

動植物蛋白を主原料とする新清酒製造に於ける醱酵過程の管理

理化学研究所 坂 本 政 義

緒 言

著者等は米蛋白に代替する動植物蛋白の新清酒への利用と米麴に代替する酵素剤を利用する新清酒製造について、その都度報告^{1)~35)}して来たが、本法は工業的にも一応成功の段階に達し、就中 KCP 利用酒は既に約10万石の出荷実績を示すなど逐年その曙光を見出しつつある。次に、読者への便宜上、その製造法に関する趣旨、要点、而して本法実施に際して消化醱酵過程の管理上肝要と思はれる事項、並に仕込原料と製成酒との関聯性等これ等を一括して参考に供したいと思う。尚、 γ 線照射下の消化醱酵についても述べる。

因に、本法は従来の清酒醸造、合成清酒製造と趣を異にし、米、米麴に依存することなく、米以外の蛋白質、糖原料、酵素剤等を主原料として併行複醱酵又は単醱酵により新清酒を製造する方法である。

I. 新酒製造本法の主原料

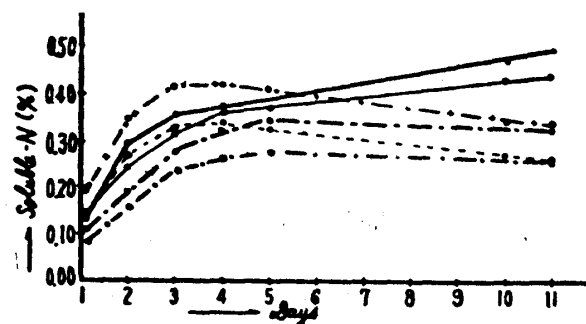
1) 原料酵素剤 微生物生産酵素剤高等動植物酵素剤の各種が対象となるが、第1~4表、第1図に示す如く、酵素剤の Protease 作用の pH、蛋白消化の伸び、消化醱酵液の混濁、酒としての香味等の点から各酵素剤には夫々の長短がある。然し、麹菌酵素剤に限らず何れの酵素剤もその特性を活用すれば、単独又は混合して本法に使用出来る。但し、ペプシンの如き強酸性 Protease、又中性以上の pH で作用好適の Protease、アルカリ性 Protease は醱酵時の低 pH に沿はないので、これが使用には予め好適条件下の消化期間を置いて蛋白の分解を計った後醱酵に移す必要がある。尚、酵素剤は塩析、溶剤沈澱の操作を経て異臭なき迄精製する必要がある。

第1表 各種 Protease の酵素力

No.	Protease 製剤	酵 素 液		酵 素 力		No.	Protease 製剤	酵 素 液		酵 素 力	
		%	×	pH=3.0	pH=7.5			%	×	pH=3.0	pH=7.5
1	<i>A. niger</i>	2.0	20	0.389	0.020	7	Rice germ	2.0	10	0.192	0.232
2	<i>A. oryzae</i>	2.0	10	0.307	0.376	8	Malt	2.0	10	0.159	0.293
3	<i>P. chrysogenum</i>	2.0	10	0.142	0.246	9	Pepsin	0.2	40	0.262	—
4	<i>Rh. peka</i>	2.0	10	0.218	0.286	10	Papain	0.2	30	0.038	0.388
5	<i>B. subtilis</i>	0.2	30	0.026	0.296	11	Pancreatin	0.2	50	0.058	0.396
6	<i>St. griseus</i>	0.2	60	0.044	0.378	12	Trypsin	0.2	70	0.063	0.392

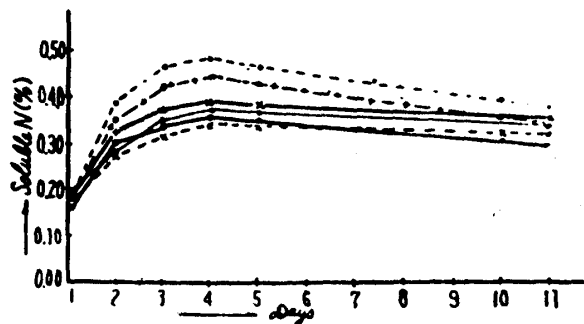
(註) ×…稀釈倍数, Protease 測定…ANSON 法に依る。

第1図 ④ 微生物酵素剤仕込の可溶性窒素の消長



(註) ●—●—●—● *A. niger*
○—○—○—○ *A. oryzae*

⑤ 動植物酵素剤仕込の可溶性窒素の消長



(註) ×—×—×—× Rice germ
×—×—×—× Malt

(600)

(坂本) 動植物蛋白を主原料とする新清酒製造に於ける醗酵過程の管理

○—○—○ *P. chrysogenum*●—●—● *Rh. peka*●·····●····· *B. subtilis*○+--+○+--+○ *St. griseus*

●—●—●—● Pepsin

○—○—○ Papain

●·····●····· Pancreatin

○+--+○+--+○ Trypsin

第2表 消化醗酵課程に於ける窒素の増減

No.	酵 素 剤 別	可 溶 性 窒 素			No.	酵 素 剤 別	可 溶 性 窒 素		
		4 日後	10 日後	増減%			4 日後	10 日後	増減%
1	<i>A. niger</i>	0.380	0.482	+26.2	7	Rice germ	0.340	0.315	-7.95
2	<i>A. oryzae</i>	0.361	0.420	+16.3	8	Malt	0.391	0.345	-11.8
3	<i>P. chrysogenum</i>	0.326	0.328	+0.96	9	Pepsin	0.360	0.332	-7.78
4	<i>Rh. peka</i>	0.268	0.255	+0.62	10	Papain	0.355	0.294	-17.4
5	<i>B. subtilis</i>	0.341	0.275	-19.3	11	Pancreatin	0.481	0.380	-21.3
6	<i>St. griseus</i>	0.418	0.350	-16.3	12	Trypsin	0.446	0.348	-21.9

第3表 醗酵液のアミノ酸窒素, TN/AN

No.	酵 素 剤 別	A-a %	TN %	AN %	TN/AN	No.	酵 素 剤 別	A-a %	TN %	AN %	TN/AN
1	<i>A. niger</i>	0.302	0.251	0.066	3.4	7	Rice germ	0.126	0.152	0.028	5.4
2	<i>A. oryzae</i>	0.239	0.220	0.053	4.1	8	Malt	0.121	0.163	0.027	5.9
3	<i>P. chrysogenum</i>	0.175	0.168	0.039	4.3	9	Pepsin	0.081	0.151	0.018	8.2
4	<i>Rh. peka</i>	0.129	0.131	0.029	1.6	10	Papain	0.080	0.130	0.018	7.2
5	<i>B. subtilis</i>	0.090	0.132	0.020	6.4	11	Pancreatin	0.112	0.175	0.025	7.1
6	<i>St. griseus</i>	0.131	0.171	0.029	5.8	12	Trypsin	0.098	0.154	0.021	7.3

第4表 火入処理後の窒素沈澱率

No.	Protease	窒素減少	No.	Protease	窒素減少
1	<i>A. niger</i>	-0.18%	7	Rice germ	-1.35%
2	<i>A. oryzae</i>	-0.23	8	Malt	-1.96
3	<i>P. chrysogenum</i>	-0.42	9	Pepsin	-4.28
4	<i>Rh. peka</i>	-0.46	10	Papain	-5.60
5	<i>B. subtilis</i>	-6.95	11	Pancreatin	-8.35
6	<i>St. griseus</i>	-5.60	12	Trypsin	-7.65

2) 窒素原料 第5表の純アミノ酸について酒香味の観点から香気の点では特にロイシン, ヴァリン, 味覚の点ではグルタミン酸, グリシン, アルギニン等が効果がある。第6表の各種蛋白のアミノ酸構成を見るとゼラチンのロイシン含量が低い場合を除き, 酒香味の見地から大きな相違は認められないで, 何れの蛋白も単独, 又は混合して酒原料に供することが出来る。それにしてもなるべく米蛋白のアミノ酸構成に近似したものがよろしく, 供試蛋白のアミノ酸組成が米蛋白と懸隔あるものは不足アミノ酸を他の蛋白又は純アミ

ノ酸で補足することが好ましい。

尚, 窒素原料を用いるに際しては精製蛋白其儘, 又はそれ等を化学分解, 酵素分解に依りペプトン, ペプチッド, アミノ酸として使用に供することも一法である。但し, この際イオン交換樹脂, 活性炭, 溶剤等に依つて異臭なき迄精製することが必要である。

II. 新清酒製造本法の実施

1) 仕込配合 蛋白原料には精製脱脂大豆粉(KCP)微生物酵素剤には *A. oryzae* 酵素剤 (タカジアスター

第5表 酒香味見地から純アミノ酸の検討

アミノ酸	酒の観点からの香味				溶解性	
	アルコール溶液の味		醸酵香臭気		水	アルコール
アスパラギン酸	酸味, 荒い	良	微芳香	良	難	不
グルタミン酸	酸味, 旨味	優	特色なし	可	難	不
アラニン	甘味多, 収斂性	優	微芳香	良	難	不
グリシン	甘味多, 旨い	優	特色なし	可	溶	溶
ヴァリシン	甘旨味, 微苦	優	芳香	優	溶	難
ロイシン	甘味, 収斂性	良	吟醸香	優	不	難
プロリン	甘味, 滑らか	良	微芳香	良	溶	溶
フェニールアラニン	甘味多, 収斂性	優	芳香	優	難	不
チロシン	苦味, 荒い	可	特色なし	良	不	不
トリプトファン	苦味, 甘味	不可	微異臭	不可	溶	溶
セリン	甘味, 収斂性	良	特色なし	可	溶	溶
スレオニン	微甘味	良	特色なし	良	溶	溶
シスチン	苦味, 渋味	不可	異臭	不可	難	難
システイン	苦味, 渋味	不可	異臭	不可	難	難
メチオニン	甘味多, 荒い	可	微異臭	不可	溶	溶
アルギニン	渋味, 旨味	優	微芳香	優	溶	不
ヒスチジン	微甘味, 丸味	良	微芳香	良	溶	難
リジン	微甘味, 滑らか	良	微芳香	優	溶	難
オルニチン	微甘味, 滑らか	良	微芳香	良	溶	溶

第6表 各種蛋白のアミノ酸組成

アミノ酸	R.P.	S.P.	C.P.	W.P.	M.P.	G.P.
アスパラギン酸	7.3	9.5	6.8	6.7	8.1	7.4
グルタミン酸	21.0	19.4	25.1	30.4	20.9	13.9
アラニン	8.4	9.7	6.6	2.5	2.6	10.3
グリシン	5.8	7.6	3.4	4.1	0.9	25.1
ヴァリシン	0.4	1.2	1.4	0.6	5.5	2.4
ロイシン	16.0	16.4	20.6	15.6	17.7	3.9
イソロイシン						
プロリン	6.4	7.3	7.2	12.3	6.9	16.8
フェニールアラニン	7.2	4.3	7.2	4.9	6.2	2.9
チロシン	3.5	6.1	4.7	2.8	7.4	0.7
トリプトファン	0.6	0.6	0.3	0.8	2.3	—
ゼリン	2.9	1.2	1.6	3.3	3.1	2.2
シスチン	0.3	1.1	0.1	2.7	0.2	—
アルギニン	9.4	7.2	8.1	5.2	5.8	7.8
ヒスチジン	3.5	4.6	1.3	2.6	2.4	1.2
リジン	3.7	3.8	5.2	3.2	8.7	5.5

(註) R.P.……米蛋白 S.P.……大豆蛋白 C.P.……玉蜀黍蛋白 W.P.……小麦蛋白
M.P.……ミルク蛋白 G.P.……ゼラチン

ゼTD)を酵素剤仕込新清酒製造(本法)の基本原料とした場合につき、その仕込配合を第7表の如くし

た。この際 KCP に7倍量の水を添加後70~100°C蒸煮、又は熱水7倍量を添加して蛋白の変性、殺菌を行

(602)

(坂本) 動植物蛋白を主原料とする新清酒製造に於ける醱酵過程の管理

第7表 本法の仕込配合

消化醱酵液仕込					酒精添加仕込				
品 目	1 次 (1日)	2 次 (4日)	3 次 (6日)	合 計	品 目	4 次 (10日)	5 次 (11日)	6 次 (12日)	合 計
KCP	27 g (16cc)	—	—	27 g (16cc)	醱酵液	450cc	—	—	450cc
水 飴	55 g (39cc)	40 g (29cc)	45 g (32cc)	140 g (100cc)	グルコース	103 g	—	—	103 g
無機塩	*	—	—	*	35%酒精	260cc	280cc	335cc	875cc
乳 酸	pH=5.0	—	—	—	琥珀酸	—	—	0.5 g	0.5 g
酵素剤	TD0.68 g	—	—	0.81 g	量 水	127cc	170cc	115cc	412cc
酵 母	5.0cc	—	—	5.0cc	容 量	(900cc)	(450cc)	(450cc)	(1800cc)
汲 水	260cc	31cc	33cc	324cc	全 量	900cc	1350cc	1800cc	1800cc
液 麴	5.0cc*	—	—	5.0cc					
容 量	(225cc)	(60cc)	(65cc)	(450cc)					
全 量	325cc	385cc	450cc	450cc					

(備考) KCP: 汲水 = 1 : 7 (7倍量汲水添加KCP煮沸)

TD: 95%アルコール = 1 : 3 殺菌 パントテン酸カルシウム...0.006 g 添加

* 無機塩... $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , KCl , CaCl_2 を夫々1次0.02 g 2次0.03 g 宛, 3次0.045 g 宛添加

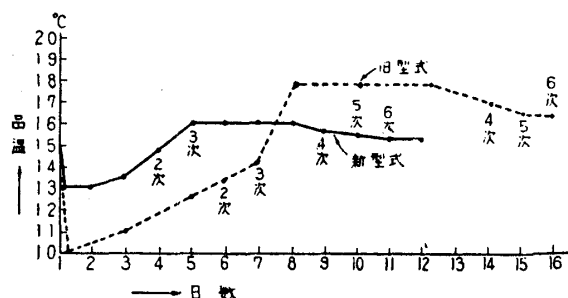
* 液麴...液麴は必しも添加の必要ない。

い, 酵素剤は95%酒精 3 倍量添加数時間浸漬して殺菌後使用する。

液麴としては麴エキス, 麴エキス組成に近似した合成培地, 又は米粉1.0%, KCP 0.5%, KH_2PO_4 0.50%, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.50%組成の合成培地を 30lbs, 30分煮沸した後冷却して *A. oryzae* KB, 11 OP2-4 を接種30°C 45hr 振盪培養, 又は30°C, 92hr 静置培養したものを使用する。液体麴は加えても加えなくともよろしいが, これを折衷すると醱酵を促進し生成酒の味のを増す傾向あるを認める。

2) 温度操作 第2図の如く旧型式では最低10°C,

第2図 KCP 酵素剤仕込新旧型式の品温経過

第8表 (a) *A. oryzae* 静置, 振盪培養液添加仕込過程中的分析経過No. 1 *A. oryzae* 静置培養液麴添加No. 2 *A. oryzae* 振盪培養液麴添加

日 順	操 作 状 況	総酸	アミノ酸	直糖	全糖	全窒素	pH	総酸	アミノ酸	直糖	全糖	全窒素	pH
		%	%	%	%	%		%	%	%	%	%	
2日目	膨 れ 前	0.335	0.306	10.5	18.0	0.442	4.9	0.373	0.300	10.5	18.0	0.431	4.9
4日目	湧付 2 次前	0.472	0.462	6.14	10.3	0.627	4.7	0.472	0.438	6.94	11.2	0.649	4.7
5日目		0.378	0.282	8.70	16.8	0.560	4.5	0.378	0.438	9.32	17.0	0.672	4.5
6日目	3 次 前	0.425	0.360	5.93	13.8	0.560	4.4	0.425	0.372	6.44	14.8	0.571	4.4
7日目	高 泡	0.330	0.270	9.34	19.5	0.448	4.2	0.354	0.270	9.35	20.1	0.448	4.2
9日目	落 泡	0.377	0.294	5.58	17.8	0.437	4.2	0.377	0.270	5.08	17.2	0.472	4.2
10日目	4 次 前	0.392	0.276	3.63	—	—	4.2	0.396	0.270	3.79	—	—	4.2
11日目	5 次 前	0.222	0.174	8.96	—	—	4.2	0.203	0.174	8.88	—	—	4.2
12日目	6 次 前	0.142	0.114	5.24	—	—	4.2	0.142	0.096	5.14	—	—	4.2
	濾 過 後	0.137	0.090	3.55	5.84	0.075	4.4	0.137	0.108	3.42	5.92	0.076	4.4

酒精 19.0%

酒精 19.2%

第8表(c) KCP室素見掛利用率(工場仕込)

No. 使用酵素剤	仕込量	KCP		原 酒		KCP室素利用率
		使用量	全室素	製成量	全室素	
1. <i>A. oryzae</i> 酵素剤, 液麹	15.0石	40.5kg	4.25kg	2707l	1.68kg	39.5%
2. <i>A. oryzae</i> 酵素剤	15.0	40.5	4.25	2707	1.73	40.1
3. <i>A. oryzae</i> , 酵素剤, 米麹	6.0	10.8	1.13	1083	0.455	40.3
4. <i>A. oryzae</i> <i>B. natto</i> 酵素剤	7.0	17.0	1.78	1260	0.819	46.0
5. <i>A. oryzae</i> 酵素剤, 液麹	7.5	16.9	1.78	1353	1.013	50.7

KCP見掛室素利用率平均 43.3%

最高17.5°C, 新形式では最低13°C最高16°Cとしたが概して低温醸酵では吟醸香の蓄積量多く, 高温醸酵では高泡時にエステル香発生顕著であるが, 後半次第に消失し生成酒の香気は低調である。

3) 醸酵過程の醸酵液成分の推移 醸酵液成分の推移は第8表(a)の如くであるが, 工場試醸の数例につきKCP室素の利用率を調べると第8表(b)に示す如く平均43.3%であつて, 利用率良好とは云えない。

III. 硫化水素蓄積と防止

第8表の仕込配合に於いてビタミン特にパントテン酸カルシウム無添加下に醸酵すると硫香発生が著しく, 而かも第2図の旧型式曲線の如く可成りの日数を要し, 且つ, その製成酒は特有の異臭を示すので好ましくない為, その結果を実際の仕込に適用して改善を図つた。

1) 酵素剤 第9表に示す如く酵素剤別の硫化水素蓄積量が相違する事実を認めた。微生物酵素剤に於いては酸性 Protease 系使用の場合硫化水素蓄積量が多く, アルカリ性 Protease 系使用の場合には反対に硫

第9表 酵素剤使用別の硫化水素溶存量

酵 素 剤	硫化水素 $\mu\text{g}/10\text{cc}$
<i>A. shirousamii</i>	135
<i>A. oryzae</i>	116
<i>P. chrysogenum</i>	83
<i>Rh. javanicus</i>	108
<i>B. subtilis</i>	41
<i>St. griseus</i>	35
ペ プ シ ン	87
パ パ イ ン	12
バ ン ク レ ア チ ン	46

(備考) パントテン酸カルシウム 5 γ /l添加

化水素蓄積量の少いことも認めた。特に *St. griseus* Protease に於いては硫香発生少く, 反対に *A. usamii* 変異株 *A. shirousamii* Protease が硫香発生量の多いことが注目された。又ペプシンが硫香発生最も多く, 反対にパパインは硫香発生少い結果を示した。この理由は Protease 別蛋白分解の際の蛋白分子の解裂位置が異なる為と判断した。事実 *St. griseus* Protease はロ

第10表 アミノ酸別硫化水素の蓄積量

ア ミ ノ 酸	硫化水素 $\mu\text{g}/10\text{cc}$	ア ミ ノ 酸	硫化水素 $\mu\text{g}/10\text{cc}$
L-アスバラギン酸	63	L-チロシン	20
L-グルタミン酸	72	DL-トリプトファン	25
DL-アラニン	56	DL-セリン	39
β -アラニン	—	DL-スレオニン	21
グリシン	33	L-シスチン	42
L-ヴァリン	28	L-メチオニン	—
L-ロイシン	—	L-アルギニン	19
L-イソロイシン	±	L-ヒスチジン	28
L-プロリン	36	L-リジン	32
L-フェニールアラニン	31	DL-オルニチン	29

(備考) グルコース3.0%, 第一磷酸加里0.30%, 硫酸マグネシウム0.10%, 食塩0.10%, 硫酸0.20%, パントテン酸カルシウム5 γ /l, タカジアスターゼ0.002%, アミノ酸0.05%, pH=5.2, 30°C培養

(604)

(坂本) 動植物蛋白を主原料とする新清酒製造に於ける醱酵過程の管理

イシシ、イソロイシシを遊離する性質の強いことを認めた。これは次項に示す様にロイシシが硫香発生量多い事実から *St. griseus* Protease 使用の場合は消化分解により遊離するロイシシ、イソロイシシに基因して硫香発生量多い結果を示すものと解釈した。

2) アミノ酸 醱酵時の硫化水素蓄積量は培地窒素源としてのアミノ酸種類に依り異なる結果を第10表に示す。即ちロイシシ、イソロイシシ、メチオニン等は硫香蓄積多、反対にアスパラギン酸、グルタミン

酸、シスチン等は蓄積量多かつた。又、妙味あることは α -アラニンの硫香蓄積量が多いのに、 β -アラニンは反対に硫香蓄積を示さない事実を認めた。

この結果を応用して本法の仕込の際にロイシシ、イソロイシシ、メチオニン、 β -アラニン等を添加すれば硫香発生防止乃至軽減出来ることを認めた。

3) ビタミン 第11表に示す如く各種ビタミンの中パントテン酸(ビタミンB₅)のカルシウム塩が特に硫香を蓄積しないことを認めた。

第11表 ビタミンその他の硫化水素蓄積量

ビ タ ミ ン	添 加 量	硫化水素 $\mu\text{g}/10\text{cc}$	ビ タ ミ ン 他	添 加 量	硫化水素 $\mu\text{g}/10\text{cc}$
ビ タ ミ ン B ₁	100 γ	35	ニ コ チ ン 酸	100 γ	23
ビ タ ミ ン B ₂	100 γ	33	バラアミノベンゾエート	10 γ	25
パントテン酸カルシウム	100 γ	—	コ リ ン	100 γ	26
ピ リ ド キ シ ン	100 γ	29	ベ タ イ ン	100 l	40
ビ オ チ ン	0.1 γ	25	(ア ス バ ラ ギ ン 酸)	10 γ	25
イ ノ シ ト ール	200 γ	23	オ レ イ ン 酸	10 γ	25
			フ イ チ ン	20mg	38

(備考) グルコース5.0%, 第一磷酸加里0.30%, 硫安0.20%, 硫酸マグネシウム0.1%, 食塩0.10%, タカヂアスターゼ0.002%

一方、粗脱脂大豆粉 HOC とメタノール精製脱脂大豆粉 KCP 中のビタミン含量を調べた結果は第12表の如く可成りの差異あることを認めた。即ち、脱脂大豆粉は80%~100%メタノール精製に依りビタミンが逸出したことを示す。これと関連して KCP 使用の場合は HOC 使用に比して醱酵が不活潑で酵母数が約1億程度多いことを認めた。(但し、HOC 醱酵の場合は特有臭が強いので、この点 KCP は HOC に優

る) 第11表、第12表の結果から KCP 醱酵の際パントテン酸、カルシウム、ビタミン B₁、B₂ その他を添加することは酵母の栄養源ともなり、醱酵を活潑化し、従て、酵母の増殖旺盛となり、硫香発生を防止出来て香気を改善せしめることを知った。米、米麴を用いる清酒醸造に於いては硫香発生が多いが、これは米、米麴のビタミン含量が略満足すべきものであることを察知出来る。

第12表 脱脂大豆粉の未精製、精製品中のビタミン含量

ビ タ ミ ン	脱 脂 大 豆 粉		備 考
	HOC	KCP	
ニ コ チ ン 酸	15.0	0.74	<i>L. arabinosus</i> 17-5
パ ン ト テ ン 酸	15.4	0.11	"
ビ オ チ ン	0.13	0.001	"
リ ボ フ ラ ビ ン	4.5	1.4	<i>L. casei</i>
葉 酸	0.45	0.059	<i>Strept. faecalis</i> R
ビ タ ミ ン B ₁	27.1	9.4	<i>L. fermenti</i> 36
ビ タ ミ ン B ₂	5.0>	1.0>	<i>Sacch. carlsbergensis</i>

(註) 試料 1g 中のビタミン含量 (γ)

ビタミン定量……微生物学的定量法に依る。

(606)

(坂本) 動植物蛋白を主原料とする新清酒製造に於ける醸酵過程の管理

酒精添加(4次)前醸酵液の分析値である。

これ等液体培養液を添加して醸酵すると硫香の蓄積は僅少であるが、醸酵液についてはNo. 4~6の場合特有の微生物臭気を伴った。

V. 米麴の併用

本法に米麴を折衷すると硫香蓄積の減少は認められるも、酒品質の向上は左程期待されず、寧ろ独特の微臭が付き纏う事実遭遇する常識的には米麴を折衷すれば酒香味が一段と向上する様に思はれるが、現実にはそう簡単に行かず、著者もこの理由については尚未解決である。凡らく米麴折衷に際しては酵素剤とのバランスが問題であろうと考えている。従て KCP, 米麴酵素剤三者使用量の適当な比率に依つて酒質の向上を図れるのではないかと考えているが、未だその適当な比率を決め兼ねている。

VI. 糖の検討

本法に使用する炭素源はグルコース、蔗糖、水飴、可溶性澱粉等何れも対象となるが、消化醸酵時には酒造用水飴、酒精添加時にはグルコース使用を可とする。水飴は醸酵液香味の向上に役立つ、可溶性澱粉乃至デキストリン使用の場合は Amylase を含む酵素剤を使用することの必要なのは勿論である。

VII. 無機塩の検討

本法に於いて使用対照となる無機塩は NaCl, KCl, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$, CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等であるが、その個々につき汲水を蒸留水として1次~3次醸酵液の0.1%量添加して検討すると生成酒の香味は左程の相違を認められないが、然し、傾向として云えることは硫酸根を含むものは概して硫香発生強く、特に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ では pH の低下が認められ、又加里イオン、磷酸イオンを含むものは酒質が割と良好な結果を与える。又、 Ca^{++} は酵素剤中の Amylase, アルカリ性 Protease の安定化に役立つ結果を認め得る。

VIII. 酸の検討

仕込時 pH $\approx$ 5.0 規制の酸として乳酸、琥珀酸、醋酸、クエン酸、酒石酸、グルコロン酸、磷酸、塩酸、硝酸、硫酸の個々について検討すると pH 低下防止に有機酸では琥珀酸、醋酸、クエン酸、酒石酸、グルコロン酸、無機酸では硝酸が有効であり、反対に pH 低下を来すものとしては有機酸では乳酸、無機酸では磷

酸、塩酸、硫酸があげられる。生成酒の香味としては乳酸、グルコン酸、磷酸、硝酸使用の場合好結果であった。醸酵液の分析結果を第16表に示す。

第16表 pH 規整酸相違による醸酵液の分析値

試番	酸 種	pH	総酸	アミノ酸	直糖
			%	%	%
1	乳 酸	4.32	0.374	0.267	3.60
2	琥 珀 酸	4.45	0.368	0.271	3.55
3	醋 酸	4.55	0.329	0.282	3.85
4	ク エ ン 酸	4.45	0.360	0.276	3.90
5	酒 石 酸	4.40	0.361	0.296	3.90
6	グルコン酸	4.42	0.332	0.305	3.85
7	磷 酸	4.32	0.472	0.282	3.50
8	塩 酸	4.05	0.368	0.284	3.35
9	硝 酸	4.50	0.326	0.287	3.40
10	硫 酸	4.10	0.358	0.282	3.10

IX. 酸化剤、還元剤の意義

下記の実験でもわかる様に *A. oryzae* 培養の米麴、液体麴仕込のものは相当の酸化力を示すのに対し、酵素剤単独仕込のものでは著しく酸化力が低下している。依て、本法仕込の際に米麴の酸化力に相当する酸化剤を添加するとどんな結果になるかと言う見解の下に以下の実験を行なった。

酸化剤としては、ハロゲン、ハロゲン化合物、硫黄の酸素化合物、銅化合物、クロム化合物、重複マンガン化合物、 HNO_3 過酸化水素其他種々あり、これ等について何れも同様の傾向を認めたが、本稿では KMnO_4

HNO_3 についての実験結果を示す。反対に還元剤ではどうかと言うことで亜クロル錫、硫酸鉄、ヒドロスルフィッド、ヨード水素酸、アミン等について比較を行なったが、還元剤添加の場合は予想通り酸化剤の如き好結果は得られなかつた。この点から考えても仕込の際酸化型にすることは米麴を使用した場合と一面共通的の現象を示し、新清酒製造に際しては酸化剤の使用は当を得たものと考え。次いで、真の還元剤ではないが環境如何により還元型に作用する尿素の場合も妙味ある結果を得た。

1) HNO_3 前記酸の検討で記した様に HNO_3 は無機酸として注目すべきものの一つであり、仕込時の pH 規整酸としての役割、酸化力の補添、酸化的効果、硫香発生の減退、香気の向上に役立つこと大である。消化醸酵中に HNO_3 は還元されて可成り HNO_2 になるものと予想したが、実測して見ると大きな変化は認

められなかつた。然し、生成 HNO_3 の為か多少の醱酵抑制は避けられなかつたが、後半に於いて醱酵の立遅れを挽回し、全体としては醱酵遅延は問題にならなかつた。醱酵液を始発 $\text{pH}=5.0$ とするには第17表の如く HNO_3 所要量0.093%程度であつたが、仕込後12

第17表 消化醱酵過程の HNO_3 , HNO_2 の推移

日 順	HNO_3	HNO_2
1	0.093%	trace %
2	0.089	//
5	0.084	0.005
7	0.081	0.006
9	0.078	0.009
12	0.071	0.013

(註) 定量 GRIESS 氏法による

日目では0.071%となり、此の為 HNO_3 は0.013%量となるに止まり、 HNO_3 は約80%残存する結果を示した。比重1.4 HNO_3 1.0cc は0.91g の HNO_3 、比重1.12の稀 HNO_3 1.0cc は0.23g の HNO_3 を含み、0.087gの酸素に相当し、10% HNO_3 1.0g は、酸素0.038gの酸素に相当する理論値から比すると、酸素放出量は僅かであるが何等かの寄与をなすことは疑いない。但し、程度を超すと酸化臭発生の恐れがある。

2) KMnO_4 少量では KMnO_4 添加直後特有の色調も消失する。複雑な系内の KMnO_4 微量定量法の適当なものが無いので変化の経過を知る由もないが、 KMnO_4 は酸性の場合その2分子より5原子の酸素を出し、中性又はアルカリ性ではその2分子より3原子の酸素を出すと云う風に pH 如何により酸化力を異にするが、 KMnO_4 の活性酸素放出は常識的であり、且つ2重結合の炭素に2個の水酸基を附加する性質もあるので醱酵系内では複雑な化学反応を示し、又酵母の生理に影響することは充分想定出来る。 KMnO_4 を添加した醱酵過程では多少の醱酵阻害を認められるが、 HNO_3 の場合と同様に後半に立遅れを挽回し、(但し微量添加では寧ろ醱酵促進を認める) 硫香発生の抑制、吟醸香発生の促進つれて香気向上、剩え KMnO_4 添加仕込の製成酒は HNO_3 添加仕込酒と同様エステルを始めとする他成分の安定化が齎され、幾多のプラス効果を認め得る。尚著者の論文に於いてロインシンが酸化を受ければイソヴァレルアルデヒドを経てイソヴァレリアン酸となり、それが酒精と結びついてエステルを生成し、吟醸香様香気を発生することを報告したが、 KMnO_4 , H_2O_2 , 其他の酸化剤は醱酵系内で

の反応も当然起り得るものと考えられる。 KMnO_4 添加に依つて吟醸香の増大を認められるのもそれが一因となつていのであろう。

3) 尿素 添加尿素は第18表の如く醱酵中多少消費されるが、その大部分は残存する。尿素の効果としては蛋白の溶解を助けること、酵母の栄養源となること、香気を向上すること等の役割を演ずる。然し、環境次第で還元型に作用することも考えられる。この理

第18表 醱酵過程の尿素的推移

日 順	尿 素 量
1	0.450%
2	0.438
4	0.431
8	0.416
10	0.404
12	0.398

由によるものかはわからないが、尿素添加仕込の酒は長く保存した場合、香気の安定性を欠く憾みなしとしない。事実つくりたての尿素添加仕込酒は始め香気が良好であるが、時日の経過に従いその香気が変化する傾向が認められる。

4) 仕込への適用と比較 前記した如く HNO_3 , KMnO_4 , 尿素の特性を認めたので、これ等を夫々添加しつつ醱酵を同一条件下に行い、その醱酵過程の分析値を比較した。序に液体麴、米麴折衷の場合も検討した。

第19表 仕 込 配 合

K G P	250 g (150cc)	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.70 g
水 飴	1400 g (100cc)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.70 g
酵 素 剤	5.0 g	CaH_2PO_4	0.70 g
酵 母	50cc	KH_2PO_4	0.70 g
Ca~Pa	0.03 g	NaCl	1.75 g
汲 水	3300cc	KCl	0.70 g
88%酒精	100cc	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.70 g

全容量 4500cc

(備考) ③仕込別

仕込 1	対 照	乳 酸	7.0cc	添加
2	HNO_3	HNO_3	3.8cc	添加
3	KMnO_4	KMnO_4	0.5 g	添加
4	尿 素	尿 素	20 g	添加
5	液 麴	液 麴	400cc	添加

12日間に分析用として500cc 採取、12日後に88%酒精300cc添加

(608)

(坂本) 動植物蛋白を主原料とする新清酒製造に於ける醱酵過程の管理

⑥ 液麴

米 粉 1.00 g KH_2PO_4 0.50 g
 K C P 0.50 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.50 g

液量 100cc

20 lbs 30分煮沸冷却後 *A. oryzae* OP2-4 接種
 30°C, 48 hr 振盪培養

第20表 消化醱酵過程の分析値比較 (仕込1~5)

1. 対 照 仕 込

日順	pH	総 酸	アミノ酸	直 糖	全 窒 素	エステル	フーゼル	アルデヒド	酵 母
2	5.51	0.089%	0.078%	13.7%	0.045%	— %	—	—mg	—
4	4.90	0.086	0.066	—	—	0.273	0.333	6.16	51.5
8	4.42	0.142	0.108	10.5	—	0.305	0.425	4.22	54.2
10	4.35	0.201	0.075	—	—	0.282	0.578	3.96	71.3
12	4.18	0.248	0.099	4.03	0.067	0.273	0.570	3.08	60.0

2. 硝 酸 添 加 仕 込

日順	pH	総 酸	アミノ酸	直 糖	全 窒 素	エステル	フーゼル	アルデヒド	酵 母
2	5.70	0.080%	0.061%	14.0%	0.056%	—%	—	—mg	—
4	4.95	0.080	0.062	—	—	0.277	0.329	5.28	49.0
8	4.50	0.142	0.114	11.2	—	0.307	0.475	4.57	52.4
10	4.38	0.195	0.097	—	—	0.288	0.468	3.96	72.3
12	4.27	0.208	0.123	4.25	0.101	0.283	0.485	2.20	64.2

(備考) フーゼル……クロロフォルム抽出比色法, アルデヒド……滴定法, 酵母……比濁法.

3. KMnO_4 添加仕込

日順	pH	総 酸	アミノ酸	直 糖	全 窒 素	エステル	フーゼル	アルデヒド	酵 母
2	5.65	0.066%	0.066%	13.3%	0.034%	— %	—	—mg	—
4	4.92	0.082	0.066	—	—	0.311	0.372	5.72	39.6
8	4.45	0.142	0.072	10.5	—	0.341	0.411	4.40	62.0
10	4.38	0.194	0.068	—	—	0.323	0.455	4.40	67.2
12	4.31	0.206	0.102	4.05	0.062	0.313	0.498	2.64	60.6

4. 尿 素 添 加 仕 込

日順	pH	総 酸	アミノ酸	直 糖	全 窒 素	エステル	フーゼル	アルデヒド	酵 母	尿 素
2	5.58	0.082%	0.060%	13.8%	0.235%	— %	—	—mg	—	0.438%
4	4.90	0.087	0.072	—	—	0.274	0.320	5.94	40.2	0.431
8	4.65	0.142	0.126	10.3	—	0.310	0.434	4.40	59.8	0.416
10	4.43	0.183	0.156	—	—	0.291	0.485	3.52	70.3	0.404
12	4.34	0.167	0.198	3.90	0.263	0.284	0.474	2.64	67.0	0.398

5. 液 麴 添 加 仕 込

日順	pH	総 酸	アミノ酸	直 糖	全 窒 素	エステル	フーゼル	アルデヒド	酵 母
2	5.50	0.086%	0.060%	11.8%	0.028%	—%	—	—mg	32.7
4	4.85	0.089	0.035	—	—	0.295	0.326	4.62	49.5
8	4.45	0.132	0.054	7.50	—	0.360	0.345	4.18	69.5
10	4.40	0.148	0.057	—	—	0.339	0.418	3.21	—
12	4.40	0.168	0.084	6.20	0.057	0.338	0.434	3.52	61.5

醸酵過程の分析値を比較すると総酸は何れも少く、アミノ酸、全窒素は液麴の場合を除き、何れも対照より増加、エステルは何れも増加、フーゼルは何れも減少、アルデヒドは液麴の場合を除き、他は減少、酵母

増殖は液麴の場合を除き、初期は少いが、後半に於いて盛り返し多くなつた。酵母数としては最高4.5億～5億に達した。

第21表に依ると SH 基変化は HNO_3 , KMnO_4 添加

第21表 仕込別1次醗のSH基, アンモニヤ, 酸化力比較

試番	仕 込 別	SH基	アンモニヤ	酸化力	備 考
1	対 照	0.225	0.145	0.057	乳酸 7.0cc 添加仕込
2	硝 酸	0.262	0.275	0.074	HNO_3 3.8cc 添加仕込
3	KMnO_4	0.264	0.194	0.092	KMnO_4 0.5 g 添加仕込
4	尿 素	0.216	0.161	0.046	尿素 20 g 添加仕込
5	液 麴	0.244	0.155	0.080	液麴 400cc 添加仕込
6	米 麴	0.239	0.097	0.178	米麴 400 g 添加仕込
7	// 単 独	0.209	0.085	0.314	米麴 400 g 単独仕込

(備考) SH基……CFEVREMCNT 法 (比色) に依る

アンモニヤ……NESSLER 試薬 比色法に依る。

酸化力……第一鉄イオン・ロダン加里比色法に依る

の場合、アンモニヤ発生量は HNO_3 の場合、酸化力は米麴使用の場合断然大であり、 HNO_3 , KMnO_4 使用の場合も対照より相当増加している。 KMnO_4 は酸

化剤、 K^+ に依るpH低下防止、 Mn^{++} の Protease 作用力の賦活 (KMnO_4 としては阻害)。

殺菌、異臭除去、香気の安定性等の総合効果が考え

第22表 醸酵前濾液についての酸アルカリ添加に基づく pH 変動

No.	仕 込 別	N/10 乳 酸 (cc)						0	N/10 苛性ソーダ (cc)					
		5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.5		0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
1	対 照	3.58	3.72	3.88	4.12	4.45	4.68	5.18	5.85	6.65	8.10	9.40	10.05	10.21
2	硝 酸	3.48	3.88	3.98	4.98	4.38	4.72	5.38	6.04	6.70	7.98	9.10	9.70	10.06
3	KMnO_4	3.78	3.78	3.50	4.08	4.40	4.72	5.38	6.25	6.92	8.52	9.44	9.90	10.21
4	尿 素	3.50	3.90	3.99	4.20	4.52	4.86	5.20	5.80	6.40	7.50	8.66	9.50	10.03
5	液 麴	3.70	3.70	3.77	4.04	4.36	4.68	5.10	5.95	6.70	8.54	9.64	10.20	10.56
6	米 麴	3.68	3.68	3.84	4.04	4.44	4.80	5.22	6.18	6.94	8.88	9.70	10.10	10.43
7	// 単 独	3.26	3.26	3.26	3.26	3.52	3.80	4.99	7.60	9.30	10.08	10.40	10.60	10.92

註) 仕込翌日の濾液についての試験

第23表 最終醸酵液についての酸アルカリ添加に基づく pH 変動

No.	仕 込 別	N/10 乳 酸 (cc)						0	N/10 苛性ソーダ (cc)					
		5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.5		0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
1	対 照	3.35	3.42	3.54	3.67	3.90	4.03	4.20	4.33	4.80	5.78	7.10	8.22	9.00
2	硝 酸	3.35	3.40	3.50	3.87	3.97	4.08	4.27	4.36	4.68	5.42	6.70	7.68	8.60
3	KMnO_4	3.30	3.45	3.55	3.70	3.88	4.10	4.29	4.34	4.50	5.00	6.05	7.15	8.14
4	尿 素	3.58	3.65	3.78	3.90	4.15	4.29	4.45	4.62	4.88	5.67	6.90	7.90	8.70
5	液 麴	3.45	3.50	3.65	3.80	4.05	4.30	4.40	4.93	5.45	7.35	8.85	9.70	10.45
6	米 麴	3.45	3.48	3.55	3.68	3.85	3.99	4.10	4.22	4.40	4.90	6.10	7.30	8.50
7	// 単 独	2.65	2.68	2.70	2.88	2.95	3.12	3.30	4.00	4.55	7.00	10.8	11.20	11.40

(610)

(坂本) 動植物蛋白を主原料とする新清酒製造に於ける醱酵過程の管理

られ、益する点多々あると思われる。

5) 酸アルカリ滴定数と pH 変動 第22表、第23表に示す如く、米麴仕込の場合は酸、アルカリ添加に依る pH 変動は初期に概して大であるが、後半の変動は緩慢になり、尿素添加仕込のものは初から終り迄稍直線的に変動した。HNO₃、KMnO₄ 添加仕込のものはその中間に位置し液麴添加仕込のものに似て居り、どちらかと云うと米麴添加仕込の場合とその傾向が似て来る。

X. γ 線照射下に於ける醱酵

仕込時の pH 規制酸として乳酸、グルコン酸、磷酸、硝酸の各々を選び添加、又 KMnO₄、尿素添加、(この際の pH 規制は乳酸) して γ 線照射下に醱酵を試み、無照射の対照仕込と比較検討を行つた。(仕込配合は常法に従い、前記添加物質異なる以外はすべて同一条件)

第24表 照射、無照射最終醱酵液の分析値比較

No.	供試料別仕込	対 照 (無照射醱酵)						γ -線 照 射 醱 酵					
		総 酸	アミノ酸	直 糖	全 糖	全窒素	pH	総 酸	アミノ酸	直 糖	全 糖	全窒素	
		cc	cc	%	%	%		cc	cc	%	%	%	
1	乳 酸	5.00	2.40	1.70	5.87	0.246	4.0	4.85	3.50	2.05	4.52	0.319	
2	グルコン酸	4.70	2.65	2.10	6.68	0.255	4.1	5.00	3.79	2.55	5.32	0.336	
3	磷 酸	4.40	2.40	1.31	5.66	0.235	4.1	5.60	3.61	2.32	4.46	0.336	
4	硝 酸	3.20	2.30	1.47	5.77	0.235	4.3	4.44	4.10	2.88	5.35	0.341	
5	KMnO ₄	3.40	2.10	1.49	5.43	0.214	4.3	4.79	3.75	2.98	4.01	0.336	
6	尿 素	3.25	2.85	1.53	5.30	0.352	4.7	4.21	5.30	2.81	4.19	0.470	

註) 醱酵温度 20°C±2°C 総線量 1.25×10⁶r dose rate 5.94×10³r/h

第24表に示す如く、総線量1.25×10⁶r照射後の醱酵液では対照の無照射醱酵液に比すると、総酸、アミノ酸、全窒素は可成り増加した。一方、その醱酵液について酸化力を比較すると第25表の如く γ 線照射のものは酸化力が僅か増加している事を認めた。且つ試番1乳酸仕込のものを同一条件下に少しく規模を大きくして照射線量増加に伴う成分変化を無照射の対照と比較した結果を第29表に示す。分析値の2日目は両方共に無照射の場合である、何故かと云うと酸母を接種して直ちに照射室に入れると酵母の増殖が抑制され、所期の目的を果し得ないと思つたので、或程度酵母の増殖をはかり2日目の分析直後照射室に入れた。 γ 線照射

第25表 γ 線照射下の醱酵生成酒の酸化力比較

試 番	試料別仕込	無照射対照酒	γ 線照射酒
1	乳 酸	0.140	0.142
2	グルコン酸	0.124	0.130
3	磷 酸	0.128	0.138
4	硝 酸	0.146	0.164
5	KMnO ₄	0.145	0.162
6	尿 素	0.140	0.160

(註) 照射室より出してから室温1ヶ月保存後の試験

第26表 γ 線照射無照射醱酵過程の成分比較

日 順	試 番	総酸	アミノ酸	直糖	全糖	全窒素	エステル	アルデヒド	有機物	沃度	比色	比濁	pH	酒精
		%	%	%	%	%	%	cc	cc	cc				%
2	1	0.146	0.108	14.9	—	0.084	—	—	9.50	0.26	0.060	31.3	5.0	—
	2	0.146	0.090	15.3	—	0.098	—	—	9.75	0.26	0.053	33.1	5.0	—
6	1	0.278	0.216	13.4	—	0.152	0.426	0.82	4.70	0.43	0.062	43.6	4.4	—
	2	0.288	0.264	13.1	—	0.179	0.419	0.90	4.70	0.74	0.069	38.9	4.4	—
7	1	0.330	0.228	5.94	16.5	0.172	0.567	0.70	3.40	0.60	0.062	58.3	4.2	—
	2	0.467	0.360	9.13	13.7	0.226	0.401	1.25	3.95	1.00	0.069	41.6	4.3	—

9	1	0.368	0.240	3.20	—	0.190	0.422	1.00	2.95	0.80	0.081	63.1	4.2	—
	2	0.524	0.480	5.24	—	0.280	0.231	1.60	3.40	1.20	0.103	41.3	4.2	—
12	1	0.401	0.345	1.52	5.94	0.207	0.326	1.30	2.40	0.88	0.090	54.5	4.3	10.4
	2	0.614	0.570	2.42	4.74	0.337	0.167	1.80	2.60	1.30	0.120	41.1	4.3	11.6

(註) 試番 1. 仕込 No. 1 配合による無照射醱酵液

“ 2. “ 照射醱酵液

総線量 5 日目 2.72×10^5 r, 6 日目 8.36×10^5 , 12 日目 1.25×10^6 r.

dose rate 5.94×10^3 r/h

の場合は無照射の対照より醱酵が多少阻害された。即ち、高泡時に於いて無照射の対照仕込の酵母数は 4 億 5 千～5 億、照射仕込の方は 3 億 5 千～4 億程度であつた。醱酵過程の成分変化は第 29 表の如く、照射の場合アミノ酸、全窒素、アルデヒド、有機物、沃度滴定数、着色度を増加しエステルを減少する。エキスの相違は醱酵の進捗程度、Protease 作用のグルタチオン賦活にも関係あるものと考えられる。

次に、本文と趣旨は異なるが蛋白原料の精製に際し、粗原料に 500～1000r の放射線をあて、而る後溶剤精製すると原料的に可成りの効果を示し、又酵母に 5 万～10 万 r 程度の放射線をあて、変異株とし醱酵すると製成酒の品質向上を齎らす結果を見出している。これ等については何れかの機会に報告したいと思う。

総 括

1. 酵素剤としては微生物、高等動植物 Protease 製剤の何れも使用出来るが、アルカリ性 Protease の場合は予め好適条件下に消化して置き、而る後 pH を規制して酵母を添加すべきである。

2. 蛋白原料としてはアミノ酸組成がなるべく米蛋白のそれに近似するもの、又は 2 者以上の各種蛋白乃至アミノ酸を混合して米蛋白のアミノ酸組成に近似させたものが好ましい。尚、蛋白の化学的、酵素的分解物も本法に適用出来る。

3. *A. oryzae* 酵素剤を使用するときは pH=4.8±0.2、温度は消化時 10～13°C、醱酵時 14～17°C が適当である。

4. β-アラニン又はビタミン特にパントテン酸を添加すれば硫香発生を抑制出来て香味を向上する。

5. 液体麴の折衷は香味の向上に役立ち香味を安定する。

6. 米麴折衷は左程の効果が無い。蛋白、酵素剤、米麴 3 者のバランスが問題であろう。

7. pH 規制酸としては乳酸、グルコン酸、磷酸、

硝酸等が好ましい。

8. 酸化剤の添加は醱の酸化還元平衡保持に役立ち、又製成酒の貯蔵に当り香気の安定が得られる傾向あり。

9. 尿素の添加は香気の向上に役立つが、製成酒の貯蔵の際香気の安定を欠く傾向がある。

10. γ 線照射下に醱酵すると酵母の増殖は多少抑えられるが、醱酵液のエキスの分、アルデヒドを増し反対にエステルは減少する。且つ、照射臭を伴う。

終りに臨み御指導を賜りました阪大照井堯造先生、寺本四郎先生、名誉教授齋藤賢道先生、工場試験に協力された各合成酒業者並びに合成酒組合、又内にありては坂口謹一郎先生、飯田茂次先生、富金原先生、室員各位に深甚なる謝意を表します。且つ分析に協力された小島与次氏、γ 線照射に協力された松井氏に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 坂本：醸工，**33**，97 (1955)
- 2) 坂本：醸工，**33**，145 (1955)
- 3) 坂本：醸工，**33**，251 (1955)
- 4) 坂本：醸工，**33**，257 (1955)
- 5) 坂本：醸工，**33**，388 (1955)
- 6) 坂本，守随：醸工，**35**，98 (1957)
- 7) 坂本，守随：醸工，**35**，137 (1957)
- 8) 坂本，守随：醸工，**35**，182 (1957)
- 9) 坂本等：合技報，**12**，12 (1957)
- 10) 坂本等：合技報，**12**，18 (1957)
- 11) 坂本，守随：醸工，**35**，239 (1957)
- 12) 坂本，守随：醸工，**35**，278 (1957)
- 13) 坂本，守随：醸工，**35**，340 (1957)
- 14) 坂本，守随：醸工，**35**，381 (1957)
- 15) 坂本，守随：醸工，**35**，381 (1957)
- 16) 坂本，守随：醸工，**35**，436 (1957)
- 17) 坂本，守随：醸工，**36**，10 (1958)
- 18) 坂本，守随，飯田：醸工，**36**，16 (1958)
- 19) 坂本，守随，飯田：醸工，**36**，

(612) (坂本) 動植物蛋白を主原料とする新清酒製造に於ける醱酵過程の管理

- | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|--|-------------------------|
| 54 (1958) | 20) 坂本, 守随, 飯田: 醸工, 36 , | 守随, 飯田: 醸工, 37 , 6, (1958) | 28) 坂 |
| 141 (1958) | 21) 坂本, 守随, 飯田: 醸工, | 本, 守随, 飯田: 醸工, 37 , 12 (1958) | 29) |
| 36 , 147 (1958) | 22) 坂本, 守随, 飯田: 醸 | 坂本, 守随, 飯田: 科研報, 28 , 55 (1952) | |
| 協誌, 16 , 74 (1958) | 23) 坂本, 守随, 飯田 | 30) 坂本: 生化学, 30 , 55 (1958) | 31) 坂本 |
| : 醸協誌, 16 , 79 (1958) | 24) 坂本, 守随, 飯 | 等: 合技報, 12 , 405 (1958) | 32) 坂本等: |
| 田: 醸工, 36 , 221 (1958) | 25) 坂本, 守随, | 科研報, 33 , 353 (1957) | 33) 坂本等: 理研 |
| 飯田: 醸工, 36 , 226 (1958) | 26) 坂本, 守 | 報, 34 , 404 (1958) | 34) 坂本等: 合技報, |
| 随, 飯田: 醸工, 36 , 380 (1958) | 27) 坂本, | 17 , 45 (1958) | 35) 坂本: 論文集, 10月 (1958) |

名簿発行について

這般来本会会員名簿の編集に着手し既に初校, 再校も略々了えましたが印刷に多少手間取りまして本月10日発行の予定が本誌と前後して発行する事になり約一週間遅延致す見込みでございます。深く御詫び申し上げます。

尚郵便物の遅配等があり果して15~17日頃迄に御手許に届くかを懸念致して居ります。若し20日過ぎても未着でございましたら何卒御照会下さいませ。

尚申込み丈けで御送金にならぬ方は此際何卒御送金下さいます様御願い致します。

頒 布 価 (送料共) 金 1 5 0 円 也

振替での御送金は少し遅れますが安全確実でございます。

大 阪 醸 造 学 会

振 替 大 阪 2 7 5 4 1