

報 文

梅の有機酸に関する研究
Studies on the Organic Acids in Mume

代谷 沢*, 井口 和代*

(Sawa, Shiroya), (Kazuyo Iguti)

緒 言

梅は東洋の特産で各地によく生育し、その果実も古来より広く利用され梅干、梅酒等で日本人にとって非常に愛用されているもので気温、気候の変化にあっても、めったに変質しない保存食品である。梅干しの効用は昔から認められているが、その理由は有機酸にある。下痢止、解熱、食欲増進等、病人食に重宝がられている。また梅汁の有機酸は強い殺菌力を示し、チフス菌、赤痢菌、大腸菌など梅の酸にふれると30分間は生きていたが、2時間後には完全に死滅するといわれている。

梅は約80%の果肉を有し、主成分は炭水化物で10%内外の糖分を含み酸にとむ。種子(核仁)にはアミグダリン $C_{20}H_{27}O_{11}N$ があり杏仁水の原料となる。未熟果実は核が軟かく砕け易い、砕ければアミグダリンの酵素分解により青酸を生じ中毒する事がある。

著者は青梅と、その青梅を塩漬けにした梅干、塩漬けしたときにあがってくる水、梅酢、青梅をホワイトリカ(35°)と氷砂糖で漬ける梅酒、梅酒の中の梅等、五種類を対照に酸を同定し、問題の青梅の生育状態と青酸量と梅の加工されたものの青酸量を比較定量したのでここに報告する。

実験方法

1) 実験試料と pH の測定

試料は1968年奈良産の青梅を用いて梅干、梅酒をつく

第1表 梅の pH

Sample	pH
青梅	2.8
梅干	2.3
梅酢	2.3
梅酒	2.8
梅酒の梅	3.1
黄く熟した梅	2.8

り、青梅、梅干の梅、梅酒の梅、梅酢、梅酒を用いて硝子電極法ニードル型を使用し pH を測定した結果第1表の如くであった。

2) シリカゲル、クロマトグラフィー

各種試料を 100g ずつ秤り、硫酸で pH 2.0 以下とし、エーテル液体抽出器を用いて 100 時間連続抽出し得られた液 (10~50ml) を用いた。100 メッシュのシリカゲルを水に懸濁し粒子を揃え、110°C で 24 時間乾燥したものを充填剤として分配クロマトグラフィーを行なった。

このシリカゲル 20g に $\frac{1}{2}N-H_2SO_4$ 12ml を加えよく混合し、 $\frac{1}{2}N-H_2SO_4$ で飽和したクロロホルム 70~80ml を加えて粥状にし、直径 17mm のカラムに詰めシリカゲルを沈降させた。この上端に 1g のシリカゲルに吸着させた試料を 2~3ml のクロロホルムを用いて添加後、下記の組成の展開液で展開し、溶出液はフラクションコレクターにて 5ml ずつ分別し、水 5ml で抽出後、フェノールレッドを指示薬として $\frac{1}{100}N-NaOH$ で有機酸量を測定した。

第2表 展開液の溶剤組成(容量%)

展開順序 No.	使用液量 (ml)	クロロホルム (%)	ブタノール (%)
1	100	100	0
2	100	95	5
3	100	90	10
4	100	85	15
5	100	80	20
6	100	75	25
7	100	70	30
8	100	60	40
9	100	50	50

3) ペーパークロマトグラフィー

滴定後各分画に相当する分別試験管の水層を集め、揮発性酸は中性~弱アルカリ塩、不揮発性酸は酸性となし減圧下で出来るだけ濃縮したものについて、一次元上昇法にてペーパークロマトグラフィーを標準有機酸と併せ行ないその Rf 値と対比して有機酸を同定した。濾紙は東洋濾紙 No. 50、展開溶媒は n-ブタノール; 蟻酸; 水 (4:1.5:1) 2~3 日放置の上層液を使用し、発色剤

* 京都女子大学

梅の有機酸に関する研究

としては揮発酸は0.04%ブロームフェノールプルアルコール液（クエン酸でpHを5.0に調製）、不揮発酸は0.1%ブロームフェノールプルアルコール溶液を用いた。その結果第3表の如くである。

第3表 有機酸のペーパークロマトグラムRf値

Fraction	Organic acid	Volatile acid Rf	non-Volatile acid Rf
A	Butyric acid	0.34(0.34)	0.76 (0.74)
B	Succinic acid		
C	Tartaric acid		
D	Malic acid		
E	Citric acid		

()=Rf of authentic sample.

4) 青酸の定量

青酸の定量は食品衛生関係法規集2巻1178頁の方法によって行なった。

粉碎した試料25gを秤取し、これにクエン酸緩衝液200mlを加え密栓してふりまぜ、摂氏25~35°Cで3~5時間放置し、更に水100mlを加えて水蒸気蒸溜する。受器には200mlの三角フラスコを用い、あらかじめ1%水酸化ナトリウム5mlを入れ受器を傾け冷却器の先端が液中に入るようにして、その溜液150mlを集めこれに10%ヨードカリ5mlを加え、 $\frac{1}{20}$ N硝酸銀で液が濁るまで滴定を行なった。計算方法は次の通りである。 $\frac{1}{20}$ N硝酸銀1mlはHCNシアン化水素2.7mgに相当した。

第4表 青梅の成育状態と青酸の割合

採取日	重量(g)	長さ(cm)	HCN mg %	備考
6月1日	2.1	2.3	3.24	核が出来ていた
7日	3.5	2.5	7.93	
15日	5.0	2.6	9.72	
22日	7.2	2.7	5.40	
29日	7.8	2.8	6.48	
7月5日	8.5	2.9	6.48	
13日	9.7	3.1	7.92	
黄く熟した梅	9.8	3.1	3.24	

第5表 梅の加工品の青酸量

	HCN mg %
梅の種子(核仁)	40.50
梅 干	3.24
梅 酢	2.43
梅 酒	3.24
梅 酒 の 梅	3.24

実験結果および考察

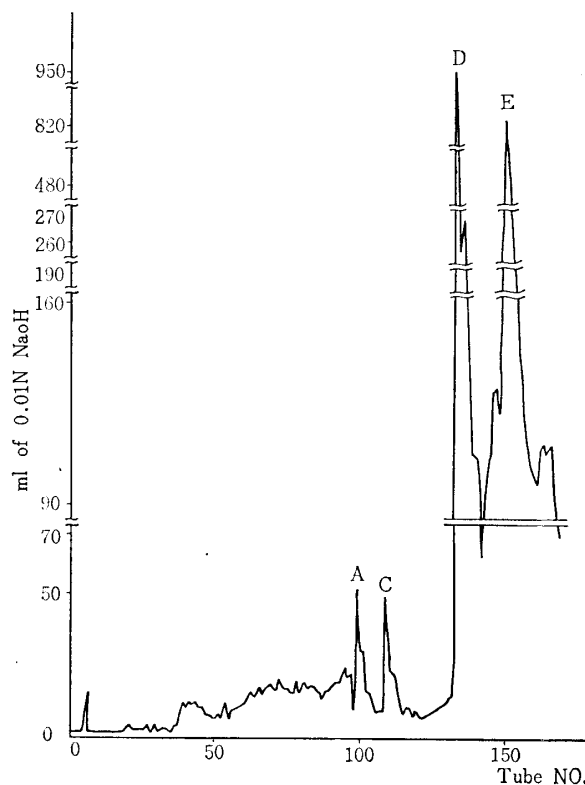
1. 梅の青酸の定量

青梅の成育状態と青酸との割合について定量を行なった。約2gの小さな青梅から1週間ごとに青酸の定量を行なった。最初はまだ核も出来ていなかったが、3週間目に核が出来上っていて、その時の青酸量が最上値を示した。4週間目からは完全に核が取り除けられる状態に成育していたので核を取り果肉だけ定量した結果漸時減少して行った。以上の結果より核が完全に出来上っていない未成熟の青梅が一番青酸量が多く、また核の出来上った成熟した青梅は核さえ除けばあまり青酸量は多くない事を認めた。黄く熟した梅は青梅の半量になった、核仁(種子)のみを用いて定量した結果、致死量に近い0.04gの値が出た。その結果は第4表に示した。次にこの青梅を用いた梅干、梅酢、梅酒、その中の梅についても青酸量を測定したその結果は第5表に示した如く梅干、梅酒に漬けこむと約50%減っている事が解り、梅酢、梅酒の方にも微量の青酸の存在を確認した。致死量はシアン化水素として0.05gといわれている。

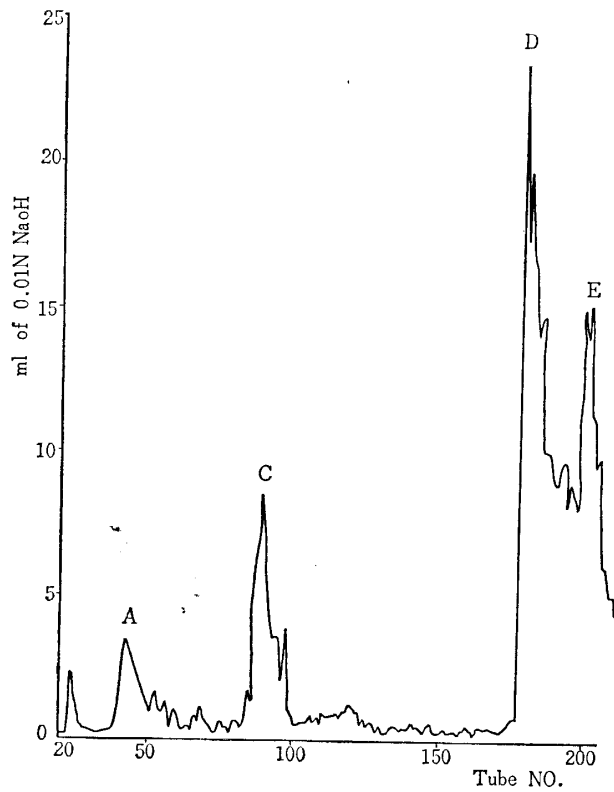
2. 梅の有機酸の種類と含有量

青梅およびその加工品4種類について、有機酸を同定し、定量を行なった。その結果は第1図~第5図に示す通りである。これらの分画についてカラムクロマトグラフィーを行い、そのたびごとに、濾紙クロマトグラフィーを行って同定したその結果は第6表に示す如くである。

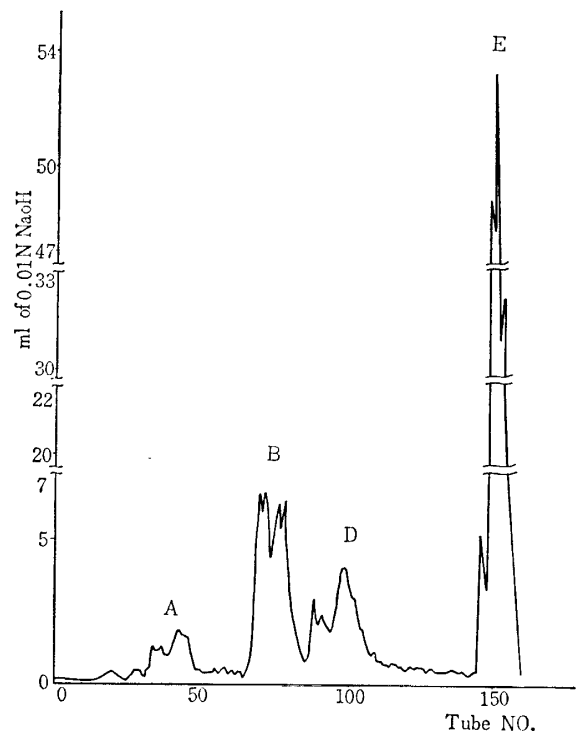
第1図 青 梅



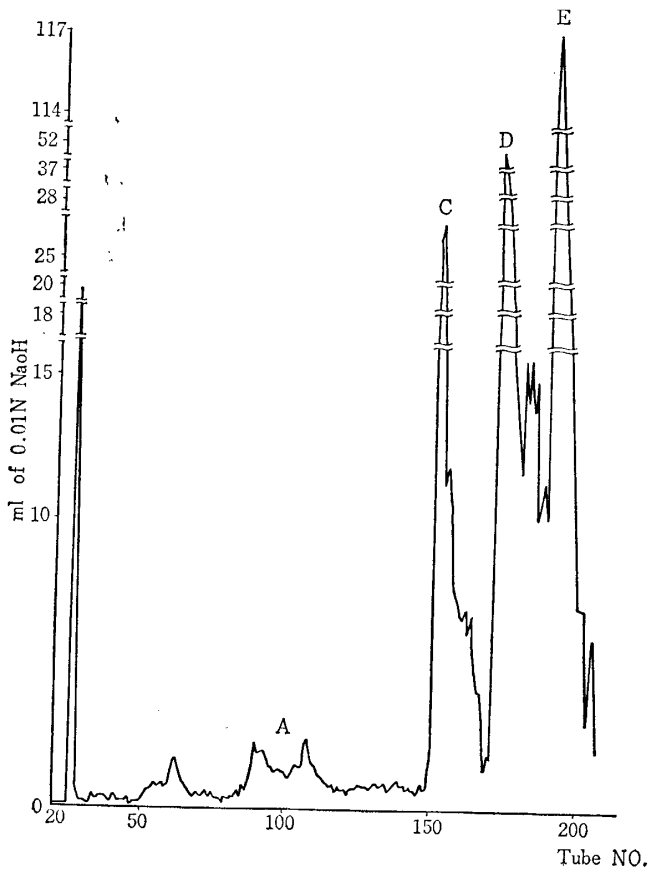
第2図 梅 干



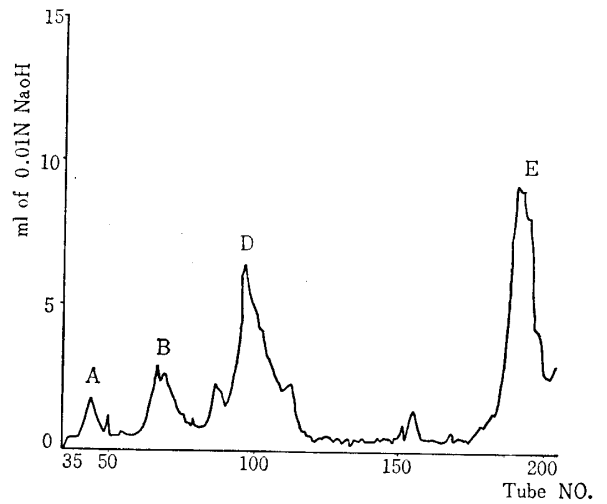
第4図 梅 酒



第3図 梅 酢



第5図 梅酒の梅



第6表 梅の有機酸含有量

Sample	Fraction Signature					
	Acid	A	B	C	D	E
		Butyric	Succinic	Tartaric	Malic	Citric
青梅		163	—	135	166	4106
梅干		29	—	107	272	297
梅酢		18	—	145	153	67
梅酒		20	93	—	85	431
梅酒の梅		10	35	—	130	209

青梅は Butyric acid, Tartaric, Malic, Citric の4種で、含有量の多いものはやはり梅の酸味の主体である。

梅の有機酸に関する研究

Citric acid で次に Malic acid であった。この青梅を塩漬けにした梅干、梅酢も同傾向を示し、また副産物である梅酢よりも梅干の方が約2倍量の酸があることがわかった。梅酢の方が酸っぱく感じるのは梅干は食塩が酸っぱ味をやわらげて、いわゆる相殺作用を持つからであろうと考えられる。

次に青梅をホワイトリカ(35°)と氷砂糖とで漬けこむ梅酒についても同定量を試みた結果、浸透作用によって梅の有機酸がホワイトリカの方に溶出されていると考えられる。酸としては、Butiric acid, Succinic acid, Malic acid, Citric acid が同定され、原料の梅の酒石酸がなくなってコハク酸が検出された。これはホワイトリカの旨味成分であるコハク酸が検出されたものと思われる。そしてアルコール度は最初の(35°)から(15°)に下っていた、梅の水分等によって下ったものと考えられる、又色は無色のホワイトリカから、褐色の甘味酒になるのは砂糖及び、梅のタンニン等によるものと考えられる。

要 約

青梅およびその加工品である梅干、梅酒の有機酸をシリカゲルクロマトグラフィーおよび、ペーパークロマトグラフィーで同定し、定量を行なった結果、梅干、青梅、梅酢には酪酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸を認め、梅酒、梅酒の梅については酪酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸の4種を同定し定量を行なった結果、酸の主成分はクエン酸、リンゴ酸であることを認め、また酸と同時に青酸を定量した結果、核が出来上がる時が最大値を示し、果肉と核とが完全にとり除ける状態になった時では、青酸量も減少していた。梅は梅干、梅酒に加工しても微量ではあるが青酸の存在が認められた。

文 献

- 1) 平尾了之吉：日本植物成分総覧 I 655 (1949)
- 2) 寺島広幸：栄養と食糧 14号. 1. (1963)
- 3) 西川・西田・染野：食品化学実験書 165 (1965)
- 4) 後藤たへ：調理科学とその実験法 156 (1967)
- 5) 佐竹一夫：クロマトグラフ 119 (1956)
- 6) 微生物工学講座 8：醗酵食品 269 (1963)

(昭和43年3月26日受理)

新

刊

紹

介

元崎信一編 「化学調味料」

(A5判 314 ページ 定価 2400円 光琳書店)

◆調理の場合に、化学調味料を使用せずに味をつけるということが少なくなっている。それだけに、化学調味料については正しい知識と同時に深い理解が必要である。本書は味の素株式会社中央研究所ならびに川崎工場において化学調味料の研究・生産に当たっている技術者18名が、それぞれ専門の分野について書いたものである。製造法、味覚的性質と調味効果、諸性質、定量法と基礎的なものを述べたあと化学調味料の利用と

して約100頁にわたり詳しく述べられ、家庭料理における上手な使い方、専門店料理における上手な使い方、集団給食における上手な使い方、加工食品への利用とそれぞれ実際に行なった成績を中心に述べられているだけに、調理科学関係者としては必ず眼を通さねばならない著書であり、是非一冊は備えておきたいものの一つである。

(元山)