

梅 お よ び 梅 酒 に 関 す る 研 究

(第1報) 梅酒の一般分析と有機酸の変化について

四 条 徳 崇

緒 言

梅酒はわが国古来からのリキュールであり、また近年保健飲料として広く一般に親しまれているが、梅果の収穫時期（一般に落花後約90日～100日といわれている）や製造方法も、従来もっぱら習慣によって行なはれ確立されていない。また梅¹⁾および梅酒²⁾に関する文献も少なく、葛城³⁾、大津⁴⁾、横塚⁵⁾らの梅酒中の有機酸の定性および定量、大塚⁴⁾らの仕込における砂糖濃度の影響、森⁵⁾らの梅果肉中の有機酸の定量が行なはれているのみである。しかるに梅果の有機酸組成は成熟程度および品種に関係すると思はれ、とくに前者によりかなりの変化を生ずるものと考えられるが詳細の報告はない。

著者は成熟程度の違った梅果を原料として、常法と異ったいくつかの方法で仕込み、梅酒を造り、その一般分析および梅酒中に抽出される有機酸組成の変化をペーパークロマトグラフィー、紫外外部吸収スペクトルの変化によって調べたので結果を報告する。

実 験 方 法

1. 供 試 原 料

梅果；現在もっとも生産量の多い、山梨県産の中梅（養老種）を用い、その梅の樹一本を確保し、これより落花後約80日目（未熟果という）90日目（準適果という）、100日目（適果という）と110日目（過熟果という）の果実を10日間おきに4回採取し原料とした。（第1表）

35V%アルコール；95V%アルコールに蒸溜水を加えて稀釈し50V%アルコールおよび35V%アルコールとする。

砂糖；精製シロ糖を用いた（市販の精製砂糖を用いる）。

2. 梅酒の仕込方法

供試原料の果実に35V%アルコールを加え、砂糖を仕込み原料に使用し、成熟度ごとに、下記6種類の仕込方法により漬け込みを行い、室温に貯蔵した後、分別採取して梅酒とした。用いた仕込方法は次の通りである。

(A) 常法仕込 (A仕込という)；30ℓ 広口瓶に35V%アルコール1200mlを入れ砂糖1000gを加えて、完全に溶かしてから梅果1000gを漬け込み、2ヶ月間室温に貯蔵した後、分別して梅酒とした。

(B) アルコール仕込 (B仕込という)；梅果800gを35V%アルコール960mlに漬け込み、2ヶ月後に分別して梅酒とした。

(C) 破砕果仕込 (C仕込という)；梅果800gをミキサーで核果（種子）まで破砕し、35V%アルコールに漬け込み、2ヶ月後分別して梅酒とした。

(D) 果肉破砕仕込 (D仕込という)；果肉と核果を手で分離した後、果肉のみをミキサーで破砕し、35V%アルコールに漬け込み、その後はC仕込と同じように処理した。

(E) 核果破砕仕込 (E仕込という)；D仕込で残った核果をミキサーで仁まで破砕し、35V%アルコールに漬け込み、その後はC仕込と同じように処理して梅酒とした。

(F) 高濃度アルコール破砕仕込 (F仕込という)；適果期の梅果 200gをC仕込と同じようにミキサーで破砕し、50V%アルコールに漬け込み、以後はC仕込と同じように処理して梅酒とした。

しかし過熟果では果肉と核果の分離が困難なため、D仕込およびE仕込は行なはなかった。

以上の仕込方法は第1表のようである。

第 1 表 梅 酒 の 仕 込 方 法

区 分	落花後の 日 数(日)	使用した 梅果重量 (g)	添 加 量		成 熟 度	処 理 方 法
			砂 糖(g)	35V%酒精 (ml)		
A — 1	80	1000	1000	1200	未 熟 果	梅果のまま
A — 2	90	1000	1000	1200	準 適 果	
A — 3	100	1000	1000	1200	適 果	
A — 4	110	1000	1000	1200	過 熟 果	
B — 1	80	800	—	960	未 熟 果	梅果のまま
B — 2	90	800	—	960	準 適 果	
B — 3	100	800	—	960	適 果	
B — 4	110	800	—	960	過 熟 果	
C — 1	80	800	—	960	未 熟 果	果肉および核果破砕
C — 2	90	800	—	960	準 適 果	
C — 3	100	800	—	960	適 果	
C — 4	110	800	—	960	過 熟 果	
D — 1	80	345	—	414	未 熟 果	果肉のみ破砕
D — 2	90	360	—	432	準 適 果	
D — 3	100	378	—	453	適 果	
E — 1	80	139	—	157	未 熟 果	核果のみ破砕
E — 2	90	118	—	132	準 適 果	
E — 3	100	117	—	141	適 果	
F — 3	100	200	—	240	適 果	梅果破砕50V%酒精仕込

3. 分 析 方 法

(1) 滴定酸度；A仕込，B仕込およびC仕込の3区分のうち適果期の果実を原料とした。

A—3，B—3，C—3の梅酒を仕込より経時的に5mlづつを取り，N/10NaOHで液中に抽出された酸量を滴定して，5ml中の滴定酸度とした。

(2) 一般分析；仕込後3ヶ月を経過した各梅酒につき，ブドウ酒一般分析法^{⑥) ⑦) ⑧)}に従って，アルコール，還元糖，総酸および揮発酸の各々の含有量を求めた。

(3) 全抽出酸量；仕込方法と仕込量が色々と違うため，梅果からアルコール溶液中に抽出された酸量を知る目的で，全酒量×総酸/梅果重量を全抽出酸量として示した。

4. ペーパークロマトグラフィー（以後P.C.と略記）

梅酒中の有機酸組成および変化を検索することを目的として，次の方法でP.C.を行った。

(1) 供試料；B，C，DとEの4仕込の梅酒をそのまま使用した。

(2) ろ紙；東洋ろ紙 No.50

(3) 展開溶媒；

n-ブタノール：醋酸：水＝4：1：2

エタノール：28%アンモニア水：水
＝80：4：16

フェノール：ギ酸：水＝75：1：25

n-ブタノール：ギ酸：水＝5：2：5

(4) 展開方法；一次元および二次元，上昇法室温で行った

(5) 発色試薬；0.1%ブロムチモールブルーおよびメチルレッドのアルコール溶液。

(6) 有機酸；特級有機酸を使用した。

5. 紫外外部吸収スペクトル測定法

各々の梅酒1mlを100mlのメスフラスコに取り，蒸留水で標線まで希釈したものを10mmのセルにより，日立分光光度計139形で測定した。

結果および考察

1. 仕込区分の違いによる酸の抽出について (滴定酸度)

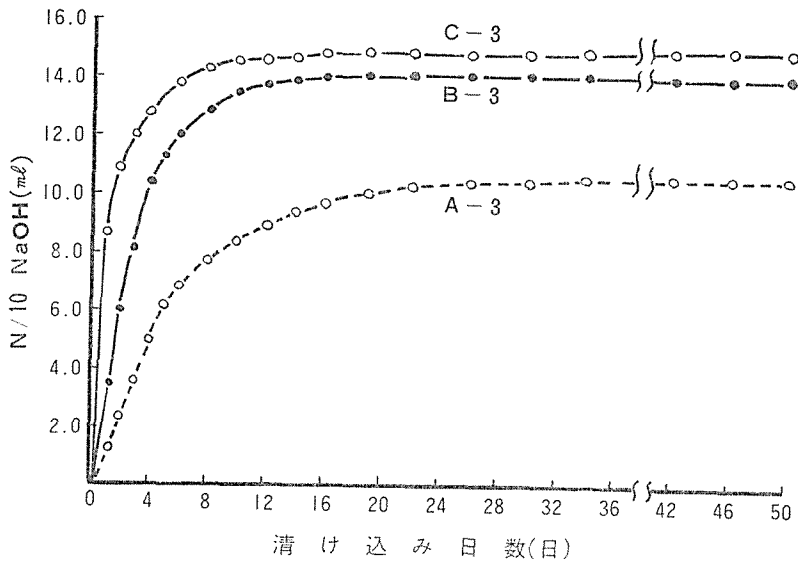
梅果よりアルコール溶液中に抽出される酸量が、何日ぐらいで最高になるかを知るために、A、BおよびCの異った仕込区分で適果期の梅果を漬け込み、仕込より1～2日おきに梅酒を採取し、アルコール溶液中に抽出される酸量を滴定したのが第1図である。

A仕込では砂糖を添加しているため、その増加量だけアルコール濃度が低く、したがって酸の抽出量も悪く、徐々に梅果中の酸がアルコール溶液中に抽出され、約22日前後で滴定酸度は最高となる。B仕込では酸の抽出が早く4日目

後で滴定酸度は最高となり以後は変化はない。C仕込ではB仕込よりさらに早く2日目で梅酒中の $\frac{2}{3}$ 程度の酸量が梅果から抽出され、8日前後で滴定酸度は最高となる。

以上の結果より、梅酒で酸量の抽出のみ問題とするならば、A仕込では22日前後、B仕込では12日前後、C仕込では8日前後で梅果または破碎果をアルコール溶液から取出してよいものと考えられる。また酸量の抽出を早くするためにC仕込を行えばよいように思はれるが、この仕込の梅酒は濁りがひどく苦味を呈する。また酸量の抽出後なほ他の成分（たとえば色調）がアルコール溶液中に溶出して来るものと思はれるので、梅酒の品質を滴定酸度のみで結論づけるのは早計であると思はれる。

第1図 A-3、B-3およびC-3仕込の梅酒5ml中に抽出される滴定酸度の変化



仕込番号は第1表参照

2. 一般分析結果

仕込後3ヶ月の各仕込区分の梅酒の一般分析の結果は第2表に示す通りである。

(1) 仕込区分について

梅酒の一般分析結果および得られた梅酒の量ではA仕込（補糖分だけ液量が増加している）

とその他の仕込区分とは比較出来ないので、A仕込をはぶいて検討した。

梅酒の量（全酒量）；B仕込とC仕込では、C仕込が多く、その反対にアルコール濃度はB仕込の方が1～2%多くなっている。

総酸；B仕込、C仕込およびD仕込では差は

みられなかったが、E仕込では少ない、これは核果自身の酸含量が少ないためと思はれる。またF仕込では、アルコール濃度50V%と高いにもかかわらず総酸量は前3仕込と変りはなかった。

還元糖；E仕込に比較的多量に含まれており他の仕込区分では大差はなかった。

揮発酸；各仕込区分とも差はみられなかった

(2) 成熟度について

未熟果，準適果，適果および過熟果の果実の各仕込により得た梅酒につき比較検討する。

得られた梅酒の量（全酒量）；過熟果が比較的好く，未熟果が悪かった（過熟果のC仕込の全酒量が悪いのは別困難のためである）。

総酸と還元糖；成熟度が進むほど増加し，過熟果になると急に多くなる。

揮発酸；わずかではあるが適果期仕込の梅酒が多くなり，過熟果ではかえって減少する傾向

にある。

(3) 全抽出酸量について

梅果から梅酒中に抽出される全酸量をみるにD仕込が最も多く，A仕込，C仕込の順でありB仕込が最も悪かった。またF仕込の抽出酸量は比較的悪くC仕込と同じ程度であった。

以上の結果から，もし酸量により梅酒の品質および製造方法を検討するならば，日本で古来から習慣により行なわれている常法仕込で過熟果を仕込むことが最もよい方法であると思はれるが，梅酒の場合酸の抽出量のみによることは出来ず，その他の成分との比較を考える必要があると思はれる。このことより製造法については，なほ検討の必要がある。また核果のみより造った梅酒に比較的多量の糖分が含まれているが，これは青酸の配糖体であるアミクダリンとして仁中に含まれているものと推察される。

第2表 梅酒の分析結果および全抽出酸量

区 分	(a) 総 酸 (g/dl)	アルコール (Vol %)	(c) 還 元 糖 (g/dl)	(d) 揮 発 酸 (g/dl)	全 酒 量 (ml)	全 抽 出 酸 量 (g/100g)
A — 1	0.84	15.0	23.03	0.263	2340	19.42
A — 2	0.97	14.5	27.80	0.273	2157	20.77
A — 3	1.35	15.3	28.72	0.273	2207	29.79
A — 4	1.90	14.2	30.73	0.252	2356	44.76
B — 1	1.11	19.9	0.10	0.252	890	12.35
B — 2	1.43	19.7	0.10	0.326	910	16.27
B — 3	1.76	19.2	0.15	0.378	910	20.02
B — 4	2.71	19.7	0.34	0.273	936	31.37
C — 1	1.11	18.0	0.15	0.246	1120	15.54
C — 2	1.48	18.5	0.12	0.285	1280	23.68
C — 3	1.91	17.0	0.19	0.294	1154	27.55
C — 4	2.74	16.7	0.65	0.248	941	32.23
D — 1	1.38	—	0.14	—	425	17.00
D — 2	1.73	—	0.13	—	620	29.52
D — 3	2.14	—	0.21	—	655	36.98
E — 1	0.71	—	0.30	—	140	7.15
E — 2	0.58	—	0.27	—	105	5.07
E — 3	0.68	—	0.42	—	110	6.39
F — 3	1.78	—	0.18	—		26.70

(a) 第1表参照，(b) クエン酸として，(c) ブドウ糖として，(d) 酢酸として，

3. P.C.による有機酸の検索

梅酒の有機酸組成について大津らは4種²⁾(リンゴ酸, クエン酸, 酒石酸, 蔞酸)の有機酸と1種の不明酸をP.C.とカラムクロマトグラフィーより検出し, また横塚らはカラムクロマトグラフィーより6種⁴⁾(リンゴ酸, クエン酸, フマル酸, 乳酸, 蔞酸, 酢酸)の有機酸と2種の不明酸が存在すると報告しているが有機酸組成は仕込む梅果の成熟度によってさうとうのの違いを生ずるものと思はれ, P.C.により適果期仕込および成熟度により仕込んだ梅酒の有機酸の変化をしらべた。(第2, 3図)

(1) 適果期仕込み梅酒の有機酸組成

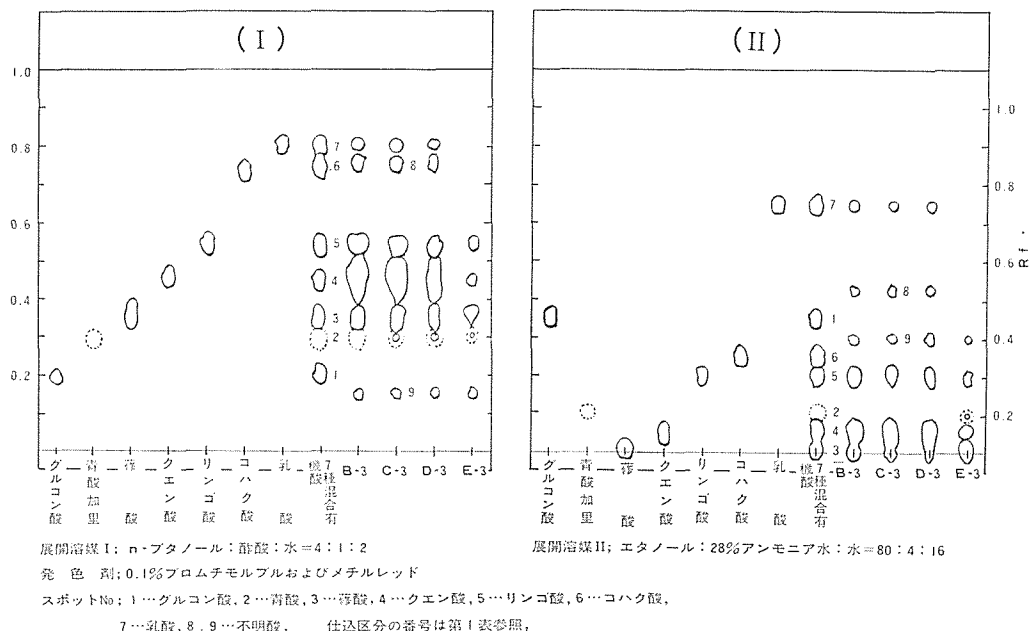
適果期の梅果を使用して, 各仕込区分の梅酒について, P.C.により有機酸を検索したのが第2図である。

B-3, C-3およびD-3仕込の梅酒ではリンゴ酸(5), クエン酸(4), 蔞酸(3)乳酸(7), 青酸(2)および不明酸(8, 9)2種が検出されたが, この3つの仕込区分による有機酸組成の違いはみられなかった。また青

酸についてはエタノール:28%アンモニア水:水の系では検出出来なかった。E-3仕込の梅酒では, リンゴ酸(5), クエン酸(4), 蔞酸(3), 青酸(2)および不明酸(9)が検出された。青酸は葛城らの報告と同様に標準として青酸加里を使用し同じような結果を得たので青酸とした。また2つの不明酸のうち8のスポットのRf値はn-ブタノール:酢酸:水の展開溶媒では標準のコハク酸(6)のスポットのRf値と大体一致するが, エタノール:28%アンモニア水:水の展開溶媒では異ったRf値を示すスポットを得たので不明酸とした。

このことより梅酒の適果期といわれる落花後約100日目の梅果を仕込で造った梅酒の有機酸組成はリンゴ酸, クエン酸, 蔞酸, 乳酸, 青酸および2種の不明酸(8, 9)よりなり, 仕込区分の違いでは有機酸の量的関係はわからないが, 組成による違いはなかった。また青酸以外の酸の大部分は果肉中に含まれているものと推察される。

第2図 梅酒中の有機酸ペーパークロマトグラフィー



(2) 成熟度の異なる梅酒の有機酸の変化

梅果の成熟度の違った梅酒の有機酸組成の変化を知るために、C仕込とE仕込の梅酒を同量用いて有機酸のP.C.を行ったのが第3図である。

C仕込の未熟果(C-1)では、リンゴ酸(5)、クエン酸(4)、乳酸(7)および不明酸(9)が検出され、準適果(C-2)ではその他に蔞酸(3)と不明酸(8)とが現はれる。また適果(C-3)では準適果と同一の酸が検出され、過熟果(C-4)では乳酸と不明酸(9)がなくなるが痕跡程度しかのこらなくなる。

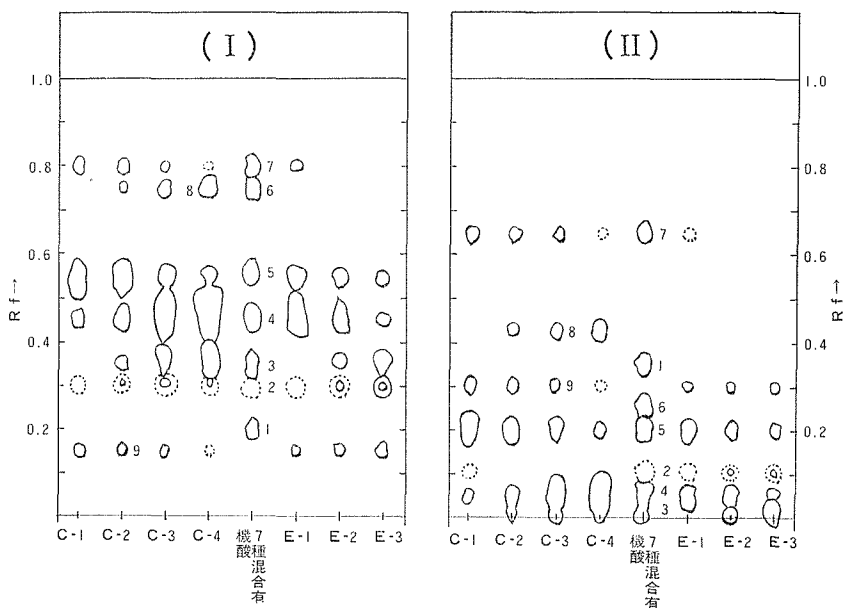
スポットの大きさから判定すると、未熟果にくらべ過熟果ではリンゴ酸が明瞭に減少するがこれとは反対にクエン酸は著しい増加を示している蔞酸は未熟果では存在しないが成熟するにひたがい現はれ過熟果では相当量の増加を示している。乳酸は成熟するほど減少し、過熟果では痕跡程度となる。n-ブタノール：酢酸：水

の溶媒で $R_f=0.75$ の不明酸(8)は未熟果では存在しないが成熟が進むとともに現はれ増加して来る。これとは反対に $R_f=0.15$ の不明酸(9)は成熟するほど減少し、過熟果では痕跡程度となる。すなわち梅果は成熟するにつれてクエン酸、蔞酸、不明酸(8)が増加し、反対にリンゴ酸は減少し、乳酸と不明酸(9)は減少して痕跡程度になると思はれる。

E仕込の未熟果(E-1)は、リンゴ酸(5)クエン酸(4)、不明酸(9)のスポットが現はれ、乳酸(7)がわずかに検出された。準適果(E-2)ではその他に蔞酸(3)が検出され、乳酸のスポットが消失する。適果(E-3)では蔞酸、クエン酸、リンゴ酸と不明酸(9)が検出された。スポットの大きさから判定すると、リンゴ酸、クエン酸は過熟になるにしたがい減少し、それとは反対に蔞酸は増加している。

その他B仕込とD仕込の梅酒はC仕込と同じような傾向を示した。

第3図 成熟度を異にするCおよびE仕込梅酒の有機酸組成変化のペーパークロマトグラフィー



展開溶媒 I;

n-ブタノール：酢酸：水 = 4 : 1 : 2

展開溶媒 II;

エタノール：28%アンモニア水：水 = 80 : 4 : 16

発色剤; 0.1%プロムチモルブルおよびメチルレッド

スポットNo.; 1...グルコン酸, 2...青酸, 3...蔞酸, 4...クエン酸, 5...リンゴ酸, 6...コハク酸,

7...乳酸, 8...不明酸,

仕込区分の番号は第1表参照,

このことより梅果の成熟度が進むにつれて果肉ではリンゴ酸が減少し、不明酸（９）および乳酸が痕跡程度となり、これとは反対にクエン酸、蔞酸と不明酸（８）が増加する。核果では成熟とともにクエン酸、リンゴ酸が減少し、蔞酸が増加して来る。

以上の１，２の結果より適果期に仕込だ梅果の梅酒中に抽出される有機酸組成をP・C・上から示すと、リンゴ酸、クエン酸、蔞酸、乳酸、青酸と２種の不明酸（８，９）となり、スポットの大きさから判定すると、クエン酸＞リンゴ酸＞蔞酸＞不明酸（８）＞乳酸、不明酸（９）の順になると推測される。また核果仕込の梅酒の有機酸はリンゴ酸、クエン酸、蔞酸、青酸と不明酸（９）からなっているものと思はれる。

収穫時期、成熟度等により仕込だ梅酒には有機酸の変化がみられ興味ある問題で、今後研究を進めて行きたいと思う。

４．紫外部吸収の変化

仕込区分および成熟度の異なる梅酒の成分変化を紫外部吸収により検討した、そのスペクトルを第４図に示す。

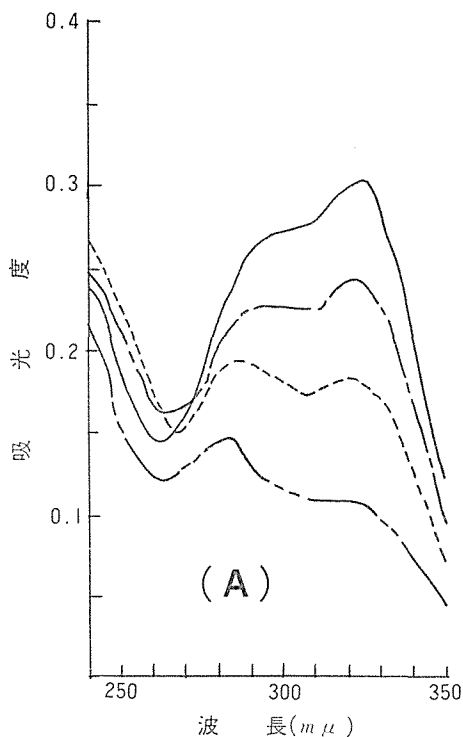
仕込区分の違う梅酒の紫外部吸収曲線は、E仕込をのぞいては大体同じような傾向を示したが細部にわたると適果においてA仕込とB仕込では290m μ 附近と320m μ 附近に極大吸収があるのに、C仕込とD仕込は 290m μ の極大吸収が減少して295~305m μ 附近に弱い吸収となってみられる。これは A仕込および B仕込では290 m μ 附近に極大吸収を示す成分が抽出のよいことを示すものと思はれる。またE仕込では270~280m μ と 310~320m μ の 2ヶ所に肩程度の弱い吸収がみられる程度である。

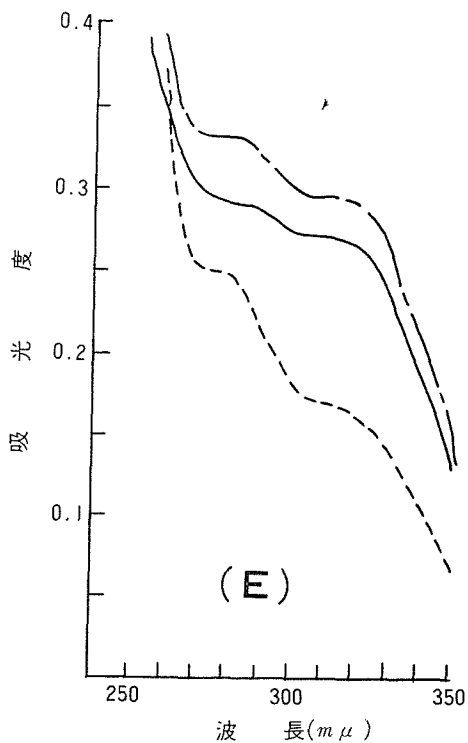
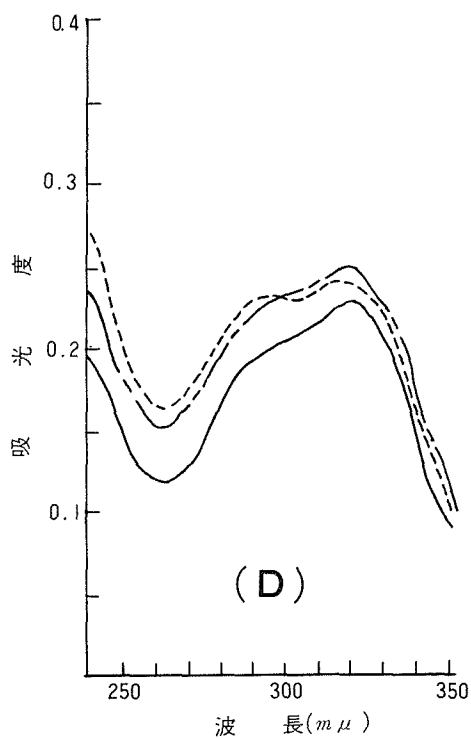
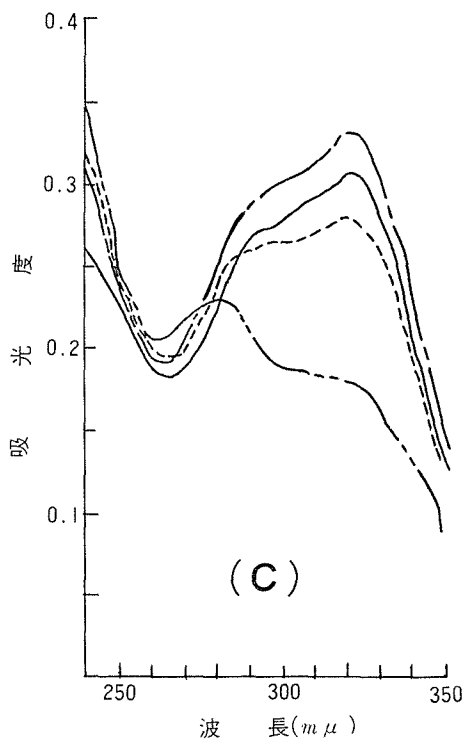
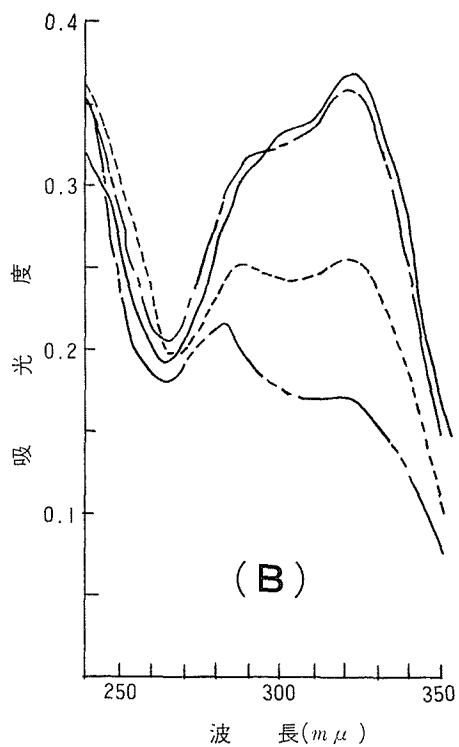
成熟度の異なる梅酒の紫外部吸収曲線の変化は、E仕込をのぞいて各仕込区分とも大体類似した傾向を示した。すなはち未熟果と準適果では 295~305m μ 附近に肩程度の弱い吸収と320 mに極大吸収を示し、適果ではA仕込とB仕込では290m μ と320m μ に極大吸収を示すものと、C仕込およびD仕込のように未熟果、準適果と同じような傾向を示すものにわかれた。過熟果では280m μ に極大吸収を、320m μ 附近に弱い吸収を示した。またE仕込では270~280m μ

と310~320m μ に弱い吸収を示す程度であるがこの傾向も成熟度が進むにつれて吸収がなほ一層弱くなるようである。

以上の結果より、仕込区分では紫外部吸収スペクトルには大した変化はみられなかったか、成熟度では未熟果で 320m μ にあった極大吸収が成熟とともに弱い吸収となり、290~305m μ 附近にあった弱い吸収が成熟が進むにつれ極大吸収となると同時に280m μ の短波長に移行する。これは成熟度が進むにひたがい 280m μ に異った成分が出来て吸収が短波長に移行するのか、もともとあった微量成分が成熟とともに増大するものと思はれる。また梅酒中に含有する有機酸の紫外部吸収をみるに吸収はみられなかったこのことより有機酸以外の成分が梅酒中に抽出されるものと思はれる。

第４図 仕込区分および成熟度による梅酒の紫外部吸収スペクトル





A…常法仕込, B…アルコール仕込, C…破碎果仕込, D…果肉破碎仕込 E…核果破碎仕込
 — 未熟果, - - - 準適果, - · - · 適果, · · · 過熟果

要 約

未熟果，準適果，適果および過熟果（落果後約80日，90日，100日，110日）の成熟度により梅果を採取し，これを常法，アルコール，破碎果，果肉破碎，核果破碎および高濃度アルコール破碎果の6種類に仕込み，梅酒を造り，その一般分析，ペーパークロマトグラフィーにより原料果の成熟度による梅酒中の有機酸組成および変化の定性を行い，またその成分変化を紫外外部吸収スペクトルより追跡し，次の結果を得た。

（1）梅果から梅酒中に抽出される滴定酸度は仕込方法によりかなりの差を生じ，破碎果仕込では8日頃，常法仕込では22日頃最高となり以後は変化はなかった。

（2）一般分析では，総酸はどの仕込方法でも大差はなかった。還元糖は核果破碎仕込に比較的多く含まれている。成熟度からみると，総酸，還元糖は過熟果になるほど増加し，揮発酸は適果に最も多く，過熟果仕込の梅酒ではかえって減少を示していた。

（3）全抽出酸量は常法仕込が一番よく，つづいて果肉破碎仕込，破碎果仕込の順でアルコール仕込が最も悪かった。

（4）ペーパークロマトグラフィーにより検出された梅酒中の有機酸は，適果でクエン酸，リンゴ酸，蔞酸，乳酸と2種の不明酸（8，9）であった。含量をスポットの大きさから推測すると，クエン酸>リンゴ酸>蔞酸>不明酸（8）>乳酸，不明酸（9）になると思はれる。仕込方法により有機酸の含量には変化があると思はれるが，組成による違いはなかった。核果から梅酒中に抽出される有機酸は，クエン酸，リンゴ酸，蔞酸，青酸と不明酸（9）であった。

成熟度により仕込だ梅酒中の有機酸の消長はリンゴ酸，乳酸と不明酸（9）は熟度が進むにしたがい減少し，過熟果では乳酸と不明酸（9）が痕跡程度となり，反対にクエン酸と蔞酸が増加する。不明酸（8）は未熟果ではないものが成熟が進むにつれて増加している。核果破碎仕込ではリンゴ酸，クエン酸が成熟とともに減少し反対に蔞酸が増加する傾向にある。

（5）紫外外部吸収スペクトルでは未熟過仕込

の梅酒では320m μ に極大吸収を290~305m μ に弱い吸収を示すが成熟が進むにつれて290~305m μ の弱い吸収が増大し過熟果では280m μ の極大吸収となる。反対に未熟果の320m μ の極大吸収は次第に減少し，過熟過では310~320m μ に弱い吸収を示す。このことは梅果実が成熟中に成分変化を行ふものと考えられるが，これについては今後検討する予定である。

終りに臨み御校閲をいただいた山梨大学工学部発酵生産学科田中健太郎教授並びに本校秋山梯四郎教授に深く感謝いたします。また実験に協力していただいた。本校家政科学生，市川美智子，高津美恵子，杉本良子，後藤泉，小山益美，青沼美恵子，守屋英子，野沢ゆき子諸氏に感謝致します。

文 献

- （1）葛城高明，大津昇，小川知可良：
醸酵協会誌，16，No. 8，369（1958）
- （2）大津昇，小川知可良，葛城高明：
醸酵協会誌，16，No. 11，49（1958）
- （3）横塚勇，後藤昭二：
醸造協会誌，59，No. 1，92（1964）
- （4）大塚謙一，原昌道，鈴木明治：
醸造協会誌，59，No. 1，92（1964）
- （5）森進，村岡信雄，薮花雄：
日本食品工業学会誌，14，No. 5，
186（1967）
- （6）山田正一：改訂醸造分析法（1951）
- （7）M. A. Amerine：Laboratory Procedures for Enology（1962）
- （8）Association of Official Agricultural Chemists：Official Methods of Analysis of the A. O. A. C.，（1950）