

クエン酸含有柿酢の製造

山下浩一^{*1)}、山中信介^{*2)}

Manufacture of persimmon vinegar containing citric acid

YAMASHITA Hirokazu^{*1)} and YAMANAKA Shinsuke^{*2)}

As development of the healthily good drink using persimmon fruits made in Nara prefecture, persimmon vinegar containing citric acid by shochu-koji use was manufactured, and the influence of the citric acid to acetic acid fermentation and the citric acid content in persimmon vinegar were examined. The results were obtained as follows. 1) The shochu-koji containing the citric acid of 16 mg/g was obtained by use of *Aspergillus kawachii*. 2) Some kinds of persimmon wine containing citric acid of 3500-7080 ppm were manufactured by use of the shochu-koji. 3) At the time of persimmon vinegar manufacture, when citric acid concentration was 0.5% or less, it went on without inhibiting acetic acid fermentation. 4) Acetic acid fermentation was performed using the wine mentioned above, and then some kinds of persimmon vinegar containing citric acid of 940-1440 ppm were manufactured.

1. 緒言

クエン酸は柑橘類に主として含まれている酸味の強い成分であり、また、食品添加物としても、清涼飲料水、果汁、ゼリー、ジャム、ドロップなどの酸味料や医薬用として広く用いられている¹⁾。近年、このクエン酸が疲労回復など健康により有機酸として注目されている。例えば、クエン酸は油脂類に対してそれ自身には酸化防止作用はないが、酸化防止剤と併用された場合にその効果を著しく増強する相乗剤（シネルギスト）として用いられる²⁾。河村らは、油脂類の酸化防止におけるシネルギスト効果について調理の実用条件で検討し、ショウガとクエン酸の併用により、脂質酸化防止効果が顕著になることを明らかにした³⁾。また、クエン酸はキレート作用をもつため、油脂中において酸化を促進する金属とキレート化合物を作ることによってその触媒作用を不活性化する効果⁴⁾や、体内でのカルシウムの吸収促進効果⁵⁾があるとされている。さらに、クエン酸は細胞内においてエネルギー生産等に関わるTCA回路の中で働く有機酸の一つであるため、この反応を円滑に行わせるにはクエン酸の摂取が有効であるとも言われている。泡盛蒸留廃液を有効利用した麹黒酢（もろみ酸）⁶⁾など、クエン酸を主成分とする清涼飲料や調味料も数多く商品化されている。

一方、富有柿は主要な本県特産果実の一つであり、そのほとんどが生食用に出荷されている。当センターでは、以前より柿の食品加工への利用を目的に柿ワインの開発を行い⁷⁻¹⁰⁾、商品化に至った。しかしながら、生産過剰や規格外品の増加等の理由から、更なる食品加工への利用が要望されている。

そこで、本研究では、本県特産富有柿を利用した機能性飲料の開発として、クエン酸を含有する柿酢の製造を検討した。クエン酸添加方法としては、クエン酸を生産する焼酎用麹かびを使用することとし、アルコール発酵、および酢酸発酵を順に行わせ、柿酢の醸造を行った。その結果、風味良好なクエン酸含有柿酢を製造することができたので報告する。

2. 実験方法

2.1 原料および前処理

柿果実は本県産富有柿を使用し、へたの部分を取り除いた後破碎したものを使用した。

2.2 使用菌株

焼酎用麹菌は市販の白麹菌 *Aspergillus kawachii*（樋口松之助商店製）を、アルコール発酵酵母は *Saccharomyces cerevisiae*（協会酵母ブドウ酒用4号）を、酢酸菌は *Acetobacter aceti* (IFO3283)を使用した。

2.3 焼酎麹の製造

麹米は酒造用の80%精白米を用いた。ステンレスポットに蒸し米を入れて種麹を接種し、湿度90%に保った恒温恒湿機（タバイ製）中で製麹した。

2.4 柿果実の酵素処理

酵素処理は、破碎した柿果実に、メタカリ 200ppm と酵素を加え、40℃で20時間保持して行った。酵素はペクチナーゼA「アマノ」（天野エンザイム製）を使用した。

^{*1)}食品技術チーム（現在、食品・毛皮革技術チーム） ^{*2)}食品技術チーム（現在、企画・交流支援チーム）

3. 結果および考察

2.5 アルコール発酵

アルコール発酵は、ステンレスポットを使用し、酒母を原料の3%添加して20で10日間静置して行った。酒母は、オートクレーブ滅菌した柿果汁に酵母を接種し、30で1日振とう培養したものをを用いた。

2.6 酢酸発酵

酢酸発酵は、1L容のガラスビーカーを使用して行った。まず、酢酸菌を古田ら¹¹⁾の清酒培地(清酒70ml、水100ml、MgSO₄·7H₂O 0.1g、KCl 0.2g)10mlで30、1日間振盪培養して酢酸菌培養液を作製した。次に、柿ワインに水を加えてアルコール濃度を4%に調製し、酢酸を1%、グルコースを2%となるように添加した変性柿ワイン500mlを作製し、そのうちの50mlと酢酸菌培養液を混合して30で4日間静置発酵させた。その後、残りの変性柿ワイン450mlを添加して、30で静置発酵を行った。アルコール濃度が0.1%以下になった時点で発酵を終了させた。

2.7 成分分析

焼酎麹、および柿ワインの酸度は国税庁所定分析法¹²⁾に基づいて分析した。アルコールの分析は酸化法にて行った。クエン酸、および酢酸の分析は島津製作所製有機酸分析システムにより行い、分析条件は既報¹³⁾に準じた。pHの測定はpHメーター(東亜電波工業製)を使用した。直接還元糖はフェーリング・レーマン・ショール法により分析し、グルコースの量として算出した¹⁴⁾。

3.1 焼酎麹の製造

焼酎麹は黄麹と異なり生酸性があり、クエン酸をつくることが知られている。焼酎麹のクエン酸量の大半は製麹後半の仕舞仕事後につくられ、その品温経過に大きく影響される。すなわち、後半低温経過をとった場合にクエン酸量が多くなり、高温経過をとった場合にはクエン酸量が少なくなることが知られている¹⁵⁾。製麹時の温度経過をFig.1に示すが、クエン酸を多く生産させるために仕舞仕事を33と低温経過をとるように設定した。得られた麹を分析したところ、酸度は5.1、クエン酸含有量は16mg/g 麹であった。以後はこの焼酎麹を使用してクエン酸含有飲料の製造試験を行った。

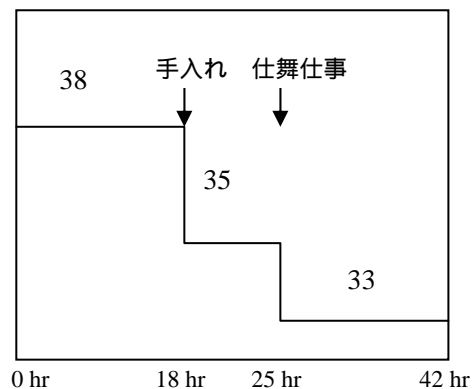


Fig. 1 Time course of shochu-koji making.

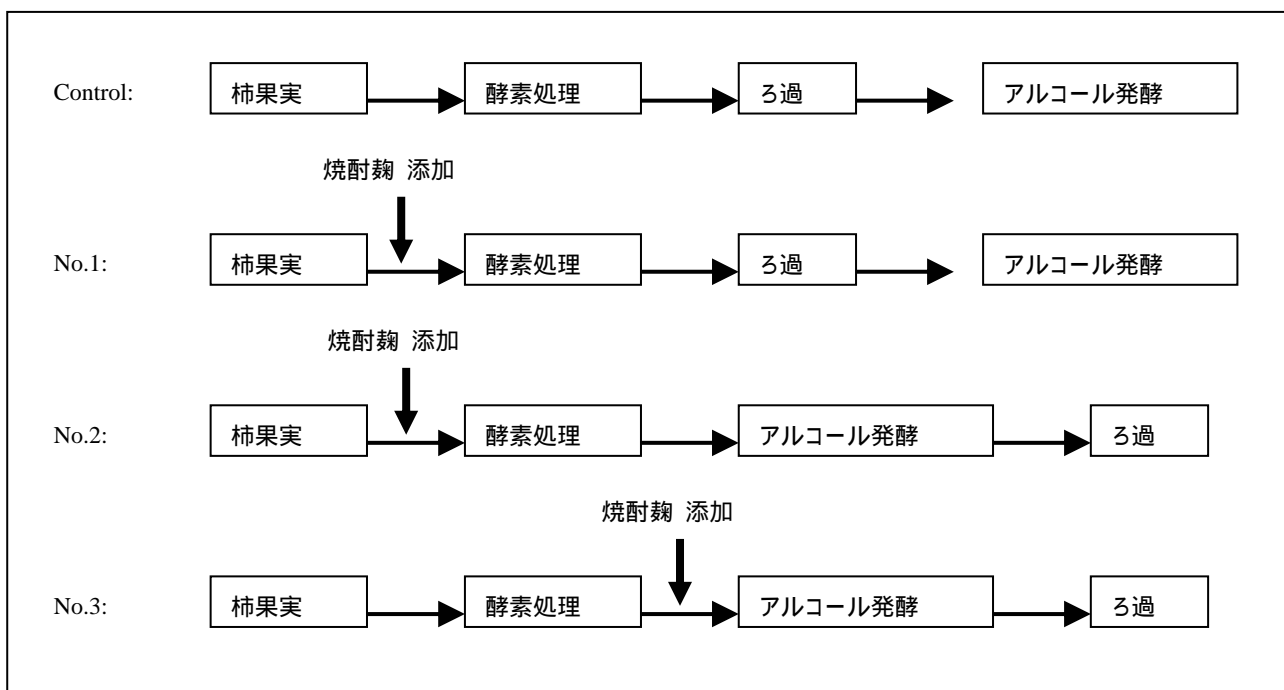


Fig. 2 Methods of making persimmon wine containing citric acid.

3.2 クエン酸含有柿ワインの製造

柿酢原料としてのクエン酸含有柿ワインの製造試験を行った。Fig.2 に示すように、焼酎麹の添加時期やろ過の時期を変えた3通りの方法で実施した。コントロール、No.1、およびNo.2の原料配合をTable 1に示す。No.1は、柿果実の酵素処理時に焼酎用麹を20%添加し、酵素処理後にろ過してからアルコール発酵させた。No.2は、柿果実の酵素処理時に焼酎用麹を20%添加し、ろ過せずにアルコール発酵させた。No. 3A、およびNo. 3Bの原料配合をTable 2に示す。No. 3A、および3Bは、柿果実を酵素処理した後に焼酎用麹をそれぞれ20%、40%添加し、アルコール発酵させたものである。アルコール発酵後のクエン酸含有柿ワインの成分をTable 3に示す。焼酎麹を添加しないコントロールについては、アルコールが8.0ml/100ml、クエン酸が780ppmであった。今回使用した柿果汁のクエン酸含量を分析したところ、700ppmであったことから、コントロールについてはクエン酸の大半が果汁由来であろうと考えられる。柿果実の酵素処理時に焼酎用麹を20%添加し、酵素処理後にろ過してからアルコール発酵させたNo.1については、アルコールが12.0 ml/100ml、クエン酸が4390ppm含有する柿ワインが得られた。柿果実の酵素処理時に焼酎用麹を20%添加し、ろ過せずにアルコール発酵させたNo.2については、アルコールが13.6 ml/100ml、クエン酸が3500ppm含有する柿ワインが得られた。No.2はNo.1と比べると、ろ過の時期が遅いために搾汁率が高くなり、その結果、クエン酸濃度が若干低くなるものと考えられた。次に、柿果実を酵素処理した後に焼酎用麹を20%、40%添加し、アルコール発酵させたNo. 3A、および3Bについては、それぞれ、アルコールが14.1、17.6 ml/100ml、クエン酸が4940、7080ppm含有する柿ワインが得られた。焼酎麹の割合が増すと、糖化によってアルコール発酵の糖源が増えるため、アルコール濃度が高くなるものと推察された。食酢製造時には、最初にアルコール発酵を適切に行わせて、酢酸の原料となるエタノールを十分に生産する必要があるが、いずれの方法もアルコール発酵は適切に進行したものと考えられた。

3.3 酢酸発酵におよぼすクエン酸の影響

酢酸菌がアルコールを酢酸に変えるのに関与するアルコールデヒドロゲナーゼは、pHが3付近に低下するのともない、急激に相対活性が低下する¹⁶⁾。そのため、クエン酸含有によるpHの低下が酢酸発酵に影響をおよぼすことが懸念された。そこで、柿酢製造時におけるクエン酸の酢酸発酵に対する影響を調査するため、クエン酸を添加していない柿ワインを用い、種酢の一部、あるいは全量をクエン酸に代えて酢酸発酵試験を行った。その結果をFig.3に示す。種酢に占めるクエン酸の割合が高くなるほどpHが低くなり、クエン酸濃度が1%の時、pHは2.8となつて酢酸発酵が起こらなくなることがわかった。一方、クエ

Table 1 Proportions of raw materials for brewing persimmon wine of Control, No.1, and No.2.

Lot No.	Persimmon fruits (g)	Pectinase (g)	Shochu-Koji (g)
Control	600	0.15	0
No.1, No.2	600	0.15	120

Table 2 Proportions of raw materials for brewing persimmon wine of No.3A and No.3B.

Lot No.	Persimmon paste (ml)	Shochu-Koji (g)
No.3A	500	100
No.3B	500	200

Table 3 Component of persimmon wine containing citric acid.

Lot No.	Alcohol (ml/100ml)	pH	Acidity (ml)	Brix	Citric acid (ppm)
Control	8.0	4.0	4.7	5.6	780
No.1	12.0	3.8	9.7	8.8	4390
No.2	13.6	3.7	9.7	8.8	3500
No.3A	14.1	3.7	11.4	8.6	4940
No.3B	17.6	3.7	15.0	11.2	7080

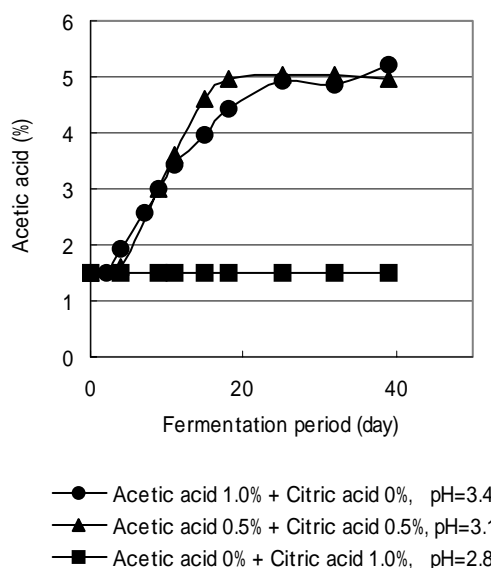


Fig. 3 The influence of citric acid on the fermentation of persimmon vinegar.

ン酸濃度が 0.5%以下であれば、酢酸発酵は阻害されずに進行することが判明した。

3.4 クエン酸含有柿酢の製造

製造したクエン酸含有柿ワインを原料に用いて、クエン酸含有柿酢の製造を行った。加水により各ロットのアルコール濃度を 4%に調製し、酢酸を 1%、グルコースを 2%添加して酢酸発酵を行わせた。酢酸発酵前後の成分を Table 4 に示す。いずれのロットも、酢酸発酵前の pH は 3.1~3.3 とコントロールの 3.4 に比べてやや低かったが、酢酸発酵は順調に進行し、開始後 25 日以内に発酵が完了した。コントロールについては、酢酸が 4.3 g/100ml、クエン酸が 390ppm であった。これに対し、No.1 については、酢酸が 4.1 g/100ml、クエン酸が 1340 ppm 含有する柿酢が、また、No.2 については、酢酸が 4.4 g/100ml、クエン酸が 940 ppm 含有する柿酢が得られた。No. 3A、および 3B については、酢酸がいずれも 4.5 g/100ml、クエン酸がそれぞれ 1250、1440 ppm 含有する柿酢が得られたが、焼酎麹の割合を増加させて柿ワインの段階でクエン酸濃度が高くなっても、同時にアルコール濃度も高くなることから、酢酸発酵前の加水量が多くなるため、柿酢の段階でのクエン酸濃度に大きな違いは見られなかった。いずれの柿酢についても、味はさっぱりとしていて、クエン酸を含まないコントロールと比べて風味にそん色のないものばかりであった。以上の結果から、クエン酸添加方法としての焼酎麹の使用は有効であると考えられた。

4. 結言

本県特産富有柿を利用した機能性飲料の開発として、焼酎麹使用によるクエン酸含有柿酢の製造を行い、酢酸発酵へのクエン酸の影響、および柿酢中のクエン酸含量等について検討した。

- (1) 白麹菌を用いて焼酎麹を製造し、後半低温経過をとることにより、クエン酸含有量 16mg/g の麹を得た。

- (2) 柿果実と焼酎麹を使用してクエン酸を含有する柿ワインの製造を行った。その結果、クエン酸を 3500~7080ppm 含有する柿ワインが得られた。
- (3) 柿酢製造時におけるクエン酸の酢酸発酵に対する影響を調査するため、種酢の一部、あるいは全量をクエン酸に代えて酢酸発酵試験を行った。その結果、クエン酸濃度 0.5%以下であれば酢酸発酵が阻害されずに進行することがわかった。
- (4) クエン酸含有柿ワインを使用して酢酸発酵を行い、クエン酸含有柿酢の製造を行った。酢酸発酵の結果、クエン酸を 940~1440ppm 含有する柿酢が得られた。いずれの柿酢についても、クエン酸を含まないものと比べて風味にそん色のないものばかりであった。

参考文献

- 1) 河野友美：「調味料」, 真珠書院 p.82 (1979)
- 2) 柴沼忠三, 綾野雄幸：「要説食品化学」, 真珠書院 p.135 (1974)
- 3) 河村フジ子, 中村まゆみ：調理科学, 27, (4), 260~264 (1994)
- 4) 太田静行：「油脂食品の劣化とその防止」, 幸書房 p.136 (1977)
- 5) (株)ポッカコーポレーション発表資料より：食の科学 267, 102~112, (2000)
- 6) 石川信夫：醸協, 95, (7), 520~525 (2000)
- 7) 川西祐成, 山中信介, 松沢一幸：奈良工試研報, 11, 7~9 (1985)
- 8) 川西祐成, 山中信介, 松沢一幸：奈良工試研報, 11, 10~13 (1985)
- 9) 川西祐成, 山中信介, 松沢一幸：奈良工試研報, 13, 21~23 (1987)
- 10) 川西祐成, 山中信介, 松沢一幸：奈良工試研報, 13, 24~27 (1987)
- 11) 古田道夫, 浅野聡, 松本伊左尾, 今井誠一：新潟食品

Table 4 Component of persimmon vinegar containing citric acid.

Lot No.	Before fermentation			After fermentation				
	Alcohol (ml/100ml)	Acetic acid (g/100ml)	pH	Alcohol (ml/100ml)	Acetic acid (g/100ml)	pH	Reducing sugar (g/100ml)	Citric acid (ppm)
Control	4.0	1.0	3.4	0.1	4.3	3.1	2.3	390
No.1	4.0	1.0	3.3	0.1	4.1	2.9	2.1	1340
No.2	4.0	1.0	3.1	0.1	4.4	2.8	2.0	940
No.3A	4.0	1.0	3.1	0.1	4.5	2.8	1.9	1250
No.3B	4.0	1.0	3.1	0.0	4.5	2.8	2.0	1440

研報, 22, 1 (1987)

- 12) (財)日本醸造協会：第4回改正国税庁所定分析法
注解 p.221 (2000)
- 13) 松沢一幸, 山下浩一, 山中信介：奈良工試研報, 18, 28
~ 35 (1992)
- 14) (財)日本醤油研究所：しょうゆ試験法 p.12 (1985)
- 15) (財)日本醸造協会：しょうちゅう醸造技術 p.23
(1985)
- 16) 飴山實, 大塚滋：「酢の科学」p.137, 朝倉書店 (1990)