

## 焙煎によるコーヒーの有機酸と pH の変化†

中 林 敏 郎\*

## Changes of Organic Acids and pH Roast of Coffee

TOSHIO NAKABAYASHI\*

The correlation of the production of non-phenolic organic acids to the changes of pH in coffee during roasting has been studied. Using gas chromatography, ten identified acids (formic, acetic, lactic, glycolic, levulinic, oxalic, malonic, succinic, malic and citric acids) were determined. Among these acids, contents of formic and acetic acids increased markedly during medium roasting and then decreased in the process of roasting. The pH of coffee infusion fell by medium roast and then began to rise. The amount of free acids was parallel to the changes of pH, but the amount of total acids, which was separated by the treatment with cation-exchange resin, increased by Italian roast. The dark brown color substance and porous structure of roasted coffee beans seemed to be able to adsorb much acids just like an active carbon. From this fact, it can be concluded that this adsorption causes the decrease of free acids and the rise of pH.

(Received Aug. 4, 1977)

コーヒーの酸味は品種によって異なる以外に、焙煎の程度によっても変化し、浅いりは酸味が強く、深いりにすると苦味が増すと言はれており、LENTNER 等<sup>1)</sup>も焙煎の進行に伴って遊離酸が増加して pH は低下し、メディアムで最低の pH となった後、遊離酸は減少して pH は再び上昇することを確認している。

この pH と遊離酸の変化はコーヒー焙煎中に起る多数の複雑な熱的反応の総合的結果として現われたもので、緩衝作用の変化、既存の有機酸の分解、種種の前駆体からの酸性や塩基性物質の生成等が考えられる。そのうちコーヒーの有機酸としては、クロロゲン酸などのフェノール性カルボン酸の他に、23種の揮発性および不揮発性の非フェノール性カルボン酸が報告されている<sup>2)~6)</sup>。しかしクロロゲン酸類はコーヒー豆中ではカフェイン加里複合体として存在し、しかも焙煎によって著しく減少するのに対して<sup>6)</sup>、非フェノール性カルボン酸の量は焙煎で増加することから<sup>6)</sup>、焙煎による pH の変化には非フェノール性カルボン酸の変動が大きく影響しているものと考えられる。

そこで焙煎による非フェノール性カルボン酸の変化と pH との関係を検討する目的で実験を行なった。

## 実 験 方 法

## 1. 供試材料

ブラジル、モカおよびブルマウンテンの生豆と、それらの焙煎豆は市販品を用いた。また焙煎過程での変化を追跡する為には、コロンビア種を大型熱風式焙煎機でイタリアンローストまで焙煎した試料を使用した。

## 2. 分析方法

コーヒー豆よりの有機酸の抽出、ブチルエステル化、およびガスクロマトグラフィー (GLC) による分離定量は、山下ら<sup>7)</sup>の方法を一部変更して次のように実施した。

## (1) 有機酸の抽出

コーヒー豆粉砕物 5g を水 50 ml と共に 2 分間煮沸。これを 4 回くり返し、全抽出液を合せて冷却、滲液を 200 ml とし、この液について褐色度 (400 nm)、pH および遊離滴定酸度 (N/10 酸性ソーダで pH 8.5 まで滴定) を測定する。

† コーヒーの品質に関する化学的研究 (第 6 報)

Chemical studies on the quality of coffee (Part VI)

\* 静岡大学農学部 (静岡市大谷 836)

Faculty of Agriculture, Shizuoka University. Ohya, Shizuoka-shi

別に同じコーヒー豆粉砕物 5g について、70%エタノールで4回 (100 ml, 50 ml×3) 煮沸抽出、濾過、全濾液を5%か性ソーダで pH 9.5 まで中和、減圧濃縮後濾過して約 50 ml とする。

これをアンバーライト IRA 410 (OH 型, 100~200 メッシュ, 1.2×10 cm) に通して酸を吸着、十分に水洗後、1N か性ソーダ 15 ml で溶出、水洗する、この溶出液をアンバーライト CG 120 (H 型, 100~200 メッシュ, 1.2×10 cm) に通し、水洗して総酸液約 50 ml を得る。これを pH 8.5 まで N/10 か性ソーダで滴定中和して総滴定酸度を測定した後、減圧乾固して次のブチルエステル化の試料とした。

## (2) 有機酸ブチルエステルの GLC

上記の乾固試料に *n*-ブタノール 2 ml, 無水芒硝 2g, 濃硫酸 4 滴 (か性ソーダを中和する量だけ加算) を加え、2時間静かに煮沸する。冷後、内部標準液 0.5 ml を加えて GLC 分析用試料とした。

GLC 機種: YANAGIMOTO GCG-550 F 型, 検出器 FID.

カラム A (低沸点用): Reoplex 400, 5% Chromosorb W(AH), 60~80 メッシュ, 2 m×3 mm 1D.

50°, 10分定温後, 210° まで昇温 (6°/分), キャリヤーガス窒素 40 ml/分

カラム B (高沸点用): NPGS, 1% Celite (AW-HMDS), 60~80 メッシュ, 2 m×3 mm 1D. 100~230° 昇温 (6°/分), キャリヤーガス窒素 80 ml/分

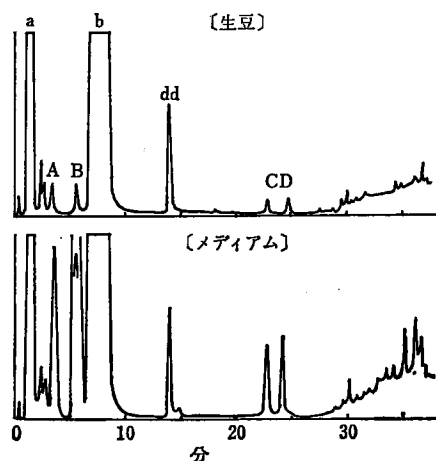


図 1 コーヒー(ブラジルサントス)の有機酸ブチルエステルのガスクロマトグラム (カラム A)

A: 酢酸 B: 酢酸 C: 乳酸 D: グライコール酸  
a: アセトン b: ブタノール dd: ドデカン (内部標準)

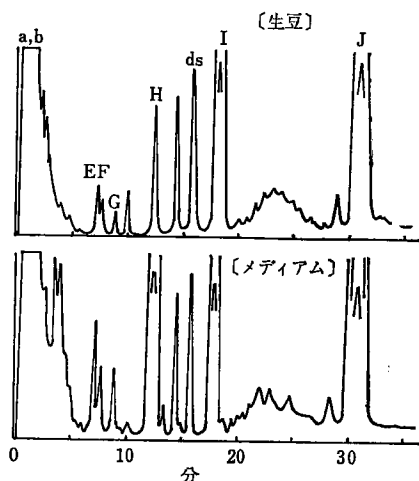


図 2 コーヒー(ブラジルサントス)の有機酸ブチルエステルのガスクロマトグラム(カラム B)

E: レヴリン酸 F: 修酸 G: マロン酸 H: コハク酸  
I: リンゴ酸 J: クエン酸 ds: ドコサン (内部標準)

内部標準液: *n*-Docosane 0.8 g (カラム A 用) と, *n*-Dodecane 2.0 g (カラム B 用) をアセトン 200 ml に溶解。

各ピークの同定は、内部標準物質に対する相対保持時間、および標準物質の添加により行なった。

上記条件による GLC 例は図 1, 2 の通りで、10 種の有機酸が同定された。なおプロピオン酸や酪酸などの低級脂肪酸はブタノールのピークにかくれ、また酒石酸とキナ酸はその高沸点のためにいずれも検出されなかった。

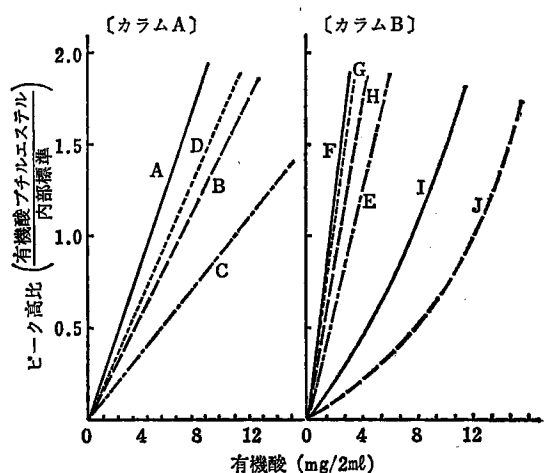


図 3 GLC による有機酸の検量線  
(有機酸の記号 A~J は図 1, 2 と同じ)

表1 市販コーヒーの有機酸含量

| 種 類<br>項 目    |       | ブラジル |       | モカ   |       | ブルーマウンテン |       | フレンチ  | アイス  | イタリアン |
|---------------|-------|------|-------|------|-------|----------|-------|-------|------|-------|
|               |       | 生豆   | メディアム | 生豆   | メディアム | 生豆       | メディアム | ロースト  |      | ロースト  |
| pH            |       | 5.89 | 5.18  | 5.73 | 5.09  | 5.87     | 5.18  | 5.35  | 5.66 | 5.98  |
| 遊離酸性度         |       | 7.63 | 12.00 | 8.25 | 18.20 | 8.13     | 11.93 | 10.43 | 8.13 | 4.88  |
| N/10 離液性ソーダ   | ml/5g |      |       |      |       |          |       |       |      |       |
| 含 量 (mg/100g) |       |      |       |      |       |          |       |       |      |       |
| ギ酸            | 酸     | 34   | 160   | 71   | 190   | 17       | 156   | 186   | 196  | 88    |
| 酢酸            | 酸     | 47   | 315   | 69   | 344   | 58       | 328   | 425   | 441  | 394   |
| 乳酸            | 酸     | 25   | 99    | 19   | 93    | 10       | 115   | 101   | 109  | 119   |
| グライコール        | 酸     | 13   | 68    | 15   | 77    | 7        | 65    | 99    | 109  | 123   |
| レヴリン          | 酸     | 16   | 29    | 20   | 32    | 18       | 27    | 23    | 28   | 38    |
| 修酸            | 酸     | 8    | 9     | 11   | 12    | 6        | 11    | 15    | 13   | 15    |
| マロン           | 酸     | 4    | 4     | 5    | 7     | 5        | 6     | 4     | 5    | 5     |
| コハク           | 酸     | 13   | 26    | 15   | 20    | 14       | 17    | 10    | 14   | 14    |
| リンゴ           | 酸     | 339  | 262   | 356  | 316   | 324      | 298   | 220   | 170  | 134   |
| クエン           | 酸     | 273  | 332   | 326  | 366   | 298      | 350   | 314   | 224  | 254   |
| 計             |       | 772  | 1304  | 907  | 1457  | 757      | 1373  | 1397  | 1309 | 1184  |

### (3) GLC による定量

内部標準物質のピークの高さに対する種々の濃度の各有機酸のピークの高さの比から作製した図3の検量線を用いて含量 (mg/100g) を求めた。

## 実 験 結 果

### 1. 各種コーヒーの有機酸含量

種々の市販品について得られた結果を表1に示した。シュウ酸、マロン酸、リンゴ酸以外はいずれも焙煎で増加し、特にギ酸と酢酸の増加が著しい、また LENTNER の報告<sup>1)</sup>のように pH の変化は遊離滴定酸度に比例し、メディアムローストが最低であった。

### 2. 焙煎中の有機酸含量の変化

図4に見られるように焙煎が進むと共にギ酸と酢酸が急増し、メディアム付近 (10~12分) で最高となった後減少する。この急増は前駆体からの形成によるものであり、減少は揮散のためと考えられる。またクエン酸とリンゴ酸も同様な傾向を示すが、前半の増加は主に加熱による水分減少に伴う相対的な増加と、組織の膨化による抽出され易さに基くもので、後半の減少は熱分解によるものと推定される。

### 3. pH と有機酸含量の関係

焙煎に伴う浸出液の pH と遊離酸および総酸との関係5に示した。pH の変化が遊離酸量に支配されていることは明らかであるが、pH が上昇しても総酸量はほとんど終りまで増加を続けていることから、総酸と遊離酸との差に相当する量の有機酸が何らかの結合状態にあ

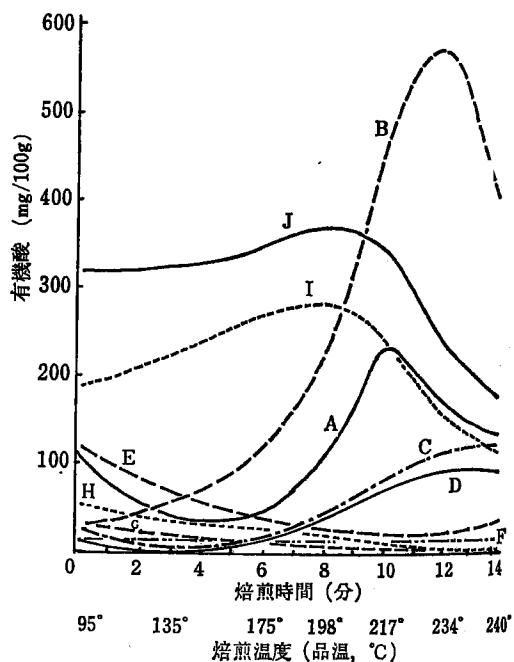


図4 コーヒー(コロンビア)焙煎中の有機酸の変化  
(有機酸の記号 A~J は図1, 2 と同じ)

とが推定される。この点を明らかにするために次の実験を行なった。

### (1) 塩基性成分の生成

蛋白質の焙焦で生成が予想される塩基性成分の量的変化を調べた。

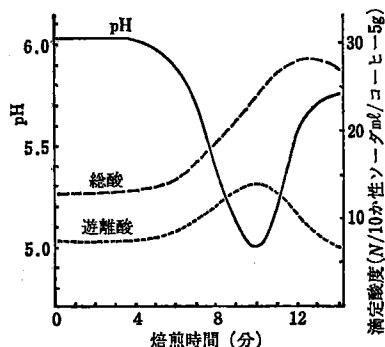


図 5 焙煎による pH と滴定酸度の変化

まず揮発性の成分については、常法<sup>9)</sup>に従ってアンモニアを測定したが、イタリアンローストで 10g あたりわずか 1.4mg の増加にすぎなかった。次に不揮発性の成分について、コーヒー豆粉砕物 5g を、(A) 70% エタノールで 4 回煮沸抽出、抽出液を減圧濃縮して約 50 ml としたもの (低分子フラクション) と、(B) 水 50 ml で 4 回煮沸抽出、抽出液を減圧濃縮して約 50 ml としたもの (高分子フラクションを含む) について、それぞれ上述のアンバーライト IRA 410 (OH 型) を通して酸を除いた抽出液の pH と、N/10 硫酸で pH 6.5 まで滴定して滴定塩基度を測定した。

その結果は図 6 に示したように、最終段階でも A で 16% の、B で 12% の増加に止まり、pH もほとんど変わらず、図 5 に見られた過剰の総酸を中和するには著しく少なかった。

## (2) 焙煎コーヒー豆組織による吸着

表 2 に示したように活性炭は酸をよく吸着するが、焙

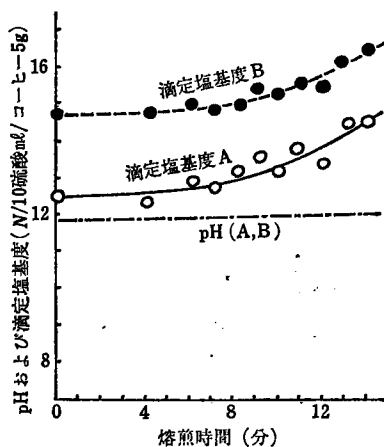


図 6 焙煎による滴定塩基度の変化

煎したコーヒー豆の組織も黒褐色の多孔質で、多量の二酸化炭素を吸着していることが知られているので、焙煎コーヒー豆も種々の酸を吸着するものと予想した。

この点を確認するために、コーヒー豆粉砕物 5g を 100 ml の水で 2 回煮沸抽出後、N/5 か性ソーダ 100ml に 1 時間浸漬、遠心分離して上澄液をすて、これを更に 2 回くり返して酸を除いた後、十分に水洗、真空乾燥して試料とした。この乾燥試料に N/10 の酸の水溶液または 70% エタノール溶液 20 ml を添加、1 時間振とう後、遠心分離し、その上澄液 5 ml を N/10 か性ソーダで滴定して非吸着酸量を求め、吸着率(%)を計算した。

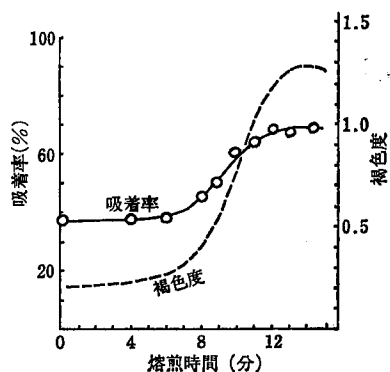


図 7 コーヒー豆組織による N/10 硫酸吸着率の焙煎による変化

その結果は図 7 に示したように、硫酸に対する吸着は褐色の増加に平行して増大し、アイスやイタリアンローストでは生豆の約 2 倍の吸着率となった。

表 2 焙煎コーヒー豆組織による酸の吸着

| 酸 (H/10)       | 吸 着 率 (%) |       |
|----------------|-----------|-------|
|                | コーヒード     | 活 性 炭 |
| 酢 酸            | 76        | 90    |
| ク エ ン 酸        | 63        | 100   |
| 硫 酸            | 69        | 65    |
| 硫酸 (70% エタノール) | 30        | 37    |

また表 2 にみられるように、アイスローストコーヒー豆は活性炭よりは弱い各種の酸をよく吸着する。そしてエタノールの共存はこの吸着を低下させることから、70% エタノールによる煮沸抽出で、コーヒー豆組織に吸着されていた酸が抽出されたことがわかる。

以上の結果から、メディアム以降の遊離酸の減少と pH の上昇は、主に黒褐色多孔性のコーヒー豆組織による有機酸の吸着に基づくものと考えられる。

## 要 約

焙煎によるコーヒー豆の有機酸と pH の変化を検討した結果。

(1) コーヒーの有機酸のブチルエステルをガスクロマトグラフィーで分析して、ギ酸、酢酸、乳酸、グリコール酸、レヴリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸およびクエン酸を同定した。

(2) 焙煎により有機酸はそれぞれ変動するが、特にギ酸と酢酸の増減が著しい。

(3) 焙煎中、遊離酸量はメディアムで最高となった後減少し、pH もこれに応じて変動するが、総酸量はほとんど最後まで増加を続ける。

(4) メディアム以降、かなりの量の有機酸が黒褐色多孔性のコーヒー豆組織に吸着される。

本研究を行なうに当り、御援助を頂いたソントン食品工業株式会社、および試料を調製して頂いた(株)トミヤコーヒー店(静岡市)に感謝する。

## 文 献

- 1) LENTNER, and DEATHERAGE, F.E.: *Food Research*, **24**, 483 (1959).
- 2) CLEMENTS, R.L. and DEATHERAGE, F.E.: *Food Research*, **22**, 222 (1957).
- 3) MABNOUK, A.F. and DEATHERAGE, F.E.: *Food Research*, **10**, 194 (1956).
- 4) KUNG, J.T., McNAUGHT, R. P. and YERANSIAN, J.A.: *J. Food Science*, **32**, 455 (1967).
- 5) FELDMAN, J.R., RYDER, W.S. and KUNG, J.T.: *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 733 (1969).
- 6) 中林敏郎・真野三蔵: 食品工誌, **22**, 549(1975).
- 7) 山下手二・田村太郎・食品工誌, **19**, 62 (1972); **20**, 22 (1973); 山下手二・田村太郎・吉川誠次・島本富男・松本明芳・高波修一: 農化, **48**, 151, 165 (1974).
- 8) 京都大学農学部農芸化学教室編: 新改版, 農芸化学実験書, 第1巻, 昭和32年版(産業図書KK), p. 131 (1962).

(昭和52年8月4日受理)