

東京農業大学
博士論文

江戸期の酢に関する研究

2022年3月20日

醸造学専攻
柳原 尚之

目次

序章	1
第1章 江戸期における酢の料理への使い方	
1. 緒言	4
2. 調査方法	
2-1 調査対象とした料理本	6
2-2 調査内容	8
3. 結果及び考察	
3-1 酢の出現回数及び醤油、煎り酒の出現回数との比較	9
3-2 江戸期の酢の使われ方の分類	11
3-3 江戸期の合わせ酢の種類	15
3-4 酢を用いた加熱調理法	18
4. 小括	23
第一章図表	24
第2章 江戸期書物に記載されている米酢醸造の再現	
緒言	32
第1節 江戸期酢製造法の文献調査	
1. 調査方法	34
2. 結果及び考察	
2-1 江戸期の酢の種類	34
2-2 江戸期の米酢製造法の特徴	36
第2節 江戸期仕込配合による米酢醸造の再現	
1. 実験方法	
1-1 江戸期の米酢再現仕込み	40
1-2 成分分析	42
1-3 細菌叢解析	42
2. 結果	
2-1 各仕込みにおけるもろみ表面の様子	43
2-2 各仕込における成分の消長	43

2-3 酢もろみの細菌叢	46
3. 考察	47
第3節 研究室規模による江戸期米酢製造の再現	
1. 実験方法	
1-1 原料及び仕込容器	52
1-2 原料処理	52
1-3 仕込配合及び仕込方法	52
1-4 成分分析	53
2. 結果及び考察	
2-1 実験室規模での酢製造条件の確立	54
2-2 実験室規模仕込みにおける汲水歩合及び 麴歩合が酢酸発酵に及ぼす影響	55
2-3 原料処理方法の違いが酢酸発酵に及ぼす影響	57
2-4 黒米を用いた本朝食鑑仕込み試験	58
3. 小括	59
第2章図表	61
第3章 江戸期の酢の成分的特徴	
1. 緒言	80
2. 実験方法	
2-1 メタボローム解析	81
2-2 遊離アミノ酸量の測定	83
2-3 香気成分分析	84
2-4 味覚センサー測定	85
3. 実験結果及び考察	
3-1 本朝②と坂元②の有機酸類の比較	86
3-2 本朝②と坂元②の遊離アミノ酸及びアミノ酸誘導体の比較	88
3-3 本朝②と坂元②のペプチドの比較	88
3-4 本朝②で検出されたその他の候補化合物	88
3-5 本朝②の遊離アミノ酸含量に及ぼす加熱の影響	90
3-6 本朝②と坂元②の香気成分の比較	91
3-7 味覚センサーによる本朝②と市販米酢の味比較	92

4. 小括	95
第3章図表	96
第4章 江戸酢の酢の調味特性	
1. 緒言	108
2. 実験方法	
2-1 官能評価	112
2-2 酸度の測定	114
2-3 食材エキスのインキュベート	115
2-4 L-グルタミン酸の測定	116
3. 結果及び考察	
3-1 本朝酢及び本朝酢を使った料理の官能特性	118
3-2 加熱による酢の酸度変化	121
3-3 食材中のグルタミン酸増加に及ぼす酢の影響	122
4. 小括	124
第4章図表	125
総括	133
要約	136
Summary	138
参考文献	142

謝辞

序章

日本料理の歴史の中で、醤油、味噌、みりん、酢、清酒などの醸造調味料の役割は大きい。微生物の作用を利用して作られる醸造調味料は、食材に塩分やうま味だけでなく発酵で生じた複雑な味や香りを与えるため、日本料理の繊細な味に欠かせないものとなっている¹⁾。江戸期に醸造調味料が発達した背景には、江戸幕府は260年程続き、その間、大きな戦が無く、文化芸術など色々な文化が華開いた時代でもあった。その中で、料理も大きな発展を遂げており、日本料理の原点は、江戸期の料理と言われている²⁾。醸造調味料の発達する要素として、物流発展の影響が大きい。江戸幕府下、各藩はそれぞれが徴収する米や特産品など多大な貢租（年貢）の貨幣化が必要であった。そのため、それらの物資は大きな市場である江戸や大坂へと運ばれることになり、流通が発達した。それら物流と共に情報の行き来もうまれたことで、日本各地の特産品の一つであった醤油、味噌、酒、酢などの醸造調味料も市場と技術共に発展を遂げたと言われる³⁾。

味の基本味として甘味、塩味、苦味、酸味、うま味の五味で構成されている。それぞれの味には生物学的な意義があり、甘みはエネルギー、塩味はミネラル類、苦味は毒物、酸味は腐敗物、うま味はタンパク質源を認識するためのシグナルと言われている。一方、酸味はレモンなどの柑橘類などの果実や微生物の活動により生成される有機酸由来のものが多い。それらの酸味は、酸っぱさの味だけでなく、人の緊張を緩和し、ストレスを和らげる作用をもっていることから、酸味は情緒的、文化的な味と言われている⁴⁾。酸味の多くは有機酸由来であり、酢酸、クエン酸、乳酸、リンゴ酸などがあり、糖類のエネルギー

一代謝の中間物質として、エネルギー代謝をすばやく円滑に促進する役割を持っている⁵⁾。それら酸味を呈する調味料の代表である酢は、爽快な酸味と芳香を持つ調味料として食卓に様々な調理法を提供することにより、日本の食文化に貢献してきた⁶⁾。

酢には料理に酸味や香気を与える調味効果や保存性の付与の他に野菜の発色をよくしたり、肉を軟らかくする等の調理効果があることが知られている⁷⁾。さらに、酢の減塩効果⁸⁾や機能性⁹⁾についても近年よく研究されており、他に変え難い調味料として重要な位置にある。

日本での酢の発祥については、4～5世紀ごろに酒造りと共に中国大陸から伝わった説が有力である。奈良期になると、木簡などの表記に「吉酢」、「交槽酢」「市酢」などが見られるようになる。また奈良期に編纂された万葉集に酢を詠んだ歌があり、魚料理に酢を使っていたと考えられることから、1000年以上前の日本人もその味をおいしいと感じていることが伝わってくる¹⁰⁾。平安期の「延喜式」には米と米麴を使った酢の造り方の記載が見られる¹¹⁾。

江戸元禄期に出版された本朝食鑑には、駿州の善徳寺酢や相州の中原酢など名産地の記載がみられる¹²⁾。江戸期になると酢の生産量が増え、酢を使った料理の種類も増えて多くの料理本が出版されるようになった¹³⁾。

酢での調味は、平安期には「四種器(しすき)」といわれる醬、塩、酢、酒を卓上調味料として使っていた。しかし、正客のみが醬と酒を含めた4種類を使い、貴族の宴会でも多くの人は酢と塩だけが置かれ、自分で調味して食していた¹⁰⁾。現代においても塩味と酸味の「塩梅」¹⁴⁾といわれるように、味の決め手となり調味の基本となってい

る。

このように酢は、日本料理の発達の中で重要な役割を果たしてきたにもかかわらず、江戸期の酢の利用法、製造法、品質について総合的に検討した例はみられない。

調味料の発達した江戸期における酢について理解することにより、江戸期にどのような味つけの料理を食べてきたかを推測することが可能になり、日本料理の発展へとつながり、さらに、醸造学的にも日本における酢の発達の歴史を解明する手がかりとなることが期待される。そこで本論文では、江戸期において酢がどのようなものであったかを推定することを目的として、江戸期の書物から当時の酢の使用法を調査するとともに、江戸期の酢製造の再現を試みて、江戸期の酢の成分的特徴および調味特性について考察を行った。

第1章 江戸期における酢の料理への使い方

1. 緒言

江戸期に出版された料理本は分かっているだけでも230を超えると言われている²⁾。江戸期以前は、室町時代に公家や武家に仕えて儀式などの料理を作っていた庖丁人らが四条流、山内流、大草流などの料理の流派が形成し、その秘伝などを料理本としてまとめた四條流包丁(1489)、山内料理書(1497)などの料理本が見られるが、作り方は書かれておらず、冠婚葬祭の儀式や盛りつけの方法など主に儀礼に関する記述が多い。江戸期に入ると、元禄期に江戸期を代表する料理本、料理物語(1643)が出版された。この本は、室町期の料理本とは異なり、作り方がある程度詳しく書かれていることや、食材別にまとめられているなど、その後の料理書にも多く影響を与えた¹⁵⁾。その後、19世紀に入ると、「素人包丁」3編(1803)、「間合料理早速包丁」(1811)、「臨時客応接(1820)」など、素人、間合、臨時などの言葉から分かるように、料理人や上流階級ではなく一般の人にむけた料理本が出版されるようになった¹⁶⁾。また、「豆腐百珍」、「蒟蒻百珍」などひとつの食材について沢山の調理法を記した百珍ものといわれる本や「新撰会席しっぽく趣向帳(1771)」、「卓子式(1784)」など海外から影響を受けた料理を紹介する料理本がみられ、料理の作り方だけではなく、読みものとして料理本が出版されている。その他、本草書といわれる食材の食用効果を述べた本も江戸初期から多く刊行されている。このように、江戸期の料理本は、幅広く網羅されており、230という量の本が出版されていることから、多くの人に料理本が読まれていたと考

えられる。また、これらの本は、日本料理発展の歴史をみるにあたり、現代においても重要な資料となっており、江戸期の人々がどのような料理法、調味料を用いて料理をしていたか推察することができる。調味料の発展と共に日本料理も発展をしてきたが、江戸期は流通や醸造技術の進歩により、多くの調味料がつかえるようになった。江戸期における料理本からみる調味料の利用について、大江隆子ら¹⁷⁾が、みりんについて調査しており、みりんは江戸初期には飲用酒として、上酒の3倍の値段で取引されており贈答品として扱われていた。元禄期(1688~1704)以後になり料理にも使われるようになったが、本格的に料理に利用されるようになったのは、文政期(1818~1830)頃であったと報告している。また、青木ら¹⁸⁾による江戸期の醤油についての報告によると、しょうゆは、元禄期に出版された「料理物語」では、しょうゆの表記はあるものの、まだ広く使用されていなかった。江戸中期になり、醤油の利用が増加するとともに、醤油の種類も多様化したと報告している。

そこで本章では、江戸期の料理本における酢の利用頻度や、どのような料理に酢が多く使われていたかを調査した。当時の料理における調味の組み立て方や取り合わせなどが分かり、江戸期にどのような味つけの料理を食べてきたかを推測することが可能になる。また、現代の酢の使い方や他の調味料と比較することで、江戸料理における調味料としての酢の位置づけを考察した。

2 調査方法

2-1 調査対象とした料理本

調査対象とした江戸期およびそれ以前の料理本 33 冊を表 1 に示した。江戸期の食酢の利用法を調査するために、室町期、江戸期に出版された料理関係の本 85 冊が収載されている日本料理秘伝集成¹⁹⁾、松下幸子らの古典料理の研究 13²⁰⁾ 及び 14²¹⁾ から、多様な調理法が紹介されている 33 冊の料理本を選んだ。本草本、作法本、菓子専門書、茶会記などの専門書は調査対象から除いた。また、江戸期以前の使い方の検討のためには、室町期に書かれた 5 冊の料理本を選んだ。

江戸期以前の料理書は、1489 年～1573 年の間に刊行されたといわれる 5 冊とした。四条流包丁書（資料 No.1）や大草殿より相伝の聞書（資料 No.4）など、現代にも残る料理の流派における伝書である。これら江戸期以前の料理書には調理法はほとんど書かれておらず、献立や礼法が主となっていた。しかし江戸期へと繋がる調理法や調味料の変遷など知る上で重要であることから資料に加えた。

江戸前期を代表する本としては、日本で最初のレシピ本と言われる料理物語（資料 No.6）および黒白精味集（資料 No.11）を選んだ。黒白精味集は、調味料の作り方、調理法、献立の立て方などを幅広く収めており、総合的・網羅的な料理書といわれている。また、江戸後期を代表する料理本としては、版を重ね改題されるなど長い間用いられてきた江戸期全般を通して代表的な料理書である料理伊呂波包丁（資料 No.15）、素人包丁全 3 編（資料 No.30）、及び料理通全四編（資料 No.31）を選んだ。素人包丁には、料理人向けだけでな

く一般の食卓にもならぶ品が記されている。料理通全四編は江戸時代を代表する料理屋八百善主人が記したものであり、当時の最先端の料理や海外から影響の受けた料理などが記されている。

2-2 調査内容

全38冊の料理本に記載されている酢を利用した料理の項目をすべて抽出し、酢の出現回数や酢の使われ方及び使われた食材を調査した。酢と書かれた部分のみを抽出したので、例えば、「なます」は酢を使った料理である可能性があるが、名称や作り方に酢と書かれていない場合は数に含めなかった。また、酢は料理名、調理法、合わせ酢などに幅広く登場するので、一項目の中で酢が数回登場する場合でも基本1回と数えた。例外として、なますなどに使うしょうが酢やわさび酢などの合わせ酢は、項目の中で羅列されている場合、それぞれを別の酢の使い方と考え、それぞれの酢を1回と数えた。表中の醤油、煎り酒の出現数に関しては、青山佐喜子らの報告¹⁸⁾を引用した。煎り酒とは、室町末期からある調味料であり、古酒に梅干し、鰹節など合わせて、火で煎じた調味料で醤油普及以前はさしみ、なますの調味料としてまた煮物などにも広く使われていた²²⁾。しかし、素人包丁初編(資料 No.30)以降ほとんど見られなくなった調味料である²³⁾。

3 結果及び考察

3-1 酢の出現回数及び醤油，煎り酒の出現回数との比較

江戸期以前の料理書 5 冊と江戸期の料理本 33 冊での酢，醤油，および酢煎りの出現回数を調べ，それぞれ表 1(江戸期以前)と表 2(江戸前期)，表 3(江戸後期)に示した。醤油および煎り酒の出現数に関しては青山佐喜子ら¹⁸⁾の報告を引用したが，これに記載のなかった資料 1~5 及び 24，25，38 については本研究で調べた結果である。なお，江戸期の料理本における記述は，系統的に整理されていないものがほとんどであるため，記載されている料理数をカウントすることは困難であり，各調味料の出現回数と記載されている料理総数との関連をみることはできなかった。

表 1 に示したように，江戸期以前，主に室町期の文献 5 冊の酢の総出現数は 60 回であった。それに対して醤油及び煎り酒の出現数は 0 であった。醤油の出現がみられない理由は，醤油の記載されている文献の初出は慶長 2 年(1597)の節用集と言われている²⁴⁾ことから，今回調査した文献内には出現しなかったと考えられる。一方，煎り酒の記載されている文献の初出は，弘治 3 年(1557)「松屋(久政)茶会記」である²³⁾が，それ以後に刊行された，りうりの書(資料 No.5)含めて，記載されているものはなかった。

表 2 に示した通り，江戸期における酢の総出現数は 1371 回であった。新著料理柚珍秘密箱(資料 No.20)や甘藷百珍(資料 No.26)など食材一つをテーマとした料理本では出現数が少なかったが，料理法を幅広く網羅した料理本である料理綱目調味抄(資料 No.9)，

黒白精味集(資料 No.11), 料理早指南(資料 No.28), 素人包丁(資料 No.30), 料理通(資料 No.31)ではそれぞれ 100 を超える出現数となっていた。また, 青山らが醤油や煎り酒の総出現数を調査した結果によると, 同じ書物中では醤油の出現回数は 1317 回, 煎り酒は 504 回であり, 酢は醤油の出現回数をやや上回っていた。

また, 江戸期は 263 年間と長いことから, 料理物語(資料 No.6)の出版から 100 年で区切って江戸前期料理本と江戸後期料理本として分けて, 酢と醤油の出現回数を比較した。江戸前期料理本での出現回数は酢 481 回, 醤油 322 回で酢は醤油の 1.5 倍であった。一方, 江戸後期料理本での出現回数は酢 890 回に対して醤油 995 回であり醤油の出現回数より下回っていた。醤油は関西で発達し, 江戸期初頭に関東にも広がったが, 江戸後期には, 江戸っ子の嗜好に合う江戸前料理とともに濃口醤油が生まれ, 関東で大量に生産されるようになる。醤油の市場価格が下がって一般に広く普及したと言われている²⁵⁾。江戸後期において料理本での酢の出現回数が醤油よりも少なかったことは、酢の使用が醤油の使用よりも高塩分の醤油が普及したことで, 酢に保存性の役割を頼る必要がなくなって酢の利用が減ったのではないかと思われた。

3-2 江戸期の酢の使われ方の分類

江戸期には酢が料理にどのように使われていたかを知るために、江戸期の料理本の中で酢を使った料理の出現回数を料理別に抽出し、表4にまとめた。

① なます

最も出現数が多かった酢料理がなますで、全酢料理の43.9%を占めていた。なますに用いる食材は魚類、貝類、鳥類と幅広い食材がみられた。その他、肉や魚を使わず野菜でつくる精進なますや和え物も見られ、なますの項に含めた。現代では魚や肉を使ったなますはあまり見られなくなり、おせち料理などに見られる紅白なますなど、主に精進なますがなますといわれるようになっているが、江戸期には魚や肉を使ったなますの方が主流であったと考えられた。

② さしみ

なますの次に多く登場しているのがさしめで、12.4%の出現率であった。さしみの表記は、料理物語では「指身」、黒白精味集では「差身」または「差躬」、素人包丁では「さし身」、料理通では「刺味」と表記されているが、表記の使い分けについては不明である。なますとさしみの違いについては、魚などの肉を細く切って、切身の中心まで酢がしみ込み易くし保存性を高めたのが「膾（なます）」であって、大きめに切って保存性が低下したのを刺身とっていたようである²⁶⁾。なますとさしみを合わせると、56.3%と高い出現率となった。肉のプロテアーゼは酢によって活性化され、肉中の

遊離アミノ酸が増加することが報告されている²⁷⁾。そのため、酢を和えるなますは、うま味を増す調理法であると考えられている。また、酢には静菌・殺菌作用²⁸⁾、強力なヒスタミン生成抑制作用やトリメチルアミンなどの魚の生臭みの抑制²⁹⁾等の保存効果が明らかにされている。古くから酢は酸味付けのためだけでなく経験的にその特性が魚や肉の調理に利用されてきたと考えられる。

③ 酢のもの

野菜を合わせ酢で和えた料理を「酢のもの（野菜）」として分類したものは9.4%であった。酢菜や酢和え、浸し物、酢ウド、酢大根などの表記のものを「酢のもの」として抽出した。「なます」の部分でも記した精進なますとは大きな料理法の差はないように思えるが、野菜を使用していてなますと表記されていないものは酢のものに分類した。

④ 煮物

5.2%の出現率であった煮物における酢の使い方は、大きく二つに分けられた。一つは、煮た料理に合わせ酢などをかける「かけ酢」としての使い方と、もう一つは加熱調理時に酢を加える使い方、それぞれ10回及び61回の出現回数であった。かけ酢としての使い方の例は、万宝料理秘密箱(資料 No.18)に書かれている「鱒の和煮（やわらかに）の仕方」では、煮た鮎に生姜酢をかけている。一方、調理時に酢を使うものとして、代表的な料理に「すいり」がある。すいりは主に魚や野菜などが使用される。その詳細は別項に記した。

⑤ 焼き物

3.6%の出現率であった焼き物においては、焼いた魚などの味付けのためのかけ酢またはつけ酢として記されている。黑白精味集（資料 No.11）の「炙鮎」の項にて「五、六月には塩焼きにして蓼酢をかけ出す」また、料理早指南二編（資料 No.28）の鮎焼豆腐の項では「豆腐を田楽のように切り、しょうゆをつけて焼き、焼きたてにたで酢をかけて出す」などがあり、蓼酢が48回の焼き物中26回と多く出現していた。現在のアユの塩焼きと同じように食べられていることがわかり、アユと蓼酢との相性の良さは江戸期から普遍的に続いていると思われた。

⑥ すし、めし

すしやめしは3.6%の出現率であった。元々すしの原型は、塩漬けた魚肉を米飯に漬けておくと乳酸発酵で生じた乳酸によって酸っぱくなり保存性も増す「なれずし」であったが、1600年代からは酢を用いた例が散見されるようになる³⁰⁾。合類日用料理抄(資料 No.8)には鮎の早鮓や名飯部類(資料 No.29)のこけらずしのように、酢を使った押し寿司が記されていた。握りすしは江戸後期に粕酢を使った早ずしとして考案された³¹⁾といわれるが、今回調査した料理本の中には握り寿司としての記載が見られなかった。

⑦ 魚酢漬け、野菜の漬け物

魚酢漬けと野菜の漬け物は共に3.4%の出現率であり、どちらも

現在の酢漬けと同じである。料理名に「～漬け」「酢漬け」の表記のあるものを漬け物と判断し、酢に漬ける時間が比較的長いものを漬け物と判断した。

⑧ 揚げ物，汁物，蒸し物，菓子

揚げ物，汁物，蒸し物及び菓子でも酢を使った料理が低い出現率で見られ，これらは合わせ酢をかけたりつけたりするものがほとんどであった。

⑨ 合わせ酢

合わせ酢の作り方や名前のみが明記されていて具体的な調理法が記されていないものは用途料理不明（合わせ酢を含む）と区分した。用途料理不明（合わせ酢を含む）の出現率は非常に多く，その出現率が 11.5%であった。色々な調理法に使うかけ酢や和え酢として他の調味料と合わせて使っており，各項目には合わせ酢に合う食材などが記されていることが多かった。

⑩ その他

酢の酸としての特性を利用した調理法をその他（0.8%）に分類した。万法料理秘密箱(資料 No.18)の「ごぼう煮込み卵」では酢を加えてごぼうを茹でてあく抜きしたり，水料理焼き方玉子細工(資料 No.36)の姫卵の作り方では，ゆで卵を酢で溶いた紅につけて色を固定させるなど，調味以外にも pH 低下作用による褐変の防止やアントシアン系色素を赤く発色させる効果^{3 2)}を期待した使い方も見受けられる。江戸期の料理人たちも経験的に酢の調理特性を理解して調理をしていたと考えられる。

3-3 江戸期の合わせ酢の種類

江戸期の酢の使い方を特徴づけるものとして、合わせ酢の種類豊富さが挙げられる。特になます及びさしみへの使用が多く、これらでの合わせ酢の出現率は共に約90%であった。その他、和え物や焼き物にもかけ酢や和え酢として使われていた。各文献に登場する合わせ酢は122種類確認され、これらを大きく6種類に分類した(表5)。

一つ目は、酢に香辛料を加えて香りや辛みを付け加えた香辛料合わせ酢である。生姜、辛子、わさび、青唐辛子、胡椒、山椒、けしなど、現在でもさしみにはわさびや生姜など薬味として香辛料が添えられることが多いが、江戸期にも同様に香辛料を合わせた酢が使われていたと考えられた。香辛料は、フランス料理や中華料理などでは肉などの矯臭や香り付けのために多くの種類の組み合わせで用いられることが多いが、それに対して江戸期の香辛料との合わせ酢は単一の香辛料を酢と合わせたものである。江戸期には、香辛料を単一に用いることで各香辛料本来の香りをそのまま活かした調理法があったと考えられた。

食材と酢を合わせた酢が33種類みられ、海産物である浅草のり、青のり、アワビの肝、ウニなどと酢を合わせたものがみられる。農産物では枝豆、胡麻、大根下ろし、豆腐、湯葉などを酢と合わせていた。その他、卵も卵酢として用いていた。これらは食材の持つ香り、色、うま味などの特徴を活かしたものである。

合わせ酢の中で最も種類が多いのが酢味噌で、その種類は今回調査した江戸料理本の中で確認されたのが61種類であった。味噌のみを

酢と合わせたものの他、山椒酢味噌、しょうが酢味噌など、香辛料と合わせた酢味噌が15種類、海苔酢味噌、胡麻酢味噌など食材とあわせた酢味噌が43種類確認された。特に多かったのは江戸後期を代表する料理本で、市井の人々が参考にした素人包丁(資料 No.30)において77種類の合わせ酢が登場しているが、その中で酢味噌は45種類確認された。素人包丁に多く登場することから、一般の人々にも幅広い合わせ酢の利用法が広がっていた可能性が考えられる。料理物語(資料 No.6)では、キジ、クジラ、ニワトリ、コガモ、スッポンなど生臭い食材と合わせているものが多く、マスキング効果を持つ味噌³³⁾と組み合わせることにより効果的に臭みを抑えていたと考えられた。また、酢味噌と味噌酢の表記の違いがあった。酢味噌は192回、味噌酢は31回出現したが、そのうちなますやさしみへの使用で出現していたのは、酢味噌で56%であったのに対し味噌酢で90%と、味噌酢の方が高い割合であった。料理物語、黑白精味集、料理通などにおいて両方が明記されていることから区別して使われていたと考えられる。しかし正確な作り方の区別は記されていなかった。川上³⁴⁾は、酢味噌は味噌に酢や香辛料を加えて作った粘性の高いもので、味噌酢は味噌で味を付けた酢であり、流動性のある液体であったと述べている。

現代で多く使われる醤油と酢の組み合わせの合わせ酢は黑白精味集(資料 No.11)以降に登場し、それ以後醤油を加えた合わせ酢が確認されるようになった。1800年に入ると出現回数が増加し、料理早指南(資料 No.28)には4回、素人包丁(資料 No.30)には14回と多く見られた。酢と醤油の合わせ酢を使った料理は元禄期に書かれた合類日用料理抄(資料 No.8)において「鳥生皮」として一点だけ

見られるが、こちらは煮物として醤油と酢を合わせている。素人包丁(資料 No.30)では、すししょうゆ、わさび酢しょうゆやごま酢しょうゆなどの表記も登場し、現代と同様の使い方が見られた。また、三杯酢や二杯酢と呼ばれる現代でも使う合わせ酢があるが、この酢も醤油と酢を合わせており、三杯酢の記載は、万法料理秘密箱(資料 No.18)から見られた。現代では、三杯酢とは酢と醤油に砂糖や味醂など甘味料を加えた酢のことを言う³⁵⁾が、今回調査した文献の中には砂糖を加えた三杯酢は確認されなかった。料理早指南(資料 No.28)に記載されている三杯酢の作り方は、「酢 1 杯酒 1 杯醤油 1 杯をまぜ合わせて使う。またはこれを煮立てて冷やして使う」となっていた。

現在では、いくつかの加工酢が商品となっていたり郷土料理として受け継がれていたりするものの、江戸期の料理本に出現していた多くの合わせ酢は姿を消している。しかし江戸期に酢をベースとしたバラエティーに富む調味料が存在していたことは、いかに酢が日常の常備調味料として定着していたかを表していると思われる。また、合わせ酢 122 種類のうち 61 種類は酢味噌であり、これが広く使われていたとしたら、酸と食塩の効果でさらに保存性が高まり、酸味にうま味と塩味が合わさって、かつ様々な香辛料または食材で風味付けされた調味料として当時の料理の質の向上に寄与していたと考えられた。

3-4 酢を用いた加熱調理法

江戸料理本には、煮物や蒸し物などの加熱調理においても酢が使われていた。その代表的調理法が「すいり」と記載されているものである。時期により調理法が異なっていることや、すいり以外にも酢を加熱して使う調理法があり、それらの表記や食材、調理法の違いを表 6-1, 表 6-2 に示した。

3-4-1 すいりについて

すいりは平安中期「新猿楽記」にも「鰯の酢煎」があり歴史のある調理法である³⁶⁾。料理物語（資料 No.6）には「だしに塩だけ入れて煮る 出すときに 酢を少し加えるとよい。 あじ, さば, 鰹の類によい」との明記があり、煮汁の中で魚を煮て酢を加える調理法として記されていた。現代では、「酢蒸し」や「酢炊き」などと称する料理を提供する料理店も一部みられるが、「すいり」は一般的とは言えず、あまり使われなくなった調理法の一つである。

すいりの表記は今回調べた料理本 38 冊中 15 冊で確認され、すいりと名前のつく料理は 29 品であった。江戸期より前の料理本では、四条流包丁書（資料 No.1）と山内料理書（資料 No.2）の 2 冊で確認された。表記は、酢煎り、酢入、す入、酢煮、酢いり、すいりの 6 種類が確認された。同じ本の中でも違う表記のものもあり、料理早指南（資料 No.28）初編が酢いり、二編ではすいり、三編では酢煎とそれぞれの巻で違う表記となっている。

すいりは、江戸期前から幕末までの料理本に出現していることや、使われる食材が多いことから、幅広く使われていた調理法と考えら

れた。すいりと表記されていた調理法は大きく分けて 2 種類あった。塩や醤油などで調味しただしの中で、魚を煮て最後に酢を加える方法（すいり①）と、鍋に酢と塩などの調味料を入れて煮立たせた中に魚などを入れて煮る方法（すいり②）がみられた。四条流包丁書（資料 No.1）から料理早指南（資料 No.28）では主にすいり方法①が用いられ、素人包丁（資料 No.30）以降では主にすいり方法②が用いられていたことから、時代により調理法が変化していったと考えられる。すいり方法①は最後に酢を加えていることから、酸味付けだけを目的として使っていると考えられる。一方すいり方法②は、加熱の前に酢を加えていることから酸味付け以外に酢の調理効果も期待していたと考えられる。前者と後者の作り方には食材の違いがあり、前者の作り方ではコイやタイなど白身魚も使われていた。しかし、後者の作り方をする素人包丁（資料 No.30）で使われている魚は、イワシ、ハマチ、ソウダカツオ、マグロ、ハガツオなどであり、これらは黒白精味集に明記された魚の上中下分類によると、全て下魚に分類される脂の多い大衆魚である³⁷⁾。すいり方法②のように最初から酢を加えることで、脂っぽさが酢によって中和され、さっぱりとした料理に仕上がったと考えられる。その他にも魚肉の主要タンパク質が酢で凝固することで魚の煮崩れを抑え、さらに酸性プロテアーゼが魚肉タンパク質を分解すると考えられている¹⁷⁾。また、魚骨を酸性液に浸漬しておくと、水浸漬では起こらないカルシウムの溶出がみられるが、さらに酸性液で加熱するとカルシウムとタンパク質の溶出がみられ急激に軟化することが報告されている³⁸⁾。

魚に酢を加えて加熱するすいりにおいては骨まで食べられる調理効果があった可能性が考えられた。酢を最初から煮汁に入れることで酸味付け以外の様々な調理効果が得られていたと推察される。

3-4-2 すいり表記以外の酢を用いる加熱調理法について

すいりと表記されていないだけで同じように煮汁に酢を加えている料理もみられた。その他の作り方の表記には「酢でいためる」や「酢にてさわさわ煮る」、「酢をあたためてかける」と記されていることから、酢が入った汁で食材を加熱した料理、水のように多めの酢を使って料理をすいり表記以外①とした。使用される食材の魚介類にはすいりとほぼ同じような種類のものが用いられているが、その他にもウズラやカモなどの鳥肉にも用いられていた。料理物語（資料 No.6）に登場する「ぬたなます」では、「からしをよくすり、酒のかすをよくすり、あゆでもいわしでも鯛でもまず酢でいため、その酢を捨ててからぬたを酢でのぼし、塩加減して和える。」とあり、アユやイワシなどを少量の酢で煮てからその酢を捨てて、酒粕で作った和え酢で和えている。ここでは「酢でいためる」という表記がみられるが、現代では油を介して加熱する方法を「炒める」と表現し、ここでは少量の酢を用いて食材を加熱することを「酢でいためる」と表現していると考えられる。これらのすいり表記以外①に分類した加熱料理は、すいり②と食材や調理方法に明確な違いがみられないことから、実質的に同じものであると考えられた。現代では「すいり」という言葉はほとんど使われていないが、「酢煮（すに）」と称される料理は稀にみられる。しかしこれは江戸料理の再現であ

る可能性があり、また、酢と共に油やニンニクなどの香辛料を多く使っているものは中華料理や西洋料理の影響を受けたものである可能性があり、すいりの手法の流れを汲んでいるかは不明である。

すいりと表記していないものの中には熱した酢をかける調理法がみられ、これをすいり表記以外②とした。黒白精味集(資料 No.11)の「鶉成平膾」の項では「うづらをひらひらと作り 酢をあたためてかけて 色取候て 其酢を外の器にあけ置き 古酒塩を入かきあへ 塩梅して酢を入 よくはあけ置く 酢を少しかげんしてさすなり 梨をおろし又せんにして栗 生姜 わさびを入れる」とあり、薄切りにしたウズラ肉に熱した酢をかけて加熱し、その後その酢を捨ててから改めて酒と塩、酢で調味している。熱い酢をかける方法は、酢で煮るよりも表面のみ火が入ることにより、中心部分は生の状態だと考えられる。現在でも「酢洗い」という塩をした魚に酢をかけてその酢を捨てることで余分な塩分と生臭みを取る手法³⁹⁾があるが、さらにこの方法は熱した酢をかけることで加熱殺菌と加熱調理の効果も得ていたと考えられる。料理法としてはすべてなますに使われており、さしみには出現しなかった。

現代の日本料理では、酢は酢味噌や酢の物など冷たい料理への使用が多く、中華料理や西洋料理と比べて酢を加熱調理に用いる事は少ない。江戸期との比較のため、現代(1964年~2014年)の日本料理本9冊^{40)~49)}を調査したところ、総料理数1179品のうち酢を使った料理が191品みられ、そのうち加熱料理としては「スルメイカの姿煮」、「とりの黒酢煮」、「鰯のみぞれ煮」、「鰯の梅煮」、「蓮根の白煮」、「身欠きニシンの昆布巻き」の6品が確認された。しかし酢はすべて煮物に使われており、「酢でいためる」や「熱い酢をかけ

る」などの調理法は見られなかった。

3-5 江戸期の酢の使われ方

江戸料理本に出現する酢の使われ方を整理すると、表 7 に示したように 6 種類に分類された。酢はそのまま料理に加えるものもあったが、多くが合わせ酢としてなます、さしみ、焼き物、揚げ物、蒸し物、酢の物などに用いているものであった。しかし、合わせ酢の多くが具体的な調理法が記載されていないものであり、それらは万能調味料として汎用されていたことが示唆された。酢は現代では酢飯への利用が広く行われているが、江戸料理本での出現率の低さから酢飯への利用は江戸期を通じてみると少なかったことが示唆され、それよりも出現率の高い加熱料理への酢の利用が多く行われていたのではないかと考えられた。現代の日本料理では、昆布巻きやイカの印籠煮、イワシの梅煮などに見られるように、加熱料理において酢の使用は柔らかく仕上げるためや隠し味として少量用いる例が幾つかみられるだけである。しかし江戸料理本では、魚の加熱調理に酢を使う例が多くみられ、江戸期には酢で魚を煮たり、酢を魚にかけて加熱するなど、幅広い酢の調理法が存在していたと考えられた。

4. 小括

江戸期及び江戸期前の 38 冊から酢の料理を抽出し、江戸期の酢の使われ方を調査した。江戸期を通して酢の総出現数は 1371 回であり、醤油の出現数をやや上回っていた。江戸時代前期では、酢の出現数は醤油の 1.5 倍であったことから、酢は醤油が広まる以前は多く使われる調味料であったことが推察された。出現回数が最も多かった酢料理は、魚のなますで、43.9%を占めていた。酢は合わせ酢としても多く使われており、122 種類確認され、そのうち 61 種類は、香辛料や食材を合わせた酢味噌であった。江戸期の酢料理の特徴として、酢を用いた加熱調理法も多く出現しその代表として「すいり」と言う料理があった。この料理は、酢を加えてから煮る場合と、煮た後に仕上げに加える 2 種類の方法があった。その他、酢の中で煮る方法や、生魚に熱い酢をかける方法も見られた。現代は余り使われない酢の加熱調理法を江戸期には使われていたと考えられる。

表1 江戸期以前の酢, 醤油, 煎り酒の出現回数

書籍名	資料No.	地域	出版年	出現回数 (回)		
				酢	醤油	煎り酒
四条流包丁書	1	京都	1480	15	0	0
山内料理書	2	京都	1497	14	0	0
包丁聞書	3	不明	江戸期近く	3	0	0
大草殿より相伝の聞書	4	不明	1535-1573	17	0	0
りうりの書	5	南部藩	1573	11	0	0
総出現回数				60	0	0

表2 江戸前期の酢，醤油，煎り酒の出現回数

書籍名	資料No.	出版年	出現回数（回）		
			酢	醤油	煎り酒
料理物語	6	1643	72	5	30
江戸料理集	7	1674	28	34	28
合類日用料理抄	8	1689	44	34	30
料理綱目調味抄	9	1730	108	34	30
伝演玄味集	10	1745	27	14	18
黒白精味集	11	1746	202	201	71
江戸前期出現総数			481	322	207

表3 江戸後期の酢, 醤油, 煎り酒の出現回数

書籍名	資料 No.	出版年	出現回数(回)		
			酢	醤油	煎り酒
献立筈	12	1760	18	6	3
新撰会席しっぽく趣向帳	13	1771	10	38	52
料理秘伝記	14	1771	42	35	20
料理伊呂波包丁	15	1773又は1751	56	18	30
新撰料理献立部類集	16	1776	54	26	20
豆腐百珍 続編、余録	17	1782	15	74	2
万宝料理秘密箱 前編後編	18	1785	16	51	4
万宝料理献立集	19	1785	8	20	2
新著料理柚珍秘密箱	20	1785	0	10	0
大根一式料理秘密箱	21	1785	3	5	1
諸国名産大根料理秘伝抄	22	1785	2	13	0
鯛百珍料理秘密箱	23	1785	11	26	5
精進料理賞味集	24	1789-1895	13	5	4
魚鳥料理饗応書	25	1789-1896	14	13	14
甘藷百珍	26	1789	1	20	1
海鰻百珍	27	1795	7	24	1
料理早指南一編～四編	28	1801-1805	120	100	27
名飯部類	29	1802	6	8	0
素人包丁一編～三編	30	1803-1806	231	274	15
料理通 初編～四編	31	1822-1835	152	85	15
鯨肉調味方	32	1832	29	49	28
魚類精進早見献立帳	33	1834	24	38	46
料理調菜四季献立集	34	1836	27	1	2
蒟蒻百珍	35	1846	4	13	1
水料理焼方玉子細工	36	1846	4	16	4
年中番菜録	37	1849	20	27	0
伊勢太夫賄献立帳	38	1854	3	0	0
江戸前期出現総数			481	322	207
江戸後期出現総数			890	995	297
江戸期総出現総数			1371	1317	504

表4 江戸期の料理本での酢の料理別出現回数

料理法	出現回数(回)	出現割合(%)	資料
なます (和え物を含む)	602	43.9	6~16, 18, 19, 22~25, 27, 28, 30~33, 37
さしみ	170	12.4	6~11, 14, 15, 24, 25, 28, 30, 31
酢のもの (野菜)	131	9.6	6, 8, 9, 11, 14~16, 21, 26, 28, 30~32, 34, 35, 37, 38
煮物, すいり	71	5.2	6~11, 13~16, 18, 23, 25, 28, 30, 31, 35, 37
焼き物	48	3.5	9, 11, 12, 15~17, 23, 27, 28, 30~34, 37
すし, めし	49	3.6	8, 9, 11, 14, 17~19, 21, 23, 27~31, 35
魚酢漬け	47	3.4	7, 11, 16, 17, 18, 23, 28, 30, 36, 37
野菜の漬け物	46	3.4	8, 9, 11, 14, 15, 18, 23, 24, 28, 30, 31, 33, 34
揚げ物	19	1.4	9, 11, 17
汁物	9	0.7	6, 8, 9, 11, 17, 31, 35
蒸し物	7	0.5	17, 18, 27, 30, 31
菓子	3	0.2	11, 15
その他 (合わせ酢を含む)	169	12.3	6~14, 18, 22, 24, 25, 28, 30, 31, 34, 36
合計	1371	100	

表5 江戸期の料理本に出現する合わせ酢の種類

酢に合わせる材料	品目	出現する種類
香辛料	しょうが酢, 辛子酢, 蓼酢, わさび酢, 青唐辛子酢, こしょう酢, 山椒酢, けし酢, しそたで酢, せり酢, 葉唐辛子酢	11種類
食材	青酢, 青のり酢, 浅草のり酢, アワビ肝酢(青わた酢), うに酢, 海素麵卵酢, うめひしお酢, 青ぬた酢, 葛酢(吉野酢), くるみ酢, 黒胡麻酢, 白和え酢, 白酢, 白胡麻酢, おろし酢(大根下ろし), 卵酢, 梅肉酢, ブドウ酢, 湯葉酢, 青梅酢, 練り酒酢, 柚練り酢, 柿酢, 黒酢, いも練り酢, くねんぼ酢, だいたい酢, 黄身酢, なまこわた酢, ねぎ青酢, みかん酢, もろみ酢, 黒料酢	33種類
味噌	酢味噌, 薄みそ酢, 赤みそ酢味噌	3種類
味噌, 香辛料	辛子酢味噌, 唐辛子酢味噌, こしょう酢味噌, 山椒酢味噌, しょうが酢味噌, たで酢味噌, わさび酢味噌, 木の芽酢味噌, 蒜酢味噌, ねぎ酢味噌, にんにく酢みそ, しそ酢みそ, しその実酢みそ, 焼き唐辛子酢, けし酢味噌	15種類
味噌, 食材	青豆酢味噌, 練り味噌酢, 白胡麻酢味噌, しぐれ味噌酢, 白和え酢, 豚味噌酢, 大根からし酢味噌, 利久味噌酢, 友酢きもみそす, 豆腐酢みそ, たたきみそ酢, 海苔酢みそ, 柚酢みそ, せり酢みそ, 梅干し酢みそ, 煮梅酢みそ, 生梅酢みそ, みかん酢みそ, だいたい酢みそ, 青梅酢みそ, 紅酢みそ, 青菜酢みそ, 青のり酢みそ, 金山寺酢みそ, はじき豆酢みそ, もろみ酢みそ, 浅草のり酢みそ, 砂糖酢みそ, 大根酢みそ, 菊葉酢みそ, よめ菜酢みそ, くるみ酢みそ, かや酢みそ, くり酢みそ, こうじ酢みそ, 立花酢みそ, 豆腐酢みそ, ゆば酢みそ, 練りみそ酢, 黒胡麻味噌酢, ぬのかわきも味噌酢, 南蛮酢みそ, 黒酢味噌	43種類
その他の調味料	煎り酢, 煮返し酢, すしょうゆ, 酢と塩, 胡麻酢しょうゆ, 酢と酒塩, わさび酢醤油, 酢三杯, 三杯酢, 二杯酢, あわもり酢, あま酢, 煎り酒酢, 一二三酢, 三塩酢, 煮返し醤油酢, 五盃酢	17種類

表6-1 江戸期の料理本に出現する酢を用いた加熱調理

酢の使用方法	料理名	食材	資料	
すいり① (煮物や蒸し物に 酢を加える)	酢入	鯉, 鯛	1	
	酢入/酢煮	鯛, 鱸	2	
	すいり/酢煎	鯆, 鯖, 鰯, 生鯉, め じか, わらさ, まぐろ, いるか	6	
	酢いり	鯉, 鯆, 細魚, 目近, 鯛等	7	
	酢いり	鯛, 鯉, 目近, 鰯, わ らさ, いなだ, 鰯, ひ しこ, 鯆	10	
	酢いり	生鰯, いなだ	11	
	酢いり	はす蓮根	16	
	酢煎卵	たまご	18	
	後藤流酢煎鯛	鯛	23	
	酢いり/すいり/酢煎	かつお, ひしこ	28	
	酢いり/すいり/酢煎	塩鯉	28	
	すいり② (酢を加えて加熱 する)	鰯酢煮	いわし	30
		はまちの酢煮	はまち	30
		酢煎	うずわ, よこわ, 筋か つお	30
煎酒酢入		黒慈姑	32	
酢入		にんじん, 葉とも, わ かめ, つくし, 浸し物	34	
酢煎		蒟蒻	35	
酢いり		さいら	37	

表6-2 江戸期の料理本に出現する酢を用いた加熱調理(続き)

酢の使用法	料理名	食材	資料
すいり表記以外① (酢を加えて加熱する)	潮煮	鯛, 鱸, 鰈, 鯉, 鮭, きすご, えび, 鯖	9
	煎り鯛	鯛	11
	若水	ぼら	11
	わさび和	とり, 魚, アワビ, た いらぎ, 見るくい	15
	アワビのわた和え	あわび	15
	たいらぎのわた和え	たいらぎ	15
	鯔かたみ酢でいためる	鯔	28
	いわし	いわし	37
すいり表記以外② (熱い酢をかける)	鳥膾	鳥肉	6
	ぬたなます	鮎, 鰯, 名吉	6
	鳥膾 和え様のこと	鳥肉	7
	生海鼠膾	海鼠, 魚鳥ももげ	8
	煎鯉膾	鯉	10
	伊勢膾	ぼら	11
	あたため膾	不明	11
	鶉成平膾	うずら	11
	鯉膾	こい	11
	鴨生皮膾	鴨の皮 鯛	11

表7 江戸期の料理本に出現する酢の使い方の分類

使い方	説明
かけ酢・和え酢	なますと和えたり，焼き物，揚げ物，蒸し物などにかけて使う
つけ酢	さしみなどにつけて使う
漬け酢	魚や野菜などの保存のために長時間漬ける
すいり・熱酢かけ	煮た後に酢を加える，酢を加えて加熱する，なますに熱い酢をかけて火入れする
すし酢	早ずしと呼ばれる鮓に使う
その他	色止め，あく抜き，ぬめりとりなどのために使う

第 2 章 江戸期書物に記載されている米酢製造の再現

緒言

第 1 章で江戸期の料理本にみる酢の使われ方を調査した結果、様々な香辛料、食材、あるいは調味料との合わせ酢として、膾や刺身のかけ酢や和え酢に使われている例が多くみられた。また、現代ではあまり行われていない酢の加熱料理も比較的多く見られたことから、酢が現代よりも幅広い使われ方をしていたことが推察された。現代の日本料理では、酢は主に寿司や酢のものに使われることが多く、江戸期の使い方とは異なる点が多く見られた。江戸期にどのような酢を使用していたのかを知ることによって、当時の酢料理の味付けを理解するための助けになると考えられる。

江戸期料理本の中で酢についての記述を追っていく中で、いくつかの疑問点が生じた。例えば、黒白精味集²⁰⁾に「酢つよき酢よし」、素人包丁⁵⁰⁾に「極上の酢」などと酢のよし悪しについての記述がみられ、当時の酢は酸味の強弱や品質が様々であったと考えられる。さらに本朝食鑑⁵¹⁾において「味は甘くて甚だ酸い」や「中原は修製の妙を得て、異香、奇味がある」との表現から味や香りの異なる酢の存在が示唆される。このことから江戸期の酢は現代の酢とは少し異なっていたことが予想される。しかし、江戸期にどのような酢が作られていたかについては、これまでに検討された例が見られない。

鹿児島県の福山町では、この地方で作られる米酢は「壺酢」または「壺造り黒酢」と呼ばれている⁵²⁾。福山壺酢の起ころいは約 160 年前の文政 12 年 (1829 年) ごろ、山川 (鹿児島指宿郡) あるいは日置 (鹿児島県日置郡) から杜氏が来て伝えたともいわれる伝統的製法を今

に伝えている。本章では、江戸期及びそれ以前の書物から酢の製造法を調べ、代表的なものについて現在でも江戸期からの伝統的米酢製造法が受け継がれている壺酢製造会社にて再現実験を行い、現代の製造法と比較することで、当時の酢製造法や酢の特徴を明らかにすることを目的とした。

第 1 節 江戸期酢製造法の文献調査

1 調査方法

平安中期に編纂された延喜式から江戸末期の本草綱目啓蒙増補抄録に至る約 950 年間に出版された書物のうち、酢の製造法について詳しい記述のある書物を選び、これらが収載されている翻刻資料（酢製造法文献一覧参照）を用いて調査し、酢の製造法に関する部分を抽出して整理した。また、16 冊の書物に記載されている中から、米酢として製造している作り方を抽出し、米酢製造における原料とその配合（汲水歩合及び麴歩合）、仕込み時期、発酵期間、添加物、副原料を調査した。原料の米、麴及び水の容量の単位は斗に統一し、汲水歩合は総米容量に対する水容量の割合（%）、麴歩合は総米容量に対する麴容量の割合（%）として算出した。

2 結果及び考察

2 - 1 江戸期の酢の種類

酢製造法が記載されている江戸期以前の書物 2 冊と江戸期の書物 14 冊に記載されている酢の種類を抽出し表 8 に示した。米酢との表記はなかったが、原料や製造法から米酢と判断されるものを米酢と表し、そのうち名称が記されていたものはカッコ内に記載した。米酢の製造法は、江戸期以前の 2 冊及び江戸期の 14 冊中 12 冊に記載されており、多くの書物に原料配合等が少しずつ異なる複数種の米酢の記載がみられた。酢の製造法についてわが国最古の記録⁵³⁾とされている延喜式をはじめ、江戸期までの酢製造法が記載されている書物 16 冊のうち 14 冊には、1 種類以上の米酢の製造法が記述され

ている。さらに中原の酢や善徳寺の酢は和泉酢の製法が伝わったもの⁵⁴⁾であり、本朝食鑑には「昔から和泉酢を上としている」と記述されていることから、これら米酢の製法が当時広く受け入れられていたことと推察される。古代の日本においては酢製造の中心が米、米麴、水を用いて作る米酢であったことが推察された。

米酢に次いで多くみられたのは万年酢と菖蒲酢であった。万年酢は14冊中8冊と菖蒲酢は14冊中5冊に記載されている。万年酢の製造法は種酢を加えず酒、酢、水をそれぞれ同量ずつ壺に入れて作られる。菖蒲酢は、万年酢の製造法に菖蒲の茎を入れることで作られる。発酵期間は、30-40日ほどで使用に当たっては、「甕から一匙とれば、別に良い酒を一匙入れる。」と記されているように、酒を常時追加しながら出来る酢は、何度も酢がとつても酢がなくなることから、万年酢と呼ばれるようになっている⁵⁵⁾。これらは酒酢と呼ばれる種類のもので、原料に酒や種酢を使うことによって、pHを低い状態にすることで、一般微生物の汚染の危険性を低くすることができ、糖化及びアルコール発酵を経ないことにより短期間で作られるメリットがある。現在の酢製造では、ほとんどの製法で、種酢が使用されるようになっている⁵⁶⁾。江戸期に14冊中8冊に酒酢の製造法の記載がみられるが、万年酢のみが記載されている百姓伝記及び家業考を除く6冊のいずれにおいても酒酢は米酢の後に記載されていることから、酒酢よりも米酢のほうが主流の作り方であったと考えられた。

2-2 江戸期の米酢製造法の特徴

16冊の書物から抽出された33件の酢の製造法について、原料配合、仕込み時期、醸造期間、添加材・副原料、仕込容器により整理して表9に示した。

① 原料米

原料米については、多くは単に米と記載されていたが、白米、玄米、黒米、あるいは粥もあったため、欄外に示した。黒米と記載されているものは8件みられたが、麴原料についての記述はほとんどみられず、新選包丁梯においては黒米と記載されていた。黒米は、玄米の表層部分にアントシアニン系色素を含むため⁵⁷⁾、黒米と表記されていることから、玄米として使用されていたと考えられる。

② 汲水歩合と麴歩合

江戸期及び江戸期以前の33件すべての酢製法における汲水歩合は、現代の製法である坂元醸造の323%と比べて低い数値であった。33件の酢製造法のうち、汲水歩合が不明あるいは種酢添加の可能性のある5件を除いた28件に坂元醸造を加えた29件を汲水歩合の低い順に並べたのが図1である。汲水歩合150%未満をグループA、汲水歩合150%以上250%未満をグループB、汲水歩合250%以上をグループCとすると、グループAは11件、グループBは15件であり、坂元醸造の323%と近いグループCは2件だけであった。本朝食鑑(a)の汲み水歩合は坂元醸造の1/3ほどであった。

麴歩合は、坂元醸造の35%に比較的近い20%以上40%未満が21件と多くみられ、20%未満及び40%以上がそれぞれ7件及び5件み

られた（表 9）。また、汲み水歩合と麴歩合の間に関連性は見られなかった（図 1）。

江戸期及びそれ以前の書物 14 冊に記載されていた 33 件の各米酢の製造法は米，米麴，水を主原料とする点ではほぼ同様といえる。しかし，原料配合はそれぞれ異なり同一のものはみられなかった。特に，汲水歩合が現代の製法と比べて著しく低いものが多くみられる点が特徴的であった。本朝食鑑に記載されている酒の製造法⁵⁸⁾では汲水歩合が 82%（白米 1 斗，麴 7 升，清水 1 斗 4 升）であることから，当時の酒造よりは酢造の方が汲水歩合を高くすることが多かったと思われる。しかし現代の製法である坂元醸造の汲水歩合は 300%以上であるので，江戸期には著しく低い汲水歩合が多かったため，現代の酢とは大きく異なる酢が作られていたことが推察された。

③ 醸造期間及び仕込み時期

醸造期間は，記載されている範囲のうち短い期間を示した。1 週間～1 カ月前後のものが 12 件と，江戸期書物に記載されている 24 件の半数を占めていた。仕込み時期については江戸期書物 14 冊 33 件中の 12 件で記されていた。1 件の中で色々な季節や月が書かれている場合もあったが，まとめると 2 件に冬季の記載がみられ，10 件が夏季で，春季・秋季を含むのは 2 件だけであった。

米酢の仕込み時期は，江戸期までの書物に時期が記載されていた 12 件の酢製造法のうち 10 件は 6～8 月の夏であった。それに対して現代の壺酢醸造では，坂元醸造と同様に春と秋の年 2 回仕込みを行っており，これは麴の製造及び酢の自然発酵条件に適した時期として選ばれたものと考えられている⁵⁹⁾。現在でも酒造は冬季に行われ

ることが多いが、御酒之日記にはいくつかの冬酒の製造法とともに「菩提泉」と称する夏酒の製造法が記載されている⁶⁰⁾。これに用いられる菩提酏は現在の速醸酏や生酏系酒母の原型と考えられており、酒母を乳酸発酵で酸性条件とすることにより気温の高い時期や温暖な地域においての比較的安全な酒造りを可能とするものである⁶¹⁾。江戸期までの書物から、古来の酢製造は夏季に行われることが多かったことが示唆される。この点は、このような温暖な時期の仕込みでは乳酸発酵が旺盛に起こっていた可能性が高いと思われた。

酢の醸造期間は坂元醸造ではおよそ6カ月であり、江戸期及びそれ以前の書物に記載されている酢の醸造期間は現代と比べると非常に短期間のものが多かった。仕込み総量が小さいと発酵期間が短縮する可能性はある。しかし、坂元醸造よりも仕込み総量の多い料理塩梅集や家訓全書でも7日と記載されており、坂元醸造に近い萬聞書秘伝(d)及び(e)で35日及び21日であったり、また仕込み総量の大きい延喜式や和漢三才図会(b)で40日や21日であったりと明らかに現代と比べて期間が短いため、これらで酢酸発酵が完了していたのかは明確でないと推察される。

④ 添加物，副原料，仕込み容器

米，麴，水以外に様々なものを仕込み時に加えているものが江戸期以前の書物も含めた33件中では16件みられた。柿，ショウガ，ミョウガなど，副原料の可能性のあるものの他，炭，貝殻，鳥の羽，鉄釘，つけ木（木片に硫黄をつけたマッチのようなもの）などが添加されていた。特に炭9件及び鉄釘7件と比較的多くの製法で添加されていた。江戸期書物にみる酢製造の特徴として，様々な添加剤や副原

料のようなものが用いられている例が多くみられた。これらを加える理由についての記述は見当たらなかった。茗荷，生姜，柚子は香り付けなどの効果があった可能性がある。鳥の羽やつけ木などの意味は不明である。本朝食鑑には堅炭と鉄釘を縛って底に入れることが「造酢の厭法（コツ）」⁶²⁾と記述されているものの，その理由については触れられていない。耳底知恵袋(a)には酢を加えることが記載されている。これがどのような状態の酢であったかは不明であり，結果的に種酢としての効果があった可能性がある。

仕込容器は桶，壺および甕の3種類の記載がみられ，最も多かったのは桶で15件であった。壺と甕の使い分けに傾向はみられなかったが，桶を使用している仕込には黒米か玄米を使用しているものが多い傾向がみられた。しかし理由は不明である。

第 2 節 江戸期仕込み配合による米酢製造の再現

1 実験方法

1 - 1 江戸期の米酢再現仕込み

江戸期の米酢の再現仕込みは、江戸後期に創業し現在でも伝統的製法による壺酢製造を続けている坂元醸造株式会社（鹿児島県霧島市福山町）にて行った。江戸期の米酢製造法として、図 1 より本朝食鑑（a）、和漢三才図会（b）、萬金産業袋（b）及び黑白精味集（a）の汲水歩合の異なる 4 種類を選び、対照として江戸期から現代まで作り続けられている醸造法（以後、現代の製法とする）である坂元醸造を合わせた 5 種類の方法で酢の仕込み試験を行った。同社で行われている通常製品の製造と同様に、容器は直径 42 cm、口径 14 cm、高さ 60 cm、内容量 54 L の陶器の壺を使用し、微生物の添加は行わず、屋外にて発酵熟成させた。（図 2）

1) 原料及び仕込み区分

原料米は、国産米（1～2 分搗き）を用い、米麴は坂元醸造株式会社にて製造されたものを使用した。

仕込み配合を表 10 に示した。2019 年 5 月に本朝食鑑（a）、黑白精味集（a）及び坂元醸造の方法による仕込みをそれぞれ仕込み区分「本朝①」、「黑白」、「坂元①」と表記し、2020 年 4 月に本朝食鑑（a）、和漢三才図会（b）、萬金産業袋（b）及び坂元醸造の方法による仕込みをそれぞれ仕込み区分「本朝②」、「和漢」、「萬金」、「坂元②」と表記して行った。本朝①と黑白は 2 ロットずつ、それ以外は 4 ロットずつ仕込んだ。

2) 仕込み手順

原料配合が類似している本朝食鑑 (a) と黒白精味集 (a) は、手順が異なるため本朝①及び黒白では原料配合を統一してそれぞれ書物に記載されている手順通りに仕込みを行った。仕込み配合は表 3 に示した。

① 本朝①

壺の中にまず米麴 2.1 kg を入れ、その上に備長炭 (15 cm 長) と鉄釘 (10 cm 長) をおき、蒸米 14.2 kg を入れて、櫛を使って米が浮かないように突きかためた。その後、水 25.2 L を入れ、最後に残りの麴 4.2kg を入れ、壺の口に紙蓋と陶器の蓋をした。

② 黒白

蒸米、米麴をそれぞれ 4 等分にして、蒸米、米麴の順で壺に交互に入れた。これを押し固めた後、水 25.2 L 加え、その上に炭と金釘をいれ、壺の口に紙蓋と陶器の蓋をした。

③ 本朝②、和漢、萬金、坂元①及び坂元②

本朝①及び黒白以外の仕込みはすべて同一の手順により行った。すなわち、壺の中に蒸米、米麴、水を順に入れて、棒で軽くかき混ぜた。その後、紙蓋と陶器の蓋をした。ただし、本朝②では、本朝①と同様に備長炭と鉄釘を最後に入れた。坂元①及び坂元②では、最後に振り麴を液面に均一に振り入れてから蓋をした。

④ 加水について

2019 年 5 月に仕込みを行った本朝①及び黒白については、2 ロット中の 1 ロットのもろみには 40 日後に水を加えてエタノール濃度が 8 % になるように調整を行った。

1 - 2 成分分析

成分分析の試料は、表面より約 5 cm 下から採取した。pH は pH メーター F-51 (株式会社堀場製作所) を用いて測定した。直接還元糖 (直糖) はフェーリング・レーマン・シュール法⁶³⁾により定量した。エタノールはガスクロマトグラフィー (島津 GC-14A, FID 検出器) により、以下の条件で分析を行った。カラムはガラスカラム (3.2 mm × 2.1 m), 充填剤は PEG-1000 (10%) (Uniport R 60/80 Mesh) (ジエールサイエンス社), カラム温度は 75°C, キャリアーガスは N₂ (1 kg/cm²) とした。全窒素は自動式窒素迅速定量装置ケルオート DTP-4S (株式会社なかやま理化学製作所) を用いて定量した。有機酸分析は Shodex RSpak KC-811 カラムを用いた HPLC 有機酸分析システム (日本分光社) にて行った。

1 - 3 細菌叢解析

本朝②及び坂元②の仕込み 199 日後のそれぞれのもろみの上層部と下層部から試料を採取した後, NucleoSpin Soil (タカラバイオ社) にてゲノムを抽出し, アンテグラルに委託して 16S rRNA (V3-V4) 領域シーケンスにより細菌叢解析を行った。シーケンス条件は MiSeq, 300 bp, Paired end, 10 万 reads/sample, データ解析は OTU 解析で行った。

2 結果

2-1 各仕込みにおけるもろみ表面の様子

江戸期に製法による米酢製造の再現を行い，本朝②，萬金，和漢，及び坂元②の各仕込みのもろみ表面の様子を図 3-1 及び図 3-2 に示した。

本朝②及び萬金は，汲水歩合が低いため仕込み 1 日後から上澄み部分がなく，その後 199 日後の熟成終了まで液面が見えることはなかった。一方和漢は仕込み 1 日後より液面が見えていたが，若干浮遊していた麴の菌糸が成長して，6 日後には表面に振り麴を浮かべた坂元②と同様の外観になった。和漢及び坂元②においては 72 日後には表面に酢酸菌膜と思われる被膜が見え，199 日後には膜が消えていた。

2-2 各仕込みにおける成分の消長

江戸期製法による米酢製造の再現を目的として 2 回にわたって仕込んだ計 10 種類の酢もろみにおけるエタノール，酢酸，乳酸，pH，酸度，直接還元糖，全窒素の消長を図 4，図 5 に示した。

現代の製法である坂元①及び坂元②においては，エタノールは仕込み 1 週間ほどで最高値の 6~7 g/100ml に達し，30 日以降から徐々に減少した。一方，同時期に酢酸が徐々に増加して，最終的には 6 g/100ml 以上に達した。また，仕込み後直ちに乳酸発酵により，20 日後までに乳酸は最高値の 1 g/100ml 前後に達し，30 日後に酢酸発酵が始まってからは徐々に減少した。

それに対して本朝①，本朝②，及び黒白においては，仕込み後 1 週間後までに坂元と同様にエタノールは急上昇したが最高値は 12%を超え，6 カ月以上そのままの値で推移していた。その間酢酸の生成はほとんど見られなかった。これらの仕込み区分において，乳酸は坂元と同様に仕込み 20 日後までに最高値に達したが，その後も坂元よりもやや高めの値で推移し，6 カ月以降でも減少することはなかった。本朝①と黒白は同じ原料配合で異なる手順で仕込みを行ったものであるが，いずれの成分にも顕著な差異はみられなかった。

本朝①及び黒白において，40 日後にエタノール濃度を下げるために加水をした。しかし，その後も酢酸の増加もエタノールの減少も見られなかった。一方，乳酸については本朝①および黒白で加水をした際には 70 日後から上昇がみられ，120 日後には 1.5～2 g/100ml に達した。また，両者で加水をしなかったロットにおいても，それぞれ 100 日後及び 120 日後に乳酸が急激に上昇して 2.5 g/100ml 前後となり，そのまま 6 カ月以上高い乳酸が維持されていた。

本朝②においては，本朝①のように 70～80 日後あたりの乳酸の上昇はみられなかった。この 2 ロットのうち 1 ロットは 170 日を過ぎた後に急上昇し 2g/100ml を超えた。この乳酸が急上昇したロットを本朝②-1 とし，乳酸が 210 日以降も変化しなかったロットを本朝②-2 とした。

萬金のエタノール濃度は，仕込み後急速に上昇して 8 g/100ml を超え，190 日以上ほとんど減少せず，酢酸の生成もほとんどみられなかった。乳酸は本朝及び黒白と同様に，仕込み初期は坂元と同様に仕込み 20 日後までに最高値の 1 g/100ml 以上に達して，その後 6 カ月以上減少はみられなかった。

和漢の仕込み配合は坂元の配合と近いが、坂元で行う振り麴は和漢では行わなかった。しかしエタノール、酢酸、及び乳酸の消長は6カ月以上ほぼ坂元と同様の経過を辿り、酢酸の上昇は仕込み30日後以降から見られた。

図4の坂元での成分の消長から判断された乳酸発酵終了後、及び酢酸発酵終了後の時期における各仕込み区分の成分分析値を表11に示した。乳酸発酵終了後の34日後または31日後においては、pH、酢酸、乳酸の値はすべての仕込み区分でおおよそ同じであった。しかし、エタノールは坂元及び和漢で5.57~6.63 g/100mlであったのに対して、本朝①、黒白、本朝②、萬金においては9.38~13.36 g/100mlと著しく高かった。酢酸発酵終了後の195日後または199日後においては、坂元及び和漢で酢酸は6.41~7.05 g/100ml生成され乳酸はほとんど残存していなかった。これに対して本朝①、黒白、本朝②、萬金では酢酸はほとんど生成されておらず、乳酸は1.08~2.78 g/100mlと高い値であった。

2-3 酢もろみの細菌叢

酢酸生成がみられなかった江戸期製法による仕込み区分のうち、乳酸量が仕込み後 185 日から 2 g/100ml に上昇していた本朝②-1、乳酸量がおよそ 1 g/100ml に維持されていた本朝②-2、及び対照の坂元②の仕込み 190 日後のもろみ上層部及び下層部を採取して細菌叢解析を行った結果を図 6 に示した。

本朝②-1 においては、*Lactobacillus* 属乳酸菌が上層部の 20%を占めていたのに対し、本朝②-2 においては 50%を占めていた。下層部においては両者とも大部分を乳酸菌が占めていたが本朝②-1 では 99%以上が *Lactobacillus* 属であったのに対して本朝②-2 では *Pediococcus pentosaceus* が 70%を占めていた。

一方、対照の坂元②においては上層部、下層部とも *Lactobacillus* 属乳酸菌が 60%近くまたは 50%近くを占めていたが、*Acetobacter* 属酢酸菌が上層部で 20%、下層部では 50%を占めていた。本朝②-1 及び本朝②-2 においては、上層部に *Acetobacter* 属酢酸菌がそれぞれ 0.04%及び 0.14%検出された（データには示していない）ものの、これらの仕込み区分においては酢酸菌がほとんど増殖していないことが明らかとなった。

3 考察

江戸期の書物の記述に基づき、現代の製法との汲水歩合の違いに注目して江戸期の米酢製造の再現実験を行った。原料米の品種や精白度なども酢の品質に影響する可能性はあるが、当時の米についての詳細は不明なため、本研究の再現実験では坂元醸造で使用されている米で統一した。菌叢に関しては、坂元醸造では江戸期から菌を添加せずに壺酢を製造してきている。そのため、江戸期の菌叢が受け継がれている可能性が高いと推定でき、坂元醸造の現場は再現実験を行う上で適した環境であると考えた。仕込容器については、江戸期書物には桶の記載が多くみられたが、現代の壺酢製造においては壺が酢酸発酵に重要な役割を持つことが経験的に知られているため、本研究の再現実験では坂元醸造で使用している壺を用いた。

本朝食鑑(a)の中原の酢と黒白精味集(a)の善徳寺の酢は、中国伝来の造酢技術を引き継ぐ和泉酢が江戸期に諸州で盛んに造られるようになり、本朝食鑑には上質と評されているものである¹³⁾。その内容はいずれも現代の製法と比べてかなり濃厚な仕込みとなっている。これらの仕込み(本朝①と黒白)は、まず1回目は書物の記載に従って原料の入れる順序をそれぞれ変えて行われたが、成分の消長にほとんど差がみられなかった。したがって、仕込み手順に科学的な根拠はないと思われた。また鉄釘と備長炭を記載通り入れたが、これらの効果については今回の仕込み試験では判定できなかった。

2度の仕込み試験において、仕込み初期のエタノール生成量は、汲水歩合の最も低い本朝①、本朝②、及び黒白では12 g/100ml以上に達し、次に少ない萬金ではおよそ9 g/100mlとなり、和漢においては坂元①及び坂元②と同様に最高でも7 g/100ml以下であった。壺酢

(福山酢) 醸造においては、エタノール濃度が 10 g/100ml を超えると酢酸発酵に移行しないことが経験的に知られている⁶⁴⁾。壺酢仕込み初期のエタノールの生成には通常のみ酢製造に用いられる種酵母と同種の *Saccharomyces cerevisiae* が主勢菌として大きく関与し、壺酢での酢酸発酵における主勢酢酸菌は *Acetobacter pasteurianus* であることが報告されている⁶⁵⁾。酢酸菌は壺の壁に由来することが知られており⁶⁶⁾、和漢では坂元①及び坂元②と同様にエタノールが十分に生成された仕込み後 30 日目あたりから酢酸菌は酢酸発酵しながら増殖してきたと考えられた。しかし、濃厚仕込みである本朝①及び本朝②、黒白、萬金においては、仕込み初期にもろみのエタノールが高濃度となったことで、酢酸菌が増殖できず酢酸発酵がみられなかったと推察された。

仕込み 199 日後のもろみの細菌叢解析の結果において、坂元②では酢酸菌が 50%以上を占めていたのに対して本朝②では酢酸菌がわずかにしか検出されなかったことから、本朝もろみでは酢酸菌が増殖しなかったことが確認された。また、本朝①及び黒白では仕込み 40 日後に水を加え、およそ 13 g/100ml であったエタノール濃度を 8 g/100ml まで下げたが、その後も酢酸発酵が起こることはなかった。さらに加水によるエタノール濃度を低下させて、酢酸発酵を促す必要があった可能性がある。あるいは、このエタノール濃度の時点で、酢酸菌の死滅が生じていたと考えられる。

江戸期書物に記載されている酢製造法を汲み水歩合の順にグループ A, B, 及び C と分類したが、本研究でグループ A や B のような汲み水歩合の低い濃厚仕込みでは高濃度エタノールとなることが明確になった。また、汲み水歩合の観点からグループ C 以外の仕込み

では酢酸発酵が起こらないことが予想される。さらに、グループ C の和漢三才図会(b)の仕込みでは酢酸発酵を認めることはできたが、この書物に記載されている 21 日ではまだ酢酸発酵に移行していなかった。

壺酢醸造による米酢は比較的乳酸を多く含むのが特徴であるが、これは仕込み直後に旺盛な乳酸発酵が起こるためである⁶⁷⁾。乳酸は、原料配合にかかわらず仕込み初期においてはすべての仕込み区分で同様の消長を示すことが明らかとなった。30 日後以降から酢酸発酵がみられた和漢では、坂元と同様に乳酸は 70~80 日後から徐々に減少しはじめたが、これは酢酸菌による資化のためであると考えられた。一方、酢酸発酵がみられなかった他の江戸期仕込みにおいては、乳酸は減少することなく、そのままの濃度あるいは途中でさらに増加した。本朝①および黒白では発酵中盤の 120 日目頃に 2~3 倍に乳酸濃度が増加した。途中で乳酸量が増加した原因については、耐酸性の強い乳酸菌が増殖した可能性が考えられる。坂元醸造による壺酢醸造では、仕込み 5 日目では *Lactobacillus plantarum* が優勢菌種で、1 カ月間は複数種の *Lactobacillus* 属乳酸菌が変遷しながら優勢菌種となっていることが報告されている⁶⁵⁾。本研究でも細菌叢解析の結果から坂元では *Acetobacter* 属酢酸菌とともに *Lactobacillus* 属乳酸菌が優勢菌として増殖していたことが示唆された。一方、本朝においては乳酸値が最終的に 2 g/100ml を超えたロットの方はほぼ *Lactobacillus* 属乳酸菌のみで占められていたのに対し、乳酸値が 1 g/100ml であったロットの方は *Pediococcus pentosaceus* が優勢菌であった。このことから、本朝で高い乳酸値となったのには *Lactobacillus* 属乳酸菌が関与する可能性が示唆された。壺酢もろみ

では熟成中に *Lactobacillus acetotolerans* のような酢酸耐性の強い乳酸菌が増殖することが報告されている⁶⁸⁾。しかし、本研究における低汲水歩合仕込みの本朝、黒白、及び萬金では酢酸発酵が起こっていないため、通常の壺酢とは異なる乳酸菌が増殖していた可能性も考えられる。

本研究において、江戸期書物に従った汲水歩合の低い仕込みにおいて酢酸発酵が起こらなかったのは、高濃度麴酵素の糖化作用により高い還元糖濃度となったことが原因と考えられる。江戸期の酢製造でも麴歩合は現代と同様におおよそ 30% 前後であったが、麴の酵素活性は現代と江戸期では異なる可能性があるため、江戸期の麴でも本再現実験と同様に急速に糖化が進んで高濃度エタノールとなったかは不明である。しかし、仮に江戸期の麴の酵素活性が現代のものより著しく低かったとすると、多くの江戸期書物に記載されているように 7 日から 1 カ月前後という短期間でエタノール発酵を経て酢酸発酵による酢が得られたとは考えにくい。また、和漢三才図会(b)の仕込み配合では酢酸発酵を認めることはできたが、この書物に記載されているように 21 日ではまだ酢酸発酵ははじまっていなかった。これらのことから、江戸期には酢酸発酵ではなく乳酸発酵で酸っぱくなったものが酢と思われていた可能性がある。実際に本朝②-1 を口に含んだところ、通常の酢よりは弱いですが、米様の風味とともに乳酸と思われる酸味が明瞭に感じられた。香りは、ツンとする酢酸臭は全くなく、穀物香とアルコール香を含む複雑な発酵香が感じられた。そのため、酸味調味料としての利用は十分に可能であると思われた。

第 3 節 研究室規模による江戸期米酢製造の再現

第 2 節において坂元醸造株式会社の協力で行った再現実験では、普段から壺酢の仕込みに使用している壺を用いて実験を行ったために、壺に残っている微生物が発酵へ大きな役割を果たしたと考えられた。しかし、実験室での仕込み実験の場合、その効果が期待できないことから、酢酸菌添加を行う必要であると考え、酢酸菌添加量の検討を行った。また、汲水歩合が高い配合（坂元醸造及び和漢三才図会）では酢酸発酵が見られたが、汲水歩合の低い配合（本朝食鑑，善徳寺，萬金産業袋）では乳酸発酵止まりとなり酢酸発酵へは移行しなかったことから、仕込配合が酢酸発酵にどのように影響するかについて検討する必要がある。また、江戸期の資料では原料米として白米，玄米，黒米，粥との様々な米を使用していたことが示唆されたため、原料米の種類や原料米の処理法が酢酸発酵に及ぼす影響についても検討する必要がある。

そこで第 3 節では、実験室スケールでの小仕込み実験を行い、仕込み配合や原料米，原料米処理方法についての検討を行った。

1 実験方法

1-1 原料及び仕込容器

玄米（1～2分搗き国産米）及び米麴は坂元醸造で使用されているものを使用した。黒米は熊本県産黒米を使用した。仕込み水にはミネラルウォーター（日本コカ・コーラ株式会社，森の水だより富士の天然水）を用いた。酢酸菌培養液は，当研究室所有の坂元醸造の壺酢もろみから分離した酢酸菌 No.8 を使用した。本菌は，16S rDNA シーケンスから *Acetobacter pasteurianus* と同定されている。仕込容器には，1 L 容プラスチック製容器を用いた。

1-2 原料処理

玄米及び黒米は，水道水で 2～3 回洗浄後，20 時間水に浸漬した後，十分に水けを切ってから，アルミホイルを被せて 100°C で 30 分間オートクレーブにて蒸煮し，放冷した蒸米を使用した。炊飯米は，洗米後，同量の水を加えて炊飯器で炊飯したものを使用した。

1-3 仕込み配合及び仕込み方法

小仕込み試験は，表 12～14 に示した坂元醸造または本朝食鑑の仕込み配合にて行った。それぞれ 2 ロットで試験を行った。

仕込容器に蒸米または炊飯米，米麴，水の順に加え，最後に水を注いでから全体を軽くかき混ぜた。酢酸菌を添加する場合は，酢酸菌を酢酸菌用培地（グリセロール 1%，グルコース 0.5%，ハイポリペプトン 0.2%，酵母エキス 0.2%，エタノール 4%，酢酸 1%）50ml にて 30°C で 2 日間振とう培養した後，80 μ l の培養液を仕込水に混ぜて加えた。

1-4 成分分析

サンプリングした試料は14800rpmで5分間遠心分離し、その上清を成分分析に用いた。酢酸及び乳酸の定量には、上清を蒸留水で2倍希釈し、Shodex RSpak KC-811（昭和電工社製）カラムを用いた高速液体クロマトグラフィーを用いた。エタノールの定量には、上清を蒸留水で1000倍希釈したものを試料溶液とし、F-キット・エタノール（株式会社J.K.インターナショナル）を用いた。pHはpHメーターで測定した。

2 結果及び考察

2-1 実験室スケールでの酢製造条件の確立

江戸期の仕込み条件についての検討に先立ち，坂元醸造株式会社で行われている壺酢製造を実験室スケールで行うための条件設定を行った。

実験室の仕込みでは酢酸菌を添加する必要がある。そこで酢酸発酵に必要な初発酢酸菌数の検討を行った。初発酢酸菌量を無添加， $10^0/g$ ， $10^1/g$ ， $10^2/g$ ， $10^3/g$ ， $10^4/g$ となるように添加を行い，酢酸の消長を比較した。

結果を図7に示した。現代の坂元醸造の仕込み配合において， $10^2/g$ 以上の酢酸菌添加した仕込みでは，酢酸発酵が認められた。反対に， $10^1/g$ 以下では酢酸発酵へと移行しなかった。これは，工場スケールでの再現実験と同様に，エタノール濃度が早期に10%を越えたために，酢酸発酵へと移行しなかったと考えられた。これは，エタノール濃度が10%を越えると酢酸菌発酵が行われないう東ら⁶⁴⁾の報告と同様の結果となった。

本実験の結果から，酢酸菌を添加しなければ酢酸発酵が起こらないことが確認され，また，初発酢酸菌数がもろみ1gあたり 10^2 個であれば酢酸発酵が可能であることがわかった。

2-2 実験室スケールにおける汲水歩合及び麴歩合が酢酸発酵に及ぼす影響

坂元醸造の仕込み配合（汲水歩合 304%）及び本朝食鑑配合（汲水歩合 180%）にて実験室スケール仕込みを行った際の pH, エタノール濃度, 酢酸量, 乳酸量各成分の消長を図 8 に示した。坂元配合では, 酢酸は 4 日目以降に生成し, 24 日目には 6% 近くになり, 通常酢酸が得られた。一方, 本朝仕込みでは酢酸発酵が起これず, 乳酸 2% の乳酸発酵液となった。

本朝食鑑のような, 汲水歩合の低い高濃度仕込み配合では, 薄仕込と比べて麴の酵素力価が高くなることが予想される。これにより仕込初期に急激に米の糖化が進み, 酵母による過剰なエタノール生成の原因になる可能性が考えられた。そこで, 麴歩合を下げることで酵素力価を弱めれば, 本朝食鑑配合においても酢酸発酵への移行が認められるかを検討した。しかし, 麴歩合を 1/10 にした場合も, 本朝仕込みと同様に酢酸発酵が起これず乳酸 1.5% ほどの乳酸発酵液が得られた。江戸期の麴酵素力価は, 現代の麴より低いことを想定して行った実験であるが, 江戸期の麴酵素力価を知るすべはない。しかし, 種麴業者は, 近年まで先祖伝来の秘法を守り, 共種を木灰により強化する室町時代からの製法を守ってきた⁶⁹⁾また, 明治期以後, 酒造も科学的研究, 解明が行われていたにもかかわらず, 昭和 35 年ごろまでは基本的な変化はなかった⁷⁰⁾と酒造現場では述べられていることから, 酢酸製造の製麴においても, 酒造りの製麴と大きな差は無かったと考えられる。

工場スケールで行った再現実験と、実験室スケールでの小仕込み実験が同様の結果となったことから、エタノール生成量と関係の深い汲水歩合が、酢酸生成、乳酸生成への影響を与えることが示唆された。

2-3 原料米処理方法の違いが酢酸発酵に及ぼす影響

江戸期の酢製造において、原料米の処理方法について、本朝食鑑や和漢三才図会、萬金産業袋では「蒸す」と記されており、善徳寺の場合は、「酒飯のように炊く」と記されている。原料米処理の違いによって水分量に違いが出るため、仕込時に原料に対する水の割合が異なって酢酸発酵に影響を与える可能性が考えられる。そこで、坂元醸造と本朝食鑑の仕込配合（表 13）にて炊飯米を用いて仕込み、成分の消長を比較した。2ロット試験を行い、坂元醸造の仕込みを坂元（a, b）とし、本朝食鑑仕込みを本朝（c, d）とした。

炊飯米を用いて坂元配合及び本朝配合で仕込みを行った際の pH, エタノール濃度, 酢酸量, 乳酸量各成分の消長を図 9 に示した。炊飯の坂元は、蒸米を用いたときと同様にアルコール発酵後に酢酸発酵へ移行し、3%近い酢酸を生成した。一方炊飯の本朝は、乳酸量が 1.5~2.0%まで上昇し維持され、アルコール発酵は見られたが、酢酸発酵へは移行しなかった。この結果は、工場レベル及び、3-1, 3-2と同様の結果となり、蒸米または炊飯どちらを用いても、本朝食鑑の仕込み配合では、乳酸発酵は起こるが酢酸発酵へは移行しないことがわかった。

2-4 黒米を用いた本朝食鑑仕込み試験

第1節の表1に示したように、江戸期の原料米には、黒米の表記があったために、玄米と黒米をそれぞれ原料米にして、本朝食鑑の配合（表13）にて仕込み、黒米の影響を検討した。

pH、エタノール濃度、酢酸量、乳酸量各成分の消長を図10に示した。それぞれ2ロット試験を行い、玄米の仕込みを本朝（a,b）とし、黒米仕込みを本朝黒米（c,d）とした。

本朝（a,b）、本朝黒米（c,d）は、全ての仕込みでエタノール濃度が10%以上に上昇したが、酢酸発酵へは移行せず、乳酸は約1.5g/100mlまで上昇しその後安定した。この結果からは、黒米の発酵への影響はみられなかった。

黒米や赤米などの有色米を用いて行った清酒醸造試験が報告されている⁷¹⁾。いずれも色素の利用を目的としたものであるが、有色米を用いることでの発酵や香味への影響は報告されていない。本研究での酢製造においても、黒米を用いなかったことと酢酸発酵に移行しなかったことの関連性は低いと考えられた。

3 小括

第 1 節では、江戸期及びそれ以前の酢製造法が記載されている書物 16 冊から 33 件の米酢製造法を抽出し、江戸期と現代の酢製造法の比較を行った。江戸期の酢製造法は、汲水歩合が著しく低く、仕込み時期は夏が多く、仕込み期間は 1 週間から 1 ヶ月程度短いものが多い特徴が見られた。これらの結果から、江戸期に行われていた酢製造法は現代の製法とは大きく異なっていたことが示唆された。

第 2 節では、江戸期書物から調査した当時の酢製造法の再現仕込みを行った。汲水歩合 323% の坂元醸造配合の仕込みとそれに近い汲水歩合の和漢三才図会配合の仕込みでは、通常通りアルコール発酵後、酢酸発酵へと移行し通常の酢となったが、本朝食鑑、黒白精味集、及び萬金産業袋の配合の仕込みではアルコール発酵後酢酸発酵へは移行しなかった。これは、仕込み初期に 10% 以上のエタノールが生成されたことで、酢酸菌が死滅したことが、成分分析と菌叢解析の結果から推察された。その代わり、仕込み初期の乳酸発酵によってされた 1~2g/100ml の乳酸を酸味の主体とする乳酸発酵液となることが明らかとなった。これらの結果から、江戸期には、乳酸の酸味を主体とする乳酸発酵物が酢として作られていた可能性が示唆された。

本章では、江戸期の米酢製造法についての検討を行ったが、江戸期以前の米酢製造法についても、延喜式と御酒之日記の記載から江戸期とほぼ同様であったと推察される。延喜式は日本最古の酢製造法の記録とされているので、4~5 世紀に中国から日本に伝わったとされる米酢製造法では酢酸発酵は困難であった可能性がある。どのような製造法が中国から伝えられたのかは不明であるので、これにつ

いてもさらに検討し、日本の米酢製造法の歴史について再考する余地があると思われる。

第3節では、坂元醸造での壺仕込み試験において、江戸期書物に記載されている酢製造法では酢酸発酵へと移行しなかった結果を、実験室規模仕込によって検証した。坂元醸造で行ったものと同じ原料を用いて総量 800～900 g の仕込み試験を行った結果、坂元醸造配合の仕込みでは酢酸発酵が見られた。しかし、本朝配合の仕込みでは酢酸発酵が起こらず、乳酸発酵液となることが確認された。また、麴の酵素力を弱めるために麴歩合を 1/10 量にしての仕込みや、仕込水の割合を増やすために原料米を炊飯にした仕込み試験を行ったが、工場規模の壺での仕込み試験と同様に、本朝食鑑の仕込み配合では酢酸発酵に移行せず、乳酸を酸味の主体とする発酵液となった。

表8. 酢の製造法が記載されている江戸期及びそれ以前に出版された書物

書物名	出版年	酢の種類（酢の名称）	文献
延喜式	905	米酢	8
御酒之日記	推定1504-1554	米酢	9
萬聞書秘伝	1651	米酢（八月酢，土用酢，高麗式の酢），菖蒲酢，白酢，，万年酢	10
料理塩梅集	1668	米酢	11
百姓伝記	1681~1684	万年酢	12
合類日用料理抄	1689	米酢，万年酢，菖蒲酢	13
本朝食鑑	1697	米酢(中原の酢，六月酢)，万年酢，菖蒲酢	6
和漢三才図会	1712	米酢，梅酢，万年酢	14
萬金産業袋	1732	米酢（上酢，極上の酢）	15
黒白精味集	1746	米酢(善徳寺伝，七日酢)，善徳寺万年酢，万年酢，菖蒲酢，粽酢	4
家訓全書	1760	米酢	16
家業考	1764~1772	万年酢	17
高橋氏から磯辺氏 （中原の酢）	1798	米酢	18
新撰包丁梯	1803	米酢(さつま酢)，万年酢，菖蒲酢	19
耳底智恵袋	1821	米酢(御城酢)	20
本草綱目啓蒙増補抄 録	推定1820~1866	米酢	21

点線から上は江戸期以前，点線から下は江戸期

表9-1 江戸期およびそれ以前の書物に記載されている米酢の製造法

製造法*1	原料配合(斗)				汲水歩合*2 (%)	麴歩合*3 (%)
	米	米麴	水	総量		
延喜式	6.9	4.1	12	23	109	37
御酒之日記	0.1*5	0.03	0.3	0.43	231	23
萬聞書秘伝(a)	0.2	0.05	0.3	0.55	120	20
同 (b)	1	0.08~0.1	2.5	3.59	227~231	8
同 (c)	1	0.5	2.5	4	167	33
同 (d)	1	0.5	1	2.5	67	33
同 (e)	1	0.35	2.6	3.95	193	26
料理塩梅集(a)	1	0.2	2.5	3.7	208	17
同 (b)	0.1*6	0.03	0.28	0.41	215	23
合類日用料理抄	1*6	0.3	2.5	3.8	192	23
本朝食鑑(a)(中原の酢)	1*5	0.6	1.8	3.4	113	38
同 (b)	1*7	3	1.8	5.8	45	75
同 (c)(6月酢)	1*7	0.6	2.5	4.1	156	38
和漢三才図会(a)	2	1	不明*9	不明	不明	33
同 (b)	2*5	1.2	10	13.2	313	38
萬金産業袋(a)(上酢)	1*7	0	2.8~3	3.9	215~231	0
同 (b)(極上の酢)	1*7	0.3	2.9	4.2	223	23
黒白精味集(a)(善徳寺の酢)	1	0.6	2	3.6	125	38
同 (b)	0.1	0.04	0.25	0.39	179	29
同 (c)	0.1	0.03	0.3	0.43	231	23
同 (d)(善徳寺の酢)	0.1	0.6	0.2	0.9	29	86
同 (e)	0.1*8	0.01	0.3	0.41	273	9
同 (f)	0.1	0.03	0.2	0.33	154	23
同 (g)	0.1*7	0.03	0.3	0.43	231	23
同 (h)	0.5*7	0.03	0.3	0.83	57	6
同 (i)	10*7	0	25	35	250	0
同 (j)	1*7	0.9	2.5	4.4	132	47
家訓全書	0.8*6	0.3	2.2~2.3	3.4	200~209	27
高橋氏から磯辺氏(中原の酢)	0.1	0.06	0.2	0.36	125	38
新撰包丁梯	0	0.8*7	1.5	2.3	188	100
耳底智恵袋(a)	0.1	0.015	0.25	0.365	217	13
同 (b)	1	1.5	3.5	6	140	60
本草綱目啓蒙増補抄録	1	0.3	1.7	3	131	23
坂元醸造*10	0.4*6	0.22	2	2.62	323	35

*1 同一の書物中に複数の製法が記載されているものはアルファベットで区別した。

*2 汲水歩合(%)=(水/(米+麴))×100

*3 麴歩合(%)=(麴/(米+麴))×100

*5 白米, *6 玄米, *7 黒米, *8 粥

*9 十分に漬ける量と記載

*10 比較対照とした現代の製法。原料量は米15 kg及び水18 Lを1斗として重量を容量(斗)に換算した。

表9-2 江戸期およびそれ以前の書物に記載されている米酢の製造法

製造法*1	仕込み 時期	醸造期間*4 (日)	添加材・副原料	仕込容器
延喜式	6月	40	—	不明
御酒之日記	不明	7	柿, 茗荷, 檜葉	不明
萬聞書秘伝(a)	不明	不明	炭, キジ羽	桶
同 (b)	不明	不明	—	不明
同 (c)	8月	21	炭, キジ羽	不明
同 (d)	7月	35	—	桶
同 (e)	8月	21	キジ羽, 蛤貝, 炭	桶
料理塩梅集(a)	不明	不明	鳥の尾, つけ木, 炭, 釘, 柚子	桶
同 (b)	2月8月	40	釘	桶
合類日用料理抄	春夏秋	50	生姜	桶
本朝食鑑(a)(中原の酢)	秋	20	—	甕
同 (b)	不明	50	—	桶
同 (c)(6月酢)	夏	不明	—	桶
和漢三才図会(a)	夏	不明	—	甕
同 (b)	不明	21	—	甕
萬金産業袋(a) (上酢)	不明	50	—	桶
同 (b) (極上の酢)	不明	50	—	不明
黒白精味集(a) (善徳寺の酢)	8月	270	つけ木, 釘, 炭, 茗荷葉	甕
同 (b)	不明	7	—	壺
同 (c)	不明	7	—	不明
同 (d)(善徳寺の酢)	8月	180	炭, 釘	壺
同 (e)	不明	75	—	壺
同 (f)	不明	21	—	不明
同 (g)	不明	21	釘, 蛤貝殻, 茗荷 葉	桶
同 (h)	不明	75	杉の皮, 炭, 釘	桶
同 (i)	不明	70	炭, キジ羽	桶
同 (j)	冬	50	渋柿, 釘	桶
家訓全書	8月	7	—	桶
高橋氏から磯辺氏(中原の酢)	不明	不明	—	甕
新撰包丁梯	不明	30	炭, 貝杓子	桶壺
耳底智恵袋(a)	不明	17	酢盃1杯	桶
同 (b)	不明	75	生姜汁	不明
本草綱目啓蒙増補抄録	不明	不明	—	不明
坂元醸造*10	春秋	180	なし	壺

*1 同一の書物中に複数の製法が記載されているものはアルファベットで区別した。

*4 1カ月は30日とし、記載されている最短期間を示した。

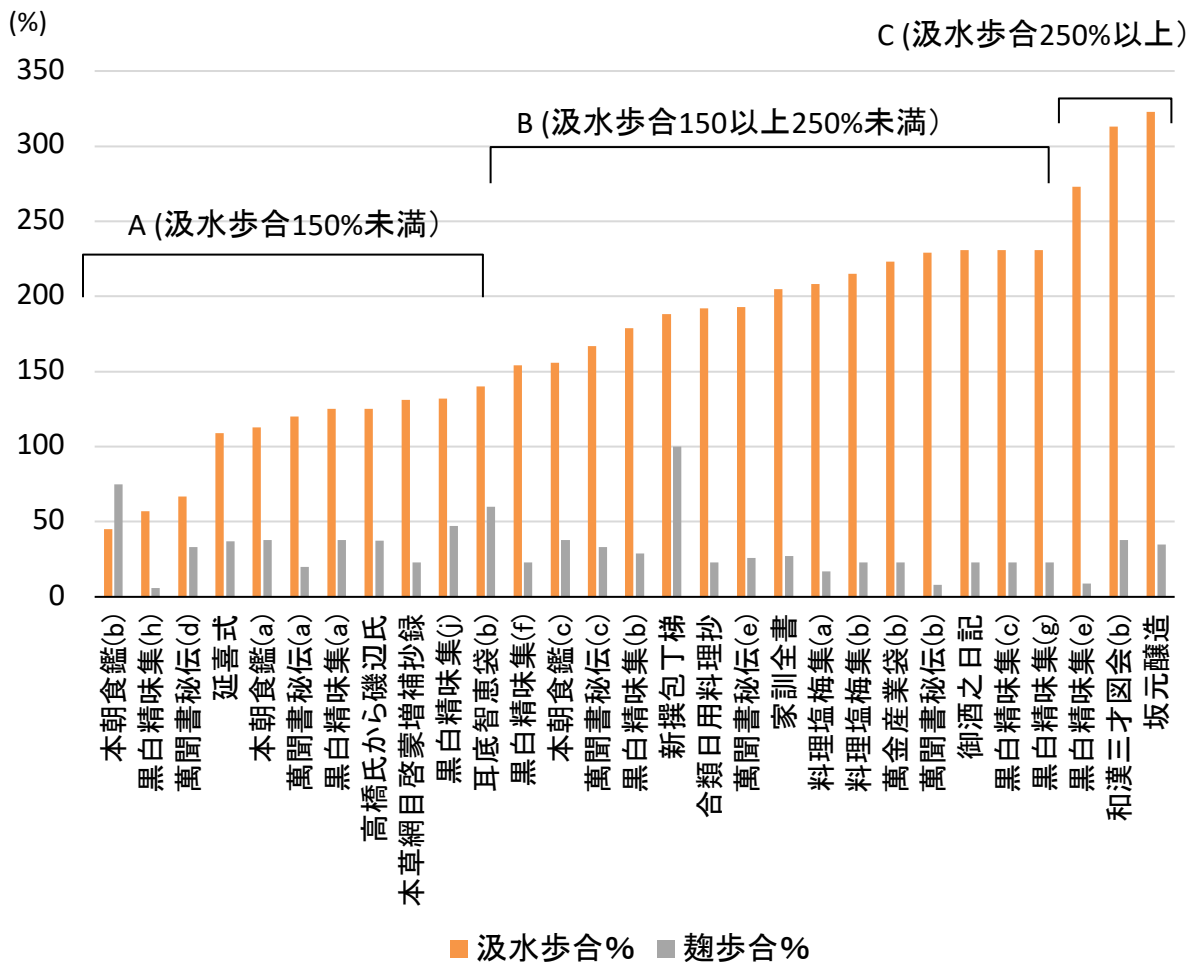


図1. 江戸期及びそれ以前の書物に記載されている酢製造の汲水歩合及び麴歩合

表2に示した酢製法の汲み水歩合及び麴歩合を汲み水歩合の低いものから順に並べた。ただし、麴の記載がなかった萬金産業袋(a)及び黑白精味集(i)，原料量が誤記と思われる黑白精味集(d)，及び種酢を加えている可能性のある耳底智恵袋(a)は除いた。数値に幅があるものは中間値を示した。同一の書物に記載されている複数の製法はアルファベットで区別した。

A



B



C



図2 坂元醸造株式会社の壺畑における江戸期酢再現仕込みの様子
(A)米麴を投入、(B)蒸米を投入、(C)地下水を注入

表10. 江戸期の酢仕込みの仕込み配合

仕込区分	蒸米* ² (kg)	米麴 (kg)	振り麴* ³ (kg)	水 (L)	総量 (kg)	添加材	製造法* ¹
2019年5月仕込み							
本朝①	14.2	6.3		25. 2	45.7	釘, 炭	本朝食鑑(a)
黒白	14.2	6.3		25. 2	45.7	釘, 炭	黒白精味集(a)
坂元①	8.1	3.3	0.4	35	46.8		坂元醸造
2020年4月仕込み							
本朝②	15.1	6.7		24.2	46.0	釘, 炭	本朝食鑑(a)
和漢	7.8	3.5		34.7	46.0		和漢三才図会(b)
萬金	12.4	2.8		30.9	46.1		萬金産業袋(b)
坂元②	8.1	3.3	0.4	35	46.8		坂元醸造

*¹ 表2中の製造法

*² 蒸米重量=米重量×1.35として計算した。

*³ 液面に振って浮かべる麴

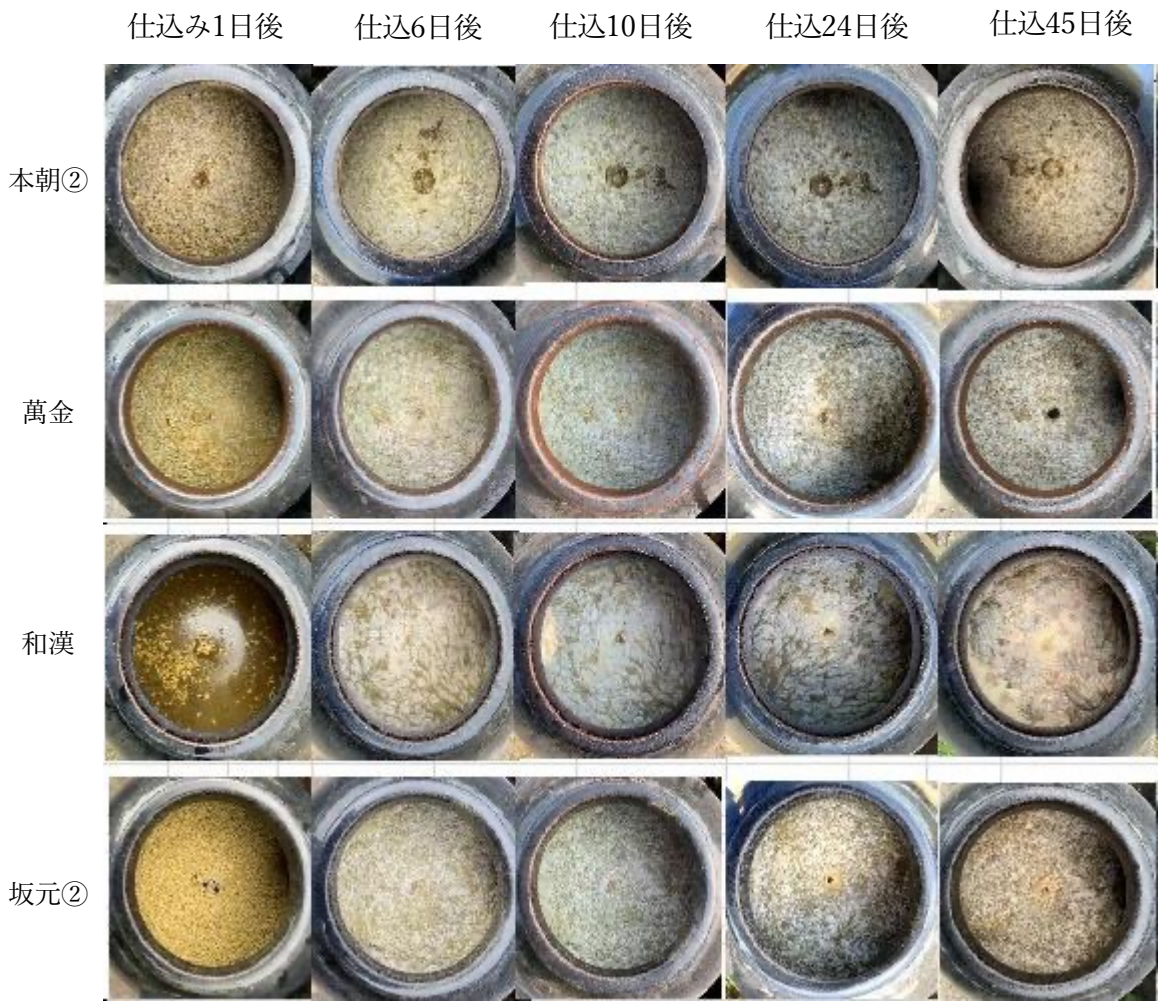


図3-1 各仕込みの様子（仕込み1日後～45日後）



図3-2 各仕込みの様子(仕込み73日後～199日後)

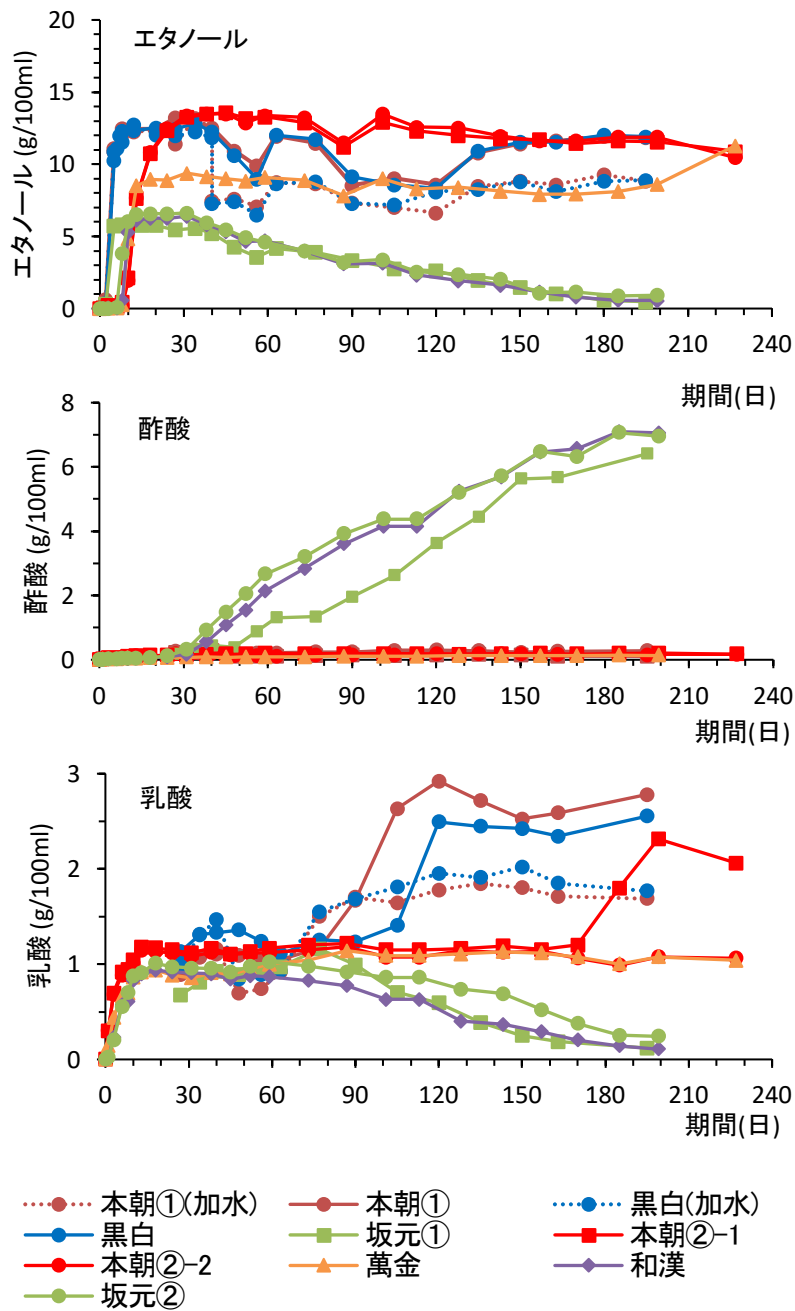


図4. 江戸期書物に従った酢醸造における成分の消長

本朝①と黑白のそれぞれ2ロットのうち1ロットには40日後に加水を行った。本朝②は4ロットのうち2ロットは185日後から乳酸量が上昇したため、低乳酸ロット(②-1)と高乳酸ロット(②-2)に分けて平均値で示した。

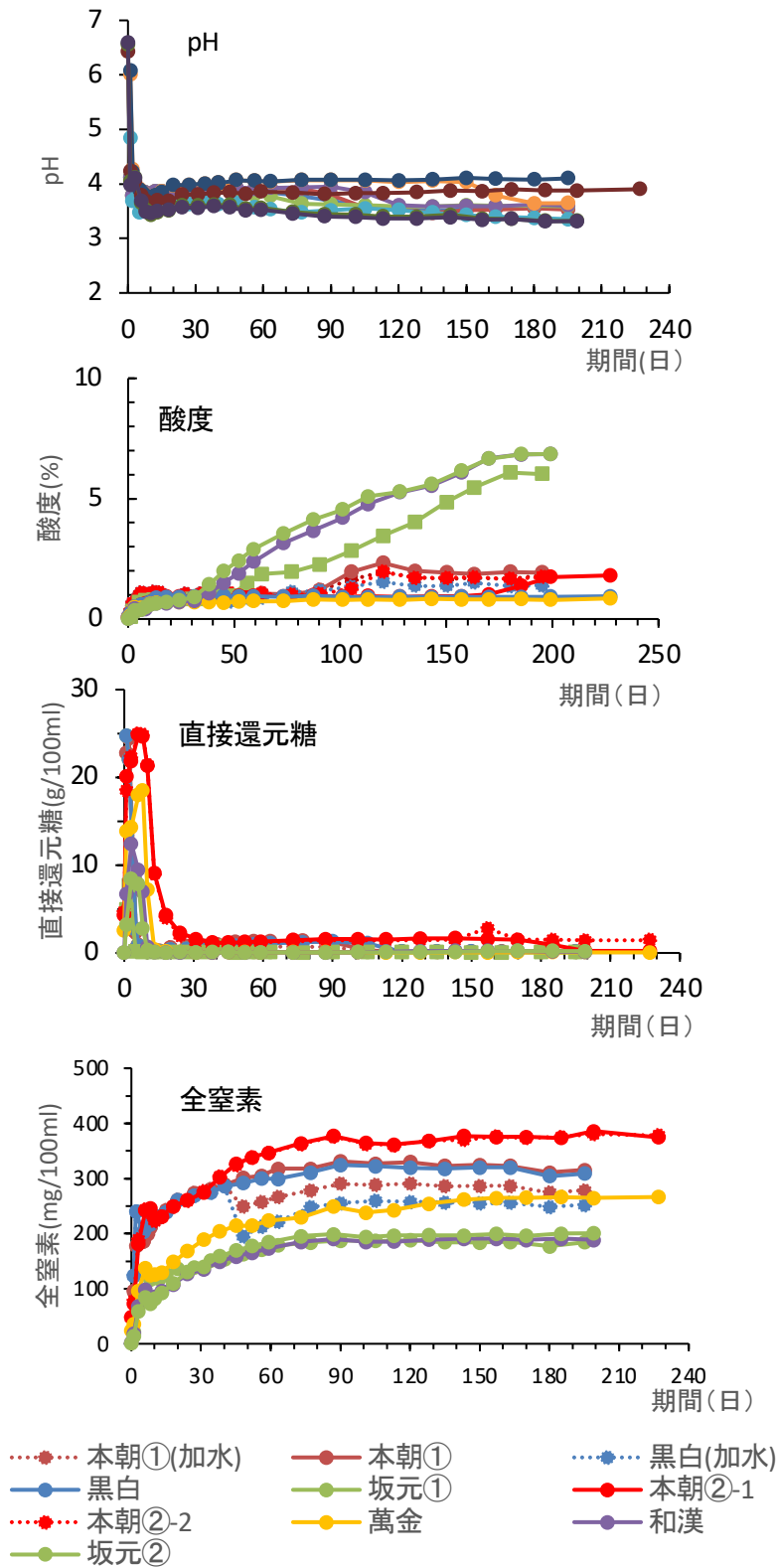


図5. 江戸期書物に従った酢醸造における成分の消長

表11. 乳酸発酵終了後及び酢酸発酵終了後の成分値 (pHを除く単位はg/100 mL)

仕込区分	期間(日)	pH	酢酸	乳酸	直糖	エタノール	全窒素
<乳酸発酵終了後>							
本朝①		3.11	0.25	1.22	0.51	12.52	0.27
黒白	34	3.96	0.20	1.12	1.03	12.83	0.28
坂元①		3.68	0.32	0.81	0.08	5.57	0.15
本朝②-1	31	3.98	0.14	1.12	1.56	13.26	0.27
本朝②-2		3.98	0.13	1.08	1.23	13.36	0.28
和漢		3.60	0.16	0.91	0.05	6.40	0.14
萬金		3.81	0.07	0.85	0.06	9.38	0.19
坂元②		3.56	0.31	0.96	0.06	6.63	0.14
<酢酸発酵終了後>							
本朝①(加水)		3.57	0.11	1.69	0.08	8.85	0.24
本朝①		3.48	0.27	2.78	0.21	11.84	0.32
黒白(加水)	195	3.57	0.12	1.77	0.08	8.90	0.25
黒白		3.60	0.13	2.55	0.17	11.91	0.31
坂元①		3.35	6.41	0.16	0.08	0.63	0.18
本朝②-1	199	3.65	0.20	2.31	0.24	11.55	0.39
本朝②-2		4.08	0.17	1.08	1.44	11.88	0.38
和漢		3.32	7.05	0.11	0.12	0.55	0.19
萬金		3.88	0.14	1.08	0.08	8.61	0.26
坂元②		3.32	6.95	0.24	0.20	0.93	0.20

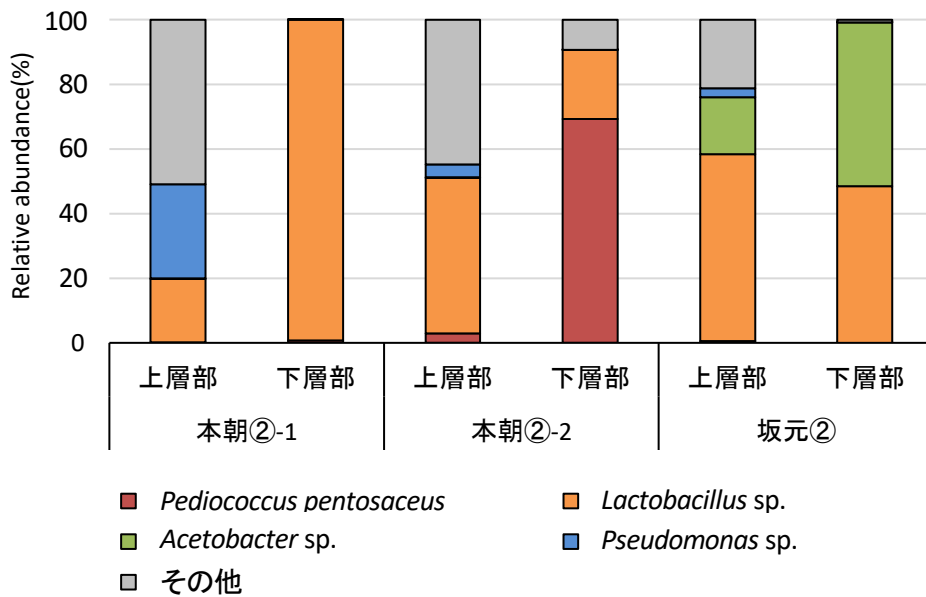


図6. 仕込後199日の酢もろみの細菌叢

各もろみ試料から16S rDNAシーケンスによって得られたリード数の割合をRelative abundanceとして表した。各試料における最大が20%未満である菌はその他に含めた。

表12. 麴歩合の検討のための原料配合

仕込区	米 (g)	米麴 (g)	水 (ml)	総量 (g)	麴歩合 (%)	汲水歩合 (%)
坂元	140.65	56.57	600	804.08	29	304
本朝	208	125	600	933	38	180
本朝 (麴1/10)	320.5	12.5	600	933	4	180

酢酸菌培養液80 μ lは水に混ぜて加えた。

表13 炊飯米仕込のための原料配合

仕込区分	米 (g)	米麴 (g)	水 (ml)	総量 (g)	汲水歩合 (%)
坂元	98.46	39.6	420	558.06	304
本朝	145.6	87.5	350	583.1	150

酢酸菌培養液80 μ lは水に混ぜて加えた。

表14. 黒米仕込のための原料配合

仕込区分	玄米 (g)	黒米 (g)	米麴 (g)	水 (ml)	総量 (g)	汲水歩合 (%)
本朝玄米	208	—	125	500	833	150
本朝黒米	—	208	125	500	833	150

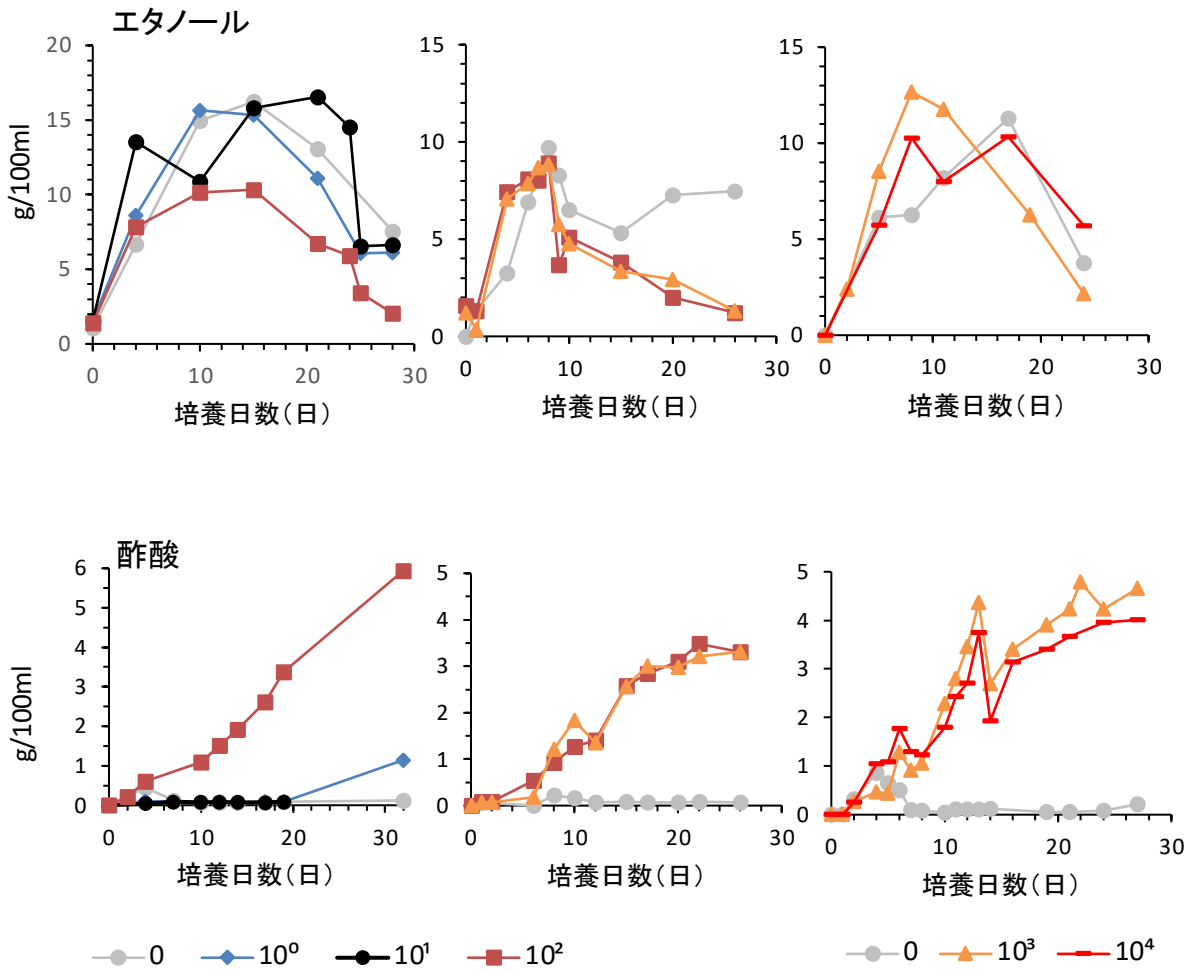


図7. 坂元配合での実験室スケール仕込みにおける初発酢酸菌量が酢酸発酵に及ぼす影響

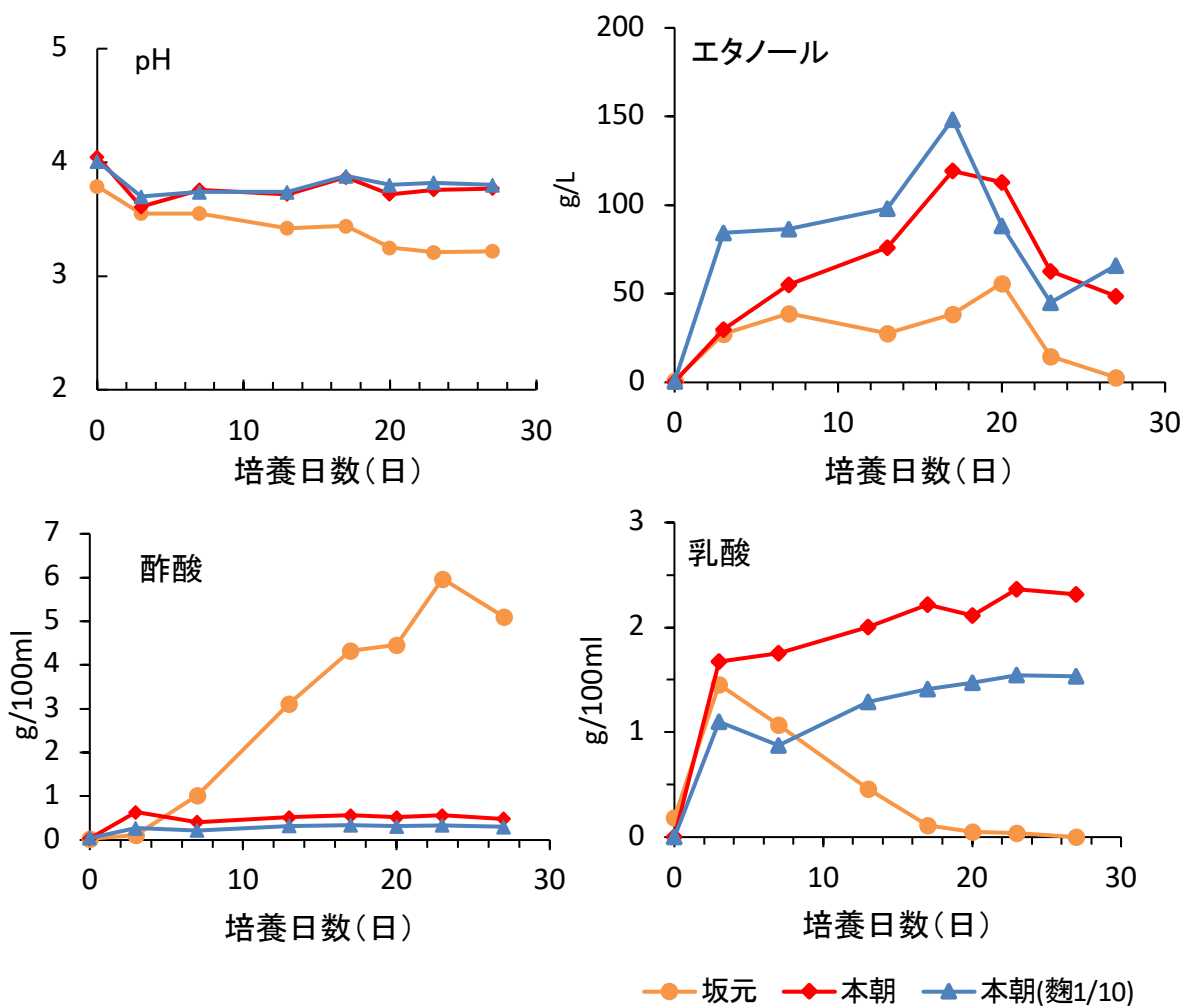


図8. 実験室スケール仕込における汲水歩合及び麴歩合が酢酸発酵に及ぼす影響

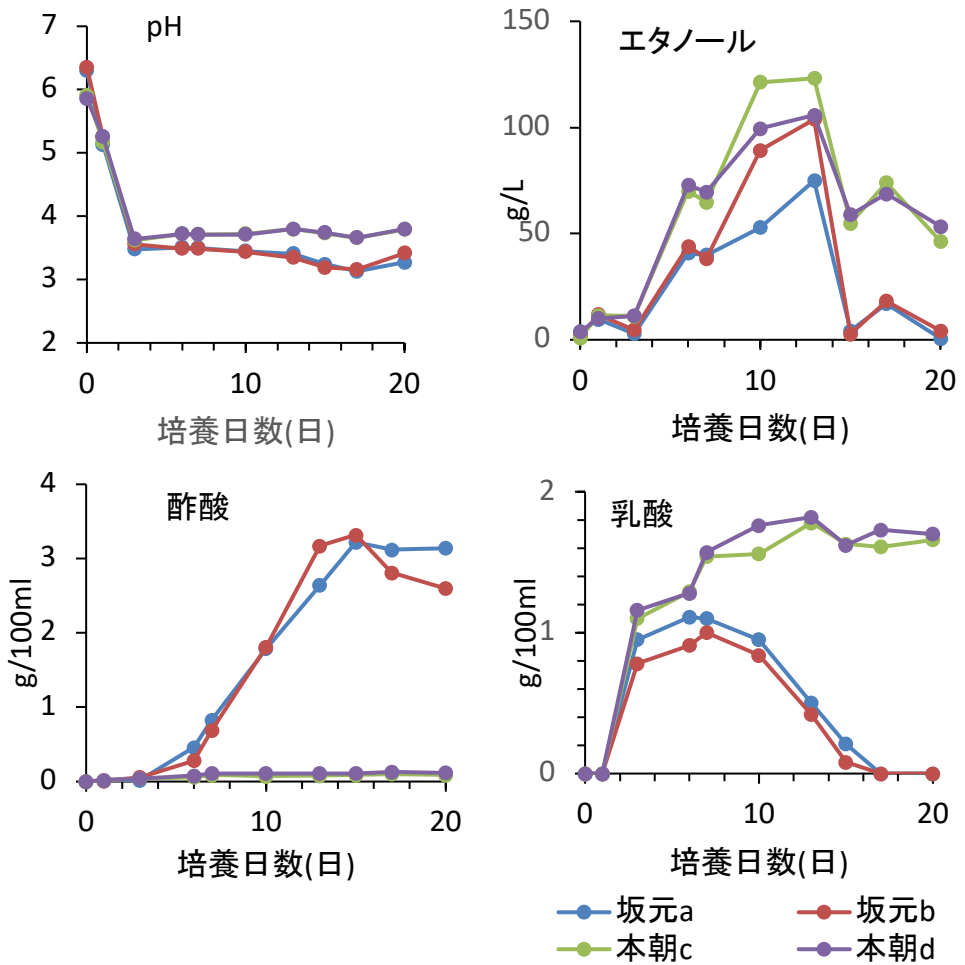


図9. 炊飯米を用いた本朝配合での仕込み試験

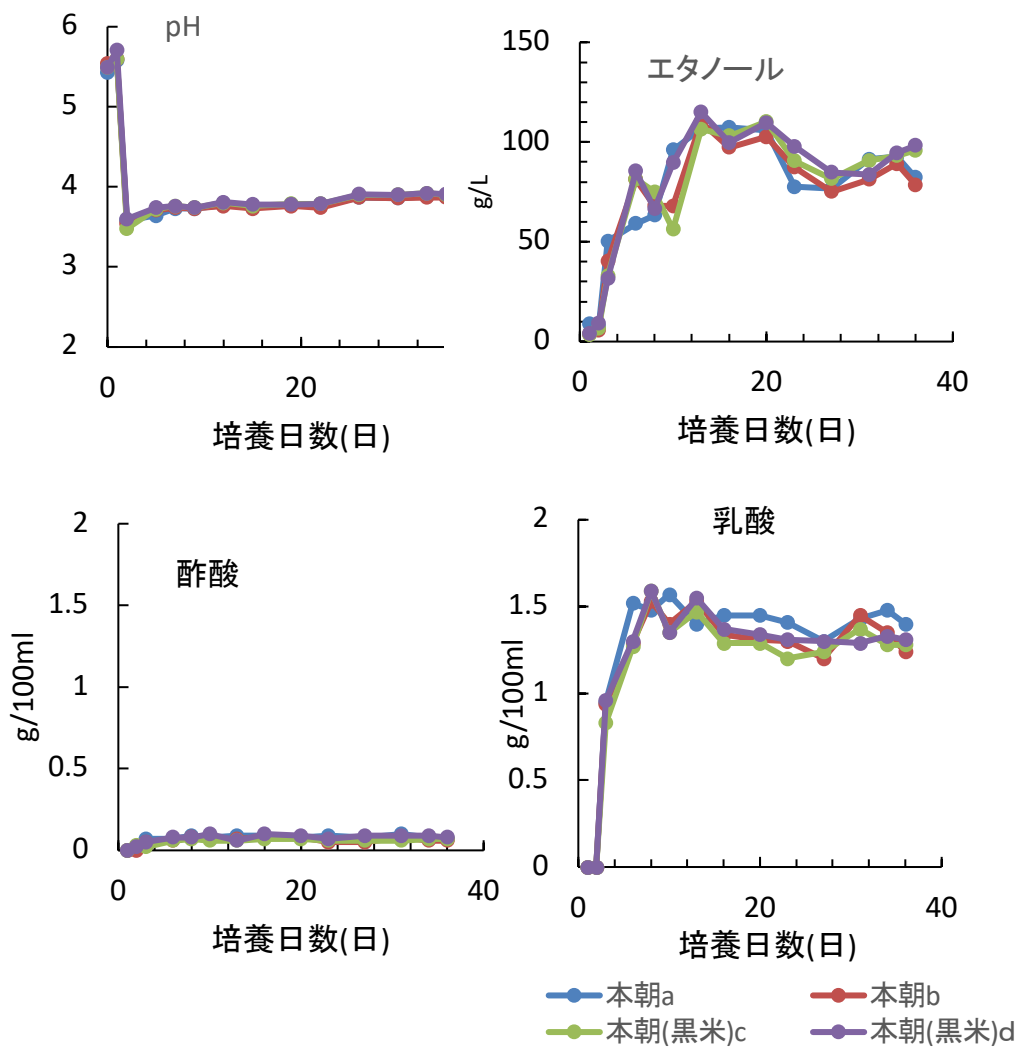


図10. 黒米を用いた本朝食鑑仕込みにおける成分の消長

第3章 江戸期の酢の成分的特徴

1. 緒言

第2章において、江戸期書物記載の酢製造を再現した結果、代表的な濃厚仕込みによる製造法では酢酸発酵による酢を作ることは困難であり、当時は乳酸を酸味の主体とした発酵液が酢として作られていた可能性が示唆された。現代においては、酢酸を主成分とする調味料が食酢と定義されており、さらに、アルコールから酢酸菌の酢酸発酵によって製造される食酢が醸造酢と定義されている。したがって、現代の定義では乳酸を酸味の主体とする発酵物は食酢と呼ばない。しかし、古代より日本では、クエン酸を酸味の主体とする梅酢やもろみ酢のように、酢酸を含まなくても酸味の強い食品は～酢と呼ばれている。江戸期においても、米を原料にして製造された酸っぱい発酵物は、成分に拘らず酢と呼ばれていたと考えられる。しかし、原料が同じであっても酢酸発酵を経て作られた酢と乳酸発酵止まりで作られた酢では、関与する微生物叢が異なるため生産される代謝物の組成および含量に大きな差が生じることが予想される。そこで本章では、江戸期製法による乳酸を酸味の主体とした酢の成分を現代の酢と比較し、成分的な特徴を見出すことを目的とした。

2. 実験方法

2-1 メタボローム解析

酢に含まれる代謝物の網羅的解析のために、ヒューマン・メタボローム・テクノロジーズ株式会社に委託してメタボローム解析を行った。

2-1-1 試料

メタボローム解析には、第2章の表9の中から本朝②（本朝食鑑(a)）および坂元②（坂元醸造）の仕込み配合で製造された、仕込み後199日目のもろみを使用した。また、本朝②の4ロットのうち、高乳酸（2.28%）のロットを本朝②-1とし、低乳酸（1.06%）のロットを本朝②-2とした。

本朝②-1、本朝②-2、坂元②の3試料を遠心分離し、得られた清澄なもろみ上清試料200 μ lに内部標準物質50 μ Mを含んだ500 μ lのメタノール溶液を混合した。さらに、300 μ lのMilli-Q水を加えて攪拌し、遠心分離（2,300 \times g, 4°C, 120分）を行った。遠心分離後、水層を限外濾過チューブ（ウルトラフリーMC PLHCC, HMT, 遠心式フィルターユニット）に400 μ l移しとった。これを遠心分離（9,100 \times g, 120分4°C,）し、限外濾過処理を行った。濾液は乾固させ、再び50 μ lのMilli-Q水に溶解して測定した。

2-1-2 測定

キャピラリー電気泳動－飛行時間型質量分析計（CE-TOFMS）のカチオンモード、アニオンモードによる測定を以下の条件で行った。

① 陽イオン性代謝物質（カチオンモード）

・装置

Agilent CE-TOFMS system (Agilent Technologies 社)

Capillary : Fused silica capillary (i.d. 50 μ m \times 80 cm)

・測定条件

Run buffer : Cation Buffer Solution (p/n : H3301-1001)

Rinse buffer : Cation Buffer Solution (p/n : H3301-1001)

Sample injection : Pressure injection 50 mbar, 10 sec

CE voltage : Positive, 30 kV

MS ionization : ESI Positive

MS capillary voltage: 4,000 V

MS scan range : m/z 50-1,000

Sheath liquid : HMT Sheath Liquid (p/n : H3301-1020)

② 陰イオン性代謝物質（アニオンモード）

・装置

Agilent CE-TOFMS system (Agilent Technologies 社) 5号機

Capillary : Fused silica capillary (i.d. 50 μ m \times 80 cm)

・測定条件

Run buffer: Anion Buffer Solution (p/n : I3302-1023)

Rinse buffer: Anion Buffer Solution (p/n : I3302-1023)

Sample injection: Pressure injection 50 mbar, 22 sec

CE voltage: Positive, 30 kV

MS ionization: ESI Negative

MS capillary voltage: 3,500 V

MS scan range: m/z 50-1,000

Sheath liquid: HMT Sheath Liquid (p/n : H3301-1020)

2-1-3 データ処理及び解析

CE-TOFMS で検出されたピークは自動積分ソフトの MasterHands ver2.17.1.11 (慶應義塾大学開発) をもちいて、シグナル/ノイズ (S/N) 比が 3 以上のピークを自動抽出し、質量電荷比 (m/z), ピーク面積値, 泳動時間 (Migration time: MT) を得た。得られたピーク面積値は下記の式^{†2} を用いて相対面積値に変換した。また、これらのデータには Na⁺や K⁺などのアダクトイオン及び、脱水, 脱アンモニウムなどのフラグメントイオンが含まれているので、これらの分子量関連イオンを削除した。しかし、物質特異的なアダクトやフラグメントも存在するため、すべてを精査することはできなかった。精査したピークについて、m/z と MT の値をもとに、各試料間のピークの照合・整列化を行った。

2-2 遊離アミノ酸量の測定

遊離アミノ酸の分析は、いであ株式会社に委託し OPA/FMOC プレラベル化 HPLC 法にて行った。

2-2-1 試料

仕込後 199 日以上経過した本朝^②もろみをろ過したもの(本朝^②)及び坂元醸造製黒酢(市販黒酢), 及びミツカン製米酢(市販米酢)を用いた。また、本朝^②100ml をビーカーにとり、ガスバーナーで加熱して沸騰させアルコール分を除去したものを本朝^②(加熱)と

した。

試料溶液の pH を水酸化ナトリウム中和した後、80%メタノールを添加し超音波処理を行った。これを 10ml に定容してから遠心分離して上清をとり、 $0.2\ \mu\text{m}$ フィルターでろ過し不溶物を除去した。試料 $5\ \mu\text{l}$ に対して 100mM ホウ酸溶液 (pH10.2) $5\ \mu\text{l}$ を混合した後、OPA-3MP 溶液 $0.5\ \mu\text{l}$ を加えて第 1 級アミノ酸のラベル化を行った。さらに FMOC 溶液 $0.5\ \mu\text{l}$ を加えて第 2 級アミノ酸のラベル化を行った。移動相 A を $8\ \mu$ 混合して分析試料とした。

2-2-2 測定方法

Agilent1100 System を用いて HPLC により測定を行った。カラムには Agilent Poroshell 120 EC-C18 ($3.0\times 150\ \text{mm}$, $2.7\ \mu\text{m}$) を使用した。移動相 A は 5 mM リン酸ナトリウム緩衝液 (pH7.6), 移動相 B にはメタノール：アセトニトリル：水 = 45：45：10 を用いた。カラム温度は 40°C , 流量は $0.5\ \text{ml}/\text{min}$ で、B 0→100%のグラジエント溶出を行った。検出には蛍光検出器 (FLD) を用い、OPA のためには励起波長 340nm, 蛍光波長 450nm とし、FMOC のためには励起波長 266 nm, 蛍光波長 305 nm とした。

2-3 香気成分分析

ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC/MS) を用いて、香気成分の定量を行った。

2-3-1 試料

試料は、第 2 章で江戸期書物記載に従って製造した仕込み後 199 日目の本朝②、萬金、及び 4 ロットを集めて 3 壺に分配 (壺寄せ)

した和漢，坂元②のもろみを 14800rpm で 5 分遠心分離し，ろ過した上清を使用した。

それぞれの試料 500 μ l に食塩 0.2 g の食塩を添加して飽和させ，終濃度 10 ppm の内部標準液（酢酸アミル）を添加し混合した。上澄み 100 μ l を 20 ml 容バイアルに入れ，セプタム付きアルミキャップで密栓した。

2-3-2 分析条件

バイアル温度：50°C

保温時間：30 分

インジェクション回数：5 回

カラム：DB-WAX（60 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m）（Ajilent 社製）

流量：0.85 ml/min

カラム温度：50°C，5 分，hold \rightarrow 10°C/min, 250°C \rightarrow 10 min, hold

イオン源温度：200°C

2-4 味覚センサー測定

キューサイ分析研究所に委託し，インテリジェントセンサーテクノロジー社製味覚センサー（TS-5000Z）を用いて行った。

市販米酢，本朝②，及び本朝酢②（加熱）を蒸留水で 3 倍希釈した試料を用いて測定し，まず補間加算値を求めた。すなわち，電位差から計算された味の推定値が，実際に味として感じられるか，機器の味の有無判定基準ならびに官能検査を行って確認を行った。次に，補間加算値の比較対象検体（市販米酢）の測定値を 0.00 となるように計算し補間差分値を算出した。

3 結果及び考察

江戸期書物の製造法にしたがった酢である本朝②-1 及び本朝②-2, 現代製法による酢である坂元②に含まれる香味成分について比較を行った。本朝②-1 及び本朝②-2 は酢酸菌の増殖がみられず, 坂元②は旺盛な酢酸菌の発酵みられた違いがある。本朝②-1 と本朝②-2 は, 同じ仕込のロット違いであり共に乳酸を酸味の主体とする酢であるが, 本朝②-1 で乳酸桿菌 (*Lactobacillus* sp.) が優勢を占め, 本朝②-2 は乳酸球菌 (*Pediococcus pentosaceus*) が優勢を占めていた。

これらの酢について CE-TOFMS のカチオンモード, アニオンモードによる測定を行い, HMT 代謝物質ライブラリ, Known-Unknown ピークライブラリ, および HMT ペプチドリスト (2~4 残基) に登録された物質を対象としてメタボローム解析を行った。その結果, 412 (カチオン 326, アニオン 86) のピークが検出された。HMT 代謝物質ライブラリに登録された物質の m/z 及び MT の値から, 305 化合物が同定された。また, m/z の値から HMT ライブラリペプチドリストとの照合を行った結果, 同定されなかったピークのうち 107 ピークに候補ペプチド名が付与された。

3-1 本朝②と坂元②の有機酸類の比較

メタボローム解析によって本朝②-1, 本朝②-2 及び坂元②の仕込み後 199 日もろみ上清に検出された乳酸及び乳酸以外の不揮発性有機酸について比較し, それぞれ図 11A 及び図 11B に示した。

乳酸量は坂元②に比べて本朝②-2 はおよそ 3 倍多く, さらに本朝②-1 では本朝②-2 のおよそ 2 倍であった。本朝②-1 及び本朝②-2

における乳酸はエタノールに次ぐ主要成分である（第2章表3）ため、これらの酢の呈味を特徴付ける主要因であると考えられた。

乳酸以外のいずれの不揮発酸も、本朝②の方が坂元②よりも高い含有量を示し、特にグルコン酸とコハク酸において顕著であった。また、本朝②-1と本朝②-2の比較では、コハク酸量およびイソクエン酸は本朝②-1の方が本朝②-2の方より高かく、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸、及びピルビン酸は本朝②-2の方が多かった。本朝②で坂元②よりも不揮発酸類量が高かった理由として、酢酸菌の中には乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸を代謝するものがある⁷²⁾が、本朝②には酢酸菌が存在しなかったためそれらの有機酸類が代謝されなかったのではないかと考えられた。

本朝②に特に多く含まれていた乳酸以外の不揮発類のうち、コハク酸は貝類のうま味成分として知られており、清酒やワインの呈味においても重要な役割を持っていると考えられている⁷³⁾。コハク酸は、本朝②に坂元②よりも2倍近く多く含まれていたため、本朝②のうま味に影響している可能性がある。また、グルコン酸も本朝②に多く含まれていたが、これは一般に米酢や黒酢に多く含まれる有機酸である。コハク酸やグルコン酸を含む食酢は濃厚味があり、グルコン酸を含む食酢は風味が良いとも言われている⁷²⁾。また、コハク酸は、蜂蜜中に多く含まれていて、ビフィズス菌増殖促進など機能性物質としても注目されている⁷⁴⁾。

本朝②で坂元②に比べて乳酸およびその他の不揮発酸含量の多いことは、酢そのものの呈味や酢の調理効果に影響を及ぼすことが予想された。

3-2 本朝②と坂元②の遊離アミノ酸及びアミノ酸誘導体の比較

メタボローム解析によって本朝②と坂元②に検出されたアミノ酸及びアミノ酸誘導体を表 15, 遊離アミノ酸組成を図 12 にそれぞれ示した。アミノ酸及びアミノ酸誘導体のうち, アラニン, シトルリン, イソロイシン, γ -アミノ酪酸 (GABA) など本朝②と坂元②で大差ないものがみられたが, 多くのアミノ酸は本朝②の方で坂元②より 2 倍以上多く含まれていた。特に, うま味を有するアミノ酸のアスパラギン酸及びグルタミン酸はそれぞれ 125 倍及び 6.5 倍, 甘味を有するアミノ酸のグリシンは 2 倍近く含んでいたことから, 本朝②はうま味の強い酢であることが推察された。

3-3 本朝②と坂元②のペプチドの比較

メタボローム解析において本朝②-1, 本朝②-2, 坂元②の仕込み後 199 日もろみ上清に検出された候補ペプチドを表 16A, 表 16B, 及び表 16C に示した。面積比から本朝②-1 と坂元②, または本朝②-1 と本朝②-2 での候補ペプチドのピーク面積比から, 本朝②-1 で多いペプチド, 本朝②-1 と坂元②でほぼ同様のペプチド, 本朝②-1 で少ないペプチドの順に並べて示した。

坂元②では検出されずに本朝②-1 で検出されたピークは Ala-Asn (または Asn-Ala, Gly-Gln), Arg-Pro など 4 つ見られた。本朝②-1 のほうが坂元②より大きいピークとしては, Gly-Pro (または Pro-Gly), Pro-His, Pro-Asn などプロリルペプチドが多くみられた。107 のペプチド候補ピークのほとんどは, 本朝②-1 において坂元②よりも著しく小さいか全く検出されなかった。遊離アミノ酸含量は本朝②-1 及び本朝②-1 のほうが坂元②よりも著しく高いものが多かつ

たこととお合わせて考えると、本朝②においては麹菌のプロテアーゼ及びペプチダーゼが坂元②よりもよく作用してペプチドが分解されたと推察された。これは、本朝②は濃厚仕込みのため麹の比率が坂元②よりも高いことで酵素量が増えたためと考えられる。麹菌ペプチダーゼが作用しにくいプロリンペプチドが本朝②でおよそ2倍程度多かったことは、本朝②では坂元②よりも原料の比率が高いことが理由と考えられた。

3-4 本朝②で検出されたその他の候補化合物

メタボローム解析によって、本朝②-1 及び本朝②-2 で検出されたが坂元②では検出されなかった候補化合物を表 17A に示した。この 27 化合物には、先に述べたアミノ酸のトリプトファン、有機酸のピルビン酸やクエン酸、ペプチドの Arg-Pro 等が含まれていた。これら 27 化合物の多くは、相対ピーク面積から微量成分と思われるが、その中でグルコース 6-リン酸およびコウジ酸は本朝②-1 に比較的多く含まれ、本朝②-2 との差が大きかった。コウジ酸はメラニン生成抑制作用があり⁷⁵⁾、美肌効果を期待した化粧品への利用が見られる。また、エルゴチオネインの含量はあまり多くはないと思われるが、本朝②-1 の方が本朝②-2 より多く含まれていた。エルゴチオネインはその高い抗酸化力から化粧品などへの利用が注目されており、麹菌 *Aspergillus oryzae* もエルゴチオネイン生合成に関与する遺伝子を持つことが知られている⁷⁶⁾。

表 17B には、本朝②-1 及び本朝②-1 において坂元②より著しく含量が多いと推定される候補化合物を示した。この 21 化合物には、先に述べたアミノ酸のアスパラギン、グルタミン、アスパラギン酸、

グルタミン酸，チロシン及び有機酸の乳酸やグルコン酸が含まれていた。メバロン酸は本朝②-1 及び本朝②-2 に坂元②の 11 倍検出された。これは麹菌が生成する物質で，真性火落菌の必須生育因子であることが知られている⁷⁷⁾ため，本朝②における乳酸発酵との関連性が示唆された。5-アミノ吉草酸は本朝②-1 では本朝②-2 よりも 6.6 倍多く含まれていた。ダイフィリンは本朝②-1 と本朝②-2 でほぼ同量であるが坂元②の 33 倍含まれていた。これは非常に強い苦味を示す物質 (PubChem CID 3182) であることから，酢の呈味に影響を及ぼすことが予想された。

3-5 本朝②の遊離アミノ酸含量に及ぼす加熱の影響

本朝② (非加熱) 及び本朝② (加熱) に含まれる遊離アミノ酸含量を HPLC によって調べた。比較として，市販米酢及び市販黒酢の遊離アミノ酸量も同様に測定した。

その結果，表 18 に示した様に，メタボローム解析 (2-1-2) の結果と同様に，本朝②ではいずれの遊離アミノ酸も市販の米酢及び黒酢と比べて高い含量であることが確認された。総アミノ酸量は，米酢よりも黒酢の方が 10 倍近く高かったが，本朝②は黒酢よりもさらに 2 倍多かった。そして本朝②を加熱することで，総アミノ酸量は本朝②よりさらに 1.5 倍に高まった。

アミノ酸組成は，本朝②の加熱の有無で変化はみられなかった。米酢ではアスパラギン酸，グルタミン酸，アルギニン，ロイシン，プロリンの割合が高く，黒酢ではアラニン，バリン，ロイシンの割合が高く，本朝②ではアラニン，バリン，ロイシンに加えてアスパラギン酸とグルタミン酸の割合も高いことが特徴だった。アスパラ

ギン酸とグルタミン酸の割合が高い特徴は米酢と本朝②で共通していた。

米酢や酒粕酢にはアミノ酸含量の高いものが多い。特に坂元黒酢を代表とする福山酢は、普通の米酢と比べて4～6倍のアミノ酸が含まれていると言われていた⁷⁸⁾が、本朝②はそれ以上のアミノ酸含量であることがわかった。本朝②は現代の食酢と比べてアミノ酸含量の高い酢と言え、米酢の20倍、黒酢の2倍のアミノ酸含量であることから、特にうま味成分の多い酢であることが確認された。

3-6 本朝②と坂元②の香気成分の比較

本朝②及び坂元②の香気成分の比較のため、それぞれの仕込み199日後のもろみに含まれる揮発性物質の分析を行った。本朝②は4ロット、坂元②は3ロットのGC/MS分析結果を図13に示した。本朝②ではエタノールのピークが、坂元②では酢酸のピークが最大ピークとして見られた。本朝②および坂元②に含まれる主要ピークとしては概ね同じピークが検出されたが、量のバランスには明らかな違いが見られた。

食酢の香気成分は酢酸菌による酢酸発酵の影響を受けることが知られている⁷⁹⁾。そこで、アセトアルデヒド、酢酸エチル、1-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコール、アセトインについて本朝②と坂元②で比較した結果を表19に示した。酢酸エチルは酢酸菌のエステラーゼによって生成される食酢の主要な香気成分である⁸⁰⁾。酢酸菌の増殖がみられなかった本朝②では酢酸エチル含量は著しく低かった。アセトアルデヒドは清酒中では酵母によってピルビン酸から生成されることが知られている⁸¹⁾。酢酸

発酵においてアセトアルデヒドは酢酸へと酸化されるが、本朝②では酢酸発酵へと移行せず、酵母の旺盛なエタノール発酵止まりであったため、アセトアルデヒド量が高い値となったと推察された。アセトアルデヒドは、清酒中では 80 ppm 以上で木香様臭が感じられる⁸²⁾ことが知られているため、本朝②の香りの特徴に寄与すると考えられた。

食酢の中に含まれるムレ香といわれる不快臭は、アセトイン、ダイアセチルとであることは古くから知られている⁸³⁾。食酢中のアセトインは酢酸菌の乳酸デヒドロゲナーゼの作用で乳酸から生成されると考えられている。従って、本朝②は多量の乳酸を含むものの、酢酸菌の酢酸発酵がなかったためアセトインがほとんど生成しなかったと推察された。本朝②は、アセトイン量が坂元②よりも少ないことから、ムレ香が少ない酢である可能性が示唆された。

本朝②と坂元②でイソブチルアルコールはほとんど違いがみられなかったが、イソブチルアルコールとイソアミルアルコールは、本朝②の方が多量に含まれていた。これらのアルコール類は、酵母によって生成される⁸⁴⁾芳香成分であるが、食酢製造においては酢酸菌の酢酸発酵によって不快臭へと変換される⁷⁹⁾が、酢酸発酵のない本朝②では残存したと考えられた。したがって、これらの高級アルコール類は本朝②の香気の特徴に寄与すると考えられた。

3-7 味覚センサーによる本朝②と市販米酢の味比較

味覚センサーを用い、市販米酢を基準として本朝②及び本朝②(加熱)の味を比較した。米酢、本朝②、及び本朝②加熱について測定を行い、補間差分値を算出した結果、表 20A に示したように、酸味が

ら旨味コクまですべての項目について味の有無判定基準を上回る数値が得られた。官能検査結果からも，センサーが該当する項目の成分に対して正しく認識していることが確認されたため，表 5A の数値を使って米酢の値を基準に各項目について補間差分値を算出した。その結果を表 20B に示した。また，表 5B の結果を視覚的に表すためにレーダーチャートにしたのが図 14 である。

図 14 から，本朝②は市販米酢と比べて非常に酸味は弱く，苦味雑味はわずかに弱いが生味刺激はやや強く，旨味と塩味が非常に強いと判断され，本朝②は米酢とは大きく味パターンが異なることが明らかとなった。この味認識装置の酸味センサーは，有機酸及び酸味系のアミノ酸等に応答する。使用した米酢の酸度は 4.5 であったのに対して，本朝②の主たる酸味成分と考えられる乳酸は 2.3%であった（第 2 章表 10）。このことと本朝②が米酢よりも弱い酸味と判断されことは一致していると言える。尚、生味センサーは一部の無機塩類，疎水性物質，苦味系アミノ酸に応答すると考えられており，苦味センサーは，疎水性物質，アミノ酸類，ペプチド類に応答すると考えられている。旨味センサーは，各種アミノ酸に応答すると考えられている。先に述べた遊離アミノ酸含量においても，グルタミン酸やアスパラギン酸などのうま味に影響するアミノ酸が多く検出されたことは，ここでの味覚センサーによる結果と一致した。

本朝②（加熱）では，本朝②と味のバランスに大きい変化はなかったが，酸味，苦味雑味，及び塩味が若干強い値を示していた。この味覚認識装置の塩味センサーが応答すると考えられている成分は，塩化物イオン，ミネラル分，有機酸塩であり，味の強弱や一種のコクの様な味に関与する傾向があると，委託業者は説明している。本

朝②及び本朝②（加熱）の何の成分が塩味として感知されたかは不明である。

4 小括

第2章において江戸期書物の酢製造法に従って再現された酢の香味成分について、詳細な分析を行った結果、現代の米酢とは呈味成分及び香気成分に大きな違いがあることが明らかとなった。

本朝②は、酢酸をほとんど含まないが、乳酸量が特に高く、その他の不揮発酸としてグルコン酸、コハク酸を比較的多く含んでいた。また、本朝②の総アミノ酸量は、現代の黒酢に比べて2倍以上であり、グルタミン酸、アスパラギン酸など、うま味に関係するアミノ酸が顕著に多く含まれていた。また、エタノールを除去するため加熱をすると、遊離アミノ酸含量は1.5倍に濃縮されることを認めた。味覚センサーを用いた味測定においては、本朝②は市販米酢と比べて酸味が弱いものの、うま味やコクが強い特徴を持つことが示された。また、本朝②の香気成分は、酢酸発酵に起因する揮発成分を多量に含む坂元②とは組成や含有量に大きな違いが見られ、酢酸の酸臭や酢酸エチル臭のかわりにアセトアルデヒドの木香様臭や高級アルコールの芳香を持つことが予想された。

以上の成分分析の結果から、江戸期書物の製造法で得られた酢は、香り成分が大きく異なることから現代の酢の概念とは全くことなる調味料であったのではないかと推察された。また、アミノ酸を豊富に含むことから、現代の食酢のような酸味付けの調味料というより、料理にうま味を付与する役割を持った調味料であった可能性が示唆された。

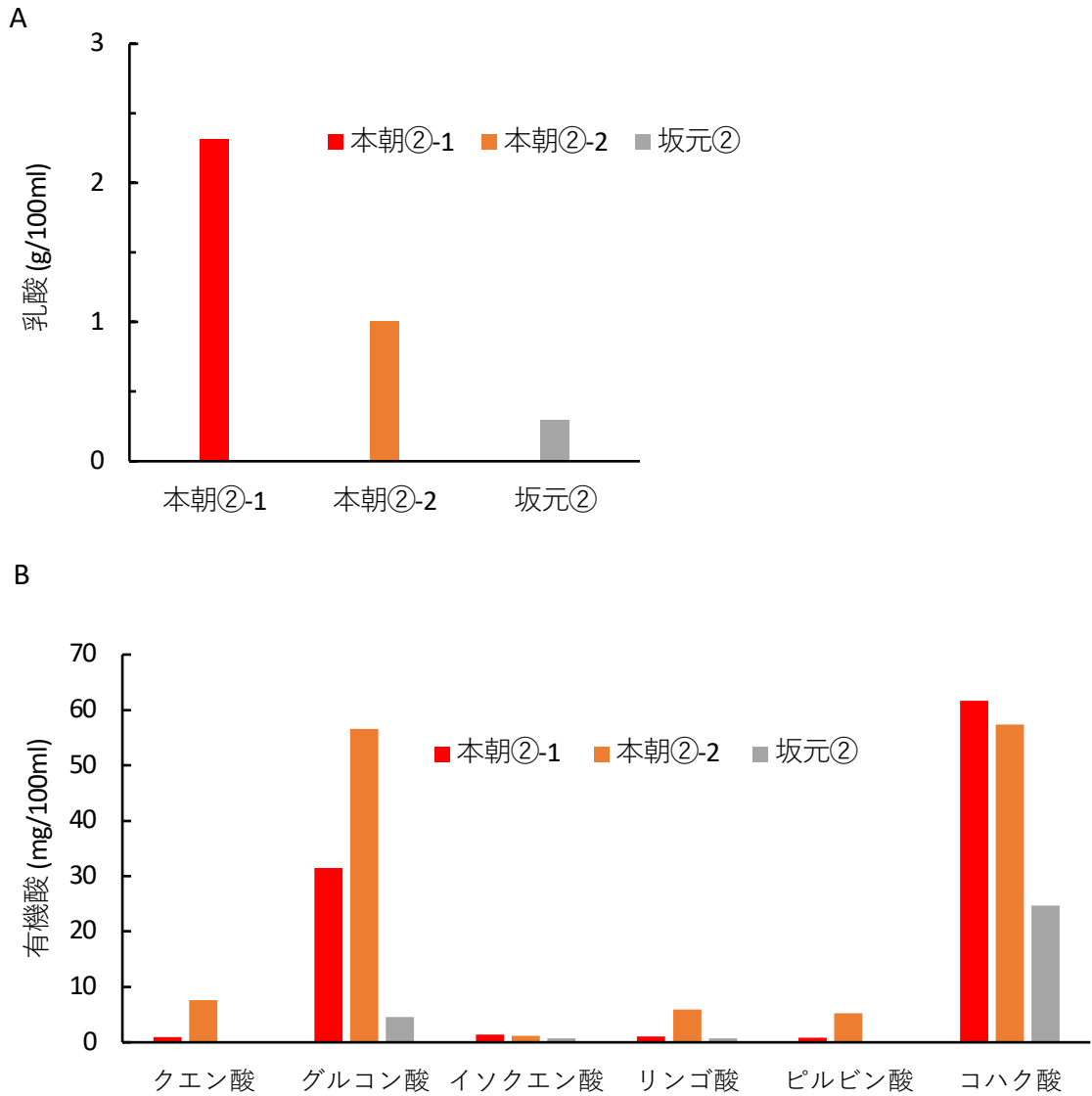


図11. 本朝②および坂元②の仕込後199日もろみ上清に含まれる有機酸（メタボローム解析による）A. 乳酸, B. その他の不揮発酸

表15. 本朝②及び坂元②の仕込後199日目のもろみ上清に含まれるアミノ酸及びアミノ酸誘導体（メタボローム解析による）

Metabolite	Concentration (μM)		
	本朝②-1	本朝②-2	坂元②
Alanin	14,032	12,165	11,946
Arginine	54	65	80
Asparagine	2,571	2,320	20
Aspartic acid	9,941	10,222	759
Cystein	135	N.D.	80
Glutamine	170	58	9.6
Glutamic acid	9,723	9,769	1,483
Glycine	13,009	12,425	7,441
Histidine	3,841	3,669	1,991
Isoleucine	5,345	4,869	3,033
Leucine	8,733	8,794	4,435
Lysine	4,904	5,577	3,571
Methionine	2,725	2,889	1,435
Phenylalanine	3,003	6,106	1,762
Prolin	5,437	5,128	3,110
Serin	6,845	6,149	3,011
Threonine	5,825	4,915	2,946
Tryptophan	7.0	5.0	N.D.
Tyrosine	4,130	4,355	920
Valine	9,005	8,405	5,019
Citrulline	12	16	24
Creatine	1.5	N.D.	N.D.
Creatinine	8.2	2.9	3.9
GABA	4,526	5,146	6,973
Homoserine	103	110	62
Hydroxyproline	12	12	6.8
Ornithine	1,305	1,996	1,155
S-Adenosylmethionine	N.D.	N.D.	N.D.
β -Alanine	149	170	40

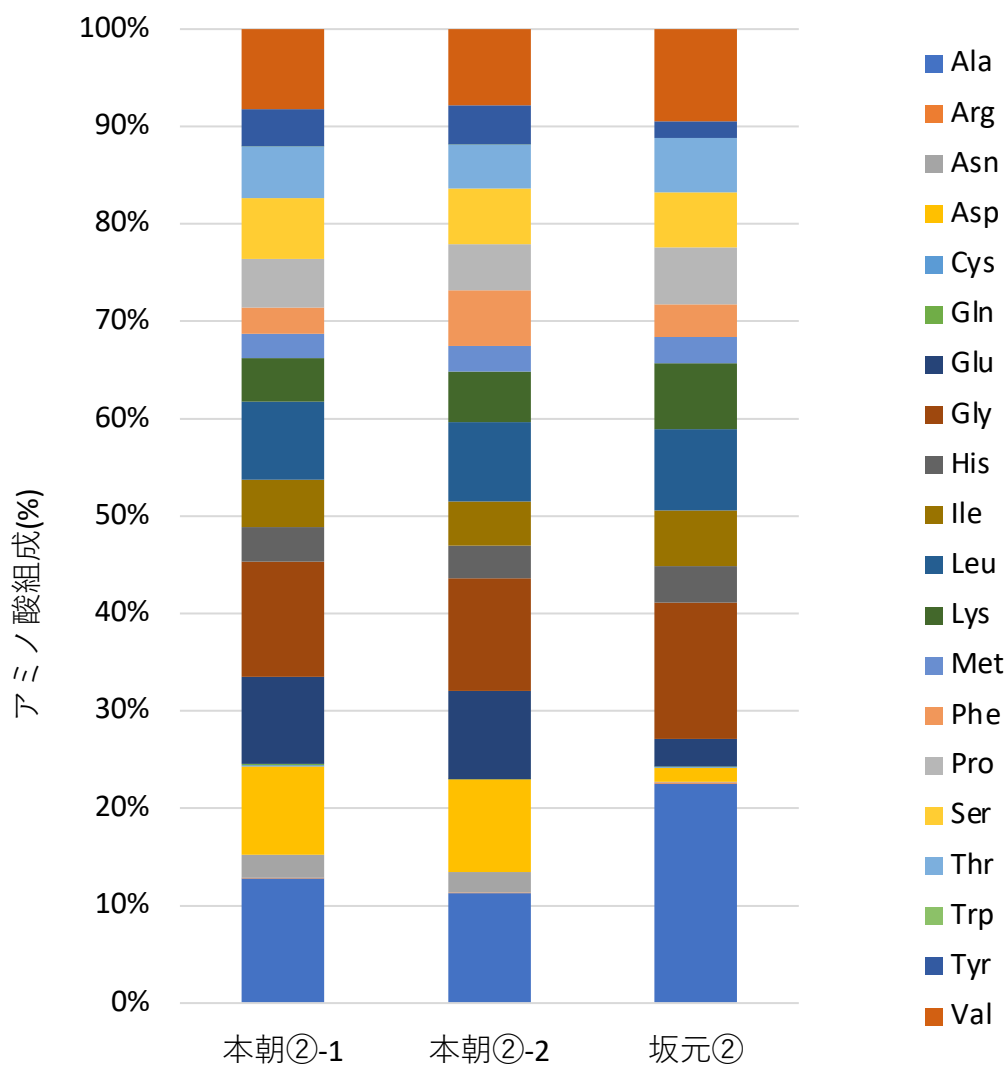


図12. 本朝②及び坂元②の仕込後199日目の酢もろみ上清の遊離アミノ酸組成 (メタボローム解析による)

表16A. 本朝②及び坂元②の仕込み後199日もろみ上清に検出されたペプチド

HMT DB化合物名	ピーク相対面積			ピーク面積比	
	本朝②-1	本朝②-2	坂元②	本朝②-1 /本朝②-2	本朝②-1 /坂元
Ala-Asn, Asn-Ala, Gly-Gln	4.2E-04	2.2E-03	N.D.	0.2	1<
Arg-Pro	4.8E-04	7.5E-04	N.D.	0.6	1<
Gly-Asn	5.6E-05	1.4E-04	N.D.	0.4	1<
Pro-Asn	2.3E-04	1.0E-03	N.D.	0.2	1<
Gly-Pro, Pro-Gly	1.3E-02	1.7E-02	3.7E-03	0.8	3.6
Pro-His	3.8E-04	3.7E-04	1.1E-04	1.0	3.4
His-Pro	5.3E-04	8.4E-04	2.0E-04	0.6	2.6
Pro-Asp	1.4E-03	1.7E-03	6.3E-04	0.8	2.2
Pro-Thr	5.1E-03	1.1E-02	2.8E-03	0.4	1.8
Pro-Val	2.6E-02	2.7E-02	1.4E-02	1.0	1.8
Pro-Ala	6.1E-03	2.0E-02	3.6E-03	0.3	1.7
Pro-Tyr	6.4E-04	1.2E-03	4.0E-04	0.5	1.6
Gly-Met, Met-Gly	1.1E-04	5.8E-04	7.1E-05	0.2	1.6
Pro-Ser	2.8E-03	9.3E-03	1.8E-03	0.3	1.6
Pro-Gln	1.1E-03	1.8E-03	7.4E-04	0.6	1.5
Val-Pro-Pro	2.5E-04	2.6E-04	1.7E-04	1.0	1.5
Ser-Tyr, Tyr-Ser	1.7E-04	6.1E-04	1.2E-04	0.3	1.4
Ile-Pro-Pro	1.6E-03	1.3E-03	1.2E-03	1.2	1.4
Arg-Gly, Gly-Arg	N.D.	2.2E-04	N.D.	<1	N.A.
Ala-Tyr, Phe-Ser, Tyr-Ala	N.D.	5.3E-04	N.D.	<1	N.A.
Asn-Lys, Lys-Asn	N.D.	1.6E-04	N.D.	<1	N.A.
Asp-Asp	N.D.	9.4E-05	N.D.	<1	N.A.
Asp-His, His-Asp	N.D.	1.9E-04	N.D.	<1	N.A.
His-Gln	N.D.	1.4E-04	N.D.	<1	N.A.
His-Glu	N.D.	6.9E-05	N.D.	<1	N.A.
Ile-Arg_divalent	N.D.	1.5E-04	N.D.	<1	N.A.
Trp-Ser	N.D.	2.1E-04	N.D.	<1	N.A.
Lys-Gln	N.D.	9.9E-05	N.D.	<1	N.A.
Val-Arg_divalent	N.D.	1.9E-04	N.D.	<1	N.A.
Lys-Pro	9.2E-04	1.3E-03	6.8E-04	0.7	1.4
Ser-Gly	6.5E-04	5.3E-03	4.8E-04	0.12	1.3

表16B. 本朝②及び坂元②の仕込み後199日もろみ上清に検出された候補ペプチド

HMT DB 化合物名	ピーク相対面積			ピーク面積比	
	本朝②-1	本朝②-2	坂元②	本朝②-1 /本朝②-2	本朝②-1 /坂元②
Pro-Glu	9.6E-04	1.2E-03	7.5E-04	0.8	1.3
Ile-Asp, Leu-Asp	1.5E-04	2.9E-04	1.2E-04	0.5	1.3
Ala-Gln	8.7E-05	2.0E-04	7.2E-05	0.4	1.2
Pro-Ile, Pro-Leu	1.9E-02	3.5E-02	1.6E-02	0.5	1.2
Gly-His, His-Gly	5.4E-04	2.0E-03	4.8E-04	0.3	1.1
Ile-Ser, Ser-Ile, Ser-Leu, Thr-Val, Val-Thr, Leu-Ser	4.2E-03	2.1E-02	4.2E-03	0.2	1.0
Asn-Gly	1.2E-04	5.3E-04	1.2E-04	0.2	1.0
Ser-His	3.0E-04	1.9E-03	3.0E-04	0.2	1.0
Ala-Asp, Asp-Ala	4.7E-05	1.1E-03	5.3E-05	0.04	0.9
Ile-Tyr, Leu-Tyr, Tyr-Ile, Tyr-Leu	1.5E-03	2.8E-03	1.7E-03	0.5	0.9
Gly-Phe, Phe-Gly	5.4E-04	2.0E-03	6.7E-04	0.3	0.8
Glu-Ser, Ser-Glu	8.4E-05	8.1E-04	1.1E-04	0.10	0.8
Gly-Gly	3.9E-04	2.2E-03	5.2E-04	0.2	0.7
Ser-Val, Val-Ser	7.1E-04	9.1E-03	1.0E-03	0.08	0.7
Ala-Ala	1.6E-03	2.4E-03	2.2E-03	0.7	0.7
Asn-Val, Val-Asn	3.4E-04	4.9E-04	5.1E-04	0.7	0.7
Gly-Val	5.2E-04	4.4E-03	8.2E-04	0.12	0.6
Tyr-Val, Val-Tyr	7.2E-04	1.6E-03	1.2E-03	0.4	0.6
Trp-Ile, Trp-Leu	2.8E-04	6.5E-04	4.5E-04	0.4	0.6
Thr-Glu	1.1E-04	8.8E-04	1.8E-04	0.12	0.6
Asn-Ser	1.9E-04	6.6E-04	3.3E-04	0.3	0.6
Asn-Ile, Asn-Leu, Ile-Asn, Leu-Asn, Val-Gln	7.5E-05	9.2E-04	1.3E-04	0.08	0.6
Asn-Thr, Ser-Gln, Thr-Asn	1.5E-04	2.2E-03	2.7E-04	0.07	0.6
Gly-Ala	3.5E-04	4.3E-03	7.3E-04	0.08	0.5
Trp-Val, Val-Trp	2.2E-04	7.5E-04	6.1E-04	0.3	0.4
Val-Asp	6.6E-05	7.7E-03	2.3E-04	0.009	0.3
Ala-Ser, Thr-Gly	6.5E-04	1.1E-02	2.4E-03	0.06	0.3

表16C. 本朝②及び坂元②の仕込み後199日もろみ上清に検出された候補ペプチド

HMT DB化合物名	ピーク相対面積			ピーク面積比	
	本朝②-1	本朝②-2	坂元②	本朝②-1 /本朝②-2	本朝②-1 /坂元②
Ala-Val, Ile-Gly, Leu-Gly, Val-Ala	3.5E-03	4.4E-02	1.3E-02	0.08	0.3
His-Thr, Thr-His	4.2E-05	9.3E-04	1.9E-04	0.04	0.2
Glu-Ile, Glu-Leu, Ile-Glu, Leu-Glu	1.2E-04	3.4E-03	5.6E-04	0.03	0.2
Leu-His	1.0E-04	2.8E-03	5.5E-04	0.04	0.2
Asn-Ile, Asn-Leu, Ile-Asn, Leu-Asn, Val-Gln	4.6E-04	6.9E-03	2.6E-03	0.07	0.2
Leu-Ile, Leu-Leu	3.0E-04	8.9E-03	1.9E-03	0.03	0.2
Ile-Gln, Leu-Gln	1.6E-04	5.7E-03	1.1E-03	0.03	0.14
Ile-Ala, Leu-Ala	3.1E-04	9.5E-03	2.5E-03	0.03	0.12
Ile-Val	1.0E-03	1.5E-02	8.7E-03	0.07	0.12
Ile-Thr, Thr-Ile, Thr-Leu, Leu-Thr	5.5E-04	1.6E-02	5.2E-03	0.03	0.11
Asp-Ile, Asp-Leu	8.4E-05	1.0E-02	1.4E-03	0.008	0.06
Val-His	N.D.	1.4E-03	2.9E-04	<1	<1
Val-Lys	N.D.	7.6E-04	2.7E-04	<1	<1
Tyr-Gln	N.D.	1.2E-04	8.4E-05	<1	<1
Thr-Asp, Asp-Thr	N.D.	1.9E-03	1.9E-04	<1	<1
Ser-Ser	N.D.	2.1E-03	2.0E-04	<1	<1
Lys-Ser, Ser-Lys	N.D.	5.7E-04	6.7E-05	<1	<1
Phe-Val	N.D.	1.0E-03	7.5E-04	<1	<1
Lys-Ala	N.D.	2.4E-04	1.3E-04	<1	<1
Gly-Lys, Lys-Gly	N.D.	8.8E-04	1.8E-04	<1	<1
Gly-Tyr	N.D.	1.1E-03	1.7E-04	<1	<1
Asp-Ser, Ser-Asp	N.D.	1.0E-03	6.4E-05	<1	<1
Gln-Thr, Thr-Gln	N.D.	1.5E-03	4.4E-04	<1	<1
Glu-Lys, Lys-Glu	N.D.	9.6E-05	6.6E-05	<1	<1
Ala-Tyr, Phe-Ser, Tyr-Ala	N.D.	3.2E-04	8.1E-05	<1	<1
Asn-Val, Val-Asn	N.D.	1.0E-03	1.5E-04	<1	<1

表17A. 本朝②-1及び本朝②-2で検出されたが坂元②で検出されなかった候補化合物

候補化合物	PubChem CID	相対ピーク面積			ピーク面積比	
		本朝②-1	本朝②-2	坂元②	本朝②-1 /本朝②-2	本朝②-1 /坂元②
Glucose 6-phosphate	5958	1.7E-03	1.3E-04	N.D.	13	1<
Kojic acid	3840	2.1E-03	4.2E-04	N.D.	5.0	1<
Ergothioneine	3037043	3.2E-04	1.5E-04	N.D.	2.2	1<
2,4-Diaminobutyric acid	134490	4.9E-04	2.5E-04	N.D.	2.0	1<
Muscimol	4266	5.1E-04	2.6E-04	N.D.	2.0	1<
N-Acetylglucosamine 1-phosphate	440272	3.7E-05	2.2E-05	N.D.	1.7	1<
Glycerol 2-phosphate	2526	1.8E-04	1.1E-04	N.D.	1.7	1<
Sorbitol 6-phosphate	152306	1.7E-04	1.1E-04	N.D.	1.5	1<
Tryptophane	1148	3.7E-04	2.7E-04	N.D.	1.4	1<
Azelaic acid	2266	6.9E-05	5.2E-05	N.D.	1.3	1<
Penicillamine	5852	2.8E-04	2.2E-04	N.D.	1.3	1<
Tropine	8424	8.5E-05	8.1E-05	N.D.	1.0	1<
Tartaric acid	444305	2.3E-04	2.2E-04	N.D.	1.0	1<
Glucaric acid	33037	1.1E-04	1.1E-04	N.D.	1.0	1<
myo-Inositol 2-phosphate	160886	2.1E-04	2.1E-04	N.D.	1.0	1<
Vanillic acid	8468	5.2E-05	5.3E-05	N.D.	1.0	1<
Trimethylamine N-oxide	1145	1.7E-04	1.9E-04	N.D.	0.9	1<
Pyridoxine	1054	9.1E-05	1.0E-04	N.D.	0.9	1<
Ophthalmic acid	7018721	1.9E-04	2.2E-04	N.D.	0.9	1<
Glycerol 3-phosphate	439162	9.8E-04	1.2E-03	N.D.	0.9	1<
Arg-Pro		4.8E-04	7.5E-04	N.D.	0.6	1<
Thiamine	1130	5.1E-05	1.0E-04	N.D.	0.5	1<
Gly-Asn		5.6E-05	1.4E-04	N.D.	0.4	1<
Pro-Asn		2.3E-04	1.0E-03	N.D.	0.2	1<
Ala-Asn						
Asn-Ala		4.2E-04	2.2E-03	N.D.	0.2	1<
Gly-Gln						
Pyruvic acid	1060	7.5E-04	4.5E-03	N.D.	0.2	1<
Citric acid	311	1.1E-03	8.4E-03	N.D.	0.13	1<

表17B. 本朝②-1及び本朝②-2において坂元②より著しく含量が多い候補化合物

候補化合物	PubChem CID	相対ピーク面積			ピーク面積比	
		本朝②-1	本朝②-2	坂元②	本朝②-1 /本朝②-2	本朝②-1 /坂元②
Asparagine	236	7.8E-02	7.1E-02	6.0E-04	1.1	131
Dyphylline	3182	1.2E-02	1.6E-02	3.8E-04	0.8	33
Glutamine	738	5.7E-03	2.0E-03	3.2E-04	2.9	18
Aspartic acid	424	3.5E-01	3.6E-01	2.7E-02	1.0	13
Mevalonic acid	134965	1.2E-03	9.6E-04	1.1E-04	1.2	11
5-Aminovaleric acid	138	9.0E-02	1.5E-02	9.3E-03	6.0	9.6
Lactic acid	612	9.3E-02	4.0E-02	1.2E-02	2.3	7.9
2-Hydroxybutyric acid	440864	3.5E-03	3.5E-03	4.5E-04	1.0	7.7
Gluconic acid	10690	2.2E-02	4.0E-02	3.2E-03	0.6	6.9
Glutamic acid	611	3.2E-01	3.2E-01	4.9E-02	1.0	6.6
Glycerol	753	8.3E-02	7.7E-02	1.3E-02	1.1	6.4
Gluconolactone	7027	9.3E-03	1.7E-02	1.5E-03	0.5	6.1
5-Oxoproline	7405	1.7E-01	1.4E-01	2.8E-02	1.2	6.0
Threonic acid	5460407	2.1E-03	1.8E-03	3.8E-04	1.2	5.6
O-Succinylhomoserine	439406	1.3E-03	1.0E-03	2.5E-04	1.3	5.4
4-Acetamidobutanoic acid	18189	1.4E-03	9.3E-04	2.6E-04	1.5	5.2
2-Aminoisobutyric acid	6119	1.3E-02	1.6E-02	2.7E-03	0.8	5.0
2-Aminobutyric acid						
Quinic acid	6657	6.6E-04	5.8E-04	1.4E-04	1.1	4.7
Tyrosine	6508	2.0E-01	2.1E-01	4.4E-02	0.9	4.5
3-Aminopropane-1,2-diol	1153	1.3E-03	2.1E-03	2.8E-04	0.6	4.5

表18. 本朝②の加熱前後の遊離アミノ酸含量及び遊離アミノ酸組成

アミノ酸	遊離アミノ酸(mg/100ml) (カッコ内は組成%)			
	米酢	黒酢	本朝②	
			非加熱	加熱後
Asp	4.9 (8.4)	22.0 (4.4)	110.0 (9.2)	170.0 (9.4)
Glu	5.1 (8.7)	30.0 (5.9)	130.0 (10.9)	200.0 (11.1)
Asn	1.3 (2.2)	0.5 (0.1)	22.0 (1.8)	33.0 (1.8)
Ser	2.9 (5.0)	32.0 (6.3)	79.0 (6.6)	120.0 (6.6)
Gln	< 0.1 (<0.2)	< 0.1 (<0.1)	0.2 (<0.1)	0.5 (<0.1)
His	0.8 (1.3)	2.8 (0.6)	38.0 (3.2)	58.0 (3.2)
Gly	0.3 (0.5)	41.0 (8.1)	79.0 (6.6)	120.0 (6.6)
Thr	1.6 (2.8)	28.0 (5.5)	57.0 (4.8)	86.0 (4.8)
Arg	7.8 (13.4)	3.4 (0.7)	24.0 (2.0)	37.0 (2.0)
Ala	5 (8.8)	99 (19.6)	160 (13.4)	240 (13.3)
Tyr	3.3 (5.7)	4.8 (1.0)	35.0 (2.9)	54.0 (3.0)
Cys-Cys	< 0.1 (<0.2)	< 0.1 (<0.1)	< 0.1 (<0.1)	< 0.1 (<0.1)
Val	3.1 (5.3)	53.0 (10.5)	110.0 (9.2)	160.0 (8.8)
Met	0.7 (1.1)	12.0 (2.4)	28.0 (2.3)	43.0 (2.4)
Trp	0.2 (0.4)	0.8 (0.2)	0.4 (<0.1)	0.4 (<0.1)
Phe	3.2 (5.5)	17.0 (3.4)	14.0 (1.2)	22.0 (1.2)
Ile	2.5 (4.3)	42.0 (8.3)	75.0 (6.3)	110.0 (6.1)
Leu	5.9 (10.1)	60.0 (11.9)	120.0 (10.0)	180.0 (10.0)
Lys	3.1 (5.3)	32.0 (6.3)	53.0 (4.3)	81.0 (4.5)
Pro	6.5 (11.2)	25.0 (5.0)	61.0 (5.1)	95.0 (5.3)
合計	58 (100)*	505 (100)*	1196 (100)**	1810 (100)**

*Gln及びCys-Cysを除いた合計,

*Cys-Cysを除いた合計

OPA/FMOC HPLC法によって分析した。

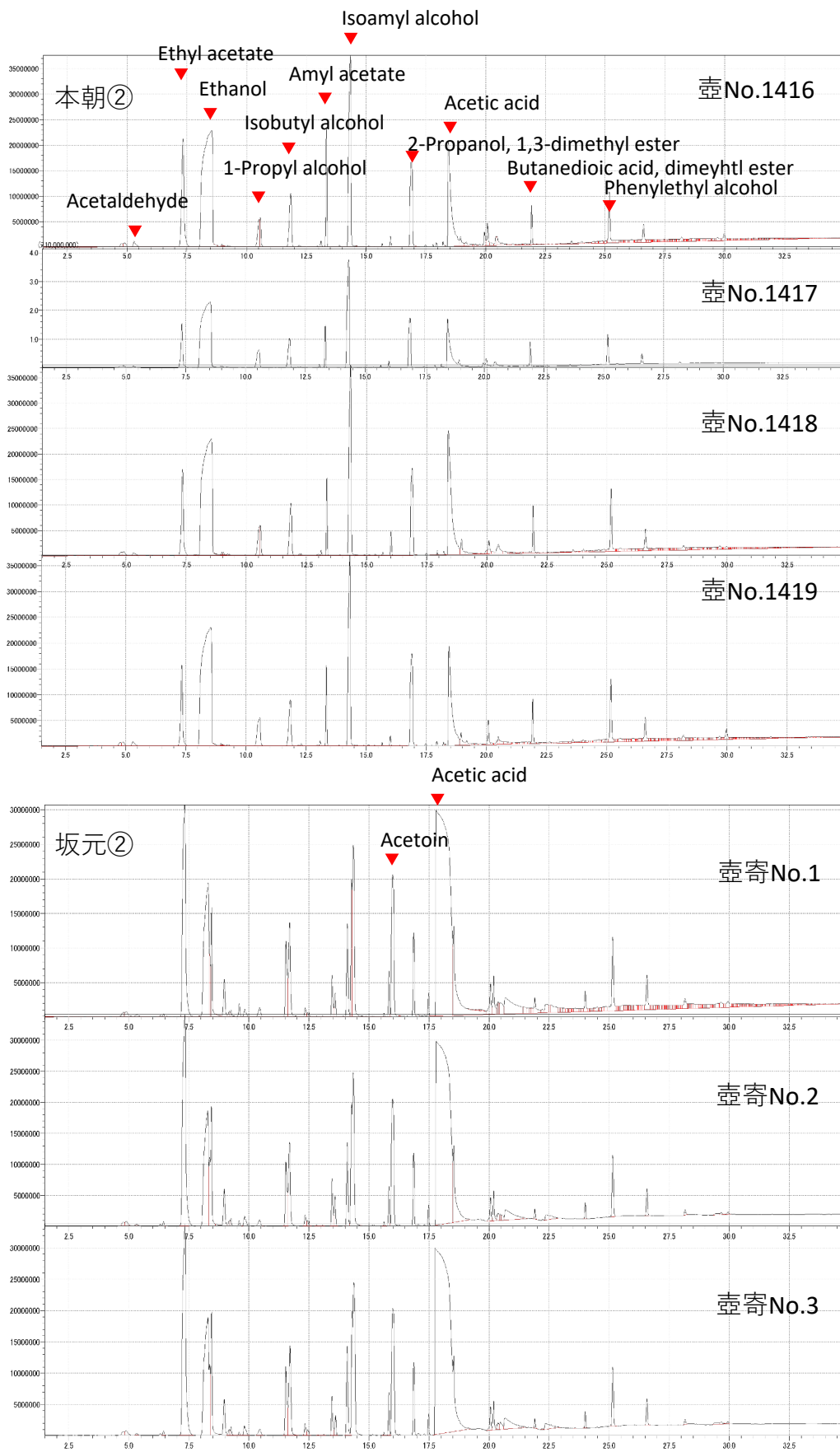


図13. 本朝②および坂元②のGC/MS分析によるクロマトグラム

表19. 本朝②および坂元②の仕込後199日もろみの香気成分

香気成分	濃度($\mu\text{g/g}$)*	
	本朝②**	坂元②***
アセトアルデヒド	130.5 \pm 3.2	57.93 \pm 12.45
酢酸エチル	49.31 \pm 8.32	458.5 \pm 128.7
1-プロピルアルコール	47.45 \pm 18.99	3.92 \pm 0.44
イソブチルアルコール	5.25 \pm 0.70	7.97 \pm 0.75
イソアミルアルコール	9.94 \pm 1.54	3.41 \pm 0.36
アセトイン	15.47 \pm 4.87	46.81 \pm 4.90

*平均 \pm 標準誤差, **n=4, ***n=3

表20A. 市販米酢に対する本朝②の味の差（補間加算値）

試料	酸味	苦味雑味	渋味刺激	旨味	塩味	苦味	渋味	旨味コク
市販米酢	8.79	3.32	0.37	-2.81	-8.1	0.35	0.5	-0.55
本朝②	2.79	2.25	1.53	-0.23	-3.65	0.28	0.28	0.15
本朝②(加熱)	3.31	3.54	2.07	-0.61	-1.97	0.5	0.41	-0.35
味の有無判定基準	-13≦	0≦	0≦	0≦	-6≦	0≦	0≦	0≦
官能検査結果	○	○	○	○	○	○	○	○
味の有無判定結果	○	○	○	○	○	○	○	○

表20B. 市販米酢に対する本朝②の味の差（補間差分値）

試料	酸味	苦味雑味	渋味刺激	旨味	塩味	苦味	渋味	旨味コク
市販米酢	0	0	0	0	0	0	0	0
本朝②	-6	-1.07	1.16	2.58	4.45	-0.07	-0.22	0.7
本朝②(加熱)	-5.48	0.22	1.7	2.2	6.13	0.15	-0.09	0.2

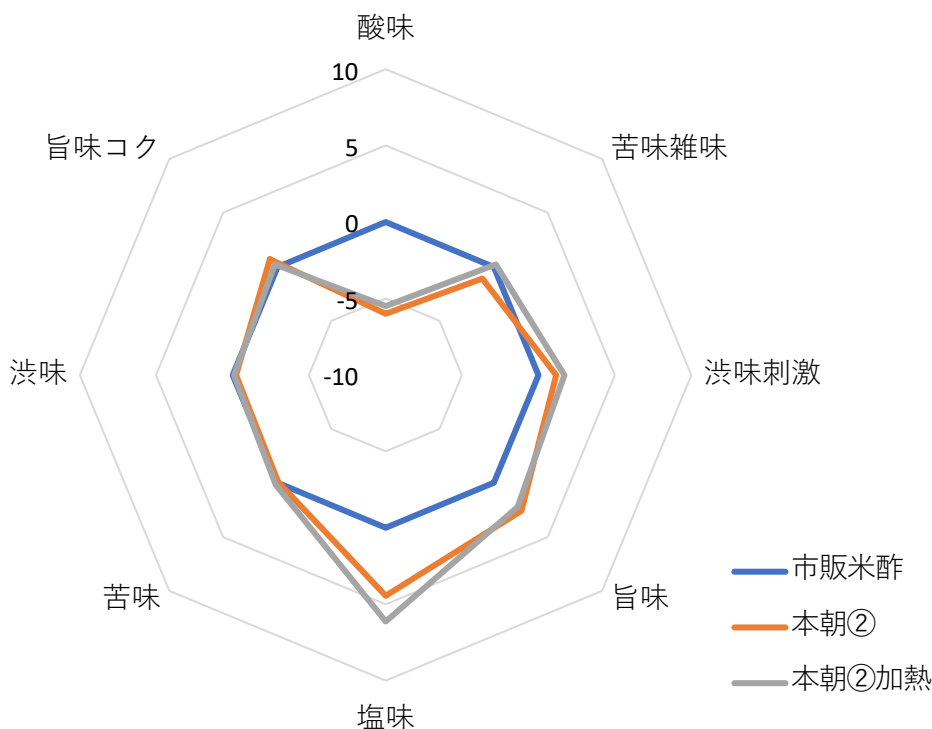


図14. 市販米酢に対する乳酸発酵液（本朝②）の味の差（補間差分値）

第4章 江戸期の酢の調味特性

1. 緒言

第3章において、江戸期書物に記載されている酢の製造法によっては、現代の酢とは成分が大きく異なる酢となることがわかった。現代の酢は酢酸を主成分とするが、江戸期には、乳酸の酸味を主体とした乳酸発酵液がつくられていた可能性が示唆された。酢酸と乳酸は共に酸味を呈するが、酸味の質には違いがあり、酢酸は刺激的臭気のある酸味であるのに対して乳酸は渋味のある温和な酸味を持つといわれている⁸⁵⁾。また、現代の食酢は、乳酸菌と酵母の発酵に加えて酢酸菌の発酵を経て得られるが、江戸期の製造法では乳酸菌と酵母の発酵止まりであるため、第3章で示した通り、酸成分以外にもアミノ酸や香気成分に大きな違いがあった。そのため、江戸期に作られていた酢やそれを使った料理は、現代のものとは味と香りが大きく異なっていたと考えられる。

現代においては、酒つまりエタノールから酢酸発酵により作られる酢酸を主成分とする調味液が酢と呼ばれている⁸⁶⁾。それは世界共通の考え方で、酸味調味料=酢 (Vinegar) との認識であるが、実際には酸っぱい食品はレモンやヨーグルトなどいくつもあり、食品に含まれる有機酸は、酢酸の他クエン酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸、酒石酸など多種多様である。

日本では、古来から書物に酢の品質についての記述が見られる。例

えば、黒白精味集²⁰⁾の「こけら鮓」での「酢つよき酢よし」や素人包丁の「極上の酢に塩，しょうゆを少し入れて」などの記載からは，酸味の強弱や酢の品質についても様々であったと伺える。さらに本朝食鑑⁵¹⁾において、「その色は，濃い酒のようで，味は甘くて甚だ酸い」と甘くてとても酸っぱいとの表現や「中原は修製の妙を得て，異香，奇味がある」と書かれており，当時は中原の酢は異質の酢であったことが伺える。

乳酸の呈する酸味は古くから日本料理の中でも馴染みの深い味として扱われてきた。一般に調理における乳酸の酸味利用は，料理において古くから利用されてきた。例えば，沢庵漬けやすぐき漬けなどの野菜の漬け物や，鮎鮓などのナレズシやなど，古くから乳酸の酸味を利用している発酵食品が多く存在する⁸⁷⁾。その中でも，スシは，奈良期には木簡などに記されていたことから，古くからある料理であることがわかる。最初は魚の保存食として，飯と米と魚と一緒に漬け込んで乳酸発酵させた「熟れずし」がすしの発祥と言われている。その後，乳酸発酵させる代わりに，炊いたご飯に酢を混ぜ合わせて酸味付けする「早すし」と言われる料理法が開発された⁸⁸⁾。その後，江戸中期には尾張で酒粕を用いた粕酢が多くつくられるようになり，粕酢を使っていたにぎり寿司ブームへと繋がった。すしの歴史をみると早すしと呼ばれる酢を添加してつくるすしよりも，ナレズシや生成（なまなれ）など乳酸発酵によるすしの歴史はずっと古いことがわかる。赤野は，保存を目的とした乳酸菌による乳酸発酵からお酢の酸味を味わ

うための酢酸菌による酢酸発酵への転換が歴史的流れであると述べている³¹⁾。

スシの語源は「酸し」といわれる⁸⁹⁾ように、当時は酸味さえ呈すれば酢と表現していた可能性が考えられる。江戸期中期以前までは、乳酸発酵で作られる馴れずしが主であった⁹⁰⁾ことから、乳酸の味は当時の人々にとって馴染みのある酸味であったであろうと想像される。したがって、乳酸の酸味を主体とした調味料を酢と呼び、料理に使っていても不思議はないと思われる。

相州中原の酢は、和泉酢の流れを汲み、駿州善徳寺の酢と共に名前を馳せた酢である。中原酢は、徳川家康に美味な酢と認められて毎年江戸城に上納していたが、ある年に京都職人によって製法を改良したところ、今までの田舎風の中原酢が良かったと上納を絶たれてしまったことが、大野誌に記されている⁹¹⁾。つまり、元々の中原酢は当時の一般的な製法によるものであったが、京都の製法とは大きく異なっていたことが伺え、中原の酢が乳酸発酵の酢であったと考えられる。

明治 38 年に刊行された薬学雑誌 286 号⁹²⁾に、当時の食酢の成分分析値が掲載されている。その中に、揮発酸が 0.5%程度と低く、不揮発酸の数値が 1.5%以上と高い食酢が 1 点みられる。他の 11 点の食酢は、揮発酸が総酸の大部分を占めており、酢酸を主成分とする食酢であることがわかるが、それらの製品とともに不揮発酸が主体の米酢が記載されていることは、当時不揮発酸が主体の酢が存在していたこ

とを表している。この不揮発酸が乳酸かは不明であるが、第 2 章及び第 3 章で述べた通り、江戸期書物に記載されている酢製造法の検討から江戸期には乳酸を酸味の主体とする乳酸発酵物が酢として作られていた可能性が考えられることから、この明治期の不揮発酸の酢も乳酸が主体であった可能性が高いと思われる。つまり、少なくとも江戸期までは乳酸の酢が作られていたが、明治期にはほとんど姿を消したことを示唆していると考えられる。

しかし、乳酸を酸味の主体とする酢が料理にどのように使われていたかについては、記録が全く見られないため不明である。

そこで本章では、江戸期に存在したと考えられるこの乳酸発酵液が、実際に酢として料理に使われていたかを考察するための情報を得ることを目的として、第 3 章で製造した本朝酢及び本朝酢を使った料理の官能的特性を調べた。また、本朝酢の加熱調理及び和え物における調味効果を考察するために、本朝酢を加熱した際の酸度の変化及び酢存在下での食材のグルタミン酸量の増加についても調べた。

2 実験方法

2-1 官能評価

官能評価は、東京農業大学「ヒトを対象とする実験・調査等に関する倫理委員会」の承認を得て行った。（承認番号 2114）

2-1-1 パネラー

和食，洋食，中華，家庭料理と，各分野で長い経験を持つ料理熟練者 19 名を対象に官能評価を行った。パネラーの専門分野の内訳は以下の通りである。

天ぷら 3 名，寿司 2 名，精進料理 3 名，家庭料理 1 名，フレンチ 2 名，洋食ソムリエ 1 名，中華 5 名，料理教室 2 名

2-1-2 酢

江戸期書物製法に従って製造した乳酸を主体とした酢としては，第 3 章の本朝②を使用した。現代の酢としては，市販米酢（ミツカン製）を用いた。

2-1-3 試料調製

酢そのもの，酢調味料として煎り酢及び酢味噌，酢料理としてすし飯及び鶏ささみの酢煎りを評価用の試料とした。試料調製法は以下に

記した。

①酢そのもの

本朝②は、仕込後 199 日のもろみをろ過して清澄にした上清を用いた。酢に何も加えず、そのままを使用した。

②煎り酢

酢 45 ml, 酒 15 ml, および塩 3 g を小鍋に合わせて火にかけ、沸騰したら火から下ろして冷ました。

③酢味噌

西京白味噌 60 g, 砂糖小さじ 1, 及び酢 30 ml を小鍋で合わせて、弱火で艶が出るまで練った。

④すし飯

米 400 ml を水 15% 増しの水加減で炊飯した後、酢 40 ml に塩小さじ 1/2 (1.5g) を溶かしたものを加えて全体を混ぜ合わせ、団扇で冷ました。

⑤鶏ささみの酢煎り

ささみ (50 g) は小さく切り、薄塩を振り、テフロン加工のフライパンで全体を焼いた。ある程度火が入ったところで火を弱め、酢 15 ml を加えて全体にからめながら、水気が無くなるまで煎った。

2 - 1 - 4 評価方法

試料①, ②, ③は 20 ml 容量の蓋付きプラスチック製カップに 10ml

入れた。試料④及び⑤は、90 ml 容量の蓋付きプラスチック製カップに 20 g ずつ入れた。

テイスティングマット（図 15）にそれぞれの試料を置いてパネラーに提供した（図 16）。

パネラーには、香りはそれぞれの試料のにおいを嗅いでもらい、味はスポイトで口に入れて味わって、味と匂いを評価してもらった。各項目において、回答シート上（図 17）に記入してもらった。

においに関する項目は、①良い香り、②悪い香り、③酸っぱい香り、④ムレ香、⑤穀物の香り、の 5 つの項目とした。この中からパネラーが感じた項目を 1 つまたは複数選んでもらい、それぞれの項目について選んだ人数をカウントした。

味に関しては、酸味の強さ、酸味の刺激、うまみの強さの 3 項目ごとに 5 段階の評価尺度を設定し、Visual Analogue Scale 法にて調べた。すなわち、各項目について、両端を「弱い」及び「強い」とした 10cm の線分上で、自分が感じた感覚強度に該当する位置にチェックをしてもらい、「弱い」からチェックまでの相対的な長さを感覚強度とした。

2 - 2 酸度の測定

2 - 2 - 1 試料

先の官能評価に用いた本朝②、及び市販黒酢（坂元醸造株式会社製）

を用いた。

2-2-2 酢の加熱

本朝①及び市販黒酢それぞれ 100 ml を 1L 容ステンレスビーカーに入れ，IH ヒーターで 10 分間加熱した。2 分間おきに 8 ml をサンプリングし，10 倍希釈した。

2-3 食材エキスのインキュベート

2-3-1 試料

食材として，マイタケ（秋田産，菌床栽培），シイタケ（新潟産，菌床栽培，雪国まいたけ）をスーパーマーケットで購入し使用した。

2-3-2 エキス調製法

各試料の可食部 30 g に蒸留水 60 ml を加えて電動ミキサーでホモジナイズした。これをろ紙でろ過して清澄なエキスを得た。

2-3-3 インキュベート

水，市販米酢（ミツカン），本朝②，およびこれらの各 10 ml に 0.5 g の食塩を溶解した 0.5%食塩サンプル 0.1 ml を 0.4 ml の食材エキスと混合した。これらをエッペンチューブに 1ml ずつとり，40°C の恒温槽にて 60 分間インキュベートを行った。沸騰湯浴 15 分間にてイ

ンキュベートを停止し、遠心分離にて得た上清はグルタミン酸測定サンプルとした。

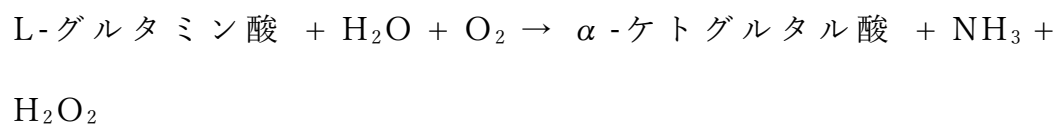
2-4 L-グルタミン酸の測定

遊離 L-グルタミン酸の測定は、L-グルタミン酸測定キット「ヤマサ」NEO で行った。

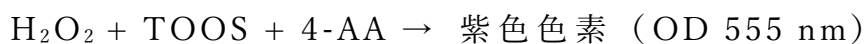
2-4-1 測定原理

試料に R1 酵素試薬液を添加すると、アスコルビン酸オキシダーゼの作用で試料に含まれるアスコルビン酸（ビタミン C）が除かれる。続いて R2 酵素試薬液を添加すると、L-グルタミン酸は L-グルタミン酸オキシダーゼの作用で酸化され、過酸化水素を生成する（1）。生成された過酸化水素からペルオキシダーゼの作用による TOOS と 4-アミノアンチピリンとの酸化縮合反応で紫色色素が生成される（2）。この紫色の吸光度（OD 555 nm）から試料中の L-グルタミン酸濃度を定量することができる。

1. L-グルタミン酸オキシダーゼの酸化反応



2. ペルオキシダーゼによる紫色色素形成



2 - 4 - 2 操作方法

試料，標準液(キットに添付の 250mg/L グルタミン酸標準液を蒸留水で 5 倍希釈したもの)，蒸留水を 96 穴マイクロプレートに 10 μl 分注し，R1 酵素試薬液を 90 μl 分注して混和し，室温で 20 分間静置した。続いて R2 酵素試薬液を 90 μl 加えて混和した。濃色の試料の測定では，試料の色が吸光度に影響する可能性があるため，試料色ブランクとして試料 10 μl と蒸留水 180 μl を混合した。室温で 20 分間静置後，蒸留水を対照にしてコロナマルチグレーティングマイクロプレートリーダー SH9000Lab (日立ハイテクサイエンス社製)で OD555 nm を測定した。

2 - 4 - 3 計算方法

試料溶液のグルタミン酸濃度は，OD555nm 測定値にから下式により算出した。

$$\text{L-グルタミン酸 (mg / L)} = (\text{A} - \text{B} - \text{R}) / (\text{S} - \text{R}) \times 250 \times \text{希釈倍率}$$

3. 結果及び考察

3-1 本朝酢および本朝酢を使った料理の官能特性

江戸期に作られていたと考えられる乳酸を酸味の主体とした酸味調味料(本朝酢)と現代の酢酸を主体とした酢(市販米酢)そのもの、およびそれらを使って調理した料理について官能評価を行うことで、本朝酢と食酢の官能特性の違い及びそれらの調味特性の違いを調べた。

表 22 に、それぞれの酢及びそれらを用いた料理の香りについて料理熟練者により官能評価を行った結果を示した。酢そのものについては、全ての項目において、本朝酢と米酢の両方で良い香りと感じたパネラーが多かった。しかし、煎り酢に関しては、本朝酢では 19 人中 5 人が悪い香りと感じていた。本朝酢においては、酸っぱい香りと穀物香で特徴がみられた。酸っぱい香りは、本朝酢ではどの試料においても大きな違いがみられなかった。それに対して揮発酸である酢酸を多く含む米酢では、加熱していない酢そのものでは「感じる」と答えたパネラーが多かったが、加熱を行った料理では、酸っぱい香りとの回答が少なくなる傾向がみられた。しっかりと煎りつける「ささみ酢煎り」では、その傾向が特に強かった。このことから、米酢を使用した料理では、加熱によって酸が揮発したことにより酸っぱい香りが弱くなったことが示唆された。穀物香については、米酢での回答は少な

かった画、本朝酢で多くのパネラーが感じたとは回答していた。香りに関するコメント（表 23）では、本朝酢そのものはワイン、紹興酒、イブリガッコ、日本酒の香りに似ているとの記述が見られたことから、本朝酢に感じられた米の香りや発酵香を多くのパネラーが穀物香と回答していたと考えられた。

図 18 には、それぞれの酢及びそれらを用いた料理の味についての料理熟練者の官能評価結果を示した。酸味の強さ及び酸味の刺激は、ささみ酢煎り以外の「そのもの」、「煎り酢」、「酢味噌」、「すし酢」については、本朝酢は米酢よりも有意に弱いと評価された。しかし、しっかりと加熱するささみ酢煎りでは、有意差はないものの、逆に本朝酢の方が米酢よりもやや強い傾向を示した。うま味に関しては、いずれの試料においても本朝酢と食酢でほとんど差がみられなかったが、このことから、本朝酢は食酢よりも、酸味に対してうま味が相対的に強いことが示唆された。乳酸酢に対する全体のコメントを表 24 に示した。それぞれの結果でしめされているように、香りに特徴があることを感じたコメントが多く、その香りに合わせて、匂いの強い羊肉や、豆板醬に合わせるなど料理人ならではの意見で、乳酸酢の可能性を感じさせてくれた。

これらの結果から、本朝酢そのものは、米酢と比較して酸味が弱くうま味が強く、穀物香を有するという官能特性を持つことがわかった。しかし、本朝酢で酢煎り調理した場合には、酸味の強さ及び酸味の刺

激が食酢の場合よりも強いと評価されたため、本朝酢の調味特性は、酢煎りのような加熱調理において特徴的であることが示唆された。

3 - 2 加熱による酸度変化

前述の通り、本朝酢は食酢よりも酸味が弱いにも関わらず、酢煎りにおいては、本朝酢を使った方が食酢を使ったものより酸味が強くなったが、これは酢の酸味成分の違いによると推定される。すなわち、食酢の主成分である酢酸は揮発酸であるのに対して、本朝酢の酸味の主体は不揮発酸の乳酸であるため、酢煎りのような加熱調理においては、両者には酸度の変化に違いがあることが予想される。そこで、本朝酢と食酢を加熱した際には、それらの酸度はどのように変化するかを比較した。

それぞれの酢 100ml を 10 分間加熱した際の酸度の変化を図 19 に示した。加熱前の本朝酢の酸度は 1.84% であり、米酢の酸度 4.3% に比べて 1/2 ほどの低さであった。加熱に伴って食酢と本朝酢の両者とも酸度は徐々に上昇したが、本朝酢の方が酸度の上昇が明らかに大きいことがわかった。酢酸は揮発酸であるが、沸点は 118°C であるため、水よりは揮発しにくいものの、加熱時間に伴って酢酸と水がともに徐々に揮発したため、酸度は緩やかに上昇したと考えられた。一方本朝酢では、およそ 10% 含まれるエタノールが速やかに揮発することに加えて、乳酸をはじめとする不揮発酸が加熱時間に伴って濃縮されていったことで、酸度は著しく上昇したと考えられた。加熱 8 分後には本朝酢の酸度は約 2 倍となって食酢の酸度と並び、10 分後には本朝酢の方が食酢よりも高い酸度となった。この結果は、酢煎りの官

能評価において酸味の強さ、酸味の刺激が強いと評価されたことを裏付けるものと考えられる。

3-3 食材中のグルタミン酸量増加に及ぼす酢の影響

前述の官能評価の結果において、酢味噌や酢煎りにおいては、本朝酢を使ったものの方が市販酢よりもうま味がわずかに強い傾向がみられた。これらは酢を食材と合わせて加熱した料理であるため、感じられたうま味には酢自体のうま味だけでなく食材のうま味も影響していると推察される。先行研究⁹²⁾において、エノキタケ、マイタケ、シイタケなどのきのこは、酸性下（pH 3）において pH 5 または pH 6 の時よりも高いタンパク質分解酵素活性やペプチド分解酵素活性を示すことが見いだされた。そこで、シイタケおよびマイタケの酢料理を想定して、各きのこのエキスに 1/5 量の酢および 1% 食塩を加えて温めたときに、きのこの酵素が作用してグルタミン酸が増加するかを調べ、結果を図 20 に示した。

シイタケエキスまたはマイタケエキスに本朝酢を添加した際は、グルタミン酸濃度が市販米酢を添加したときよりも 3 倍以上高くなったが、これは乳酸酢に含まれるグルタミン酸が市販酢よりも著しく多いことが原因である。

加熱前と後のグルタミン酸量の差は、インキュベート中に酵素作用で生成したグルタミン酸と考えられる。この差は、シイタケにおいて

は市販食酢を加えたときよりも本朝酢を加えた時の方が大きかったことから、本朝酢の方が食酢よりもシイタケにおけるグルタミン酸生成に関与する酵素の活性を高める可能性が示唆された。また、食塩と酢の両方添加の方がグルタミン酸の増加量が若干大きい傾向も見られた。

しかし、シイタケとマイタケのいずれにおいても、インキュベートでのグルタミン酸の増加はそれほど大きいものではなく、酢の存在下においてもわずかに高まった程度であったため、実際の調理でうま味が強まるかどうかは不明である。食材ごとに、インキュベートによるグルタミン酸増加の程度は様々であるため、他にもっと効果的に酢の存在下でグルタミン酸量が増加する食材があるかどうか、さらなる検討の余地がある。

4. 小括

江戸期書物に従って製造した酢（本朝酢）の調味効果について検討を行った。本朝酢及び本朝酢で調味した料理の味及び香りについての官能評価を料理熟練者により市販米酢を対照として行った結果、本朝酢そのものは、米酢より酸味が弱く、香りは米酢とは違って穀物香を有する特徴があることがわかった。しかし酢の加熱料理である酢煎りについては、本朝酢で調味したもののほうが酸味の強さ及び酸味の刺激が強いと評価された。そこで本朝酢を加熱したときの酸度の変化について市販黒酢と比較を行った結果、本朝酢は、加熱によって酸成分が濃縮され、酸度が黒酢と同等にまで上昇することが確認された。従って本朝酢は、そのものは酸味が弱いですが、加熱調理において十分な酸味付けができる調味料であると考えられた。また、うま味成分のグルタミン酸含量が高く、香りも特徴的であることから、本朝酢は江戸期においては現代の食酢とは異なる使われ方をしていたと推察された。本朝酢は、酸味の主体が乳酸という不揮発酸であることから、特に加熱調理に適した酢として用いられていた可能性が示唆された。

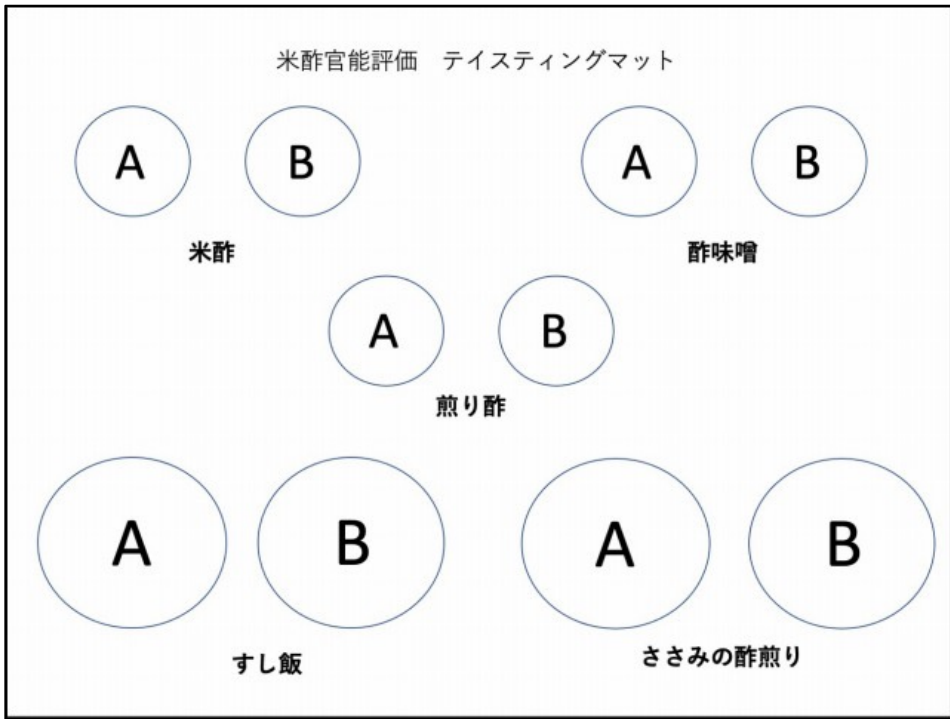


図15. テイスティングマット



図16. 官能評価サンプル

		香り	味			利用の可能性	コメント
			酸味の強さ	酸味の刺激	うまみの強さ		
米酢	A	いい香り 悪い香り 酸っぱい香り ムレ香 穀物の香り ()	1 2 3 4 5 6 弱 強	1 2 3 4 5 柔らかい 刺すような	1 2 3 4 5 6 弱 強	試料A 試料B 両方なし	
	B	いい香り 悪い香り 酸っぱい香り ムレ香 穀物の香り ()	1 2 3 4 5 弱 強	1 2 3 4 5 柔らかい 刺すような	1 2 3 4 5 弱 強	試料A 試料B 両方なし	
煎り酢	A	いい香り 悪い香り 酸っぱい香り ムレ香 穀物の香り ()	1 2 3 4 5 6 弱 強	1 2 3 4 5 柔らかい 刺すような	1 2 3 4 5 6 弱 強	試料A 試料B 両方なし	
	B	いい香り 悪い香り 酸っぱい香り ムレ香 穀物の香り ()	1 2 3 4 5 6 弱 強	1 2 3 4 5 柔らかい 刺すような	1 2 3 4 5 6 弱 強	試料A 試料B 両方なし	
酢味噌	A	いい香り 悪い香り 酸っぱい香り ムレ香 穀物の香り ()	1 2 3 4 5 6 弱 強	1 2 3 4 5 柔らかい 刺すような	1 2 3 4 5 6 弱 強	試料A 試料B 両方なし	
	B	いい香り 悪い香り 酸っぱい香り ムレ香 穀物の香り ()	1 2 3 4 5 6 弱 強	1 2 3 4 5 柔らかい 刺すような	1 2 3 4 5 6 弱 強	試料A 試料B 両方なし	

図17 官能評価回答シート

表22. 料理熟練者による酢及び酢を用いた料理の香りの評価

試料	良い香り		悪い香り		酸っぱい香り		ムレ香		穀物香	
	本朝酢	米酢	本朝酢	米酢	本朝酢	米酢	本朝酢	米酢	本朝酢	米酢
そのもの	8	4	2	0	2	14	4	2	5	1
煎り酢	3	8	5	1	0	8	7	2	4	1
酢味噌	9	7	0	1	3	8	0	0	7	2
すし飯	4	5	0	1	1	6	2	1	10	4
ささみ酢 煎り	10	9	1	1	1	2	0	2	3	1

*19名中、感じると回答した人数

②、③、⑤は加熱料理

表23. 料理熟練者による酢及び酢を用いた料理の香りの評価：
 香りに関するコメント

試料	本朝酢②	市販米酢
そのもの	<ul style="list-style-type: none"> ・ワイン様 ・紹興酒様 ・イブリガッコ ・日本酒様 	<ul style="list-style-type: none"> ・林檎グレープフルーツ様 ・シャープな香り ・ピクルス様
煎り酢	<ul style="list-style-type: none"> ・干し草またはわら様 ・まろやか ・糠漬け様 	<ul style="list-style-type: none"> ・あんず様 ・白ワインビネガー様
酢味噌	<ul style="list-style-type: none"> ・せんべい様 ・醤油様 	<ul style="list-style-type: none"> ・甘い香り
すし飯	<ul style="list-style-type: none"> ・あまりしない ・瓜様 	<ul style="list-style-type: none"> ・米様
ささみ酢煎り	<ul style="list-style-type: none"> ・感じない ・香ばしい ・お肉の香り 	<ul style="list-style-type: none"> ・感じない ・お焦げ ・甘い香り

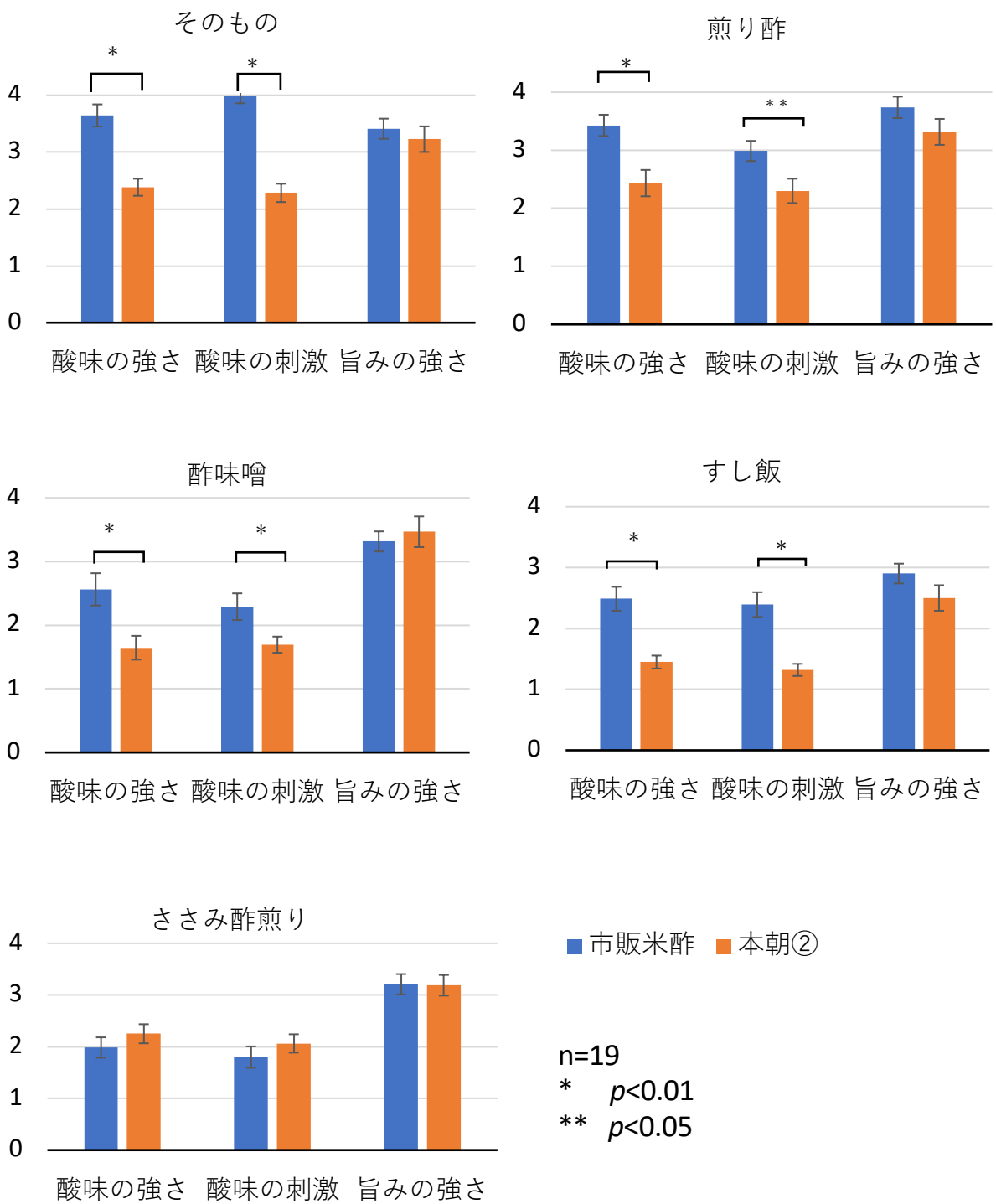


図18. 料理熟練者による酢及び酢を用いた料理の味の評価
各項目の感覚強度はビジュアルアナログスケール法にて調べた。

表24. 乳酸酢に対する各ジャンル料理熟練者からのコメント

試料	ジャンル	本朝酢に対する感想・コメント
そのもの	フレンチ	<ul style="list-style-type: none"> ・香りがよい ・花のようなフローラルな感じ ・味わいは少なく感じた
	精進	<ul style="list-style-type: none"> ・苦味を感じた ・ワインぽい香りがした ・好みに分かれそうという印象
	中華 和食	<ul style="list-style-type: none"> ・紹興酒に似ている ・苦味を感じた ・酒感がつよい
煎り酢	フレンチ 精進	<ul style="list-style-type: none"> ・香りが強いので羊などマリネに使う ・米の感じや少し白ワインのような香りがした ・クセが少しあった
	中華 和食	<ul style="list-style-type: none"> ・香りや味にクセを感じる ・うま味を強く感じた
	フレンチ 精進 中華 和食	<ul style="list-style-type: none"> ・白身の肉に合わせるソース ・まろやかで魚などに合いそうだと思った ・Aは豆板醤などと合わせて緬用のスープに使う ・酢味噌として仕上がっていると思う ・和え物に普通に使える
すし飯	フレンチ	<ul style="list-style-type: none"> ・ほのかな酸で米の味（うまみ）をより感じることが出来た
	精進	<ul style="list-style-type: none"> ・さっぱり印象 ・すし飯には薄く、アルコールを感じた
	中華 和食	<ul style="list-style-type: none"> ・あんかけ系にいい ・米の香りが引き立っていた
酢煎り	フレンチ	<ul style="list-style-type: none"> ・とりの味が引き立つ ・香りよりは香ばしい ・肉のマリネ香りつける
	精進 中華 和食	<ul style="list-style-type: none"> ・口に入れてすぐに酸味を感じた ・前菜や炒め物など幅広く使えるイメージ ・味がキリッと締まり今までの本朝酢の独特な香りは感じられなかった。

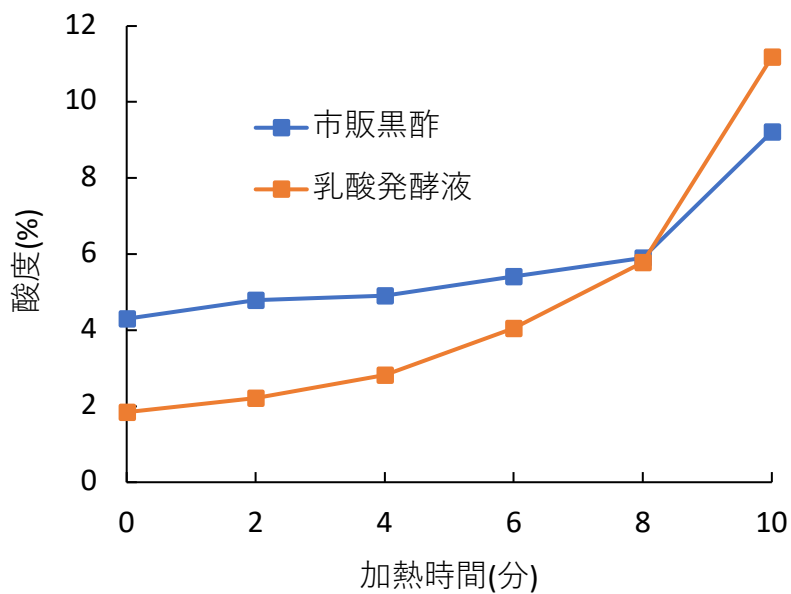


図19. 黒酢及び乳酸発酵液の加熱時における酸度の変化

市販黒酢及び乳酸酢本朝①それぞれ100mlを1L容ステンレスビーカーに入れて、IHヒーターの中の下の強さで加熱した。0分から10分まで2分おきに8mlをサンプリングし、10倍希釈後、酸度を測定した。

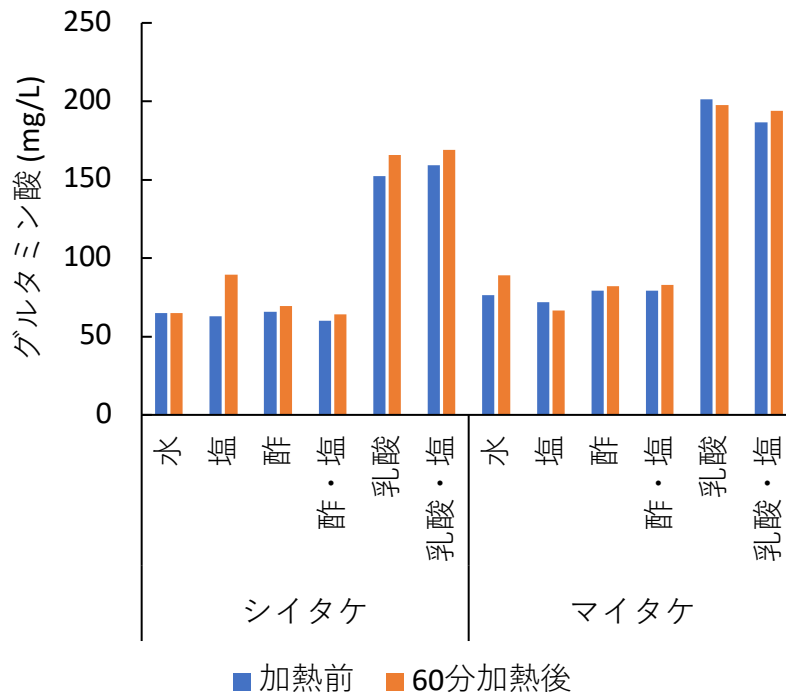


図20. しいたけエキスまたはまいたけエキスの加熱による遊離グルタミン酸増加に及ぼす食塩、市販米酢、乳酸発酵液(本朝酢)影響

食塩1%添加、米酢20%添加、食塩1%添加+米酢20%添加、本朝酢20%添加、本朝酢20%添加+食塩1%添加において40℃で60分間加熱後、遠心分離上清の遊離グルタミン酸量を測定した。

総括

江戸期は、醤油、味噌、みりん、酒、酢など醸造調味料が発展した時期といわれている。醸造技術の向上や工業化などが進んで、多くの人が使用できるようになり、結果料理の発展につながったのだろう。申請者が料理人として江戸期の料理を再現する中で、江戸料理本の当時の分量で再現を行うと、おいしい料理ができることはほとんど無く、調味料の調整などが必要であった。江戸期は調味料自体が違うのではないかという疑問を抱いたことが、この研究の出発点となった。醸造調味料の中でも特に酢は料理に酸味を与えるだけでなくコクをあたえ、また、酸の特性として、筋肉繊維を柔らかくしたり食材の色彩をよくするなど、幅広い調理特性が他の調味料にはない特徴となっている。

江戸期の料理本から酢の出現頻度を調査した結果、酢は醤油より多く出現していた。また現代の酢の使い方と比較しても、江戸期には酢が重要な調味料であったと考えられた。現代では、刺身などの魚料理は醤油で味付けすることが一般的であるが、江戸期では、なますや刺身などの魚料理には、酢が最もよく使われる調味料であった。江戸期書物には、122種類の合わせ酢が出現し、そのうち61種類が酢味噌であった。それらの中には現代では見られなくなった種類の合わせ酢も多くみられた。それは、醤油の普及によって合わせ酢の利用が減ったためと考えられるが、食の多様性が進む現代では、合わせ酢は再度注目するに値すると思われ、料理人としてそ

の利用法をもっと考えていきたい。

江戸期の酢料理で最も特徴的であったのは、「すいり」を代表とする酢の加熱料理であった。酢を加えてから煮る方法と、煮た後に酢を加える方法、その他、生の魚に熱くした酢をかける方法などいくつかの調理法が見られた。フランス料理や中華料理では、酢を加熱して調理に使うことは多く見られるが、現代日本料理では余り使わない手法である。その手法が江戸期にはなぜ行われていたのか、そしてなぜ行われなくなったのかについては今後の課題として残された。

酢は、江戸期には現代と異なる使われ方をしていたことが推定されたため、江戸期の酢はどのようなものであったかを知る必要があった。江戸後期までの約 950 年間に出版された書物 16 冊の中で、酢の製造法として多くみられたのは、蒸米、米麴、水を壺や桶などの容器の中に入れて熟成させる製造法であり、一見すると現代の製法とほぼ同じである。しかし、汲水歩合、製造時期、製造期間等、多くの点で現代の製造法と異なっていたことが明らかとなった。江戸期の代表的な酢製造法として、本朝食鑑に記載されている方法を再現した結果、仕込初期に乳酸発酵に続いて旺盛なアルコール発酵が起こったが、その後は酢酸発酵が起こることはなかった。この製法によっては、現代の酢とは全く異なる、乳酸の酸味を主体とする乳酸発酵液となることが明らかとなった。この乳酸発酵で作られる酢は、乳酸酢と呼ぶことにした。

本朝食鑑に従って製造された乳酸酢は、乳酸 1~2%、エタノール 10%、総アミノ酸およそ 2%を主な組成としていた。

呈味成分及び香気成分の分析，味覚センサー試験，官能評価から，この乳酸酢は現代の市販食酢と比べて酸味は弱いがうま味は強く，香りは酸刺激はないが穀物香を有するという特徴を持つことがわかった。この乳酸酢は，加熱すると酸度が現代の食酢並みに上昇することから，江戸期に一般的であったと考えられた酢煎りに適した酢であったと考えられた。

以上の本論文の成果は，日本の酢製造及び酢利用の歴史において新しい見解を示した。

要約

本論文では、江戸期書物から酢料理及び酢製造の記述を抽出して整理し、江戸期の酢製造の再現実験を行って江戸期の酢の特性を検討した。

1. 江戸期およびそれ以前に刊行された料理本 33 冊から酢料理を抽出し整理した結果、酢を使った加熱料理「すいり」が多くみられる特徴が見いだされた。酢の加熱調理への使用は、現代の日本料理ではほとんど行われませんが、江戸期には一般的なものであった可能性が示唆された。
2. 江戸期及びそれ以前の 16 冊の書物から 33 件の米酢製造法を抽出して整理した結果、江戸期の米酢製造法は、汲水歩合、仕込み時期、仕込み期間等多くの点で現代の酢製造法とは大きく異なっていることが明らかとなった。
3. 江戸期書物記載の方法による酢の再現仕込試験を行った結果、低い汲水歩合での製造法では、乳酸発酵は起こったが酢酸発酵は認められなかった。江戸期には、米酢製造法によって 1~2g/100ml の乳酸を酸味の主体とする発酵物が広くつくられていた可能性が示唆された。
4. 本朝食鑑の方法で製造された酢（本朝酢）は、市販黒酢と比べて乳酸および遊離アミノ酸量が多いことが特徴であった。
5. 料理熟練者による官能評価では、本朝酢そのものは酸味が弱いですが、酢で鶏ささみを炒めた料理では酸味が強い結果が得

られた。不揮発性である乳酸を酸味の主体とする本朝酢は、加熱により酸度が上昇することが確認され、江戸期にはこのような乳酸発酵物が加熱料理に適した酢として用いられていた可能性が示唆された。

以上のことから、江戸期における酢料理は、現代の食酢を用いた再現料理とは顕著に異なる風味であった可能性が示唆された。本論文の成果は、日本での酢の歴史に新しい見解を与える結果となった。

Summary

Study of vinegar in the Edo period

Abstract

The descriptions of vinegar dishes and vinegar production were extracted from Edo period books, and characteristics of the vinegar were examined by conducting an Edo period vinegar reproduction experiment. As a result, it was inferred that lactic acid fermented liquid, which was mainly acidified by lactic acid, was produced by the rice vinegar production method in the Edo period, and was used as vinegar for various dishes. This suggests that vinegar in the Edo period had a markedly different flavor from modern vinegar. The results of this paper provide a new perspective on the history of vinegar in Japan.

Vinegar is an indispensable seasoning in Japanese cuisine, along with soy sauce, miso, mirin, and sake. Although vinegar has played an important role in the development of Japanese cuisine, there has been little research on vinegar-brewing during the Edo period. This study investigated the use of vinegar at that time through the writings of the Edo period, and attempted to reproduce Edo-style vinegar in order to understand its particular characteristics.

1. How vinegar was used in cooking books of the Edo period

I surveyed cookbooks published in the Edo period (1603-1868) and summarized the use of vinegar as a seasoning in Edo cuisine. Identifying dishes using vinegar across 33 cookbooks published in the Edo period, I found vinegar appearing in a total of 1371 instances, which was slightly more than that of soy sauce (1317). In the early Edo period alone, vinegar was mentioned 1.5 times more than that of shoyu. In terms of the number of times of vinegar being mentioned by cuisine, "Namasu" and "Sashimi" accounted for 602 and 170 occurrences, respectively, accounting for 56.3% of the total, indicating that vinegar was often used in dishes with raw fish. Vinegar was often combined with spices, ingredients, and other seasonings, and 122 types of vinegar were found, 61 of which were used as vinegared miso. Another characteristic use of vinegar in the Edo period was a dish with heating and one of the

representative dishes was Suiri. This cooking method has a long history, and was used from the Muromachi period to the Edo period. Suiri was mainly cooked as a simmer, but there were two ways to cook it: one was to add vinegar before simmering, and the other was to add vinegar after simmering. In addition to Suiri, other methods of cooking with vinegar included pouring hot vinegar over raw meat or fish.

My survey suggests that the use of vinegar for cooking, which is rare in modern Japanese cuisine, may have been common in the Edo period.

2. Reproduction of Edo period vinegar

Thirty-three rice vinegar production methods were extracted from 16 books of the Edo period and earlier, and the raw water ratio blending, brewing time, brewing period, additives and sub-materials, and brewing containers were arranged to compare the Edo and modern vinegar production methods. The modern vinegar production method is the method used by Sakamoto Jozo Co., Ltd., which was founded in the late Edo period, and continues to produce pot vinegar using traditional methods.

The rice vinegar production method in the Edo period was characterized by a remarkably lower water: materials ratio compared with that employed in the modern period. Furthermore, vinegar production was restricted to summer season, and required a short preparation period of approximately one week to one month.

The reproduction of vinegar using the method described in the Edo period books was conducted at Sakamoto Brewery Co. Four vinegar production methods with different water: materials ratios were used: Honchoshokkan, Wakansanzaizue, Bankinsugiwaibukuro, Kokubyakuseimishu. As a result, acetic acid fermentation was observed after 30 days in the preparation of WakanSanzaizue, where the water ratio was about 300%, as in the modern method. In the case of Honchoshokkan, Kokubyakuseimishu, which have water:materials ratio of 100 to 250%, lactic acid fermentation produced 1 to 2 g/100 ml of lactic acid in the early stage of brewing, and the ethanol content increased to as 9 to 13 g/100 ml during the initial stage of preparation., but acetic acid fermentation was not observed. Bacterial flora analysis of the mash at 199 days after brewing showed that acetic acid bacteria and lactobacilli were the predominant bacteria in the mash brewed with the modern brewing method. In contrast, no acetic acid bacteria were detected in the preparation of this Honchoshokkan method.

The production of rice vinegar at the water: materials ratio of this Honchoshokkan, was

confirmed by a laboratory scale brewing test. *Acetobacter pasteurianus*, which was isolated from Sakamoto Brewery's vinegar mash, was added at the time of brewing, and brewed in a 1L polyethylene container. As a result, acetic acid fermentation was observed in the mash of Sakamoto Brewery's water ratio, as in the case of pot production, while lactic acid fermentation and ethanol fermentation were observed in the mash of Honchoshokkan's water ratio, but acetic acid fermentation did not occur. In the rice vinegar production method described in the Edo period books, stable acetic acid fermentation was considered to be difficult because of the high ethanol concentration at the end of the initial lactic acid fermentation. This suggests that through the Edo period, the fermented lactic acid products containing 1-2 g/100ml lactic acid were obtained via vinegar production method and used as vinegar.

3. Component characteristics of vinegar in the Edo period

Metabolome analysis was performed on the supernatant of the vinegar mash produced 199 days after the preparation of the lactic acid vinegar (Honchoshokkann vinegar) and the Sakamoto vinegar (present day vinegar) produced by the modern production method in the experiment of vinegar production in the Edo period. Of the 412 compounds detected, 13 compounds, including lactic acid and amino acids, were significantly higher in Honcho vinegar. But some compounds, including mainly dipeptides, were significantly lower in Honcho vinegar.

The aroma components of Honcho vinegar and modern vinegar were analyzed and compared by GC-MS. Honcho vinegar tended to have less ethyl acetate and acetoin, and more acetaldehyde and 1-propanol. All these components are known to be related to the growth of acetic acid bacteria, and it was confirmed that the aroma components of Honcho vinegar, in which no acetic acid fermentation was observed, differed greatly from those of modern vinegar.

To evaluate the taste of Honchoshokkan vinegar objectively, I measured the taste using a taste sensor. As a result, the following flavours were detected in Honcho vinegar and heated Honcho vinegar: sourness, bitterness, astringent stimulation, umami, saltiness, bitterness, and umami richness. Salty, bitter, astringent, and full flavours were stronger in Honcho vinegar than in commercial rice vinegar, and they were further strengthened by heating.

The total free amino acid content of Honcho vinegar was almost twice that of black vinegar. Furthermore, the total free amino acid content increased by about 1.5 times when the ethanol was removed by heating Honcho vinegar.

4. Seasoning Characteristics of Vinegar in the Edo Period

The taste and aroma of Honcho Vinegar and dishes seasoned with Honcho Vinegar were evaluated by 19 professional Japanese, Western, and Chinese cooks using commercial rice vinegar as a control. The results showed that Honcho vinegar itself was less acidic than rice vinegar, and had a strong grain and alcohol aroma. However, the sourness and the stimulus of the dish of fried chicken with vinegar (Suiiri) were evaluated to be stronger when seasoned with Honcho vinegar. When 100 ml of Honcho vinegar was heated for 8 minutes, about 10% of the ethanol was removed, and the water evaporated, concentrating the components, and increasing the acidity to the same level as that of Sakamoto vinegar. This may be because the acidity of this vinegar is mainly due to lactic acid, which is non-volatile, suggesting that such lactic acid fermentation products were used as vinegar for cooking in the Edo period.

参考文献

- 1) 河野一世, 柴田英之(2010), 日本食からみる発酵食品の多様性と日本人の健康—肥満を中心に. 日本調理科学会誌 **43**, 131-135
- 2) 大久保洋(2020), 江戸時代の調味料の発展と料理に関する一考察 FFI ジャーナル **225**(4), 393-401
- 3) 渡辺実 2007 日本食生活史 吉川弘文館 p.196
- 4) 外内尚人(2015), 酢酸菌利用の歴史と食文化, 日本乳酸菌学会誌 **26**(1), 6-13
- 5) 飴山實, 大塚滋 (1990), 酢の科学, 朝倉書店, p.1
- 6) 小泉幸道(2017), 食酢の歴史と分類・種類並びに健康効果, 醤油の研究と技術 **43**, 23-27
- 7) 菅野幸一 (1992), 食酢の調理特性. 調理科学, **25**, 341-348
- 8) 小笠原靖, 吉田達郎, 岡田千穂, 坂本真理子, 赤野裕文, 畑江敬子(2009), 料理における食酢の減塩効果の検討, 日本調理科学会誌 **42**, 238-243
- 9) 田中越郎(2011), 食酢の機能性, 日本健康医学会雑誌 **20**, 58-60
- 10) 飴山實, 大塚滋 (1990), 酢の科学, 朝倉書店, p.19
- 11) 佐古田久雄, 赤坂直紀, 中山武吉(2013), 食酢醸造の変遷と酢酸菌の新たな利用, 生物工学会誌 **91**(5), 251-255
- 12) 山田巳喜男(2007), 酢酸発酵から生まれる食酢, 日本醸造協会誌 **102**, 115-120
- 13) 中村訓男(2009), 進化する酢の方向を考える(江戸から平成へ), 日本醸造協会誌 **104**, 412-424
- 14) 石川匡子, 高橋美子, 遠藤由香, 佐藤史奈, 小笠原美穂, 奥山慧一, 熊谷昌則, 秋山美展, 松永隆司(2013), 塩味を強調する塩梅の開発,

日本海水学会誌 **67**, 219-223

- 15) 篠田統 図説江戸時代食生活事典(1996), 雄山閣, p,399
- 16) 川上行蔵, 料理文献解題(1781), 柴田書店, p,200
- 17) 大江 隆子, 片寄 眞木子, 細見 和子, 森下 敏子, 入江 一恵, 大島 英子, 川原崎 淑子, 小西 春江, 長谷川 禎子, 樋上 純子, 澤田 参子, 山本 信子(2001), 江戸期におけるみりんの料理への利用－みりんの食文化と変遷, 日本調理科学会誌 **34** (1), 25-39
- 18) 青山佐喜子, 片寄眞木子, 川原崎淑子, 小西春江, 坂上愛子, 澤田参子, 志垣瞳, 福永しのぶ, 正井千代子, 山本信子, 山本由喜子, 米田泰子(2004), 関西のうす味・うす色食文化の形成とうすくち醤油の利用に関する研究 (第一報), 日本調理科学会誌 **37**, 21-34
- 19) 平野雅章(1985), 日本料理秘伝集成全 19 巻, 同朋舎, 京都
- 20) 松下幸子, 吉川誠次, 山下光雄(1988), 古典料理の研究(13)黒白精味集について. 千葉大学教育学部研究紀要 **36**, 307-346
- 21) 松下幸子, 吉川誠次, 山下光雄(1989), 古典料理の研究(14)黒白精味集中・下巻について. 千葉大学教育学部研究紀要 **37**, 221-290
- 22) 松下幸子, 図説江戸料理事典 (1996), 柏書房, p. 272
- 23) 川上行蔵, 日本料理事物起源(2006), 岩波書店, p. 660
- 24) 川上行蔵(2006), 完本日本料理事物起源, 岩波書店, p.714
- 25) 平山忠夫(2003), キックコーマン技術情報 2003, 138, p.12-13
- 26) 芝恒男(2012), 日本人と刺身, 水産大学校研究報告 **603**, 157-172
- 27) 下村道子(2016), 魚の食文化と調理－伝統的魚料理から見た和食文化一, 日本食生活学会誌 **27**, 87-91
- 28) 円谷悦造, 浅井美都, 辻畑茂朝, 塚本義則, 太田美智男(1997), 腸管出血性大腸菌 O157:H7 をはじめとする食中毒に対する食酢の抗菌作

- 用（その1）静菌作用および殺菌作用，感染症学雑誌 **17**, 433-450
- 29) 正井博之，菅野幸一，円谷悦造，柴田邦彦，蓑田泰治(1982)，鮮魚の保存に及ぼす酢洗いの効果，家政学雑誌 **33**, 167-172
- 30) 石川匡子，高橋美子，遠藤由香，佐藤史奈，小笠原美穂，奥山慧一，熊谷昌則，秋山美展，松永隆司(2013)，塩味を強調する塩梅の開発，日本海水学会誌 **67**, 219-223
- 31) 赤野裕文(2008)「なれずし」から「江戸前寿司」への進化とその復元について，日本調理科学会誌 **41**, 214-217
- 32) 菅野幸一（1992），食酢の調理特性．調理科学 **25**, 341-348
- 33) 望月務(1991)，味噌の調味加工技術の基本，日本醸造協会誌 **86**, 30-36
- 34) 川上行蔵(2006)，日本料理事物起源，岩波書店，東京，p.662
- 35) 川上行蔵(2006)，日本料理事物起源，岩波書店，東京，p.665
- 36) 松下幸子(1996)，図説江戸料理辞典，柏書房，東京，p.134
- 37) 大久保洋子(2019)，江戸時代の食材—魚類と野菜類，日本家政学会誌，**70**, 214-221
- 38) Chie Shimosaka, Michiko Shimoura and Minoru Terai (1998), Changes in the physical properties and composition of fish bone cured in acetic acid solution. *Nihon Kaseigaku Kaishi (J. Home Econ, Jpn)*, **49**, 873-879
- 39) 正井博之，菅野幸一，円谷悦造，柴田邦彦，蓑田泰治(1982)，鮮魚の保存に及ぼす酢洗いの効果,家政学雑誌 **33**, 167-172
- 40) 柳原敏雄(1964)，日本料理春夏秋冬，婦人画報社，東京
- 41) 柳原敏雄(1969)，日本料理の秘訣，婦人生活社，東京
- 42) 柳原敏雄(1977)，伝承日本料理，日本放送出版協会，東京

- 43) 柳原一成(1988), 季節の味, 主婦の友社, 東京
- 44) 柳原一成(1993), 和食, NHK きょうの料理, 東京
- 45) 柳原一成(2006), おうちごはんのすすめ料理教室, 共同通信, 東京
- 46) 柳原尚之(2006), 白飯にあうおかず, ゴマブックス, 東京
- 47) 柳原尚之(2013), 包む巻く結ぶで美しく 和のおもてなし料理, 池田書店, 東京
- 48) 柳原尚之(2014), 正しく知って美味しく作る和食のきほん, 池田書店, 東京
- 49) 柳原尚之(2015), 江戸から伝わる味をたずねて, 池田書店, 東京, p.65
- 50) 平野雅章(1985), 日本料理秘伝集成 15 巻, 同朋舎, 京都, p.64
- 51) 人見必大, 島田勇雄(1976), 「本朝食鑑」, 平凡社, 東京, p.118, p.124
- 52) 松永一彦 (2017), GI 登録された「鹿児島島の壺造り黒酢」, 日本食品科学工学会誌, **64**, 385 – 388
- 53) 飴山實, 大塚滋編(2010), 酢の科学, 朝倉書店, 東京, p.70,
- 54) 飴山實, 大塚滋編(2010), 酢の科学, 朝倉書店, 東京, p.90
- 55) 酢酸菌研究会, 酢の機能と科学(2012), 朝倉書店, 東京,p.110
- 56) 酢酸菌研究会, 酢の機能と科学(2012), 朝倉書店, 東京,p.95
- 57) 高橋仁, 渡邊誠衛, 佐渡高智 (1999), 紫黒米を用いた赤色を有する清酒の製造について, 秋田県総合食品研究所報告 **1**, 8-13
- 58) 人見必大, 島田勇雄(1976), 本朝食鑑, 平凡社, 東京, p.118
- 59) 東邦雄(1981), 福山米酢の醸造について, 日本醸造協会雑誌, **76**, 456-458
- 60) 松本武一郎 (1979), 御酒之日記とその解義, 日本醸造協会雑誌, **74**, 748 – 751
- 61) 松澤一幸 (2011), 菩提酏のメカニズムと微生物の遷移, 生物工学会

- 誌, 8, 473-477
- 62) 人見必大, 島田勇雄(1976), 本朝食鑑, 平凡社, 東京, p.124
- 63) 全国味噌技術会 (2006), 新・みそ技術ハンドブック付基準みそ分析法, 全国味噌技術会, 東京, pp. 16-17
- 64) 東邦雄, 水元弘二, 盛敏, 前田フキ (1973), 福山酢の醸造とその醸造技術の改善について第 1 報, 鹿児島県工業試験場研究報告 20, 58-77
- 65) 小泉幸道, 橋口和典, 岡本章子, 柳田藤治 (1996), 壺酢製造中から分離した乳酸菌, 酵母, 酢酸菌の同定, 日本食品科学工学会誌 43, 347-356
- 66) 石井正治, 春田伸, 五十嵐泰夫 (2009), つぼ造り黒酢～微生物学的見地から～, 日本醸造協会誌, 104, 652-657
- 67) 円谷悦造, 正井博之 (1985), 福山米酢の醸造工程中の香味成分および微生物叢の変化, 醗酵工学 63, 211-220
- 68) Entani, E., Masai, H. and Suzuki, K. (1986), *Lactobacillus acetotolerans*, a new species from fermented vinegar broth, *Int. J. Syst. Bacteriol.* 36, 544-549
- 69) 村井三郎 (1968), 麴カビの今昔物語, 化学と生物 6 (1), 31-36
- 70) 蔭山公雄 (1975), こうじ製造の今昔, 日本醸造協会雑誌 70(5), 302-304
- 71) 高橋仁, 渡邊誠衛, 佐渡高智 (1999), 紫黒米を用いた赤色を有する清酒の製造について, 秋田県総合食品研究所報告 1, 8-13
- 72) 伊藤寛 (1978), 食酢 1, 日本醸造協会雑誌 73(3), 200-208
- 73) 島津善美, 藤原正雄, 渡邊正澄, 太田雄一郎(2009), 清酒に含まれる有機酸の酸味に及ぼす飲用温度の影響, 日本調理科学会誌 42, 5, 327-

- 74) 永井照和 (2003), グルコン酸及びその塩類について, 日本醸造協会誌, **98**(3), 175-181
- 75) 三嶋豊, 芝田孝一, 瀬戸英伸, 大山康明, 波多江慎吉 (1994) コウジ酸のメラニン生成抑制作用と各種色素沈着症に対する治療効果, 皮膚 **36**, 134-150,
- 76) 倉橋敦, 小黒芳史 (2017) 麴甘酒に含まれる成分について, 日本醸造協会誌 **112**, 668-674
- 77) 小泉 武夫, 富上 和成, 小泉 幸道, 鈴木 明治 (1974), メバロン酸に関する研究第 1 報, 日本醸造協会誌 **69**, 859-861
- 78) 小泉幸道 (1999), 世界でここだけ 伝統的製法で行われている壺酢の解析, 日本食生活学会誌 **10**(1), 4-11
- 79) 円谷悦造, 正井博之 (1986), 種々の微生物による米酢香気の変化, 日本醸造協会雑誌 **81**(1), 47-53
- 80) Yasuhiro Kashima, Masumi Iijima, Takayuki Nakano, Kenji Tayama, Yukimichi Koizumi, Shigezo Udaka, Fujiharu Yanagida (2000), Role of intracellular esterases in the production of esters by *Acetobacter pasteurianus*, Journal of Bioscience and Bioengineering **89**, 81-83
- 81) 土肥 和夫, 宮内 俊一, 川本 雅之 (1974), アルコール添加後の清酒もろみにおけるピルビン酸よりアセトアルデヒドへの変換, 醗酵工学会誌 **52**, 416-422
- 82) 土肥 和夫, 宮内 俊一, 川本 雅之 (1974), アルコール添加後の清酒もろみにおけるピルビン酸よりアセトアルデヒドへの変換, 醗酵工学会誌 **52**, 416-422
- 83) 小泉 幸道, 高橋 一精, 小出 恵子, 柳田 藤治 (1980), 香気の改善を

- 図った食酢製造法, 日本醸造協会雑誌 **75**(1), 61-63
- 84) 秋田修(1989), 酵母による香気生成, 日本醸造協会誌 **84**, 739-745
- 85) 池田清和・柴田克己編(2010) 食べ物と健康 1, 化学同人, 京都, p.116、
- 86) Kieran M. Lynch, Emanuele Zannini, Stuart Wilkinson, Luk Daenen, and Elke K. Arendt (2019), Physiology of acetic acid bacteria and their role in vinegar and fermented beverages, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **18**, 587-625
- 87) 小崎道雄編(1997), 乳酸発酵の文化譜, 中央法規出版, p. 7
- 88) 篠田統(1970), すしの本, 柴田書店, 東京, p.222-224
- 89) 川上行蔵, 西村元三朗(1990), 日本料理由来事典(中), 同朋舎, p.19
- 90) 奥村彪生(2016), 日本料理とは何かー和食文化の源流と展開, 農山漁村文化協会, pp.466-481
- 91) 大野誌編集委員会, 大野誌(1985), 平塚教育委員会, pp. 625-634
- 92) 永木暁三郎, 遠藤佑吉 (1905), 食酢の品位二就テ, 薬学雑誌 286, 1103-1107
- 93) Saki Oosone, Ayaka Kashiwaba, Naoyuki Yanagihara, Jun Yoshikawa, Yutaka Kashiwagi, Kenji Maehashi (2020), The role of amylolytic and proteolytic enzyme activities of vegetables, fruits, and edible fungi in flavor enhancement during cooking, *International Journal of Gastronomy and Food Science* **22**, 100264

謝辞

本研究を遂行し学位論文としてまとめるにあたり、多くの方々に支えられましたので、ここに深い謝意を表します。

特に、指導教授として、真摯に丁寧な指導と激励をいただきました東京農業大学大学院農学研究科醸造学専攻教授・前橋健二先生に深く感謝いたします。また、ご指導ご鞭撻をいただきました同専攻教授・穂坂賢先生、食品安全健康学科教授・阿久澤さゆり先生に深く感謝を申し上げます。

そして、食酢のオーソリティーであり、東京農業大学名誉教授であります小泉幸道先生には、適時的確なアドバイスをいただき、深く感謝いたしております。

本研究で核となった江戸期の酢製造再現実験では、坂元醸造株式会社様には多大なるご協力と深い理解を頂きました。特に顧問 長野正信様、研究所所長 藤井暁様、前研究所所長 橋口和典様、研究開発部の皆様には、サンプリングや分析においてもご助言、ご協力をいただき謹んでお礼申し上げます。

また、多くの協力をいただきました調味食品研究室の吉川潤先生、真榮田麻友美先生、研究室の皆様、特に大曾根咲希さん、柏葉彩圭さん、共に食酢を研究し協力してくれた柴田彩音さん、佐藤まやさん、中川彩さん、本田茜音さんに感謝いたします。

仕事と研究を両立させるために、協力してくれた母・紀子と姉・園子、近茶流柳原料理教室の助手一同にも深く感謝いたします。

最後になりましたが、家族の協力なしには、ここまでとても到達できませんでした。妻・真理には、多くの家のことを任せてしまい仕事も両立させて大変だったと思います。息子・修太郎、娘・史歩には週末もあまり遊んであげることができませんでした。しかし、家族が最後まで応援してくれたことが力となり、完遂することができました。本当にありがとう。

この博士論文は、博士号を楽しみにしていた父・柳原一成に捧げます。