

(六所, 中村, 福留, 佐々木) アセトン・ブタノール醱酵に関する研究 (第10報) (199)

## アセトン・ブタノール醱酵に関する研究 (第10報)

## 二三の澱粉質原料の醱酵試験

六所 文三・中村 武彦・福留 廣・佐々木其治

(元滿鐵中央試験所)

(昭和26. 11. 16受理)

まへがき 著者の1人六所は曩に(1931~1936)「アセトン・ブチルアルコール醱酵に就て」と題しアセトン・ブタノール醱酵に関する研究に就て報告した<sup>1)2)3)4)</sup>。其後も1933~1945に共同研究者と共に該醱酵に関する中間工業試験を行つた。その間(1942~1944) 實驗室に於ても二三の原料についての研究を繼續した。今後報告せんとするものは此間施行した試験研究結果の大意が主であるが、終戦後同所(中國長春鐵路科學研究所)に於て行つた二三の實驗結果をも附加した。本研究は前に報告したものの繼續であるが、此の機會に表題の如く改題した。此の間アセトン・ブタノール醱酵によるビタミンB<sub>2</sub>の生成に関する研究も行つたが之は別個に報告する事とした。

## 實 験 の 部

## I 碎米の醱酵試験

本實驗に使用した碎米は佛印西貢産の比較的良質(白色)のもので、佛印では主に酒精製造原料として使用されて居たものである。

## (1) 碎米と脱脂米糠(佛印産)又は玉蜀黍との混用試験

之等原料の分析結果は次表の如くである。

原 料 名	澱 粉 價 (%)	粗 蛋 白 質 (%)	灰 分 (%)
碎米 (佛印産)	65.96	7.06	0.88
脱脂米糠 (同上)	41.50	14.63	8.75
玉蜀黍 (滿洲産)	63.59	7.63	1.47

各原料の配合割合並に混合原料中の主要成分は第1表に示す如くである。

第1表 原料配合割合並に混合物の主要成分

No	碎 米 (g)	玉 蜀 黍 (g)	脱脂米糠 (g)	水 (cc)	醱の濃度 (%)	各原料混合物の主要成分 (%)		
						澱 粉 價	粗蛋白質	灰 分
a	30	0	0	300	10	65.96	7.06	0.88
a'	24	0	0	300	8	65.96	7.06	0.88
b	21	9	0	300	10	65.46	7.23	1.06
b'	16.8	7.2	0	300	8	65.46	7.23	1.06
c	15	15	0	300	10	64.78	7.35	1.18
c'	12	12	0	300	8	64.78	7.35	1.18
d	30	0	3	300	11	63.73	7.75	1.60
d'	24	0	2.4	300	8.8	63.73	7.75	1.60

(140) (六所, 中村, 福留, 佐々木) アセトン・ブタノール醗酵に関する研究 (第10報)

e	0	30	0	300	10	63.59	7.63	1.47
e'	0	24	0	300	8	63.59	7.63	1.47

第2表 碎米の醗酵成績

No	植菌後の時間	酸度 (cc)	pH (紙)	沃度反應	アセトン生成量 (mg/100cc)
a	50	4.3	4.0	青	213
	72	4.3	4.3	赤紫	210
a'	50	4.5	4.4	青	194
	72	4.5	4.2	赤紫	169
b	50	1.9	4.4	-	706
	72	2.5	4.4	-	739
b'	50	2.1	4.4	-	571
	72	2.7	4.4	-	634
c	50	2.0	4.4	-	697
c'	50	1.7	4.4	-	638
d	50	2.0	4.4	-	687
d'	50	2.0	4.4	-	682
e	50	2.0	4.4	-	619
e'	50	1.8	4.2	-	634

125°C 2時間殺菌, 5%玉蜀黍に4回移植を行つた24時間培養10ccを加入し醗酵せしめた。b, b', c, c' 以外は何れも50時間以内に醗酵を終つた。b, b', c, c' も72時間以内に終了した。分析の結果は第2表の如くである。

爰に使用した様な精白度の進んだ碎米は單獨では正常に醗酵されないが、之に玉蜀黍を7:3以上に加えるか (即b, b', c, c'), 又は脱脂米糠を10%加えると (即d, d') 良く醗酵し玉蜀黍 (e, e') に劣らない成績を得ることが出来る。

(2) 農産廢棄物の灰分添加試験

前に述べた如く此の碎米は灰分が少いから灰分を補給する意

味で、現地で容易に入手し得られる様な農産廢棄物を焼いた際生ずる灰分を添加して醗酵試験を行つた。使用した灰中の磷酸及加里の量は次の如くであつた。

灰の種類	磷酸 (%)	加里 (%)
粗穀の灰	4.21	1.62
落花生殻の灰	7.30	19.25

碎米30gに上記の各灰分を0.1, 0.2, 0.3gの割で加え水300ccと共に125°Cで1.5時間殺菌し、5回移植した種懸10ccを加えて醗酵せしめた。醗酵結果は第3表に示す如くである。

第3表 碎米に粗穀灰又は落花生殻灰の添加試験成績

植菌後の時間	分析事項	粗穀灰の添加量 (g)				落花生殻灰の添加量 (g)		
		0	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3
20	pH	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	酸度	5.7	5.4	5.5	6.3	5.0	5.3	4.6
46	pH	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.3	4.3
	酸度	5.7	2.2	4.7	6.3	4.5	2.1	1.7
	アセトン (mg)	213	421	271	164	300	735	784
	アセトン (%)	2.2	4.35	2.80	1.70	3.1	7.6	8.1
68	pH	4.0	4.2	4.2	4.0	4.4	4.6	4.6
	酸度	5.9	1.6	4.9	6.5	4.5	2.1	1.8
	アセトン (mg)	213	607	271	150	290	789	789
	アセトン (%)	2.2	6.25	2.80	1.55	3.0	8.15	8.15

上表中アセトンmgは100cc中, %は對原料

上表に見る如く灰分を全く加えぬものは成績頗る悪いが、粃殻灰を0.1g添加したものは良化するが充分でない。然しその量を増加すると却て悪くなる。之に反し落花生殻の灰を0.2g及び0.3g加えたものは醱酵は頗る良化し、醱酵後の残糖も殆ど痕跡程度となる。

## II 脱脂米糠の利用

### (1) 単獨又は玉蜀黍との混用試験

1 Lフラスコに水600ccと各原料を第4表に示す如く採り、125°Cに2時間殺菌した後5%玉蜀黍醱に培養した24時間の種醱25cc宛を加入し醱酵せしめた。

第4表 脱脂米糠と玉蜀黍の配合割合

No	米 糠		玉 蜀 黍		澱 粉 價 の 合 計	
	g	對液%	g	對液%	g	對液%
a	90	15	0	0	37.35	6.23
b	102	17	0	0	42.33	7.03
c	120	20	0	0	49.80	8.80
d	30	5	30	5	32.16	5.93
e	36	6	36	6	38.59	6.43
f	42	7	42	7	45.02	7.50

醱酵の結果は第5表の如くであつて、米糠單獨の場合は何れも酸度著しく高く、アセトンの收量は良好ではないが、醱の濃度が相當高かつた事も原因の一つであらう。米糠と玉蜀黍との等量混合物の醱に於ても酸度は玉蜀黍單獨の場合に比し遙かに高いが、アセトンの收量は相當良好である。然し相當長時間を要した。何れの場合を見ても酸度が高いに拘らずpHが割に低くないのは米糠醱の特異性である。植菌する時炭酸石灰の如きものの適量を用いて中和する様にしたならば成績は良化せられるであらう。

第5表 脱脂米糠又は之と玉蜀黍混合物の醱酵成績

No	植 菌 後 の 時 間	酸 度 (cc)	pH	沃度反應	アセトン生成量	
					mg/100cc	對澱粉價%
a	0		5.4			
	18	11.6	4.6			
	42	13.2	4.4	+		
	70	10.2	4.6	-	435	6.99
	90	8.0		-	319	5.13
b	0		5.4			
	18	12.3	4.6			
	42	15.0	4.4	+		
	70	13.0	4.6	±	310	4.39
	90	12.5		±	416	5.90
c	0		5.4			
	18	11.5	4.6			
	42	14.0	4.4	+		
	70	14.1	4.6	±	252	3.03
	90	13.0		±	212	2.91

## (142) (六所, 中村, 福留, 佐々木) アセトン・ブタノール醱酵に関する研究 (第10報)

d	0		5.6			
	18	5.8	4.4			
	42	5.8	4.6	+		
	70	6.3	4.6	±	552	10.31
	90	6.3		-	701	13.09
e	0		5.6			
	18	8.8	4.2			
	42	5.2	4.6	+		
	70	5.8	4.8	±	691	10.74
	90	5.5		-	837	13.01
f	0		5.6			
	18	8.0	4.0			
	42	5.6	4.6	+		
	70	5.5	5.0	±	784	10.44
	90	5.6		-	755	10.06

## (2) 粗澱粉と脱脂米糠, 大豆粕との混用試験

爰に使用した粗澱粉の澱粉價は74.2%, 脱脂米糠は前述と同一のものである。

水300ccに第6表に示す如く各原料を採り125°Cで2時間殺菌後前と同様にして植菌した。

第6表 粗澱粉, 脱脂米糠, 大豆粕の混合割合

No	米 糠		粗 澱 粉		澱粉價 合計 g	醱中の澱 粉價量%	大豆粕(ベンゼン)	
	g	澱粉價 g	g	澱粉價 g			g	對澱粉價 %
a	0	0	21	15.58	15.58	5.19	0.78	5
b	5	2.08	18.9	14.02	16.10	5.37	0.81	5
c	10	4.16	16.8	12.46	16.62	5.53	0.83	5
d	15	6.24	14.7	10.91	17.15	5.71	0.86	5
e	5	2.03	18.9	14.02	16.10	5.37	0	0
f	10	4.16	16.8	12.46	16.62	5.53	0	0
g	15	6.24	14.7	10.91	17.15	5.71	0	0

第7表 第6表混合物の醱酵成績

No	植 菌 後 の 時 間	酸 度 (cc)	pH	沃度反應	アセトン生成量	
					mg/100cc	對澱粉價%
a	0		5.2			
	42	1.6	4.6	±	402	7.33
	66	1.9	4.4	-	493	9.50
	90	2.6	4.4		542	10.43
b	0		5.0			
	42	3.2	4.6	±	498	9.27
	66	4.0	4.4	-	551	10.23
	90	3.9	4.6		513	9.54

c	0		5.0			
	42	4.0	4.6	-	547	9.84
	66	4.3	4.4		590	10.62
	90	4.6	4.6		527	9.49
d	0		5.0			
	42	4.7	4.6	-	580	10.12
	66	5.7	4.6		551	9.62
	90	6.0	4.6		522	9.11
e	0		5.2			
	42	2.0	4.4	+	295	5.49
	66	2.1	4.4	±	387	7.20
	90	1.9	4.8	-	455	8.46
f	0		5.2			
	42	3.3	4.4	±	474	8.53
	66	3.8	4.4	-	542	9.75
	90	4.1	4.6		503	9.14
g	0		5.2			
	42	3.9	4.4	-	498	8.69
	66	4.8	4.4		522	9.11
	90	4.9	4.6		498	8.69

上記の結果を見ると粗澱粉に大豆粕5%のみを加えたものは、之に更に脱脂米糠を加えたものに比して醱酵時間が相当おくれる。大豆粕を用いずして脱脂米糠のみを用いたものは大豆粕のみを用いたものより劣る。脱脂米糠を最も多く加えたものは酸度は多少高いが(1)に見る脱脂米糠單獨の場合に比しては遙に低い。

### ■ 高粱糠の醱酵

玉蜀黍、高粱等は食料又は飼料としての需要多く、醱酵原料としては高價であるから、高粱の精白の際生ずる高粱糠を原料としてアセトン・ブタノール醱酵の試験を行った。玄高粱中にはタンニン、色素を含み一般に醱酵され難いこと及び之に大豆粕の如き蛋白含有物質又はアムモニウム鹽類と炭酸石灰との併用等により、正常に醱酵せしめ得ることは著者の一人が曩に報告した<sup>1)2)</sup>。又高粱糠にタンニンが特に多きことに關しては他の人々(例へば山本隆次、吉野榮吉氏等)に依つても報告されている。タンニンや色素は主に外皮に含まれて居るから、玄高粱を精白する時に生ずる糠の部位に依つてタンニン、色素、澱粉等の含有量が異なるものである。著者等は元滿鐵中央試験所の精白工場で生ずる高粱糠3種及び市販の高粱糠1種を用いて醱酵の比較試験を行ったので報告する。

原料の澱粉價は次の如くである。

A	高粱糠1級品(最も内側のもの)	59.23%	D	市販高粱糠	43.50%
B	// 2 // (AとCとの中間の部分)	52.05	E	玉蜀黍(比較用)	67.32
C	// 3 // (外皮に近き部分)	45.75			

### 高粱糠水浸液の酸度

上記の高粱糠0.5gに蒸溜水50ccを加えて室温に1時間放置(其間時々振盪)後濾過し(第1)滴定酸度(指示薬フェノルフタレーン)及びpH(試験紙)を測定した。尙その残渣に蒸溜水50ccを加えて一夜放置後濾過し(第2)同様に定量した。

(144) (六所, 中村, 福留, 佐々木) アセトン・ブタノール醱酵に関する研究 (第10報)

高粱糖 の種類	濾液の酸度 (cc)		濾液の pH	
	第 1	第 2	第 1	第 2
A	0.6	0.3	5.6	-
B	0.9	0.5	5.6	-
C	1.1	0.6	5.4	-
D	2.3	0.7	5.2	-

濾液の酸度は 10 cc を中和するに要する 0.1N の NaOH の cc 数である。分析の結果は高粱糖の等級の上位のもの程酸度の少いことを示して居る。

#### 醱酵試験

高粱糖, 大豆粕, 水の配合, 醱酵の結果等は第 8 表に示す如くである。醱の殺菌は

130°C 2.5 時間行つた。種菌は 9 ケ年貯蔵した砂培養から出發し 24 時間互に 5% 玉蜀黍醱に 3 回移植した 20 時間培養 10 cc 宛を各フラスコ (醱約 140 cc) に植菌した。比較の爲玉蜀黍 10% 醱についても同時に試験した。

第 8 表 高粱糖の醱酵試験結果

No	高粱糖 (g)	大豆粕 (g)	水 (cc)	各時間に於ける沃度反應			アセトン生成量 (mg/100cc)			
				23時	50時	72時	50時	72時	96時	
A	1	14	0	140	+	+	-		305	
	2	"	0.7	"	+	+	-		474	
	3	"	1.05	"	+	-	-		551	
	4	"	1.4	"	+	-	-		513	
B	1	"	0	"	+	+	-		397	
	2	"	0.7	"	+	+	-		421	
	3	"	1.05	"	+	+	-		560	
	4	"	1.4	"	+	-	-		485	
C	1	"	0	"	+	+	+		213	305
	2	"	0.7	"	+	+	-		348	339
	3	"	1.05	"	+	+	-		373	310
	4	"	1.4	"	+	+	-		358	319
D	1	"	0	"	+	+	-		0	0
	2	"	0.7	"	+	+	-		0	0
	3	"	1.05	"	+	+	-		0	0
	4	"	1.4	"	+	+	-		0	0
E	玉蜀黍 14	0	"		-	-		561	498	

植菌後 38 時間経過した時約 10 時間停電し醱は 20°C に下降した爲醱酵は多少遅れたが A, B は E 即玉蜀黍に比して遜色のない程度に良く醱酵した。但し之は高粱糖に對し 7.5~10% 程度の大豆粕を副原料として使用した場合である。A<sub>4</sub>, B<sub>4</sub> が A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub> に比してアセトン生成量が少く出て居るのは A<sub>4</sub>, B<sub>4</sub> は 72 時間以前に醱酵を終つた爲インキュベーション繼續によるロスの爲である。C は A, B に劣り D は殆ど全く醱酵不能であつた。

#### IV 切干甘藷の醱酵

澱粉質原料としては甘藷は安價であるが一ケ年を通じて使用出来ない。従つてある時期には切干甘藷を使用せざるを得ない。爰に使用した切干甘藷は 1947 年大連市に於て入手したもので多分山東省産のものと思ふ。粉砕して使用した。澱粉價は約 60% であつた。

第 9 表に記す割合で醱を作り 130°C で 30 分間殺菌した後 5% 玉蜀黍醱に 4 回移植した 24 時間培養

## (六所, 中村, 福留, 佐々木) アセトン・ブタノール醱酵に関する研究 (第10報) (145)

2cc宛を各フラスコに移植した。醱酵醪の分析は第9表に示す如くである。即ち切干甘藷は單獨で使用することは困難である。之に同量の玉蜀黍を混合して使用すれば良い結果が得られる。7:3に玉蜀黍が低下すると成績は稍低下し9:1になると更に低下する。大豆粕を切干の10%前後加えると良い成績が得られる。

第9表 切干甘藷の醱酵

No.	醱酵の組成							醱酵醪の分析					
	切干 (g)	玉蜀黍 (g)	大豆粕 (g)	水 (cc)	濃度 (%)	C T*	S T*	沃度反應		アセトン生成量			
								48時	72時	mg/100cc		對原料%	
										48時	72時	48時	72時
1	12			150	8			-	-	313	401	3.91	5.01
2	13.5			150	9			+	-	347	445	3.83	4.94
3	15			150	10			+	-	391	469	3.91	4.69
4	6	6		150	8	50		-	-	635	503	7.94	6.35
5	6.75	6.75		150	9	50		-	-	699	529	7.77	5.88
6	7.5	7.5		150	10	50		-	-	718	634	7.18	6.64
7	8.4	3.6		150	8	30		-	-	523	493	6.60	6.16
8	9.45	4.05		150	9	30		-	-	547	583	6.08	6.51
9	10.5	4.5		150	10	30		-	-	585	591	5.85	5.91
10	10.8	1.2		150	8	10		-	-	376	503	4.70	6.23
11	12.15	1.35		150	9	10		-	-	425	552	4.72	6.13
12	13.5	1.5		150	10	10		-	-	403	562	4.03	5.62
13	13.8		1.2	150	10		8	-	-	679	537	7.38	5.84
14	13.5		1.5	150	10		10	-	-	634	577	7.38	6.41
15	13.2		1.8	150	10		12	-	-	634	586	7.55	6.63

\*  $\frac{C}{T}$  は  $\frac{\text{玉蜀黍}}{\text{原料合計}} \times 100$ ,  $\frac{S}{T}$  は  $\frac{\text{大豆粕}}{\text{原料合計}} \times 100$  の意味、濃度は便宜上水量に對する原料合計を以てした。

## 摘 要

佛印産碎米(1)、佛印産脱脂米糠(2)、滿洲産高粱糠(3)及び山東省産切干甘藷(4)等について醱酵試験を行った。(1)は精白度の進んだ白いものは單獨では醱酵は良くないが、之に玉蜀黍を7:3以上併用するか、脱脂米糠を10%加えると良い成績が得られる。又灰分補給の爲に落花生殻を焼いた灰を少許添加すると頗る良い成績が得られる。(2)の醱酵に於ては滴定酸度は頗る高くなるがpHはその割に低下しないのが特徴である。玉蜀黍を等量混合すると良く醱酵する。又(2)と大豆粕とを同時に粗澱粉に適當量添加すると良く醱酵する。(3)はその品質(精白の程度)によつて醱酵成績は著しくことなるが澱粉價が52%以上のものならば7.5%程度大豆粕を添加すると良く醱酵する。澱粉價が43.5%程度の粗悪品は殆ど醱酵しない。(4)は單獨では醱酵困難だが、玉蜀黍を等量使用するか、大豆粕を10%程度加えると良く醱酵する。

## 文 献

- 1) 六所, 河井: 日本農藝化學會誌, 7, 708, 721 (昭6).      2) 六所: 同上, 8, 734, 799, 931, 1029 (昭7).  
3) 六所: 同上, 10, 533, 1211 (昭9).      4) 六所: 同上, 12, 639 (昭11).