

食品加工副産物の発酵特性に関する研究

松永一彦*, 下野かおり*, 瀬戸口眞治*

Research on Fermentation Characteristic of Food-Processing by Products

Kazuhiko MATSUNAGA, Kaori SHIMONO and Shinji SETOGUCHI

糖蜜から醸造酢, また肌ヌカから糖化物, 醸造酢及び味噌を試作し, 発酵特性並びに成分特性を検討し発酵食品としての適性を評価した。糖蜜に多く含まれるカリウムが酢酸発酵を制限し, カリウムを1%以下に抑えることで酢酸発酵した。糖蜜醸造酢は苦味を呈し飲用には適さなかったが, 無機成分リッチな特長を活かした用途が期待された。肌ヌカ糖化物は苦味を呈したが単糖類やアミノ酸が増加し, また健康被害が危惧されるフィチン酸を低減させ, イノシトールや水溶性無機成分を高めると期待できた。醸造酢に肌ヌカを使用することで窒素量は増加した。油分が多く飲用には適さなかったが, 調味料として活用できる余地があった。肌ヌカ味噌はホルモール窒素量が少ないために旨味が足りなかったが, コクがあって味噌として十分な風味を備えていた。

Keyword: 糖蜜, 肌ヌカ, 発酵, 醸造酢, 味噌

1. 緒 言

亜熱帯域の奄美群島ではサトウキビの栽培が盛んで, その多くが粗糖の生産に用いられている。サトウキビ搾汁液の中で結晶化したものが粗糖でシュークロースを主成分とするが, 結晶化しなかった糖蜜(廢糖蜜あるいは三番蜜と呼ばれることもある)も粗糖の生産に併せて排出される。この糖蜜は糖分に富むことから工業用アルコールの原料や発酵用資材として活用されているが, 廃棄物としてのイメージが強く, 糖蜜そのものを食品として活用した例はない。

また日本人の主食である米については, 安全・安心を目指して米トレーサビリティ制度が確立している。その中で, BG無洗米は米を洗う手間が省けることに加えて, 洗いが水が出ない環境負荷を抑えた米として重宝され, その出荷量は年々増加している。ヌカ層には残留農薬の付着や重金属の蓄積が懸念されるが, 肌ヌカは精米により除去されるヌカ層と私たちが食する胚乳部の間にある極薄いサブアリーロン層で, BG無洗米を製造する際に排出されることから, デンプン, タンパク, 脂質を多く含む成分的特長に加えて, 安全な食材と考えられる。BG無洗米が登場した当初から, 肌ヌカの流通については検討されていなかったため, 肥料や家畜の飼料として活用されているに過ぎない。

これら食品加工副産物は糖分を多く含むことから, 発酵食品としての利用が期待できる。そこで, 糖蜜及び肌ヌカの発酵食品への適性を評価する目的で醸造酢, 糖化物及び味噌を試作し, 発酵特性及び成分特性について検討した。

2. 実験方法

2. 1 材料

南西糖業(株)より提供を受けた糖蜜及び(株)鹿児島パールのライスより提供を受けた肌ヌカを使用した。

2. 2 醸造酢の試作

試作は30℃に設定した室内に発酵容器を置き, 静置発酵法により行った。糖蜜の場合, 200mL容三角フラスコに希釈液150mLを入れた。一方, 肌ヌカを用いる場合, 鹿児島県福山地区で継承されている米黒酢の仕込み方法に準じ¹⁾, 3L容器に米麴(糖化用黄麴)及び各材料を加えた。なお, 米麴は3分搗き米, 掛け米に玄米を使用し, 仕込み時に酵母, 一週間後に酢酸菌を添加した。

2. 3 糖化物の試作

水に粉末処理した肌ヌカ及び麴を加えて混練し, 60℃に設定した乾燥機に24時間放置して糖化させた。

2. 4 味噌の試作

麴は味噌用黄麴を用い, 30℃に設定した室内に静置して発酵・熟成させた。

2. 5 成分分析

(1) 水分

105℃で3時間乾燥し, 重量減少分を基に算出した。

(2) デンプン価

25%塩酸で加水分解後, ソモギー変法により直接還元糖を測定し, 0.9を乗じて求めた。

(3) 全窒素及びタンパク

ケルダール法(FOSS製)により窒素分を測定した。また, タンパクは係数5.95を乗じて算出した。

*食品・化学部

(4) ホルモール窒素

しょう油試験法に従った。

(5) 灰分

800℃で灰化し、重量減少分を基に算出した。

(6) 無機成分

ナトリウム、カリウム、鉄、カルシウム、マグネシウムは原子吸光光度計（パーキンエルマー製）を使用し、リンはモリブデンブルー法で分析した。

(7) 糖組成

RI検出器付き高速液体クロマトグラフ（日本分光（株）製）で分析を行い、カラムはShodex KS801、移動相は水とした。

(8) アミノ酸組成

アミノ酸分析装置（日本ウォーターズ（株）製）を用い、AccQ・Tag法によるプレカラム蛍光誘導体化検出法で分析を行った。カラムはAccQ・Tagカラム、移動相は100mM酢酸ナトリウム、5.6mMトリメチルアミン（pH5.7及びpH6.8）、アセトニトリル、超純水のグラジエントとした。

3. 結果及び考察

3.1 糖蜜から醸造酢の試作

粗糖製造では、濃縮したサトウキビ搾汁液に結晶核となる粉糖を加えて結晶を成長させ、その結晶物が粗糖として分離される。この結晶物の分離工程は3回繰り返されるが、1回目の工程で結晶化しなかったものを一番蜜、2回目の工程で結晶化しなかったものを二番蜜、同様に3回目の工程で結晶化しなかったものを糖蜜（三番蜜、廃糖蜜）と呼んでいる。濃縮が進んだ糖蜜は、粘性や糖分が高いことからそのままでは使用できない。醸造酢の一般的な製法では、アルコール発酵によるアルコールの生成が8%程度になるよう糖類を濃度調整することから、まず糖蜜の糖類濃度を把握する必要があった。表1に搾汁液、一番蜜、二番蜜及び糖蜜のBrix、糖組成及び濃度について調べた結果を示した。

表1 糖蜜の糖分析 (%)

サンプル	Brix	糖類濃度	糖組成		
			シュクロース	フラクトース	グルコース
搾汁液	16.0	15.8	14.9	0.7	0.2
一番蜜	80.0	68.1	57.6	6.1	4.4
二番蜜	84.5	62.6	50.3	7.2	5.1
三番蜜 (糖蜜)	85.0	38.4	33.0	4.4	1.0

粗糖と同様に一番蜜、二番蜜、糖蜜の主成分もシュクロースで、僅かにフラクトースとグルコースが含まれていた。サトウキビ搾汁液の場合、Brixと糖類濃度がほぼ同じであることから、サトウキビ酢製造においてはBrixの値を参考に仕込み配合が決定される²⁾。しかし、一番蜜、二番

蜜、糖蜜の糖類濃度はBrix値と異なり、特に糖蜜では大きな差が見られたことからBrix値ではなくシュクロース濃度を参考とする必要があった。そこで、糖蜜を用いた仕込み試験では、生成アルコール濃度を念頭にシュクロース濃度10%程になるよう濃度調整した糖蜜を用いた。仕込み時に酵母を加え、発酵状況を確認する目的で一週間後に糖分析を行った。その結果、アルコールは8.6%生成し、またグルコースが検出できないレベルまで資化され、順調にアルコール発酵していることを確認した。次に、酢酸菌を膜移植して酢酸発酵を促した。しかし、モロミに酢酸菌膜が形成されず、また酸度が高まることはなかった。膜移植を数回試みても、この傾向が繰り返されたことから、酢酸発酵を阻害する要因が糖蜜にあると考えられた。糖蜜は、無機成分を多く含むことが知られていることから、各種無機成分の濃度を調べた。

その結果を表2に示す。無機成分の中でも特にカリウムが6800mg/100gと高濃度で含まれていることが分かった。この糖蜜に特徴的なカリウムが酢酸発酵へ及ぼす影響について検討した。エタノール4%添加GYP培地に酢酸カリウムを任意の量加えて、酢酸発酵させた結果を表3に示す。

表2 糖蜜の無機成分 (mg/100g)

サンプル	カリウム	ナトリウム	カルシウム	マグネシウム	鉄
一番蜜	3500	89	65	271	5
二番蜜	5600	182	369	312	7
三番蜜 (糖蜜)	6800	139	459	431	11

表3 酢酸発酵の結果

カリウム濃度 (g/100mL)	0	0.7	1.0	1.2	1.7
発酵能 (○/×)	○	○	○	×	×

○：発酵する ×：発酵しない

カリウム1.2g/100mL以上では、酢酸発酵が阻害され発酵しなかった。また、1.0g/100mL以下では発酵するが、カリウム濃度が増えるほど発酵速度は低下することが分かった。糖蜜を用いた先の実験では酢酸発酵しなかったが、カリウム濃度を計算したところ、2%以上のカリウムが含まれていたことから、カリウムが発酵阻害していると考えられた。糖蜜を用いた醸造酢の製造に際しては、糖分に加えてカリウム濃度を考慮する必要がある。そこで、カリウムが1%以下になるように糖蜜を希釈し、再度醸造酢の試作を行った。基礎試験の結果と同様に、糖蜜においてもカリウム1%以下で醸造酢を製造できた。しかしながら、カリウムを1%以下に低減することで糖分も希釈されるため、酸度4.2%以上の醸造酢を得ることはできなかった。酸度4.2%以上の醸造酢を製造するには、糖蜜を希釈した後、

糖分を添加する必要があった。また、試作した醸造酢を試飲したところ強いえぐみがあり、米黒酢のような飲用に適さなかった。しかし、無機成分リッチな特長を活かし、ミネラルを多く含んだ食品・飲料への用途が期待された。

今回、食品加工副産物の利用の一環で糖蜜を取り上げたが、製糖工場にある一番蜜や二番蜜を用いることで醸造酢のバリエーションが広がると考えられた。そこで、一番蜜や二番蜜、あるいは希釈した糖蜜にサトウキビ搾汁液や黒糖を加えた原料を用いたところ、それぞれ異なる風味を持つ醸造酢ができた。醸造酢を原料とする二次加工食品の種類は多いことから、糖蜜酢の成分的特長を活かした二次加工食品への展開が期待された。

3. 2 肌ヌカから糖化物の試作

表4に示すように、肌ヌカは小麦粉や玄米に比べてデンプン価は低いが、それら穀類の約6割ほどのデンプン価を持っている。最近では、アレルギーを引き起こす小麦が敬遠され、例えば小麦の代替に玄米が使用されるケースがあり、肌ヌカも小麦の代替としての可能性を秘めている。小麦を使用した菓子一例にクッキーが挙げられるが、著者らは事前に、肌ヌカを材料とした小麦フリーのクッキー製造条件を見出し、肌ヌカが小麦の代替品になり得ることを確認している³⁾。

一方、瀬戸口らは蒸し芋に乾燥粉末化した米麴を添加して糖化处理することで、砂糖やクエン酸など添加物を使わずに甘味や酸味を加える技術を開発している⁴⁾。この技術により製造される発酵ペーストは、甘い芋あん（黄麴タイプ）やフルーツジャム（白麴タイプ）を連想させる食味になり、菓子素材として活用できる。肌ヌカも同様に、糖化处理することで、甘味料無添加や機能性を持たせた菓子素材として期待できる。そこで、表5に示した条件で糖化試験を行った。麴には、糖化作用の強い黄麴並びにクエン酸を多く生成する白麴を用いた。なお、成分分析では、以下の前処理を実施した。精秤した糖化物を100mLにメスアップし、超音波で試料を均一にした後、濾紙、フィルター及び限外濾過で濾過して分析に供した。

糖分析の結果を図1に示した。無処理（④）のものは、

表4 肌ヌカの主成分 (%)

	水分	デンプン価	タンパク	灰分	脂質
肌ヌカ	7.0	41.9	12.1	9.8	15 ^{注1)}
小麦粉 (薄力粉)	11.9	72.8	7.8	0.4	2 ^{注1)}
玄米 ^{注2)}	15.5	71.8	7.4	1.3	3
大豆 ^{注2)} (ゆで)	63.5	7.6	16.0	1.8	9

注1：日本食品分析センター調べ、注2：四訂食品成分表

表5 肌ヌカの糖化条件

試験区	肌ヌカ(g)	粉末麴(g)	水(g)	反応温度/時間
①	35	5 (黄麴)	25	60°C/24時間
②	35	5 (白麴)	25	60°C/24時間
③	35	0	25	60°C/24時間
④	5	0	100	室温/直後

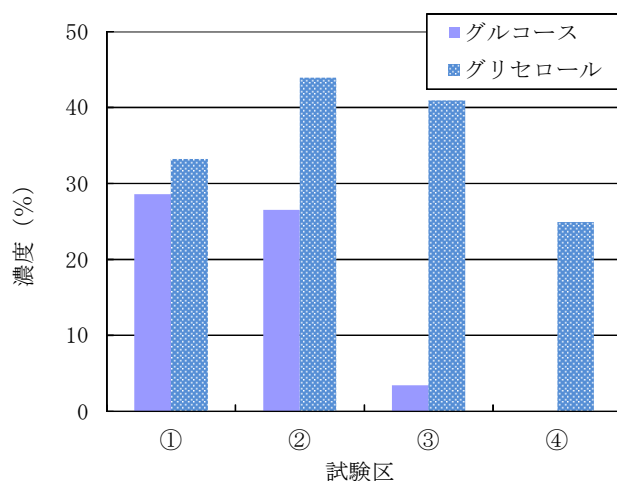


図1 肌ヌカ及び糖化物の糖組成

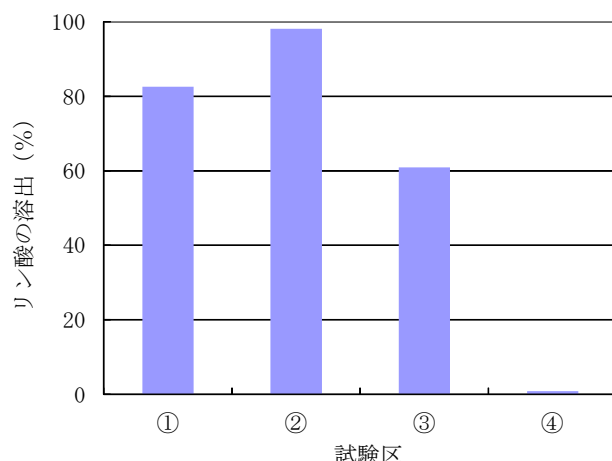


図2 肌ヌカ及び糖化物のリン酸溶出

グルコースが含まれなかったが糖化させることでグルコースが生成し、黄麴で28.6%、白麴で26.5%となった。肌ヌカの糖化物が甘味料の代替になることを確認できた。水だけを加えて60°C、24時間反応させた試料（③）も3.4%生成したが、肌ヌカにもともと含まれる酵素が作用したと考えられる。一方、肌ヌカは15%程の脂質を含み、しかもリパーゼの活性が高いことから、全サンプルでグリセロールを多く認めた。

玄米の微量成分の一つにフィチン酸がある。フィチン酸はイノシトールにリン酸がエステル結合した構造をとり、強いキレート作用を持っている。この作用により、玄米中ではカルシウム、マグネシウム、鉄等と結合したフィチン酸塩の形態をとっている。玄米はヌカ層に有用な微量成分

表6 肌ヌカ及び糖化物のアミノ酸組成 (mg/100g)

アミノ酸	①	②	③	④
Asp	205	146	74	109
Glu	204	158	124	113
Ser	89	64	16	14
Asn	66	119	69	67
Gly	105	107	102	27
Gln	295	298	N.D.	39
His	19	18	N.D.	N.D.
Thr	62	33	4	N.D.
Ala	218	178	71	28
Arg	223	282	52	20
GABA	93	80	59	45
Pro	125	216	127	82
Tyr	70	117	9	6
Val	91	117	10	6
Cys-Cys	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Met	33	62	N.D.	N.D.
Ile	59	65	3	1
Leu	120	159	12	2
Orn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Phe	70	99	9	2
Lys	62	97	15	2
Trp	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
合計	2209	2415	759	561

N.D.:検出されず

を含むため健康食品として認知される一方で、摂取量が多くなるとミネラル欠乏症等の健康障害を引き起こすことが危惧される。ミネラル欠乏症は、体内に取り込まれた水溶性金属類がフィチン酸の強いキレート作用により不溶化し、体内に吸収されず金属の欠乏を引き起こす症状である。このフィチン酸は肌ヌカにも含まれると推測されるが、食品として提供する場合、健康被害を招く危険性があるためフィチン酸を低減する必要がある。フィチン酸はフィターゼの作用を受けてイノシトールとリン酸に分解することが知られている。そこで、リン酸を分析することで、フィチン酸の分解について検討した結果を図2に示した。図は、肌ヌカの全リン酸を100とした時の溶出したリン酸量を相対的に示した。無処理の④ではほとんどリン酸が溶出していないが、これはリン酸が不溶性のフィチン酸塩として存在しているためであると考えられた。試料③でリン酸の相対的溶出量が約60%に増えていたが、これはもともと肌ヌカに含まれるフィターゼの作用によると思われた。麴で処理した試料(①, ②)では、さらにリン酸が溶出し、白麴で処理したものはほぼ全量が溶出した。麴の作用により

フィチン酸がイノシトールとリン酸へ分解し、リン酸が溶出したと推測された。また、キレート結合していた不溶性の無機成分は、フィチン酸の分解を受けて体内で利用しやすい水溶性となったと考えられた。加えて、コレステロールや脂肪の代謝を促す等の機能性を持つイノシトールが多く含まれると期待された。

次に、アミノ酸組成について調べた結果を表6に示した。もともと肌ヌカはアミノ酸総量で約560mg/100g含むが、水を加えて反応させたことで(③)、総量が約760mg/100gに増加した。アマラーゼやリパーゼと同様に、肌ヌカが持つタンパク分解酵素の作用を受けて生成したと考えられた。しかし、麴で処理することによって各アミノ酸は増加し、総量としては4倍以上になった。

①から④の条件で処理したものを味見したところ、麴処理したものに苦味を強く感じた。一般的に苦味成分としてアミノ酸や無機成分、ポリフェノール等がある。苦味のあるアミノ酸としてヒスチジン、アルギニン、チロシン、バリン、メチオニン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニンがあるが、これらの総量も約20倍から30倍に増加し、苦味を持つアミノ酸が他のアミノ酸より著しく増加していた。

表7に無機成分を調べた結果を示したが、肌ヌカの灰分は多く、特にフィチン酸の分解を受けて水溶性の無機成分が増加していることも苦味をもたらす要因の一つと推測された。

表7 肌ヌカの灰分組成 (%)

灰分 (%)	無機成分(mg/100g)					
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	FeO	P ₂ O ₅
9.8	791	2230	73	1899	21	4608

3.3 肌ヌカから醸造酢の試作

鹿児島県福山地方で製造される米黒酢は、玄米を材料としているため他の醸造酢に比べてアミノ酸が多い。肌ヌカはタンパクを多く含むため、米黒酢以上にアミノ酸が多くなると期待された。そこで、水1600gに表8の材料を加えて醸造酢を試作し、肌ヌカの発酵特性及び成分特性を検討した。

図3に5日目モロミのアルコール分について測定した結果を示した。肌ヌカの割合が高くなるとアルコール分は低下する傾向にあったが、これは肌ヌカのデンプン価が低いことに起因すると考えられた。図4に68日目モロミの酸度

表8 醸造酢の仕込み条件

試験区	①	②	③	④	⑤
米麴(g)	185	185	185	185	185
蒸し米(g)	400	300	200	100	0
肌ヌカ(g)	0	100	200	300	400

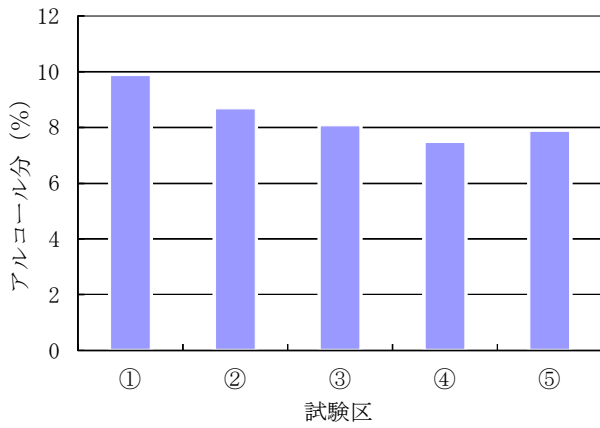


図3 モロミ（5日目）のアルコール分

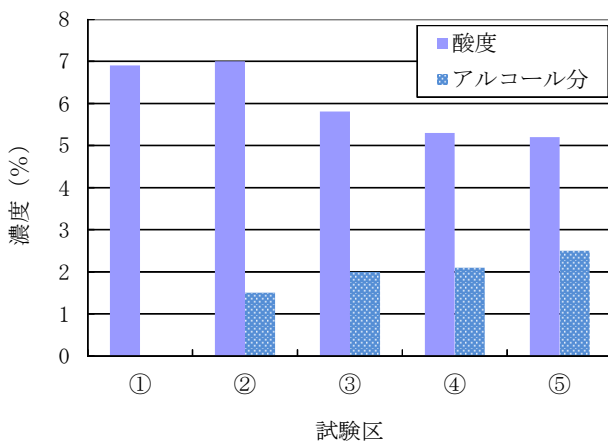


図4 モロミ（68日目）の酸度とアルコール分

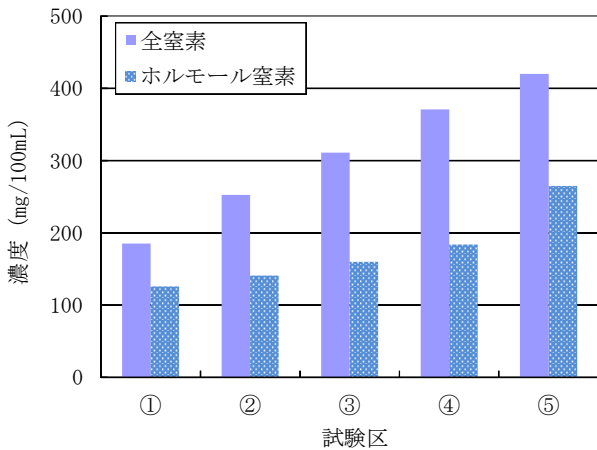


図5 醸造酢の全室素及びホルモール室素

及びアルコール分について測定した結果を示した。肌ヌカの使用量が多いモロミで酸度が低くなる傾向が示された。しかしその一方で、残存するアルコール分は高くなっていることから、肌ヌカを使用することで酢酸発酵のスピードは遅れ、発酵終了までに時間を要することが分かった。

酢酸発酵終了後のモロミを濾過して、その濾液について全室素及びホルモール室素を定量した結果を図5に示した。全室素は肌ヌカの使用割合が高くなるに従って、一定

の比率で高くなった。蒸し米のみを使用した①に比べて肌ヌカのみを使用した⑤は約2.5倍の濃度になっており、室素が十分に可溶化していることが伺えた。アミノ酸濃度の指標となるホルモール室素については、肌ヌカの使用割合が高くなるにつれて一定の割合で増加する顕著な傾向は認められなかった。

玄米以上に脂質が多い肌ヌカでは、モロミ表面に油分が浮いていた。食味試験の結果、肌ヌカ使用量の少ない②においても油分が口にまとわりつくイメージがあった。米黒酢のような飲用としての使用には適さなかったが、調味料としては使用可能な余地を持っていた。

3.4 肌ヌカから味噌の試作

米味噌や麦味噌など麴の原料に違いはあっても、味噌にタンパクが多い大豆を使用することは共通である。大豆もまたアレルギーを引き起こすことが知られており、大豆アレルギー向けの大豆フリー味噌が期待されている。表4に示したように、肌ヌカのタンパクは大豆に比べて少ないが、玄米より多い特徴を持っている。そこで、大豆に代替して肌ヌカを使用し、発酵特性及び成分特性を検討した。なお、仕込み条件を表9に示したが、鹿児島県の麦味噌製造で多用されている麴：大豆＝10：2～5に合わせた。

表9 味噌の仕込み条件

試験区	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
麦麴(g)	320	320	320	320	320	320	320
蒸し大豆(g)	320	240	160	80	0	0	0
肌ヌカ(g)	0	80	160	240	160	320	480

図6に全室素量を分析した結果を示した。肌ヌカのタンパク含有率が大豆に比べて低いことから、大豆の配合割合の減少とともに室素量は減少した。また、肌ヌカのみを使用した⑤から⑦において、室素量が大きく変化することはなかった。タンパクの可溶の程度を表すタンパク溶解率及びアミノ酸への分解指標となるタンパク分解率を検討した結果を図7に示した。なお、両値は以下の式で計算した。

$$\text{タンパク分解率 (\%)} = C/B \times 100$$

$$\text{タンパク溶解率 (\%)} = A/B \times 100$$

A：味噌浸出液の全室素 (mg/100g)

B：味噌の全室素 (mg/100g)

C：味噌浸出液のホルモール室素 (mg/100g)

その結果、肌ヌカの使用量が多くなることでタンパク溶解率及びタンパク分解率は減少する傾向が見られた。また、大豆のみを使用した①ではタンパク溶解率が53.9%であるのに対し、肌ヌカのみを使用した⑥では40.4%と約25%低減した。一方、タンパク分解率についても①では27.9%であるのに対し、⑥では19.4%と約30%低減した。このことから、肌ヌカはタンパク分解酵素の作用を受けにくいと推

測された。食味試験の結果、ホルモール窒素が少ないために旨味は足りなかったが、コクはあって味噌としての風味を十分に備えていた。

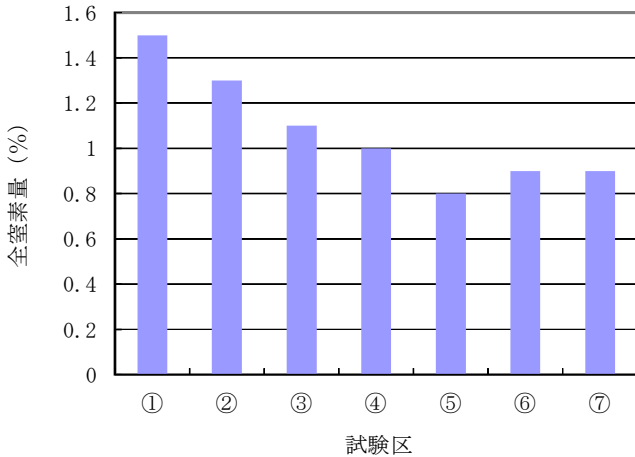


図6 肌ヌカ味噌の窒素量

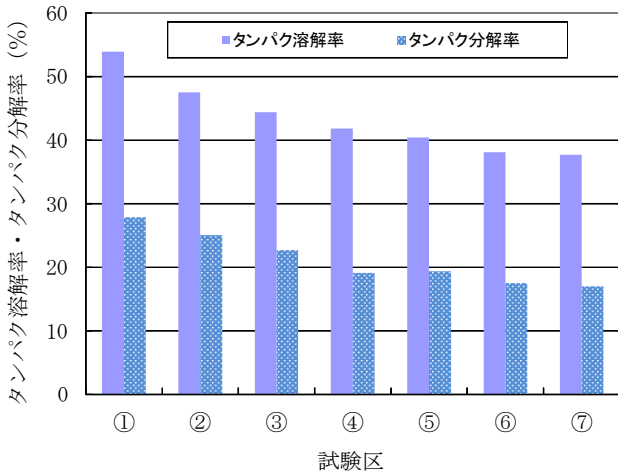


図7 肌ヌカ味噌のタンパク溶解率及び分解率

4. 結 言

糖蜜及び肌ヌカを用いて、発酵特性並びに成分特性を検討し発酵食品としての適性を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 糖蜜に多く含まれるカリウムが酢酸発酵に影響を及ぼし、カリウムを1%以下に抑えることで酢酸発酵した。糖蜜醸造酢は苦味を呈し飲用には適さなかったが、無機成分リッチな特長を活かした商品開発が期待できた。
- (2) 肌ヌカ糖化物は苦味を呈したが、単糖類やアミノ酸が増加し、また健康被害が危惧されるフィチン酸を低減させ、イノシトールや水溶性無機成分を高めると期待できた。
- (3) 醸造酢に肌ヌカを使用することで窒素量は増加した。肌ヌカ醸造酢は油分が多く飲用に適さなかったが、調味料に活用できる余地があった。
- (4) 肌ヌカ味噌はホルモール窒素量が少なく旨味が足りなかったが、コクがあって味噌として十分な風味を備えていた。

謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人サンケイ科学振興財団の助成を受けて実施した。本研究を進めるにあたり、南西糖業(株)の亀澤功一氏、守憲吾氏に糖蜜、また(株)鹿児島パールライスの森繁行氏に肌ヌカを提供して頂いた。ここに、深く感謝致します。

参考文献

- 1) 吉村浩三, 岩屋あまね, 下野かおり, 間世田春作: 鹿児島県工業技術センター研究報告, **13**, 9-14(1999)
- 2) 鶴木隆文, 瀬戸口眞治, 亀澤浩幸, 下野かおり: 鹿児島県工業技術センター研究報告, **18**, 7-13(2004)
- 3) 松永一彦, 下野かおり, 瀬戸口眞治: サンケイ科学振興財団研究報告, **22**, 43-53(2012)
- 4) 瀬戸口眞治, 亀澤浩幸, 松永一彦, 安藤義則, 下野かおり, 中村寿一: 鹿児島県工業技術センター研究報告, **24**, 7-12 (2010)