

醸 造 食 品 と 水 (2)

浜 野 光 年*

1. 醸造食品の水分管理

醸造食品では、原料から製品までの全水分量や水分活性を測定しておくことは、品質管理上や良質な製品化を得るために大切である。

(1) 静的な全水分量の測定と応用例

醸造食品での水分定量は、製品を対照とした測定法が確立されているのは、味噌である。他の醸造食品は製品中の水を直接測定せず、多くの場合は、固型量（エキス分）や比重から、水分量を算出している。しかし、醸造食品では原料中の水分定量はそれぞれ分析法が確立されている。原料は主に重量で取引されることにより、水分の管理は重要でかつ、原料水分量は、最終製品の歩留にも影響を与えている。表1は、小鹿が通常の商品について水分測定法をまとめたものである¹⁾。一般に系中の水分測定を行う場合には、一つの測定法のみで、水分量を決定することは避けるべきで、必ず、二、三の水分測定法を検討してから、水分含量を得ることも大切である。図1は、著者らが製品の醤油を、直接法の乾燥重量方式とカール・フィッシャー方式を用いて、水分定量を試み

た例である²⁾。図1より、カール・フィッシャー法（以下 K・F 法と称す）と蒸発乾燥法〔水分量＝ $100 \times \text{比重} - (\text{固形量, \%}, w/v + \text{エタノール量, \%}, w/v)$ 〕とでは、高い相関があった。この場合、K・F 法では、醤油試料量 25～50 μl で測定時間は約 5～6 分間であった。

表2は、K・F 法と一般分析値から算出したワイン中

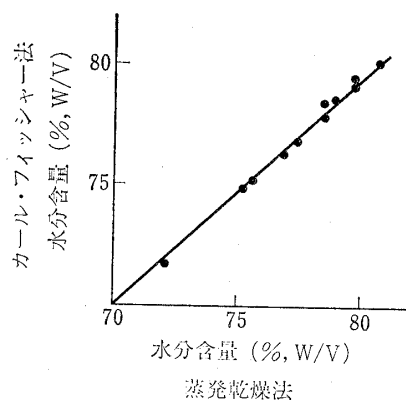
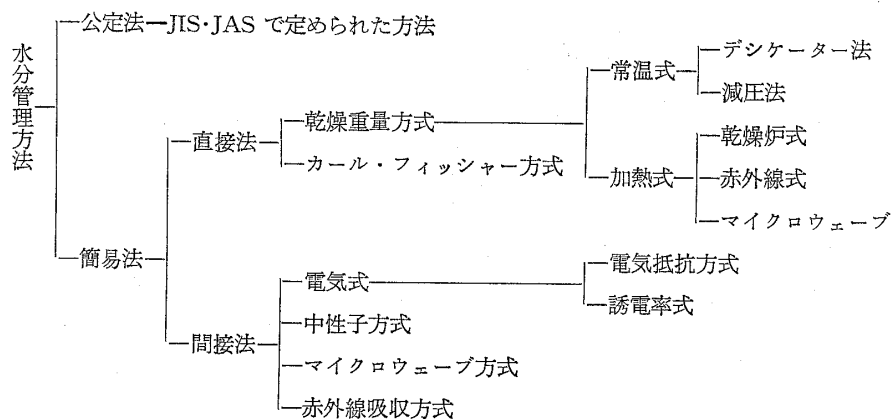


図1. カール・フィッシャー法と蒸発乾燥法による醤油中の水分定量の比較（浜野）²⁾

表1. 水分の測定法（小鹿）¹⁾



* キッコーマン（株）研究本部

表 2. カール・フィッシャー法と一般分析値から算出したワイン中の水分定量の比較 (浜野)²⁾

試料	一般分析値からの水分量	カール・フィッシャー法
A	84.74*	86.41*
B	84.03	86.12
C	83.69	85.47
D	85.40	86.85
E	84.48	86.91
F	85.15	86.90

* % (w/v)

ワイン中の水分量の算出方法.

ワイン中の水分量=100×比重-[エキス分(%、w/v)+エタノール量(%、w/v)]

の水分測定と比較である。K・F法の値はいずれも、若干1~3%高い水分値であった²⁾。

醸造食品の水分定量では、乾燥重量方式では、含有されている揮発成分に留意すべきである。K・F法では、アルコール成分などの揮発性物質の影響はないが、問題点として、試料中に、アルデヒド類、ケトン類やアミン類があると、K・F試薬と反応して、定量操作を阻害する。醸造食品にはこれらの阻害物質は含有されている。

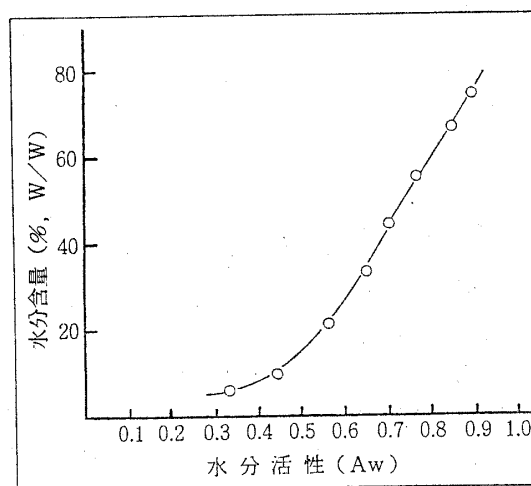
表1にあるように、醸造食品中の水分測定は、間接法が適しているかもしれない。いずれにしても、醤油、日本酒、食酢、みりん、ワイン、ビールなどの製品中の水分量を迅速で精度よく測定することは、品質安定や賞味期限を考慮する場合、今後とも大切であろう。醸造食品中で水は主成分の一つでもある。

(2) 動的な水の活動度の指標となる水分活性と応用例

水分の動的な指標が水分活性 (aw) である。日本でも合成殺菌剤 AF-2 の使用禁止に際して、魚肉ねり製品等の製造基準で、aw の測定法が確立され、aw 0.94 (ポツリヌス菌の生育限界 aw に相当する) 以下の aw 値で流通させることがきめられている。一方、米国の

FDA では、低酸性食品の基準値で aw 値が規制されている³⁾。醸造食品の醤油でも、アメリカでは正確な aw を提示することが要求された。

図2は⁴⁾、醤油を各種の塩類飽和溶液で調整した aw をデシケーター中に放置した際の aw と水分含量の関係である。表3⁵⁾は、製品醤油を各 aw 測定法による、日本とアメリカで aw を測定したデータである。

図 2. 各種の水分活性値に放置した醤油の水分活性と水分含量の関係 (浜野)³⁾

(各種 aw は塩類飽和溶液で調整, 用いた醤油は aw 0.804, 水分含量 65%, w/w, 20°C 測定)

aw の測定法には、①グラフによる内挿 ②二温度間平衡法 ③気圧法 ④毛髪湿度測定法 ⑤等圧平衡法 ⑥電気抵抗式湿度測定法 ⑦化学的測定法 ⑧凝固点降下 ⑨露点法 ⑩バルク効果測定機器などがある。

食品系や醸造食品の aw を求める際には、上記中、電気抵抗式湿度測定計が用いられ、このなかには塩化リチウム型湿度センサーや熱伝導湿度センサーの2種類がある。醸造食品ではアルコール類などの揮発物質が含有されているが、この揮発性成分が aw 測定での阻害物質と

表 3. 醤油の水分活性の比較 (浜野ら)⁵⁾

醸造しょうゆ (こいくち) Aw				醸造しょうゆ (アルコール成分を蒸発させた ⁽¹⁾) Aw		
Novasina ⁽²⁾	Beckman ⁽³⁾	Beckman ⁽⁴⁾	グラフ ⁽³⁾	Novasina ⁽²⁾	Beckman ⁽³⁾	グラフ ⁽²⁾
Hygroscope	Hygroline	or Sina Hygroline	挿入法	Hygroscope	Hygroline	挿入法
0.804	0.802	0.803	0.910	0.827	0.831	0.830

(1) 蒸発させたアルコール量だけ蒸留水で補正した試料。

(2) 著者らの測定値。

(3) 米国, 大学研究所の測定値。

(4) 米国, FDA データ文献 (7) を参照。

測定は 25°C で実施。

醸造食品と水(2)

なる。この欠点を改良する目的で、電気抵抗式湿度計ではカーボン系のフィルターを取り付けたり、アルコール補正器を付けたりして、揮発性成分の影響を防止する方策がとられている。しかし、10%以上のアルコールを含有する醸造食品では、電気抵抗式湿度計を用いる測定は今のところ不向である。

(3) 原料と水

醸造食品の原料は米類や麦類、その他多くの豆類や雑穀、魚肉など動植物が用いられる。

原料に関する水の研究は多い。なかでも、麦や酒造米さらに大豆と水分の関係の報告では次のようなものがある。Stenvert ら⁶⁾は、浸漬した小麦粒中の水分の移動の様子をオートラジオグラフィーで観測すると、胚乳への水の侵入をある時間抑制するのは、糠層中にある親水性高分子であるとし、原料浸漬での水の移動の様子を報告している。さらに類似の現象が、穀類の発芽過程でも観測されている⁷⁾。斎尾らは⁸⁾、大豆種実の子葉組織を浸漬したり、蒸煮処理させた時の構造変化の挙動について電子顕微鏡で観察し、実際の醸造食品の原料処理時の知見を提示している。

Okamura らは⁹⁾、豆類、穀類の最適な人工乾燥と品質保持という収穫時の乾燥処理を天然乾燥法との場合で比較している。大豆種子中の水の性状は、含水率が13~25%の範囲だと準結合水的な領域の水であり、含水率が20%付近で、組織成分と水の結合様子が変化し出すことを報告している。

Fukushima は¹⁰⁾、醤油醸造での大豆の原料処理法について、従来の水単独による大豆蛋白質の構造を変性させる処理法より、親水性と疎水性の両方の基を有する低級アルコール類を水に加えて大豆蛋白質を変性させた、処理法を開発した。このアルコール類を用いて大豆蛋白質を変性させた原料処理法だと、従来法より、麹菌の酵素によるタンパク質の最終分解度は5~6%程度上昇す

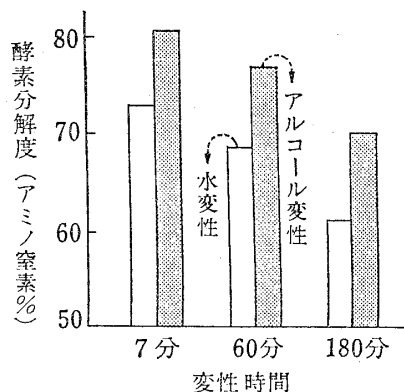


図3. アルコール変性および水変性による脱脂大豆蛋白質の麹菌酵素プロテアーゼによる分解度の比較 (Fukushima)¹⁰⁾

ることを見出している。図3にその結果を示す。

納豆製造では、原料大豆を水に浸けて十分に水を吸わせ大豆の組織をよく軟化させる浸漬工程では、吸水量の適量は乾燥大豆の重量の1~1.5倍程度である¹¹⁾。酒造米の水に関しては後述する。

このように、醸造食品の原料は水を用いて、浸漬、散水、テンパリング、蒸煮や炒る工程であり、水を抜きにしては成立しない。今後とも、原料と水の解明はさらに進展がなされるものと思われる。

(4) 醸造微生物と水および水分活性

醸造食品を製造する発酵工程中では、多くの微生物が関与し、原料を糖化したり、蛋白質をアミノ酸まで分解したり、アルコール発酵や、酢酸発酵、乳酸発酵など多様である。代表的な微生物としてカビの麹菌、酵母、乳酸菌、酢酸菌、納豆菌(細菌で *Bacillus natto*) などである。

古賀らは^{12,13)}、実用的な観点から、市販の乾燥パン酵母と水分の関係を研究した。乾燥パン酵母の水分含量をいろいろに調整したもの、平衡蒸気圧、収着熱量、誘電率、NMRの各物性測定の結果と、呼吸速度、耐熱性、耐寒性、 ΔE などの生理的機能特性と対比させた。図4と表4に示すように、市販乾燥パン酵母は水分含量5%、10%、20%付近でそれぞれ、A、B、C、D、の四つの水領域に区分けし、水分量5%の領域Aは、Localized water reagon と称し、結合状態の強固な水であることを報告している。

高野らは¹⁴⁾、パン酵母を各種水分含量に変えて、低温型DSC(示差熱分析装置)の熱分析で、不凍水量を測定した。この結果よりパン酵母の脱水した系は a_w 0.70~0.85の範囲にあり、さらにこの酵母を乾燥処理をす

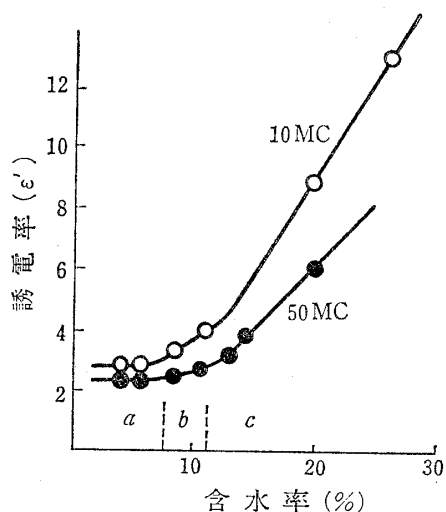


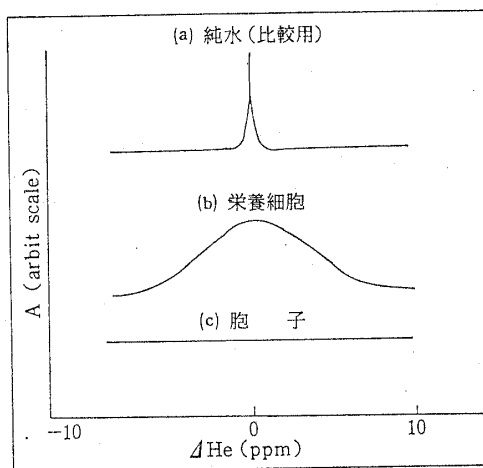
図4. 乾燥パン酵母の含有水分量と誘電変化の関係 (古賀ら)^{12,13)}

表4. 乾燥パン酵母の水の存在様式と生理機能特性 (古賀ら)^{12,13)}

	含水率(%)	5		10		20	
	領域	A	B	C	D		
物性	水蒸気圧						
	ΔH						
	誘電率						
	NMR						
機能	呼吸速度						
	耐熱性						
	耐寒性						
	ΔE						

ると不凍水分がなくなり、生理的には死滅の状態になることを論じている。

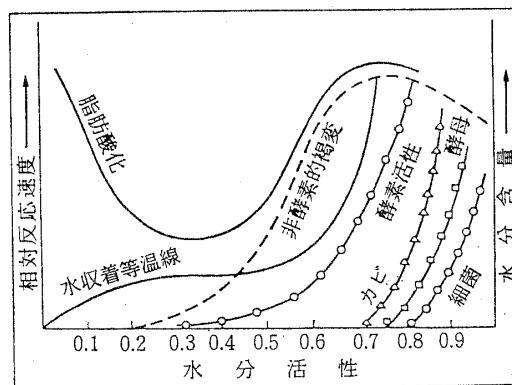
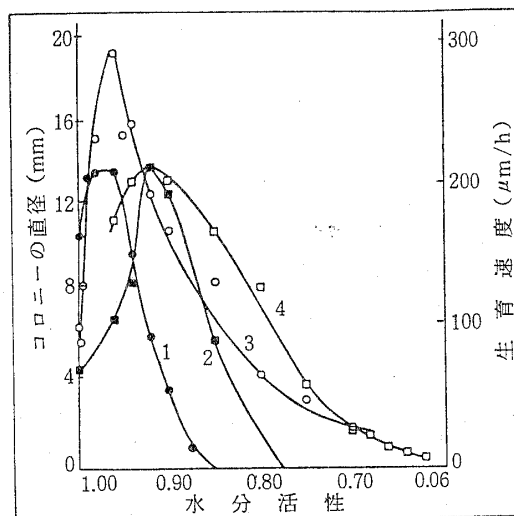
前田らは^{15,16)}、細菌を用いて、栄養型細菌と孢子型細菌との水の挙動を誘電率（マイクロ波領域）や NMR にて検討した。図5は、栄養細胞と孢子の 100MHz NMR スペクトルの比較で、孢子中の水分は栄養型細胞に比べるとより強く束縛されて動きにくい状態であることも見出している。この知見は、納豆菌の応用に結びつくものである。

図5. 細菌 *Bacillus megaterium* の栄養細胞と孢子の NMR による水の結合様式 (前田ら)^{15,16)}

(b), (c) はいずれも 15% の含水率を示す。横軸は比較用純水の位置からのズレを ppm で示しており、右方が高磁場側になる。

醸造微生物の生育と aw の関係についてはすでに前報で述べた¹⁷⁾。

Labuza は¹⁸⁾ 代表的な三つの微生物であるカビ（麹菌など）、酵母、細菌の生育と aw についてまとめ、aw が高い順は細菌＞酵母＞カビである。図6にその結果を示した。

図6. カビ、酵母と細菌の生育と水分活性 (Labuza)¹⁸⁾図7. 四種類のカビの水分活性と生育速度の関係 (Scott)¹⁹⁾

- (1: 左縦座標 *Aspergillus niger*, 20°C
 2: " *Asp. glaucus*, 20°C
 3: 右縦座標 *Asp. amstelodami*, 25°C
 4: " *Xeromyces bisporus*, 25°C)

Scott は¹⁹⁾、耐乾燥性カビの *Xeromyces bisporus* では aw 0.61 で生育が可能であり、四種類のカビの aw と生育速度について述べている。図7より三つの菌種は好乾燥性カビであり aw 0.61~0.92 で生育することを示し、*Aspergillus niger* の至適生育 aw 値は 0.98 前後と同じカビでも高い。奈良原らは²⁰⁾、麹菌 *Aspergillus oryzae* (日本酒、味噌、醤油に用いられる) グループの増殖と孢子形成に対する水分量と aw の関係より、最適生育な aw は 0.980~0.990 であり、ほとんど湿度 100% に近い環境であることを報告している。現在、醤油製造などでの麹をつくる（製麹）工程は、これらの麹菌の知見や研究と経験に基づいて、自動機械製麹装置で麹をつくっている。

麹菌 *Aspergillus sojae* の培地水分と酵素生産との関係²¹⁾や、麹菌の培養の際の培地水分が麹菌の自己消化におよぼす報告もある²²⁾。

醸造食品と水(2)

大西は²³⁾、味噌・醤油酵母 *Saccharomyces rouxii* の発酵生産の特徴は、aw 値の低い培地で著量の多価アルコールを生産することを報告している。

2. 水質と醸造食品

醸造食品のなかで、特に水質に左右される代表的なものは、アルコール飲料であろう。ここでは、清酒、ビールならびに味噌をとりあげて、水質や水との関連について述べる。

(1) 清酒と水

一般的に清酒を醸造する場所は、古来より水の良いところが多く、灘の宮水がよく知られている。現在でも、酒造工場の立地の選定に際しては、まず、酒造に適した水が多量に得られることが条件である。図8は²⁴⁾、清酒の製造工程を示したものである。水は直接原料となる仕込み水の他に、表5に示したように、洗米、浸漬、雑用、割り水と洗びんなどにわたって全工程で使用されている。

仕込み水に使用される、酒造用水の条件としては、清酒の着色成分である、鉄とマンガンは0.02ppm以下であり、かつ仕込み水は殺菌しないので、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素や大腸菌群が不検出でなければならない。表6に酒造用水の条件を示した^{24,25)}。

熊谷、野白らは²⁶⁾、酒造米の水分に関する研究で、酒造好適米(山田錦、美山錦、五百万石など)の性質として原料白米の初期水分量(通常13~14%)は、浸漬による吸水率や蒸米吸水率(通常白米重量の35~43%の水分を吸収)に大きな影響を与え、ひいては麹菌酵素による消化性にまでおよび、最終清酒製品の酒質の良否につながることを指摘している。図9には白米水分と吸水率の相関を示した²⁶⁾。高橋は²⁷⁾、米麹の生育モデルで、熱量計を用いて観測した。蒸米を熱量計セルにとり、さらに種麹(*Aspergillus oryzae*)を接種し30℃での発熱量を調べた。同一条件で生成中の米粒の表面の顕微鏡観察によると、指数的な発熱は栄養細胞の生育によるも

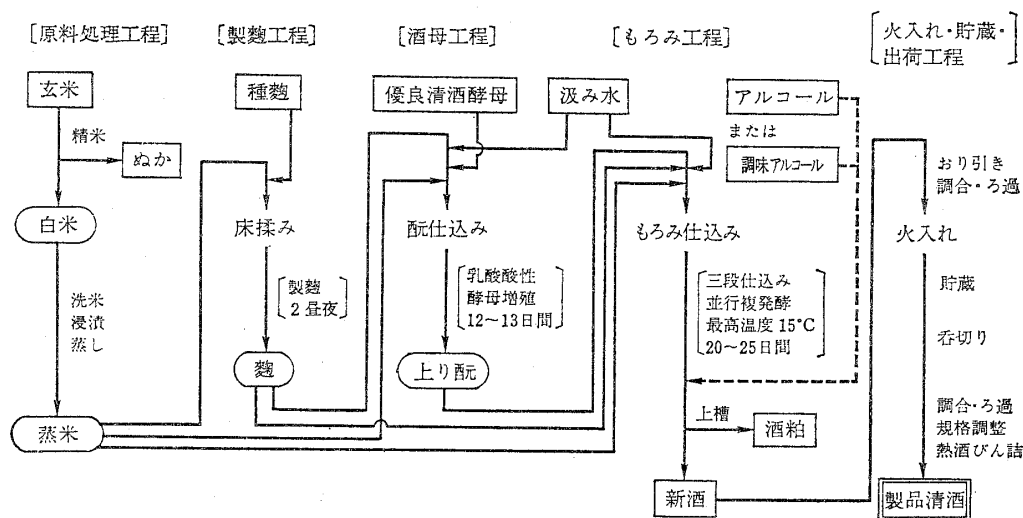


図8. 清酒の製造工程(中村)²⁴⁾

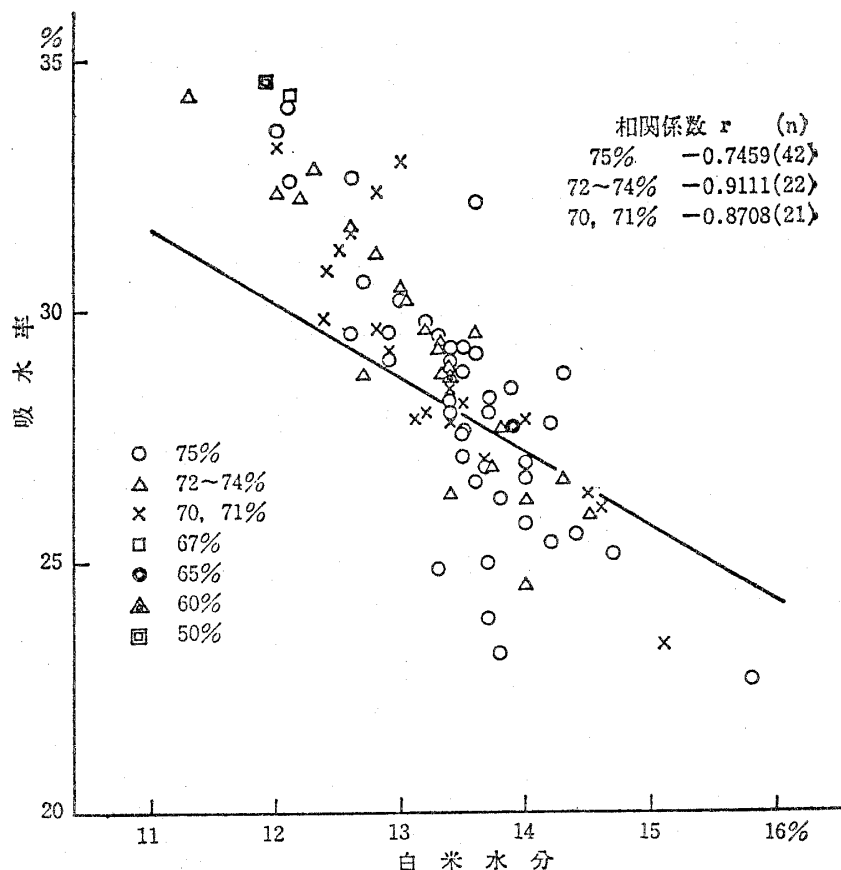
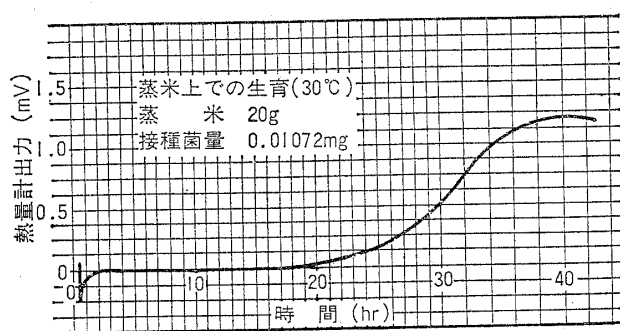
表5. 清酒製造での用途別水の使用量(中村)²⁴⁾

洗米	浸漬	雑用	仕込み	割り水	洗びん	合計
8.5	1.0	4.5	1.3	0.7	10.9	26.9

(kL/白米 t/日, 1971 年国税庁調べ)

表6. 酒造用水の条件(難波ら)^{24,25)}

項目	条件	項目	条件
色沢	無色透明	亜硝酸態窒素	不検出
匂い・味	異常のないこと	アンモニア態窒素	不検出
pH	中性または微アルカリ性	細菌酸度	2mL以下
鉄	0.02ppm以下	生酸性菌群	不検出
マンガン	0.02ppm以下	大腸菌群	不検出
有機物	5ppm以下(過マンガン酸カリウム消費量)		

図 9. 白米水分と吸水率の関係(熊谷ら)²⁶⁾, (15°C, 60分間)図 10. 米麴生成のサーモグラム(高橋)²⁷⁾

ので、40時間前後の定常状態では孢子柄はほとんど孢子をつけ、物質代謝も定常になることを推察している。図10に米麴生成のサーモグラムを示した。清酒製造では、水質が最も関与していることが理解される。1992年度の清酒の消費量は約138万klであった。

(2) ビールと水

1991年に世界で消費されたビールは約1億1,400万klという歴大な量であり、日本では約680万kl消費された²⁸⁾。(醤油は約130万klの消費量)。

ビールに用いられる、醸造用水は、品質に大きな影響を与えることは、清酒の仕込み水と同様で、良質の水が

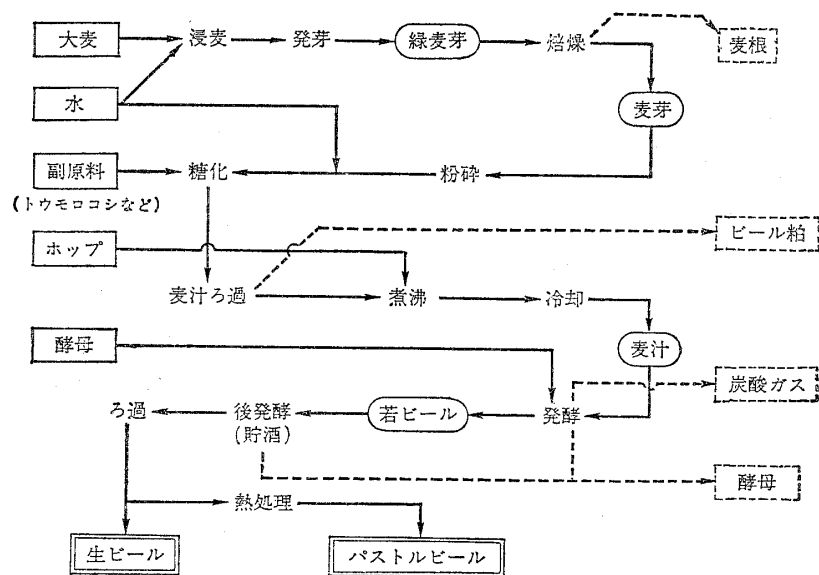
多量に得られることがビール工場の立地条件のひとつである。仕込用水は、無色、無味、無臭でかつ生物的汚染のないもので、有害物質が含まれてはならないことは当然である。一般に淡色ビールには軟水が適し、濃色ビールには硬水が適しているといわれている²⁹⁾。日本の水は硬度が低く、淡色ビールを製造するのに適している。現在は水処理技術が進展しており、場合により、塩素殺菌、汙過、イオン交換樹脂処理、活性炭処理などがおこなわれている。ビール仕込用水のなかで、重要なイオンはカルシウムイオンと重炭酸イオンであり、ビールの糖化工程でビールの酒質に大きな影響をおよぼす²⁹⁾。

大麦から麦芽を製造する製麦工程では、全て、水分量の最適値が要求される。図11にビールの製造工程を示した²⁹⁾。

(3) 味噌と水

大豆醸造食品のなかでも、味噌は、最も古くから醸造されていた。味噌中には約45%もの水分を含有している。従って、味噌製造に用いる仕込用水は、やはり吟味が大切となってくる。特に味噌の品質に大きな影響をおよぼすのは、仕込用水中の鉄、銅、マンガンなどの着色促進物質である。清酒の醸造用水と同様に、鉄とマンガンは0.02ppm以下で銅は0.01ppm以下が仕込用水の

醸造食品と水(2)

図 11. ビールの製造工程 (鎌田)²⁹⁾

条件となってくる。さらに、カルシウムの多い硬水を大豆の浸漬などに用いると煮蒸大豆は硬くなり、色も暗くなるので軟水化して使用することも大切であるとされている³⁰⁾。前報で述べたが、味噌中の水の挙動は、不凍水領域が多い。工業的に生産されている味噌は年間約60万t弱であり、大部分は米味噌である。

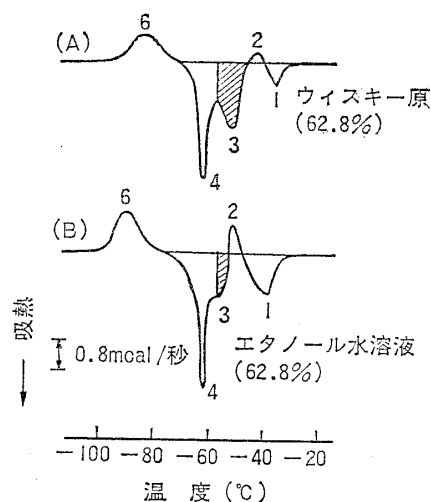
米安は³¹⁾、電解還元処理装置により電解還元処理をした水で大豆を浸漬させ、味噌を製造すると、全窒素成分中のホルモール窒素が、無処理水に比べて増加していることを報告している。さらに電解還元処理した水は、味噌の品質改善に利用できる可能性を提示している。

3. 醸造食品の熟成と水

醸造食品における熟成期間と水に関する知見は現在のところ、そんなに多くはない。そもそも醸造食品の熟成には、物理的な熟成と成分の溶出による化学的な熟成とがある。醤油の場合では、仕込初期の諸味の過程では、成分の溶出が完了していない段階なので、成分と水の相互作用は、仕込時期が後期になった諸味より、強固ではない。成分と水の相互作用の強弱は、不凍水量などを測定することにより推察される。

Koga らは³²⁾、ウィスキー原酒とエタノール水溶液とで同一エタノール濃度での溶液構造を低温型 DSC を用い、凍結融解した際の熱的挙動を研究して酒類の味覚鑑定に利用できることを提示した。

図 12 は、エタノール濃度 62.8% のウィスキー原酒とエタノール水溶液の DSC 曲線で、ピーク 1 は水を中心にした融解、ピーク 4 は主としてエタノールの融解、ピーク 3 は互いに相互作用の強固なエタノールと水がそれぞれ高温、低温側に移行し融解するピークであることを

図 12. ウィスキー原酒とエタノール水溶液の融解の DSC 曲線 (Koga ら)³²⁾

推察している。また、ウィスキー原酒は、同一濃度のエタノール水溶液に比べて、吸熱ピーク 1 と 4 が小さく、ピーク 3 が大きいことから水とエタノールの相互作用が増加していることを示した。図 13 には古賀ら³²⁾がエタノール水溶液の融解過程を測定したものである。発熱ピークはエタノール、水の再結晶、吸熱ピークはその融解を示しており、ピーク温度が異なるのはエタノールと水の相互作用の程度の違いによるものであると報告している。

醸造食品における熟成工程 (諸味, 醗 (もろみ), ビン・樽貯蔵など) や製品での品質や味覚判定にとって水を主眼とした研究は、機器分析の進歩や解析におけるデータの蓄積とあいまって、今後とも知見が得られるものと思われる。

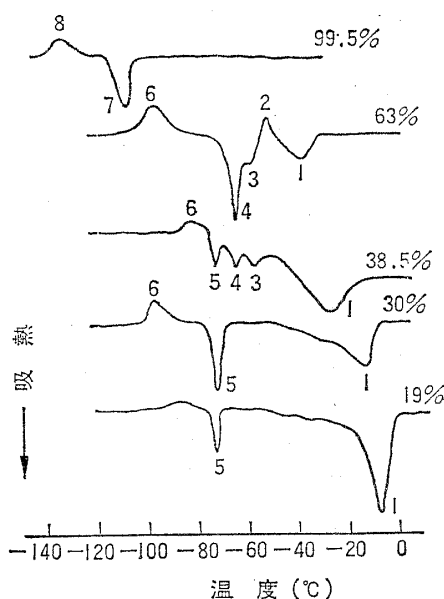


図 13. エタノール水溶液の融解の DSC 曲線 (Koga ら)³²⁾
(%はエタノール濃度)

4. まとめ

醸造食品と水に関して 2 回にわたって述べた。醸造食品では、原料と水、醸造用水の水質、熟成、仕込工程と水、製品と水、それぞれ相関が深く、最終製品の品質の良否にも水の影響は大である。

さらに、全水分量、水分活性、水の在存様式についても述べ、著者らの検討項目も提示した。

醸造食品と水に関する知見が今後とも得られ、品質上、良質でおいしい製品が開発されることが期待される。

文 献

- 1) 小鹿 孝: ジャパンフードサイエンス, **30**, 77 (1991)
- 2) 浜野光年, 岡安 誠, 杉本 洋: 食品工誌, **26**, 475 (1979)
- 3) U.S.A. Food and Drug Administration (FDA) Code of Federal Regulation. 21 Food and Drugs, part 113, April, 1980.
- 4) 浜野光年: 食品と容器, **34**, 58 (1993)
- 5) 浜野光年, 岡安 誠: し ょ う ゆ 試験法, p. 38, (1985) (財)日本醤油研究所編・刊
- 6) Stenvert, N.L. and Kingswood, K.: *Cereal Chemistry*, **53**, 141 (1976)
- 7) Overbeek, J.V.: *Science*, **152**, 721 (1966)
- 8) 斎尾恭子, 渡辺篤二: 食品工誌, **15**, 290 (1968)
- 9) Okamura, T.: *Res. Bull. Obihiro Univ.*, **8**, 261 (1973)
- 10) Fukushima, D.: *Cereal Chemistry*, **46**, 405 (1969)
- 11) 太田輝夫: 醸造の事典, p. 528 (1988) 朝倉書店
- 12) 古賀正三, 越後 明, 布村和子: 生細胞の凍結乾燥, p. 98 (1965), 日本学術振興会刊
- 13) Koga, S., Echigo, A. and Nunomura, K.: *Biophysical*, **6**, 665 (1966)
- 14) 高野光男, 浅田祥司, 信夫孝昭, 芝崎 勲: 凍結及び乾燥研究会誌, **22**, 86 (1976)
- 15) 前田好美, 古賀正三: 熱測定, **3**, 31 (1976)
- 16) Maeda, Y., Noguchi, S. and Koga, S.: *J. Gen. Appl. Microbiol.*, **20**, 11 (1974)
- 17) 浜野光年: 調理科学, **26**, 75 (1993)
- 18) Labuza, T.P.: *Food Tech.*, **2**, 355 (1973)
- 19) Scott, W.J.: *Adv. Food. Res.*, **7**, 83 (1957)
- 20) 奈良原英樹: 醸工誌, **55**, 254 (1977)
- 21) Yamamoto, K.: *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **21**, 308 (1957)
- 22) 中台忠信: 醬研, **3**, 16 (1977)
- 23) 大西 博: 味噌の科学と技術, No. 293(1) (1978)
- 24) 中村欽一: 醸造の事典, p. 205, p. 208 (1988) 朝倉書店
- 25) 難波康之祐, 百瀬洋夫, 大場俊輝編: 清酒製造技術, (1979) 日本醸造協会
- 26) 熊谷知栄子, 黒柳嘉弘, 野白喜久雄: 日本醸造協会誌, **71**, 718 (1976)
- 27) 高橋克忠: 食品の物性第 2 集, p. 173 (1976), 食品資材研究会刊
- 28) 飯塚秀夫: 食品と容器, **34**, 237 (1993)
- 29) 鎌田耕造: 醸造の事典, p. 248, p. 249, p. 252 (1988) 朝倉書店
- 30) 好井久雄: 醸造の事典, p. 442, p. 446 (1988) 朝倉書店
- 31) 米安 実: 水の機能性を介したエネルギーの非熱的利用, p. 68 (1992), 生物系特定産業技術研究推進機構 (生研機構) 刊
- 32) Koga, K. and Yoshizumi, H.: *J. Food Sci.*, **42**, 1213 (1977)