

平成17年度

ガス加圧食品加工技術の開発

液状食品の酸素ガス加圧殺菌

田村 勝 弘

(徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部教授)

1. 緒 言

徳島県の名産であるスダチは生産されたその半量近くが搾汁され、スダチ酢、清涼飲料、ポン酢など様々な食品の原料として利用されている。スダチ果汁はユズやレモンなどの香酸柑橘果汁に比べると、香気成分量が少ないため繊細で、加熱殺菌処理による品質劣化の程度が著しく、通常、食品加工原料としてのスダチ果汁は殺菌せずに冷蔵・冷凍の状態で流通している。一部のスダチ果汁は加熱殺菌して市販されているが、品質の面で多くの問題を抱えている。非加熱殺菌の新しい技術として一時期脚光を浴びた、液圧を利用する「加圧殺菌法」をスダチ果汁の殺菌に用いたところ、確かに生果汁の風味を保った高品質の殺菌果汁が得られた¹⁻³⁾。しかし、5000気圧(500MPa)以上の非常に高い圧力下で殺菌処理するため、高コストで大掛かりな装置が必要であり、また、バッチ式で処理量が少ないこともあり実用化までには至らなかった。

酸素は空気の主成分の1つであり、われわれが日常的に接している気体であるから、その安全性に疑問をもつ人はいない。しかし、過剰酸素が生体細胞に損傷を与えることは、よく知られた事実であり、また、最近よく話題となる一重項酸素、スーパーオキシドアニオンラジカル、ヒドロキシラジカルなどの活性酸素は、細胞膜を攻撃し老化やガンなどの様々な疾病を引き起こす原因であると言われている。このように、酸素は、われわれ

生物が生きて行く上で不可欠の物質ではあるが、時には生存を脅かすやっかいな物質にもなりうる。特に、食品分野では、酸素は忌み嫌われる存在であり、酸素酸化による食品の品質劣化を防ぐため、その除去には様々な方策が採られている。以上のような話の組み立てでは、酸素のマイナスイメージが強くなるが、酸素の持つ特性をうまく制御することにより、殺菌技術として利用できないだろうか、ということで本研究を開始した。微生物細胞に対する酸素の毒性を顕在化させるには、その濃度を著しく高める必要がある。すなわち、食品を酸素ガスで加圧する必要がある。食品が酸化されないように短時間、酸素加圧処理を施し、殺菌後、ただちに溶存酸素を除去できれば、新規非加熱殺菌技術としての可能性があるといえる。

液状食品と酸素の接触を防いだり、あるいは溶存酸素を取り除くには、通常、容器のヘッドスペースの空気を窒素ガスで置換したり、食品中を窒素ガス通気する等の方法が採られる。しかし、これらの方法では脱気が不十分であったり、香気成分が消失するなど問題が多い。これに対し、本技術では窒素ガスで液状食品を直接加圧して、強制的に多量の窒素を溶解させたのち、急激に大気圧まで減圧(徐圧)する。この過程で、溶存している少量の酸素は多量の窒素ガスに同伴して排出されるため、除去されることになる。加圧・徐圧の操作をパルス状に数回繰り返すと、酸素はほとんど残らない。この処理法の利点は、効果的に酸素

を除くことができるのと同時に、酸素ガス加圧殺菌に使用した装置、手順をそのまま利用できることである。すなわち、高压ガスの供給をバルブ操作で酸素ガスから窒素ガスに切り替えることにより、殺菌と同様な方法で脱気できる。

以上で述べた研究の背景に基づき、酸素ガス加圧殺菌と窒素ガス加圧・徐圧を組み合わせ、スダチ果汁について殺菌と溶存酸素除去の実験を行った。

2. 実験と結果

2.1 酸素ガス加圧殺菌⁴⁾

基礎実験に使用した装置の概要をFig. 1に示す。容量17mlの高压容器（耐圧300気圧）に5mlのスダチ果汁を入れ、酸素ガスのボンベ圧を利用して加圧する。なるべく早く飽和状態にするた

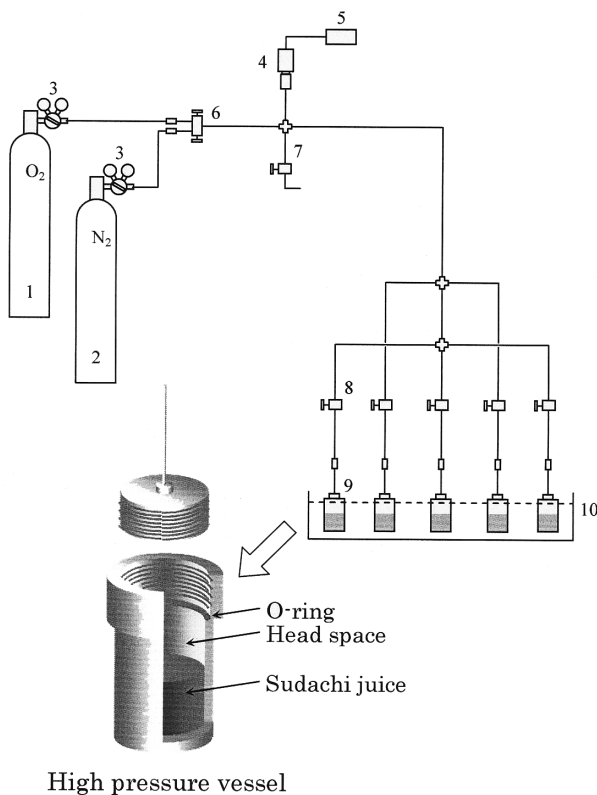


Fig. 1 Schematic diagram of pressure device and high-pressure vessel.
1. Oxygen gas cylinder; 2. Nitrogen gas cylinder; 3. Pressure control valve; 4. Pressure sensor; 5. Pressure display; 6. Branch valve; 7. Decompression valve; 8. Stop valve; 9. High pressure vessel; 10. Thermostat.

め、容器は恒温槽内で振盪した。圧力、温度、振盪速度、加圧時間を変え、酵母の生存率をコロニーカウント法で決定した。スダチ果汁はpHが2.4と低いためバクテリア類は生存できず、酵母とカビが問題となる。そこで、酵母菌数を指標とした。

(1) 酸素ガス加圧殺菌における圧力と温度の影響

Fig. 2はスダチ果汁から分離した酵母(*Candida boidinii* SYM-1)を懸濁したスダチ果汁に、20, 30, 40および50℃で、5.0MPaまたは10.0MPaの酸素ガス加圧したときの生存率の変化を示している。各温度とも、酸素ガス圧力の上昇に伴い、より短い時間で生存率が減少した。また、酸素ガス圧力が一定の場合、温度を上げると、より短い時間で生存率が減少し、30℃、5.0MPaで15分間、40℃、10.0MPaでは5分間以内に酵母(*Candida boidinii* SYM-1)を殺菌することができた。ここでは図示していないが、YPD培地中における、基準酵母として用いた*Saccharomyces cerevisiae* IFO10149の酸素ガス加圧殺菌結果と比較すると⁴⁾、スダチ果汁中での殺菌作用は強く、pHと攪拌が殺菌に高い相乗効果を与えていることが分かった。さらに50℃では加熱の影響が大きく現れ、1分間以内で殺菌できた。

(2) ビタミンC、d-リモネン、色調への影響

スダチ果汁のようにpHの低い食品では、酸素ガス加圧により短時間で酵母を殺菌できることが分かった。しかし、酸素を使った殺菌は食品成分の酸化による品質の低下を考慮する必要がある。そこで、ビタミンC、d-リモネン、色調を品質の指標として調べた。

スダチ果汁に殺菌条件と同じ温度、圧力で酸素ガス加圧したときの、加圧前後の果汁中ビタミンC含量と残存率をTable 1に示す。また、食品衛

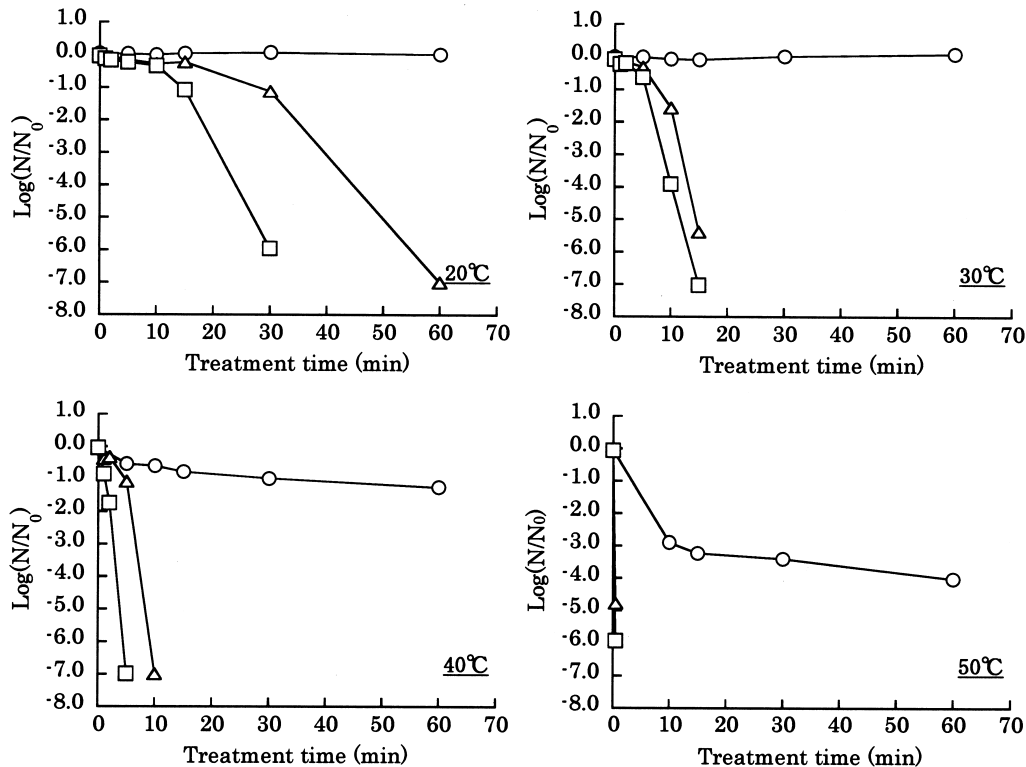


Fig. 2 Effect of high-pressure oxygen gas on the survival rate of *Candida boidinii* SYM-1 at various temperatures. *Candida boidinii* SYM-1 was inoculated in sudachi juice and pressurized up to 0.1 MPa (○), 5.0 MPa (□) and 10.0 MPa (△) with oxygen gas. N_0 and N are the number of viable cells before and after pressurization, respectively.

生法に定められている清涼飲料水の殺菌条件として⁵⁾, 65℃, 10分間 (pH4.0未満のもの) と, 85℃, 30分間 (pH4.0以上のもの) の加熱処理をして(大気圧下), 果汁中ビタミンC含量の変化を比較した。ビタミンC含量の変動は酵母の生存率変化と同様の傾向を示し, 高温高压になるに従い残存率が減少した。これに対して, 65℃, 85℃の加熱殺菌条件では, ビタミンC含量はあまり減少しなかった。これは, 高温のため果汁中から酸素が抜け出し, 溶存酸素量が減少したことでビタミンCの酸化が抑制されたと考えられる。

ビタミンCの残存率を考慮すると, 40℃以下のように, 加熱の影響が少なく溶存酸素の作用だけで殺菌する条件では, ビタミンCに対しても酸素の影響が強く, 食品の殺菌として適した条件とは言えない。これに対して, 加熱が酵母に影響を与える50℃では, 生菌数の急激な減少が起こり, 酵母が完全に殺菌できる5.0MPa, 2分間または

10.0MPa, 1分間ではビタミンCは酸化されなかった。

スダチ果汁に10.0MPaの酸素ガス圧力を20分, 30分間, 30分, 15分間, 40分, 5分間および50分, 1分間加え, 加圧前後で色調を比較したときの L^* (明度), a^* (彩度), b^* (色調) および E^* (色差) をTable 2に示す。スダチ果汁は空气中に放置すると, 酸化により変色し, b^* および E^* の絶対値が大きくなるが, 酸素ガス殺菌の条件下では値は小さく, 色調にほとんど影響を及ぼさなかった。

つぎに, 色調の比較と同条件で酸素ガス加圧したスダチ果汁について, 香気成分である d -リモネンの含有量を測定した。 d -リモネンの含有量は, 加圧前が0.105mg/100mlであったのに対して, 加圧後はどの条件も0.100~0.110mg/100mlの範囲にあり, 加圧前後で差はみられなかった。酸素ガス加圧殺菌は低温で処理できることから, 加

Table 1 Effect of oxygen gas pressurization on vitamin C content in sudachi juice

Temp. ()	Pressurization conditions		Vitamin C (mg/100ml)		Residual ratio (%)
	(MPa)	(min)	Before	After	
20	0.1	15		38.7	90.7
	5	15	42.6	25.7	60.2
	10	15		17.6	41.2
30	0.1	15		36.3	85.0
	5	15	42.6	15.9	37.3
	10	15		8.0	18.8
40	0.1	5		38.2	89.5
		10	42.6	36.3	85.0
		15		35.4	82.9
	5	5		27.6	64.8
		10	42.6	8.7	20.3
		15		< 5.0	-
	10	5		20.7	48.6
		10	42.6	< 5.0	-
		15		< 5.0	-
50	0.1	1		45.0	93.2
		2	48.3	44.6	92.3
		5		43.6	90.9
		10		43.0	88.9
	5	1		23.4	86.3
		2	37.2	31.2	83.9
		5		11.2	30.0
		10		< 5.0	-
10	1		34.3	78.3	
	2	43.9	26.4	60.0	
	5		< 5.0	-	
	10		< 5.0	-	
65	0.1	10	42.6	34.1	80.0
85	0.1	30	82.9	61.7	74.5

Table 2 Effect of oxygen gas pressurization on color of sudachi juice (10.0MPa)

Color tone	Value before pressurization	20 30min	30 30min	40 30min	50 30min
L*	(37.87)	- 4.80	- 1.38	- 4.27	- 4.02
a*	(- 3.43)	0.57	0.23	0.51	0.48
b*	(1.23)	- 1.46	- 1.74	- 1.23	- 1.33
E*ab	(-)	4.98	1.53	4.44	4.26

熱殺菌で問題となる香りと色の変化が抑制されたと考えられる。

2.2 窒素ガス加圧・除圧による溶存酸素除去⁶⁾

酸素ガス加圧殺菌に使用した装置 (Fig. 1) の使用気体を酸素から窒素に切り替えることで、本実験を行った。

(1) 窒素ガス加圧によるスダチ果汁中溶存酸素の除去

Fig. 3は、20 および30 で、5 MPaまたは10MPaの窒素ガス圧力をスダチ果汁に加えたときの、スダチ果汁中の溶存酸素量の変化を示して

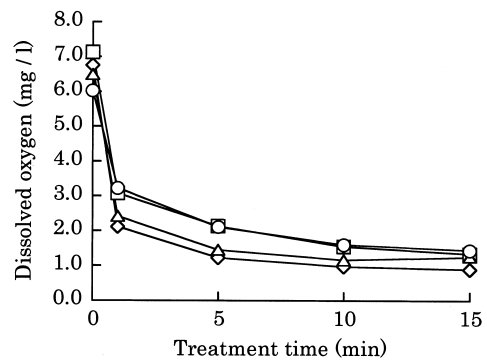


Fig. 3 Effect of nitrogen gas pressurization on the amount of dissolved oxygen in sudachi juice. Sudachi juice was pressurized up to 5.0 MPa (□) and 10.0 MPa (○) at 20, 5.0 MPa (△) and 10.0 MPa (◇) at 30 with nitrogen gas.

いる。加圧時間を長くすることで、スダチ果汁中の溶存酸素量はより減少し、30 , 10MPaでは10分後に1 mg/l以下まで低下した。窒素ガス加圧による溶存酸素量の変化は、圧力が同じならば温度による違いは少なく、同じ温度ならば圧力が高い方が減少することが分かった。

(2) 窒素ガス加圧と除圧の繰り返しの効果

スダチ果汁に30 , 10MPaの窒素ガス加圧を行うと、約10分間で溶存酸素量が1 mg/l以下まで減少し、その後はほとんど変化しなかった。この結果から、スダチ果汁中の溶存酸素量を1 mg/l以下まで減少させることを酸素除去の目標とし、さらに短時間で処理するため、窒素ガスの加圧と除圧を繰り返したときの効果を調べた。

Fig. 4は30 , 10MPaで20秒間、30秒間、1分間、2.5分間、5分間、10分間および15分間の加圧後、大気圧(0.1MPa)まで圧力を戻す操作を1回の処理とし、それを1~3回繰り返したときの、スダチ果汁中の溶存酸素量の変化を示している(図中のプロットの数処理の回数を示す)。加圧と除圧の繰り返しの繰り返しに依り、スダチ果汁中の溶存酸素量は減少し、20秒間を3回(計1分間)の処理では1.07mg/l、30秒間を3回(計1分30秒間)の処理では0.84mg/lとなり、1 mg/l以下まで減少させることができた。さらに、処理回数を増やすごとに溶存酸素量は減少し、図中に示していないが、20秒間を7回(計2分20秒間)繰り返す処理では0.02mg/lとなり、非常に低い濃度まで溶存酸素を除去することができた。1回だけの窒素ガス加圧では、スダチ果汁中の溶存酸素量を1 mg/l以下まで減少させるために、10分間以上の時間が必要であったことから、窒素ガスの加圧と除圧の繰り返しの繰り返しは、処理時間と溶存酸素の除去量に関して、効果的であることが分かった。

(3) スダチ果汁の香りへの影響

スダチ果汁中に大気圧下で窒素ガスを通気する

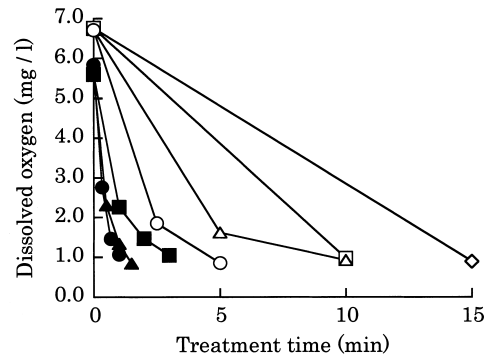


Fig. 4 Effect of the repetition of pressurization and depressurization on the amount of dissolved oxygen in sudachi juice. All sudachi juice was pressurized up to 10.0 MPa at 30 with nitrogen gas and then depressurized to atmospheric pressure. The pressurization for 20 s () 30 s () 1 min () 2.5 min () 5 min () 10 min () and 15 min () was repeated 1 to 3 times.

と、溶存酸素の窒素置換と同時に、スダチ果汁の香りも失われる。そこで、加圧窒素ガスを利用してスダチ果汁中の溶存酸素を除去したときの、香りへの影響を調べた。

スダチ果汁を30 , 10MPaで20秒間×3(各20秒間加圧、3回の加圧と除圧の繰り返し、以下同じ)、30秒間×2、1分間×1、2.5分間×2、5分間×1、×2、×3、10分間×1および15分間×1、加圧と除圧を繰り返した場合の香りの変化と、比較のためにスダチ果汁に窒素ガスの気泡を大気圧下(0.1MPa)、30 で1、2、5および10分間通過させたときの香りの変化をTable 3に示す。5段階評価で、香りの点数の平均が4以上のとき、スダチ果汁本来の香りを保持していると評価でき、30 , 10MPaで20秒間×3、30秒間×2および1分間×1の加圧と除圧を繰り返したスダチ果汁では、香りを保持することができたと言える。5分間以上の窒素ガス加圧は香りの低下を引き起こすため、加圧処理条件としては不適切である。また、大気圧下で窒素ガスを通気したスダチ果汁は、1分間の処理では香りを保持していたが、通気後の溶存酸素量は4.5mg/lであり、酸素除去効果を示さなかった。5分間以上窒素ガスで通気処理したスダチ果汁は、香りの評価が3以下

Table 3 Effect of nitrogen gas pressurization on the flavor of sudachi juice

	Treatment time	Dissolved oxygen (mg/l)	Grade
Pressurization (30 , 10MPa)	20 sec × 3	1.07	4.2
	30 sec × 2	1.33	4.0
	1 min × 1	2.26	4.2
	2.5 min × 2	0.85	3.8
	5 min × 1	1.62	3.2
	5 min × 2	0.93	3.2
	5 min × 3	0.69	3.2
	10 min × 1	0.97	3.4
	15 min × 1	0.89	3.4
Blowing (30 , 0.1MPa)	1 min	4.56	4.2
	2 min	3.52	3.8
	5 min	2.13	3.2
	10 min	1.61	2.6

であり、スダチ果汁本来の香りを全く保持していなかった。今回行った大気圧下での窒素ガス通気処理において、溶存酸素の除去と香りの保持の両方を満たす条件は得られなかった。

食品の品質に影響を及ぼす要因の中で、微生物による腐敗（醗酵を含む）と酸素による酸化は重要課題である。これらを防止するために、酸素や窒素ガスで直接食品を加圧する方法は全く新しい技術と考えられる^{7,8)}。さらに基礎研究を進め、近い将来、ガス加圧法の食品プラントへの応用が実現できることを目指している。

3. ま と め

加圧酸素ガスの殺菌作用を利用した新規非加熱殺菌技術を開発した。100気圧程度の酸素ガスで液状食品を加圧、殺菌したのち、ただちに、同じく100気圧程度の窒素ガス加圧と除圧の繰り返しにより、食品中の溶存酸素を短時間で効率よく取り除く、食品酸化防止効果も含めた新しい技術を開発した。従来の5000気圧以上の液圧を利用する加圧殺菌技術に比べ、使用圧力が約1/50であるため、装置製作コストの削減、装置の大型化が容易になり、食品加工分野への高圧力利用の新たな展開が期待できる。窒素ガス加圧溶存酸素除去法は、独立した技術としての利用も可能である。

謝 辞

本研究に対し多大なご支援を賜りました財団法人浦上食品・食文化振興財団に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 田村勝弘, 西 竜也, 井内 晃, 市川亮一: 高圧力を利用した香酸柑橘果汁の品質保持技術, 「高圧生物学と高圧技術」, 林 力丸編 (さんえい出版 京都), pp. 69-76 (1997).
- 2) Iuchi, A., Hayashi, K., Tamura, K., Kono, T., Miyashita, M. and Chakraborty, S. K.: Technique of quality control for Sudachi (*Citrus sudachi* Hort. ex Shirai) juice by high pressure treatment, In "High Pressure Bioscience and Biotechnology," eds. Hayashi, R. and Balny, C. (Elsevier, Amsterdam) pp. 387-390 (1996)
- 3) 井内 晃, 市川亮一: 高圧処理による高品質すだち果汁製品の開発, 徳島県立工業技術センター研究報告, 6, 119-132 (1997).
- 4) 村本桂久, 田村勝弘, 荒尾俊明, 谷脇孝典, 鈴木良尚: スダチ果汁の酸素ガス加圧殺菌, 日本食品科学工学会誌, 51, 604-612 (2004).
- 5) 厚生省生活衛生局食品保健課監修: 清涼飲料水の殺菌・除菌条件とその管理・測定, 「HACCP: 衛生管理計画の作成と実践 - 清涼飲料水実践編 - 」, (中央法規, 東京), pp. 55-75 (2000).
- 6) 村本桂久, 田村勝弘, 谷脇孝典, 高井信吾, 鈴木良尚, 窒素ガス加圧によるスダチ果汁中の溶存酸素の除去, 日本食品科学工学会誌, 52, 178-182 (2005).
- 7) 田村勝弘, 村本桂久: 果汁の殺菌方法, 特開2006-61053.
- 8) 田村勝弘, 村本桂久: 低圧ガス加圧法による液体中の溶存酸素除去方法, 特開2006-141319.

Development of food processing technology by gas pressurization: Sterilization of liquid food by compressed oxygen gas

Katsuhiro Tamura

(Graduate School of Advance Technology and Science, The University of Tokushima)

We studied the lethal action of compressed oxygen gas on yeast cells and discussed its application to the sterilization processing of sudachi juice. The yeast cells (*Candida boidinii* SYM-1) suspended in sudachi juice could be sterilized completely when treated under the following conditions: 5.0 MPa for 15 min at 30° C, 10.0 MPa for 5 min at 40° C, and 5.0 MPa for < 1 min at 50° C. Sudachi juice was sterilized by the treatment at 50° C without loss of vitamin C content. The method sterilizing directly with oxygen gas is superior to the usual high-pressure sterilization techniques which use pressures higher than 400 MPa, because our processing is performed under lower pressures than 10 MPa and does not require heavy equipments and high costs to operate.

The removal of dissolved oxygen in sudachi juice by nitrogen gas pressurization was examined. The direct pressurization of sudachi juice with nitrogen gas decreased the amount of dissolved oxygen in it. When sudachi juice was compressed directly with nitrogen gas, more oxygen could be eliminated by applying higher nitrogen gas pressure and by taking more time.

Repetition of pressurization and depressurization with nitrogen gas could shorten the time to remove oxygen: when the compression of 10 MPa at 30° C for 30 seconds was repeated 3 times, the dissolved oxygen reduced to less than 1 mg/l. Furthermore, the amount of dissolved oxygen could be decreased to 0.02 mg/l by the continuous repetition of pressurization and depressurization treatment: 7 times × 20 seconds. As just described, the repetition of pressurization and depressurization of liquid food with nitrogen gas is very effective to remove the dissolved oxygen in it.

On the basis of organoleptic test, it was found that the flavor of sudachi juice could be retained even if the compression and decompression was repeated under the following conditions, pressure: 10 MPa, temperature: 30° C, time: 1 min (20 s × 3, 30 s × 2, 1 min × 1) Since the compression treatment of sudachi juice with nitrogen gas can get rid of the dissolved oxygen with holding its flavor, this method can be applied to the long-term preservation of sudachi juice without deterioration of its quality.