

消費者ニーズの多様化に対応するための新しい食酢製造法

水元弘二, 桐原圭一郎*, 東邦雄**, 伊藤寛***

New Vinegar Process in Response to Various Needs of Consumer

Koji MIZUMOTO, Keiichiro KIRIHARA*
Kunio HIGASHI** and Hiroshi ITO***

食生活の高級化, 豊かさに伴ない, 食酢の消費形態も多様化し, それぞれに特徴のある食酢が製造され, 出まわっている。将来, 本県のイメージを印象づける地域特産品となり得る食酢づくりのための新しい食酢製造法について検討を行った。

- (1)用途に適した原料の選択と前処理
- (2)固定化酵母によるアルコール発酵の連続化
- (3)酢酸発酵の連続化
- (4)膜処理による菌体・酵素の固定, 生産物の分離・精製・殺菌(除菌)等の試験を試み, 食酢製造工程のクローズド化を模索した。

1. はじめに

我が県の食酢製造は, アルコールと酒粕を原料とする醸造酢が主流である。ところが, 最近, 健康指向の時流にのり, 本県の米酢を代表する福山酢¹⁾が脚光を浴び, 全国的にその名を知られるようになってきた³⁾。

他方, 市場には, いろいろなタイプの食酢が出まわっている。同じ米酢でも, 有機酸, アミノ酸, 糖などの成分組成等の異なる米酢がある^{1,2,3)}。食生活が豊かになるにつれ, 料理法もいろいろとバラエティーに富み, 多様化・高級化している。それにともない, それぞれの調理の用途に合った食酢が数多く出まわり, 市場を賑わせている¹²⁾。

今後の食酢づくりも, 他の加工食品・調味料などと共に, 多様化する消費者ニーズに対応する体制が重要な課題である。

今回本県のイメージを印象づける地域特産品となり得る食酢づくりと, 多様化に対応するための食酢製造工程のクローズドシステムを確立するための基礎的な試験を行った。地域特産品としての食酢の原料としては, パッションフルーツ, グァバ等のトロピカルフルーツを使用し, 香りのよいフルーティな食酢づくりを試みた。また食酢製造のクローズドシステム化については, 食酢製造工程の連続化を目的に, アルコール発酵, 酢酸発酵の固定化試験を行った。以下これらについて報告する。

2. 用途に適した原料の選択と前処理

2.1 フルーティな食酢製造のための原料適性試験

a) 原料の選択

香りのよい食酢は果実を利用したフルーティな食酢が好ましく, 地域特産物となり得る。将来, 本県のイメージを印象づけるには, 本県に産する熱帯果実(奄美大島地方のパッションフルーツ, グァバ, マンゴやパイナップルなどのトロピカルフルーツ)を用いた。今まで果実酢として香りの良い

* 桐原醤油株式会社(川内市大小路町3-5)

** 前鹿児島県工業試験場

*** 東京農業大学(東京都世田谷区桜丘1-1-1)

* Kirihara Shyoyu K.K

** The former Technical Research Laboratory

*** Tokyo University of Agriculture

リンゴ酢が青森の特産品として、また健康食品としてリンゴ酢が開発された¹¹⁾。このため、まず果実酢としてリンゴ酢の製造を試みた。次にこのリンゴ酢をベースとして、これに前述したトロピカルフルーツの果物類から作った、果汁や水蒸気蒸留した成分(アロマ)や、濃縮還元した果汁を加えてフルーティな酢の製造を試みた。

表1に使用したトロピカルフルーツとして輸入されている果実のビューレと濃縮果汁を示した。

表1 使用したトロピカルフルーツの果汁

原 材 料 名	形 態	果 汁 の 成 分	
		糖度 (Bx)	酸度 (%)
パッションフルーツ	ビューレ	12.5	3.5
ピンクグアバ	ビューレ	7.0	0.9
パパイヤ	ビューレ	11.9	3.65
グレープフルーツ	コンク	64.5	7.00
ホワイต์グレープ	コンク	65.4	2.5
レッドグレープ	コンク	65.0	1.5
レモン	コンク	41.8	28.8
ライム	コンク	44.0	25.0
キウイフルーツ	コンク	63.2	6.0
ペアー	コンク	70.5	3.0
マンゴー	コンク	18.2	0.55
ピーチ (イエロー)	コンク	70.3	2.89

その他にブルーを用いた。

これらの香りが酢の製造工程中や製品として貯蔵中の変化を調べフルーティな食酢を選択した。

b) 果汁の調製と前処理

果物から食酢を製造する場合に混濁する要因として蛋白質、ペクチン質、ポリフェノール物質とそれらの金属結合体が含まれて、これらが食酢の混濁に影響していることが多い。また果汁を加えると微生物の汚染も起りやすく、また果物に含まれるポリフェノールやクロロフィルにより製品が褐変しやすい。

一般的にこのような果汁処理法としては、物理的処理や酵素処理が考えられる。物理的処理の一つである膜処理やろ過法については後述する。ここでは酵素処理について述べる。

それぞれの果実を破碎、圧搾して得た果汁をペ

クチナーゼ酵素の最適pHに (*Aspergillus niger* 起源の酵素, 最適pH 3~4) 調節した後, 加熱処理 (65°C, 10分加熱後, 急冷却する) 後, 10°Cで静置して, 滓下げをした後, 清澄果汁を得る。混濁物質が蛋白質に起因する場合は加熱殺菌後の果汁についてプロテアーゼを使用する。今回は, 柑橘類, ブドウ類やパイナップル果汁の処理と米酢特有なムレ臭除去について検討した。

b)-1 柑橘類やブドウ類から果汁の処理(レモン, グレープフルーツ等)

それぞれの果実を洗浄後, 剥皮した後, ジューサーとミキサーで破碎したドロドロの果肉や果汁の中にペクチナーゼを0.1~0.5%加え, 最適pHに(前述した酵素, 最適pH 3~4) 調節した後, 40~45°Cで3~5時間分解した後, 圧搾した搾汁液に, さらにペクチナーゼを加え, 45°Cで1晩静置し, 反応後, 加熱処理 (65°C, 10分の加熱後, 急冷却する) 後, 10°Cで静置し, 滓下げをした後清澄果汁が得られた。蜜柑類で苦味のある果汁(はっさく等) についてはナルギナーゼを0.2~0.4%加え, pH2.8~3.0に調製後, 45°C, 1~2時間酵素処理を行い苦味成分を除去した。

b)-2 パイナップル果汁の調整

剥皮, 除芯した後, 搾汁した果汁に2%セルロースとペクチンを0.03%を加え, 45°C, 1時間後圧搾して清澄した果汁を得た。

また果物に含まれるポリフェノールやクロロフィルにより製品が褐変しやすい, このため空気酸化して着色しやすい果実についてはメタカリ (メタ重硫酸カリウム) を50mg/kg (SO₂として) 加えることによりその効果があらわれた。

c) 米酢特有なムレ臭除去のための原料処理

c)-1 SO₂による殺菌

果実からの野生酵母や乳酸菌の混入を防ぐため, また褐変物質の多い果汁の場合SO₂を用い, 汚染防止や酸化防止または漂白剤として使用している。

ブドウ, イチゴやキウイフルーツの果汁の加工工程中にSO₂が用いられている^{4,5,6)}。最近ブドウ酒や米酢のムレ臭の生成を防ぐため, 乳酢が含まれ

ると酵母や酢酸菌が発酵する過程で、ダイアセチル、アセトイン等のムレ臭の原因となる物質を作るため酒母には乳酸や乳酸菌を使用しない傾向にある^{7,8,9)}。特に果実に付着した乳酸菌が混入すると加工工程中に乳酸発酵して乳酸を生成する^{10,11)}。そのために乳酸菌の汚染混入を防ぐ必要がある。例えば、汚染乳酸菌として*Lactobacillus fructivorans*はpH3.5で3%酢酸濃度で生育が阻害され、酵母様糸状菌*Moniliella acetoabutans*はpH3.5で5~6%酢酸濃度でカルシウムが0.5%以上あると生育するため使用する水はイオン交換樹脂でカルシウムを除いて200ppm以下とする必要がある。

c) - 2 酸の添加

ムレ臭をなくするために酒母を用いたアルコール発酵を起こさず、殺菌した果汁に直接アルコールを加え、さらに酢酸菌の最適pHに調節するために種酢(酸度1.5~2.0%になるように種酢を加える)・食酢や酢酸を加える。勿論この場合用いたアルコールの変性剤や種酢には乳酸が含まれていないことが必要である。酢酸の代りはクエン酸やグルコン酸を加えてもその効果は変らなかった。

c) - 3 酵母や酢酸菌の選択

アルコール発酵に用いる酵母の場合、乳酸を生成する酵母や資化する遊離の糖類が不足すると乳酸を代謝する酵母が含まれムレ臭の原因となる物質を作るため乳酸を代謝したり、生成しない酵母の選択が必要である。

酢酸菌は*Acetobacter*と*Gluconobacter*属の菌があるが果実酢などの香りのよい食酢の製造には酢酸菌は*Gluconobacter*属や*Frateriella*属の菌を用いるのが好ましい。ただし、果実等には乳酸菌が混入してくることがあるので注意が必要である。

d) アルコール発酵

柑橘類、ブドウ、リンゴやパイナップル果汁を前述した処理法で処理して、清澄果汁を得た。これにグルースや砂糖を加え、ブリックス18度にして、さらにクエン酸0.675%と果汁1kgあたり30

mg (SO₂として) メタカリを加え、65℃、10分間加熱後冷却し、*Saccharomyces cerevisiae* (1.2×10⁸cells/ml) を3%添加して、15℃±3℃で発酵させた。

e) 酢酸発酵

食酢の製造工程は、糖化、アルコール発酵と酢酸発酵の3工程から成っている。今回は、果汁のフレッシュさを保つことと、ムレ臭を低下させるために、乳酸生成を極力押える方法として、エタノールを酸化させ、その後に果汁添加する方法を試みた。(用いた果汁はリンゴをもちいた。)

e) - 1 表面培養法による酢酸発酵液の調製

95%エチルアルコール13l、リンゴ果汁10l、10%高酸度醸造用25l、水152lと種酢を発酵タンクに加え、タンクの周囲をウレタンフォーム等で保温して1か月間培養し、150日間表面発酵させて食酢を製造した。

e) - 2 さわやかな酸味の有機酸組成の検討

わが国の酢は日本料理にマッチした米酢や粕酢が多く使用されていた。しかし食生活の洋風化ともない、若者の間に次第に、さわやかな酢が好まれる様になった。とくに乳酸が多いとムレ香(アセトインやジアセチルが多いと生じる)が生じ、好まれない。さわやかな味としてクエン酸が好まれる。

種類別の食酢の有機酸組成を表2に示した。乳酸が麦芽酢、酒粕酢、米酢に多く含まれ、クエン酸はブドウに多く含まれている。

アルコール発酵の場合pHを低下させるため乳酸を使用するがアセトインの生成が多くなる。このため酢酸をpHを下げるために加えるとムレ香の生成が防げる。また糖化液にアルコールを加えて酢酸発酵させた場合と糖化液をアルコール発酵させた後、酢酸発酵させた場合とを比較するとアルコールを加えた場合がアセトインの生成が少ない。このため糖化液を直接加えて酢酸発酵させるとムレ香が減少した。これと同じ様に果汁にアルコールを加えて酢酸発酵させたものではアセトインが減少した。さわやかな酢としてクエン酸が好ましく、果汁に多く含まれるクエン酸もアルコー

表2 食酢の有機酸組成

種 類	酢酸	フマル酸	α-ケトグル タル酸	乳 酸	コハク酸	リンゴ酸	クエン酸	酒石酸
米 酢	最大値	5.08	5.21	0.78	28.0	21.0	0.71	3.69
	最小値	4.10	0.16	0.04	6.2	2.4	0.12	0.93
	平均値	4.20	3.91	0.47	14.1	14.1	0.52	2.09
酒 粕 酢	4.36	3.99	0.84	20.1		6.41	3.10	
麦 芽 酢	4.80	4.18	0.11	40.3	2.9	0.06	0.69	
リンゴ酢	5.05	0.43	0.45	3.6	11.9	6.53	2.64	
ブドウ酢	5.28	3.97	0.05	5.5	8.1	20.3	20.3	27.7

酢酸g/100ml, その他の有機酸はmg/100ml

ル発酵させると酵母により資化され、減少する。このために酢酸発酵の時に果汁を添加することにより、さわやかな香りのよい酢をつくることのできた。

e) - 3 限外ろ過膜 (UF) による清澄果汁の製造

現在はペクチナーゼを用いて酵素処理した後、珪藻土でろ過を行っている。しかしこの方法では長期保存すると二次沈殿の発生、酵素処理時の加温による品質低下の問題、使用した廃棄珪藻土の後処理の問題があり、最近UF膜を用いて清澄化が行われている。UF膜により分離除去できるものは、数10Å(分子量10,000程度)から数100Å(分子量100,000程度)までの中高分子量の物質であり、原料果汁中の成分として蛋白質、ペクチン質、ポリフェノール類およびこれらの複合成分などが除去される。これらの成分が過剰に存在すると、混濁、褐変、苦味などの原因となり、品質劣化が起こる。果汁の清澄には分子量3~4万のポリスルホン樹脂のUF膜が用いられる。

表3に温州ミカン果汁をUF膜法で処理した清澄果汁の品質を示した。図1にポリエーテルスルホン中空系のUF膜を用いた温州ミカン果汁の清澄化を行った場合の透過液の速度と液の回収率の関係を示した。

80%回収の場合の平均透過速度は30l/m²・Hであった。図2に各種果汁のUF膜の透過速度の例を示した。UF膜を用いてミカン、リンゴ、梅果汁の清澄やサトウキビ搾汁液の精製に使用できる。

表3 UF清澄果汁の品質

項 目	温州ミカンストレート果汁	
	原 果 汁	UF清澄果汁
糖度 [Bx]	10.5	10.0
酸 [%]	0.86	0.77
パルプ [%]	7.2	-
ビタミンC [mg%]	32.1	27.4
アミノ態窒素 [mg%]	30.8	29.0
pH	3.47	3.47
灰分 [%]	0.29	0.25
色調	L	49.4
	a	4.7
	b	29.8
ペクチン [mg%]	水溶性	22.0
	塩可溶性	13.0
	アルカリ可溶性	1.2
		N. D.
		N. D.
		N. D.

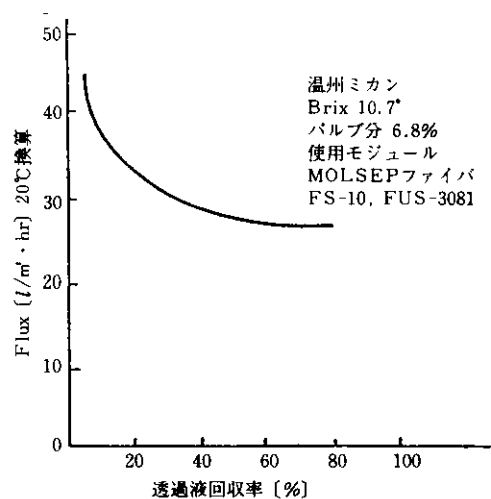


図1 温州ミカンのUF清澄化運転

果汁に高濃度の蛋白質、脂肪、繊維質、無機塩やこれらのコロイド物質が含まれるとファウリング（透過の目詰りを起こすこと）が起きる。

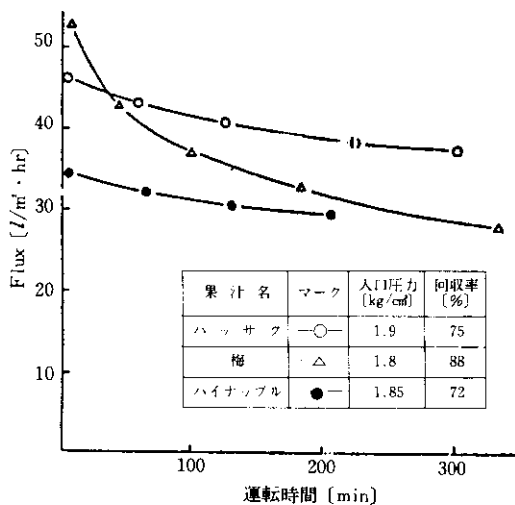


図2 各種果汁清澄化における透過速度

膜装置の洗浄は試料の処理後、次の順序で行った。

温水（60℃）で60分間循環→アルカリ洗剤で30分間循環→水で洗浄（pH試験紙で中性となるまで洗浄する）→NaClO水溶液（Cl5%溶液を500倍希釈）で10分間循環させる。

膜のモジュールは常にNaClO水溶液に浸漬した状態におき、試料を処理する場合に、装置を水洗した後、膜カラムの入口圧力3.0kg/cm²とし、流量を3.0l/分とした。

3. 固定化酵母によるアルコール発酵

3.1 固定化増殖酵母の調製

a) 酵母の固定化方法

アルギン酸ナトリウムやK-カラギナンに包括固定化する。例えば酵母の増殖pHが酸性の場合は酸性で安定なゲルとしてK-カラギナンを用いる。しかしアルギン酸ナトリウムで固定化した微生物は酸性で遊離しやすいために中性や弱酸性で増殖する場合にはアルギン酸ナトリウムに固定化する^{12,13)}。

b) 固定化酵母の増殖

固定化ゲル内の酵母は固定化初期には低密度で分散している。これを坂口フラスコに入れ、さらに滅菌した前培養液を加え30℃、48時間、10回転/1分間で回転培養すると酵母はゲル表面に増殖して白い菌体に覆われる。これを遠心分離で集菌して集め、この固定化増殖酵母をリアクターに充填して用いる。

リアクターに充填した固定化酵母はその後、リアクター内に酵母の培養液と酸素を吹込み増殖を繰返し、表面で酵母の保持量が飽和に達しているため、増殖した酵母の一部はゲル内で入替えしつつ、活性の低下した菌体や死滅菌体はゲルから遊離して排出される。このため固定化増殖酵母はゲル内で増殖-排出のサイクルを繰り返されるため、反応の活性が長期間保持される。

c) バイオリアクターによるアルコールの生産

固定化酵母を充填したリアクターに滅菌した糖液（ブドウ糖15%になるように補糖して、初期にpH4.0に調整し、亜硫酸1000ppmを加え滅菌処理した液）を流速SV,0.35~0.5（通気容量/ゲル容量、1時間当たり）25℃でポンプで液送り、エチルアルコールを得た。

3.2 りんごワインの連続発酵（りんご酢用）

a) リンゴ果汁の調製

原料のリンゴをミキサーとジューサーを用いて搾汁し、前述の酵素処理を加え清澄した果汁を得た。これに糖分を測定して13%になるようにブドウ糖を補ってpH4.0~4.5に調整した後85℃、30分間加熱滅菌した。

b) 固定化酵母の増殖方法

固定化した酵母10mlと滅菌したリンゴ100mlを500mlの坂口フラスコに入れ、ゆっくりと回転振とう機（10回転/1分間）で30℃、48時間培養して固定化増殖酵母がえられた。

固定化した直後の酵母のゲルと48時間増殖した酵母ゲルを顕微鏡40~50倍で観察するとゲルの表面に酵母の菌体が増殖し、白い菌膜に覆われた、固定化増殖酵母が観察された。

c) バイオリアクターの発酵管理

径3～4mmの固定化増殖酵母ゲル20mlを直径1.6cm、長さ20cmの外筒管をつけたカラムに充填し、外筒管を30℃の恒温槽より温水を循環させながら、リンゴ果汁をフローアダプターの付いたカラムに200ml/日をポンプをセットして液送した。生成したりんごワインの成分は表4に示すとおりであった。

表4 りんごワインの成分

アルコール分	4.5	%
糖 分	2.0	%
滴定酸度	4.5	ml
pH	4.0	

4. 固定化酢酸菌による食酢の製造

4.1 酢酸菌の増殖と固定化法

ポテトエキス10%、ブドウ糖1.0%、ポリペプトン0.3%、酵母エキス0.5%の培養液を種酢でpH4.2～4.5に調整し、試験管に分注して、121℃、15分間加熱滅菌をした。果汁を少量加えると増殖がよかった。酢酸菌を接種後30℃、3～5日間、なるべく試験管の表面を広くするため、斜めに置き培養し、集菌、洗浄、遠心分離後、酢酸菌の固定化に用いた。

上記の酢酸菌の懸濁を45℃に保温したK-カラギナンの4%を含む0.9%食塩水50mlに懸濁し、直ちに50ml容の注射筒から2.5%塩化カリウム溶液に滴下する。この滴下する量と速度および注射管の先の孔径の大きさにより凝集するゲルの径の大きさが決まり、調節して4mmの球状ゲルを作る。この固定化酢酸菌を増殖用培養液（ブドウ糖1%、ポリペプトン1%、酵母エキス、エチルアルコール2%、氷酢酸1ml/100ml培養液）に加え、バッチ式の発酵槽に入れ、通気量1400ml/分で酸素または空気を通気しながら30℃で2日間、連続培養をしてゲル表面に菌体が増殖し、覆われた固定化酢酸菌をリアクターに充填して連続培養を行った。

4.2 酢酸の連続培養

低い酸度でエキスの多い果実酢を製造する場合 *Acetobacter aceti* の固定化菌体を用い、発酵槽（リアクター）はなるべく表面積が広く、空気に触れる面が大きいものがよく、多段式の発酵槽が用いられる。バッチ式の発酵槽に加える培養液を少なくし、段差をつけた発酵槽をいくつも連続してつなぎ連続培養する。

高酸度の食酢を製造する場合は *Gluconobacter oxydans* の固定化菌体を用いる。生産物の酸度が高くなると酢酸発酵を阻害するために中空糸膜（ホーロファイバー）と限外ろ過膜を組合せたりリアクターが用いられる。食酢製造培養液（ブドウ糖3%、肉エキス1%、ポリペプトン1%、エチルアルコール5%、または調整した果汁にエチルアルコール5%を加え、種酢でpH3.5～4.0に調製した培養液）を70℃、10分間滅菌した後、培養液150mlに対して固定化増殖酢酸菌75mlを加え、通気量6l/分間、培養液の滞留24時間、30℃で連続培養で酢酸発酵を行った。

5. 膜処理による食酢製造のクローズド化

5.1 フルーティな食酢のクローズドシステム開発のための基礎試験

リンゴ果汁とアルコールを加え、酢酸発酵をさせたリンゴ酢に表1のトロピカルフルーツ果汁（ピューレやコンク。市販品）を0.1～0.01%加え、密栓して室温に6ヶ月間放置して香気成分を調べた。柑橘類は香りの変化が著しかった。

またハーブビネガーを作るためにミント（シソ科）、タイム（シソ科）、バジル（シソ科）、ラベンダー（シソ科）、ローズマリー（シソ科）、ローリエ（月桂樹）、フェンネル（セリ科）、タラゴン（キク科）と赤とうがらしをリンゴ酢に加え、ハーブビネガーを作り、これを瓶に詰めて、室温で1～2週間放置して酢に溶け込んだ色と香りの変化を調べた。1～2週間で、ハーブの香りや色が酢に移り色のきれいな、香りの良いビネガーが出来た。しかし6ヶ月保存すると褐色したり、香りの変わり

るものがあった。

5.2 膜を利用したリアクター

リアクターに多くの膜が用いられている。食品成分の熱による変性が少なく、天然に近い味、香り、色を保持したものがえられ、分離後の濃縮液と透過液の両方が利用される。また濃縮と精製、ろ過と除菌等を同時に行うことができる。

膜には濃縮を目的とした、逆浸透膜 (RO) があり、前述の果汁の清澄化の例で見られるように高分子成分を取り除く限ろ過膜 (UF) と除菌やオリを除去する精密ろ過膜 (MF) がある。これらの中に、糸状の中空糸膜 (ホローファイバー) があり、今回の試験は、これを用いて固定化酵母や酢酸菌体と発酵生産物 (アルコールや酢酸) の分離を行った。

a) 中空糸膜に菌体を固定化した連続発酵
ポリプロピレン製の中空糸膜 (三菱レイヨン製)

の中に前培養した酢酸菌を入れ、中空糸の内部を減圧することにより、酢酸菌を膜の表面に付着させる。この中空糸膜 (17.8cm×0.79cm径)、中空糸100本、リアクターの容量17.8cm³、中空糸の面積1cm²、酸素分圧0.52atmで連続培養すると4.5%/日の生産量の酢がえられた。

b) 中空糸膜による生産物の分離

固定化菌体を充填したリアクターと中空糸膜を連続させると目詰まりなく、能率よくろ過が可能であった。30cm×3cm径の中空糸膜 (クラレ KL-F-SF-401)、中空糸160本、有効ろ過面積0.1m²、透過速度35t/時間/モジュール ($\Delta P=1\text{ kg/cm}^2$) 分離能0.1 μm 粒子を用いた。この中空糸膜で80g/菌体 (約4×10⁸cells/ml) の懸濁液、真空度 $\Delta P=300$ トリチェリ、循環速度600l/時間で操作すればろ過速度1.2l/時間で連続培養することができた。

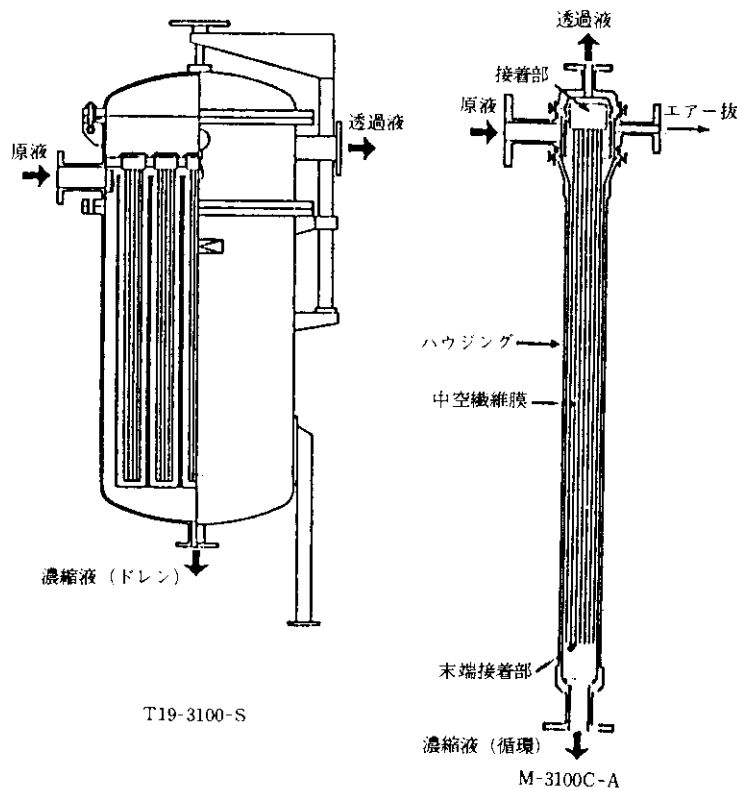


図4 中空糸膜の装置の内部構造

6. おわりに

最近の食酢は、以前に比べて大きく様変りをし、本来の酸味料としての役割以外に、健康的な生活を送るための食生活に大きな役割を果すことを期待されている。そのために食酢の消費形態も多様化し、それぞれに特徴のある食酢が製造され数多くの種類の食酢が市場に出まわっている。

近年の分析機器・手法の格段の進歩のおかげで、食酢製造に関する微生物の働き、食酢中の味覚成分、香りの化学成分について詳しい報告がなされ、また、製造分野にも、先端の技術が導入されつつある。このような背景のもとで、将来、本県のイメージを印象づける地域特産品となり得る食酢づくりのための食酢製造法と先端技術を導入した食酢製造工程のクローズド化を模索した。その結果、トロピカルフルーツをもちいたフルーティーな食酢とリアクターや膜利用による製造工程のクローズドシステム化の可能性が見い出された。

なお本研究は、昭和62年度一企業一技術モデル工場推進事業（昭和62年4月～平成元年3月）に基づき実施したものである。

参考文献

- 1) 伊藤 寛：醸協, 73 453 (1978)
- 2) 正井博之：醸協, 75 888 (1980)
- 3) 水元弘二：鹿工試年報, 32 117 (1986)
- 4) 中山重徳：食品工試, 27 627 (1980)
- 5) 小泉幸道 柳田藤治他：醸協, 75 61 (1980)
- 6) 小泉幸道 柳田藤治他：醸協, 75 73 (1980)
- 7) 柳田藤治：醸協, 7 440 (1985)
- 8) 柳田藤治：醸協, 8 534 (1985)
- 9) 柳田藤治：醸協, 11 798 (1985)
- 10) 柳田藤治：醸協, 12 851 (1985)
- 11) 深谷正裕, 川村吉也他：醸協, 9 574 (1984)
- 12) 食の科学No56 榎光琳 (1980)
- 13) 食の科学No63 榎光琳 (1981)