

酒もろみからの高アミノ酸含有食酢の製造

田中 健^{*1)}、西崎文裕^{*2)}、大西甚吾^{*2)}、松澤一幸^{*1)}

Production of high amino acid content vinegar from rice mash

TANAKA Takeshi^{*1)}, NISHIZAKI Yasuhiro^{*2)}, OHNISHI Jingo^{*2)} and MATSUZAWA Kazuyuki^{*1)}

An improved method is proposed for production high amino acid content vinegar from rice mash. In this method, the mash content is used to enhance the content of nitrogen in vinegar for the alcoholic fermentation process of rice. Breeding of vinegar is carried out for seed vinegar, mash and water with the volume ratio 1:1:1. The result shows that amino acidity is 5.4 at 0 day and is 8.4 after 42 days, and this effect is cleared to be reinforced by the proteolytic enzyme added. The total volume of breeding of vinegar without using enzyme is 1116L in the manufacturing plant. Amino acidity and kjeldahl nitrogen are 7.1 and 0.200g/100ml after 7th days, and are 8.1 and 0.226/100ml after 69 days. The result shows that amino acidity and kjeldahl nitrogen have increased 14% and 13%, respectively.

1. 緒言

高窒素含有食酢と言えば、黒酢である。特に壺黒酢は壺に原料の玄米や麹、酵母を加え、長期間保存熟成し、アルコール発酵と酢酸発酵を同時に行う。原料中の窒素を効率良く利用でき、高濃度の窒素含有食酢の製造が可能である。

一方、アルコール発酵と酢酸発酵を別に行う二段階製造法は、原料の玄米又は白米をアルコール発酵させ、醪を絞ってできた酒を酢酸発酵して酢を製造する。従って、アルコール発酵過程に副産物として醪固形分を生成する。この醪固形分は窒素分を多く含み^{1)・2)}、アルコール分を回収後、その一部が利用されるが、大部分は廃棄物となる。また、酒の造り方は清酒の製造法とほぼ同じで、窒素分の利用効率は高いとはいえない。酒を酢酸発酵することから、酒の窒素分濃度によって、製品中の窒素分濃度はほぼ決定する。そこで、原料酒の製造時に生成する醪固形分の窒素分を有効利用した高濃度アミノ酸含有食酢の製造を検討した。

2. 調査方法

2.1 試薬

蛋白質分解酵素として天野エンザイム株式会社製のプロテアーゼM「アマノ」G、ニューラーゼF3G、ペプチダーゼRを使用した。

2.2 試料

米酢原料のアルコール発酵過程で出来た白米醪を用いた。醪 100ml を遠心分離器で 3000rpm、15 分間遠心分離後の上澄水は 63ml で、上澄水のアミノ酸度は 14.2、アルコールは 20.1%であった。

種酢には酸度 6.3%、アミノ酸度 0.6 のアルコール酢を用いた。

2.3 酢の製造

酢の仕込みは、醪：水：種酢がほぼ 1：1：1 の容量比となるように加え、静置法で酢を製造した。また、酢酸発酵と窒素分濃度の変化を調べるために pH、酸度、アミノ酸度、ケルダール窒素を適宜測定した。

3. 結果及び考察

3.1 窒素濃度の指標の検討

酢の窒素成分は主としてケルダール法によって測定され

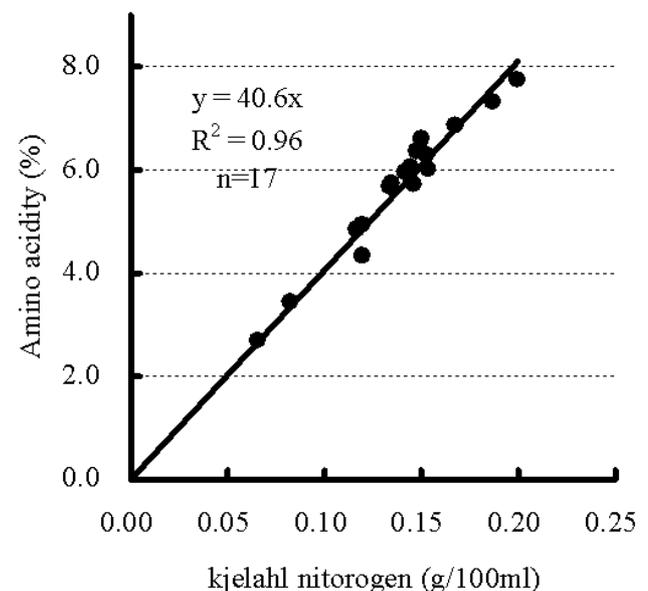


Fig.1 Relationship of amino acidity and kjeldahl nitrogen.

*1) 食品・毛皮革技術チーム *2) ミヅホ株式会社

ている。しかし、前処理が煩雑で測定結果ができるまでには時間がかかる。そこで、酢製造時の窒素管理にケルダール窒素にかわる迅速な指標を検討した。アミノ酸度は試料液を分取後、滴定によって短時間に測定できる。そこで、アミノ酸度とケルダール窒素との関係を見たところ、Fig.1のように、アミノ酸度=ケルダール窒素×40.6、(n=17, r²=0.96)の良好な関係が得られた。そこで酢製造時の窒素管理はアミノ酸度で行うことにした。

3.2 酢酸発酵法の検討

今回用いた醪を 3000rpm、15 分間遠心分離すると 63%の水溶液が得られた。この水溶液は 20.1%のアルコールを含んでいるが、このアルコールと水は酢酸発酵に利用されるので、計算上、仕込み時のアルコールと水分量に加えた。

仕込み割合は実プラントでの製造とほぼ同じ割合となるように種酢と水を加えた。また、種酢はなるべく少量としたいことから、種酢の量を変化させた (Table 1)。

Table 1 Material components in each sample.

Materials	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Mash (ml)	100	100	100	100	100
Seed vinegar (ml)	77.0	38.5	19.3	9.6	4.8
Water (ml)	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8
Total (ml)	276	237	218	208	204

No.1 は実プラントで製造している米酢の混合割合とほぼ同じであるが、No.2 から種酢の量を少なくし、pH を指標として酢酸発酵の状態を観察した (Fig.1)。No.1~3 では一週間後には pH が 3.2 程度まで低下し、順調な経過を示した。しかし、うばの形成は No.1~2 で 3 日後、No.3 は 5 日後と No.3 は 2 日程うばの形成が遅れた。種酢の添加量が少なかったこと、仕込み時のアルコール濃度が 7.0% と高かったことが影響しているのかもしれない。No.4 の仕込み時のアルコール濃度は 7.4%、No.5 で 7.6% であるが、No.3 同様に 5 日後にはうばの形成が見られた。しかし、pH の低下は遅かった (Fig.2)。種酢の添加量が少なく酢酸発酵が緩やかであったことが主因と考えられる。また、No.1~2 を除いて、仕込み時に表層水はほとんど無くうばを形成しにくかった可能性もある。これらから、醪 1 に対して全量はその 3 倍以上であることが望ましいことがわかった。また、No.1 では 23 日後の pH は 3.06、酸度は 7.12 と 51 日後の pH 3.05、酸度 7.13 とほぼ変わらず、3 週間ほどで酢はできあがっていたと思われる。また、No.3~5 では 3 週間経過後 pH は徐々に上昇し、酸度も低下した。

その原因として、pH 測定時のうばの破損や、こんにやく菌の発生が考えられた。こんにやく菌が生じた場合には、うばの入れ替え、酢酸発酵の終了後にはうばの除去など適切な処置を行うことが必要であった。また、今回のもろみを使用した酢酸発酵で良好な結果が得られた、No.1 の仕込み

時の酸度は 1.7%、No.2 で 1.0% であり、仕込み時の酸度 1% 以上で、こんにやく菌の発生は最も遅く、最適な仕込み条件であるのかもしれない。

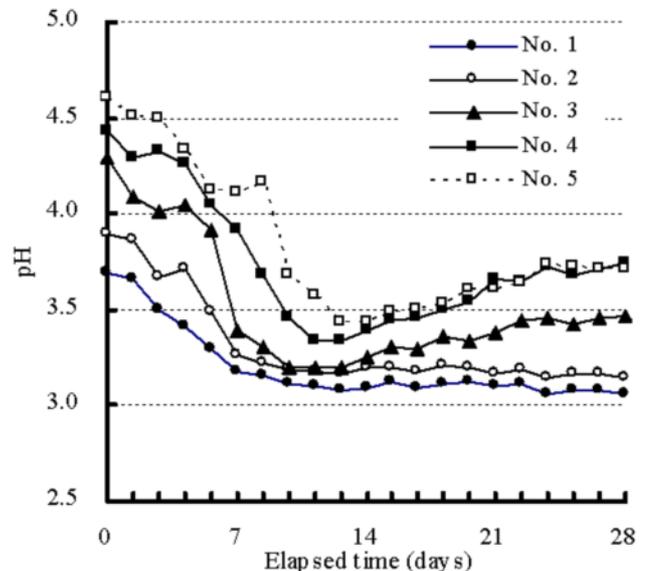


Fig.2 Changes of pH in production of rice-vinegar from mash.

3.3 酢酸発酵による pH、アミノ酸度、酸度の変化と酵素の効果

次に、酢酸発酵の仕込みは、醪に対して全量が 3 倍以上になることが望ましいことから、醪に少量の酒と水を加えて、全量が醪の 3 倍以上となるようにした。また、同時にタンパク分解酵素を加えて、アミノ酸度が上昇するかどうかを見た。仕込み割合は Table 2 の通りである。

Table 2 Material components and parameters in each sample.

Materials	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
Mash (ml)	150	150	150	150	150
Sake (alcohol 20.1%)	15	15	15	15	15
Seed vinegar (ml)	65	65	65	65	65
Water (ml)	245	245	245	245	245
Proteinase (newrase)		0.1			0.1
Proteinase (protease)			0.1		0.1
Peptidase				0.1	0.1
Total (ml)	475	475	475	475	475
pH	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
Amino acidity	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
Acidity (%)	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0
Added 95% alcohol (ml)	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2

仕込み時の酸度は 0.93%、アルコール濃度は 4.85% であるので、できた酢の酸度が 6.5 以上となるように、酸度とアルコールを加えた値が 8% となるように 95% アルコール 10.2ml を適宜、加えた。No.6 から No.10 まで仕込み時の pH は 3.9 であったが、2 週間で pH 3.1 または 3.2 と最も低値となった (Fig.3)。

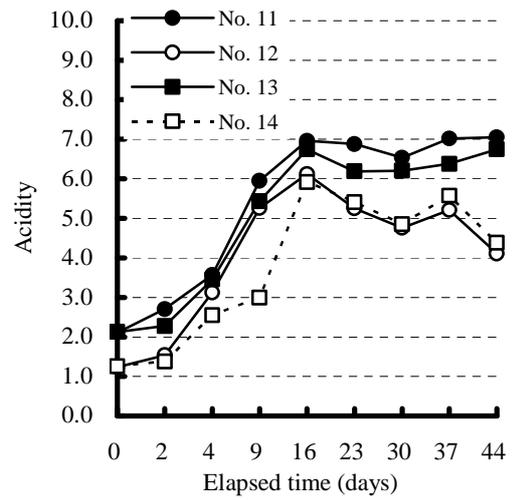
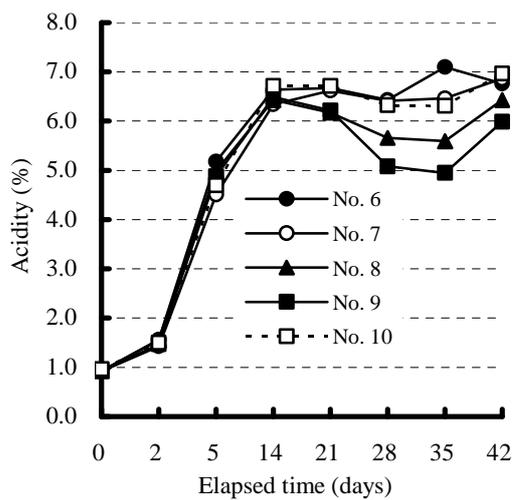
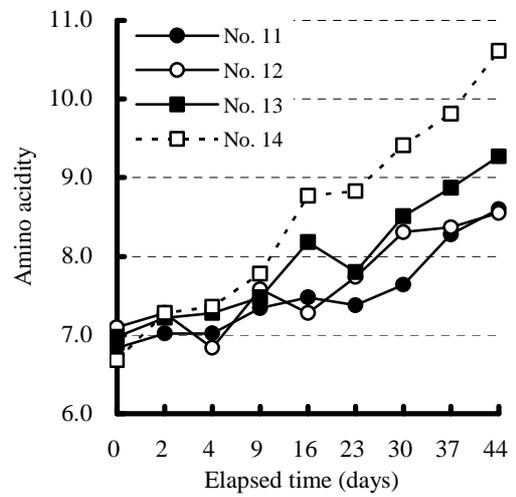
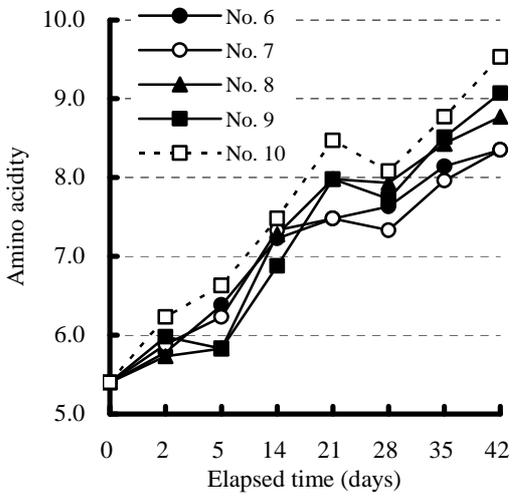
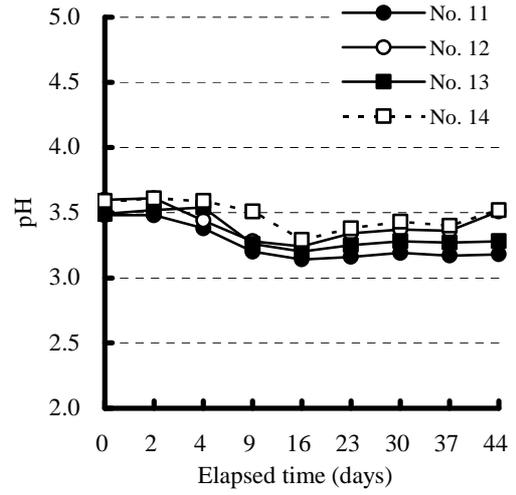
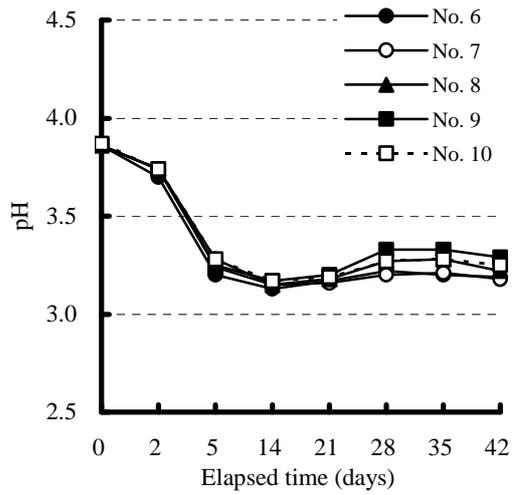


Fig.3 Changes of pH , amino acidity and acidity in production of rice-vinegar from mash

Fig.4 Changes of pH, amino acidity and acidity in production of rice-vinegar from mash

それに伴って酸度の上昇が見られた。しかし、28 日目で No.8、No.9 の酸度が若干低下し、コンニャク菌の発生が見られ、2 回目のアルコールの追加と、うばの交換を行い若干の回復は認められたが完全には回復しなかった。一方、アミノ酸度は徐々に増加し、0 日目の 5.4 に対し、42 日目では酵素を添加しなかった No.6 で 8.4、酵素を添加したグループの No.7 で 8.4、No.8 で 8.8、No.9 で 9.1、No.10 で 9.5 といずれもアミノ酸度の上昇が認められた。また、酵素を添加したグループの No.7 から 10 は No.7 を除いて、添加しなかった No.6 よりもいずれも高値を示した。効果が顕著でなかった No.7 のニューラーゼについては、添加量を増やして詳細に検討した。仕込みは Table3 の通りである。また、酢酸発酵終了後の酸度を 6%以上とするため仕込み時のアルコール濃度と酸度の合計が 8%となるように、50%アルコールを No.11、13 は 20ml、No.12、14 は 41ml を逐次加えた。結果を Fig.4 に示した。ニューラーゼを添加しないグループの No.11 で 0 日目の 5.4 に対し、42 日目では 8.6、同様に No.12 では 7.1 から 8.5 と上昇したが、添加したグループである No.13 では 0 日目の 7.0 に対し、42 日目では 9.3、No.14 では 6.7 から 10.6 と上昇し、添加したグループのアミノ酸度の上昇は添加なしのグループよりも高値となり、ニューラーゼ単独でもアミノ酸度の上昇が認められた。これらのことから、醪から酢を作る場合、醪からアミノ酸が供給され、アミノ酸度の高い酢が製造できることがわかった。また、その効果はタンパク分解酵素の添加によって、増強された。

Table 3 Material components in each sample.

Materials	No.11	No.12	No.13	No.14
Mash (ml)	338	338	338	338
Seed vinegar (ml)	292	146	292	146
Water (ml)	370	495	370	495
Proteinase (newrase)	—	—	0.3	0.3
Total (ml)	1000	979	1000	979
pH	3.5	3.6	3.5	3.6
Amino acidity	6.8	7.1	7.0	6.7
Acidity (%)	2.1	1.2	2.1	1.3
Added 95% alcohol (ml)	20	41	20	41

3.4 実プラントでの醪酢の製造

酒醪を使用すると高アミノ酸度の食酢を製造でき、酵素の使用によって増強されることがわかった。そこで、酵素を使用しなくても、実プラントでどの程度、アミノ酸度の増加が認められるかを調べた。仕込みは酒醪(有効水分 63%、アミノ酸度 14.2、アルコール 20.1%)、黒酢種酢(酸度 5.82、アルコール 0.46%、アミノ酸度 5.8、ケルダール窒素 0.16g/100ml) 及び水を 1 : 1 : 1 で、全量 1116L とした。

結果を Fig.5 に示した。なお、仕込み当日のアミノ酸度

は 7.8、ケルダール窒素 0.22g/100ml と 3 日目よりも高い値であった。通常、実験室ではアミノ酸度、ケルダール窒素ともに、初日が最も低値であるが、実プラントでは異なった現象が見られた。原因は明らかではないが、攪拌が不十分だったのかもしれない。醪を使用しない場合には、このような現象は起こらないことから、アミノ酸度とケルダール窒素の両方を測定し、低値であった 7 日目を初期値とした。アミノ酸度は 3 日目 7.0、7 日目 7.1 (ケルダール窒素 0.200g/100ml) で以後、徐々に上昇し、69 日目で 8.1 (ケルダール窒素 0.226g/100ml)、150 日目で 9.6 (ケルダール窒素 0.231g/100ml) となった。しかし、69 日目以後はアミノ酸度の上昇の割にケルダール窒素はあまり上昇しなかった。従って、69 日目で 7 日目と比較してアミノ酸度で 15%、ケルダール窒素で 13%、同様に、150 日目で、アミノ酸度 35%、ケルダール窒素 16% の増加であった。また、150 日目で上澄み液をそのまま測定した場合はアミノ酸度 9.8、ケルダール窒素 0.28g/100ml であったが、No.5C ろ紙でろ過したものはアミノ酸度 9.6、ケルダール窒素 0.23g/100ml であり、No.5C ろ紙にかかるような窒素を含有する微細粒子が多く生成しており、ペプチダーゼのようなタンパク分解酵素を使用すると溶解性のケルダール窒素がさらに高くなる可能性もあると考えられる。

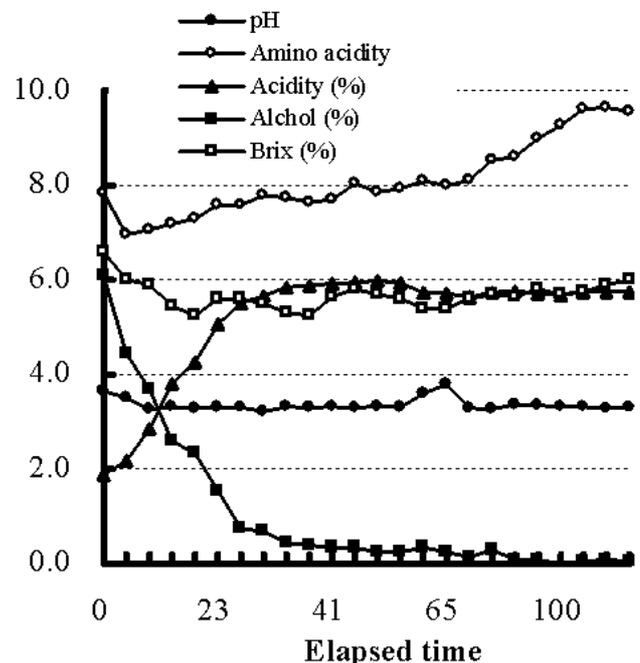


Fig.5 Changes of pH, amino acidity, acidity, alcohol and brix in production of rice-vinegar from mash.

今回の醪を利用した食酢は、窒素分を高濃度に含有しており、高アミノ酸含有食酢、種酢として、また、醪は栄養価が高いので醪酢や、乾燥粉末化してサプリメントにも応用が可能と考えられる。

3.5 今後の課題と問題点

玄米酒を製造後、酢酸発酵させる二段階製造法で高濃度の窒素含有酢を製造するには、醪の使用の有無にかかわらず酢酸発酵の原料である玄米酒の窒素含量を高めることが有効である。従って、酢酸発酵過程のみでなく、アルコール発酵過程での酒の高窒素化の検討も意義がある。また、酢酸発酵過程でタンパク分解酵素を加えることによって醪の窒素利用効率が上がったことから、アルコール発酵過程における酵素の使用もアルコール発酵過程のみでなく、後続く酢酸発酵でも失活せずに残った酵素が有効作用することも考えられる。従って、今後、高濃度の窒素を含む酒の製造についても検討するつもりである。

4. 結言

アルコール発酵工程に生じる醪を酢酸発酵し、醪の窒素分を利用して酢の水溶性窒素分を増加させることができた。

また、タンパク分解酵素の使用は水溶性窒素分の増加効果を増強することがわかった。

本研究は、奈良県産業廃棄物排出抑制等事業の一環として行った。

参考文献

- 1) 田中健、西崎文裕、大西甚吾、松澤一幸：奈良県工業技術センター研究報告,(32),30-31,2006
- 2) 野白喜久雄、小崎道雄、好井久雄、小泉武夫編：改訂 醸造学、講談社、1993