

## キンカンを利用したアルコール飲料の開発

高山 清子\*<sup>1</sup>・(岡崎 益己)・工藤 哲三\*<sup>1</sup>・水谷 政美\*<sup>1</sup>・山本 英樹\*<sup>1</sup>・柏田 雅徳\*<sup>1</sup>

Development of the alcoholic beverage using *Fortunella spp* (kinkan)

Kiyoko TAKAYAMA, (Masumi OKAZAKI), Tetsuzo KUDO, Masami MIZUTANI,  
Hideki YAMAMOTO and Masanori KASHIWADA

全国第1位の生産量を誇る当県のキンカンを原料にリキュールの研究開発を行ってきた。本研究では、キンカンを漬け込む最適な条件を検討した。その結果、キンカンは未処理より二つ割りの方が早く成分が抽出され、低温での浸漬が適していることが分かった。また、GC-MSを用いて原料キンカン、キンカンリキュール、麦焼酎の香気成分分析を行い、液体クロマトグラフィーでリキュール中の有機酸の経時変化を測定した。さらに、キンカンに多く含まれているフラバノン類の定量、血圧上昇抑制作用があるといわれているACE阻害活性の測定を行った。

キーワード：キンカン、リキュール、フラバノン類、ACE阻害活性

### 1 はじめに

平成11~13年度に県内焼酎企業4社、ワイン企業1社、県総合農業試験場亜熱帯作物支場と共同研究「亜熱帯果実や県内果実類（キンカン等）を原料にしたワインやリキュールの研究開発（農林水産省補助事業）」を実施した。また、平成14年度には県内企業と「キンカンや平衡酢を利用したリキュール開発」の共同研究を行った。今年度は、キンカン及びリキュールの成分分析を行い、リキュール試験醸造中の変化を把握するとともに、漬け込みの最適条件の検討を行った。また、キンカンに多いといわれているヘスペリジン、ナリンジン等フラバノン類の定量、ACE阻害活性の測定を行い、機能性成分を付与したリキュールの開発を行った。

### 2 実験方法

#### 2-1 キンカンリキュールの試験醸造

##### (1) 原料果実

県総合農業試験場亜熱帯作物支場で栽培された完熟キンカン（2Lサイズ）を用いた。

##### (2) 原料処理

完熟キンカンを水洗いし、水分をよくふき取り、①未処理と、②二つ割りのものを用意した。  
(3) 基本仕込み配合  
仕込み配合を表1に示す。

表1 基本仕込み配合

項目	配合量
完熟キンカン	1 kg
麦焼酎 (AL35%)	1 L
フルクトース	0.4kg

#### 2-2 浸漬条件の検討

①未処理のもの、②二つ割りのものについて暗所・室温で漬け込み、1、14、28、33、39、47日後のリキュールを10倍希釈後、マイクロフィルター（0.45 μm）でろ過し、経時的に吸光度を測定して、成分溶出速度の違いを確認した。また、室温及び4℃で半年漬けたものについて果実の色、リキュールの香りを比較した。

#### 2-3 低温浸漬中の有機酸及び吸光度の変化

\*1 応用微生物部

完熟キンカンを粉砕したもの及びキンカンの30%を4つ割りにして残りは果実に穴を開けて4℃で漬けたリキュールの5、10、25、60、80日後のものについて、適宜水で希釈後、マイクロフィルター(0.45 μm)ろ過し、液体クロマトグラフィーで有機酸分析を行った。また、マイクロフィルターろ過したものを10倍希釈して吸光度の経時変化を測定した。

## 2-4 ヘスペリジン、ナリンジンの定量

### ① 果実

果実破砕物10gをDMSO10mlで抽出した。これを水で10倍希釈後マイクロフィルター(0.45 μm)でろ過したものを試料とし、高速液体クロマトグラフィーで分析した。

### ② キンカンリキュール

キンカンリキュールをマイクロフィルター(0.45 μm)でろ過したものを試料とした。

HPLC条件は次のとおりとした。

カラム：ODS4.6×250mm

カラム温度：40℃

移動相：水：アセトニトリル=80：20

流速：0.5ml/min

検出器：SPD-10/A

検出波長：280nm

## 2-5 香気成分測定

### サンプル調製

#### ① 果実

果実破砕物20gに飽和食塩水10mlを加えたものをジエチルエーテル10mlで3回抽出した。水を取り除き、硫酸ナトリウムで脱水後、40℃の湯浴で約2mlになるまでジエチルエーテルを除去した。その後5mlのメスフラスコでベースアップし、マイクロフィルター(0.45 μm)でろ過したものを試料とした。

#### ② キンカンリキュール

キンカンリキュール40mlをジエチルエーテル5mlで3回抽出し、あとは果実と同様に処理したものを試料とした。

調製した果実、キンカンリキュール及び麦焼酎の香気成分をGC-MS(装置GCMS QP5050 A(島津製作所製)カラム：ZB-WAX(φ0.25mm×60m))を用いて定性・定量を行った。

## 2-6 ACE阻害活性の測定

ACE阻害活性の測定は、キンカンリキュールをマイクロフィルター(0.45 μm)でろ過したものを試料とし、堀江ら<sup>1)</sup>の方法に準じて行った。

## 3 結果及び考察

### 3-1 原形、二つ割りキンカン浸漬中の吸光度及び着色度変化

①未処理のもの、②二つ割りのものの吸光度変化を図1、図2に示す。未処理のまま漬けたものは成分のアルコール中への抽出は遅く、吸光度が最大に達するのは1ヶ月後であった。一方、二つ割りにした場合、280nmの吸光度は1日後には全体の約半分に達し、10日後にはすでに最大に達した。したがって、キンカンは未処理のまま漬けるより果実中の成分が抽出されやすいように二つ割り等にした方が適していることが確認できた。

また、室温及び4℃で半年漬けたものについて香りと果実の色を比較したところ、室温で漬けたものは柑橘の香りは残っておらず、香りが悪化していた。キンカン果実も色素の退色が進み、淡黄色～白色になった。一方、4℃で漬けたものは半年後も香り、色ともほとんど変化はみられず、キ

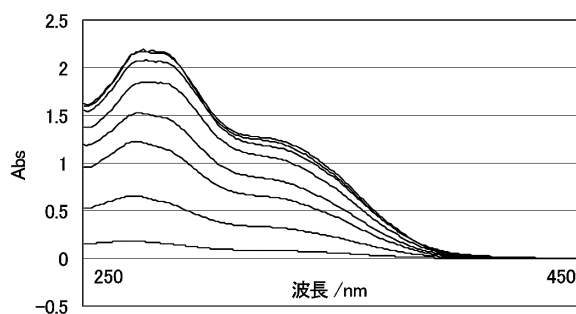


図1 未処理の吸光度変化

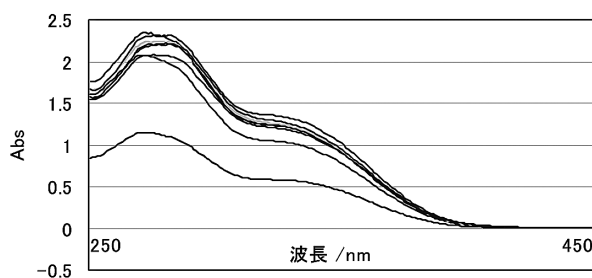


図2 二つ割りのものの吸光度変化

ンカンリキュールの製造には低温での漬け込みが適していることが分かった。

### 3-2 低温でのリキュール醸造中の有機酸及び吸光度の変化

果実100g中に含まれる有機酸量 (mg)、4℃でのリキュール醸造中の有機酸濃度の変化を表2、図5に示す。また、4℃で漬け込んだときの吸光度変化を図6に示す。

図5より、キンカンに多く含まれるクエン酸とリンゴ酸が徐々にアルコール中に溶出され、約60日後には溶出がほぼ一定になることが分かった。また、吸光度変化からも約60日で成分の溶出がほとんど止まっていた。したがって、4℃でキンカンリキュールを製造する場合、約60日で有機酸等の成分がほぼ溶出することが分かった。

表2 キンカン果実及びリキュールの有機酸濃度

	クエン酸	リンゴ酸
キンカン (mg/100g)	191.3	170.6
キンカンリキュール (mg/l)		
5日後	47.8	42.6
10日後	260.8	168.2
25日後	457.5	352.4
60日後	611.2	529.1
80日後	620.7	524.7

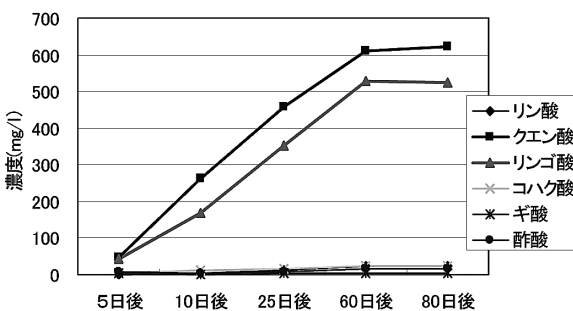


図5 リキュール製造中の有機酸の変化

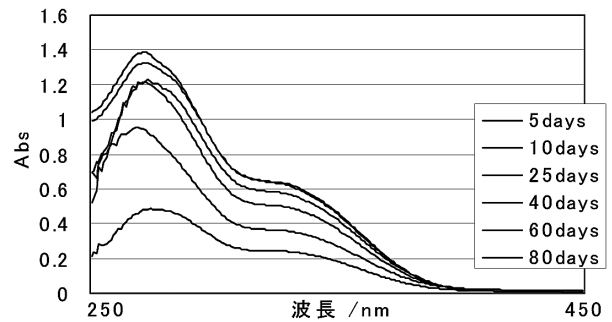


図6 醸造中 (4℃) の吸光度の変化

### 3-3 ヘスペリジン、ナリンジンの定量

ヘスペリジン、ナリンジンなどのフラバノン類は毛細血管の強化の他、血圧降下作用や抗アレルギー作用など様々な生理作用をもつ物質として注目されている。果実100g中に含まれるヘスペリジン、ナリンジン (mg) 及びキンカンリキュールに含まれるヘスペリジン、ナリンジン濃度 (mg/l) を表3に示す。

キンカン果実にはフラバノン類が多く含まれていたが、アルコールや水への溶解度が低いためカリキュール中にはほとんど溶出されなかった。また室温で漬けると果実の色の退色が激しいのでやはり低温での漬け込みが適していると考えられる。

表3 キンカン果実及びリキュールのヘスペリジン、ナリンジン濃度

	ヘスペリジン	ナリンジン
キンカン (mg/100g)	9.14	190.50
リキュール (mg/l)	0.00	10.74

### 3-4 香気成分分析

キンカン果実100g中に含まれる香気成分量を表4に示す。キンカン果実の香気成分は約95%がD-Limoneneであり、微量成分として $\alpha$ -Pinene、 $\beta$ -myrcene、octyl acetateが確認された。また、キンカンリキュール及び用いた麦焼酎の香気成分濃度を表5、表6に示す。

### 3-5 ACE阻害活性の測定

キンカンリキュールのACE阻害活性は約80%であり、血圧上昇抑制作用が期待されることを確認した。

表4 キンカン果実の香気成分

成分	濃度 (mg/100g)
D-Limonene	51.24
$\alpha$ -Pinene	0.37
$\beta$ -myrcene	1.97
octyl acetate	0.15

表5 キンカンリキュールの香気成分

成分	濃度 (mg/l)
D-Limonene	5.00
Isobutyl alcohol	23.86
Isoamyl alcohol	112.93
Acetic acid	0.79
Phenethyl alcohol	6.08

表6 麦焼酎の香気成分

成分	濃度 (mg/l)
Isobutyl alcohol	30.58
Isoamyl alcohol	164.23
Acetic acid	2.63
Phenethyl alcohol	30.08

#### 4 まとめ

- 1) キンカンリキュールの吸光度測定の結果より、キンカンは未処理で漬けるより二つ割りにした方が果実中の成分が抽出されやすいことを確認した。
- 2) 室温及び4℃で半年漬けたものについて香りと果実の色を比較したところ、室温で漬けたものは香りが悪化し、キンカン果実も色素の退色が進んでいた。一方、4℃で漬けたものは半年後も香り、色ともほとんど変化はみられず、キンカンリキュールの製造には低温熟成が適していることが分かった。

3) キンカンリキュールを4℃で漬け込み、経時的な有機酸分析、吸光度変化を測定したところ、キンカンリキュール製造中にクエン酸、リンゴ酸が徐々に抽出され約60日でほぼ抽出されることが分かった。また、吸光度変化からも約60日で成分がほとんど溶出されることが分かった。

4) 毛細血管の強化の他、血圧降下作用や抗アレルギー作用など様々な生理作用をもつ物質として注目されているフラバノン類がキンカン果実中に多く含まれていることを確認した。しかしながら、リキュール中のフラバノン類の含量は少なく、アルコールへの溶解度が低いためリキュール中にはあまり抽出されなかったと考えられる。

5) キンカン果実の香気成分は約95%がD-Limoneneであり、微量成分として $\alpha$ -Pinene、 $\beta$ -myrcene、octyl acetateが確認された。キンカンリキュールには麦焼酎由来の香気成分の他、キンカン由来のD-Limoneneが確認された。

6) キンカンリキュールのACE阻害活性は約80%であり、血圧上昇抑制作用が期待されることを確認した。

7) 平成14年度に京屋酒造(有)と共同研究を実施し、平成16年3月に金柑リキュール「金冠寿」、へべズリキュール「Hebess Cool」、「Hebess Ronde」が商品化された。

また、平成15年度に井上酒造(株)と共同研究を実施し、平成16年5月に日向夏リキュール「日向の夏子」が商品化された。

#### 5 参考文献

- 1) 食品の機能性マニュアル集（農林水産省農林水産技術会議事務局 1999）p117～121