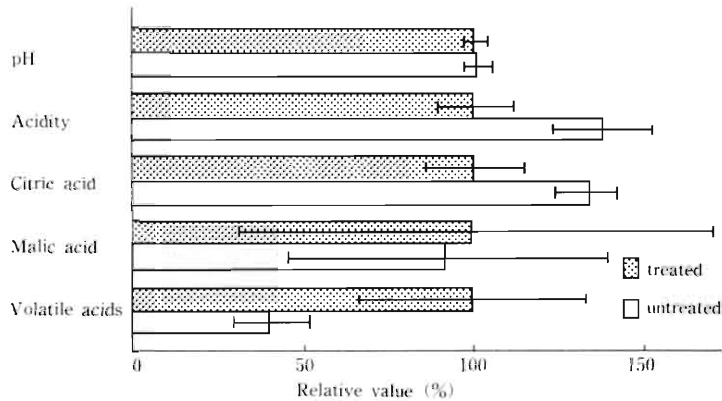


Fig. 1. Effects of anion-exchange treatment on acidity of wine.

Number of samples with treatment was 12 and without treatment was 12.

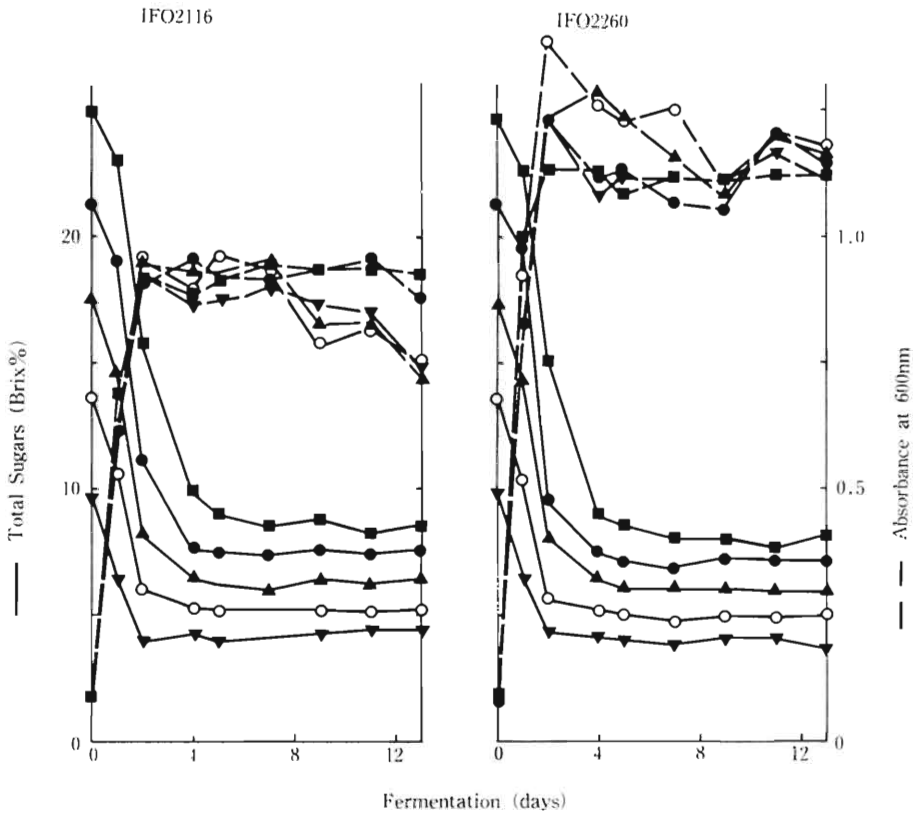


Fig. 2. Effects of addition of glucose on fermentation by *S. cerevisiae* IFO2116 and IFO2260. Fermentation was carried out at 25°C. Glucose added; ■ 0%, ● 5%, ▲ 10%, ○ 15%, ▼ 20%.

果汁の前処理

上記のように調製した果汁の酸度は、収穫期によっては0.9% (クエン酸換算) 以上にも達する。ミカン酒中の酸度が0.7%を超えると、有機酸の大部分をクエン酸が占めるためか、試飲時に、まず何よりも酸味を鋭く感じた。Fig. 7に見られるように、醗酵中には酸度の変化はごくわずかしか認められないので、ミカン酒の酸味を減少させるには、何らかの除酸工程が必要と思われた。

そこで、まず果汁に対して CaCO_3 添加法を試みたが、果汁の pH と酸度は減少したにもかかわらず、ミカン酒の pH、酸度、クエン酸含量は、未処理の場合と有意な差がなく、しかも Ca 由来の苦味がつき品質が悪化した。

次に、アンバーライト IRA-900 (OH^-) を用いて、果汁を酸度が0.5~0.6%になるよう処理し、未処理のものとともに醗酵させた。この際、樹脂の必要量は約5% (w/v) であり、味にはほとんど影響がなかった。Table 2, Fig. 1に示すように陰イオン交換処理によって製品の酸度、クエン酸濃度が有意に低下した。一方、揮発酸濃度は処理した場合に有意に高くなったが、この現象の原因は不明である。その他の成分については有意差はなかった。以上のように、陰イオン交換処理は、ミカン酒の酸味の減少に有効であることが判明した。なお処理の時期は、醗酵後では味がやや悪くなることから上記のように醗の調製前が適当と判断した。

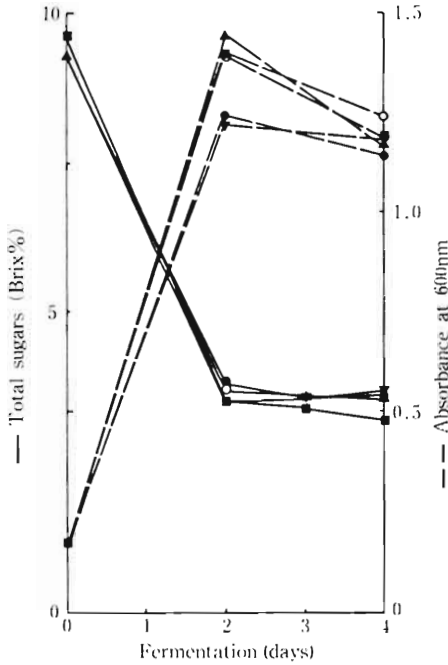


Fig. 3. Effects of sulfite on fermentation by *S. cerevisiae* IFO2260. Fermentation was carried out at 25°C. Potassium metabisulfite; ■ 0 ppm, ▲ 30 ppm, ○ 50 ppm, ● 100 ppm, ▼ 200 ppm.

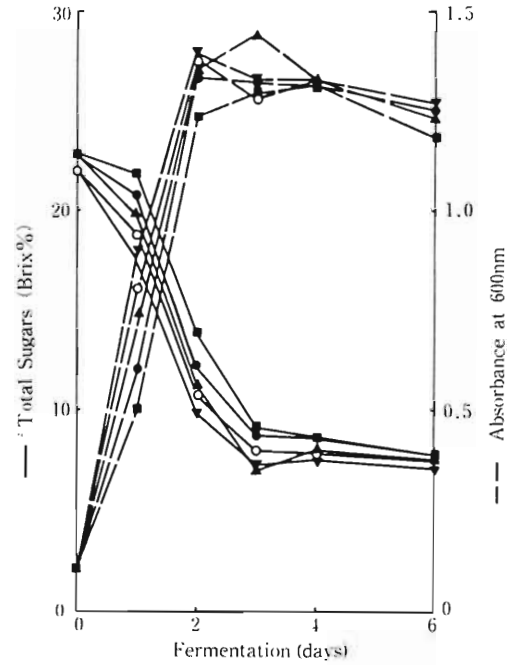


Fig. 4. Progress of fermentation by *S. cerevisiae* IFO2260. Fermentation was carried out at 25°C. Preculture added; ■ 1 ml, ● 2 ml, ▲ 5 ml, ○ 7 ml, ▼ 10 ml.

醱酵条件の検討

1. 酵母用菌株

S. cerevisiae IFO2116, IFO2260, ER を各々、単独に、または混合して培養して得られた酵母培養液を醗に加えて17~20°Cにおいて醱酵させた。その結果、各種成分の分析値には差がなかったが、官能検査により IFO2116 と IFO2260 を同時に1白金耳ずつ接種して、混合状態で培養したものを酵母培養液として用いた場合を最良と決定した。

2. 補糖量

原料果汁の糖度は、10Brix%程度であり、このままで醱酵させても、アルコール度はせいぜい3~4%にしかならないので、補糖はミカン酒製造の必須の工程である。そこで、グルコースを果汁の5、10、15、20%添加した区と無添加区について *S. cerevisiae* IFO2116 と2260を用いて醱酵させた。その結果、Fig. 2 に示すように菌の生育には、あまり差がみられなかったが、糖度は添加糖量にかかわらずほ

ほ等しい速度で減少し、定常状態となった後はどの区も近い値を示した。

製品のアルコール濃度は、初発糖濃度に比例しているが、官能検査では、やはりブドウ酒に近いアルコール度(約10%)を持つ15%添加区が最良とされ、20%添加区がそれに次いだ。

望ましいアルコール度は、官能検査の結果から10%よりやや高いと考えられ、また果汁の糖度もロットごとに異なるので、補糖は果汁に糖を加えていき、糖度を22Brix%以上、26Brix%以下にする方法で行うことにした。なお、コストおよび風味の面から大量に醱酵させる場合は、シュクロースを用いることとした。

3. メタ重亜硫酸カリウム添加量

果汁に、各種濃度のメタ重亜硫酸カリウムを添加して醱酵させた。Fig. 3 に *S. cerevisiae* IFO2260を用いた場合を示しているが、メタ重亜硫酸カリウムの添加によって生育はやや阻害されたが、糖の消費

Table 3. Effects of active-charcoal treatment on mandarin-orange wine.

	treated	untreated
Flavanone (g -hesperidin/ l)	0.253 \pm 0.199	1.18 \pm 0.14*
Browning (A_{400})	0.225 \pm 0.126	0.665 \pm 0.082*
Vitamine B ₂ (μ g-riboflavin/ l)	12.8 \pm 13.3	166 \pm 52.7*

Fermentation was carried out at 17 to 20°C. Values are means \pm SD for 12 treated wine samples and 9 untreated wine samples.

* Significant difference between treated wine and untreated wine at $P < 0.01$ by using the t -test.

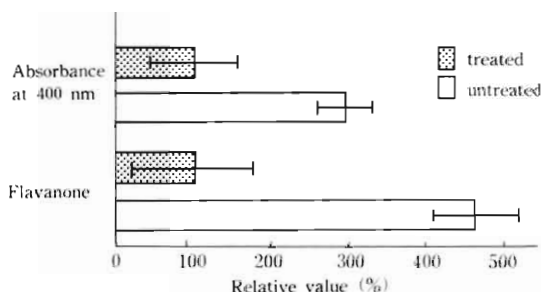


Fig. 5. Effects of active-charcoal treatment on flavanone content and browning of wine. Number of samples with and without treatment was 12 and 9, respectively.

には影響がなかった。褐変度もさほど変化は認められなかった。また、200 ppm 添加区の製品でも当然ながら残存亜硫酸濃度は、許容範囲 (0.35 g/l) 内であった。そこで以後は、醗酵進行の安全を考え、メタ重亜硫酸カリウムを醗に200 ppm になるように添加することとした。これは、亜硫酸100 ppm に相当する。

4. 醗母培養液添加量

醗母培養液を所定量醗に加え醗酵させた。Fig. 4は、*S. cerevisiae* IFO2260の結果を示している。醗母培養液が充分な量の醗母 (10⁹ cells/ml 以上) を含んでいる限り、醗酵の開始は差があるものの醗酵の終了にはあまり差がなかった。そこで、以後も醗母培養液は醗の10%量添加することとした。

5. 醗酵温度

日本酒の吟醸酒と同様に、ミカン酒の場合も15°C

で醗酵させたものは、20°C、25°Cで醗酵させたものに比べ、フルーティなフレーバーがより多く、味も良かった。低温で醗酵させると著しく時間が延長されるが、より良い製品を得るため、醗酵温度は15°Cとすることにした。

6. 醗酵期間

25°Cでは数日間でアルコール醗酵が終了する (Fig. 2~4) が、15°Cでは糖が消費され尽くすまで約19日、アルコール生成の終了まで約23日必要であった (Fig. 6)。従って、15°Cにおいては、主醗酵は25日間行えば充分で、実際的には、全糖度を追跡して、糖度の減少が停止した時点から数日後に菌体の除去を行えば良いのではないかと考えられた。

なお、*S. cerevisiae* IFO2116と2260を混合して培養して得た醗母培養液を用いて17~20°Cで1ヶ月未満または1~2ヶ月醗酵させた場合に、製品のビタミンC含量は、各々92.1 \pm 36.0 μ g/lと18.1 \pm 16.1 μ g/lという値となり、醗酵期間の延長によって有意に減少した。また総アミノ酸は、0.611 \pm 0.409 g-glycine/lと0.988 \pm 0.285 g-glycine/lとなり有意差はなかったが、醗酵期間の延長によって自己消化のためかやや増加した。その他の成分には、醗酵期間に起因する差は見出せなかった。

醗酵終了後の処理

醗酵により、醗は褐変し、原料果汁が半透明、極淡黄色であったのが、ミカン酒では透明ながら濃黄色となった。そこで外観的に美しい色を持つ製品を得るために脱色法として活性炭処理を試みた。

Table 3, Fig. 5に処理の有無によって有意差を示した項目を示した。褐変度は低下し、視覚的にも未

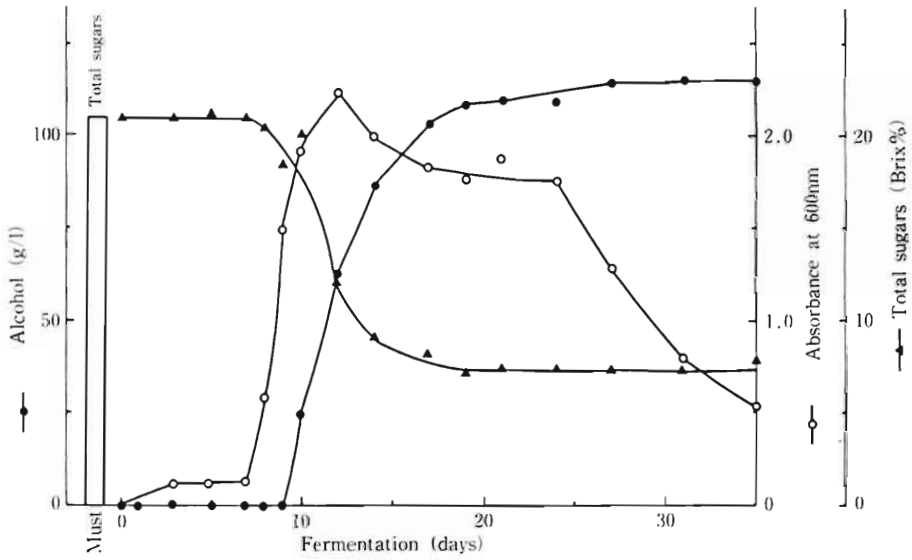


Fig. 6. Formation of alcohol from sugars during fermentation. Fermentation was carried out at 15°C.

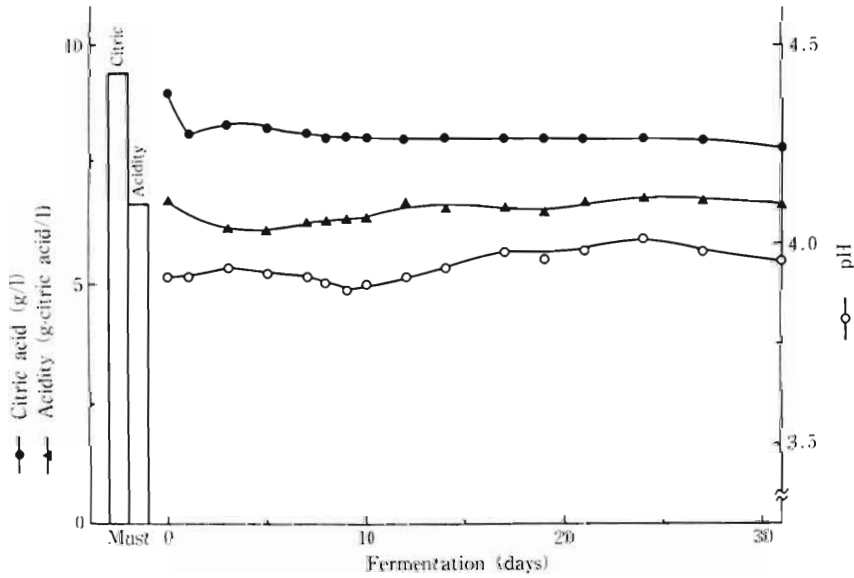


Fig. 7. Change of acid content during fermentation. Fermentation was carried out at 15°C.

処理製品より良好な淡黄色透明なミカン酒が得られた。フラバノン、ビタミン B₂ も著しく減少したが、他のビタミン類 (A, B₁, C) をはじめとして他の成分は影響を受けなかった。しかし、問題点として、芳香成分も活性炭に吸着して減少する可能性が考えられるが、これは今後の課題である。

大量試験

上記のようにして決定した条件下で果汁数リットルずつを醗酵させて得たミカン酒 (ただし温度は 15~17°C) についての成分分析の結果を前報¹⁾ で報告した。次いで同様の条件下で、ステンレス製牛乳缶を用いて 10 l レベルの醗酵を行い、さらに 230 l 容ステンレスタンクを用いて 100 l レベルの醗酵を行った。Fig. 6, 7 に醗酵経過の一部を示した。

菌の生育と糖の消費は、ほぼ同時に始まり、菌量は 12 日後にピークに達したが、糖の消費は 19 日まで続いた。アルコールの生成は、生育より 3 日遅れて始まり、糖の消費に併行して進行し、23 日頃に停止した。エステル、フーゼル油の生成もアルコール生成と同じ挙動を示し、やはり 23 日頃に定常状態となった。酸度、pH、クエン酸含量は、70 日間試料採取を続けたが、ほとんど変化しなかった。しかし、15 日頃から 45 日頃までリンゴ酸の減少と乳酸の増加が観察され、その変化のモル比が 1 に近いことからおそらくマロラクチック醗酵が起こっているものと考えられる。(詳細なデータは別報に述べる)

後醗酵についてはあまり検討していないが、マロラクチック醗酵のことを考えると、醗酵期間は 1 ヶ月以上 2 ヶ月以内とするのが良いのではないかと考えられる。

今後、製品として市場に出すためには必ず考慮に入れねばならない熟成や貯蔵の条件の検討も後醗酵の検討とともに大きな課題の一つである。さらに、香りの良好なミカン酒を得るための条件設定も必要であると考えられる。

IV 要 約

温州ミカンからミカン酒を製造する際の諸条件、原料果汁の調製法、果汁の処理法、醗酵条件などについて、外観の観察、官能検査、諸成分の分析などにより検討した結果、下記のような条件を確立した。

1. 温州ミカンは、まず水洗した後、剥皮し、搾汁する。その後、遠心分離して上澄液を原料果汁とする。
2. 果汁は、陰イオン交換樹脂で処理して、酸度を 0.5~0.6% (クエン酸換算) 程度まで低下させ、その後、ショ糖を糖度が 22~26 Brix% になるまで加え、さらに亜硫酸濃度が 100 ppm になるようにメタ重亜硫酸カリウムを加え、一夜放置する。
3. 93°C で滅菌した果汁に *Saccharomyces cerevisiae* IFO2116 と 2260 を各ター白金耳ずつ接種して、20~25°C で 2~3 日間培養して得た酵母培養液を、醗の約 10% 量加え、15°C で 1~2 ヶ月間醗酵させる。
4. 醗酵終了後、活性炭で脱色処理を行い、セライトを助剤としてろ過する。
5. ミカン酒を褐色ビンに詰めて、冷蔵保存する。

謝 辞

本研究に熱心に技術的協力をされた上東治彦、小川誠吾、仲川修、野田知也の諸君に感謝いたします。

引用文献

- 1) 山田友紀子・上田茂登子・吉田保治・飯塚義富：近畿大学農学部紀要，17，83~88 (1984)
- 2) 岩野貞雄：ワイン事典，1~279，柴田書店 (1979)
- 3) 大塚謙一：醸造学，117~148，養賢堂 (1981)
- 4) 大塚謙一：同上，293~294 (1981)
- 5) 穂積忠彦：洋酒工業，45~129，光琳書院 (1967)
- 6) 松下雪郎・森友彦・新田ゆき：フィールドワークシリーズ食品編，有機酸その他の分析と特殊試験，50，講談社 (1971)