

浸透圧による漬物の変敗防止に関する研究

小川敏男, 青木睦夫, 本庄達之助

Studies on the Prevention Against putrefaction
of Pickles by Osmotic Pressure.

Toshio OGAWA, Mutsuo AOKI, Tatsunosuke HONJYO

Summary

It is tested concerning relation between generation of CO₂ gas by yeast fermentation (Torulopsis isolated from pickles) and osmotic pressure of to test. and study influence of osmotic pressure of liquids upon prevention against putrefaction of pickles.

1. The calculation formulas to get osmotic pressure of Cx% solution are as follows : -

NaCl (considering ionization)

$$P 30^\circ = \frac{(766 - 8.5C_1) C_1}{100 - 0.36 C_1} \text{ atm}$$

$$\text{Sugar} \dots P 30^\circ = \frac{72.6 C_2}{100 - 0.63 C_2} \text{ atm}$$

$$\text{Glucose} \dots P 30^\circ = \frac{138 C_3}{100 - 0.63 C_3} \text{ atm}$$

$$\text{Alcohol} \dots P 30^\circ = \frac{539 C_4}{100 - C_4} \text{ atm}$$

C₁% - NaCl

Remarks : Cx% means C₂% - Sugar

C₃% - Glucose

w/v% and C₄% - Alcohol v/v%

2. CO₂ gas are measured by Werburg's Respiratory Manometer. Generation of CO₂ gas depends on the osmotic pressure and it is restrained at 100-120 atm. in every solution of NaCl, Sugar & Glucose.

It is the same result in case of adding Citric acid to these solutes at lower osmotic pressure.

3. It is proved on the test of pickles (FUKUJIN-ZUKE) that the osmotic pressure of 122 atm. or more pressure prevents putrefaction of pickles. Therefore, it is necessary to keep the osmotic pressure of the liquid of pickles (i. e. total osmotic pressure of solution of NaCl, Sugar, Glucose and Alcohol) at 122 atm. calculating by the following formula.

$$122 \text{ atm.} = \frac{(766 - 8.5 C_1) C_1}{100 - 0.36 C_1} + \frac{72.6 C_2}{100 - 0.63 C_2} + \frac{138 C_3}{100 - 0.63 C_3} + \frac{539 C_4}{100 - C_4}$$

緒 言

我が国の漬物は、食塩の保存性を利用して始められたと云われ、しょうゆ漬、みそ漬、酢漬など多種類に分類されるが、いずれも、一旦食塩で下漬されてから、調味料などの漬床で本漬されるものが多く、そのほとんどが、食塩が基本的な漬け資材となっている。

また漬物を大別すると、塩蔵を主とした一次加工と、調味を主とした二次加工に分けられ、後者は、調味を目指すため、食塩分が低く、極めて変質し易く、前者の食塩の高いものでも、産膜酵母の繁殖がみられる。

これら漬物の変敗防止には、各種の方法が実施され、(1)食塩の添加^(1~4)、(2)有機酸の添加^(5~11)、(3)保存料の添加^(12~16)、(4)加熱殺菌^(17~19)、(5)殺菌処理⁽²⁰⁾、(6)低温保存^(21~23)などがあげられている。しかし、これら(2)～(6)までの保存法は、いずれも、食塩濃度に左右される。

食塩の保存性については、浸透圧による脱水作用の外⁽²⁴⁾に、酸素の溶解度の減少、塩素イオンの直接作用、などが考えられている。このように、浸透圧による脱水作用が、保存性の主なるものとされているが、浸透圧を数値的にとらえて、保存性との関連を究明したものは少

い。その浸透圧値も、計算式が妥当でないため数値的に問題がみられる。

溶液の浸透圧の算出については、Van't-Hoff の式があるが、これは希薄溶液のものであって、漬物の場合には、高濃度であって不適当であり、食塩の場合は、電離度を考慮しなければならない。

筆者らは、まず、漬物に含まれる高浸透圧の物質と考えられる、食塩、糖、アルコール類の高濃度における浸透圧の算出式を提供し、この算出式を利用して、漬物の変敗酵母と浸透圧との関係、浸透圧による漬物の変敗防止の方法につき究明した。

第1章 浸透圧の算出式

第1節 序 説

漬物の貯蔵性は、漬物中の食塩、有機酸、糖などの溶質、とくに食塩の濃度によって支配されることが一般にみとめられている。

木俣²⁴⁾の成書によると、これらの溶液はいずれも変敗をもたらす微生物の増殖を、毒物的に阻害するものではなく、一般にはもっぱらそれらの溶液がしめす脱水力によって、腐敗、変敗微生物を抑制すると云われる。

すなわち、溶質モル濃度が高くなれば、浸透圧も高まり、その高さに対応して微生物の増殖をおさえるものと考えられる。しかし、この間のことについては、数値的に明確にしたもののは見当らない。

これらの溶液の浸透圧を算出するには、Van't-Hoff の算出式が一般に使用されている。しかし、Van't-Hoff の式は希薄溶液のものであって、高濃度溶液には適用できない。一般的に漬物の食塩は高濃度のものが多く、Van't-Hoff の式では正確に算出することができない。

Van't-Hoff の法則として、溶液の浸透圧は濃度に比例し、各溶質が混合している場合は、浸透圧はそれぞれの溶質の浸透圧の和に等しいことが知られている。

Morse と Frezer^(25~27)は、25気圧以上の高濃度の蔗糖液の浸透圧の測定に成功し、Van't-Hoff の改良式として次の式を提案した。

$$P = \frac{nRT}{V'} \dots \text{I式}$$

n : モル濃度, R : 気体恒数

T : 絶対温度, V' : 溶媒の容積

漬物の浸透圧に影響する物質として食塩、糖類および酒精があるが、糖類、酒精などは非電解質であるため問題はないが、食塩の場合は濃度により電離度が異なるため、濃度と電離度を考慮に入れて浸透圧を検討する必要がある。

最近の培地溶液の浸透圧の計算について、Emodi²⁸⁾が計算値を報告しているが、Van't-Hoff の式によつているため sucrose や glucose は、低濃度の場合は I 式とほとんど差はないが、高濃度では I 式の算出と著しい差を生じ、低い値となる。また食塩の場合は電離度を考慮せず、高濃度でも 100% 電離したものとして計算しているため、逆に高い数値となる結果を得ている。

第2節 食塩溶液の浸透圧算出式

食塩の高濃度溶液の浸透圧はきわめて高い数値となることがうかがえるが、その実測値は見当らない。食塩は溶液中で Na^+ と Cl^- に電離し、高濃度になると電離度が低くなるため、モル濃度が重量濃度と比例しない。モル濃度は電離度を考慮する必要がある。食塩の電離度についての文献が見当らないので、次の電気伝導度から電離度を算出した。

電離度の算出

電離度は、次式により電気伝導度から算出することができる。

$$\alpha = \beta / \beta_0 \dots \text{II式}$$

β : 当量伝導度, β_0 : 極限当量伝導度

(a) 極限当量伝導度

Kohlrausch^{29 30)}のイオンの独立的移動の法則による次の式がある。

$$\beta_0 = U + V$$

β_0 : 極限当量伝導度, U : +イオン易動度,

V : -イオン易動度

食塩のイオン易動度は、Kohlrausch 実験物理学の表⁽³¹⁾より、18°C の Na^+ と Cl^- の易動度を知ることができる。すなわち、表によれば 25°C におけるイオン易動度は、 $\text{Na}^+ 50.1$, $\text{Cl}^- 76.4$ であつて、それぞれ温度差は 1°C につき 2.5% と 2.2% であるから、温度補正により食塩の 30°C における極限当量伝導度を計算によりもとめると 141.2 である。

(b) 当量伝導度

食塩水の濃度別の当量伝導度^(32~33)は知ることができると、30°C については温度補正の必要がある。

International Critical Table (I. C. T.)^(32~33)などの数値よりみれば、1°C につき 0.1N の場合 2.27%, 0.5N で 2.1%, 1 N では 22.4% の差があり、1°C につき 2.0~2.3% の温度差があり、1 N 以上の濃度については 18°C の数値しか見当らないため、温度差を算出することができない。

さらに温度補正值をみると、18°C と 25°C において、1°C の伝導度の差は 0.1N - 2.1%, 0.2N - 2.0%, 0.5N - 1.8%, 1 N - 1.7% となる。これらの数値からみると

と濃度別による温度補正值は、高濃度になると漸減する傾向にある。これらの傾向線を算出した結果、直線的な0.95の相関係数にて $y = 2.091 - 0.073c$ の計算値を得た (y : 1°Cについての補正%, c : 濃度%)。

よって、2N以上の濃度についてこれらの補正值を導入し、30°Cにおける当量電気伝導度を算出し、第1表を得た。

第1表 NaCl 30°Cにおける当量電気伝導度

規定濃度	18°C伝導度	α	30°C伝導度
0.1	91.82	2.11	116.0
0.5	80.7	1.79	102.4
1	74.2	1.65	94.6
2	64.6	1.23	79.4
3	56.4	0.91	67.3
4	42.6	0.28	46.0

$\alpha = 1^\circ\text{C}$ における間差

(c) 電離度の算出

これら第1表の数値はほぼ直線にのる傾向にあるため、傾向線を算出し、II式に導入して、相関係数0.993において $y = 80.43 - 2.01c$ の傾向線を得た。 $(y$: 電離度30°C, c : 濃度%)

第2表 NaCl 30°Cにおける電離度

N(規定)	%	電離度
0.1	0.59	8.22
0.5	2.92	7.25
1	5.84	6.70
2	11.69	5.62
3	17.54	4.77
4	23.38	3.27

浸透圧の算出

FrazerによるVan't-Hoffの改良式(I式)によれば次のようになる。

電解した場合の浸透圧

$$P_{30^\circ} = \frac{c}{5.85 \times 0.082 \times 303 \times 2} = \frac{8.494c}{V}$$

電解しない場合の浸透圧

$$P_{30^\circ} = \frac{4.247c}{V}$$

$c\%$ における浸透圧は次のようになる。

$$\begin{aligned} P_{30^\circ} &= \left(\frac{8.494c}{V} \times \frac{80.43 - 2.01c}{100} \right) \\ &+ \left(\frac{4.247c}{V} \times \frac{100 - (80.43 - 2.01c)}{100} \right) \\ &= \frac{c (7.66 - 0.85c)}{V} \end{aligned}$$

さらに、食塩濃度と比重の関係⁽³³⁾をみると、30°Cにおける飽和食塩溶液31.1% (w/v) の比重が1.202であるから、その傾向線は $100 + 0.0064c$ となり、これより V を算出し、次の式を得た。

$$P_{30^\circ} = \frac{(766 - 8.5c)c}{100 - 0.36c}$$

上式より得た30°Cの食塩水の浸透圧値は第3表のようになる。

第3表 食塩の浸透圧

NaCl %	P_{30° atm
1.0	7.6
2.0	15.1
5.0	36.8
7.5	53.4
10.0	70.6
12.5	86.4
15.0	101.2
17.5	115.3
20.0	128.5
25.0	152.1

一般に食塩濃度の浸透圧の算出は、全電離したものとして Van't-Hoff 式によるものが多い。当式と比較したもののが第4表で、表によれば、高濃度の場合著しく差を生じ、電離度を考慮した Frazer による算出方法を取り入れた当算式が実状に近いものである。

第4表 食塩の各算出式による浸透圧値 (atm 30°C)

濃度 % (w/v)	当算出式	全電離とした Van't-Hoff 式
1	7.6	85.2(+12.1%)
5	36.8	42.6(+15.7%)
10	70.6	85.2(+20.6%)
15	101.2	127.8(+26.2%)
20	128.5	170.4(+32.6%)
25	152.1	213.0(+33.4%)

()は当式に対する Van't-Hoff 式との差(%)

以上のように、食塩に対する浸透圧の算出式を提供し

たが、Van't-Hoff の算出式の方法では、漬物などの高濃度食塩においては適用できない。すなわち、電離度を考慮せずに Van't-Hoff の式で算出した場合は、著者によるものより食塩20%の場合、第4表のように32.6%浸透圧が高くなり著しい誤差を生ずる。

第3節 薫糖およびブドウ糖などの溶液の浸透圧算出式

1. 薫糖溶液の浸透圧

越山⁽³⁴⁾の著書によれば、薫糖の浸透圧は1%で0.6 atmで、ほぼ濃度に比例する。

吉岡⁽³⁵⁾の著書では、14°Cの場合1%溶液で0.7atmとなり、1%増すごとに0.685 atm増加し、また、絶対温度1°C上昇することに1%につき0.00238 atm上昇する。

森⁽³⁶⁾、坂村⁽³⁷⁾、Emodi⁽³⁸⁾らも、何れも1%について0.654~0.7 atmが薫糖の浸透圧値となっている。これらの数値は何れも Van't-Hoff の式より算出されたものとほぼ同じ数値であって、希薄溶液については満足されるが、高濃度の場合はその改良式であるI式が適正であるとされる。しかし、Morse、Frazer^(25,47)らの実測値によれば、20%以上の高濃度になると、I式の計算値よりも高くなるので、20%以上では Morse らの実測値を使用し、20%以下は Van't-Hoff の改良式、I式による算出式を使用することにした。

本論文では、培地の温度30°Cでおこなったので、I式によりみちびかれる濃度の浸透圧計算値は次のようになる。

$$P_{30^\circ} = \frac{c}{\frac{34.23 \times 0.082 \times 303}{c\% \text{比重}} - \frac{c}{100}}$$

薫糖のc%の比重より、30°Cにおけるc%の比重の傾向線 $y = 1 + 0.368c$ を代入すれば、上式は次のようになる。

$$P_{30^\circ} = \frac{72.6c}{100 - 0.63c}$$

第5表 薫糖の各算出式による浸透圧値 (atm 30°C)

濃度% (w/v)	当長出式	Van't-Hoff式
5	3.8	3.6 (- 5.3%)
10	7.8	7.3 (- 6.5%)
20	16.6	14.5 (- 12.7%)
30	26.9	21.8 (- 18.6%)
40	38.8	29.0 (- 25.3%)
50	55.0	36.0 (- 31.6%)
60	70.0	43.6 (- 32.8%)
75	100.3	54.5 (- 45.7%)

()は当式に対するVan't-Hoff式との差(%)

当算出式と Van't-Hoffとの差は第5表であって、高濃度の場合は著しい差があることが知られる。

上式および Trazer, Morse らの実測値は、20%以上の高濃度になると当式よりも浸透圧値で10%以上の差を生ずる。それで、20%までは当算出式を使用し、20%以上は実測値を重じて当研究の計算に取り入れた。当研究に使用した薫糖溶液の浸透圧を求めるとき、第6表に示されるような数値が得られた。

第6表 薫糖溶液の浸透圧

sucrose %	P _{30° atm}
5	3.75
10	7.75
20	18.0
30	29.8
40	44.8
50	64.7
60	91.1
66	109.1
75	148.8

10%までは算出式により、20%以上は Frazer の実測値によった。

2. ブドウ糖溶液の浸透圧

Church⁽³⁹⁾らは、ブドウ糖の浸透圧として1%につき1.25 atmをあげているが、この数値は Van't-Hoff の0°Cにおける計算式によるもので、高濃度には適用されない。Morse と Frazer⁽²⁵⁾のブドウ糖実測値によれば、蔗糖と比較した場合、同一モル濃度では近似の浸透圧が得られることを報告している。分子量からブドウ糖は蔗糖の1.9倍の浸透圧値とみなし、溶液の比重も両者は0.2%差にすぎないので、蔗糖の浸透圧計算式より次のブドウ糖算式を得た。蔗糖と同様に、第7表は20%までは当算出式により、30%以上は実測値によるものである。

第7表 ブドウ糖溶液の浸透圧

glucose %	P _{30° atm}
5	7.1
10	14.7
20	34.2
30	56.6
40	85.1
50	122.9
60	173.1

$$P_{30^\circ} = \frac{138c}{100 - 0.63c}$$

3. 酒精溶液の浸透圧

わが国の漬物は種類も多く、奈良漬で代表される粕漬には5~8%の酒精を含み、また、福神漬には1~2%の酒精などを加えると香味をますなど、酒精が調味液に用いられるようになった。したがってこの酒精についての浸透圧をしらべた。すなわち、Erazer⁽²⁷⁾ のI式により30°Cにおける酒精のc% (v/v) の浸透圧算出式を出したが、次の式を得た。

$$P_{30^\circ} = \frac{539c}{100 - c}$$

第4節 総 括

漬物の漬液の溶質である食塩、蔗糖、ブドウ糖および酒精の浸透圧の計算式を、FrazerによるVan't-Hoffの改良式にて検討した結果を要約すると、次のようにある。

すなわち、食塩(w/v)においては、従来考慮されなかった電離度を考慮し、c%，30°Cの浸透圧値として次の式を得た。

$$P_{30^\circ} = \frac{(766 - 8.5c)c}{100 - 0.63c} \dots \text{A式}$$

蔗糖算出式(w/v)として次の式を得た。

$$P_{30^\circ} = \frac{72.6c}{100 - 0.63c} \dots \text{B式}$$

ブドウ糖算出式(w/v)として次の式を得た。

$$P_{30^\circ} = \frac{138c}{100 - 0.63c} \dots \text{C式}$$

酒精算出式(v/v)として次の式を得た。

$$P_{30^\circ} = \frac{539c}{100 - c} \dots \text{D式}$$

第2章 変敗酵母と浸透圧との関係

第1節 序 説

わが国の漬物は一般に食塩濃度が高い。これは保存性を増すためである。第1章の序説でも述べたように、食塩濃度と貯蔵性、云いかえれば浸透圧と変敗酵母との関係を詳細に解明したものは少ない。

これらに関連した今までの研究をみると次のようである。

Hess⁽³⁹⁾は、魚を食塩と岩塩、海塩のそれぞれで塩漬けし、その比較をおこない、食塩濃度が保存性を左右することを報告した。さらに、山田⁽⁴⁰⁾、清水⁽⁴¹⁾、らは魚類の塩蔵で、また、一色⁽⁴²⁾らは畜肉の保存での試験で、同

様に食塩の保存性は食塩濃度によることを報告した。著者^(1,4)らも野菜の塩蔵で同様の結果を得た。これよりみて、食塩溶液は他の調味料に比して浸透圧が高く、この浸透圧によって腐敗菌体に浸透し、また脱水性として働き、腐敗菌の増殖を防止するものと考えられたのであるが、大西⁽⁴³⁾、花岡⁽⁴⁴⁾らは、浸透圧以外の食塩自体のもつ防腐性について報告している。しかし一般には、食塩には特殊な防腐力はなく、他の塩類に比しても細菌に対する毒作用は最も少ないと云われている^(45,46)。

微生物は、食塩に対する増殖の如何によって好塩菌と耐塩菌に分けられ、海水中に生育する菌には前者が多い。Pseudomonas 螢光細菌の実験では、同じ浸透圧でも溶質によって耐性が異なり食塩水と蔗糖水で培養しても、蔗糖では食塩の代用はできず、食塩には非電解質にみられる酸化反応を刺戟する作用があることを報告している^(47,48)。

しかし、食品の保存や発酵に関与するものは、一般的には食塩濃度が高くなれば増殖が阻害される。高濃度食塩または高濃度の糖などの培地に増殖する酵母は、耐浸透圧酵母といわれ、これらについての文献は多い。

たとえば、蜂蜜、ブドウ酒、糖液などから分離した酵母については、高60%濃度蔗糖液でも生育するものがあり、40~50%の蔗糖濃度液でもよく発酵させることができると報告されている^(49,50)。

一般的には、Torulopsis のように小形の細胞をもち、無胞子、出芽酵母のものが多い。なかには、Zygosaccharomyces, Sacchromyces, Hansenula 属のものもあげられている。Etchells⁽³¹⁾らは、キウリピックルスのブラインより分離した酵母1424から主なるものとして、Torulopsis 721, Brettanomyces 588, Zygosaccharomyces 59, Hansenula 49 を分離し、Debaryomyces, Zygosaccharomyces の中には食塩20%にも増殖するものがあることを報告した。

Church⁽⁵¹⁾は糖液の浸透圧と酵母の育成について研究し、固体分62%の培地にも生育するものがあり、また70%の混合糖液で、225~260 atm の培地に生育するものもあることを報告しているが、浸透圧の算出の方法は詳かでない。

わが国では、大西の醤油酵母^(52~55)についての多くの報告があり、もろみの熟成度合により増殖する株が異なる。耐塩性のものとして Saccharomyces rouxii, Torulopsis famata をはじめ、Candida 属、Richia 属、Trichosporon 属などを分離している。漬物では、山県⁽⁵⁶⁾らが粕漬と醤油もろみより耐塩性酵母を分離し、Torulopsis 属のもので22%の食塩培地に生育すること

を報告している。著者らがたくあん漬、福神漬より分離したものも *Torulopsis* 属のものが主なものであった。

梅本⁽⁵⁷⁾らは、食塩などの電解物質の酒精発酵に対する影響を研究し、電解物質は単なる発酵阻害だけでなく、Carboxylase の活性阻害による異常発酵をおこす原因となることを報告している。

田島⁽⁵⁸⁾⁻⁽⁵⁹⁾らは、酵母の配精発酵で同じ浸透圧の場合、食塩よりも蔗糖が発酵阻止力が強いことを報告しているが、この場合の培地の浸透圧は 36 atm 以下のみについておこなったもので、浸透圧の算出方法が詳でない。

佐藤⁽⁶⁰⁾らは、パン酵母につき同じく食塩と蔗糖を比較し、食塩の防腐力は浸透圧だけではないことを報告しているが、Van't-Hoff の浸透圧の算出式によっているため第1章・第1節で述べたように浸透圧値の誤差が考えられる。

以上のように、低濃度培地についての報告はなく、したがって、圧力係数との詳細な関係を記載したもの少なく、また浸透圧の計算方法も、第1章で述べたように Van't-Hoff によるものが多い。

このように、過去における研究では、耐浸透圧性酵母についての報告が多く、培地の高浸透圧の観点からの報告は少ない。そこで、漬物変敗酵母と浸透圧との関係を明かにするために研究をおこなった。

第2節 実験方法

漬物より分離した湧きの主因と考えられる酵母を接種して、ワールブルグ検圧計により培地の食塩、糖濃度を異にして 30°C におけるガス発生を測定し、さらに培地の浸透圧を算出して、浸透圧とガス発生率との関係を検討した。

1. 供試酵母

漬物の主要な変敗酵母とみられる 2 株の酵母を用いた。一つは湧きの発生した小袋詰たくあんより分離した *Torulopsis sake* であり、他は福神漬より分離した *T. sake. uar.* である。

2. 供試溶質

溶質としては、食塩、glucose および sucrose であり、全て局方の最純品を用いた。

3. 培地と各溶質の添加

竹松⁽⁶¹⁾による合成培地を参考として、第18表のような組成とし、できるだけ基礎培地の浸透圧を低くするためにブドウ糖の添加を 1/10M と減量し、基礎培地の浸透圧の影響を少なくした。

また、資化による阻害を防止して、ガス発生を正常にするために 2.4-dinitrophenol を 10^{-4} M を添加⁽⁶²⁾した。control は、食塩などを添加しない基礎培地 0.5ml と 1

第8表 基礎培地の組成

glucose	10^{-1} M
$\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$	4m M
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2m M
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2m M
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10^{-5} M
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10^{-5} M
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10^{-5} M
Nicotinic acid	2007
2.4-dinitrophenol	10^{-4} M

/20M リン酸緩衝液 1 ml の計 1.5 ml を主室に入れ、側室には接種用酵母懸濁液 0.5 ml として、主室と側室との合計 2 ml についてガス発生量を測定した。

主室の培地に食塩などの溶質を添加することになるが、溶質の添加量を多くした場合はその量だけリン酸緩衝液を減量する必要があるので、溶液の比重表により次式から所定濃度のリン酸緩衝液の量を算出した。

溶質を混合した場合は、各溶質別の比重の算術平均値をとった。

$$\text{リン酸緩衝液量 (ml)} = 2 \times \frac{\text{測定予定濃度液比重}}{(\text{溶質の添加個数} + 1)}$$

供試酵母は、30°C で 48 時間培養したものを蒸留水で 5 回、7000 回転遠心により洗浄し、その 100ml を 1/20M リン酸緩衝液で 25ml として懸濁液とした。

この懸濁液の生菌数はグルコース酵母ニキス培地 (pH 5.5) による 30°C、48 時間平均培養の結果では、1 ml 中に 1.5×10^7 であった。一般的の測定の場合は、酵母懸濁液を主室にするが、本試験では培地の溶質を高濃度にする必要から、溶質の添加を容易にするため、培地を主室にした。

測定は各区ごとに 5 回おこない、その平均値をとり、接種 100 分後まで経時的にガス発生量を測定した。

4. 浸透圧の算出法

食塩は、第1章・第4節の A 式を、蔗糖、ブドウ糖は 20% 以下は B、C 式を使用し、20% 以上は Morse らの実測値による第4.5 表の数値を使用した。混合溶液の場合、電解質の解離度と他の溶質のえいきょうが問題となるが、そのえいきょうはないものとみられるので、混合溶液の浸透圧は各溶質の夫々の浸透圧を総計した数値とした。

第3節 実験結果と考察

1. 単独溶液の濃度と浸透圧

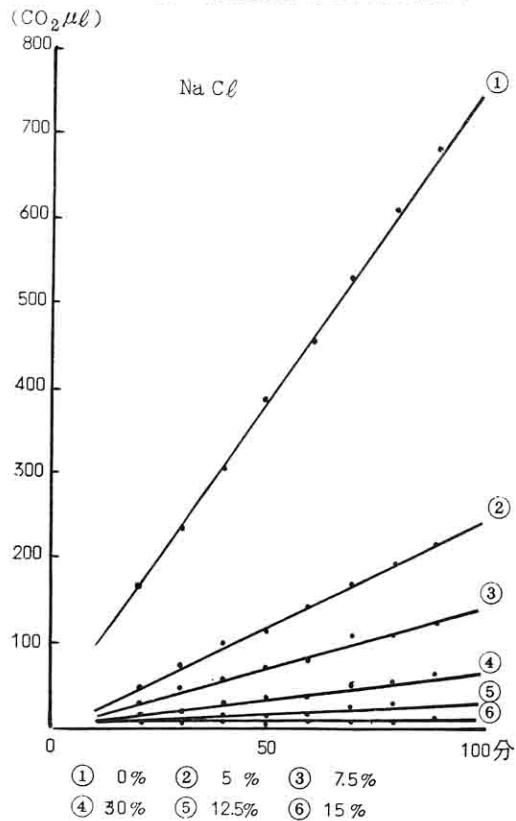
(1) 濃度とガス発生量

食塩および glucose の単独溶液における各濃度別時間的なガス発生量を測定した。

ガス発生量をみたのは 100 分という短時間であるため、資化による阻害ではなく、経過時間とともに直線的に増加するという結果を得た。経過時間とガス発生量の関係を図示したものが第 1 ~ 3 図で、溶質の濃度が高くなるにしたがってガス発生量が減少し、高濃が高くなるにしたがってガス発生量が減少し、高濃度になるとガス発生がまったく阻害されることがわかった。

Sucrose は、60%以上の濃度にした場合、培地内で溶解が十分におこなわれず、適正な結果が得られないもので、50%までにとどめた。したがって、ガス発生を完全に阻止するまでの 60%以上の測定ができなかった。

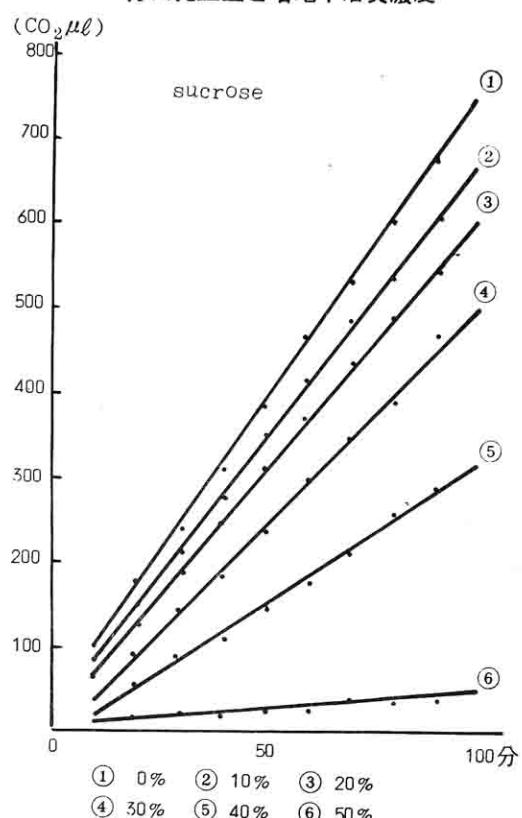
第 1 図 たくあん漬酵母 (*T.sake*) の
ガス発生量と培地中溶質濃度



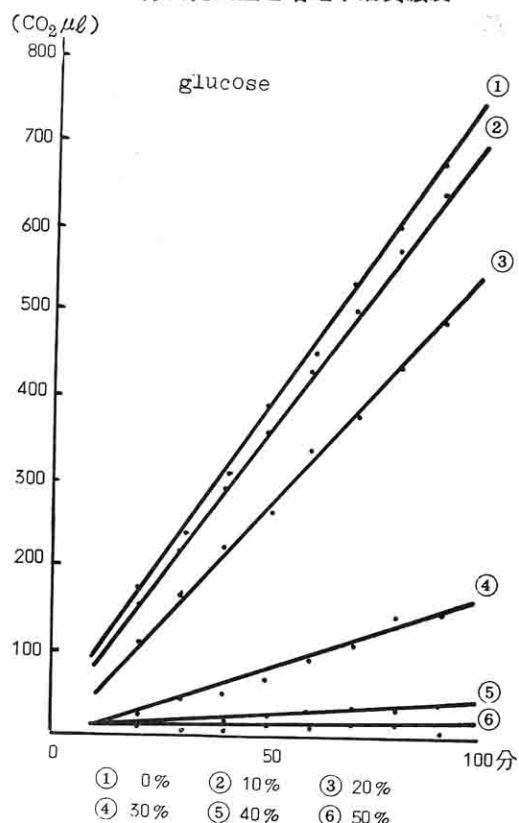
測定結果によれば、NaCl 17%, glucose 50%によってガス発生が完全に阻止された。福神漬酵母を供試した時の結果は第 4 ~ 6 図に示すとおりで、たくあん酵母よりややガス発生が少なく、高濃度になるにしたがってガス発生も阻止濃度もほぼたくあん漬酵母の場合と同じ結果であった。

各溶質の濃度とガス発生量との関係を示すものは第 7 ~ 8 図で、ガス発生を阻止する強さは、NaCl, glucose, sucrose となる。

第 2 図 たくあん漬酵母 (*T.sake*) の
ガス発生量と培地中溶質濃度



第 3 図 たくあん漬酵母 (*T.sake*) の
ガス発生量と培地中溶質濃度



(2) 考 察

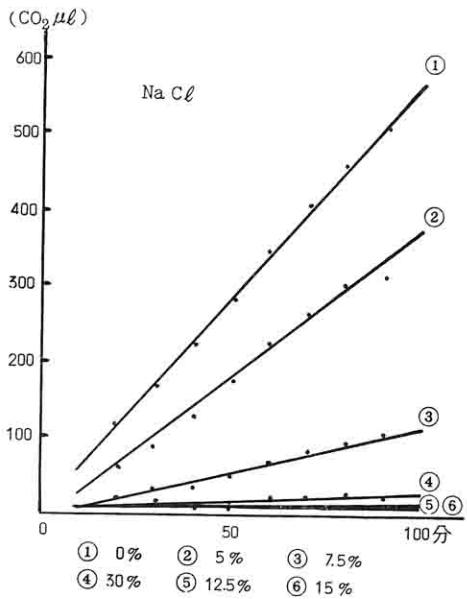
各濃度培地の浸透圧値を算出するため、第8表より基礎培地浸透圧を算出し、それに溶質の添加量より溶質の浸透圧を算出して、培地浸透圧とガス発生率（無添加培地を100とした場合のガス発生率%）との関係をみたのが第9～11表である。この表によれば、3種の供試溶質の各濃度を加えた培地それぞれの浸透圧と、ガス発生率との関係を比較することができる。

すなわち、同一酵母では異なる溶質でも、同浸透圧の場合はガス発生率は同じであり、供試酵母2株の間ににおいても培地が同じ浸透圧の場合、ガス発生率はほぼ同じであった。そしてともに阻止される圧力は約100～120 atmである。

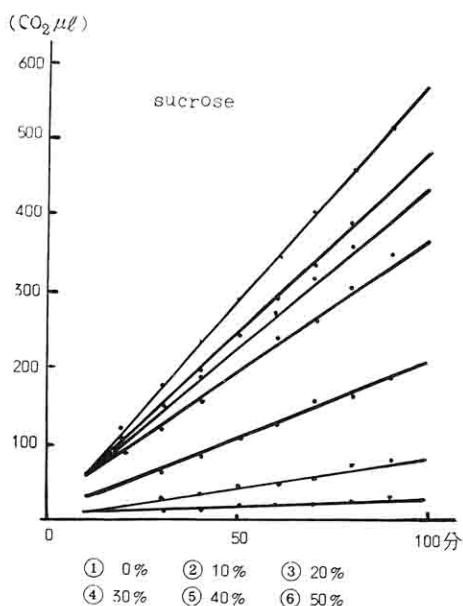
計算によれば、これらの圧力には NaCl が14.8～18.7 %となり、glucose では44.49%， sucrose では63～68.5 %となる。この程度の濃度が、第9～11表の結果から供試酵母のガス発生を阻止している濃度であった。

これらの表より、浸透圧とガス発生率の関係を図示すると第9図の通りで、これら2株の酵母の場合では、溶質が異なっても浸透圧とガス発生率とでは同一の傾向を

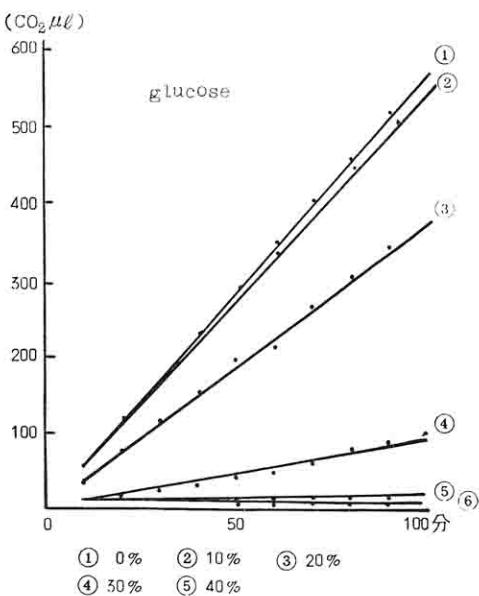
第4図 福神漬酵母 (*Torulopsis*) の
ガス発生量と培地中溶質濃度

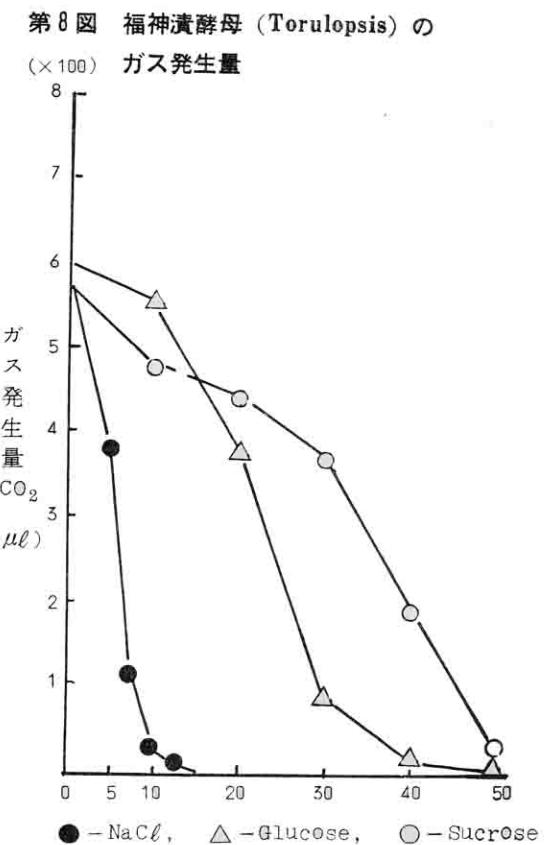
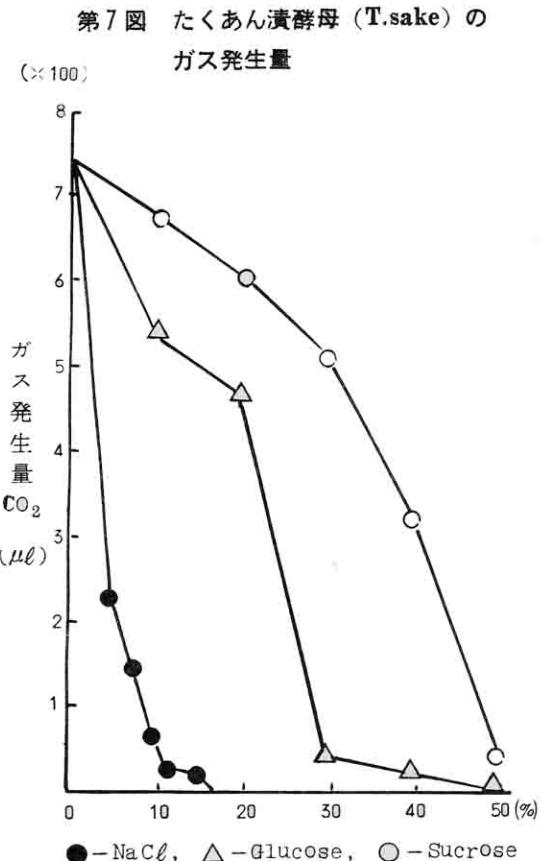


第5図 福神漬酵母 (*Torulopsis*) の
ガス発生量と培地中溶質濃度



第6図 福神漬酵母 (*Torulopsis*) の
ガス発生量と培地中溶質濃度





第9表 NaClの濃度とガス発生率

NaCl % (w/v)	0	5	7.5	10	12.5	15	16	17	
NaClの浸透圧	0	36.9	53.4	70.6	86.4	101.2	107.0	112.6	
総浸透圧 (30°atm)*	2.8	39.7	56.2	73.4	87.2	104.0	109.8	115.4	
ガス発生量	たくあん酵母 (μl)	743.2	237.0	138.0	61.9	23.7	8.0	2.1	0
	ガス発生率 (%)	100.0	31.9	18.6	8.3	3.2	1.1	0.3	0
	福神漬酵母 (μl)	572.0	382.0	118.0	25.9	8.6	3.9	0	0
	ガス発生率 (%)	100.0	66.8	20.7	4.5	1.5	0.7	0	0

* 培養基の浸透圧として 2.8 を加えた。

示す。これは、NaCl, sucrose, glucose のように物質の違いはあっても、その浸透圧が酵母のガス発生を阻止することにまちがいない。したがって、100~120 atm 30°C でガス発生が完全に阻止されている。

供試 2 株の酵母が何れも同じ程度の耐塩性であったために、このように 100~120 atm がガス発生阻止浸透圧となつたが、一般の酵母においてもガス発生が NaCl, sucrose, glucose などの浸透圧により左右されることを考えられる。

第9~11表のガス発生測定結果から、たくあん漬酵母

(*T. sake*) の場合の浸透圧とガス発生量との関係を直線的にみると、何れの相関係数 0.90 以上の数値で次の式が得られる。

培地浸透圧とガス発生率 (*T. sake*)

x: 浸透圧, y: ガス発生率

$$\text{NaCl} \dots \dots \dots y = 77.8 - 0.78x \dots \dots \dots \text{III式}$$

$$\text{sucrose} \dots \dots \dots y = 108.2 - 1.46x \dots \dots \dots \text{IV式}$$

$$\text{glucose} \dots \dots \dots y = 87.5 - 0.68x \dots \dots \dots \text{V式}$$

これらの関係式をみると、NaCl と glucose は第11図のように、ほぼグラフ上では同じ線上にある。Sucrose

では60%以上の高浸透圧培地の実験ができなかつたが、
80 atm 以上の実験結果ができれば、NaCl と同様の傾向

線が得られるものと思考される。

2. 混合溶液と濃度と浸透圧

第10表 sucrose の濃度とガス発生量

sucrose % (w/v)	0	10	20	30	40	50
sucrose 浸透圧	0	7.8	18.0	29.8	44.8	64.7
総浸透圧 (30°atm)※	2.8	10.6	20.8	31.8	46.5	66.1
ガス発生量	たくあん酵母 ($\mu\ell$)	743.2	672.6	601.4	504.5	317.1
	ガス発生率 (%)	100.0	90.5	80.9	67.9	42.7
	福神漬酵母 ($\mu\ell$)	572.0	482.2	442.2	362.0	195.8
	ガス発生率 (%)	100.0	84.3	77.3	64.5	34.2

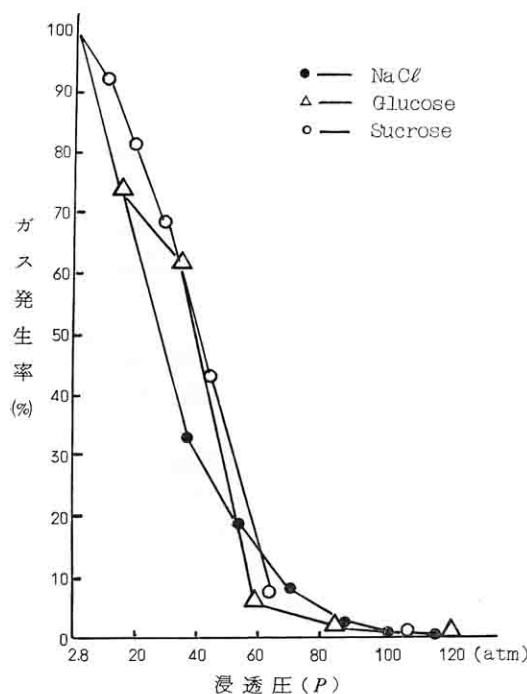
※ 培養基の浸透圧として 20%まで 2.8, 30% 2.0, 40% 1.7, 50% 1.4 を加えた。

第11表 glucose の濃度とガス発生量

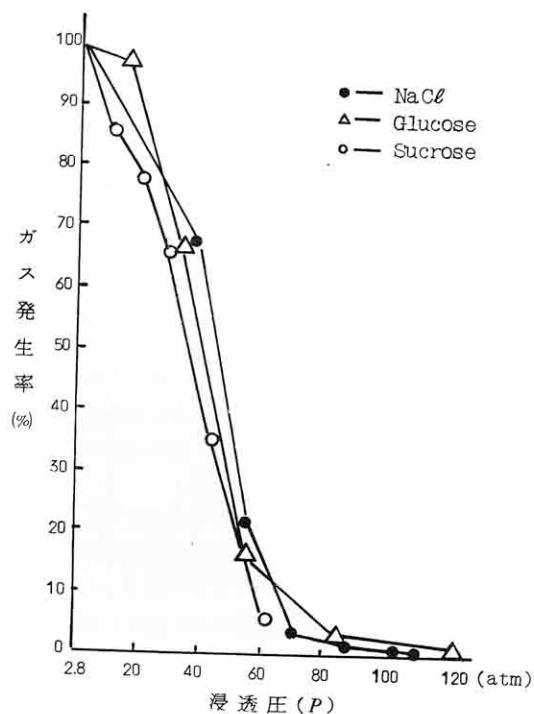
glucose % (w/v)	0	10	20	30	40	50
glucose 浸透圧	0	14.7	34.2	56.6	85.1	122.9
総浸透圧 (30°atm)※	2.8	17.5	37.0	58.6	86.8	124.3
ガス発生量	たくあん酵母 ($\mu\ell$)	743.2	543.3	463.3	40.7	21.7
	ガス発生率 (%)	100.0	73.08	62.33	5.47	2.91
	福神漬酵母 ($\mu\ell$)	572.0	557.0	376.9	91.6	19.9
	ガス発生率 (%)	100.0	97.0	65.8	16.0	3.5

※ 上表に同じ。

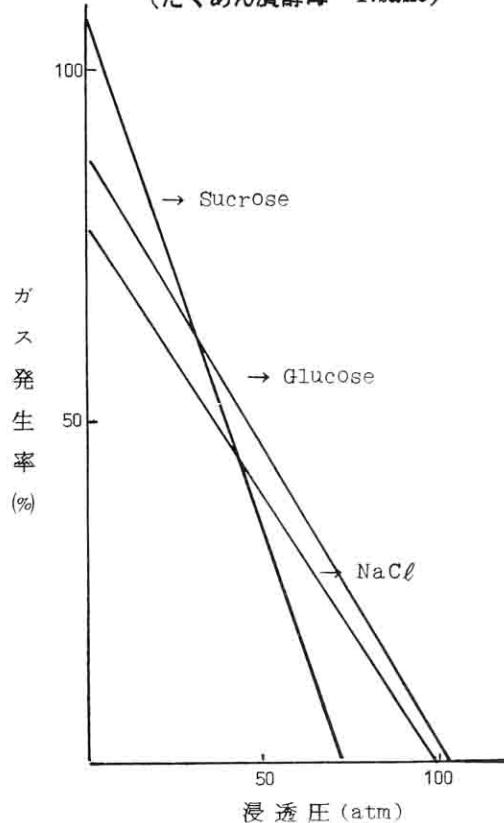
第9図 たくあん酵母 (T.sake) の
ガス発生率と浸透圧



第10図 福神漬酵母 (Torulopsis) の
ガス発生率と浸透圧



第11図 培地浸透圧とガス発生率の傾向線
(たくあん漬酵母 T.sake)



(1) 濃度とガス発生量

NaCl, sucrose, glucose の混合培地を調製し、そのガス発生量を同じようにワールブルグ検圧計を用いて測定し、比較をおこなった。低濃度として30~40 atm 30°C を、また高濃度として60~120 atm を設定した。

すなわち、第12表は低濃度、第13表は高濃度における100分経過時のガス発生量である。

浸透圧よりみれば第12表は31.4~42.8 atm 30°C の浸透圧となり、その平均は35.0 atm 30°C で、1~5区は sucrose と glucose 混合、6~8区は3者混合で、9~10区は食塩と glucose の混合である。第12表における100分経過時までのガス発生量を傾向線として算出し、第12~13図に示した。たくあん漬酵母は福神漬酵母よりガス発生量が多いが、同一酵母では、区ごとのガス発生量の差はあまりみられない。以上のこととは、浸透圧によって供試酵母の増殖が左右されているという証明となる。

(2) 考察

高濃度混合溶液の場合の第13表をみると、約110 atm に達するとガス発生がみられなくなった。このガス発生防止の気圧は、NaCl および glucose における単独溶質のガス発生阻止の圧力とほぼ同じ浸透圧であった。以上

第12表 混合溶質とガス発生量および発生率（低濃度）

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sucrose (%)	35	30	20	10	5	20	10	10	0	0
同上 P	37.3	29.8	18.0	7.8	3.8	18.0	7.8	7.8	0	0
Glucose (%)	2.5	5	10	15	17.5	5	5	10	10	5
同上 P	3.5	7.1	14.7	21.8	30.0	7.1	7.1	14.7	14.7	7.1
NaCl (%)	0	0	0	0	0	1	2	1	2	3
同上 P	0	0	0	0	0	7.6	15.1	7.6	15.1	22.5
総合計 P *	42.8	38.9	34.7	32.4	37.6	35.5	32.8	32.9	32.6	31.4
たくあん酵母 (T.sake)	453.6	456.2	454.3	456.7	495.7	406.1	462.5	433.0	445.7	426.5
ガス発生率	61.10	61.37	61.10	61.50	66.75	54.64	62.31	58.27	60.02	57.48
福神漬酵母 (Torulopsis)	243.9	271.2	291.3	284.7	267.5	367.3	303.9	290.0	328.3	265.8
ガス発生率	42.65	47.37	50.87	49.82	46.85	64.16	53.14	50.69	57.34	46.49

注・※溶質の合計濃度 29% 以下は培地の浸透圧 28 を加え、30~40% は 2.0 を加えた。

P : 圧力

のように、混合溶質の場合も単独溶質の場合と同様に、溶質の合計された浸透圧によってガス発生量が左右されることがわかった。

また、低濃度の場合の第12表においては、各区平均浸透圧は35 atm 30°C となり、一方、単独溶質の 35 atm 30°C の濃度 (NaCl 4.5%, sucrose 31.7%, glucose 19

%) におけるガス発生量を、第9~11表の傾向線III, IV およびV式より求めると第14表となる。

すなわち、混合と単独の35 atm の培地のガス発生率を比較すると、混合溶質の場合も単独溶質もほぼ同程度のガス発生率となる。

第11表のガス発生を阻止した 4 および 5 区 (110 atm

第12表 混合溶質とガス発生量および発生率(高濃度)

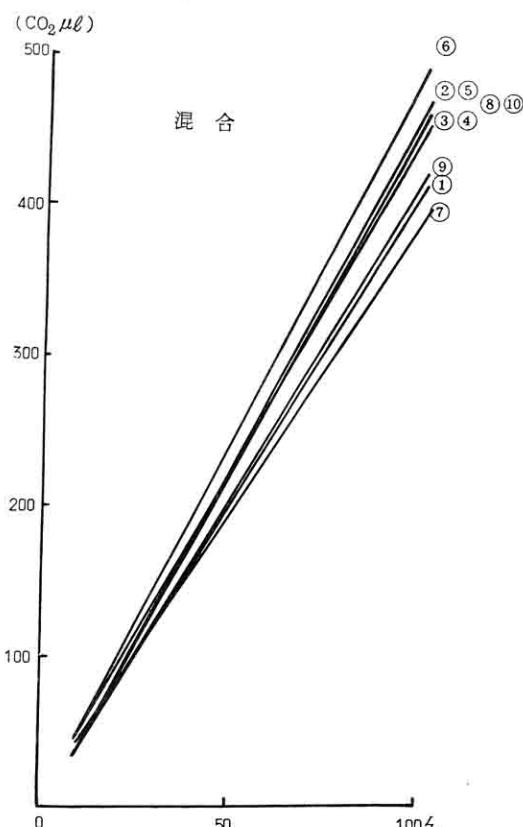
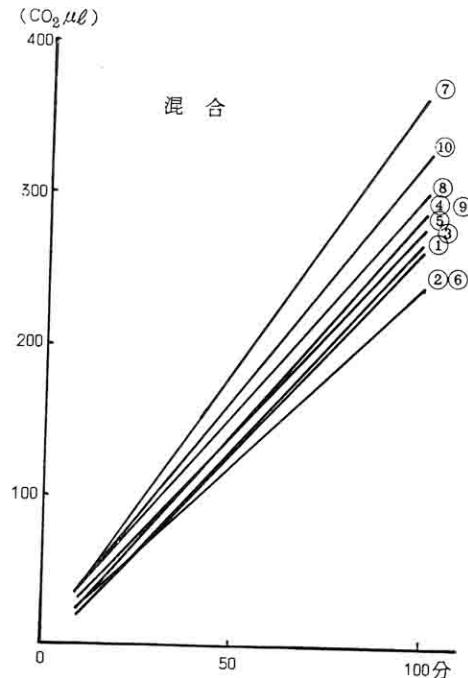
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NaCl (%)	8	8	8	8	8	8	8	8	5
同上 P	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	36.8
Sucrose (%)	0	20	35	45	0	0	0	0	30
同上 P	0	18	37.3	54.2	0	0	0	0	29.8
Glucose (%)	0	0	0	0	10	20	25	30	19
同上 P	0	0	0	0	14.7	34.2	45.3	56.6	31.9
総合計 P ※	60.3	78.3	97.6	114.5	75.0	94.5	104.8	116.4	100.2
たくあん酵母 (T. sake)	138	25	12	0	34	19	10	0	8
ガス発生率	18.8	3.3	1.6	0	4.5	2.5	1.3	0.0	1.0
福神漬酵母 (Torulopsis)	108	17	6.5	0	22.7	13.0	0	0	3.2
ガス発生率	18.8	2.9	1.0	0	4.0	2.2	0	0	0.5

注・※溶質の合計濃度共30%以下は培地浸透圧28を加え、30~40%は20、40~50%は17、50~60%は14を加えた。

P: 圧力

第12図 たくあん漬酵母 (T. sake)

ガス発生量

第13図 福神漬酵母 (Torulopsis) の
ガス発生量

以上)を除き、高濃度の混合各溶液と単独溶液との浸透圧とガス発生率をみたのが第15表である。これによれば、溶質を混合した場合単独の場合も、等しい浸透圧の

時はガス発生率も同じ程度であった。

3. 単独溶液の浸透圧におけるクエン酸の影響
 - (1) 溶質の濃度とガス発生量

第14表 溶質の混合と単独溶液の同浸透圧のガス発生比較

溶 液	培地の浸透圧 (atm 30°)	たくさん酵母 (<i>T. sake</i>)		福神漬酵母 (<i>Torulopsis</i>)	
		ガス発生量(μℓ)	発生率(%)	ガス発生量(μℓ)	発生率(%)
混合溶液(平均)	35.0	449.3	60.4	291.4	50.9
NaCl (4.5%)	"	375.2	50.5	338.1	59.1
Sucrose(31.7%)	"	424.4	57.1	303.8	53.1
Glucose(19%)	"	426.6	57.4	374.7	65.5

(注) 培養基の浸透圧 2.8 atm であるから、溶質の浸透圧分は 322 atm となる。

第15表 溶質の混合と単独溶液の同浸透圧のガス発生比較(高濃度)

		培地浸透圧 (30°C atm)	たくあん酵母		福神漬酵母	
			ガス発生量(μℓ)	発生率(%)	ガス発生量(μℓ)	発生率(%)
1	NaCl 8%	59.5	138.0	18.6	108.0	18.8
	NaCl 8%	"	170.4	22.9	99.7	17.4
	S. 45.9%	"	151.6	20.4	96.4	16.9
	G. 30%	"	40.7	5.4	91.6	16.0
2	NaCl 8%, S 20%	77.5	25.0	3.3	17.0	2.9
	NaCl 10.81%	"	49.5	6.6	20.3	3.5
	S. 53.3%	"	-	-	-	-
	G. 36.5%	"	28.4	3.8	45.0	7.8
3	NaCl 8%, S 35%	96.8	12.0	1.6	6.2	1.0
	NaCl 13.7%	"	13.0	1.7	5.2	0.9
	S. 60.9%	"	-	-	-	-
	G. 42.3%	"	16.7	2.2	15.3	2.6
5	NaCl 8%, G 10%	74.3	34.0	4.5	22.7	3.9
	NaCl 10.26%	"	57.9	7.7	24.1	4.2
	S. 52.5%	"	-	-	-	-
	G. 35.1%	"	31.0	4.1	55.5	9.6
6	NaCl 8%, G 20%	93.7	19.0	2.5	12.9	2.2
	NaCl 13.2%	"	19.3	2.5	7.2	1.2
	S. 59.8%	"	-	-	-	-
	G. 41.5%	"	18.4	2.4	16.9	2.9
7	NaCl 8%, G 25%	104.8	10.0	1.3	0	0
	NaCl 17.9%	"	8.6	1.1	4.1	0.7
	S. 63.4%	"	-	-	-	-
	G. 44.4%	"	11.2	1.5	11.1	1.9
9	NaCl 5%, S 30%, G 19%	100.6	8.0	1.0	3.2	0.5
	NaCl 14.3%	"	12.4	1.6	5.3	0.9
	S. 62.2%	"	-	-	-	-
	G. 42.2%	"	14.5	1.0	12.3	2.3

注 1. S. : sucrose, G. : glucose

2. 培養基浸透圧が 2.8 atm であるから溶質の浸透圧は培地浸透圧 - 2.8 となる。

3. 4, 8 区は 110 atm 以上でガス発生が阻止されたので除外した。

1,2において、培地の浸透圧とガス発生量について試験し、本実験に使用した株の酵母は同じ傾向がみられ、培地の浸透圧にガス発生が左右されることを知った。ついで、さらに酸と浸透圧との関係をみるため、*T. sake*を使用して前と同様にワールブルグ検圧計により実験をおこなった。

添加した酸は、漬物に比較的多く使用されているクエン酸を使用した。溶質としては、種々の濃度の NaCl,

sucrose, glucose のを添加したが、測定結果は第16表の通りであった。

すなわち、溶質濃度が高いほど、ガス発生量が低下する。

食塩の場合を例にとると、食塩10% (72.4 atm) ではクエン酸が2%あっても0.4%のガス発生率であった。また、食塩12.5% (89.1 atm) であれば、クエン酸が1%でガス発生は阻止された。

第16表 溶質と酸濃度とガス発生量との関係

溶質濃度(%)	培地浸透圧(atm) (溶質浸透圧)	対照	クエン酸添加濃度(%)					
			0	0.5	1.0	1.2	1.5	2.0
NaCl	2 1.74 (14.6)	744	558μl (75)	458μl (62)	403μl (54)	354μl (48)	306μl (41)	211μl (28)
	5 38.7 (35.9)		365 (49)	215 (29)	168 (23)	158 (21)	123 (17)	62 (8)
	7.5 56.4 (53.6)		165 (23)	96 (13)	55 (8)	48 (7)	43 (6)	18 (2)
	10 72.4 (69.6)		18 (3)	14 (2)	8 (1)	7 (1)	4 (0.6)	3 (0.4)
	12.5 89.1 (86.3)		17 (23)	1 (0.1)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
	15 105.1 (102.3)		5 (0.7)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Glucose	10 17.6 (14.8)	753	639 (85)	460 (61)	414 (55)	388 (51)	325 (43)	206 (27)
	20 37.0 (34.0)		464 (61)	227 (30)	205 (27)	191 (25)	170 (22)	68 (9)
	30 58.6 (56.6)		166 (23)	116 (16)	81 (11)	65 (9)	53 (7)	22 (3)
	40 86.8 (85.1)		24 (3)	13 (1.8)	3 (0.4)	2 (0.3)	0 (0)	0 (0)
	50 124.3 (122.9)		0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
	Sucrose		682 (93)	510 (70)	481 (66)	457 (63)	377 (62)	241 (33)
Sucrose	10 10.6 (7.8)	732	657 (89)	394 (53)	353 (48)	322 (43)	285 (38)	153 (21)
	20 20.8 (18.0)		506 (69)	218 (30)	191 (26)	176 (24)	156 (21)	102 (14)
	30 31.8 (29.8)		329 (45)	102 (14)	92 (13)	85 (12)	83 (11)	29 (4)
	40 46.5 (44.8)		151 (17)	51 (6)	46 (6)	29 (4)	26 (3)	8 (1)
	50 65.1 (64.7)							

注・1. 溶質の合計濃度30%以下は、培地の浸透圧2.8を、30~40%は2.0を、40~50%は1.7を、50%以上は1.4を加えた。

2. 発生量(μl)の下の()内は発生率で、溶質無添加のとき発生量を100としてあらわした。

3. *Torulopsis sake* を供試酵母とした。

(2) 考察

第16表のクエン酸と溶質との関係からわかるように、 NaCl , sucrose, glucose 3者ともに同じ傾向がみられ、これを浸透圧より考察すれば、等しい浸透圧、等しい濃度のクエン酸の場合のガス発生率は、ほぼ同じ程度であることが知られる。第16表より、浸透圧とクエン酸との関係を図示すれば、第14～19図となり、溶質のいかんにかかわらずガス発生率と酸濃度、浸透圧との関係は、同一の傾向がみられる。

第10表より、浸透圧とガス発生率との関係式を算出したが次のようになった。

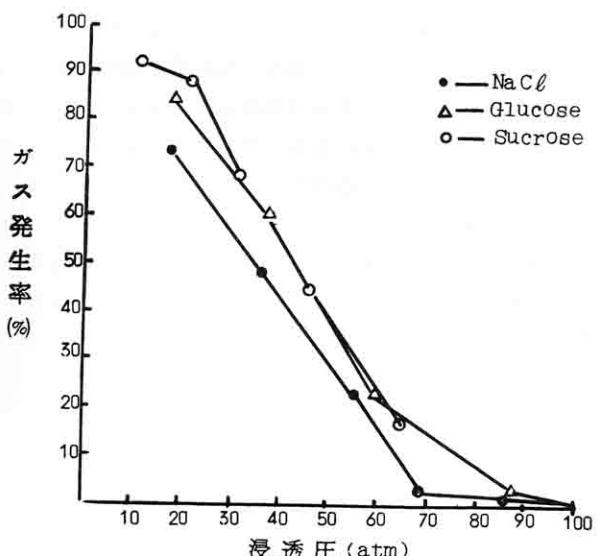
NaCl の浸透圧とクエン酸濃度とのガス発生率計算式

添加クエン酸	y : 発生率	x : 浸透圧	相関係数 R
0	$y = 81.7 - 0.98x$	(0.94)	
0.5	$= 61.02 - 0.69x$	(0.91)	
1.0	$= 51.4 - 0.59x$	(0.89)	
1.2	$= 52.0 - 0.67x$	(0.94)	
1.5	$= 44.9 - 0.57x$	(0.93)	
2.0	$= 32.7 - 0.50x$	(0.98)	

glucose の浸透圧とクエン酸濃度とのガス発生率算出式

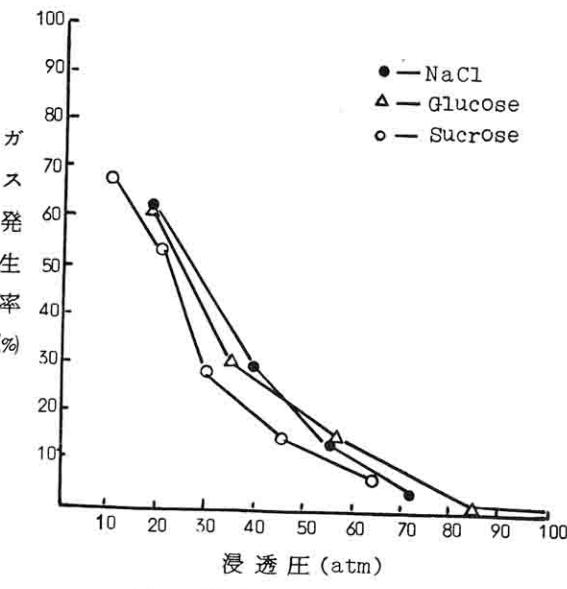
添加クエン酸	y : 発生率	x : 浸透圧	相関係数 R
0	$y = 104.2 - 1.22x$	(0.93)	
0.5	$= 68.0 - 0.82x$	(0.96)	
1.0	$= 61.6 - 0.76x$	(0.96)	
1.2	$= 57.0 - 0.71x$	(0.95)	
1.5	$= 48.6 - 0.61x$	(0.95)	
2.0	$= 34.9 - 0.58x$	(0.95)	

第14図 クエン酸無添加培地の浸透圧とガス発生率



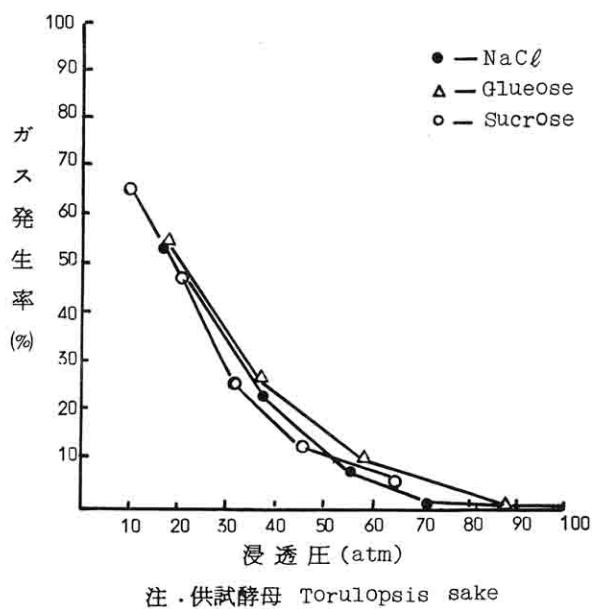
注・供試酵母 *Torulopsis sake*

第15図 クエン酸0.5%添加培地の浸透圧とガス発生率



注・供試酵母 *Torulopsis sake*

第16図 クエン酸1%添加培地の浸透圧とガス発生率



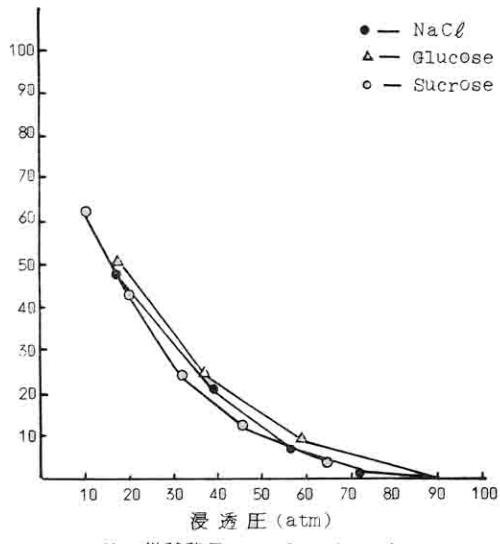
注・供試酵母 *Torulopsis sake*

sucrose の浸透圧とクエン酸濃度とのガス発生率算出式

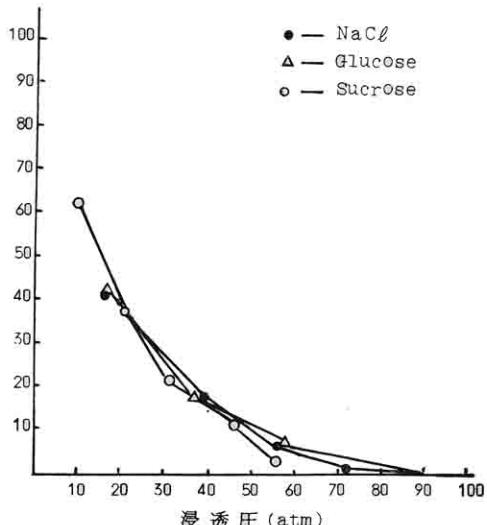
0	$y = 114.0 - 1.47x$	(0.99)
0.5	$= 72.2 - 1.14x$	(0.96)
1.0	$= 66.4 - 1.05x$	(0.95)
1.2	$= 62.6 - 1.01x$	(0.95)
1.5	$= 59.5 - 0.98x$	(0.93)
2.0	$= 32.8 - 0.55x$	(0.95)

注・sucrose のガス発生量測定では、培地の溶解の関係で50% (64.7 atm) までしか測定できなかつた。また、相関係数は70 atm 以下の数値のとき、相関係数は 0.9 以上になつたので、これら70 atm 以下の傾向線を採用した。

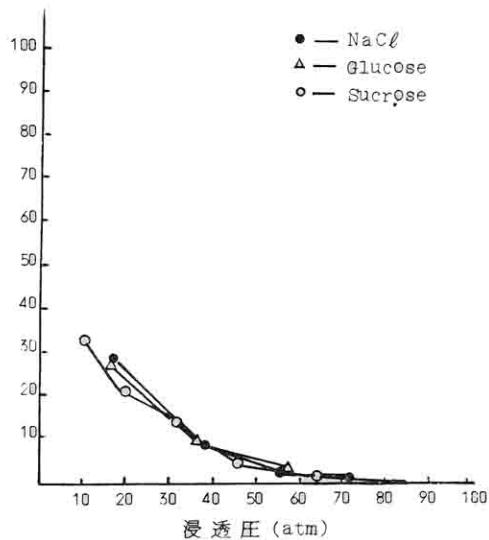
第17図 クエン酸1.2%添加培地の浸透圧とガス発生率

注・供試酵母 *Torulopsis sake*

第18図 クエン酸1.5%添加培地のガス発生率

注・供試酵母 *Torulopsis sake*

第19図 クエン酸2.0%添加培地のガス発生率

注・供試酵母 *Torulopsis sake*

第4節 総 括

福神漬およびたくあん漬から分離した酵母のガス発生試験の結果から、ガス発生量は主にその浸透圧によって影響されることがわかった。

すなわち、供試酵母のガス発生量は、培地が高圧になるにつれて減少するが、酸無添加の場合にはガス発生を完全に防止するには100 atm 30°C 以上を要した。

食塩は調味料の中でも分子量が小さく、しかも低濃度の場合は、電離度が大きく、きわめて浸透圧の高い物質であり、糖類などに比しても、はるかに低濃度でガスの発生を阻止する。

本論文では、漬物によく接息している2種の酵母を用いておこなったが、これら浸透圧とガス発生防止は、他の酵母でも同様の傾向にあると考えられる。したがって、浸透圧を利用しての湧き防止は、漬物変敗を防ぐ方法となろう。

実験結果からみても、食塩がもっともガス発生を防止し、漬物の保存性は食塩に負うところが大きく、食塩の保存性は食塩の浸透圧が主因をなすものと考えられる。

食塩は毒性がなく、大量に安価に入手できて、しかも、塩味は調味料として使用され、の役目をすることを経験により知り、古くから食塩は食品の調味や貯蔵に利用してきた。

高浸透圧物質として食品の添加にもっとも適したことから、漬物に使用されたものであろう。高浸透圧物質として、分子量の小さいMg 塩、Fe 塩などの化合物が考え

られるが、毒性、味、経済性からみて、食塩にまさる物質は他に見当らない。近年、漬物の食品価値の向上のために、低塩化がのぞまれているが、低塩化は漬物の浸透圧の減少となり、保存性の低下を来し、食塩以外の保存手段が必要となってくる。

そのために、加熱殺菌、低温冷蔵などの方法が開発され、実施されて來たが、これらの方も漬物の場合は、食塩の保存性の上に立って実施されるもので、食塩があまりに低過ぎると、保存性を著しく減少させることになる。

しかし、本実験で判明したように、食塩の保存性が浸透圧を主体とするものならば、食塩のかわりとしての高浸透圧物質の利用が考えられ、食塩の減量分を糖類、酒精などの高浸透圧調味物質を併用補足することが有効な手段となる。

漬物は、種類により食塩、糖、酒精などの溶質の含量が異なる。塩漬は食塩が浸透圧の主体であり、福神漬は糖、食塩が主であり、奈良漬は糖、酒精、食塩が主となる。

本実験では、酵母のガス発生防止に100~120 atmの浸透圧を必要としたが、これら漬物の湧き防止には、これらの漬物を種類に応じて調味配合を加減して、100~120 atm以上に達するような製品に漬けあげることが考えられる。

第3章 福神漬の変敗防止と浸透圧

第1節 序 説

福神漬は、代表的な二次加工漬物で、各種調味料を使用して調味され、その主な成分は、10%以上の糖と8%以上の食塩であり、比較的浸透圧の高い漬物である。

品質的には、全糖のものの上級品と人甘併用の下級品とがあり、人工甘味を併用したものは、湧きや、産膜酵母の発生が速く、全糖のものでも、長期保存中に産膜酵母が発生することがあって、その防止は技術上の問題となっている。

これらの変質防止には、ソルビン酸^(12~16)の添加あるいは加熱殺菌があるが、近年無添加食晶、つまり保存料を添加しない方がのぞまれるようになった。

加熱殺菌は、小袋詰のような密封食品には効果があるが、パラ物や、開放包装のものは効果がない。

第2章・第3節において、変敗（湧き）に関与する酵母のガス発生が培地の浸透圧に左右されること、また食塩濃度や糖濃度などを高めることによって、培地の浸透圧を高め、これにより変敗酵母の増殖をよく制し、ついには炭酸ガスの発生を停止することができることを認め

た。しかし、はたしてこの知見が実際に漬物製造にも適合するかどうかを立証する必要がある。そこで、浸透圧を支配する食塩、糖、酒精などの副材料で浸けこむ福神漬を製造し、添加物の配合割合を種々に加減することにより、浸透圧と変敗防止との関係をみるために以下の実験をおこなった。

第2節 実験方法

(1) ガス発生による湧きの測定

漬込後5°Cに10日間冷蔵した漬上りの漬液をそのまま供試し、殺菌した Einhorn 管により30°Cの恒温器中にガス発生量を比較した。

(2) 産膜酵母の発生比較

漬物を綿栓試験管にとり、30°C恒温器中に静置して、液面に増殖する産膜を肉眼的に観察した。

(3) 圓形野菜の変質状況

漬上りの圓形野菜をシャーレにとり、30°Cの恒温器に保存し、官能的に変質を比較した。

(4) 屈折計示度、食塩、糖、酸の分析

漬物後の変質による成分の変化を防止するために10日間冷蔵し、充分に野菜に漬液を吸収させた。すなわち、漬け上ったものより漬液と固体物を分離し漬液を測定した。

屈折計示度は、屈折糖度計にて測定し、食塩は硝酸銀滴定法、糖はベルトラン法により、酸は $1/10\text{N}$ 、NaOHにて滴定し乳酸として算出した。

(5) 酒精濃度の分析

ツアイス社製、液浸屈折計を使用し、(4)と同様に漬液についておこない、NaOHにて中和後、蒸溜液の屈折度をしらべ表により酒精濃度を算出した。

(6) 浸透圧の算出

NaCl, sucrose, glucose および酒精は、第1章・第4節のA, B, C, Dの4つの式および、4, 5表から算出した。

第3節 低濃度食塩における試験

食塩を11%以下の低い濃度の配合漬液として漬込み、比較的低浸透圧の福神漬についての変質を試験した。

(1) 福神漬の漬込み

供試調味液の配合は一般漬物工場の配合を参考として、第17表のように配合した。すなわち、1区が全糖でしかも酒精を添加したもっとも浸透圧の高い配合であり、2~5区は、順次浸透圧が低くなる配合とした。

この調味液量に対し、割干大根240g, 塩抜き圧搾のナス160g, キウリ70g, 細切ショウガ40g, シソの実24gを漬込んだ。

(2) 潰液の分析と官能検査

分析結果は、第18表で、食塩は平均10.6%であって、夏期販売の一般市販のパラ物よりも低塩のものであった。

潰上りの香味による官能検査では、1区が風味良好で4、5区は腐敗臭があつても悪く酒精添加の1、3区は香気がすぐれていた。

(3) Einhorn 管によ

るガス発生比較

各区のガス発生量は第19表のとおりで糖の添加量が少く、人工甘味料の添加量の多いものが全般的にみてガス発生が速い。

4区と5区を比較した場合、Glucose の多い区が湧きが速く、また、酒精を添加した1、3区は他の区に比してガス発生が少い。

(4) 変質状況の観察

圓形野菜と潰液面に発生した産膜酵母などの状況は、第20表にしめすように糖濃度の高い1～3区が発生がおそく特に酒精添加の1、3区が無添加のものに比較して発生がおそい。

しかし、各区ともに低食塩であるため、完全に変質を防止することはできなかった。

(5) 考 察

潰液の浸透圧に関与する溶質の成分は、食塩、糖および酒精が主体である。これら成分の定量結果と各溶質の浸透圧算出式(A, B, C, D式)にとにより、浸透圧を算出した。

第17表 試験区の調味液配合割合(低塩度)

試験区	1	2	3	4	5
アミノ酸液	1000ml	1000ml	1000ml	1000ml	1000ml
しょうゆ	200"	200"	200"	200"	200"
水	800"	800"	800"	800"	800"
食 塩	50g	50g	50g	50g	50g
砂 糖	600"	600"	300"	300"	200"
ブ ド ウ 糖	220"	200"	100"	100"	-
アルコール	40ml	-	40ml	-	-
サッカリン	-	-	2.9g	2.9g	5g
ボーメ度	26.2	26.8	22.2	22.8	20.8
屈 折 度	45.8	46.0	37.1	37.2	32.2

注 サッカリンの甘味は砂糖の100倍、砂糖はブドウ糖の2倍とみて配合した。アルコールは9.5%濃度のものを使用した。各区共5.0%濃度乳酸10ml添加。

第18表 潰液の分析値(低塩度)

	直糖(%)	全糖(%)	食塩(%)	乳酸(%)	アルコール(%)
1区	10.3	20.6	9.3	0.81	1.84
2区	10.0	20.9	9.5	0.87	0.31
3区	6.7	14.4	10.2	0.97	1.77
4区	7.2	14.4	10.4	0.99	0.32
5区	3.3	8.2	10.9	1.06	0.37

注 アルコールはv/v%、他はw/v%である。

第19表 Einhorn 管によるガス発生(低塩度)

単位: cc

	1(日)	2	3	5	6	8	9	10
1区	-	-	-	-	±	9.6	11.0	15以上
2区	-	-	±	5.4	10.4	15以上	15以上	15以上
3区	-	-	-	±	0.3	4.6	8.4	15以上
4区	15以上							
5区	25以上	15以上						

注 土は0.5cc以下を示す。

ただし、直接還元糖はさし引いて算出した。

各区の潰液の浸透圧は第21表で、1区がもっとも高く98.9 atmとなり、ついで3, 2, 4, 5区の順であった。

この浸透圧の値と第19表のガス発生量および第26表の白カビ発生状況を対比すると、1区の浸透圧のもっとも高い区が湧きや白カビ発生がもっともおそい。全般的にみて潰液の浸透圧のもっとも高い区が湧きや白カビ発生がもっともおそい。全般的にみて潰液の浸透圧が高いも

第20表 漬液と固形野菜の白カビ発生状況（低塩度）

区別	保存日数	3	4	5	6	7	8	9	10	15
1	漬液	-	-	-	-	-	-	+	++	++
	固形	-	-	-	-	-	-	-	-	+
2	漬液	-	-	-	-	+	+	++	++	++
	固形	-	-	-	-	-	±	+	+	++
3	漬液	-	-	-	-	+	+	+	++	++
	固形	-	-	-	-	-	-	-	-	+
4	漬液	-	±	+	++	++	++	++	++	++
	固形	±	±	++	++	++	++	++	++	++
5	漬液	-	-	-	-	+	++	++	++	++
	固形	-	±	+	++	++	++	++	++	++

注 - は発生せず

±, +, ++, +++ は発生の程度を示す。

第21表 試験区の浸透圧の算出値（低塩度）

区別	食 塩	ブドウ糖	蔗 糖	アルコール	合計浸透圧
1	9.3 % 65.6 atm	10.3 % 15.2 atm	10.3 % 8.0 atm	1.84 % 10.1 atm	98.9 atm
2	9.5 % 66.5 atm	10.0 % 14.7 atm	10.9 % 8.5 atm	0.31 % 1.7 atm	91.4 atm
3	10.2 % 71.1 atm	6.7 % 11.1 atm	7.7 % 5.9 atm	1.77 % 9.7 atm	97.8 atm
4	10.4 % 72.5 atm	7.2 % 10.6 atm	7.2 % 5.5 atm	0.32 % 1.7 atm	90.3 atm
5	10.9 % 75.8 atm	3.3 % 4.7 atm	4.9 % 3.7 atm	0.37 % 2.0 atm	86.2 atm

注 アルコールは v/v %, 他は w/v % である。

のほど変質が防止されている。

しかし、1区でも浸透圧が100 atm 以下で、供試分離酵母のガス発生を防止した浸透圧、すなわち100 atm に達しなかったため完全に変質防止ができなかったものと考えられる。

4区は5区よりも浸透圧が4 atm ほど低いが、ガス発生も白カビ発生も5区よりもやや多い傾向がみられた。成分的にみた場合、4区が糖濃度が5区よりもやや多いのでこれらの点については、今後の検討を加えたい。

第4節 高濃度食塩における試験

第3節の実験の結果、低濃度食塩のもので糖または酒精によって浸透圧を高めた試験区は変質が少く、なお

100 atm 以下の圧力であったために完全に変質を防止するにいたる浸透圧に達しなかったので、さらに食塩濃度を高めることによって浸透圧を高めた試験をおこなった。

(1) 福神漬の漬込み

人工甘味の併用は圧力低下の原因となるので、各区とも全糖とし100 atm 以上の高浸透圧になるように漬液を配合した。

野菜の漬込み割合などは低食塩の場合と同様にし、第22表のように1～3区は順次食塩濃度を高くし、4～5区は1～3区と同じ配合で、酒精を漬液に対し2%添加して酒精の効果をみた。

(2) 製品の分析と官能検査

分析結果では第23表のように平均値は直接還元糖10.8%，全糖25.6%，食塩11～13%であった。漬込後10日間冷蔵し、野菜に漬液が浸透した製品について官能的に品質を比較した結果は、第24表にみるように食塩が比較的低く、酒精を添加した4，5区がすぐれていた。

(3) Einhorn管によるガス発生比較

第25表が測定結果であるが、1～3区では食塩濃度の高いものほどガス発生が防止されている。しかし食塩13.2%を含む3区（酒精無添加）のものもなお完全に防止するにいたらなかった。

4～6区は酒精添加区である。4区でごく少量のガス発生をみたが、5～6区になると全く防止された。これ

第22表 試験区の調味液配合割合(高塩度)

区別	1	2	3	4	5	6
アミノ酸液	500ml	500ml	500ml	500ml	500ml	500ml
しょうゆ	100 "	100 "	100 "	100 "	100 "	100 "
水	400 "	400 "	400 "	400 "	400 "	400 "
食 塩	45.5 g	58.5 g	71.5 g	45.5 g	58.5 g	71.5 g
砂 糖	300 "	300 "	300 "	300 "	300 "	300 "
ブドウ糖	100 "	100 "	100 "	100 "	100 "	100 "
アルコール	-	-	-	27.4 ml	27.4 ml	27.4 ml
ポーメ度	28.5	29.0	29.5	28.0	28.4	28.9
屈 折 度	48.1	48.4	48.8	47.5	48.3	48.3

注 アルコールは9.5%濃度のものを使用した。

各区共5.0%濃度乳酸1.0ml添加

5, 6区は完全に防止された。

(5) 考 察

漬液の分析値は第23表により、低塩度の場合と同様に浸透圧を算出したものが第27表である。各区ともに100 atm以上の浸透圧となつた。そして、酒精添加の区は、無添加にくらべて約7~8 atm高くなつた。

第25表における湧きと、第27表の浸透圧を対比して検討するに、3区の120.7 atmではごく少量のガス発生がみられたが、5区では完全にガス発生が防止された。

このことから、漬液の浸透圧

第23表 漬液の分析値(高塩度)

区別	直糖(%)	全糖(%)	食塩(%)	乳酸(%)	アルコール(%)
1	10.9	26.1	11.3	1.26	0.34
2	11.1	25.6	12.5	1.27	0.41
3	10.8	25.9	13.2	1.27	0.35
4	10.9	25.6	11.4	1.29	1.76
5	10.5	25.6	12.2	1.23	1.88
6	10.5	24.7	13.0	1.24	1.89

注 アルコールはv/v%, 他はw/v%である。

第24表 漬上りの官能的比較

区別	輝り	香氣	食味	順位
1	普通	普通	普通	6
2	"	"	"	3
3	"	"	塩味強し	5
4	良好	良好	良好	1
5	"	"	"	2
6	"	"	塩味強し	4

らのガス発生を防止した区は食塩を12%以上にし、酒精を添加したものであった。

(4) 変質状況の観察

固形野菜と漬液面に発生した産膜酵母の状況は、第26表のとおりである。すなわち第25表のガス発生量と類似した結果を得た。酒精無添加の1~区3は発生が速く、

第25表 Einhorn管によるガス発生(高濃度)

保存日数 区別	5	6	7	8	9	10	11	12	13	20	単位: cc
1	-	士	0.5	1.8	3.2	5.0	7.0	10.2	12.8	15以上	
2	-	-	士	士	0.6	1.9	3.6	6.2	7.7	*	
3	-	-	士	士	士	0.2	0.7	1.5	*		
4	-	-	-	-	-	-	-	士	士	士	
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

第26表 漬液と固形野菜の自力ビ発生状況(高塩度)

保存日数 区別	10	15	20	30
1 漬液	-	士	卅	卅
1 固形	-	卅	卅	卅
2 漬液	-	-	+	卅
2 固形	-	+	卅	卅
3 漬液	-	-	+	卅
3 固形	-	-	士	+
4 漬液	-	-	士	士
4 固形	-	-	-	+
5 漬液	-	-	-	-
5 固形	-	-	-	-
6 漬液	-	-	-	-
6 固形	-	-	-	-

注 一は発生せず、士、+、卅は発生の程度をしめす。

第27表 試験区の浸透圧の算出値（高塩度）

区別	食 塩	ブ ド ウ 糖	蔗 糖	アルコール	合計浸透圧
1	11.3 % 78.4 atm	10.9 % 16.1 atm	15.2 % 12.1 atm	0.34 % 1.8 atm	108.4 atm
2	12.5 % 86.5 atm	11.1 % 16.5 atm	14.5 % 11.5 atm	0.41 % 2.2 atm	116.7 atm
3	13.2 % 90.7 atm	10.8 % 16.0 atm	15.1 % 12.1 atm	0.35 % 1.9 atm	120.7 atm
4	11.4 % 71.1 atm	11.9 % 16.1 atm	14.7 % 11.7 atm	1.76 % 9.7 atm	116.6 atm
5	12.2 % 84.6 atm	10.5 % 15.5 atm	15.1 % 12.1 atm	1.88 % 10.3 atm	122.5 atm
6	13.0 % 90.0 atm	10.5 % 15.5 atm	14.2 % 11.3 atm	1.89 % 10.4 atm	127.2 atm

注 アルコールは v/v %, 他は w/v % である。

が約122 atm 以上であれば変質が防止される。

この数値は、分離酵母のワールブルグ検圧計によるガス発生防止培地、圧力110~120 atm よりはやや高い。ワールブルグ検圧計の場合は単独酵母であり、しかも短時間におけるガス発生を実験的に試験したものであるが、漬物の変質防止には長期保存中の菌の増殖を防止する必要があり、ワールブルグ検圧計による場合よりもやや高い浸透圧を要するものと考察される。

第5節 総 括

福神漬は代表的な二次加工漬物であって、成分として糖を多く含むため湧きなどの変質を起こしやすい漬物である。この湧きは食塩濃度だけでなく、他の可溶成分をふくめた総合的浸透圧に左右されることを以上の試験で知ることができた。

最近、福神漬の変質防止にはソルビン酸の添加や加熱殺菌が行なわれている。食品の安定性からも保存料の添加は控える方が望まれる。また、加熱殺菌は小袋詰などの密封包装によらなければ効果がなく、開放包装のパラ物には、浸透圧を高める方法による変質防止がもっとも有効適切な方法と考えられる。

本研究のように実際に福神漬を製造し湧きをしらべた結果から、福神漬の漬液の総合浸透圧が122 atm に達すれば変敗が防止されることを知った。すなわち、この事実から一般的な模式をしめせば次のようになる。

食塩の浸透圧 + 蔗糖の浸透圧 + ブドウ糖の浸透圧 + 酒精の浸透圧 + $x = 122 \text{ atm}$ (但し、 x はその他の成分)

これらの調味料の他に、もちろん有機酸、アミノ酸なども関連するが、これらは含有量が少く、浸透圧としての影響は少ないので、これら食塩、糖、酒精の三者を重要視し、その他の成分を x とした。漬物の調味では、これら調味料の添加は20%以下であるから第1章・第4節の浸透圧の算出式A~Dをこれに代入すれば以下のようになる。

$$\frac{(766 - 8.5c_1)c_1}{100 - 0.36c_1} + \frac{72.6c_2}{100 - 0.63c_2} + \frac{138c_3}{100 - 0.63c_3} - \frac{539c_4}{100 - c_4} + x = 122 \text{ (atm)}$$

c_1 : 食塩% (w/v), c_2 : 蔗糖% (w/v).

c_3 : ブドウ糖% (w/v), c_4 : 酒精% (v/v)

これらの式から福神漬の変敗を防止するためのそれぞれの調味料の添加配合を算出することができる。甘味料でソルビット (分子量 182) および果糖はブドウ糖と同じ式として算出できる。

上の式から算出すれば、食塩11% (77 atm), 酒精 2% (11 atm) を含む漬液に対する糖類の配合には 122 - 88 = 34 atm に相当する添加が必要となる。すなわち次の式により蔗糖とブドウ糖を配合することになる。

$$\frac{72.6c_2}{100 - 0.73c_2} + \frac{138c_3}{100 - 0.63c_3} = 34 \text{ atm}$$

c_2 : 蔗糖% (w/v)

c_3 : ブドウ糖% (w/v)

上式によれば、蔗糖 7 (5.3 atm) を添加する場合はブドウ糖は 18.4% を必要とし、蔗糖 18% (14.7 atm) の場合はブドウ糖は 12.7% を添加しなければならない。

以上の実験例でしめしたように福神漬の合理的な浸透圧の算出方式を確立して、変敗防止との関係を明らかにすることことができた。

これらの浸透圧の算出方式による変敗防止は、福神漬だけでなく漬物の種類により、漬液の配分 (pH) など

を考慮して、夫々の漬物の種類に応じた浸透圧値を把握すれば当方式が各漬物の変敗防止に応用出来よう。

第4章 結 論

漬物の変敗防止は製造技術の重要課題となっている。その解決のため浸透圧による方法につき研究をおこない次のような結果を得た。

1. 漬物の浸透圧と変質防止との関係をみるために漬液に含まれる主成分の浸透圧の算出式を提供した。Fraser らの式により高濃度にも適用できるように次の算出式を案出した。すなわち 30°C における各溶質の浸透圧は次のとおりである。

食塩の圧透圧

$$P_{30^\circ} = \frac{(766 - 8.5c)c}{100 - 0.36c} \text{ atm} \dots \dots \dots \text{A}$$

蔗糖の浸透圧

$$P_{30^\circ} = \frac{72.6c}{100 - 0.63c} \text{ atm} \dots \dots \dots \text{B}$$

ブドウ糖の浸透圧

$$P_{30^\circ} = \frac{138c}{100 - 0.63c} \text{ atm} \dots \dots \dots \text{C}$$

酒精の浸透圧

$$P_{30^\circ} = \frac{539c}{100 - c} \text{ atm} \dots \dots \dots \text{D}$$

但し、以上の A B C 各式の C は % (w/v) であり、 D 式の C は (v/v) である。

2. 福神漬、たくあん漬より分離した *Torulopsis* 属酵母株 2 を使用して、ワールブルグ検圧計を使用し培地浸透圧とガス発生量について試験した。ガス発生防止の濃度は食塩がもっとも低くついでブドウ糖、蔗糖であった。これらのガス発生は溶質の種類によらず培地の浸透圧により左右され、ガス発生は 100~120 atm 30°で防止された。これらの浸透圧は、A~D 式および Frazer よりみれば食塩で 14.8~18.7%，蔗糖 63.0~68.5%，ブドウ糖 4.0~49.0% となる。

また培地に各溶質を混合した場合もそれぞれの溶質のもつ浸透圧を合計した総浸透圧により、単独溶質と同じようにガス発生と浸透圧との相関がみられた。

さらに培地の浸透圧、クエン酸との関係は、クエン酸の濃度が高くなればガス発生が阻害さるが、この場合食塩や蔗糖などの溶質の種類に関係なく培地の浸透圧とクエン酸の濃度とによりガス発生が左右された。

3. 浸透圧により漬物の変敗防止の効果があげられることがわかったので、各種溶質を含んでいる福神漬を代表として供試し、その漬込み試験をおこなった。結果は

変敗防止に漬液の総浸透圧が食塩、糖、酒精をふくめて 122 atm 以上にすることによって変敗防止できたことがわかった。当浸透方式による変敗防止の方法は、各種漬物にも応用出来よう。

以上の研究の結果より、漬物の保存性は漬液の浸透圧によるということができる。この浸透圧は主として、食塩、糖、酒精などである。これらの成分の総合浸透圧を 122 atm に高めることが福神漬変敗防止の要訣である。

近年、漬物は低食塩濃度のものが望まれているが上記の要訣および算出法を知ることによって、食塩の低下を糖、酒精などその他の可溶成分を配合することにより補足し、目的を達することができる。

福神漬は成分的にみて二次加工漬物の代表的なものであって、二次加工調味漬においては、一般に各調味料共に 20% 以下であるので次のような変敗防止のための調味料配合量算出式を案出した。

$$\frac{(766 - 8.5c_1)c_1}{100 - 0.36c_1} + \frac{72.6c_2}{100 - 0.63c^2} + \frac{138c_3}{100 - 0.63c_3} - \frac{539c_4}{100 - c_4} = 122 \text{ atm}$$

但し、 c_1 : 食塩% (w/v) c_2 % : 蔗糖 (w/v)

c_3 : ブドウ糖% (w/v) c_4 : 酒精% (v/v)

なお、らっきょう甘酢漬などは酸と糖を主とし、若干の食塩を含む漬物である。したがってこれら酢漬類の保存には酸のもつ効果と浸透圧を考慮して製造する必要を認めた。この浸透圧は糖を主として食塩、酒精の浸透圧をこれに補助的に加算して漬けこむことが示唆される。

また、漬物の浸透圧と変敗防止との本論文の理論より推論すれば次のようなことも応用的な問題として考えられる。すなわち、甘味料は二次加工漬物の調味にもっとも重要なことで、蔗糖、ブドウ糖、麦芽糖、ソルビット（糖アルコール）などがあげられる。二糖類と单糖類（ソルビットを含める）の浸透圧を比較すれば、同濃度の場合单糖類は二糖類の約 2 倍となる。福神漬の場合蔗糖だけの調味では糖からは 28~30 atm しか得られないが、单糖類の併用によって 30~40 atm とすることができる。また、酒精 1% の浸透圧は食塩 0.74% に匹敵する。したがって、单糖類、酒精の添加は浸透圧を高め保存性を向上させるために有利となる。

以上のように食塩による変敗防止は、漬物本来の保存性であるが今後は食塩の低下をはかるため糖、酒精などをふくめた総合的浸透圧を高めることによって補い、合理的に変敗防止をおこなうことができる。

酸の添加、保存料の添加、加熱殺菌なども食塩濃度との関連において考えられてきたが、これを総浸透圧との

関連において考える必要がある。なお本論文では論ずることができなかつたが、変質菌と耐浸透圧との関係、変敗防止のための酸濃度と浸透圧との把握、保存料の抗菌性と培地浸透圧との関係、加熱殺菌における浸透圧と温度、時間との関係などの浸透圧に関連した多くの課題において、なお検討の余地が残されている。

本研究に際には、東京農業大学小原哲二郎、小崎道雄両教授及び東京農工大学高橋健教授の御指導を賜りましたので御礼申し上げます。

文 献

- 1) 小川敏男、小畑正行、青木睦夫. : 日本食品工業学会, 第11回大会発表要旨, 3 (1964)
- 2) 小川敏男、小畑正行、青木睦夫. : 東京農試特別報告., 21, 139 (1964)
- 3) 小川敏男、小畑正行、青木睦夫. : 東京農試特別報告., 23, 152 (1966)
- 4) 小川敏男. : 日本海水学会誌, 9.(2)83 (1965)
- 5) 鈴木総吾. : 農化., 9(1)76(4)388(6)563(8)761(9)1284 (1933)
- 6) 角野一成、外. : 発酵工学., 49.(4)319, 326 (1971)
- 7) Fabian, W. and Wadsworth. : Food Research., 4,(5)511 (1939)
- 8) Sheneman. T. M. and Costilow. R. N., : J. Anticle., No. 1706 186 (1956)
- 9) Rol. W. and Gersons, : Food processing and Marketing., 33 (400) 13 (1961)
- 10) Dokin, T. C. : Food Processing and Packing., 30 (355) 43 (1961)
- 11) Erickson., F. T. and Fabien., F. W. : Food Research., 7,(6)8 (1942)
- 12) 小川敏男. : 農産技研誌., 7, 3. 121 (1960)
- 13) 小川敏男、小畑正行、山崎健彦. : 農産技研誌., 8, 294 (1961)
- 14) 小川敏男、鈴木普. : 農産技研誌., 5, (5)229(1958)
- 15) 小川敏男、青木睦夫. : 東京農試特別報告., 24 166 (1966)
- 16) 好井久夫、加藤熙. : 食品工誌., 13,(4)137 (1959)
- 17) 小川敏男、小畑正行、青木睦夫. : 食品加工誌., 12, 11, 482 (1967)
- 18) 小川敏男. : 缶詰技術., 8,(1)649 (1967)
- 19) 小川敏男. : 「最新漬物製造技術」 P153 (1971)
- 20) 小川敏男、青木睦夫. : 東京農試特別報告 26, 145 (1970)
- 21) 小川敏男、青木睦夫、清遠光夫. : 日本食品工業学会第16回大会発表要旨 P9 (1969)
- 22) 小川敏男、青木睦夫、楠瀬孝博. : 日本食品工業学会第17回大会発表要旨 P16 (1970)
- 23) 小川敏男. : 東京農試研究報告 5, 109 (1971)
- 24) Rockwell and Ebehtz J. Lnf. dis. 35, 573 (1924)
- 25) Morse. H. N., Frazer. C. W. and Dunbar. P. B. : Amer. Chem. J. 38, 175 (1107)
- 26) Lewis. G. N. : J. Am. Chem. Shem. Soc. 30, 668 (1908)
- 27) Frazer. C. W. and Myrick. R. T. : J. Am. Chem. Soc. 38, 1907 (1916)
- 28) Emodi. A. S. and Lechowich. R. V. : Food Science. 34, 1, 86 (1969)
- 29) 田村幹雄. : 物理化学下巻 P434 (1964)
- 30) 吉岡由子郎. : 物理化学大要 P114 (1966)
- 31) Kohlrausch : 実験物理学別巻物理定数表 P88 (1965)
- 32) International Critical Table of Numerical Data 6, 230 (1929)
- 33) 実験化学便覧編集委員会 : 実験化学便覧 P334 (1954)
- 34) 越山秀一. : 物理化学要説 P54 (1966)
- 35) 吉岡由子郎. : 物理化学大要 P83 (1966)
- 36) 森七. : 高等化学深論、基礎 1. 338 (1938)
- 37) 編坂村徹. : 植物細胞浸透圧生理 P16 (1938)
- 38) Church. M. B. : Science., 74 (1924), 492 (1931)
- 39) Hess. E. : Fisheries Research Board Can. 6, 10 (1942)
- 40) 山田金次郎. : 農産技研誌., 7,(5)233 (1960)
- 41) 清水亘、千原到. : 日水産., 20,(1)30 (1954)
- 42) 一色淳、笠原芳夫. : 農産技研誌., 1(4)I92 (1954)
- 43) Onishi. H. : Bull. Agr. Chem. Japan., 21,(3) 137 (1957)
- 44) 花岡喜夫. : 発酵工学. 9, 9, 553 (1964)
- 45) 木俣正夫. : 「食品保藏学」 P296 (1949)
- 46) Kimat. M. : Fish 34, 115 (1941)
- 47) Flannery W. Z. et al. : J. Bact., 66, 526 (1953)
- 48) Flannery W. Z. : Bact. Review. 20, 49 (1956)
- 49) Henrici. A. T. : Bact. Review. 5, 159 (1941)
- 50) Scarr. M. P. and. Rose D. : J.Gen. Microbiol., 45, 9 (1966)
- 51) Church. M. B. : Science. 74 (1924), 492 (1931)
- 52) Onishi. H. : Bull. Agr. Chem. Japan. 21.

-
- (3)143 (1957)
53) Onishi. H. : Bull. Agr. Chem. Soc. Japan. 23,
(4)332 (1957)
54) Onish. H. : Bull. Agr. Chem. Soc. Japan. 24,
(4)386 (1960)
55) Onishi. H. : Bull. Agr. Chem. Soc. Japan. 25.
(4)341 (1961)
56) 山県敬, 藤田藤樹夫. : 発酵工学., 48, (8)485
(1970)
57) 梅本春一, 入江淑郎, 今井富雄. : 発酵工学., 44
(2)117 (1967)
- 58) 囲島克彦, 吉栖肇, 寺島豊. : 発酵工学., 44, (2)77
(1966)
59) 囲島克彦, 吉栖肇. : 発酵工学., 50, (1)758, 764
(1972)
60) 佐藤友太郎. : 発酵工学., 39,(1)273 (1961)
61) 竹松成二. : 農化., (7)561 (1962)
62) 関根隆光. 他. : 続ワールブルグ検圧計 P192
(1961)
63) 丹羽栄二, 森文治三宝正人, 日本水産学会誌 39
(1)61 (1971)
-