

平成26年度 戦略的基盤技術高度化支援事業
「発酵食品等の特異的風味成分の選択的分離精製システムの確立」

成果報告書

平成 27 年 3 月

委託者 内閣府沖縄総合事務局
委託先 国立大学法人琉球大学
再委託先 株式会社クレイ沖縄
再委託先 一般社団法人トロピカルテクノプラス
再委託先 株式会社リバネス

目次

第1章 研究開発の概要

1. 研究開発の背景・研究目的及び目標
2. 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)
3. 成果概要
4. 当該プロジェクト連絡窓口

第2章 本論

1. 発酵食品に含まれる独特の味や臭いの原因物質の同定と定量評価技術の開発
 - ①原因物質の同定および定量評価技術の確立
 - ②味認識装置を用いた評価技術の確立
 - ③ヒト等官能試験および各種評価結果との相関解析
2. 独特の味や臭いの原因物質を除去する精製システムの構築
 - ①カラムクロマトグラフィーによる原因物質の分離条件の検討(ラボスケール)
 - ②クロマト分離システムの構築(パイロットスケール)
 - ③膜分離システムを用いた原因物質の選択的除去の検討
 - ④各種分離システムの特徴を踏まえた新規分離精製システムの構築
 - ⑤脱臭泡盛もろみ粕の蒸留効率の改善

第3章 全体総括

第1章 研究開発の概要

1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

1) 研究の目的

発酵食品等に由来した機能性食素材の多用途利用を実現するため、その妨げとなる特徴的な味や臭いの原因物質を選択的に除去する技術を高度化する。本研究では特に泡盛蒸留粕を原料とする「もろみ酢」を題材に、その機能性食素材の分離精製技術の高度化および多用途利用を実現し事業化する。

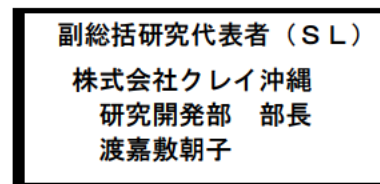
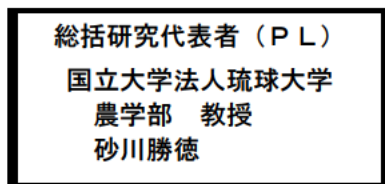
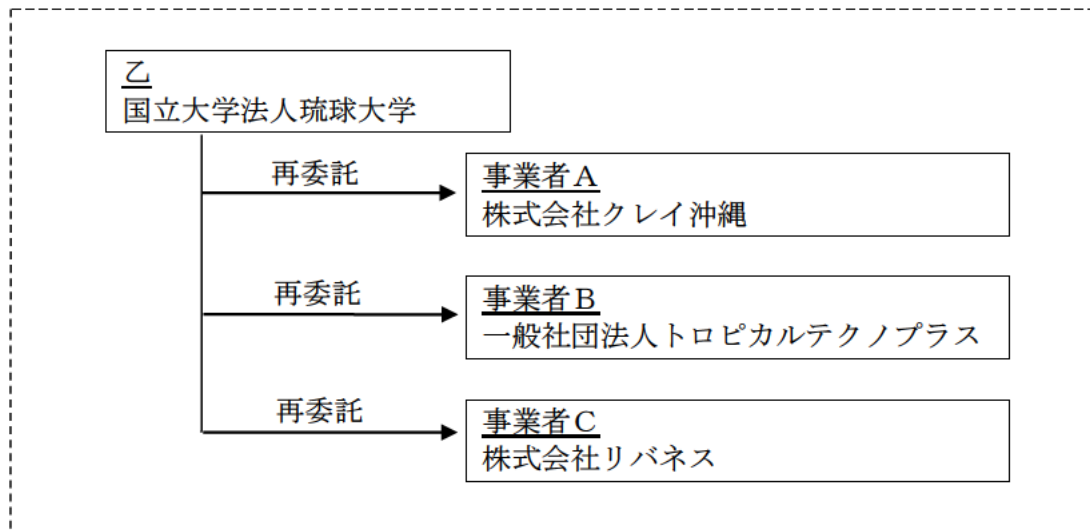
2) 研究の概要

発酵食品等に由来した機能性食素材においては、発酵食品に特徴的な味や臭いが、その利用の多様化を妨げている。本事業においては、これまでマスキングや風味付けで対処してきた本課題に対し、発酵食品特有の味や臭いの原因物質を特定し、それを選択的に除去する高度な分離精製システムを構築することで課題解決を実現する。これにより、発酵食品に由来する有用な機能性食素材の利用の多様化を実現する。

2. 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

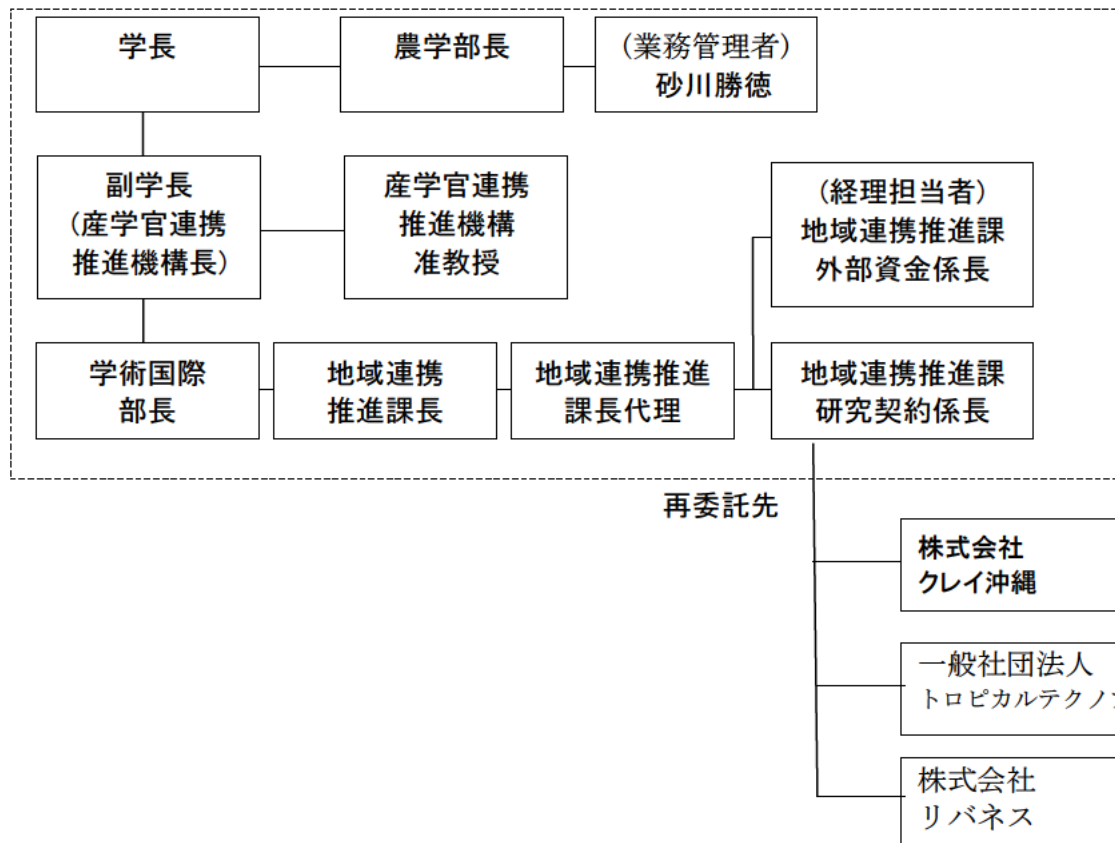
(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織(全体)



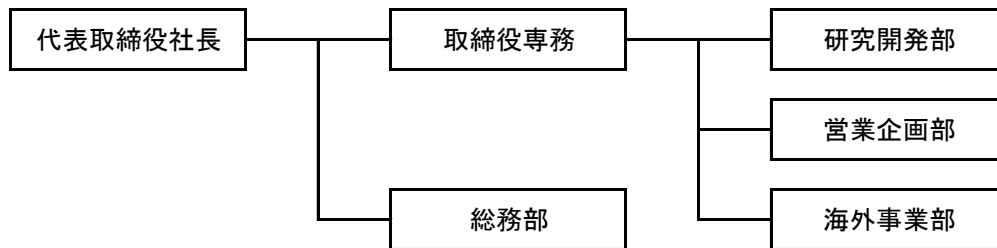
2) 管理体制

[国立大学法人琉球大学] ①事業管理者

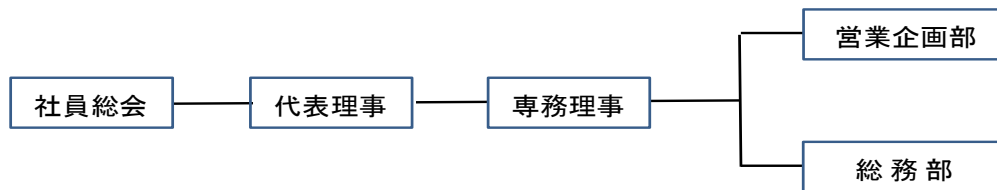


②(再委託先)

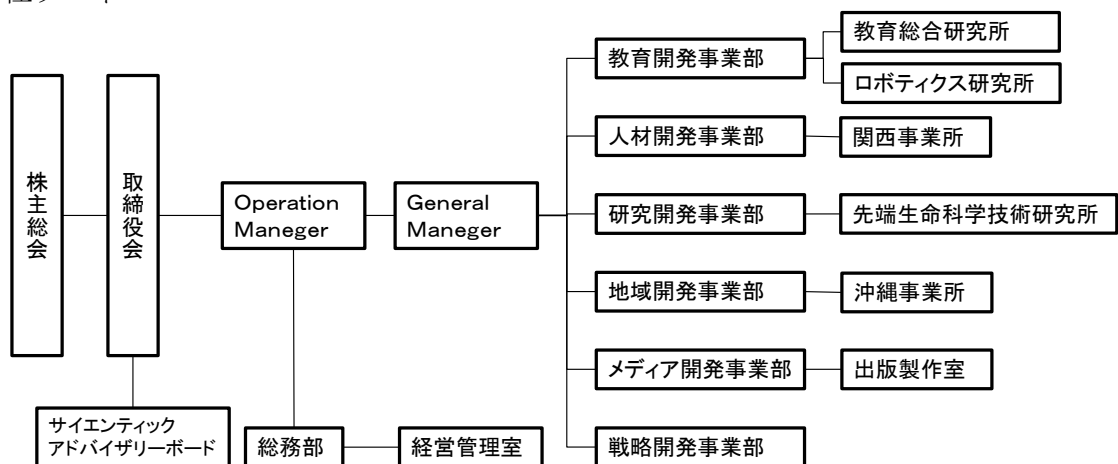
株式会社クレイ沖縄



一般社団法人トロピカルテクノプラス



株式会社リバネス



(2) 管理員及び研究員

【事業管理者】 国立大学法人琉球大学

① 管理員

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
砂川 勝徳	農学部 亜熱帯農林環境科学科 教授	3-①
山内 朱実	学術国際部地域連携推進課 研究契約係長	3-①
比嘉 康子	学術国際部地域連携推進課 外部資金係長	3-①
玉城 理	産学官連携推進機構 准教授	3-①

② 研究員

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
砂川 勝徳(再)	農学部 亜熱帯農林環境科学科 教授	2-⑤

【再委託先】※研究員のみ

株式会社クレイ沖縄

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
渡嘉敷朝子	研究開発部 取締役部長	2-②④⑤
渡嘉敷哲	取締役専務	2-②④⑤
宮里大八	研究開発アドバイザー	2-②④⑤

一般社団法人 トロピカルテクノプラス

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
渡嘉敷唯章	営業企画部 部長	1-①②③、2-①
高良亮	営業企画部	1-①②③、2-①
吉野敦	営業企画部	1-①③、2-①
池端真美	営業企画部	1-②③、2-①

株式会社リバネス

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
岡崎敬	地域開発事業部	2-③

実施計画日程

実 施 内 容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
1－① 原因物質の同定および 定量評価技術の確立	●	→	→	→	→	→	→	→	→			
1－② 味認識装置を用いた評 価技術の確立			●	→	→	→	→	→	→			
1－③ ヒト等官能試験および各 種評価結果との相関解 析				●	→	→	→	→	→	→	→	
2－① カラムクロマトグラフィー による原因物質の分離 条件の検討	●	→	→	→	→	→	→	→	→			
2－② クロマト分離システムの 構築	●	→	→	→	→	→	→	→	→			
2－③ 膜分離システムを用いた 原因物質の選択的除去 の検討	●	→	→	→	→	→	→	→	→			
2－④ 各種分離システムの特 徴を踏まえた新規分離 精製システムの構築				●	→	→	→	→	→	→	→	
2－⑤ 脱臭泡盛もろみ粕の機 能性解明および蒸留効 率の改善	●	→	→	→	→	→	→	→	→			
3－① ・研究進捗管理委員会の 開催 ・報告書作成	第 1 回 ★		第 2 回 ★		第 3 回 ★		第 4 回 ★		第 5 回 ★			第 6 回 ★ 年度報告 ●→★

3. 成果概要

1. 発酵食品に含まれる独特の味や臭いの原因物質の同定と定量評価技術の開発

①原因物質の同定および定量評価技術の確立

- ・もろみ酢の臭気原因物質に関して、乳酸エチル、フルフラール、フルフリルアルコール、メチオノール、およびフェネチルアルコールを見出し、定量方法を確立した。
- ・確立した評価法を基に、ラボスケールやパイロットスケール試験より得られた試作品を分析し、カラムにおける脱臭処理工程の効率化や製品の品質基準を見出すためのデータ取りを実施した。

②味認識装置を用いた評価技術の確立

- ・評価技術は平成 25 年度で確立した。
- ・臭気分析と同様に、確立した評価法を基に、ラボスケールやパイロットスケール試験より得られた試作品を分析し、カラムにおける脱臭処理工程の効率化や製品の品質基準を見出すためのデータ取りを実施した。

③ヒト等官能試験および各種評価結果との相関解析

- ・①に関しては、定量法を確立した臭気成分の寄与度を評価し、もろみ酢独特の臭気との関連性を検証した。具体的にはフェネチルアルコール、フルフラール等の焦臭、メチオノールや乳酸エチルを単一または複合的に加え寄与度を評価し、関連性を明らかにした。
- ・②に関しては、平成 25 年度で実施した小スケールで評価した官能との整合性データは得られている。本年度は実証試験での試作品を主として、味覚センサーおよび人への官能試験を実施し、脱臭もろみ酢の優位性を検証するとともに品質向上や製造効率化に繋がるデータ取りを実施した。

2. 独特の味や臭いの原因物質を除去する精製システムの構築

①カラムクロマトグラフィーによる原因物質の分離条件の検討

- ・汎用的な樹脂素材 (HP20) における原因物質除去能は平成 25 年度で実施した。さらに高効率に除去できる樹脂を 1. で確立する評価法を指標に探索した。また樹脂の特性を明らかにすることや再生利用回数も考慮しコストパフォーマンスの高い樹脂の選定を行った。

②クロマト分離システムの構築 (パイロットスケール)

- ・2. ①のラボスケールでの検討結果をふまえてスケールアップを試験し、結果得られる精製もろみ酢を 1. で確立する評価技術により検証した。

③膜分離システムを用いた原因物質の選択的除去の検討

- ・平成 25 年度の検討の結果でカラム分離では除去できない成分を膜分離で除去できることが明らかになったことを受け、カラム分離と膜分離を組み合わせることでさらに高度な風味改善が可能かどうか検討し、1. で確立する評価法により検証した。

④各種分離システムの特徴を踏まえた新規分離精製システムの構築

- ・2. ②および③の結果をもとに、それぞれの特徴を組み合わせることで、より高度な分離精製システムの構築が可能かどうか検討した。

⑤脱臭泡盛もろみ粕の蒸留効率の改善

- ・泡盛もろみ粕の脱臭、臭気成分の分離同定および定量は、平成 25 年度で完了した。
- ・泡盛もろみ粕大規模脱臭処理装置の脱臭処理能力の改善・向上
泡盛もろみ粕大規模脱臭処理装置による泡盛もろみ粕の脱臭は常圧蒸留 (100℃) で実現したが、脱臭処理に長時間を要した。それで、脱臭処理にかかる時間を短縮することにより生産コストを抑制するため、減圧蒸留 (50~60℃) が可能となる装置へ改良を行った。そのため、減圧蒸留用水封式真空ポンプを脱臭処理装置に設置した。
- ・常圧蒸留による脱臭泡盛もろみ粕と減圧蒸留による脱臭泡盛もろみ粕の成分特性の解明
常圧蒸留による脱臭泡盛もろみ粕と減圧蒸留による脱臭泡盛もろみ粕の成分特性、特に栄養成分、脂肪酸組成、アミノ酸含量および機能性成分などについて化学分析を行い、比較検討した。

- ・カラムによる脱臭もろみ酢の成分特性の解明
カラムによる脱臭泡盛もろみ酢の味に関して、味覚センサーによる分析を行い、比較検討した。
- ・減圧蒸留による脱臭泡盛もろみ粕およびもろみ酢の脱臭処理に係るコストの算出
減圧蒸留による脱臭泡盛もろみ粕およびもろみ酢の脱臭処理に係るコストを明らかにした。

4. 当該プロジェクト連絡窓口

国立大学法人琉球大学

産学官連携推進機構 准教授 玉城理

Tel 098-895-8597 Fax 098-895-8957

E-mail: iicc@to.jim.u-ryukyu.ac.jp

第2章 本論

1. 発酵食品に含まれる独特の味や臭いの原因物質の同定と定量評価技術の開発

①原因物質の同定および定量評価技術の確立

平成 25 年度では、脱臭処理前後のもろみ酢を比較してガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) と官能試験の結果から、もろみ酢の臭気原因物質の一つとしてフェネチルアルコールの定量方法を確立した。しかしながら、もろみ酢の臭気に関係し得る物質が他にも見つかっており、今年度はこれら臭気物質の同定および定量評価方法の確立を目指した。

①-1 実験方法

(1) 試料の調製

本試験では、もろみ酢脱臭処理前後の臭気の違いを明らかにすべく、もろみ酢のオフフレーバーとなる臭気原因物質の同定および定量方法の確立を目標としている。そこで、図1の通り、分析評価用試料の調製を行った。すなわち、カラムによる脱臭処理前後のもろみ酢試料を小規模で作成した。処理工程は、エタノールで膨潤した HP20 樹脂をカラム (φ2 cm × 10 cm H) に 20ml 充填し、樹脂の 2 倍量のエタノールで洗浄後、10 倍量の純水を流して樹脂を水に置換した。これにもろみ酢 530ml をペリスタポンプにて一定流速で流し、カラム出口より排出される処理液について、初めの 10ml を廃棄した後、40ml 単位で 13 本回収した。回収した試料 10g をそれぞれ分析バイアルに入れ、内部標準 (IS) としてシクロヘキサナール (500ppm, 0.5%(w/v) エタノール溶解) を 100 μl 添加混合し密閉し分析に供した。

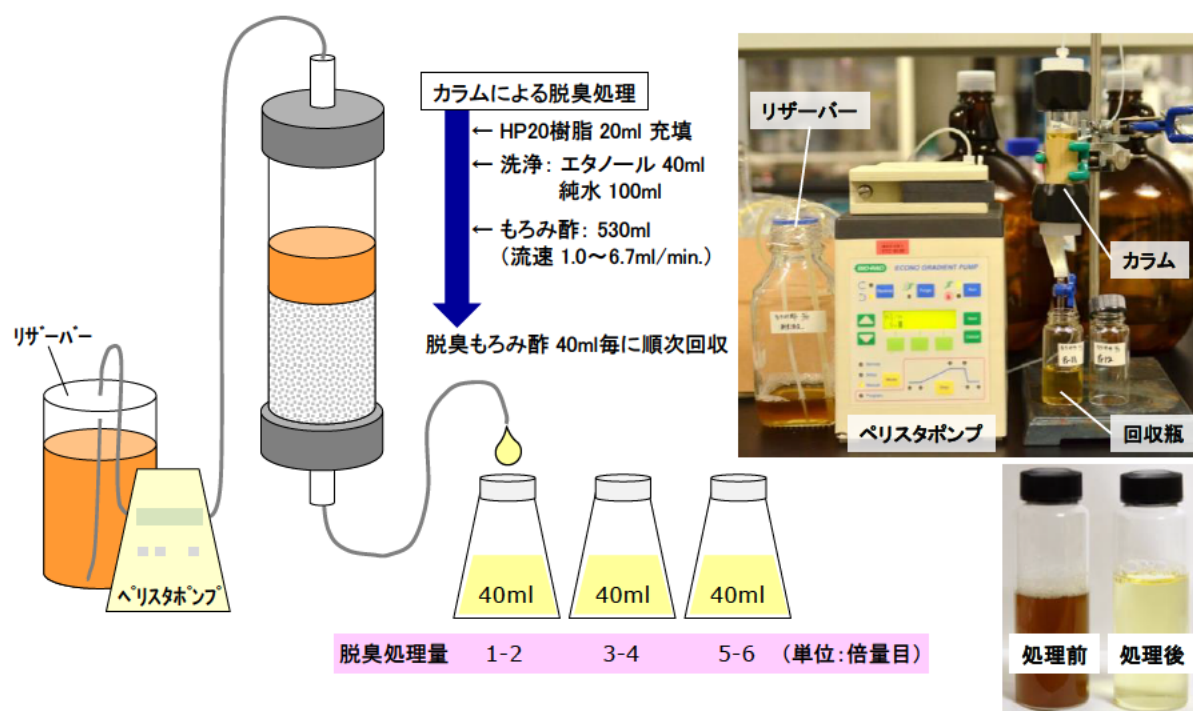


図1. カラムによるもろみ酢の脱臭処理工程

(2) もろみ酢脱臭処理前後の臭気物質比較による同定検討

調製した試料について、固相マイクロ抽出 (Solid Phase Micro Extraction: 略名: SPME、Supelco 製) 法による抽出・濃縮を行った。すなわち、SPME ファイバーは Divinylbenzene/Polydimethylsiloxane (略名: DVB/PDMS) を用い、オートインジェクター (AOC-5000、島津製) によりファイバーのコンディショニングを 250°C、30 分間脱着処理し、60°C でプレインキュベート 5 分、ヘッドスペース中のもろみ酢臭気物質のファイバーへの抽出・濃縮時間を 20 分とした。SPME ファイバーで抽出・濃縮した試料をガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS-QP2010、島津製) により分析して同定を検討した。なお、SPME-GC/MS による分析条件を表1に示し、臭気物質の強度は IS との面積比で算出し、同定検討には GC/MS のシミュラリティー検索と各臭気物質の標準試薬の保持時間およびフラグメントイオンを比較して推

定した。

表1. もろみ酢臭気成分同定に係る SPME-GC/MS 分析条件

SPME 抽出・濃縮	
SPME ファイバー	Divinylbenzene/Polydimethylsiloxane (略名: DVB/PDMS)
抽出温度	60℃
予備加温	5分
抽出時間	20分
GC	
カラム 昇温条件	40℃(3分保持)→2℃/分→100℃ 100℃→4℃/分→200℃(15分保持) 200℃→4℃/分→220℃(2分保持)
気化室温度	250℃
注入モード	スプリット 2分間
圧力	192 kPa
線速度	35.1 cm/秒
スプリット比	10
MS	
イオン源温度	200℃
インターフェース温度	220℃
スキャンモード	40-300 m/z

(3) もろみ酢臭気物質の定量評価方法の検討

脱臭処理前後のもろみ酢比較により推定された臭気物質に関する定量は以下の通り検討し評価方法を確立した。臭気物質の定量について、後述の脱臭処理前後や処理量に応じて増加し、さらに官能的に寄与度が高いと示唆された物質を選定した。試料調製や分析条件は、上記(1)(2)の方法同様に、SPME-GC/MSにて分析を行った。臭気物質の標準試薬として乳酸エチル(品番:L0003、東京化成工業製)、フルフラール(品番:F0073、東京化成工業製)、フルフリルアルコール(品番:F0076、東京化成工業製)、メチオノール(品番:I0094、東京化成工業製)、およびフェネチルアルコール(品番:P0084、東京化成工業製)を用い、0.5%(w/v)エタノールを含む 50mM クエン酸ナトリウム緩衝液(pH3.5)で溶解および適宜希釈し、分析バイアルに 10g 秤量して加え、内部標準(IS)のシクロヘキサナール(500ppm, 0.5%(w/v) エタノール溶解)を 100 μ 添加混合し密閉し分析に供した。定量に係るターゲットイオンを乳酸エチル(45,75 m/z、MIC モード)、フルフラール(95,96 m/z、MIC モード)、フルフリルアルコール(53,69,81,97,98 m/z、MIC モード)、メチオノール(57,61,106 m/z、MIC モード)、フェネチルアルコール(91,93 m/z、MIC モード)、およびシクロヘキサノール(57 m/z、SIM モード)とし、シクロヘキサナール(IS)のピーク面積値でそれぞれ除した比(強度)から検量線を作成して算出した。

①-2 結果と考察

本試験では、脱臭処理前後の比較や処理量による影響比較から、SPME-GC/MS によるもろみ酢のオフフレーバーとなる臭気物質の同定および定量方法の確立を検討した。その結果、脱臭処理前することで複数のもろみ酢臭気物質の強度が低減することが確認された。これら臭気物質を GC/MS 付属のシリミラリティ解析を行ったところ、60 の臭気物質が低減していることがわかった(表 2)。その中でガスクロマトグラフのピーク強度が 1,000,000 カウント以上の強度で低減の著しかった臭気物質として、①酢酸エチル、②カプロン酸エチル、③フルフラール、④ベンズアルデヒド、⑤こはく酸ジエチル、および⑥フェネチルアルコールが見られた(図 2)。

そこで、酢酸エチル等の 6 臭気物質について、定量方法を確立し、含有量を調べて官能試験(詳細はサブテーマ③に記載)を行ったところ、もろみ酢に含まれる臭気の原因となる物質としてフルフラールとフェネチルアルコールの寄与度が高いことがわかった。

しかしながら、もろみ酢の脱臭処理量に応じて別の臭い質の物質の関与が示唆されたことから、処理量による臭気物質の影響を調べた。方法として、カラムで脱臭処理液を 40ml ずつ順次回収し、回収した各処理液を個別に分析して処理量に応じて増加する臭気物質に着目して検討した。

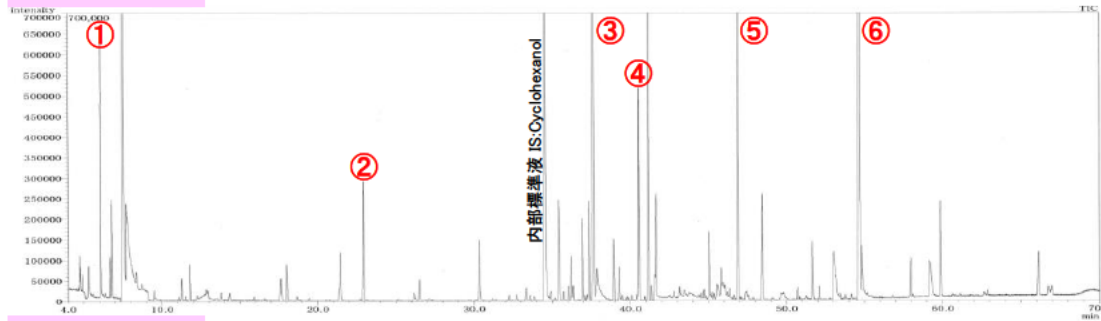
その結果、もろみ酢の脱臭処理量に応じて上昇する 12 の化合物がシミラリティ検索による推定された。これら化合物がもろみ酢臭気の原因物質の一つかどうかを明らかにするために標準試薬を入手し、前述のフルフラール等の化合物も加味して検討し、最終的に乳酸エチル、フルフラール、フルフリルアルコール、メチオノール、およびフェネチルアルコールの 5 つの化合物がもろみ酢臭気の原因物質であることが示唆された。もろみ酢に含まれる、これら 5 臭気物質を調べるため定量方法を検討した。結果、乳酸エチル(0.2-10ppm)、フルフラール(0.2-50ppm)、フルフリルアルコール(0.2-10ppm)、メチオノール(0.4-20ppm)、およびフェネチルアルコール(0.2-50ppm)の濃度範囲で良好な検量線が得られ、今回用いたもろみ酢試料には乳酸エチル 2.8ppm、フルフラール 25ppm、フルフリルアルコール 2.3ppm、メチオノール 2.4ppm、およびフェネチルアルコール 69ppm 含まれることがわかった。

確立した評価法については、ラボスケールやパイロットスケール試験より得られた試作品を分析し、カラムにおける脱臭処理工程の効率化や製品の品質基準を見出すためのデータ取りへの活用に繋がった。

表2. GC/MS 分析によるもろみ酢脱臭処理前後の臭気成分の変化

No.	化 合 物 名	保持時間 (分)	もろみ酢 (GC/MSピーク強度)	
			未処理	脱臭
1	Methanethiol	3.585	93,974	21,714
2	Acetyl valeryl	4.655	7,147	ND
3	Propanal, 2-methyl-	4.720	157,348	ND
4	Diazene, dimethyl-	4.770	124,518	ND
5	Anthracen-9-one, 10-heptyl-10-hydroxy-	5.440	8,079	ND
6	Ethyl Acetate	6.065	1,390,282	67,736
7	Butanal, 2-methyl-	6.675	247,782	ND
8	Butanal, 3-methyl-	6.795	607,280	105,147
9	1,2-Propanediol, 3,3'-oxydi-, tetranitrate	7.765	1,271,010	ND
10	N,N,O-Triacetylhydroxylamine	7.985	113,300	ND
11	Propanoic acid, anhydride	8.075	111,746	ND
12	Propanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	8.375	72,218	ND
13	Butanoic acid, ethyl ester	11.260	166,157	ND
14	1,3-Dioxepane, 2-heptyl-	11.800	319,300	ND
15	Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	12.820	66,617	ND
16	Triethylene glycol, mononitrate	12.935	44,770	ND
17	Propane, 1-nitro-	14.340	58,180	ND
18	1,3-Dioxepane, 2-heptyl-	17.625	262,357	ND
19	1,3-Dioxepane, 2-pentadecyl-	18.005	362,464	ND
20	1-Butanol, 2-methyl-, (+/-)-	21.360	79,447	ND
21	2(3H)-Furanone, dihydro-3,5-dimethyl-	21.440	523,755	ND
22	Hexanoic acid, ethyl ester	22.935	1,214,583	ND
23	Furan, 2,2'-[oxybis(methylene)]bis-	26.515	196,269	ND
24	2-Nonanone	33.335	136,744	ND
25	Bicyclo[4.1.0]heptane, 7-pentyl-	34.890	82,849	ND
26	Butanoic acid, 2-hydroxy-3-methyl-, ethyl ester	35.730	93,513	ND
27	Octanoic acid, ethyl ester	36.210	423,081	ND
28	Propanal, 3-(methylthio)-	37.100	40,928	ND
29	Furfural	37.615	27,742,409	617,263
30	1-Hexanol, 2-ethyl-	39.275	307,367	ND
31	Pentanoic acid, 2-hydroxy-4-methyl-, ethyl ester	40.395	32,311	ND
32	Benzaldehyde	40.530	2,039,678	ND
33	Pentanoic acid, 2-hydroxy-4-methyl-, ethyl ester	41.655	889,798	ND
34	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	42.810	50,469	ND
35	2-Heptanone, 6-methyl-5-methylene-	44.535	33,662	ND
36	1-Heptanol, 4-methyl-	44.710	68,756	ND
37	1-Hepten-3-one	45.230	76,482	ND
38	Butanedioic acid, ethyl methyl ester	45.355	40,642	ND
39	3-Penten-2-one, 4-methyl-	45.820	285,806	ND
40	1,5-Hexadiene, 3,3,4,4-tetrafluoro-	45.910	254,105	ND
41	1,2-Pentanediol	46.045	116,202	ND
42	6-Methylheptane-1,6-diol	46.185	56,582	ND
43	Butanedioic acid, diethyl ester	46.885	4,495,715	ND
44	4,4-Dimethyl-2-oxazoline	47.455	157,432	ND
45	2-Thiophenecarboxaldehyde	47.565	42,997	ND
46	Acetamide, 2,2,2-trifluoro-N-(2-phenylethyl)-	50.710	98,394	ND
47	Acetic acid, 2-phenylethyl ester	51.670	446,200	ND
48	1,3-Dioxepane, 2-pentadecyl-	52.085	102,798	ND
49	Hexanoic acid	53.025	360,752	ND
50	2-Fluoropropene	53.040	559,875	ND
51	Butanoic acid, butyl ester	53.195	179,109	ND
52	Furan-2-carbonyl chloride, tetrahydro-	53.425	34,357	ND
53	dl-Isocitric acid lactone	54.160	26,602	ND
54	Phenylethyl Alcohol	54.640	28,470,891	ND
55	Dehydromevalonic lactone	57.970	341,646	ND
56	Octanoic Acid	59.150	760,425	ND
57	3-Furanacetic acid, 4-hexyl-2,5-dihydro-2,5-dioxo-	59.855	889,996	ND
58	L-Phenylalanine, N-(trifluoroacetyl)-, 1-methylpropyl ester	66.110	534,974	ND
59	Pentanedioic acid, (2,4-di-t-butylphenyl) mono-ester	66.970	56,150	ND
60	2-Ethoxyethyl methacrylate	76.975	67,952	ND

未処理 もろみ酢



脱臭 もろみ酢

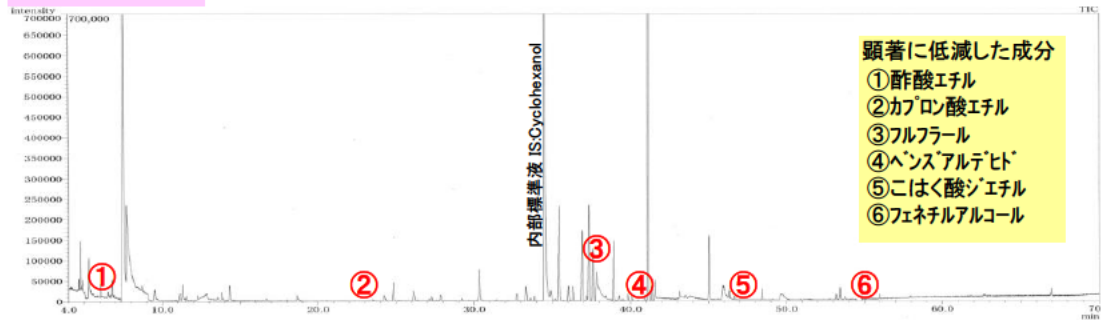


図 2. もろみ酢脱臭前後のガスクロマトグラフによる比較

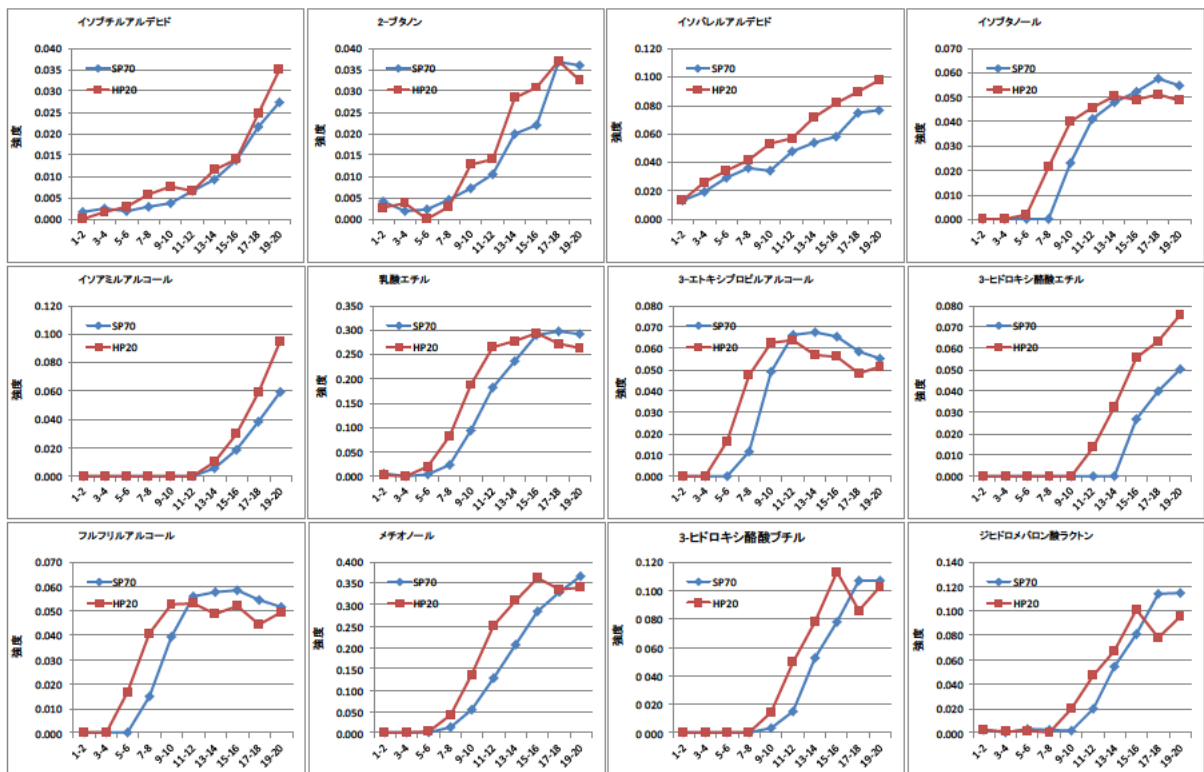


図 3. もろみ酢脱臭処理量と臭気物質の関係

縦軸: 臭気強度(内部標準との面積比より算出)、横軸: 40ml 毎に回収した脱臭処理液(単位: 倍量目)

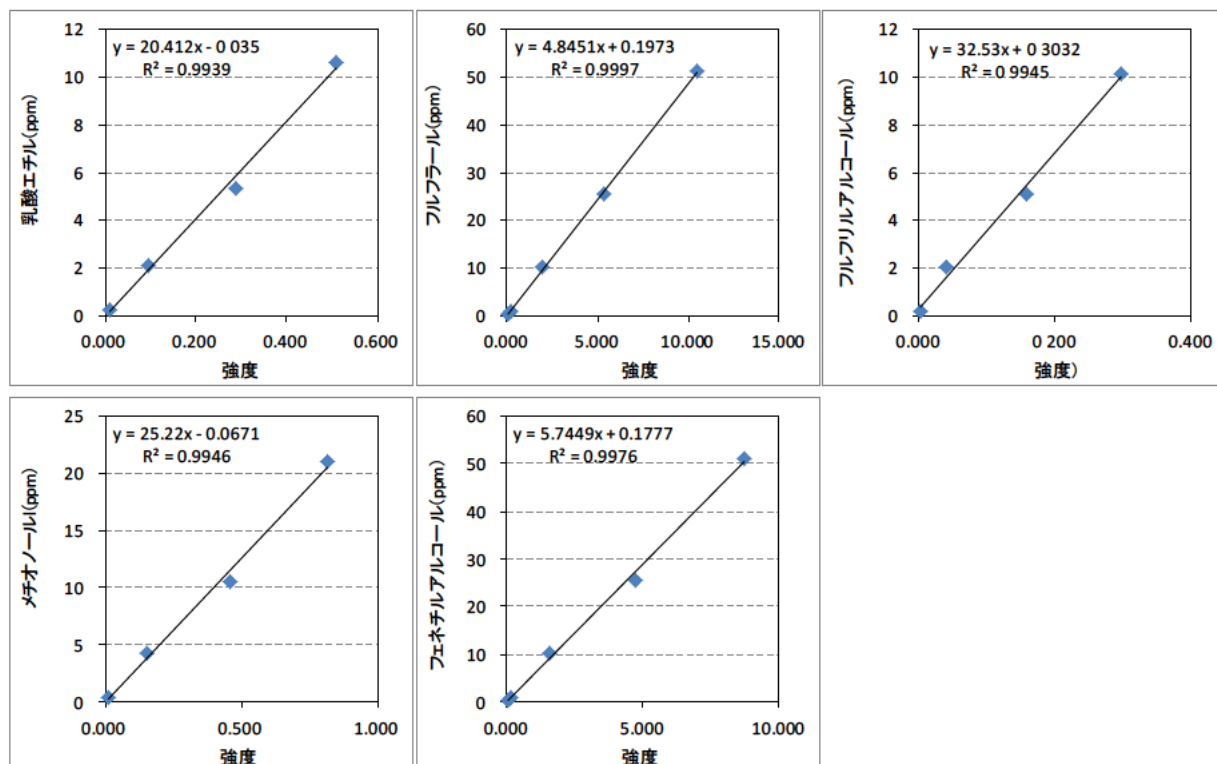


図 4. もろみ酢の各臭気原因物質の検量線

②味認識装置を用いた評価技術の確立

②-1 実験方法

(1) 試料の調製

試料は前項のサブテーマ①と同様な手法で処理した脱臭もろみ酢を用い、超純粋にて 10 希釈し、味認識装置 TS-5000Z(味覚センサー、インセント製)分析に供した。

(2) 味覚センサーの概要と測定方法

i) 味覚センサーの概要と測定の流れ(図5)、および測定した味項目(表3)。

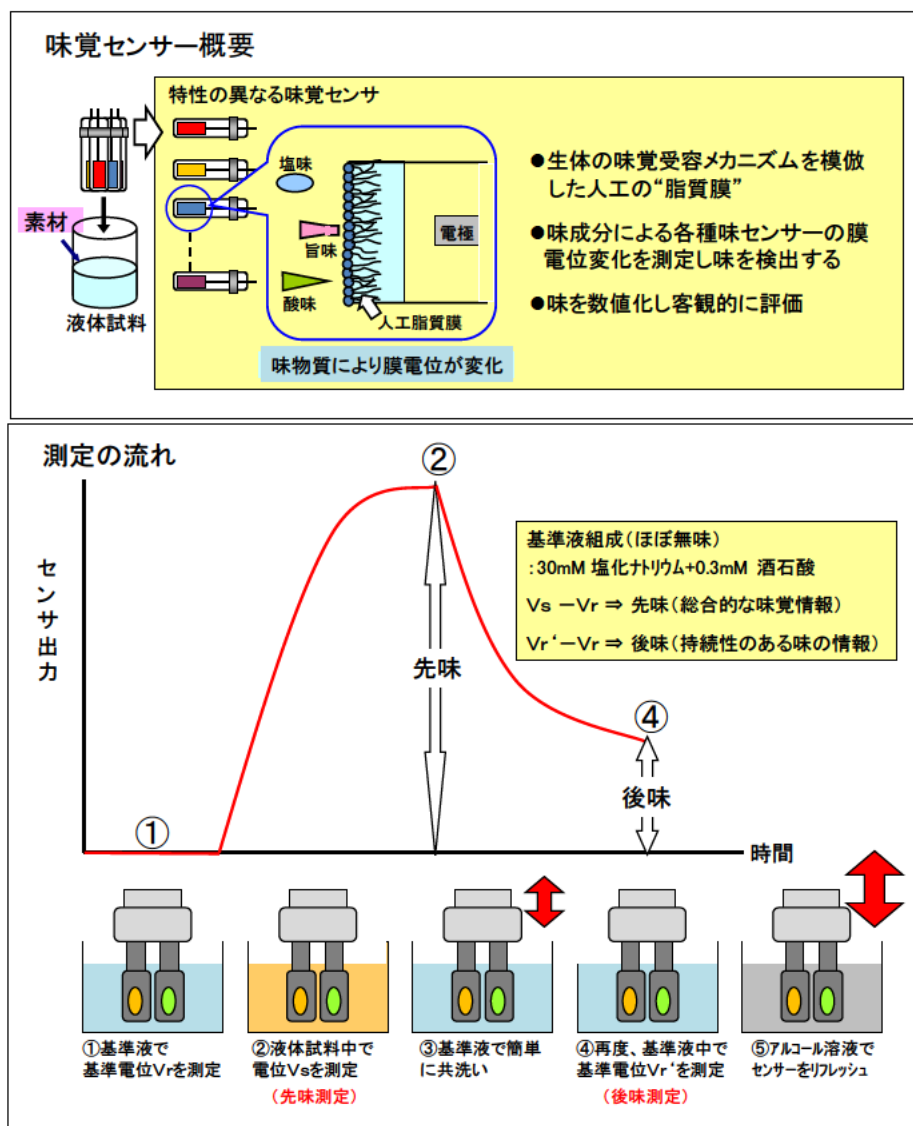


図5. 味覚センサーの概要と測定の流れ

表3. 各種味センサーについて

センサー名	評価できる味	
	先味(相対値)	後味(CPA値)
旨味センサー	旨味(アミノ酸、核酸由来の旨味)	旨味コク(持続性のある旨味)
塩味センサー	塩味(塩化ナトリウムなど無機塩の塩味)	無し
酸味センサー	酸味(酢酸、クエン酸、酒石酸などの酸味)	無し
苦味センサー	苦味雑味(苦味物質由来の苦味、雑味で、低濃度ではコク、隠し味)	苦味(ビール、コーヒー等の一般食品の苦味)
渋味センサー	渋味刺激(渋味物質由来の刺激、雑味で、低濃度では隠し味)	渋味(お茶、ワイン等の渋味)

ii) 測定方法

味覚センサーの取扱い説明書に従い、測定条件は表4の通りである。

表4. 味覚センサーの測定条件

順番	溶液	時間	種類
1	洗浄液1	90秒	アルコール洗浄液
2	洗浄液2	120秒	基準液
3	洗浄液3	120秒	基準液
4	安定液	30秒	基準液
5	試料	30秒	試料溶液
6	洗浄液4	3秒	基準液
7	洗浄液5	3秒	基準液
8	CPA液	30秒	基準液

*CPA: Change of membrane Potential caused by Adsorption
→後味を測定

②-2 結果と考察

本試験では、味覚センサーにより脱臭によるもろみ酢の味覚を定量的に評価する分析方法を確立することを目的として実施した。試料として、カラムにより脱臭処理したもろみ酢(樹脂の12倍量流した処理液)と未処理のもろみ酢を用いた。その結果、脱臭処理したもろみ酢は、未処理のもろみ酢と比較して、酸味がやや上昇し、苦味雑味や渋味刺激等の他の味の数値は低減することがわかった(図6)。

特に苦味雑味と塩味の低減が大きいことがわかった。苦味雑味はもろみ酢の苦味や雑味、塩味はもろみ酢の濃厚さに関与するものと考えられ、これらの検証に関してはサブテーマ③の官能試験による検証に繋げるデータとして用いた。

また、脱臭処理量に応じた味への影響を調べるため、6Lのもろみ酢を500mlのHP20樹脂に流して順次1Lずつ回収した処理液を個別に分析したところ、もろみ酢処理量に応じて苦味雑味や渋味刺激が上昇することも分かった(図7)。

このように味覚センサーを用いることで、もろみ脱臭による味の変化を捉えることが可能であることが明らかとなり、特に図6のようなデータは、今後の実証試験における脱臭もろみ酢の製造条件の効率化や品質指標への応用が期待できる。

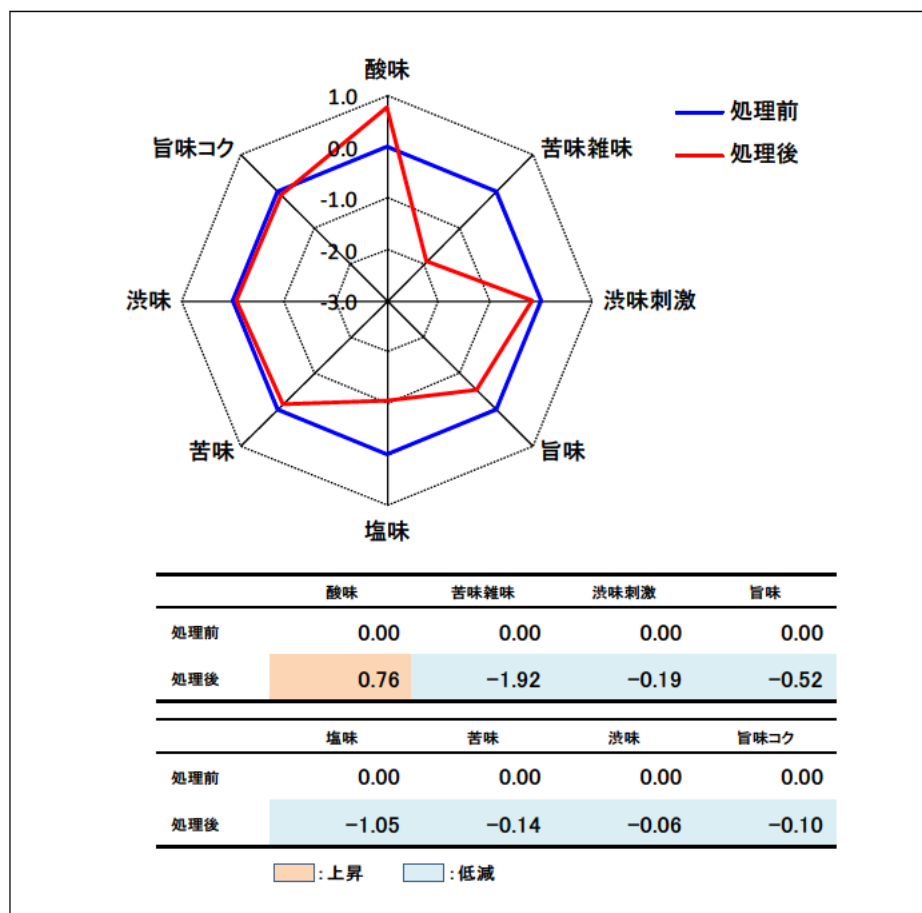


図6. 味覚センサーによる脱臭前後のもろみ酢の味分析結果

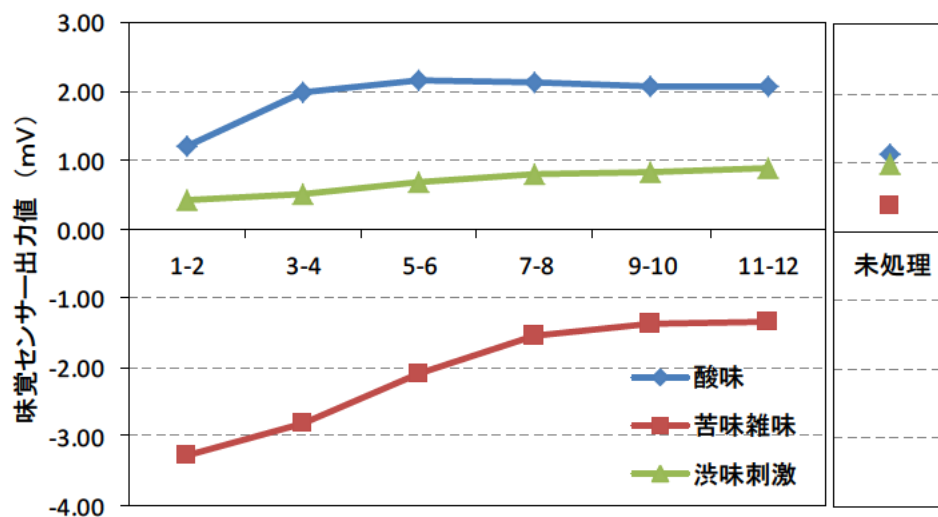


図7. カラムによる脱臭に伴うもろみ酢処理量の味への影響

縦軸: 味覚センサー出力値 (強度)、横軸: 1L 毎に回収した脱臭処理液 (単位: 倍量目)

③ヒト等官能試験および各種評価結果との相関解析

③-1 実験方法

(1) もろみ酢臭気の官能試験(臭気特性の評価)

試料は前項のサブテーマ①と同様な手法で処理した脱臭もろみ酢を用い、図8の通り、ガラス瓶に一定量加えた。脱臭もろみ酢には、サブテーマ①で同定した臭気物質の標準試薬をもろみ酢臭気物質の含有量に合わせて添加し、未処理のもろみ酢の臭気特性との関連性を評価した。

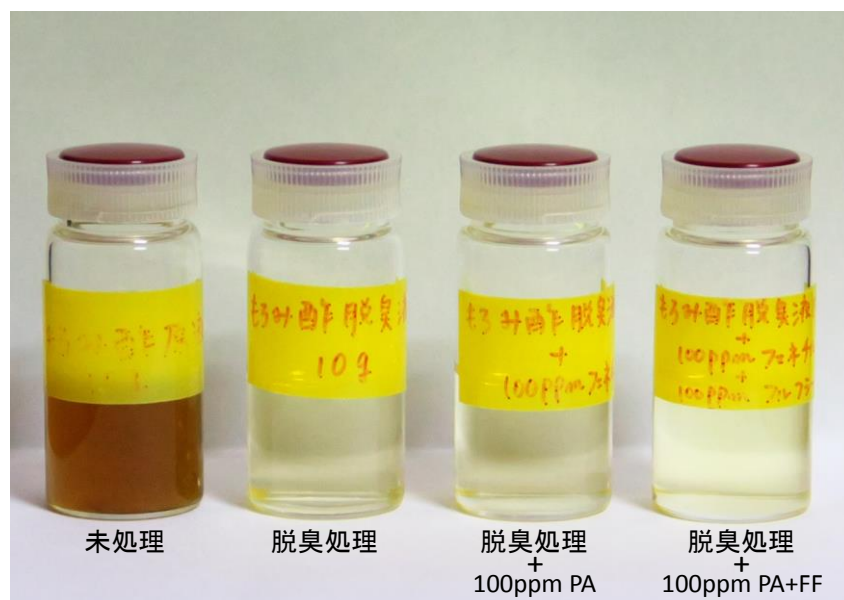


図8. もろみ酢臭気評価に係る官能試験試料

(2) もろみ酢臭気・味覚の官能試験(臭気や味の程度評価)

脱臭処理したもろみ酢について、図9の通り、臭気や味の程度を記した官能評価シートを用いて GC/MS や味覚センサーのデータとの関連性を評価した。具体的には、未処理のもろみ酢をベースに脱臭処理したもろみ酢を比較し、酸味や総評等の項目について 5 段階評価(例えば酸味では強いが 5 点、やや強いが 4 点となる)に点数をつけて臭気や味の程度を評価した。

●官能試験

氏名

サンプル: 脱臭処理もろみ酢について

未処理のもろみ酢と比較し、それぞれの味について味の程度を示した文言(強い、同等、弱い 等)に○をご記入下さい。また、コメント欄に気付いたこと、感じたことがありましたらご記入下さい。

	酸味	強い	やや強い	同等	やや弱い	弱い
1	コメント					
	苦味/渋味	強い	やや強い	同等	やや弱い	弱い
2	コメント					
	旨味	強い	やや強い	同等	やや弱い	弱い
3	コメント					
	濃厚さ・コク	強い	やや強い	同等	やや弱い	弱い
4	コメント					
	雑味 (ゴチャゴチャ感)	強い	やや強い	同等	やや弱い	弱い
5	コメント					
	におい	改善	やや改善	同等	やや悪い	悪い
6	コメント	変わったと思われるにおいの質や強度に関するコメントをお願いします。				
	総合	優	良	普通	やや劣	劣
7	コメント					

図9. もろみ酢臭気・味覚の官能試験シート

③-2 結果と考察

前項では、脱臭処理前後のもろみ酢を試料として用い、GC/MS や味覚センサーにより、臭気原因物質や味覚に関する評価方法の確立を目指した。ここでは、これら分析結果の整合性について官能試験を行って評価した。

まず、もろみ酢臭気の原因物質の一つとしてフェネチルアルコール(PA)について評価した。具体的には、もろみ酢と同含有の PA を脱臭もろみ酢に添加し、もろみ酢の特徴的な臭気が再現されるかどうか検証した。その結果、10 人程度で試験したところ、全ての被験者が PA を添加するともろみ酢様の臭気を感じるとの評価が得られた。これより、PA はもろみ酢臭気に大きく寄与する成分であることが示唆された。

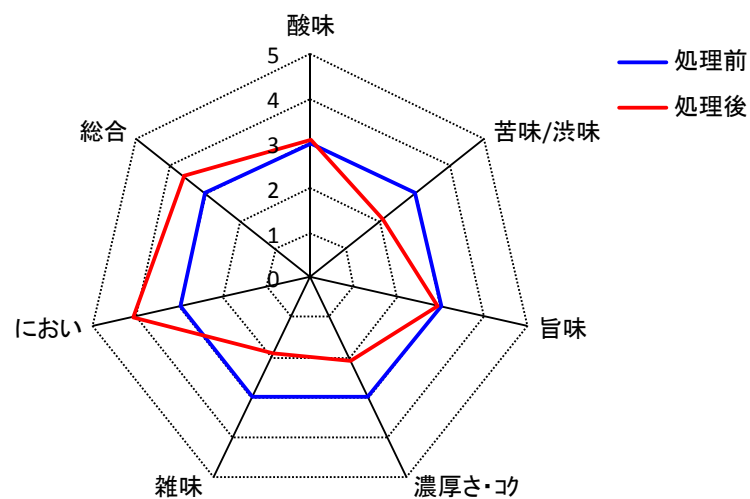
ただ、未処理のもろみ酢と比較すると、PA の添加で、もろみ酢様の臭気を感じるものの、もろみ酢の重い臭気は感じないとの評価もあった。そこで、もろみ酢の重い臭気に関与し得る臭気成分として、フルフラール(FF)も同定されていることから、PA と同量の FF も添加したところ、もろみ酢の重い臭気と類似した臭気であることがわかった。しかしながら、これら 2 成分以外にもろみ酢の脱臭処理量に応じて上昇する物質(処理量に応じて重い臭気と甘い臭気が増加)に関与する可能性が示唆された。

そこで、カラムで脱臭処理液を 40ml ずつ順次回収し、回収した各処理液を個別に分析した結果、新たに乳酸エチル、フルフリルアルコール、およびメチオノールの関与が示唆されたことから、FF や PA の試験同様に脱臭したもろみ酢にこれら臭気物質を添加して官能試験を行った。その結果、処理量に応じて胸に残るような重い臭気はメチオノール、フルフリルアルコールや乳酸エチルは甘い臭気との関連性が示唆された。

また、臭気や味の程度評価では、においは「やや改善」の評価となり(図10)、臭気がなくなっているあるいは低減しているとのコメントが多数であった。しかしながら、酸臭やチーズ様(発酵臭様、前項で同定したイソバレルアルデヒドやイソアミルアルコールの関与が示唆)の臭気を感じる被験者、逆にもろみ酢臭気を好む被験者もあった。

一方で、味覚に関しては、脱臭処理により、やや酸味を感じ、苦味や雑味(ゴチャゴチャした味の感覚)や濃厚さが低減したとの評価結果(図10)が得られ、味覚センサーでの結果(図6)と類似した結果となった。

総評としては普通より良よりの評価で、味が軽くなって飲みやすいとのコメントが多数を占めた。これらの官能試験データは、GC/MS や味覚センサー同様に、ラボスケールやパイロットスケール試験より得られた試作品を分析し、カラムにおける脱臭処理工程の効率化や製品の品質基準を見出すためのデータ取りへの活用に繋げた。



点数	5	4	3	2	1
酸味	強い	やや強い	同等	やや弱い	弱い
苦味/渋味	強い	やや強い	同等	やや弱い	弱い
旨味	強い	やや強い	同等	やや弱い	弱い
濃厚さ・コク	強い	やや強い	同等	やや弱い	弱い
雑味 (ゴチャゴチャ感)	強い	やや強い	同等	やや弱い	弱い
におい	改善	やや改善	同等	やや悪い	悪い
総合	優	良	普通	やや劣	劣

図10. 脱臭前後のもろみ酢臭気や味覚の官能試験結果

2. 独特の味や臭いの原因物質を除去する精製システムの構築

①カラムクロマトグラフィーによる原因物質の分離条件の検討(ラボスケール)

汎用的な樹脂素材(HP20)におけるもろみ酢臭気原因物質除去能は平成 25 年度で実施した。今年度は、さらに高効率に除去できる樹脂を1. で確立した評価法を指標に探索した。

①-1 実験方法

もろみ酢の脱臭処理も使用するダイヤイオン HP20 について、1. で確立した評価法を基に特性を明らかにするため、先ず脱臭処理速度(流速)による影響を調べた。方法は、図 11 の装置を用いて、エタノールで膨潤した HP20 樹脂をカラム($\phi 2\text{ cm} \times 10\text{ cm H}$)に 20ml 充填し、樹脂の 2 倍量のエタノールで洗浄後、10 倍量の純水を流して樹脂を水に置換した。

これにもろみ酢 530ml をペリスタポンプにて一定流速で流し、カラム出口より排出される処理液について、初めの 10ml を廃棄した後に、40ml 単位で 13 本回収した。処理条件として、ペリスタポンプの流速(1.0ml/分~6.7ml/分)を変え、回収した処理液を GC/MS および味覚センサーを用いて分析し、樹脂の性能を評価した。

また、もろみ酢の臭気原因物質を高効率に除去する条件を見出すために、ダイヤイオン HP20 とは別の合成吸着剤を用いて検討した。合成吸着剤は、ダイヤイオン HP21、セパビーズ SP70 を用い、上記同様な手法で樹脂の違いによる脱臭処理能を評価した。さらに、樹脂の再生利用についても検証した。

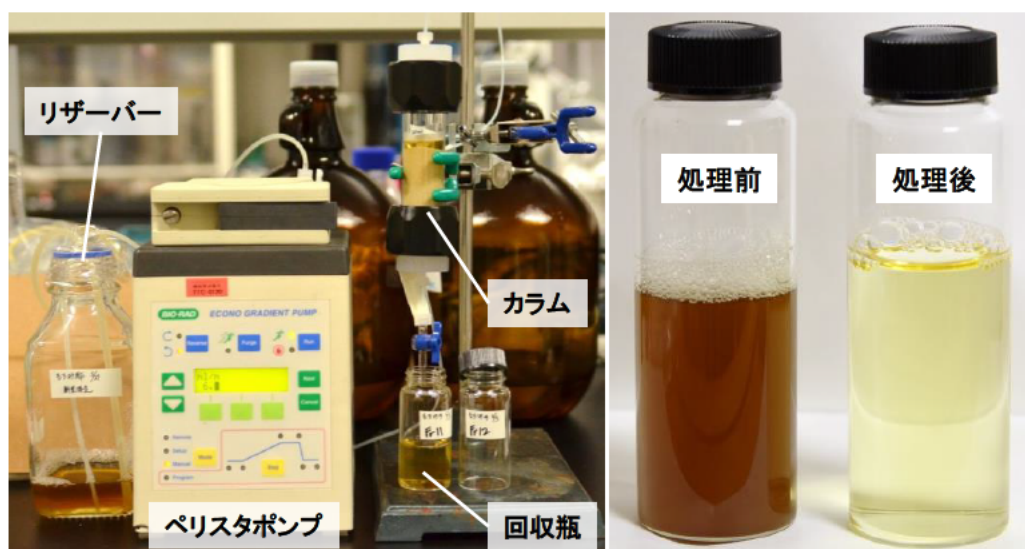


図11. ラボスケールでの検討に用いたもろみ酢脱臭処理装置

②-2 結果と考察

もろみ酢の脱臭処理能を把握するため、先ず処理速度の影響を調べたところ、図 12 の通り、流速に応じて臭気物質であるフルフラールやフェネチルアルコールの数値が上昇することがわかった。図 12 は、40ml 毎に順次回収した処理液を分析した結果で、樹脂の容積に対し、1-2 倍量処理した 40ml、3-4 倍量処理した 40ml のように、最終的には 25-26 倍量処理した 40ml までを回収し、分析試料に用いた。

この結果の数値を基に、樹脂の容積(容量)に対する処理量に応じて上昇する臭気物質を算出した結果が図 13 である。また、実際に樹脂の 10 倍量処理時の脱臭もろみ酢の臭気物質を分析したところ、図 13 の算出結果とほぼ一致することが確認できた。但し、もろみ酢に含まれるフルフラール濃度によって数値が変動することも示唆され、数値の管理には注意を要することも見えてきた。

具体的には、HP 樹脂において、もろみ酢のフルフラール含量が 15ppm 程度の場合は 10 倍量の処理で<1ppm まで処理できるが、もろみ酢のフルフラール含量が 20ppm 以上含まれるデータからは 10 倍量処理で 1-2ppm 程度にまで処理能が低減した。一方、もろみ酢に含まれるフェネチルアルコール含量は 65-145ppm と濃度幅があるが、この範囲での濃度幅による処理能の顕著な変動は見られなかった。40ml 毎に順次回収した処理液について、官能試験をした結果では、フルフラール含量が 1ppm

を超える処理液はもろみ酢の特徴臭気(甘い臭気と胸に残るような重い臭気)があることが示唆されたことから、フルフラール含量を<1ppmに抑えることが求められる。ちなみに、フルフラール含量が21.8ppm検出されたもろみ酢を原料に脱臭処理(10倍量)した結果では、流速1.0ml/minでも1ppmを超えることが確認されたので注意が必要である(図14)。

脱臭処理量に応じて上昇する臭気は、「甘い臭気と胸に残るような重い臭気」の特徴があり、脱臭もろみ酢の用途によってはプラスの効果期待できる。例えば、黒糖等とブレンドしたドリンクとして展開した場合、甘い臭気は糖分低減に寄与、重い臭気は味わいに奥行きを与える可能性が期待できる。次に、脱臭処理速度の影響について、味覚センサーにより味を分析した結果、昨年度の結果同様に、処理量に応じて、特に苦味雑味は上昇するものの、処理速度による味への顕著な影響はないことがわかった(図15)。

さらに、実際に樹脂の10倍量処理時の脱臭もろみ酢について、流速を変えて試作した脱臭もろみ酢でも同様な結果であった(図16)。

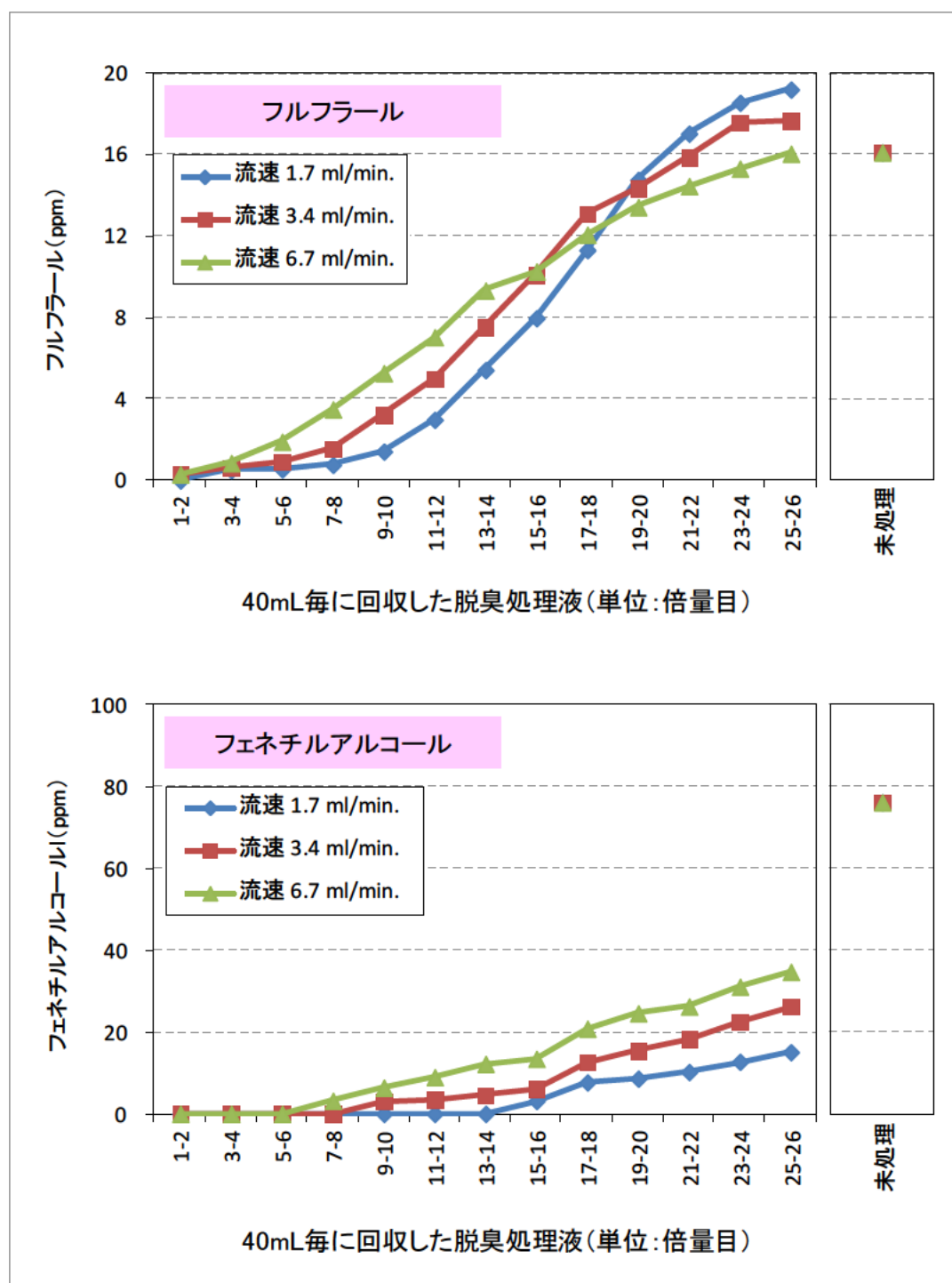


図 1 2. 脱臭処理速度によるもろみ酢臭気物質への影響(1)

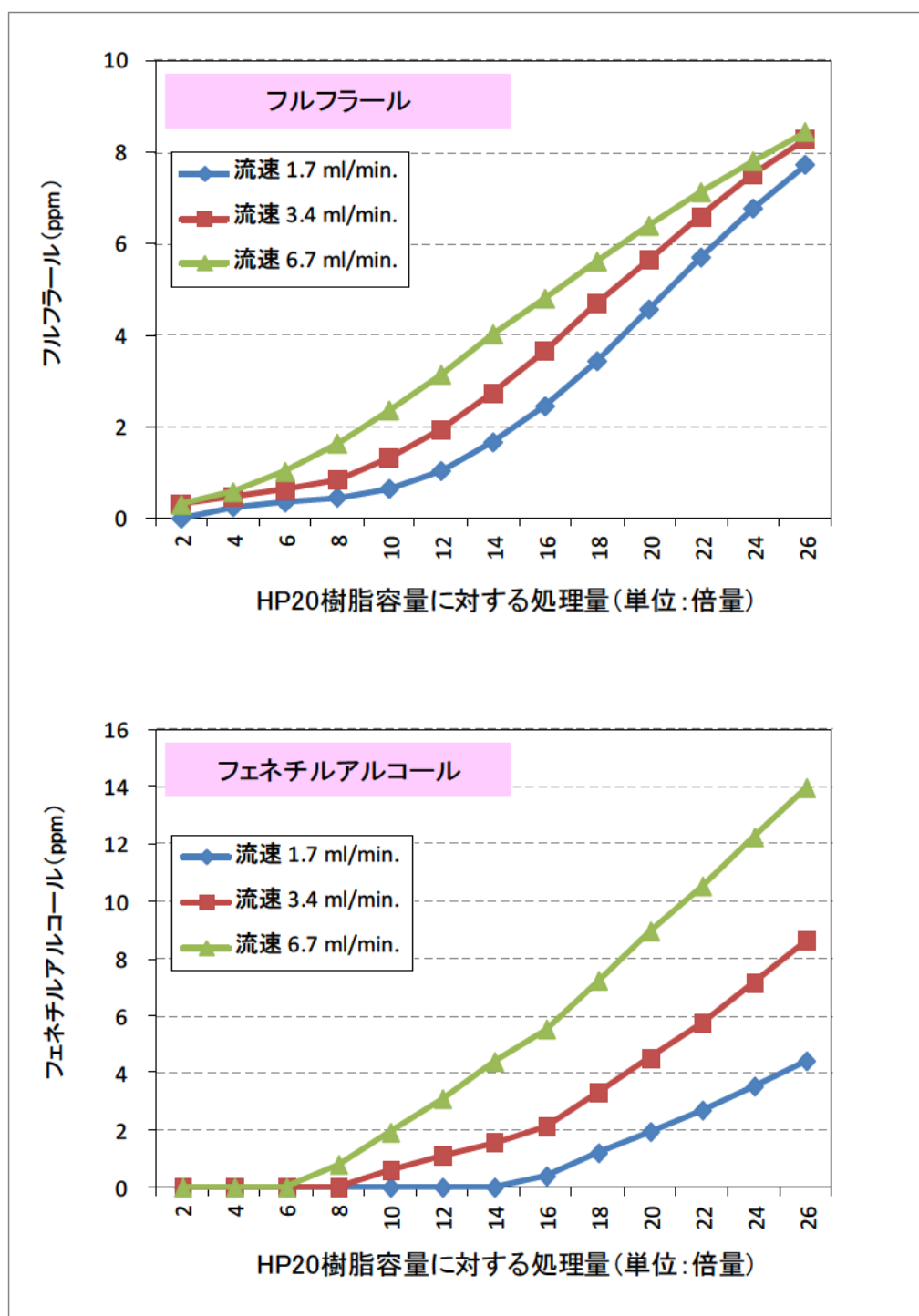


図 1 3. 脱臭処理速度によるもろみ酢臭気物質への影響(2)

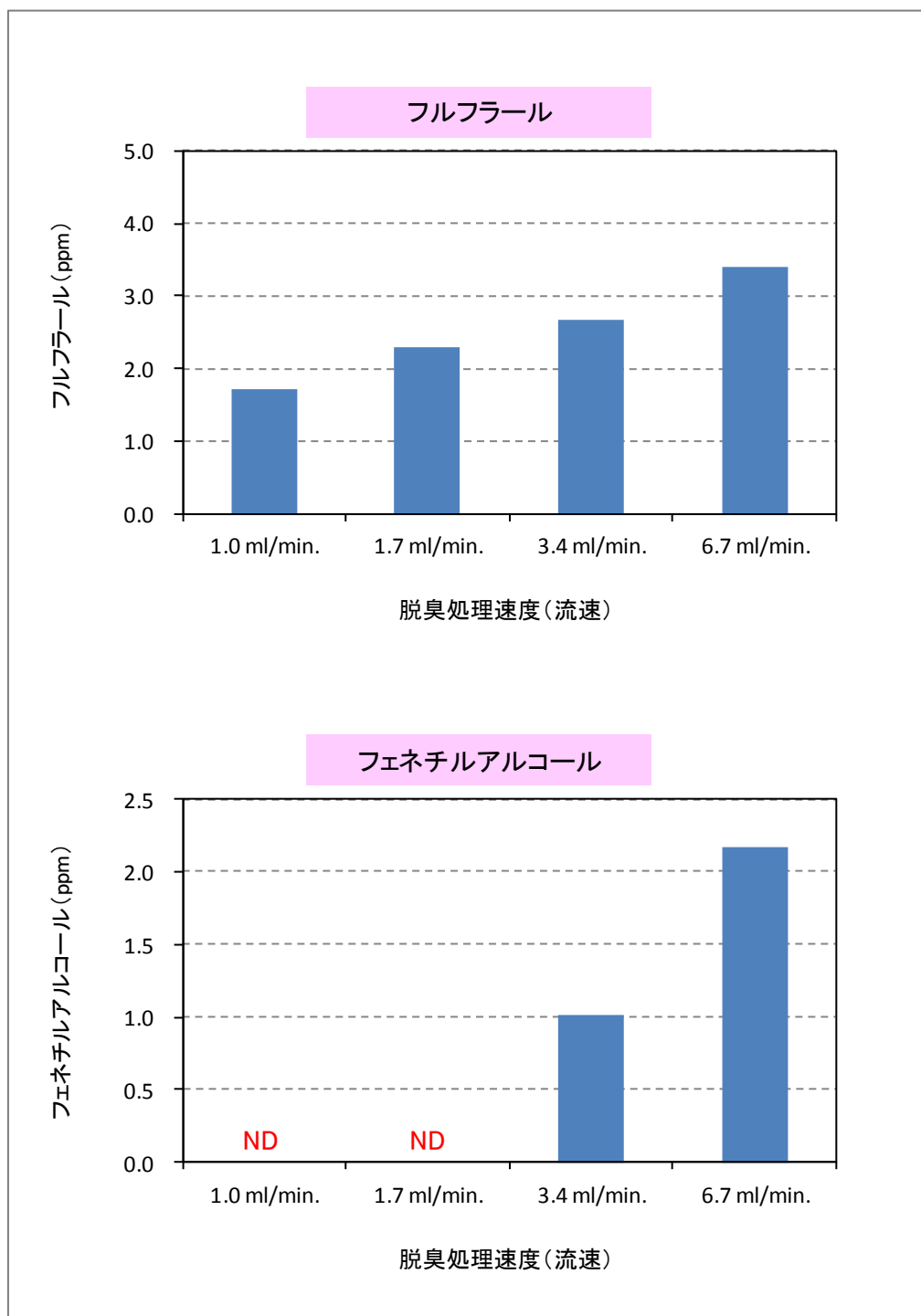


図 1 4. 脱臭処理速度によるもろみ酢臭気物質への影響 (3)

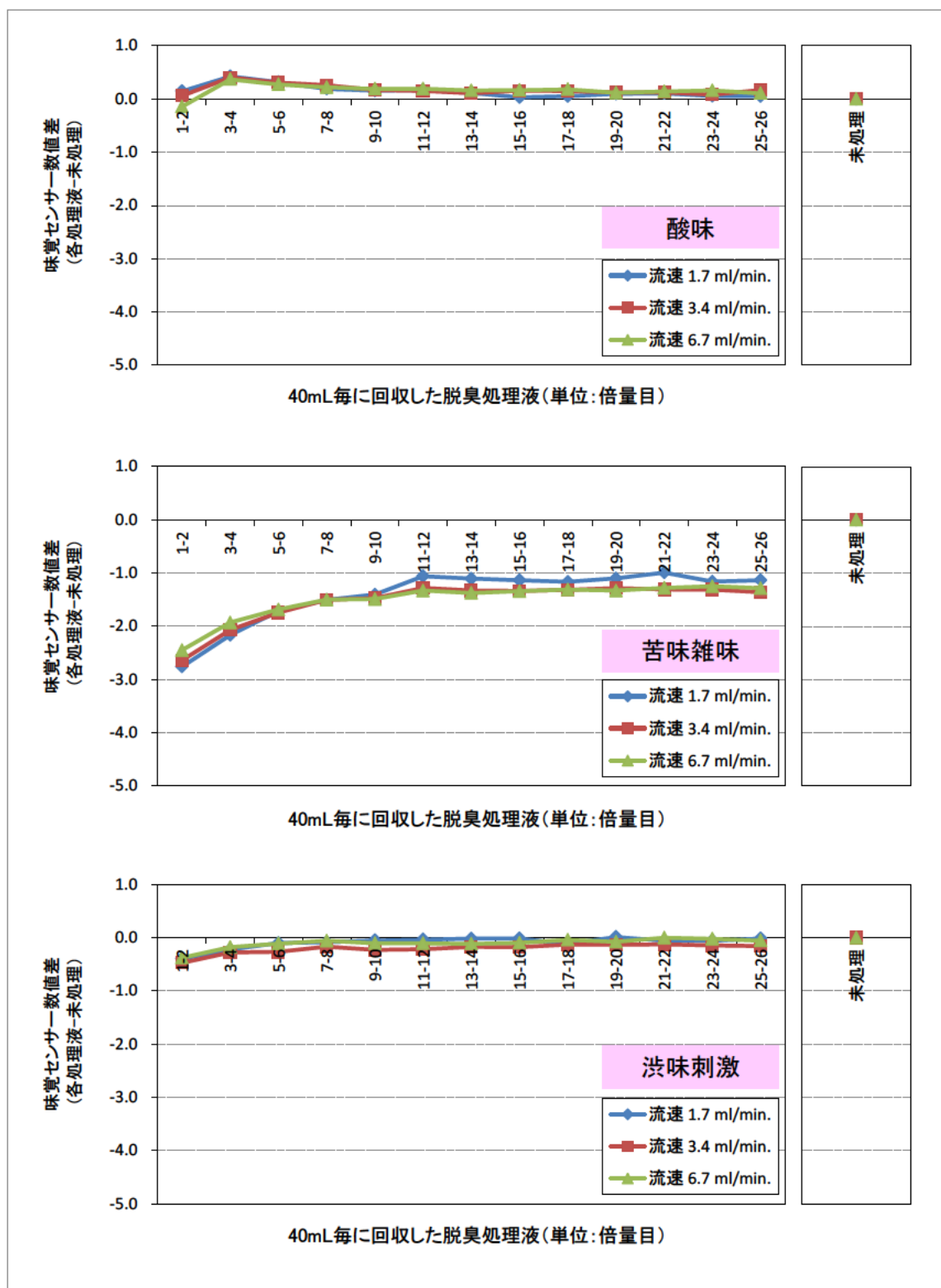


図 15. 脱臭処理速度による味覚への影響(1)

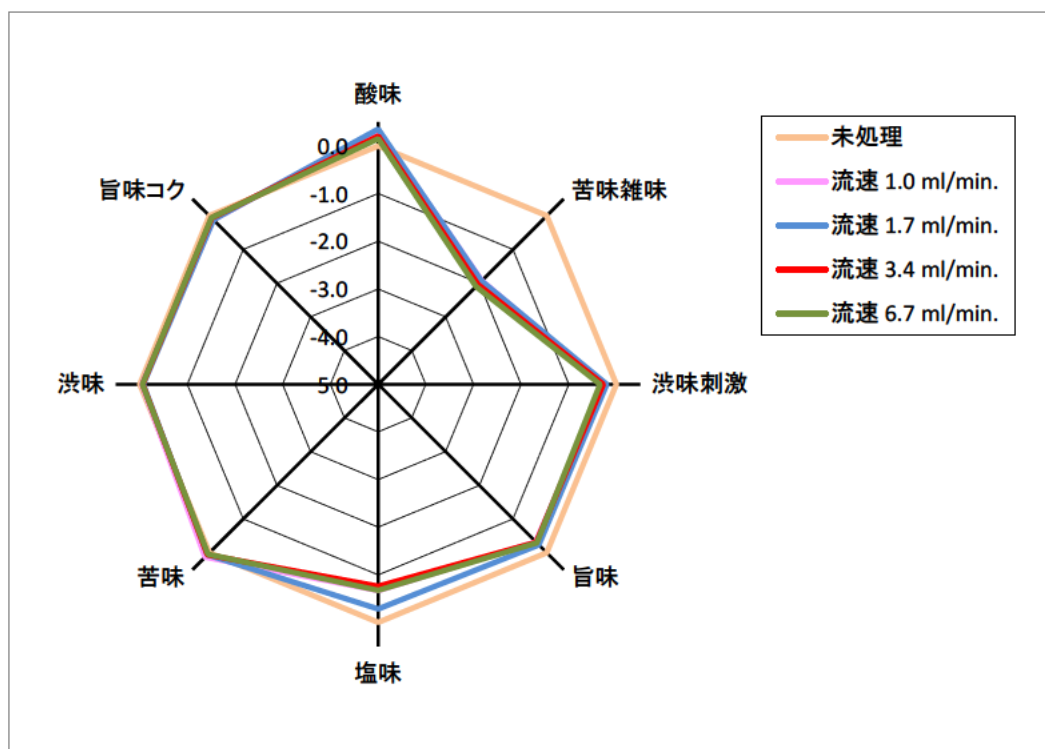


図 16. 脱臭処理速度による味覚への影響(2)

前項では、脱臭処理速度による HP20 樹脂の性能を評価した。ここでは、HP20 樹脂以外の合成吸着剤の性能を評価し、既存の HP20 樹脂と比較した。樹脂は、HP21 と SP70 を用いた。HP20 も含め両者は、多孔性構造を持ち疎水性相互作用により主に有機物の分離精製に用いられる樹脂で、HP20 と比較して、HP21 は細孔径が小さい特徴、SP70 はさらに細孔径が小さい(HP シリーズが大きな細孔を持つのに対し中程度の細孔径を持つ)特徴を有する。これらの樹脂の性能を比較した結果、臭気物質の除去能に関しては、SP70 のフルフラール除去能が、他の樹脂と比較して、やや高いことがわかった(図 17)。

一方、HP21 はフェネチルアルコール除去能が HP20 より劣ることがわかった。官能的にも SP70 では、HP20 と比較して、処理量に応じて上昇する「甘い臭気と胸に残るような重い臭気」の除去能が高く、SP70 で 14 倍量の処理量までは好ましいという結果に対し、HP20 では 12 倍量までが好ましいという結果であった。SP70 の臭気物質除去能は、HP20 と比較して、やや高い程度の評価であったことから、コスト面から使用する樹脂は HP20 が望ましいことがわかった。官能的に好ましくないと評価された処理量は、SP70 では 18 倍量、HP20 では 16 倍量であった(日頃よりもろみ酢を好んで飲用している被験者を除く)。好ましくないと処理量の脱臭もろみ酢で共通することは、フルフラール含量が 1.5ppm 付近であり、好ましいかどうかの判断が難しいと思われる濃度は 1ppm を若干超える濃度であった。

次に、三点識別法による官能試験を行い、試料は 10 倍量まで処理した脱臭もろみ酢(フルフラール 0.63ppm)と 20 倍量まで処理した脱臭もろみ酢(フルフラール 1.70ppm)を用い、臭いを嗅いで識別可能かどうか試験した。6 回の繰返し試験の結果、6 回とも識別できた被験者は 6 名中 2 名で、臭いの嗅ぎ分けは一般人には難しいものと思われる。

しかしながら、識別できる被験者の存在を含め、前述の通り、樹脂容積に対して処理量の異なるもろみ酢を、処理量の少ない脱臭もろみ酢から順次臭いを嗅いで、「好ましい」処理量について評価した結果を加味すると、フルフラール 1.5ppm 付近が脱臭もろみ酢の品質を決める指標の一つになると判断した。

一方、味覚センサーによる分析結果から、未処理と比較して、どの樹脂も同様な変化を示し、もろみ酢に対し類似した処理能をもつことが示唆された(図 18)。

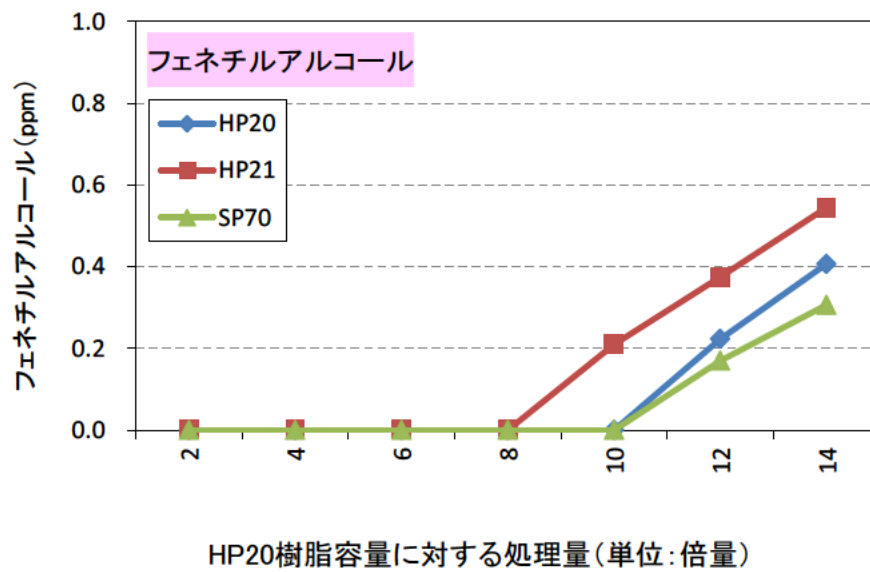
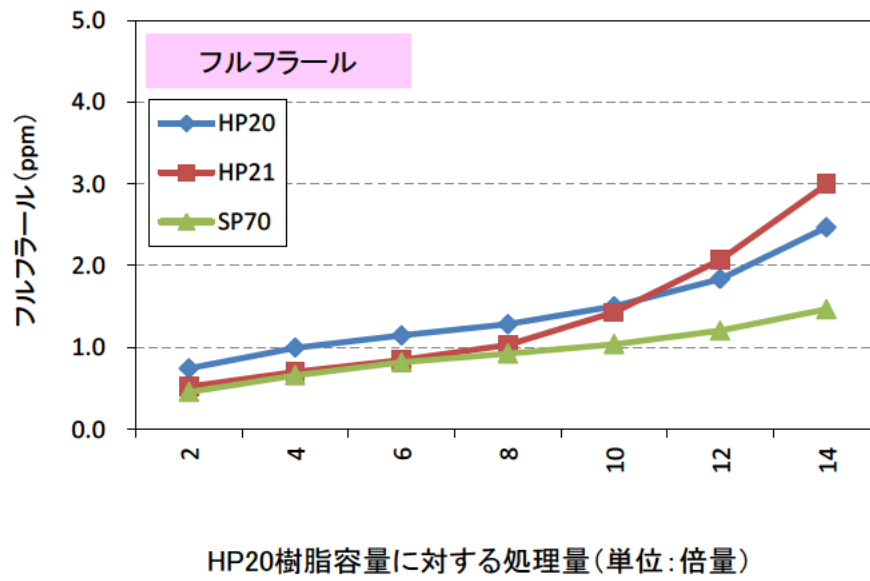


図17. 樹脂によるもろみ酢臭気物質への影響

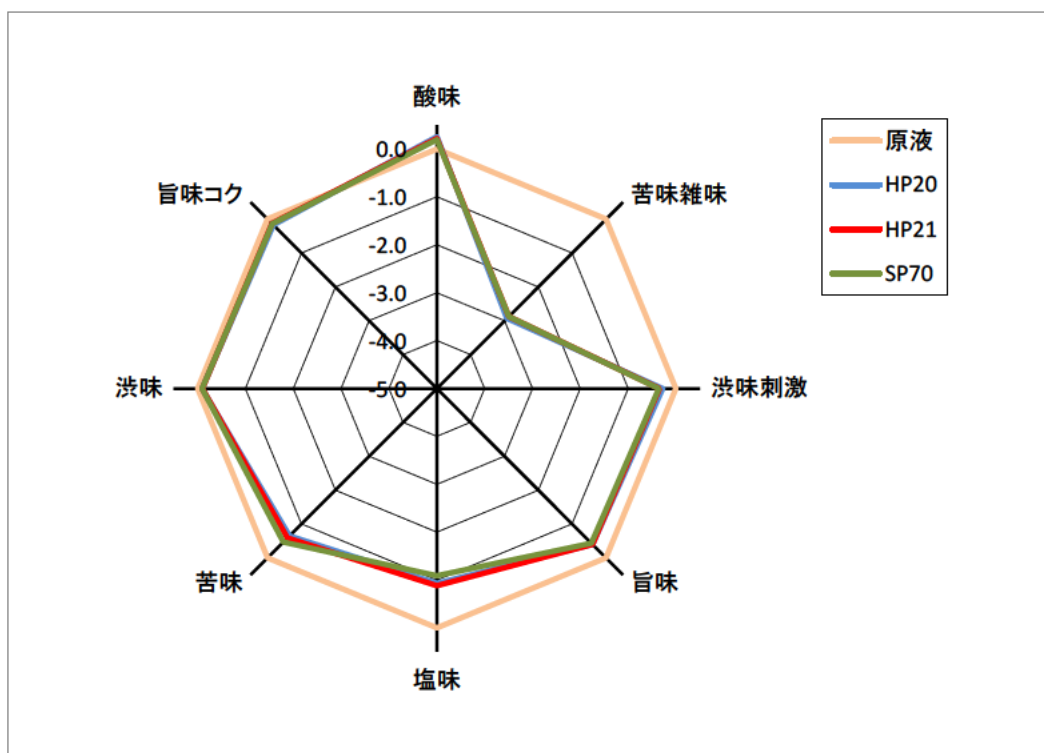


図18. 樹脂による味覚への影響

続いて、脱臭処理に用いる樹脂は、再生利用回数によって、製造コストに大きな影響を与える。そこで、もろみ酢の臭気物質を指標に、樹脂の再生利用回数による影響を評価した。樹脂容積に対し12倍量のもろみ酢を処理し、脱臭処理後の樹脂の洗浄については、75%エタノールを樹脂の2倍量流して洗浄し、5倍量の純水を流して洗浄・置換した。このような操作を10回繰り返した。その結果、図19の通り、10回の樹脂の再生利用による、フルフラールの顕著な変化は見られなかった。

一方、フェネチルアルコールは、2回目以降より検出されたが、再生回数に応じたフェネチルアルコールの上昇はこれ以降見られないことや、品質に影響を与える濃度ではないことから、少なくとも10回以上は再生利用可能であることがわかった。

また、洗浄に用いるエタノール濃度により臭気物質の数値が変化することから、洗浄の際は使用する溶剤や濃度には注意する必要がある(図20)。

以上、このような樹脂の特性を勘案し、スケールアップ試験を実施した。

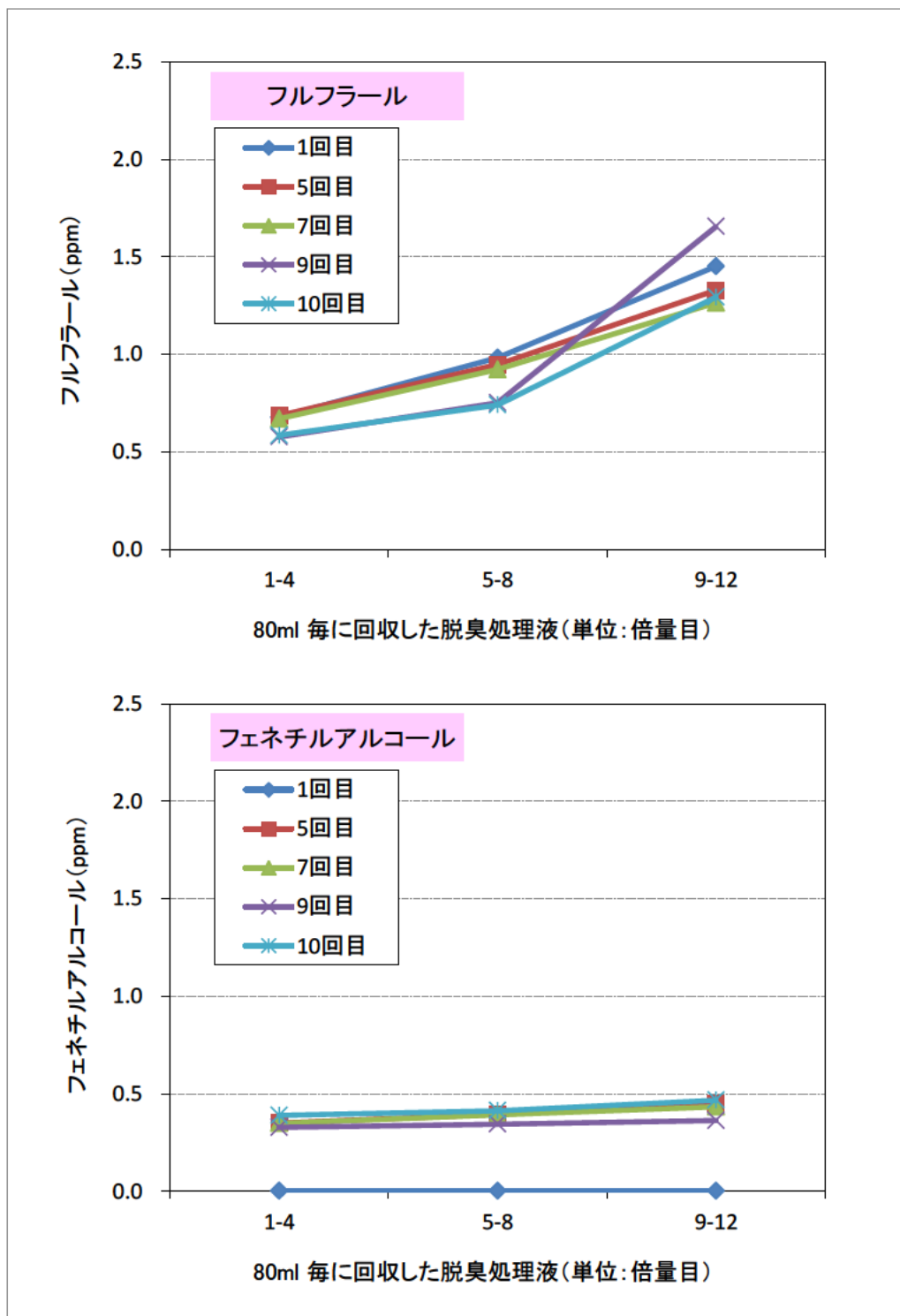


図19. 樹脂再生利用回数による臭気物質への影響

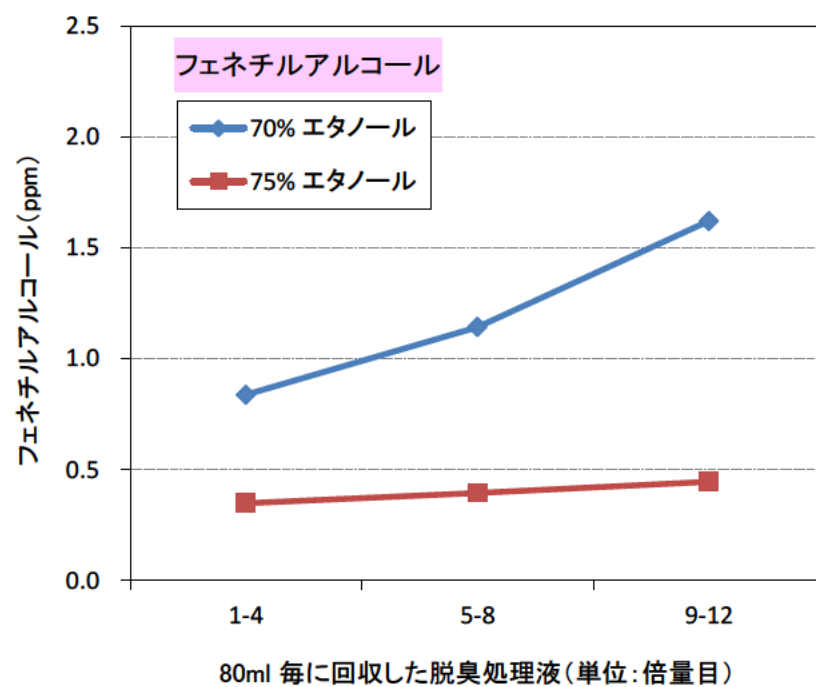
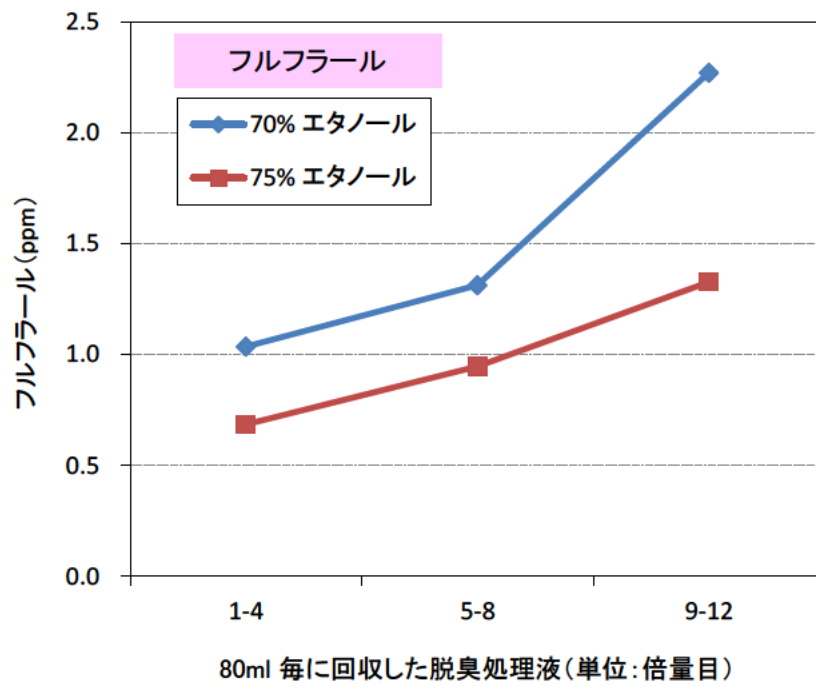


図20. 樹脂再生利用に係る洗浄用溶剤濃度による臭気物質への影響

②クロマト分離システムの構築

平成 25 年度に引き続き、2. ①カラムクロマトグラフィーによる原因物質の分離条件の検討のラボスケールでの検討結果をふまえてスケールアップを試験し、結果得られる精製もろみ酢を1. で確立する評価技術により検証した。

②-1 実験方法

ラボスケールで実施するカラムクロマトグラフィーにより得られた知見をもとに、クロマト分離システムの設計およびその構築を実施する。クロマト分離における特徴は、移動相に用いる溶出液等により、分離出発前の濃度よりも希釈され、その体積が大きくなることが挙げられる。精製により機能性成分が希釈された溶液は、その後、濃縮の操作を行い、適当な濃度になるまで必要に応じて加熱し体積を減らす必要がある。本研究項目では、この濃縮工程の効率化も含めて検討し、パイロットスケールのクロマト分離システムを構築する。

②-2 実験結果

カラムによる脱臭 テストプラント

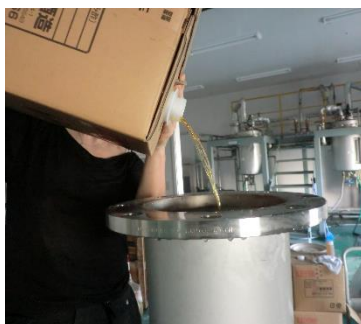
・カラムサイズのスケールアップにおいて懸念される課題の抽出



洗 浄



洗 浄



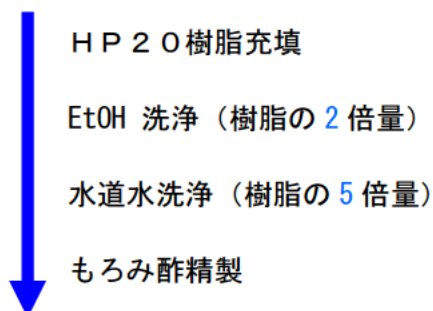
原液投入



回 収

図21. クロマト分離システムの設計および構築

【処理工程】



- 作業重量および操作性に難
- 洗浄等溶液置換時の発泡
- 樹脂量ともろみ酢処理量の検討

工程上の課題解決および精製もろみ酢の品質を検討
さらに樹脂量を増やしながらかスケールアップを実施

図22. クロマト分離システムの処理工程

新里酒造より提供を受けた「もろみ酢」を原料とし、活性化したカラム充填剤（ダイヤイオンHP-20）に臭気の原因物質を吸着させて通液し、ほぼ無臭無色の精製もろみ酢が得られることが見出された。

②-3 今後に向けて

ラボスケールの方法を引き継ぎながら、ラボスケールとの比較及び改善を行った。200L 規模の精製処理を実施し、同時に同条件（原料：新里酒造もろみ酢、樹脂：HP20、アルコール：80%EtOH、水：西崎工場水道水、流速：SV3（ラボスケール流速：1.0ml/min に相当））でラボスケールでも比較検証を行った。その結果、ラボスケールによる顕著な違いは認められなかった。図 23 の通り、カラム処理後の各フラクションの臭気分析等の結果から、10 倍量までは十分に風味改善効果が見られた。

回収した各フラクションの処理液を等量ずつ混合した液（10 倍量処理液）について、フルフラール含量は、ラボスケールで 1.17ppm、実証スケールで 1.11ppm であった。フェネチルアルコールは両者ともに検出限界値以下であった。未処理のもろみ酢では、フルフラール 28.5ppm、フェネチルアルコール 138ppm であり、大幅に臭気物質を低減することができた。

また、味覚センサーや官能試験での結果からも、200L スケールアップにおいても、これまで通りの特徴として、苦味や雑味が低減し、味わいや風味が改善することがわかった（図 24）。

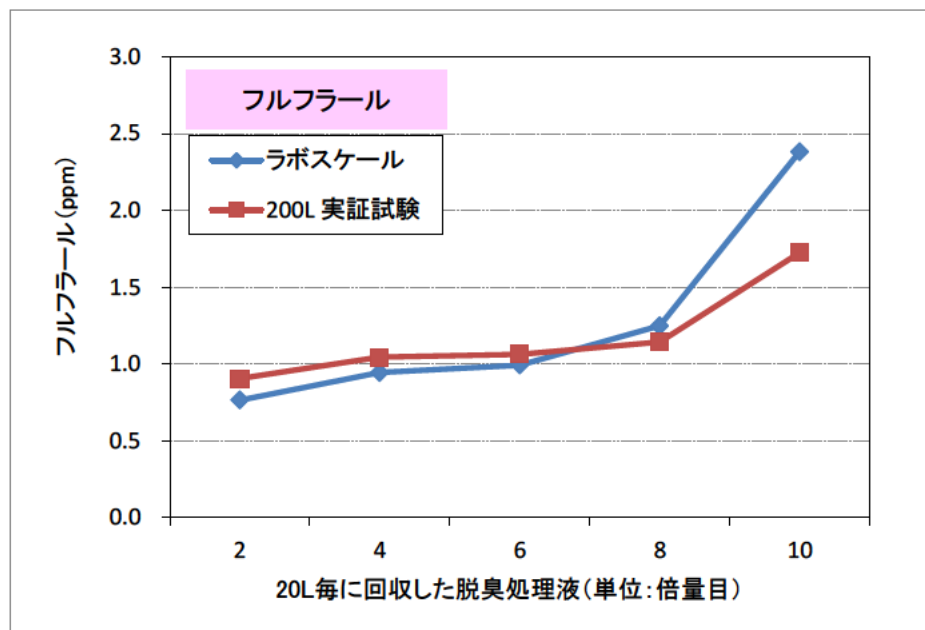


図 2 3. 実証試験における精製もろみ酢の臭気分析結果

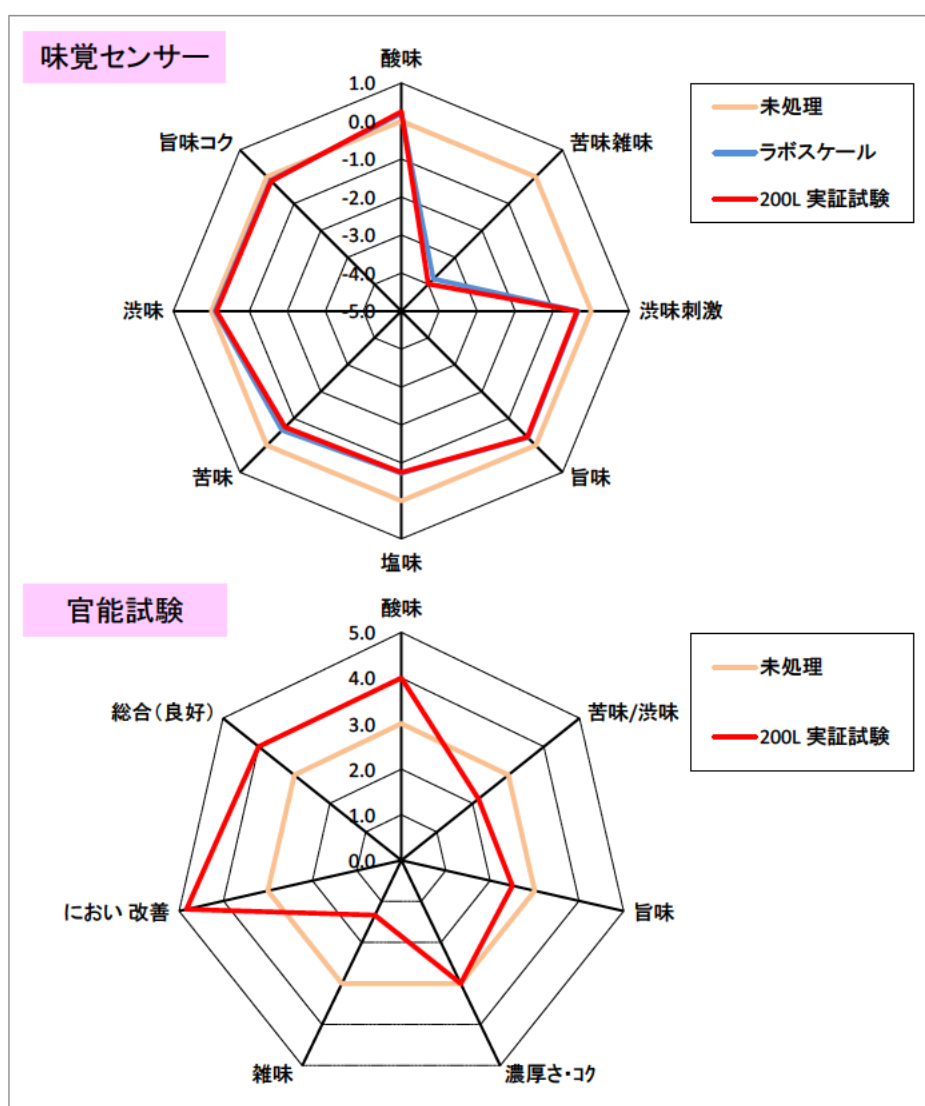


図 2 4. 実証試験における精製もろみ酢の味覚分析および官能試験結果

これらの結果および前項のラボスケールでの検討結果をもとに、フェネチルアルコール及びフルフラールを指標とした精製もろみ酢の暫定基準は、1～1.4ppm 程度とするのが妥当と考え、引き続き官能評価により基準を決定した。

その後、コスト低減のためのアルコールの種類の選定、樹脂(HP20)の洗浄方法を確定し、大量生産化に向けたカラム及び設備等を含む生産工場の規模の検討を行った。特に、コスト低減のためのアルコールの選定については、県外の日本アルコール産業株式会社及び日本錬水株式会社へ打診を行った。その結果、先方からは、以下の条件を提示された。

1)製品規格:

事業法アルコールは、使用許可届け出をすれば、無税となり安価な購入が可能となる。ただし、購入、使用、在庫管理等が義務付けられ立ち入り検査も実施される。同社の事業法アルコールの取り扱い製品規格は、①95度1級 ②99度1級 がある。

2)荷姿:

1tコンテナ(1000L)、ドラム缶(200L)、ガロン缶(18L) の3つの荷姿がある。

3)購入数量:

1回の購入数量、合わせて1年間の購入数量、取引量によって、価格も異なってくるため、使用する規模、工場の規模によって金額の変動がある。

詳細の金額については、「⑤脱臭泡盛もろみ粕の蒸留効率の改善」の「⑤-3 減圧蒸留による脱臭泡盛もろみ粕およびもろみ酢の脱臭処理に係るコストの算出」にて、記載する。

また、沖縄県内のステンレスメーカーへパイロットスケールのクロマト分離システムの装置の設計を行い、実際に製造を行う際に必要な製品化のコストを割り出した。

さらに、県内の泡盛酒造メーカーへのヒアリングを行い、パイロットスケールの導入に向けた調査を実施した。泡盛酒造メーカー及びもろみ酢メーカー数社から打診があり、本格的な製造に向けて工場を確保しながら、本生産まで行っていく予定である。

③膜分離システムを用いた原因物質の選択的除去の検討

平成 25 年度の検討の結果でカラム分離では除去できない成分を膜分離で除去できることが明らかになったことを受け、カラム分離と膜分離を組み合わせることさらに高度な風味改善が可能かどうか検討し、1. で確立する評価法により検証した。

膜分離による効果検証の過程で活性炭を用いることの有効性を見出し、膜分離をカラム分離の前処理と位置付け、活性炭カラムによる効果を評価し、活性炭カラム単体での風味改善効果を明らかにした。

さらに、樹脂素材を用いたカラムの前段において直列で処理を行うことで、風味改善効果およびコスト低減の可能性を明らかにした。

カラム前段に膜分離を配置し、精製もろみ酢の精製度向上、カラム負荷の低減効果について検討した。使用した膜は平成 25 年度において実績のあった日本ポール社 K100 および活性炭フィルターを用いた。それぞれの膜処理後の試料およびその試料を合成吸着剤 (HP20) カラムに供した試料のタンパク質量を BCA protein Assay Kit を用いて評価した。

<K100 膜処理および HP20 カラム処理>

膜 : K100 (22cm²)

もろみ酢 : 新里酒造

膜透過流速 : 76LMT (約 2.8mL/22cm²/min)

処理量 : 約 350mL

HP20 カラム (Φ1.3cm×4.14cm)

樹脂量 : 5.5mL (Φ2cm で樹脂 20mL に対して、0.65×0.65×0.65 倍)

流速 : SV3 (0.275mL/min) ※但し、流量が安定して制御できず実質は SV5 程度となった。

分取 : Fr. 1 (1~4 倍量) : 22mL/45min

Fr. 2 (5~8 倍量) : 22mL/50min

Fr. 3 (9~12 倍量) : 22mL/55min

Fr. 4 (13~16 倍量) : 22mL/55min

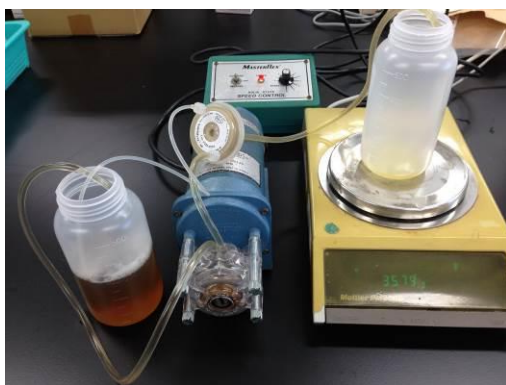


図 2 5 K100 を用いた膜処理



図 2 6 合成吸着剤カラム処理

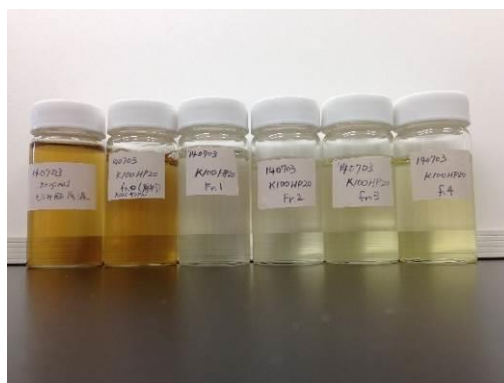


図 2 7 原液、K100 処理試料、カラム処理分画

※K100 試料は原液と同様にもろみ酢臭が残っていたが、Fr. 1、Fr. 2 はほとんど感じら

れなかった。Fr. 3、4は少しもろみ酢が感じられた。

<活性炭膜処理および HP20 カラム処理>

膜：活性炭フィルター（AKSJ Lot. C604-6993（22cm²）※活性炭および珪藻土から成る）

もろみ酢：新里酒造

膜透過流速：平均 52.9LMT（約 1.9mL/22cm²/min）

処理量：約 260mL

HP20 カラム（Φ2cm）

樹脂量：20mL（in EtOH）⇒ Φ2cm×6.4cm in EtOH

流速：SV3（1mL/min）

分取：20mL/fr.

Fr. 1 : 1.00mL/min

Fr. 2 : 1.18mL/min

Fr. 3 : 0.87mL/min

Fr. 4 : 1.67mL/min

Fr. 5 : 1.18mL/min

Fr. 6 : 1.67mL/min

Fr. 7 : 1.11mL/min

Fr. 8 : 0.87mL/min

Fr. 9 : 0.91mL/min

Fr. 10 : 1.67mL/min

<BCA protein Assay Kit によるタンパク量の定量>

標準試料：BSA（2mg/mL：Lot. 140610）

吸光度波長：562nm（JASCO V-550, UV/VIS Spectrophotometer）

合成吸着樹脂カラムに対する負荷低減の指標として、各膜処理におけるタンパク質量の除去の程度を評価した結果、活性炭膜処理の効果が認められた。

表 5 K100 膜処理および活性炭膜処理の効果（タンパク質量評価）

	タンパク質量(mg/mL)		除去率
	7月3日	9月10日	
原液	12.78	13.11	
K100		12.79	2.5%
活性炭	8.59		32.8%

<臭気成分分析>

※GC/MS による当該分析はトロピカルテクノプラス社が実施。

活性炭膜処理単独でもフルフラール、フェネチルアルコールの顕著な低減効果が認められた。

表6 臭気成分分析

	酢酸エチル EtAc	フルフラール FuFr	ベンズアルデヒド BzAd	こはく酸ジエチル dEtSu	フェネチル アルコール PhAl
Fr2	0.02	0.64	ND	ND	ND
Fr4	0.02	0.98	ND	ND	ND
Fr6	0.03	1.07	ND	ND	ND
Fr8	0.03	1.04	ND	ND	ND
Fr10	0.03	1.13	ND	ND	ND
活性炭膜	0.38	4.65	ND	0.19	22.44
原液	0.68	19.87	0.16	0.45	106.20

活性炭膜処理により、タンパク質量および臭気成分の低減効果が認められたことから、前処理として活性炭を活用することにより合成吸着樹脂カラムへの負担を低減し、合成吸着樹脂カラムでの処理量の増加、コスト低減の可能性が示唆された。

<活性炭カラム処理の検討>

合成吸着樹脂カラムの前段に活性炭カラムを配する効果が見出されたことから、活性炭カラムの処理効果を臭気およびタンパク質量により評価した。フラクションは、3 倍量を 1 フラクションとして分取した。

活性炭：CAL（カルゴンカーボンジャパン社）20mL ※前処理：イオン交換水 250mL 通液

活性炭量：20mL (in water) ⇒ Φ2cm×6.4cm in water

流速：SV3 (1mL/min)

分取：60mL/fr.

Fr.1	60g	1.18mL/min
Fr.2	60g	1.09mL/min
Fr.3	60g	1.15mL/min
Fr.4	60g	1.13mL/min
Fr.5	60g	1.13mL/min
Fr.6	60g	0.97mL/min
Fr.7	60g	1.02mL/min
Fr.8	60g	1.02mL/min
Fr.9	60g	1.02mL/min

※計 27 倍量を分取

表7 各種臭気およびタンパク質量一覧

	酢酸エチル EtAc	フルフラール FuFr	ベンズアルデヒド BzAd	こはく酸ジエチル dEtSu	フェネチルアルコール PhAl	タンパク質量 (mg/mL)
原液 0	0.88	16.53	0.06	0.36	135.12	13.12
Fr 1	0.02	ND	ND	ND	0.4	3.12
Fr 2	0.17	0.5	ND	0.007	1.6	6.91
Fr 3	0.37	0.8	ND	0.023	4.7	9.53
Fr 4	0.53	1.2	ND	0.046	11.1	10.31
Fr 5	0.63	1.6	ND	0.059	15.8	10.44
Fr 6	0.61	1.7	ND	0.070	17.1	10.53
Fr 7	0.69	2.7	0.002	0.091	26.1	10.71
Fr 8	0.71	3.2	0.001	0.113	32.2	11.49
Fr 9	0.71	4.0	0.002	0.151	44.4	11.59

※グラフ横軸:Fr の番号(1 フラクションあたり 3 倍量を分取)

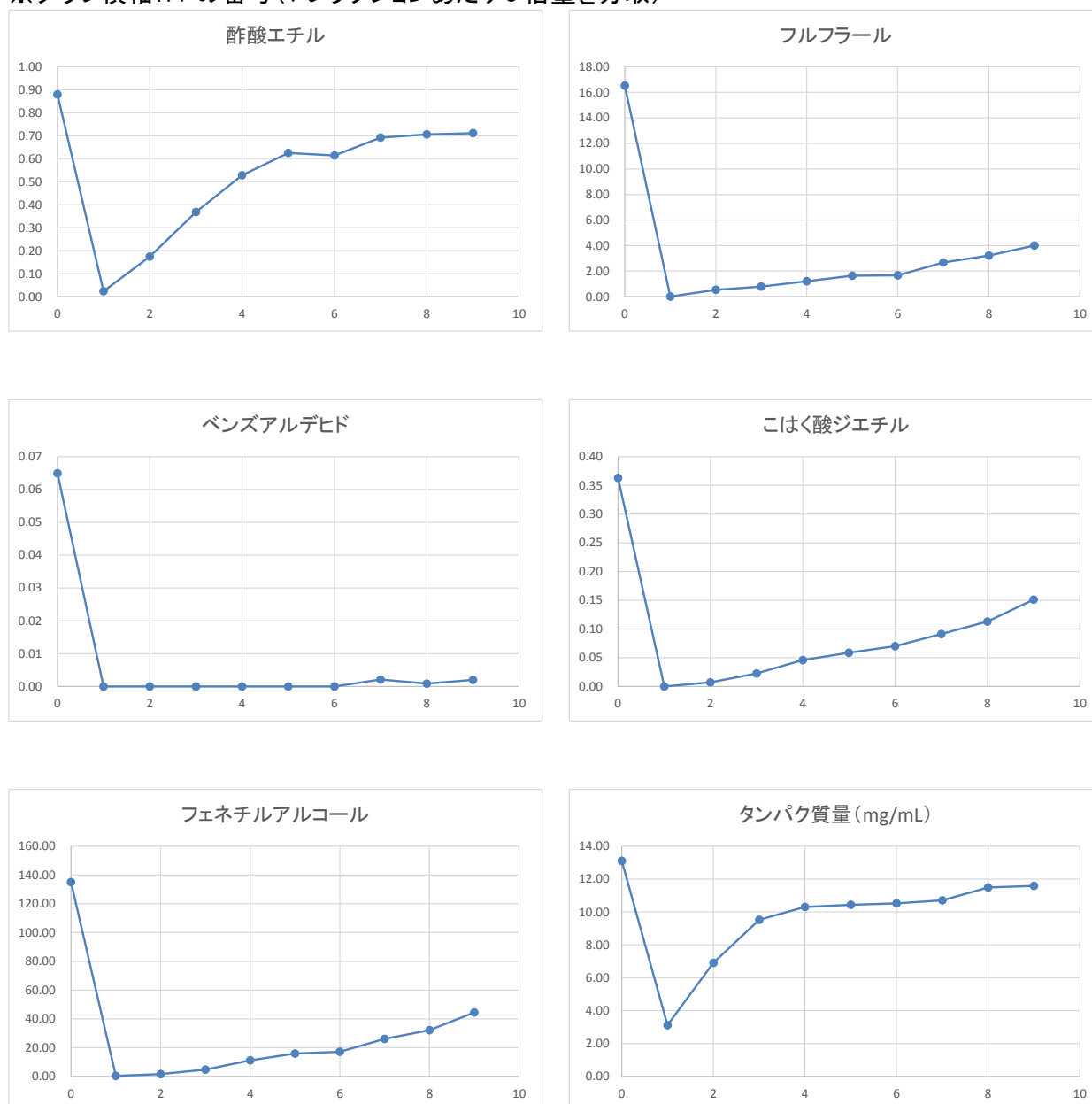


図 2 8 性炭カラムの処理効果を臭気およびタンパク質量の評価結果グラフ

臭気成分として特に着目している「フルフラール」や「フェネチルアルコール」においては、27 倍量まで処理した画分においても、徐々にその効果は落ちるものの低減効果が認められた。一方、タンパク質量においては、フラクション 3、4(9 倍量～12 倍量)で原液の 7 割程度でほぼ一定になり、タンパク質除去としては 10 倍量程度処理した後はその効果は限定的あることが明らかとなった。

<活性炭カラムー合成吸着樹脂カラムの直列処理検討>

活性炭：CAL 20mL ※前処理：イオン交換水 250mL を通液

活性炭量：20mL (in water) ⇒ Φ2cm×6.4cm in water

HP20 樹脂量：20mL (in EtOH) ⇒ Φ2cm×6.4cm in EtOH

流速：SV3 (1mL/min)

分取：60mL/fr.

※活性炭カラム：イオン交換水で 10 倍量洗浄し、その後、もろみ酢を導入。最初の 20g を廃棄したのち、HP20 カラムに接続。

※HP20 カラム：イオン交換水で 10 倍量洗浄し、その後、活性炭カラムと接続。最初の 20g を廃棄した後、分取開始。

Fr. 1	60g	0.95mL/min
Fr. 2	60g	0.87mL/min
Fr. 3	60g	1.07mL/min
Fr. 4	60g	0.95mL/min
Fr. 5	60g	0.97mL/min
Fr. 6	60g	0.98mL/min
Fr. 7	60g	0.95mL/min
Fr. 8	60g	1.02mL/min
Fr. 9	60g	1.05mL/min
Fr. 9	60g	0.97mL/min stop

計 30 倍量を分取



図 2 9 活性炭カラム+HP20 カラムの直列処理

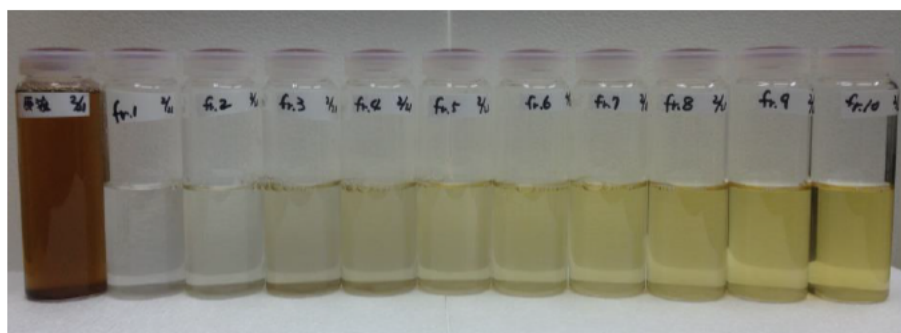


図 3 0 1 フラクションあたり 3 倍量で分取。計 30 倍量を処理

表 8 臭気成分分析結果

Conc. (ppm)	Ethyl lactate	Furfural	Furfuryl alcohol	Methionol	phenylethyl alcohol
Fr1	ND	ND	ND	ND	ND
Fr2	ND	ND	ND	ND	ND
Fr3	ND	0.57	ND	ND	ND
Fr4	0.18	0.69	ND	ND	ND
Fr5	0.88	0.75	ND	ND	ND
Fr6	2.26	0.72	0.37	0.04	ND
Fr7	3.59	0.82	0.41	0.51	ND
Fr8	3.82	0.85	0.43	0.72	ND
Fr9	3.72	0.97	0.45	0.98	ND
Fr10	3.41	1.12	0.48	1.11	ND
原液	2.32	23.11	2.10	1.49	77.55

精製もろみ酢の規格として、「フルフラール」および「フェネチルアルコール」の臭気濃度に着目すると、前段で活性炭カラムによる処理を施すことで、30 倍以上の処理が可能であることが明らかとなった。

これにより、合成吸着樹脂単体で行うよりも活性炭カラムと組み合わせることで精製コストを低減できる可能性が明らかとなった。

④ 各種分離システムの特徴を踏まえた新規分離精製システムの構築

2. ②および③「膜分離システムを用いた原因物質の選択的除去の検討」の結果をもとに、それぞれの特徴を組み合わせることで、より高度で低コストな高精製を可能にする技術として新規分離精製システムの構築が可能かどうか検討した。

③結果でもわかるように、合成吸着樹脂単体で行うよりも活性炭カラムと組み合わせることで精製コストを低減できる可能性が明らかとなったが、活性炭と減圧蒸留については、結果が得られなかったため、引き続き検討していくこととなった。

もろみ酢及び泡盛蒸留圧搾粕の利用する方法として、有用な機能性成分は保持しながら、独特の臭いや味の原因物質のみを選択的に取り除き、多用途化が可能な高品質な発酵食品由来の機能性素材を製造する技術の検討を行った。

風味を改善した機能性食素材として、液体の精製沖縄もろみ酢、この液体を濃縮粉末化した精製沖縄もろみ酢粉末、脱臭処理を施した泡盛蒸留圧搾粕の3種類の素材の実用化を目指す。

これらは、他の食素材と混合しても風味を害さないため、様々な組み合わせの商品開発が可能であり、今後、実現に向けて取り組んでいく。

図31に、各種分離システムの特徴を踏まえた新規分離精製システムの構築による事業化イメージを記載する。

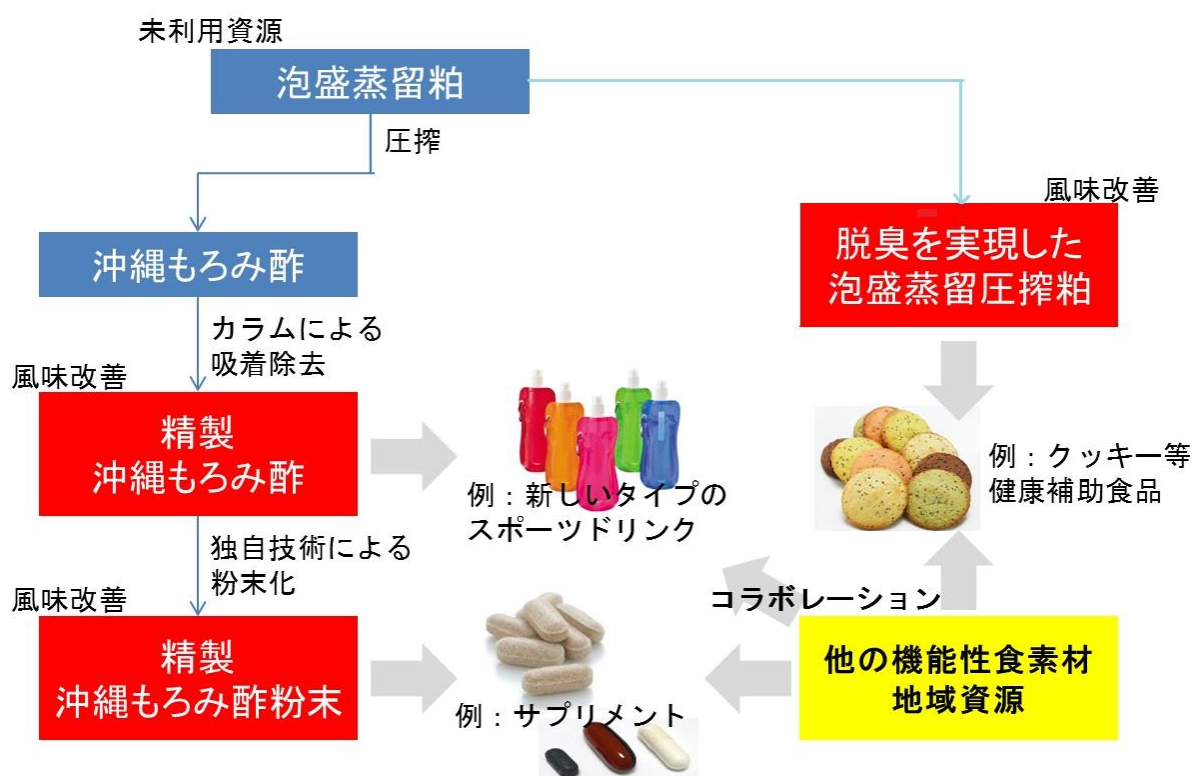


図31 今後の事業化イメージ

⑤脱臭泡盛もろみ粕の蒸留効率の改善

⑤-1 泡盛もろみ粕大規模脱臭処理装置の脱臭処理能力の改善・向上

泡盛もろみ粕大規模脱臭処理装置による泡盛もろみ粕の脱臭は常圧蒸留(100℃)で実現したが、脱臭処理に長時間を要した。それで、脱臭処理にかかる時間を短縮することにより生産コストを抑制するために、減圧蒸留が可能となる装置へ改良を試みた。

泡盛もろみ粕大規模脱臭処理装置において、凝縮器で冷却された蒸留液が排出される位置(蒸留液排出口)に減圧蒸留用水封式真空ポンプを設置し(図 32)、蒸留釜の減圧を行った。その結果、蒸留釜に投入された 50 L の泡盛もろみ粕が 70℃で沸騰し、脱臭処理が開始できた。脱臭処理が完了するまでに要した時間は 55 分であり、常圧脱臭処理と比較して脱臭処理時間が約 65%短縮された(表 9)。なお、減圧脱臭処理および常圧脱臭処理における脱臭率はほぼ等しかった(表 10)。



(水封式真空ポンプ)

図32 泡盛もろみ粕減圧脱臭処理装置

表9 泡盛もろみ粕の脱臭処理時間

脱臭処理時間	
減圧脱臭処理	55 分
常圧脱臭処理	85 分
減圧脱臭処理は常圧脱臭処理と比較して 脱臭処理時間が約 65%短縮	

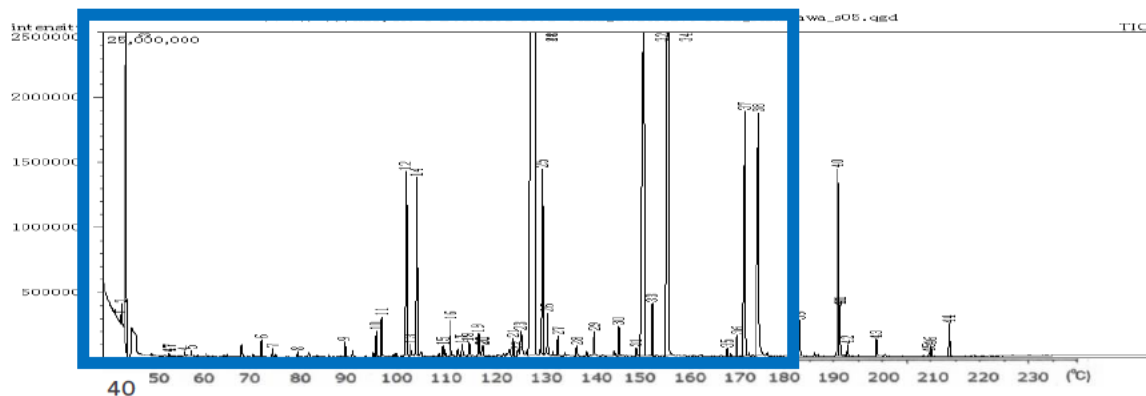
表10 減圧脱臭処理による泡盛もろみ粕の臭気の除去・低減化(臭い測定装置による分析)

	無処理 泡盛もろみ粕	常圧脱臭 泡盛もろみ粕	減圧脱臭 泡盛もろみ粕
臭気度	1203±155	295.8±41.1	358.8±71.6
脱臭率 (%)	—	75.1±4.9	69.6±8.0

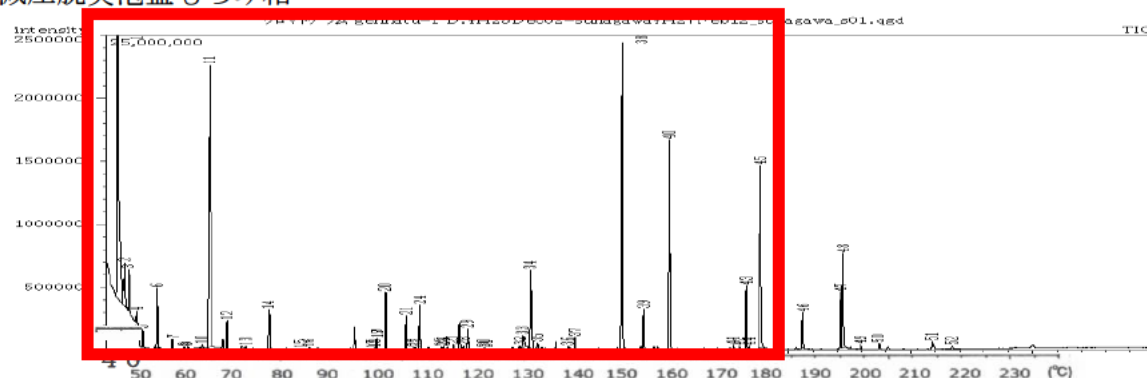
ガスクロマトグラム質量分析計(GCMS)により、無処理泡盛もろみ粕、減圧脱臭処理泡盛もろみ粕および常圧脱臭処理泡盛もろみ粕の臭気成分が分離同定された。その結果、脱臭処理により臭気成分が除去、低減化されていることが示された(図 33)。

泡盛もろみ粕の主要な臭気成分は、Ethyl decanoate(沸点:128℃)、Phenylethyl alcohol(沸点:155℃)、Ethyl laurate(沸点:150℃)および Furfural(沸点:105℃)である。Ethyl decanoate は、減圧脱臭処理では 100%、常圧脱臭処理では 99%除去された。Phenylethyl Alcohol は、減圧脱臭処理では 79%、常圧脱臭処理では 88%除去された。Ethyl laurate は、減圧脱臭処理では 100%、常圧脱臭処理では 99%除去された。Furfural は、減圧脱臭処理では 85%、常圧脱臭処理では 100%除去された。

無処理泡盛もろみ粕



減圧脱臭泡盛もろみ粕



常圧脱臭泡盛もろみ粕

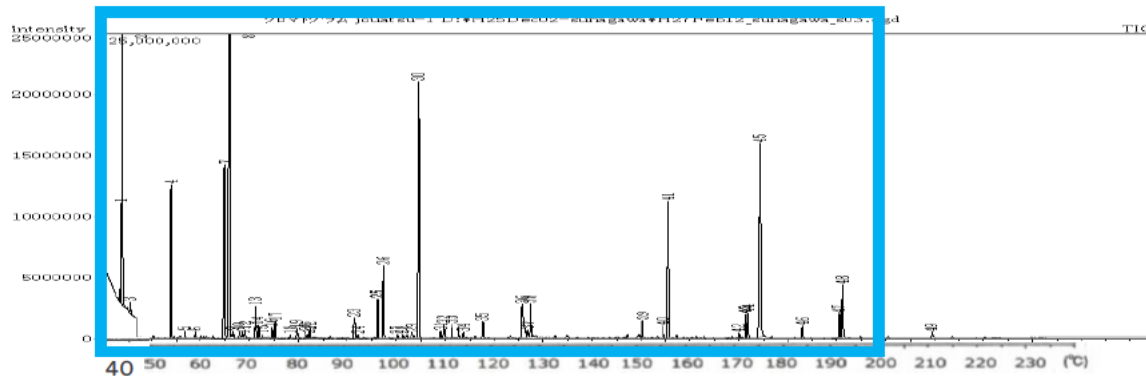


図33 減圧脱臭による泡盛もろみ粕の臭気成分の除去・低減化(GCMS 分析)

⑤-2 減圧蒸留による脱臭もろみ酢とカラムによる脱臭もろみ酢の成分特性の解明

減圧蒸留による脱臭泡盛もろみ酢とカラムによる脱臭泡盛もろみ酢の味に関して、味覚センサーによる分析を行い、比較検討した。

常圧蒸留による脱臭泡盛もろみ粕と減圧蒸留による脱臭泡盛もろみ粕の成分特性、特に栄養成分、糖質含量、脂肪酸組成、アミノ酸含量および機能性成分などについて化学分析を行い、比較検討を行った。

減圧脱臭処理泡盛もろみ粕の栄養成分すなわち粗蛋白質、粗脂肪、粗繊維、粗灰分および可溶性無窒素物(NFE、糖類)の含量は、常圧脱臭処理泡盛もろみ粕とほぼ等しかった(表 11)。

表 11 減圧脱臭処理泡盛もろみ粕の栄養成分

成分	常圧脱臭 泡盛もろみ粕	減圧脱臭 泡盛もろみ粕
乾物	43.3	42.5
	————— 乾物中(%) —————	
粗蛋白質	29.0	28.7
粗脂肪	4.6	5.2
粗繊維	9.5	11.1
粗灰分	0.9	0.9
NFE	55.9	54.1

NFE: 可溶性無窒素物(糖類)

減圧脱臭処理泡盛もろみ粕の糖質、すなわちブドウ糖、デンプンおよび直接還元糖の含量は、常圧脱臭処理泡盛もろみ粕と類似していた(表 12)。

表 12 減圧脱臭処理泡盛もろみ粕の糖質含量

糖質(g/100g)	減圧脱臭	
	常圧脱臭 泡盛もろみ粕	泡盛 もろみ粕
ブドウ糖(加水分解)	37.2	40.7
デンプン	2.31	2.12
直接還元糖	35.1	36.7

減圧脱臭処理泡盛もろみ粕の脂肪酸組成は、常圧脱臭処理泡盛もろみ粕と類似していた。いずれの脱臭粕も、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸およびリノール酸で総脂肪酸の約 95%を占めており、特に、抗酸化作用を有するオレイン酸およびリノール酸で約 50%を占めていた（表 13）。

表 13 減圧脱臭処理泡盛もろみ粕の脂肪酸組成

脂肪酸組成(%)	減圧脱臭	
	常圧脱臭 泡盛もろみ粕	泡盛もろ み粕
ラウリン酸(C12:0)	0.1	0.2
ミリスチン酸(C14:0)	1.5	1.6
パルミチン酸(C16:0)	35.9	36.1
パルミトレイン酸(C16:1)	0.8	0.8
マルガリン酸(C17:0)	0.2	0.2
ステアリン酸(C18:0)	6.8	6.7
オレイン酸(C18:1)	17.0	17.0
リノール酸(C18:2)	34.9	34.9
リノレン酸(C18:3)	1.0	1.1
アラキジン酸(C20:0)	0.3	0.3
ガドレイン酸(C20:1)	0.2	0.1
ベヘン酸(C22:0)	0.2	0.2
リグノセリン酸(C24:0)	0.6	0.6
未同定	0.5	0.2

減圧脱臭処理泡盛もろみ粕のアミノ酸含量は、常圧脱臭処理泡盛もろみ粕と類似していた（表 14）。

表14 減圧脱臭処理泡盛もろみ粕のアミノ酸含量

アミノ酸含量(g/100g)	減圧脱臭	
	常圧脱臭 泡盛もろみ粕	泡盛もろ み粕
必須アミノ酸	9.1	9.3
バリン	1.5	1.5
ロイシン	1.8	1.8
イソロイシン	1.2	1.2
リジン	1.0	1.1
メチオニン	0.6	0.6
フェニルアラニン	1.2	1.2
トリプトファン	0.2	0.3
ヒスチジン	0.5	0.6
スレオニン	1.2	1.2
非必須アミノ酸	16.3	16.4
チロシン	1.2	1.2
シスチン	0.6	0.7
アスパラギン酸	2.4	2.4
セリン	1.3	1.4
グルタミン酸	4.4	4.3
プロリン	1.5	1.5
グリシン	1.3	1.3
アラニン	1.8	1.8
アルギニン	1.8	1.9
総アミノ酸含量	25.5	25.7

機能性成分であるクエン酸および食物繊維の含量は、減圧脱臭処理泡盛もろみ粕が常圧脱臭処理泡盛もろみ粕より高い傾向であった。総フェルラ酸およびポリフェノールの含量は、類似していた（表 15）。

表15 減圧脱臭処理泡盛もろみ粕の機能性成分含量

	減圧脱臭	
	常圧脱臭 泡盛もろみ粕	泡盛もろ み粕
クエン酸(mg/100g)	4457	4847
総フェルラ酸(mg/100g)	23	28
ポリフェノール(mg/100g)	1709	1388
食物繊維(mg/100g)	9469	11059
pH	3.52	3.54

⑤-3 減圧蒸留による脱臭泡盛もろみ粕およびもろみ酢の脱臭処理に係るコストの算出

泡盛もろみ粕の脱臭に要する時間は、常圧脱臭処理で 1.417 h、減圧脱臭処理で 0.91 h であり、減圧脱臭処理により脱臭処理時間が約 0.5 h 短縮された。それに伴い、蒸留釜の加熱に要するボイラーの灯油消費量および蒸気を冷却する冷却水循環装置の電気消費量が低減化された。その結果、常圧脱臭処理と比較して、減圧脱臭処理では脱臭処理コストが、製造された脱臭泡盛もろみ粕乾燥粉末 1 kg あたり 200 円低減化された(表 16)。

表 16 常圧および減圧脱臭泡盛もろみ粕の脱臭処理コスト

		灯油消費量 (L)	電気消費量(k w)	コスト (¥/kg)	総コスト (¥/kg)
常圧脱臭 処理	ボイラー	28.2	－	$28.2 \times 88.61 \div 5 = 449.7$	618
	冷却器	－	52.4	$52.4 \times 16.06 \div 5 = 168.3$	
減圧脱臭 処理	ボイラー	17.5	－	$17.5 \times 88.61 \div 5 = 310.1$	418
	冷却器	－	33.6	$33.6 \times 16.06 \div 5 = 107.9$	

灯油価格: ¥88.61 / L, 電気料金: ¥16.06 / kwh

脱臭処理時間: 常圧脱臭処理・1.417 h, 減圧脱臭処理・0.91 h

常圧蒸留から減圧蒸留に変更して実施し、その結果、コスト削減が期待され、時間短縮は可能とである。また、減圧蒸留による脱臭泡盛もろみ粕およびもろみ酢の脱臭処理に係るコストを明らかにした。コスト計算では、樹脂(20L)のコストは固定し、カラム洗浄のアルコール及び原料となるもろみ酢の価格を変動させて、以下の一覧表に整理した。

表 17 洗浄アルコール及び原料もろみ酢の単価(200 円)

バッチ(初回)

	単価(円)	数量	単位	小計	合計
樹脂(20L)	60,000	1	式	60,000	152,000
アルコール	200	120	L	24,000	
原料	200	240	L	48,000	
人件費	2,500	8	時間	20,000	

2バッチ以降

アルコール	200	40	L	8,000	58,600
原料	200	168	L	33,600	
人件費	2,500	7	時間	17,000	

表 18 洗浄アルコール及び原料もろみ酢の単価(200 円)の際の平均単価

回数	生産量	平均単価
1	0	633
2	0	467
5	1	412
10	2	384
20	3	368
50	8	357
100	17	353

表19 洗浄アルコール及び原料もろみ酢の単価(100 円)

バッチ(初回)アルコール・原料半額

	単価(円)	数量	単位	小計	小計
樹脂(20L)	60,000	1	式	60,000	116,000
アルコール	100	120	L	12,000	
原料	100	240	L	24,000	
人件費	2,500	8	時間	20,000	

バッチ(2回以降)アルコール・原料半額

	単価(円)	数量	単位	小計	小計
アルコール	100	40	L	4,000	37,800
原料	100	168	L	16,800	
人件費	2,500	7	時間	17,000	

表20 洗浄アルコール及び原料もろみ酢の単価(100 円)の際の平均単価

回数	生産量	平均単価2
1	0	483
2	0	333
5	1	282
10	2	257
20	3	242
50	8	232
100	17	229

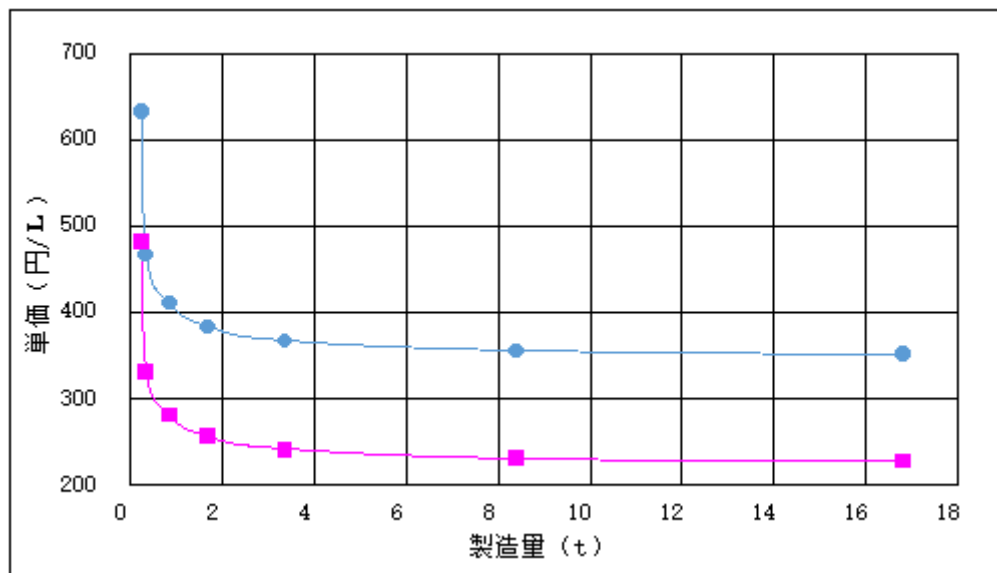


図34 平均単価の推移グラフ

図4は、洗浄アルコール及び原料もろみ酢の単価が200円と100円の際に、バッチ処理を繰り返していくと平均単価がどのように推移していくかを示したものである。

どちらも初回のコストは高いが、2回目以降下がっていき、10回目の処理からは、コストは安定的になっている。

洗浄用のアルコール及び原料となるもろみ酢の購入原価を抑えることができれば、精製もろみ酢の単価も230円前後まで落ちていくので、泡盛飲料メーカーやもろみ酢販売メーカーへの販売促進が可能となる。

第3章 全体総括

(1)総括

脱臭処理による精製もろみ酢の生産は、シーズ特許に基づきダイヤイオンHP-20カラムによる吸着除去を適用し臭気低減を確認し、吸着除去が困難な小麦色の成分も高度に除去できることを見出し精製の高度化を実現した。また、もろみ酢臭気の原因物質の一つフェチルアルコールの定量法を確立でき、味認識装置によりもろみ酢脱臭に係る詳細な条件設定や工程管理への応用が期待できることがわかった。脱臭もろみ酢の味覚特性は、やや酸味が強く、特に苦味や雑味が低減して飲みやすい味わいであることがわかった。

脱臭処理による精製もろみ酢にはスポーツドリンクとして着目する成分を同等以上に含んでおり、スポーツドリンクの原料素材として期待できる。

泡盛蒸留圧搾粕の脱臭処理は、砂川教授の開発した手法により泡盛もろみ粕の臭気の70%が除去された。脱臭泡盛もろみ粕には、蛋白質などの栄養成分が豊富に含まれており、さらにリノール酸、クエン酸、 γ アミノ酪酸およびポリフェノールなどの機能性成分が豊富に含まれている。

また、泡盛蒸留圧搾粕は、アミノ酸や機能性成分が良質であることから、ペットフード以外の利用も視野に検討する必要があると認められ、消費者向けの機能性クッキーなどの菓子類への展開も検討することが可能となった。

(2)研究開発の取り組み

平成25年度においては、泡盛もろみ粕大規模脱臭処理装置による泡盛もろみ粕の常圧脱臭処理、臭気成分の分離同定および定量、並びに栄養成分および機能性成分の定量を行った。その結果、1)泡盛もろみ粕の臭気の70%が除去された、2)脱臭泡盛もろみ粕には、蛋白質などの栄養成分が豊富に含まれている、3)脱臭泡盛もろみ粕には、リノール酸、クエン酸、 γ アミノ酪酸およびポリフェノールなどの機能性成分が豊富に含まれている、ことが明らかにされた。

平成26年度においては、泡盛もろみ粕大規模脱臭処理装置を改良し、効率的な脱臭処理方法が検討された。その結果、1)常圧脱臭処理に比べて、減圧脱臭処理では泡盛もろみ粕の脱臭処理時間が短縮された。2)脱臭処理時間の短縮に伴い、脱臭処理コストが大幅に低減化された。3)減圧脱臭泡盛もろみ粕の栄養成分および機能性成分は、常圧脱臭泡盛もろみ粕と類似していた。

これらの研究成果は、脱臭泡盛もろみ粕を活用した消費者に好まれ、付加価値の高い製品の開発の可能性を示唆し、泡盛産業の収益性の向上に寄与することが期待される。

一方で、精製もろみ酢については、精製技術の高度化等計画の概ねを検討し良好な成果を得たが、製品化に不可欠な長期保存安定性などの品質の維持、向上に課題が示された。この改善方法としては、酵母による発酵処理の有効性が示唆されたことから、今後の研究開発の取り組みとしてこの技術の確立を急ぎ、安定性の改善とさらなる高度化を実現し早期事業化を目指す。

また、もろみ酢の訴求ポイントの明確化をもとに、競合する素材(黒酢や香酢等)との成分比較など、もろみ酢の比較優位性をバイヤーや消費者等に分かりやすく訴求するエビデンスデータの整備を実施する。

泡盛蒸留圧搾粕については、製造プロセスの改善によるコスト削減は、事業化を目指す上では解決必須の課題である。この度の検討で、手法による脱臭効果が認められたことにより、引き続き研究開発を継続し技術の確立を目指す。

また、さらに高付加価値な商材開発として、泡盛蒸留圧搾粕の特性を活かした製品の製造を目指す。

(3)事業化の取り組み

①市場ニーズ消費者の反応

年々高まる健康志向と、手軽に継続的に摂取できる商材へのニーズが高い。かつて沖縄もろみ酢がブームだったころは、健康志向が嗜好性を上回り、好調な売れ行きであったが、独特の味や臭いなどの風味改善は強い要望であった。

現状の消費者の反応としては、味や風味は、「美味しい」、「不味い」とも、その理由に挙げられており、臭い、後味の改善(除去)がさらなるユーザー獲得に有効である。

後述の沖縄の産業まつりの会場で行ったアンケートにて詳細について、詳細について説明する。

②川下企業のニーズ

川下企業は泡盛蒸留粕の利活用を模索、もろみ酢の風味改善に苦心している。

精製もろみ酢の評価・展望は概ね狙い通りであり、処理技術を外注ではなく自社内に導入したい意向を示して。競合する類似商品としては、黒酢が挙げられる。

しかし、その含有成分は特に、クエン酸を高含有する点において大きくことなる。泡盛蒸留粕由来の機能性素材においては、その認知拡大に伴い、独自の市場を生み出すものと考えられる。

大手通販メーカーや健康食品関連企業へのヒアリングやニーズ調査を行ったところ、風味を改善した精製もろみ酢関連製品に関して直ぐにでも商品化したい、販売を行いたいとの感触を得られており、今後の販路拡大に期待が持てる。

さらに、食品関連メーカーや菓子メーカーについても精製もろみ酢を混ぜた商品開発を行い、そばやパスタ等の小麦粉を使用する麺類や味噌に混ぜる調味料、それらを活用した菓子類など幅広いニーズが出てきている。

③市場規模

当該機能性食素材は、健康食品市場に類すると考えられ、2011年、㈱矢野経済研究所の調べによれば、2011年度の健康食品市場規模は7,105億円であり堅調にプラス成長を続けている。

特に、効果を実感しやすい素材に市場の拡大がみられることから、アミノ酸、クエン酸、ミネラル等を豊富に含む機能性食素材は体感を得られやすいことから比較的容易に受け入れられるものと考えられる。

2015年4月1日から新たな食品表示法が施行され、現行の法律（JAS法、食品衛生法、健康増進法）の義務表示の部分を一つにしたもので、一元化にあたって、消費者庁はより安全でわかりやすい表示を目指して、現行制度の見直しを行っている。

また、新法のもとで機能性表示食品制度も導入され、新法の大きなポイントとして、加工食品の栄養表示が義務化されることであり、例えばナトリウムの表記も食塩相当量に変わってくる。他にも一括表示欄の表示項目が細かく見直され、製造所固有記号、アレルギー表示、原材料と食品添加物の区分などのルールが変更される。

さらに対象食品の範囲が、これまでの加工食品の形態に加えて、生鮮食品が加わり、これからは生鮮食品売り場で「栄養機能食品」の表示を見かける可能性も出てきている。そのため市場規模は、これまでの健康食品市場から通常の食品まで広がる可能性がある。

④製品等の内容

風味を改善した機能性食素材として、液体の精製沖縄もろみ酢、この液体を濃縮粉末化した精製沖縄もろみ酢粉末、脱臭処理を施した泡盛蒸留圧搾粕の3種類の素材の実用化を目指す。これらは、他の食素材と混合しても風味を害さないため様々な組み合わせの商品開発を実現する。

まず、機能性飲料市場（約6,000億円）をターゲット市場として、スポーツドリンクとして着目する成分を同等以上に含むため、スポーツドリンクの原料素材として期待できる。2020年の東京オリンピック開催に向けて、スポーツドリンクとしての製品価値が高まっていくことが予想できる。

また、川下企業のニーズでも述べたが、ヒアリングの結果、精製もろみ酢を混ぜた商品開発ではそばやパスタ等の小麦粉を使用する麺類や味噌に混ぜる調味料を製品として加え、当初予定していたスポーツ飲料やクッキーなどへの展開を検討している。

ターゲット市場となるパン及びめん類市場（2兆円超）は、小麦粉等の原料の高騰もあり、製品化するための原料供給として期待できる。

さらに、ペットフード関連の市場（約3,000億円）へ製品化を行うことのより、ペット用のグルメタイプ、機能性フード、療法食、ナチュラル志向などへの応用も可能である。

⑤製品企画

本事業のターゲット市場として、健康、一般食、調味料、スポーツ飲料、アイスなどを検討しているが、販売の価格帯も検討するため、まずはドリンクにて実施した。

原料の精製もろみ酢の大腸菌類、一般細菌数の検査を実施し、大腸菌類は検出なく、一般細菌数は80/mL程度であり、原料としては問題ないと考えられる範囲であるため製造に使用した。

本事業のパイロットスケールで研究製造した200Lのサンプルを用いて720mLで2種類の商品開

発を企画し、製造を新里酒造にて行った。

1) 原液の無糖タイプ 130 本

2) 甘味料(黒糖)で味付けしたタイプ 130 本

製造したサンプル品は、「沖縄の産業まつり」にて試飲調査を行い、研究開発のフィードバックを行った。

⑥ 沖縄の産業まつりへ出展

平成 26 年 10 月 24、25、26 日、那覇市の奥武山公園・沖縄県立武道館周辺にて開催された「第 38 回沖縄の産業まつり」に出展した。同会場では、研究成果の進捗を PR するとともに、来場者へのサンプルの精製もろみ酢を試飲してもらい、研究の成果についてのフィードバックをアンケート調査にて行った。アンケートの様式及び集計結果は、次の通りである。

産学官連携事業 「もろみ酢飲料に関するアンケート」

2014 年 11 月

Q1. 年齢

A. 10代未満 B. 10代 C. 20代
D. 30代 E. 40代 F. 50代 G. 60代以上

Q2. 性別

A. 男性 B. 女性

Q3-1. もろみ酢を飲んだことはありますか？

A. はい B. いいえ

Q3-2. 3-1で「はい」とお答えの方にお聞きします。

もろみ酢を飲む頻度について教えてください。

A. 月に1回以下 B. 月に1回程度
C. 週に1回程度 D. 週に3～4回 E. ほぼ毎日

Q3-3. 3-1で「はい」とお答えの方にお聞きします。

どんな種類のもろみ酢が好みか教えてください。

A. 無糖タイプ B. 黒糖入 C. シークワーサー入
D. その他()

Q4. 飲み比べてみての感想を4段階で教えてください。

	美味しい 好き	不味い 嫌い
味について		
サンプル①		
サンプル②		
サンプル③		
サンプル④		

	良い 気にならない	悪い 気になる
においについて		
サンプル①		
サンプル②		
サンプル③		
サンプル④		

ご協力、ありがとうございました！

図35 アンケート調査票

産学官連携事業「もろみ酢飲料に関するアンケート」集計結果
(回収したアンケート総数:113)

Q1. 年齢

A. 10代未満 B. 10代 C. 20代 D. 30代 E. 40代 F. 50代 G. 60代以上

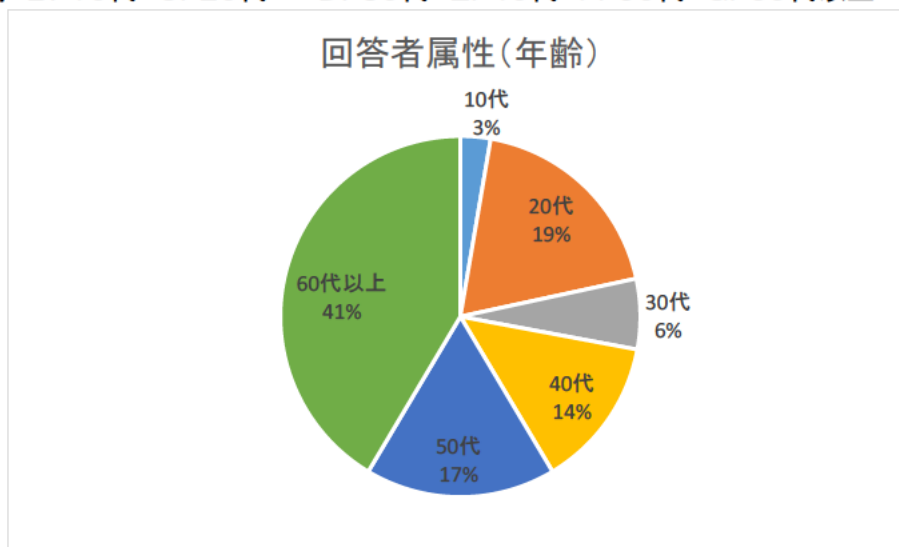


図36 年齢

アンケートの回答者は、50代、60代以上で、回答者の半数以上、約6割を占める。

Q2. 性別

A. 男性

B. 女性

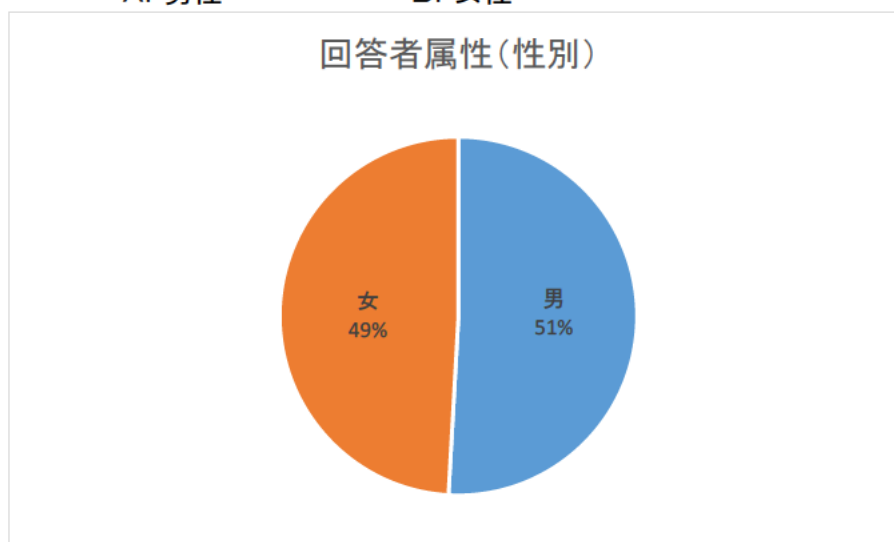


図37 性別

回答した性別は、男女比は、ほぼ「1:1」である。

Q3-1. もろみ酢を飲んだことはありますか？ A. はい B. いいえ

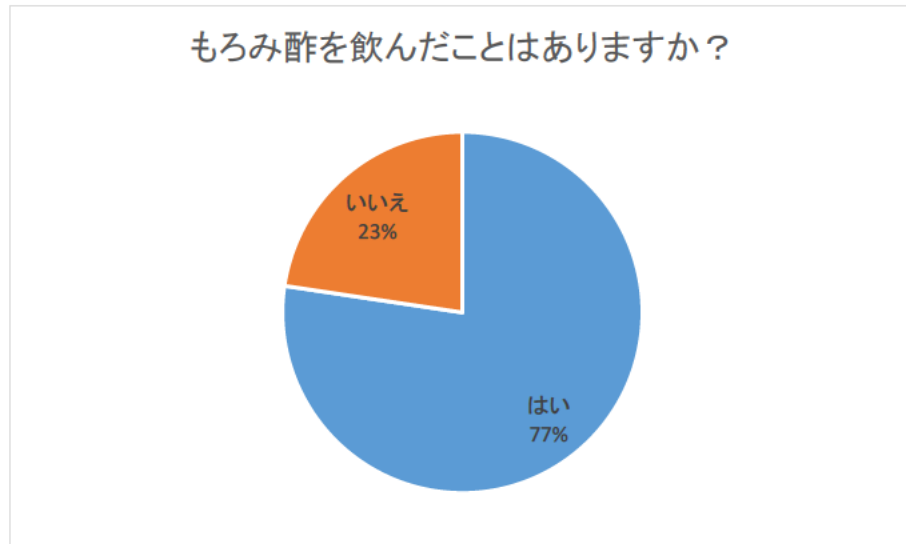


図38 試飲歴

もろみ酢を飲んだことがあるは、7割程度あり、年齢が高くなるにつれて、試飲歴の割合が高くなっている。

表21 年代別集計結果

	回答数		年代別割合(%)	
	はい	いいえ	はい	いいえ
10代	0	3	0%	100%
20代	9	11	45%	55%
30代	6	1	86%	14%
40代	12	2	86%	14%
50代	16	3	84%	16%
60代以上	38	4	90%	10%
未回答	1	0	100%	0%

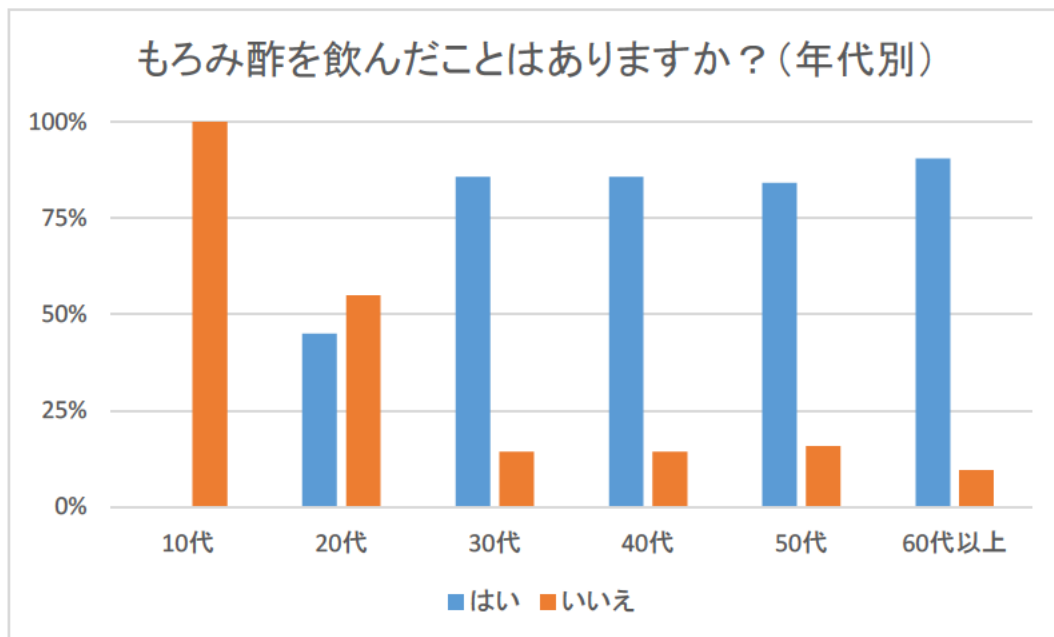


図39 年代別グラフ

年代が低いほど、もろみ酢を飲んだことがないと回答しており、20代で約半数の試飲歴がある。これまでのもろみ酢の販売ターゲットとしては、30代以上になることが想定される。

Q3-2. 3-1で「はい」とお答えの方にお聞きします。

もろみ酢を飲む頻度について教えてください。 A. 月に1回以下 B. 月に1回程度
C. 週に1回程度 D. 週に3～4回 E. ほぼ毎日

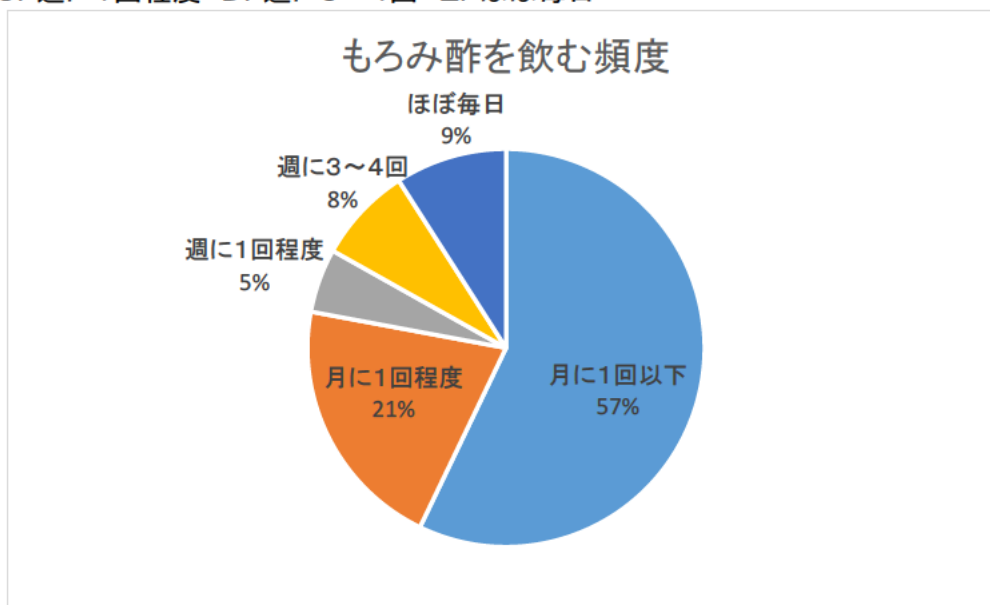


図40 もろみ酢を飲む回数

月に1回以下が半数以上であり、週に1回以上、習慣的に飲む方は4分の1以下となっている。その中で、ほぼ毎日と回答した方は約1割あり、頻度が多いターゲットもあることがわかった。

Q3-3. 3-1で「はい」とお答えの方にお聞きします。

どんな種類のもろみ酢が好みか教えてください。

A. 無糖タイプ B. 黒糖入 C. シークワーサー入 D. その他()

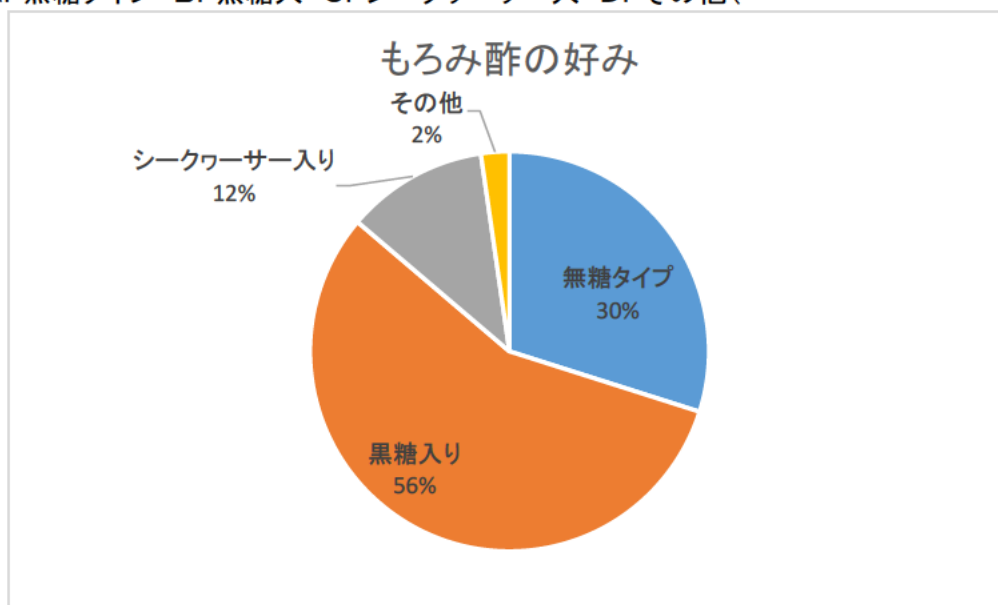


図41 もろみ酢の好み

その他: アセロラ / カプセルタイプ

半数以上の方が黒糖入りを好む傾向があり、シークワーサーなどを加えなくても、十分商品としての価値は高められることが分かった。

※性別集計結果

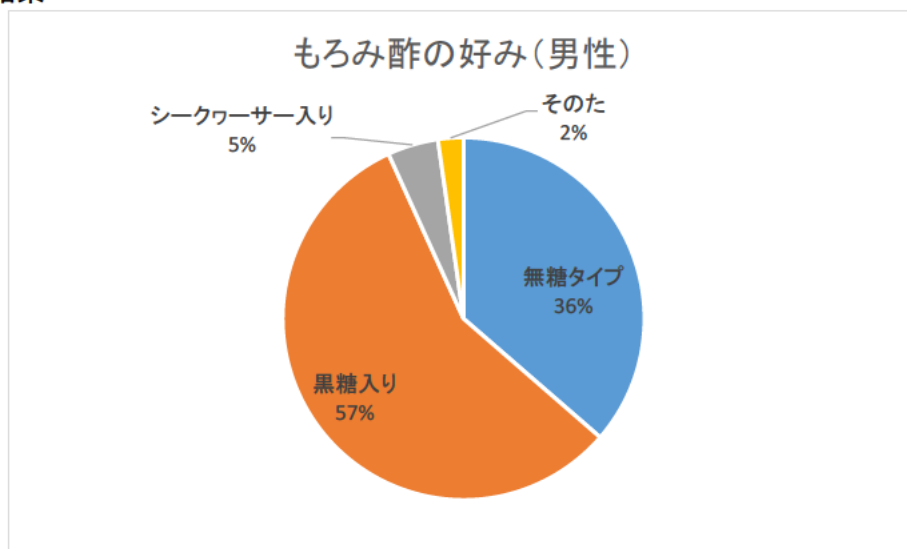


図42 もろみ酢の好み(男性)

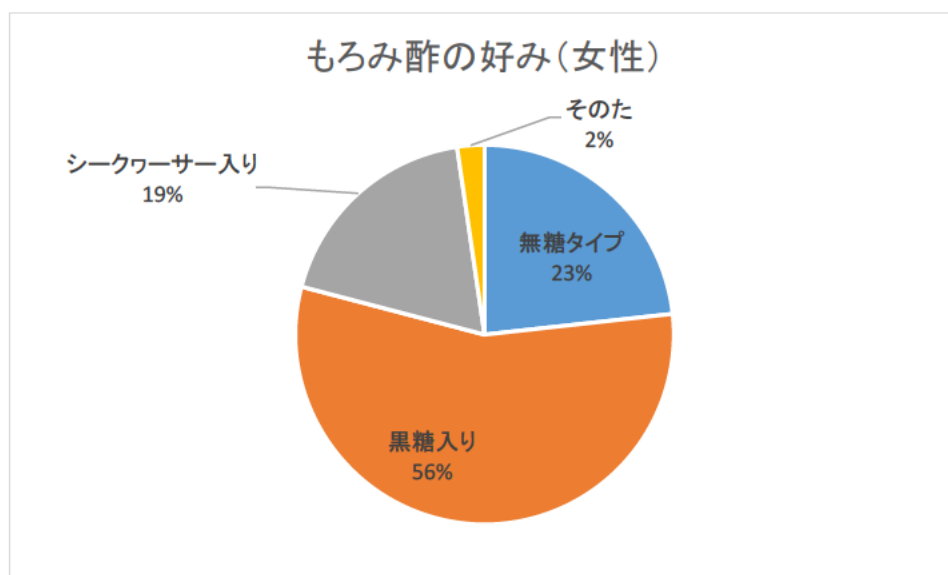


図43 もろみ酢の好み(女性)

もろみ酢の好みを性別でみると、男性の方が女性よりも無糖タイプを好む傾向が強いが、半数以上が黒糖入りを好む全体の傾向は変わらないため、黒糖タイプの商品化を念頭に入れていく。

表22 年代別集計結果

	回答数				年代別割合(%)			
	無糖タイプ	黒糖入り	シークワーサー入り	その他	無糖タイプ	黒糖入り	シークワーサー入り	その他
10代			1		0%	0%	100%	0%
20代	1	7	1		11%	78%	11%	0%
30代	3	3			50%	50%	0%	0%
40代	2	11	2		13%	73%	13%	0%
50代	4	10	3		24%	59%	18%	0%
60代以上	15	18	3	2	39%	47%	8%	5%
未回答	1				100%	0%	0%	0%

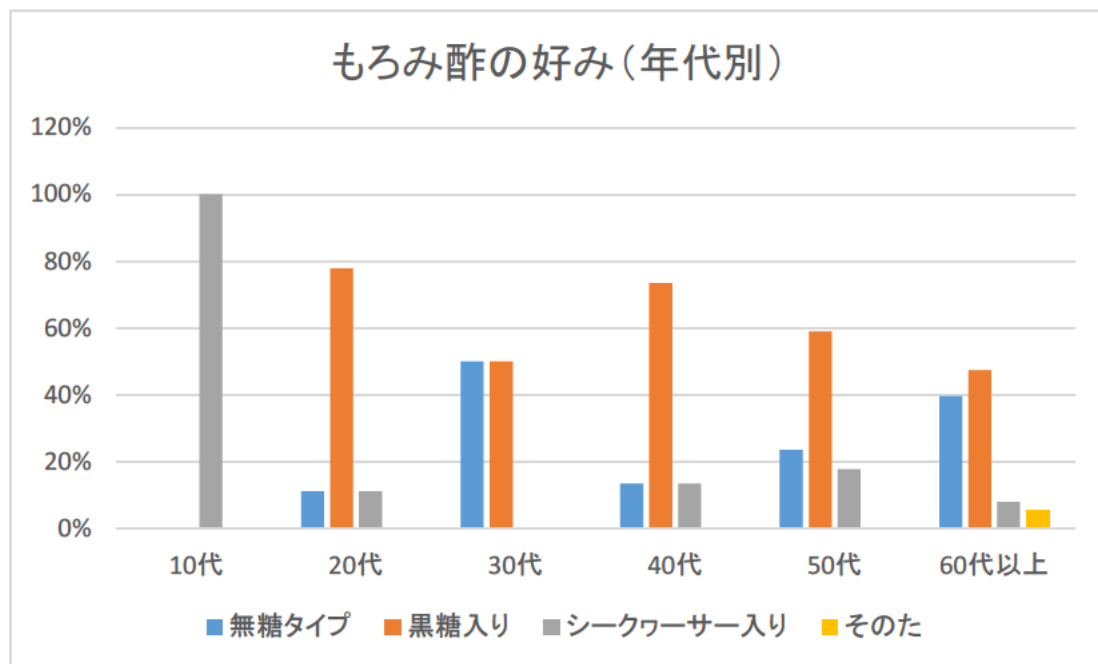


図44 もろみ酢の好み(年代別)

回答数が特に少ない10代～30代を除き、40代～60代以上に限ってみると、年代が高くなるにつれ、黒糖入りの割合が減少し、無糖タイプを好む傾向がみられる。

Q4. 飲み比べてみての感想を4段階で教えてください。

味について

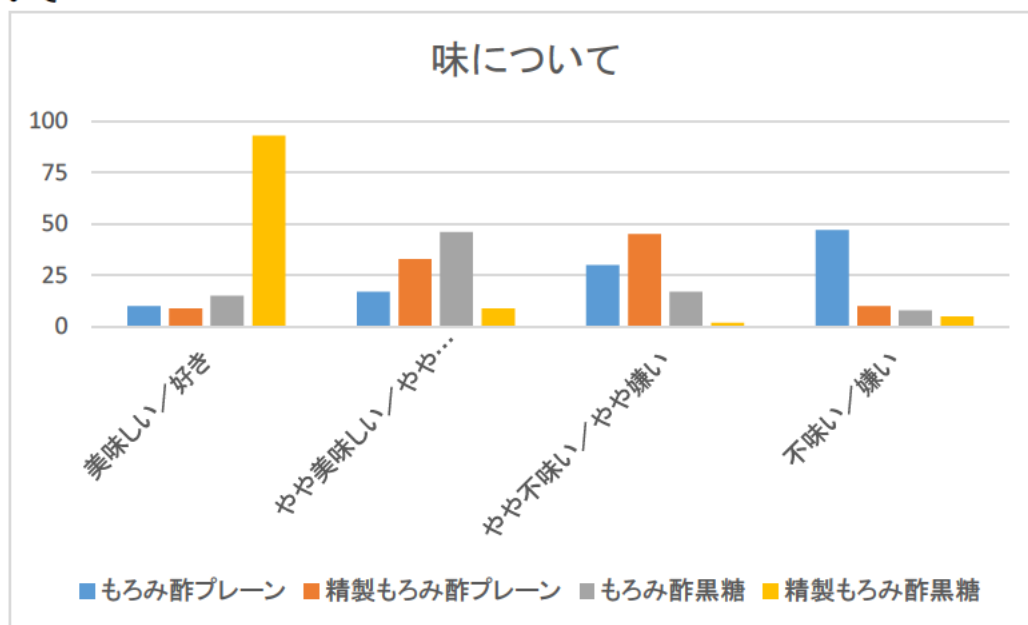


図45 味について

精製もろみ酢黒糖が突出して好評価である。一方で、もろみ酢プレーンにおいては不評の結果となっている。

においについて

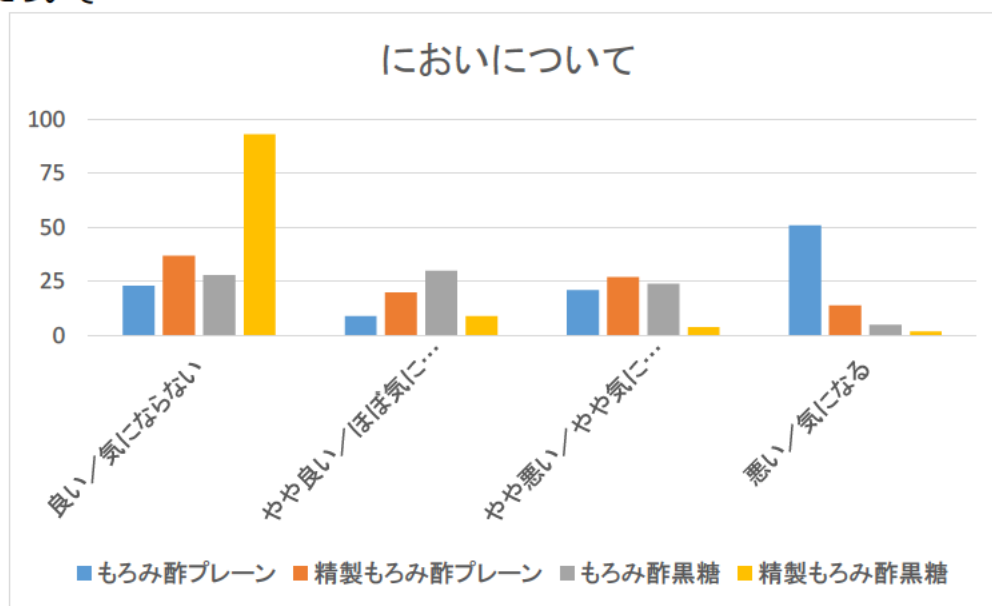


図46 においについて

傾向としては味と同様であり、精製しろみ酢については、良い気にならないという評価が高くなっている。また、精製しろみ酢プレーンについても、味に比べると好評価があり、においを消すことで商品としても付加価値を生み出せることが分かった。

「第 38 回沖縄の産業まつり」会場のブースで行った研究成果の発表については、沖縄県内の 2 つの新聞社にも大きく取り上げられた。



図 47 琉球新報 平成 26 年 10 月 26 日



図 48 沖縄タイムス 平成 26 年 10 月 26 日

⑦特許

研究開発の事業化及びビジネスモデルを構築するためにも、知的財産権を有しているがカギとなってくる。知財戦略も含めた形で特許の検索を行った。

「もろみ酢」をキーワードに検索すると、合計124件の検索結果がでてくるが、中でもろみ酢の臭気成分の除去については、クレイ沖縄が出願及び公開された特許のみが該当する結果となっている。

今回の研究開発から得られた知見は、新たな特許の出願できる可能性を有しており、研究成果を踏まえて、今後、特許出願に向けて検討していきたい。

「精製もろみ酢とその製造方法」

出願人：株式会社クレイ沖縄， 渡嘉敷 哲， 渡嘉敷 朝子
発明者：渡嘉敷 哲， 渡嘉敷 朝子
【要約】 【課題】従来の泡盛もろみ酢から、簡易な方法で不快な臭気成分、苦味成分及び褐色成分などを除去して、健康食品素材及び飲料素材として好ましいアミノ酸類、クエン酸などの有機酸、ミネラル、ビタミン類、GABAを含む精製もろみ酢の製造及びその濃縮方法を実現する。 【解決手段】 泡盛もろみ酢を合成吸着剤で処理し、メイラード関連化合物である不快な臭気成分、苦味成分及び褐色成分を不要成分として吸着除去し、効能成分として知られるアミノ酸類、ペプチド類、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸類、ミネラル、ビタミン類、GABAなどを含む精製もろみ酢を製造する。合成吸着剤として、スチレン・ビニルベンゼン系又はメタクリル酸エステル系多孔性合成吸着樹脂を使用する。
出願 2011-169645 (2011/08/02) 公開 2013-031407 (2013/02/14)

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 公開特許公報 (A)	(11) 特許出願公開番号 特開2013-31407 (P2013-31407A)
		(43) 公開日 平成25年2月14日 (2013.2.14)
(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 1 2 J 1/00 (2006.01)	C 1 2 J 1/00	A 4 B 0 1 8
A 2 1 D 2/14 (2006.01)	A 2 1 D 2/14	4 B 0 2 8
A 2 1 D 13/00 (2006.01)	A 2 1 D 13/00	4 B 0 3 2
A 2 3 L 1/16 (2006.01)	A 2 3 L 1/16	A 4 B 0 4 6
A 2 3 L 1/30 (2006.01)	A 2 3 L 1/30	Z
	審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)	
(21) 出願番号 特願2011-169645 (P2011-169645)	(71) 出願人 506001620	
(22) 出願日 平成23年8月2日 (2011.8.2)	株式会社クレイ沖縄	
	沖縄県那覇市重蔵2-18-1	
	(71) 出願人 504283954	
	渡嘉敷 哲	
	沖縄県那覇市三原1-10-40	
	(71) 出願人 598092502	
	渡嘉敷 朝子	
	沖縄県那覇市識名3-13-9	
	(74) 代理人 100076082	
	弁理士 福島 康文	
	(72) 発明者 渡嘉敷 哲	
	沖縄県那覇市三原1-10-40	
	(72) 発明者 渡嘉敷 朝子	
	沖縄県那覇市三原1-10-40	
	最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 精製もろみ酢とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来の泡盛もろみ酢から、簡易な方法で不快な臭気成分、苦味成分及び褐色成分などを除去して、健康食品素材及び飲料素材として好ましいアミノ酸類、クエン酸などの有機酸、ミネラル、ビタミン類、GABAを含む精製もろみ酢の製造及びその濃縮方法を実現する。

【解決手段】泡盛もろみ酢を合成吸着剤で処理し、メイラード関連化合物である不快な臭気成分、苦味成分及び褐色成分を不要成分として吸着除去し、効能成分として知られるアミノ酸類、ペプチド類、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸類、ミネラル、ビタミン類、GABAなどを含む精製もろみ酢を製造する。合成吸着剤として、スチレン・ビニルベンゼン系又はメタクリル酸エステル系多孔性合成吸着樹脂を使用する。

【選択図】なし

図49 公開特許公報

⑧ビジネスモデル

研究開発で利用した現在の西崎の研究工場は、製造環境の条件等が適切ではないため、スケールアップの製造体制の構築に向けて、事業終了後に製造環境の適合した製造工場を設置する予定である。

その際に、他の泡盛工場にカラム等の研究設備、技術移転をさせることを検討しており、原料となるもろみ酢を提供していた新里酒造は興味を持っており、原料代を縮小させ製造コストを抑えることにもつながるため技術協力及び技術移転を含めて、協力体制の構築を調整している。

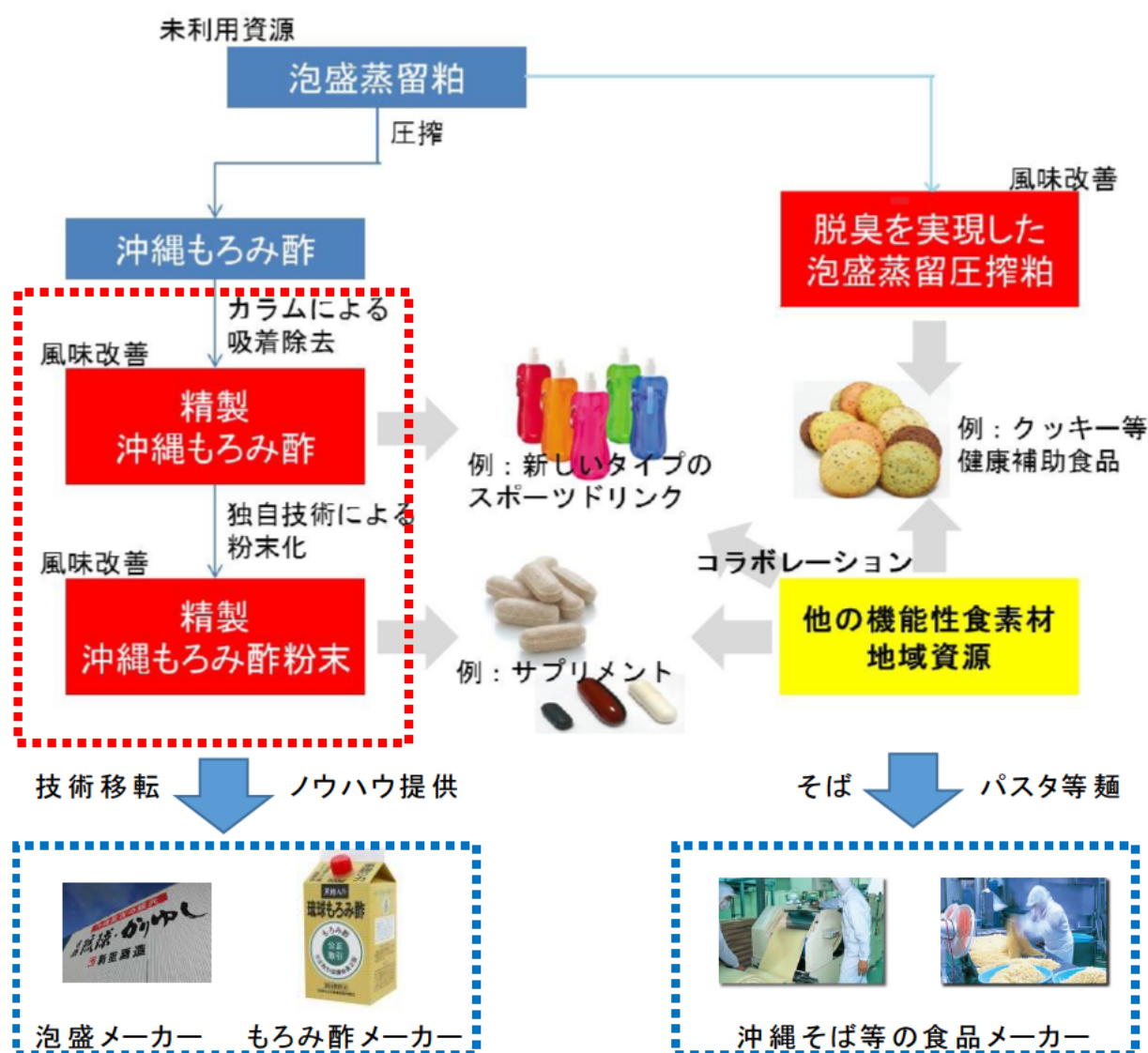


図 50 ビジネスモデル(事業化イメージに加筆)

留意点

「この報告書には、委託業務の成果として、産業財産権等の対象となる技術情報（未出願又は未公開の産業財産権等又は未公開論文）、ノウハウ等の秘匿情報が含まれているので、通例の取扱いにおいて非公開とする。ただし、行政機関の保有する情報の公開に関する法律（平成11年法律第42号）に基づく情報開示請求の対象の文書となります。」