

県産農産物を用いた加工品の品質向上と開発（第3報）

－ブドウ加工品における酒石の低減化－

橋本卓也・小嶋匡人・尾形（斎藤）美貴・長沼孝多・樋口かよ・小松正和・木村英生

Quality Improvement and Development of Processed Agricultural Products from Yamanashi Prefecture (3rd Report)

- Reduction of Tartar in Processed Grape Products -

Takuya HASHIMOTO, Masato KOJIMA, Miki OGATA-SAITO,
Kota NAGANUMA, Kayo HIGUCHI, Masakazu KOMATSU and Hideo KIMURA

要約

酒石は、ブドウ中の酒石酸とカリウムが結合し、それが不溶化することにより析出するものである。酒石自体は品質的には問題ないが、ブドウ加工品を製造した場合に、保存中に酒石が析出することにより、消費者からは異物混入としてとらえられたり、ジャリジャリとした食感が不快に感じられたりして、クレームにつながることもある。当研究では、ブドウ品種別の酒石析出の評価を行い、品種による酒石の析出の差異を明らかにした。さらに、酒石の析出が多かった品種を用いて、酒石の低減方法を検討し、加工品への応用可能な方法を明らかにした。

1. 緒言

山梨県では、ブドウの生産に適した年間の日照時間が長く、降水量が少ないという内陸性気候を利用して、水はけが良い甲府盆地を中心にブドウの生産が盛んである。令和元年産のブドウの収穫量は、36,900 トンで全国の収穫量のおよそ 21%を占める。そのため、ブドウ加工品も、ピューレやジャムなど様々なものが販売されている。ブドウには酸味と甘みがあり、この酸味は、有機酸によるものである。ブドウの有機酸は、主に酒石酸とリンゴ酸から構成されるが、その他クエン酸がわずかに含まれる。ブドウ加工品は、この酒石酸が保存中に果汁中のカリウムと結合することにより、酒石酸水素カリウムという白い結晶を析出するという大きな問題がある。この結晶は、酒石と呼ばれ、それ自体は無害であるが、異物混入として消費者からとらえられたり、ジャリジャリとした食感が不快に思われたりするため、クレームにつながることもある。この酒石の析出を防止する方法については、電気透析法²⁾やイオン交換樹脂³⁾による酒石酸やカリウムの除去、添加物で酒石を安定化させる方法⁴⁾などいくつかの報告があるが、設備投資の高コスト化や有用成分の損失による品質の変化などどれも欠点があり、必ずしも有効な方法とは言えないのが現状である。そこで、当研究では、ブドウの品種別の酒石析出傾向を明らかにすると同

時に、簡易にピューレやジャムなどのブドウ加工品に応用できる酒石析出防止方法について検討を行った。

2. 実験方法

2-1 供試試料

検討に用いたブドウは、表 1 のとおり甲州、デラウェア、巨峰、マスカット・ベリー-A (MBA)、ピオーネ、シャインマスカット (SM) 及びネオマスカット (NM) の 7 品種で、県内のブドウ農家より購入した。サンプルは購入後、-30℃で冷凍保存して、必要時に解凍して用いた。

表 1 検討に用いた品種

品種	収穫年度及び熟度
甲州	H28 適熟, H29 適熟, H30 適熟, R01 適熟, H30 早熟, R01 早熟
デラウェア	R01 適熟
巨峰	H28 適熟
ピオーネ	R01 適熟
MBA	H28 適熟
SM	R01 適熟
NM	H28 適熟

2-2 ピューレの作成

それぞれの検討は、品種ごとにピューレを作成することにより行った。はじめに、ブドウの果梗以外の部分をボウルに入れ、60℃まで加温しながらへらで潰した(図1の①~③)。次に、メッシュでこして果汁以外の部分を除去した(図1の④)。最後に、容器に果汁を充填して、果汁が85℃に達してから15分間加熱殺菌した(図1の⑤~⑥)。また、今回の研究に用いたピューレの搾汁率は50~60%とした。



図1 ピューレの作成方法

2-3 酒石の評価

酒石の析出量は、保存開始からのピューレ中の酒石酸濃度(g/l)の減少量で評価した。つまり、今回の報告で示す酒石量は、酒石に占める酒石酸の量である。

2-4 溶性酒石の評価⁵⁾

酒石は、ピューレ中の酒石酸とカリウムが結合して酒石酸水素カリウムを生成し、さらにこれが不溶化して析出する。この不溶化する前の酒石酸水素カリウムを今回の研究では溶性酒石として、評価項目の一つとした。溶性酒石は、酒石酸水素カリウムの溶解度がエタノール中では著しく小さくなることを利用して、サンプルにエタノールを添加して溶けている酒石酸水素カリウムを強制的に不溶化させることにより求めた。つまり、ピューレに等量のエタノールを添加してよく攪拌し、24時間放置後に酒石酸濃度を測定し、エタノール添加前後の減少量を溶性酒石とした。

2-5 成分分析

有機酸の分析は、ピューレを遠心分離(14,500 rpm×5分, 5℃)した上澄みを5倍希釈して、0.45 μmのメンブランフィルターによりろ過後、高速液体クロマトグラフ(電気伝導度検出器, (株)島津製作所)で測定した。そのほか、pH計(F-72, (株)堀場製作所)によりpHを、糖度計(PAL-J, (株)アタゴ)を用いて糖度を測定した。また、酸度を滴定により求め、酒石酸量として算出した。

2-6 急速冷凍

急速冷凍は、ピューレ作成後、-80℃、-30℃及び-5℃の冷凍庫に入れて行った。

2-7 急速冷凍後の析出した酒石の除去

急速冷凍したサンプルを流水中で解凍して、不織布(コットンシーガルSサイドイン, 千代田(株))を2枚重ねてろ過することにより、析出した酒石を除去した。

2-8 糖添加

ピューレの作成時、容器に果汁を充填する段階で、ショ糖をピューレの10%あるいは30%の割合で添加し、攪拌により完全に溶解させた。

3. 結果および考察

3-1 収穫年度による酒石の析出傾向

平成28年度~令和元年度の適熟の甲州を用いて、収穫年度による酒石の析出の差異を調べた。各年度のピューレを5℃保存した時の酒石の析出量を図2に示す。平成28年度、29年度及び30年度は、短期間に酒石が多く析出しその後は安定するという傾向が確認されたのに対して、令和元年度は、保存開始から徐々に酒石が析出するのが確認された。また、40日目までの析出量も他と比較して少なかった。令和元年度の甲州は、表2に示すとおり酒石酸量が他の年度と比較して少なく、収穫された年度によって果実の成分値に差異があると、酒石の析出量の違いに影響する可能性が示唆された。

表2 各年度のピューレの成分

収穫年度 及び熟度	pH	酸度 (%)	酒石酸 (g/l)	リンゴ酸 (g/l)	糖度 (°)
H28 適熟	3.12	0.83	8.84	3.40	17.8
H29 適熟	3.37	0.81	7.78	3.32	17.2
H30 適熟	3.20	0.92	8.60	3.65	17.8
R01 適熟	3.39	0.71	6.70	2.34	17.1

表3 ブドウ各品種のピューレの成分

品種	pH	酸度 (%)	酒石酸 (g/l)	リンゴ酸 (g/l)	糖度 (°)
甲州(H28)	3.12	0.83	8.84	3.40	17.8
甲州(R01)	3.39	0.71	6.70	2.34	17.1
デラウェア	3.38	0.96	9.29	3.78	20.0
巨峰	3.75	0.57	5.86	2.79	19.0
MBA	3.60	0.62	5.02	3.50	22.0
ピオーネ	3.75	0.49	4.89	2.26	18.9
SM	4.29	0.34	3.98	2.09	19.9
NM	3.58	0.72	5.74	4.08	17.9

※甲州(H28), 巨峰, MBA, NM : H28適熟
甲州(R01), デラウェア, ピオーネ, SM : R01適熟

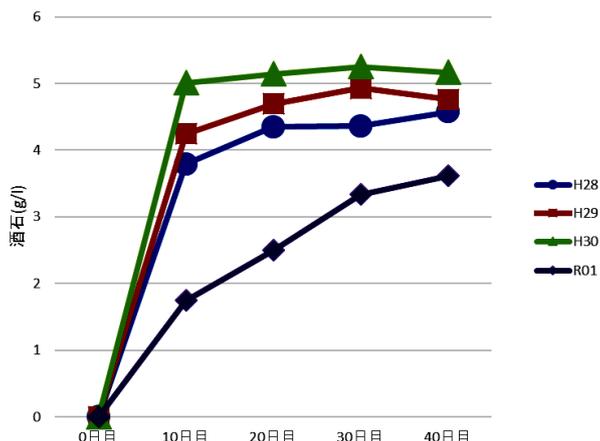


図2 収穫年度による酒石析出の違い(甲州)

3-2 品種による酒石の析出傾向

今回検討に用いた7品種の成分について表3に示した。いずれの品種も適熟を評価に用いた。これら品種の違いにおける酒石の析出傾向を確認するため、ピューレを作成後、5℃及び20℃で保存して、10日おきに成分分析し酒石の析出状況を調べた。

5℃で保存した結果を図3に示す。平成28年度の甲州とデラウェアが最も酒石が析出しやすく、また保存開始から20日目までの短時間で、多くの酒石が析出されるものの、その後の析出量は変わらなかった。次に多く析出したのは、令和元年度の甲州、巨峰及びネオマスカットで、さらにピオーネ、マスカット・ベリーAと続いた。これらに関しては、保存開始後、徐々に析出量が増加していく傾向が確認された。一方、シャインマスカットは、保存開始から60日目まで、酒石の析出はほぼ認められなかった。

次に、20℃で保存した場合の結果を図4に示す。いずれの品種も5℃で保存した場合と比較して、析出量は少なかった。特にピオーネ、マスカット・ベリーA及びシャインマスカットは酒石の析出はほぼ確認できなかった。

このように、品種により酒石の析出は大きく異なる傾向が確認できたが、甲州で平成28年度と令和元年度のもので異なったように、他の品種でも収穫年度による違いを今後検討する必要がある。

これら品種による酒石の析出量の違いが生じる要因について検討するため、析出した酒石量とブドウに含まれている酒石酸量について、相関関係を調べた。その散布図を図5に示す。これらの値には正の相関が認められ、相関係数は0.907であった。このことから、ブドウに含まれる酒石酸が多いほど、保存中に析出する酒石は多くなると考えられた。

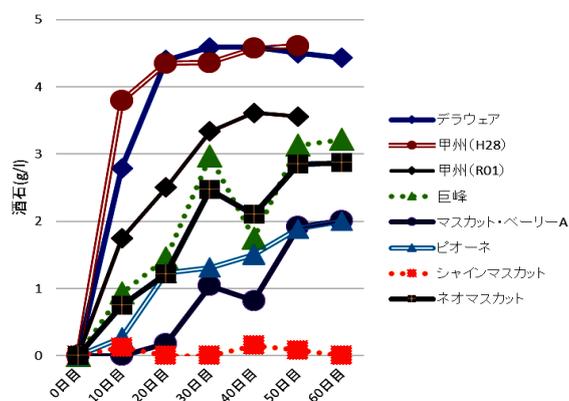


図3 5℃保存での品種による酒石析出の違い

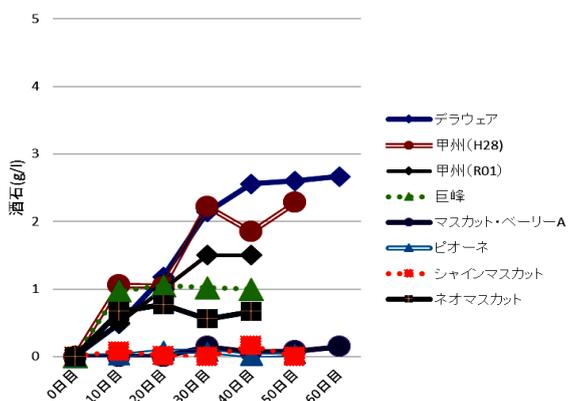


図4 20℃保存での品種による酒石析出の違い

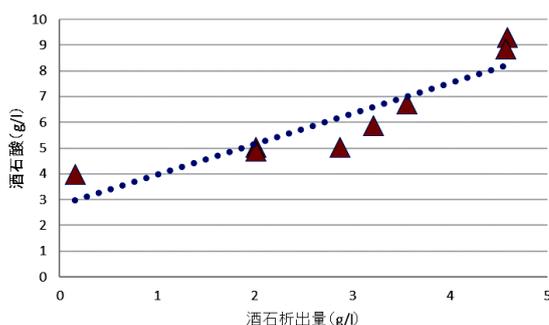


図5 酒石析出量と酒石酸の相関関係

また、溶性酒石について、保存中の経時変化を平成28年度の甲州を用いて調べた。その結果を図6に示す。酒石と溶性酒石の総量は保存中に変化はなく、両者の割合が変化し、時間の経過とともに溶性酒石から酒石に移行していることが認められた。5℃と20℃の保存温度による酒石の析出量の違いは、この移行の割合の違いであり、酒石酸水素カリウムのピューレに対する溶解度の違いによるものと考えられた。

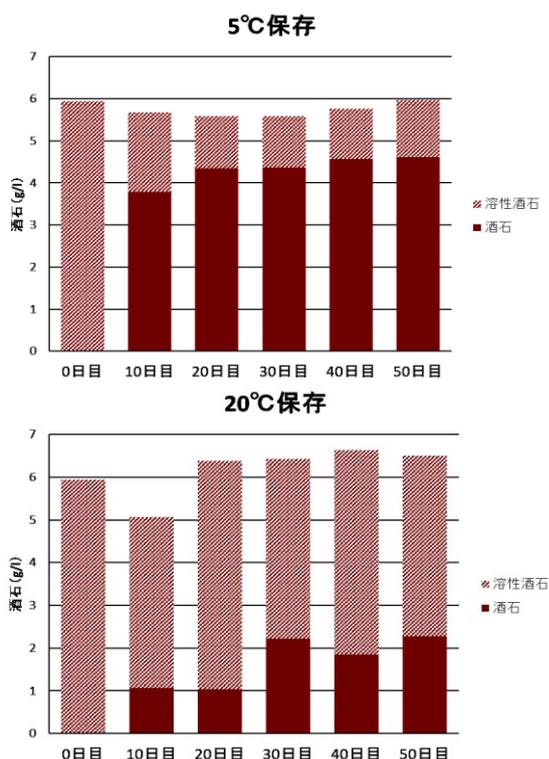


図6 甲州 (H28適熟) の溶性酒石と酒石の経時変化

3-3 異なる熟度における酒石の析出傾向

異なる熟度における酒石の析出の違いについて調べた。供試した試料は、平成30年度と令和元年度に収穫された甲州で、9月初旬に収穫されたものを早熟として、10月上旬に収穫されたものを適熟として評価した。それぞれのピューレの成分について、表4に示した。

表4 熟度が異なる甲州のピューレの成分

収穫時期及び熟度	pH	酸度 (%)	酒石酸 (g/l)	リンゴ酸 (g/l)	糖度 (°)
H30 早熟	3.20	0.92	8.56	3.65	14.7
H30 適熟	3.48	0.69	8.24	1.98	16.9
R01 早熟	3.22	0.94	6.85	3.57	14.7
R01 適熟	3.39	0.71	6.70	2.34	17.1

これらピューレを5℃で40日間保存した時の酒石の析出状況を図7に示す。

熟度による酒石の析出傾向は、両年とも適熟の方が早熟のものより析出しやすい傾向が確認された。

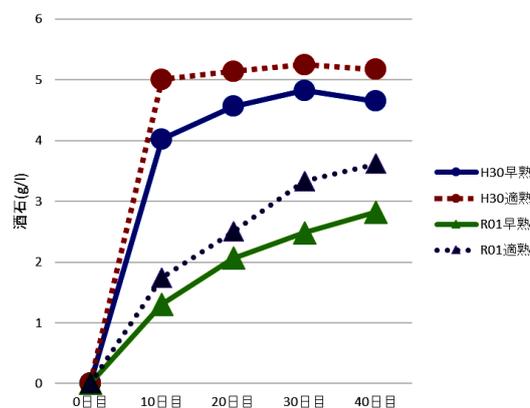


図7 熟度による酒石析出の違い (甲州)

3-4 急速冷凍による酒石の析出

酒石を低減させる方法について検討した。まず、ピューレを急速冷凍し強制的に酒石を析出させ、析出させた酒石をろ過により除去する方法を検討した。なお、検討には、令和元年度の甲州 (適熟) を用いた。

ピューレを急速冷凍し、その後解凍して5℃保存した場合の酒石の析出状況は、図8のとおりである。急速冷凍させる手段としては、-5℃、-30℃及び-80℃の冷凍庫にて1週間行うことにより検討した。どの温度においても酒石の析出に大きな差異は確認できず、急速冷凍により一気に酒石が析出することが確認された。また、急速冷凍処理中の酒石の析出状況を確認したところ、ピューレ冷凍開始数時間で一気に酒石が析出し、その後は変化しないことが確認された (図9)。凍結の様子を目視で確認したところ、ピューレが完全に凍結する時間と酒石析出量がピークに達した時間はほぼ一致していた。凍結に要する時間はピューレの容量により異なるが、急速冷凍の温度が低いほど凍結までの時間を短縮でき、処理時間を短くすることが出来ると考えられた。

次に、急速冷凍により短時間で析出させた酒石を除去する方法を検討した。除去は解凍したピューレを不織布を用いてろ過することにより行った。

表5にろ過検討に用いたピューレの各段階での酒石酸の変化を示す。ピューレを急速冷凍することにより、酒石酸の量が6.31 g/lから4.30 g/lに減少した。これは、急速冷凍により酒石が析出したことにより、ピューレ中の酒石酸が減少したものである。次に、これを加熱殺菌 (85℃15分) すると、酒石酸は、4.30 g/lから6.49 g/l (ピューレ作成直後の量) まで増加する。

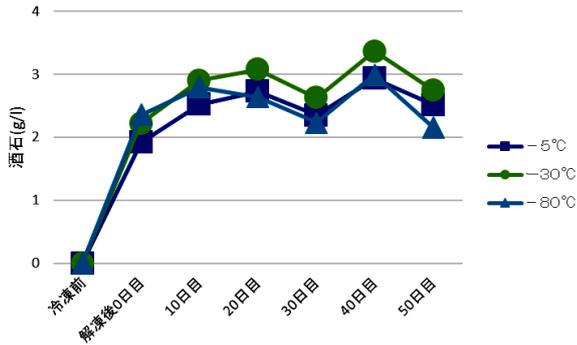


図8 急速冷凍後の酒石析出

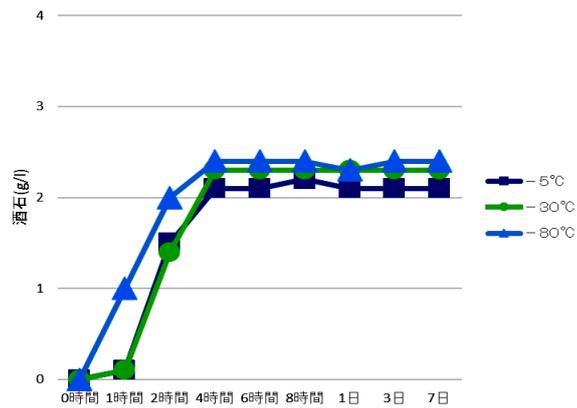


図9 急速冷凍処理中の酒石析出

表5 各工程における酒石酸の変化

	①	②	③	④
酒石酸 (g/l)	6.31	4.30	6.49	4.63

- ①ピューレ作成後
- ②ピューレ作成⇒急速冷凍⇒解凍後
- ③ピューレ作成⇒急速冷凍⇒解凍⇒加熱殺菌後
- ④ピューレ作成⇒急速冷凍⇒解凍⇒ろ過⇒加熱殺菌後

これは、熱により析出した酒石が再び溶解したことに起因すると考えられた。さらに、解凍と加熱殺菌の工程の間でろ過処理を行うと、加熱殺菌後の酒石酸は 4.63 g/l であり、ろ過処理を行わなかった場合に確認された酒石酸の増加は確認できなかった。加熱殺菌の段階で再溶解する酒石はなく、ろ過により酒石は除去できることがわかった。急速冷凍により、2.01 g/l の酒石が析出さ、ろ過後の再殺菌により 0.33 g/l の酒石が再溶解したことから、84%の酒石がろ過により除去された。

さらに、ろ過後のピューレを 5°C 保存した時の酒石の析出について調べた。図 10 は、ピューレ作成後 5°C 保存したもの（ピューレ作成後を 0 日目とする）、ピューレを作成直後に -30°C で急速冷凍し解凍後 5°C 保存したもの（解凍後を 0 日目とする）、急速冷凍し解

凍後のピューレをろ過し 5°C 保存したもの（ろ過後を 0 日目とする）の酒石析出状況を示したものである。これより、ろ過処理によって酒石を除去することにより、その後の酒石の析出を大幅に低減することが確認できた。

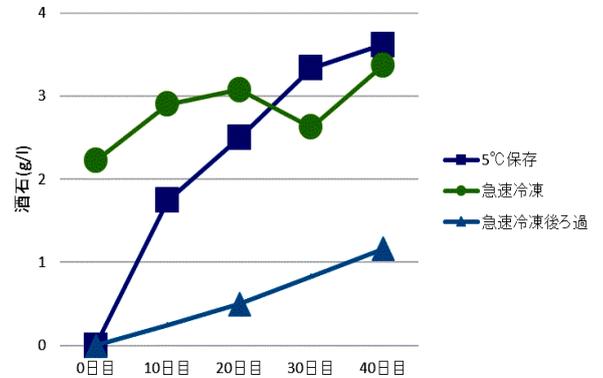


図 10 急速冷凍後のろ過処理による酒石析出の低減

3-5 糖添加が酒石の析出に及ぼす影響

ピューレに糖添加を行った場合の酒石析出への影響を検討した。平成 28 年度の甲州（適熟）を用いて、ピューレ作成時の 85°C 15 分の加熱殺菌処理前に、ピューレの量に対して 10%あるいは 30%の量の糖を添加することにより評価した。なお、3-1~3-4 では酒石の析出について、ピューレ中の酒石酸の濃度変化で評価してきたが、糖添加によりピューレ中の容量も増加するため、ここでは 1,000 ml 中の酒石の量で行った。その結果、図 11 に示すとおり 10%の糖添加においては、酒石の析出低減は確認できなかったが、30%糖添加した場合は、50 日目で糖を添加しなかった場合と比べて 12%の酒石の低減が認められた。酒石と溶性酒石の総量の経時変化を図 12 に示す。30%糖を添加した場合は、添加しなかった場合と比較してこの値が少なくなっていることから、糖添加により酒石酸とカリウムの反応自体が抑制されていると考えられた。

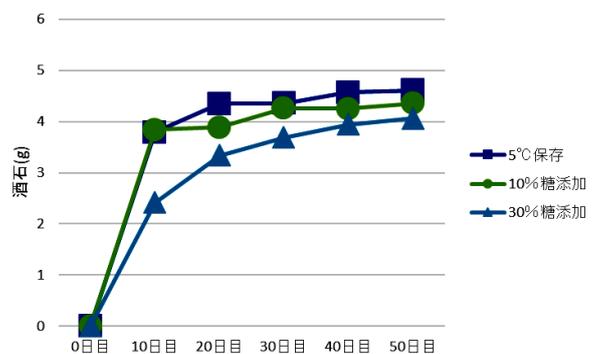


図 11 糖添加による酒石の析出低減

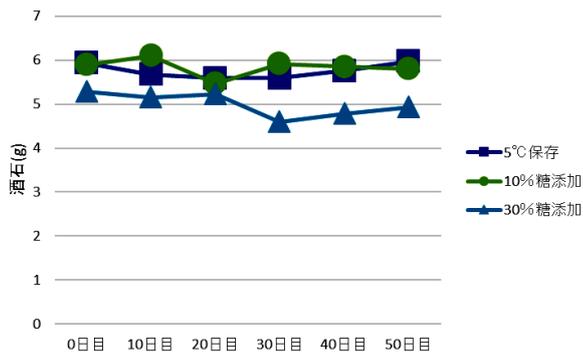


図12 糖添加における溶性酒石と酒石の総量変化

3-6 酒石の形態

図13は、3-2で検討した各品種（適熟）のピューレから析出した酒石の拡大写真である。品種ごと異なる形・大きさの酒石が確認された。また、図14に示すとおり同じ甲州においても、収穫年度や処理の違いにより、析出する酒石は形態が異なった。

これらの酒石の大きさについては、デラウェア、甲州（H28）及び急速冷凍処理などのように短時間で酒石が析出する場合は小さく、巨峰や甲州（R1）など時間をかけて徐々に析出する場合は大きいという傾向が確認された。

4. 結言

今回、ブドウのピューレにおける酒石の析出について検討を行った結果、品種や熟度により酒石の析出に大きな違いがあることが明らかになった。また、急速冷凍後のろ過処理や糖添加により、酒石の析出を低減させることができた。

酒石の析出を低減させた加工品への応用については、より酒石が析出しにくい品種の選択や早熟果実の使用などが求められる。さらに、ピューレなどについては、急速冷凍後のろ過処理による酒石の除去、ジャムなどについては、糖添加が有効な方法と考えられる。

参考文献

- 1) 農林水産省：果樹生産出荷統計。
<http://www.pref.yamanashi.jp/kougyo-gjt/tesuryo.htm>,
(参照 2016-1-1)
- 2) 飯野修一，浅田勝利，小林拓，中山忠博，小宮山美弘：電気透析法による甲州種ワインの酒石安定化と成分変化，ASEV Jpn, Vol.10, pp.102-103 (1999)

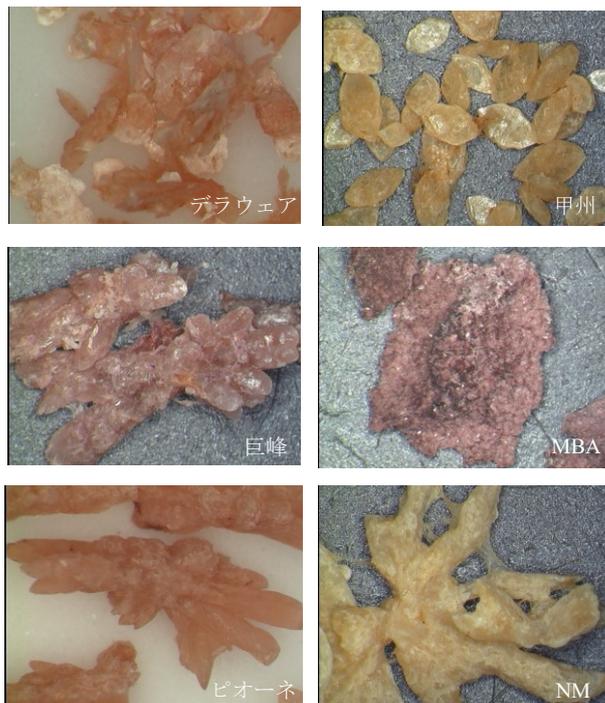


図13 品種種ごとの酒石の様子（×50倍）

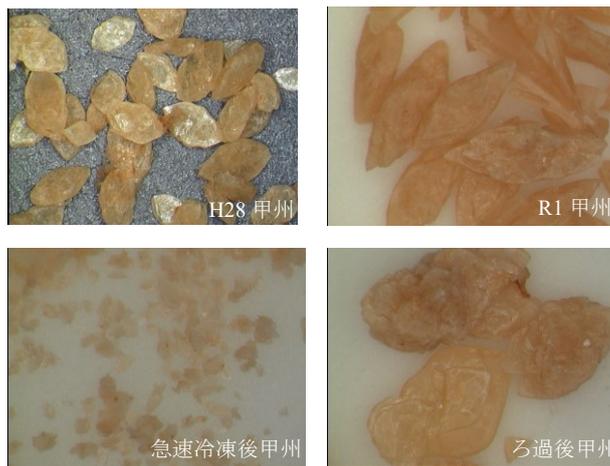


図14 甲州から析出した酒石の様子（×50倍）

- 3) 太田英明，殿原慶三，與座宏一，野方洋一：イオン交換樹脂法によるコンコードブドウ果汁の酒石安定化，日本食品工業学会誌，第 39 卷，Vol.12, pp.45-51 (1992) .
- 4) 乙黒親男，小宮山美弘，小沢俊治，風間敬一：ブドウジュースに関する研究（第 2 報）ブドウジュースへの各種塩類添加による酒石除去について，山梨食工指報告，Vol.7, pp.62-70 (1975) .
- 5) 小宮山美弘，橋本卓也，木村英生，佐藤憲亮，樋口かよ，三森かおり：ブドウピューレ貯蔵中の酒石生成プロセスと品種及び貯蔵温度の影響，日本食品保蔵学会誌，2020 掲載予定