

もろみ酢に発生する沈澱物に関する研究

比嘉賢一

沖縄の伝統的な蒸留酒である泡盛の副産物を利用したもろみ酢は、泡盛蒸留粕の濾液と糖類（黒糖）を主原料としているが、瓶詰後の製品にしばしばオリ状の沈澱物が生じる。オリの性状は白色系沈澱、褐色系沈澱、粉末状沈澱および泥状沈澱等の多様性に富み、複数の成分が混在していることが推察される。この沈澱物は主に原料に由来しているが、消費者に不安感を与えている。本研究は、もろみ酢中に発生する沈澱物、特に白色系沈澱について原因物質の特定を行い、その沈澱物の生成過程を推測し、除去法及び発生防止策の検討を目的として行った。白色系沈澱物はX線回折分析及び赤外吸収スペクトル測定の結果、シュウ酸カルシウムであることが確認された。また、泡盛黒麹、蒸留粕及び黒糖のカルシウム並びにびシュウ酸含有量を検討した結果、シュウ酸カルシウムは黒麹由来のシュウ酸と黒糖由来のカルシウムの反応により発生するメカニズムが推察された。シュウ酸の産生量は製麹条件により異なることが観察され、製麹条件のコントロールによりシュウ酸の産生量を抑制し、沈澱発生防止が可能であると推測された。

1 はじめに

平成14年度の泡盛製造実績は原料使用量16,931t、総出荷量23,518kl（30%換算）、売り上げ約160億円である。また、付随する泡盛製造副産物を原料とするもろみ酢の売り上げもメーカー売り上げ約40億円、市場規模約130億円（沖縄銀行調査マーケティング室調査結果）と、本業である泡盛の25%の売り上げを示し、さらに健康志向を反映した市場の中で拡大していくことが予想される。

もろみ酢は泡盛蒸留粕と糖類（黒糖）を主原料としているが、瓶詰後の製品にしばしばオリ状の沈澱物が生じる。オリの性状は白色系沈澱、褐色系沈澱、粉末状沈澱および泥状沈澱等の多様性に富み、複数の成分が混在していることが推察される。この沈澱物は主に原料に由来しているが、消費者の沈澱物に対する不安感、また不良品というイメージは、完全には拭いきれない状況にある。

本研究は、もろみ酢中に発生する沈澱物の原因物質の特定を行い、その沈澱物の生成過程を推測し、除去法及び発生防止策を示したので報告する。

2 実験方法

2-1 試料

もろみ酢製造社から提供を受けた粉末状もろみ酢白色系沈澱試料（褐色に呈色、以下沈澱物）。泡盛蒸留粕はトロピカルテクノセンター、黒麹は泡盛製造社より提供された試料を用いた。黒糖は市販品を試料とした。

2-2 走査型電子顕微鏡観察

電子顕微鏡による沈澱物の観察は、走査型電子顕微鏡JMS-6301F（日本電子データム株式会社製）を用いた。

2-3 X線回折分析

沈澱物のX線回折は島津製作所製X線回折装置XD-D1で行った。測定にCu管球を使用し、管球電圧30kV、管球電流20mAの条件で測定した。データ解析は、JCPDSデータとの比較対比で行い、結晶相を同定した。

2-4 赤外吸収の測定

沈澱物の試料はKBr法にて前処理した後、Perkin Elmer社製フーリエ変換型赤外分光光度計（Spectrum 2000 Explorer）を用いて行った。スペクトルの比較、同定にはAldrich Chemical社製ライブラリー（The Aldrich Library of FT-IR Spectra Edition I）を用いた。

2-5 原子吸光分析

沈澱物中に含まれているミネラル成分のCa、MgおよびNaについては、Thermo Elemental社製原子吸光分析装置（SOLAAR-S4）で定量分析をした。

2-6 一般成分の分析

水分値¹⁾は、常圧加熱乾燥法により、105 条件下で測定した。たんぱく質の分析¹⁾はマクロ改良ケルダール法で試料を分解後、三田村工業(株)社製自動窒素・蛋白質定量装置（MRK）にて全窒素を定量し、たんぱく質換算係数6.25を用いて算出した。灰分値¹⁾は550 のマッフル炉で灰化し、測定した。

2-7 シュウ酸の分析

泡盛蒸留粕は3000rpmにて遠心分離後、液部を試料として用いた。麹はADVANTEC社製減圧乾燥機（VR-320）を用いて、70 、 - 100kPaで3時間減圧乾燥後、

超純水で抽出を行い試料とした。各試料は0.45 μmのフィルターで濾過後、シュウ酸を測定した。測定装置にイオンクロマトグラフ (DX-120、ダイオネクス社製)、分離カラムにIonPac ICE-AS14 (ダイオネクス社製) を用いた。

2 - 8 遊離アミノ酸分析

もろみ酢の遊離アミノ酸含量は、日立製作所社製高速アミノ酸分析計(L-8800)を用いて測定した。試料を5%トリクロロ酢酸で除タンパク処理後、測定試料とした。

2 - 9 製麹方法

原料米はタイ国産インディカ系粳精米 (丸米) および破碎精米 (碎米) を用いた。製麹方法は岡崎らの²⁾方法に準じて、熱風乾燥法で製造した 化米 (丸米および碎米) を製麹原料として行った。種麹は県内で利用されている3社の種麹 (石川種麹店、(株)河内源一郎商店および(株)ピオック) を用い、種麹は添加後の水分含有率が25%、30%、33%、35%、38%及び40%になるように調整し、0.05% Tween 80 で分散して添加した。種麹添加後、恒温恒湿器 (日立製作所、EC-43HHP) で42時間製麹を行った。製麹条件を表1に示した。

表1 製麹条件

	0～18時間	18～26時間	26～42時間
製麹条件	温度38 湿度98%	温度36 湿度93%	温度32 湿度88%
製麹条件	温度38 湿度98、93%	温度36 湿度98、93%	温度32 湿度98、93%
製麹条件	温度一定* 湿度98%	温度一定* 湿度98%	温度一定* 湿度98%

*設定温度：32、34、36、38、40

3 実験結果及び考察

3 - 1 走査型電子顕微鏡による観察

走査型電子顕微鏡により沈澱物の形状観察を行った。写真1に示したように沈澱物は結晶構造をもつ物質であることが推測された。

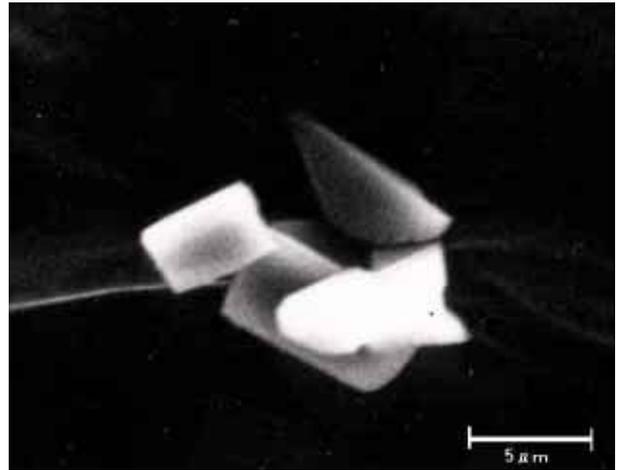


写真1 もろみ酢沈殿物の電子顕微鏡写真 (×2000)

3 - 2 成分分析

表2に一般成分の分析結果を示した。灰分が55.4%を占め無機化合物を主体とする沈澱物であると推察された。また、原子吸光分析より、Caを主要成分とする化合物であることが推測された。

表2 沈澱物成分分析結果

成分名	含有量 (%)
水分	10.20
たんぱく質	0.72
灰分	55.40
Ca	21.10
Na	0.05
Mg	0.01

3 - 3 X線回折分析

前節の原子吸光分析より、Caを主要成分とする物質が推察されたので、粉末X線回折による分析を行った。図1に沈澱物のX線回折図を示した。2θ角度、15deg、24degおよび30degに強いピークを示す回折図が得られ、ライブラリー検索の結果、シュウ酸カルシウムの存在が推定された。

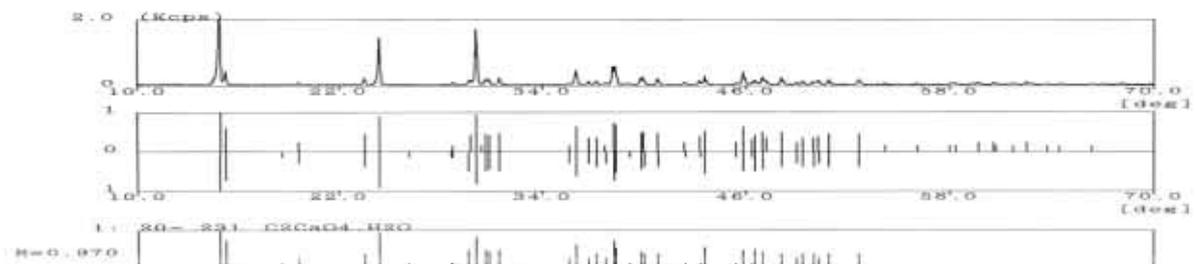


図1 沈澱物の粉末X線回折図

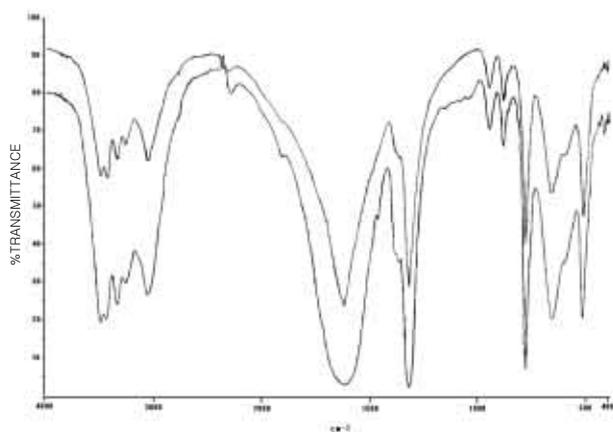


図2 赤外吸収スペクトル

上：シュウ酸カルシウム標品 下：もろみ酢白色系沈澱

3 - 3 赤外吸収スペクトル

沈殿物にシュウ酸カルシウムの存在が推定されたので、更に確認を行うた、沈殿物の赤外吸収スペクトルを測定した。図2に示したように標準シュウ酸カルシウムと全く同一の吸収パターンを示した。

以上の結果から、もろみ酢に発生する粉末状白色系沈殿物はシュウ酸カルシウムと判定した。

3 - 4 シュウ酸カルシウムの由来

シュウ酸カルシウムは溶解度積定数 3.8×10^{-9} の難溶性物質³⁾であり、原料中に存在した場合、もろみ酢の濾過精製の工程で速やかに除去されると考えられる。したがって、もろみ酢の製造工程では、Caおよびシュウ酸はそれぞれ可溶化した状況で存在し、製造終了後Caとシュウ酸が反応して沈澱が発生すると推察される。岩屋ら⁴⁾は黒糖中のCa含有量はCaO換算で0.19%であると報告しており、Caが豊富な原料であることがわかる。また黒糖中からシュウ酸は検出されなかったことからシュウ酸は蒸留粕由来であると示唆された。

そこで泡盛蒸留粕42サンプルおよび麹18サンプルについてシュウ酸の分析を行った。その結果を図3に示した。

泡盛蒸留粕42サンプル中33サンプルにシュウ酸が確認された。シュウ酸の平均値は4.2mg/100ml、また、5.0～7.5mg/100mlに最大頻度を示した。麹の分析結果は14サンプル中7サンプルにシュウ酸が確認された。

以上の結果からシュウ酸は泡盛蒸留粕に由来し、麹菌が産生することが強く示唆された。

3 - 5 製麹条件とシュウ酸産生の関係

図4に泡盛の製麹で一般的に用いられている製麹条件にて製麹を行った麹のシュウ酸分析結果を示した。蒸米水分25%および30%の硬蒸しの蒸米ではシュウ酸の産生量が高い値を示した。また、種麹の種類によりシュウ酸の産生量が異なることを確認した。

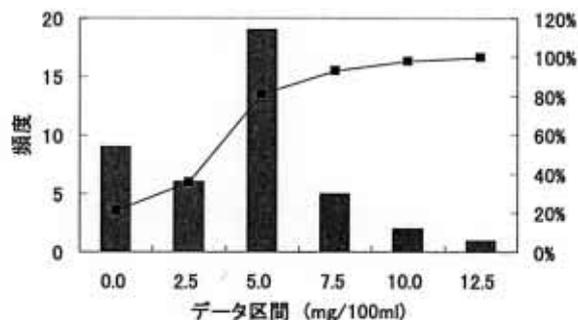


図3 蒸留粕中シュウ酸含有量のヒストグラム

■ 頻度 —■— 累積%

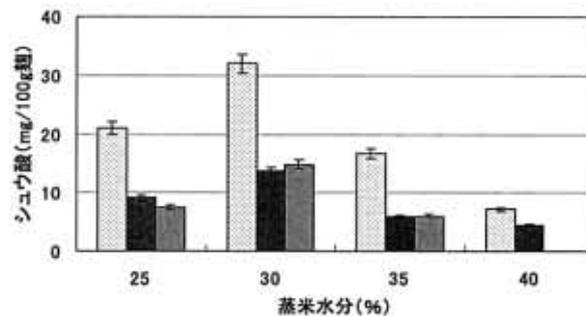


図4 製麹条件 におけるシュウ酸の産生量

■ A社種麹 ■ B社種麹 ■ C社種麹

次に製麹湿度を98%および93%一定のた製麹条件 で製麹を行った。製麹湿度98%の製麹条件では全ての蒸米水分条件下でシュウ酸の産生は認められなかった。しかし、図5および6に示したように製麹湿度93%の条件下では、蒸米水分が低い条件においてシュウ酸の産生量が高い値を示した。丸米および碎米の原料による影響は低いことが確認された。

製麹温度を32、34、36、38 および40 一定条件の製麹では、蒸米水分30、35および40%の条件ではシュウ酸の産生は認められなかった。図7にシュウ酸の産生が認められた蒸米水分25%の製麹温度の影響を示した。製麹温度が高くなるにしたがいシュウ酸の産生量は減少した。

以上の結果より、蒸米水分が低い蒸米（硬蒸し）、低温製麹、低製麹湿度の環境において、シュウ酸の産生量が高いことが確認された。

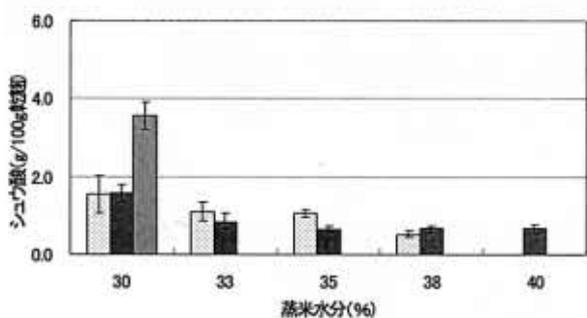


図5 製麹条件IIにおけるシュウ酸の産生量 (丸米)

■ A社種麹 ■ B社種麹 ■ C社種麹

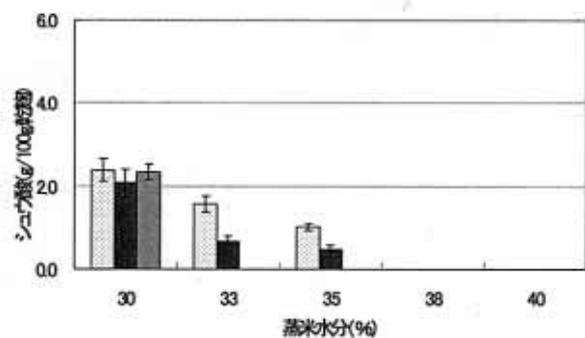


図6 製麹条件IIにおけるシュウ酸の産生量 (砕米)

■ A社種麹 ■ B社種麹 ■ C社種麹

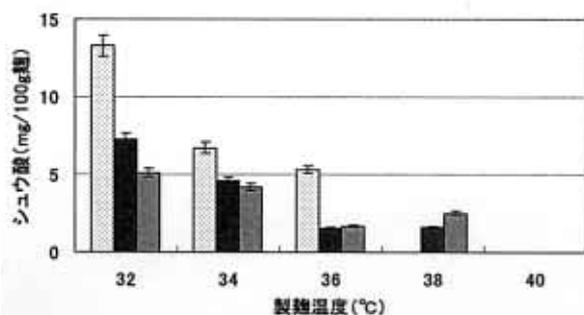


図7 製麹条件IIIにおけるシュウ酸の産生量

蒸米水分25%

■ A社種麹 ■ B社種麹 ■ C社種麹

3-6 もろみ酢粉末状白色系沈澱の生成の推測

粉末状白色系沈澱は図8に示すメカニズムにより発生すると推測した。麹菌が低蒸米水分、低温製麹、低製麹湿度の条件下でシュウ酸を産生し、もろみ酢の調合に用いられる黒糖中のCaと反応し、シュウ酸カルシウムとして沈澱を生成する。沈澱物の性状は白色系沈澱、褐色系沈澱、粉末状沈澱および泥状沈澱等多様性に富むが、

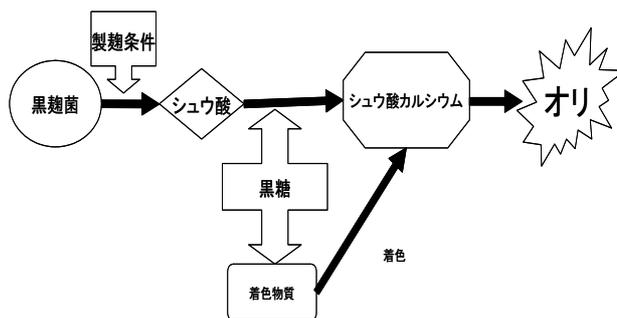


図8 粉末状白色系沈澱生成の推定メカニズム

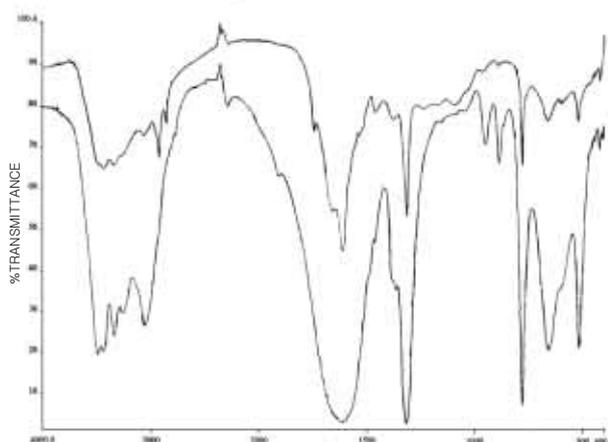


図9 もろみ酢に発生した白色系沈澱と褐色系沈澱物の赤外吸収スペクトル

上：褐色系沈澱物 下：白色系沈澱物

表3 加熱後のアミノ酸残存率 (%)

アミノ酸名	残存率 (%)
-アミノアジピン酸	33.8%
グルタミン酸	46.7%
オルニチン	61.6%
アルギニン	68.0%
リジン	69.2%
ヒスチジン	69.2%
メチオニン	77.1%
ロイシン	85.0%
チロシン	85.0%
バリン	86.0%

褐色を呈する沈澱物の赤外吸収スペクトルは図9に示したように、白色系沈澱と類似したスペクトルを示した。これは、シュウ酸カルシウム(白色系沈澱)を中心核として、褐色成分の凝集または白直沈澱の呈色が推察された。また、表3に示したようにもろみ酢は加熱により10種類のアミノ酸が大きく減少することが確認された。これらアミノ酸がアミノカルボニル反応により着色物質と

してシュウ酸カルシウムを茶褐色に呈色または凝集していることが推察された。

しかし、シュウ酸カルシウム以外の反応により沈澱が発生している可能性も示唆され、今後さらに沈澱生成関与成分を確認する必要がある。

4 まとめ

もろみ酢に発生した粉末状白色系沈澱を分析した結果、以下のことが明らかとなった。

粉末状白色沈澱物の主要成分はシュウ酸カルシウムであることが確認された。

黒糖由来のCaと麴由来のシュウ酸が反応し難溶性物質シュウ酸カルシウムとして沈澱することが確認された。

シュウ酸カルシウムはアミノカルボニル反応により着色していることが推測された。

麴由来のシュウ酸は製麴条件により産生量が変化し、硬蒸し、低温製麴および低製麴湿度の条件下で産生量が高い値を示した。

謝辞

本研究を進めるにあたり、泡盛蒸留粕のサンプルを提供していただいた㈱トロピカルテクノセンター渡嘉敷唯章氏に感謝致します。

参考文献

- 1) 五訂日本食品標準成分分析マニュアル，科学技術庁資源調査会食品成分部会編，資源協会，pp.1-54 (1997)
- 2) 岡崎直人，弘中吉雄，島崎順一，菅間誠之助，蒸米上における麴菌の増殖，日本醸造協会誌，第73巻，第5号，pp402.-404 (1978)
- 3) 分析化学の理論と計算，分析化学研究会，廣川書店，pp.55-60 (1983)
- 4) 岩屋あまね，瀬戸口眞治，吉村浩三，黒糖の一般成分に関する研究，鹿児島県工業技術センター研究報告書，(1996)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。