

亜臨界水の特性と新たな食品加工技術の開発

京都大学大学院農学研究科食品生物科学専攻
安達修二 (adachi@kais.kyoto-u.ac.jp)

1. はじめに

食品はそのまま生食されるものもあるが、何らかの加工が施されることが多い。食品工業では、加熱・冷却などの熱的操作や破碎などの機械的操作とともに、各種の分離操作が行われる。それらの中で、筆者が手掛けてきたクロマトグラフ分離および亜臨界流体を用いた抽出について概説する。

(中略)

固液や液々抽出は食品工業で広く行われている操作の一つであり、抽質の極性により水や有機溶媒などの抽剤が用いられる。また、比較的低压かつ室温付近で超臨界状態になる二酸化炭素による抽出は、抽剤が残留する問題がなく、食品工業で用いられている。一方、10 数年前から臨界温度 (374°C) 以下の温度域で加圧することにより液体状態を保った亜臨界水 (加圧熱水ともいう) に対する関心が高まっている。亜臨界水には次のような特徴がある。亜臨界水は、常温常圧の水に比べてイオン積が 10^3 倍程度大きく、酸または塩基触媒として作用する可能性がある。また、水の比誘電率は温度の上昇とともに著しく低下し、亜臨界水と呼ばれる領域では常温常圧での有機溶媒のそれに近くなる。前者の特徴から、亜臨界水で処理することにより環境汚染物質を分解して無害化しようとする試みが多くなされている。また、後者の特徴から亜臨界水を用いて疎水性物質を抽出しようとする研究がある。筆者らは、米糠などの農産未利用資源を亜臨界水で処理することにより機能性をもつ物質を抽出する研究を行っている。しかし、その過程では抽出のみならず反応も併発していると思われるが、亜臨界水中での反応に関する系統的な研究は少ない。そこで、モデル的な系で基礎的な検討を行っている。これらの知見についても概説する。

2. 陽イオン交換樹脂を用いた糖のクロマトグラフ分離

(中略)

3. 亜臨界水による有用物質の抽出

3.1. 亜臨界水の特徴

大気圧下で水は 100°C で沸騰するが、加圧すればそれ以上の温度でも 374°C までは液体状態を保つことができる。このように、臨界温度である 374°C 以下の温度域で加圧することにより液体状態を保った水を亜臨界水または加圧熱水と呼ぶ。前述したように、亜臨界水には二つの大きな特徴がある (図 1) [1]。

水の比誘電率は温度の上昇とともに大きく低下し、200°C~300°C では室温におけるメタノールやアセトンの値とほぼ同じになる。また、室温における水のイオン積は 10^{-14} (mol/L)² であるが、200°C~300°C では 10^{-11} (mol/L)² のオーダーで、水素イオンおよび水酸化物イオンの濃度が約 30 倍高くなる。これらのイオン濃度が高いことと高温であることが相俟って、室温の水中では進行しない反応が亜臨界水中では進む可能性がある。前者の性質から亜臨界水には疎水性の物質が比較的高濃度で溶解するので、亜臨界水を用いて農産物などから有用な物質を抽出できる可能性がある。なお、その過程では、

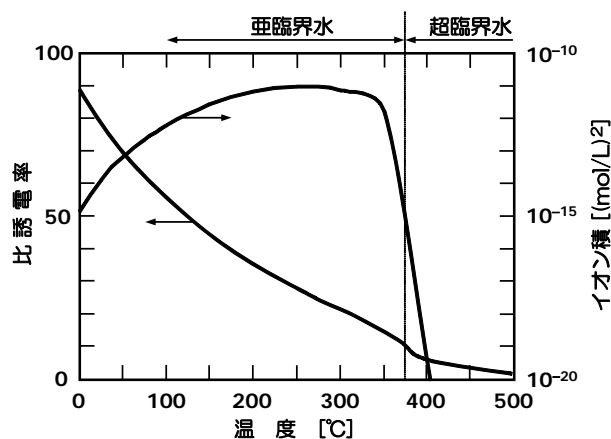


図 1. 水の比誘電率とイオン積の温度依存性[1].

後者の特徴から（加水）分解などの反応も併発すると思われるが、操作の目的より抽出と呼ばれることが多い。農産物などでは疎水性物質が多糖などの骨格に結合している場合も多い。したがって、農産廃棄物などの亜臨界水処理では、反応が併発する可能性から、原料中の有用物質の切り出しを伴う抽出と考えられる。

3.2. 農産廃棄物等の亜臨界水処理による有用物質の抽出

3.2.1. 脱脂米糠の亜臨界水処理 米糠から米油を抽出した残渣である脱脂米糠は、一部が飼料や漬物の糠床などとして利用されているが、多くは廃棄されている。しかし、脱脂米糠には多くの有用成分が含まれている。また、水は食品加工にとって安全な抽剤である。そこで、脱脂米糠[2-4]または脱脂米糠から米糠タンパク質を抽出した残渣[5]の亜臨界水処理による有用物質の抽出について検討した。脱脂米糠を回分式の耐圧容器に入れ、所定の温度の亜臨界水で処理して得られた抽出液中の糖、タンパク質、全フェノール性物質、5-ヒドロキシメチルフurfural (HMF)、furfuralの濃度および DPPH ラジカル消去能を測定した。なお、タンパク質含量は低分子であっても Lowry-Folin 法で呈色する物質を含む。糖含量は処理温度が 200℃までは温度の上昇とともに上昇したが、それ以上の温度では著しく低下した。これは、後述するように、糖の分解に起因すると思われる。一方、タンパク質含量は温度の上昇とともに増加し、250℃での減少もわずかであった。また、DPPH ラジカル消去能は処理温度とともに上昇し、200℃以上の高温で顕著に増加した。全フェノール性物質やfurfuralの含量についても同様の傾向が認められ、DPPH ラジカル消去能と全フェノール性物質質量の間には相関が認められた。

亜臨界水による抽出物の収率は 200℃前後で最大となり、重量基準で 50%程度であった。また、抽出物の分子量分布を測定したところ、200℃以下での抽出物は分子量が 10^4 以上の高分子を含み、後述するように、乳化性を有していた。一方、200℃以上の高温での抽出物の分子量は 10^4 以下であり、抗酸化性を有していた。回分式の操作では、所定の温度に達するまでの間にも抽出や反応が起こる。そのため、収率は昇温速度に依存し、昇温速度が速いほど収率は高かった[6]。また、150℃から 200℃では糖含量の高い抽出物が得られ、250℃前後では DPPH ラジカル消去能をもつ抽出物が得られる。そこで、脱脂米糠を 150℃~180℃の亜臨界水で処理して乳化性をもつ物質を抽出したのち、その残渣を 250℃前後で処理して抗酸化性をもつ物質を抽出する二段階の操作を行うと、総括的な収率は 70%以上になった[7]。

なお、200℃以下での抽出液は無色または僅かに褐色であるが、それ以上の温度での抽出液は濃い褐色を呈する。強い着色から亜臨界水抽出物の変異原性が危惧されるが、少なくとも Umulac AT 試験による急性変異原性試験は陰性であった[8]。

3.2.2. 抽出物の機能と応用 脱脂米糠を 200℃以下の亜臨界水で処理した抽出液はろ過する際に発泡が認められ、界面活性をもつことが示唆された。そこで、抽出液に大豆油を加えて激しく攪拌したところ、O/W 型エマルジョンが調製できた。また、エマルジョン中の油滴の粒子径分布は数時間後も変化せず、200℃以下での抽出物は乳化性と乳化安定性の両方を有していた[4]。

一方、脱脂米糠の亜臨界水抽出物は DPPH ラジカル消去能をもつことから、抗酸化性を有すると期待される。そこで、リノール酸に所定量の抽出物（抽出温度 260℃）を添加して、65℃、相対湿度 0%での酸化過程を測定した（図 2）[5]。抽出物の添加量に依存してリノール酸の酸化が遅延され、抽出物が抗酸化性を有することを検証した。

このように、脱脂米糠の亜臨界水抽出物は抗酸化性または乳化性をもつが、それらは、処理温度、処理時間や

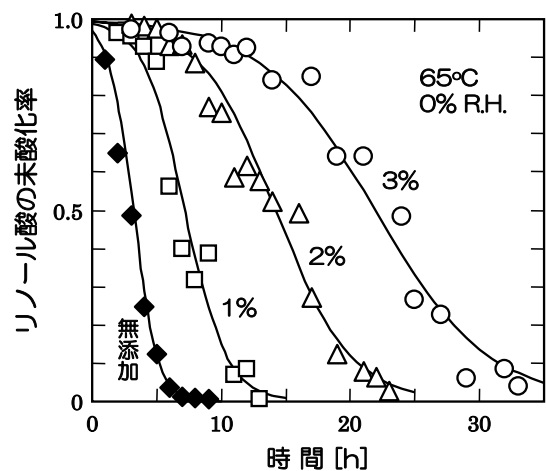


図 2. 脱脂米糠の亜臨界水抽出物（260℃、5 分）のリノール酸に対する抗酸化性[5]。

脱脂米糠と水の量比などによって影響される。そこで、抗酸化性の高い抽出物（処理温度は 250℃で一定）を得るため、全フェノール性物質の含量と DPPH ラジカル消去能について、応答局面法を用いて、これらを最大とする条件を検討し、脱脂米糠／水の量比が大きく、処理時間が短いほど、これらの指標が高くなることを示した[9]。また、起泡性と乳化性を最大とする処理条件についても同様の検討を行った[10]。

上述したように、脱脂米糠の亜臨界水抽出物は処理温度により、乳化性と抗酸化性をもつことから、抽出物を脂質の粉末化に利用した。なお、脂質の粉末化とは、液状の脂質を食品高分子（包括剤）の濃厚水溶液と混合・乳化して得られる O/W 型エマルジョンを噴霧乾燥などにより急速に脱水し、微小な油滴を食品高分子の乾燥層で被覆して脂質を粉体にする技術である。ここでは、脂質はリノール酸メチルを用い、粉末化物の調製は少量の試料で操作できる凍結乾燥によった。脱脂米糠の 120℃、150℃または 180℃での亜臨界水抽出物と脂質の酸化に対して抑制効果が低い包括剤であるマルトデキストリンとの等重量混合物を水または 250℃での抽出液で溶解して粉末化したリノール酸メチルの 110℃における酸化誘導期を測定した [11]。脱脂米糠の亜臨界水による処理温度が高いほど酸化誘導期は延長され、粉末化による酸化抑制効果が高かった。また、包括剤を 250℃での抽出液で溶解して調製した粉末化物では酸化誘導期が著しく延長した。このように、脂質の粉末化は脱脂米糠の亜臨界水抽出物の用途の一つとして有望と思われる。

デンプンとトウモロコシ由来のツェインの混合物を圧延して得られる板状の素材は、生分解性の食品用トレーなどとしての利用が期待される。しかし、親水的なデンプンと疎水的なツェインの間には隙間があり、強度に問題がある。そこで、脱脂米糠の 150℃前後での亜臨界水抽出物が両親媒的な性質をもつ高分子を含むことより、少量の抽出物を添加してデンプンとツェインの混合物を圧延すると、両者の結着性が大幅に改善され、強度が向上した[12]。

3.2.3. 他の農産または食品廃棄物の亜臨界水処理 脱脂米糠の亜臨界水処理を紹介したが、本法は他の農産廃棄物や食品残渣にも適用でき、多くの報告がある。それらについては筆者らの総説[13]などを参照いただきたい。筆者らは、小麦フスマ[14]、醤油粕[15]および Kaffir lime の果皮[16]の亜臨界水抽出について検討した。いずれの場合も傾向的には脱脂米糠の場合とほぼ同様の結果が得られ、200℃以下では乳化性をもつ抽出物が、250℃前後では抗酸化性をもつ抽出物が得られた。しかし、抽出物が脂質の酸化のいずれの段階を抑制するかの特性は、廃棄物の種類により異なるとの予備的な知見を得ており、今後の課題である。

3.3. 亜臨界水の有機溶媒的性質の利用

3.3.1. 水への脂肪酸の溶解とナノエマルジョンの調製 上述したように、亜臨界水は比誘電率が低く有機溶媒的な性質を示す。そこで、炭素数の異なる飽和脂肪酸および炭素数が 18 で不飽和度の異なる脂肪酸の水への溶解度を種々の温度で測定した[17,18]。溶解度を絶対温度の逆数に対してプロットすると、水素結合した水分子の中に脂肪酸分子が入り込む影響により、いずれの脂肪酸についても 150℃以下ではプロットは直線とならず特異な温度依存性を示す。しかし、それ以上の温度ではプロットは直線となり、水分子の水素結合の影響が極めて弱くなることが示唆された。また、200℃以上での脂肪酸の溶解度は室温付近でのその約 1,000 倍となり、鎖長の短い脂肪酸の溶解度は 1% (w/v) 以上であった。

亜臨界水に脂質（脂肪酸）が比較的高濃度で溶解することより、脂肪酸を飽和溶解度近くまで溶解した亜臨界水を室温付近に冷却するとき、親水性乳化剤を共存させ、溶解しきれずに出現した油滴を直ちに被覆して、微細な油滴の O/W 型エマルジョンを調製した[19]。本法では、機械的な攪拌に比べて低い乳化剤濃度で、油滴の平均径が 100 nm 以下で分布も狭いナノエマルジョンが調製できた。また、希薄な乳化剤水溶液と油を穏やかに攪拌して調製した油滴径の大きいエマルジョンを亜臨界水条件に保持した円管内を通過させたのち、乳化剤水溶液と合流させて油滴径の小さいナノエマルジョンを連続的に調製する方法を提案した[20]。

3.3.2. 亜臨界水を用いたクロマトグラフィ 逆相液体クロマトグラフィなどでは、溶離液としてアセトニトリルやメタノールなどの水溶性有機溶媒と水の混合物が用いられることが多く、これらの有機溶媒の含有率を変えることにより溶質の溶出時間が制御できる。上述したように、亜臨界水は有機溶媒的な性質をもつことより、クロマトグラフィを高温で操作すると溶離液中の有機溶媒の使用量を低減、または水のみでも溶出できることを示した[21-23]。多孔性疎水性樹脂を充填した HPLC で、溶離液として 15% (v/v)メタノールを用いたとき、温度を 70℃から 130℃に上げると、溶質の保持時間は約 1/4 になり、ピーク形状もシャープになった。このように、亜臨界状態でのクロマトグラフィは有機溶媒の使用量を低減でき、環境に優しいグリーンな操作である。なお、本法では充填剤と溶質の両者が耐熱性をもち、操作中に分解されないことが必要である。

3.4. 亜臨界水の反応特性

3.4.1. 亜臨界水中での糖の分解 上述したように、常温の水に比べて亜臨界水はイオン積が大きく、かつ高温であることが相俟って、分解反応などが進行すると思われる。脱脂米糠の亜臨界水による抽出では、処理温度が 200℃以上になると、糖の含有率が著しく低下したことは、このような推測を支持する。農産廃棄物等の亜臨界水処理の過程では、極めて多様な反応が起こると思われる、それらを解析することは困難である。そこで、それらに関する基礎的な知見を得るため、流通式または回分式反応器を用いて単一成分の分解について速度論的な検討を行った。

まず、亜臨界水処理により農産廃棄物や食品残渣に含まれる多糖を加水分解して、構成単位である単糖を効率的に得ることを想定して、各種糖類の分解の動力学を検討した。

多糖やオリゴ糖を構成する各種ヘキソース[24]、ペントース[25]および酸性多糖の構成成分であるウロン酸[25-27]の分解過程を測定した。ヘキソースおよびペントースは種々の物質に変換されるが、主要な生成物はそれぞれ HMF とフルフラールである。分解速度および HMF またはフルフラールへの変換の選択性はいずれも単糖の種類に依存した。検討したヘキソースのうちではフルクトースの HMF への変換率が高かった[24]。また、ウロン酸は中性の単糖より分解され易かった[25-27]。

食品残渣などには食塩が比較的高濃度で含まれることが多いと思われる。機構は不明であるが、食塩の存在はヘキソースの分解やスクロースの加水分解を加速した[28]。なお、亜臨界水処理は高温で行われるため、食塩の存在は装置の腐食を引き起こす問題がある。

構成する単糖とグリコシド結合の様式により多数の二糖がある。それらのうちのいくつかについて、回分式反応器を用いて亜臨界水中での分解過程を測定した[29]。グルコースとガラクトースまたはフルクトースが結合したヘテロな二糖は、グルコースのみからなるホモな二糖に比べて、加水分解され易い傾向が認められた。とくに、スクロースは極めて速く加水分解された。グルコースのみからなるホモ二糖の分解過程を図 3 に示す[29]。α-1,1 グリコシド結合のトレハロースは極めて加水分解され難かった。また、α-1,4 グリコシド結合のマルトースやβ-1,6 グリコシド結合のゲンチオビオースは比較的加水分解され易かった。

それぞれの二糖の加水分解過程はいずれも単純な 1 次反応速度式では表現できなかったため、次の Weibull 式を適用して速度定数などを算出した。

$$C/C_0 = \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

ここで、 C は任意の反応時間 t における基質濃度、 C_0 は基質の初期濃度、 k は速度係数、 n は形状係数である。形

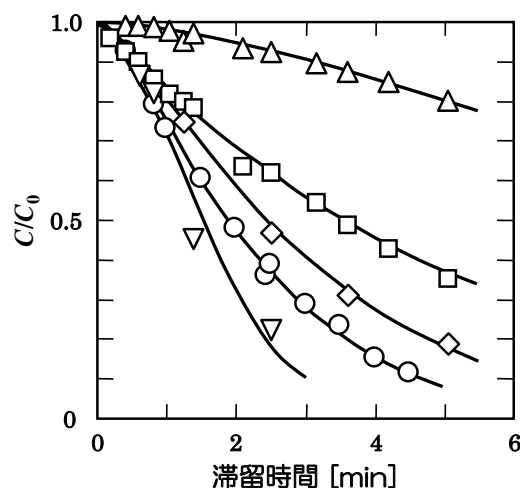


図 3. 220℃, 10 MPa での管型反応器における滞留時間と二糖の未分解率の関係 [29]. (Δ) トレハロース, (□) セロビオース, (◇) イソマルトース, (○) マルトース, (▽) ゲンチオビオース.

状態係数については明確な傾向は認められなかったが、速度定数はグリコシド結合中の酸素分子の電子密度と相関し、酸素分子が負に傾いているほど大きかった。このことは、亜臨界水中でのグリコシド結合の加水分解の反応機構に示唆を与える。

流通式反応器を用いた亜臨界水中でのマルトースの加水分解では、供給液濃度が高いほど加水分解が速く進行した。また、反応器出口液の室温における pH は反応の進行に伴って低下した[30]。上述の Weibull 式の微分形から算出した見掛けの 1 次反応速度定数は、供給液中のマルトース濃度にかかわらず、反応器出口液の pH とよく相関した。このことは、マルトースの加水分解により生成したグルコースがさらに分解して酸性物質を生成し、その水素イオンがマルトースの加水分解を加速する可能性を示唆した。

流通式反応器を用いた亜臨界水中でのスクロースの加水分解では、短い滞留時間（反応時間）では未分解率 C/C_0 の低下が少なく、ある程度の時間が経つと急激に加水分解が進行したのち、再び減速した[31]。このような特徴と、マルトースの加水分解で述べた単糖の分解生成物による触媒的な作用を勘案して、スクロースの加水分解過程は自触媒型の速度式で表現できることを示した。

流通式反応器を用いて、二つのグリコシド結合をもつ 4 種の三糖の亜臨界水中での分解過程について検討した[32]。いずれの三糖の加水分解過程も、2 つのグリコシド結合のうち一方が切れたのちに他方が切断される逐次的な反応機構で解析できた。

また、流通式反応器を用いて、重合度が 2~6 のマルトオリゴ糖の亜臨界水中での加水分解過程を測定した[33]。前述した点から、厳密性にはやや欠けるが、マルトオリゴ糖中の α -1,4 グリコシド結合のいずれの加水分解過程にも 1 次反応速度式が適用できると仮定して、各成分の生成と消失を速度論的に解析したところ、わずかではあるが exo 結合は endo 結合より速度定数の値が大きく、分解され易い傾向が認められた。また、反応器出口液の pH を室温で測定すると、滞留時間とともに低下して 3~4 の値に漸近した。これは、上述したように、マルトオリゴ糖から生成したグルコースがさらに分解されて酸性物質が生成したためと推測される。

3.4.2. 亜臨界水中でのアミノ酸、ペプチドおよび脂質の分解 タンパク質を多く含む食品残渣または農産廃棄物を亜臨界水中で処理すると、アミノ酸が回収できるであろう。このような観点から、アミノ酸やペプチドの亜臨界水中での反応について速度論的な解析を行っている。タンパク質を構成するアミノ酸のうち、分岐鎖アミノ酸の亜臨界水中での分解過程について検討したところ、いずれのアミノ酸の分解過程も 1 次反応速度式で表現でき、ロイシンの分解速度がもっとも大きかった[34]。なお、アミノ酸は荷電を有するが、亜臨界水中では中性の単糖より分解され難い。また、ジペプチドは、単純に構成アミノ酸に加水分解されるだけでなく、環状構造をもつ物質が生成する複雑な機構を経て分解される[35]。

亜臨界水により油脂を抽出するとき、アシルグリセロール中のエステル結合の加水分解が危惧される。トリアシルグリセロールの水への溶解度は低く、その加水分解過程を定量的に検討することは容易ではない。そこで、回分式反応器を用いて、モデル化合物である飽和脂肪酸アルキルエステルの亜臨界水中での加水分解過程を測定した[36]。いずれの脂肪酸アルキルエステルの加水分解過程も 1 次反応速度式で表現できたが、加水分解過程に対する活性化エネルギーや頻度因子は、アシル基とアルキル基のそれぞれの鎖長に依存した。

回分式の操作では、所定の温度に達するまで昇温過程でも反応が進行する。このことは、一般には速度解析の点から好ましくないが、逆にこれを活用して、温度を時間に対して直線的に上昇させることにより、反応の活性化エネルギーと頻度因子を簡便に求める方法（定速昇温法）がある。本法を適用して、亜臨界水中でのモノアシルグリセロールの加水分解と脂肪酸の分解過程の活性化エネルギーと頻度因子を算出した[37]。アシル鎖の長いモノアシルグリセロールおよび脂肪酸ほど活性化エネルギーと頻度因子のいずれも小さい傾向が認められた。

3.4.3. 亜臨界水中での縮合および異性化 亜臨界水中では（加水）分解以外の反応も進行する。上述し

たように、ジペプチドを亜臨界水中で処理すると、二分子のアミノ酸が連結した環状物質が生成した[35]. また、亜臨界水としてはかなり低温である 120℃前後で、ペプチドであるアンジオテンシン II とジカルボン酸である酒石酸、コハク酸やリンゴ酸が縮合して酸アミド結合が形成した[38].

亜臨界水中でリノール酸は、わずかではあるが共役リノール酸に異性化され、c9,t11 異性体より t10,c12 異性体のほうがやや生成し易い傾向が認められた[39].

ヘキソースは亜臨界水中で分解されるが、この過程で異性化も起こる. グルコース、マンノースおよびフルクトースの間での異性化について検討したところ[40], マンノースのフルクトースへの異性化がもっとも起こり易く、5%を越える場合もあった. また、グルコースからフルクトースへの異性化も約 3% に達した. 一方、グルコースからマンノースへの異性化は認められなかった.

4. おわりに

(略)

文 献

- 1) Wanger, W., Pruß, A.: The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 387-535 (2002).
- 2) Wiboonsirikul, J., Hata, S., Kimura, K., Tsuno, T., Adachi, S.: Production of functional substances from black rice bran by its treatment in subcritical water. *LWT-Food Sci. Technol.*, **40**, 1732-1740 (2007).
- 3) Wiboonsirikul, J., Kimura, K., Kadota, M., Morita, H., Tsuno, T., Adachi, S.: Properties of extracts from defatted rice bran by its subcritical water treatment. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 8759-8765 (2007).
- 4) Hata, S., Wiboonsirikul, J., Maeda, A., Kimura, Y., Adachi, S.: Extraction of defatted rice bran by subcritical water treatment. *Biochem. Eng. J.*, **40**, 44-53 (2008).
- 5) Wiboonsirikul, J., Kimura, Y., Kanaya, Y., Tsuno, T., Adachi, S.: Production and characterization of functional substances from a by-product of rice bran oil and protein production by a compressed hot water treatment. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **72**, 384-392 (2008).
- 6) Jeyashoke, N., Chiou, T. Y., Neoh, T. L., Murayama, Y., Kobayashi, T., Adachi, S.: Effect of temperature-rising rate on the antioxidative ability of the defatted rice bran extract obtained by subcritical water treatment. *Food Sci. Technol. Res.*, **16**, 197-200 (2010).
- 7) Murayama, Y., Neoh, T. L., Kobayashi, T., Adachi, S.: Production of emulsifying and antioxidative substances from defatted rice bran by two-step subcritical water treatment. *Japan J. Food Eng.*, **10**, 107-114 (2009).
- 8) Wiboonsirikul, J., Sakai, Y., Hosoda, A., Morita, H., Kimura, Y., Taniguchi, H., Tsuno, T., Adachi, S.: Mutagenicity of the extract from defatted rice bran by subcritical water treatment. *Japan J. Food Eng.*, **9**, 75-78 (2008).
- 9) Wiboonsirikul, J., Khuwijitjaru, P., Kimura, Y., Morita, H., Tsuno, T., Adachi, S.: Production optimization of the extract with high phenolic content and radical scavenging activity from defatted rice bran by subcritical water treatment. *Japan J. Food Eng.*, **8**, 311-315 (2007).
- 10) Khuwijitjaru, P., Nualchan, P., Adachi, S.: Foaming and emulsifying properties of rice bran extracts obtained by subcritical water treatment. *Silpakorn U. Sci. Technol. J.*, **1**, 7-12 (2007).
- 11) Wiboonsirikul, J., Nakazawa, R., Kobayashi, T., Morita, H., Tsuno, T., Adachi, S.: Suppression of the oxidation of methyl linoleate encapsulated with the extract from defatted rice bran by a compressed hot water treatment. *Eur. Food Res. Technol.*, **228**, 109-114 (2008).
- 12) Habeych, E., van der Goot, A. J., Boom, R.: Compatibilization of starch-zein blends under shear flow. Abstract of 5th International Symposium on Food Rheology and Structure, Zurich, 2009.
- 13) Wiboonsirikul, J., Adachi, S.: Extraction of functional substances from agricultural products or by-products by subcritical water treatment. *Food Sci. Technol. Res.*, **14**, 319-328 (2008).
- 14) Kataoka, M., Wiboonsirikul, J., Kimura, Y., Adachi, S.: Properties of extracts from wheat bran by its subcritical water treatment. *Food Sci. Technol. Res.*, **14**, 553-556 (2008).
- 15) Murayama, Y., Kobayashi, T., Adachi, S.: Properties of extracts from soy sauce cake using subcritical water treatment. *Japan J. Food Eng.*, **11**, 67-71 (2010).
- 16) Khuwijitjaru, P., Chaloodong, K., Adachi, S.: Phenolic content and radical scavenging capacity of kaffir lime fruit peel extracts obtained by pressurized hot water extraction. *Food Sci. Technol. Res.*, **14**, 1-4 (2008).
- 17) Khuwijitjaru, P., Adachi, S., Matsuno, R.: Solubility of saturated fatty acids in water at elevated temperatures. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **66**, 1723-1726 (2002).
- 18) Khuwijitjaru, P., Kimura, Y., Matsuno, R., Adachi, S.: Solubility of oleic and linoleic acids in subcritical water. *Food Sci. Technol. Res.*, **10**, 261-263 (2004).
- 19) Khuwijitjaru, P., Kimura, Y., Matsuno, R., Adachi,

- S.: Preparation of finely dispersed O/W emulsion from fatty acid solubilized in subcritical water. *J. Colloid Interface Sci.*, **278**, 192-197 (2004).
- 20) Katagi, S., Kimura, Y., Adachi, S., Continuous preparation of O/W nano-emulsion by the treatment of a coarse emulsion under subcritical water conditions. *LWT Food Sci. Technol.*, **40**, 1376-1380 (2007).
 - 21) Mori, M., Adachi, S., Temperature dependence of distribution coefficients of caffeine and vanillin on hydrophobic resin in an aqueous system. *Japan J. Food Eng.*, **7**, 141-145 (2006).
 - 22) Kikuchi, S., Kobayashi, T., Adachi, S.: Dependences of the distribution coefficients of hydrophobic solutes on porous methyl methacrylate resin on the temperature and methanol content of the eluent. *Food Sci. Technol. Res.*, **14**, 144-147 (2008).
 - 23) Kikuchi, S., Kobayashi, T., Adachi, S.: Temperature dependences of the distribution coefficients of hydrophobic solutes onto porous styrene divinylbenzene resin for the eluent with a low methanol content. *J. Biosci. Bioeng.*, **106**, 208-210 (2008).
 - 24) Haghghat Khajavi, S., Kimura, Y., Oomori, T., Matsuno, R., Adachi, S.: Degradation kinetics of monosaccharides in subcritical water. *J. Food Eng.*, **68**, 309-313 (2005).
 - 25) Usuki, C., Kimura, Y., Adachi, S.: Degradation of pentaoses and hexauronic acids in subcritical water. *Chem. Eng. Technol.*, **31**, 133-137 (2008).
 - 26) Wang, R., Kobayashi, T., Adachi, S.: Degradation kinetics of D-glacturonic acid and sodium D-glacturonate in subcritical water. *J. Appl. Glycosci.*, **56**, 181-184 (2009).
 - 27) Wang, R., Neoh, T. L., Kobayashi, T., Miyake, Y., Hosoda, A., Taniguchi, H., Adachi, S.: Degradation kinetics of glucuronic acid in subcritical water. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **74**, 601-6052 (2010).
 - 28) Ohshima, J., Haghghat Khajavi, S., Kimura, Y., Adachi, S.: Effects of sodium chloride on the degradation of hexoses and the hydrolysis of sucrose in subcritical water. *Eur. Food Res. Technol.*, **227**, 799-803 (2008).
 - 29) Oomori, T., Haghghat Khajavi, S., Kimura, Y., Adachi, S., Matsuno, R.: Hydrolysis of disaccharides containing glucose residue in subcritical water. *Biochem. Eng. J.*, **18**, 143-147 (2004).
 - 30) Haghghat Khajavi, S., Kimura, Y., Oomori, T., Matsuno, R., Adachi, S.: Decomposition kinetics of maltose in subcritical water. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **68**, 91-95 (2004).
 - 31) Haghghat Khajavi, S., Kimura, Y., Oomori, T., Matsuno, R., Adachi, S.: Kinetics on sucrose decomposition in subcritical water. *Lebensm.-Wissens. u. Technol.*, **38**, 297-302 (2005).
 - 32) Haghghat Khajavi, S., Ota, S., Nakazawa, R., Kimura, Y., Adachi, S.: Hydrolysis kinetics of trisaccharides consisting of glucose, galactose and fructose residues in subcritical water. *Biotechnol. Prog.*, **22**, 1321-1326 (2006).
 - 33) Haghghat Khajavi, S., Ota, S., Kimura, Y., Adachi, S.: Kinetics of maltooligosaccharide hydrolysis in subcritical water. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 3663-3667 (2006).
 - 34) Kobayashi, T., Takase, K., Adachi, S.: Degradation kinetics of branched-chain amino acids in subcritical water. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **74**, 649-651 (2010).
 - 35) 藤田 遼, 小林 敬, 安達修二: 亜臨界水中でのグリシロイシンおよびロイシログリシンの分解動力学. 日本食品工学会第 10 回年次大会講演要旨集, 2009, p. 97.
 - 36) Khuwijtjaru, P., Fujii, T., Adachi, S., Kimura, Y., Matsuno, R.: Kinetics on the hydrolysis of fatty acid esters in subcritical water. *Chem. Eng. J.*, **99**, 1-4 (2004).
 - 37) Fujii, T., Khuwijtjaru, P., Kimura, Y., Adachi, S.: Decomposition kinetics of monoacyl glycerol and fatty acid in subcritical water under temperature-programmed heating conditions. *Food Chem.*, **94**, 341-347 (2006).
 - 38) Asano, T., Maeda, A., Kimura, Y., Takahashi, T., Nakamura, A., Maeda, H., Adachi, S.: Condensation reaction between angiotensin II and dicarboxylic acid in water at high temperature without any catalytic agent additive. *Biotechnol. Progr.*, **21**, 1169-1174 (2005).
 - 39) Usuki, C., Kimura, Y., Adachi, S.: Conversion of linoleic acid to its conjugated isomers in subcritical water. *Japan J. Food Eng.*, **7**, 147-150 (2006).
 - 40) Usuki, C., Kimura, K., Adachi, S.: Isomerization of hexoses in subcritical water. *Food Sci. Technol. Res.*, **13**, 205-209 (2007).

本要旨は、安達修二：食品素材物質の抽出・分離に関する工学的研究. 日本食品科学工学会誌, 57(7), 275-287 (2010)から亜臨界水に関する部分を抜粋・編集した。

当研究室のその他の活動は、<http://www.bioeng.kais.kyoto-u.ac.jp> をご参照ください。