醸造酢の新生産技術と利用法の開発†

(昭和 53 年度農芸化学技術賞受賞)

正井博之, 川村吉也, 山田弘毅
(株式会社中埜酢店中埜生化学研究所)

は じ め に

長年の間, 食酢製造技術は江戸時代からの酢造りの技術を踏襲しており, 発酵工業の進歩の中でとり残される傾向にあった。一方, 戦後におけるわが国の食生活の洋風化と高級化に伴い, 食酢の需要も大幅な伸張をとげ, 特に昭和 45 年の食酢の表示に関する公正競争規約⁽¹⁾の施行を契機に, 醸造酢の需要が急速に高まった。そこで食酢業界は, 新技術の導入や生産の合理化によってそれに対応しようと努力してきた。

また環境汚染防止や省資源, 省動力の面からも厳しい目が向けられ, その面からの研究開発も必要となった。この間, 前記公正競争規約の実施の裏付けとなる醸造酢と合成酢の鑑別法の確立, 食酢の品質改良および新しい利用法の開発のための研究も必要となった。

ここでは, 著者らが上記問題に対処してきた過程を振り返りながら, 食酢製造の現状について述べてみたい。

I. 酢酸発酵技術の開発

食酢の発酵工程は大きく分けて, 糖質原料のアルコール発酵工程と含アルコール原料の酢酸発酵工程からなるが, この 2 つの中でも後者が最も特徴的な工程である。それゆえ使用される原料の良否とともに, 酢酸発酵工程が最終製品である食酢の品質の良否の決定に大いに影響するため, 多数の人々により, この酢酸発酵工程の研究が行われてきた。

酢酸発酵は好気性細菌である酢酸菌を使用する発酵で

あるため, 発酵槽への通気の方法によって類別される。それを大別すると表面発酵法(静置発酵法), 全面発酵法(深部発酵法)およびその中間的性格をもつゼネレーターでの通気発酵法になる^(2,3)。日本では, 前二者が採用され最後の方法はほとんど採用されていないが, 欧米諸国では, 表面発酵法はわずかにオルレアン法を残すだけであり, ほとんどの食酢が全面発酵法とゼネレーターでの通気発酵法で造られており, その生産量もほぼ半々のようである。

1) 全面発酵法に関する研究

食酢製造における最近の最も著しい変化は, 第二次世界大戦後の全面発酵法の酢酸発酵への応用であろう。抗生物質生産に利用されるようになった全面発酵法がオーストリアの Hromatka⁽⁴⁻⁸⁾の基礎的な研究の結果, 食酢の製造にも応用されるようになり⁽⁹⁾, 工業規模の装置が西ドイツのフリングス社により, アセテーターとして完成され⁽¹⁰⁾, これまでのフリングス・ゼネレーターの 6~7 倍の高能率の生産ができるようになった。これよりやや遅れ, 米国の Cohee⁽¹¹⁾, Burgoon⁽¹²⁾, および Mayer⁽¹³⁾により, 食酢連続発酵装置としてキャピテーターが完成された。板垣⁽¹⁴⁾も, 発酵液にアルコールを添加しながら食酢を製造するという, 日本ではじめての食酢の全面発酵法による製造の具体案を示した。また, 朝井⁽¹⁵⁾により, 20 l 容ジャーフェーマンターによる実験が開始され, 炭酸石灰で生成酢酸を中和し, 最終酢酸濃度 14.2% が得られている。中山⁽¹⁶⁾も独自の全面発酵装置を研究し, 4.5~15 トンの容量の発酵槽を開発している。全面発酵法は徐々にゼネレーターによる発酵法にとって代り, 今日ではゼネレーターに匹敵する生産をなすようになり, わが国でも過去十数年間に食酢生産に大きな役割を演ずるようになってきた。

† Developments of New Production Process and Use of Fermentation Vinegar.
Hiroshi MASAI, Yoshiya KAWAMURA and Kōki YAMADA (Nakano Biochemical Research Institute of Nakano Vinegar Co., Ltd.)

2) 全面発酵法による高酸度醸造酢の製造

全面発酵法の特長は、表面発酵法の10倍から20倍の生酸速度で安定して生産ができ、しかも発酵を一定にコントロールすることができるため一定の品質のものが得られ、また、表面発酵法よりもさらに高酸度の醸造酢を得ることができることである。すなわち発酵終了時に発酵液の約半量を残し、それを次回の種培養として利用して発酵を連続してゆくという連続式回分法を採用すれば、酸度10~12%の酢を得ることができる^(17,18)。酸度11%程度までは、ゼネレーターではすでに得られており、全面発酵法においても12%程度が得られる酸度の限界でもあった。しかし、合成酢から醸造酢へ転換しようとするユーザーは、これまでより高い酸度の醸造酢を要求するようになり、このような要求に応じてゆくことが醸造酢の需要を定着させるためには是非とも必要なことであった。このため食酢の製造に関する大きな課題の一つは、高酸度醸造酢の製造方法の確立であり、より高酸度の醸造酢を安価に、しかも確実に製造する方法の開発に多くの目が向けられるようになった。しかし、より高酸度の食酢を発酵させるための実用的な方法はなかった。

そこで著者らは、これまで最も可能性があるとされていた酢酸菌の馴養によって、酸度15%以上の高酸度酢の発酵方法を検討したが、馴養には非常に長時間を要するばかりでなく、酸度13%以上になると発酵速度が急速に低下し、経済的な生産をするのがきわめて困難なことがわかった。そこで、このような馴養工程を経ないで酢酸菌のもつ能力を引き出すための諸条件を検討した結果、高酸度の発酵に最も重要なのは培地の酸度およびアルコール濃度であることに着目し、それらの酢酸菌の増殖および生酸能におよぼす影響を調べた。その結果、発酵の初発酸度および初発アルコール濃度を比較的低くして発酵を開始させ、その後、発酵の経過に応じてアルコールを添加してゆくといういわゆる流加培養法により、酸度17%以上の高酸度の発酵が可能であることを発見した。次いで、この結果を連続式回分法⁽¹⁹⁾および連続式回分法と回分法を組み合わせた二段発酵法⁽²⁰⁻²²⁾に応用した。前者の連続式回分法では、初発酸度を6%以上として培養を開始し、アルコール濃度を0.3~2.0%に保つようにアルコールを添加してゆくことにより、単槽で酸度17%以上の食酢が経済性を落すことなく発酵できることがわかった(第1図)。また後者の二段発酵法は、基

第1図 流加培養法による連続式回分発酵経過(全面発酵法)。—●—, 酢酸濃度;○....., 全濃度; —□—, 菌体濃度。

本的には酢酸菌の増殖槽と生酸槽を別個にしようとするものであるが、この場合生酸槽の醪は、連続式回分法の場合のように次回の種培養として使用することがないので、酢酸菌が全部死滅するまで生酸を続けさせることが可能で、酸度17%以上の食酢を得ることができ、実験室的には酸度19%以上の発酵が可能であることも確認している。このように培養法をかえることにより、酢酸菌の生酸能力をどこまで発揮させるかは非常に興味深い。

高酸度の食酢を得る方法として、単に発酵法によらず、発酵して得られる酸度10~12%の食酢を凍結濃縮法⁽²³⁾や真空蒸留濃縮法⁽²⁴⁾により酸度20~30%程度までにすることはすでに米国などで行われているが、このような国でも、発酵法で高酸度の食酢がえられれば発酵法を採用しようとしている。

3) 全面発酵法による高温発酵

全面発酵法の採用により、発酵温度を発酵適温に保つことにより、その発酵速度も、従来の表面発酵法に比べ非常に大きくなっているが、その発酵適温は30℃付近で、発酵温度が高くなると急激に生産性が低下するので、厳密な温度管理が要求され、そのために要する費用は年々増加しつつある。

著者らは高温耐性酢酸菌による発酵が可能ならば、温度管理のための冷却費を削減できることに着目した。しかし全面発酵法における発酵温度についての研究はこれまでほとんど行われておらず、わずかにHromatkaら⁽²⁵⁾の検討例があるにすぎなかった。そこで著者らは高温下で連続発酵を行う場合、発酵の旺盛な酢酸菌を選択する方法を検討した。まず土壌、果実および食酢醪の中から

第 1 表 静置発酵もろみを種酢とした発酵試験
(全面発酵法)

発酵温度 (°C)	生産速度 (g/l/hr)	発酵速度比 (%)	地下水汲み 上げ率(%)
30	2.6	100	100
35	2.5	96	79
37	2.3	88	64
40	1.9	73	42

多くの酢酸菌を分離し、35°C 以上で優れた発酵を行う数株の酢酸菌を発見し⁽²⁸⁾、その実用化を検討中である。

また、著者らはこれらの高温耐性菌の起源が表面発酵醪であったことに着目し、表面発酵の過程で 40°C 近くに発酵温度が上り、比較的よい発酵をなした食酢醪を種酢とし、その中から高温耐性菌を選択的に増殖させてゆけば、35~37°C で効率よく発酵を行わせることができることも発見した(第 1 表)。前述のように、純粋分離した菌を用いる場合と、このように混合培養である表面発酵醪から直接選択する場合の 2 つの方法が考えられるが、後者のように高温条件下で増殖してくる菌を拡大使用してゆくのも実用的であり、また工場規模発酵においても、他の菌により汚染され発酵効率が低下してゆくような現象はなく、別の発酵槽に次々と接種してゆくことも充分可能であることを実証し、生産に応用し、冷却水を削減し、冷凍設備を不要にし省エネルギーに役立てた。

4) 排気中の酸およびアルコールの回収方法の開発

全面発酵の発酵槽から揮散する酸およびアルコールを回収利用することは、原料利用率向上と環境汚染防止の観点から、最近特に検討を要する問題となっている。揮散する酸およびアルコールの原料アルコールに対する割合は 12~13% に達するにもかかわらず、これらの濃度が低く回収が比較的困難であるため、古くから種々の回収方法^(27,28)が考案されているが実用化されている例は少ない。そこで著者らは、気泡槽式、スプレー塔式、充填塔式および冷却凝集塔式回収装置を全面発酵槽に接続して回収法で回収試験を行ったところ、気泡槽式、スプレー塔式および充填塔式回収装置が回収効率よく、約 30% の回収率であった。さらに、これを連続発酵と連動させ、多量の水を使用してゆくことにより、回収率を約 70% まであげることができた⁽²⁹⁾。このように酢酸発酵工程に回収工程を組み込むことにより(第 2 図)アルコールの利用効率を高め、酢酸発酵でのアルコール利用率を約 95% に向上せしめた。また、これは食酢工場付

第 2 図 工場規模回収法

近の特有の臭いの除去にも利用でき、環境浄化にも役立っている。

5) 全面発酵発酵液の清澄方法

全面発酵法により生産速度は非常に向上したが、その発酵液は酢酸菌菌体を多く含み難ろ過性であり、培地に栄養源が多く含まれ、発酵成績のよい培地ほどその傾向が強い。このような場合、発酵液を熟成貯蔵する前に清澄剤としてペントナイトを加えて清澄化できるが、著者らは、発酵液に清澄剤を連続的に添加混合して清澄槽を連続的に流下させながら、菌体凝集物を沈降分離させるような連続清澄法⁽³⁰⁾を採用することにより、清澄化のための設備、労力を大幅に削減できることを明らかにした。さらに、発酵液に清澄剤を加える前に、その清澄性に応じて適度に加温することにより、発酵液の清澄化を確実にする方法⁽³¹⁾を考案した。

6) 表面発酵法に関する改良

この発酵法は古くから行われている方法で、小規模での生産が可能であり、現在でもわが国の食酢製造業者の多くがこの方法を採用している。原料もろみを仕込んだ発酵槽を 30~40°C に保ち、液表面に酢酸菌膜をはらせて発酵を行わせる方法であるため、簡単な装置で手軽に仕込めるが、発酵面積を多くとり、発酵期間が 2~4 週間、大型発酵槽では 2~3 カ月と長期化する欠点がある。そこで、表面発酵法の改良も発酵速度を上げることに集中する傾向があった。発酵速度を上げるためには、槽の液深をできるだけ浅くして単位液量当りの表面積を増大するために浅い発酵槽を階段式に並べ、上から下へと酢もろみを流下しながら連続的に酢酸発酵を行う試み^(32,33)や、比較的深い発酵槽を複数個用意し、パイプで連結し

て第一槽下部から酢もろみを投入して、表面の酢酸菌膜を破壊することなく、連続的に流し、最終槽で食酢醸造が完結する連続醸造法⁽³⁴⁾も試みられている。

一方、表面発酵法で高酸度酢を得ようとする試みは少ない。鹿児島県福山町周辺でつくられているいわゆる福山酢は、米酢のつぼ仕込⁽³⁵⁾でつくられ、酸度約8%まで上っている例があるが、非常に長期間を要している。このように従来表面発酵法で酸度5~6%以上の醸造酢を経済的に得ることは、高濃度の酸、およびアルコールによる発酵阻害および酢酸菌の老化により非常に困難とされていた。

著者らは、酢酸菌の増殖と培地の酸度およびアルコール濃度の関係を調べ、初発酸度および初発アルコール濃度を共に3.0%で培養を開始し、その後目的の酸度を得るために必要なアルコールを分割添加することにより酸度9%以上の高酸度高濃度酢を醸造することができた⁽³⁶⁾ (第3図)。その際、酢酸菌膜を損傷しない程度に発酵液を循環しながらアルコール添加を行い、発酵液中の残留アルコールの濃度を4%以下に保持すれば、発酵効率を低下させることはなかった。このような技術は、全面発酵設備をもたないメーカーにも表面発酵法で高酸度を製造する道を開いた。

第3図 高酸度高濃度発酵の経日変化 (表面発酵法)。矢印はフィードを示す。

7) 熟成、汙過、殺菌、詰口

全面発酵法あるいは表面発酵法での酢酸発酵液は1~3カ月間熟成しておき、食酢の香味を調和させると同時に、製品にしてからの二次沈殿などの発生を防ぐ。熟成が完了すると汙過、殺菌、詰口などの工程を経て製品になる。酢酸発酵液を汙過する場合、最近では硅藻土や、セライトを汙過助剤とした汙過機⁽³⁷⁾が採用されるようになってきた。また逆浸透膜⁽³⁸⁾や限外汙過機⁽³⁹⁾による食酢の汙過についての報告もあるが、まだ実用化されていない。

酢酸菌の殺菌温度については、Prescottら⁽⁴⁰⁾によると、60~66°Cで30分間加熱すると殺菌は充分とされており、それに準じた殺菌条件ならば実用上も問題はない。最近では、プレート式熱交換機が採用される場合も多いが、中小路⁽⁴¹⁾らはプレート式熱交換機での食酢の殺菌条件として、60°Cでは5分間以上、70°Cでは4分間以上、80°Cでは2分間以上の温度保持が必要であるとしている。

びん詰工程では少量生産用には半自動びん詰機が、大量生産用には全自動びん詰機が使用されており、大量生産機では毎分400本位の詰口能力のあるものも使われている。

II. 食酢の品質に関する研究

食酢の品質に関する研究は、酢酸菌や、酢酸発酵に関する研究と同様、昔から多く行われており、特に最近では機器分析の発展に伴い多数の有益な報告がなされている。一方、古くから行われている食酢の一般分析法も統一的なものがなく、最近著者らは、“食酢の分析と官能検査”と題して報告し⁽⁴²⁾、分析法の統一の必要性について言及した。

1) 微量分析

日本の伝統的な粕酢、米酢についての研究^(43~46)、りんご酢、ぶどう酢などの果実酢やモルト酢についての成分的研究や、それらの製造工程における変化についての研究^(47~50)など、多岐にわたっているが、とりわけ食酢中のアセトインの生成原因を調べた柳田らの報告⁽⁵¹⁾や過酸化臭や日光臭の生成原因を調べた著者らの研究^(52,53)は、食酢製造の立場から興味深いものである。酢酸発酵液の熟成中に不良酢酸菌により過酸化が起り、酢酸が減少し、悪臭が発生し、品質が低下することがある。このいわゆる過酸化臭の本体は、プロピオン酸とイ

ソ酪酸および 2 つの未同定酸であることがわかった。またびん詰した製品が、輸送中や店頭で陳列中に数分間日光に照射されただけで発生する日光臭の本体は、食酢原料である酒粕などに存在するビタミン B₂ とメチオニンが光化学反応でメチオナルとなった結果であることもわかった。

2) 醸造酢と合成酢の鑑別

昭和 45 年の食酢の公正競争規約の施行により、醸造酢と合成酢を正しく表示することが義務づけられ、醸造酢に合成酢が混合されたものは、10% 単位で醸造酢の含量を表示することが義務づけられた。醸造酢と合成酢の鑑別法は非常に多く検討されており、例えば、還元性揮発物質、アセチルメチルカルビノールの測定、アミンの反応⁽⁵⁴⁾、有機酸類、アミノ酸類、糖類の差異による推定⁽⁵⁵⁾、ガスクロマトグラフィーによる香気成分よりの推定⁽⁵⁶⁾、蛍光物質の測定⁽⁵⁷⁾、紫外外部スペクトル分析と有機塩基の定性分析の組合せ⁽⁵⁸⁾、酢酸の揮発性の差異⁽⁵⁹⁾などによって鑑別しようと試みられた。しかし、純粋な醸造酢と完全な合成酢は識別しえても、両者を混合したものについては充分満足できる分析法ではなかった。

さて、合成酢酸は石油、石炭、天然ガスなどから合成されており、それら諸原料の生成年代から考えて ¹⁴C をまったく含んでおらず、一方大気中の炭酸ガスを使って光合成によって得られた炭水化物中には微量ながら ¹⁴C が含まれており、この点を利用すれば、醸造によって得られるアルコールや酢酸に含まれる ¹⁴C の含量は、合成によるものとは明らかに異なるので両者の鑑別が可能であるという Faltings⁽⁶⁰⁾ の報告がある。さらに Simon ら⁽⁶¹⁾ は、液体シンチレーションカウンタを用いてアルコールや酢酸の ¹⁴C を測定して、醸造か合成かを識別し、また、Mecca⁽⁶²⁾ も類似の報告をした。そこで著者らは、この液体シンチレーションカウンタを用いる分析方法の諸条件を検討し、分析精度を高め、各種食酢およびピクルス、ソース、ケチャップに使用された食酢について、その酢酸の ¹⁴C の液体シンチレーション計測を行い、この方法で醸造酢と合成酢の鑑別を精度よく行いうることを明らかにした^(63,64) (第 2 表)。また、最近この鑑別法を実用し易いようにした簡易分析法も考案した⁽⁶⁵⁾。なお、この鑑別法は各種食品への応用も可能であり、グルタミン酸ナトリウム、クエン酸⁽⁶⁶⁾、および酵母⁽⁶⁷⁾につき Cab-O-Sil に懸濁させ固体試料を直接計測することにより、その原料起原の判定も可能であること

第 2 表 市販食酢の醸造酢割合

市販食酢	dpm/gC	醸造酢割合 %
A	20.5	101
B	20.2	100
C	9.0	44
D	5.0	25
E	0	0

ただし、標準醸造酢の dpm/gC は 20.3.

もわかった。

III. 食酢利用法の開発

食酢は、すし、その他各種の料理のための基本調味料であるが、そのような調味料の分野以外への応用が考えられるようになった。例えば肉牛に飲み水として食酢の 30 倍稀釈液を与え、飼料効率を向上させ、また肉質を改善しようとする研究⁽⁶⁸⁾や、水産練り製品に使用する場合、本練り工程へ酸度 10% の食酢を 1% 添加するか、または食酢を製品に表面塗布することにより、通常 30℃、30 時間で腐敗する練製品を 100 時間前後まで保存できるようにするといった研究⁽⁶⁹⁾も行われている。このような保存性に関連して、酢洗いの効果の科学的立証も行われた⁽⁷⁰⁾。また、食酢特有の酸味を抑え、従来食酢を使用することのできなかった食品に使え、かつ食品の防腐力を維持した調味酢も売り出されるようになり⁽⁷¹⁾、食酢利用の面での開発も急速に進んでいる。この外にも、この面での研究開発が最近非常に多くなり、食酢の利用がますます多岐にわたるようになってきた。

おわりに

わが国の食酢業界は、この 10 年間に過去に例を見ない発展と進歩を遂げてきた。今後食酢需要量は、一方では業務用に発展し、他方家庭用は、多品種化していくと同時にその質的向上がいつそう進んで行くことが予想される。原料処理技術と酢酸発酵の技術的進歩は目覚しく、発酵技術面では世界水準をこえつつあり。このことは、食酢の JAS 化などとともに、日本の食酢製造技術が他の食品産業と肩を並べて進むことを可能にするものである。

ここに、醸造酢に関する研究、開発の遂行にあたり、終始、ご指導、ご鞭撻を賜った東京大学名誉教授坂口謹一郎先生、山田浩一先生、有馬啓先生、その他多くの方

方に深甚の謝意を表します。また発表の場を与えていただいた日本農芸化学会, 発表の許可をいただいた(株)中基酢店社長中基又左エ門氏に深くお礼申し上げます。

- (1) 公正取引委員会告示第12号: 食酢の表示に関する公正競争規約 (1970).
- (2) J. Lowy: *Food Ind.*, **13**, 47 (1941).
- (3) P. Mollenhauer: *Food Manuf.*, **31**, 47 (1956).
- (4) O. Hromatka und H. Ebner: *Enzymologia*, **13**, 369 (1949).
- (5) *idem*: *ibid.*, **14**, 96 (1950).
- (6) *idem*: *ibid.*, **15**, 57 (1951).
- (7) O. Hromatka, H. Ebner und C. Casklich: *ibid.*, **15**, 134 (1951).
- (8) O. Hromatka, G. Kastner und H. Ebner: *ibid.*, **15**, 337 (1952).
- (9) O. Hromatka and H. Ebner: U. S. A. Patent, 2707683 (1955).
- (10) H. Frings: International Registration Mark, 181004 (1954).
- (11) R. F. Cohee and G. Steffen: *Food Eng.*, **31**, 58 (1959).
- (12) D. W. Burgoon, E. J. Ciabattar and C. Yeomans: U. S. A. Patent, 2966345 (1960).
- (13) E. Mayer: U. S. A. Patent, 2997424 (1961).
- (14) 板垣忠雄, 大和 巖: 特公昭 30-3041.
- (15) 朝井勇宣, 高井政民: 醸工, **35**, 229 (1957).
- (16) 中山武吉: 食酢技術経営研究会講演, “全面発酵について”, 大阪, 1961.
- (17) 安井之雄, 伊香賀亘, 杉本充紀, 森 明彦, 伊達公雄: 特公昭 44-26916.
- (18) イング・ハインリッヒ・エブネール: 特公昭 47-22799.
- (19) 奥村 一, 正井博之, 山田弘毅, 国松義雄: 特開昭 52-15899.
- (20) 山田弘毅, 正井博之, 奥村 一: 特公昭 51-24600.
- (21) 国松義雄, 正井博之, 山田弘毅, 奥村 一: 特開昭 53-41495.
- (22) 奥村 一, 正井博之, 山田弘毅, 国松義雄: 特開昭 53-44696.
- (23) *Food Eng.*: March. 82 (1961).
- (24) L. Garwin and K. E. Hutchison: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 727 (1950).
- (25) O. Hromatka, G. Kastner und H. Ebner: *Enzymologia*, **15**, 337 (1952).
- (26) 別府輝彦, 大森昭治, 正井博之, 有馬 啓: 昭和53年度日本農芸化学会大会講演要旨集, 1978, p. 64.
- (27) Ernst J. B. Knebel: British Patent, 558012 (1943).
- (28) 安井之雄, 向井 薫: 特公昭 33-3798.
- (29) 正井博之, 山田弘毅, 西村幹夫: 特開昭 52-1096.
- (30) 正井博之, 山田弘毅: 特開昭 49-108294 (1974).
- (31) 正井博之, 山田弘毅: 特開昭 50-19994 (1975).
- (32) 住江金之, 米山 平, 柳田藤治: 東京農大創立70周年記念論文集, 1961, p. 234.
- (33) ハーバート・フランシス・アンドルウ: 特公昭 42-1191 (1967).
- (34) 安井之雄, 向井 薫: 特公昭 33-3799.
- (35) 東 邦雄, 水元弘二, 南園博幸, 盛 敏, 前田フキ: 鹿児島県工業試験場年報, **20**, 73 (1973).
- (36) 塚本義則, 西村幹夫, 川村吉也, 正井博之: 日本農芸化学会関西中部合同大会講演要旨集, 1977, p. 22.
- (37) 亥田孝夫: 特公昭 39-7378.
- (38) 坂口安弘: 特開昭 52-15898.
- (39) E. Heinrich and E. Anton: U. S. A. Patent, 3974068 (1976).
- (40) S. C. Prescott and C. G. Dunn: “Industrial Microbiology,” 1st ed. MacGraw-Hill, New York, 1940, p. 233.
- (41) 中山路忠彦: 第8回醸造に関するシンポジウム講演集, 1976, p. 60.
- (42) 正井博之: 第7回醸造に関するシンポジウム講演集, 1975, p. 35.
- (43) 前川一之, 児玉雅信: 昭和37年度日本農芸化学会大会講演要旨集, 1962, p. 65.
- (44) 有馬 啓, 山口玄示, 田村学造: 農化, **41**, 660 (1967).
- (45) K. Maekawa and M. Kodama: *Agric. Biol. Chem.*, **28**, 436 (1964).
- (46) 柳田藤治, 高島和雄, 山本 泰, 西島英雄, 住江金之: 醸協, **66**, 1185 (1971).
- (47) L. W. Aurand, J. A. Singleton, T. A. Belland and J. L. Etchells: *J. Food Sci.*, **31**, 172 (1966).
- (48) D. D. Jones and R. N. Greenshields: *J. Inst. Brew.*, **75**, 457 (1969).
- (49) Concepcion L. Laguno: *Sem. Vitinic.*, **27**, 1367 (1972).
- (50) H. A. Kahn, G. B. Nickoland, H. A. Conner: *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 214 (1972).
- (51) 柳田藤治, 小泉幸道, 中量厚美, 荒木昌純, 芳野秀敏, 若松郁雄: 醸協, **71**, 574 (1976).
- (52) G. Yamaguchi and H. Masai: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 1907 (1975).
- (53) G. Yamaguchi and H. Masai: *ibid.*, **39**, 1903 (1975).
- (54) 三雲隆三郎: 衛生化学および検査法, 上巻, 広川書店, 1949, p. 212.
- (55) 板垣忠雄: 発酵食品 (友田, 坂口, 山田, 朝井編微生物工学講座, 8), 共立出版, 1956, p. 275.
- (56) 有馬 啓, 山口玄示, 田村学造: 農化, **41**, 660 (1967).
- (57) 海老根英雄, 伊藤 寛, 松浦 護: 食糧研報,

- No. 29, 35 (1974).
- (58) 岡本 武: 香川県発酵食品試験場報告, **61**, 44 (1968).
- (59) 伊奈和夫, 中沢悦子: 食品工誌, **16**, 464 (1969).
- (60) V. Faltings: *Angew. Chem.*, **73**, 225 (1961).
- (61) H. Simon, P. Rauschenbach und A. Frey: *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch.*, **136**, 279 (1968).
- (62) F. Mecca and G. Vicerio: *La Chimica l'Industria (Italy)*, **51**, 985 (1969).
- (63) T. Kaneko, S. Ohmori and H. Masai: *J. Food Sci.*, **38**, 350 (1975).
- (64) H. Masai, S. Ohmori, T. Kaneko and H. Ebine: *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 1321 (1973).
- (65) 山下洋雄, 秋田澄男, 正井博之: 昭和 53 年度日本農芸化学会大会講演要旨集, 1978, p. 5.
- (66) 秋田澄男, 大森昭治, 正井博之: 日本農芸化学会中部支部第 57 回例会講演要旨集, 1973, p. 4.
- (67) 大森昭治, 秋田澄男, 正井博之: 日本農芸化学会中部支部第 57 回例会講演要旨集, 1973, p. 25.
- (68) 藤森正宏, 正井博之, 藤野安彦: 酪農科学の研究, **25**, A-29 (1976).
- (69) 正井博之, 柴田邦彦: 日本食品工業学会第 19 回大会講演要旨集, 1972, p. 28.
- (70) 正井博之, 柴田邦彦, 増田 勉, 菅野幸一, 蓑田泰治: 日本家政学会第 29 回総会研究発表要旨集, 1977, p. 44.
- (71) 柴田邦彦: 愛知県包装食品技術協会第 30 回研究会テキスト, 1977, p. 23.

(昭和 53 年 6 月 5 日受理)