

資料

梅酒貯蔵中の遊離アミノ酸・糖・酸・色の変化*¹

富永 暁子, 水上 和美, 蟻川 トモ子*

(戸板女子短期大学, * 目白大学短期大学部)

原稿受付平成 12 年 12 月 7 日; 原稿受理平成 13 年 9 月 3 日

Changes in Free Amino Acids, Sugars, Organic Acids and Browning of Umeshu
(Japanese Plum Liqueur) during Long-Term Storage

Akiko TOMINAGA, Kazumi MIZUKAMI and Tomoko ARIKAWA*

*Toita Women's Junior College, Hachioji, Tokyo 193-0802*** Mejiro Gakuen Women's Junior College, Shinjuku-ku, Tokyo 161-8539*

Changes with aging in the free amino acids, sugars, organic acids, pH, and color of umeshu (Japanese plum liqueur) aged from 1 month to 12 years were studied. The free amino acid content in umeshu markedly increased immediately after mixing with the fruit, sugar crystals and shochu (Japanese distilled spirit), and reached a constant level after approximately one year of storage. Asparagine, the major free amino acid, gradually decreased, while aspartic acid increased during the storage period. The inversion of sucrose was completed within one year of preparing the liqueur. Organic acids increased during the first year of storage and then slowly decreased after that period. No appreciable further change was apparent after 3 years. The pH value of the liqueur remained in the range of 2.8 to 3.0 throughout the storage period. The color of the liqueur gradually deepened with increased storage period. The taste thickened and became stale with increasing storage period. Three-year-old liqueur was most favored by the tasters.

(Received December 7, 2000; Accepted in revised form September 3, 2001)

Keywords: umeshu (Japanese plum liqueur) 梅酒, aging 熟成, amino acid アミノ酸, sugar 糖, organic acid 有機酸, browning 褐変.

1. 緒 言

梅酒は貯蔵年数の経過とともに熟成され、色が濃くなり、味がまろやかになり、香りも変化する。著者らは、これまでに梅酒貯蔵1年間に起こる糖の転化や色調、全酸度の変化¹⁾および香気成分の変化²⁾について報告してきた。梅酒中の遊離アミノ酸については、山田ら³⁾の梅酒の漬け込み後6カ月間にわたる成分変化に関する報告がある程度で、長期貯蔵梅酒に関する研究はほとんど見当たらない。

そこで、梅酒のコクとまろやかさに関与していると思われる遊離アミノ酸を中心に、梅酒の長期貯蔵について実験を行った。収穫時期の近似した梅果実を用いて梅酒を作製し、梅酒中に梅の実を入れたままの状態

で長期にわたって貯蔵した。今回は遊離アミノ酸を主に分析し、同時に糖、酸、色についても調べた。なお官能検査も実施した。

2. 実験方法

(1) 試料 梅

梅果実は、群馬県産の白加賀(L~3Lサイズ、 19.3 ± 3.4 g ~ 25.1 ± 2.4 g/個、未熟果で黄化していない青梅、6月中旬に収穫)を用いた。垣内ら⁴⁾や乙黒ら⁵⁾により、青梅の遊離アミノ酸量は品種や熟度により違いがあると報告されているので、収穫時期、熟度、大きさのできるだけ近似したものをそろえた。

(2) 梅酒の調製

前報^{1,2)}と同様に、梅酒の調製は青梅:焼酎(アルコール分35%):氷砂糖を、重量比1:1.5:0.75の割

*¹ 梅酒熟成に関する研究(第3報)

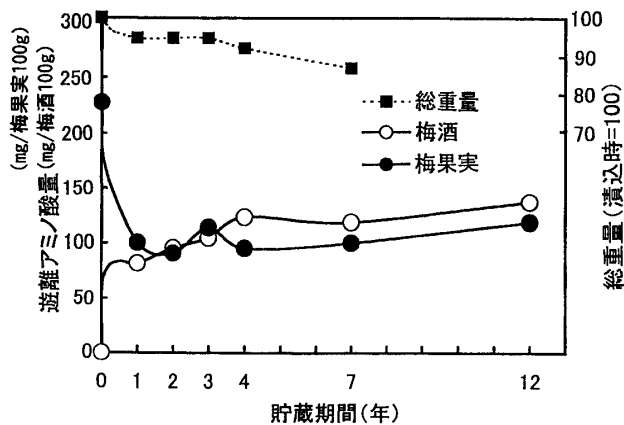


図1. 貯蔵梅酒・梅果実中の遊離アミノ酸量の変化

合で総重量 975 g を、1 l 容量のガラス製保存容器(口径 8 cm のすり合わせ蓋つき)の中に小分けに漬け込み、常温で貯蔵した。

1 カ月から 1 年間貯蔵した梅酒は 1998 年に漬け込んだ同一試料を、2~12 年間貯蔵した梅酒は漬け込み年度および原料梅果実の異なる梅酒(1987~1997 年漬)を用いた。いずれも分析時まで梅の実は梅酒中にいれたままの状態であった。

(3) 梅果実量, 梅酒量

漬け込み後の総重量より、貯蔵中の重量減少率(濃縮率)を求めた後、ステンレス金網で分別して、梅果実重量、梅酒重量を求めた。なお同区分別に、有機酸、アミノ酸、糖成分を測定し、梅果実成分(有機酸、アミノ酸など)の液体部への移行、および梅酒成分(糖、アルコール、水分など)の梅果実への移行を検討した。

(4) 遊離アミノ酸の定量

漬け込み年度別の試料を、①梅酒、②梅果実に分けてそれぞれ分析した。

①梅酒：総遊離アミノ酸量はニンヒドリン法⁶⁾で定量し、遊離アミノ酸組成は試料を陽イオン交換樹脂(Dowex 50 W-X 8, Na⁺ form)カラムに吸着させたのち、3 N アンモニア水で溶出し、濃縮乾固後、0.2 N クエン酸リチウム緩衝液(pH 2.2)で溶解し、IRICA アミノ酸自動分析装置(MCI A-8700 model)により分析した。

②梅果実：果肉部を 75% エタノール溶液中でホモジナイズした後、5,000 rpm、10 分間遠心分離した。75% エタノールでの抽出をくり返し、抽出溶液について①と同様に総遊離アミノ酸量の定量、アミノ酸組成の分析を行った。

(5) 糖の定量

①梅酒：全糖量は 0.1 N 塩酸溶液で分解後、ソモギー・ネルソン法で定量した。糖組成は、陰イオン交換樹脂(Dowex 1-X 8, Cl form)カラムで脱イオン後、高速液体クロマトグラフィ(Ultrahon PS-80 N カラム 8 mm φ × 30 cm, 移動相：水, カラム温度 60°C, 流速 1.0 ml/min)で分析した。

②梅果実：遊離アミノ酸定量と同様にエタノール抽出した試料液を用い、全糖量をソモギー・ネルソン法で定量した。

(6) 全酸度, pH, 主要有機酸組成の定量

①梅酒：全酸度は試料を直接 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液で滴定しクエン酸量に換算した。pH は試料を直接ガラス電極 pH メーターを用いて測定した。有機酸組成は梅酒溶液部をトリメチルシリル化し、水素炎イオン検出器付ガスクロマトグラフィ(ガラス管カラム 3 mm φ × 1.5 m, 充てん剤：ケイソウ土担体にシリコン SE-30 を含ませたもの, 移動相：N₂ ガス, カラム温度 180°C, 流速 25 ml/min)で分析した。

②梅果実：梅酒と同様に、エタノール抽出液を滴定することによって全酸度を求めた。

(7) 色

試料を濾過後、日立分光光度計 U-2000 を用いて、前報¹⁾同様最も安定した 430 nm の吸光度を測定した。

(8) 官能検査

1 年, 3 年, 12 年貯蔵梅酒を 2 倍に希釈し、パネルを本学女子短大生 44 名とし、2 点比較法で識別及び嗜好検査を行い、結果については t 検定を行った。

3. 結果及び考察

(1) 梅酒熟成中の遊離アミノ酸の変化

1) 遊離アミノ酸量

図 1 に、梅酒と梅果実の遊離アミノ酸量と梅果実を含む梅酒の総重量の変化を示した。梅果実の遊離アミノ酸量(223 mg/梅果実 100 g)は漬け込み後急速に減少し、貯蔵 1 年で半分以下(98 mg/梅果実 100 g)になった。一方梅酒中の遊離アミノ酸は漬け込み後急速に増加して 1 カ月で 76 mg/梅酒 100 g、1 年で 81 mg/梅酒 100 g となり、貯蔵 1 年で梅果実のアミノ酸量とほぼ一致し平衡になった。貯蔵 1 年で遊離アミノ酸の約 37% が梅果実に残るものの、梅果実中に存在した遊離アミノ酸の約 63% は梅酒へ移行したといえる。

梅果実の遊離アミノ酸は、漬け込み 1 カ月で梅酒へ

梅酒貯蔵中の遊離アミノ酸・糖・酸・色の変化

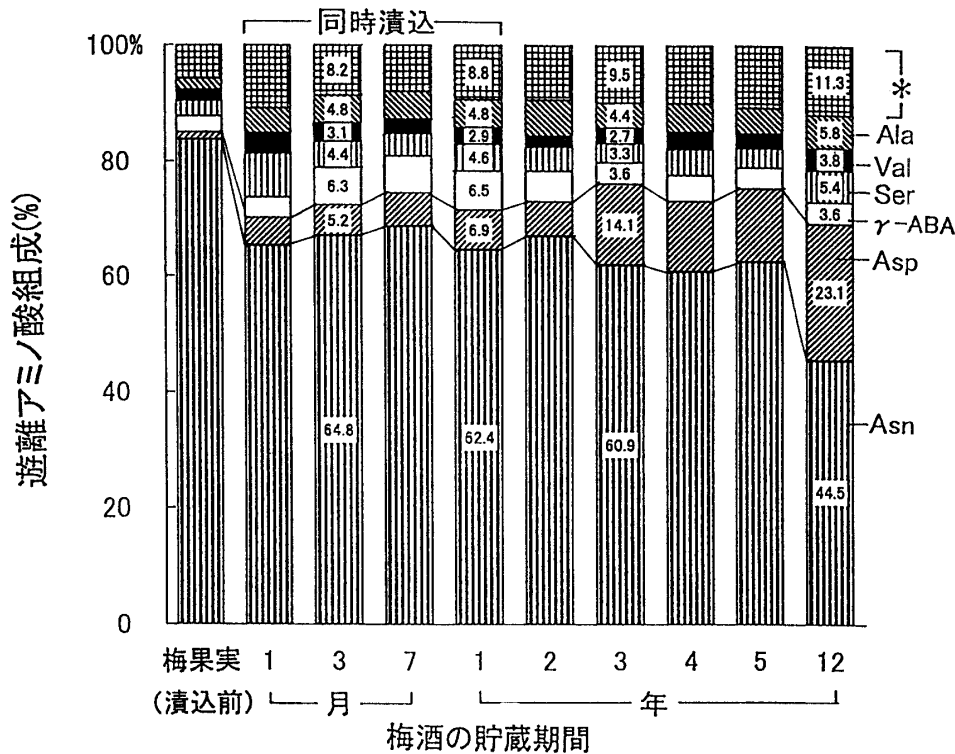


図2. 貯蔵梅酒中の遊離アミノ酸組成の変化

1年以内の試料：同一原料梅のもの、2～12年の試料：原料梅の異なるもの。*Glu, Met, Arg, Lys, Tyr, Cys, Gly, His, Phe, Leu, I-Leu, Thr.

の溶出を完了したと山田ら³⁾によって報告されており、著者らの結果でも大半が漬け込み初期に溶出している。

しかし、その後も梅酒中の遊離アミノ酸量の増加が続き、梅果実、梅酒の遊離アミノ酸量は貯蔵2年から12年で、それぞれ88から127 mg/梅果実100 g、90から153 mg/梅酒100 gになった。

貯蔵中の梅酒と梅果実の総重量は、貯蔵期間1, 3, 7年において漬け込み時を100とすると重量比が98, 95, 88と減少しており、その一因は梅酒中のアルコール類、揮発性酸、水などの蒸発による濃縮と考えられる。

2) 遊離アミノ酸組成

漬け込み前の梅果実と貯蔵梅酒中の18種類の遊離アミノ酸の組成を、図2に示した。

漬け込み前の梅果実は、アスパラギンが83%を占め、乙黒ら⁴⁾の報告と一致した。次いで主要なアミノ酸はγ-アミノ酪酸、セリン、バリン、アラニン、アスパラギン酸であった。

梅酒は1年以内の梅酒も、漬け込み年度を異にする梅酒も、アスパラギンが最も多く45～66%を占めるが、漬け込み1カ月でアスパラギンの割合が減少し、

代わりに1年間貯蔵でアスパラギン酸とγ-アミノ酪酸が約5%から約7%に増加した。2年貯蔵以降の梅酒はそれぞれ漬け込み年度を異にする試料であるが、ひき続きアスパラギン酸が増加する傾向がみられ、1, 2年から3, 5年貯蔵梅酒でアスパラギン酸が約6%から約14%と大幅に増加した。なお5年から12年貯蔵梅酒で、アスパラギンが62%から45%に減少し、アスパラギン酸が23%に増加した。

遊離アミノ酸組成は、その組成がいくつかのタイプに分けられ、1年と2年貯蔵が類似、3年と4年と5年貯蔵が類似しており、12年貯蔵酒は貯蔵期間が短いものとは大きく組成が異なっていた。梅果実成分が梅酒へ移行しただけでなく、遊離アミノ酸の間で上述のような転換が起きたと考えられる。

貯蔵年数の経過とともにアスパラギン比率が減少し、アスパラギン酸が増加する原因は、酸性下条件においてアスパラギンがアスパラギン酸とアンモニアに加水分解されるためと考えられる。また、漬け込み前の青梅果実に約3%存在したγ-アミノ酪酸が、梅酒中で4～7%と増加した原因は、茶葉を嫌気処理した場合にグルタミン酸が脱炭酸されてγ-アミノ酪酸が生成す

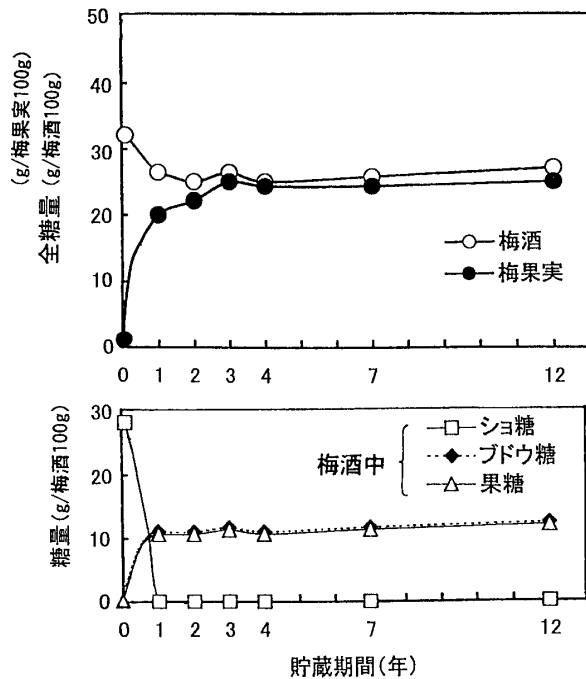


図3. 貯蔵梅酒・梅果実中の糖の変化

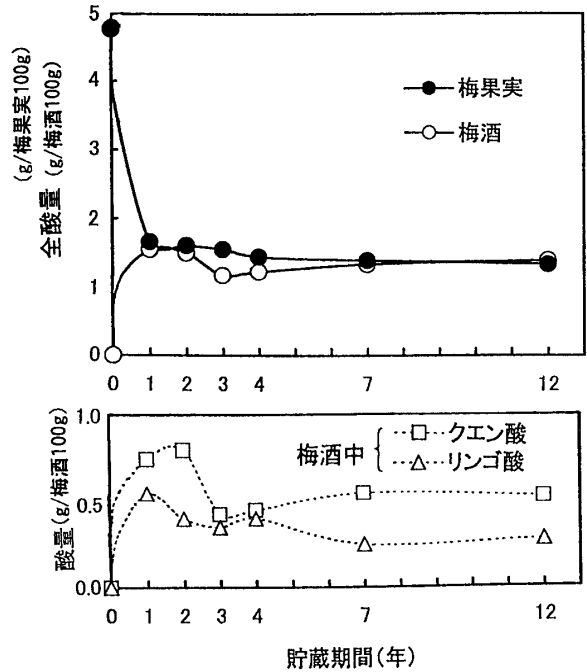


図4. 貯蔵梅酒・梅果実中の酸の変化

るのと同様に梅酒でも梅果実のグルタミン酸が溶出する過程で脱炭酸されて γ -アミノ酪酸を生成したのではないかと推察する。

(2) 梅酒熟成中の糖の変化

1) 全糖量

糖の変化を、図3に示した。漬け込み時に加えられた氷砂糖は約1カ月で溶解し、梅酒中の全糖量は最高で33% (w/w) となる。梅果実中の糖は1%以下と微量であった。漬け込み後梅酒中の全糖量は減少して、1~12年貯蔵梅酒で23~27g/梅酒100gとなり、一方梅果実中の全糖量は漬け込み後3年まで増加し、24~26g/梅果実100gとほぼ平衡に達した。従って貯蔵2~3年で糖の約68~74%が梅酒にあり、糖の約26~32%は梅果実へ移行したと推察される。2年後には梅酒と梅果実はほぼ同じ糖濃度となり、平衡に達したと考えられる。

貯蔵1年まで梅酒の全糖量が減少するのは、梅果実に糖が移行し、加えて梅果実から水分が溶出し液体部が希釈されたためと考えられる。

2) 糖組成

梅酒のショ糖は漬け込み後1年で約0.1g/100gまで減少し、ブドウ糖と果糖はそれぞれ約11g/100gに増加した。貯蔵2年以降ショ糖は検出されなくなり、ブドウ糖と果糖とも、11.4~13.1g/梅酒100gで平衡に達した。

前報と同様に梅酒のショ糖転化は1年以内に完了し、その後の糖の変化はほとんどない。梅酒・梅果実量が減少し濃縮しているにもかかわらず長期貯蔵梅酒の糖含量に変化がなく、またブドウ糖より若干果糖量が少ないところから、褐変その他により糖が消費された可能性もある⁷⁾と推察される。

(3) 梅酒貯蔵中の全酸量・pH・有機酸の変化

1) 全酸量・pH

全酸量・有機酸の変化を図4に示した。梅果実の全酸量(4.8g/梅果実100g)は梅酒漬け込み後急速に減少して、貯蔵期間1年で約1/3(1.7g/梅果実100g)となり、以後ゆるやかに減少した。一方、梅酒の全酸量も貯蔵1年までは急速に増加して1~2年でピークとなり、以後ゆるやかに減少したものの7年でほぼ平衡に達して梅果実の全酸量と等しくなった。貯蔵1年で酸の35%が梅果実、65%が梅酒にあるので、梅果実中の酸の65%は梅酒へ移行したといえる。

梅酒のpHは貯蔵1カ月~12年までpH2.8~3.0の範囲にあり、大きな変化はみられなかった。

2) 有機酸

梅酒中の有機酸は、リンゴ酸とクエン酸を合わせると約8割を占める⁸⁾ため、これら2つの酸量を測定した。梅酒のクエン酸及びリンゴ酸は漬け込み後増加し、クエン酸は2年貯蔵(約0.9g/梅酒100g)で最大になり、その後ほぼ平衡に達した。リンゴ酸は1年

梅酒貯蔵中の遊離アミノ酸・糖・酸・色の変化

貯蔵（約 0.7 g/梅酒 100 g）で最大になり、以後ゆるやかに減少した。全酸量も同様に、漬け込み 1~2 年で最大になり、3 年目以後の変化が少なく、梅酒が濃縮しているにもかかわらずやや減少傾向もみられる。全酸量とクエン酸、リンゴ酸の減少は、これらの酸を基質にしてエステル類が生成したことによる²⁾と推察される。同様の傾向はワインにもみられ³⁾、梅酒の酸味がまろやかになる⁴⁾はエステル類の増加と考えられる。

(4) 梅酒熟成中の色の変化

図 5 に示すように、430 nm での吸光度は貯蔵期間が長くなるにつれて加速度的に増加し、褐変の進行は顕著であった。

梅酒中の褐変は梅酒中の糖のカルボニル基と遊離アミノ酸とによるアミノ・カルボニル反応と考えられる。一般に同反応は酸性下ではおきにくい⁵⁾が、pH 3 以下で、褐変中間体として 3-デオキシグルコソン (3-DG) とヒドロキシメチルフルフラール (HMF) を生じるとの報告⁶⁾もある。

(5) 官能検査

2 種類の貯蔵期間の異なる梅酒を組にして色調、味

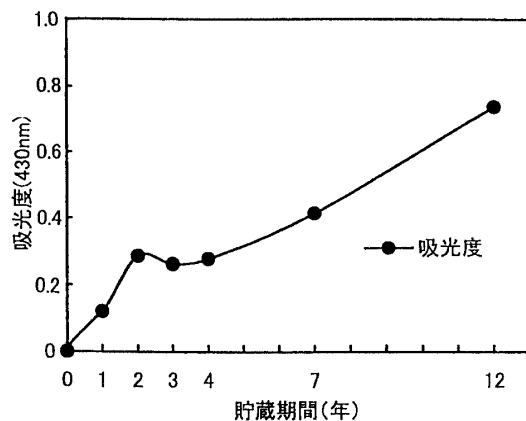


図 5. 貯蔵梅酒中の吸光度の変化

などの識別検査を行い、結果を表 1 に示した。その結果、1 年貯蔵と 3 年貯蔵は色や味の濃さ、甘味の強さ、さわやかさに有意差がみられ、3 年貯蔵と 12 年貯蔵では色や味の濃さ、さわやかさに有意差がみられた。梅酒の色が 1 年貯蔵 < 3 年貯蔵 < 12 年貯蔵の順に濃いと回答された結果は、吸光度の分析結果を裏付けるものであった。また味については 1 年より 3 年が、3 年より 12 年が濃くなり、さわやかさが低下すると回答されたのは、褐変生成物の味への影響が大きいのではないかと思われる。

なお嗜好について検査したところ、全体として好ましいのは 3 年貯蔵の梅酒であった。

3 年貯蔵の梅酒は 1 年貯蔵と比べると、コクに関係あると考えられる遊離アミノ酸量が増加し、まろやかさに関係があると思われる有機酸が減少している状態であり、その適度なバランスが、女子短大生をパネルとした今回の検査では好みが集中したと思われる。またいずれの梅酒も同じ 2 倍希釈で検査を行っているので、今後はその希釈倍率も検討を要すると思われる。

4. 要 約

梅酒の長期貯蔵における 1 カ月から 12 年貯蔵の梅酒と梅果実の遊離アミノ酸、糖、酸、pH、吸光度（色）について調べ、以下の結果を得た。

1) 梅酒中の遊離アミノ酸量は漬け込み後急速に増加し、1 年貯蔵で梅酒と梅果実の遊離アミノ酸量はほぼ平衡に達した。梅酒中の遊離アミノ酸組成は 1 年貯蔵でアスパラギンが 63%、アスパラギン酸が 5% であった。12 年貯蔵でアスパラギンは 45% に減少し、アスパラギン酸は 23% に増加した。

2) 梅酒中のショ糖は漬け込みから 1 年以内に転化が完了した。

3) 梅酒の有機酸は 1 年貯蔵まで増加し、それ以降

表 1. 梅酒の官能検査結果 (2 点比較法)

項目	試料	1 年と 3 年貯蔵の比較		3 年と 12 年貯蔵の比較	
		1 年貯蔵	3 年貯蔵	3 年貯蔵	12 年貯蔵
色調が濃い		0	44 ***	0	44 ***
味が濃い		6	38 ***	7	37 ***
甘味が強い		8	36 ***	27	17
さわやかである		28 *	16	31 **	13
全体として好ましい		11	33 ***	26	18

*5%, **1%, ***0.1%の危険率で有意差あり (N=44)。

ゆるやかに減少し、3年でほぼ一定になった。pHは貯蔵中2.8~3.0であった。

4) 梅酒の色は貯蔵が長くなるに従って濃くなり、吸光度が加速度的に上昇したことで明らかである。

5) 官能検査の結果は貯蔵期間が長くなるに従って味が濃くなり、さわやかさがなくなる。3年貯蔵の梅酒が有意に好まれた。

ご指導いただいた(故)小林恒夫元教授、堀坂宣弘教授に感謝します。

引用文献

- 1) 蟻川トモ子, 大島さゆり: 梅酒熟成に関する研究(第1報) 梅酒熟成中の糖の変化, 家政誌, **46**, 635-640 (1995)
- 2) 蟻川トモ子, 大島さゆり: 梅酒熟成に関する研究(第2報) 梅酒の香気成分と貯蔵による変化, 家政誌, **48**, 295-301 (1997)
- 3) 山田聡子, 青柳康夫, 菅原龍幸: 梅酒製造過程における果実成分の溶出と変化について, 日食工誌, **38**, 288-293 (1991)
- 4) 垣内典夫, 石川和子, 森口早苗, 京谷英寿, 吉田雅夫: ウメ果実の有機酸と遊離アミノ酸の熟度及び品種別変化, 日食工誌, **32**, 669-676 (1985)
- 5) 乙黒親男, 樋川芳仁: ウメ果実の品種別成分の比較, 日食低温誌, **20**, 29-32 (1994)
- 6) 澤井祐典, 許斐健一, 小高保喜, 吉富均, 山口優一, 深山大介, 竹内敦子: 嫌気-好気交互処理による茶葉の γ -アミノ酪酸量の増加, 日食工誌, **46**, 462-466 (1999)
- 7) 木村進, 中村敏郎, 加藤博通: 『食品の変色の化学』, 光琳, 東京, 291-337 (1995)
- 8) 阿部廣子, 水谷令子: 梅酒の有機酸組成について, 家政誌, **21**, 292-296 (1970)
- 9) 佐藤信: 『食品の熟成』, 光琳, 東京, 98-102 (1984)