

水を利用したマイクロ化学プロセスによる道産資源の高機能化

松嶋 景一郎, 浦 晴雄, 鎌田 樹志, 内山 智幸, 成田 正直*, 武田 忠明*
清水 英樹**, 河野 慎一**, 柿本 雅史**

Development of High Value-added Products Made from Hokkaido Natural Resources Using High-pressure High-temperature Water Micro Chemical Process

Keiichiro MATSUSHIMA, Haruo URA, Tatsuyuki KAMADA, Tomoyuki UCHIYAMA
Masanao NARITA*, Tadaaki TAKEDA*, Hideki SHIMIZU**
Shinichi KONO**, Masashi KAKIMOTO**

抄録

北海道産天然エキスであるカニ煮汁およびホタテ外套膜煮汁を原料に、次世代技術である高温・高圧水マイクロ化学プロセスを用いて、メイラード反応により香味を向上させ、低分子化反応により透明化した付加価値の高い調味料を開発した。また、官能による香味評価を補助する分析法として、アミノ酸組成分析および揮発性成分分析による手法を開発した。さらに、高温・高圧水マイクロ化学プロセスによる高速反応工程が、食品加工に用いるには十分な殺菌機能を持つことを確認した。すなわち、マイクロ化学プロセスが高付加価値食品を製造する同時に、食品加工で重要な殺菌工程として利用できることが分かった。

キーワード：高温・高圧水、マイクロ化学プロセス、天然エキス、環境調和型プロセス

Abstract

We have developed new natural seasonings made from extracts of crabs and scallop's mantle. Maillard reaction and depolymerization induced with high - pressure, high- temperature water micro chemical process gave the extracts pleasant fragrance and high - clarity, they became to be high - value added seasonnigs consequently.

New evaluation methods of smell were constructed based on analyses of volatile constituents and amino acid compositions. The methods assisted sensory evaluation with food odor.

It was confirmed that a high-speed manufacturing method using high - pressure, high- temperature water micro chemical process had sufficient sterilizing effect for food processing. Namely, high - pressure, high- temperature water micro chemical process could be used as food manufacturing method and also sterilizing process.

KEY-WORDS : High-pressure and high-temperature water, Micro chemical process extract of natural resource, Environmental harmony process

1. はじめに

大学、企業等で盛んに行われている。

北海道の豊富な天然資源・未利用資源を有効利用した製品の開発や道産食品の高付加価値化に関する技術開発が、道内

一方、持続可能な循環型社会の実現を目指して、環境・安全・健康へのリスクを最小にすると同時に経済的なプロセス設計を可能とする「グリーンエンジニアリング」の開発が急

* (地独)北海道立総合研究機構 水産研究本部, ** (地独) 北海道立総合研究機構 食品加工研究センター

* Local Independent Administrative Agency Hokkaido Research Organization Fisheries Department,

** Local Independent Administrative Agency Hokkaido Research Organization Food Processing Research Center

事業名：重点研究

課題名：水を利用したマイクロ化学プロセスによる道産資源の高機能化（平成21～23年度）

務となっている。そのため、資本投資・エネルギー消費の削減や、安全性、環境調和性などを強化したプロセス、および技術のハイブリッド化が重要視されている。

数百ミクロン以下の微小な流路や空間を利用したマイクロ化学プロセスは、反応・分離等の高効率化・高速化、および新規な特異反応場として注目されている次世代技術であり、ナノテクノロジーや超臨界技術等の先進技術が集積したハイブリッドプロセスである。現在までに、セラミックパウダー、ポリマー微粒子製造や酸化、水素化、エステル化反応などの無機・有機合成反応、あるいはタンパク質分解などの生化学反応で、従来の数千から数万倍の速さで反応が進み、かつ低収率・低選択性な反応を向上させるといった報告例がある^{1, 2)}。すなわち、マイクロ化学プロセスは従来の化学プロセスの概念を覆す、コンパクトで、安全な、優れたエネルギー効率を持つプロセスであり、実用化が進められている次世代技術である。

本研究では、水の機能と微小空間とのハイブリッドである「高温・高圧水マイクロ化学プロセス」を用いて、北海道の天然エキスを原料とした高付加価値食品素材の開発を行った。

2. 高温・高圧水マイクロ化学プロセス

水の状態図を図1に示す。水は常温・常圧下では安全な物質であるが、臨界点（温度374°C、圧力22.1 MPa）以上の状態である超臨界水、あるいは、それ以下の高温・高圧状態の液相である亜臨界水になると物性が大きく変化し、反応性に富んだ媒体となる。

例えば、高温・高圧状態になると、常温・常圧下と比べ誘電率が著しく減少し、極性の低い有機物質を溶解させることができる。また、イオン積は亜臨界域で最大となり、超臨界域では極端に減少する。しかし、水素結合が臨界点を極大として減少するためプロトンの活性化が起こる^{3, 4)}。しかも、これらの物性は、温度・圧力条件により連続的に変化させる

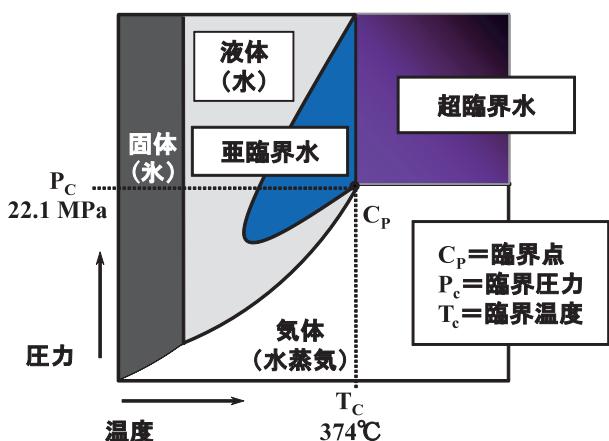


図1 水の状態図

ことができる。

この水の特異的機能を利用し、有機溶媒や触媒などを用いずに、高温・高圧水のみで反応を促進させる環境調和型プロセス技術の研究が盛んに行われている。1990年代にはPCB、ダイオキシンなどの危険物および難分解性物質の分解・無害化や、半導体工場などの廃汚水処理技術などが実用化され、大規模プラントが建設された。しかしながら、バッチ処理で行うプロセスであるため、経済的な問題から現在も稼働している例は世界的に見ても極僅かであり、特殊な用途に限られている。

バッチ反応の欠点を克服し、高温・高圧水の多様な機能を最大限に利用するために開発されたシステムが、微小空間とのハイブリッドによる「高温・高圧水マイクロ化学プロセス」である。本プロセスは、水の機能と微小空間の持つ特性とのシナジー効果を利用して連続流通型システムであり、反応の効率化・高速化や新規反応が発現する特異反応場として注目されている。

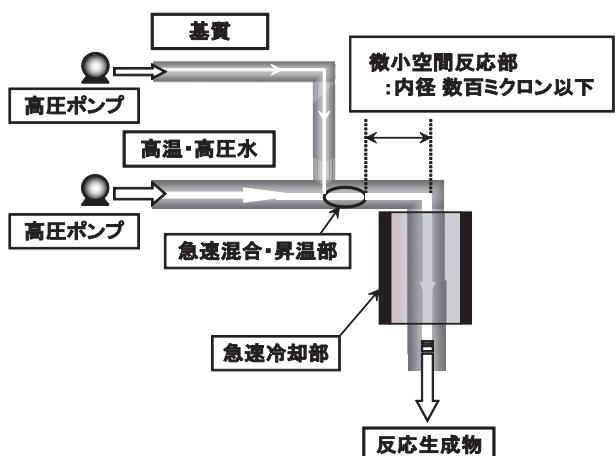


図2 高温・高圧水マイクロ化学プロセス

高温・高圧水マイクロ化学プロセスの概念を図2に示す。

内径数百ミクロン以下の微小な流路を反応場として利用することで、流体の拡散のみによる混合、所定の温度までの急速昇温ができる。また、反応を速やかに停止させる急速冷却も可能となる。すなわち、精密な反応時間・温度制御が可能で、これにより副反応が抑制され、反応選択性の向上や新規化学反応の発現が期待できる。既に、環境に有害な有機溶媒や高価な触媒・酵素を必要とせずに反応を促進させたり、僅か数センチ角の極小反応部しかない装置で、現状の実機と同等の生産力を生み出すことが報告されている^{5, 6)}。

すなわち、高温・高圧水マイクロ化学プロセスは、枯渇しない資源であり安全な物質である水を高温・高圧状態にすることにより機能化し、さらには微小空間の特性を利用することで、高選択性・高速反応を実現させる次世代の環境調和型プロセス技術である。

3. マイクロ化学プロセスによる食品開発

3.1 高付加価値調味料の開発

筆者らは、平成19～20年度 経済産業省委託事業 地域資源活用型研究開発事業において、高温・高圧水マイクロ化学プロセスを利用し、ホタテ乾貝柱の製造工程で副産される天然エキス「ホタテ煮汁」を原料とした高付加価値調味料を開発した⁷⁾。

この調味料は、亜臨界水マイクロ化学プロセスによりメイラード反応を促進させ、高付加価値のもととなる芳醇な香りをホタテ煮汁に付与することで製造される。また、同時に、グリコーゲンやタンパク質などの高分子化合物を低分子化し、エキスを透明化する。これにより、調味料を使用する際に食材を濁らせることがなくなり、高級食材への利用が可能となる。

構築した高温・高圧水（亜臨界水）マイクロ化学プロセスは、上述のメイラード反応と低分子化反応を1秒以下の極めて短い時間で同時に促進・制御することが可能である。本研究では当該技術を応用し、他の道産天然エキスを原料とした高付加価値調味料の開発を検討した。

3.1.1 高温・高圧水マイクロ化学プロセスラボシステム

本研究で構築した高温・高圧水マイクロ化学プロセスのラボシステムを図3に示す。

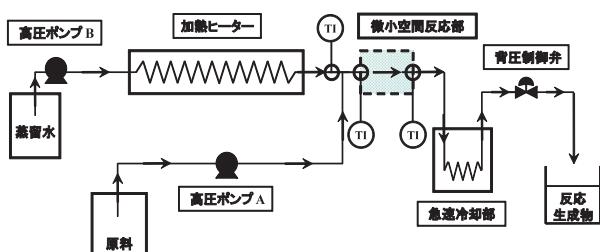


図3 高温・高圧水マイクロ化学プロセスラボシステム

脱気した蒸留水をヒーターで加熱しながら高圧ポンプB (PU-2086, 日本分光㈱) により連続的に送液する。同様に高圧ポンプA (NP-KX-550, 日本精密科学㈱) にて連続送液された原料は、微小空間反応部 (内径0.5mm, 長さ30～3,000mm, 体積0.0059～0.59cm³) 入り口の混合ティーで加熱蒸留水と精密混合されることにより、所定の反応温度まで急速昇温される。また、反応部出口を冷却することで混合液が急速冷却され、反応を速やかに終了することができる。これにより、液の流速を調整することのみで0.1秒以下の精密な反応時間制御が可能となる。圧力は背圧弁 (ER3000S, TESCOM.CO.) にて調整する。

3.1.2 ホタテ外套膜煮汁

水産加工会社A社より、廃棄物として処理されているホタテ外套膜の煮汁を入手し、これを原料に用い、「ホタテ煮汁由来香味調味料」と同様に、香味と透明度を持つ調味料の製造方法を検討した。

ホタテ貝柱からの抽出エキスである「ホタテ煮汁」とホタテ外套膜煮汁の成分比較を表1に示す。

表1 ホタテ煮汁およびホタテ外套膜煮汁の成分比較

| | ホタテ煮汁 | | | ホタテ外套膜 煮汁 |
|-----------------------|-------|------|------|--------------|
| | オホツク産 | サロマ産 | 噴火湾産 | |
| グリコーゲン (g/100g) | 1.6 | 2.0 | 0.7 | 0.013 |
| 遊離アミノ酸総量 (mg/100g) | 918 | 887 | 884 | 1,008 |
| Gly (mg/100g) | 434 | 486 | 420 | 538 |
| Glu (mg/100g) | 23 | 38 | 24 | 31 |

ホタテ煮汁およびホタテ外套膜煮汁とともに、主成分となるアミノ酸はグリシン (Gly) であり、その含有量および遊離アミノ酸の総含有量に差は無かった。一方でホタテ外套膜煮汁のグリコーゲン含有量がホタテ煮汁と比べ著しく少なかった。香味を発現させるメイラード反応は、還元糖とアミノ化合物（アミノ酸、ペプチド、タンパク質など）の反応である。そのため、ホタテ外套膜煮汁をマイクロ化学プロセス処理してもホタテ煮汁ほどの芳醇な香りを得ることが困難と推測された。しかしながら、図3のラボシステムを用い、反応時間0.088秒の超高速反応域で反応温度を変化させ、マイクロ化学プロセス処理の効果を検討したところ、表2に示すようにA社から「ホタテ煮汁香味調味料とは明らかに異なる香りであるが、良好な香味が生成している」と高評価を得た。また、反応温度の上昇に伴い透明度（低分子化反応）の進行も確認された。

表2 A社評価によるホタテ外套膜煮汁の高温・高圧水マイクロ化学プロセス処理結果

| Entry | 温度 (℃) | 時間 (秒) | 圧力 (MPa) | 混合比 (水:原料) | 香味 | 透明度 |
|-------|-----------|-----------|-------------|---------------|----|-----|
| 1 | 250 | | | | ± | ± |
| 2 | 275 | 0.088 | 25 | 3:1 | + | + |
| 3 | 300 | | | | ++ | ++ |

±:普通, +:良好, ++:極めて良好

A社から高評価を得られたが、以下の理由から、より香味・透明度を向上させる処理条件の探索が必要と判断した。

- ① 300℃で完全に透明化するが、香りに若干焦げ臭を感じる。

② 300°Cより低温では、生臭みをやや感じる。

高温・高圧水マイクロ化学プロセス処理条件の最適化により、香味と透明度を同時に向上させることは十分可能であると考えられたが、原料煮汁を製造する段階で生臭みを弱めることができれば、同処理条件の選定がより容易になると判断した。そこで、香味調味料の原料としてのホタテ外套膜煮汁製造法を検討した。

外套膜自体の生臭みを弱めることが最も簡便と考え、外套膜を乾燥させた後、通常の煮汁製造工程と同様に熱水抽出(煮熟)でエキスを製造する方法を検討した。

まず乾燥温度の最適化を検討した。40~100°Cの範囲でホタテ外套膜を乾燥し、煮熟によりエキスである乾燥外套膜煮汁を得た。

乾燥温度を変化させ得られたホタテ外套膜煮汁の官能評価結果を表3に示す。

表3 乾燥ホタテ外套膜煮汁の官能評価

| 乾燥温度 / °C | 生臭み | 香味 |
|-----------|-----|----|
| 40 | — | — |
| 60 | ± | ± |
| 80 | + | + |
| 100 | + | ± |

—:悪い、±:普通、+:良好

60°Cおよび80°Cで生臭みが弱まり香味も感じられるようになった。100°Cでは、香味が弱まったため、60~80°Cを最適乾燥温度とした。

次に熱水抽出条件の最適化を検討した。60°Cおよび80°C乾燥外套膜、比較のため40°C乾燥外套膜について、熱水温度を90°Cとした時のアミノ酸溶出量と抽出時間の関係を図4に示す。

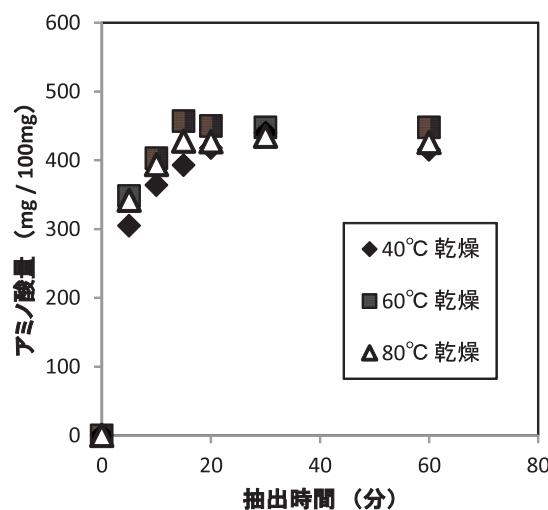


図4 乾燥ホタテ外套膜煮汁の熱水抽出時間とアミノ酸量の関係

いずれの外套膜も遊離アミノ酸量が20分ではほぼ平衡に達するのが分かった。

経済性を考慮すると、高温・高圧水マイクロ化学プロセスにおいては高濃度原料を処理することが効率的である。そこで、煮汁の製造で一般的に行われている繰り返し煮熟処理を行い、外套膜煮汁の濃度を高めることにした。

前述の結果を基に、乾燥外套膜を20分間煮熟した後、外套膜を取り出し、その煮汁を用いて新たな外套膜を煮熟するという操作を3回繰り返した。

得られた煮汁のアミノ酸量を表4に示す。60°Cおよび80°C乾燥外套膜煮汁のアミノ酸量が、A社から提供を受けた外套膜煮汁と同程度であることが分かった。

表4 乾燥ホタテ外套膜3回煮熟煮汁のアミノ酸量

| 乾燥温度 (°C) | アミノ酸量 (mg / 100mg) |
|--------------|-----------------------|
| 無乾燥 | 597 |
| 40 | 1,081 |
| 60 | 999 |
| 80 | 999 |
| 100 | 821 |
| A社ホタテ外套膜煮汁 | 1,008 |

香りの評価においては、60°Cおよび80°C乾燥煮汁が適していると判断したが、40°C乾燥煮汁も同程度のアミノ酸量が抽出されており、無乾燥外套膜煮汁と比較し明らかに生臭みが減少していたため、40, 60, 80°C乾燥の3種類の煮汁についてマイクロ化学プロセス処理を検討することにした。なお、100°C乾燥外套膜煮汁はアミノ酸量からも不適と判断した。

前述の3種類の乾燥外套膜煮汁について、A社提供のホタ

表5 乾燥ホタテ外套膜煮汁の高温・高圧水マイクロ化学プロセス処理結果

| Entry | 外套膜 乾燥温度 | 反応温度 (°C) | 生臭み | 香味 | 透明度 |
|-------|-------------|--------------|-----|----|-----|
| 4 | | 210 | + | + | ++ |
| 5 | 40°C | 220 | ++ | ++ | ++ |
| 6 | | 230 | ++ | ++ | ++ |
| 7 | | 240 | ++ | + | ++ |
| 8 | 60°C | 225 | ++ | + | ++ |
| 9 | | 240 | ++ | ++ | ++ |
| 10 | | 220 | ++ | + | ++ |
| 11 | 80°C | 230 | ++ | ++ | ++ |
| 12 | | 240 | ++ | ± | ++ |

—:悪い、±:普通、+:良好、++:極めて良好

* 反応時間 0.088秒、圧力 25 MPa、混合比 3:1(水:煮汁)

テ外套膜煮汁と同様に、0.088秒の超高速反応域でマイクロ化学プロセス処理を検討した結果を表5に示す。

40℃乾燥煮汁も同処理により生臭みを消失させることができ、全ての乾燥外套膜煮汁から良好な香味と高い透明度を持つ調味料を得ることができた(Entry 5, 6, 9, 11)。しかも、A社提供の煮汁処理条件と比較し、より低温で製造が可能であった。

3.1.3 カニ煮汁

水産加工会社B社より、廃棄物として処理されているズワイガニ肩脚肉の煮汁を入手し、これを原料に高温・高圧水マイクロ化学プロセス処理による高付加価値化を検討した。

反応圧力を25MPaで固定し、①反応温度、②反応時間、③高温・高圧水と原料の混合比を変化させ検討した結果を表6に示す。

1秒以下の超高速反応域でも、温度250℃以上で透明化することが確認できた。また、200℃より高温で原料の持つ生臭みが消失し、適正な反応条件を設定することで、香ばしい焼きガニ臭を持たせることができた(Entry 15, 16, 18)。以上より、カニ煮汁はホタテ煮汁およびホタテ外套膜煮汁と同様に、高付加価値調味料の原料として適用可能と判断した。

表6 B社ズワイガニ肩脚肉煮汁の高温・高圧水マイクロ化学プロセス処理結果

| Entry | 温度 (℃) | 時間 (秒) | 混合比 (水:原料) | 香味 | 透明度 |
|-------|-----------|-----------|---------------|----|-----|
| 13 | 200 | | | — | ± |
| 14 | 225 | | | + | + |
| 15 | 250 | | | ++ | ++ |
| 16 | 275 | 0.088 | | ++ | ++ |
| 17 | 300 | | | ± | ++ |
| 18 | 250 | | | ++ | ++ |
| 19 | 275 | | | ± | ++ |
| 20 | 200 | | 1:1 | ± | + |
| 21 | 250 | 0.176 | | + | ++ |

—:悪い、±:普通、+:良好、++:極めて良好

カニ煮汁は、その多くが廃棄物として処理されており、カニの種類や煮熟処理する部位によって濃度やアミノ酸組成が異なる。そこで、種々のカニ煮汁を収集し、組成を分析した。例として、B社提供ズワイガニ肩脚肉煮汁とC社提供ズワイガニ姿煮汁のアミノ酸組成を表7に示す。

表7 B社ズワイガニ肩脚肉煮汁およびC社ズワイガニ姿煮汁のアミノ酸組成

| アミノ酸 | B社ズワイガニ 肩脚肉煮汁 | C社ズワイガニ 姿煮汁 |
|------|------------------|----------------|
| | (mg / 100mg) | |
| Tau | 204.2 | 56.6 |
| Asp | 2.7 | 4.4 |
| Thr | 14.6 | 2.3 |
| Ser | 20.3 | 3.9 |
| Glu | 27.7 | 21.6 |
| Pro | 59.4 | 16.6 |
| Gly | 450.6 | 91.6 |
| Ala | 211.4 | 24.3 |
| Cys | 1.2 | 0.3 |
| Val | 21.7 | 13.7 |
| Met | 24.6 | 7.7 |
| Ile | 20.7 | 12.2 |
| Lue | 20.2 | 11.7 |
| Tyr | 9.8 | 7.6 |
| Phe | 21.0 | 8.4 |
| Lys | 11.1 | 2.7 |
| His | 1.4 | 2.1 |
| Arg | 168.0 | 18.3 |
| 合計 | 1290.5 | 305.9 |

組成分析の結果、煮汁の種類によって濃度は大きく異なるが、グリシン(Gly)およびアラニン(Ala)が主成分であることを確認した。これらのアミノ酸を指標に、収集したカニ煮汁それぞれに適した濃縮・脱塩等の前処理を行い、高温・高圧水マイクロ化学プロセスの原料を調製した。

カニ風味調味料は既に市販されており、呈味性も重要な要素となる。そこで、高温・高圧水によるアミノ酸の分解を極力防ぐため低温で、かつ混合比1:1の高濃度の処理条件で、香味と透明度を持つ調味料の製造を検討した。

高濃度処理で製造条件の最適化を行った結果を表8に示す。

表8 高温・高圧水マイクロ化学プロセスによるカニ香味調味料製造条件の最適化

| 原料 | 温度 (℃) | 時間 (秒) | 圧力 (MPa) |
|------------|-----------|-----------|-------------|
| ズワイガニ姿煮汁 | 180 | 8.8 | 25 |
| ズワイガニ肩脚肉煮汁 | 180 | 8.8 | 25 |
| カニだき肉エキス* | 200 | 8.8 | 25 |
| カニドリップエキス | 200 | 8.8 | 25 |

*市販業務用エキスの高付加価値化

収集した4種全てのカニ煮汁について、200°C以下の温度条件で、良好な焼きガニの香味と透明度を発現させることができた。

3.2 香りの評価

香りを発現させるメイラード反応は、コーヒー豆焙煎時の香味など、食品工業において加工や貯蔵の際の香味成分生成に関わる非常に重要な反応である。しかし、多数の素反応からなる過程であるため反応経路は未だ明確になっておらず、香気成分発生量などを定量的に評価することは極めて困難である。また、食品業界では、メイラード反応に限らず香りの評価を専門スタッフによる官能で行っており、定量的な評価法は確立されていない。

そこで、本研究では、官能評価の補助を目的としたメイラード反応の分析・評価方法の確立を検討した。

3.2.1 挥発性成分およびアミノ酸組成分析

反応時間0.088秒、圧力25MPa、混合比3:1（高温高压水:原料）の条件下で温度変化させ、マイクロ化学プロセス処理したカニ煮汁を用いて評価法を検討した。

ガスクロマトグラフ質量分析による、揮発性成分の分析結果を図5に示す。

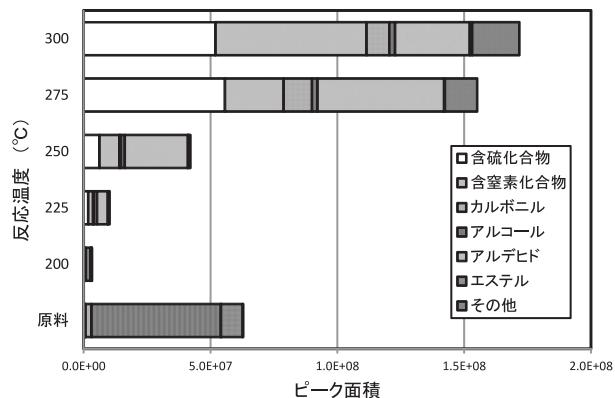


図5 高温・高压水マイクロ化学プロセス処理によるカニ煮汁の揮発性成分変化

高温・高压水マイクロ化学プロセス処理により揮発性成分が大きく変化し、処理温度の上昇に伴いその強度が増加することが分かった。また、官能で良好な香味を感じ始める225°Cより高温で含窒素環状化合物、特にピラジン類が増加することを確認した。しかし、ピラジン類が増加し過ぎると焦げ臭も感じ始めたことから、良好な香味を感じる「いき値」が存在すると予想された。

一方、メイラード反応がアミノ酸を消費する反応であることから、アミノ酸量の変化についても分析した。

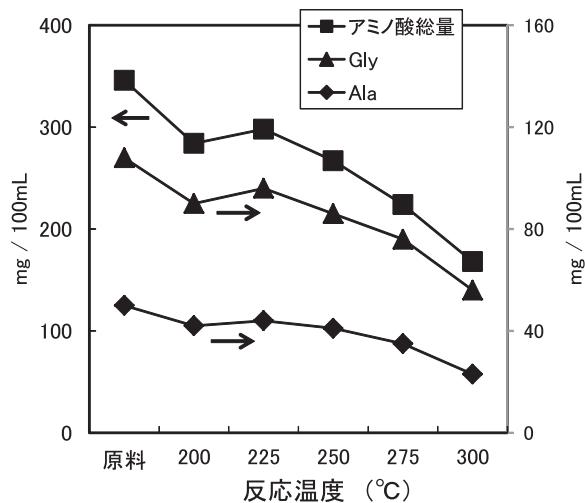


図6 高温・高压水マイクロ化学プロセス処理によるカニ煮汁のアミノ酸量変化

反応温度とアミノ酸量の関係を図6に示す。官能で良好な香味を感じ始める225°Cより高温になると、急激にアミノ酸量が減少することが分かった。すなわち、香味の発現がメイラード反応に起因すると考えられる一つの根拠を示すことができた。また、カニ煮汁の主成分であるアミノ酸GlyとAlaが、特異的に減少することも分かった。

以上より、揮発性成分分析およびアミノ酸組成分析が、香味の官能評価を補助する手法として有効であると考えられた。

3.2.2 メイラード反応のモデル化

筆者らは、本研究のなかで、ホタテ外套膜煮汁やカニ煮汁以外にも様々な天然エキスの高温・高压水マイクロ化学プロセス処理を試み、アミノ酸組成の変化を分析してきた。その結果、本処理により減少するアミノ酸や、安定して存在するアミノ酸を確認しており、この知見をもとに、メイラード反応のモデル化を検討した。

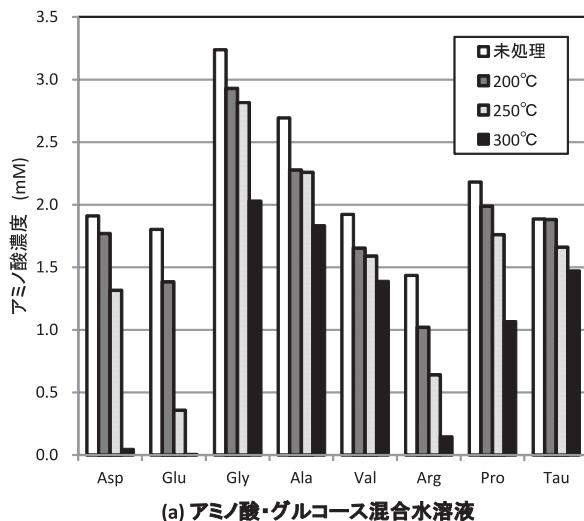
マイクロ化学プロセス処理による挙動が明確になってきたアミノ酸を8種類選択し、還元糖として最も基本的なグルコースとの混合水溶液を調製した。この混合水溶液を処理し、アミノ酸の変化量を分析した。また、アミノ酸単独の水溶液についても処理を行い、糖が存在しない条件下での変化量、すなわちアミノ酸の分解挙動についても評価した。

アミノ酸とグルコースの混合水溶液、およびアミノ酸単独水溶液の高温・高压水マイクロ化学プロセス処理結果を図7に示す。

本モデル反応により得られた結果は、天然エキスを高温・高压水マイクロ化学プロセス処理したときのアミノ酸変化と傾向が一致した。また、グリシン(Gly)、アラニン(Ala)、バリン(Val)およびプロリン(Pro)が、アミノ酸単独水溶液に比べ、グルコース共存下で大きく減少することが分かった。この結果は、これらのアミノ酸が、高温・高压水マイク

ロ化学プロセス処理においてメイラード反応に寄与することを示すものであり、GlyやAlaを多く含むカニ煮汁およびホタテ外套膜煮汁の同処理による香味の発現を裏付けるものである。

以上より、本モデル反応の検討によって、高温・高圧水マイクロ化学プロセスを用いたメイラード反応に寄与するアミノ酸を明確にした。また、高温・高圧水マイクロ化学プロセス処理による香味調味料製造において、アミノ酸組成分析が原料天然エキスの選定に利用できることが示された。



(a) アミノ酸・グルコース混合水溶液

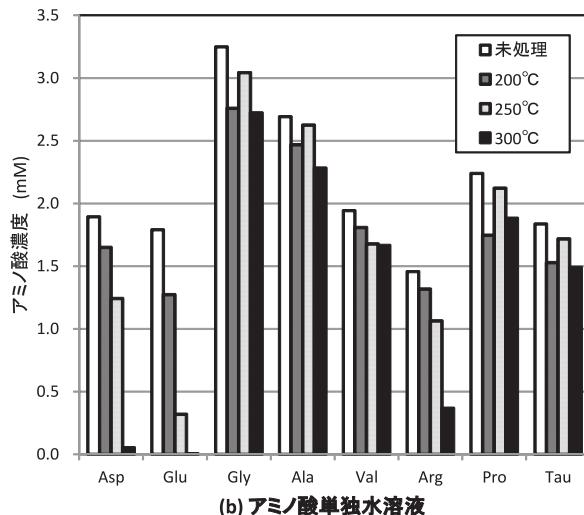


図7 高温・高圧水マイクロ化学プロセス処理によるメイラード反応モデル水溶液のアミノ酸量変化

3.3 殺菌プロセスとしての利用

食品製造において、「殺菌」は重要かつ必須のプロセスである。高温・高圧水マイクロ化学プロセスは、文字通り「高温・高圧下」で行う製造技術であることから、殺菌プロセスとしても利用可能と考えられる。そこで、超高速反応域における高温・高圧水マイクロ化学プロセスの殺菌機能について

検証した。

耐熱性の高い*Bacillus subtilis* JCM1465胞子を 7.89×10^7 個の高濃度で懸濁させたスラリーを調製し、反応時間0.088秒、温度250°C、圧力25MPa、混合比3:1（高温高圧水：原料）の条件で処理した。また、比較のため、常温・常圧下、および常温・25MPaでも処理を行った。

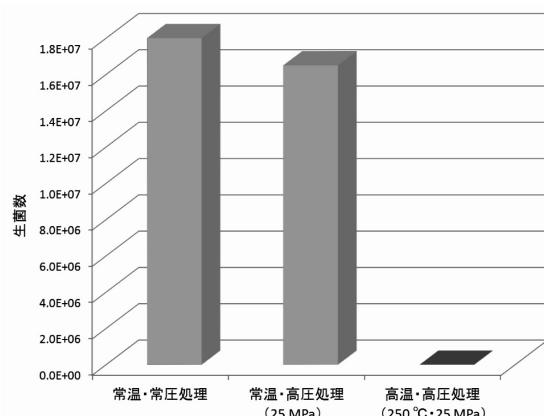


図8 高温・高圧水マイクロ化学プロセスの殺菌機能評価

高温・高圧水マイクロ化学プロセスの殺菌機能評価の結果を図8に示す。

マイクロ化学プロセス処理後の生菌数を計測した結果、0.088秒の超高速反応域でも、高温条件であれば食品加工に用いるには十分な殺菌機能を有していることを確認した。すなわち、高温・高圧水マイクロ化学プロセスが、食品製造と同時に殺菌工程として利用できることが分かった。

4.まとめ

北海道の有用資源である天然エキスを原料に、次世代の環境調和型製造技術である高温・高圧水マイクロ化学プロセスを用いて、高付加価値調味料を開発した。

(1) 乾燥ホタテ外套膜から抽出したエキスを原料に、高温・高圧水マイクロ化学プロセスによる食品素材の製造を検討した結果、メイラード反応および低分子化反応を0.088秒の超高速で同時に促進・制御させることができ、良好な香味と高い透明度を持つ高付加価値調味料を製造することができた。

(2) 姿、肩脚肉など部位および処理法の異なるカニ煮汁やカニドリップエキスを収集し、高温・高圧水マイクロ化学プロセス処理を検討した結果、いずれの原料も、ホタテ外套膜煮汁と同様にメイラード反応および低分子化反応を発現させることができ、香ばしい焼きガニ臭を有する褐色透明な調味料を製造することができた。

- (3) 官能による香味評価を補助する分析法として、アミノ酸組成分析および揮発性成分分析による手法を開発した。また、香味の向上した食品製造を目的とする高温・高圧水マイクロ化学プロセスにおいて、原料を選定する際にアミノ酸組成が一つの指標となることも分かった。
- (4) 高温・高圧水マイクロ化学プロセスが十分な殺菌機能を有していることを確認した。すなわち、マイクロ化学プロセスが高付加価値食品を製造すると同時に、食品加工で重要な殺菌工程として利用できることが分かった。

引用文献

- 1) Masahiro Sato, Keiichiro Matsushima, Hajime Kawanami, Yutaka Ikushima : A Highly Selective, High-Speed, and Hydrosis-Free O-Acylation in Subcritical Water in the Absence of Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.46 No.33, pp.6284-6288 (2007)
- 2) 特開2007-269766
- 3) William L. Marshall, E. U. Franck : Ion Product of Water Substance, 0-1000 °C , 1-10,000bars New International Formulation and Its Background, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.10 No.2, pp.295-304 (1981)
- 4) Donald G. Archer, Peiming Wang : The Dielectric Constant of Water and Debye-Huckel Limiting Law Slopes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.19 No.2, pp.371-411 (1990)
- 5) Yutaka Ikushima, Kiyotaka Hatakeda, Masahiro Sato, Osamu Sato, Masahiko Arai : Innovation in a Chemical Reaction Process Using a Supercritical Water Microreaction System: Environmentally Friendly Production of ϵ -Caprolactam, *Chem. Commun.*, Vol.38 No.19, pp.2208-2209 (2002)
- 6) Keiichiro Matsushima, Hironori Minoshima, Hajime Kawanami, Yutaka Ikushima, Makoto Nishizawa, Atsushi Kawamukai, Kozo Hara : Decomposition Reaction of Alginic Acid Using Subcritical and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.44 No.25, pp.9626-9630 (2005)
- 7) 特開2009-225690