

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

梅酒色澤變化之研究

Discoloration of mei wine

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2321 - B - 002 - 229 -

執行期間： 89年08月01日至90年07月31日

計畫主持人：吳瑞碧

共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學食品科技研究所

中華民國 90 年 10 月 30 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

梅酒色澤變化之研究

Discoloration of mei wine

計畫編號：NSC NSC 89 - 2321 - B - 002 - 229 -

執行期限：89 年 08 月 01 日至 90 年 07 月 31 日

主持人：吳瑞碧 電子信箱：jsbwu@ccms.ntu.edu.tw

執行機構及單位名稱：國立台灣大學食品科技研究所

計畫參與人員：魏玉萍、江華洲、劉世詮

執行機構及單位名稱：國立台灣大學食品科技研究所

一、中文摘要

分析根據梅泥酒精萃出物成分所配製 pH 值 3.0 的 40%酒精模式溶液在 50 貯藏試驗結果，推測梅納反應、抗壞血酸氧化和焦糖化反應不明顯，變色之主要機制應為酚類化合物之氧化縮合，而糖類和抗壞血酸會促進褐變，即表示糖類及抗壞血酸與酚類化合物間皆有交互作用存在，其中又以糖類的促進褐變能力較強，可能是糖類在酸性的環境下易形成 HMF 等中間產物所致。酚類化合物中，catechin 扮演變色重要角色。較高的貯藏溫度與氧氣濃度皆會促進褐變反應，光照的影響不顯著，縮合單寧對變色之貢獻不大，但會造成沉澱。在真實系統中，提高基酒之酒精濃度至 60%、加糖或殺菁處理皆會加速浸漬梅酒之變色。

關鍵詞：褐變，酚類化合物

Abstract

Model solutions at pH 3.0 that contain 40% alcohol and equivalent components to the alcoholic extract of mei pulp were incubated at 50 as an accelerated storage test. Results show that Maillard reaction, ascorbic acid oxidation and caramelization don't prevail and that the major browning reaction is the oxidative condensation phenolic compounds. The addition of sugar or ascorbic acid accelerates browning of a solution containing phenolic compounds, thus indicates the interaction between sugar and phenolic compounds or ascorbic acid and phenolic compounds, with the former more influential in discoloration. Its mechanism involves the formation of HMF, which is an intermediate product in the browning pathway, from hexose in the acidic condition. Catechin is a key species of phenolic compounds in the browning reaction. Higher storage temperatures or oxygen contents lead to higher browning rates, while illumination leads to no change. Condense tannins don't increase the browning rate, but they do promote precipitation. Experiments in the real system showed that to use a base spirit with alcohol concentration at 60% instead of 40%, to add sugar in the base spirit, and to blanch mei fruit before immersion all accelerate the browning rate.

Keywords: browning, phenolic compound

二、緣由與目的

梅子 (*Prunus mume*) 英文名為 Japanese apricot 或 mei，屬薔薇科，為國內最重要經濟果樹之一。梅子的 pH 值極低，如以釀造方式製酒，微生物生長不易，故市面上所生產的梅酒絕大多數為浸漬所成者。在浸漬過程中，酒的顏色會由無色變成紅褐色。色澤是酒類產品很重要的一項品質因素，必須受到控制；惟至今梅子加工色澤變化的研究大都是關於梅胚（黃，1980）和梅子果汁（方及王，1988；溫及方，1992），有關浸漬梅酒的數據則無

。水果產品顏色的變化主要有褐變（browning）及紅變（pink discoloration）兩類，其中又以褐變反應的研究較多，紅變方面的研究則較少。褐變可粗分成酵素性及非酵素性兩種。酵素性褐變為多酚氧化鈣將酚類化合物（如單寧等）轉變成鄰苯二酮後再聚合成褐色物質。白葡萄酒的釀造過程中，早期色澤的變化和酵素性褐變有關，但當酒精生成後此反應即被抑制（Gomez-Plaza *et al.*, 1999）。

常見非酵素性褐變又分焦糖化反應、梅納反應、抗壞血酸裂解、單寧氧化縮合、單寧和糖之交互作用、及抗壞血酸和單寧之交互作用等六種。在果汁加工和葡萄酒釀造上的相關研究報告很多，例如：李（1995），鄭（1996），Mayen *et al.*（1997），Giovanni *et al.*（1996），Fernandez-Zurbano *et al.*（1998）等，在酒精中的變色反應則較少學者研究。浸漬梅酒之中，褐變與紅變應都可能發生。將梅子加糖及酒精溶液浸漬時，梅子之成

分被萃取出來，萃出物的組成會和原先梅子中的組成有異，在酒精溶液系統中各種化學反應的速率，也應和水溶液系統之果汁中者有所不同。

本研究期待了解浸漬梅酒的變色機制、影響因子及控制或改善方法。先將梅子打漿，以酒精萃取，分析此萃出液的組成，據以加糖調配模式系統，測定模式系統之色澤變化；在調配模式系統時，也添加或去除某一成分，包括不加糖、添加胺基酸、除去單寧類化合物等，然後觀察、比較其色澤及化學變化，以推測浸漬梅酒的主要變色機制、影響因子及可能的控制方法；最後以不同品種及不同成熟度的梅子分別以 40%（米酒頭的酒精濃度）及 60%（高粱酒的酒精濃度）的蒸餾酒加糖浸漬，在不同溫度下貯藏，定時取出測定成分及色澤的變化情形，由其間之消長關聯性複驗模式系統所得結論。

三、結果與討論

為了解梅酒在浸漬過程之色澤變化，參考現行之加工方法，分酒精萃出液模式系統和實際浸漬製酒兩部分進行探討。

1. 酒精萃出液模式系統

將 40%酒精加入八、九分熟梅泥（固液比為 1：2）中，靜置隔夜，再經 10000G 離心 30 分鐘，取上清液，分析此萃出液之基本成分，並參考相關文獻得知參與非酵素褐變反應較可能的物質為胺基酸、酚類化合物、醣類及抗壞血酸，以 asparagine 代表胺基酸，catechin 代表酚類化合物，以果糖代表醣類，與抗壞血酸一齊加入檸檬酸酒精緩衝溶液（pH 值為 3.0，酒精濃度為 40%）調配成 16 組模式溶液進行反應。另以前述所得之萃出液為材料，進行影響反應條件之類似探討。

1.1 模式系統探討

將模式溶液置於 50℃ 下，測 420nm 之吸光值變化，所得結果為表一。由表中可看出：在 pH 值為 3 的酒精溶液系統中，糖類、胺基酸和抗壞血酸單獨存在或彼此混合但無酚類化合物時，褐變不明顯，也就

是說梅納反應、維生素 C 氧化和焦糖化反應並不明顯。僅含酚類化合物之模式溶液之吸光值則會隨貯藏時間的延長而明顯上升；且其他含酚類化合物之模式溶液之褐變速率亦高，故推測浸漬梅酒之色澤變化應以與酚類化合物有關之反應為主。

由表一的結果發現另一有趣的現象：在含酚類化合物之酒精溶液中添加胺基酸反會抑制褐變的發生。添加抗壞血酸或糖類到含酚類化合物之溶液中，則會提高褐變速率，其中添加糖類者之褐變速率較添加抗壞血酸者快，表示糖類在色澤變化所扮演的角色較為重要，推測應是糖類在酸性環境下溶液形成 HMF 等中間產物，進一步和酚類化合物反應形成紅褐色的物質所致。

進一步探討酚類化合物的影響，因梅子中所含之酚類化合物，以 catechin 和 chlorogenic acid 為主（Huang, 1986），所以除 catechin 外，亦以 chlorogenic acid 代表酚類化合物，調製模式溶液進行試驗，結果（圖一）和 catechin 所調製者不同，前者之 420nm 的吸光值雖有上升，但較後者緩慢，表示參與色澤變化的酚類化合物應以 catechin 較為重要。

1.2 萃出液影響條件探討

為了解多酚類化合物對色澤變化之影響，進一步將 PVPP 加入萃出液中，製得低縮合單寧的溶液，置於 70℃ 的水浴槽中，發現色澤仍有加深的趨勢（圖二）。未經 PVPP 處理的萃出液在第六天開始出現懸浮渾濁現象，而低縮合單寧溶液卻仍保持澄清，因此在第六天後，較高縮合單寧溶液之 420nm 吸光值即有較高值。惟經澄清處理後其吸光值即下降，甚至比 PVPP 處理過者更低。

將所得之萃出液經由 HPLC 分析，發現在 280 至 320nm 吸光下有明顯的兩個波峰，與標準品之滯留時間比對，第一波峰推測為 catechin，第二波峰應為 chlorogenic acid。隨著貯藏時間的增加，二者皆有上升的趨勢，

以上實驗部分是以不含果核之酒精萃取液為材料所進行之研究，然在一般梅酒加工過程中，是將整粒梅子浸漬入酒液，

所以亦將梅子果核以 40 % 酒精浸漬數天後，進行其萃出液之 70 貯藏實驗，結果示於圖二。發現其褐變的速率較快且於第六天後趨於平衡，可能是梅子果核萃出液在貯藏短時間內即發生嚴重的渾濁現象隨即沉澱所致。

將 40%酒精萃出之八、九分熟梅萃出液，在不同溫度、不同光照及不同氧含量的條件進行試驗，其結果分別見圖三及圖四。由圖三的結果得知貯藏溫度越高，420nm 的吸光值上升較快，顯示溫度確對褐變速度有影響。光線對萃出液之色澤變化無明顯影響。氧氣的存在會使色澤加深（圖四），雖然在貯藏初期吸光值上升，但在第八天時吸光值即呈穩定，此可能以超音波震盪作移除空氣處理後，仍有些許空氣殘留所致。

2. 實際浸漬製酒

將不同熟度的梅子（八、九分熟梅和黃熟梅）分別以殺菁與不殺菁處理，再浸漬入加糖或不加糖的不同濃度之酒精（30, 40 及 60%）中，定時測定浸漬液成分及色澤之變化。

在八、九分熟梅和黃熟梅中，經加糖或不加糖的處理，pH 值在 3 天內即降至 3.0 或 3.2（酒精濃度 40 或 60%），酒精濃度亦下降至 28 或 42%，殺菁或不殺菁處理間並無差異。酒精濃度為 60%時，比 40%皆有較明顯的褐變速率，此可能是較高酒精濃度時酚類化合物溶出速率較快所致，較高酒精濃度本身亦可能使褐變速率增加，值得做進一步的探討。八、九分熟梅加糖浸漬時，褐變速率較快；殺菁處理亦會加速褐變，可能是因為糖在高溫、低 pH 值下較易形成中間產物 HMF，進而促進褐變的形成。以黃熟梅為原料之實驗結果與八、九分熟梅不同處為：未加糖者褐變速率反而較快，恰與八、九分熟梅相反。

殺菁處理可使酵素失活，故反應中如有酵索性褐變，則未殺菁者之褐變應該較為嚴重，然而上述實驗結果卻無此現象，推測可能為以完整果粒進行浸漬時，組織未經破壞，且在高濃度酒精下，酵索性褐變被抑制所致。

進一步研究成分之交互作用，將萃取

之固液比改變（共有 1:1、1:2 及 1:4 三種），在固液比為 1:1 時，60%酒精浸漬液之色澤最深，酚類化合物含量以殺菁者較高，褐變亦較嚴重，但以 30%酒精浸漬時，易發生渾濁。殺菁處理後初期酚類化合物含量較未殺菁者高，但在後期逐漸下降，推測可能是殺菁處理破壞組織，雖使酚類化合物萃出速率增加，但亦能促進各成分間之相互結合導致沉澱發生。沉澱和縮合單寧含量之降低同時發生，可為佐證（數據未列出）。

四、計劃成果自評

本研究成果相當符合計畫書所預期者。得知在梅子浸漬酒之色澤變化情形以及影響條件、控制獲改善方法，實已達成預期目標。此成果應可發表於水準以上之 SCI 學術期刊，且對於實際生產梅酒產品色澤之保存應有所助益。

五、參考文獻

- 方祖達,王德裕. 1988. 梅子濃糖果漿之製造. 食品工業 20(3):36.
- 李哲瑜. 1995. 酸味種楊桃果汁貯藏期間品質之變化及非酵索性褐變機制之探討. 台灣大學食品科技研究所博士論文.
- 黃卓治. 1980. 一, 梅胚在太陽能乾燥過程中色素變化之研究, 二, 胰蛋白...褐變反應之研究. 國立台灣大學食品科技研究所碩士論文.
- 溫紹功,方祖達. 1992. 梅汁加工之研究. 破核法對梅汁品質之影響. 食品科學 19:502.
- 鄭怡琳. 1996. 果汁中抗壞血酸及單寧類化合物相互作用造成褐變之研究. 台灣大學食品科技研究所博士論文.
- Fernandez-Zurbano, P., Ferreira, V., Escudero, A., and Cacho, J. 1998. Role of Hydroxycinnamic acids and flavanols in the oxidation and browning of white wines. J. Agric. Food Chem. 46:4937.
- Giovanni, S., Pier, G.P., Carlo, R., Fulvio, M., Giorgio, N., and Roberto, P. 1996. The stabilization of white wines by adsorption of phenolic Compounds on chitin and chitosan. Food Research Int. 29:241.
- Gomez-Plaza, E., Gil-Munoz, R., Lopez-Roca, J.M. and Martinez, A. 1999. Color and phenolic compounds of a young red wine as discriminating

variables of its aging status. Food Research Int. 32:503.

Huang, T. C. 1986. Pigment composition and color changes during processing of mei (plum). In "Role of Chemistry in the Quality of Processed Food". Food and Nutrition Press, Westport, CN, USA.

Mayen, M., Baron, R., Merida, J., and Medina, M. 1997. Changes in phenolic compounds during accelerated browning in white wines from cv. Pedro Ximenez and cv. Baladi grapes. Food Chem. 38:89.

表一. 各種模式溶液在50 貯藏50天之褐變速率

Table 1. Browning rates in model solutions after incubating at 50 for 50 days.

Composition of model solution ^b	Increment in browning rate (A ₄₂₀ nm/week)	Determination coefficient (r ²)
Fru+Asn+AA+C	0.00434	0.95
Fru+Asn+AA	N.D. ^c	N.D.
Fru+Asn+C	0.00314	0.93
Fru+Asn	N.D.	N.D.
Asn+AA+C	0.00215	0.98
Asn+AA	N.D.	N.D.
Asn+C	0.00133	0.96
Asn	N.D.	N.D.
Fru+AA+C	0.00414	0.97
Fru+AA	N.D.	N.D.
Fru+C	0.00431	0.96
Fru	N.D.	N.D.
AA+C	0.00334	0.98
AA	N.D.	N.D.
C	0.00235	0.98
<u>Control solution</u>	N.D.	N.D.

^aAverage of three replicates

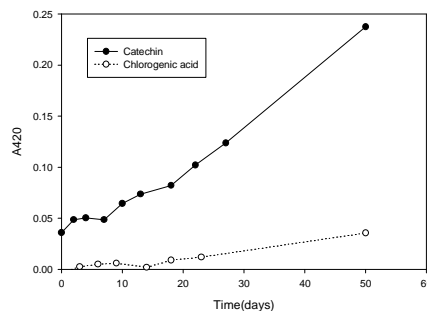
^bFru : fructose, 2200ppm (0.22g/100ml)

Asn: asparagines, 5mmole/L

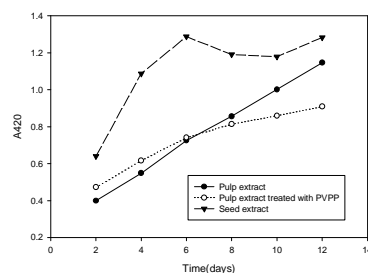
AA : ascorbic acid, 0.8mg/100ml

C : catechin, 50mg/100ml

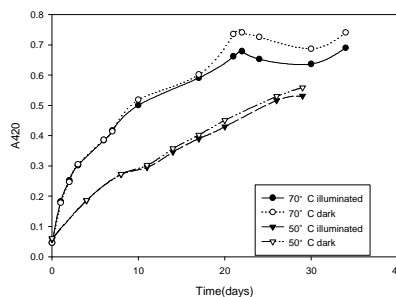
^cN.D.: not detectable.



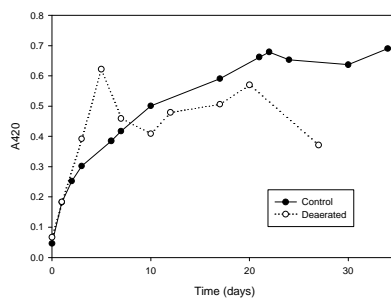
圖一. 不同酚類化合物模式溶液在 50 貯藏之褐變情形
Figure 1. Browning in different phenolic compound model solution during incubation at 50 .



圖二. 經PVPP處理梅泥酒精萃出液與果核酒精萃出液在70 貯藏之褐變情形
Figure 2. Effect of PVPP treatment on the browning of mei pulp and seed extracts during incubation dark at 70 .



圖三. 酒精萃出液經照光及不照光處理，於50和70 貯藏之褐變情形
Figure 3. Effect of illumination on browning in alcoholic extract of mei pulp during incubation at 50 and 70 .



圖四. 含氧量對酒精萃出液在70 貯藏期間褐變情形
Figure 4. Effect of oxygen content on browning in alcoholic extract of mei pulp during incubation at 70 .