

市販米酢の品質について（第3報）

水元弘二，橋口和典*

The Qualities of Commercial Rice Vinegars (III)

Koji MIZUMOTO and Kazunori HASHIGUCHI*

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。とくに、本県を代表する米酢—福山酢一が、健康志向とともに古くて新しい米酢として注目されるようになり、全国的にその名を知られるようになった。と同時に福山酢に似た、いわゆる福山酢タイプの米酢が各地でつくられ、出まわるようになってきた。これらの米酢の原料処理法、発酵形式等の製造法と成分との関係を明らかにするために、市販米酢（福山酢タイプ）13検体について、それらの化学的成分を調べた。

- (1) 可溶性固形分は最高10.0%から最小1.45%，全窒素は最高214.1mg/dlから最小24.6mg/dlとかなりのバラツキが認められた。また直糖も最高6.65g/dlから0.05g/dlの範囲にあった。
- (2) 糖組成については、フラクトースを検出したものが2検体あった。
- (3) 有機酸組成については、グルコン酸が多いもの、乳酸含有の高いものやリンゴ酸の多いもの等が認められた。
- (4) アミノ酸組成については、酸性アミノ酸、中性アミノ酸群の溶出度合が異なり、その溶出度に3つのタイプが認められた。

1. はじめに

最近、米酢の消費が伸び、とくに本県の福山酢に類似した福山酢タイプの米酢が多く出まわってきている。

本来、米酢の造りには、麹菌による糖化、酵母によるアルコール発酵そして酢酸菌による酢酸発酵と全工程に、微生物が関与している。福山酢の造りの特徴は、この本来の造りを同一の容器（ツボ）で行わせ、しかも自然環境下で管理されてつくられる。他に例をみない特有の造りと云える。

現在市販される米酢は、それぞれ製法に特徴があり、また原料米の質、量によって製品の品質に著しい差がある¹⁾。

これらの福山酢タイプの米酢の原料米の処理法、発酵形式等の製造法と成分との関係を明らかにするために、市販されている福山酢タイプの米酢13検体について、その化学的成分の含有量、組成を調べ、検討した。

2. 実験方法

2. 1 試料

昭和63年5月から同年10月にかけ、鹿児島市内東京都内のデパート（健康食品売り場）等で市販されていた13検体を用いた。その内訳は鹿児島県産3検体、他は愛知、山口、兵庫、千葉など県外産10検体であった。

*坂元醸造株式会社（姶良郡福山町福山）

*Sakamoto Brewery CO., LTD

2. 2 実験方法

2.2.1 比重

比重計を用いて20°Cで測定した。

2.2.2 酸度・揮発酸度・食塩・灰分

日本農林規格の分析法に準じた²⁾

2.2.3 全窒素・ホルモール態窒素・直糖

これらの成分については、しょうゆ試験法(財団法人日本醤油研究所)に準じた。

2.2.4 有機酸・糖・アミノ酸分析

(有機酸)

高速液体クロマトグラフ: 昭和電工 Shodex DG-1

検出部: 紫外可視分光検出器450 μm

運転条件: カラム KC-811 50cm×2本

移動相: 3 mM HClO₄水溶液

反応液: BCP

流量: 10ml/min

カラム温度: 60°C

(糖)

高速液体クロマトグラフ: 日本分光 TRI-ROTAR-V

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°C

(アミノ酸)

高速液体クロマトグラフ: 日本分光製 TRI-ROTAR-V型

カラム: AA-pack-Na型

反応液: ニンヒドリン 1ml/min

移動相: pH3.06, pH4.25, pH10.0

のクエン酸バッファー液

3. 実験結果および考察

3.1 一般成分

分析結果は表1に示すとおりである。比重は、

表1 福山酢タイプの市販米酢

	比重	酸度 (g/dl)	揮発性 酸度 (g/dl)	不揮発 性酸度 (g/dl)	可溶性 固形分 (g/dl)	食塩 (g/dl)	無 鹽 固形分 (g/dl)	全 窒 素 (mg/dl)	直 糖 (g/dl)	灰 分 (g/dl)	備 考 原 料 名	
1	1.012	4.31	4.10	(0.32) 0.21	1.68	0.02	1.66	168.5	0.06	0.12	米	県内 メーカー
2	1.012	4.34	4.17	(0.26) 0.17	1.49	0.02	1.47	147.4	0.10	0.12	米	
3	1.014	4.36	3.94	(0.63) 0.42	2.73	0.01	2.72	214.1	0.05	0.21	米	
4	1.019	4.47	3.82	(0.98) 0.65	3.57	0.01	3.56	203.6	0.34	0.36	玄米・麴	
5	1.013	4.30	4.17	(0.20) 0.13	1.77	0.53	1.24	84.3	0.16	0.67	玄米・麴	
6	1.017	5.91	5.54	(0.56) 0.37	2.35	0.02	2.33	186.1	0.25	0.18	玄米・米麴	県外 メーカー
7	1.012	4.38	4.19	(0.29) 0.19	1.76	0.02	1.74	77.2	0.30	0.23	米	
8	1.011	4.53	4.35	(0.27) 0.18	1.45	0.22	1.23	77.2	0.32	0.27	米	メー カ
9	1.026	4.50	4.20	(0.45) 0.30	5.20	0.27	4.93	91.3	2.83	0.32	米	+
10	1.017	4.52	4.14	(0.57) 0.38	2.78	0.06	2.72	175.5	0.55	0.32	米	カ
11	1.042	4.52	4.38	(0.21) 0.14	10.0	0.01	9.99	24.6	6.65	0.10	米	↓
12	1.024	4.56	3.94	(0.93) 0.62	4.93	0.04	4.89	147.4	1.52	0.36	米	
13	1.024	4.50	4.20	(0.28) 0.30	5.80	0.16	5.1	117.0	4.1	0.0	米	

()乳酸換算 1~3: 福山酢

1.011から1.042の範囲にあり、前報¹⁾で報告したように、可溶性固形分、全窒素や直糖含量との間には正の相関があり、いづれも危険率1%以内で高い相関がみられた。

酸度はNo.6を除いて、4.3から4.56%の範囲にあり、バラツキも小さい。

可溶性固形分は、最高10.0から1.45g/dlとなり広い範囲にあることを認めた。糖含量との間には前報¹⁾と同じく正の相関が認められた。しかし、No.11を除き、福山酢タイプの米酢での糖含量のバラツキは少なかった。

食塩含有は以前^{1,3)}に比べ減少傾向にあった。

全窒素は、最高214.1から24.6mg/dlの範囲にあり、100mg/dl以上8検体、77.2から91.3mg/mlが4検体であった。いづれにせよ、福山酢タイプの全窒素は一般的の米酢¹⁾に比べ、その含量は高かった。

3.2 ホルモール態窒素とアンモニア態窒素

表2に示すように、全窒素中の約60%以上のホ

ルモール態窒素をもつものは9検体、30%代が2検体であった。ホルモール態窒素つまりアミノ酸の窒素は、福山酢タイプの米酢には多く含まれていることが判る。

アンモニアは米酢の熟成に関与していると云われる。米酢の熟成は、米酢の香味にまろやかさを与えることと、熟成中にできるだけ沈降性物質を沈降せしめ、2次塗を生じさせないためである。泡盛、焼酎などは全く微生物学的な変化のない状態で貯蔵熟成を行うが、米酢や味噌などの熟成は微生物の存在下で熟成が進行するのである、ここに巧みな微生物管理下での熟成に熟練を要す。福山酢では、約3ヶ月から6ヶ月を要する。この熟成の判断に、米酢中のアンモニア量及び全窒素中のアンモニア量の比率が一つの指標となる。本県の福山酢ではその比率が16~20%である³⁾。その比率が10以下のものは、比較的に熟成期間が短いと考えられる。

3.3 糖類について

米酢中に、原料の米に由来するグルコースやマルトースが含まれていることはよく知られてい

表3 糖の組成

	フラクトース	グルコース	マルトース	合計
1	N D	N D	N D	N D
2	N D	0.1	N D	0.1
3	N D	N D	N D	N D
4	N D	0.2	0.1	0.3
5	N D	0.1	N D	0.1
6	N D	0.2	0.3	0.5
7	N D	0.3	N D	0.4
8	N D	0.3	N D	0.3
9	0.42	1.8	N D	2.2
10	N D	0.6	N D	0.6
11	N D	6.0	N D	6.0
12	N D	1.4	N D	1.4
13	0.08	3.6	0.19	3.87

N D: 0.05%未満

表2 福山酢タイプの米酢中の全窒素

ホルモール態窒素およびアンモニア

	全窒素 (mg/dl)	ホルモール 態 (mg/dl)	アンモニ ア (mg/dl)	ホルモール 態 全窒素 (%)	アンモニア T-N (%)
1	168.5	117.4	31.1	69.7	18.5
2	147.4	100.0	25.4	67.8	17.2
3	214.1	144.4	39.6	67.4	18.5
4	203.6	134.7	36.7	66.2	18.0
5	85.3	51.4	8.5	61.0	10.0
6	186.1	111.8	28.3	60.1	15.2
7	77.2	47.2	7.1	61.1	9.2
8	77.2	60.4	11.3	78.2	14.6
9	91.3	61.8	5.7	67.7	6.2
10	175.5	95.8	25.4	54.6	14.4
11	24.6	9.0	1.4	36.6	5.7
12	147.4	80.6	11.3	54.7	7.7
13	117.0	40.0	9.5	34.1	8.1
平均	131.9	81.1	18.6	59.9	12.6

る^{4,5)}。慶田ら⁵⁾は、市販米酢中にフラクトースが含まれていることを報告し、この場合は、調味やJAS規格のエキス分調製に、砂糖や異性化糖を添加する例が少くないので、これが米酢の製造工程で転化されフラクトースが生じるものと推定している。つまり二次的に添加された糖類である。

福山酢の造りのように1つの容器(ツボ)で、糖化・アルコール発酵・酢酸発酵や熟成を併行して行わせ、約6ヶ月にわたって熟成させると、麹米および蒸し米に由来するグルコースやマルトースは殆んど微生物によって酸化分解される。一部に、麹の出来具合や発酵管理によっては、グルコースやマルトースが僅ながら酸化分解されずに残ることもあるがその量は0.1%以下である¹⁾。今回の分析ではNo.9, No.13については2次的に糖が添加されたものと推定できる。

3.4 有機酸について

米酢中の有機酸は、大部分は酢酸である。他にクエン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸、ピログロタミン酸やグルコン酸等の不揮発性酸が含まれている。米酢中の総酸の約10%を占めている。表4、図1に不揮発性酸の含量および組成を示す。

この図表にみられるように、福山酢タイプの米酢の不揮発性酸組成比は、(1)乳酸60%台、グルコ

表4 福山酢タイプの不揮発性酸

	クエン酸	リンゴ酸	コハク酸	乳酸	蟻酸	ピログルタミン酸	総グルコン酸※	計(ppm)
1	61 (2.0)	16 (0.5)	144 (4.7)	2056 (67.4)	25 (0.8)	646 (21.2)	104 (3.4)	3052 (100)
2	6 (0.6)	3 (0.3)	132 (7.8)	1026 (60.5)	15 (0.9)	399 (23.5)	114 (6.7)	1695 (100)
3	57 (0.8)	5 (0.1)	196 (2.7)	6034 (82.0)	67 (0.9)	975 (13.2)	28 (0.4)	7362 (100)
4	73	—	151	9941	22	706	—	—
5	28	42	64	1273	41	654	—	—
6	30 (0.3)	14 (0.1)	157 (1.7)	8207 (87.3)	26 (0.3)	826 (8.8)	284 (3.0)	9402 (100)
7	90	57	147	1361	22	244	—	—
8	54	29	135	2273	43	344	—	—
9	86	108	73	1223	25	381	—	—
10	47	6	296	2415	14	534	—	—
11	136 (2.7)	1175 (23.2)	244 (4.8)	409 (8.1)	18 (0.4)	155 (3.1)	2933 (57.9)	5070 (100)
12	120 (1.8)	209 (3.1)	145 (2.2)	4334 (64.6)	46 (0.7)	507 (7.6)	1343 (20.0)	6704 (100)
13	69 (1.7)	115 (2.9)	150 (3.8)	2479 (62.0)	13 (0.3)	136 (3.4)	1031 (25.8)	3993 (100)

※) 酸素法により測定 () 組成比

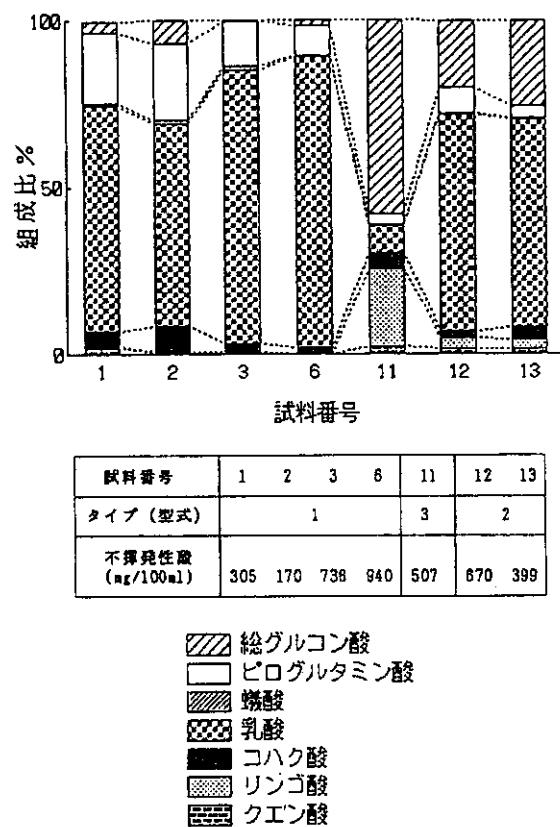


図1 不揮発性酸の組成

ン酸が少なく、ピログロタミン酸の多いタイプ、(2)乳酸60%台、グルコン酸が多く、ピログルタミン酸の少ないタイプと(3)乳酸、ピログルタミン酸が少なく、グルコン酸50以上、リンゴ酸の多いタイプのおおよそ3グループに区別される。これらのタイプの差異は、原料処理・発酵型式・熟成工程等の操作の違いによるものと考えられる。中山は⁶⁾、グルコン酸の生成量は通気条件が大きく関与していることを報告している。

本県の福山酢の不揮発性酸の組成比は(1)のタイプに属し、乳酸60~80%、ピログルタミン酸20~23%、グルコン酸3~5%、コハク酸4~5%、クエン酸2~3%である。とくに発酵管理（天然醸造であるため）が悪いと、この酸組成が乳酸80%以上、コハク酸2%以下となり、グルコン酸生成がみられない。

3.5 アミノ酸について

アミノ酸は味に関係し、そのアミノ酸の組合せによって、いろいろな特有の味をつくりだす成分である。天然には約20種余りある。

米酢中には約17種の遊離アミノ酸が存在し、それぞれの米酢の呈味に影響し、特徴を醸している。

福山酢タイプは、他の一般的な米酢に比べて、窒素分の多いことは前述した。

表5にみられるように本県の福山酢のアミノ酸の総量は500mg/dlと高く、そのうち必須アミノ酸は約45%強を占め、他の福山酢タイプの米酢よりも量、質ともに高いことが判った。

またアミノ酸の組成パターンをみれば、(1)必須アミノ酸、アラニンとグリシンの計が75%以上のタイプ(2)アスパラギン酸、グルタミン酸、アラニン、アルギニンと必須アミノ酸の計が75%以上のタイプ(3)グルタミン酸50%，必須アミノ酸の少ないタイプに分類できる。この3グループを図式化すると図2に示すとおりである。

この図で判るように、アミノ酸の溶出に違いのあることが認められる。つまり、アスパラギン酸、グルタミン酸で代表される酸性アミノ酸群、グリシン、アラニンで代表される中性アミノ酸群（必須アミノ酸のバリン・メチオニン・イソロイシン・ロイシン・フェニールアラニンも含まれる）とアルギニン・リジンで代表される塩基性アミノ酸群の溶出の違いとみることができる。

これらのグループの特徴は、原料米の種類、精

表5 福山酢タイプのアミノ酸

	Asp	Thr	Ser	Glu	Pro	Gly	Ala	Cys	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	His	Lys	Arg	計	必須アミノ酸含有量 (%)
1 (%)	17.5 3.4	27.3 5.2	29.7 5.7	22.9 4.4	36.3 7.0	42.5 8.1	117.8 22.5	7.5 1.4	54.3 10.4	10.4 2.0	36.0 6.9	60.8 11.6	5.1 1.0	21.1 4.0	11.3 2.2	22.4 4.3	— 100	522.9 44.4	(%)
2	6.5 1.6	22.0 5.3	21.1 5.1	13.3 3.2	27.7 6.7	34.6 8.3	105.1 25.4	12.4 3.0	48.8 11.8	11.5 2.8	32.5 7.8	53.3 12.9	4.9 1.2	13.9 3.4	0.8 0.2	3.2 0.8	2.5 0.6	414.1 100	44.8
3	59.4 10.2	32.1 5.5	34.2 5.9	39.7 6.8	35.2 6.1	46.2 8.0	103.6 17.9	6.1 1.1	63.2 10.9	4.8 0.8	43.1 7.4	65.2 11.2	5.9 1.0	8.4 1.5	3.1 0.5	27.5 4.7	2.1 0.4	579.8 100	42.0
4	43.8 7.6	24.1 4.1	31.4 5.4	46.7 8.1	47.5 8.2	34.2 5.9	101.3 17.5	4.2 0.7	47.5 8.2	9.4 1.6	30.6 5.3	55.0 9.5	16.3 2.8	17.2 3.0	19.3 3.3	31.8 5.5	19.8 3.4	580.1 100	37.2
5	22.2 9.4	8.8 3.7	12.5 5.3	76.8 7.1	14.8 6.2	9.8 4.1	19.8 8.3	— 5.1	12.1 1.9	4.6 4.0	9.6 6.1	14.5 1.4	3.2 0.9	2.2 2.2	5.1 4.6	16.0 4.4	10.4 100	237.4 26.3	
6	32.8 6.0	11.3 2.1	15.9 2.9	34.7 6.4	33.2 6.0	24.4 4.5	67.3 12.4	3.2 0.6	33.2 6.1	3.9 0.7	22.7 4.2	23.1 4.3	85.3 15.8	87.4 16.2	14.8 2.7	25.0 4.6	22.8 4.2	541.0 100	38.2
7	29.0 18.4	5.3 3.4	8.1 5.1	14.9 9.5	— 5.2	8.2 14.3	22.6 6.7	— 6.7	10.5 7.5	— 7.5	13.9 8.8	8.1 5.1	4.8 3.0	4.3 2.7	8.7 5.5	12.0 7.6	157.9 100	32.1	
8	20.5 31.5	3.8 5.9	5.8 9.0	6.6 10.2	— 5.7	3.7 13.5	8.8 3.9	— 3.9	2.5 1.9	1.8 4.0	4.3 6.1	2.6 1.4	— 0.9	2.2 2.2	3.2 4.6	— 4.4	65.0 100	23.9	
9	20.9 23.1	3.9 4.3	6.0 6.6	3.9 4.3	— 6.0	5.4 21.9	19.9 6.8	— 6.8	6.1 5.9	— 8.3	7.6 4.0	3.6 1.7	1.5 2.3	2.1 4.8	— 4.8	4.4 100	90.7 31.8		
10	0.9 1.6	0.6 1.1	0.8 1.4	29.1 51.2	2.5 4.4	0.7 1.2	2.1 3.7	3.9 6.9	0.4 0.7	1.2 2.2	0.4 0.7	15 3.0	6.8 12.0	1.0 1.8	0.7 1.2	1.9 3.3	2.1 3.7	56.8 100	12.8
11	40.5 14.2	11.4 4.0	16.0 5.6	26.6 9.4	20.8 7.3	12.9 4.6	31.6 11.1	— 5.9	16.7 1.1	3.0 4.2	22.7 8.0	10.4 3.6	8.3 2.9	10.2 3.6	9.7 3.6	31.7 3.4	284.3 11.2	29.5	
12	5.6 12.8	1.8 4.2	2.1 4.9	4.3 9.8	— 3.0	1.3 7.6	3.3 6.6	— 4.5	— 4.5	— 3.8	4.0 6.6	3.2 3.7	1.6 1.7	3.4 2.9	3.4 3.6	6.8 7.8	43.4 15.7	30.7	
13	7.0 16.0	2.1 4.7	3.1 7.1	8.8 20.0	— 4.8	2.1 13.2	5.8 4.5	— 4.5	2.0 3.8	— 6.6	1.7 3.7	2.9 3.7	1.6 3.5	— 3.5	1.5 6.8	2.2 5.1	43.8 100	26.4	
酒酢	5.7 3.9	4.0 2.8	5.9 4.1	14.3 9.9	7.7 5.3	7.3 5.0	14.5 10.0	0.8 0.6	2.3 3.4	2.0 3.4	9.8 9.6	2.2 5.9	26.2 6.0	9.5 2.5	26.2 6.5	145.1 18.1	34.7		

(● 必須アミノ酸)

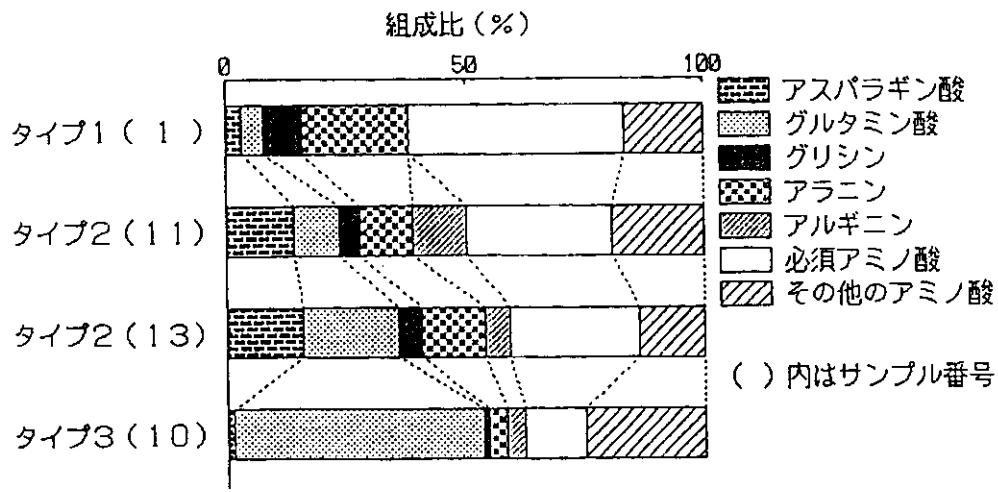


図2 アミノ酸組成パターン

白度の差異、製麴条件や糖化、アルコール発酵条件の違いに基因すると考えられる。

福山醤は(1)タイプであり、他の福山醤タイプの米酢に比べて酸性アミノ酸の溶出が低い結果を示した。酸性アミノ酸の溶出の低さは、麹菌の種類にも基因するが、しょうゆ醸造にみられるように製造過程での品温経過管理に影響されるためと考えられる。つまり、仕込み初期から高温経過をたどると、乳酸菌などの作用により、もろみの急激なpH低下がみられ、酸性プロテアーゼの活性低下を起こすためと考えられる。

(3)タイプのようにグルタミン酸が全アミノ酸中の50%以上を占めるタイプは2次的にグルタミ

ン酸が添加された可能性が強いと考えられる。

3.6 米酢の緩衝能

食酢は調味酢として多く食される。調味酢とは、食酢に、しょうゆ、みりんや砂糖などの調味料を加えてタレとして用いられる。

調味酢用の食酢は、これらの調味料を加えても、本来その食酢のもつ、旨味・酸味がそこなわれては、品質の良い食酢とは言えない。この品質評価法にpHの変動差を測定する法がある。これはしょうゆのJAS規格に本醸造しょうゆの品質評価法として考案されたもので緩衝能と呼ばれている⁷⁾。測定法は、一定量のしょうゆに、一定量の苛性ソーダを加え、そのときのpHの変動差をもって

表6 食酢の緩衝能

	全窒素 (mg/dl)	pH	濃口 二杯酢	濃口 三杯酢	淡口 二杯酢	淡口 三杯酢	酢みそ	ごま酢
福山酢	170	3.49	0.49	0.31	0.41	0.61	0.61	0.42
米酢	100	3.10	0.87	0.50	0.78	0.52	0.92	0.72
米酢	50	3.13	0.82	0.52	0.67	0.50	0.85	0.60
穀物酢	35	2.75	1.15	0.85	1.01	0.75	1.21	1.13
醸造酢	20	2.60	1.32	1.00	1.25	1.00	1.35	1.25

[調製法]

- 二杯酢：濃口（淡口）醤油10ml+食酢10ml
- 三杯酢：濃口（淡口）醤油2.5ml+みりん5ml+食酢10ml
- 酢みそ：みそ10g+食酢8ml+砂糖5g
- ごま酢：食酢10ml+淡口醤油10ml+砂糖10g+ごま20g

表示する。その差が小さい程緩衝能が強く、よい本醸造しょうゆであるとされた。（緩衝能による品質評価は昭和45年まで採用されていた。以後は、しょうゆ自体が調味料であり、また測定法が苛性ソーダを用いるため現実的でないとの理由で規格から取り下げられた。）

そこで、この方法に準じて、市販食酢に各々に調味料を加え、そのpHの変動差を求めた。その結果を表6に示す。

しょうゆの場合は、その変動差は、窒素化合物（主にアミノ酸）の含量や熟成度に正の相関があるといわれている。表6に示すように、食酢も、しょうゆと同様な結果であった。

福山酢は、他の米酢に比べて強い緩衝能をもっていることが判った。

4. おわりに

米酢の製造は、その成分からみて、糖化工程、アルコール発酵と酢酸発酵工程の3工程から成っている。しかし実際の造りとなると(1)米と米麹をもちいて、この3工程を1つの容器で行わせる法、(2)米麹と酒精を用い静置法で酢酸発酵のみをさせ

る法等がある。いずれの造りも、含酒精もろみのアルコールを酢酸菌によって、酢酸に変換させる生物化学反応である。それ故に、米酢中の成分は、酢酸以外に、原料由来の含窒素物、有機酸、糖類などに微妙な変化が現われる。今回、福山酢とそれと類似の所謂福山酢タイプの米酢の造りの違いによる微妙な変化がみられた。

終りに臨み、本研究を推進するあたり終始ご指導、御配慮いただきました鹿児島大学名誉教授蟹江松雄先生に感謝します。

参考文献

- 1) 水元弘二、森山令子、井上彰子：鹿工試年報，**32** 117 (1986)
- 2) 食酢に関する日本農林規格（農林水産省）
- 3) 水元弘二、南園博幸、東 邦雄：鹿工試年報，**22** 67 (1975)
- 4) 水元弘二、東 邦雄：鹿工試年報，**14** 75 (1968)
- 5) 金森孝子、小松由貴子、外海泰秀、慶田雅洋：栄養と食糧，**31** 5 (1978)
- 6) 中山重徳：食品工誌，**27** 627 (1980)
- 7) ショウユ試験法（財団法人日本醤油研究所）