

明 細 書

発明の名称：

脱アルコール飲料の製造方法、アルコール飲料の製造方法及びアルコール含有飲料由来のアロマ成分の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルコール含有飲料から、エタノール濃度が低減された脱アルコール飲料を製造する方法に関する。本発明はまた、アルコール飲料の製造方法に関する。本発明はさらに、アルコール含有飲料由来のアロマ成分の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年、実質的にアルコールを含有しないアルコールテイストの飲料（ノンアルコール飲料）の需要が高まっており、ノンアルコール飲料として、ノンアルコールビールテイスト飲料、ノンアルコールワイン等が販売されている。
- [0003] ノンアルコール飲料には、エタノール濃度だけが低減され、アルコール飲料が有する香味を有することが求められている。例えば、ノンアルコールビールの製造方法として、ビールを水蒸気蒸留してエタノール及びアロマ成分を分離してエタノール濃度を低減させた処理液を得て、分離したエタノール及びアロマ成分を含む蒸留液を該処理液に添加する方法がある。しかしながら、蒸留液にはアロマ成分と共にエタノールが含まれることから、蒸留液の添加によりエタノール濃度が増加する。
- [0004] 特許文献 1 には、ワインから香り成分を分離する香り成分分離工程と、前記工程で香り成分が分離されたワインからエタノールを分離するエタノール分離工程と、前記エタノール分離工程を経たワインに、前記香り成分分離工程で分離された前記香り成分を添加して該ワインに香気を付与する香り成分添加工程を含む脱エタノールワインの製造方法が記載されている。特許文献 1 の方法では、香り成分添加工程の前に、香り成分分離工程において分離された香り成分に同伴するエタノールを逆浸透膜（RO 膜）等の膜により分離す

る膜処理工程が行われる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-176367号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1の方法では、RO膜等を使用して香り成分に同伴するエタノールを香り成分から分離している。しかしながらRO膜処理によるエタノールの分離には時間がかかるため、効率の点で改善の余地があった。また特許文献1の方法は、アロマ成分の回収率を向上させる改善の余地があった。

[0007] 本発明は、アルコール含有飲料の香味を有し、かつ、エタノール濃度が低減された脱アルコール飲料を効率よく製造することができる方法を提供することを目的とする。また、本発明は、飲料等に混合することにより、エタノール濃度の増加を抑えつつアルコール含有飲料の香味を付与することができる、アルコール含有飲料由来のアロマ成分を効率よく製造することができる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、アルコール含有飲料から分離したエタノール及びアロマ成分を含む混合物を、アロマ成分を吸着する樹脂で処理すると、アロマ成分とエタノールとを良好に分離することができ、アルコール含有飲料由来のアロマ成分を効率よく、高い回収率で得ることができることを見出した。アルコール含有飲料からエタノールを分離した残留液に上記のように分離されたアロマ成分を混合すると、エタノール濃度の増加を抑えつつ、該アルコール含有飲料が有する香味を付与することができることから、該香味を有し、かつ、エタノール濃度が低減された脱アルコール飲料を製造することができる。

[0009] すなわち、本発明は、以下の脱アルコール飲料の製造方法、アルコール飲料

の製造方法、アルコール含有飲料由来のアロマ成分の製造方法等に関する。

〔１〕アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分を分離し、上記エタノール及びアロマ成分を含む混合物と、上記アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分が分離された残留液とを得る工程（Ａ）；樹脂と、上記エタノール及びアロマ成分を含む混合物とを接触させて、上記樹脂に上記アロマ成分を吸着させる工程（Ｂ）；上記アロマ成分を吸着した樹脂からエタノールを除去する工程（Ｃ）；上記工程（Ｃ）でエタノールを除去した樹脂からアロマ成分を回収する工程（Ｄ）；及び、上記工程（Ａ）で得られる残留液と、上記工程（Ｄ）で得られるアロマ成分とを混合し、脱アルコール飲料を得る工程（Ｅ）を含む、脱アルコール飲料の製造方法。

〔２〕上記アルコール含有飲料は、エタノール濃度が $0.1 \sim 60 \text{ v/v} \%$ である上記〔１〕に記載の脱アルコール飲料の製造方法。

〔３〕上記アルコール含有飲料は、果実及び／又は穀類を原料とする醸造酒及び／又は蒸留酒である上記〔１〕又は〔２〕に記載の脱アルコール飲料の製造方法。

〔４〕上記アルコール含有飲料は、ビール、果実酒又は清酒である上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の脱アルコール飲料の製造方法。

〔５〕上記アルコール含有飲料は、ビールである上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の脱アルコール飲料の製造方法。

〔６〕上記工程（Ｅ）で得られる脱アルコール飲料のエタノール濃度が $0.005 \text{ v/v} \%$ 未満である上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の脱アルコール飲料の製造方法。

〔７〕上記樹脂は、スチレン系樹脂である上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の脱アルコール飲料の製造方法。

〔８〕上記工程（Ｃ）において、上記アロマ成分を吸着した樹脂を水で洗浄してエタノールを除去する上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の脱アルコール飲料の製造方法。

〔９〕上記工程（Ｄ）において、水蒸気により上記樹脂からアロマ成分を溶

出させてアロマ成分を回収する上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の脱アルコール飲料の製造方法。

〔１０〕上記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の製造方法により製造される脱アルコール飲料を用いるアルコール飲料の製造方法であって、上記脱アルコール飲料とエタノールとを混合してエタノール濃度を調整する工程を含む、アルコール飲料の製造方法。

〔１１〕アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分を分離し、上記エタノール及びアロマ成分を含む混合物と、上記アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分が分離された残留液とを得る工程（Ａ）；樹脂と、上記エタノール及びアロマ成分を含む混合物とを接触させて、上記樹脂に上記アロマ成分を吸着させる工程（Ｂ）；上記アロマ成分を吸着した樹脂からエタノールを除去する工程（Ｃ）；及び、上記工程（Ｃ）でエタノールを除去した樹脂からアロマ成分を回収する工程（Ｄ）を含む、アルコール含有飲料由来のアロマ成分の製造方法。

発明の効果

〔００１０〕本発明によれば、アルコール含有飲料の香味を有し、かつ、エタノール濃度が低減された脱アルコール飲料を効率よく製造することができる方法を提供することができる。また、本発明によれば、飲料等に混合することにより、エタノール濃度の増加を抑えつつアルコール含有飲料の香味を付与することができる、アルコール含有飲料由来のアロマ成分を効率よく製造することができる方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔００１１〕〔図１〕図１は、本発明の脱アルコール飲料の製造方法の一例を示す工程図である。

〔図２〕図２は、本発明のアルコール含有飲料由来のアロマ成分の製造方法の一例を示す工程図である。

〔図３〕図３は、ＲＯ膜を用いた分離試験のフロー概要を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の脱アルコール飲料の製造方法は、アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分を分離し、上記エタノール及びアロマ成分を含む混合物と、上記アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分が分離された残留液とを得る工程（A）；樹脂と、上記エタノール及びアロマ成分を含む混合物とを接触させて、上記樹脂に上記アロマ成分を吸着させる工程（B）；上記アロマ成分を吸着した樹脂からエタノールを除去する工程（C）；上記工程（C）でエタノールを除去した樹脂からアロマ成分を回収する工程（D）；及び、上記工程（A）で得られる残留液と、上記工程（D）で得られるアロマ成分とを混合し、脱アルコール飲料を得る工程（E）を含む。

図1は、本発明の脱アルコール飲料の製造方法の一例を示す工程図である。

図中、EtOHはエタノールを意味する。

本発明の脱アルコール飲料の製造方法は、本発明の効果を損なわない範囲で工程（A）～（E）以外の工程を含んでもよい。

[0013] 本発明の製造方法では、アルコール含有飲料を原料として、該アルコール含有飲料よりもエタノール濃度が低減された脱アルコール飲料を製造することができる。

本発明におけるアルコール含有飲料とは、エタノールを含有する飲料であり、エタノール濃度が通常0.1 v/v%以上、好ましくは0.5 v/v%以上、さらに好ましくは1 v/v%以上、特に好ましくは3 v/v%以上のものである。アルコール含有飲料のエタノール濃度は、60 v/v%以下が好ましく、15 v/v%以下がより好ましく、10 v/v%以下がさらに好ましい。上限及び下限は、いずれの組み合わせによる範囲としてもよい。一態様において、アルコール含有飲料は、エタノール濃度が0.1～60 v/v%であることが好ましく、0.1～15 v/v%であることがより好ましく、0.5～10 v/v%であることがさらに好ましく、1～10 v/v%がさらにより好ましく、3～10 v/v%が特に好ましい。エタノール濃度が上記範囲のアルコール含有飲料を用いると、上述した本発明の効果をより充分に発揮することができる。

エタノール濃度の測定は、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いる分析によって行うことができる。GC/MSの測定条件は、実施例に記載の条件を採用することができる。

[0014] アルコール含有飲料は、好ましくは醸造酒及び／又は蒸留酒であり、より好ましくは、醸造酒である。アルコール含有飲料は、果実及び／又は穀類を原料とするものであることが好ましい。醸造酒として、果実及び／又は穀類を原料とする醸造酒が好ましく、ビール、発泡酒等のビール系飲料（ビールテイスト飲料）、清酒（日本酒）、紹興酒、果実酒等が挙げられる。果実酒としては、例えば、ブドウを発酵させたワイン；モモ、イチゴ、ナシ、ミカン等を発酵させたフルーツワイン；シードル等が挙げられ、好ましくはブドウを発酵させたワインである。醸造酒は、好ましくはエタノール濃度が0.1～15 v/vである。蒸留酒として、ウイスキー、ブランデー、焼酎等が挙げられる。アルコール含有飲料として、ビール、果実酒、清酒がより好ましく、ビールがさらに好ましい。本発明の脱アルコール飲料の製造方法は、脱アルコールビールの製造方法として好適に使用される。ビールは、エタノール濃度が3～10 v/v%であることが好ましい。

[0015] 工程（A）では、アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分を分離し、上記エタノール及びアロマ成分を含む混合物と、上記アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分が分離された残留液とを得る。

アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分を分離する方法は特に限定されないが、例えば、減圧水蒸気蒸留、減圧蒸留等の蒸留を用いることができる。本発明の一態様においては、アルコール含有飲料を減圧水蒸気蒸留又は減圧蒸留することによって、該飲料からエタノール及びアロマ成分を分離し、エタノール及びアロマ成分を含む蒸留液（凝縮液）と、アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分が分離された残留液を得ることができる。好ましくは減圧水蒸気蒸留により上記分離を行う。

[0016] 減圧下で水蒸気蒸留を行うと、アルコール含有飲料の沸点を低下させることができるため、アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分を効率よく

く蒸留することができる。減圧水蒸気蒸留を行うための蒸留装置として、一般的な水蒸気蒸留装置や、スピニングコーンカラムを備えるスピニングセパレーター（連続式向流気液抽出装置）等を使用することができる。

[0017] 減圧水蒸気蒸留により上記分離を行う場合、アルコール含有飲料を蒸留装置に供給し、蒸留を行うことができる。蒸留装置内の温度、圧力（気圧）を設定することで減圧水蒸気蒸留を行うことができる。減圧水蒸気蒸留を行う際の装置内の圧力は、大気圧（0.1 MPa）よりも低い圧力であればよいが、好ましくは0.02 MPa以下、より好ましくは0.013 MPa以下、さらに好ましくは0.0123 MPa以下に設定することが好ましい。また、上記の圧力は、0.0025 MPa以上が好ましく、0.004 MPa以上がより好ましく、0.006 MPa以上がさらに好ましく、0.0066 MPa以上が特に好ましい。一態様において、減圧水蒸気蒸留を行う際の装置内の圧力は、好ましくは0.0025～0.02 MPa、より好ましくは0.004～0.013 MPa、さらに好ましくは0.006～0.013 MPa、特に好ましくは0.0066～0.0123 MPaに設定することができる。

[0018] 工程（A）においてアルコール含有飲料が高温になると、熱によって残留液の香味が変化することで、アルコール含有飲料が有する本来の風味が損なわれる場合がある。このような観点から、工程（A）においては、好ましくは60℃以下、より好ましくは50℃以下、さらに好ましくは47℃以下で上記分離を行うことが好ましい。また、アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分を効率よく分離する観点から、分離の際の温度は好ましくは25℃以上、より好ましくは30℃以上、さらに好ましくは40℃以上、特に好ましくは43℃以上である。一態様において、好ましくは25～60℃、より好ましくは30～60℃、さらに好ましくは40～60℃、さらにより好ましくは40～50℃、特に好ましくは43～50℃、最も好ましくは43～47℃で上記分離を行う。

例えば減圧水蒸気蒸留により上記分離を行う場合は、水蒸気の温度を好まし

くは60℃以下、より好ましくは50℃以下、さらに好ましくは47℃以下とすることが好ましい。また、水蒸気の温度は25℃以上が好ましく、30℃以上がより好ましく、40℃以上がさらに好ましく、43℃以上が特に好ましい。一態様において、工程（A）において減圧水蒸気蒸留を行う際の水蒸気の温度は、25～60℃が好ましく、30～60℃がより好ましく、40～60℃がさらに好ましく、40～50℃がさらにより好ましく、43～50℃が特に好ましく、43～47℃が最も好ましい。

- [0019] 一態様において、減圧水蒸気蒸留を行う際の装置内の圧力及び温度として、圧力が0.0025～0.02MPaであり温度が25～60℃が好ましく、圧力が0.004～0.013MPaであり温度が30～50℃がより好ましく、圧力が0.006～0.013MPaであり温度が40～50℃がさらに好ましく、圧力が0.0066～0.0123MPaであり温度が43～50℃が特に好ましい。

減圧水蒸気蒸留又は減圧蒸留を行う時間は特に限定されず、残留液のエタノール濃度等に応じて適宜設定することができる。

- [0020] 工程（A）により、原料であるアルコール含有飲料から分離されたエタノール及びアロマ成分を含む混合物と、該アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分が分離された残留液とが得られる。上記混合物は、後記する工程（B）の作業性の観点から、液体であることが好ましい。例えば、減圧水蒸気蒸留又は減圧蒸留を行った場合、抽出されたエタノール及びアロマ成分は、冷却により凝縮され、蒸留液としてエタノール及びアロマ成分を含む混合物が得られる。工程（A）で得られる残留液は、使用されたアルコール含有飲料よりも、エタノール及びアロマ成分の濃度が低いものである。残留液は、原料のアルコール含有飲料に含まれたエタノール及びアロマ成分が完全に分離（除去）されている必要はなく、エタノール及び／又はアロマ成分を含んでいてもよい。

- [0021] アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分を分離して得られる残留液は、そのまま又は所望により水等で希釈して、脱アルコール飲料の製造に

使用することができる。香味の観点からは、上記残留液を希釈せずに使用することが好ましい。工程（A）で得られるアルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分を分離した残留液中のエタノール濃度は、原料であるアルコール含有飲料よりも低い濃度であればよいが、好ましくは0.5 v/v%以下、好ましくは0.5 v/v%未満、より好ましくは0.1 v/v%未満、さらに好ましくは0.05 v/v%以下、さらにより好ましくは0.01 v/v%以下、特に好ましくは0.005 v/v%未満、最も好ましくは0.001 v/v%以下である。残留液中のエタノール濃度は0.000 v/v%以上であってよい。残留液中のエタノール濃度が上記範囲となるように、アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分を分離することが好ましい。エタノール及びアロマ成分の分離に減圧水蒸気蒸留又は減圧蒸留を行う場合は、残留液中のエタノール濃度が上記濃度となるまで該蒸留を行うことが好ましい。

[0022] 工程（B）においては、樹脂と、上記エタノール及びアロマ成分を含む混合物とを接触させて、上記樹脂に上記アロマ成分を吸着させる。

樹脂としては、上記アロマ成分を吸着するものを使用することができ、吸着樹脂を使用することが好ましい。吸着樹脂としては、芳香族系（例えば、スチレン系樹脂（スチレンージビニルベンゼン共重合等））、メタクリル酸エステル系等の合成吸着樹脂が挙げられる。合成吸着樹脂の好ましい一例として、比表面積が500 m²/g以上である多孔性のスチレン系樹脂が挙げられる。中でも吸着樹脂として、スチレン系樹脂が好ましく、多孔構造のスチレン系樹脂であって、イオン交換基を有さない疎水性合成吸着樹脂、わずかにイオン交換基を有する親水性の吸着樹脂がより好ましい。このような吸着樹脂として、例えば、Murmac（登録商標）SAP9121、SAP9210（いずれも室町ケミカル株式会社）等を使用することができる。

[0023] エタノール及びアロマ成分を含む混合物を樹脂に吸着させる処理方法として、バッチ方式又はカラム方式のいずれも採用することができる。作業性の観点からは、カラム方式を採用することが好ましい。カラム方式で吸着させる

場合は、例えば、上記のような樹脂を充填したカラムに、エタノール及びアロマ成分を含む混合物を通過させることにより、該樹脂にアロマ成分を吸着させることができる。エタノール及びアロマ成分を含む混合物が液体の場合は、該混合物を、該樹脂の好ましくは3～5体積倍通液してアロマ成分を吸着させることが好ましい。アロマ成分の吸着率を高める観点から、混合物を複数回通過させることもできる。バッチ方式の場合は、容器に該混合物と樹脂とを入れて攪拌することにより、該樹脂にアロマ成分を吸着させることができる。

[0024] 工程（C）においては、上記アロマ成分を吸着した樹脂からエタノールを除去する。

樹脂からのエタノールの除去は、アロマ成分を吸着した樹脂を水で洗浄することにより行うことができる。本発明においては、上記アロマ成分を吸着した樹脂を水で洗浄して当該樹脂からエタノールを除去することが好ましい。樹脂を水で洗浄すると、アロマ成分を溶出させずに樹脂からエタノールを除去することができる。水による洗浄は、アロマ成分を吸着した樹脂と水とを接触させればよい。カラム方式でアロマ成分を吸着させた場合は、該樹脂を充填したカラムに水を通液すればよい。例えば、樹脂に対して、体積で好ましくは5倍以上、より好ましくは10倍以上、さらに好ましくは10～50倍の水を通液することが好ましい。水の温度は、25℃以下が好ましく、20℃以下がより好ましく、例えば、5～25℃が好ましく、5～20℃がより好ましい。水の温度が上記範囲であると、アロマ成分の回収率がより向上する。エタノールをより充分に除去する観点から、洗浄後は、樹脂から洗浄に用いた水をできるだけ除くことが好ましい。

[0025] 工程（D）では、工程（C）でエタノールを除去した樹脂からアロマ成分を回収する。樹脂からアロマ成分を溶出させることにより、アロマ成分を回収することができる。本発明の一態様においては、水蒸気により上記樹脂からアロマ成分を溶出させてアロマ成分を回収することが好ましい。水蒸気を使用すると、アロマ成分の回収率が良好であり、また、得られるアロマ成分中

のエタノール濃度を増加させないため好ましい。

- [0026] 水蒸気と樹脂とを接触させてアロマ成分を溶出させ、該アロマ成分を含む水蒸気を回収して凝縮することにより、アロマ成分を含む溶液を得ることができる。カラムを用いた場合は、上記樹脂を充填したカラムに水蒸気を通過させ、カラムから溶出された蒸気を凝縮することにより、アロマ成分を含む溶液を回収することができる。水蒸気は、飽和水蒸気が好ましい。アロマ成分を効率よく溶出させる観点から、水蒸気の温度は、 100°C 以上が好ましい。また、アロマ成分の変化を抑制する観点から、水蒸気の温度は、 140°C 以下が好ましく、 130°C 以下がより好ましい。一態様において、水蒸気の温度は、 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。水蒸気の圧力は、ゲージ圧力で 0.1 MPa 以上が好ましく、 $0.1\sim 0.4\text{ MPa}$ がより好ましく、 $0.1\sim 0.3\text{ MPa}$ がさらに好ましい。一態様においては、水蒸気の圧力が上記の範囲である飽和水蒸気を使用することが好ましい。
- [0027] 上記で得られるアロマ成分及び水を含む溶液は、そのまま工程（E）に使用することができるが、所望により濃縮してアロマ成分の濃度を高めて、又は、希釈して使用することができる。濃縮の方法は特に限定されないが、例えば、逆浸透膜（RO膜）を用いる濃縮方法、減圧蒸留による方法等を用いることができる。
- [0028] 工程（D）で回収されるアロマ成分は、原料であるアルコール含有飲料由来のアロマ成分であり、飲料等に混合することにより該アルコール含有飲料が有する香味を付与することができるものである。本発明においては、上記の樹脂を用いた処理によりアロマ成分とエタノールと分離することにより、エタノールを実質的に含まないアロマ成分を効率よく得ることができる。エタノールを実質的に含まないとは、エタノール濃度が $0.100\text{ v/v}\%$ 未満であることを意味し、好ましくはエタノール濃度が $0.05\text{ v/v}\%$ 以下である。また、アロマ成分とエタノールとの分離に上記樹脂を用いると、アロマ成分を高い回収率で得ることができる。

[0029] 工程（E）においては、上記で得られるアロマ成分と、工程（A）で得られる残留液とを混合することにより、脱アルコール飲料を得る。アロマ成分の混合量は特に限定されず、工程（D）で回収した量の全部であってもよく、一部であってもよく、適宜選択することができる。工程（D）で得られるアロマ成分を残留液に混合しても、該アロマ成分の混合に伴いエタノール濃度がほとんど増加しないことから、エタノール濃度が低減され、しかも原料のアルコール含有飲料が有する香味が付与された脱アルコール飲料を製造することができる。

[0030] 工程（E）で得られる脱アルコール飲料のエタノール濃度は、 $0.01\text{ v/v}\%$ 以下であることが好ましく、 $0.005\text{ v/v}\%$ 以下であることがより好ましく、 $0.005\text{ v/v}\%$ 未満であることがさらに好ましい。本発明の製造方法によれば、エタノール濃度が上記範囲に低減された脱アルコール飲料を製造することができる。脱アルコール飲料は、低アルコール飲料ということもできる。

[0031] 本発明によれば、原料であるアルコール含有飲料が有する香味成分を含有し、かつ、エタノール濃度が低減された脱アルコール飲料を得ることができる。

本発明により得られる脱アルコール飲料は、原料であるアルコール含有飲料からエタノールを分離して、エタノール濃度を好ましくは $0.005\text{ v/v}\%$ 未満に低減させた残留液が配合された飲料であり、また、原料に含まれるアロマ成分が含まれるため、エタノール分離前のアルコール含有飲料の香味を得ることができる。本発明の脱アルコール飲料の製造方法は、特に、ビール、果実酒、清酒に好適に適用され、中でもビールのエタノールの低減に好適である。本発明の好ましい一態様において、例えばビールを原料に使用した場合は、ビール本来の香味を有し、かつ、エタノール濃度が $0.005\text{ v/v}\%$ 未満である脱アルコールビールを製造することができる。

[0032] アルコール含有飲料に含まれるアロマ成分の一例として、例えばビールであればアセトアルデヒド、酢酸エチル、*i*-ブタノール、酢酸イソアミル、イ

ソアミルアルコール等が挙げられる。本発明の一態様によれば、ビールから、アセトアルデヒド、酢酸エチル、i-ブタノール、酢酸イソアミル及びイソアミルアルコールからなる群より選択される1以上の化合物の含有量が、原料に使用したビール中の含有量(100%)に対して、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上である脱アルコールビールを製造することができる。

[0033] 本発明の製造方法により得られる脱アルコール飲料は、そのまま飲料として好適に飲用することができる。また、本発明の製造方法により得られる脱アルコール飲料とエタノールとを混合してエタノール濃度を調整することにより、所望のエタノール濃度のアルコール飲料(アルコール含有飲料)を製造することができる。上記の本発明の製造方法により製造される脱アルコール飲料とエタノールとを混合してエタノール濃度を調整する工程を含む、アルコール飲料の製造方法も本発明の1つである。エタノールの添加には、エタノールを含有する任意のアルコール含有飲料を使用することもできる。

[0034] 本発明は、アルコール含有飲料由来のアロマ成分の製造方法(以下、単にアロマ成分の製造方法ともいう)も包含する。

本発明のアルコール含有飲料由来のアロマ成分の製造方法は、アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分を分離し、上記エタノール及びアロマ成分を含む混合物と、上記アルコール含有飲料からエタノール及びアロマ成分が分離された残留液とを得る工程(A); 樹脂と、上記エタノール及びアロマ成分を含む混合物とを接触させて、上記樹脂に上記アロマ成分を吸着させる工程(B); 上記アロマ成分を吸着した樹脂からエタノールを除去する工程(C); 及び、上記工程(C)でエタノールを除去した樹脂からアロマ成分を回収する工程(D)を含む。

図2は、本発明のアルコール含有飲料由来のアロマ成分の製造方法の一例を示す工程図である。本発明のアロマ成分の製造方法における工程(A)~(D)及びその好ましい態様は、上述した本発明の脱アルコール飲料の製造方法における工程(A)~(D)及びその好ましい態様と同じである。本発明

のアロマ成分の製造方法は、本発明の効果を損なわない範囲で工程（A）～（D）以外の工程を含んでもよい。本発明の製造方法により得られるアロマ成分及びその好ましい態様は、上記の脱アルコール飲料の製造方法で得られるアロマ成分及びその好ましい態様と同じである。本発明の製造方法で得られるアロマ成分は、原料であるアルコール含有飲料由来のアロマ成分であり、飲料等に混合することにより該アルコール含有飲料が有する香味を付与することができるものである。

- [0035] 本発明のアロマ成分の製造方法で使用されるアルコール含有飲料及びその好ましい態様は、上記の脱アルコール飲料の製造方法で使用されるアルコール含有飲料及びその好ましい態様と同じである。例えばアルコール含有飲料にビールを用いた場合は、アセトアルデヒド、酢酸エチル、*i*-ブタノール、酢酸イソアミル、イソアミルアルコールのうちの1以上の化合物等を含むアロマ成分（アロマ成分組成物ということもできる）を得ることができる。

実施例

- [0036] 以下、本発明をより具体的に説明する実施例を示す。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

以下の実施例において、A l c（％）は、エタノール含有量（濃度）（v／v％）を意味する。エタノール含有量は下記の方法で測定した。

- [0037] <エタノール含有量の測定方法>

アルコール飲料から得られた脱アルコールサンプル、蒸留液（凝縮液）等のサンプルのエタノール含有量はGC／MS（製品名：6890 series GC system、5973 Network Mass selective Detector、Agilent社製）により測定した。測定用のサンプルは前処理を行うことなく、内部標準（アセトン）を添加して分析を実施した。GC／MSの測定条件は以下の通りである。なお検量線はサンプルのエタノール濃度によりオーダーを合わせて作製し、定量を行った。例えば0.005％のサンプルを測定する場合0.001～0.01％の

間の5点（最低3点）で検量線を作製した。

[0038] カラム：GL Science Inter Cap PureWAX+T
. L.（長さ：60m、内径：250 μ m、膜圧：0.25 μ m）

ガス流量：2.8mL/min 平均線速度43cm/sec

昇温：50℃（15分）→240℃（120℃/minで昇温）→250℃
（5分）

インジェクション：0.2 μ L

スプリット比 50：1

測定回数：n=2（同サンプルを2本用意）

[0039] <低沸点化合物（LVC：Low Volatile Compounds）
の測定方法>

LVC分析は以下の測定条件でGC（製品名：GC2010、SHIMADZU社製）で測定した。

GC条件

カラム：DB-WAX（内径0.53mm 長さ30m 膜圧1 μ m）（アジレント・テクノロジー（株）製）

ガス流量：ヘリウム25Psi、水素47mL/min、Air400mL/min

昇温：40℃（5分）→140℃（40℃/minで昇温）→140℃（1分）

検出器：FID

検出器温度：200℃

サンプリングレート：40msec

終了時間：11分

ヘッドスペースサンプラー条件

温度：ニードル（180℃）、トランスファー（180℃）、オープン（40℃）

タイミング：加圧（10分）、注入（0.08分）、引き抜き（0.2分）

、オープン（36分）P I I（18分）、サイクルタイム（18分）

キャリア：25 Psi

注入方法：全量注入

LVCとして、発酵により生じる代表的なアロマ成分である、アセトアルデヒド、酢酸エチル、i-ブタノール、酢酸イソアミル、イソアミルアルコールの含有量を測定した。

[0040] <参考例1>

減圧水蒸気蒸留を用いた脱アルコール

1. 原料及び装置

原料には市販のビール（Alc 5.5%、以下ビールAと記載する）、市販のノンアルコールビール（外国（日本以外の国）製のノンアルコールビール、Alc 0.5%、以下ノンアルコールビールBと記載する）を用いた。減圧水蒸気蒸留は、連続式向流気液抽出装置を用いて実施した。

[0041] 2. 水蒸気蒸留条件検討

原料を上記装置に供給して減圧水蒸気蒸留を行い、蒸留後の残留液（脱アルコールサンプル）のエタノール濃度を測定した。

水蒸気蒸留で脱アルコールを行う場合、アルコール含有飲料の量に対する蒸気量が重要なパラメータであることがわかっていたため、ビール量に対する蒸気量を変えることができる処理回数、原料フィード流量、水蒸気温度をパラメータとして設定し、それぞれのパラメータと脱アルコールとの関係について検討を行った。

[0042] 2. 1 処理回数が脱アルコールに及ぼす影響

減圧水蒸気蒸留の処理回数を変えることで、減圧水蒸気蒸留処理時間を変化させた場合の効果について検討を行った。

複数回処理を行う場合は1回目の処理が終了した後、カラム底部のみ減圧状態を開圧し、回収した脱アルコールサンプルを再度カラム上部にアプライするという操作を行った。減圧水蒸気蒸留条件を以下の条件1に示す。カラム壁面温度、カラム底部温度を蒸気温度のよりも高くしているのは、同じ温度

で実施するとカラム壁面及び底部に蒸気が凝縮するためである。なお、減圧水蒸気蒸留処理時間は、カラムの長さを変えることによっても変化させることができる。

[0043] <条件 1>

原料：ビール A

総原料フィード量：300 mL

原料フィード流量：30 mL/min

カラム壁面温度：45℃

カラム底部温度：50℃

蒸気発生用フラスコ内温度：50℃

蒸気温度：40℃

カラム内圧力（絶対圧力）：0.0066 MPa

[0044] 処理回数を変えた場合の、脱アルコールサンプル中のエタノール濃度を表 1 に示す。処理回数 1 回につき減圧水蒸気蒸留処理の時間は 10 分であった。処理回数 3 回で、エタノール濃度が 0.001 v/v% となった。

[0045] [表1]

処理回数(回)	0	1	2	3	4
Alc (%)	5.926	0.369	0.012	0.001	0.000

[0046] 2. 2 水蒸気温度が脱アルコールに及ぼす影響

水蒸気温度が脱アルコールサンプルのエタノール濃度に与える影響を検討した。水蒸気の温度を上げることで蒸気密度が増すことから、ビールに対する水蒸気量を変えることができる。減圧水蒸気蒸留条件を以下の条件 2 に示す。処理回数は 1 回とした。水蒸気温度を変化させた場合の、脱アルコールサンプル中のエタノール濃度を表 2 に示す。

[0047] <条件 2>

原料：ビール A

総原料フィード量：300 mL

原料フィード流量：30 mL/min

カラム壁面温度：45℃、55℃又は65℃（蒸気温度に合わせて設定）

カラム底部温度：55℃又は65℃（蒸気温度に合わせて設定）

蒸気発生用フラスコ内温度：50℃、60℃又は70℃（蒸気温度に合わせて設定）

蒸気温度：40℃、50℃又は60℃

カラム内圧力（絶対圧力）：0.0066MPa、0.0123MPa又は0.0199MPa（蒸気温度に合わせて設定）

[0048] [表2]

蒸気温度(℃)	40	50	60
Alc (%)	0.515	0.142	0.085

[0049] 2. 3 原料のフィード量及びアルコール度数の違いが脱アルコールに及ぼす影響

原料中のエタノール濃度等が脱アルコール後のサンプル中のエタノール濃度に与える影響について検討を行った。減圧水蒸気蒸留条件を以下の条件3に示す。処理回数は1回とした。結果を表3に示す。

[0050] <条件3>

原料：ビールA（Alc 5.5%）、ノンアルコールビールB（Alc 0.5%）

総原料フィード量：300mL

原料フィード流量：30mL/min、20mL/min又は10mL/min

カラム壁面温度：45℃

カラム底部温度：50℃

蒸気発生用フラスコ内温度：50℃

蒸気温度：44℃

カラム内圧力（絶対圧力）：0.0066MPa

[0051] [表3]

原料フィード流量(mL/min)	10	20	30
ビールA Alc (%)	0.008	0.025	0.515
ノンアルコールビールB Alc (%)	0.0043	0.009	0.0495

[0052] <実施例 1>

蒸留液中のアルコールとアロマの分離技術の検討

ビール A を減圧蒸留（エバポレーターを使用）することにより、エタノール及びアロマ成分を含むビール蒸留液（エタノール濃度 12 v/v %）を得た。減圧蒸留の条件は以下の通りである。ビール A は参考例 1 で使用したものと同一である。

温度：30℃

絶対圧力：0.0027 MPa

濃縮度：ビール A 500 mL が 300 mL になるまで減圧蒸留を実施
（ビール A 500 mL から蒸留液を 200 mL 取得できるまで実施）

[0053] 吸着樹脂を用いたアロマ成分とエタノールの分離方法を検討した。吸着樹脂による蒸留液からのアロマ成分の回収には、Murmac（登録商標）SAP9121、SAP9210（いずれも室町ケミカル株式会社）を用いた。これらはスチレン系樹脂である。これらの樹脂の吸着原理はファンデルワールス力を応用し、成分の吸脱着を行うものであり、樹脂と成分の間に働くファンデルワールス力よりも大きなエネルギーを与えることで、成分を脱着することが可能である。

[0054] 一般的な樹脂同様使用前に樹脂の膨潤、洗浄を行ったのち、樹脂にアロマ成分を吸着させるため、樹脂 400 mL をカラムに充填し、そこに上記で得たビール蒸留液 1450 mL を通液した。アロマ成分の吸着率を高めるため通液は 5 回実施した。その後、カラム中に残るエタノールを除去するため 4000 mL の純水（20℃）を流した。洗浄後カラムに残る純水をできるだけ排出した後、水蒸気によるアロマ成分の回収を実施した。カラムに水蒸気を通してアロマ成分を樹脂から溶出させた。アロマ成分回収の条件は水蒸気圧力 0.2 MPa（ゲージ圧力）で 100℃以上の蒸気を用いて行い、カラム出口に設置したコンデンサーにより蒸気を凝縮し、アロマ溶液として回収した。なお回収の際は 500 mL のフラクションごとに回収し、合計 8 L のアロマ溶液を回収した。フラクション 1～16 のエタノール濃度を測定した。

[0055] Mu r o m a c（登録商標）S A P 9 1 2 1を用いた場合のフラクション1～16のエタノール濃度を表4に示す。フラクション2以降は、エタノール濃度が0.002 v/v%以下であった。Mu r o m a c（登録商標）S A P 9 1 2 0を用いた場合も、フラクション2以降はエタノール濃度が0.002 v/v%以下であった。

[0056] [表4]

Fr. No.	1	2	3-5	6-16
Alc (%)	0.174	0.002	0.001	0.000

[0057] また、アロマ溶液（フラクション1～16を混合した溶液）中の低沸点化合物（LVC）含有量を分析し、原料からの回収率（%）を求めた。この回収率は、原料に含まれるLVCの量を100%とした場合の、アロマ溶液に含まれるLVC量の割合（%）である。回収率は、Mu r o m a c（登録商標）S A P 9 1 2 1を用いた方が、S A P 9 1 2 0を用いた場合より高かった。Mu r o m a c（登録商標）S A P 9 1 2 1を用いた場合のアロマ成分の回収率を表5に示す。

[0058] <比較例1>

実施例1で製造したビール蒸留液を用いて、RO膜を用いてエタノールを分離した。

装置はアルファラバル社製の平膜装置、RO膜はGEヘルスケア社製のGE FLAT SHEET AG（12×12）（1枚当たりの有効濾過面積0.018125 m²）を用いた。図3に、RO膜を用いた分離試験のフロー概要を示す。使用したRO膜はエタノール及び水を選択的に透過させるものであり、RO膜を透過した透過液にはエタノール及び水が含まれ、アロマ成分もある程度は含まれる。

RO膜を用いた分離条件は以下のとおりである。ビール蒸留液は最初に加水利、容量を増量した状態からスタートし、加水後サンプルを分析した結果で回収率等を評価した。

ビール蒸留液：2647 mL（加水して18900 gにしてスタート）

エタノール濃度：加水前12 v/v%、加水後1.34 v/v%

流量：5 mL / min

装置内ゲージ圧力：2.4 ～ 3.0 MPa

[0059] RO膜分離は長時間実施する必要があるため、2℃冷水を用いて、装置入口を冷却する共に、循環液を氷冷しながら試験を実施した。また、分離が進行するにつれて、循環液が減少することから、随時加水を行いながら循環液のエタノール含有量が0 v / v %になるまで8.6時間分離を行った。循環側のエタノールが0 v / v %になった時点で加水を止め、可能な限り液を濃縮して循環液をできるだけ回収した。なお、循環側のエタノール量の測定について、実験終了後のサンプルについてはGC / MSによる測定を行ったが、試験中GC / MSによる測定ができないことからアントンパールの密度計を用いて測定を行った。回収した循環液中の低沸点化合物含有量を分析し、原料からの回収率（%）を求めた。結果を表5に示す。

[0060] [表5]

	アセトアルデヒド	酢酸エチル	i-ブタノール	酢酸イソアミル	イソアミルアルコール
実施例1	100%	72%	93%	72%	94%
比較例1	23%	49%	50%	30%	61%

[0061] 表5に記載の低沸点化合物は、発酵により生じる代表的なアロマ成分である。樹脂を用いてアロマ成分とエタノールとを分離すると、RO膜分離と比較してアロマ成分の回収率が高かった。また、樹脂を用いると、RO膜を用いる場合よりも短時間でアロマ成分とエタノールとを分離することができた。

[0062] <実施例2>

回収したアロマ成分を脱アルコールサンプルに添加し、香味付与効果を確認した。使用したビールAは参考例1で使用したものと同一である。

ビールの脱アルコールサンプルは、ビールAから減圧水蒸気蒸留により作製した。減圧水蒸気蒸留は、参考例1と同じ装置を用い、以下の条件で行った。得られたビールの脱アルコールサンプル（以下、脱アルコールサンプル（I）という）のエタノール濃度は、0.001 v / v %であった。

（減圧水蒸気蒸留の条件）

原料フィード流量：30 mL/min

蒸気温度：45℃

カラム内圧力（絶対圧力）：0.0066 MPa

処理回数：上記条件にて2回

[0063] ビールAの減圧水蒸気蒸留で得られた蒸留液（Alc 11.06%）について、実施例1と同じ方法で吸着樹脂（Murmac（登録商標）SAP9121、室町ケミカル株式会社）にアロマ成分を吸着させ、次いで樹脂を水で洗浄し、水蒸気でアロマ成分を溶出させてアロマ溶液（Alc 0.02 v/v%）を得た。得られたアロマ溶液を濃縮して濃縮アロマ溶液（Alc 0.048%）を作製した。

上記で得た脱アルコールサンプル（I）400 mLに、濃縮アロマ溶液45 mLを混合して、エタノール濃度が0.0048 v/v%の脱アルコールビール（II）を得た。

（評価）

回収アロマを添加することで醸造由来の香りを付与することができるのかを確認する目的で、脱アルコールサンプル（I）及び脱アルコールビール（II）の比較を行った。

訓練されたパネラー4名（パネラーA～D）で、官能評価を実施した。評価項目はビールらしい醸造香（醸造で生じるビールらしい香り）、麦汁臭、劣化香味の3つとした。各試料を口に含み、下記の基準で0～3点で、0.25点刻みの13段階で、上記の項目を評価し、その後パネラーの評点の平均値を求めた。ノンアルコールビールにおいて麦汁臭はネガティブととらえられる。従って麦汁臭が弱い方が、香味がよいといえる。劣化香味とは、加熱により生じる加熱臭や酸味でネガティブな影響を与える香味である。減圧蒸留時に熱負荷がかかることで成分が劣化すると、劣化香味臭が強くなる。

[0064] （ビールらしい醸造香）

0：ビールらしい醸造香を強く感じる

1：ビールらしい醸造香を感じる

2 : ビールらしい醸造香をやや感じる

3 : ビールらしい醸造香を感じない

[0065] (麦汁臭)

0 : 麦汁臭を感じない

1 : 麦汁臭をやや感じる

2 : 麦汁臭を感じる

3 : 麦汁臭を強く感じる

[0066] (劣化香味)

0 : 劣化香味を感じない

1 : 劣化香味をやや感じる

2 : 劣化香味を感じる

3 : 劣化香味を強く感じる

[0067] 各パネラーの評点と、評点の平均を表6～8に示す。表6はビールらしい醸造香の評価結果、表7は麦汁臭の評価結果、表8は劣化香味の評価結果である。

[0068] [表6]

ビールらしい醸造香

パネラー	脱アルコールサンプル(I)	脱アルコールビール(II)
A	2.75	1.5
B	2.5	1
C	2.5	1.5
D	2	1
平均	2.44	1.25

[0069] [表7]

麦汁臭

パネラー	脱アルコールサンプル(I)	脱アルコールビール(II)
A	2	1.25
B	0.5	0
C	1	0.5
D	0.5	0.5
平均	1.00	0.56

[0070]

[表8]

劣化香味		
パネラー	脱アルコールサンプル(I)	脱アルコールビール(II)
A	2	1.5
B	1	0
C	2	1
D	1	1
平均	1.50	0.88

[0071] 上記の結果から、ビールからエタノールとアロマ成分を分離し、エタノールを除去したアロマ成分を、ビールの脱アルコールサンプルに添加することで、ビールらしい醸造香を付与することができた。かつ、ビールからエタノールを分離するだけでは麦汁臭や劣化香味というものが目立つのに対して、これらの香味を低減できることが確認できた。ビールからエタノールを除去すると、醸造由来の香りが飛んでしまうためビールらしさが低減するが、回収したアロマ成分からエタノールを除去して添加することで、ビールらしさが付与され、かつ、エタノール濃度が低減された脱アルコールビールを製造することができた。