

食酢の不揮発性有機酸に関する研究

(第1報) 市販食酢の有機酸組成について

古川 昌二・上田 隆 蔵

Studies on Non-volatile Organic Acids in Vinegar (I)

Contents of Non-volatile Organic Acids in Commercial Vinegars

Shozi Furukawa (Osaka Joshigakuen High School)

Ryuzo Ueda (Dept. Ferment. Tech., Facult. Engin., Osaka Univ.)

The contents of non-volatile organic acids in commercial vinegars were determined by partition chromatography using silica gel. Grade I, Grade II, and Grade III rice vinegars, Cider vinegar, and malt vinegar were used as samples. 11 samples were used in all, and the results obtained were as follows.

Among non-volatile organic acids, fumaric, α -ketoglutaric, lactic, succinic, pyrroglutamic, glycollic, malic, citric, tartaric, and four unidentified acids were found in the vinegars.

Of the three rice vinegars, Grade I contained the largest amounts of non-volatile organic acid (25.0-67.5 mg per 100ml), followed by Grade II and Grade III.

Lactic and succinic acids were found to be contained in large amounts in rice vinegars. Pyrroglutamic, glycollic, and malic acid contents in Grade I were somewhat larger than in other Grades.

The rice vinegars manufactured by A-Brewery contained larger amounts of non-volatile organic acid than those of the other two breweries (B and C) in each Grade. And in the vinegars by A and C-Breweries (especially in C's) the quantity of lactic acid was larger than that of succinic acid, while the former was smaller than the latter in vinegars by B-Brewery.

Cider, wine, and malt vinegars had the same amounts of non-volatile organic acid as Grade I, but as to individual acids,

they differed considerably: malic acid was found to be contained in large amounts in cider vinegar; tartaric, citric, and malic acids, in wine vinegar; lactic and malic acids, in malt vinegar.

緒 言

食酢の有機酸としては、勿論醋酸が主要なものであることは明らかであるが、不揮発性有機酸も量的には少ないけれども、呈味成分として欠くべからざるものと思われる。食酢中の不揮発性有機酸に関する研究は比較的少なく、乳酸、コハク酸、グルコン酸などの存在が指摘されている程度である。

著者らは、すでに上田等¹⁻³⁾が醸造食品中の有機酸分析に使用しているシリカゲルによる partition chromatography を用い、市販食酢11種について不揮発性有機酸組成を調べたので報告する。

実 験 の 部

〔I〕 実験方法

(1) 試料および試料の一般分析 実験に供した試料はすべて市販のもので、rice vinegar 8種および cider vinegar, wine vinegar, malt vinegar 各々1種、合計11種であった。Rice vinegar は価格によって Grade I, Grade II, Grade III に分類した。このうち、Grade I は米酢として市販されているものである。

Table 1. Analyses of general components in commercial vinegars (g/100ml)

Sample No.	Type of vinegar	Brewery	Specific gravity	Total acidity	Reducing sugar	Total nitrogen	Exis	Ash	
4	Rice vinegar	Grade I	A	1.017	4.533	1.271	0.012	2.454	0.078
5		Grade I	B	1.009	4.411	0.059	0.012	0.471	0.082
6		Grade I	C	1.022	4.349	4.519	0.013	4.301	0.268
1		Grade II	A	1.009	4.374	0.200	0.001	0.538	0.087
2		Grade II	B	1.008	4.411	0.020	0.003	0.327	0.077
3		Grade II	C	1.008	4.104	0.698	0.010	0.867	0.077
7		Grade III	A	1.012	4.043	—	0.001	0.762	0.226
9		Grade III	C	1.012	4.533	0.144	0.004	0.857	0.112
10		Cider vine.	A	1.011	4.717	0.522	0.004	1.257	0.087
11	Wine vine.	D	1.020	4.901	3.791	0.003	3.650	0.118	
12	Malt vine.	D	1.015	4.962	1.407	0.017	2.660	0.150	

試料の一般分析は常法⁴⁾により行なった。この結果は Table 1 に示した。

(2) 有機酸の分析

(a) 有機酸試料の調製 食酢では、不揮発性有機酸量にくらべて醋酸含量が圧倒的に多いことが想像されたので、まず水蒸気蒸溜を行なって大部分の醋酸を除去した後、イオン交換樹脂を用いる方法³⁾により有機酸試料を調製した。すなわち、試料 200ml をとり、水蒸気蒸溜を行ない。残溜液 (250~300ml) を Amberlite IR 120 を通して遊離酸となし、次いで流出液を Amberlite IR 45 を通して酸を吸着させ、充分カラムを洗滌後 2% NaOH にて酸を溶出させ、再び Amberlite IR 120 を通して過剰のアカルリを除去し、pH7.6 となし減圧濃縮し、 H_2SO_4 にて pH2.0 とし、全容量を一定容量となし展開試料とした。

(b) 有機酸の partition chromatography 有機酸の定量は、豊島⁵⁾らの用いているシリカゲルによる partition chromatography によった。本方法は、C. Marvel の方法⁶⁾に準じたものであるが、本方法によっては、コハク酸と乳酸の分離は不可能であるので、この分離定量は Bullen⁷⁾の方法に準じて行なった。

フマル酸、蟻酸区分は両者を分離定量しなかったので、フマル酸としてあらわした。したがって、不揮発性有機酸総量の中には、ごく少量の蟻酸が含まれている。また、未知酸は乳酸としてあらわした。

(c) 有機酸の確認 有機酸の確認は主として、食酢の有機酸の chromatogram と既知酸の chromatogram の比較により行なった。更に、流出ピークの区分を Amberlite IR 120 を通して遊離酸となし、揮発性酸は NaOH にて中和後、不揮発性酸はそのまま濃縮して、濃縮試料を得、paper chromatography を行なった。すなわち、揮発酸は n-ブタノール-エチルアルコール-3N アンモニア (4:1:5) にて展開し、0.04% プロムチモール・ブリューのアルコール溶液にて発色し、不揮発性酸はイソアルコール-蟻酸 (95:5) あるいは n-ブタノール-蟻酸-水 (4:1.5:1) にて展開し、0.04% プロム・チモール・ブリューのアルコール溶液にて発色した⁴⁾。

各試料は標準試料のスポットと比較して確認を行なった。

〔II〕 結果および考察

(1) 市販食酢中に存在する不揮発性有機酸の確認 市販食酢中の有機酸の chromatogram の例を Fig. 1 に示した。

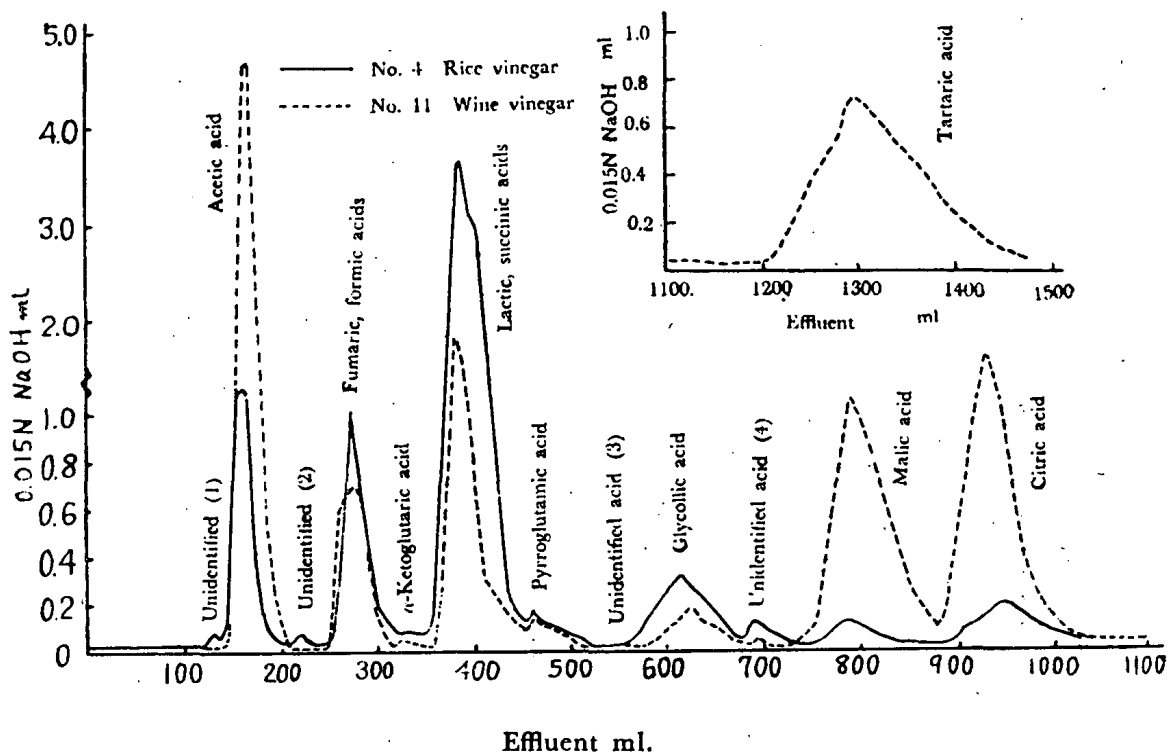


Fig. 1. Chromatograms of organic acids in vinegars (Sample Nn. 4 and 11)

11種の試料について、chromatogramの結果から流出してくる明瞭なピークは13個であった。このうち、2個のピークは既知酸のchromatogramと一致するものがないので、未知酸としてあらわした。他の11個のピークは既知酸のchromatogramと比較して、レブリン酸、醋酸、オキザル醋酸、ピルビン酸、蟻酸、フマル酸、 α -ケトグルタル酸、コハク酸、乳酸、マロン酸、ピログルタミン酸、アコニット酸、蓼酸、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸の存在を推定し、これらの有機酸を標準試料としてpaper chromatographyにより確認を行なった。この結果より、量的に少ないレブリン酸、オキザル醋酸に相当するピークは、確認しえなかったもので、未知酸とし、他の9個のピークより、醋酸、フマル酸、蟻酸、 α -ケトグルタル酸、グリコール酸、乳酸、コハク酸、ピログルタミン酸、クエン酸、リンゴ酸および酒石酸の存在を認めた。醋酸、蟻酸は一般に行なわれている水蒸気蒸溜によっては残溜液に少量残るようである。

以上のことから市販食酢中の不揮発性有機酸として、フマル酸、 α -ケトグルタル酸、乳酸、コハク酸、ピログルタミン酸、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸および4種の未知酸の存在を認めた。

Table 2. The contents of organic acids in commercial vinegars (mg per 100ml)

Sample No.	Type of vinegar	Brewery	Unidenti- fied (1)	Unidenti- fied (2)	Fumaric	α -keto- glutaric	Lactic	Succinic	Pyro- glutamic	Uniden- tified (3)	Glycollic	Unidenti- fied (4)	Malic	Citric	Tartaric	Total
4	Grade I	A	0.20	0.18	4.85	0.28	30.74	19.57	2.64	—	4.40	1.21	0.86	2.57		67.50
5	Grade I	B	—	0.18	2.70	0.78	6.63	9.21	3.11	—	0.36	0.45	0.65	0.93		25.00
6	Grade I	C	1.39	0.63	2.45	—	27.14	2.19	2.05	—	1.37	0.70	0.79	2.37		41.08
1	Grade II	A	—	—	1.73	—	22.52	17.96	0.77	—	0.08	—	—	1.29		44.35
2	Grade II	B	—	—	2.67	—	1.78	2.28	0.23	—	—	—	—	0.78		7.74
3	Grade II	C	0.22	0.14	0.30	0.07	25.88	0.82	1.56	0.02	2.10	0.22	0.40	1.85		33.58
7	Grade III	A	1.81	0.56	2.34	0.04	22.00	6.54	—	—	0.05	Trace	Trace	0.55		33.89
9	Grade III	C	—	0.13	3.91	0.19	13.50	1.58	2.22	—	0.62	Trace	Trace	1.68		23.83
10	Cider vine.	A	0.10	—	0.43	0.45	3.64	11.88	1.59	1.94	1.22	Trace	6.53	2.64		30.42
11	Wine vine.	D	—	—	3.97	0.05	5.46	8.05	1.84	—	1.88	—	21.89	20.31	27.73	91.18
12	Malt vine.	D	—	—	4.58	0.11	40.26	2.85	5.38	—	3.95	—	6.06	0.69		63.88

(2) 市販食酢の不揮発性有機酸組成 市販食酢11種について、有機酸分析結果を Table 2 に示した。

Rice vinegar の不揮発性有機酸量は 100ml 中 67.5mg から 7.7mg の範囲であり、相当の差異が認められたが、総括的には Grade I が最も高い含有量を示し、Grade II, Grade III の順に低くなっているようである。このことは、会社別にみると一層明瞭であって、A 社では Grade I は 67.50mg, Grade II は 44.35mg, Grade III は 33.89mg であった。また、会社別にみて、A 社の rice vinegar は B 社, C 社のものに比較していずれの Grade においても高い不揮発性有機酸含量を示した。個々の不揮発性有機酸については、rice vinegar の主要なものは、いずれの Grade においても乳酸とコハク酸であった。その他の有機酸については酸量に相当の差異があり、Grade によって明瞭な差はないが、Grade I は他に比較して、ピログルタミン酸、グリコール酸およびリンゴ酸の含有量が高い傾向を示した。α-ケトグルタル酸および未知酸 4 種の酸量は、概して少なく、測定しえない場合も多かった。

一方、cider vinegar, wine vinegar, malt vinegar の総酸量は 30, 42mg より 91.18gm の範囲にあって相当差があるが、rice vinegar との比較では、Grade I に近似している。しかし、個々の有機酸では相当異なる含有量を示した。すなわち、cider vinegar では、リンゴ酸が相当高い値を示し、またコハク酸が乳酸に比較して相当高い値を示した。Wine vinegar では酒石酸、クエン酸、リンゴ酸が高い値を示し、乾酸、コハク酸は概して低い値であった。Malt vinegar では、乳酸、リンゴ酸が高い値を示し、コハク酸は低い値であった。

次に個々の有機酸量の総有機酸量に対する比率を求め、有機酸組成比として Table 3 に示した。Rice vinegar の主要有機酸である乳酸とコハク酸の割合は、Grade I, Grade II, Grade III については差異は認められなかった。しかしながら、会社別にみると、A 社, C 社では、いずれの Grade においても乳酸がコハク酸より高い含有量を示し、特に C 社では、この傾向が明らかであった。これに反し、B 社では、乳酸よりむしろコハク酸が高い含有量を示した。

穀類を原料とした rice vinegar の Grade I および malt vinegar は、果実を原料とした cider vinegar および wine vinegar よりも全窒素が高い値を示した。このような原料の食酢成分への影響については、不揮発性有機酸

Table 3. The ratio of individual non-volatile organic acid contents to the total amount of non-volatile organic acids in commercial vinegars (%)

Sample No.	Type of vinegar	Brewery	Unidentified (1)	Unidentified (2)	Fumaric	α -keto-glutaric	Lactic	Succinic	Pyro-glutamic	Unidentified (3)	Glycollic	Unidentified (4)	Malic	Citric	Tartaric
4	Grade I	A	0.29	0.27	6.78	0.41	45.54	28.99	3.91	—	6.51	1.79	1.27	3.81	
5	Grade I	B	—	0.27	10.80	3.12	26.52	36.84	12.44	—	1.44	1.80	2.60	3.72	
6	Grade I	C	3.38	1.53	5.96	—	66.08	5.33	4.99	—	4.40	1.70	1.94	5.77	
1	Grade II	A	—	—	3.90	—	50.77	40.49	1.73	—	0.18	—	—	2.91	
2	Grade II	B	—	—	35.79	—	22.99	29.43	2.97	—	—	—	—	10.07	
3	Grade II	C	0.65	0.41	0.89	0.21	77.08	2.44	4.56	0.06	6.26	0.65	1.19	5.51	
7	Grade III	A	5.34	1.65	6.90	0.11	64.91	19.29	—	—	0.15	Trace	Trace	1.62	
9	Grade III	C	—	0.54	16.40	0.79	56.65	6.63	5.31	—	2.60	Trace	Trace	7.05	
10	Cider vine.	A	0.29	—	1.41	1.48	11.97	39.05	5.22	6.37	4.01	Trace	21.46	8.68	
11	Wine vine.	D	—	—	4.35	0.05	5.98	8.83	2.01	—	2.06	—	24.01	22.27	30.41
12	Malt vine.	D	—	—	7.71	0.17	63.02	4.46	8.42	—	6.16	—	9.94	4.08	

の分析結果にも明瞭に認められる。すなわち、rice vinegar では乳酸，コハク酸，malt vinegar ではリンゴ酸，乳酸，cider vinegar ではリンゴ酸，コハク酸，wine vinegar では，酒石酸，リンゴ酸が主要な不揮発性有機酸であったが，清酒³⁾，酒粕³⁾，ビール⁸⁾，リンゴ⁹⁾，ブドウまたはブドウ酒¹⁰⁾の主要な有機酸が，それぞれ上記の食酢の主要有機酸であることから，食酢中の不揮発性有機酸の相当量が，原料に由来していると考えるのが妥当であろう。また，rice vinegar の中では，Grade I は他の Grade に比較して，一般成分である比重，総酸，直糖，全窒素およびエキスともに，高い値を示しているが，不揮発性有機酸の総量および乳酸，コハク酸などの個々の有機酸共に，Grade I は他のものに比較して高い値を示し，有機酸分析結果からも明らかな差異が認められた。これらのことは，Grade I は他の Grade に比較して，米ならびにこれに類似の原料を多量に使用していることを示唆するものであるが，各社により rice vinegar の不揮発性有機酸の総量および組成が相当異なることは，仕込配合，製造方法および作用微生物の差異によるものと考えられる。

以上のように市販食酢は，その種類により各々異なった不揮発性有機酸組成を示すことから，不揮発性有機酸量は量的に少ないけれども，食酢にその種類に応じ特有の呈味を与える重要な因子であろうと考える。しかして，その組成はアルコール醗酵および醋酸，醗酵が行なわれる原料，更には製造の条件により影響されるものと推察されるが，これらの問題については今後検討する予定である。

要 約

シリカゲルによる partition chromatography により市販食酢の不揮発性有機酸の分析を行なった。試料として用いた食酢は，rice vinegar の Grade I, Grade II および Grade III, cider vinegar, wine vinegar, malt vinegar であり，11種類の試料についての分析結果は次のようである。

食酢中の不揮発性有機酸として，フマル酸， α -ケトグルタル酸，乳酸，コハク酸，ピログルタミン酸，グリコール酸，リンゴ酸，クエン酸，酒石酸および4種の未知酸を認めた。

Rice vinegar では Grade I (米酢として市販されている) が最も高い不揮発性有機酸含量 (67.5~25.0mg/100ml) を示し，次いで Grade II, Grade III の順であった。Rice vinegar すべての Grade で，乳酸，コハク酸が量的に多い有機酸であった。Grade I は他の Grade に比較して，ピログルタミン

酸, グライコール酸, リンゴ酸の含有量が高い傾向を示した, A社の rice vinegar は, B社, C社のものに比較して, いずれの Grade においても最も高い不揮発性有機酸含量を示した。また, A社, C社, 特に C社の rice vinegar は, 乳酸がコハク酸より高い含有量を示したが, B社では乳酸よりコハク酸が高い含有量であった。

Cider vinegar, wine vinegar および malt vinegar は rice vinegar の Grade I と同程度の不揮発性有機酸総量を示したが, 個々の有機酸については Grade I と相当異なる含有量を示した。すなわち, cider vinegar ではリンゴ酸が, wine vinegar では, 酒石酸, クエン酸, リンゴ酸が malt vinegar では乳酸, リンゴ酸が高い含有量を示した。

終りに臨み終始御指導を賜わった寺本教授に深謝致します。又実験に協力された大阪女子学園短大の島下, 篠倉, 辻野, 横田の諸君に感謝します。

文 献

- 1) 上田, 永井, 森口: 醸工, **37**, 94, 99 (1959)。
- 2) 豊田, 上田: 醸工, **37**, 431, 436 (1959)。
- 3) 上田, 林田, 北川: 醸工, **38**, 337 (1960)。
- 4) 山田正一: 醸造分析法。
- 5) 豊島, 上田: 醸工, **38**, 230 (1960)。
- 6) C. Marvel: *J. A. C. S.*, **72**, 2642 (1950)。
- 7) W. A. Bullen and J. E. Varner : *Anal. Chem.* **24**, 187 (1952)。
- 8) 上田, 林田, 寺本: 醸工投稿中。
- 9) 岡本, 原田: 農化, **35**, 1350 (1961)。
- 10) 櫛田: 農産化工技誌, **3**, 197 (1956)。