

梅酒が琥珀色になる理由

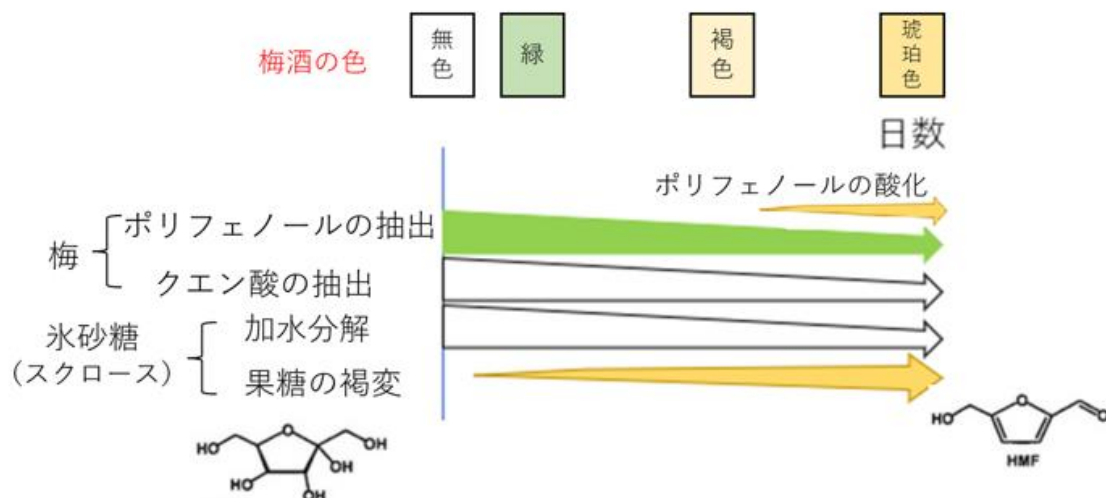
玉川学園高等部

松井了子

指導教員：木内美紀子

研究概要

日本独自のリキュールである梅酒は、梅・氷砂糖・ホワイトリキュールを漬け込み、熟成させることで作られる。熟成中にリキュールの色が無色透明から琥珀色に変化することは一般的に知られているが、このように梅酒の色が変化する原因について様々な報告がある。そこで私は、梅酒の色が琥珀色へと変化する要因とその化学反応を調べることにした。その結果、梅酒の色が変化する反応は大きく分けて2段階あることが分かった。一段階目の比較的短時間で起こる反応は、梅のポリフェノール（PP）の抽出で、時間経過によって上昇するPP濃度の測定により確認できた。二段階目の長時間かかる反応として、抽出されたPPの酸化と、酸性条件における果糖の褐変が考えられた。梅中に含まれるクエン酸によって梅酒はpH3程度の酸性条件が保たれるが、この条件下ではスクロースの加水分解及び分解によって生成される果糖の褐変反応が進行する。以上の反応が梅酒内で発生し、梅酒の色が無色から緑、さらに琥珀色へ変化していることが判った。



1. 背景と目的

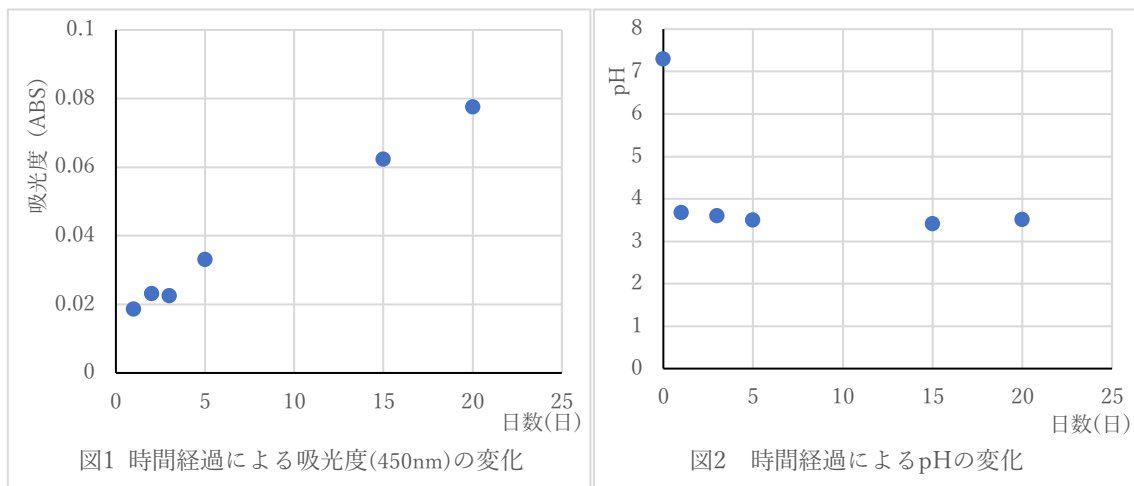
梅酒は古くから作成されてきた伝統的なリキュールであり、梅酒の成分や生成方法の検討については数多くの論文で取り上げられている。一方で、梅酒の色の変化の原因を記載している文献は数が少ない上に、検証実験を行っていない文献がほとんどである。また梅酒の変色の原因に触れている文献の中にも、アミノ-カルボニル反応と考察しているものもあれば、糖の褐変によるものだと主張しているものも見られる。そこで私は、梅酒の変色はどのような化学反応によって起こるのか、経過観察によって仮説を立て、検証を行った。

2. 実験方法と結果

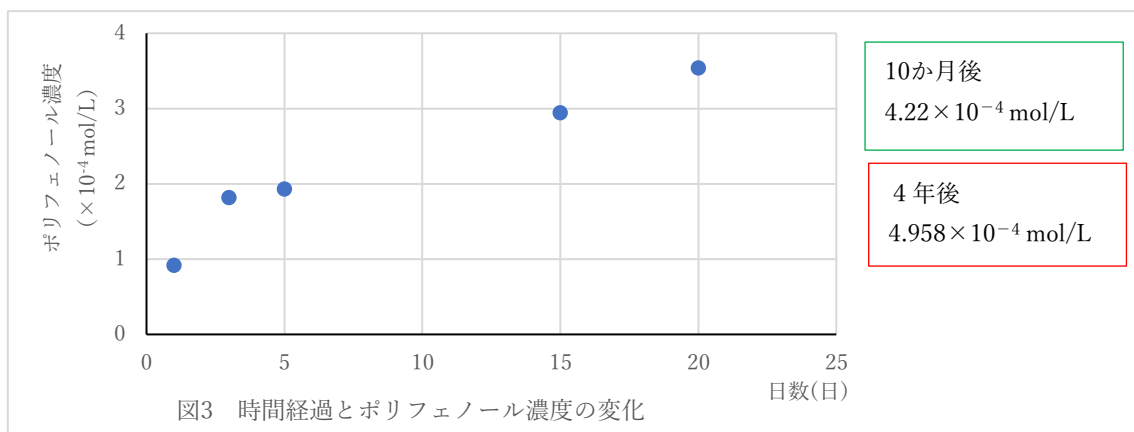
実験 1. 経時変化の観察

【方法】梅酒の変色の速度や変色に関わる要因調べるために、梅酒熟成中の吸光度(450nm)、pH、ポリフェノール濃度を分光光度計や pH メーターを使用して、測定を行った。

【結果】梅酒の吸光度、ポリフェノール濃度は時間経過とともに増加傾向がみられた。一方、pH は1日後に急激な低下がみられ、その後ほとんど変化しなかった。



参考	10 か月後(ABS)	4 年後(ABS)	10 か月後(pH)	4 年後(pH)
	0.1254	0.2249	3.68	3.82







実験 2. 抽出されたポリフェノールは酸化されるか

【方法】梅のすりつぶし液に気体を封入して変色するか、また梅に酸化酵素が含まれるかをカテコール水溶液に梅（または梅酒）を添加して検証を行った。

【結果】表 1 各気体による色の变化

表 2 時間経過によるカテコールの色の变化

放置前				10 日後			
空気	O ₂	N ₂	CO ₂	空気	O ₂	N ₂	CO ₂
							
				微褐色	微褐色	変化なし	変化なし



放置前			2 日後		
水	梅	梅酒	水	梅	梅酒
					
無色	黄色	無色	微赤	黄色	無色

10 日間放置した梅のすりつぶし液は、酸素を封入したものが少しだけ褐色に、次に空気を封入したものがごくわずかに褐変した（表 2）。水を添加したカテコールは変色したにも関わらず、梅と梅酒を添加したカテコールは 2 日経過しても変色しなかった（表 3）。

実験 3. 氷砂糖は梅酒中で加水分解されるのか

【方法】梅酒を作成するときに加えた氷砂糖がフルクトースとグルコースに分解されているかフェーリング液の還元反応によって検証を行った。

【結果】表 3 フェーリング反応の様子

加熱前		加熱後	
水	梅酒	水	梅酒
			

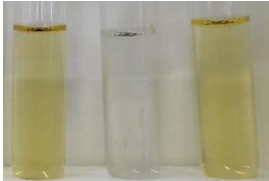

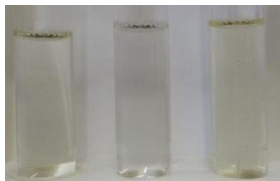
漬け始めてから 3 日後の梅酒はフェーリング反応を起こした。この結果から氷砂糖はフルクトースとグルコースに分解されていることが確かめられ、梅酒中にケトースがあることが判明した。

実験 4. 酸とケトースによる褐変反応の検証

【方法】フルクトース水溶液に塩酸（1.0mol/L または 2.0mol/L）を添加して放置した。

【結果】フルクトースとスクロースのみが反応し、グルコースは反応しなかった。

表 4 酸による褐変の様子

放置条件	80℃・5分			50℃・2日間					
	2.0mol/L		1.0mol/L	1.0mol/L					
酸の濃度	Suc	Glc	Fru	Suc	Glc	Fru			
加熱後									
	褐色◎	無色	褐色◎	褐色○	無色	褐色○	褐色△	無色	褐色○

3. まとめと考察、今後の課題

実験1では、吸光度とポリフェノール濃度が時間経過に伴って上昇したことから、時間経過によってポリフェノールの抽出が進み、褐変度が増していると考えられる。また1~5日後の梅酒は黄緑色をしているが、時間経過とともに琥珀色に近づいていった。このことから無色から黄緑色になるポリフェノールの抽出、黄緑色から琥珀色になる化学反応が起こっているのではないかと考察できる。

実験2では空気と酸素を封入し、10日間放置した梅のすりつぶし液のみがわずかに褐変したことから、梅のポリフェノールは酸化されにくい、長時間かけて酸化されて褐色になると考察できる。また、水を添加したカテコールは変色したにも関わらず、梅と梅酒を添加したカテコールは2日経過しても、全く変色しなかった。これは、梅に含まれているビタミンCがカテコールの酸化を阻害したと考えられる。この実験ではポリフェノール酸化酵素の有無は確かめられなかったが、すりつぶし液がわずかに変色したこととカテコールの酸化が阻害されたことを踏まえると梅のポリフェノールは酸化されにくく、酸化に長時間かかると考えられる。

pHについては、0日後から1日後までの間で急激に下がったが、その後は大きな変化は見られなかった。このことから、漬けてから1日間で梅に含まれる有機酸がほぼ抽出され、その後はpHが変化しなかったと考えられる。pHの急激な低下から、梅酒が琥珀色に変色する原因の化学反応は酸性条件で促進されると考え、酸性条件で促進される非酵素的褐変反応を調べたところ、pH3以下ではとくにケトースが不安定で分解して褐変するとの報告があった^[1]。そこで、実験3と4ではスクロースを加水分解して出来たフルクトースが分解されて褐変するのではないかと考え、実験した。その結果、実験3で氷砂糖がフルクトースとグルコースに分解されていることが確かめられ、漬けて始めて3日後からこの反応が起き始めることが分かった。これにより、梅酒は酸性条件かつケトースを含むことが分かり、ケトースによる褐変反応は起こり得ることが分かった。実験4では、フルクトースは酸性条件で褐変することも確かめられた。これはフルクトースなどのケトースが酸に不安定なことにより、ケトース自身が脱水反応を起こし、褐色物質を生成する中間体のHMFに変化すると考えられる。ケトースではないスクロースもこの反応を起こしたが、これはスクロースの加水分解でフルクトースが生成すると同時に同反応が進行したためだと考えられる。

以上から、梅酒の色が変化する反応は大きく分けて2段階あることが分かった。最初に起こるのがポリフェノールの抽出で、これにより梅酒は緑色になり、次に起こるのがポリフェノールの酸化と酸性条件におけるフルクトースの褐変で、これにより梅酒は琥珀色になる。

今後はより梅酒に近い条件下で実験を行って、梅酒内でフルクトースから褐変物質が生成されることを証明したい。

4. 参考文献

[1] 木村 進「食品の変色の化学」p298,320,331-332