 総 説

食酢醸造における最近の進歩と問題

正 井 博 之*

Recent Progress and Problem in Vinegar Brewing

HIROSHI MASAI*

はじめに

近年の我国に於る食酢製造量は 4~5% の伸張率で、その技術的進歩も又目覚しく進展しており、新規技術の導入と改革が積極的に且意欲的に行われている。しかし比較的他の醸造、発酵産業に見られる様な研究発表や製造技術にかかわる報告、交流の少ない業種であるため、製造工程の各部に於て数多くの問題も内在していると考えられるが、本稿では製造工程に従って最近の技術的進歩をたどり乍らその問題点に若干ふれてみたい。

表 1 食酢の年次別生産量

暦 年	kl	前 年 比
昭和 40 年	168,000	%
41	171,000	101.8
42	177,000	103.5
43	182,000	102.8
44	189,000	103.8
45	196,300	103.9
46	204,300	104.1
47	219,500	107.4
48	229,300	104.5
49	252,700	110.2
50	257,000	101.7

* 51 年度食品産業総合統計年報(財)食品産業センター

I. 原料及び原料処理

食酢は製造法より分類すると醸造酢と合成酢に分類出来る。醸造酢を更に原料により分類すると穀物酢(米、麦、酒粕、トウモロコシ等)、果実酢(ブドウ、リンゴ、レモン、パイナップル等)、その他の醸造酢(甘藷、馬鈴薯、糖密、ビート糖蜜等を酒精発酵した蒸溜アルコ

ールを原料としたもので前記穀物、果実の含量が若干少ないもの)に大別出来る。これらの醸造酢に対し、合成酢酸の希釈により簡単に作る事の出来る合成酢がある。

我国で現在最も生産量の多い醸造酢は、酒粕を原料としたもので、その次に多いのは米酢と呼ばれるものである。リンゴ酢、麦芽酢、高酸度酢などが最近増えつつある。いずれの食酢も良質の原料を仕入れることは云うまでもなく大切なことである。最近特に消費者に関心が持たれている食品衛生上のチェックを十分にした上で原料を購入、使用すべきである。例えば大部分の原料は農産物由来の物である故に、各種残留農薬、ヒ素、鉛、カドミウム、水銀等の重金属、有害性金属の少ないもの、又は皆無のもの、PCB、フタル酸エステル等の汚染のないもの等を未然にキャッチして使用する配慮は、何も食酢業界に限ったことではないと思うが、とりわけ注意しているのが現状である。

食酢は酒類を原料として酢酸菌の酸化作用によりエチルアルコールを酢酸に酸化したものであるから、酒類を造る製造工程はおおむねあらゆる酒類生産工場を小規模にした設備と考えてよく、その生産工程の合理化も夫々の酒類メーカーと同じ進展をして来たものとみなしてよい。

例えば、昭和 30 年代の初めに通風製麴装置の導入が醤油、味噌業界に起ったが、本業界も昭和 34 年には山崎鉄工所の YK 式加圧蒸煮缶、永田式連続放冷機、天野式自動通風製麴装置が導入され、約 1 トンの原料米の製麴に洗米より出麴まで約 3 日間で、作業員 2 名で完遂出来るようになった。自動製麴が旧来の製麴法を機械化した

* (株)中埜酢店 中埜生化学研究所(半田市 中村町)

のに対し、製麹工程そのものを省き酵素剤という形で原料穀類に作用させ糖化しようとする酵素糖化法が最近では行われるようになって来た。この酵素糖化への試みは、米酢に対して試醸テストが行われ¹⁾、麴法と大差なき品質の食酢を得ている。又酒粕は通常新粕を購入してから、大桶や角槽の密閉タンクに圧搾投入してから、空気を遮断してから、2~3年室温に放置して調熟し、未分解の炭水化物や含窒素物を可溶化し、香味成分の醸成を行い、同時に酢酸菌の栄養源としても満足な形に消化出来るのであるが、余りにも調熟に長期間を要する欠点がある。この欠点を改善するために温醸による調熟等²⁾も試みられたが実用化しているメーカーは少ない様である。最近市販酵素剤の使用により消化を促進する試み³⁾もなされたが、酒粕中の残存酵素が支配的で成分の効果的な消化は期待出来ないと報告されている。

調熟酒粕は加水し、充分可溶性成分を抽出した後圧搾して清澄液としたものを酢酸発酵に供する。米酢等も糖化、アルコール発酵したもろみを前記と同様圧搾して酢酸発酵に供される。このための圧搾装置としてもろみを小さな搾袋(酢袋)に入れ、それを槽の中に積み重ねて、油圧機か水圧機を用いて圧搾するような方法がとられており、多くの労力と時間を要したが、最近になって自動圧搾装置(図1)が開発され、食酢製造工程の省力化、自動化に大きく寄与している。

図 1 自動圧搾装置

II. 酢 酸 菌

酢酸菌に関する研究は非常に古くから多岐に亘っており、それらは朝井⁴⁾により詳しくまとめられている。食酢製造現場では、酢酸菌の中でも非常に好氣的でしかも高い酸度のもとで高濃度のアルコールを効率よく酢酸に変えることの出来る菌が求められている。培地の面でも蒸溜アルコールを主原料とするいわゆる高酸度酢(ホウ

イトビネガー) 以外は、アルコールの他に炭素源、窒素源及び無機塩類等をかなり多量に含む原料を使用する場合が多い。従って食酢製造業者の関心の一つは、現在使用中の培地に不足していて、微量の添加で発酵を促進してくれるものがないかということである。従ってビタミン類、アミノ酸類及び酵母エキス等に含まれる微量の栄養素に古くから関心がもたれている。UNDERKOFER⁵⁾が、*A. suboxydans* について詳しく研究し、その増殖にはパントテン酸、ニコチン酸及びパラアミノ安息香酸が要求されることを示して以来 *A. melanogenum* には、これらの栄養素の外にサイヤミンが必要であることが FODA⁶⁾ によって報告され、更に同様な結果が RAO⁷⁾ によって得られた。飴山⁸⁾は、酢酸菌のビタミン要求性を分類学的見地からみて、*Acetobacter* に属するものは増殖のためにビタミン要求性はないが、*Gluconobacter* に属するものは概してパントテン酸を要求すると報告している。

A. suboxydans や *A. melanogenum* のアミノ酸要求性について Stockes⁹⁾ や Foda¹⁰⁾ らの研究があるが、最近になって BALLY¹⁰⁾ は、*A. suboxydans* の増殖はグルタミン酸、グルタミン、 α -ケトグルタル酸、プロリン及びヒスチジンの添加によって促進されることを報告しており、柳田¹¹⁾ は合成培地での単一窒素源としてのアミノ酸の資化性を検討し、主としてエタノールを酸化して酢酸を生ずる菌群では、共通にアスパラギン酸、グルタミン酸、プロリン、アラニンを資化したことを報告している。

古くから酢酸発酵に酵母や酵母エキスが効果のあることが経験的に知られて居り、広く使用されていたが、酵母中の発酵促進物質が何であるかは全て明かになっていなかった。*A. rancens* についての有効物質として、グリセロール、L-アラニン及びゴハク酸が土方¹²⁾ により分離され、これらに関する特許も出願公告¹³⁾ されている。発酵食品である味噌や醤油中にも酢酸発酵を促進する物質があることが知られ、それらに関する特許¹⁴⁾ もある。又南場¹⁵⁾ は白醤油中の酢酸発酵促進物質の分離同定を行っている。更に酢酸発酵促進剤として麦根を利用することも照井¹⁶⁾ により特許出願され公告されている。この様にもし酢酸発酵を促進する物質が判れば、それを添加するか、それを著量に含む様な原料を使用することにより安定した高能率な発酵をさせることが可能であり、この面での研究に寄せる期待は非常に大きい。工業的な酢酸発酵において、純粋培養で行われる場合は稀であり、いわゆる種酢を繰返し使用しているのが現

状である。そこでは培養条件に合った比較的類似の性質をもった菌株が 2~3 種類混合培養されているものと考えられる。純粋培養を行うべきかどうかについては、全面発酵においては必ずしも必要でないのではないかという考え方もあるが、培養条件に合致した菌株を使用することの有利性は、他の発酵工業と同様であると考えられ、食酢製造が旧来のままの混合培養の域を脱せないならば、発酵工業の進歩の中で益々取り残されるであろうことは、Shimmell¹⁷⁾によって指摘されるまででないことであろう。純粋培養に関する試験は、SHIMMELL によって行われており、*A. mesoxydans* を用い木綿をつめた長さ 5 フィートのガラス管を用いて種々の発酵法で、モルト酢、アルコール酢及びブドウ酢の製造実験を行って好結果を得たことを報告している。SUOMALAINEN ら¹⁸⁾によれば、フィンランドにおいて、いわゆるゼネレーターでの連続法でアルコール酢を作るのに、20 年間純粋培養が用いられていると述べている。実験室規模での深部培養試験は、*A. acetigenum* を使った LOPEZ ら¹⁹⁾によって、又 *A. aceti* を使って、ALIAN ら^{20), 21)}によって行われている。

我国でも飯沼ら²²⁾は、酢酸菌の type culture 43 株及び種酢 95 点から酢酸生成速度の大きい菌 6 株を選択して食酢の醸造業者の使用に供している。純粋分離した菌を混合して使用することについては、HROMATKA ら²³⁾や飯沼ら²²⁾によって研究されたが効果は認められていない。

食酢の発酵におけるいわゆる種酢の中の酢酸菌は、発酵室での諸条件によく馴らされているせいか、一般に発酵が旺盛で最も信頼出来るものであり、前培養などの手順をふまえなくても使用出来る。一方、純粋分離した菌の中には、種酢を使用した場合に比べて、それ以上の成績を得させるものが見出しにくいという傾向があり、この事が純粋培養の応用の意欲を少くしている原因とも思われる。有効な菌の分離及び選択の方法を発見して、目的とする発酵条件により合致した菌を使用することが酢酸発酵を更に進歩させる為に必要であろう。

酢酸菌の保存は一般には麹浸出液寒天培地に培養し、冷蔵庫に保存し 1 ヶ月毎に植えかえればよいが、長期に亘り変異の危険なく保存するには、凍結乾燥法が適している。その具体的方法は、SOUREK ら²⁴⁾によって示されており、NICKOL ら²⁵⁾は、凍結乾燥菌株を使用して連続パッチ法により深部培養法での酢の製造法を行っており、ZACCARO DE MATOS ら²⁶⁾も凍結乾燥し 1 年間保存した後の発酵を数種の酢酸菌について観察し、その変化の

なかったことを確かめている。筆者らも過去十数年来凍結乾燥法により酢酸菌の保存を行っているが、その増殖及び生酸性に何ら変化を認めていない。その場合麹浸出液寒天培地 (Ball. 7°) に 24~48 時間、30°C で培養した菌をスキムミルク 5%、シュクロース 2.5% 及びグルタミン酸ソーダ 2.5% を含有する分散媒に懸濁させたものをアンプルに入れ、凍結乾燥させた後冷蔵庫に保存しておき、必要に応じて復水して使用している。

酢酸菌を変異させようとする試みも、しばしば行われたことがある。LEISINGER ら²⁷⁾は、菌を変異させその栄養要求性の変化などを観察しており、我国でも原田ら²⁸⁾も食酢醸造用酢酸菌の変異性について研究している。

食酢の工業生産において、ファージによる汚染があったという報告はないが、今後この種の問題も起り得るものと考えられる。BRADLEY²⁹⁾により、*Acetobacter* 属に対するファージも分離されており、LOPEZ ら¹⁹⁾は、深部発酵の実験において誘導期が著しく長かったり、増殖が完全に停止する場合がしばしば観察され、その原因を調べた結果、栄養源の欠乏あるいは、ファージ汚染の結果であることが判ったと述べている。

近年、食酢業界においてより高い酸度の酢が求められており、酢酸菌、培地、発酵装置及び発酵方法等あらゆる面からの研究が必要になっているが、酢酸菌そのものについては耐酸性機構の解明が待たれる。BATZING ら³⁰⁾は、*A. suboxydans* の生育中における細胞の変化を観察しており、田原ら³¹⁾は、酢酸菌の耐酸性機構解明のために、*G. cerinus* の phospholipid の研究を行っている。藤森ら^{32)~36)}も、醸造用酢酸菌を用いてその膜脂質の特徴を明らかにしつつあり、この菌体には約 10% 前後の脂質が含まれ、その 65% はリン脂質であった。この菌体脂質の大きな特徴の一つは、著量のアルカリ安定脂質が検出されたことであり、この菌体脂質には通常のバクテリアと異った種々の特殊脂質が含まれていることが判り、細胞構造の特異性に興味をもたれる。

III. 酢 酸 発 酵

酢酸発酵を大別すると、表面発酵（静置発酵）と全面発酵（深部発酵）に大別出来る。我国の食酢製造方法はこの 2 つが採用されている。欧米諸国では、表面発酵よりむしろゼネレーターといわれる通気発酵法が広く行われ、全面発酵と共に食酢発酵の主役となっている。

1. 表面発酵法による酢酸発酵

本法は古くから行われている方法であり、小規模で生産が可能であるため今でも我国食酢製造業者の多くが

この方法を採用している。

業者あるいは地方により醸造方法は種々異っているが、一例を示せば、容量 1,800~5,400 l (10 石~30 石) 位の木桶を発酵槽として用いる。近時、耐酸性の金属槽や合成樹脂槽又は、丸型の桶より床面積の利用をよくし、管理作業を容易にした角型の槽を用いるところもある。

本法は、原料もろみを仕込んだ発酵槽を 30~40℃ に保ち、液表面は酢酸菌の菌膜を張らせて発酵を行わせる方法であるため、簡単な装置で手軽に仕込めるが、発酵面積を多くとり発酵期間が 2~4 週間、大型発酵槽では 2~3 カ月と長期化する欠点がある。発酵期間が長いことは、アルコール、酸の欠減等も多くなり発酵歩留りを

図 2 表面発酵タンク (木の丸桶)

図 3 表面発酵タンク (角木桶)

低下させる。発酵期間を短縮するためには、槽の液深を出来るだけ浅くして単位液量当たりの表面積の増大をすれば、発酵日数に短縮出来るが、床面積の増加を来たすのみであり、浅い発酵槽を階段式に並べ、上から下へと酢もろみを流下しながら連続的に酢酸発酵を行う試み^{37), 38)}がある。更に比較的深い発酵槽を複数個用意し、パイプで連結して第一槽下部から酢もろみも投入し、

A: 原料補給槽
B: 同上コック
No. 1~No. 4: 発酵槽
C: 同上コック
D: 製品貯留槽

図 4 流体醱酵小試験装置

表面酢酸菌膜を破壊することなく連続的に酢もろみを注加し、最終槽で食酢醸造が完結する表面発酵の連続醸造法³⁹⁾も試みられている。又表面発酵タンクの液表面近くに耐酸性の菌膜保持網を張り、液中に攪拌装置と加熱冷却管を取りつけ発酵液温を 35~37℃ にしながら発酵する試み⁴⁰⁾や、表面発酵槽の下部にポンプをとりつけ、ポンプより発酵液を槽外に導きポンプ内にて空気を混合し、更に温度調節器で発酵最適温度にしたもろみを液中に還流し発酵槽内の菌膜を破らない程度に循環液流を起し発酵日数を短縮する試み⁴¹⁾もなされている。表面発酵は液表面に近い部分で発酵が起り、その部分に発熱が起

図 5 静置攪拌式発酵法

1. 発酵槽 2. 菌膜分離網 3. 攪拌装置
4. 温度自動調節器 5. 冷却水管

図6 静置循環式発酵法

1. 発酵槽 2. 送液ポンプ 3. 液温調節器
4. 吸込管 5. 噴出管 6. 格子枠
5. 空気吹込管

表2 各種静置発酵法の生酸比較

	静置発酵法(従来法)	静置攪拌発酵法	静置連続発酵法
容量 (l)	5,400	1,080	3,600
(石)	30	6	20
表面積 (m ²)	2.84	1.35	6.30
生酸量 (g/hr/m ²)	30		60
生酸速度比	1		2
発酵条件	初酸度 2.0% 発酵液酸度 5.0%	初酸度 2.5% 発酵液酸度 5.5%	原料酸度 2.0% 発酵液酸度 5.0%

り、液上部と下部では5~10℃位の温度差を生じ、このため液全体が対流して発酵が終るまでに長期の日数を要するのである。前述した各種の試みは、いずれも発酵槽内の酢もろみを流動せしめることにより対流を促進し発酵日数を短縮しようとしたものである。

表面発酵の古法の1つであるツボ仕込みによる米酢は、鹿児島県福山町を中心に行われ、約170年の歴史があるといわれている。黒薩摩といわれる3斗容の土かめ

図7 鹿児島県のツボ仕込

に、蒸米と麴米を水と共に入れ、蓋をして南面の庭に放置しておき、アルコール発酵と酢酸発酵を同時に行う非常に原始的な発酵方法である。最近東ら^{42), 43)}は、この醸造技術の改善を試みメーカーの指導を行っている。

- A. 空気の入出口、害虫の侵入を防ぐため金網がはってある
B. 液面

図8 オルレアン法の発酵槽

図9 オルレアン法の製造

欧米では、オルレアン法又はフランス法として古くから知られている表面発酵法がある。これは容量200l程度の櫓材の樽を横に寝かせ、これに1/3程度の良質の種酢を入れる。更に10~15lのブドウ酒を4週間の間毎週加え5週間たつと約1/2程度の液量になると10~15lの液を抜き出し、又同量の原料液を加えてやる。この操作を繰り返して製造を行う。空気は槽にあげた穴を通して供給される。欧米ではこの方法で行っているメーカーはごく僅かで少量しか造っておらず、後述するゼネレーター法と通気攪拌深部培養法が主流となっており、ゼネレーター法と通気攪拌深部培養法の比率は約50:50の生産比で製造されている様である。

2. ゼネレーターによる酢酸発酵

この方法は、古く18世紀初めにBOHAVEにより考案されたものがKASTNER, HAM⁴⁴⁾, SCHUTZENBACHによっ

15-3 Frings generator

図 10 Frings generator

図 11 ゼネレーターによる発酵タンク

て改良が行われてきて、西独のフリングス社により大きな改良がなされ、これまでの装置の 25~30 倍の大きなものとなり、通気、温度制御及びもろみ循環などが機械化された。このフリングス社のゼネレーターやその改良については、HANSEN ら⁴⁵⁾、PRESCOTT ら⁴⁶⁾、LOWY⁴⁷⁾ や MOLLENHANER⁴⁸⁾ によって詳しくのべられている。フリングス社のゼネレーターは、底と蓋を備えた発酵槽であり、槽の底とは別に底部に木製格子の仮底を設け、底と仮底との間を集酸室とする。仮底の上にはブナの鮑屑やとうもろこしの芯などが充填される。充填物と上蓋の間はもろみを散布するための回転散布管が設置される。発酵に必要な空気はブローアにより仮底の下に分散して設

置された通気管に送られ、仮底を通過して充填物に付着した酢酸菌に供給される。集酸室に集った発酵途中のもろみは、循環ポンプにより散布管へ送られるが、その途中で熱交換機により温度調節される。これを使つての発酵では、まず酢酸菌を充填物に付着させついで、数%から 12% 程度のアルコールを含む原料のもろみを仕込み、循環ポンプによって充填物に何回も散布して酢酸発酵をさせ、アルコール濃度が 0.3~0.5% になった時出来上った発酵液を取り出す。

ゼネレーターについては、米国の U.S.I. において、WISTHOFF ら⁴⁹⁾が多角的な研究を行い、Vinegar Newsletter にまとめている。現在欧米において使用されているゼネレーターは容量及び装備に変化はあるが、醸造される酢の半分がゼネレーターにより製造されている様である。しかしこのゼネレーターによる方法も深部発酵法に徐々に置きかえられる傾向がある。しかしながら深部発酵は短時間の停電によって致命的な打撃を受け易く、スペインでは主要な食酢製造業者らが深部発酵に切り換えることを断念しており、90%の酢がゼネレーターで生産され、残り 10% が深部発酵で製造されていると、LLAGUNO⁵⁰⁾ は報告している。

我国でもゼネレーターが実用化された例は少ないが、動力面及び品質面から考えて、更に検討してみる価値はあるものと考えられる。

3. 全面発酵法による酢酸発酵

食酢製造における最も著しい変化は、第二次大戦後の全面発酵法の酢酸発酵への応用であろう。大戦中から戦後にかけて抗生物質生産に応用されるようになった全面発酵法が、オーストリアの HROMATKA^{51)~55)} らの基礎的な研究の結果、食酢の製造にも応用されるようになり⁵⁶⁾、西ドイツのフリングス社によりフリングス・アセテターとして完成され⁵⁷⁾、これまでのフリングス・ゼネレーターより 6~7 倍の高能率の生産が出来るようになった。これよりやや遅れ米国の COHEE ら⁵⁸⁾、BURGOON ら⁵⁹⁾及び MAYER⁶⁰⁾ により、食酢連続発酵装置としてキャピテーターが完成された。日本でも朝井ら⁶¹⁾により 20 l 容ジャーファーマンターによる実験が開始され、炭酸石灰で生成酢酸を中和し、最終酢酸濃度 14.2% が得られている。中山⁶²⁾も独自の全面発酵装置を研究し、4.5~15 トンの容量の発酵槽を開発し、これまで表面発酵の発酵歩合が 80%位なのに対し 90%位に向上したと述べている。

全面発酵法はその後、欧米ではゼネレーターによる速醸法にとって代り、今日ではゼネレーターに匹敵する位の生産をなすようになった。我国でも過去十数年間に食

酢生産に大きな役割を演ずるようになって来た。特にアセテーターは全世界に、キャピテーターは米国及び日本でその普及をみせている。アセテーター及びキャピテーターは、発酵槽の底部近くに設置された攪拌翼を高速回転させることによって起るキャピテーションにより、攪拌翼の裏側から槽の外部に通ずる通気孔から空気を吸引させ、それを液中に分散させることにより比較的少量(0.1~0.2 vvm)の空気を効率よく醪の中に溶解させるという点や冷却コイルによって温度調節を行う点で共通であるが、アセテーターにドラフトチューブがなく、頂部に設けた消泡機で消泡を行うのに対し、キャピテーターでは、ドラフトチューブを設けそれにより攪拌混合をよくすると共に、消泡の役目をさせる。攪拌翼の形状はかなり異なり、アセテーターのそれに関してはフリングスの特許^{(83), (84)}がある。

酢酸発酵においては、原料であるアルコール及び生産物である酢酸は共に揮散し易いものであるが、少量の通気によりこれらの揮散を最少限度に防いでおり、また一度発酵が旺盛になるともろみのpHが低くなり、他の細菌により汚染されることがないからこのような通気方法をとることが出来る。特別な通気装置が必要でなく、装置が簡単となっている。アセテーターもキャピテーターも共に連続法でも回分法でも操作は可能であるが、前者は連続式回分法

図 12 Frings アセテーター

で、後者は連続法で操作される場合が多い。このような全面発酵法の導入によって、発酵速度はこれまでの10倍から20倍になった。全面発酵法は表面発酵法に比較して

図 13 キャピテーター

図 14 酢酸発酵工程における培養日数と酸度、生産速度

非常に好気的な条件になることから、全面発酵導入初期には、表面発酵法との品質の差異も問題になったが、近年においてはそのような問題も解決され、これまで以上に一定品質のものを一定した速度で生産することが可能になった。一方フリングス社⁶⁵⁾は、アルコールの連続自動測定装置を開発し、これをアセテーターに接続し発酵管理を完全自動化することを可能にした。この装置は発酵中のもろみを毎分約 10 ml ずつ取り出し蒸溜し、その蒸気の温度からアルコール濃度を測定するもので、管理の自動化ばかりでなく、一定アルコール濃度の発酵液を得ることが出来ると云う点でも優れている。アセテーターについては、HROMATKA⁶⁶⁾、ALLGEIER⁶⁷⁾ 及び EBNER⁶⁸⁾、⁶⁹⁾等が詳しく説明しており、又キャピテーターについて、COHEE ら⁶⁸⁾、McNARY ら⁷⁰⁾、MAYER⁷¹⁾ 及び REWSE ら⁷²⁾により紹介されている。

アセテーターやキャピテーター以外にも食酢製造用の発酵装置として種々のものが研究開発されている。発酵槽の下部からもろみを取り出し上部にもどして循環させる途中に、ベンチュリータイプのノズルをもったインゼクターを取り付け、そこで酸素を含んだ気体を取り込ませて酢酸発酵を行わせるような工夫⁷³⁾や、“アスピレーター”と呼ばれる通気発酵装置も研究されている⁷⁴⁾。又

GREENSHIELDS ら⁷⁵⁾、⁷⁶⁾は塔型発酵槽を考案し、ガラス繊維入りのポリプロピレンで 3000 l 容の発酵槽を製作し、穴のあいたプラスチックの板から通気して試験しモルトビネガーやホワイトビネガーを製造しており、更に英国のある会社では 10 kl の容量のものが計画されており、発酵槽の原価は、フリングスのアセテーターの約半分だといわれている。我国においても秋葉ら⁷⁷⁾は、液膜流式気体まきこみ式培養装置の研究を行い酢酸発酵に利用出来ることを示した。一方筆者ら⁷⁸⁾も、スタティックミキサーにより気液混合を利用した発酵装置で酢酸発酵を行うことを考案している。ただこれらの装置が現在広く使われている通気攪拌式のアセテーターやキャピテーターにとって代る装置になるかどうかは、もうしばらくしないと判らないであろう。

以上述べた様な発酵装置の開発と相まって全面発酵により、より高い効率とより高い酸度の酢を得る努力もなされている。全面発酵の動力学的研究は、森ら^{79)~81)}によってなされ、中山^{84)~86)}や稲葉ら⁸⁷⁾によって、発酵の実験面からの諸条件についての検討がなされているが、これらの技術的なことは研究論文よりもむしろ特許出願として公にされている場合が多く、高い酸度の酢をうる方法について朝井ら⁶¹⁾の研究の外、板垣ら⁸⁸⁾、奥貫ら⁸⁹⁾、

図 15 タワータイプ発酵槽

① Air filter	⑥ Gas-liquid separator
② Pressure gauge	⑦ Pump
③ Reservoir	⑧ Flow meter
④ Tower	⑨ Air bubble entrained
⑤ Thermometer	⑩ Exhaust pipe

図 16 スタティックミキサーによる発酵装置

1...スタティック・ミキサー、2...空気送入管、3...ポンプ
4...気液分離槽、5...移送出管、6...移送流管、7...気体排出管
8...原料供給管、9...菌接種管、10...発酵液取出管
11...温度調節用コイル

安井ら^{90),91)}, EBNER⁹²⁾, 山田ら⁹³⁾及び奥村ら⁹⁴⁾が出願し、通気法の改良に関して稲葉⁹⁵⁾が、気体巻き込み式培養装置による酸化効率の向上に関して富金原⁹⁶⁾が出願している。

全面発酵で得られる発酵液は、表面発酵のものに比べて混濁が激しく、簡単に濁過出来ないためベントナイトなどで清澄にする場合もあるが、その改良法の考案⁹⁷⁾や、寒天を利用することについての報告⁹⁸⁾もあり、THOM⁹⁹⁾はまた全面発酵で出来た食酢の熟成について調べ、酸度やアルコール濃度の変化や、防腐のために SO_2 の添加が良いと述べている。

このような全面発酵装置を利用して、その発酵法を改良することにより、最近では 17% 以上の酢も製造出来るようになっており、酢酸菌の耐酸性及び生産能力の限界が果してどの位までなのか非常に興味深い。

一方、現在全面発酵法により、2,3 カ月から1年にわたる期間連続法又は連続回分法で、食酢の製造が連続的に行われるようになってきていることは、酢酸発酵が他の発酵に比し雑菌に汚染されにくい利点を活用して、全面発酵の特徴を発揮しているものと考えられる。

全面発酵の技術的進歩は、発酵速度や酸度の向上では急速な進展をしつつあるが、動力的な面では、問題が見過され勝ちであった。特に発酵熱を集中的に排除しなければならぬという問題が生じ、今までのように地下水ばかりに頼ることの出来なくなった現在、冷凍機等に頼らねばならず、消費動力の節減は製造原価の節約ばかりでなく、国家的にも重要且切実な問題となって来ている。又菌体の再利用とか固定化菌体による酢酸発酵の効率化も考える時期になっている。更に発酵効率を高め公害防止問題と関連して、発酵槽ないしは発酵室からの排気から酢酸及びアルコールを回収しようという工夫もなされなくてはならない。実際にもその考案¹⁰⁰⁾とか実施の例¹⁰¹⁾もある。

以上述べたように、過去 30 年間は全面発酵の技術は著しい進歩をみせ、安定した品質の食酢を多量に製造することを可能にし、醸造酢の需要に応じて来た。今後は、一層高品質の食酢をより安価に製造するという目的のためには、単に食酢製造業者のみならず、微生物学、化学、工学等各分野の幅広い協力が必要である。

IV. 熟 成

酢酸発酵が完了すると表面発酵の食酢は液表面の菌膜を取除き熟成槽へ導く、全面発酵の食酢は菌数が多く、発酵中に酢酸菌体より生成したシュライム等により難戸

図 17 アセテーターによる食酢醸造工程

て来ている。熟成期間は、1～3 カ月と品種により異なるが香味のバランスを整え、同時に未分解の蛋白質、残存菌体、ペクチン等を沈降させ、次のろ過精製を容易にし、ビン詰製品になってからの二次沈澱等を起させないために熟成を行う訳である。しかし、熟成期間中の管理が悪いと、*A. xylinum* 等の不良酢酸菌の繁殖により過酸化^{108), 104)}を起したり、酢鰻の発生を生じ生臭い特臭を帯び品質劣化をまねくので注意深い管理が必要である。大型の密閉タンクは、製品の均一化に寄与するばかりでなく、蒸発欠減を防ぎ、有害菌の発生や有害生物の進入を防ぐので優れているが、タンクの洗滌が難しいので工夫が必要である。

要である。

V. ろ過・殺菌・詰口

熟成が完了した酢酸発酵液をろ過する場合かつてはワラ灰を使用して“灰ごし”と称してろ過をしていたものである。次には石棉や木綿がろ過助剤として使用されるようになり、最近では珪藻土やセライトをろ過助剤¹⁰⁸⁾として、能率的なろ過機が採用されるようになって来た。又逆浸透膜¹⁰⁷⁾や限外ろ過機¹⁰⁸⁾による食酢のろ過についても報告があるが、経済性から考えても実用化は将来の問題になると思う。

酢酸菌の殺菌温度については、PRESCOTT ら¹⁰⁹⁾によると 60～66℃ で 30 分間加熱することで殺菌は充分であると述べている。又 M. C. ALWOOD ら¹¹⁰⁾は酢酸菌の耐熱性は 80℃ 5 分と述べている。食酢工場における殺菌温度は、ガラス瓶などに充填後加熱殺菌する瓶装殺菌と、加熱殺菌後容器に詰める方法がある。前者の方法は、規模が比較的小さかったり、容器がガラス製に限定される場合は簡単であるが、規模が大きくなったり、又容器もガラス製ばかりでなく、木製、陶器製、プラスチック製、紙製など多様となると、後者の方法をとらざるを得なくなる。この様な後者の目的のためには、熱湯中にパイプを通した蛇管式か、プレート式熱交換機による殺菌が使用される。中小路ら¹¹¹⁾は、製造現場の立場より食酢の殺菌時間についてプレート式熱交換機で 60℃ では 5 分以上、70℃ では 4 分以上、80℃ では 2 分以上の温度保持時間が必要であるとしている。

食酢中の殺菌の対象は主に酢酸菌であるが酢酸耐性の不完全菌 (*Monilia* 属)^{112), 113)}による汚染もまれにあるため殺菌温度、充填温度、容器の洗滌、殺菌には十二分

図 18 旧型熟成タンク (木桶 5.5 kL)

図 19 新型屋外熟成タンク

過性の物質がある。そのための清澄法としては、柿渋¹⁰²⁾、寒天⁸⁹⁾、ベントナイト、アルギン酸塩等⁹⁷⁾で処理後清澄液を熟成槽で熟成する。通常は 5 kL 前後の木製の大桶にて熟成されていたが、大型のステンレス鋼のタンク (50～300 kL) で屋外で、貯蔵、熟成出来る様になっ

の配慮を心掛けねばならぬ。国東¹¹⁴⁾は、これら不完全菌は 60°C 以上の殺菌で充分殺菌し得ると述べている。

熱殺菌以外の殺菌方法としては、板垣¹¹⁵⁾により紫外線照射、X 線照射、超音波放射線殺菌、陰極線照射 (Cathode ray)、Catadyn Process (銀イオンによる殺菌) 等が紹介されているが実用化されておらず、柳田ら^{116), 117)}は、ピロ炭酸ジエチルエステルを用いて食酢の殺菌効果並びに発酵原料の殺菌と、その原料を使用した酢酸発酵テストを行い、効果を確認しているが、食品衛生法上使用を許されていないため実用化に到っていない。著者らは、東洋大学赤星教授の御援助でマイクロ波による殺菌テストも行ったが、経済性より実用化は将来の問題として残されている。

ビン詰機もその製造の規模により異なるが、半自動ビン詰機は少量生産用に用いられ、大量生産用には全自動ビン詰機が用いられる。大量生産機の中では、毎分 400 本位の詰口能力を有するものも導入されている。

VI. 食酢の種類

昔から我国の食酢の品種は、酒粕、米を原料とした和酢がその生産量の大部分を占めていたが、昭和30年代から、リンゴ酢、モルト酢、ブドウ酢等の洋酢が市場に現われ、食生活の洋風化に一層華を添えた。又各種の食酢を、砂糖、食塩、調味料で加工した即席すし酢、二杯酢、三杯酢という家庭で調味を省ける製品や、リンゴ酢をベースにしてスパイス類、食塩、その他の調味料を配合したドレッシングビネガー、柑橘果汁に食酢を配合したぼん酢、更にぼん酢に醤油を配合した味付ぼん酢、三杯酢にかつおぶしを配合した土佐酢等の加工酢が、過去二十一年間に次々と登場し家庭での食卓を一層はなやかで、楽

しいものになっている。また従来食酢の固型化は困難とされていたが、その粉末化についても数多くの試み^{118)~122)}がなされ、粉末酢が台頭し簡便化と取り扱いやすい利点で消費者に人気を博している。

省資源的見地から、又廃棄物の活用のための試みも行われ、甘藷圧搾汁の醸造酢への利用研究¹²³⁾や、白スカ¹²⁴⁾、未熟みかん¹²⁵⁾等の利用研究もなされ、パイン¹²⁶⁾、やし¹²⁷⁾、大豆¹²⁸⁾、みそ並びに醤油¹²⁹⁾、白醤油¹³⁰⁾等の新規な未利用原料を使用した食酢醸造法¹³¹⁾の試みも行われている。

欧米では、赤、白ブドウ酢、リンゴ酢、麦芽酢、ホワイトビネガーがよく使用されており、ブドウ酢に、エシヤロット (ワケギの類) ガーリック、タラゴン (ヨモギの類)、デイル (セリの類)、バジル (ハッカに似た草)、パセリ、ローズマリー等の植物の生葉を直接詰めたものとか、そのフレーバーのみを抽出して添加したスパイスビネガーが、各種のドレッシングや特殊なソース用として家庭で多く使用されている。オーストリアでは唯一の動物資源利用の酢である乳酢¹⁴⁰⁾ (Milch essig) 等があり、栄養飲料として特殊な消費がなされているようである。

全面発酵の技術的進歩は、従来の食酢の概念である 4~6% の酸度のものを一挙に 10% 以上の酸度にまで製品酸度を高めることが出来、業務用を中心に高酸酢が生産されるようになって来た。この高酸度酢の利用の対称業種は、マヨネーズ、ケチャップ、ソース、漬物、その他水産加工とあらゆる加工食品、加工調味料メーカーであって、最近のこれら食品の高級化と消費の増大¹⁴¹⁾により、醸造酢の需要が高まり、リンゴ酢、麦芽酢などの高酸度食酢を利用していく傾向も増大している。又食酢は

表 3 食酢使用加工食品・調味料年間生産量

品目 曆年	酢 漬 類		ソ ー ス		トマトケチャップ		マヨネーズ	
	(トン)	前年比	(kl)	前年比	(トン)	前年比	(トン)	前年比
昭和 40 年	34,807	%	123,371	%	27,342	%	50,581	%
41	34,424	98.9	128,612	104.2	26,357	96.4	59,141	116.9
42	40,016	116.2	126,048	98.0	36,652	139.1	68,340	115.6
43	43,336	108.3	127,476	101.1	44,994	122.8	78,520	114.9
44	46,532	107.4	124,205	97.4	39,358	87.5	97,222	123.8
45	49,728	106.9	122,116	98.3	35,862	91.1	117,574	120.9
46	59,579	119.8	140,655	115.2	49,720	138.6	130,588	111.1
47	55,020	92.3	135,965	96.7	56,554	113.7	137,079	105.0
48	70,666	128.4	146,520	107.8	89,170	157.7	153,695	112.1
49	67,535	95.6	143,006	97.6	86,023	96.5	139,285	90.6
50	64,403	95.4					145,710	104.6

* 51 年度食品産業総合統計年報 (財)食品産業センター

古くからその主体成分である酢酸の殺菌力、静菌力¹⁴²⁾を利用して食物の長期保存に利用されて来たのであるが、酸味を感じない程度に各種食品（醤油漬、味なす、味だこ、珍味類、裂刻イカ、食パン、生麺など）への利用、活用により、防腐剤の代替として用いることにより保存性の向上を行う研究¹⁴³⁾もあり、各種の加工食品メーカーからの使用方法と効果的な製造方法についても問合せが多い。酢酸酸度として 0.1%~0.2% の少量添加するだけであるので、使用量としては均少であるが、今後漸時この方面への消費が増大して行く可能性は高いものと思う。

この高酸度化は、全面発酵ばかりでなく、表面発酵においても可能となり、塚本ら¹⁴⁴⁾は 9% 強の酸度にまで表面発酵で発酵することを可能にしており、市場へ“特濃酢”として製品酸度を 8.4% の商品を提供している。このように発酵で高酸度化を行う反面、凍結濃縮法¹⁴⁵⁾や、真空蒸溜濃縮法¹⁴⁶⁾により食酢濃度を高めることも出来る。

アメリカでは、加工原料用として凍結濃縮による高濃度酢が製造、消費されている。とりわけ、キュウリのビックルスは、塩蔵後食酢に漬込むのであるが、酢の濃度が薄まるために濃厚な食酢が必要であり、更に輸送経費の節減のために、12% の発酵食酢を 20% 迄に凍結濃縮するのである。筆者もアメリカの 2, 3 の食酢工場で実際にその現場と装置を見学したが、別の食酢工場では、発酵で 14% 台の食酢を作っており、最近西独のフリングス社¹⁴⁷⁾でも 15% 台の高酸度醸造酢の発酵装置と製造方法を開発している。ミツカン酢においても、すでに 18% 台の高酸度酢を発酵で可能にしているため、総コストの安い事が、将来の高酸度酢の方向を決めるカギになるものと考えられる。

VII. 食酢の成分

食酢の一般分析に関しては、その分析方法すら統一されたものがなく、各分析者が各様に行い、その成分値を参考書や、報告書に記載して来た。筆者はこのことに関する問題点として、“食酢の分析と官能検査”と題して報告¹⁴⁸⁾し、分析法の統一の必要性につき言及したので、ここでは紙面の都合もあり割愛する。

1. 微量成分

食酢の微量成分については、他の醸造物の様に数多くの研究報告はないが、機器分析の発達により徐々に解明されるようになって来た。

前川ら¹⁴⁹⁾は、醸造酢（粕酢）から 20 種類の酸性物質、

中性物質を分離、同定し、SURNALANEN¹⁵⁰⁾らは、果実酢をエーテル：*n*-ペンタン（2：1）の混合溶媒で抽出を行い、8 成分を確認している。又 KAHN¹⁵¹⁾らは、キャピラリーカラムを使用して、濃縮操作なしに、リンゴ酢からアルコール類、エステル類、酸類など 16 成分を同定している。AURAND¹⁵²⁾らは、リンゴ酢、ブドウ酢中の水分中を無水硫酸ソーダで脱水して、70℃ で香気成分をガス状にし分析し、カルボニル類、エステル類、アルコール類など 25 成分を分離、同定している。この他アセトイン、ジアセチルが果実酢中に、10 mg/L 含有していることが知られ¹⁵³⁾、*Acetobacter suboxydans* のアルコール類、グリコール類の代謝についても報告¹⁵⁴⁾、¹⁵⁵⁾がある。柳田ら¹⁵⁶⁾は、食酢中のアセトインの生成原因をしらべ、各種の食酢製品中の含量の比較を行い、各種炭素源を添加して食酢を造って、乳酸から最も多くアセトインの生成を認めている。有馬ら¹⁵⁷⁾は、酒粕中よりガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーを使用し、少なくとも 51 種類の化合物中、アルコール類として 11 種類、エステル類として 7 種類、カルボニル化合物として 8 種類の化合物をそれぞれ分離同定し、残り 25 種類の化合物は、未同定であるが、醸造物のメインな香気成分として、ダイアセチル、アセトイン、2-3 ブチレンジアキール、ジアセチルメチルカルビノール、アセチルブタンジオール系統の香りであると指摘している。又、JONES ら¹⁵⁸⁾~¹⁶¹⁾は、モルト酢について、アルコール発酵から、酢酸発酵までの成分変化及び表面発酵、振盪発酵、全面発酵について実験を行っている。さらに L. LAGUNS ら¹⁶²⁾は、ブドウ酢より 13 成分、KOH ン 163)は、GC-MS を使用し、ホワイトピネガー、リンゴ酢、麦芽糖、ブドウ酢中より 61 成分を分離同定している。このうちには、臭素を含んだものが多くある。

呈味成分に関しては、古川ら¹⁶⁴⁾が不揮発性有機酸について報告しており、前川ら¹⁶⁵⁾は、米酢からフェノール酸類として、パラオキシ安息香酸、パラオキシフェニルエタノール、パラオキシフェニル酢酸、パラオキシフェニル乳酸、フェニル乳酸を確認している。また、寺田ら¹⁶⁶⁾、¹⁶⁷⁾、AVIGAD ら¹⁶⁸⁾は、フラクトースの酸化物として、ケトグルコン酸類、麩酸類、 γ -パイロン化合物を固定している。この他、炭水化物酸化能とその変動¹⁶⁹⁾や、ケトグルコン酸の生成および代謝¹⁷⁰⁾~¹⁷²⁾、糖アセタール類およびチオアセタール類の酸化¹⁷³⁾、グルコースおよびガラクトースの代謝¹⁷⁴⁾、あるいはソルビットの酸化についての報告¹⁷⁵⁾もある。著者らも粕酢から不揮発性遊離酸類を液体クロマトグラフで分析しグルコン酸、ピログル

タミン酸, グルコール酸, 乳酸, リンゴ酸, クエン酸, コハク酸, 蔞酸, 一つの未同定酸を分離確認している。

食酢の旨味に関連しているものとしてアミノ酸がある。食酢中のアミノ酸に関しては, 古くは板垣ら¹⁷⁶⁾が醸造酢と合成酢を判別するために, ペーパークロマトグラフィーによりアミノ酸をしらべ, そのスポットの大きさから含量を判定している。又最近柳田ら¹⁷⁷⁾は, 米酢, 酒粕酢, 麦芽酢, リンゴ酢, 酒精酢につきアミノ酸分析計によりそれぞれの食酢のアミノ酸含量につき比較している。

これらのアミノ酸は原料に由来することが大きいので, 主原料以外の食品添加物や, 呈味増強のために味液等が添加されない場合はその食酢の特徴を概略推定し得るものと思われる。

又呈味に直接関与しないが影響をもつものとしてアミン類があげられる。斉藤¹⁷⁸⁾らは, 隣タングステン酸で酒粕の有機塩基を沈澱させアミン類を確認している。又山口ら¹⁷⁹⁾は, 薄層クロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーで分離同定を試み, プトレシン, カダベリン, ヒスタミン, メチルアミン, チラミン, フェニチルアミン, 更に2つの未同定物質の計9物質を得ている。

食酢製造場ではしばしば食酢の熟成中に不良酢酸菌により過酸化を起し, 酢酸の減少と悪臭を発生させ, 商品価値を低下せしめることがある。この過酸化の本体につき, 山口ら¹⁸⁰⁾は, プロピオン酸とイソ酪酸である事を解明し, 更にビン詰した商品が店頭陳列中に, 又は輸送中に数分間日光に照射され, 発生する日光臭の本体は, 食酢原料である酒粕その他に存在する VB₂ とメチオニン

表 4 Compounds Identified in Various Vinegars

1. Neutral Fractions	2) Carbonyl Compounds
1) Alcohols	acetaldehyde
ethanol	acetone
isobutyl alcohol	diacetyl
n-butyl alcohol	acetoin
isoamyl alcohol	furfural
active amylalcohol	phenylacetaldehyde
tetrahydrofurfuryl alcohol	p-oxybenzaldehyde
2, 3-butyleneglycol	vanillin
phenol	propionaldehyde
o-cresol	isovaleraldehyde
β-phenethyl alcohol	benzaldehyde
o-nitrophenol	2-pentanone
Methanol	3) Esters
2-methyl-3-buten-2-ol	ethyl acetate
2, 2-dimethyl-1-propanol	isobutyl acetate
3-pentanol	isoamyl acetate
2-pentanol	ethyl lactate
2-methyl butanol	β-phenethyl acetate
isopentyl alcohol	ethyl caprate
o-methyl benzyl alcohol	p-hydroxybenzoicbutylester
	methyl formate
	ethyl formate
	isobutyl formate
	isopentyl formate
	isopentyl acetate
	ethyl lactate
	methyl benzoate
	diethyl benzoate
	ethyl benzoate
	benzyl acetate
	β-phenethyl formate
	isopentyl benzoate
	diethyl phthalate
	4) Hydrocarbons
	methane
	ethane
	ethylbenzene
	dodecane
	tridecane
	tetradecane
	toluene
	styrene
	5) Halogens
	chloromethane
	bromomethane
	bromoethane
	iodomethane
	1-bromopropane
	1, 1-dibromoethane
	2-bromo-4-chloropentane
	bromoacetaldehyde diethylacetal
	1, 1, 2, 2-tetrachloroethane
	1, 2, 4-trichlorobenzene
	β-phenyl bromide
	6) Ethers
	dimethyl ether
	ethylisopropyl ether
	ethyl-sec-butyl ether
	acetal
	1, 1-methoxyethoxyethane
	7) Others
	carbon monoxide
	carbon dioxide
	β-butyrolactone

2. Acidic Fraction
    - gluconic acid
    - glycollic acid
    - lactic acid
    - acetic acid
    - malic acid
    - succinic acid
    - α -ketoglutaric acid
    - citric acid
    - oxalic acid
    - formic acid
    - levulinic acid
    - pyruvic acid
    - tartaric acid
    - propionic acid
    - malonic acid
    - oxalacetic acid
    - fumaric acid
    - aconitic acid
    - isobutyric acid
    - n*-butyric acid
    - isovaleric acid
    - p*-hydroxybenzoic acid
    - p*-hydroxyphenylacetic acid
    - p*-hydroxyphenyllactic acid
    - phenyllactic acid
  3. Basic Fraction
    - putrescine
    - cadaverine
    - histamine
    - methylamine
    - ethylamine
    - tyramine
    - β -phenethylamine
    - hypoxanthine
    - tryptamine
  4. Amino Acid Fraction
    - lysine
    - histidine
    - arginine
    - aspartic acid
    - threonine
    - serine
    - glutamic acid
    - proline
    - glycine
    - alanine
    - cystine
    - valine
    - methionine
    - isoleucine
    - leucine
    - tyrosine
    - phenylalanine
  5. Peroxidized Flavor
    - propionic acid
    - isobutyric acid
  6. Sunstruck Flavor
    - methional
- 1: 山口 による
 1: Kahn による

が光化学反応でメチオナルとなった結果であると報告¹⁸¹⁾している。

2. 醸造酢と合成酢の鑑別

最近の消費者の強い関心事の1つとして、本物嗜好に

よる購売意識が挙げられる。食酢はその酸の主体が酢酸である故、氷酢酸を水で稀釈し、呈味料、甘味料、着色料等を配合した合成酢であっても一応は食酢としての役割は果たしてくれる。しかしその判別をするとなると仲々困難であって、ましてや合成酢と醸造酢を混合し、カサ増しをした商品では適確なる判定を下し得ず、過去においては、数々の手段で鑑別方法が検討されて来た。即ちヨード法と過マンガン酸カリ滴定値の差異¹⁸²⁾、鉍酸の検出、還元性揮発物質、アセチルメチルカルビノールの測定¹⁸³⁾、アミン類の反応¹⁸⁴⁾、有機酸類、アミノ酸類、糖類の差異よりの推定¹⁷⁶⁾、ガスクロマトグラフィーによる香気成分よりの推定¹⁸⁷⁾、更に螢光物質の測定¹⁸⁵⁾、紫外部スペクトル分析と有機塩基の定性分析の組合せ¹⁸⁶⁾、酢酸の揮発性の差異¹⁸⁷⁾等が試みられた。しかし純粋な醸造酢と完全な合成酢は識別し得ても両者を混合したものは、充分満足以に推定することは出来なかった。放射性同位元素 ^{14}C の半減期は、5760 年と云われ、長年地下に埋ぼつしていた化石燃料中の炭素中に含まれる ^{14}C の含有量は、ほとんど零とみなしてよい。一方大気中の炭酸ガス、およびそれらから光合成によって得られた炭水化物中には、微量ながら ^{14}C が含まれている。このような観点に立って FALTINGS¹⁸⁸⁾らは天然のエタノールや酢酸に含まれる ^{14}C の含量は、合成エタノールや合成酢酸のそれとは明らかに異なるので、両者の鑑別が可能であると報告した。更に SIMON ら¹⁸⁹⁾は、液体シンチレーションカウンターを用いてエタノールと酢酸の ^{14}C を測定して、明瞭に天然か、合成かの起源を識別した。又 MECCA ら¹⁹⁰⁾も類似の報告をした。我国では、金子ら¹⁹¹⁾により分析手法の諸条件が検討され、分析精度を高め、その応用と実用性を確認するために筆者ら¹⁹²⁾は、市販食酢並びに食酢使用の各種調味料、食品中の酢酸の起源鑑別において充分実用的であることを再確認した。更に筆者らは¹⁹⁸⁾、各種食品への応用を目指して、グルタミン酸ナトリウム、クエン酸、酵母につき、Cab-O-Sil に懸濁させ、固体資料を直接計測し、その原料起源の判定にも可能であることを報告した。この計測方法を応用することにより、食酢のサンプル 2I、所要する分析操作の繁雑さを一挙に解決し、サンプル量も 1/2 以下になる簡便法が考案¹⁹⁴⁾されているが、分析精度が若干劣るのが欠点である。

おわりに

醸造酢製造上の技術的な観点に立って、その進歩を辿りながら、若干問題点に触れつつ概説した。稿を終えるに当たり、我国の食酢業界は、この 10 年間過去に例を見

ない発展と進歩を遂げて来たことに改めて気付いた。これは昭和45年3月に告示された“食酢の表示に関する公正規約”の施行前後を契機としていることが窺える。今後の食酢需要量は一方では業務用に発展し、他方家庭用には多品種化していくと同時にその質的向上が一層進んで行くことが予想される。原料処理技術と酢酸発酵の技術的進歩は益々目覚しく進展して行くものと思われる。発酵技術面では、世界的水準をはるかに越えつつあり、本業界の一技術担当者としてもその責任の重大さを痛感すると同時に、未来への期待と夢がふくらむ思いである。現在農林省の指導のもとで、食酢のJAS化を種々検討、審議されているが、業界は勿論、担当官庁、消費者の三位一体による協力により、益々我国の食酢産業が発展、進歩して行くことが期待出来る規格化の実現を希望し筆を閉じたい。

最後に、本稿をまとめるにあたり、(株)中壘酢店、中壘生化学研究所、山田弘毅第二研究室長、並びに多数の研究員の協力を得たことを深謝致します。

文 献

- 1) 竹内徳男, 天野武雄, 岡田安司, 細川信男, 吉田政次, 南場 毅, 横尾良夫: 愛知県食工試年報, **13**, 95 (1972).
- 2) 住江金之: 特公昭 31 | 3748.
- 3) 細川信男, 竹内徳男, 吉田政次: 愛知県食工試年報, **13**, 88 (1972).
- 4) ASAI T.: "Acetic Acid Bacteria" Univ. of Tokyo Press, Tokyo (1968).
- 5) UNDERKOFER, L.A., BANTZ, A.C. and PETERSON, W.H.: *J. Bacteriol.*, **45**, 183 (1943).
- 6) FODA, I.O. and VAUGHN, R.H.: *J. Bacteriol.*, **65**, 79 (1953).
- 7) RAO, M.R.R. and STOKES, J.L.: *J. Bacteriol.*, **65**, 405 (1952).
- 8) AMEYAMA, M. and KONDO, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **30**, 203 (1966).
- 9) STOKES, J.L. and LARSEN, A.: *J. Bacteriol.*, **49**, 495 (1945).
- 10) BELL, R.T. and CLAUS, G.W.: *Arch. Mikrobiol.*, **83**, 237 (1972).
- 11) 柳田藤治, 山本 泰, 西島英雄, 住江金之: 醸協, **69**, 517 (1974).
- 12) 土方康世, 照井堯造: 醸工, **50**, 7 (1972).
- 13) 土方康世: 特公昭 50-4760.
- 14) 川村吉也: 特公昭 47-26720.
- 15) 南場 毅, 竹内徳男: 日本食品工業学会第24回大会研究発表要旨, p. 15 (1977).
- 16) 照井堯造, 土方康世, 奥村 一: 特公昭 49-15798.
- 17) SHIMWELL, J.L.: *J. Inst. Brew.*, **60**, 136 (1954).
- 18) SUOMALAINEN, H., KERÄNEN, A.J.A. and KANGASPERKO, J.: *J. Inst. Brew.*, **71**, 41 (1965).
- 19) LOPEZ, A., JOHNSON, L.W. and WOOD, C.B.: *Appl. Microbiol.*, **9**, 425 (1961).
- 20) ALIAN, A.: *Mikrobiologiya*, **36**, 738 (1963).
- 21) ALIAN, A. and RABOTNOVA, I.L.: *Mikrobiologiya*, **33**, 631 (1964).
- 22) 飯淵貞明, 服部 堯: 醸協誌, **28**, 398 (1970).
- 23) HRONATKA, O. und LEUTNER, U.: *Die Branntweinwirtschaft*, **103**, 114 (1963).
- 24) SOUREK, J. and KULHANEK, M.: *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene*, **123**, 581 (1969).
- 25) NICKOL, G.B., CONNER, H.A., DUKOWICZ, M. and HILDEBRANDT, F.M.: *Vinegar Newsletter*, No. 43 (1964).
- 26) ZACCARO DE MATOS, C. and FARAH, T.C.: *Rev. Lat.-amer. Microbiol.*, **13**, 21 (1971).
- 27) LEISINGER, Jh., JAGGI, W., WEBER, P. und ETTLINGER, L.: *Archiv für Mikrobiologie*, **57**, 76 (1967).
- 28) 原田篤也, 森 浩孝: 醸工, **49**, 836 (1971).
- 29) BRADLEY D.E.: *J. gen. Microbiol.*, **41**, 233 (1965).
- 30) BATZING, B.L. and CLAUS, G.W.: *J. Bacteriol.*, **113**, 1455 (1973).
- 31) TAHARA, Y., YAMADA, Y. and KONDO, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 2355 (1976).
- 32) 藤森正宏, 正井博之, 根岸 孝, 藤野安彦: 農化大会講演要旨, p. 130 (1975).
- 33) 藤森正宏, 正井博之, 根岸 孝, 藤野安彦: 農化大会講演要旨 p. 269 (1976).
- 34) 藤森正宏, 正井博之, 藤野安彦: 農化北海道東北合同学術講演会要旨 p. 6 (1976).
- 35) 藤森正宏, 正井博之, 藤野安彦: 農化大会講演要旨 p. 3 (1977).
- 36) 藤森正宏, 正井博之, 伊藤精亮, 藤野安彦: 農化北海道支部合同学術講演要旨 p. 2 (1977).
- 37) 住江金之, 米山 平, 柳田藤治: 東京農大創立70周年記念論文集 p. 234 (1961).
- 38) ハーバート, フランシス, アンドルウ: 特公昭 42-1191 (1967).
- 39) 安井之雄, 向井 薫: 特公昭 33-3799.
- 40) 稲葉見敬: 特公昭 36-11294.
- 41) 山口種利, 向井 薫: 特公昭 38-7090.
- 42) 東 邦雄, 水元弘二, 盛敏, 前田フキ: 鹿児島県工業試験場年報, **20**, 58 (1973).
- 43) 東 邦雄, 水元弘二, 南園博幸, 盛敏, 前田フキ: 鹿児島県工業試験場年報 **21**, 61 (1974).
- 44) HAM, J.: *British Patent* 5012 (1824).
- 45) HANSEN, A.E.: *Food Ind.*, **7**, 277 (1935).
- 46) PRESCOTT, S.C. and DUNN, C.G.: "Industrial Microbiol.", 242 (1940). MacGraw-Hill, New York.

- 47) LOWY, J.: *Food Ind.*, **13**, 47 (1941).
- 48) MOLLENHAUER, P.: *Food Manufacture*, **31**, 47 (1956).
- 49) WISTHOFF, R.T., Allgeier, R.J., Hildebrandt, F.M., Conner, H.A. and Nickol, G.B.: "Vinegar Newsletter", No. 1~60, U.S. Industrial Chem. Co., New York.
- 50) LLAGUNO, C.: *Process Biochemistry*, May, 27 (1971).
- 51) HROMATKA, O. and EBNER, H.: *Enzymologia*, **13**, 369 (1949).
- 52) HROMATKA, O. and EBNER, H.: *Enzymologia*, **14**, 96 (1950).
- 53) HROMATKA, O. and EBNER, H.: *Enzymologia*, **15**, 57 (1951).
- 54) HROMATKA, O., EBNER, H. and CSOKLICH, C.: *Enzymologia*, **15**, 134 (1951).
- 55) HROMATKA, O., KASTNER, G. and EBNER, H.: *Enzymologia*, **15**, 337 (1952).
- 56) HROMATKA, O. and EBNER, H.: U.S. patent, 2,707,683 (1955).
- 57) FRINGS, H.: International Registration Mark 181,004 (1954).
- 58) COHEE, R.F. and STEFFEN, G.: *Food Eng.*, **31**, 58 (1959).
- 59) BURGOON, D.W., CIABATTARI, E.J. and YEOMANS, C.: U.S. Patent 2,966,345 (1960).
- 60) MAYER, E.: U.S. Patent 2,997,424 (1961).
- 61) 朝井勇真, 高井政民: 醸工, **35**, 229 (1957).
- 62) 中山武吉: 食酢技術経営研究会講演 "全面発酵について" (1961) 大阪.
- 63) ENENKEL, A. and MAURER, R.: British Patent 724, 791 (1955).
- 64) ハインリッヒ, エブナ, アントン, エネンケル: 特公昭 46-4157 (1971).
- 65) EBNER, H.: Deutsches Patent 1168125 (1964).
- 66) HROMATKA, O. and EBNER, H.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1279 (1959).
- 67) ALLGEIER, R.J. and HILDEBRANDT, F.: "Advices in Applied Microbiology" vol. 2. Academic Press, New York p. 163 (1960).
- 68) EBNER, H.: *Food Eng.*, **36**, 42 (1965).
- 69) EBNER, H.: Zentralblatt Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskr. Hyg., Abt. 1. Orig., Suppl. 2. 65 (1967).
- 70) McNARY, R.R. and DOUGHERTY, M.H.: "Citrus Vinegar", Univ. of Florida Agr. Exp. Stations, Gainesville Florida (1960).
- 71) MAYER, E.: *Food Technol.*, **17**, 74 (1963).
- 72) ROWSE, J.A. and ROWSE, D.F.: *Food Eng.*, **86** (1970).
- 73) FARDON's Vinegar Co., Ltd. and WHITE, J.: British Patent 878,949 (1959).
- 74) DAVE, B.A. and VAUGHN, R.H.: *Am. J. Enol., Viticulture*, **20**, 56 (1969).
- 75) GREENSHIELDS, R.N. and SMITH, E.L.: *Chemical Eng.*, **78**, 182 (1971).
- 76) GREENSHIELDS, R.N. and JONES, D.D.: British Patent 1293018 (1972).
- 77) AKIBA, T. and FUKINBARA, T.: *J. Ferment Technol.*, **51**, 134 (1973).
- 78) 正井博之, 山田弘毅, 西村幹夫, 大森 巖: 特開昭 51-151399.
- 79) 森 明彦, 金野範之, 照井堯造: 醸工, **48**, 203 (1970).
- 80) 森 明彦, 照井堯造: 醸工, **50**, 70 (1972).
- 81) 森 明彦, 照井堯造: 醸工, **50**, 510 (1972).
- 82) 森 明彦, 吉川博治, 照井堯造: 醸工, **50**, 518 (1972).
- 83) 森 明彦, 照井堯造: 醸工, **50**, 776 (1972).
- 84) 中山重徳: 香川県発酵食品試験場報告, **65**, 48 (1973).
- 85) 中山重徳: 醸協誌, **32**, 393 (1974).
- 86) 中山重徳: 醸協誌, **33**, 273 (1975).
- 87) 稲葉見敬: 食品工業, 10月(下) **61** (1976).
- 88) 板垣忠雄, 大和 巖: 特公昭 30-3041.
- 89) 奥貫一男, 中山武吉: 特公昭 35-10697.
- 90) 安井之雄, 伊香賀亘, 杉本充紀, 森 明彦, 伊達公雄: 特公昭 44-26915.
- 91) 安井之雄, 伊香賀亘, 杉本充紀, 森 明彦, 伊達公雄: 特公, 昭 44-26916.
- 92) イング・ハインリッヒ・エブネール: 特公昭 47-22799.
- 93) 山田弘毅, 正井博之, 奥村 一: 特公昭 51-24600.
- 94) 奥村 一, 正井博之, 山田弘毅, 国松義雄: 特開昭 52-15899.
- 95) 稲葉見敬: 特開昭 48-13597.
- 96) 富金原孝: 特開昭 49-69897.
- 97) 正井博之, 山田弘毅: 特開昭 50-19994.
- 98) VEIGUINKA, A.S.: *Inds. Arg. et Aliment*, **68**, 261 (1951).
- 99) THOM, H.: *Die Branntweinwirtschaft*, **106**, 641 (1966).
- 100) 正井博之, 山田弘毅, 西村幹夫: 特開, 昭 52-1096.
- 101) EGERSTROM, P.L. and HLAVACEK, R.G.: *Food Processing*, **36**, June 62 (1975).
- 102) 浜 政一: 食酢, 四国醸酢造協会発行, p. 257, (1958)
- 103) CONNER, H.A., NISTHOFF, R.T. and HILDEBRANDT F.M.: *Vinegar News Letter*, No. 17 (1956).
- 104) 友枝幹夫, 清水英世, 大矢正弘, 長谷川 誠: 醸協, **27**, 434 (1965).
- 105) HENNEBERG, W.: *Handbuch der Gärungs-bakteriologie*, 2 Bd., 358 Berlin (1926).
- 106) 亥田孝夫: 特公昭 39-7378.

- 107) 坂口安弘: 特開昭 52-15898.
108) HEINRICH, E. and ANTON, E.: U.S. Pat. 3,974, 068 (1976).
109) PARESCOTT, S.C. and DUNN, C.G.: *Industrial Microbiology* 1st ed. p. 233 (1940). Mac-Graw-Hill, New York.
110) ALLWOOD, M.C. and RUSSELL, A.D.: *J. Appl. Bact.*, **32**, 79 (1969).
111) 中山路忠彦: 第8回醸造に関するシンポジウム講演集, 60 (1976).
112) 宮路憲二: 応用菌学(下) p. 360 (1971), 岩波書店 第8版.
113) 栗生武良, 駒形和男, 光本浩司: 食衛誌, **12**, 26 (1971).
114) 国東和美: 第8回醸造に関するシンポジウム講演集, 55 (1976).
115) 板垣忠雄: 醸工, **36**, 505 (1958).
116) 柳田藤治, 住江金之: 醸協, **67**, 61 (1972).
117) 柳田藤治, 浅野正弘, 住江金之: 醸協, **67**, 66 (1972).
118) 小川鉄雄, 大上清治, 上田真砂子: 特公昭 38-25263.
119) 安達高治: 特公昭 41-13784.
120) 北山 晃: 特公昭 41-16117.
121) 北山 修: 特公昭 41-16548.
122) 木村敏行, 小田侑宏: 特公昭 41-16551.
123) 中垣剛典, 国定則行: 特公昭 41-16552.
124) 木村敏行: 特公昭 42-21743.
125) 長谷部義彦, 南川昭義: 特公昭 42-21742.
126) 小川博衛: 特公昭 42-21744.
127) 田内守和: 特公昭 43-10995.
128) 北山 晃: 特公昭 45-1238.
129) 北山 晃: 特公昭 46-42200.
130) 小川博衛: 特公昭 46-25692.
131) 北山 晃: 特公昭 50-25039.
132) 山田和彦, 伊藤勇夫, 黒田正一: 特公昭 51-30160.
133) 鹿児島県工業試験場: 昭46年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト, 昭和47年.
134) 浜 政一: 新食酢, p. 66 (1970), 四国醸造酢協会発行.
135) 篠島 豊: 特開昭 49-124298.
136) RICHARDSON, K.C.: *Biotechnol. Bioeng.*, **9**, 171 (1967).
137) VARMA, U.P.: *Poona Agric. Call. Mag.*, **32**, 170 (1941).
138) 稲葉見敬, 楠原太陽: 特公昭 40-11917.
139) 川村吉也: 特公昭 47-26720.
140) HADORN, H. und ZURCHER, K.: *Mitt Gebiete Lebensmuntersuch Hyg*, **64**, 480 (1973).
141) (財)食品産業センター: 昭和51年度版食品産業総合統計年報.
142) 清水利貞, 鈴木一良, 出川 昭: 食品工誌, **9**, 198 (1962).
143) 柴田邦彦: 包装食品技術協会第30回研究会テキスト, 23 (1977).
144) 塚本義則, 西村幹夫, 川村吉也, 正井博之: 日本農芸化学会関西中部合同大会講演要旨集, 22 (1977).
145) *Food Eng.*: March, 82 (1961).
146) GARWIN, L. and HUTCHSON, K.E.: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 727 (1950).
147) ハイソリヒ・エブナー, アントン・エネンケル: 特開昭 52-79092.
148) 正井博之: 第7回醸造に関するシンポジウム講演集 35 (1975).
149) 前川一之, 児玉雅信: 日本農芸化学会講演要旨集, 65 (1962).
150) SUOMALAINEN, H. and KANGASPERKS, O.J.: *Z. Lebensm.-Forsch.*, **120**, 353 (1963).
151) KAHN, J.H., NICKOL, G.B. and CONNER, H.A.: *J. Agric. Food Chem.*, **14**, 460 (1966).
152) AURAND, L.W., SINGLETON, J.A., BELL, T.A. and ETCHELLS, J.L.: *J. Food Sci.*, **31**, 172 (1966).
153) CESARI, A., CUSMANO, A.M. and BONIFORTI, *Boll. Lab. Chim. Provinciali*, **15**, 444 (1964).
154) HROMATKA, O. and POLESOFKY, W.: *Enzymologia*, **24**, 341 (1962).
155) HROMATKA, O. and POLESOFKY, W.: *Enzymologia*, **24**, 372 (1962).
156) 柳田藤治, 小泉幸道, 中里厚美, 荒木昌純, 芳野秀敏, 若松郁雄: 醸協, **71**, 574 (1976).
157) 有馬 啓, 山口玄示, 田村学造: 農化, **41**, 660 (1967).
158) JONES, D.D. and GREENSHIELDS, R.N.: *J. Inst. Brew.*, **75**, 457 (1969).
159) JONES, D.D. and GREENSHIELDS, R.N.: *ibid.*, **76**, 55 (1970).
160) JONES, D.D. and GREENSHIELDS, R.N.: *ibid.*, **76**, 235 (1970).
161) JONES, D.D. and GREENSHIELDS, R.N.: *ibid.*, **77**, 160 (1971).
162) CONCEPCION LLAGUNO: *Sem. Vitivinic*, **27**, 1367 (1972).
163) KAHN, H.A., NICKOL, G.B. and CONNER, H.A.: *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 214 (1972).
164) 古川昌二, 竹内敏雄, 上田隆蔵: 醸工, **45**, 204 (1967).
165) MAEKAWA, K. and KODAMA, M.: *Agric. Biol. Chem.*, **28**, 436 (1964).
166) 寺田 治, 富沢勸治, 木下祝郎: 農化, **35**, 127 (1961).
167) TERADA, O., and KINSHITA, S.: *Agric. Biol. Chem.*, **25**, 939 (1961).
168) AVIGAD, G. and ENGLAND, S.: *J. Biol. Chem.*, **240**, 2290 (1965).
169) 鈴山 実, 藤沢春子, 近藤圭二: 農化, **39**, 427 (1965).

- 170) MUROOKA, H., KOBAYASHI, Y. and ASAI, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **26**, 142 (1962).
- 171) GALANTE, E., LANZANI, G.A. and SEQUI, P.: *Enzymologia*, **30**, 257 (1966).
- 172) GALANTE, E., SCALAFFA, P. and LANZANI, G.A.: *Enzymologia*, **27**, 176 (1964).
- 173) WILLIAMS, D.T. and JONES, J.K.N.: *Can. J. Chem.*, **43**, 955 (1965).
- 174) STOWTHAMER, A.H.: *Biochim. Biophys. Acta*, **48**, 484 (1961).
- 175) STERENBERG, M.G. and JURUBIZA, S.I.: *Microbiologia*, **29**, 146 (1960).
- 176) 板垣忠雄：発酵食品, p. 275 (友田, 坂口, 山田, 朝井編微生物工学講座 8) 共立出版 (1956).
- 177) 柳田藤治, 高島和雄, 山本 泰, 西島英雄, 住江金之, 醸協, **66**, 1185 (1971).
- 178) 斉藤彦治郎：大阪学芸大学紀要, **5**, 164(1957).
- 179) 山口玄示, 田村学造, 有馬 啓：農化, **41**, 667 (1967).
- 180) YAMAGUCHI, G. and MASAI, H.: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 1907 (1975).
- 181) YAMAGUCHI, G. and MASAI, H.: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 1903 (1975).
- 182) PRATOLONGE, U.: *Annali di Chimica Applicata*, **15**, 72 (1925).
- 183) JACOBS, M.B.: Chemistry and Technology of Food Products, Vol. 2, p. 1728 (1951).
- 184) 三雲隆三郎：衛生化学及び検査法上巻, p. 212 (1949).
- 185) 海老根英雄, 伊藤 寛, 松浦 護：食糧研報, No. 29, 35 (1974).
- 186) 岡本 武：香川県発酵食品試験場報告, **61**, 44 (1968).
- 187) 伊奈和夫, 中沢悦子：食品工誌, **16**, 464(1969).
- 188) LIBBY, F.: *Angew. Chem.*, **73**, 225 (1961).
- 189) SIMON, H., RAUSCHENBACH, P. and FREY, A.: *Z. Lebensm-Unters-Forsch.*, **136**, 279 (1968).
- 190) MECCA, F. and VICARIO, G.: *La Chimica e L'Industria (Italy)* **51**, 985 (1969).
- 191) KANEKO, T., OHMORI, S. and MASAI, H.: *J. Food Sci.*, **38**, 350 (1973).
- 192) MASAI, H., OHMORI, S., KANEKO, T. and EBINE, H.: *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 1321 (1973).
- 193) 大森昭治, 秋田澄男, 正井博之：日本農芸化学会中部支部第 57 回講演要旨集, **5** (1973).
- 194) 正井 博他：未発表