

技術開発報告書
(中間報告)

濃縮(分離)システムの開発

技術開発報告書

I 課題名

濃縮（分離）システムの開発

II 実施主体名

カクサン食品株式会社

III 技術開発の内容

1 加熱濃縮法（蒸発法）による消費エネルギーの実測

(1) 目的

加熱濃縮法による消費エネルギーを実測し、「10%以上の省エネルギー効果」となる目標値の具体化。

表Ⅲ.1-1にある加熱濃縮法の消費エネルギー（1513MJ）は、実施計画書で使用した理論値であり、過去の製造日報から算出している。そこで、当該目的は従前設備に当たる加熱濃縮機の消費エネルギーを実測し、従前設備に対して10%以上の省エネルギー効率となるエネルギー量を数値化することを目的とした。

表Ⅲ.1-1 従前法と開発法との消費エネルギーの比較

	加熱濃縮法	分散+膜濃縮法
消費エネルギー	1513MJ	249.9MJ
エネルギー比率	6	1
運転時間	6時間	
濃縮能力	76L/時間	

(2) 方法

加熱濃縮法で消費するエネルギーは加熱・蒸発時に使用する熱エネルギーと濃縮する液を攪拌する際に使用する電気エネルギーである。

①加熱エネルギーの計測方法

熱エネルギーの実測値は渦流量計（図Ⅲ.1-2）から消費蒸気量（kg）を計測（図Ⅲ.1-1）し、表Ⅲ.1-2の圧力基準飽和蒸気表の蒸発潜熱（ $h'' - h'$ ）から換算した（表Ⅲ.1-2の使用記号は表Ⅲ.1-3で説明）。



図Ⅲ.1-1 計測器

図Ⅲ.1-2 渦流量計

表Ⅲ. 1-2 圧力基準飽和蒸気表

圧力	温度	比体積		比エンタルピー		
kPa	℃	m ³ /kg		KJ/kg		
p	t	v'	v''	h'	h''	h'' - h'
400	143.610	0.00108356	0.462392	604.72	2738.06	2133.34

1999 日本機械学会蒸気表抜粋

表Ⅲ. 1-3 用語の説明

圧力	飽和蒸気圧力
比体積	単位質量あたりの体積
v'	飽和水の比体積
v''	飽和蒸気の比体積
比エンタルピー	単位質量あたりのエンタルピー
h'	飽和水の比エンタルピー
h''	飽和蒸気の比エンタルピー
h'' - h'	蒸発潜熱

②電気エネルギーの計測方法

加熱濃縮時間ないに消費した電力量を電力計で計測し算出。具体的には電力計をインバーター1次側に接続し、時間ごとに電力量を計測。

積算された電気エネルギー量は、“W・h (ワットアワー)” から “J (ジュール)” へ単位変換している。

(3) 結果

濃縮釜 1200kg でのカキ煮汁を濃縮する際の消費エネルギーは 1302.6MJ で、1000kg : 1217.6MJ、600kg:832.5MJ であった。表Ⅲ. 1-4 に別紙 1 - 1 から 1 - 3 を集計。

表Ⅲ. 1-4 カキ煮汁濃縮時の釜別消費エネルギー

濃縮釜	電気	蒸気	合計
	MJ (単位)		
600kg	5.2	827.3	832.5
1000kg	4.7	1212.9	1217.6
1200kg	4.2	1298.4	1302.6

表Ⅲ. 1-5 カキ煮汁の濃縮条件

濃縮釜	濃縮前重量	濃縮後重量	脱水量	濃縮時間
600kg	572.6kg	323.5kg	249.1kg	4時間 34分
1000kg	1045.0kg	706.8kg	338.3kg	5時間 39分
1200kg	1200.5kg	845.4kg	355.0kg	4時間 55分

(4) 評価

<消費エネルギーの実測結果>

加熱濃縮機 1200kg の実測値は 1298.4MJ であった (2 月分)。実測結果は漁業者の使用する加熱濃縮システムと比較して同等あるいはそれ以上のエネルギー効率を確保した上での結果であるため、目標値の算出には妥当と考える。

理論値が 1275.5MJ なので、約 2% (22.9MJ) の差がある。この差は、濃縮処理／回あたりの蒸気使用量が 572.2kg であることから、蒸気が熱水 (80℃～90℃) となって排出される際の熱量と考えている。

表Ⅲ.1-6 の理論値は、加熱前のカキ煮汁の温度から達温するまでの顕熱と脱水量に相当する水の潜熱から換算している。つまり、蒸気の持つ全熱量は水分の蒸発に消費した計算としているが、実際には蒸気は熱水となっているため、蒸気一部はエネルギーを伝えることなく消費されている。

表Ⅲ.1-6 消費エネルギーの比較

濃縮釜	蒸気 (MJ)	
	実測値	理論値
1200kg	1298.4	1275.5

当該消費エネルギーの計測にあたっては、あらかじめ、メーカーに相談し、蒸気の使用環境を最適化している (蒸気環境最適化：減圧弁交換、ドレイントラップ新設)。

<加熱濃縮機の濃縮能力>

今回は、3 種 (600kg, 1000kg, 1200kg) の加熱濃縮機で濃縮能力 (脱水能力) の参考値を計測している。この処理能力は漁業者の使用する従前設備の処理能力を確保した値でこれからの指標となると考えている。

一般に水産業界で使用されている加熱濃縮機は加熱設備との併用機で、大量に対象物 (カキむき身、ホタテ貝柱等) を加熱処理する必要から、タンク底部に蒸気配管を設置した立方型の設備が主流である。そのため熱源と液面の接触面積は立方体、底面のみとなる。また攪拌機などは構造上、設置が困難なことから加熱面付近と上部では常に温度差がある。

当該研究で使用した加熱濃縮機はお椀型で、底面、側面が二重ジャケット構造になっており、蒸気はそのジャケットを通して煮汁に熱を伝える。

例：表面積の比較

1 m³、立方体 (便宜上直方体と考えると) タンク底部全体が熱源とすると液体との接触面積は：1 m²

1 m³、球体の表面積の 1 / 2 が液体との接触面とすると：2 π m²

以上の理由により、実測に使用した加熱濃縮機の濃縮能力は、少なくとも漁業者が使用する設備と同等以上の濃縮設備である。当該設備を基準に膜濃縮システムを構築することは、漁業者のメリットを高次で確保することとなり、普及性を高めるものと予想する。

2 膜濃縮機の濃縮能力評価

(1) 目的

膜濃縮システムの濃縮能力を評価する。

加熱濃縮法は水分や揮発性成分を蒸発させることにより濃縮するため、その濃縮評価は体積や重量でも可能であるが、膜濃縮法の場合は膜孔を通過するか否かで濃縮される成分が決まるため、濃縮能力評価には特定成分の濃度を測定する必要がある。また、水産系原料の濃縮には糖類の存在が粘度との関係から重要となるため特にその分子量も測定した。

(2) 方法

既存の膜濃縮機を使用し、6種（表Ⅲ.2-1）の有機膜に対して表Ⅲ.2-2 の条件で濃縮処理を行い、6種の濃縮液と透過液の12サンプルに対して測定を行った。

表Ⅲ.2-1 膜のスペック

膜種	膜孔径	材質	耐熱温度	運転圧力	pH レンジ
MF	1.0 μm	テフロンコート	120℃	30～100psi	1～10
	0.1 μm	ポリエステル			
UF	250KD	PVDF	90℃	30～150psi	2～11
	15KD	ポリスルフォン			2～12
NF	1 KD				
RO	—	複合材	60℃	300～1000psi	2.5～11.5

MF: **M**icro **F**iltration

UF: **U**ltra **F**iltration

NF: **N**ano **F**iltration

RO: **R**everse **O**smosis

定量結果は阻止率としてまとめた。

阻止率は、濃縮液中の成分濃度と透過液中の濃度の和を総量とし、濃縮液中の成分濃度の割合としている（下記式参照）。

$$\text{阻止率 (\%)} = \frac{\text{濃縮液中の成分濃度}}{\text{濃縮液中の成分濃度} + \text{透過液中の成分濃度}} \times 100$$

表Ⅲ.2-3 には測定成分とその測定方法をまとめた。

表Ⅲ. 2-2 膜処理方法

膜	RO、1KD、15KD、250KD、0.1 μ m、1.0 μ m
成分	
遊離アミノ酸 有機酸 核酸	上記5種の膜(0.046m ² /枚)は事前に水で浸漬し、膜種ごとに付け替え濃縮処理を行った。具体的には、カキ煮汁5Lに対して処理を行い、最初の透過液1Lはライン洗浄を兼ねて取り除き、5Lを出発とした。定量用サンプルは濃縮液2.5L時点の液を対象とした。

表Ⅲ. 2-3 成分と測定方法

	前処理	カラム・測定方法	
<u>遊離</u> アミノ酸 グリシン アラニン タウリン アスパラギン酸 グルタミン酸 メチオニン	6%過塩素酸 + 0.45 μ mフィルター	AECpak II + AApak Na II-H	オルトフタルアルデヒドを用いる ポストラベル法
<u>有機酸</u> コハク酸	0.45 μ mフィルター	KC-811	ブロモチモールブルーを用いる ポストラベル法
<u>核酸</u> イノシン酸 アデニル酸	0.45 μ mフィルター	Develosil C30-UG-5	255nmでUV検出
糖類 (定量)	12%トリクロロ酢酸 + 0.45 μ mフィルター	除タンパク後、水分計による炭水化物の乾物計量	
糖類 (分子量)	5%トリクロロ酢酸 + 0.45 μ mフィルター (別紙3-1)	GL-W510 排除限界 2,000 GL-W540 排除限界 40万	標準サンプル(別紙3-3)と 保持時間を比較(別紙3-2)、 RIディテクターで検出
NaCl	原液、前処理なし	電位差滴定法による塩素イオンの定量	

(3) 結果

表Ⅲ. 2-4 は6種類の膜種の異なる処理液12種類（透過液と濃縮液）の定量結果（別紙2-1～2-3）を基に阻止率を算出しまとめたもので、成分（成分名を含むセルを水色）を分子量順の小さい方から順に並べている。阻止率は100%、99%～71%、70%～50%、49%～40%で色分けしている。

- ・有効成分が濃縮される膜孔径はRO膜であった。
- ・カキ煮汁成分内の糖類の分画分子量は約20kDa（200,000Da）であった。
- ・糖類は20kDaでありながら、250kDaの膜を通過していない。

表Ⅲ. 2-4 膜孔径と各成分の阻止率（%）

成分名	MW	RO	1KD	15KD	250KD	0.1um	1.0um
NaCl	59	70	37	45	45	44	45
酢酸	60	88	49	45	45	50	43
グリシン	75	84	51	47	47	46	46
アラニン	89	86	51	47	47	46	46
乳酸	90	84	50	46	44	57	42
バリン	117	89	53	48	48	48	47
コハク酸	118	99	55	49	46	47	45
タウリン	125	83	52	49	47	46	44
ログルタミン酸	129	86	52	47	46	46	44
アスパラギン酸	133	87	58	51	49	50	49
リンゴ酸	134	100	61	53	48	44	47
グルタミン酸	147	94	59	52	49	49	49
メチオニン	149	86	52	48	50	48	48
アルギニン	174	100	56	50	50	45	49
アデニル酸	347	91	68	60	56	54	55
イノシン酸	348	92	67	60	59	57	57
糖類	200,000	-	100	100	100	100	95

(4) 評価

表Ⅲ. 2-4 の赤枠、オレンジ枠が示すように、RO 膜で各成分が濃縮液側に保持されていることが確認できる。また、糖類においては $1.0 \mu\text{m}$ 以下の膜孔径で濃縮側に保持されている（つまり濃縮が可能である）。

今回は保持率に注目して濃縮条件を検討したが、濃縮条件を最適化する際は、必ずしも保持率が 100%である必要はないため、濃縮能力（透過流束）とのバランスを考慮して決定する。これは、透過側へ移動する成分は再度濃縮側に戻すことが可能であることから、濃縮工程全体から見た濃縮効率が重要である。

<追記>

セラミック膜の最小孔径が 1 KD であるため、これからの条件検討は有機膜で行うこととなる。今回は膜孔径による濃縮結果のみ検討している。つまり、膜の素材、表面処理等の違いの検討は行っていない。また、カキ煮汁の条件についても検討はしていない。

<課題 1：濃縮方法>

カキ煮汁に限らず貝類の煮汁は糖類の巨大分子と低分子成分の共存分布となるため、濃縮効率を検討する際は、前処理としてまず糖類を除き、糖類フリーのカキ煮汁についてうま味成分を濃縮する方法を検討する必要がある。

(参照：VSEP Treatment of RO Reject from Brackish Well Water：メーカーアプリケーションデータより)

<課題 2：膜孔径・膜素材・液状>

これまでは膜孔径に対する濃縮評価であったため最適条件を絞り込むためには以下のような検討が必要である。

・RO 膜と 1 KD の間の孔径について

RO 膜と 1 KD の間にも何種類かの膜孔径が存在するためそれらの孔径の膜を検討する。

・他の膜素材での濃縮処理

例えば、これまで、電気透析装置を使ってエキスからの脱塩経験があるが、この際イオン交換膜を使用している。この工程では、エキスから塩分は除かれるもののうま味成分が保持されていることから、イオン交換膜等膜表面の特性を利用した濃縮処理を検討する。

・液状について

これまで、カキ煮汁を膜濃縮する上で「温度」、「pH」について検討していないが、例えば煮汁の pH（今回の煮汁 pH5.3）をさらに酸性側にするとアミノ酸は陽イオン化する。この煮汁を適当な陰イオン交換膜で膜濃縮できれば、アミノ酸の濃縮が可能である。

また、エチルアルコールなどの低級アルコールは一定条件下で添加すると、糖類は凝集し、液中成分は分散性が高まることから分離効率を高める条件となる。

さらに、塩濃度は高濃度では分散性に寄与し、低濃度では凝集を促進する。

エキスをどのような条件下で膜濃縮の濃縮能力は大きく変化する。液状の検討も重要である。

3 分散ユニット評価法

(1) 目的

分散ユニットの開発と膜濃縮システムの開発段階において、液体の状態を評価する方法を検討。分散ユニットのイメージを別紙4-1に示す。

(2) 方法

カキ煮汁をコールター法により粒度分布を測定。今回はカキ煮汁中の粒度全体を把握するため、特に前処理は行っていない。

(3) 結果（生データを別紙4-3、4-4に示す）

測定当初は0.5 μ mを中心の粒度分布の測定を予定していたが、前処理なしでは粒径2 μ m以上の粒度カウントにとどまった。表Ⅲ.2-4の定量結果を参考にすると、当該測定の結果は糖類のモニタには使用可能である。

(4) 評価

濃縮過程では液中の環境は時間とともに変化するため、液体の状態をモニタすることは濃縮能力を引き出す上で有効である。

これは特に魚介類のエキスは濃縮終端では塩濃度の低下や糖類の高濃度化による液の不均一化により濃縮が著しく妨げられるからで、自動運転を可能にする上では膜濃縮の限界点での液体の状態を知る必用があると考えた。

正確さと精度、分解能、再現性を優先してコールター法を選択したが、当該研究の目的とする分散状態をモニタする条件は見出せなかった。粒度分布の測定には他にも存在するので開発段階で具体的に遭遇する課題内容に応じて導入の可否を再度検討する。

その他の方法としては、自然沈降法、遠心沈降法、動的光散乱法、画像解析法、レーザー回析散乱法、超遠心沈降法等がある。

4 導入のあり方

<10%以上の省エネルギー効率>

膜濃縮システムにおいて、エネルギーを消費するパーツは2から3基のポンプとなる。

表Ⅲ.4-1は加熱濃縮で使用している攪拌のモータ容量に対する実測値と理論値を比較した表である。実施計画書では膜濃縮機に使用するモータ容量は9kW(1.5kW+7.5kW)とし運転時間を5時間、負荷率100%と想定し、電源投入時のエネルギー量(1kW:9.76MJ)で1時間、残りの4時間を通常運転エネルギー量(1kW:3.6MJ)で換算を行った。今回は濃縮釜に使用した攪拌機のモータ容量から同様に運転時間を5時間と想定し、消費されると思われる電気エネルギーを算出し比較している。

表Ⅲ.4-1 加熱濃縮機で使用したポンプの消費エネルギー

	実測値		理論値
	モータ容量 (kW)	電気 (MJ)	電気 (MJ)
濃縮釜			
600kg	0.75	5.2	18.12
1000kg	1.5	4.7	36.24
1200kg	2.25	4.2	54.36

開発技術で省エネルギー性を確保するには、加熱濃縮機で使用している攪拌機のように、モータ容量を十分に確保し、低負荷環境下で運転できるよう設計することが、当該システムでも重要である。

消費エネルギーの実測結果より加熱エネルギーについては理論値より実測の消費量が上回っていることが確認できたが、電力においては逆の結果が予想される。

攪拌機の電力測定を通して、インバーター制御による電動機は、今回のように稼働率が高い場合は、付加率を低く保つことが電力消費量を抑えるポイントとなる。つまりポンプの稼働においては必要電力量だけを供給することが、消費量を低く保つのに有効である。

つまり、濃縮機で使用するポンプの負荷率は液体の粘度に依存するため、可変速制御をする場合はポンプのトルク特性が影響する。

時期のシステムの開発は負荷パターンを把握することが省エネルギー効果をあげるためのポイントとなる。

<電力消費量のポイント>

- 回転数またはトルクを下げ
 - 運転時間を減らし
 - 機器効率を高める
- ことに重点を置く。

<普及に向けた開発のポイントについて>

技術開発の目的が漁業者のもつ問題点の解決であるならば、普及のポイントはその技術開発にいくつメリットを盛り込めるかにかかっている。

これまで、省エネルギー性、自動運転による軽労、高品質な濃縮を念頭に検討し、今期は消費エネルギーの実測結果から、膜濃縮システムは省エネルギー効率の点から有利であることが確認できた。そのことを踏まえ、来期ではこれまでのメリットに加え、「未利用資源の原料化」も視野に入れた研究開発が可能である。

具体的には、分散ユニット（別紙5-1）をさらに高度化することにより解決する。表Ⅲ.4-2に各ユニットの開発のポイントをまとめた。

表Ⅲ.4-2 開発のポイント（性能・能力）

ユニット	ポイント
分散 別紙4-1 参照	<ul style="list-style-type: none"> ・ 対象物がカキ煮汁のような液体の場合は濃縮過程で不均一化する循環液の分散性をインラインミキサで確保する。 ・ 対象が固形物の場合は、可溶化補助ユニットとして動作する。ボトムエントリーミキサは高剪断歯を利用して固形物を荒く剪断し、インラインミキサでさらに細かく剪断することでさらに分散性を確保する。
膜濃縮	<ul style="list-style-type: none"> ・ 膜寿命が長い目詰まりが少ない。 ・ 自動運転で軽労、メンテナンス
膜環境維持	連続運転と膜寿命を確保（膜濃縮機の処理状況から導入は判断）

下記図Ⅲ.4-1 は、振動型膜濃縮機の既存製品である。黄色い円柱が膜の部分で、大容量機では数十枚の円形の有機膜が樹脂で固定されている。開発機はこの円柱部分を改良し、膜交換が可能なユニットとする予定である。



図Ⅲ.4-1 New Logic Research, Inc.: VSEP module

<濃縮の評価方法について>

当該研究の普及のポイントとして漁業者の方が受け入れやすい方法で評価する必要があると考え、「旨み成分」に着目して濃縮評価を行ってきたが、旨み成分は単純な成分の定量では特定できるものではなく、成分の量的評価だけでは濃縮液の「味」の評価が不十分であった。そこで来期は「官能評価」を定量値の補完情報として取り入れる。

別紙1-1 濃縮能力 600kg

釜種	製造日	総重量			加熱開始		濃縮開始		冷却開始		攪拌時間	総加熱時間	理論値			蒸気		電力			実測
		仕込み量	出来高	脱水量	時間	温度	時間	温度	時間	温度			時間	温度	潜熱	合計	エネルギー	使用量	単位変換	合計	
		kg			℃		℃		℃		℃		MJ			MJ	kw	kwh	MJ		
600	90203	476.5	273.5	203	9:15	27.0	9:44	95.0	12:12	99.0	2:950	2時57分	135.7	463.7	708.2	726.5					
600	90204	386.1	207.7	178.4	9:42	26.0	10:13	95.0	12:18	99.0	2:600	2時36分	111.5	407.5	627.0	684.6					
600	90206	711.6	388.5	323.1	9:02	24.0	9:39	95.0	13:38	95.0	4:600	4時36分	211.5	738.1	1060.6						
600	90207	749.7	613	136.7	9:03	24.0	9:26	95.0	13:09	95.0	4:100	4時06分	222.9	312.3	609.3						
600	90210	800	513	287	9:05	19.0	9:25	87.0	14:40	84.0	5:583	5時35分	227.8	655.6	970.4	1038.9					
600	90212	598.95	276.5	322.45	9:25	18.0	9:45	91.0	15:04	92.3	5:650	5時39分	183.1	736.6	1012.8						
600	90213	422.4	182	240.4	9:26	22.0	9:49	95.0	15:00	92.3	5:567	5時34分	129.1	549.2	753.6	786.1					
600	90220	507.6	230	277.6	9:20	20.0	9:50	95.0	14:08	97.6	4:800	4時48分	159.4	633.9	793.3	925.0	0.298	1.4316	5.154	930.583	
600	90221	500.3	227.3	273	9:32	20.0	10:16	95.0	14:48	98.2	5:267	5時16分	157.1	623.4	780.5	802.7	0.004	0.02	0.072	802.763	
平均値		572.57	323.5	249.072		22.22		93.67		94.71		4時34分			812.87	827.3					

別紙1-2 濃縮能力 1000kg

釜種	製造日	総重量			加熱開始		濃縮開始		冷却開始		攪拌時間	総加熱時間	理論値			蒸気			電力			実測
		仕込み量	出来高	脱水量	時間	温度	時間	温度	時間	温度			時間	温度	顕熱	潜熱	合計	エネルギー	使用量	単位変換	合計	
		k g			℃		℃		℃		℃		MJ			MJ			MJ			
1000	90207	800	518.5	281.5	9:20	18.0	11:00	90.0	14:45	95.0	5.417	5時25分	241.2	643.0	973.7							
1000	90209	1200	779.5	420.5	8:50	5.0	9:37	85.0	14:45	97.0	5.917	5時55分	401.9	960.6	1483.4							
1000	90210	1200	759.5	440.5	9:01	10.0	9:55	91.0	14:53	98.0	5.867	5時52分	407.0	1006.2	1539.2							
1000	90212	1200	800.5	399.5	9:01	6.0	9:47	86.0	15:20	97.0	6.317	6時19分	401.9	912.6	1425.0		0.206	1.3031	4.691			
1000	90216	1050.6	986	64.63	9:50	7.0	10:28	80.0	14:50	97.0	5.000	5時00分	321.1	147.6	534.5							
1000	90220	800	512	288	9:25	8.0	10:10	81.0	14:20	96.0	4.917	4時55分	244.5	657.6	902.2							
1000	90223	1200	784.5	415.5	9:00	8.0	9:54	90.0	14:50	96.0	5.833	5時50分	412.0	948.8	1360.8		0.210	1.225	4.410			1389.99
1000	90224	1200	805	395	8:35	10.0	9:22	85.0	15:15	96.0	6.667	6時40分	376.8	902.0	1278.8		0.210	1.4	5.040			1352.84
00	90226	754.8	415.5	339.3	9:47	20.0	10:27	91.0	14:45	93.0	4.967	4時58分	224.4	774.8	999.2							
平均値		1045	706.778	338.27		10.22		86.56		96.11		5時39分			1166.3				4.7138			

別紙1-3 濃縮能力 1200kg

釜種	製造日	総重量			加熱開始		濃縮開始		冷却開始		攪拌時間	総加熱時間	理論値			蒸気 エネルギー	電力			実測 合計		
		仕込み量	出来高	脱水量	時間	温度 ℃	時間	温度 ℃	時間	温度 ℃			頭熱	潜熱	合計		MJ	kw	kwh		使用量	単位変換
1200	90202	1680	1125	555	8:51	18.0	9:25	99.0	15:10	96.0	6:317	6時19分	569.7	1267.3	1985.8	2192.7	0.176	1.1117	4.002	2196.73		
1200	90203	1846.5	1299.5	547	8:41	15.1	9:35	90.4	15:23	98.7	6:700	6時42分	582.1	1249.1	1971.3	2022.5						
1200	90204	1680	1109	571	8:55	18.0	9:10	90.0	15:25	99.5	6:500	6時30分	506.4	1303.9	1952.9	2132.4						
1200	90205	1435.8	915	520.8	11:22	70.0	11:38	86.0	15:25	99.5	4:050	4時03分	96.2	1189.2	1443.3	1721.4						
1200	90206	1418	610.34	807.66	8:35	45.0	9:05	85.0	17:00	95.0	8:417	8時25分	237.5	1845.0	2214.2							
1200	90207	1064.9	398.5	665.86	8:40	54.0	9:10	80.0	14:40	98.0	6:000	6時00分	115.9	1521.0	1782.1							
1200	90209	1600	1045	555	9:17	5.6	9:55	84.4	15:08	99.0	5:850	5時51分	527.9	1267.3	1951.4	1993.3						
1200	90210	886.9	491	395.9	9:55	21.7	10:28	94.3	14:19	97.0	4:400	4時24分	269.6	904.0	1312.4	1405.1						
1200	90212	1600	1097	503	8:55	18.0	9:34	99.0	15:04	99.0	6:150	6時09分	542.6	1148.6	1832.5							
1200	90213	1419.6	1163	256.6	9:17	6.0	10:00	90.0	13:25	97.0	4:133	4時08分	499.3	585.9	1221.5	1273.9						
1200	90216	1404.3	1168	236.3	9:55	10.0	10:30	90.0	15:30	98.0	5:583	5時35分	470.4	539.6	1108.5	1174.9						
1200	90217	898.9	568	330.9	10:55	19.3	11:41	90.0	15:30	94.8	4:583	4時35分	266.1	755.6	1138.9	1173.1						
1200	90219	887.4	487.5	399.9	9:15	23.5	9:56	90.3	13:49	91.0	4:567	4時34分	248.2	913.2	1294.2	1396.1	0.254	1.1599	4.176	1400.27		
1200	90220	1395.2	948.5	446.7	9:07	26.0	10:00	87.0	14:33	99.5	5:433	5時26分	356.3	1020.0	1376.4	1605.0	0.298	1.6205	5.834	1611.32		
1200	90223	1421.8	1177	244.8	9:48	2.9	10:26	85.2	14:32	99.0	4:733	4時44分	489.9	559.0	1048.9	1145.9	0.211	0.9964	3.587	1149.46		
1200	90224	890.3	509	381.3	10:20	20.4	10:59	94.4	15:00	92.3	4:667	4時40分	275.8	870.7	1146.5	1213.0	0.198	0.9245	3.328	1216.28		
平均値		1200.5	845.444	355.044		16.4		91.1		96.4		4時55分			1275.5	1298.4			4.2311			

別紙2-1 遊離アミノ酸含有量(μmol/ml)

アミノ酸	処理前	RO膜		1KD		1.5KD		2.5OKD		0.1μm		1.0μm	
		濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過
Tau	221	230	46.80	228	207	256	247	274	177	204	195	250	
Asp	5.22	7.92	1.19	8.80	6.42	8.41	8.17	8.25	6.62	6.58	7.22	7.55	
Thr	14.40	22.20	1.96	21.80	19.00	21.80	23.40	22.00	24.10	18.00	19.10	21.10	
Ser	6.56	10.10	1.00	9.62	8.74	9.71	10.50	9.82	11.00	8.08	8.48	9.64	
Glu	21.10	31.60	1.94	35.90	25.00	34.20	32.20	33.20	34.20	26.20	29.00	29.70	
Pro	39.20	60.30	10.10	54.80	52.40	55.20	62.10	56.10	62.90	48.00	48.20	55.80	
Gly	29.10	45.60	8.87	41.40	40.10	42.10	48.20	43.40	48.50	36.40	36.90	43.00	
Ala	39.90	62.70	10.60	57.50	54.80	58.00	66.10	59.60	66.30	50.10	50.40	58.90	
Val	2.92	4.40	0.52	4.24	3.79	4.22	4.52	4.28	4.60	3.45	3.62	4.05	
Met	2.20	3.24	0.53	3.18	2.90	3.25	3.50	3.38	3.44	2.62	2.83	3.03	
Ile	1.55	2.34	0.25	2.33	2.06	2.33	2.50	2.39	2.47	1.90	2.05	2.23	
Leu	3.06	4.66	0.53	4.68	4.05	4.65	4.95	4.76	4.93	3.76	4.06	4.40	
Tyr	1.20	1.76	0.23	1.72	1.52	1.72	1.82	2.18	1.99	1.42	1.89	1.73	
Phe	0.67	0.96	0.10	1.02	0.77	1.01	1.01	1.19	1.14	0.71	0.91	0.87	
Lys	3.39	5.45	0.44	6.20	4.25	5.85	5.77	5.68	6.29	4.42	4.85	5.10	
His	5.15	7.62	1.02	8.19	6.33	8.08	7.91	8.09	8.24	6.23	6.94	7.14	
Trp	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.62	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Arg	8.01	11.90	N.D.	12.60	10.00	12.50	12.40	12.60	12.80	9.83	10.80	11.30	

N.D. : 検出限界以下

別紙2-2 遊離アミノ酸含有量 (mg/ml)

アミノ酸	分子量	処理前	RO膜		1KD		15KD		250KD		0.1μm		1.0μm	
			濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過
Tau	125	27.625	28.75	5.85	28.5	25.875	31.25	32	30.875	34.25	22.125	25.5	24.375	31.25
Asp	133	0.69426	1.05336	0.15827	1.1704	0.85386	1.11853	1.08661	1.09725	1.14779	0.88046	0.87514	0.96026	1.0042
Thr	119	1.7136	2.6418	0.23324	2.5942	2.261	2.5942	2.7846	2.618	2.8679	1.904	2.142	2.2729	2.5109
Ser	105	0.6888	1.0605	0.105	1.0101	0.9177	1.01955	1.1025	1.0311	1.155	0.7161	0.8484	0.8904	1.0122
Glu	147	3.1017	4.6452	0.28518	5.2773	3.675	5.0274	4.7334	4.8804	5.0274	3.7191	3.8514	4.263	4.3659
Pro	115	4.508	6.9345	1.1615	6.302	6.026	6.348	7.1415	6.4515	7.2335	4.83	5.52	5.543	6.417
Gly	75	2.1825	3.42	0.66525	3.105	3.0075	3.1575	3.615	3.255	3.6375	2.3625	2.73	2.7675	3.225
Ala	89	3.5511	5.5803	0.9434	5.1175	4.8772	5.162	5.8829	5.3044	5.9007	3.8359	4.4589	4.4856	5.2421
Val	117	0.34164	0.5148	0.06049	0.49608	0.44343	0.49374	0.52884	0.50076	0.5382	0.36972	0.40365	0.42354	0.4739
Met	149	0.3278	0.48276	0.07867	0.47382	0.4321	0.48425	0.5215	0.50362	0.51256	0.36058	0.39038	0.42167	0.4515
Ile	131	0.20305	0.30654	0.03236	0.30523	0.26986	0.30523	0.3275	0.31309	0.32357	0.22532	0.2489	0.26855	0.2921
Leu	131	0.40086	0.61046	0.0693	0.61308	0.53055	0.60915	0.64845	0.62356	0.64583	0.45457	0.49256	0.53186	0.5764
Tyr	181	0.2172	0.31856	0.04127	0.31132	0.27512	0.31132	0.32942	0.39458	0.36019	N.D.	0.25702	0.34209	0.3131
Phe	165	0.11055	0.15807	0.01619	0.1683	0.12755	0.16665	0.16665	0.19635	0.1881	0.13398	0.11666	0.15081	0.1431
Lys	146	0.49494	0.7957	0.06453	0.9052	0.6205	0.8541	0.84242	0.82928	0.91834	0.58692	0.64532	0.7081	0.7446
His	155	0.79825	1.1811	0.1581	1.26945	0.98115	1.2524	1.22605	1.25395	1.2772	0.9238	0.96565	1.0757	1.1067
Trp	204	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.126276	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Arg	174	1.39374	2.0706	N.D.	2.1924	1.74	2.175	2.1576	2.1924	2.2272	1.392	1.71042	1.8792	1.9662

N.D. : 検出限界以下

別紙 2 - 3

有機酸類含有量 (mg / ml)

	分子量	膜種		RO膜		1KD		1.5KD		2.5OKD		0.1μm		1.0μm	
		処理前	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮
リン酸	98.0	2.732	2.875	0.357	2.931	2.273	2.871	2.848	3.100	3.502	2.549	2.302	2.549	2.358	2.874
リンゴ酸	134.0	0.239	0.232	N.D.	0.281	0.178	0.266	0.236	0.241	0.262	0.221	0.173	0.221	0.218	0.247
コハク酸	118.1	1.795	1.812	0.027	1.900	1.545	1.870	1.928	1.743	2.015	1.649	1.460	1.649	1.568	1.920
乳酸	90.0	0.836	0.888	0.172	0.782	0.769	0.769	0.902	0.797	1.007	0.763	1.015	0.763	0.608	0.833
ギ酸	46.0	0.086	0.079	N.D.	0.064	0.083	0.081	0.095	0.078	0.084	0.062	0.050	0.062	0.073	0.085
酢酸	60.1	0.219	0.237	0.033	0.208	0.219	0.214	0.259	0.212	0.259	0.223	0.226	0.223	0.188	0.254
ヒ°ロク°ルタミン酸	129.1	3.591	3.697	0.625	3.556	3.244	3.556	3.940	3.471	4.085	3.305	2.850	3.305	3.061	3.893
フ°ロビ°オノ酸	74.1	0.383	0.396	0.077	0.352	0.356	0.366	0.422	0.363	0.435	0.356	0.294	0.356	0.320	0.421
クエン酸	192.1	N.D.	N.D.	0.027	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : 検出限界以下

核酸含有量 (mg / ml)

	RO膜		1KD		1.5KD		2.5OKD		0.1μm		1.0μm	
	処理前	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過	濃縮	透過
AMP	0.117	0.009	0.154	0.074	0.145	0.097	0.148	0.114	0.112	0.094	0.121	0.099
IMP	2.669	0.182	3.49	1.697	3.326	2.214	3.536	2.513	2.699	2.059	2.906	2.176

別紙 3-1 糖類分子量測定

測定目的：カキ煮汁中の糖類の分子量を特定する。

前処理方法：トリクロ酢酸 (TCA) 処理し、その後ゲルろ過により分離。

純粋で 10 倍希釈したカキ煮汁 700 μ L

↓ (TCA 処理) 5%TCA 700 μ L

遠心分離 10,000rpm 10min

↓ 上清

0.45 μ m フィルター

↓

測定試料

分析条件：移動相には 20 mM NaCl 水溶液を使用し、カラムは水系 GPC、排除限界 (MW) 2,000 の GL-W510 と 40 万の GL-W540 を直列に接続し、検出器は三次元検出器と RI 検出器を直列に接続。

三次元検出器 (DAD) のデータについて

TCA 処理により除タンパクした試料の UV (220nm) クロマトグラムと、各ピークのスペクトルを別紙 3-2 に示す。保持時間 23.51min (別紙 3-2 (b)) のピークは 220nm 付近に、31.95min、42.58min、44.81min の 3 本のピーク (別紙 3-2 (c) (e) (f)) は 260-280nm 付近に吸収があった。

糖類は極大吸収がなく、タンパク質・ペプチドは 260-280nm 付近に極大吸収を持つことから、(b) は糖類、(c) (e) (f) はタンパク質・ペプチドと判断。保持時間 23.51min は、分子量 212,000 に相当。

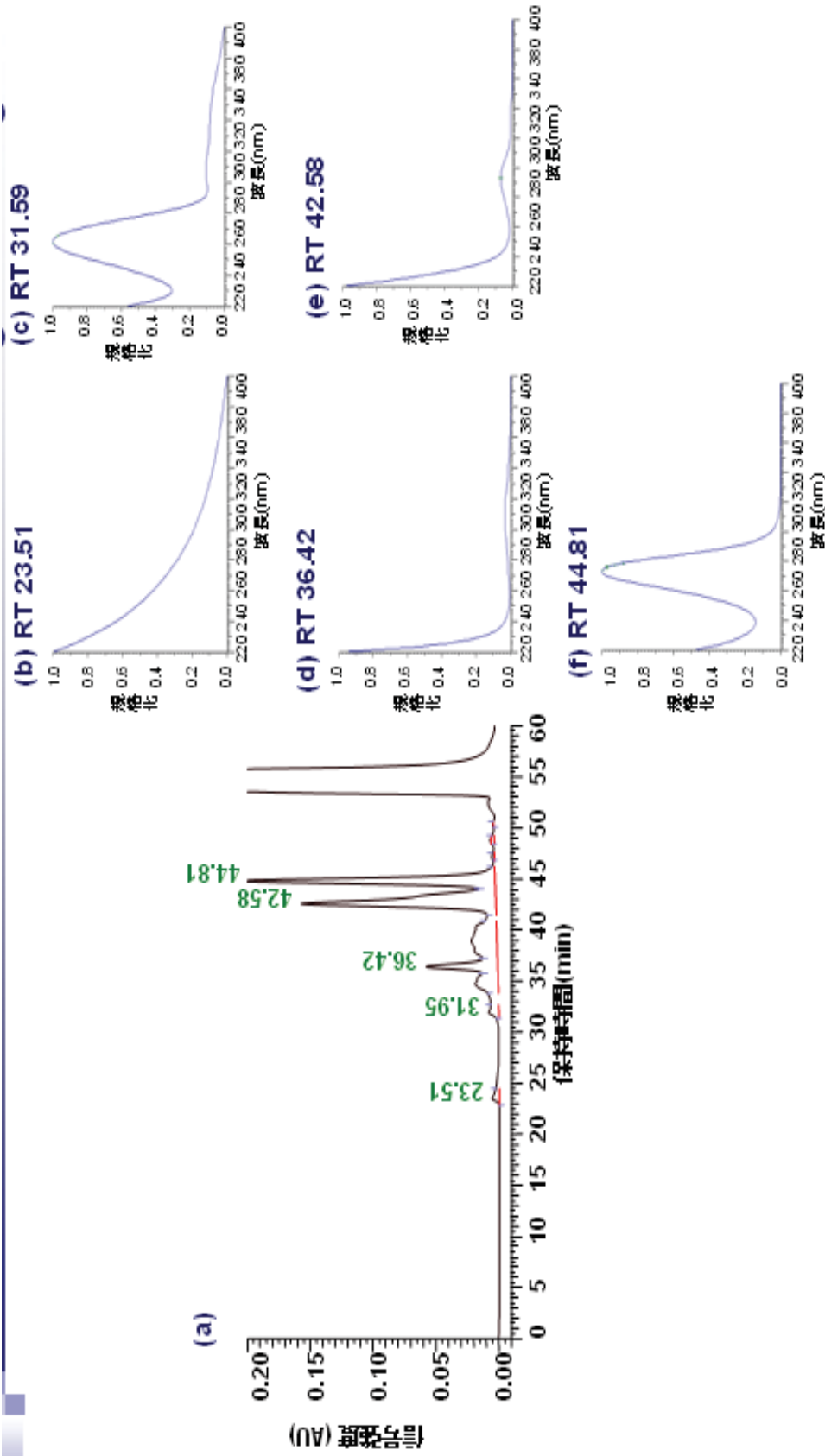
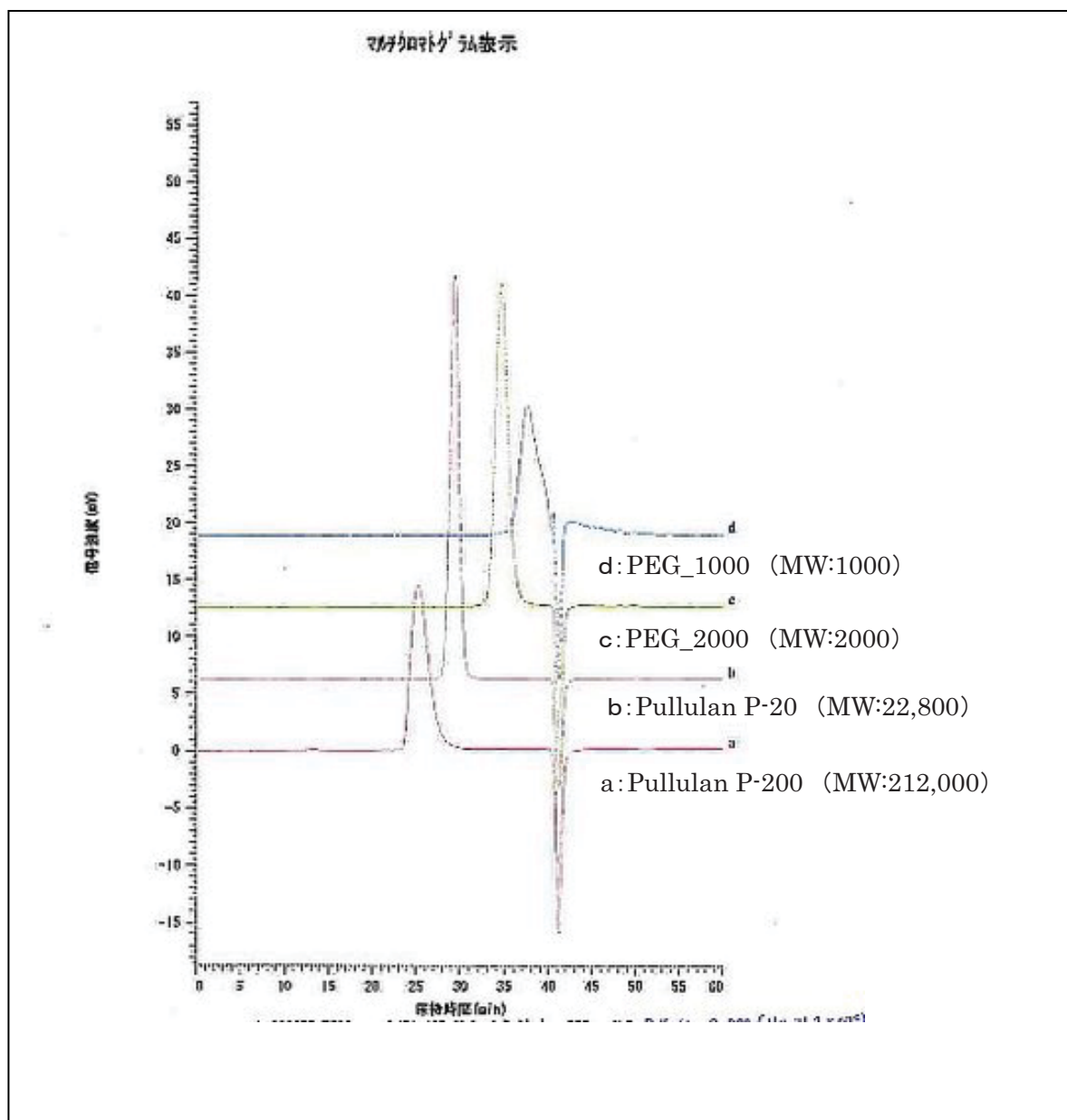


図5. TCA処理した牡蠣抽出液のクロマトグラムとスペクトル
 (a) UV(220 nm)クロマトグラム, (b), (c), (d), (e), (f) 各保持時間のスペクトル

別紙 3-3 分子量スタンダード (ゲルろ過)



別紙 4-1 分散ユニット (高剪断ミキサー)

<イメージ図>

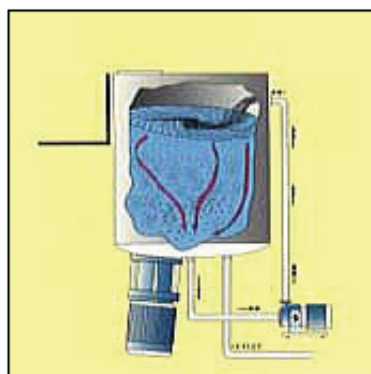
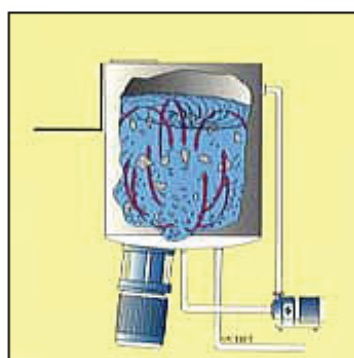


Stage1.

タンクに液を満たします。底面型ミキサーを稼働させます。固形物は底面型ミキサーに向かって引き込まれ、角から粉碎、スライスされていきます。砕けた固形物は底面型ミキサーのワークヘッド内に呼び込まれ、そのローターとステーターのクリアランスによってさらに破碎されます。

Stage2.

固形物のサイズが底面型ミキサーのワークヘッド内を通過する程度にまで細粒化されるのにさほど時間はかかりません。溶液は底面型ミキサーに向かって引き込まれタンク側壁を上方に対流します。十分に固形物のサイズが小さくなるまでこの循環を繰り返します。

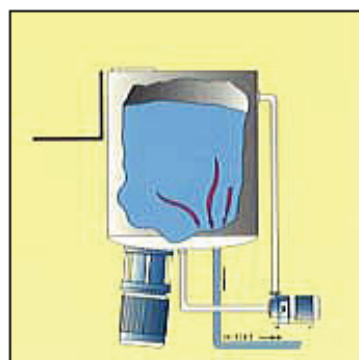


Stage3.

固形物が十分に細粒化されたら、インラインミキサーを稼働させます。溶液はインラインミキサーを通過する時にさらに細粒化の作用を受けます。

Stage4.

サンプルを抽出し、固形物が完全に溶解、分散していることが確認できたら、添加剤や安定剤を投入します。液面へ直接投入するか、あるいはインラインの配管中から送り込みます。溶液が規準に達しているならば、インラインのポンプカを利用して排出、あるいは専用のポンプで排出します。



別紙 4-2 分散評価測定機器

Multisizer 4のデータ: \\Svjp01a0004\mktg\PCYMs4_data\カサ食品科\2009_03_03\牡蠣_NJ_090223_01.#m4
 書式ファイル: C:\Multisizer4\SOP\Default.prf
 ファイルID: 牡蠣
 サンプルID: NJ_090223
 オペレーター: BCKK-W
 測定回数: 1
 電解液: BCI ISOTON II
 アパチャー: 100 μm Kd: 122.83
 アパチャー電流: 1600 μA プリアンプゲイン2
 粒径ビン: 256 2 μm から 60 μm まで、対数粒径
 総個数: 93071 (同時通過補正後)
 個数 > 2 μm : 88132 同時通過補正後: 93071
 同時通過補正: 5.6%
 コントロールモード: 定量、2000 μL
 経過時間: 50.26 秒
 受ける: 2009-03-03 14:32
 電解液体積: 100 mL
 分析体積: 2000 μL
 サンプル: 0.01 mL

個数統計値 (算術平均) 牡蠣_NJ_090223_01.#m4

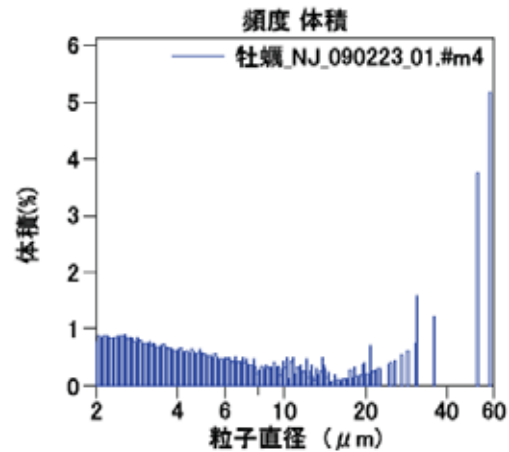
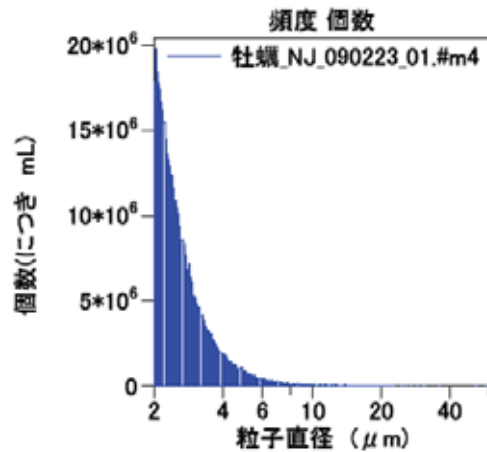
2.000 μm から 60.00 μm の計算値

個数 465.4e6 につき mL
 平均径: 2.768 μm 95%信頼性限界: 2.761-2.775 μm
 中位径: 2.449 μm S.D.: 1.08 μm
 d10: 2.067 μm d50: 2.449 μm d90: 3.777 μm

体積統計値 (算術平均) 牡蠣_NJ_090223_01.#m4

2.000 μm から 60.00 μm の計算値

体積 100%
 平均径: 11.84 μm 95%信頼性限界: 11.74-11.94 μm
 中位径: 4.906 μm S.D.: 15.5 μm
 d10: 2.335 μm d50: 4.906 μm d90: 35.79 μm



別紙 4 - 3 カキ煮汁の粒度分布測定 (1)

牡蠣 NJ.090223.01.#m4					
ビン直径 (下限) μ m	頻度 個数	頻度 体積 %	ビン直径 (下限) μ m	頻度 個数	頻度 体積 %
2.000	3564	0.77	4.807	213	0.64
2.027	3963	0.89	4.871	178	0.55
2.054	3679	0.86	4.936	177	0.57
2.081	3559	0.86	5.002	165	0.56
2.109	3481	0.88	5.069	138	0.48
2.137	3337	0.88	5.137	149	0.54
2.166	3238	0.88	5.206	134	0.51
2.195	3100	0.88	5.275	138	0.54
2.224	2904	0.86	5.346	108	0.44
2.254	2727	0.84	5.417	118	0.50
2.284	2653	0.85	5.490	126	0.56
2.315	2574	0.86	5.563	106	0.49
2.346	2486	0.86	5.638	98	0.47
2.377	2462	0.89	5.713	80	0.40
2.409	2327	0.87	5.789	91	0.47
2.441	2107	0.82	5.867	88	0.48
2.474	2183	0.89	5.945	77	0.44
2.507	2088	0.88	6.025	83	0.49
2.540	2023	0.89	6.105	76	0.47
2.574	1881	0.86	6.187	76	0.48
2.609	1723	0.82	6.270	68	0.45
2.644	1721	0.85	6.354	61	0.42
2.679	1661	0.86	6.439	62	0.44
2.715	1540	0.83	6.525	68	0.51
2.751	1368	0.77	6.612	56	0.44
2.788	1285	0.75	6.700	54	0.44
2.825	1427	0.87	6.790	50	0.42
2.863	1280	0.81	6.881	38	0.33
2.901	1221	0.80	6.973	53	0.48
2.940	1065	0.73	7.066	42	0.40
2.979	1063	0.76	7.161	48	0.47
3.019	1027	0.76	7.256	37	0.38
3.060	956	0.74	7.353	32	0.34
3.101	928	0.74	7.452	33	0.37
3.142	932	0.78	7.551	31	0.36
3.184	817	0.71	7.652	40	0.48
3.227	827	0.75	7.755	28	0.35
3.270	775	0.73	7.859	17	0.22
3.314	703	0.69	7.964	20	0.27
3.358	679	0.69	8.070	20	0.28
3.403	635	0.67	8.178	24	0.35
3.448	639	0.70	8.287	19	0.29
3.494	560	0.64	8.398	17	0.27
3.541	621	0.74	8.511	22	0.36
3.588	543	0.67	8.624	18	0.31
3.636	528	0.68	8.740	18	0.32
3.685	500	0.67	8.857	16	0.30
3.734	469	0.66	8.975	16	0.31
3.784	443	0.65	9.095	20	0.40
3.835	421	0.64	9.217	15	0.32
3.886	391	0.62	9.340	12	0.26
3.938	369	0.61	9.465	15	0.34
3.991	376	0.64	9.592	8	0.19
4.044	356	0.63	9.720	12	0.30
4.098	361	0.67	9.850	17	0.44
4.153	313	0.60	9.982	12	0.32
4.209	292	0.59	10.12	18	0.50
4.265	287	0.60	10.25	4	0.12
4.322	285	0.62	10.39	4	0.12
4.380	260	0.59	10.53	14	0.44
4.438	234	0.55	10.67	15	0.49
4.498	265	0.65	10.81	4	0.14
4.558	239	0.61	10.95	6	0.21
4.619	198	0.52	11.10	9	0.33
4.681	206	0.57	11.25	5	0.19
4.743	200	0.57	11.40	9	0.36

別紙 4 - 4 カキ煮汁の粒度分布測定 (2)

牡蠣_NJ_090223_01.#m4					
ビン直径 (下限) μ m	頻度 個数	頻度 体積 %	ビン直径 (下限) μ m	頻度 個数	頻度 体積 %
11.55	4	0.17	27.76	0	0
11.71	6	0.26	28.14	0	0
11.86	3	0.13	28.51	1	0.62
12.02	10	0.47	28.89	0	0
12.18	3	0.15	29.28	0	0
12.35	5	0.25	29.67	0	0
12.51	7	0.37	30.07	0	0
12.68	3	0.16	30.47	1	0.76
12.85	2	0.11	30.88	2	1.58
13.02	5	0.30	31.29	0	0
13.19	3	0.19	31.71	0	0
13.37	1	0.064	32.13	0	0
13.55	4	0.27	32.56	0	0
13.73	7	0.49	33.00	0	0
13.91	5	0.36	33.44	0	0
14.10	4	0.30	33.89	0	0
14.29	2	0.16	34.34	0	0
14.48	3	0.24	34.80	0	0
14.67	0	0	35.27	0	0
14.87	1	0.088	35.74	1	1.23
15.07	1	0.092	36.22	0	0
15.27	2	0.19	36.70	0	0
15.47	1	0.100	37.19	0	0
15.68	1	0.10	37.69	0	0
15.89	0	0	38.19	0	0
16.10	1	0.11	38.70	0	0
16.32	0	0	39.22	0	0
16.54	1	0.12	39.74	0	0
16.76	1	0.13	40.28	0	0
16.98	0	0	40.82	0	0
17.21	1	0.14	41.36	0	0
17.44	2	0.29	41.91	0	0
17.67	1	0.15	42.47	0	0
17.91	0	0	43.04	0	0
18.15	2	0.32	43.62	0	0
18.39	1	0.17	44.20	0	0
18.64	1	0.17	44.79	0	0
18.89	0	0	45.39	0	0
19.14	1	0.19	46.00	0	0
19.40	2	0.39	46.61	0	0
19.65	2	0.41	47.24	0	0
19.92	1	0.21	47.87	0	0
20.18	1	0.22	48.51	0	0
20.45	0	0	49.16	0	0
20.73	3	0.72	49.82	0	0
21.00	1	0.25	50.48	0	0
21.29	1	0.26	51.16	0	0
21.57	1	0.27	51.84	1	3.75
21.86	0	0	52.54	0	0
22.15	1	0.29	53.24	0	0
22.45	1	0.30	53.95	0	0
22.75	0	0	54.67	0	0
23.05	0	0	55.40	0	0
23.36	0	0	56.14	0	0
23.67	0	0	56.89	0	0
23.99	0	0	57.66	1	5.15
24.31	1	0.39	58.43	0	0
24.64	1	0.40	59.21	0	0
24.97	0	0	60.00		
25.30	0	0			
25.64	1	0.45			
25.98	0	0			
26.33	0	0			
26.68	0	0			
27.04	1	0.53			
27.40	0	0			

