

Table 2. The fermentation of carbohydrate by bacteria.

Carbohydrate	Final pH of culture *		Carbohydrate	Final pH of culture *	
	I-2	I-3		I-1	I-3
None	7.0	7.0	Arabinose	6.0	7.3
Glucose	6.5	7.4	Raffinose	6.3	7.7
Fructose	6.5	7.6	Glycerine	6.8	7.8
Maltose	5.8	7.4	Dextrine	5.8	7.8
Sucrose	6.5	7.7	Mannitol	6.3	7.9
Lactose	6.3	7.3	Starch	7.0	7.6
Xylose	6.5	7.2	Cellulose	7.4	7.8

* initial pH is 7.0.

Table 3. The effect of various celluloses on digestion of bacteria.

Celluloses	Degree of digestion(%)	
	I-1	I-3
Filter paper	55.8	68.3
Cellulose powder	35.4	42.1
Cellophane	65.3	61.2
Parchment paper	65.5	78.8
Cotton	15.8	18.3
Saw dust	5.5	6.9

糖の利用に関しては, 1-1株は培地のpHを低下させ, 1-3株は高くする傾向にある.

両株共, 糖よりガスを発生しない.

分離菌の繊維素分解能:

上記基本培地100cc及び繊維試料1gを300cc容三角フラスコに採り, 殺菌後分離菌を接種, 30°で16日間培養し, 残存未消化繊維素をNaOH5%溶液で洗滌し, 次に水洗, 乾燥, 秤量する. 消化された繊維素試料の始発重量(絶乾量)に対する百分率で醗酵率(消化率)を示した. 使用した繊維素試料は, 濾紙(東洋濾紙 No. 1), 粉末セルローズ, (東洋濾紙), 市販セロファン, 脱脂綿, 杉材鋸屑, 硫酸紙等である.

該菌は, 繊維素分解能においては, 必しも強力とは思えないが, 筆者が約300点の試料から選択した株であり, 今後の研究で或いは何らかの特異性を示すかも知れないと期待している. 前報¹⁾の2菌株に比べると, 濾紙に対する分解能は劣るが, セロファンや綿に対して明らかに優れている.

要 旨

前報に続いて, 土壌より, 中温性繊維素分解細菌2株を分離した. 1-1株は *Cellvibrio* に属すると考えられるが特定の近縁株が見出せない. 1-3株は, *Cellvirio vulgaris* STAPP and BORTELS の近縁株であろうと推定した.

終りに臨み御指導を賜った京都大学片桐英郎教授に感謝致します.

文 献

- 1) 池宮, 八木, 大隅: 本誌, **39**, 148 (1961).
- 2) DUBOS, R.J.: Jour. Bact. **15**, 223 (1928).
- 3) STAPP, C. BORTELS, H.: Zent. f. Bakt., II Abt. **90**, 44 (1934). (昭和35, 11, 30 受付)

淡口醤油の原料処理に於ける亜硫酸の効用について (第1報)

亜硫酸塩の種類と添加量の決定, 及び小仕込試験

森 口 繁 弘・大 原 秀 孝 (竜野醤油株式会社)

Studies on the Effect of Sulfite Applied to the Treatment
of Raw Material for Light-colored Shoyu (I)

Determination of the Kind and Amount of Sulfite Adequate for Use,
and Small Scale- Brewing Test therewith

(284) (森口, 大原) 淡口醤油の原料処理に於ける亜硫酸の効用について (第1報)

Shigehiro MORIGUCHI and Hidetaka OHARA (Tatsuno Shoyu Co., Ltd.)

As to the raw material treatment for light-colored shoyu brewing, we devised the utilization of sulfite as decolorizing agent, and the effectiveness was compared among five kinds of sulfite.

After being added with 0.5~1.0% sulfite, defatted soybean was cooked with steam, and then digested enzymically. According to the result, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ had marked effect in decolorization.

Among these two salts, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ was considered to be more suitable for use than $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, because the former had little effect on the quality of shoyu and it is generally used in wine brewing while the latter had irritating smell.

By the small scale-brewing test with 0.8% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ addition, we recognized that shoyu was decolorized by about 37% of the color value of a control, other components being unchanged.

緒 言

我々は淡口醤油製造に於ける蛋白質原料の処理法として、NK式、即ち加圧蒸熱急冷無留釜法が最も良いとして、現在行なっている。しかし夏の如く高温期の仕込ではやはり諸味は相当濃くなり、更に有害菌汚染のためか、均一で且つ正常な麴や諸味となり難く、醤油一般は勿論、特に淡口醤油には不適當な状態になり勝ちである。その内色については以前報告¹⁾した丸大豆の活用はたしかに有効であるが、常時使用は価格、或は入手等に難点がある。後者については村田氏²⁾の報告もあり、我々も夏仕込の醤油に時に異臭ある不良品を見る。そしてこの現象は夏期の速醸諸味に生じ勝ちである。この害菌防止に対し山口氏等³⁾の研究もあるが、我々は淡い醤油を得ると同時に有害菌を防止し、均一で、しかも安定した醤油を得る目的で亜硫酸の利用を試みとし、まず表題の如く原料処理への利用から検討を行なつた。

さて、亜硫酸の醸造物への利用は古く L. MATHIEU がブドー酒工業へ提唱して以来多くの報告がある^{4)~9)}。

而して蛋白質醸造物の味噌に於いても、村上氏¹⁰⁾、中川氏¹¹⁾等が研究を行ない、淡色化、品質向上について報告されており、ある地方の味噌では以前より活用し、淡色化に利していると聞く。

醤油については、古くは野田屋の特許¹²⁾を見るが、その目的は上記の様な効果ではなく、醤油収得率の向上を認めたものであり、これについては後述するが多少疑念がある。最近大亦氏¹³⁾は0.1%の添加で10%色の淡くなる事を認めているが、生醤油や製品醤油への添加試験では、香味への影響に問題があると思う。鎌田氏¹⁴⁾は醤油色素生因に似たアスコルビン酸-アミノ酸の反応に於いて、亜硫酸1%以下で淡化に効ありとされ、同様にL.R. OVERBY¹⁵⁾は各種アミノ酸と糖との着色反応に於いて数種の亜硫酸塩いずれも着色阻害の有効性を挙げている。

以上の如く亜硫酸は微生物学的、物理化学的效果により、醸造物への影響力は大きいと考えられるが、利害両有し醤油への完全な利用は未だ現実化されていない様である。

そこで我々は原料処理、製麴等が醤油の色に対し大きな影響力をもつ点、更に有害菌汚染等を防止するため、まず各種ある亜硫酸塩の種類、量の決定及びその簡単な仕込試験を行なつた。

実 験 の 部

I 亜硫酸塩の決定 (その1)

(方法) 1. 亜硫酸塩として、次の5種を用いた。

- i 亜硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ii 亜硫酸カリウム $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ iii 亜硫酸水素ナトリウム NaHSO_3
iv 次亜硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ v 異性(メタ)亜硫酸水素カリウム $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$

尚参照としてチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた。

2. 原料脱脂大豆 10g, 撒水 100% この撒水中に脱脂大豆量に対し、各亜硫酸塩及びチオ硫酸ナトリウム各々 0.5及び1.0%になる様、溶解せしめた。13ボンド40分加圧蒸熱後、10%酵素液(種麴10gを水にて抽出100mlとしたもの)を50ml, 食塩 9gを加え40°Cの恒温器中で72時間消化せしめた。

(分析法) 1. 蒸豆の表面色は反射光電光度計(日立)を用い、530mμの波長により測定した反射光量を%で示

した(白色標準板の反射光量を100とした)。

2. 消化試料は濾過後, 全窒素をマイクロエルダー法により, 色は光電光度計(日立 EPO-B型)にて 530m μ の波長による吸光度で示した。

(結果) 第1表は同一試料につき数回行なつた平均値で示した。

第1表 各亜硫酸塩の影響

	使用量 (%)		i	ii	iii	iv	v	Vi
		無添加	Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O	K ₂ SO ₃ ·2H ₂ O	NaHSO ₃	NaS ₂ O ₄	K ₂ S ₂ O ₅	Na ₂ S ₂ O ₅ ·5H ₂ O
蒸豆の 表面色	1.0	12	15	15	17	23	19	14
	0.5		21	19	26	32	31	17
消化液 の 全窒素	0.5	0.878	0.865	0.872	0.886	0.886	0.873	0.872
	1.0		0.871	0.893	0.869	0.891	0.898	0.873
消化液 の 色	0.5	0.224	0.206	0.209	0.173	0.156	0.159	0.212
	1.0		0.181	0.196	0.152	0.146	0.143	0.206
SO ₂ 生成量 (算定%)	—	—	25.4	33.0	61.5	73.5	57.6	25.8

∴生大豆の表面色は48%

脱脂大豆蒸熱時のSO₂臭の強弱については(i), (ii), (vi)は非常に弱く, (iii), (iv), (v)強く, 特に(iii), (iv)は激しい。一般に臭気は, K塩よりもNa塩の方が強い様であり, この点作業操作等に問題があるものと考えられる。又各塩の効果は生成SO₂量に関係している様である。

以上の結果より各亜硫酸塩いずれも淡色化に相当効果のある事を認めた。その中(iii)NaHSO₃, (iv)Na₂S₂O₄, (v)K₂S₂O₅は特に顕著な効果が認められた。ただ蒸豆の表面色と消化液の色とは同傾向を示すが, 比例的な関係は認められなかつた。窒素の溶出にはほとんど影響がない様であつた。

II 亜硫酸塩の決定(その2)

実験Iより凡そ3種の亜硫酸塩に著効を認めたが, その添加量等について今一度検討し, 最適の亜硫酸塩及び量を決定すべく, Na塩, K塩各1種ずつ即ち, Na₂S₂O₄とK₂S₂O₅の2者の比較を行なつた。

(方法) 1. 試料 ①次亜硫酸ソーダ Na₂S₂O₄ ②メタ亜硫酸水素カリ K₂S₂O₅

2. 添加量 原料脱脂大豆重量に対して0.25%, 0.5%, 0.75%, 1.0%, 2.0%, 3.0%の6種及び無添加の対照を挙げた。

3. その他の処理法は実験Iは準じた。

(分析法) 実験Iに準じて行なつたが, 塩の添加による蒸熱処理故に, N性試験¹⁶⁾を行なつた。

第2表 両亜硫酸塩による大豆処理効果

	試料 添加量 (%)	Na ₂ S ₂ O ₄				K ₂ S ₂ O ₅			
		蒸豆 表面色	消化液 T.N.	消化液 Col.	Col. Ratio	蒸豆 表面色	消化液 T.N.	消化液 Col.	Col. Ratio
1	対照	14%	0.863	0.240	100.0	14%	0.863	0.240	100.0
2	0.25	15	0.861	0.155	64.6	16	0.863	0.170	71.0
3	0.50	19	0.882	0.150	62.5	19	0.906	0.150	62.5
4	0.75	22	0.896	0.157	65.5	23	0.883	0.150	62.5
5	1.00	34	0.906	0.140	58.3	31	0.923	0.142	59.0
6	2.00	51	0.912	0.132	55.3	48	0.916	0.135	56.0
7	3.00	77	0.926	0.125	52.2	72	0.936	0.127	53.0

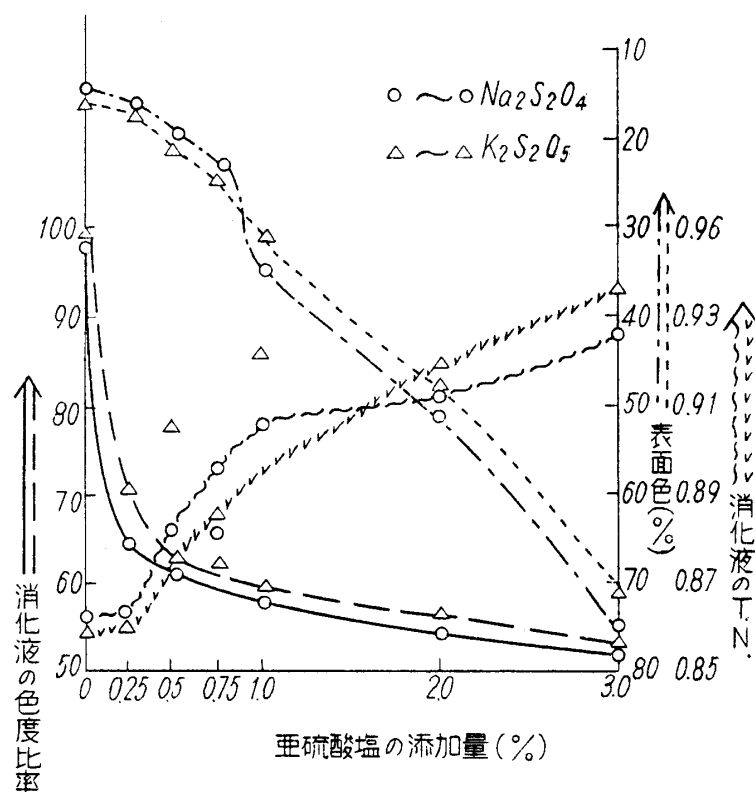


Fig. 1. 亜硫酸の効果

塩の添加量の増加に伴い多少ずつ上昇する様である(2%~8%)。この結果は条件は異なるが野田屋¹²⁾の特許と一致する。しかし小試験でもあり、実際には亜硫酸の存在下で菌体発育せねばならないので、この結果より速断し難い。尚両亜硫酸の間にはこの窒素の溶解性に大差を認めなかつた。

2. 色については、まず表面色は添加量に従い急速に淡色化され、2%添加では原料時の色より淡くなるが、この様に淡い処理大豆でも消化後の濾液の色は、添加量や表面色に比例せず、0.5%~1.0%添加迄は急速に淡くなるが、以後は添加量増加しても、あまり淡くならない。

3. 濾液の淡化率は0.5~3%添加で35~45%淡くなつた。この淡色化については、添加された亜硫酸塩が高温中で急速に反応する。即ち熱によつて分解、SO₂を生じ、又大豆中のクエン酸の如き酸と反応して亜硫酸を生じ、SO₂となる。これ等の亜硫酸や亜硫酸ガスが蒸気や大豆中の酸素と結合し、更に色素成分を淡化せしめると考える。それ故蒸熱中では添加量に比して淡色化されるが、含有量は減少、更に蒸豆の堀出後、放冷中にSO₂として蒸散する故、消化時には非常に少なくなつていよう。そのため消化時には直接的な亜硫酸の還元はわずかしかなわれないであらう。要するに蒸熱時高温のため激しい反応で大豆中の生成色素の因を防止し、結果的に淡い醤油が得られる様である。

4. 念のため消化液中に亜硫酸塩を添加したが、SO₂臭が長く残り淡色効果も弱く、更に多少添加量が多くなると酵素阻害のための溶出窒素が減少するので、良結果は期待し難い。

5. 尚本研究では蛋白質原料を脱脂大豆で行なつたが、丸大豆では浸漬水に添加する事で効果あると考える。改めて検討する予定である。

以上の実験より、いずれの亜硫酸でも相当効果があり、充分使用しうが、淡色化の程度、刺激臭の強弱、更にブドー酒の如き醸造物に古くから利用されている点等より、品質への影響を考慮し、一応以後の実験には異性(メタ)亜硫酸水素カリウムを用うる事とし、その添加量は(脱脂大豆に対し)0.5~1.0%の範囲が適当である事を認めた。

Ⅲ 小仕込試験

亜硫酸添加の蒸熱大豆を用いて製麹する時、当然残存する亜硫酸のため麹菌の発育が阻害され、更に溶出、分

(結果) 第2表、第1図は上記2種の亜硫酸塩によつて処理した脱脂大豆の表面色、消化後の全窒素及び色について3回行なつた平均値で示した。

但し表面色は標準白色板を100とした時の反射光量%であり、生大豆の表面色は48%であつた。

次に各亜硫酸の使用量に対し、それぞれN性試験を試みたが3%添加迄は一応陰性であつた。4%以上より漸次疑陽性→陽性に移行する。これは仲谷氏¹⁷⁾が述べる如く大豆蛋白質の熱処理に於て食塩存在下で行なうとN性を生ずると同じく亜硫酸塩でもその現象を示していると考え、蒸豆中のSO₂臭はやはりNa₂S₂O₄の方が相当激しく、工業的な処理を考えた場合、作業員の操作に困難を来す事が推定される。

さて以上の第2表、第1図等より、

1. 全窒素溶出については、上記の如く酵素液による消化の場合、亜硫酸

解, 醱酵等へ影響する事が考えられる。これ等の影響がどの程度か, 少量の仕込で予備的な試験を行なった。

(方法) 1. 亜硫酸塩として $K_2S_2O_5$ を用い, 添加量は前述の結果より一応原料脱脂大豆の0.8%とした。添加法は撒水中に溶解せしめ撒布した。

2. 脱脂大豆400g撒水100%(常温水)加圧13ポンド50分の蒸熟処理を行なった。

3. 蒸熟後400gの炒熟割砕小麦と種麴とを混合製麴した。最高品温 $39^{\circ}C$ 。

4. 製麴後2000ml(ボーマ 19°)の塩水と共に3lの広口罎に仕込み $30^{\circ}C$ 恒温室にて約3週間速醸を行ない, 搾汁液について分析した。

5. 対照として亜硫酸無添加のものを行なった。

(分析法) いずれも日本醤油技術会基準分析法¹⁸⁾に準じて行なった。しかし色度及び表面色は実験Ⅰに準じ, 亜硫酸の測定は蒸溜法¹⁹⁾に依った。

(結果) 1. 蒸豆の表面色及び亜硫酸含量は第3表に示したが, 外観は前実験と同様試験品は非常に淡く, 指頭でつぶした感じは対照とほとんど差異が認められなかつた。尚 SO_2 臭は激しくはないが充分感じられた。

2. 製麴は試験区に於いて手入時間が約3~5時間遅れた。即ち菌糸の発育阻害をうけ発熱が遅れたのであろう。又無添加では大豆表面に多くの細菌を認めたが, 試験区では非常に少ない様であつた。

出麴の外観は対照区の緑色に対し, 試験区は淡黄緑色で, やや若麴気味であり, 豆の内部への破精込みはやや少ない様であつた。又豆を割つた色は相当淡いが, 蒸豆時程の差は見られなかつた。尚出麴の香気は両者共差なく, SO_2 臭は全く感じられなかつた。

3. 諸味に於ける外況は対照とほとんど差異を認めなかつた。

4. 3週間後の液汁分析値は第3表に示した。これは3回行なった平均値である。

第3表 $K_2S_2O_5$ 添加による小仕込試験

	蒸豆の 表面色	蒸豆中の SO_2 (p.p.m.)	出麴中の SO_2 (p.p.m.)	Bé	NaCl	T.N.	F.N.	R.S.	pH	Ex.	Col.	Col./T.N.	Col. Ratio	N 性	諸味中の SO_2 (p.p.m.)
対照	14%	0	0	22.10	18.26	0.874	0.528	5.94	4.6	16.89	0.27	0.310	100	—	0
試験	28	540	64	22.60	18.32	0.868	0.522	6.34	4.6	17.65	0.17	0.196	63.4	—	29

5. 蒸豆の表面色はやや実験Ⅱより淡かつた。

6. 色以外の成分については, 糖分, エキス等やや多い様であるが, 明確な差異ではなく, この程度では良否の判断は困難である。その他はほとんど差異認められなかつた。

7. 醤油の色は試験区の方が約37%淡い結果であつた。亜硫酸による着色阻害が明確に示されているが, 従来より淡くなる一因と言われている多少若麴であつた事も関係しているかも知れない。

8. 喇味鑑定では香味いずれも未熟の感あり, 即ち麴香残り, 旨味等の呈味は不充分であつたが, 対照, 試験両者の差異はほとんど認められなかつた。ただ試験品はやや香気が低い様であつた。

9. SO_2 の変化では, 撒水せる大豆1kg中に凡そ2gあつたものが, 蒸熟後540p.p.m.に激減し, 製麴中に62p.p.m.となり, 諸味中では30p.p.m.以下となつた。

以上亜硫酸塩の添加による原料処理で簡単な小仕込試験を行なったが, 色は約37%淡くなり, 他の成分への影響はあまり認められなかつた。

要 約

淡口醤油醸造に於ける原料処理時に亜硫酸を利用する事を考え, これにつき予備的な検討を行なった結果,

1) 脱脂大豆に5種の亜硫酸塩0.5~1.0%添加, 蒸熟処理後, 酵素消化により淡色化の程度を測定した結果 $Na_2S_2O_4$ 及び $K_2S_2O_5$ の両者に特に強い効果を認めた。勿論いずれの亜硫酸塩にも相当効果があり, 充分使用し得る。

2) この両者を比較した結果, $Na_2S_2O_4$ の刺激臭が強い事, $K_2S_2O_5$ がブドー酒醸造添加用として長く使用されている事より, 品質への影響を考え, この $K_2S_2O_5$ を適当とした。又使用量は原料脱脂大豆に対し0.5~1.0%が適当である事を認めた。尚刺激臭はカリウム塩よりナリリウム塩の方が強い様であつた。

(288) (森口, 奥野, 大原) 淡口醤油の原料処理に於ける亜硫酸の効用について (第2報)

3) $K_2S_2O_5$ 0.8%量添加で小仕込試験を行ない, 醤油の色が約37%淡くなり, その他にはあまり影響しない事を認めた。

終りに臨み, 御指導賜った大阪大学寺本教授並びに発表を許可された片岡社長, 浅井常務に深謝いたします。

文 献

- 1) 森口, 石川: 本誌, **38**, 6, 271 (1960).
- 2) 村田: 日醸協, **52**, 829 (1957).
- 3) 山口ら: 特許 No. 7583 (1956).
- 4) 穂積: 酒類, 微生物工学講座, 共立出版KK, 246 (1956).
- 5) 日野: 日醸協, **52**, 455 (1957).
- 6) 宮坂: 日醸協, **52**, 711 (1957).
- 7) 武蔵ら: 日醸協, **51**, 958 (1956).
- 8) 村上ら: 日醸協, **51**, 973 (1956).
- 9) 穂積: 日醸協, **53**, 14 (1958).
- 10) 村上: 日醸協, **52**, 133~255 (1957).
- 11) 中川: 日醸協, **52**, 610 (1957).
- 12) 野田屋: 特許 No. 532 (1927).
- 13) 大亦ら: 竜野研報, **5**, 7 (1954).
- 14) 鎌田ら: 農加技, **4**, 216 (1957).
- 15) OVERLY, L.R.: J. Nutuition. **69**, 318 (1959).
- 16) 梅田: 調味食品, 微生物工学講座, 共立出版KK, 142 (1956).
- 17) 仲谷: NK式蛋白質処理法, 野田醤油KKパンフレット (1955).
- 18) 日本醤油技術会: 基準醤油分析法, 3~23 (1959).
- 19) 京大農化: 実験農芸化学, 朝倉書房, 139 (1956).

(昭和 35, 11, 21 受付)

淡口醤油の原料処理に於ける亜硫酸の効用について (第2報)

$K_2S_2O_5$ の微生物に対する発育阻害と対策について

森口 繁弘・奥野 敏男・大原 秀孝 (竜野醤油株式会社)

Studies on the Effect of Sulfite Applied to the Treatment
of Raw Material for Light-colored Shoyu (II)

On the Inhibiting Action of $K_2S_2O_5$ upon Microbes and the Counterplan for That

Shigehiro MORIGUCHI, Toshio OKUNO, and Hidetaka OHARA

(Tatsuno Shoyu Co., Ltd.)

Inhibiting action upon microbial growth of $K_2S_2O_5$ applied in the brewing of light-colored shoyu was examined, and the counterplan for that was devised. The results are summarized as follows.

(1) Tests for growth rate and enzyme formation with *Asp. sojae*, showed that there is little effect at an initial concentration of SO_2 lower than 400 p.p.m., but there occurs remarkable inhibition at higher concentrations. Even at a concentration of 700 p.p.m. as SO_2 , normal growth and enzyme formation were observed by increasing inoculum size.

(2) The results of growth and fermentation test with shoyu yeasts indicated that normal fermentation is permitted when initial SO_2 concentration is below 165 p.p.m. and that, with shoyu yeast previously adapted to SO_2 , fermentation proceeds at a reasonable rate in the presence of 550 p.p.m. SO_2 .

(3) With shoyu bacteria normal growth and acid production were at about 55 p.p.m. SO_2 , but growth was inhibited at observed 160 p.p.m. Therefore, the concentration below 50 p.p.m. is considered to be more suitable for use in shoyu-mush.

緒 言

第1報に於いて使用亜硫酸塩の決定と小仕込による予備的な試験結果を報告した。後者に於いては亜硫酸の添加により製麹中に多少麹菌の発育は遅れ, 手入時期が変り, 又無添加の場合, 大豆表面に多くの細菌を認めたが