

食酢醸造の変遷と酢酸菌の新たな利用

佐古田久雄^{1*}・赤坂 直紀¹・中山 武吉²

酢は人がつくりだした最初の調味料といわれている。紀元前5千年ごろ、バビロニアにおけるナツメヤシや干しぶどうを原料とした酢が、確認できるもっとも古い記録である。古代の人々も酢が体に良いことに早くから気づいていたようで、ギリシャでは紀元前400年ごろ、医学者ヒポクラテスが酢を病気の治療用として使用したという記録がある。

日本の酢は、4～5世紀ごろに、和泉の国（現在の大阪府南部）に、酒造りの技術とともに中国大陸から伝わったとの説が有力である。万葉集16巻に「醬酢（ひしおす）に蒜搗（ひるつ）きかてて鯛願ふ」（酢醤油と薬味でさっぱりと鯛でも食べたいなあ）と歌が詠まれている。このころ酢は、朝廷や貴族専用的高级な調味料として、また漢方的一种や薬とされていた。宮中などの晩餐の際には、鯛、鯉、鱒、蛸、雉などが単品で皿に盛られ、四種器（しすき）と称する4種類の調味料（醬、酒、酢、塩）を入れた器が添えられていた。平安時代中期（927年）に編纂された「延喜式」巻四十造酒司には、米酢のつくり方が記載されており、原料の使用割合まで記した日本最古の記録とされている。

江戸時代になると酢の生産技術が飛躍的に向上し、酢の製造を家業とする醸造家も現れた。また、製法を詳細に記載した書籍が執筆されるようになった。

江戸時代の酢醸造

「すし」は代表的な日本食として世界に知られているが、今日のような飯に酢を加えて味つけた「すし」が考案されるのは江戸時代になってからである¹⁾。

日本には、弥生時代に稲作農耕文化とともに渡来人によって伝えられた「馴れずし」という発酵食品がある。「馴れずし」は採集された魚を米や粟などの澱粉質と一緒に漬け込み、乳酸発酵によって生じた乳酸で腐敗を抑えた一種の保存食品である。一般には、魚のみを食し米は食べない。滋賀県に伝わる「鮒ずし」のように今も各

地に伝承されている。江戸時代になると、徳川幕府の農業政策によって稲作が奨励されたために、それまでは上流社会の米飯食も一般庶民に普及した。「すし」においても米飯をおいしく、かつ多く食べられるように米飯の使用量を増やし、さらに早くつくりたいという願望が加わり、酢を使うことによって馴らす期間を短縮した「早ずし」が考案され普及した。嗜好面においても、重い酸味の乳酸から酢酸を主成分とした酢のさっぱりとした酸味が好まれた²⁾。さらに酢は、薬として広く用いられた他、媒染剤・脱色剤などの工業用途が拡大された。需要の増加に伴って、酢の大量生産が求められるようになる。

江戸時代初期（1697年）に版行された人見必大著「本朝食鑑」には、相州中原（神奈川県平塚市）の成瀬氏で醸造された米酢を第一等とし、その製法を記している³⁾。仲秋の吉日に仕込みを行い、翌年の秋の彼岸のころによく熟成するとし、1年以上の製造期間を要した。後に（1712年）編纂された寺島良安著「和漢三才図会」（図1）には、生産期間の短縮された製法が記載されている⁴⁾。米酢は、夏の土用のもっとも暑いころに、次のような製法に従って製造された。「米麴一斗二升に水一斛（こく）をかきまぜ、白米二斗を飯に蒸し、熱いうちに一緒にして甕（かめ）に入れ固く封じる。7日ごとに一回かきまぜ、21日するとでき上がる。甕（ふくろ）に入れて汁をしぼって滓（かす）を取り去る。もし熟していなければ、火炭（おき）を醋（す）甕に投入すると味は濃くなる。」この製法では、発酵に関わる酵母や酢酸菌を接種することはなく、酢甕などに常在する酵母や酢酸菌の自発的な発酵に任せることになる。生産工程の安定化はなかなか困難であったと想像される。また、酢の仕込みは気温の高い夏季に限られ、酢の大量生産は厳しい状態であった。

一方、栽培技術の向上や開墾による農地の拡大によって、米の生産量は増えていった。豊富な米を利用した酒造業も各地に隆盛し、酒は生産地で消費されるだけでなく、江戸などの消費地へも回漕された。このような状

* 著者紹介 ¹マルカン酢株式会社（主任研究員） E-mail: sakota@marukan.com

²前 大阪学院短期大学

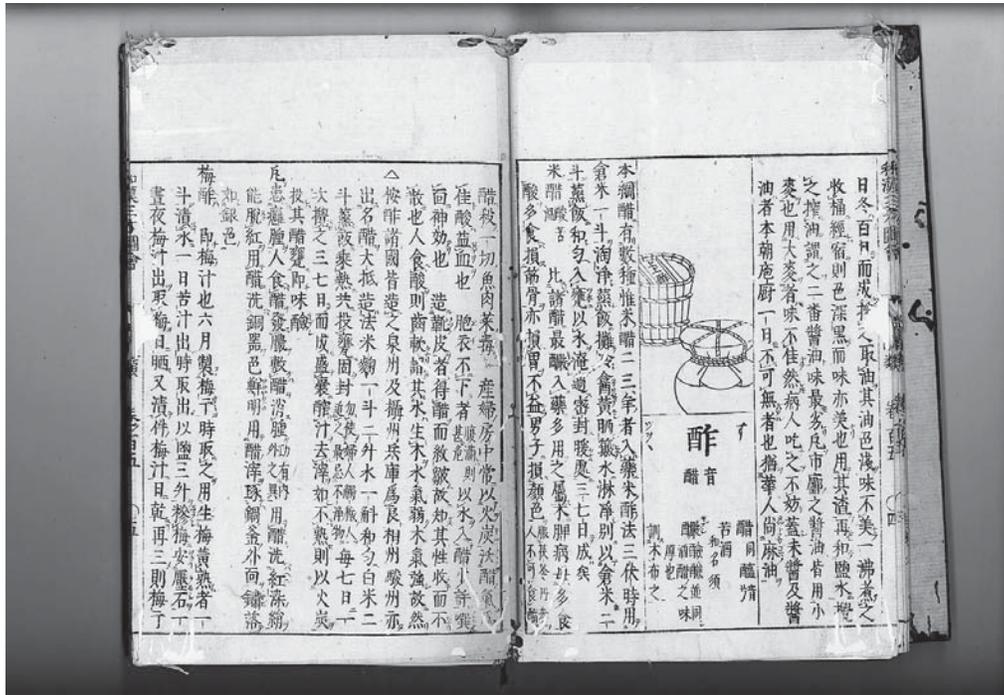


図1. 和漢三才図会 卷第五百 酢 (所蔵：九州大学附属図書館付設記録資料館九州文化史資料部門) 福岡藩の家老を務めた三奈木黒田家に伝来したもの。

況のなか、潤沢に流通するようになった酒を原料とした酢（酒酢）の生産も、江戸時代初期に盛んになったと推察される。酒酢製法の特徴は、米ではなく酒を酢の直接の原料とすることと、酢酸菌を大量に含む酢（種酢）をスターターとして使用することにある。酒と水と種酢を酢醸造用の甕に仕込み、静置させておくと種酢に含まれる酢酸菌の働きによって、酒に含まれるエタノールが酢酸に酸化され酢ができ上がるというものである。でき上がった酢を半量取り出し、甕に酒を継ぎ足しておくと、酢の醸造が継続される。繰り返して、酢の生産が行えることから万年酢と呼ばれた。「本朝食鑑」の記載³⁾「良い酒一升・良い醋（す）一升・清水一升をかき合せて調べて、甕（かめ）に入れて蓋をし、密封して閑暖の処に置き、三・四十日経ると醋は熟成する。使用にあたって、甕より一さじを取れば、別に良い酒一さじを入れる。常にこのようにすると、幾度醋をとっても原の醋はなくなるという放（わけ）で、これを万年という。」をはじめ、当時の書物に記載が認められる。

酒酢の製法は、酒造りと酢造りを明確に分離したことが特徴である。また、酢を仕込みに使用するので腐敗する心配もなく失敗も少ない。酸度の高い酢ができたよう

で効きの良い酢ができる。現在の米酢の製法は、ほとんどのこの製法と同じようにアルコール発酵と酢酸発酵を別々に行っている⁵⁾。原料の酒を新しく仕込むときには、甕に前回の酢醸造の発酵液を種酢として残す。種酢は生きた酢酸菌を大量に含み、生産菌である酢酸菌の接種を主な目的としているが、同時に種酢に含まれる酢酸の殺菌作用によって、酢酸発酵を妨げる有害微生物の繁殖を防ぐ効果がある。安定した酢酸発酵が行われるようになり、酢の大量生産技術として発展したと考えられる。

17世紀、フランスにおいても、ワインを直接の原料とした半連続式の食酢醸造法が開発された。この製造法は産地に因んでオルレアン法と呼ばれている。発酵容器として、頂部と横に通気口をあけた檜樽が用いられた。液量の20%の種酢を加えたワインを毎週10リットルずつ樽に入れ、樽の2/3になるまで満たす。ビネガーができたなら、樽に1/3を残すようにして引き出し、新しいワインをまた毎週10リットルずつ樽に入れ、もとのレベルまで満たす。加えるアルコールの濃度は約10%とする。このようにして1週間あたり約10リットルのワインビネガーが得られる。日本の万年酢と同じで、この方法は取り出す量が多い⁶⁾。発酵を継続することによって、

繰り返しビネガールの生産が行われ、日本の万年酢と基本的な操作は類似している。日欧における酢の大量生産技術が、前後して開発された。

さらに、江戸時代後期には、酒の副産物である酒粕から酢（粕酢）をつくる新しい技術が開発された。米や酒を原料とするそれまでの製法に比べ、手ごろな価格で酢が流通するようになり、「早ずし」から発展した「江戸前ずし」に広く使用されたようである。

粕酢に関しては、大正15年に発行された永木暁三郎著「酢のつくり方」には各地の仕込み法が紹介されている⁷⁾。一例として、名古屋市の醸造家の醸造法を記載する。「粕酢の本場は愛知県で、需要地は関東方面を主とする。原料酒粕を大桶中で6か月から1年間固く密閉して貯蔵する。熟成酒粕1貫目（3.75 kg）に対して2～3斗の水を加え、酒精発酵を行わせる。その上槽搾汁液を釜に入れ煮沸した後、仕込み桶に入れる。これに同量の種酢を混和し、約32°Cに保温し、酢酸発酵を開始させる。20～30日後、貯蔵桶に移し、約6か月間徐々に完熟させる。この間に、液の酸量は増し香味も円熟する。」

江戸時代の主な産地および銘柄としては、中国大陸から製法が伝えられたとする泉州（大阪府南部）の泉酢、相州中原（神奈川県平塚市）の代官屋敷の中でつくられ江戸城にも上納された中原酢、尾州（愛知県）の尾張酢、摂州兵庫（兵庫県神戸市）の北風酢などがある。

現在の食酢醸造法

静置発酵法 食酢生産に機械式発酵装置が開発される1950年代までは、静置発酵法が主な生産手段であった。発酵槽は木桶または陶器製の甕（かめ）や壺が使用されてきたが、今日ではそれらの入手が困難なこともあり、発酵管理が容易で、醸造場の床面積を有効に利用できる長方形の合成樹脂製の容器が用いられている。発酵室（酢蔵）は、飛散した酢酸に耐えられるように木造あるいは石造りの建物がかつては用いられ、酢蔵の立ち並ぶ独特な景観が形成されていた。現在では、耐酸性塗料の開発など建築技術の進歩により、コンクリート製の発酵室が採用されていることが多い。

仕込み法は、基本的には江戸時代に開発された酒酢生産の手法を踏襲している。種酢と酒と水で調製された仕込み液に酢酸菌を移植する。移植する酢酸菌は、仕込み後約1週間経過して活発な発酵が行われている発酵槽か

ら比較的薄い酢酸菌の被膜（菌膜）を掬い取り、仕込み液の表面に浮かせるようにして接種する。植菌後5～7日程度で液面全体に薄い菌膜の形成が認められ、液温も上昇（35°C～38°C）する。発酵が進むにつれて、仕込み液のアルコール濃度は徐々に低下し、代わって酢酸濃度が上昇し、20～30日程度で発酵は完了する。この発酵法を用いた大量生産には、大規模な発酵室を必要とするが、一方、発酵液を冷却する必要がないなどメリットも多く、発酵装置の開発が進んだ現在においても、広く採用されている。

近年、遺伝子解析技術の進歩に伴い、遺伝情報に基づいて、さまざまな発酵食品における微生物の関与が解明されている。伝統的な食酢醸造法である静置発酵槽の酢酸菌についても、その菌叢が16S rDNA塩基配列を基に調査された。静置発酵槽の発酵液から発酵初期、中期、後期の酢酸菌が分離され、それぞれの酢酸菌の16S rDNA塩基配列が求められ、標準株との同一性が調べられた。そして、調査したすべての酢酸菌が単一の種であることが示された。この結果は、食酢生産が開始されて以降、長期間にわたって静置発酵を継続することによって、食酢生産の環境に適した酢酸菌が育種選択された結果によると理解されている⁸⁾。他の生産工場においては、1年間にわたって酢酸菌の菌叢の変化を調査した。発酵槽の菌膜から分離された酢酸菌の16S rDNA塩基配列の相同性検索を行ったところ、季節を問わず単一種の酢酸菌が圧倒的に優勢な状態で維持されていることが判明した（未発表）。これら生産工場での調査結果は、現在、生産菌として使用されている酢酸菌は、仕込み液および発酵液に含まれる高濃度の酢酸とアルコールがつくる厳しい環境の中で、順応と適応を果たした、特殊な酢酸菌の一群であることが示唆されるが、その詳細の解明については、ゲノム解析などによる包括的な解析が必要であろう。

通気発酵法 現在では、食酢醸造法として通気発酵法が採用されることが多くなっている。攪拌機によって発酵槽内の発酵液を機械的に攪拌すると同時に、槽の底部より気泡による通気を行い、攪拌翼によってさらに気泡を細分化し、発酵槽内の酸素を仕込み液に有効に溶解し、溶存酸素量を高める原理に基づいた装置である。現在では、フリングス社製の通気攪拌式の深部酢酸発酵装置（アセテーター）が広く用いられている。アセテーター

の通気攪拌構造は、空気をエアレーターと呼ばれる高速攪拌機によって自給通気を行うようにし、発酵液全体に細かい気泡を分散させる構造になっている。生産性に優れていることから、廉価な醸造酢を大量に生産することが可能になった。

食酢の種類

穀類を原料とした食酢 米を原料とした米酢は、4～5世紀ごろに中国大陸から伝来した製法ではなく、後に開発された酒酢の製法を採用することが多い。約90～70%精白した米を使用し、日本酒の製造に準じた工程（アルコール発酵）を経るが、飲用ではなく米酢の原料として使用することから、酒もろみと称する。発酵の完了した酒もろみに米酢を添加し、酒類として飲用することができない処置（不可飲処置）とする。続いて、加圧ろ過し、米酢の直接の原料となる変性米酢もろみを調製する。変性もろみに、さらに米酢と水を加えて、酢酸濃度2%程度、アルコール濃度3.5%程度になるように調整し、酢酸発酵に移行する。

静置発酵法を採用する場合は、仕込み時の液温を35～38℃とし、酢酸菌の菌膜を移植し、発酵を開始する。1週間程度で酢酸発酵はピークを迎え、20～30日程度で発酵は終了する。発酵完了後は速やかに液面の菌膜を除去し、貯蔵タンクに移動して貯蔵熟成を行う。通気発酵法を採用することも可能である。この場合は仕込み時の酢酸濃度およびアルコール濃度を高く設定し、酸度10%程度の食酢を生産することができる。未精白の玄米を原料として醸造した酢（米黒酢）も生産され、健康を志向する消費者の需要が高まっている。

また、酒もろみの代替として、発酵法によって製造された発酵アルコールを適度に希釈した上、米糖液を混合して仕込み液とし、酢酸発酵を行った米酢も市販されている。また、米と他の穀類を原料として使用した穀物酢も市販され、市場で大きなシェアを得ている。

果実を原料とした食酢 りんご酢の原料にはりんご搾汁が使用される。予め糖濃度8～10%程度に調整したりんご搾汁に清酒醸造用の酵母を接種する。活発なアルコール発酵は数日で終了し、りんご酒が完成する。主発酵が完了する少し前に、糖分を残留させた状態で発酵を終了させる。発酵液に糖分を残留させることによって、酢酸菌の栄養素とするとともに食酢に良好な風味を付与

することに役立つ。発酵を完了したりんご酒に、りんご酢を添加することによって不可飲処置をとる。次工程の酢酸発酵には静置発酵、通気発酵いずれの発酵法を採用することも可能である。りんご酢は、ドレッシングやマヨネーズの主要原料となり、近年は飲料用として蜂蜜を混合するなどして多くの人に愛飲されている。米酢と同様にりんご酒の代替として、適度に希釈した発酵アルコールにりんご搾汁を混合し、酢酸発酵を行ったりんご酢も市販されている。ぶどうなどの果実を原料とした果実酢も同様の工程を経る。

酢酸菌による物質生産

酢酸菌の脂質構成 酢酸菌由来のセラミドは、正確にはジヒドロセラミドであり、これは皮膚、肝臓、骨格筋や脳細胞などの組織に取り込まれ、ヒトを含めた、動物の動物型セラミドの前駆体となりうる⁹⁾。一方、植物由来のセラミドは動物体内では利用されにくい構造となっており、この点から酢酸菌セラミドのヒト・動物に対する機能性が期待されている。

シキミ酸合成 シキミ酸は、抗ウイルス薬タミフルの前駆体でもあり、タミフルの十分な在庫を確保するために、シキミ酸の安定生産が重要な課題となっている。シキミ酸は、グルコースから解糖系またはペントース燐酸経路を経て生成された2物質を前駆体としたシキミ酸経路を経て生成される。初発物質のグルコースから多段階の物質代謝を必要とし、さらに中間代謝物質の相互変換に関する情報も少ないなど、大量生産には多くの技術的な課題が残されている。酢酸菌には、キナ酸を酸化し3-デヒドロキナ酸を生成する膜結合型のキナ酸脱水素酵素を有するものがあり、キナ酸は、シキミ酸経路の中間代謝物3-デヒドロキナ酸に変換される。以降、シキミ酸経路に従って、シキミ酸が生成される。グルコースを初発物質とする経路に比べ、代謝が簡潔であり効率的な生産が期待される¹⁰⁾。キナ酸は、一般的なシキミ酸経路にはない化合物であるが、広く植物に含まれている。酢酸菌は、細胞外でキナ酸の酸化反応を触媒することから、植物を生育環境としていた酢酸菌がキナ酸の酸化能を獲得し、進化とともにシキミ酸経路の物質を供給する経路として発展させてきたと考えられている¹¹⁾。

分岐鎖アミノ酸の生成 アミノ酸発酵は日本が世界に先駆けて生産技術を確立した、微生物発酵の代表例で

ある。中でもコリネ型細菌を用いたグルタミン酸生産はあまりに有名であり¹²⁾、その生産技術はすでに確立され、工業的に大量生産されるようになって久しい。分岐鎖アミノ酸 (branched-chain amino acid, BCAA) に関しても生産菌育種に関する研究が古くから行われてきており、すでに多くの知見が蓄積している¹²⁾。育種法としては、最終産物によって誘導されるフィードバック制御系を、アナログ耐性を付与することで破壊し、恒常的にBCAAを生産させる手法が広く知られている¹³⁾。また近年、BCAAそのものの有用性・機能性も詳細に検証されている¹⁴⁾。したがって、酢酸菌を用いたBCAA生産が可能となれば、食酢への付加価値付与が期待される。酢酸菌による種々の物質生産の検討のなかで、 α -アミノ酪酸 (α -amino butyric acid, ABA) 耐性を指標としたバリン生産菌の育種開発が行われ¹⁵⁾、現在その生産性が検討されている。

おわりに

酢酸菌は、古来より食酢の製造に使用されてきた。商業的な食酢生産が開始されてからも3百年以上を経過する。食酢は非常に古い調味料でありながら、昨今は健康志向食品として注目され、生活習慣病予防効果との関わ

りが明らかにされた¹⁶⁾。また、日本食ブームとも相俟って日本の食酢は海外で高い評価をいただき、輸出や現地での生産が飛躍的に伸びている。さらに、本稿において一部を紹介したが、酢酸菌による食酢以外の物質生産への可能性も試みられている。今後の進展が期待される。

文 献

- 1) 西東秋男：日本食生活史年表, p.31, 楽遊書房 (1983).
- 2) 中山武吉：酢とすしの話, p.83, 学会出版センター (2000).
- 3) 島田勇雄訳：本朝食鑑 I, p.117, 平凡社 (1976).
- 4) 島田勇雄ら訳：和漢三才図会 **18**, p.188, 平凡社 (1991).
- 5) 中村訓男：醸協, **104**, 412 (2009).
- 6) 飴山 實ら：酢の科学, p.89, 朝倉書店 (1990).
- 7) 永木暁三郎：酢の造り方, p.110, 明文堂 (1926).
- 8) Nanda, K. *et al.*: *Appl. Environ. Microbiol.*, **67**, 986 (2001).
- 9) Fukami, H. *et al.*: *J. Lipid Res.*, **51**, 3389 (2010).
- 10) Adachi, O. *et al.*: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **67**, 2124 (2003).
- 11) 薬師寿治ら：バイオサイエンスとインダストリー, **67**, 308 (2009).
- 12) 相田 浩ら：アミノ酸発酵, 学会出版センター (1986).
- 13) Kisumi, M. *et al.*: *J. Bacteriol.*, **106**, 493 (1971).
- 14) Zhang Y. *et al.*: *Diabetes*, **56**, 1647 (2007).
- 15) 赤坂直紀ら：生物工学, **90**, 374 (2012).
- 16) 榎原章二ら：バイオサイエンスとインダストリー, **65**, 357 (2007).