

4.2 市販米酢の品質について（第2報）

水元弘二，森山令子[※]，井上章子（※県消費生活センター）

On the Qualities of Commercial Rice Vinegars (Part II)

Kōji MIZUMOTO, Reiko MORIYAMA[※] and Akiko INOUE
(※ Kagoshima Prefecture Consumer Information Center)

ここ10年間、米を主原料にした、米酢、玄米酢や穀物酢が数多く市場に出まわってきた。これらの食酢の原材料の種類、処理法と発酵形式等の製造法との関係を明らかにするために、市販米酢18検体について、それらの化学的成分の組成を調べた。

- (1) 総酸度は、2検体を除き、4.2～4.5%の範囲にあった。総酸度中の不揮発性酸度が30%以上占める検体が4点あった。
- (2) 可溶性固形分は、最高9.0%から最小0.4%まで、無塩可溶性固形分も、最高8.9%から最小0.8%と、かなりのバラツキが認められた。
- (3) 糖組成については、グルコースのみ、フラクトースとグルコース、フラクトース・グルコースとマルトース、マルトースのみ、糖を検出しないものと5つのグループが確認された。
- (4) 有機酸組成については、乳酸含有の高いもの、リンゴ酸が比較的高いもの、乳酸、ピログルタミン酸含有の極少のもの等が認められた。
- (5) 全窒素とホルモール窒素も、かなりのバラツキがあり、全窒素で最高245mg/100mlから25.8mg/100mlの範囲、ホルモール窒素は最高157mg/100mlから12mg/100mlの範囲にあった。

1. はじめに

食酢の生産量は、表1に示すように、毎年わずかであるが、増加傾向にある。とくに、昭和50年代の米酢、穀物酢の生産の伸びは著しく、両者の生産量は、全食酢生産量の約60%弱を占めるようになった。

米酢、穀物酢の製法は、蒸米、麴と水で、清酒醸造に準じて、アルコールもろみを造り、そのままか、あるいはこれに加水又は酒精を加えて、静置法で酢酸発酵を行う方法や、米麴を用いて、米を糖化したもろみに酒精を加えたものを静置法で酢酸発酵をさす方法等がある。

各社共、それぞれ製法に特徴があり、また原料^{1), 3)}の質、量によって製品の品質に著しい差がある。

これらの米酢の原材料の種類、処理法と発酵形

式等の製造法と関係を明らかにするために、市販米酢、穀物酢18検体について、その化学的成分の組成を調べ、検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

昭和60年10月から同年12月にかけて、鹿児島市内で市販されていた18検体を用いた。その内訳は鹿児島県産7検体、宮崎県産3検体、東京都産2検体、愛知県産4検体、山口県、兵庫県産各1検体であった。試料の詳細については表2に示すとおりである。

2.2 実験方法

2.2.1 比重

比重計を用いて、20℃で測定した。

表 1 昭和50年代の食酢の生産量

年 度	食 酢 生 産 量 (kl)					小 計	合 成 酢	合 計
	米 酢	粕 酢	麦 芽 酢	果実酢	そ の 他 の 醸 造 酢			
昭和51年	18,600	19,500	12,900	6,900	187,600	245,500	13,600	259,100
52年	24,660	20,700	14,090	7,010	197,340	263,800	8,200	272,000
53年	24,780	20,500	15,270	7,850	201,200	269,600	9,000	278,600
54年	30,550	26,780	15,650	9,050	203,410	285,500	8,900	294,400
55年	32,626	26,100	18,636	9,491	200,797	287,800	8,200	295,900
56年	40,500	穀物酢	136,400	8,800	112,000	297,800	8,800	306,600
57年	44,200		137,600	12,300	120,100	314,200	8,700	322,900

56年度次降はJASの種類区分による²⁾

2.2.2 酸 度

試料1mlを採取し、フェノールフタレインを指示薬として0.1N NaOHで滴定、総酸度を酢酸として算出した。次に試料5mlを水蒸気蒸留して、留出液500mlをとり、その20mlを用いて滴定し、揮発酸を求め、酢酸%とした。総酸度と揮発性酸度の差から不揮発性酸を求めた。

2.2.3 固形分

試料をろ過し、蒸発残留物を可溶性固形分として、0.02N AgNO₃滴定で求めた食塩含量の差を無塩可溶性固形分とした。

2.2.4 全窒素、ホルモール窒素、アルコール

全窒素、ホルモール窒素と残アルコールについては、しょうゆ試験法(財団法人日本醤油研究所)に準じた。

2.2.5 有機酸、糖組成

高速液体クロマトグラフ：日本分光工業製

TRI ROTAR-VI型

検出部：UVIDEC-100-V型 紫外可視分光検出器

RID-300型 示差屈折計

HPLC測定条件

(有機酸)

カラム：C-811 50cm×2本

移動相：3mM HClO₄ 水溶液

反応液：0.2mM BTB(ブロムチモールブルー)

15mM Na₂HPO₄ 水溶液

流量：1.0ml/min 検出波長：455μm

カラム温度：60℃ 流入量：10 μl

(糖)

カラム：JASCO Sil-NH₂

移動相：アセトニトリル：水(7:3)

流量：0.8ml/min カラム温度：45℃

注入量：5 μl

3. 実験結果および考察

3.1 比重、酸度および固形分

分析結果は表3に示すとおりである。比重は、1.009から1.043の範囲にあり、表4に示すように、固形分、糖含量との間には正の相関があり、いずれも危険率1%以内で高い相関があった。

酸度はNa14を除いて、4.2~4.5%の範囲にあり、バラツキは小さい。揮発性酸と不揮発性酸の含有比率は、67~71/29~38が7検体、74~88/12~26が9検体、93~100/0~7が2検体であった。

固形分は、最高9.0から0.4%とかなりの範囲にあることを認めた。糖含量との間には正の相関があり、危険率1%以内で高い相関が認められた。また、無塩可溶性固形分も可溶性固形分と同様な結果であった。¹⁾

食塩含有は以前に比べ減少傾向にあった。

表2 分析に供した米酢

	JASの分類	ラベルの品名	製造県名	原材料の表示
1	醸穀物	米	愛知	米・アルコール
2			"	米
3			東京	米
4			鹿児島	米
5			"	米
6			"	米・アルコール
7			宮崎	米・アルコール
8		酢	兵庫	米
9			鹿児島	米
10			"	米
11	酢	玄米	"	玄米
12			宮崎	玄米
13			"	米
14			東京	米
15		穀物酢	山口	玄米, こめ麴
16			愛知	小麦, 酒粕
17			愛知	コーン
18			東京	アルコール

表3 市販米酢の成分

検体 No.	比重 20℃	総酸度 (w/v%)	揮発性 酢酸度 (w/v%)	不揮発 酢酸度 (w/v%)	可溶性 固形分 (w/v%)	食塩 (w/v%)	無塩 固形分 (w/v%)	灰分 (w/v%)	鉄 (mg/l)	残アル コール (v/v%)
1	1.048	4.5	(84) 8.8	0.7	9.0	0.1	8.9	0.00	ND	0.24
2	1.040	4.5	(67) 8.1	1.4	8.1	0.18	8.0	0.00	ND	0.28
3	1.040	4.5	(71) 8.2	1.8	8.0	0.14	7.9	0.25	ND	0.24
4	1.010	4.5	(80) 8.6	0.9	1.2	0.09	1.1	0.07	1.7	0.41
5	1.010	4.2	(88) 8.7	0.5	1.1	0.05	1.0	0.06	8.1	0.15
6	1.010	4.5	(100) 4.5	0.0	0.4	0.11	0.8	0.04	ND	0.18
7	1.019	4.2	(80) 8.4	0.8	2.7	1.0	1.7	0.67	ND	0.15
8	1.027	4.5	(98) 4.2	0.8	5.8	0.16	5.1	0.00	ND	0.11
9	1.014	4.5	(87) 8.9	0.6	1.0	0.07	0.9	0.08	ND	0.08
10	1.010	4.8	(81) 8.5	0.8	1.2	0.06	1.1	0.08	1.2	0.14
11	1.009	4.2	(67) 2.8	1.4	1.7	0.12	1.6	0.11	2.5	2.12
12	1.021	4.2	(69) 2.9	1.8	8.5	0.07	8.4	0.00	21	0.52
13	1.020	4.2	(71) 8.0	1.2	8.6	0.07	8.5	0.00	18	1.25
14	1.015	4.8	(81) 8.5	0.8	2.7	0.06	2.6	0.00	4.0	0.88
15	1.015	6.0	(70) 4.2	1.8	2.7	0.09	2.6	0.24	4.4	1.47
16	1.016	4.2	(81) 8.4	0.8	2.7	0.04	2.7	0.08	ND	0.28
17	1.082	8.4	(74) 6.2	2.2	5.8	0.10	5.2	0.05	ND	0.29
18	1.016	4.2	(82) 8.5	0.7	2.5	0.04	2.5	0.02	ND	0.17

ND: 1mg/l未満, ()内は総酸に占める揮発性酢の比率%

3.2 灰分, 鉄, 残アルコール

測定結果は表3に示すとおりである。灰分は, No.7以外は非常に含有が低く以前に比べて, 灰分は非常に減少していた。

鉄については, 大きなバラツキがあり, 特にNo.12, 13は異常に高い値を示した。鉄混入の主因は, おそらく仕込み水や原料処理, 仕込み容器等からの溶出が考えられる。

アルコールの残存量はNo.11, 13, 15以外は平均的であった。アルコールは香気向上からすれば, ある程度残存させた方が好ましいが, No.11, 13, 15のような検体は, むしろ, 酢酸発酵の管理が悪かったためと考えられる。残アルコールとFe含有との間には正の相関があった。

3.3 ホルモール窒素(F-N)および全窒素(T-N)

ホルモール窒素及び全窒素の含量の測定結果を表5に示した。ホルモール窒素含量は100mg/100ml以上が4検体, 70-100mg/100mlが4検体, 30mg以下が10検体であった。バラツキも大きかった。

全窒素含量も最大244mgと高いものから25.8mgと大きなバラツキが認められた。本県産のほとんどは, 全窒素, ホルモール窒素が他県産に比べて非常に高い値を示した。この差は, 原料の使用量の差に起因するものと推定している著者等, 金森報告と一致した。

F-N/T-Nは, 50%以上のものが9検体, 50%以下が9検体あり, 大きなバラツキが認められた。仕込み時の蒸米と麴の配合率, 麴菌の種類や発酵

形式等が異なるためと考えられる

められた。

また、表4に示すとおりF-N, T-N, アルコール, Fe含有との間には、それぞれ正の相関が認め

表4 成分間の相関

	比重	総酸度	揮発性酸度	不揮発性酸度	可溶性固形分	食塩	無塩固形分	灰分	F-N	T-N	糖	アルコール	Fe
比重	1.00												
総酸度	0.25	1.00											
揮発性酸度	0.12	※0.86	1.00										
不揮発性酸度	0.32	0.66	0.18	1.00									
可溶性固形分	0.99	※0.99	0.02	0.33	1.00								
食塩	0.07	-0.11	-0.08	-0.10	0.02	1.00							
無塩固形分	0.98	※0.98	0.02	0.34	0.99	-0.06	1.00						
灰分	-0.02	0.00	-0.07	0.11	-0.05	※-0.86	-0.12	1.00					
F-N	-0.36	-0.09	-0.31	0.29	-0.27	-0.27	-0.25	-0.12	1.00				
T-N	-0.15	0.03	-0.29	0.48	-0.05	-0.31	-0.03	-0.11	※0.96	1.00			
糖	※0.92	0.03	—	—	※0.93	—	※0.92	-0.01	-0.35	-0.35	1.00		
アルコール	-0.24	0.05	—	—	-0.13	—	-0.12	0.04	※0.59	※0.59	-0.32	1.00	
Fe	-0.11	-0.16	—	—	-0.06	—	-0.07	-0.20	0.65	0.65	-0.35	0.37	1.00

※：危険率1% 有意水準

表5 市販米酢中の全窒素(T-N)及びホルモール窒素(F-N)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
全窒素(mg/100ml)	83	102	115	129	124	26	45	40	47	145	194	237	244	244	145	55	88	45
ホルモール(mg/100ml)	21	27	225	70	73	13	18	117	21	86	102	144	157	184	80	14	19	12
(F-N/T-N)×100(%)	25.2	26.5	21.8	54.2	59.1	50.4	40.4	42.3	44.3	59.3	52.6	60.8	64.3	54.9	55.2	25.6	21.7	27.0

3.4 糖組成

高速液体クロマトグラフィーによる市販米酢中の糖分析の結果は表6に示すとおりである。その結果、グルコースのみ検出したグループ7検体、

マルトースのみ検出したグループが2検体、フラクトース・グルコースの2種類の糖を検出したグループが3検体、フラクトース、グルコースとマルトースの3種類の糖を検出したグループ1検体、

表6 市販米酢中の糖類

試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
糖																		
フラクトース	ND	ND	ND	ND	ND	0.18	0.77	0.08	0.42	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
グルコース	7.6	6.0	5.7	ND	ND	0.14	0.99	3.6	0.31	ND	ND	0.15	ND	ND	ND	0.98	2.0	0.93
マルトース	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.19	ND	ND	ND	ND	0.29	0.30	ND	ND	ND	ND
計	7.6	6.0	5.7	ND	ND	0.32	1.76	0.87	0.73	ND	ND	0.15	0.29	0.30	ND	0.98	2.0	0.93

ND：0.1未満

糖を全く検出しなかったグループが5検体の5つのグループを確認した。

米酢中のグルコース、マルトースの検出は、原料の米、麹菌 (*Asp. oryzae*) に由来することを前報¹⁾で報告した。フラクトースが検出された報告は1例しかない。これは米酢の調味や可溶性固形分の調製のための副原料として、砂糖(加水分解して、グルコースとフラクトースになる)、異性化糖や蜂蜜を添加する場合が多く、フラクトースの検出は、二次的に添加された。これらの副原料に^{3), 4)}基因すると考えられる。また、マルトースについては、前報¹⁾に報告したように、麹菌に、味噌用の麹菌 (*Asp. oryzae*) を使用したときによくみられる。

糖を全く、検出しなかったグループのほとんどが、本県産のいわゆる、福山酢(カメ仕込み)であり、No15も同様の自然発酵法と考えられる。これは、長時間発酵(約3~4ヶ月)させるために、原料由来のグルコース、マルトースはほとんど資化されてしまったものと考えられる。

3.5 有機酸の組成

高速液体クロマトグラフィーによる市販米酢中の有機酸分析の結果は、表7に示すとおりである。

検出された主要有機酸は、 α -ケトグルタル酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸、酢酸とピログルタミン酸の7種類の酸を確認した。

食酢自身は、ほとんど酢酸主体の酸味料である。アルコール酢のように、エチルアルコールを酢酸菌で酸化させて酢酸のみを生成させる場合は、比較的有機酸の組成は、酢酸のみの場合が普通である。米酢の場合は、直接の原料が米であるために、米酢醸造にあたっては、米の澱粉を糖、アルコールへと変換して、酢酸を生成させる。そのために、米酢の有機酸の組成は、原料の米に由来した有機酸類(酢酸、フマル酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸等)⁵⁾の検出、米の糖化やアルコール発酵過程での微生物の作用によって生酸される酢酸以外の有機酸等が多く検出される。

表7 米酢中の有機酸(ppm)

	α -ケト グルタル酸	クエン酸	リンゴ酸	コハク酸	乳 酸	酢 酸	ピログル タミン酸
1	499 (1.32)	77 (0.2)	783 (2.07)	16 (0.04)	11 (0.03)	37,803 (100)	0
2	0	157 (0.4)	1,480 (4.07)	157 (0.43)	380 (1.05)	36,338 (100)	0
3	792 (2.16)	151 (0.41)	1,460 (3.98)	155 (0.42)	456 (1.24)	36,638 (100)	90 (0.25)
4	422 (1.13)	9 (0.02)	23 (0.06)	72 (0.19)	8,084 (8.27)	37,292 (100)	234 (0.63)
5	856 (1.80)	8 (0.02)	52 (0.11)	81 (0.17)	5,777 (12.13)	47,644 (100)	557 (1.17)
6	265 (0.61)	100 (0.28)	0	16 (0.04)	0	43,700 (100)	0
7	0	241 (0.62)	31 (0.08)	24 (0.06)	118 (0.3)	38,768 (100)	0
8	0	74 (0.19)	295 (0.75)	148 (0.38)	136 (0.35)	39,420 (100)	0
9	247 (0.59)	179 (0.48)	0	47 (0.11)	1 (0.00)	41,513 (100)	81 (0.20)
10	503 (1.30)	0	37 (0.09)	75 (0.19)	1,236 (3.19)	38,707 (100)	263 (1.17)
11	402 (1.37)	113 (0.38)	102 (0.35)	194 (0.66)	9,060 (30.78)	29,435 (100)	345 (0.84)
12	2,821 (6.64)	132 (0.43)	90 (0.30)	79 (0.26)	20,104 (66.09)	30,421 (100)	257 (1.55)
13	1,705 (5.77)	192 (0.65)	156 (0.53)	75 (0.25)	22,698 (76.77)	29,567 (100)	457 (2.19)
14	1,790 (5.05)	0	69 (0.19)	135 (0.38)	9,183 (25.92)	35,427 (100)	775
15	1,653 (4.05)	24 (0.06)	21 (0.05)	116 (0.28)	8,941 (21.87)	40,889 (100)	453 (1.11)
16	156 (0.44)	68 (0.19)	243 (6.96)	5 (0.01)	0	25,637 (100)	0
17	408 (0.57)	68 (0.1)	5,116 (7.18)	48 (0.07)	558 (0.78)	71,238 (100)	0
18	148 (0.41)	102 (0.28)	2,480 (6.88)	4 (0.01)	0	36,058 (100)	0

(%) 酢酸 100 に対する比率

表8 有機酸間の相関

	α -ケト グルタル酸	クエン酸	リンゴ酸	コハク酸	乳 酸	酢 酸	ピログル タミン酸
α -ケト グルタル酸	1.00						
クエン酸	-0.18	1.00					
リンゴ酸	-0.29	-0.01	1.00				
コハク酸	0.22	-0.07	-0.25	1.00			
乳 酸	※ 0.85	0.10	-0.34	0.25	1.00		
酢 酸	-0.24	-0.24	※ 0.63	-0.25	-0.41	1.00	
ピログル タミン酸	※ 0.76	-0.43	-0.45	0.40	※ 0.64	-0.22	1.00

※: 1%有意水準

米酢中の各有機酸組成比を表7の()内に示した。組成比は、酢酸 100 に対する比率(%)で示した。

その結果、No 4, 5, 11, 12, 13, 14, 15のグループについて、非常に乳酸の比率が高いことを認め

た。これらは、清酒醸造と類似の発酵形式で、しかも、自然発酵で、発酵時間が長く、汲水歩合等が高いためと考えられる。このグループはまた、 α -ケトグルタル酸含有および組成比も高かった。

No 1, 2, 3, 16, 17, 18のグループは、乳酸の含有量と組成比が低く、リンゴ酸の含有量と組成が高かった。乳酸含有が低いことは、発酵時間が短いことが考えられる。リンゴ酸含有が高いことは、一部原料米に由来しているが、非常に興味深い。

No 6, 7, 8のグループは、乳酸の含有が低く、ピログルタミン酸含有が0か極少の値を示した。これらのグループは、原材料にアルコールを使用しているために、アルコール酢の混和が考えられる。

各有機酸間の相関係数を表8に示した。その結果、 α -ケトグルタル酸と乳酸、ピログルタミン酸、リンゴ酸と酢酸、乳酸とピログルタミン酸との間に、いずれも危険率1%以内で高い正の相関が認められた。

4. おわりに

米酢、玄米酢や穀物酢の生産が著しく伸び、市場に数多く出まわっている。これらの米酢の原料の種類、原料処理と発酵形式等の製造法との関係を明らかにする目的で、市販米酢18検体について、それらの化学的成分を調べ検討した。

(1) 比重、固形分、糖含量それぞれの間には正の相関があり、含有量も大きなバラツキが認められた。

総酸度については、バラツキは小さかったが、揮発性酸度と不揮発性酸度の含有比率について大きなバラツキを認めた。

(2) 2検体について、非常に高い鉄含有の検体を認めた。アルコール残存の高い検体が3種認められた。

(3) ホルモール窒素、全窒素の含有量に大きなバラツキが認められた。

(4) 糖組成については、グルコース、マルト-

スフラクトースを検出し、フラクトースのみを検出した検体が1つ確認された。

(4) 有機酸組成については、乳酸と α -ケトグルタル酸含有の高いグループ、乳酸が少なく、リンゴ酸の高いグループ、乳酸が少なく、 α -ケトグルタル酸の多いグループと乳酸が極少で、 α -ケトグルタル酸が極少のグループの4グループを確認した。

参考文献

- 1) 水元弘二, 南園博幸, 盛 敏, 東 邦雄, 鹿工試年報, **22**, 67 (1975)
- 2) 柳田藤治, 醸協, **80**, 7 (1985)
- 3) 金森孝子, 小松由貴子, 外海泰秀, 中村恵三, 金田吉男, 慶田雅洋, 栄養と食糧, **31**, 5 (1978)
- 4) 円谷悦造, 正井博之, 発酵工学, **63**, 3 (1985)
- 5) 森口繁弘, 石上有造, 上田隆蔵, 林田正典 発酵工学, **39**, 6 (1961)