

## 目 次

第1章	ウルトラファインバブル (UFB) とは何か	1
第1節	微細気泡-ウルトラファインバブル(UFB)- の性質	
第2節	UFB の機器による生成方法	
第3節	これまでに UFB が応用された例	
第2章	UFB の発生に伴って気体中の食物由来香気が水へ移行する現象の発見	8
第1節	完熟山椒と柚子の香気導入実験	
第2節	種々の香気成分の水への導入の試み	
第3章	完熟山椒をモデルとした、香辛料の匂い成分のみの選択的な水への導入と香気成分の水中での存在状態の検討	19
第1節	研究目的	
第2節	完熟山椒の UFB による香気導入と一般的な気泡 (水槽のエアレーション) による香気導入の比較	
第4章	UFB 水が食材の物性に与える影響と料理への応用	38
第1節	研究目的	
第2節	筍のエグ味やアクを除く下処理に UFB 水が有効利用できる可能性	
第3節	UFB 水との加熱によって蕨の薹 (ふきのとう) の苦味を調整する試み	
第4節	水に導入した UFB が卵タンパク質の凝固に与える影響	
第5章	まとめ	47
第6章	謝辞	48

## 第1章

### ウルトラファインバブル (UFB) とは何か

水中には様々なサイズの気泡が存在するが、それらの発生機構は多様であり発生メカニズムによって気泡のサイズも異なる。

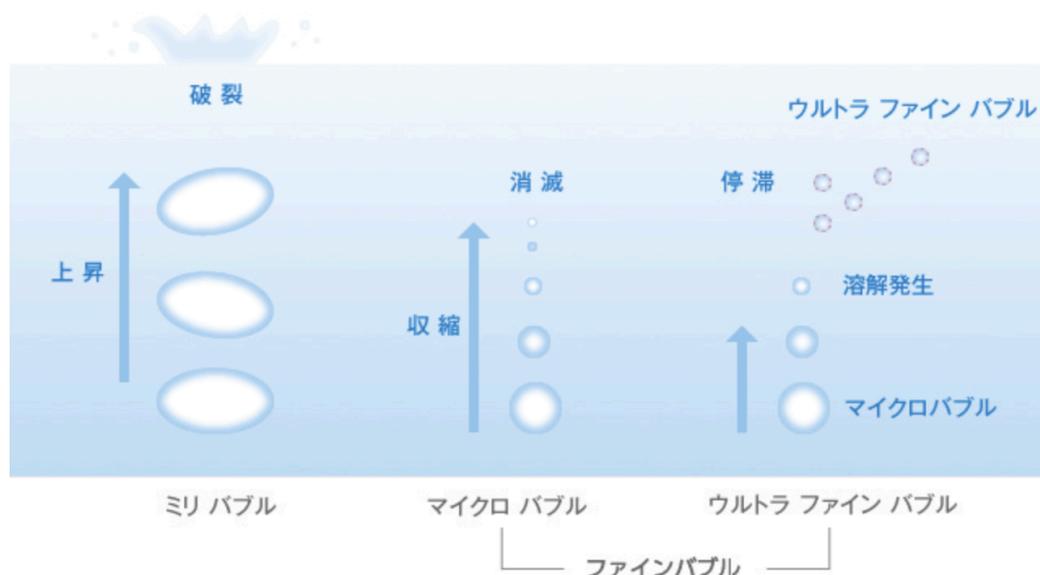


図1. 気泡サイズによる水中での挙動 (IDEC社ホームページ[1]より抜粋)

ストローで水中に息を吹き込んだ時の泡や、鑑賞魚の飼育における空気補給などに使われるエアーストーンから発生する気泡は、目に見える比較的大きなサイズの泡であり、浮力が強いため水中を急速に浮上し短時間で破裂する(図1)。これに対してある微小なサイズの気泡は、通常サイズの気泡とは性質が異なることが明らかにされてきた。

本論文ではISO規格の定義に従って、直径が $100\mu\text{m}$ 未満の大きさの気泡を、ファインバブル(FB)と呼び、その中でも $1\sim 100\mu\text{m}$ の気泡をマイクロバブル(MB)、更に小さい $1\mu\text{m}$ 未満の気泡をウルトラファインバブル(UFB)と呼ぶ(図2)。

ミリバブル以上のサイズを有する比較的大きな気泡は水中を上昇する状態が目視できる。ファインバブルは発生当初、白濁した気泡として水中を漂い、ゆっくりと水面に向かって上昇していく。本研究で扱うウルトラファインバブル(UFB)は非常に小さい気泡であり、その直径は可視光の波長( $3.6\mu\text{m}\sim 8.3\mu\text{m}$ 程度)[2]よりも小さく、泡は目に見えず、波長の短いレーザー光を反射する光路が観察される。ブラウン運動により泡が水中に安定して存在する状態では水は透明である。

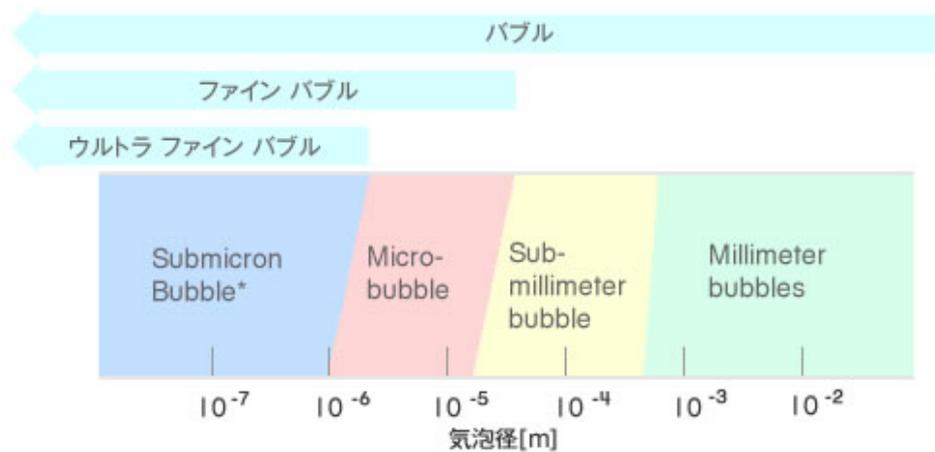


図 2. バブル直径による名称 (IDEC 社ホームページ[1]より抜粋)

近年の計測技術の向上に伴い、これらの可視光波長よりも小さな泡を比較的正確に定量することが可能になってきており、水中にウルトラファインバブルが存在することが実証され、応用が広がっている。

## 第1節 微細気泡 -ウルトラファインバブル(UFB)- の性質

ファインバブル(FB)は直径が約 100  $\mu$  mm 未満の微小な気泡である。水中での浮力が小さく気泡の上昇速度が非常に緩やかである。

ウルトラファインバブル(UFB)は、さらにサイズが小さいため浮力が小さく、水中で気液界面に負の電荷を形成して水中でブラウン運動をしながら安定して長期間存在する。条件によって UFB は水中で溶解・消滅せず数か月程度の長期間にわたり、安定的に残存することが報告されている[3]。

気泡の気体と液体の境界には表面張力が作用する。表面張力は表面を小さくするように働く力であるため、内部の圧力を高める。この圧力は気泡のサイズに反比例し、小さな気泡ほどより強く加圧される。気体が液体中に溶解する効率はヘンリーの法則から圧力に比例することが知られているので、気泡の内圧が高くなると気泡の中の気体の水への溶解性が増す。微小な泡が水中で縮小して消える瞬間は理論的には圧力が無限に大きくなることになり、気体を過飽和の状態まで溶かすことがある。

微小な泡は水中で帯電した状態にあることが分かっており、水中に溶けているイオンを気液界面に集める[4]。小気泡が縮小していく過程で、気泡表面に引き寄せられていたイオンが濃縮され、界面の電位は高くなっていく。気液界面に濃縮したイオンが気泡の消失とともに発散され、その瞬間は非常に高電圧に達する。その時のエネルギーにより周囲の水が分解されフリーラジカルを生じると考えられている[5]。この作用は、化学反応や水の浄化作用を促すと考えられている。

微細気泡は縮小を続け UFB になるが、縮小の過程で気液界面にイオン等が濃縮されると、内部の気体が溶け出しにくい状態になり、結果的に極めて微小な状態 (UFB) で安定的になると考えられている。

このように生成した FB・UFB は、気泡の周囲をイオンが囲んでいるため、お互いに凝集して大きなサイズの泡になり浮上するという挙動は示さず、気泡は極めて安定になると考えられている。

## 第2節 UFB の機器による生成方法

FB および UFB 生成装置は各社で開発されており、微細気泡の生成方法は様々ある。かつては UFB を生成するにはまず FB を生成し、放置したのちに水中に残存した微小な泡を UFB として使用する方法が用いられたが、近年、技術の進歩により、直接 UFB を生成することが出来るようになった。大まかに言って、水中に気体を導入して機械的な力（せん断力等）によって微細気泡を生成する方法や、水中に気体を過飽和させ圧力低下などの刺激を与えて微細気泡を生成する方法がある[6]。

本研究では、IDEC 社製の UFB 生成装置(図 3)を使って UFB を生成した。



図 3. IDEC 社製の UFB 生成装置 (FZ1N-02 型) 本体部分

IDEC 社製の UFB 生成装置 (Ultrafine GALF™) は、以下のようなメカニズムで UFB を発生させている[7]。まず液体を管路でポンプにて圧送し、その液体に対し管路を狭めることで流速を上げ、空気の負圧吸引を行う。圧送された液体と吸引された気体は、気液混相状態となった後、再び管路を広げることで流速を落とし圧力を解放する。十分に気体を液体に加圧溶解させた後、一気に大気圧

に戻すことにより液体中で気体は過飽和状態になり、大量の微細気泡を発生させることができる。以下そのシステム概略図を添付する(図4, 5)。

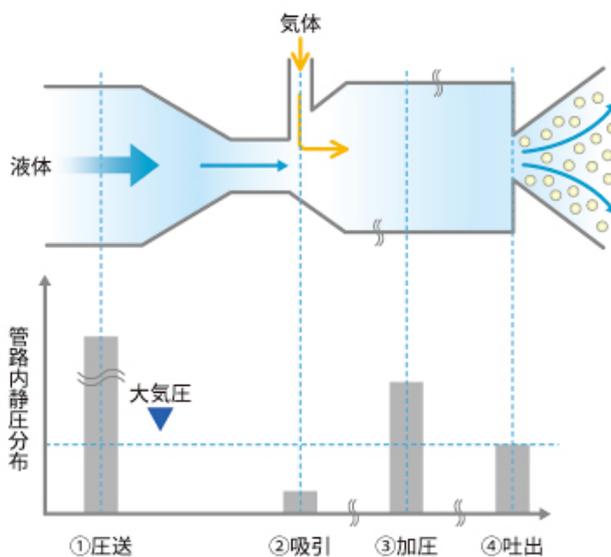


図4. ノズル内の圧力変化とバブル発生メカニズム  
(IDEC社ホームページより抜粋[8])

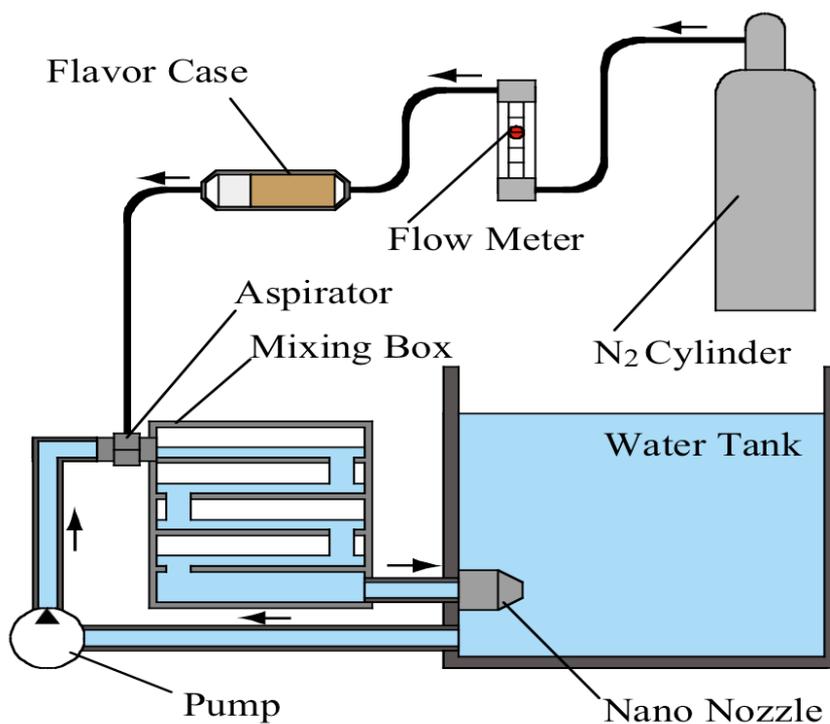


図5. UFB生成装置全体の概略図

### 第3節 これまでに UFB が応用された例

FB を用いた洗浄・水処理技術に関する研究報告の中で、FB のキーとなる特性として、通常の気泡に比べて容積あたりの表面積が大きく、気液界面での化学反応や物理的吸着、物質輸送が飛躍的に向上することが指摘されている。

効率的に高濃度の UFB が生成可能となって以来、FB 及び UFB の残留の持続性や機能水としての効果、特性を生かした応用例が増えている。水環境の改善、水処理、農水産業、科学工学、洗浄といった事例である。導入される気体も空気をはじめ、窒素、酸素、オゾン等多岐にわたっている。

実用例として、オゾンを導入することで殺菌効果を高めたオゾン UFB 水による洗浄がある。市販の速乾性消毒剤を手すりに入れた場合やウェットシートまたはオゾン UFB 水のすすぎにより、手に付着したウイルスがどれほど消失するかを調査した実験がある。結果、オゾン UFB 水すすぎにおいても一般的に使用される消毒剤のベンザルコニウム塩酸塩をしみこませたシートで拭いた場合と同程度の消毒効果が見られた[9]。また食品にもよく使われる殺菌剤である次亜塩酸ソーダなどでも対応がむづかしいとされているウイルスや、耐熱性細菌にも効果が検証されている[10]。オゾン UFB 水は噴霧状態にしても効果が持続するため、落下菌に対する環境殺菌に利用できるほか、オゾンの持つ脱臭効果が期待できる。また、牡蠣や魚介類の殺菌蓄養への利用や食品製造機器の殺菌洗浄、カット野菜等の半加工食品原料そのものへの殺菌利用も試みられており、従来の殺菌方法では牡蠣の表面部分は殺菌できるものの、オゾン UFB 水を使用することで牡蠣体内を殺菌洗浄することが可能になった。

医療分野の他に、水に酸素を導入することで動植物に対する活性効果を高める農業分野やバイオテクノロジー技術における基礎研究が進められている。

2005 年に愛知県にて開催された日本国際博覧会「愛・地球博」の日本のパビリオン（長久手日本館）にて、酸素 UFB 水の機能性を示した展示がなされた。海水より薄い濃度の塩分を含んだ酸素 UFB 水を水槽に満たし、淡水魚と海水魚を入れ、両者が長期にわたり共存できるという展示であった。また陸上植物の花（胡蝶蘭）を酸素 UFB 水中で長期間咲かせ続けるといった事例[11]もある。これらのことが医療分野の研究者の関心を集め、循環器疾患の予防や治療、動脈硬化病変形成の予防に効果を見せている。またレタスの栽培における酸素 UFB 水利用が、成長の優位性を示す結果[12]も出ており農業産物への応用も進んでいる。

また、二酸化炭素を導入した UFB 水の応用例として、放射能汚染土のセシウム洗浄にもその効果を発揮している[13]。

以上のように UFB 水の応用例は多岐にわたり、その効果も様々な分野において報告されている。

本研究では、UFB の発生時に気体が過飽和の状態まで水中に取り込まれるプロセスを利用して、食品由来香気成分の水への導入を試みるとともに、UFB 水の気液界面の特性を利用して、調理への活用の可能性を探索した。

#### 参考文献, 資料

- [1] <http://jp.idec.com/ja/technology/finebubble/aboutfinebubble.html>  
(2015/01/08 現在)
- [2] 矢部彰 ほか (2013) *粉体技術*, **5** (8), 15
- [3] Ushikubo F.Y., et al. (2010), *Coll. Surf. A*, **361**, 31
- [4] Takahashi, M. (2005) *J. Phys. Chem. B*, **109** (46), 21858
- [5] Takahashi, M et al. (2007), *J. Phys. Chem. B*, **111** (6), 1343
- [6] 寺坂宏一 (2014) *化学工学* **78**(9), 580
- [7] 柏雅一 ほか (2011) *日本混相流学会年会講演会*
- [8] <http://jp.idec.com/ja/technology/finebubble/generation.html>  
(2015/01/14 現在)
- [9] 森功次ほか(2007) *感染症雑誌*, **81**(3), 249
- [10] 高橋正好ほか(2012) 特許 4925215 号(2012.4.25)
- [11] <http://www.reo-ri.co.jp/report/report04.html> (2015/01/15 現在)
- [12] 阿波加和孝ほか(2012) *日本混相流学会年会講演会*
- [13] 前田重雄ほか(2012) *日本混相流学会年会講演会*

## 第2章

### UFB の発生に伴って気体中の食物由来香気が水へ移行する現象の発見

食品を生産する分野で、透明で香りの高い水を作ることに興味が高まってきている。料理の分野でも、香辛料の粒子を振りかけることせずに特定の香気が自在に利用できれば料理の幅が広がり便利である。

しかし、香気成分は水と親和性が高くない疎水性のものが多く、透明な水の中に香気成分のみを安定に存在させることは容易ではない。

UFB は水中で安定した微小気泡を作ることが明らかになっている。この気泡の内部あるいは気泡表面に食品の香気を導入することができれば、界面活性剤のような添加物を用いることなく透明な香気水ができるのではないかと考えた。

水中に UFB を発生させる方法の一つである IDEC 社の装置では、水を細い管に高圧で流す時に陰圧になって外部から導入した空気を吸い込み、高圧下で気液が融合した状態を作り、その後圧力を解放する時に微小な泡が発生する。この時、外部から導入する空気中に食品由来の香気を混入させれば、微小泡の生成に伴って、水中に UFB と香気が相互作用した安定状態が得られるのではないかと考えた。これによって、香気が水に導入される可能性がある。

本章では、香辛料や香気を有する食品の、味と香気を分別して、香気のみを水に導入する技術を開発することを目的に、UFB 生成装置による香気の水への導入の可能性を探る予備的な実験を試みた。

最初に試験的に用いた香気として、山椒の果皮の香気と柚子の果皮の香気を選んだ。山椒の香気は魚を始め煮物にも多く使われており、伝統的な香辛料である七味唐辛子の主要香気成分でもある。一方、柚子の風味は、一番だしの味わいを引き立たせるのになくってはならない香りである。海外にはない日本独自の柑橘の香りとして珍重されてきた。両者とも最近では海外の料理人にも注目されている。日本料理の香辛料として古くから非常に重要なものである。

これらの香気の水に導入されるかどうかを評価するため、研究室内の教職員及び学生による官能評価実験を行い、三点識別法による統計学的な評価を行った。

## 第1節 完熟山椒と柚子の香気導入実験

### 実験方法

#### (1) 実験材料



図6. 完熟山椒 (*Zanthoxylum piperitum*) の乾燥果皮(京都産)

完熟したブドウ山椒 (*Zanthoxylum piperitum*) の果実を採取し、種を除いた果皮を小分けして乾燥状態で冷凍保存して使用した (図6)。

市販の柚子 (*Citrus junos*) の果皮表面をナイフで薄く切り取り、数 mm の幅に細断したものをサンプルとして用いた。

また、抽出ガスによる香気成分の導入効率を比較する実験では、比較する柚子の香気を厳密に一定にする目的で、柚子の香気成分を濃縮した精油 (長谷川香料株式会社から提供) 200  $\mu$ L を細断したろ紙に染ませてカラムにつめたものを用いた。

水は官能評価として飲用することを考慮して水道水を浄化 (Panasonic 製アルカリイオン整水器を使用) したものを用いた。

#### (2) 山椒の柑橘様香気成分の不活性ガスを用いた抽出

完熟山椒の果皮は乳鉢を用いて荒く破碎し、破碎物 2.66 g を脱脂綿で栓をしたプラスチック製カラム (内径 1.5×15 cm) に詰めた (図7)。

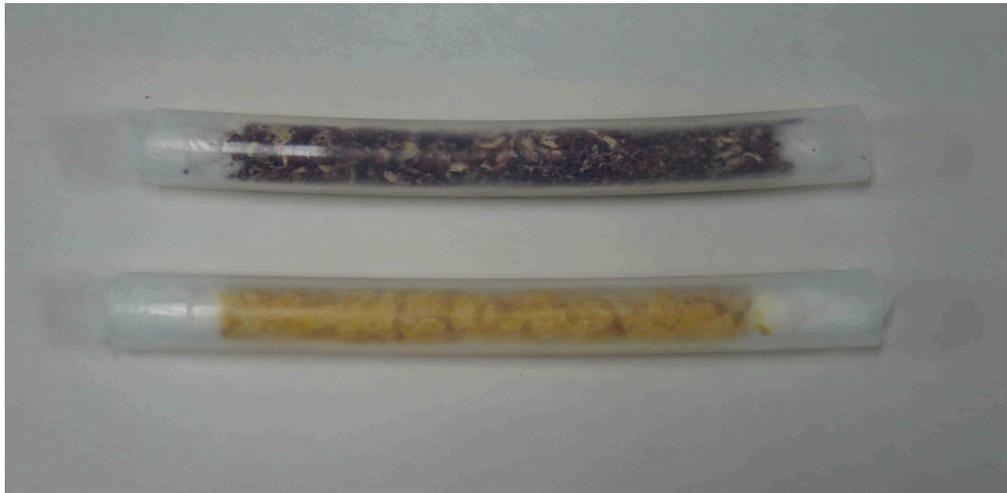


図 7. 香気試料を詰めたカラム

上：山椒 下：ゆず果皮

カラムに窒素ガスを流量 0.4 L/min で流し、カラム出口から出た気体をプラスチックチューブで装置に導入した。窒素ガスの流量は、ガスを導入する気液混合機器の背圧より少し多い流量に設定した。

### (3) 加圧型気液混合方式による UFB 生成装置を用いた抽出香気の水への導入と分析

窒素ガス抽出した香気を加圧型気液混合方式のウルトラファインバブル (UFB) 生成装置 UltrafineGALF (IDEC 製 図 8-1, 2, 3) に導入し、高圧での気液混合に続く急激な減圧によって水道水 3 L を入れたプラスチックの容器 (30×20×20 cm) に UFB を生成した。図 9 にノズル部分の断面概略図を示す。



図 8-1. UFB 生成装置 本体コントロール部分  
チューブは下図 8-2 のタンク右側に接続されている。

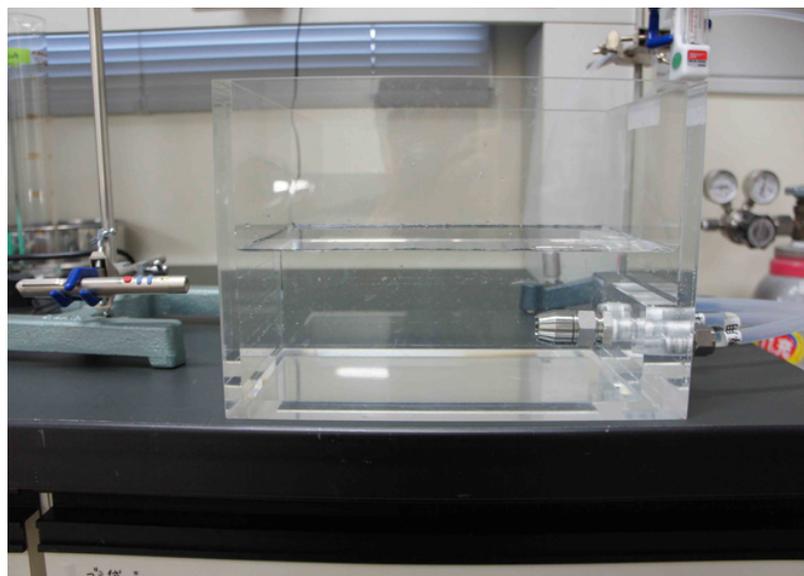


図 8-2. UFB 生成装置 UFB 水タンクおよびノズル

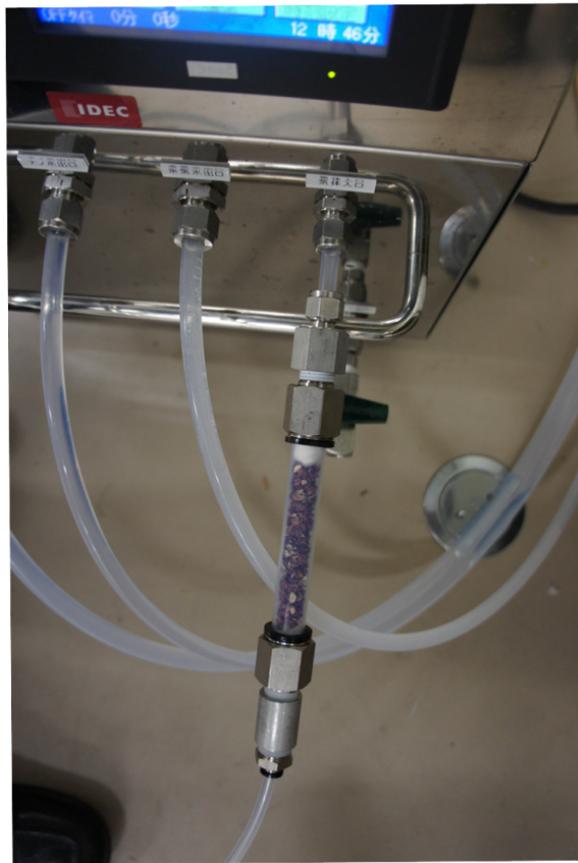


図 8-3. UFB 生成装置 香気カラム部分

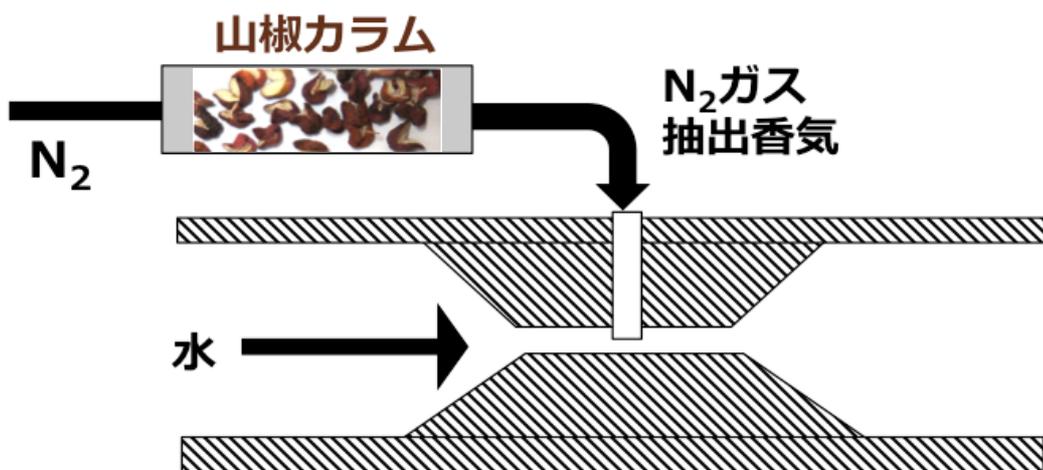


図 9. UFB 生成装置気液混合とバブル発生部位の断面概略図

#### (4) 官能評価

抽出香気水の官能評価は調製翌日に行った。冷蔵庫で1日放置することによって、大きな粒子に付着した香気が除去され、UFBと相互作用している香気のみが残存すると考えられるからである。

健康な男女15名（教職員および学生）を被験者として、山椒の香気を導入したUFB水と、香気を導入していないUFB水との三点識別テストを用いて、山椒の香気が被験者に感じられるかどうかを試験した。25°Cの室温で評価した。三点識別テストは、同一のサンプルAを2つと1つの異なるサンプルBを被験者に示し、3つのうち異なったものをひとつ指摘させることによって識別の可能性を調べる方法で、食品官能検査においてしばしば用いられる。テストに当ってはサンプルAとBは識別できないという帰無仮説 $H_0$ において、この結果として被験者中A2個のうちひとつを選ぶものの数、Bを選ぶものの期待値はそれぞれ全体の2/3、1/3になるとして、AB間の識別は有意に可能であるという対立仮説 $H_1$ に対して検定を行う。被験者は二点識別よりも集中を要求されるためにより信頼性のあるデータがとれると考えられている。

#### (5) キャリアーガスの種類の違いによる香気導入状態の比較

UFB生成による香気導入には、最初に窒素ガスを用いたが、ガスの種類によって、気泡周辺のゼータ電位が異なり、気泡と香気分子との相互作用も異なる可能性がある。導入ガスとして窒素ガスの他に、新たに二酸化炭素を用いた。二酸化炭素は飲食店などで使用されるなど入手しやすく、不燃であり安全性にも優れている。実用するにあたっては非常に使いやすい気体である。また活性が低く超臨界状態の二酸化炭素は香気や様々な物質の抽出溶媒に用いられる[1]など、香気成分を酸化させる懸念がない。よって二酸化炭素と窒素を比較した。窒素ガス、炭酸ガスはカインドガスより購入したものを使用した。

### 実験結果

#### (1) UFB生成装置を用いた山椒香気の水への導入

UFB生成装置を20分間運転することで、山椒香気を詰めたカラムを通過した窒素ガスを水に導入した。得られた水に山椒香気が含まれていることを確かめるために、人を用いた官能試験を行った。三点比較試験法によって、15名中13名が、山椒香気導入の有無を正確に判断した。三点比較試験の検定表[2]により、 $p < 0.001$ の危険率で、香気導入が被験者に識別できるこ

とが示された。

同様にして柚子果皮をサンプルとした UFB 水も官能評価を行い、15 名中 14 名が正解し、 $p < 0.001$  で有意に香気導入が識別できることを確認した。

## (2) キャリアーガスの種類による導入効率の定性的な比較

研究室のパネル( $n = 9\sim 12$ )で三点比較試験法を実施し、いずれのガスを用いた実験でも  $p < 0.01$  で有意に香気導入されたサンプルを識別できた(表 1)。

キャリアーガス	調製翌日		調製 1 か月後	
窒素	8 名/9 名	○	3 名/12 名	×
二酸化炭素	9 名/10 名	○	10 名/12 名	○(※)

表 1. 窒素及び二酸化炭素を用いた柚子香気導入 UFB 水の官能評価結果

○は  $p < 0.001$  で有意差あり，×は有意差無し

(※) 10 人中 6 名は「シトラス系の香気」を感じると回答した。

## (3) 超音波ソニック振動による導入香気の変化

超音波ソニックによる振動は、ビールなどの泡の除去に使用される。UFB を発生させた水に山椒の香気を挿入したものについて、超音波ソニックを 10 分間かけて泡を除去したところ、香気の変化はなかった。超音波ソニックで除去される泡と導入香気との相互作用は大きくはないと考えられる。

## (4) 加熱による導入香気の安定性

山椒香気を導入した UFB 水をビーカーに入れ、電磁調理器を用いて湯煎で加熱した。湯煎の温度は温度計にて確認した。

60℃で 30 分間加熱した香気導入 UFB 水には香気が残存していることが確認できた。しかし 100℃で 5 分間加熱したサンプルには香気が残存が確認できなかった。香気の熱安定性は沸騰水では高くないが、沸騰させない条件であれば、料理などに応用できる可能性が示唆される。

## 第2節 種々の香気成分の水への導入の試み

前節では日本料理に使われる代表的な香気である山椒と柚子の香気の水に導入できたことを述べた。本節では、その他の多様な香気について幅広く水への導入の可能性を検討した。

### 実験方法

#### (1)UFB 生成装置とカラム

前節でおこなった実験と同じ UFB 生成装置 (IDEC 社製 Ultrafine GALF™ FZ1N-02 型) を用いた。

種々の香気源をプラスチック製カラムに入れて導入した。香気全量が液体である場合は、ろ紙に染ませてカラムに詰めた。香気源を詰めたカラムを装置に取り付け、常温で毎分 0.4L の流量で窒素ガスを流し、UFB 生成装置に送り込んだ。装置を 40 分稼働させ香気導入を行った。

#### (2)香気材料

##### 精油類

柚子精油, レモン精油, オレンジ精油, スイートフェネル精油, ブラックペッパー精油, ラベンダー精油, ローズ精油, バニラエキス<sup>1)</sup>, バニリン 10% エタノール希釈品, ジャスミンアブソリュート<sup>2)</sup> (以上, 長谷川香料(株)より入手)

##### 香辛料

黒胡椒, 八角, シナモン, クローブ (以上 GABAN ブランド), トリュフ, ネギ, かつお節, カレー粉, しょう油, ウスターソース, レモン果皮は市販のものを購入した。

注)

<sup>1)</sup>ブルボン種のバニラビーンズを 60%エタノール水で抽出したものをを用いた。

<sup>2)</sup>ヨーロッパジャスミンを有機溶剤で抽出し、溶剤を蒸発させて固形物を得た。これをエタノールで再抽出し、エタノールを蒸発させたものをを用いた。

これらの香気源は、固体のものは乳鉢, ミルサー, おろし金などで細かく砕きカラムに詰めた。精油や液体のものについては濾紙にしみこませてカラムに詰めた。

#### (3) 水

水は特に記載がない限り水道水を Panasonic 製アルカリイオン整水器に通し、

浄水としたものを使用した。人を用いた官能実験を行うため、研究用の蒸留水は使用しなかった。ガスは、特に記載がない限り窒素ガス（カインドガスより購入）を使用した。

#### (4)官能評価

調製した香気導入 UFB 水は調製直後及び翌日、1 週間後に官能評価を行った。評価は UFB 水を口に含んで行い、風味を評価した。同時に香りの質が極端に崩れていないかどうかを確認した。

### 結果

官能評価の結果を表 2 に示す。

サンプル	官能評価およびコメント
柚子精油	○
レモン精油	○
オレンジ精油	○
スイートフェンネル精油	○
ブラックペッパー精油	○
ラベンダー精油	○
ローズ精油	△～× バランスが悪く、香りも弱い
バニラエキス	× (エキスに含まれる香気量が少ないか?)
バニリン10% エタノール希釈品	× (バニリンは固体のため、蒸発しにくかった可能性)
ジャスミンアブソリュート	△～× インドール様香気が非常に強く、バランス悪い
しょう油	△ 香り弱く、バランス悪い
ウスターソース	△ 香り弱く、バランス悪い
レモン果皮	○
八角	○
シナモン	○
クローブ	○
ネギ	×
トリュフ	○
カレー粉	×
かつお節	×
黒こしょう	○

表 2. 各種香気導入 UFB 水の官能評価結果

- ：サンプルの香質が再現されていて、評価時に十分香気を感じるもの
- △：香気の強さがやや弱いか、香りの質のバランスが崩れてきているもの
- ×：香気が弱くほとんど感じられないか、香りの質が大きく崩れているもの

香りの質や揮発性にもよるが前節で述べた完熟山椒や柚子だけでなく種々のUFB 香気水を生成できることが確認された。

## 考察

窒素ガスを使用した、香気導入実験においては、第 1 節で述べた山椒や柚子、第 2 節で使用したサンプルのうち、胡椒、八角等は官能評価で香気導入の確認ができたが、鰹節やバニラ、ネギ、カレー等は、香気の導入が感じられなかった。表 2 に示されたような香気導入の有無や程度の差について、明確な原因はわかっていないが、いくつかの要素が考えられる。

香気導入の際の、

- (1) 香気源となる香気の強さ
  - (2) 香気源からの香気の揮発のしやすさ
  - (3) UFB への香気の付着もしくは取り込み効率
- などである。

(1)に挙げた香気の強さについて、香気源の封入量を色々と変化させた実験は行っていないので検討の必要はある。今回行った条件では香気源をカラムに封入した際に、十分そのものが持つ香気を感じる量を使用している。よって今回の実験において、香気の強さが大きな要素になっているとは推察しにくいと考えられる。

(2)に挙げた香気の揮発のしやすさについて、表 2 で得られた結果を見ると、揮発性の高い精油に加工したもの、及び揮発性に優れた香りを持つ食材に関して強弱はあるものの、導入されやすいようである。今回香気導入を行った方法は香気源に常温で窒素ガスを当てて揮発させる方法である。よって常温でも揮発し易い成分は窒素ガスとともに揮発し、揮発しにくい成分は導入されにくかったと考えられる。ネギやかつお節、カレー粉のように、普段料理の中で加熱することで香りが広がるようなものが導入されにくかったことから推察できる。

ジャスミンの実験では、ジャスミンの特徴香である糞臭（インドール）様の香気が強く、花らしいフローラルな香気が感じにくかった。つまり導入にあたり香気バランスが大きく崩れてしまった例と考えられる。香りは多数の成分で構成されており、構成成分それぞれの沸点は異なるため成分間でも揮発し易さには差があると考えられる。そのことが影響し、バランスを崩す結果につながっ

たと考えられる。

以上のことから、今回導入が可能であった香りは、香りを形作る特徴的な構成成分それぞれの揮発性が常温付近で比較的大きく、また揃っていたものであると推察される。

上記の考えに立つと、今回香気導入が難しかったサンプルについても、サンプルカラムや導入ガスを加熱することによってそもそもの揮発性や揮発バランスの差が改善でき、導入できる可能性が考えられる。またはサンプルカラムへの封入方法を変更し、揮発しやすい形態を探ることで、さらに広くサンプルの香気導入が可能になりえると考えられる。

(3)のUFBへの香気の付着もしくは取り込み効率について、第1章で述べたように、今回使用したUFB生成装置は加圧式のUFB発生方式である。よって香気に含まれた窒素ガスは加圧下で水に溶解させている。その後圧力を下げることで過飽和となったガスがUFBとなる仕組みである。UFBの表面は気液界面であり、親水性・疎水性という極端に性質が違う環境が隣り合っている。

一度水に溶解した香気成分はそのまま水に溶解しているか、疎水相のUFBに移行すると考えられる。香気成分は炭素骨格を中心に水素・酸素・窒素・硫黄原子が組み合わさって成り立っており、疎水的である。よって溶解した香気成分は大部分がUFBに移行すると考えられる。しかし水酸基やカルボキシル基が含まれるものや炭素鎖の短いものは親水性を示すものもあり、導入した香気によってはUFB移行の効率が変化する可能性がある。

しかし導入した香気成分は水またはUFB相にあるはずであり、UFB移行の効率が悪くても、システム全体の香気量は変化がないと考えられる。UFBの特徴は浮上せず長期間水にとどまることである。水に溶解した香気成分は水面から一定確率で蒸発すると考えられるため、UFBへの移行効率は香気の長期保存性に関与する要素になるかもしれない。

以上述べてきたが、UFB水に導入された香気その定量測定、香気存在状態、及び香気源の導入可否性の関係の解明といった問題点もあり今後の課題である。

#### 参考文献, 資料

- [1] Hawthorne SB (1990), *Analytical Chemistry*, **62**, 633A
- [2] 官能評価士テキスト (2009), 日本官能評価学会編, 建帛社

## 第3章

### 完熟山椒をモデルとした，香辛料の匂い成分のみの選択的な水への導入と香気成分の水中での存在状態の検討

#### 第1節 研究目的

山椒（サンショ）は，調味料として古くから日本料理に重用されてきた。山椒はみかん科の植物であり，山椒の特徴的な香気成分については広範な研究[1-4]が蓄積されてきた。

山椒は柑橘と共通の多様な揮発性成分を含んでいるが，独特の辛味やしびれ感がある。この辛味やしびれ感のために，しばしば使用量が制限され，場合によっては料理の意図にそぐわず用途が制限されることが問題であった。

完熟山椒はしばしば粉末にして香辛料などに使われる。その香気成分は山椒の品種や栽培地域によっても成分組成は異なる[1, 3, 4]が，リモネン，フェランドレン，ピネン，ゲラニオール，シトロネラル，酢酸ゲラニルなどが質的，量的にも重要であるとされる[1]。一方，辛味やしびれ感をもたらす主な成分はサンショオールとその類縁体によるものであると報告されている[5]。サンショオール類縁体としては $\alpha$ -， $\beta$ -サンショオール他に，ヒドロキシ- $\alpha$ サンショオールの研究が進んでいる。ヒドロキシ- $\alpha$ サンショオールは比較的低辛味ではあるが，唐辛子のカプサイシンや胡椒のピペリン，生姜のジンゲロンなどと同様に TRPV1 受容体を介して口腔内では辛味として作用する[6, 7]。また，辛味と同時に，KCNKs チャンネルを介したしびれ感，収斂，苦味にも関わることが報告されている[8, 9]。調理の観点からは，山椒の香気成分のみを辛味やしびれ感と分離した食用画分が得られれば，調味料としての使用量や用途が拡大すると考え，山椒から香気を水に導入することを試みた。

揮発性の成分は水に不溶のものが多く，香気成分を高濃度に水に導入することは困難であるが，近年，ナノレベルの微細気泡を水中に生成させる気液混合の技術が注目されてきており[10]食品分野でも応用例が報告されている[11]。表面が帯電して水中で安定的に存在する微細気泡を生成することで，飽和度を超えて気体を液体に溶かすことができるという報告があり[10, 12-15]，導入する気体に香気を混ぜれば，香気を含む水が生成する可能性がある。

ナノレベルの微細気泡の生成には多くの方法があるが[10]，加圧した状態の水に気体を混合させてから低圧で微細な泡（ウルトラファインバブル，UFB）を

生成させる加圧溶解型の UFB 生成装置[16]が、微細な泡を生成するのに必要な気体の導入量が少なく、貴重な山椒原料からの香気を水に導入する目的に適していると考えられる。

香辛料などの天然食材の香気は複合的であり、完熟山椒に期待される成分バランスを評価して実用化を判断するためには、特定の成分のみの定量だけでなく、ヒトを用いた香気の総合的な官能評価が有用であると考えられる。

本研究は、山椒の柑橘様の香りを含み、しびれ感の無い香気水を得る目的で、UFB 生成装置を用いて完熟山椒の香気成分を水に導入する方法を試みた。得られた香気の特異性や導入効率を、魚類養殖に用いられる水槽のエアレーションのために開発された器具と比較検討した。また官能評価とヒドロキシ- $\alpha$ サンショオール<sup>1</sup>の定量によって、しびれ感の強さを山椒の水抽出液と比較した。得られた UFB 山椒香気水の保存中での香気の安定性についても検討を行い、今後の応用に向けた基礎的なデータを得ることを目的とした。

## 第2節 完熟山椒のUFBによる香気導入と一般的な気泡（水槽のエアレーション）による香気導入の比較

### 2種類の泡の導入実験

#### (1) 実験材料

完熟したブドウ山椒 (*Zanthoxylum piperitum*) の果実を採取し、種子を除いた果皮を小分けして乾燥状態で冷凍保存して使用した(図6)。

#### (2) 山椒の柑橘様香気成分の窒素ガスを用いた抽出

完熟山椒の果皮をペッパーミルで破碎し、ステンレス製ふるいを用いて、300  $\mu\text{m}$  メッシュ以上 1 mm メッシュ以下の粒子となるよう調製した。破碎物 2.0 g を脱脂綿で栓をしたプラスチック製カラム (内径 1.5×15 cm) に詰めた。カラムに窒素ガスを流量 0.4 L/min で流し、カラム出口から出た気体をプラスチックチューブで装置に導入した(図8-3)。窒素ガスの流量は、ガスを導入する気液混合機器の背圧より少し多い流量に設定した。

#### (3) 抽出香気の水への導入

香気の水への導入には2種類の機器を用いた。窒素ガス抽出した香気を加圧型気液混合方式のウルトラファインバブル(UFB)生成装置 UltrafineGALF (IDEC製 図8-1) に導入し、高圧での気液混合に続く急激な減圧によって水道水 3L を入れたプラスチックの容器 (30×20×20cm, 図8-2) にUFBを生成した。水は官能評価として飲用することを考慮して水道水を浄化したものを用い 25°Cの室温で評価した。

#### (4) UFBの個体数濃度測定

発生したUFBの個体数濃度測定にはレーザー回折・散乱光画像解析法[16]を利用した計測装置 (ZetaView: Microtrac-Bel製) を使用した。ガラスセルに導入した液中のUFB粒子からのレーザー散乱光を顕微鏡画像で捉え、11面の異なる画面の散乱光の個数を計測し平均することで粒子数を算出した。

#### (5) エアストーンを用いた目視できるサイズの泡の発生

UFBを介する気体導入法の比較対照として、カラムから窒素ガス抽出した気体を、水槽内の酸素補給の用途で開発された、目視できる微細な泡を発生するセラミック製のエアレーション器具 (キング砥石製, いぶきエアストーン 50×150

#150, 篩の目数は1インチ平方あたり150)にプラスチックチューブで直結して水深15 cmで香気の水への導入を行なった。窒素ガスの流速はUFB水作製時と同じく0.4 L/minとし、浄化した水道水3 Lを入れたプラスチック容器(10×20×20cm)に60分間導入した。

山椒果皮の水抽出には、山椒果皮の破砕物2.0 gを不織布(ポリプロピレン繊維)の二重の袋(10.5×11 cm)に入れ、25°Cの3 Lの水道水に20分間浸漬し、抽出液を得た。

## 香気成分およびしびれ成分の分析

### (1) GC-MSによる香気分析

窒素ガスでカラムから抽出した香気ガスの分析にはGC-MSを用いた。香気を導入した水に含まれる香気成分を分析する目的で、前処理として香気水10 mLをバイアルに入れTwisterで30分間攪拌し香気成分を吸着採取した。Twisterからの加熱脱着後GC-MS分析に供した。前処理ならびにGC-MSによる香気分析はカネカテクノリサーチに依頼した。

ヒドロキシ- $\alpha$ サンショオールは、ZORBAX Eclipse C18カラムを用いて水-メタノール系でHPLC法によって行った。ヒドロキシ- $\alpha$ サンショオール純粋標品を基準にして分離定量した。リナロールはGC-MSを用いて純粋な標品を基準にして分離定量した。

### (2) 人パネルを用いた山椒香気の官能評価のための基準液と参照液の作成

官能評価実験のために評価基準となる高濃度の香気水(基準液)を作成した。2.0 gの山椒破砕物を詰めたカラムから窒素で抽出した気体をUFB生成装置に導入して40分間運転して得られた高濃度のUFB香気水を香気の基準液とした。基準液は実験ごとに直前に調製した。同時に基準液を80%, 60%, 40%, 20%に希釈して評価のために参照する液(参照液)を作成した。

### (3) 官能評価実験

35名の健常な男女ボランティア(女性28名, 男性7名 21-48歳)を評価者として用いた。実験ごとに任意に10~22名を選択した。

評価室は室温を25°Cとし、評価者には25°Cに調整した3mLの試験液を与え評価を依頼した。評価票には10 cmのVAS[17]を用い、10 cmの直線の左端を0(香気なし)、右端を100(基準液と同程度の強度の香気)として、評価者が該当すると判断した線上の部位を鉛筆でチェックすることで、左端からの距離(mm)として数値化した。

香気の評価の観点と尺度の個人差を最小にする目的で、評価者には、基準液と参照液の香気の強さの関係を認識できるようにあらかじめ訓練した。評価実験においては、基準液と参照液の香気を評価に先立って確認してから、水道水で口をすすいで十分な時間をおいて評価を行なった。評価の順序は香気含量が低いものから順に評価した。

#### (4) ノーズクリップ装着による香気の評価実験

ノーズクリップを装着して口腔から鼻腔への空気移動を遮断すると鼻腔におけるレトロネーザルな香気（口中香）受容を抑制できる[18]。口腔で感じる総合的な味に占める嗅覚の寄与を評価する目的で、遊泳競技に用いられるノーズクリップ（LAXTO 製）を評価者の鼻に装着した。この状態で香気を含む水を口に含んで香気の変化を基準液と比較して VAS で評価した。

#### (5) 透析による香気の変化の解析

分画分子量 5 万の透析チューブに入れた山椒香気水を 3 時間と 20 時間、4℃ の水道水に透析し、バブル数の計測と香気成分の官能評価に供した。

#### (6) 安定性の確認のための缶詰標品の作成と保存性の評価

UFB 生成装置を 40 分間運転して得られた UFB 山椒香気水を、直ちにヘッドスペースのない缶詰にした。東洋製罐社製自動製缶機を用い、プルトップタイプの 5 号缶に香気水を詰め、6℃ の冷蔵庫に保存した。

#### (7) 統計解析

Microsoft Excel, および SPSS を用いた。ノーズクリップ装着の有無における香気の官能評価には対応のある t 検定を用いた。

#### (8) 倫理的配慮

本研究は、龍谷大学人を用いた研究に関する人権審査委員会の承認（2015-04）を得て行った。評価用紙は VAS 値の計測後、ID 番号を付して評価者の氏名等個人情報は表示せずに集計用紙に転記して統計解析に供した。

## 結果および考察

### (1) 香気導入と官能評価の妥当性の確認

40分運転して得られたUFB香気水を基準液とした希釈系列を作成した。希釈率を明示した香気の強度を評価することで、評価者の香気の評価の観点や尺度の感覚をできるだけ統一するための訓練を行なった。訓練後に、官能評価の妥当性の確認のために、種々の濃度に希釈した山椒香気水の香気の強度を、基準液と比較してVASによって推定させた。希釈割合を評価者には明示しなかったが、実際の希釈度とよく合致する評価が得られた(図10)。

以降の実験では、事前に基準液を提示して被験液の香気の濃度を相対的に判定させた。この実験範囲では、香気の強度を評価する系として十分に信頼できるものであった。

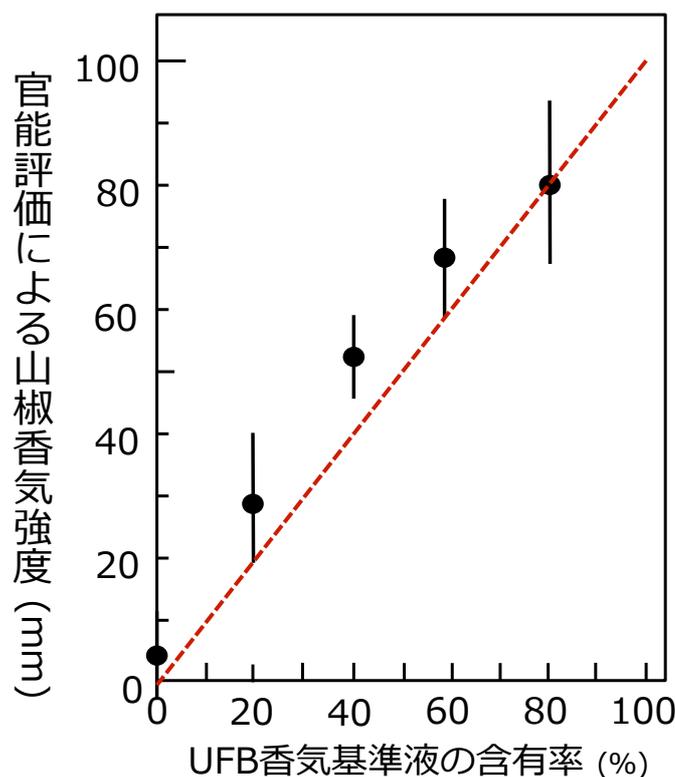


図10. 基準液を各種濃度に希釈した山椒香気液の官能評価値

UFB生成装置40分運転で得られた山椒香気水を基準液として各濃度に希釈したものを作成し、訓練された12名の被験者に基準液を100mmとした相対的な香気強度をVAS法で回答させた。点は平均値と標準偏差(mm)。

## (2) UFB 生成装置による UFB の生成と山椒香気強度の経時的変化

UFB 生成装置を運転し、サンプルを継時的採取して、UFB 個体数を計測するとともに、採取した液を官能評価に供した。UFB の個数は水道水にも  $1.2 \times 10^6$  個程度含まれていた。運転開始後 5 分間で明らかな UFB の導入が観察され、運転開始 20 分後に  $7 \times 10^6$  個に達した。以降は、緩やかな増加が見られた (図 11)。

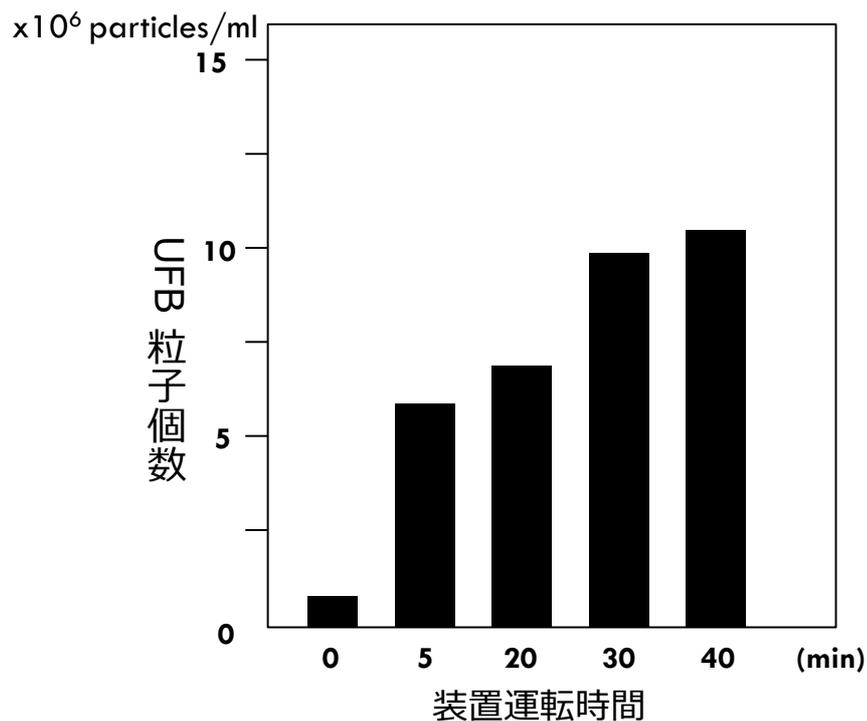


図 11. UFB 粒子の発生

UFB 生成装置 40 分間運転における UFB 生成の継時変化量。UFB 粒子個数は 11 回の自動反復測定の平均値。

UFB 粒子個数濃度計測に用いた顕微鏡画像の例を図 12 に示す。

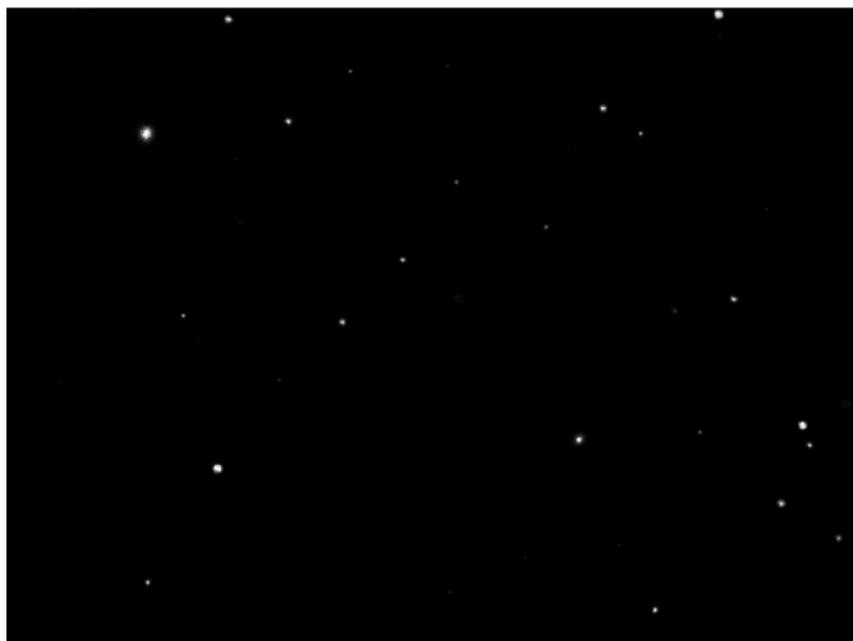


図 12. UFB 粒子からのレーザー散乱光の顕微鏡画像

白い点が、ガラスセルに導入した液中に存在する UFB 粒子の散乱光。レーザー回析・散乱光画像解析法[16]を利用した計測装置(ZetaView: Microtrac-Bel 製)を使用。

40 分間の運転で生成した UFB の平均直径は 138 nm であった。生成した粒子サイズの分布は図 13 に示す通りであり、直径 100 nm 付近を中心とした分布が観察された。

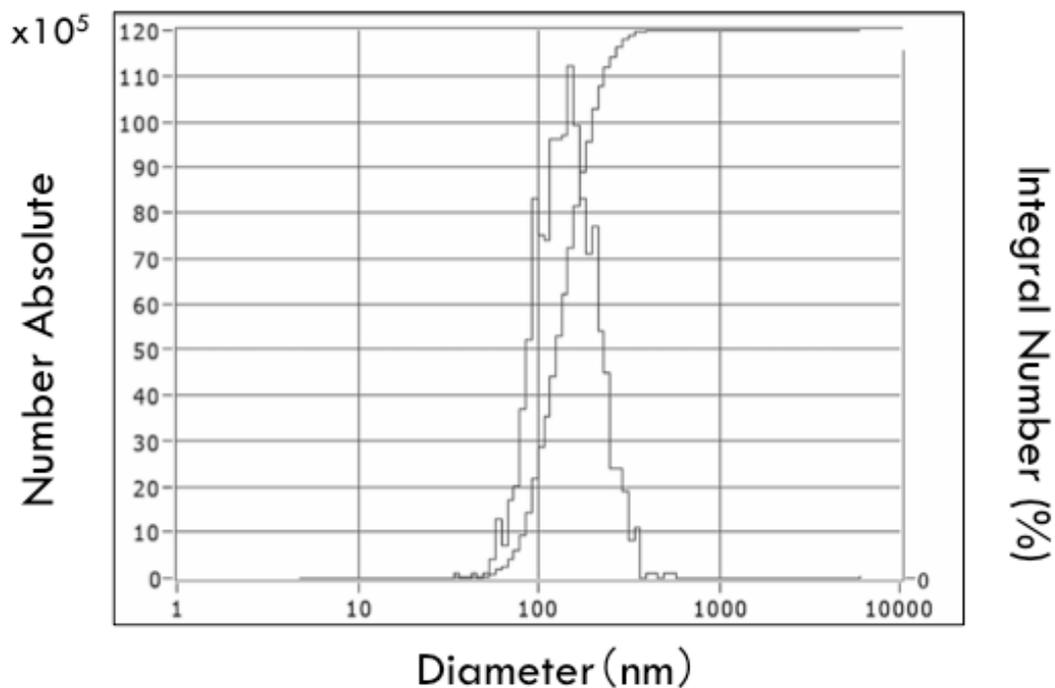


図 13. 生成した UFB 粒子の粒子直径分布

UFB 生成装置 40 分運転で得られた液の UFB 粒子サイズ分布 (液全体の粒子個数;  $1.1 \times 10^7/\text{ml}$ , 平均粒子直径; 138nm)。11 回の反復測定の平均値と積算値(%)を表示。

官能評価では、山椒香気の強度は、微細泡の増加と並行して、運転開始後 5 分経過後に明らかに増加し、20 分でほぼ最大に近い値に達した後、緩やかに増加が続いた (図 14)。本実験には香気成分の酸化を防ぐ目的で窒素ガスを用いたが、空気を用いても同様の結果が得られた (未発表データ)。微細泡のコロイドは、水中では泡の表面荷電に対する対イオンの濃度勾配が生じ、コロイドの安定と同時に溶質分子と電気的な相互作用をするといわれている [10]。佐合ら [11]は、空気よりも窒素を使用した UFB 水を使ったアイスクリームの方が脂肪球の凝集率が高く微細粒子表面の負荷電の違いを示唆しているが、本実験では

香気の移行については、差違は認められなかった。

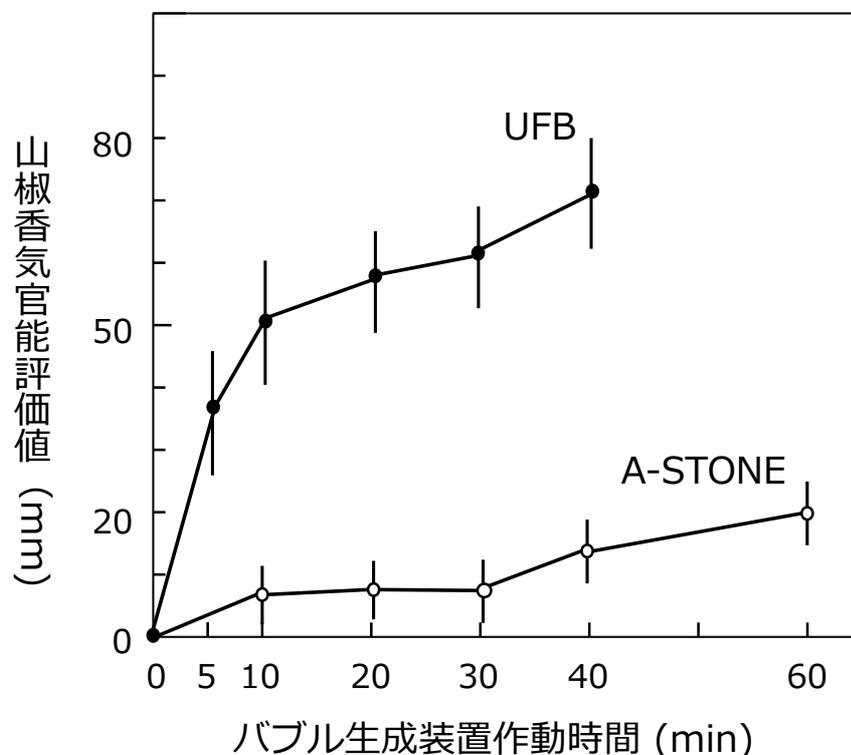


図 14. バブル生成装置による山椒香気の水への導入

山椒果皮破砕物 2g から窒素ガスで香気を抽出したものを、UFB 生成装置(UFB)と水槽のエアレーション用のバブル発生器具(A-STONE)によって香気を水に導入。官能評価値は、12名の被験者を用いて、UFB 基準液(40分運転)を100としてVASによって求めた。図の点は平均値と標準偏差。

UFB 生成装置を40分間運転して生成した香水水を6°Cで1日静置したあとで、口に含まずに匂いを嗅ぐと、山椒の匂いは識別できなかったが、これを口に含むと山椒の香気が非常に強く感じられた。水に導入された山椒香気は、連続的に液体から発散せず、安定して保持されていることが示唆された。

UFB 生成装置で得られた山椒水は、カラムから出た窒素抽出ガスの香気と同じく山椒らしい目的の風味を保持しており、山椒香気成分の主要な成分が濃度バランスを維持したままUFB水に導入されていることが確認された。

UFB 生成装置による香気導入の比較対照として、泡を発生する簡易な器具としてセラミック製のエアーストーンを使用し、目視できるサイズのバブル発生器

具による香気導入を試みた。官能検査で評価した水中の香気の蓄積は非常に遅く、官能評価では、UFBによる香気の蓄積が最大値に近くなる20分後では、UFBを介する導入試験で同じ時間に蓄積された香気の20%程度であった。60分間運転の後でも、UFB装置40分間運転によって得られた官能評価による香気強度の30%未満であり、簡易装置での香気水作成は効率が低いものであった(図14)。

### (3) GC-MSによる定性的な香気成分解析

山椒果皮から窒素ガスで抽出した気体と、UFB生成装置を用いて香気を導入した水に含まれる香気成分との定性的な比較を行った。

水に導入された香気成分を窒素抽出ガスと比較すると、山椒の特徴的な香気を形成しているミルセン、d-リモネン、 $\beta$ フェランドレン、シトロネラル、リナロール、ゲラニオール、酢酸ゲラニルなどの香気成分が共通して検出された(図15)。特に、シトロネラル、酢酸ゲラニル、ゲラニオールが効率よく水に移行していることが確認された。

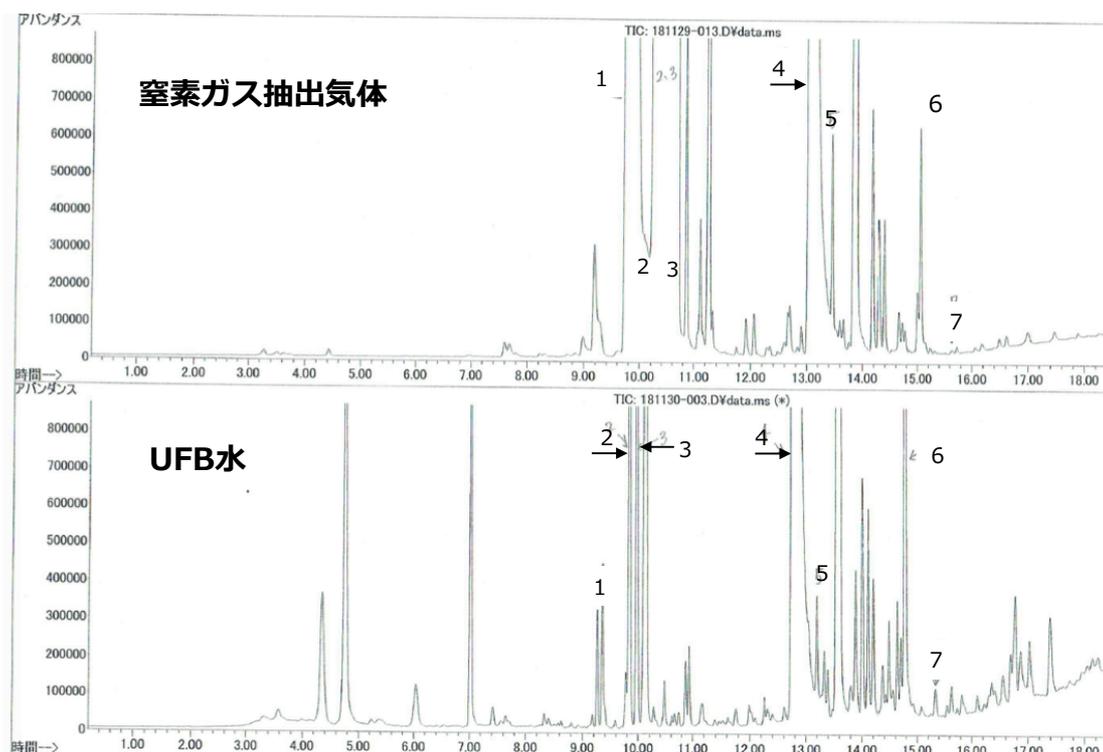


図15. 窒素ガス抽出気体とUFB水のGC-MS解析パターン

GC-MSによる抽出気体とUFB水の香気成分比較。

矢印の番号；1.ミルセン，2.d-リモネン，3. $\beta$ フェランドレン，4.シトロネラル，5.リナロール，6.酢酸ゲラニル，7.ゲラニオール

一方，ミルセン，d-リモネン， $\beta$ フェランドレン，リナロールは，カラム出

口から採取した抽出気体の解析では大きなピークを形成したが、同じ条件で解析した香気水の分析チャート上の相対的なピーク面積は小さく香気水への移行の効率は低いと考えられた。香気水に移行した香気の中で特にピーク面積が大きかったのはレモン様の香りとして知られているセスキテルペンアルデヒドであるシトロネラルであった。山椒の香気成分のなかで香気水に移行していないものがあることが明らかになったが、香気水に効率よく移行した香気は揮発性が高く、水に移行しにくかった成分を除いても完熟山椒として期待される特徴的な印象を十分に有していた。

小鼻の上からノーズクリップを装着して、口腔から鼻腔への空気の動きを遮断した状態で山椒水の口腔内での味わいの強さを評価したところ、22名の被験者のほぼ全員が、UFB水の山椒の香気や口腔での味わいが全く感じられず（VAS値 70 VS. 5,  $p < 0.01$ ,  $n=22$ ）無味無臭の液に変化したと回答した（図16）。

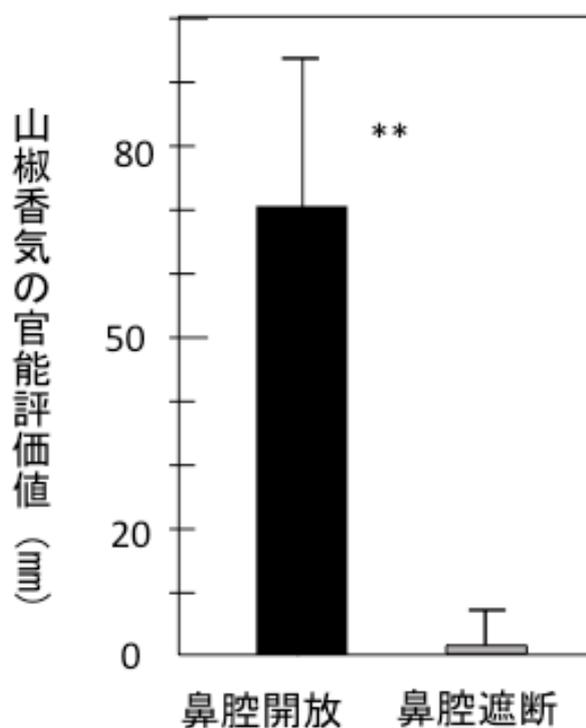


図16. ノーズクリップによる鼻腔遮断が香気水の官能評価値に与える影響  
平均値と標準偏差 (\*\*;  $P < 0.01$   $n=22$ )

この結果は、UFBによって水に導入された山椒香気水の味わいは、主にレトロネーザルな嗅覚を刺激する部分で構成されていることを示唆している。山椒による口中のしびれ感は一山椒果皮から水に抽出されるヒドロキシ- $\alpha$ シトロネールによるところが大きいですが、ノーズクリップ装着によって嗅覚を遮断し、口腔内刺激のみを残したUFB香気水が無味無臭に感じられたことも、UFB香気水にはしびれの原因となるヒドロキシ- $\alpha$ シトロネールが導入されていないことが示唆された。

#### (4) UFB香気水と山椒果皮水抽出水との比較

料理に山椒を用いる際には香気と同時に山椒の様々な可溶性成分が水に移行する。山椒成分が水に溶解するモデルとして、山椒果皮破砕物2gを不織布の袋に入れて3Lの浄水に20分間室温で浸漬した水を作成した。GC-MSによる定性的な比較では、両者に含まれる香気成分のマーカであるシトロネールがほぼ同じピーク面積を示した(図17)。両者からほぼ同じ強さの山椒の香気の評価が得られたが、水抽出水では香気と同時に口中のしびれ感が強く感じられた。UFB香気水ではしびれ感は感じられなかった。

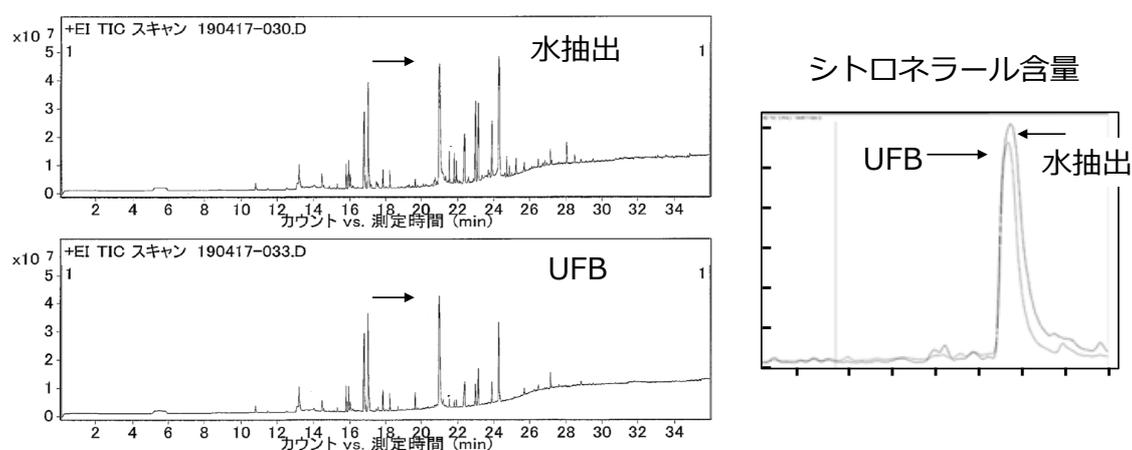


図17. UFB香気水および水抽出水に含まれるシトロネールの比較  
 UFB香気水および水抽出水を同条件でGC-MS測定したチャート図(左)とシトロネールのピーク(矢印)を拡大して重ねたもの(右)。  
 UFB; UFB生成装置の40分運転で作成した香気水  
 水抽出; 山椒果皮を20分間水抽出して得られた香気水

UFB 香気水は抽出水に比べてしびれ感が弱いという官能評価の結果を定量的に裏付ける目的で、柑橘用の香気の主成分の一つであるシトロネラルを香気のマーカーとし、しびれ感のマーカーとして、ヒドロキシ- $\alpha$ サンショオールに着目し、UFB 香気水と水抽出水についてそれらの含量を測定した (表 3)。UFB 基準液 (40 分間運転) と比較すると、水抽出水に含まれるシトロネラルの含量がほとんど同じであったが、水抽出水に含まれるヒドロキシ- $\alpha$ サンショオール濃度は 0.61 ppm で、官能的試験での強いしびれ感と符合した。一方、しびれ感がないと判定された UFB 香気水には、ヒドロキシ- $\alpha$ サンショオールはほとんど含まれず、測定閾値に達しなかった。また、GC-MS 分析の比較で山椒果皮から窒素抽出した気体から UFB 香気水への移行が少なかったリナロールも、水抽出水よりも UFB 香気水の方が低い値を示した。ヒドロキシ- $\alpha$ サンショオールは香気成分に比べて揮発性が低く、ある程度水に対する親和性を有するため、水に移行したものと思われる。リナロールは花椒などの華やかな香りに寄与することが知られているが、その減少は完熟山椒らしい香気的印象には大きく影響しなかった。

	ヒドロキシ- $\alpha$ サンショオール	リナロール
UFB	ND	5.0 $\mu$ g/L
水抽出	0.61 ppm	41.0 $\mu$ g/L

**表 3.** シトロネラル濃度が同等の UFB 水および水抽出水に含まれるヒドロキシ- $\alpha$ サンショオールおよびリナロールの比較定量  
 UFB; 2 g の山椒果皮を用いて UFB 生成装置の 30 分間運転で得られた 3L の UFB 香気水。  
 水抽出; 同量の山椒果皮を 3 L の水に 20 分間浸漬して得られた香気水。  
 ND; 検出限界以下。  
 数字は 3 回の測定の平均値。ヒドロキシ- $\alpha$ サンショオールは HPLC, リナロールは GC-MS でそれぞれ純粋な標準試料を用いて定量した。

### (5) 透析による香気と UFB の動態の解析

UFB 香気水には、UFB と香気成分が共存している。UFB 近傍の香気成分の可視化が不可能な現状では、UFB と香気成分の存在状態を明らかにすることは困難で

ある。両者の相互作用についての情報を得る目的で、分画分子量 5 万の透析チューブに入れた山椒 UFB 香気水を 20 時間、水道水に透析し、UFB の個数と 11 名の官能評価による香気の強度を評価した (図 18)。

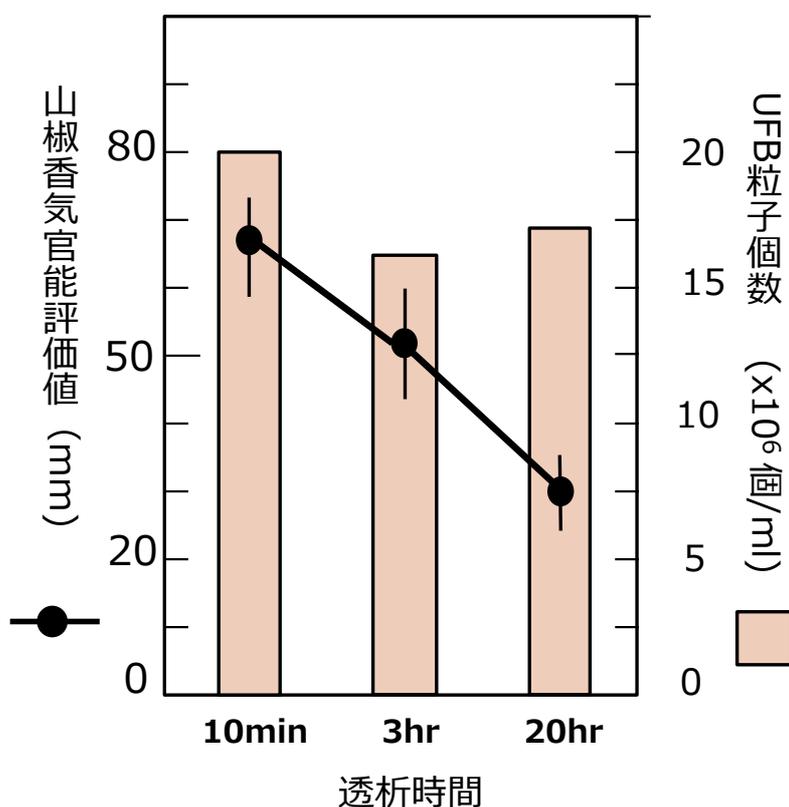


図 18. 香気水の透析によるバブル数と香気の変化  
 評価値の値は平均値と標準偏差 (n=11) , UFB 個数は 11 画面反復測定 of 平均値

UFB は透析膜を通過しない巨大な直径を有しているが、単体の香気成分は透析膜を容易に通過するサイズである。UFB の個数は、20 時間の透析によって減少しなかった。一方、香気の強度は透析開始 3 時間後に 50% に、20 時間後に 30% にまで減少した。UFB と香気成分とは異なった動きが観察され、導入された香気成分の多くがバブル内に閉じ込められていないことや、バブルと強く吸着していないことが示唆された。

UFB が気体と相互作用している明確な証拠はないが、安井ら[12, 13]は、UFB の表面の一部が疎水性物質で覆われることでバブルが安定化し気体の過飽和状態に保たれるという仮説を提唱している。また、菅野[14]らは 100 ppm のヘプ

タン、ドデカンなどの低分子の有機化合物添加が、水中のUFBの表面に吸着しUFBの安定性を高めることを示している。

UFB香水水での香気の状態についてはバブル表面の電荷と香気成分の相互作用の大きさも含めて、今後のさらなる研究が必要である。

#### (6) 水に導入された香気成分の安定性

香水水を缶詰に封入して長期間保存中に、標準液を用いて人の官能評価を行った結果、香気が4週間維持された。6ヶ月後には、バブルの個数は変化しなかったが、香気はほとんど感じられなかった(図19)。一方、作成した直後の香水水をビーカーに入れた開放系で6℃の冷蔵庫で保存して官能評価したところ、図20に示す様に24時間は安定であったが、7日間で香気は20%に減少した。

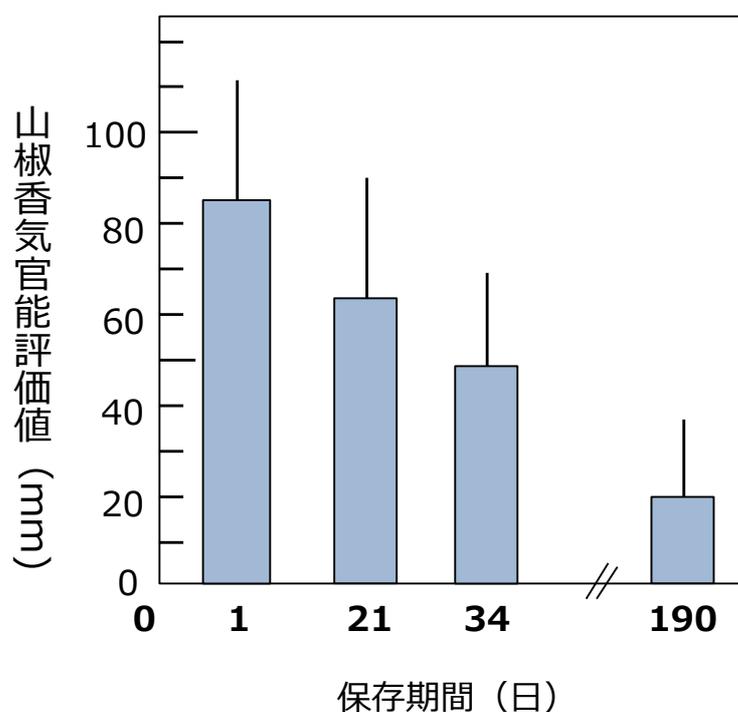


図19. 密封系におけるUFB香水水の香気安定性

作成直後のUFB香水水を缶詰に詰めて冷蔵庫に保存したものの香気強度変化を評価した。値は平均値と標準偏差 (n=12)。

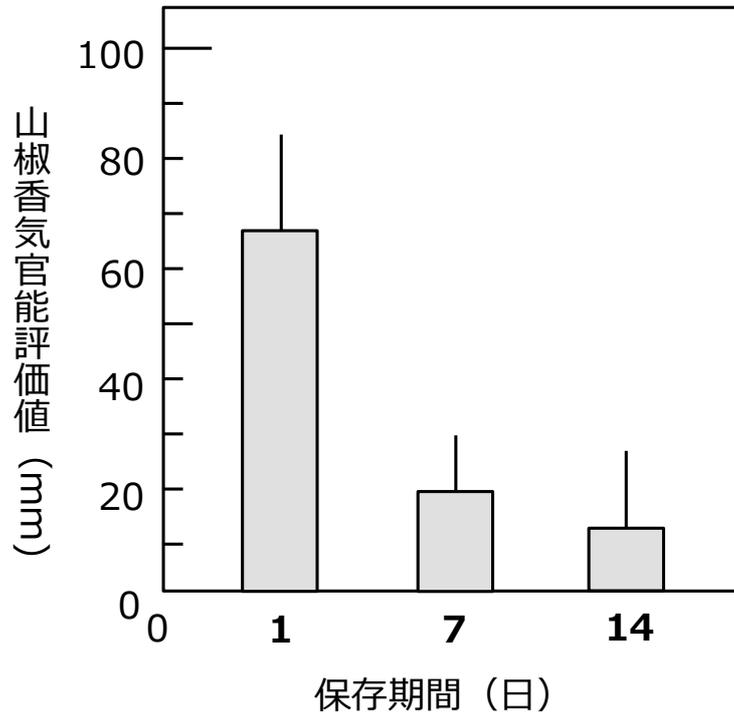


図 20. 解放系における UFB 香水の香気安定性

作成直後の UFB 香水を封をせずに冷蔵庫に保存したものの香気の強度変化を 12 名の被験者によって評価した。平均値と標準偏差。

加圧気液溶解型のウルトラファインバブル生成装置を利用して、完熟山椒からしびれ感を感じない柑橘様の山椒香気を水に導入するための基礎的なデータを得た。バブルと香気成分との相互作用には未解明な点が残されており、今後の研究が必要であるが、香味素材から香気を取り出すことで新たな味わいを持つ調理食材として利用できる可能性が示された。今後、さらに簡易な機器が開発されればシンプルで汎用性の高い手法に発展すると考えられる。

## 要約

本研究では、完熟山椒果皮を粉碎して詰めたカラムから窒素ガスをキャリアーとして抽出した香気を、ウルトラファインバブル (UFB) 生成装置に導入した (UFB 香水)。この方法で、抽出気体に含まれていた山椒の主要な香気成分が UFB 香水に移行していることが GC-MS による解析で確認された。揮発性の低い一部の香気成分は水に移行しなかったが、山椒らしい香りは維持された。

目視できる泡を発生する簡易な器具に比べて水への香気の導入速度や香気の蓄積量はUFB法が優れていた。

評価者の鼻にノーズクリップを装着して嗅覚を遮断するとUFB香水は無味無臭と感じられ、香気のみが選択的に移行していることが確認された。山椒果皮を直接水に浸漬して香気を抽出した液には強いしびれ感を有する成分も同時に移行しており、ヒドロキシ- $\alpha$  サンショオールが0.61 ppm検出された。これに対してUFB香水にはしびれ感がなく、ヒドロキシ- $\alpha$  サンショオールは検出閾値以下であった。香水を缶詰に封入して保存すると、香気が4週間維持された。

## 文献

- [1] 廣田智子, 田畑広之進, 吉田健児, 小谷良美, 真野隆司 (2016), アサクラサンショウ果実成分と加工適性, 兵庫農業技術セ報, **64**, 6-12
- [2] Sakai, T., Yoshihara, K. and Hirose, Y. (1968), Constituents of fruit oil from Japanese pepper, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1945-1950.
- [3] Wu, Y., Shimoda, M. and Osajima, Y. (1996), Volatile aroma compounds in young leaves and green fruits of Japanese pepper, *Nippon Nogeikagaku-Kaishi*, **70**, 1001-1005
- [4] 飯島 (関和) 陽子, 諸井千春, 萩原修, 久保田紀久枝 (2002), ヘッドスペースガス分析法を用いた産地別山椒果皮の香気分析, 日食科工誌, **49**, 320-326
- [5] Zhang, L. L., Zhao, L., Wang, H. Y., Shi, B. L., Liu, L. Y. and Chen, Z. X. (2019), The relationship between alkylamide compound content and pungency intensity of *Zanthoxylum bungeanum* based on sensory evaluation and ultra-performance liquid chromatography-mass spectrometry/ mass spectrometry (UPLC-MS/MS) analysis, *J. Sci. Food Agric.*, **99**, 1475-1483
- [6] Sugai, E., Morimitsu, Y., Iwasaki, Y., Morita, A., Watanabe, T. and Kubota, K. (2005), Pungent qualities of sanshool-related compounds evaluated by sensory test and activation of rat TRPV1, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **69**, 1951-1957
- [7] 川端二功 (2013), スパイスの化学受容と機能性, 日本調理科学会誌, **46**, 1-7
- [8] Bautista, D. M., Sugal, Y. M., Milstein, A. D., Garrison, J. L., Zorn, J. A., Tsuruda, P. R., Nicoll, R. A. and Julius, D. (2008), Pungent agents from Szechuan peppers excite sensory neurons by inhibiting two-pore potassium channels, *Nature Neurosci.*, **11**, 772-779
- [9] Kubota, K., Ohtake, N., Obuchi, K., Mase, A., Imamura, S., Sudo, Y., Miyano, K.,

- Yamamoto, M., Kono, T. and Uezono, Y. (2014), Hydroxy- $\alpha$  sanshool induces colonic motor activity in rat proximal colon: a possible involvement of KCNK9, *Am. J. Physiol. Gastrointest Liver Physiol.*, **308**, G579-590
- [10] 寺坂宏一 (2014), ファインバブル技術のトレンドと課題, *化学工学*, **78**, 580-584
- [11] 佐合 徹, 山崎栄次 (2018), アイスクリーム製造におけるウルトラファインバブル水の利用, *三重県工業研究所研究報告*, **42**, 73-75
- [12] 安井久一 (2017), ウルトラファインバブル, *日本音響学会誌*, **73**, 424-431
- [13] Yasui K. (2016), Mechanism for stability of ultrafine bubbles, *Japanese J. Multiphase Flow*, **30**, 19-26
- [14] Sugano, K., Miyoshi, Y. and Inazato, S. (2017), Study of ultrafine bubble stabilization by organic material adhesion, *Japanese J. Multiphase Flow*, **31**, 299-306
- [15] 九州産業技術センター (2018), 気体溶解効果, 「ファインバブル活用事例集」, 九州経済産業局, 福岡市, pp. 3
- [16] 柏雅一, 小林秀彰, 平野正浩, 井田勝久, 辻義孝, 中島幸市, 前田重雄, 西原一寛, 藤田俊弘 (2014), 超高密度ウルトラファインバブル発生装置 (UltrafineGALF) の開発とバブル数の定量計測, *日本機械学会講演論文集*, **144-1**, 8-22
- [17] Prescott, J. (2004), Effects of added glutamate on liking for novel food flavors, *Appetite*, **42**, 143-150.
- [18] 国枝里美 (2011), においの生理と知覚, 「味わいの認知科学」, 勁草書房, 東京, pp. 49-69

## 第4章

### UFB水が食材の物性に与える影響と料理への応用

#### 第1節 研究目的

これまでの実験では、UFBの生成装置を用いた食品の香気成分の水への導入について述べた。UFB水は香気の導入以外に、水の性質に影響を与えることが近年明らかにされてきている。気泡の表面がイオン化されていることから、様々な食品成分との相互作用が考えられる。また、組織への浸透性や、様々な成分の水への溶解性など、食品科学に与える未知の影響が考えられる。

秦らは、FBのキーとなる特性として、通常の気泡に比べて容積あたりの表面積が大きく、気液界面での化学反応や物理的吸着、物質輸送が飛躍的に向上することを指摘している[1]。吸着や輸送の動きが飛躍的に高まることは、UFB水を用いた調理で食材との未知の相互作用が生じる可能性を示唆するものである。

本章では溶いた全卵液にUFB水を添加した時の卵液の物性の変化、食品材料の組織と水との親和性や浸透性などにUFBが与える影響について、様々な現象を探索することで今後の研究のヒントを得ることに努めた。

#### 食品組織とUFBの相互作用の影響について

組織と水の相互作用の一例として、水によって緑茶や紅茶から風味や味が引き出されるプロセスがある。常温の水で煎茶と紅茶の水出し実験をおこなったところ、UFB水を用いると水よりも煎茶のうま味が弱くなった。逆に、紅茶の水出しでは、紅茶の苦味成分が弱くなった。このような水の影響は、カルシウムやマグネシウムイオンに富む硬水と軟水の違いでも言及されてきた。日本の水は一般に硬度40前後の軟水であり、煎茶と紅茶に限れば、UFB水は硬水と類似の性質を持っていると考えられる。

人参、キャベツ、ジャガイモ、玉ねぎを用いて調理した野菜スープでは、硬度31.7（南アルプスの天然水）の軟水を用いたものが、硬度306（エビアン）、1584（コントレックス）を用いた場合よりも溶出する遊離アミノ酸が多く、官能評価でもこの順に好まれたと報告されている[2]。

水の硬度のみが溶出成分の挙動に影響するわけではないとされ、要素は単純ではないが調理に水の影響が大きいことは明らかであり、UFBは、水と食材の組織の親和性に影響を与えている可能性があると考えられる。

## 第2節 筍のエグ味やアクを除く下処理に UFB 水が有効利用できる

### 可能性

UFB 水に含まれる微細気泡界面の化学物質の吸着作用や、輸送作用を利用して、アクの強い食材の浸漬処理に利用できる可能性を検討した。

筍は、新鮮でないものや地上に芽を出しすぎたものには、シュウ酸やホモゲンチジン酸などが生成し、アクやエグ味を増す。このような筍は水に浸漬するなどの長時間の下処理が必要になる。UFB 水がこれらの不要な成分を組織内から浸漬液中に移行させる作用が強ければ、下処理液として有効である。

軟水に UFB を生成した水 (UFB 軟水) と同じ水で UFB を含まない水 (軟水) の 2 つについて下処理中の筍のエグ味の組織からの移動について検討した。水で茹でた筍を長時間低温の「UFB 軟水」と「軟水」に漬けて、下処理によって生じる不要な成分の溶出やうま味成分の溶出を測定した。

#### (1) 使用材料

京都産朝掘り孟宗竹の筍 (4 月下旬収穫, 万松青果より購入), 軟水は硬度 30 度のもの (アサヒ飲料「おいしい水 富士山」) を使用した。

空気 UFB 軟水は上記軟水を使用, 4 L の水量で UFB 生成装置を 40 分間運転したものをを用いた。

#### (2) グルタミン酸およびグルコースの測定

ヤマサ L-グルタミン酸測定キット II (和研薬(株)より購入)

グルコース C-II テスト ワコー (和研薬(株)より購入)

#### (3) 実験方法

筍を 2 本用意し, 皮付きのまま 30 分間ゆでた後, 筍の穂先, 真ん中, 根本を約 5cm 幅に三等分し, それぞれを 5 mm の厚さでスライスした。さらに, 筍の 3 つの部位が均等になるようにそれぞれを 4 つに分けた。混合物を 300 ml ビーカーに入れ, 2 つのビーカーには軟水を, 残り 2 つのビーカーには UFB 軟水を筍の 2 倍の重量注ぎ入れた。それぞれを 4°C の冷蔵庫で 72 時間浸漬し, 浸漬水を経時的に 1.5 ml ずつサンプリングした (浸漬直後, 1h, 3h, 24h, 48h, 72h)。採取したサンプルは直ちに -20°C の冷凍庫に入れ, 分析時まで保管した。

72 時間経過したサンプルの筍および浸漬していた水について、プロの料理人、及びそれに携わる研究者（n=11）に官能評価を依頼した。

サンプルはプラスチックカップに入れて、同時に2つをブラインドで提示し、官能評価シートを用いて評価を行った。質問は水に対して3問、筍に対して5問とした。

#### 水の評価

水-1. どちらの水が旨味を強く感じますか？

水-2. どちらの水が甘さを強く感じますか？

水-3. どちらの水が茹でた筍本来の香りを残していますか？

#### 筍の評価

筍-1. どちらの筍が美味しいと感じますか？

筍-2. どちらの筍が旨味を強く感じますか？

筍-3. どちらの筍が甘さを強く感じますか？

筍-4. どちらの筍がえぐみを強く感じますか？

筍-5. どちらの筍が茹でた筍本来の香りを残していますか？

## (4) 結果

官能評価結果は以下の通りとなった(表4)。

	軟水	UFB 軟水
水-1. どちらの水が旨味を強く感じますか？	5名	6名
水-2. どちらの水が甘さを強く感じますか？	6名	5名
水-3. どちらの水が茹でた筍本来の香りを残していますか？	1名	10名*

表4. 浸漬した水の官能評価結果

\* $p < 0.05$  で有意差有り。

浸漬した水の評価した際に、設問(水-3)の茹でた香りの評価項目においてUFB軟水が有意にタケノコ本来の香りが強いとの結果になった( $p < 0.05$ )。そのほかの項目についての回答には有意差が無かった。

UFBを含む浸漬液に筍本来の風味が強く感じられたのは、UFBによって風味が、筍から早く水に移行したことを示唆している。浸漬液中のグルタミン酸濃

度が高いことも、筍の遊離成分が浸漬液中に早く移行したと一致している。しかしグルコースの移動には差はなく、成分によって移行の動態は異なることが示唆された（図 21）。

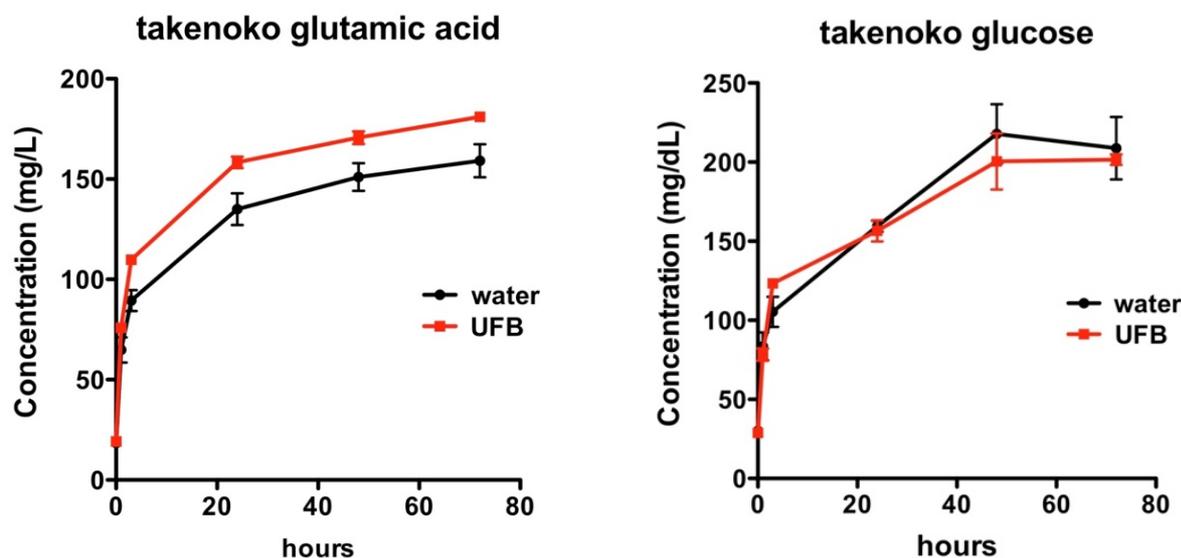


図 21. 筍浸漬水中のグルタミン酸濃度（左）およびグルコース濃度（右）の測定  
water; 軟水, UFB; UFB 軟水

評価に加わった被験者は、主にプロの料理人であったが、筍のアクが強いことを指摘しており、UFB 軟水浸漬液に筍の風味が強く感じられたのは、筍のアクやエグ味が早く除去された可能性もある。筍の味わいの評価には、両者に差が見られず、むしろどちらもアクやエグ味が強いという感想が多数あった。アクの弱い筍を選ぶことと、浸漬時間をさらに長くすることでアクのある食材の下処理として好ましい効果を示す浸漬の条件が設定できると考えられる。

これらのことから、茹でた筍を水に浸漬することによる、成分の移動に UFB が影響を与えていることは明らかである。UFB の気液界面が吸着などの化学応答を活性化していると考えられるがそのメカニズムについては不明であり、今後の検討が必要である。

### 第3節 UFB水との加熱によって落の臺（ふきのとう）の苦味を調整

#### する試み

落の臺は早春の季節感に富む重要な食材である。落の臺には強い苦みがあり、あくも強い。あくや苦味と美味しさを併せ持つ食材である。落の臺の味わいの調節は重要であり、料理に使う場合、油脂や甘味と合わせることでその苦味を適度に和らげる調理の仕方をする場合が多い。落の臺の下処理として UFB 水で落の臺を加熱することで、味わいと苦味が変化するかについて官能評価実験を行った。本実験は予備実験として小規模で行った。

実験には市販の落の臺（万松青果より購入）を用い、第2節の実験と同じ条件で UFB 軟水と軟水を調製した。落の臺を 300 mL ビーカーに入れ、軟水または UFB 軟水が全体に浸るように入れる。仕込み量は落の臺 20 g に対し、水が 130 g とした。それぞれのビーカーを 57℃ の定温調理装置（タニコー製スチームコンベクションオーブン）に入れ、30 分加熱した。

評価に参加した料理人の多くは、「加熱した落の臺は UFB 軟水で加熱した方が、軟水で加熱したものより苦味が少なく、反対に香りが強く残った。」との感想を述べた。UFB 軟水の煮汁は褐変が強く、酸化に関わる成分が多く流出していることが示唆された。一方、香り成分は UFB 軟水の方が水へ移行しにくかった。さらに、大規模な実験が必要であるが、予備実験段階では UFB 水は落の臺などの風味の強い食材の調理にも利用価値がある可能性が感じられた。

## 第4節 水に導入したUFBが卵タンパク質の凝固に与える影響

香気を導入したUFB水や、多様な成分を含む調理食材と表面が帯電している気泡を含むUFB水との多様な相互作用は調理の面でも興味深い。

UFB水を用いて様々な調理を試みた際に、UFB水を用いると茶碗蒸しが全く固まらないことを見出した。茶碗蒸しのプリン状の食感が得られず、不均一な凝集が起こるのである。

これまでに、茶碗蒸しが固まらない現象の報告はあり、マイタケを具材に用いた時にキノコのプロテアーゼが卵タンパク質の一部を切断することで凝固しないことが報告されている[3]。

しかし、UFBによる茶碗蒸しの状態の変異はプロテアーゼ切断によるタンパク質の高次構造変化ではなく、タンパク質と共存する帯電した微小気泡によるイオン環境の変化によるものである可能性がある。タンパク質科学としても興味深い現象と言える。

本実験では、UFB水を使用すると茶わん蒸しが正常に固まらないことを実験的に再現するとともに、その理由を考察した。

### (1) 使用材料

水は浄水器を通した水道水を用いた。前章の実験と同じく完熟山椒の果皮を破砕してカラムに詰め、水にUFB生成機器を40分間運転することで山椒香気を導入したUFB水を調製した。

鶏卵は市販のLサイズ全卵を用いた。

### (2) 実験方法

UFB水180ccによく溶いた全卵60ccを注ぎ込み、よく混ぜて卵液を作成した。対照としてUFBを含まない水180cc、全卵60ccをそれぞれ混ぜた卵液を作成した。

調製したそれぞれの卵液は笊を用いて濾し、ガラスコップに入れラップをかぶせ、1℃単位で温度設定可能なタニコー製スチームコンベクションオーブンを用いて80℃・20分間加熱した。

### (3) 実験結果

### UFBによる加熱前の卵液の性状の変化

卵液を調製時にUFB水を使用すると、加熱前に牛乳に酸を加えた時のような、濁りが生じた。濁りは全体で生じ、不均一な沈殿を形成した。対照となる水で調製した卵液ではそのような濁りや沈殿物の発生は観察されなかった(図 22)。

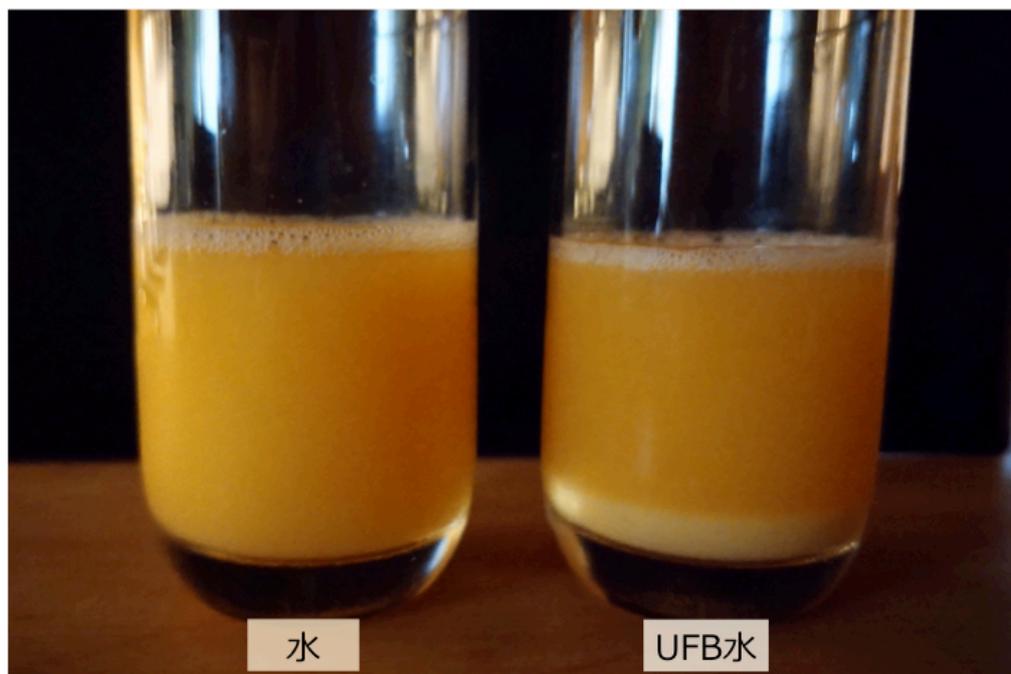


図 22. 加熱前の卵液の状態

左：水で溶いた卵液-均質。 右：UFB水で溶いた卵液-不均質で沈殿が生じた。

### 卵液の加熱後の変化

卵液を加熱すると、水で溶いた卵液ではプリン状の均一な凝固が観察されたが、UFB 水で溶いた卵液では、カッテージチーズや木綿豆腐の製造時のような、不均一な凝固が生じ、水と分離した沈殿が生じた（図 23）。

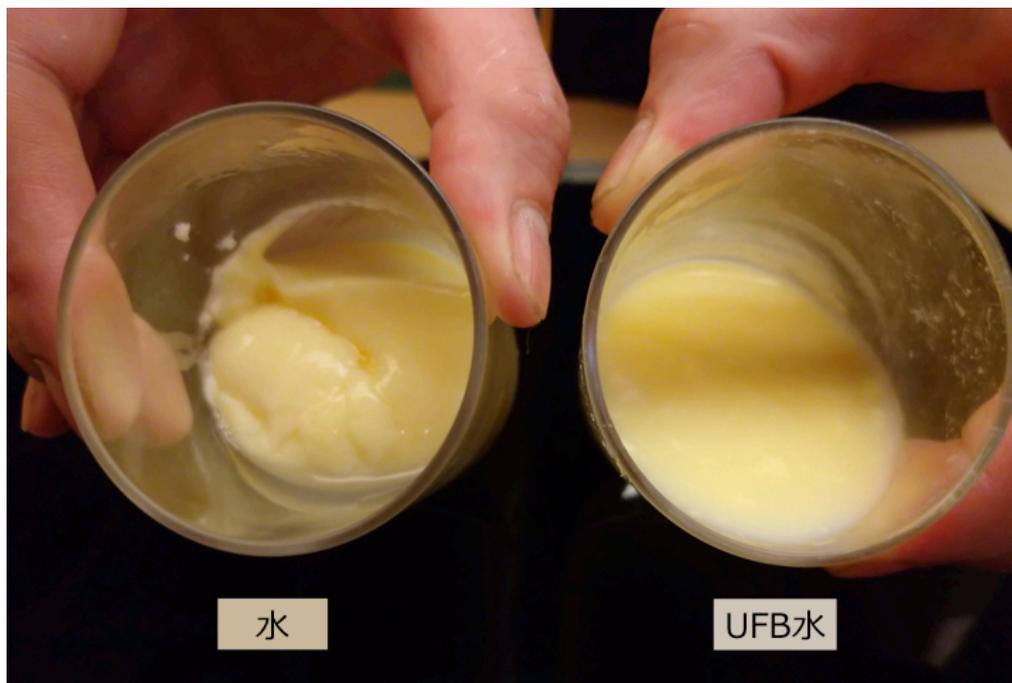


図 23. 加熱後の卵液の状態

左：水で溶いた卵液 - プリン状に均一に凝固した。

右：UFB 水で溶いた卵液 - カッテージチーズ状の不均一な凝固が生じた。

#### (4) 考察

溶いた卵を UFB 水に加えた直後から、卵タンパク質の不均一な凝固が観察された。この現象は、牛乳の酸沈殿と非常に似たタンパク変性の進行であった。加熱によって不均一な凝固がさらに進行した。このことは、UFB が水中に溶解しているタンパク質の安定状態に変化を与える可能性を示している。

通常の卵液の卵タンパク質は、低温では水に親和性のある構造をとって安定化しており、茶碗蒸しやプリンなどにすると全体が固まって一体化する。熱を加えるとそれまで安定していたタンパク質分子が不安定になり、近くの分子同士が引き合っつながる。このような「分子集合」によって、卵タンパク質同士がくっつきあい、冷えても元の液状には戻らず一体化した形状を保つと考え

られている。

本実験では、UFB 水を加えた卵タンパク質では、加熱前からタンパク質の変性をはじめ、水中で不安定になって不均一な凝固を生じていた。UFB と接触する前の卵タンパク質も全体として疎水性のアミノ酸が分子の内側に、親水性のアミノ酸が分子の表面に集まりやすいような、構造を取って、水に溶け合っていると考えられる。このような状態のタンパク質に、表面が電荷を帯び、内部が疎水的な気泡が接触することで、タンパク質と水との親和性が変化したものと考えられる。

## 文献

- [1] 秦, 西内, 坂本(2017) ファインバブルを用いた洗浄, *水質処理技術*, Vol. 68
- [2] 福家眞也, 二宮くみ子, 西村敏英(2012) だしの成分と水との相性; だしとは何か 熊倉功夫, 伏木亨監修 *アイ・ケイコーポレーション*
- [3] 森本美里, 有賀文賀, 志田万里子(2010) マイタケで茶碗蒸しはなぜ固まらないのか: たのきのこ類プロテアーゼとの比較, *山梨学院短期大学研究紀要*, 30 巻 7-14

## 第5章 まとめ

各章を通して、微細気泡の性質や香りと食品への及ぼす影響について実験の結果をもとに述べてきた。私は和食の料理人の傍ら大学院生としてこの研究を行ってきたが、最後に料理人としての視点からこの研究をまとめたいと思う。

香気導入に関しては、香気の種類によってその可否はあるにしても、いくつかの食材について期待が持てる結果を得られた。この手法を利用すれば、香気と味覚の感覚を個別に利用することが可能になり、香辛料や香味野菜への利用をはじめ、料理の味わいの幅が広がるのが強く期待できる。

私たちが入手できる香料はアルコール若しくは油脂類に溶かされていることが多く、水に均一に混合することは容易ではないが、今回の実験で用いた香気の水への導入は天然の食材に含まれる香気成分を直接水に導入することが可能である。空気または窒素ガスで抽出する香気成分であるので、界面活性剤のような食品添加物を含まないことも利点であると言えよう。

今回の完熟山椒の実験においては、山椒らしさを維持した香気成分の集合が水に導入され、口腔内の痺れ感をもたらすヒドロキシ- $\alpha$ サンショオールは水には導入されなかった。辛味やしびれ感を有しない山椒の香気によって、辛味が苦手な人のための料理はもとより、山椒の香りを使う料理の幅を格段に広げるものと期待できる。

水に導入した山椒香気の保存性も、缶詰のような形で密閉する事で十分な期間が確保できた。実用性は十分にあると思われる。

UFB が食品成分に及ぼす影響として、様々な食品成分の水への溶解度が変化することが観察された。実験結果はまだ十分ではないが、UFB を含む水では、水の硬度が変化した際と類似の現象が見られ、日本の軟水、ヨーロッパの硬水の料理など、水の硬度に関わる料理に応用する可能性も示唆された。

さらに、茶碗蒸しが固まらないことから、UFB 水のタンパク質の凝固など物性に与える興味ふかい影響が観察された。UFB 水の研究はまだ緒についたばかりであり、様々な興味ふかい性質をさらに確認することは今後の研究課題である。今後この研究が端緒となって、調理や新しい食品への応用が進むことがあれば望外の幸いである。

## 第6章 謝辞

修士課程から始まったウルトラファインバブル研究は、伏木先生のもと、龍谷大学の研究室で一旦の区切りをつけることとなります。

本研究で得た結果の食品分野への応用という、料理人である私にとってのテーマは、今後の課題であります。

本研究は、多くの方々のご協力を得て、博士論文の形にすることができました。

博士論文の作成に当たっては、いつも丁寧なご指導と、ご鞭撻を賜りました伏木亨先生に心より感謝の意を表します。

また山崎英恵先生、山崎正幸先生、長谷川香料株式会社 網塚貴彦氏、ハウス食品株式会社 樋爪彩子氏、龍谷大学農学部 石井真紀氏、花渕聡子氏、皆様のご協力がなければこの論文の完成を見ることはありませんでした。

検証に当たっていただいた各企業様、官能評価実験に協力いただいた職員、及び学生の皆様。この論文の末章にはなりますが、深い感謝の念とともに、皆様へ御礼申し上げたいと思います。ありがとうございました。

令和2年11月

才木 充