

抗う蝕性オリゴ糖・サイクロデキストランの実用化

独立行政法人 農業・食品産業総合研究機構 食品総合研究所
食品バイオテクノロジー研究領域 酵素研究ユニット
舟根和美

はじめに

サイクロデキストラン(以下 CI と省略)は、食総研が、野田産業科学研究所との共同研究で 1993 年に発見した環状オリゴ糖である¹⁾。CI の化学構造は、サイクロデキストリン(CD)とよく似ており、グルコースが環状に連結した構造であるが、CD の結合様式が α -1,4 結合なのに対し CI は α -1,6 結合をとっている。図 1 に、7 個のグルコースから成る CI-7 および β -CD の分子構造を示す。ここに CI の優れた性質とその実用化への試みを紹介する。

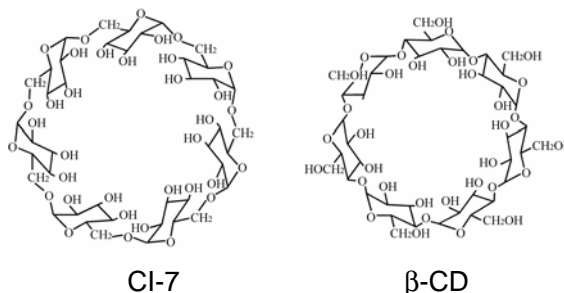


図 1 . CI と CD の分子構造

優れた環状オリゴ糖サイクロデキストラン

1 . 高い水溶性

CI は、分離した *Bacillus circulans* T-3040 株をデキストランを含む培地で培養した際、培養液中に発見された。現在は 7 ~ 17 個のグルコースから成る、CI-7 ~ CI-17 が分離精製され、¹³C NMR、質量分析等で構造決定された²⁾。CD に比べて口径が大きく厚みが薄く、分子のフレキシビリティが非常に高いと予想され、極めて水溶性が高く、常温で等量以下の水に溶解する。これは CI が CD では可溶化できない難水溶性の物質を可溶化できる可能性を期待させるものである。

2 . 抗う蝕性

う蝕菌は、グルカン合成酵素の作用で、シヨ糖から非水溶性粘着性のグルカンを作り、これが歯の表面に固着して、ここに菌が付着増殖し、歯垢(プラーク)を形成する。CI は歯垢の原因となるグルカ

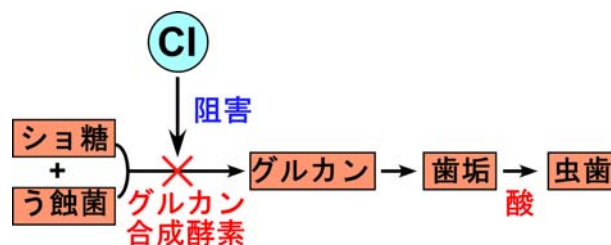


図 2. CI による抗う蝕作用

ンを合成する酵素の働きを強く阻害することによって虫歯の形成を抑制すると推定されている(図 2)。³⁾ 図 3 に示すように、CI による *S. mutans* グルカン合成酵素のグル

カン合成阻害を CI-8 の純品および、いろいろな分子量の混じった CI 混合物で測定した。いずれの場合も明らかにグルカン合成阻害作用が検出でき⁴⁾、抗う蝕作用があることが示唆された。CI は代替甘味料として食品に利用されている非う蝕性の糖類とは異なり、無味無臭のオリゴ糖であるが、砂糖が存在しても歯垢の形成を防ぐことができるという優れた特徴のある抗う蝕性オリゴ糖である。

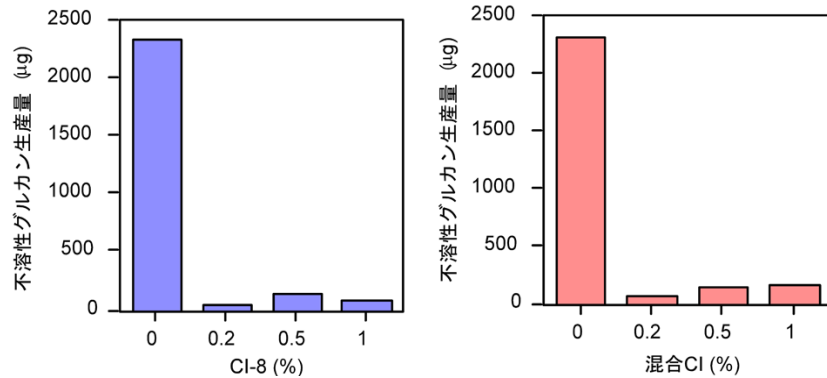


図 3. CI による不溶性グルカン合成阻害

3. 包接性

CI はその高い結合フレキシビリティが原因か、CD と比較すると包接作用は強くない⁵⁾。しかし、CI-7 から CI-12 までの 6 種類の CI について、リン酸緩衝液中でのピクトリアブルー色素の変化を測定した結果、図 4 に示すように、グルコース 10 個から成る CI-10 を添加すると褪色が著しく遅れ、その効果は β -CD、 γ -CD よりも顕著であった²⁾。CI-10 は高い包接能を持つ高水溶性環状オリゴ糖としての

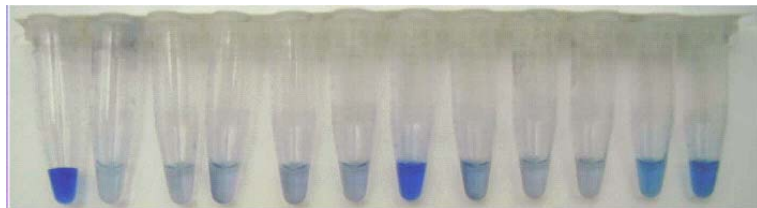


図 4. CI および CD によるピクトリアブルー色素の安定化

サイクロデキストランの生産技術開発

1. デキストラン高生産菌株の取得

CI は、砂糖を原料として、デキストラン合成酵素、サイクロデキストラン合成酵素 (CIase) の 2 種類の酵素の作用で生合成される。まず、1 段階目の工程で、CI 生産に適した良質なデキストランを効率よく生産する菌を取得することが重要である。代表的なデキストラン工業生産株 *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-512F 株が生産するデキストランは、これまで知られている中で最も CI 生産に適していると考えられるが、我々はさらに優秀なデキストラン高生産菌株を取得するためスクリーニングを

行った。分離した菌株を 2% ショ糖を含む培地で培養して生産されたデキストランを比較した結果、図 6 に示すように、生産量が多く、しかも CI への転換効率の高いデキストランを生産する菌株、*Leuconostoc* sp. S-51 株を得ることができた。⁶⁾

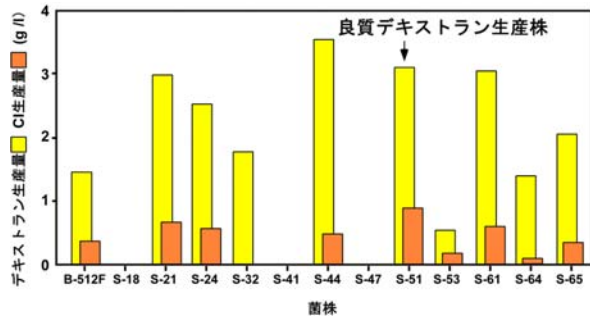


図 6. 分離した菌株のデキストラン生産量とデキストランから CI への変換量

2. サイクロデキストラン高生産菌株の取得

CI の実用化において、最も大きな問題は、デキストランを CI に転換する菌株の CITase 活性が極めて低いことであった。化学薬剤耐性菌の選抜による育種を繰り返した結果、図 7 に示すように、野生株の 100 倍以上に CITase 活性が上昇した変異株を取得することができ、CI の実用化に向けて大きく前進した。⁷⁾

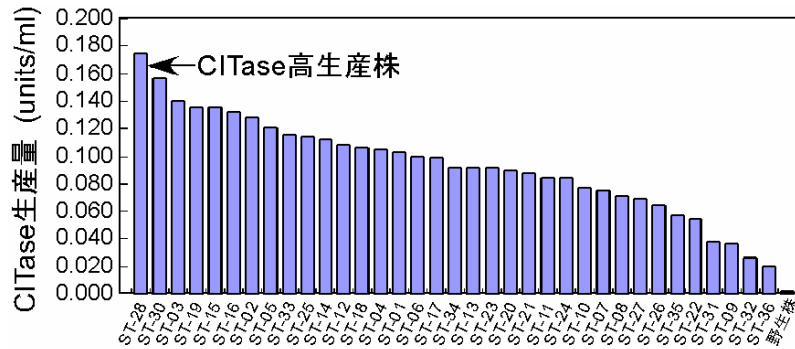


図 7. CITase 高生産株の取得

3. サイクロデキストランの安全性

CI は安全なグルコースより成り、類似構造を持つデキストラン、イソマルトオリゴ糖は既に天然物として安全性が認知されている。CI も化学構造から類推すると有害性はないと推測されるが、環状構造であるため新規物質と見なされ、食品として利用するためには安全性試験を行うか、もしくは天然物であることを証明しなくてはならない。急性毒性試験、亜急性毒性試験を、ラットを用いて行った結果、CI に毒性は認められなかった。さらに、古くから食品として用いられてきた黒糖からオリゴ糖を抽出し、HPLC で分離した結果、図 8 に示すように CI-7、CI-8、CI-9、CI-10、CI-11、CI-12 と全く同じリテンションタイムに溶出するピークが黒糖抽出成分に観察された。

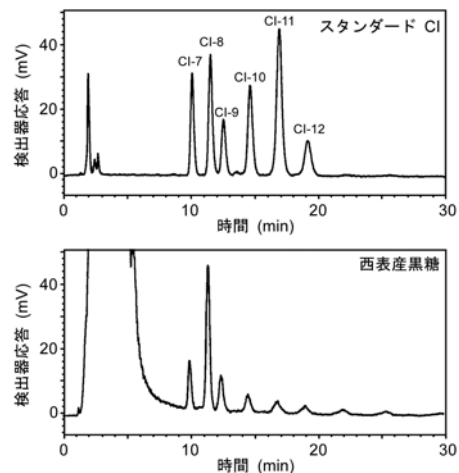


図 8. 黒糖中 CI の HPLC による検出

これらのピークは酵素消化試験および質量分析の結果、CIであることが確認できた。以上の結果から CI は黒糖中に存在する天然物であることが示唆された。現在、さらに CI の安全性試験を進めているところである。⁸⁾

4 . CI 製品の試作

砂糖が存在しても歯垢の形成を阻害する CI の優れた性質を利用し、CI を砂糖に均一に添加し、スプレードライ、顆粒形成し、「虫歯になりにくい砂糖」、およびこれを利用したとろみ食品を試作した(図 8)。現在、実際に実用化できる CI 製品はどのようなものが適切であるか検討中である。また、試作品のヒトによる有効性試験を行うと共に、品質の向上、さらなる価格の低減を可能にする技術開発、



図 8. CI を用いた食品の試作

CI を用いた新しい食品の開発など、現在実用化に向けて取り組んでいる。

おわりに

CI は、ようやく最近抗う蝕性オリゴ糖としての実用化の試みを開始したところである。今後、様々な食品への応用、用途の拡大に向けてさらに研究を進めることにより、CI を利用価値の高い環状オリゴ糖として高め、広めていく必要がある。

なお、この研究は、平成 4 ~ 13 年度の野田産業科学研究所との共同研究を経、平成 14 ~ 16 年度沖縄産学官共同研究推進事業および平成 17 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業により翔南製糖株式会社、株式会社トロピカルテクノセンター等の沖縄県の企業、および大阪樟蔭女子大学と共同で行ったものである。

参考文献

- 1) Oguma T. *et al.*, *Biosci. Biochem. Biotechnol.*, 57, 1225-1227 (1993).
- 2) 舟根和美ら , 特許公開 2004-166624 (2004.6.17) (特許出願 2002-337748) (2002.11.21).
- 3) Kobayashi, M. *et al.*, *Biosci. Biochem. Biotechnol.*, 59, 1861-1865 (1995).
- 4) 舟根和美ら , 特許公開 2005-192510 (2005.7.21) (特許出願 2004-3704) (2004.1.9).
- 5) Kobayashi M. *et al.*, *J. Appl. Glycosci.*, 45, 255-259 (1998).
- 6) Funane, K. *et al.*, *J. Appl. Glycosci.*, 50, 379-382 (2003).
- 7) 川端康之ら , 食品・臨床栄養 , 1, 43-48 (2006).
- 8) 舟根和美 , 食品工業 , 49, 29-37 (2006).

交流高電界加熱による新規殺菌技術の開発

食品総合研究所
食品工学研究領域
先端加工技術ユニット
植村 邦彦

はじめに

食品の加熱方法として利用されてきた通電加熱を食品の殺菌に応用する試みは古くからあったが、熱以外の電氣的な殺菌効果を疑問視されてきた。一方、高電圧パルス殺菌は、細胞膜の電気穿孔と呼ばれる現象を利用したもので、非熱的な殺菌方法としても知られており、多数の報告がされているが、装置のコスト高や大量生産が難しい問題のため、実用化が進んでいないのが実情です。そこで、我々は高電圧パルスと同程度の電界強度を用いて通電加熱を行うことにより、通電加熱に電氣的な効果を付与することを期待して、研究開発を行ってきた。本研究ではこの電氣的殺菌効果を明らかにするとともに、この原理に基づいた液状食品の短時間、高品質、高効率の殺菌装置を開発し、実用的なレベルのスケールアップを目指した。また、食品中に含まれる熱に弱い香気成分、有用成分、および酵素等の変化について検討した。

交流高電界殺菌装置

交流電源は信号発生器で作られた 20kHz の周波数、0~3V の正弦交流信号を増幅器で電圧を 100 倍（最大 240V、許容電流 10A）に増幅したものをを用いた。通電殺菌ユニットは図 1 に示すように、棒状（3.0 x 1.0 x 30mm）のチタニウム製電極の最小面（3.0 x 1.0mm）を 0.2mm の間隔で向かい合わせて配置したものをテフロン製のスペーサを介して 4 段積み重ね、試料液体が電極間を 4 回通過する流路を形成した。試料液体は原液タンクからポンプで 100ml/min の速度で通電殺菌ユニットに一定流速で供給した。処理された液体は熱電対で測温後、室温以下まで直ちに冷却した。

電界による殺菌効果

処理温度が同一条件で、電界の殺菌効果を検証するため、食塩水の濃度を変えた交流高電界処理を行った。食塩水の濃度が高いほど電気伝導率が高くなり、処理温度が上昇することから、同じ処理温度にするためには、印加電圧を下げる必要がある。したがっ

て、食塩濃度が異なっても、一定流速で交流高電界処理を行って所定の温度(65℃または70℃)になるように印加電圧を制御することが可能である。この結果を図2に示す様に横軸に電界強度、縦軸に残存大腸菌数をプロットしたところ、印加電界に比例して菌数の対数が減少することが分かった。また、印加電界が同じ場合は処理温度が高い方が菌数の低下が大きくなることがわかった。

菌種による殺菌効果

耐熱性の高い微生物胞子の交流高電界殺菌を行う場合、電極ユニットを0.3MPa以上に加圧して、処理液が100℃以上の温度でも沸騰しない条件で処理した。例えば、枯草菌の胞子の場合、120℃で処理をすれば 10^4 オーダーまで菌数を削減することが可能であり、更に耐熱性の高い好酸性耐熱芽胞菌の場合は、140℃で処理することで 10^4 オーダーまで菌数を減少することが可能であることがわかった(表1参照)。ただし、微生物胞子は、構造上、大腸菌等の微生物と異なり、印加した電界が微生物に及ぼす機作が異なることが分かりつつある。

スケールアップ

実用的なレベルのスケールアップを行うため、圧力容器内で通電処理する外圧型から、配管内で圧力を保持する内圧型に変更するとともに、電極面積および電源容量をおよそ10倍とすることで、果汁等を60L/hの流量で処理する装置を開発した。このスケールアップされた装置でオレンジジュースに枯草菌胞子を指標菌として実験したところ、6L/hの装置と同様の殺菌効果が得られることが分かった。現在は、装置の耐久性及びさらなるスケールアップを目指しているところである。

品質チェック

原料のオレンジジュース中に含まれる各成分に着目し、交流高電界処理したものおよび同程度の殺菌効果を有するUHT処理したものと比較したところ、すべての項目において、交流高電界処理したものの成分が未処理に近く、多くが残存することが分かった。官能検査の結果も、交流高電界処理したものは従来のUHT処理のものよりも高品質であることが報告されている。

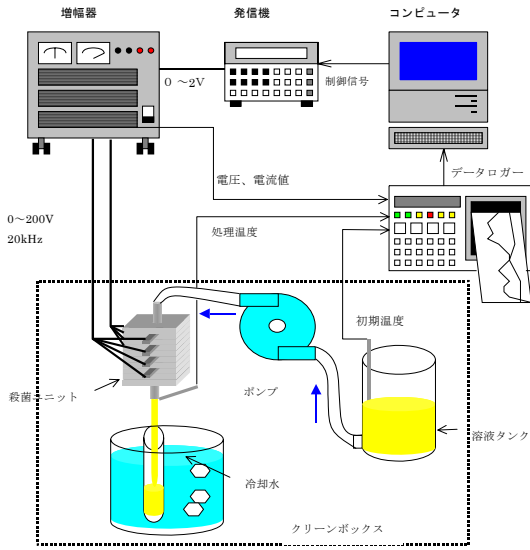


図 1 交流高電界殺菌装置 (6L/h)

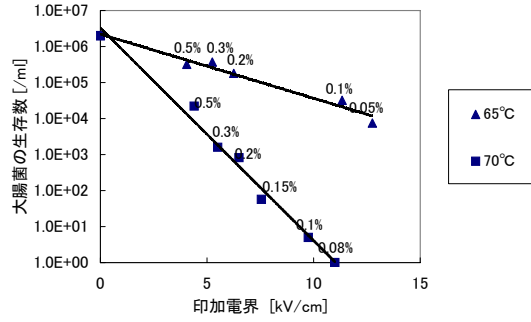


図 2 処理温度が65°Cおよび70°Cのときの印加電界と大腸菌の生存数

表 1 交流高電界処理によるオレンジジュース中の各微生物の殺菌効果

処理温度	<i>S.cerevisiae</i>	<i>E.coli</i>	<i>B.subtilis</i>	<i>B.cereus</i>	<i>A.acidocaldarius</i>	<i>Geothermobacillus stearothermophilus</i>
65°C	○	△				
70°C	○	○				
110°C			×	×		
115°C			△	△	×	
120°C			○	○	○	×
130°C			○		○	×
135°C						△
140°C						○

○ : 10⁴ 以上、△ : 10²-10⁴、× : 10¹ 以下の殺菌効果

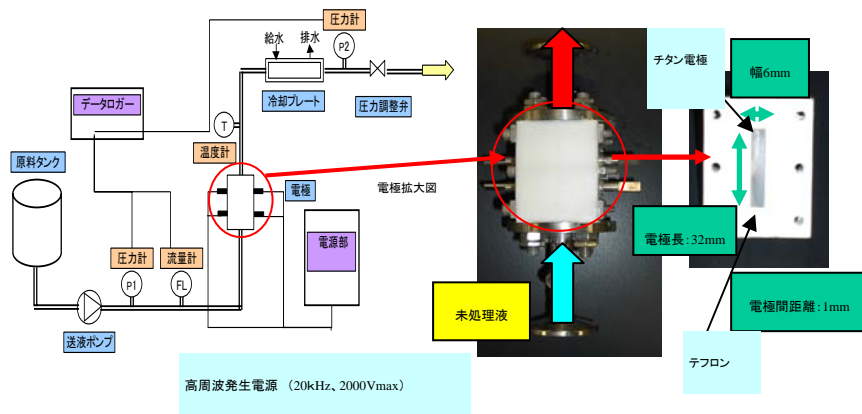


図3 交流高電界殺菌装置 (60L/h)

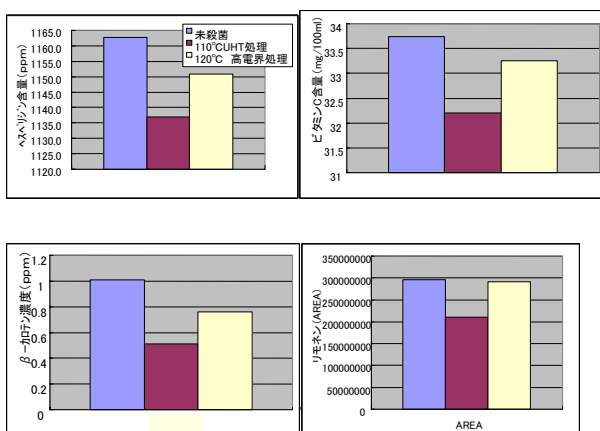


図4 交流高電界処理およびUHT処理によるオレンジジュース中の各種成分の変化

参考文献

- 1) K. Uemura and S. Isobe, J. Food Eng., 53, 203(2002)
- 2) K. Uemura and S. Isobe, J. Food Eng., 56, 325(2003)

関連特許

- 1) 第2848591、液状食品の殺菌装置および殺菌方法
- 2) 第2964037、液状食品の殺菌装置および殺菌方法
- 3) 特開2005-80562、果汁の連続酵素失活方法

アクアガス加熱による高品質食材の調製技術の開発

食品総合研究所
食品工学研究領域
製造工学ユニット
五十部 誠一郎

はじめに

近年、食品加工における加熱媒体として過熱水蒸気が着目されてきており、加熱調理、乾燥、焼成、殺菌などへの応用が盛んに研究されている。過熱水蒸気には水分凝縮を伴う高い熱伝達性、乾燥速度が高温空気より大きくなる逆転温度の存在、低酸素雰囲気であることなど様々な特徴が存在し、今後更なる食品加工への応用が期待される。

本講演ではアクアガスの発生機構やその特性、さらに食材の加熱処理について、生野菜表面の殺菌処理やジャガイモの一次処理(ブランチング)などの検討結果について紹介し、このアクアガスを用いた食品開発としてポテトサラダを例について紹介する。この研究開発は、新しい技術の実用化について企業や研究機関が連携して事業化を行う、生物系特定産業技術研究支援センター「生物系産業創出のための異分野融合研究支援事業」の「アクアガスを用いた高品質汎用食材の新規調製技術の開発」で実施しているものであり、参画機関は食品総合研究所の他に、タイヨー製作所、女子栄養大学、ローズコーポレーション、梅田事務所である。

アクアガス発生機構

微細水滴を含んだ過熱水蒸気発生システムの概略を図 1 に示した。このシステムにおいて使用される原水は初めに、加熱時の配管内でのスケールを防止するため軟水化処理される。処理された水は定量ポンプにて、チャンバ内に設置されたヒータに圧送され、ノズルからチャンバ内に噴霧される。加圧されたヒータ内にて 100°C 以上に加熱された水は、チャンバ内に噴霧され常圧に戻り、一部は直ちに蒸発して水蒸気となるが、一部は微細水滴となりチャンバ内に液体として一定時間存在する。これらの微細水滴は最終的にはチャンバ内で蒸発し水蒸気となるが、チャンバ内のヒータ出力を調節し供給される水量とチャンバ内温度のバランスをとることにより、チャンバ内に常時、過熱水蒸気と微細水滴が混在した状態を作り出す事が可能である。

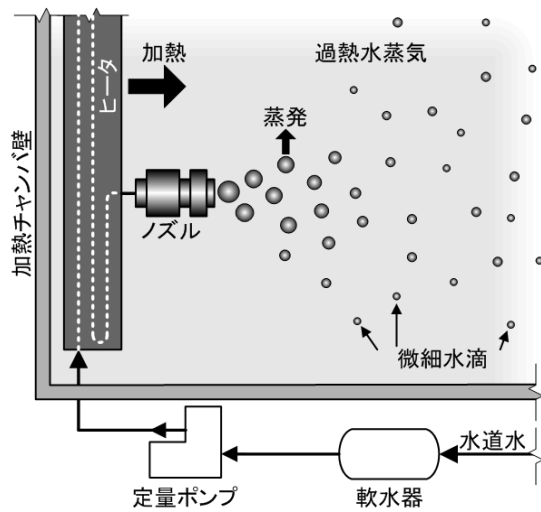


図 1. アクアガス発生システム

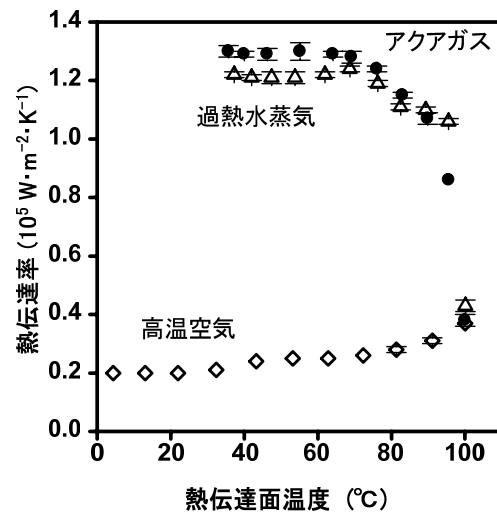


図 2. 熱伝達係数の温度依存性

アクアガスの基礎特性

アクアガス等の加熱媒体から加熱対象物への熱伝達率を測定するため、加熱チャンバ内に定常熱流を作りその熱流束の測定が可能な熱流計を作製し、アクアガス、過熱水蒸気ならびに高温空気から熱流計への熱伝達係数を測定した。過熱媒体の温度はアクアガス試作機が最も安定してアクアガスを発生させることが可能な 115°C とした。過熱水蒸気ならびに高温空気を用いた実験においては、アクアガスオープンへ過熱水蒸気あるいは高温空気をそれぞれ導入することにより行い、熱流計付近の過熱媒体流れ等の条件が同一になるよう調整し測定を行った。また加熱媒体の熱伝達率について、加熱対象物の表面温度に対する依存性を調べるため、熱流計表面温度を変化させ測定を行った。

測定された加熱媒体から熱流計への熱伝達率を図 2 に示した。アクアガス、過熱水蒸気ともに、熱流センサ表面温度が 70°C 以下では熱伝達率はほぼ一定の値を示したが、熱流センサ表面温度が 70°C 以上になると、熱伝達率が低下する傾向が見られた。またアクアガスと過熱水蒸気を比較すると熱流センサ表面温度が 80°C 以下ではアクアガスの熱伝達率が過熱水蒸気のものよりも高い値を示したが、熱流センサ表面温度が 80°C 以上になるとアクアガスの熱伝達率は過熱水蒸気と比較して低くなった。この熱伝達係数の温度依存性の原因としては、熱流センサ表面に付着した凝縮水等が熱移動抵抗となったためと考えられ、微細水滴によりセンサへの水

の付着が多いアクアガスではこの傾向が強くなったためと考えられた。

次に、モデル食品試料として澱粉ゲルを用い、アクアガス、過熱水蒸気および高温空気にて加熱を行い、試料の質量変化を測定しそれぞれの過熱媒体の乾燥特性を評価した。測定されたモデル食品試料の質量変化を図 3 に示した。高温空気を用いた実験では試料の質量は測定開始後直ちに減少した。これは試料からの水分の蒸発によるものと考えられた。アクアガスならびに過熱水蒸気を用いた実験では、測定開始後、試料表面において水蒸気の膜状凝縮が観察され、凝縮水の付着による試料の質量増加が確認された。アクアガス、過熱水蒸気を用いた実験共に、試料の質量は約 10 分間増加した後、減少に転じた。アクアガスにおける試料質量の減少速度は過熱水蒸気と比較して遅かった。これはアクアガス中の微細水滴が試料に付着し、試料の乾燥を抑制したためと考えられた。

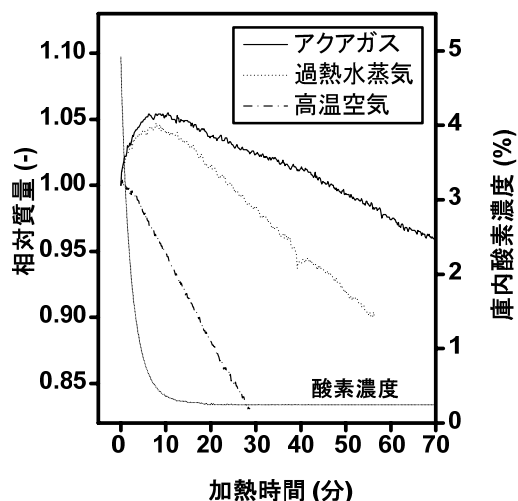


図 3. モデル食品試料の質量変化

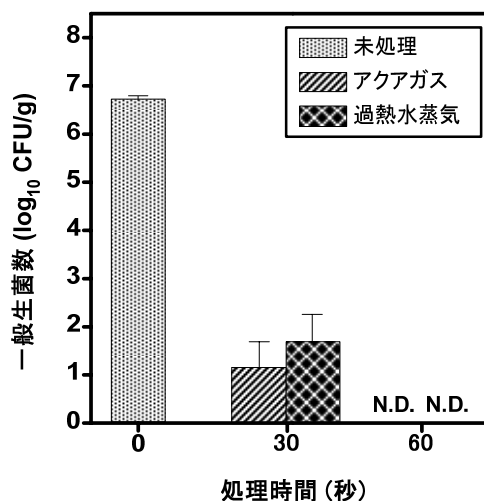


図 4. キュウリの殺菌結果

アクアガスによる生野菜の殺菌

アクアガスおよび過熱水蒸気にてキュウリの加熱を行い殺菌効果について検討した。処理温度は 115°Cとし、処理時間は 30 秒および 60 秒とした。未処理の試料と加熱処理をした試料について、一般性菌数をコロニーカウント法にて計数した。

キュウリの殺菌結果を図 4 に示した。アクアガスおよび過熱水蒸気ともに 30 秒間の加熱で一般性菌数を 10^2 CFU/g 以下に減少させることができ、また 60 秒間加熱された試料からは一般性菌は検出されなかった。加熱中の試料表面温度を測定したところ、アクアガスでは過熱水蒸気と比較して速やかな温度上昇が見られ、このためアクアガ

スは更に高い殺菌効果を示したものと考えられた。加熱処理後の試料の色彩や弾性等を測定した結果、30 秒間加熱した試料についてはほぼ生野菜としての品質が保たれていると判断された。

アクアガスによるブランチング

アクアガス、過熱水蒸気および熱水にてジャガイモ(男爵)のブランチングを行い、処理されたジャガイモの品質を比較し、またそれぞれの加熱方法におけるジャガイモの目減りを測定した。アクアガス、過熱水蒸気の温度は 115℃とし、熱水の温度は 100℃とした。それぞれの加熱媒体にて 30 分間加熱処理を行い、加熱処理後直ちにポリエチレン製の袋に入れ氷水に浸漬し 30 分間冷却した。

加熱処理を行ったジャガイモについて、力学的特性を測定した結果、熱水にて加熱したジャガイモは軟化が著しかったが、アクアガスおよび過熱水蒸気にて処理されたジャガイモは軟化が抑制された。また処理されたジャガイモの表面および内部の微細構造を走査型電子顕微鏡にて観察した結果、アクアガスおよび過熱水蒸気処理されたジャガイモは処理前のジャガイモに近い構造を保持していることが明らかになった。またそれぞれの加熱媒体にて加熱処理されたジャガイモの目減りを図 5 に示した。アクアガス処理ではジャガイモの目減りが抑制され、これは微細水滴によりジャガイモの水分が調整されたためと考えられた。以上の結果から、アクアガス処理ではジャガイモの目減りを抑えながら良好な品質にてブランチングを行うことが可能であると結論付けられた。

表 1. ポテトサラダ中の菌数変化

試験区	初発		10℃ 4日後	
	一般生菌数/g	大腸菌群/g	一般生菌数/g	大腸菌群/g
対照	1.5×10^3	陰性	9.0×10^5	陰性
アクアガス	<300	陰性	<300	陰性

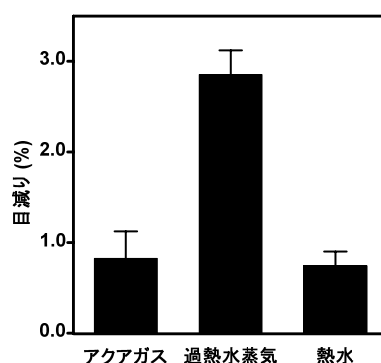


図 5. ジャガイモの目減り

各処理時間は 30 分(熱水は 100℃、それ以外は 115℃)

アクアガスによるポテトサラダ調理

ポテトサラダは惣菜の中でも、販売量が高い商品である。しかしながら、原材料の初発菌制御が困難なことから、安全とおいしさを両立させることが難しく、その品質保持技術の開発が急務となっている。そこでアクアガスおよび従来法にてポテトサラダを調理し品質について検討した。アクアガス調理ではジャガイモ、ニンジン等はアクアガス加熱を行い、タマネギ、キュウリ等の材料についてはアクアガスによる短時間加熱により殺菌したものを用いた。従来の調理法では、ジャガイモニンジン等は蒸し器で加熱し、タマネギ、キュウリ等は次亜塩素酸ナトリウム水溶液等を用いて殺菌したものを用いた。それぞれの方法で調理したポテトサラダを 10℃に保存し、細菌数の変化を調べた結果を表 1 に示した。アクアガスにて調理されたポテトサラダは大幅に日持ちが改善した。さらにパネル6名にて二点嗜好試験法により食味試験を行った結果、食味、香り、テクスチャー、色調全てにおいて対照処理よりもよいという結果となった。

おわりに

今後、アクアガス処理を様々な農産物へ応用し、高品質で安全な汎用食材を周年安定供給することが可能なシステムについて検討し提案していく予定である。またそれらの食材をアクアガスにて効率的かつ高品質に調理することが可能なレシピを開発・提供することによりアクアガス利用を促進し、安全でおいしい食品の供給に貢献していきたいと考える。この研究は生物系特定産業技術研究支援センター「生物系産業創出のための異分野融合研究支援事業」での実施課題「アクアガスを用いた高品

質汎用食材の新規調製技術の開発」によるものである。

参考文献

- 1) 1. 微細水滴を含む過熱水蒸気の伝熱・乾燥特性、五月女格ら、日本食品工学会誌、Vol.6, No.4, p229-236(2005)
- 2) 2. 微細水滴を含む過熱水蒸気処理による野菜の高品質殺菌、五月女格ら、防菌防黴, 33, 10, 523-530(2005)
- 3) 3. アクアガス加熱食材の基礎的調理加工特性に関する研究(第1報)—ブロッコリーについて—、殿塚婦美子ら、日本食生活学会誌、Vol.16、No.3、p242-248(2005)

関連特許

- 4) 革新的殺菌方法とその用途及び装置、特願 2004-210872 及び PCT/JP2005/013264
- 5) 高品質おからの製法、特願 2005-251866
- 6) 加熱媒体制御型汎用的加熱装置、特願 2005-252775