

バイオ技術を利用した食品加工廃棄物の有効利用

—ブドウ圧搾粕中の各種成分差異と有用成分の回収—

小宮山美弘・辻 政雄・恩田 匠

Utilization of Food Processing Waste Using Biotechnology

—Differences of Various Components in Residue Obtained by Pressing of Grape and Recovery of Useful Components in It —

Yoshihiro KOMIYAMA · Masao TSUJI and Takumi ONDA

要 約

山梨県内のワイン醸造機関7ヶ所から収集した甲州ブドウ圧搾粕中の成分分析と、その結果から有用成分と考えられる還元糖の回収方法を検討した。

1. 一般成分の平均値は、水分70.1%、蛋白質2.2%、脂質1.8%、糖質14.4%、繊維9.7%、灰分1.8%であった。特に水分と糖質の試料間の差が大きかった。
2. 灰分中の金属は、カリウムが最も多く、平均値は全体の95%を占めた。次いで多かったのは、カルシウムで、試料間に大きな差が見られた。
3. 糖組成はほとんど還元糖で、グルコースとフラクトースであった。両者は、ほぼ同量であったが、合計の糖含量には大きな差があり、全糖で、0.9~6.2%の範囲のバラツキがあった。
4. 遊離アミノ酸含量は、5.4~63.4 mg/100gの範囲にあり、プロリンとアルギニンが多かった。
5. 有用成分と考えられた還元糖の回収を試みた結果、アセトン抽出による回収率が最も高く、粕kg当たりB×52.5度の糖液132gを得ることができた。

1. 緒 言

近年、住民の環境問題への関心は益々高まってきており、ゴミなどの廃棄物処理の問題は、場所の確保や廃棄物の二次汚染などの影響を含み、早急に解決しなければならない状況に立ちいたっている。特に産業廃棄物は、営利企業が持たらず廃棄物であるため、住民からの最も厳しい監視を余儀なくされている。

廃棄物の中でも農産加工廃棄物は、そのほとんどが有機物であるため、腐敗による悪臭の問題が最も多いが、飼料や肥料化あるいは廃棄物からの有用成分の回収、特に生理活性成分などの回収が試みられ^{1)~4)}ている。

ワイン産業は、山梨県の代表的な地場産業であり、ワイン醸造過程におけるブドウ圧搾工程で生成してくる圧搾粕については、現在一部は、牛の飼料や堆肥として使用されているものの、システムとしての利用は未だ確立されておらず、そのまま廃棄されている場合が多い。1990年の山梨県のワイン原料ブドウ使用量は、18,000t余りで⁵⁾、搾汁率が70%の場合、5,000tを越える粕が生成してくることになる。

そこで、著者らは、これら圧搾粕の効果的利用技術を確認

立するために、コンポスト化と圧搾粕中の有用成分の回収を最終目標にして、まず各種の成分組成を明らかにすることから本研究を開始した。また、その結果、比較的多量の糖分が残存していたことから、この回収方法についても若干検討し、還元糖を回収できる可能性が明らかになったので報告する。

2. 実験方法

2-1 試料の収集

山梨県内のワイン醸造企業を含めた7機関から甲州ブドウの圧搾粕を収集し、ポリエチレン袋に入れて密封し、使用まで-20℃の冷凍庫に保存した。

2-2 分析方法

2-2-1 一般成分

水分、蛋白質、脂質、繊維及び灰分の分析は、常法^{6,7)}により、それぞれ粕100g中の百分率で示した。酸は、滴定法により、酒石酸として示した。

2-2-2 金属成分

上記の灰分をそのまま0.1N塩酸に溶解し、セイコー電子工業製原子吸光分光光度計SAS-760で分析した。

2-2-3 糖と遊離アミノ酸の分析

試料約50gを終濃度90%になるよう約10倍量の99%エタノールとともにホモジナイズし、1時間攪拌抽出後濾過した。濾液は、40°C以下で減圧濃縮し、分析用試料としては、これを適当に希釈して、0.20及び0.45 μ mのメンブランフィルターを通過させたものを用いた。糖は、(株)日立製作所製高速液体クロマトグラフ635型を用いて既報⁹⁾に従い分析した。アミノ酸は、(株)日立製作所製アミノ酸自動分析機L-8500型で分析した。

2-2-4 還元糖の回収試験

回収実験は、水、エタノール、メタノール及びアセトンを用い、粕200gに600mlの各溶媒を加えた。4時間の攪拌抽出を行い、糖の抽出量を経時的に高速液体クロマトグラフを用いて前述の方法と同様に測定した。これらの結果から、中間実験規模として原料1kgを使用して抽出を行った。

3. 結果及び考察

3-1 圧搾粕の一般成分分析結果

結果は、Table 1 に示したとおりである。水分の平均値

は70.1%で、試料間のバラツキは大きかった。特にCとGの試料では15%の差異があり、圧搾方法の違いや生成ワインの品質に影響を与える果汁品質に配慮した搾汁率の違いが推測された。水分の少ない搾汁率の高い試料は恐らく、いわゆるブレスラン果汁を多く取得している試料と思われる。なお、平均値の70.1%は偶然ではあるが、通常言われている搾汁率の平均値とほぼ一致した。蛋白質と脂質は量的には少なく、特筆するような差異は見られなかった。

糖質含量は、水分含量の差異をそのまま反映して大差があり、水分含量の少ない試料ほど高かったが、水分がほぼ同じであっても差異のある場合もあった。この差は、原料というより圧搾方法の差異と考えるのが妥当と思われるが、糖質の損失を考えると、さらに詳細な調査が必要ではないかと思われた。

繊維及び灰分含量では、繊維にかなりの差異が見られたが恐らくこの場合も圧搾方法の差と思われた。

3-2 圧搾粕の金属含量

結果は、Table 2 に示した。最も多い金属はKで、試料間の含量に差はあるが、平均値で全体の95%近くを占めた。含量は1.2%を示し、果実類の平均的な値⁹⁾と大差はな

Table 1 Chemical analysis of residue obtained by pressing of "Koshu"grape

Sample	Moisture	Crude protein	Crude fat %	Non fibrous carbohydrate	Crude fiber	Ash
A	73.5	2.1	1.3	12.5	9.3	1.3
B	67.3	2.5	2.0	16.0	10.2	2.0
C	62.8	2.5	2.4	16.8	13.1	2.4
D	71.3	2.2	1.7	14.0	9.1	1.7
E	74.7	2.3	1.9	10.2	9.0	1.9
F	63.1	2.4	2.0	20.0	10.1	2.0
G	77.7	1.6	1.3	11.0	6.9	1.3
Average value*	70.1	2.2	1.8	14.4	9.7	1.8

* Arithmetical means

Table 2 Metal content of residue obtained by pressing of "Koshu"grape

Sample	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn
(mg/100%)							
A	15	473	19	12	2	2	0
B	19	1469	8	27	3	2	0
C	21	1648	22	30	3	3	0.1
D	15	1399	22	23	6	3	0.2
E	15	1349	18	24	7	3	0.2
F	8	1486	33	26	4	4	1.2
G	23	628	31	17	2	5	0.2
Average value*	17	1207	22	23	4	3	0.3

* Arithmetical means

Table 3 Sugar and titratable acid contents of residue obtained by pressing of "Koshu"grape

Sample	Sugar content (%)			Titratable acid (%)
	Glucose	Fructose	Total sugar	
A	3.1	3.4	6.5	0.19
B	2.0	2.2	4.2	0.19
C	0.5	0.4	0.9	0.13
D	2.3	2.5	4.8	0.19
E	1.9	2.0	3.9	0.17
F	2.2	2.4	4.6	0.26
G	3.0	3.2	6.2	0.29
Average value *	2.1	2.3	4.4	0.20

* Arithmetical means. Titratable acid is shown as tartaric acid.

かった。その他の金属では、特筆すべきものは認められなかったが、微量金属の中で、Zn含量が一試料だけに高いものが見られた。各試料間の差は、原料由来や压榨装置の差などによるものと考えられるが、今回の試験では言及するには至らなかった。

3-3 压榨粕の糖含量と酸含量

結果は、Table 3に示した。まず、糖含量とその組成を見ると、果汁の組成をそのまま反映し、グルコースとフルクトースがほぼ同量であった。一方、全糖量は予想以上の差で、0.9~6.2%の範囲にあった。全糖の平均値でも4.4%を示した。このような差は、ワイン製造メーカー等の压榨方法に違いがあったのか、あるいは搾汁率をワインの品質との関係から意図的に抑制したのかは不明であるが、6%以上の還元糖分の残存は、資源利用の面からも回収やアルコールへの転換など、何らかの再利用の方策を考える必要があるものと思われた。滴定酸度は、酒石酸とし

て示したが、0.17~0.29%の範囲にあり、平均値は0.2%であった。

3-4 压榨粕の遊離アミノ酸含量

結果は、Table 4に示した。本結果には主要アミノ酸のみを示したが、甲州ブドウに特徴的なプロリンとアルギニンが多く含まれており、果実自身のアミノ酸組成を良く反映していた。全アミノ酸含量の分布は5.4~63.4 mg/100gとかなり広く、平均値は37.7 mg/100gであった。この差は、原料ブドウの差としては大きすぎるので、压榨率の差と考えるのが妥当と思われた。遊離アミノ酸は、旨味成分として有用であるが、この程度では回収目的物質としては量的に少なすぎると思われた。

3-5 還元糖の回収

これまでの成分分析からブドウ粕中の有用成分として比較的多く含まれ、利用し易いものとして糖が考えられた。そこで、4種類の溶媒で抽出実験を行った。結果は、Fig.

Table 4 Free amino acid content of residue obtained by pressing of "Koshu"grape

Sample	Asp	Ser	Glu	Pro	Ala	γ -ABA	EtOHNH ₂	Arg	Others	Total
	(mg/100g)									
A	0.9	1.0	1.1	14.3	2.4	2.6	0.7	17.5	3.2	43.7
B	0.5	0.5	0.5	6.8	1.1	1.1	0.7	8.6	1.9	21.7
C	—	0.1	0.2	0.9	0.3	0.3	0.3	2.8	0.5	5.4
D	1.3	1.7	1.6	11.8	2.6	2.4	1.3	20.5	7.6	50.8
E	0.6	0.7	0.9	10.0	1.4	1.8	1.1	11.7	3.5	31.7
F	1.4	1.6	1.8	13.6	2.9	2.6	1.4	12.0	10.0	47.3
G	1.7	1.9	2.3	18.6	3.1	3.1	1.2	21.5	10.0	63.4
Average value *	0.9	1.1	1.2	10.9	2.0	2.0	1.0	13.5	5.2	37.7

* Arithmetical means

1及びFig. 2にグルコースとフルクトースの抽出経過を示した。両者とも全く同じ経過を辿り、初期にはメタノール

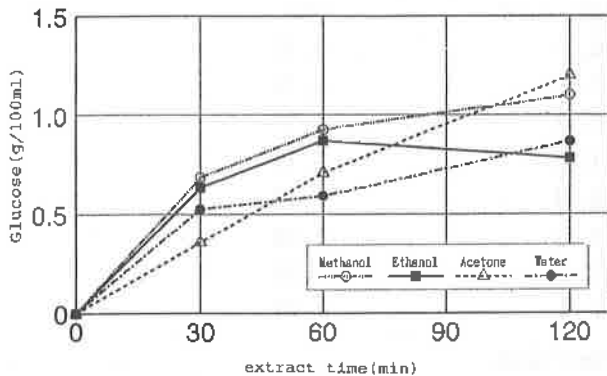


Fig. 1. Changes of glucose concentration in extracts from grape pressing residue using various solvents

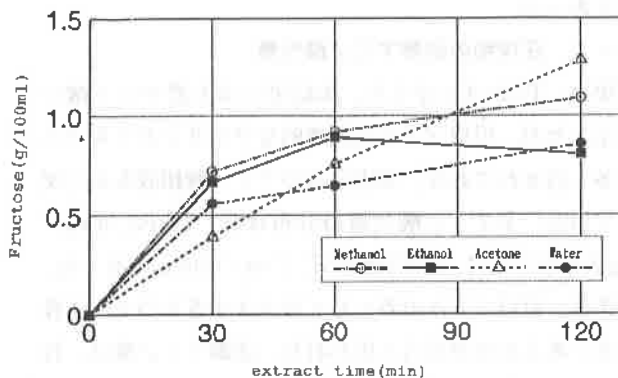


Fig. 2. Changes of fructose concentration in extracts from grape pressing residue using various solvents

とエタノールの抽出率が最も高いが、60分を過ぎると、エタノールの抽出率は低下し、2時間後には最も低い抽出率となった。抽出初期に低かったアセトンは、直線的に増加し、2時間後にはメタノールを超え、最も高い抽出率を示した。水の抽出率は、徐々に高くなったが、最終的にはアセトンの70%程度であった。この結果から、少なくとも今回用いた溶媒の中では、アセトンが糖の抽出には最も良いことが分かった。なお、両者の還元糖の和である全糖の抽出経過をFig. 3に示したが、当然のことではあるが、両還元糖の変化と同様であった。

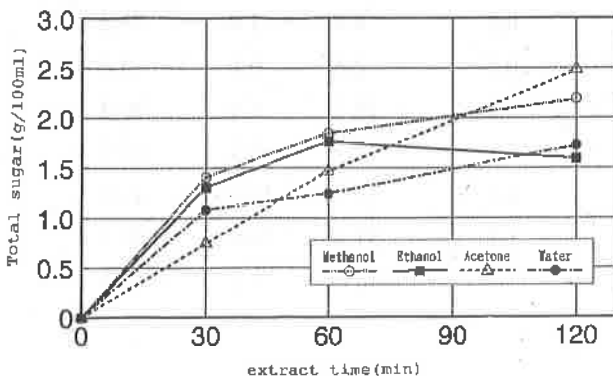


Fig. 3. Changes of total sugar concentration in extracts from grape pressing residue using various solvents

抽出溶媒にはアセトンが良いことが分かったので、少しスケールアップした系(原料1kg)でアセトンを用いて抽出実験を行った結果、Bx52.5度の糖液132gを得た。この糖液は、褐色を呈し、酸味が強いので、さらに脱色や脱酸などの操作や粉末化などによりより幅広く応用できるのではないかと思われた。仮に5000tの粕が生成したとすると、水分をほとんど含まない粉末状の還元糖を約350t回収できることになり、相当量の回収が可能となることが分かった。しかし、回収コストを含めた経済的な面についてはさらに検討を要するものと思われた。

4. 結 言

山梨県内のワイン醸造機関から収集した甲州ブドウ圧搾粕の一般成分分析と有効成分の回収を試みた。一般成分の水分は、平均70.1%を示したが、バラツキは多く、結果として、特に糖質の含量に大差があった。無機成分、糖含量及びアミノ酸含量を調べた結果、糖含量が予想外に多いことが分かった。そこで、この糖を各種の溶媒を用いて回収を試みたところ、アセトンで抽出すると良く抽出できることが分かり、粕1kgからBx52.5度の糖液132gを回収できた。

参考文献

- 1) 三宅正起・稲葉伸也・中山公彦・前田久夫・伊福 靖：日食工誌, 38, 398 (1991)
- 2) 三宅正起・稲葉伸也・中山公彦・前田久夫・伊福 靖：日食工誌, 38, 405 (1991)
- 3) 三宅正起・綾野 茂・前田久夫・伊福 靖：日食工誌, 37, 631 (1990)
- 4) 稲葉伸也・三宅正起・前田久夫・伊福 靖：日食工誌, 40, 867 (1993)
- 5) 山梨県商工労働部編：平成3年度山梨の工業, P. 49
- 6) 科学技術庁資源調査会：日本食品標準成分表の改訂に関する調査報告書, P. 20~30 (1982)
- 7) 小原哲二郎・岩尾裕之・鈴木隆雄：食品分析ハンドブック(建帛社), P. 246 (1969)
- 8) 辻 政雄・小宮山美弘・岩田 隆：日包学誌, 1, 135 (1992)
- 9) 科学技術庁資源調査会：日本食品標準成分表の改訂に関する調査報告, P. 249 (1982)