

有色米を用いた醸造酢製造技術の開発

松永一彦*, 下野かおり*, 亀澤浩幸*, 瀬戸口眞治*

Development of the Fermented Vinegar Production Technology Using Colored Rice

Kazuhiko MATSUNAGA, Kaori SHIMONO, Hiroyuki KAMESAWA and Shinji SETOGUCHI

黒米及び赤米を用いて醸造酢を試作し、醸造酢並びにもろみ末の色素に起因する成分的な特徴について検討した。水溶性のアントシアニンはもろみに溶解しやすく色鮮やかな赤紫色を呈するが、黄麹菌を使用すると発酵中盤の酸度が高まらない時期に退色を始め、白麹菌を使用すると発酵終盤まで色素が安定して保持され商品価値を高めることができた。難水溶性のプロアントシアニジンの多くが、固形の発酵残渣（もろみ末）に残存し、通常使用される白色米のもろみ末に比べてDPPHラジカル消去活性が高かった。有色米の醸造酢やもろみ末は、白色米のそれらが持ち合わせない特長を有していることから、色素の特徴を活かした今までにない商品群の展開が期待できる。

Keyword : 米黒酢, 黒米, 赤米, アントシアニン, プロアントシアニン

1. 緒言

黒米や赤米の外皮には、機能性成分であるアントシアニンやプロアントシアニンが含まれている。これらは、高い抗酸化作用など共通の機能性を持つほかに、アントシアニンでは目の健康維持・視覚改善、プロアントシアニンでは脂質代謝制御やアレルギー予防など、独自の機能性を持ち多くの文献等で紹介されている¹⁻³⁾。醸造酢の日本農林規格では、米黒酢の定義として玄米あるいは一部搗精した原料（玄米のぬか層の全部を取り除いて精白したものを除く）を使用することがうたわれていることから、米黒酢の製法を活用することで有色米の外皮の機能性成分を活かした商品群の展開が期待できる。そこで、霧島市福山地方に継承される米黒酢の製法に倣って有色米から醸造酢を試作し、機能性成分を活かした醸造酢並びにもろみ末の成分的な特徴について検討した。

2. 実験方法

2.1 原料米

黒うるち米は鹿児島黒粳46号、赤うるち米は鹿児島赤粳58号を使用した。これらの原料は鹿児島県農業開発総合センターから提供を受けた。また比較品として市販のヒノヒカリを試験に供したが、以後、ヒノヒカリを有色米に対して白米と呼ぶことにする。

2.2 醸造酢の試作

麹は、3分に搗精した米に(株)河内源一郎商店製の糖化用黄麹菌及び焼酎用白麹菌を種菌として2種類を製麹した。掛け米には麹米と同じ品種の玄米、3分及び6分搗き

米を使用した。小仕込み試験では、原穀重で麹150g、掛け米（玄米）300g、水1800gの配合比とし、仕込み時に当センター保有のKo No5酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）、約1週間後にAc1酢酸菌（*Acetobacter pasteurianus*）を添加し、30℃に設定したインキュベータ中でもろみを管理した。

一方、現場仕込みは坂元醸造(株)にて行い、鹿児島県福山地方で継承される米黒酢の仕込み方法、すなわち約54L容の陶器製の壺に麹、蒸し米、水の順に投じ、最後に振り麹を振って露天で発酵熟成させる静置発酵法により実施した。なお、仕込み配合は同社の配合割合に準じ、伝統的製法に倣った酵母・酢酸菌を添加しない試験区に加えて、酵母・酢酸菌を添加する試験区を設けた。

2.3 成分分析

もろみ及び製品のアルコール分はHPLC法⁴⁾、酸度及び全窒素分は醸造酢の日本農林規格に従って滴定法及びケルダール法（FOSS製）により分析した。アントシアニンは、新・食品分析法に従って濾紙No2で濾過したもろみの濾液を530nmでの吸光度で簡易的に評価し⁵⁾、プロアントシアニンはバニリンー塩酸塩法で測定しエピカテキン換算で算出した。

原料及びもろみ末の成分組成については、水分を加熱乾燥法（105℃、3時間）、デンプン価は塩酸で加水分解した試料をソモギー変法で測定した。タンパクはケルダール法で測定した全窒素分にタンパク係数の5.95を乗じて算出した。アントシアニンはpH differential法⁶⁾、プロアントシアニンは水抽出物をバニリンー塩酸法で測定しエピカテキン換算で算出した。抗酸化能の指標としてDPPHラジカル消去活性を測定し、1gあたりのTrolox相当量で算出し

*食品・化学部

た⁷⁾。なお、もろみ末は、熟成期を迎えたもろみの固形分を60℃で乾燥させて調製した。

3. 結果及び考察

試験に供した原料（玄米）の無水物換算した成分組成を表1に示した。デンプン価は白米>黒米>赤米，タンパクは赤米>白米>黒米の順で高く，赤米はデンプン価が低く，タンパクが高かった。

表1 原料の成分組成

	デンプン価 (%)	タンパク (%)	色素 (mg/100g)
白米	83.3	7.0	-
黒米	81.2	6.4	376
赤米	79.5	8.4	125

小仕込み後8日目のもろみのアルコール分を表2に示した。白米では9%以上生成されているのに対し，有色米では黄麴及び白麴共通して生成量が少なかった。特に黒米のアルコール分は8%程度と白米よりも僅かに低く，デンプン価の僅かな低さが要因の一つと推測されるのに対し，赤米では黄麴を用いた場合で5.3%，白麴を用いた場合で4.3%と極端に低い生成量となった。

表2 小仕込み後8日目のもろみのアルコール分 (%)

	黄麴	白麴
白米	9.4	9.2
黒米	8.2	8.0
赤米	5.3	4.3

赤米もろみの固形物を食したところ，麴は柔らかいが玄米で固く，デンプンが十分に溶解していないことを確認できた。酵素の米内部への侵入を外皮がブロックし，酵素の作用を十分に受けられなかったことが原因と考えられたことから，酵素が米内部に侵入しやすいよう玄米の他，3分及び6分に搗精した米をそれぞれ掛け米に用いて再度小仕込み試験を行った。その結果，玄米で6.7%，3分搗き米で9.0%，6分搗き米で9.2%のアルコールを生成し，傷をつける程度に少し搗精処理を施すことで支障なく発酵することを確認できた。

小仕込み試験で得られた製造条件を踏まえ，坂元醸造(株)にて現場仕込み試験を行った。原料は，黒米で麴米に3分搗き米，掛け米に玄米を使用し，赤米では麴米及び掛け米に3分搗き米を使用した。また，麴菌に黄麴菌及び白

麴菌を用いた。酵母，酢酸菌を添加しなかったもろみのアルコール分及び製品の酸度並びに全窒素分を表3に示した。原料分析で黒米のデンプン価が赤米より高かったことから，黒米を用いた方がアルコール分は高くなると予想されたが，黄麴，白麴ともに赤米の方が高かった。また，黒米の小仕込み試験のアルコール分が8%以上生成されているのに対し，現場仕込み試験では4.8%及び6.4%と低かった。これらのことから，黒米の現場仕込み試験において，糖化が不十分であったと推測された。また，全窒素分については，タンパクの多い赤米で205mg/100mL（黄麴），230mg/100mL（白麴）と黒米に比べて高い値が示された。

麴菌の違いでは，黄麴に比べて白麴でアルコール分，酸度，全窒素分が高くなる傾向が見られた。もろみは発酵初期に乳酸酸性になるため，酸性に弱い黄麴の酵素は働きが不十分になり，一方耐酸性の白麴の酵素は酸性下で十分に働いたと考えられた。酵母，酢酸菌添加の影響について，吉村らは⁸⁾，酵母や酢酸菌を添加することで初期の発酵スピードが早まることを報告しているが，今回の我々の結果も一致した。

もろみのアントシアニンについて，酵母・酢酸菌を添加しなかった試験区の530nmにおける吸光度を図1に示した。仕込み直後にアントシアニンはもろみ中に溶解し，吸光度0.4程度の色鮮やかな赤紫色を呈した。アントシアニン溶液は時間の経過とともに退色することが知られているが，今回の現場仕込み試験においても黄麴使用で60日目，白麴使用で120日目以降に退色が始まった。また，酵母・酢酸菌を添加した試験区の吸光度も同じ傾向で退色が始まった。このことから，酵母・酢酸菌添加の有無に関係なく，

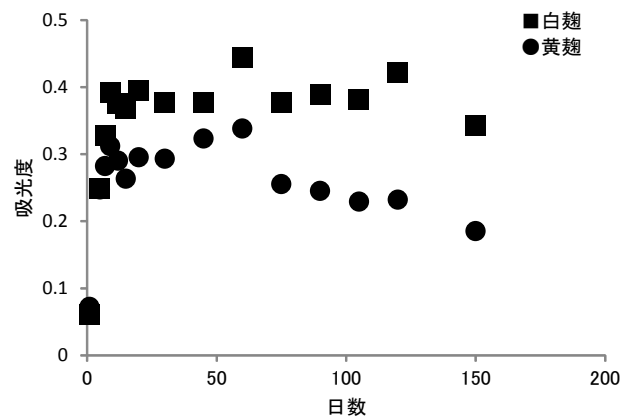


図1 黒米もろみの色素安定性

表3 現場仕込みのもろみのアルコール分及び製品の酸度と全窒素分

	アルコール分 (g/100mL)		酸度 (%)		全窒素分 (mg/100mL)	
	黄麴	白麴	黄麴	白麴	黄麴	白麴
黒米	4.8	6.4	6.1	7.4	130	174
赤米	6.4	7.8	6.6	7.1	205	230

表4 小仕込み試験で得たもろみ末の成分組成

	白米		黒米		赤米
	黄麴	白麴	黄麴	白麴	黄麴
水分 (%)	2.7	3.2	3.6	3.5	3.6
デンプン価 (%)	17.8	18.2	27.3	19.6	9.9
タンパク (%)	19.7	12.4	18.4	17.1	21.9
色素 (mg/100g)	-	-	61	82	75

麹菌の種類の違いでもたらされたものと推測される。

酸度の変化を図2に示した。黄麴使用の60日目、酸度は2.8%であることから色素の退色は酢酸発酵の途中で始まり、アントシアニンの色調を重視する醸造酢製造において黄麴は適さないことが分かった。一方、白麴使用の120日目では酸度6.3%と酢酸発酵の終期に近づいていることから、白麴の方が適していることが分かった。しかし、120日目以降では退色が始まっていることを考慮すると、熟成期間を短縮して出荷する等の対応が必要である。

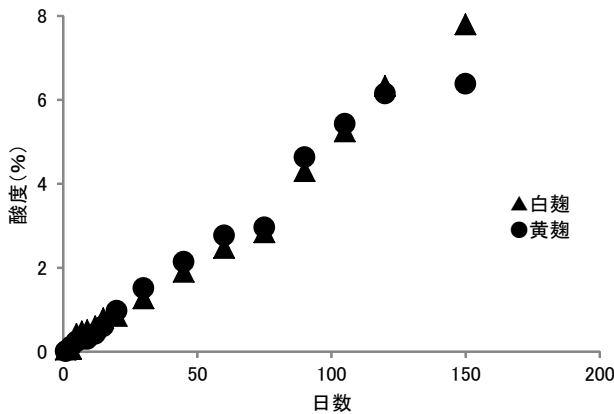


図2 黒米もろみの酸度変化

黒酢の成分的な大きな特徴はアミノ酸を多く含むことで、機能性についても既に赤血球変形能改善作用（血液サラサラ効果）、脂質代謝改善作用、血圧調整作用、血糖改善作用等が確認されている⁹⁾。黒酢は伝統やこれら機能性を意識した健康食品のイメージが強いが、黒米を原料にすることで機能性色素をもつ色鮮やかな色彩をアピールした商品を期待できる。

小仕込み試験で得たもろみ末の成分組成を表4に示した。デンプン価は、白米で17.8%、18.2%、黒米で27.3%、19.6%であった。一方、赤米の場合、9.9%と極端に低かったが、他の試験区で掛け米に玄米を使用しているのに対し赤米では3分搗き米を使用しているために糖化の作用を受けやすかったと推測された。また表2では、仕込み後8日目の黒米もろみのアルコール分が白米もろみより少なかったが、赤米と同様に黒米玄米も糖化作用が不十分であったと推測された。タンパクについては原料に比べてもろみ末で12.4~21.9%と大きく増加した。この点については、デ

ンプンの減少による固形分中のタンパク上昇や微生物の菌体が回収されていることに起因すると考えられた。種菌の種類では、白米のデンプン価を除いて、白麴菌よりも黄麴菌を用いた場合にデンプン価及びタンパクが高くなる傾向があった。

色素成分については、黒米色素のアントシアニン、赤米色素のプロアントシアニジンがもろみ末に残存していることが分かった。

現場仕込み試験で得たもろみ末の成分組成を表5に示した。

表5 現場仕込み試験で得たもろみ末の成分組成

	黒米		赤米	
	黄麴	白麴	黄麴	白麴
水分 (%)	4.3	5.3	3.2	3.2
デンプン価 (%)	52.4	32.0	11.6	11.2
タンパク (%)	12.7	20.9	19.4	17.2
色素 (mg/100g)	7	1	92	46

黒米のデンプン価は52.4%（黄麴）、32.0%（白麴）と小仕込み試験の27.3%（黄麴）、19.6%（白麴）より高かった。これは、表3のもろみのアルコール分が示すように、十分に糖化しなかったことが要因である。黒米に比べて順調に発酵した赤米については、デンプン価が11.6%（黄麴）、11.2%（白麴）と低いものの、小仕込み試験の8.8%（黄麴）より高かった。タンパクについては、糖化の不十分な黒米で白麴の方が高いが、比較的順調に発酵した赤米に関しては、白麴（17.2%）より黄麴（19.4%）で高く、小仕込み試験の結果と一致した。

色素については、黒米色素のアントシアニンが小仕込み試験の結果に比べて1~7mg/100gと極端に少なかった。アントシアニンの色素安定性が低いことを考慮するともろみを回収する時期が遅れたために、色素濃度が低下したと推測された。一方、赤米に含まれる難水溶性のプロアントシアニジンは、黄麴を使用したもろみ末に92mg/100g含まれるのに対して白麴を使用したもろみ末は46mg/100gで、黄麴使用のもろみ末の方が2倍量多かった。また、赤米原料に108mg/100gのプロアントシアニジンが含まれていることから、多くのプロアントシアニジンがもろみ末に残存していることが分かった。

アントシアニンやプロアントシアニジン等のポリフェノール類は抗酸化活性を示すことが知られていることから、原料及び各種もろみ末の抗酸化活性をDPPHラジカル消

表6 原料の抗酸化活性

	白米	黒米	赤米
色素 (mg/100g)	-	316	108
抗酸化活性	2	37	16

抗酸化活性：DPPHラジカル消去活性 ($\mu\text{mol-Trolox}$ 相当量/g)

表7 小仕込み試験で得たもろみ末の抗酸化活性

	白米		黒米		赤米
	黄麴	白麴	黄麴	白麴	黄麴
色素 (mg/100g)	-	-	61	82	81
抗酸化活性	7	8	43	61	17

抗酸化活性：DPPHラジカル消去活性 ($\mu\text{mol-Trolox}$ 相当量/g)

表8 現場仕込み試験で得たもろみ末の抗酸化活性

	黒米		赤米	
	黄麴	白麴	黄麴	白麴
色素 (mg/100g)	7	1	92	46
抗酸化活性	18	47	25	17

抗酸化活性：DPPHラジカル消去活性 ($\mu\text{mol-Trolox}$ 相当量/g)

去活性で評価した。原料（玄米）の抗酸化活性を調べた結果を表6に示した。白米に対して有色米で高く、中でも色素量が最も多かった黒米で高かった。

次に、小仕込み試験及び現場仕込み試験で得たもろみ末の抗酸化活性を調べた結果を表7及び表8に示した。小仕込み試験の結果（表7）では、原料の結果と同様に白米のもろみ末で低いのにに対して有色米のもろみ末で高く、特に、赤米よりも黒米もろみ末の方が抗酸化活性は高かった。一方、現場仕込み試験（表8）では、小仕込み試験の結果と異なり、黒米もろみ末で高い抗酸化活性を明らかに示すことはなかった。色素成分は抗酸化活性を示すが、今回の小仕込み試験及び現場仕込み試験では、色素量に相応した抗酸化活性は見られず、抗酸化活性を色素量だけで関連づけることは出来なかった。麴の種類を比較すると、黒米もろみ末の抗酸化活性は白麴>黄麴（小仕込み試験及び現場仕込み試験に共通）であったが、赤米もろみ末では黄麴>白麴（現場仕込み試験）であった。

もろみ末は糖質やタンパク以外に原料由来の食物繊維、ビタミン、ミネラル、他にも菌体や発酵代謝産物を豊富に含み、血糖改善作用、皮膚疾患の改善、便秘改善等に寄与していることが報告されている¹⁰⁾。もろみ末に抗酸化活性があることは知られているが¹¹⁾、今回の結果で、白色米よりも有色米のもろみ末でDPPHラジカル消去活性が高く、特に赤米よりも黒米でその効果が高いことが示された。しかし、DPPHラジカル消去活性試験では、測定法に従って40%エタノール抽出物の抗酸化活性を調べているため、難水溶性のプロアントシアニジンの場合、抽出が不十分となり、DPPHラジカル消去活性が低くなった可能性がある。抗酸化能は測定法で変化することから、別な測定法も併せて検討

する必要があった。有色米もろみ末は機能性色素を含んでいることから、白米もろみ末以上の機能を有することが期待される。また、共通した機能性以外に各色素固有の機能性をもっていることから、今後の機能性研究において、赤米もろみ末と黒米もろみ末を個別に検討していく必要がある。

なお、食酢品質表示基準では米黒酢の定義に米（玄米のぬか層をすべて取り除いて精白したものを除く）の使用量が1Lにつき180g以上であって、かつ、発酵及び熟成によって褐色又は黒褐色に着色したものと定められているが、有色米を用いてもこの基準を満足すれば一括表示に「米黒酢」の名称を記載できる。

4. 結 言

黒米、赤米を用いて醸造酢を試作し、醸造酢並びにもろみ末の色素に起因する成分的な特徴について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 赤米の玄米は糖化が困難であるが、傷をつける程度に少し搗精することで十分に糖化できる。
- (2) 黒米を用いた醸造酢製造において、黄麴より白麴の方が原料から溶出する赤色色素（アントシアニン）の色調を長く保持できた。
- (3) もろみ末にはアントシアニンやプロアントシアニジンが残存し、白米よりも高い抗酸化活性を示した。

謝 辞

鹿児島県農業開発総合センター園芸作物部作物研究室に有色米を提供していただいた。また、坂元醸造(株)には現場仕込み試験、さらにもろみの成分分析を通して壺の管理をしていただいた。深く感謝致します。

参考文献

- 1) 大庭理一郎，五十嵐喜治，津久井亜紀夫：“アントシアニン”，建帛社(2002)p. 103-186
- 2) “機能性農産物を活用するために（テキスト）”，農研機構食品総合研究所，果樹研究所，野菜茶業研究所(2013)p. 32
- 3) 川岸舜朗，中村良：“新しい食品化学”，三共出版(2007)p. 124-125
- 4) 松永一彦，下野かおり，瀬戸口眞治：鹿児島県工業技術センター研究報告，25，9(2011)
- 5) 日本食品科学工学会 新・食品分析法編集委員会編 “新・食品分析法” 光琳(1996) p. 656
- 6) 沖智之：日本醸造協会誌，109(9)，241-243(2014)
- 7) 篠原和毅，鈴木建夫，上野川修一編著 “食品機能研究法” 光琳(2000)p. 218-220

- 8) 吉村浩三, 岩屋あまね, 下野かおり, 間世田春作: 鹿児島県工業技術センター研究報告, **13**, 9-14(1999)
- 9) 長野正信, 平成21年度九州・沖縄地域食品・流通・加工関係研究会第19回研究成果発表会予稿集, 9(2009)
- 10) 有村勝男: NEW FOOD INDUSTRY, **47**(11), 15-18(2005)
- 11) 蟹江松雄: “福山の黒酢” 農山漁村文化協会(1989)
p. 45-49

