

ノート

## 食酢の分析

笹川邦雄，加藤時信\*

### Analysis of Vinegars

Kunio SASAKAWA and Tokinobu KATO\*

\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance  
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

The organic acids, sugars and amino acids composition were analysed for Japanese cereal vinegars (rice, brown rice and job's tears vinegar), Japanese fruit vinegars (wine, cider and plum) and imported sample (wine vinegar adding raspberry juice) from California.

Only acetic acid was detected in cereal vinegars. Acetic and tartaric acid were detected in wine vinegar. Acetic and malic acid were detected in cider and plum vinegars. Acetic, malic, tartaric and citric acid were detected in imported sample.

Glucose was the most dominant in cereal vinegars. Glucose and fructose were main components in fruit vinegars.

The amino acids composition of rice, brown rice and wine vinegar were each similar. Principal component analysis for the differentiation of vinegar and preparation vinegar was applied. The best differentiation was given by 1st factor vector and 3rd factor vector.

- Received October 30, 1986 -

### 1 緒言

食酢は古くから生産されている発酵食品で、多種類の原料及び製造方法によりそれぞれ特有の香味をもっている。

食酢の用途は、そのまま、または砂糖、食塩、だいだい・すだち等の果汁、香辛料等を加え、三杯酢、土佐酢、ぽん酢、ドレッシングビネガー、スパイスピネ

ガーや等に使われるほか、最近では健康飲料、清涼飲料として販売されるものがある。

食酢は、製造方法により醸造酢と合成酢に分類することができ、醸造酢は、さらに穀類を原料とした米酢、麦芽酢、果実を原料としたぶどう酢、りんご酢、ブルーン酢、及びその他の蒸留アルコールを原料としたものがある。

食酢の成分については、有馬ら<sup>1,2)</sup>が粕酢の溶媒(エーテル:n-ペンタン)抽出物について、また伊

\*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

藤<sup>3)</sup>は、米酢、粕酢、りんご酢、ぶどう酢、麦芽酢、アルコール酢、合成酢について、GC-MSを用いて原料由来の微量成分の検出を行っている。さらに、小泉ら<sup>4・5)</sup>は中国酢の組成を報告している。食酢は関税率表上、税番第22.10号に、食酢を用いて調整した調味料は税番第21.04号に、また、食酢を用いて飲料としたものは税番第22.02号にそれぞれ分類される。これらの調製品のうち物品税の課税対象となるものもある。

いくつかの食酢の有機酸、糖質及びアミノ酸組成を比較検討したので報告する。

## 2 実験

### 2.1 試料及び試薬

試料として国産の純米酢、玄米酢、はと麦酢、ぶどう酢、りんご酢及びブルーン酢（以上、国産品）、及び輸入品のカリフォルニアラズベリー・ホワイトビネガー（ぶどう酢にラズベリーの果汁を加えたもの）を用いた。

### 2.2 装置

イオンクロマトグラフは、横河電機製のModel IC 100、アミノ酸自動分析計は、日本電子製のJLC-300型を使用した。

### 2.3 有機酸

イオンクロマトグラフィーの条件は次のとおりである。

プレカラム：陰イオン用プレカラム 4.6mm  
× 50mm

分離カラム：陰イオン用分離カラム 4.6mm  
× 250mm

サブレッサー：陰イオン交換膜チューブ形

測定温度：40

溶離液：4mM NaHCO<sub>3</sub> / 4mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
2ml / min

15mM Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 2ml / min  
(くえん酸分離用)

除去液：50mM ドデシルベンゼンスルホン酸 2.4ml / min

注入量：100μl

検出：電気導電率

この条件により適当な濃度に希釈した試料をイオンクロマトグラフに注入し、有機酸を分離した。

### 2.4 糖類

総糖として10mg / ml程度になるように希釈した試料2μlをシリカゲル薄層板にスポットティングする。薄層クロマトグラフィーは、GAUCHら<sup>6)</sup>の方法により行った。

薄層板：メルク製シリカゲルプレート

展開溶媒：アセトニトリル：水(85:15)

発色剤：ジフェニルアミン、アニリン、  
りん酸、メチルアルコール溶液

### 2.5 アミノ酸

試料を20%塩酸で加水分解後、粗たんぱく質量として1mg / ml程度にくえん酸緩衝液で希釈した試料をアミノ酸自動分析計に注入し、アミノ酸組成（相対重量割合）を求めた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 有機酸

イオンクロマトグラフィーによる有機酸分析の結果をFig. 1に示した。純米酢、玄米酢及びはと麦酢で

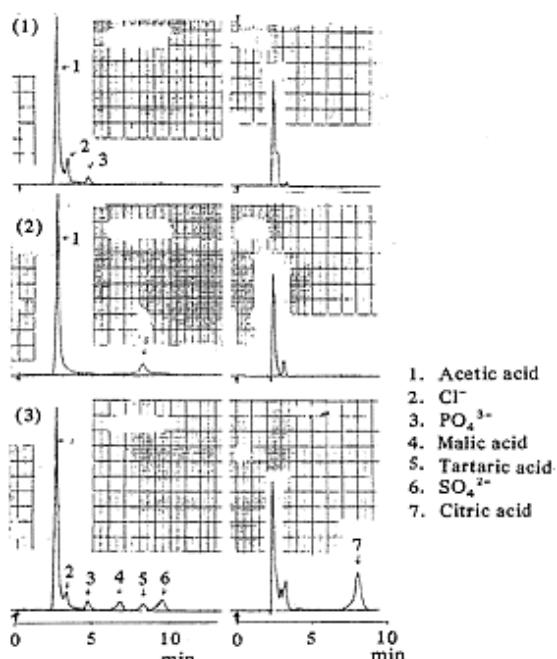


Fig. 1 Ion chromatograms of various vinegars

(1) rice vinegar (2) wine vinegar

(3) imported good

## ノート 食酢の分析

は酢酸のピークが検出される。それに対してぶどう酢は、酢酸と酒石酸のピークが検出され、りんご酢及びブルーン酢は、酢酸とりんご酸のピークが検出される。輸入品は、酢酸、りんご酢、酒石酸及びくえん酸のピークが検出される。

## 3.2 糖類

糖類の薄層クロマトグラムの結果をFig.2に示した。純米酢、玄米酢及びはと麦酢は、ぶどう糖を主体にオリゴ糖類のスポットが検出され、麦芽糖と同じRf値の位置に赤紫色に呈色する特徴的なスポットが検出される。ぶどう酢、りんご酢、ブルーン酢及び輸入品は、果糖及びぶどう糖のスポットが検出されるのみである。純米酢などの穀物酢は、でん粉を糖化してからアルコール発酵を経て酢酸発酵が行われるため、果実酢とは異なった糖組成となっている。



Fig. 2 Thin-layer chromatograms of various vinegars  
 (1)lactose (2)maltose (3)rice vinegar (4)brown  
 rice vinegar (5)job's tears vinegar (6)wine  
 vinegar (7)cider vinegar (8)plum vinegar  
 (9)imported good (10)glucose (11) fructose

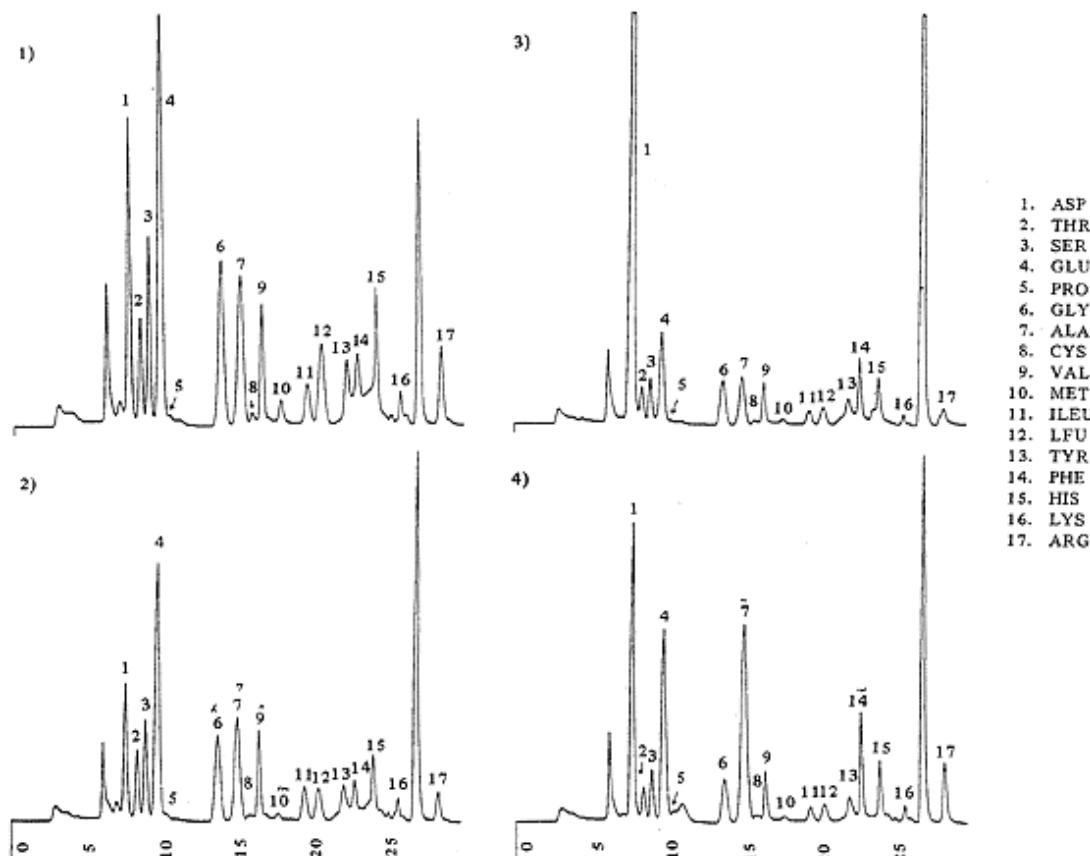


Fig. 3 Total amino acids chromatograms of various vinegars

1) rice vinegar 2) wine vlnegar 3) plum vinegar 4) imported good

## 3.3 アミノ酸

アミノ酸自動分析計によるアミノ酸分析の結果を Fig. 3 及び Table. 1 に示した。純米酢、玄米酢及びぶどう酢のアミノ酸組成は、類似した傾向を示している。はと麦酢は、米酢と比較して、アスパラギン酸が少なく、ロイシンは、米酢の約 2 倍含有しており、両者は

異なる組成を示した。またブルーン酢は、アスパラギン酸含量が全アミノ酸の 56% を占め、他の食酢とは異なる組成であった。ぶどう酢をもととした輸入品では、ぶどう酢とはアスパラギン酸、アラニン及びプロリン含量において、ぶどう酢との間に差がみられるが、これは、添加された果汁に起因するものと考えられる。

Table 1 Total amino acids composition of various vinegars

	Rice vinegar	Brown Rice vinegar	Job's tears vinegar	Wine vinegar	Cider vinegar	Plum vinegar	Imported good
ASP	12.06	12.24	5.78	9.18	35.67	56.23	18.42
THR	3.58	3.01	2.41	3.94	1.72	2.02	1.85
SER	5.31	3.89	3.57	4.74	2.01	2.02	2.28
GLU	21.45	24.07	25.96	21.75	19.55	7.50	15.26
GLY	5.09	5.23	2.25	4.45	2.66	2.17	2.09
ALA	7.98	10.03	11.48	9.14	6.36	4.04	16.46
CYS	0.93	0.85	1.04	0.80	0.58	0.40	0.94
VAL	5.09	5.41	5.20	5.95	3.59	2.66	3.15
MET	1.25	0.89	1.79	0.42	0.50	0.31	tr
ILEU	2.64	2.98	3.90	3.90	2.74	1.46	1.51
LEU	4.68	4.50	10.48	3.25	2.39	1.60	1.63
TYR	4.94	4.85	4.49	5.71	6.08	4.39	3.68
PHE	5.26	3.29	4.12	5.42	5.40	5.64	7.35
HIS	7.02	3.95	3.26	7.15	4.17	3.63	4.52
LYS	1.34	1.29	0.93	2.24	0.78	0.68	1.14
ARG	4.76	6.83	2.71	3.31	2.88	2.27	5.66
PRO	6.60	6.70	10.63	8.65	2.91	3.02	14.07

これらのデータについて、多変量解析のうち主成分分析により統計処理を行った。相関マトリックス表、固有値表及び固有ベクトル表を Table. 2~4 に示した。相関マトリックス表から純米酢と玄米酢は、ぶどう酢によく類似している。りんご酢は、ブルーン酢とは比較的類似しているが、その他のものとはあまり類似していない。また、はと麦酢とブルーン酢は、まったく

類似していない。輸入品は、いずれの食酢ともあまり類似していないことがわかる。各因子の解釈はまだ行っていないが、固有ベクトル表の第 1 因子と第 3 因子の数値を用いて X-Y 図表にしたのが Fig. 4 である。国産の食酢及び食酢と果汁の混合物（輸入品）とに区分することができる。

Table 2 Correlation matrix of various vinegars

	Rice vinegar	Brown Rice vinegar	Job's tears vinegar	Wine vinegar	Cider vinegar	Plum vinegar	Imported good
Rice vinegar	1.0000	0.9739	0.8638	0.9683	0.7351	0.4399	0.7592
Brown rice vinegar	0.9739	1.0000	0.8886	0.9487	0.7023	0.3951	0.7650
Job's tears vinegar	0.8638	0.8886	1.0000	0.8994	0.4339	0.0981	0.6461
Wine vinegar	0.9683	0.9487	0.8994	1.0000	0.6154	0.2937	0.7500
Cider vinegar	0.7351	0.7023	0.4339	0.6154	1.0000	0.9219	0.7414
Plum vinegar	0.4399	0.3951	0.0981	0.2937	0.9219	1.0000	0.6071
Imported good	0.7952	0.7650	0.6461	0.7500	0.7414	0.6071	1.0000

## ノート 食酢の分析

Table 3 Eigenvalue and contribution by Principal Component Analysis

	1st factor	2nd factor	3rd factor	4th factor	5th factor
eigenvalue	5.2174	1.3676	0.2670	0.0910	0.0408
contribution	74.5 (%)	19.5 (%)	3.8 (%)	1.3 (%)	0.6 (%)
cumulation %	74.5 (%)	94.1 (%)	97.9 (%)	99.2 (%)	99.8 (%)

Table 4 Eigenvector of various vinegars

	1st factor	2nd factor	3rd factor	4th factor	5th factor
rice vinegar	0.424341	-0.136471	0.270833	-0.296512	0.050915
brown rice vinegar	0.420472	-0.174034	0.183218	-0.046635	-0.800523
job's tears vinegar	0.364504	-0.425043	-0.025064	0.793756	0.232551
wine vinegar	0.408524	-0.261765	0.076904	-0.470624	0.522938
cider vinegar	0.363987	0.455548	0.276290	0.113526	0.031493
plum vinegar	0.255115	0.690306	0.104224	0.185394	0.145119
imported good	0.381854	0.133644	-0.894058	-0.105417	-0.083516

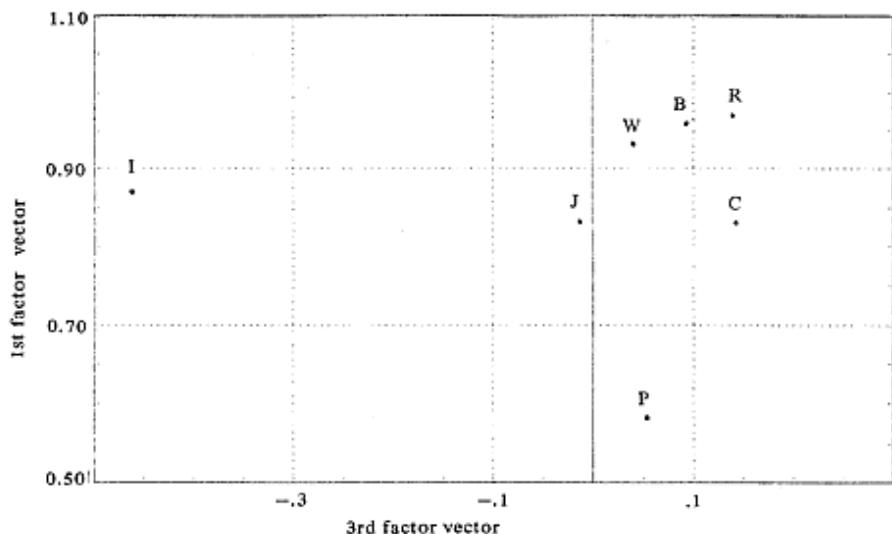


Fig. 4 Distribution of various of 1st factor vector and 3rd factor vector

R : Rice vinegar W : wine vinegar I : imported good B : brown rice vinegar  
C : cider vinegar J : job's tears vinegar P : plum vinegar

## 4 要 約

及びアミノ酸組成を比較検討した。  
有機酸は、穀物酢では酢酸のみが検出されたが、果実酢及び果実酢と果汁との混合物では、原料果汁に由

数種の食酢及び食酢と果汁の混合物の有機酸、糖類

来る酒石酸，りんご酸及びくえん酸が検出された。

糖類は，穀物酢では，ぶどう糖を主体にオリゴ糖類及び麦芽糖と  $R_f$  値が同じ位置に赤紫色の特徴的なスポットが検出された。果実酢及び果実酢と果汁の混合物では，果糖及びぶどう糖のスポットが検出された。

アミノ酸組成は，純米酢，玄米酢及びぶどう酢がよく類似した傾向を示した。

食酢の有機酸，糖類及びアミノ酸組成の定性および定量は，食酢が調整されたものか否かを知る上で重要なポイントとなるものと考えられる。

## 文 献

- 1) 有馬啓，山口玄示，田村学造：農化，41，660（1967）
- 2) 山口玄示，田村学造，有馬啓：農化，41，667（1967）
- 3) 伊藤寛：香料，112，103（1975）
- 4) 小泉幸道，中小路忠彦，柳田藤治：日本食品工業学会誌，32，108（1985）
- 5) 小泉幸道，中小路忠彦，柳田藤治：日本食品工業学会誌，32，288（1985）
- 6) R. GAUCH, U. LEUENBERGER, E. BAUMGARTNER : J. Chromatogr., 174, 195 (1979)