

③全一価格に於ても成分の最高最低の差に大きいが夫々の価格に於て常識を外れて成分の低いもの高いものが散見されるのは注意を要するが研究を重ねるにつれて改善する様にしたい。

(成 果)

(1) 研究会提出醬油について月別価格別に県内品県外品の品質上の推移を見た又全様入賞率の推移を比較した結果県産醬油品質が研究会完全以降漸次向上し県外品を凌駕する程の水準を示すに至つたことが明らかである。

(2) 審査成績を成分との関係について二三の知見を得た。

4.2.15 題目 クエン酸の工業的生産に関する研究 (第16報)

数種の炭水化物を補つた麹法仕込

川原一、松田大典、松久保好太郎

クエン酸醱酵の主原料として、甘藷澱粉粕を使用する場合に、最も難点とされるものは、その品質が一定しない点であるが、糖濃度が極めて低く、醱酵阻害物質を含む事も多い。これ等の欠点を是正する一法として、他の炭素源を併用した試験に就いて既に報告したが、ナツメヤシ果実(デート)、甘蔗糖蜜等工業用糖質物を入手出来たので、これ等を使つて更に二三の検討を加えた。

I 原料澱粉粕について

澱粉粕の品質は多種多様であつて、醱酵原料として最も問題になる澱粉含量についてみても第1表の通りである。

第1表

種 類	水 分	全 糖	水分70%とした時の全糖
	%	%	%
K	17.5	60.43	21.6
U	20.5	41.12	15.5
S	19.5	53.41	19.9
T	20.0	49.21	18.5

註 分析はBertrand法による。

これは原料甘藷、澱粉製造設備にもよるだろうが、最も大きな要因は澱粉製造後の微生物に依るものと考へられる。従つて粕溜の構造、貯蔵期間、乾燥方法等によつて、この様な差異が生ずるのであろう。因みに表中Kの粕は澱粉製造直後、圧搾乾燥したものであり、U、S等は相当期間、粕溜中に貯蔵されて後、天日乾燥されたものである。

糖濃度だけでなく、他の成分、特に醱酵阻害物質等につ

いても、大きなへだたりがある等であるが、この点については更に検討する予定である。

同様な事はその物理性についても考へられ、一般に悪い粕は、粉砕が困難で、吸水性も劣り、醱酵原料として不利な点が多い。

麹法クエン酸製造の原料としては、接種前の原料中の糖濃度は、水分70%として20%以上ある事が醱酵能率から考へて望ましい。然し現在の方法で調製された澱粉粕は殆んど澱粉濃度が低い。

これ等の粕をつかつてシャーレ仕込みした麹中のクエン酸は第2表の通りである。

第2表 異つた粕を原料とした試験

粕の種類 米 量	K	U	S
g	%	%	%
1	13.47	9.78	12.25
0.8	13.83	10.50	12.60
0.5	13.48	11.03	12.95

註 組成 粕 6g 水 15cc

培養 4日

II 糖質を添加した仕込

培養中の糖濃度を高めるために、ナツメ、澱粉、糖蜜を用い、窒素源に無機窒素を用いて試験した。

実験方法

A 原料処理

1 ナツメ 種子を除いた果肉をハンマーミルでつぶしたものを180gに熱湯2lを加えて糖液を調製した。

2 澱粉 そつ2%の液化酵素と所要量の水を加えて加熱液化して使用した。

3 糖蜜 そつまま或は水溶液を使用した。

B 培養

夫々の原料を採取した後窒素を加え、攪拌して均一にして100°Cで1時間蒸煮し、孢子1~2白金耳接種、30°Cで5日間培養した。

C 分析

麹の全重量を秤量し、その10gを250ccの熱水で抽出し、0.1N NaOHで滴定して麹中のクエン酸量を求めた。

実験結果及び考察

ナツメ糖液200ccに5厘目で篩別した乾燥澱粉粕60gを加え、シャーレに23g宛(米糠区は27g)秤取、常法通り蒸煮培養した結果は第3表の通りである。

第3表 ナツメ添加麹

全糖	窒素源	麹重量	クエン酸	全クエン酸	対糖収率
	g	g	%	g	%
4.00g	0.05	23.2	8.23	1.91	47.43
	0.08	23.3	9.28	2.16	54.06
	尿素 0.10	23.4	9.20	2.15	53.82
	0.20	23.6	10.16	2.40	60.00
	0.30	22.3	9.88	2.20	55.08
	0.08	21.8	9.73	2.12	53.03
	0.15	23.4	10.02	2.34	58.61
	硫酸 0.30	22.8	10.68	2.44	60.88
	0.40	22.7	9.48	2.15	53.80
	0.60	22.5	8.98	2.02	50.51
4.16	2	23.2	8.84	2.05	49.30
	3	24.4	10.10	2.46	59.24
	米糠 1	24.1	11.03	2.66	63.90
	5	24.6	11.55	2.84	68.30
	— 0	23.4	6.74	1.58	37.91
※ 3.25	米糠 1	22.2	8.93	1.98	61.00

※註 糖質無添加培地

粕 5g、米糠 1g、水 20cc

粕単用ではシャーレ当りのクエン酸収量は 1.98g であるが、ナツメの添加によつて最高 2.84g にまで高める事が出来た。対糖収率も 68.3% で相当に高い。窒素源としては米糠が最もすぐれて居るが、尿素、硫酸等は無機窒素でも夫々 2.40g、2.44g、と可成り高いクエン酸収量が得られた。

濃粉粕 6g に濃粉液 20cc を添加した培地での成績は第4表の通りである。

第4表 濃粉添加培地

添加濃粉液	米糠量	麹重量	クエン酸	全クエン酸	対糖収量
	g	g	%	g	%
15%液	1.5	30.4	8.84	2.69	48.16
	1.2	29.9	10.94	3.27	58.62
	1.0	28.9	12.08	3.49	62.56
	0.8	29.9	12.08	3.61	64.73

10%液	1.5	29.4	7.70	2.26	47.98
	1.2	29.3	5.86	1.72	36.45
	1.0	29.6	11.20	3.32	70.39
	0.8	30.0	10.41	3.12	66.24
6%液	1.5	28.9	3.94	1.14	28.32
	1.2	28.9	7.53	2.18	54.13
	1.0	29.9	8.40	2.51	62.47
	0.8	29.5	8.75	2.58	64.21

註 蒸煮後殺菌水 20cc宛注加

濃粉液化液の添加でシャーレ当りのクエン酸量は 3.61g にも達した。この場合は特に米糠の使用量による酸生成の差が大きく、不適当な場合は対糖収率が著しく低下する。

粕 6g に糖蜜 6g に水を加へて 20cc として加へて仕込んだシャーレ試験の結果は次の通りであつた。

第5表 糖蜜添加麹

尿素源	使用量	麹重量	クエン酸	全クエン酸	対糖収率
	mg	g	%	g	%
尿 素	5	29.30	11.55	3.38	54.25
	7.5	29.45	11.20	3.30	52.97
	10	29.85	10.90	3.25	52.17
	25	29.80	10.41	3.10	49.76
硝 安	5	30.25	10.68	3.23	51.85
	7.5	30.55	11.38	3.48	55.86
	10	30.80	10.85	3.34	53.61
	25	29.05	10.50	3.05	48.96
米 糠	100	29.65	11.50	3.42	54.90
	300	31.15	11.29	3.52	55.70
	500	31.80	11.29	3.59	57.62
	800	30.75	12.25	3.77	60.51

註 全糖 濃粉粕 49.59%
糖蜜 54.24%

糖蜜添加の培地ではシャーレ当りのクエン酸収量最高は、米糠 0.8g 使用した場合で 3.77g である。無機窒素の場合は硝安 7.5mg 使用の場合で 3.48g に達した。糖蜜添加の場合は他に比べて、窒素の使用量が相当に低

い。これは、糖蜜中の窒素が有効に利用されるためと考えられる。

シャーレ試験に於いては、ナツメ、澱粉、糖蜜、何れの添加によつても 60% 以上の対糖収率で培養当りのクエン酸収量が無添加の場合の 2 倍程度にまで高める事が出来た。

窒素源としては、米糠が最も適しているが無機窒素でも相当の収量をあげ得る事がわかつた。

■ 良質原料の培地と不良粕に澱粉を補った培地との酸収比較試験

澱粉価の低い澱粉粕でも糖質を補う事によつてクエン酸の収量が高められる事がわかつたが、後で補った澱粉と、最初から粕中に含まれている澱粉とは、何れが有効に利用されるかをしらべる事は、大切な問題である。この試験では大よその見当をつけるために、比較的澱粉価の高い澱粉粕と、澱粉含量の低い粕に前記の粕と同程度の糊濃度になる様に澱粉を補った培地で、米糠の量を変えてシャーレ仕込み試験を行い、対糖（原料中）クエン酸収率を比較した。

実験方法

澱粉粕 6g 宛をシャーレにとり、一方には甘露糖粉 0.8g 宛を秤取、米糠の所要量、及び水 15cc 宛をよく混合し、常法通り煮沸 30°C に 4 日間培養後、麹重量、酸度を測定し、対糖酸量を算出した。

実験結果及び考察

比較試験の結果は第 6 表に示す通りである。

第 6 表 良質原料を用いた場合と不良粕に澱粉を添加した場合の比較試験

原料	全糖	米糠量	麹重量	麹中クエン酸	全クエン酸	対糖収率
良質粕単用	3.65	1.2	20.4	12.41	2.53	69.70
		1.0	21.0	12.47	2.62	72.14
		0.8	20.3	12.56	2.55	70.24
		0.5	19.2	12.03	2.31	63.63
不良粕+澱粉	3.45	1.2	21.0	10.54	2.21	64.53
		1.0	21.1	10.85	2.29	66.74
		0.8	20.2	11.11	2.24	65.43
		0.5	20.3	10.33	2.10	61.14

良質澱粉粕単用では対糖収率 72.14% に達しているが不良粕に澱粉を添加したものは 66.74% で添加した澱粉は、粕中に含まれているもの比べて、その利用率が

なり低いと考えてよいが、之は阻害物によるのかも知れない。

■ 原料の石灰処理試験

品質の悪い澱粉粕は糖質を補う事によつて酸の収量を相当に向上させ得る事がわかつたが、又この様な粕は酸酵阻害物をも含んでいる事が想像される。この点については詳細な検討が必要であるが、今回は粕を石灰乳に浸漬或は培地に CaCO_3 を添加して製麹しその効果をしらべた。

実験方法

澱粉粕 500g を水又は種々の濃度の石灰乳で浸漬後、粉砕しその 20g 宛をシャーレにとり米糠 1.5g 及び 1.5% 澱粉液化液 10cc 宛添加し煮沸後、殺菌水 5cc 宛を加え、接種して 5 日間 30°C で培養した。 CaCO_3 は煮沸前に添加した。クエン酸は麹抽出液の滴定によつて算出した。

実験結果及び考察

シャーレ試験の結果は第 7 表及び第 8 表の通りである。何れも 2 枚分の合計値を示す。

第 7 表 炭カル添加試験

CaCO_3 添加量	出 麹 量	クエン酸	全クエン酸
0 g	65.5 g	4.73 %	3.10 g
0.1	65.7	4.90	3.22
0.3	67.4	5.43	3.66
0.6	68.7	4.90	3.37
1.0	67.4	5.78	3.90

註 粕は水で浸漬

第 8 表 石灰乳浸漬試験

浸 漬 液	浸漬後の PH	麹重量	クエン酸	全クエン酸
飽和石灰水	4.2	65.8 g	4.98 %	3.28 g
0.1% 石灰乳	4.0	65.2	5.15	3.36
0.5% 石灰乳	4.6	66.3	6.56	4.35
1.0% 石灰乳	7.4	64.6	5.95	3.84

註 水で浸漬した場合 PH 3.6

この試験では麹中のクエン酸濃度が極めて低いが、何れも或る程度の生酸の向上が認められる。この粕中には有機酸等様な Ca 塩をつくり易い阻害物質が存在する事が予想される。

CaCO₃ 添加試験をバットを用いて行つた結果は第9表に示す。

第9表 CaCO₃ 添加のバット試験

CaCO ₃ 添加量	麹重量	クエン酸	全クエン酸
0g	1880g	13.21%	248.35g
0	1770	13.56	240.01
3	1725	13.43	258.53
3	1880	13.56	254.93
6	1700	14.00	266.00
6	1765	13.74	270.00
12	1760	13.74	269.30
12	1745	13.56	263.74

註 仕込組成 粕 600g、米糠 100g

10%澱粉液化液 1.2ℓ

対照のクエン酸収量が 248.35g であるのに対して CaCO₃ 添加によつて最高 270.0g にまでに高める事が出来た。CaCO₃ の添加量は原料粕の 0.5% 程度で十分である。この試験では澱粉液化液を補つたが、糖質添加はこの場合は是非必要である。

V 米糠について

窒素源としては米糠が最も適しているので現在は工場でも殆んどこれに依つているが、常に一定の品質のものを入手する事は不可能である。糠の影響を知るためにシャーレ試験を行つた。

実験方法

澱粉粕 6g、8%澱粉液化液 15cc 及び夫々の米糠の一定量をシャーレに採り常法通り蒸煮、接種して 30°C で 5 日間培養した。クエン酸は NaOH の滴定によつて算出した。

実験結果及び考察

実験の結果は第 10 表の通りである。

第10表 米糠の種類による試験

種類	米 糠			麹		
	全窒素	全糖	添加量	麹重量	クエン酸	全クエン酸
	%	%	g	g	%	g
A	2.29	25.00	1.8	18.9	8.84	1.67
			1.5	19.2	10.33	1.98
			1.2	19.2	12.78	2.45
			1.0	18.4	13.65	2.51

B	1.20	20.23	1.8	20.1	14.70	2.94
			1.5	19.4	13.83	2.68
			1.2	18.0	14.88	2.68
			1.0	19.1	14.53	2.77
C	1.23	24.49	1.8	20.2	14.09	2.85
			1.5	19.0	13.65	2.59
			1.2	18.5	15.49	2.85
			1.0	18.8	14.53	2.73
D	2.23	23.12	1.8	19.2	8.93	1.75
			1.5	18.3	9.36	1.71
			1.2	18.9	14.43	2.73
			1.0	18.5	13.91	2.57
E	1.41	25.28	1.8	18.7	8.13	1.52
			1.5	18.8	11.55	2.17
			1.2	18.2	14.00	2.61
			1.0	19.6	14.88	2.92
F (脱脂)	3.0	30.34	1.8	18.3	3.50	0.64
			1.5	18.3	3.06	0.56
			1.2	18.4	8.66	1.59
			1.0	18.8	9.80	1.84

この様に米糠の種類によつてクエン酸の生酸量は大きな影響を受ける。これは糠中の窒素含量丈が原因では無いようである。米糠 B をシャーレ当り 1.8g、使用したものが最高の収量が得られ 2.94g のクエン酸が得られたが、米糠 F を 1.5g 使用した場合には、僅かに 0.56g しか得られなかつた。同一の澱粉粕を用いても米糠の種類と使用量が違えばクエン酸収量の差は 5 倍にも達する事がわかつた。又米糠はその種類によつて生酸に適當な使用量は全く異なる。従つて使用する毎に仕込み試験によつてその適量を決めなければならない。

VI 中間工業化試験

糖質を添加した場合の中間試験については甘藷並澱粉を用いて仕込んだ結果を既に報告したが、これに引続いてナツメ、糖蜜等をも添加して実施した。仕込方法、施設等は既報の通りである。

第11表 糖質を添加した中工試験

仕 込 組 成						麵 重 量	麵 中 クエン酸	全クエン酸	対糖収率
澱粉粕	米	糖 糖 質	添加量	浸漬水	全 糖				
kg	kg		kg	ℓ	kg	kg	%	kg	%
120	20	—	—	360	64.94	460.94	7.61	35.05	53.97
120	20	—	—	336	64.94	446.3	8.09	36.11	55.61
120	20	—	—	240	64.94	385.5	9.42	36.31	55.91
120	12.5	ナツメ	48	400	92.40	523.4	9.98	52.24	56.54
120	11.0	糖 蜜	55	390	94.77	538.0	12.25	65.91	69.55
120	19.2	澱 粉	48	398	101.10	529.0	10.68	56.49	55.88
120	24.0	澱 粉	24	278	80.31	408.3	9.71	39.65	49.37

註 原料処理はシャーレ試験に準じた。

粉質の添加によつて無添加区以上の対糖収率で、クエン酸の収量は 50% 以上向上した。この試験では糖蜜を粕の約 45% 使用した区が 69.55% と最高の対糖収率で酸の収量も 65.91kg に達した。澱粉の添加は、成績にフレがあり、更に検討の必要がある。原料処理の面では糖蜜が最も簡単である。

この試験の一部は宮崎醸酵 K K の依頼研究によるもので、ナツメは静岡県クエン酸協組の好意で入手出来た。試験に協力された齊藤修君に感謝する。

4.2.16 題目 市販酵素製剤の醤油醸造への利用試験

広 瀬 嘉 夫

(目 的)

近時酵素製剤の製造並に販売業者に於ては、それが醤油醸造に対する利用効果につき色々な宣伝を行つて居り醤油製造業者は取捨に迷つて居る状況である。よつてこれが使用効果を明らかにする目的で特に温醸比較仕込試験を行つた。

(概 要)

仕込容器 温醸用 2.2石容コンクリートタンク3本
常温区 2.2石容木桶2本

仕込時期 自昭和32年10月16日
至昭和32年11月10日

原料配合 第一回の製麹は脱脂大豆対小麦の容積比を6:4、元石1.32石とし、第二回より第四回は5.2:4.8、元石1.2石とした。
従つて、平均比は5.36:4.64元石は夫々0.984石となつた。

原料配合表

原料名	製麹回数				
	1	2	3	4	計
脱脂大豆(疋)	83.2	65.0	65.0	65.0	278.2
同 上(元石)	0.792	0.619	0.619	0.619	2.649
小 麦(疋)	71.3	78.4	78.4	78.4	306.5
同 上(元石)	0.528	0.581	0.581	0.581	2.271
元 合 計	1.32	1.20	1.20	1.20	4.920

原料処理 小麦は常法通り炒熟割砕した。脱脂大豆は120%撒水、加圧蒸煮(1疋80分)即日盛込した。

製麹 種麹は宝菌を使つた。

製麹の概況は次表の通りである。

原 料	製 麹 回 数			
	1	2	3	4
脱脂大豆蒸上り(疋)	196.0	156.8	152.7	150.5
炒熟割砕小麦(疋)	62.0	68.2	68.2	68.2
計(疋)	258.0	225.0	220.9	218.7
出 麹(疋)	157.3	154.4	151.5	148.6

脱脂大豆は放冷後重量である。

出麹は何れも胞子の着生良好で比較的良好であつた。

仕 込 区 分

1. 温醸 普通仕込
2. 常温 同上
3. 温醸 酵素製剤加用普通仕込
4. 常温 同上
5. 温醸 酵素製剤加用堆積仕込

同一条件とするため4回の出麹を毎回5等分して仕込ん