

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 7 月 25 日(25.07.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/108744 A1

- (51) 国際特許分類:
A23L 1/015 (2006.01) A23L 1/238 (2006.01)
A23L 1/23 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/050544
- (22) 国際出願日: 2013 年 1 月 15 日(15.01.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-007790 2012 年 1 月 18 日(18.01.2012) JP
- (71) 出願人: ヤエガキ醗酵技研株式会社(YAEGAKI BIO-INDUSTRY, INC.) [JP/JP]; 〒6794298 兵庫県姫路市林田町六九谷 6 8 1 番地 Hyogo (JP). オルガノ株式会社(ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長谷川 直樹(HASEGAWA Naoki); 〒6794298 兵庫県姫路市林田町六九谷 6 8 1 番地 ヤエガキ醗酵技研株式会社内 Hyogo (JP). 八尾英也(YAO Eiya); 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所(YKI PATENT ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武

蔵野市吉祥寺本町一丁目 3 4 番 1 2 号 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LIQUID FOOD AND APPARATUS FOR PRODUCING LIQUID FOOD

(54) 発明の名称: 液体食品の製造方法および液体食品の製造装置

(57) Abstract: Provided is a method for producing a liquid food that makes it possible to reduce the content of histamine contained in the liquid food by a simple configuration. The method for producing a liquid food includes a strongly acidic cation-exchange resin contact step for bringing a liquid food containing histamine into contact with a strongly acidic cation-exchange resin and adsorbing the histamine.

(57) 要約: 簡易な構成で液体食品に含まれるヒスタミンの含有量を低減することができる液体食品の製造方法を提供する。ヒスタミンを含有する液体食品を強酸性陽イオン交換樹脂と接触させてヒスタミンを吸着処理する強酸性陽イオン交換樹脂接触工程を含む液体食品の製造方法である。



WO 2013/108744 A1

明 細 書

発明の名称：液体食品の製造方法および液体食品の製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、液体食品の製造方法および液体食品の製造装置に関する。より詳しくはヒスタミンの含有量が低減された液体食品を製造する方法、およびヒスタミンの含有量が低減された液体食品を製造する装置に関する。

背景技術

[0002] 調味料等の食品の製造においては発酵という工程を含むものが多くあり、発酵工程を含んで製造された食品は、発酵食品と称されている。例えば、大豆、小麦、米、トウモロコシ等の植物を原料としたものから、魚介類等の動物を原料とするものまで世界中で発酵食品は広く生産されている。これら発酵食品は、植物原料または動物原料に、必要であれば食塩、糖類、水等を加えて原料とし、発酵に必要な微生物を添加することにより、または原料に付着していた微生物により、一定期間発酵させたものである。これらの発酵生産物には、微生物が生産する酵素または原料由来の酵素によって原料の構成アミノ酸であるヒスチジンが脱炭酸されたヒスタミンが生成する事例が多く報告されている（例えば、非特許文献1，2参照）。このヒスタミンは、アレルギー様食中毒の原因となることがある（例えば、非特許文献3参照）。

[0003] 発酵食品中のヒスタミンの含有量を低減する方法としては、その製造工程においてヒスタミンの生成を抑制する方法が提示されている（例えば、特許文献1，2参照）。しかし、これらは発酵食品中に含まれるヒスタミンを除去する方法ではない。

[0004] また、吸着剤としてベントナイト等を用いるヒスタミンの除去方法が提示されているが（例えば、特許文献3参照）、この方法では、攪拌槽やろ過設備等の初期投資に加え、ヒスタミン吸着剤の添加量が非常に多いことから、吸着剤費用、廃棄費用等のランニングコストも多くかかり、工業生産に適した方法ではない。また、ヒスタミン含有溶液の冷却やヒスタミン吸着剤の前

処理などが必要な場合はさらにランニングコストが多くかかる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-313113号公報

特許文献2：特開2008-212051号公報

特許文献3：特開2011-229455号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：東京健康安全研究センター年報，第55号，pp. 13-22，2004年

非特許文献2：東京都立衛生研究所年報，第53号，pp. 95-100，2002年

非特許文献3：国立衛研報，第127号，pp. 31-38，2009年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、簡易な構成で液体食品に含まれるヒスタミンの含有量を低減することができる液体食品の製造方法および液体食品の製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、ヒスタミンを含有する液体食品を強酸性陽イオン交換樹脂と接触させてヒスタミンを吸着処理する強酸性陽イオン交換樹脂接触工程を含む液体食品の製造方法である。

[0009] また、前記液体食品の製造方法において、前記液体食品が、塩分を1重量%以上含有する液体食品であることが好ましい。

[0010] また、前記液体食品の製造方法において、前記液体食品が、さらにアミノ酸を含有する液体食品であることが好ましい。

[0011] また、前記液体食品の製造方法において、前記液体食品が、魚介類を原料とした魚醤、または穀類を用いた醤油であることが好ましい。

- [0012] また、前記液体食品の製造方法において、前記強酸性陽イオン交換樹脂が、マクロポーラス型であることが好ましい。
- [0013] また、前記液体食品の製造方法において、前記強酸性陽イオン交換樹脂が、乾燥状態での窒素吸着法による分析において、比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $6 \sim 30 \text{ nm}$ の範囲内、および細孔容積が $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが好ましい。
- [0014] また、前記液体食品の製造方法において、前記強酸性陽イオン交換樹脂接触工程の後に、前記強酸性陽イオン交換樹脂を 60°C 以上のアルカリ性溶液と接触させて再生処理する再生処理工程を含むことが好ましい。
- [0015] また、本発明は、ヒスタミンを含有する液体食品を強酸性陽イオン交換樹脂と接触させてヒスタミンを吸着処理する強酸性陽イオン交換樹脂接触手段を備えることを特徴とする液体食品の製造装置である。
- [0016] また、前記液体食品の製造装置において、前記液体食品が、塩分を 1 重量 % 以上含有する液体食品であることが好ましい。
- [0017] また、前記液体食品の製造装置において、前記液体食品が、さらにアミノ酸を含有する液体食品であることが好ましい。
- [0018] また、前記液体食品の製造装置において、前記液体食品が、魚介類を原料とした魚醤、または穀類を用いた醤油であることが好ましい。
- [0019] また、前記液体食品の製造装置において、前記強酸性陽イオン交換樹脂が、マクロポーラス型であることが好ましい。
- [0020] また、前記液体食品の製造装置において、前記強酸性陽イオン交換樹脂が、乾燥状態での窒素吸着法による分析において、比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $6 \sim 30 \text{ nm}$ の範囲内、および細孔容積が $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが好ましい。
- [0021] また、前記液体食品の製造装置において、前記強酸性陽イオン交換樹脂接触手段の後段側に、前記強酸性陽イオン交換樹脂を 60°C 以上のアルカリ性溶液と接触させて再生処理する再生処理手段を備えることが好ましい。

発明の効果

[0022] 本発明では、ヒスタミンを含有する液体食品を強酸性陽イオン交換樹脂と接触させることにより、簡易な構成で液体食品に含まれるヒスタミンの含有量を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の実施形態に係る液体食品の製造装置の一例を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0025] 本発明の実施形態に係る液体食品の製造装置の一例の概略構成を図1に示し、その構成について説明する。図1に示す液体食品の製造装置1は、強酸性陽イオン交換樹脂接触手段として強酸性陽イオン交換樹脂が充填されたカラム10と、処理液貯留槽12とを備える。また、液体食品の製造装置1は、再生処理手段としてアルカリ貯留槽14を備えてもよい。

[0026] 図1に示すように、カラム10の供給口には流入ライン16が接続されている。排出ライン18の一端は、カラム10の排出口に接続され、他端は処理液貯留槽12の供給口に接続されている。排出ライン18の途中には、切替弁26が設けられており、この切替弁26に排出ライン20の一端が接続されている。流入ライン16の途中には、切替弁24が設けられており、この切替弁24にアルカリ流入ライン22の一端が接続され、他端はアルカリ貯留槽14の排出口に接続されている。アルカリ流入ライン22の途中には熱交換器28が設置されている。

[0027] 本実施形態に係る液体食品の製造方法および液体食品の製造装置1の動作の一例について説明する。まず、ヒスタミンを含有するヒスタミン含有液体食品が流入ライン16を通してカラム10に供給され、ヒスタミン含有液体食品がカラム10に充填された強酸性陽イオン交換樹脂と接触されて、ヒスタミンが吸着処理される（強酸性陽イオン交換樹脂接触工程）。ヒスタミン含有液体食品中のヒスタミンは、強酸性陽イオン交換樹脂との親和性により

当該樹脂に吸着される。そのため、カラム 10 から排出される処理液は、ヒスタミンが除去または低減された液体食品となる。この液体食品は、排出ライン 18 を通して排出され、処理液貯留槽 12 に蓄えられる。

[0028] 本実施形態では、強酸性陽イオン交換樹脂接触工程の後に、強酸性陽イオン交換樹脂を 60℃以上のアルカリ性溶液と接触させて、強酸性陽イオン交換樹脂を再生処理して繰返し使用することが好ましい。

[0029] 強酸性陽イオン交換樹脂接触工程の後、本実施形態では、水等の洗浄液が流入ライン 16 を通してカラム 10 に供給され、カラム 10 内の強酸性陽イオン交換樹脂が洗浄される（前洗浄工程）。この洗浄により、強酸性陽イオン交換樹脂中に残存する液体食品等が洗浄液に溶出される。洗浄に用いられた洗浄液は、排出ライン 18 から切替弁 26 を介して排出ライン 20 を通して、系外に排出される。

[0030] 前洗浄工程の後、例えば 1 規定の水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ性溶液がアルカリ貯留槽 14 から熱交換器 28 により 80℃程度に加温されてから、アルカリ流入ライン 22 を通して、切替弁 24 を介して流入ライン 16 を通してカラム 10 に供給され、カラム 10 内の強酸性陽イオン交換樹脂がアルカリ性溶液と接触されて再生される（再生処理工程）。この再生処理により、強酸性陽イオン交換樹脂に吸着されたヒスタミンおよびタンパク等の有機物等が溶離され、ヒスタミン除去性能が回復される。溶離したヒスタミンおよびタンパク等の有機物等を含む再生排水は、排出ライン 18 から切替弁 26 を介して排出ライン 20 を通して、系外に排出される。

[0031] 再生処理工程の後、本実施形態では、水等の洗浄液が流入ライン 16 を通してカラム 10 に供給され、カラム 10 内の強酸性陽イオン交換樹脂が洗浄される（後洗浄工程）。この洗浄により、強酸性陽イオン交換樹脂中に残存するアルカリ性溶液等が洗浄液に溶出される。洗浄に用いられた洗浄液は、排出ライン 18 から切替弁 26 を介して排出ライン 20 を通して、系外に排出される。

[0032] このような本実施形態に係る液体食品の製造方法および液体食品の製造装

置によれば、ヒスタミンを含有する液体食品を強酸性陽イオン交換樹脂と接触させることにより、簡易な構成で液体食品に含まれるヒスタミンの含有量を低減することができる。

[0033] 本実施形態において処理対象となるヒスタミン含有液体食品はヒスタミンを含有するものであれば特に制限されないが、例えば、魚介類を原料とした魚醤、穀類を用いた醤油、醸造酒等が挙げられる。醤油とは、大豆、麦、米などの穀類を蒸煮その他の方法で処理して、こうじ菌を培養したもの等 J A S 法により定義されるものである。

[0034] 通常は、塩分濃度が 1 重量%以上の高塩濃度の液体については、例えば Na^+ や K^+ 等の陽イオンが多量に存在するため、これらの陽イオンがイオン交換樹脂に優先的に吸着し、ヒスタミン等の弱塩基性成分とのイオン交換が起こりにくい。本実施形態に係る液体食品の製造方法および液体食品の製造装置によれば、塩分濃度が 1 重量%以上の高塩濃度の液体食品においてもヒスタミンの含有量を低減することができる。一般的に、魚醤等の塩分濃度は 20 重量%～30 重量%であり、このような塩分濃度の高い魚醤等においてもヒスタミンの含有量を低減することができる。

[0035] また、本実施形態に係る液体食品の製造方法および液体食品の製造装置によれば、アミノ酸を含有する液体食品、特にアミノ酸濃度が 0.5 重量%以上の高アミノ酸濃度の液体食品においても、液体食品の味覚等に関するアミノ酸の濃度にほとんど影響を与えずにヒスタミンの含有量を低減することができる。

[0036] 本実施形態で使用される強酸性陽イオン交換樹脂としては、工業用として一般的に使用されている汎用樹脂を使用することができ、例えば、マクロポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂、ゲル型強酸性陽イオン交換樹脂等を使用することができる。これら強酸性陽イオン交換樹脂のうち、マクロポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂がヒスタミンの吸着量が大きい等の点で好ましい。ここで、マクロポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂とは、樹脂の母体内に多数の大きな細孔（マクロポアー）を持つものであり、一般的に乾燥させた

樹脂の窒素吸着法による平均細孔直径が2 nm以上のものである。ゲル型強酸性陽イオン交換樹脂とは、樹脂の母体内の構造がほぼ均一で微細な細孔（ミクロポアー）のみを持つものであり、一般的に乾燥させた樹脂の窒素吸着法による細孔直径の測定ができないものである。

- [0037] マクロポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂としては、例えば、スチレンージビニルベンゼン系（イオン交換基が SO_3^- ）共重合体等が挙げられる。市販のマクロポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂としては、例えば、アンバーライト200CT、FPX62、ダウエックス88（以上、ダウ・ケミカル社製）、ダイヤイオンPK216、HPK25（以上、三菱化学社製）、レバチットS2568（ランクセス社製）等が挙げられる。
- [0038] ゲル型強酸性陽イオン交換樹脂としては、例えば、スチレンージビニルベンゼン系（イオン交換基が SO_3^- ）共重合体等が挙げられる。市販のゲル型強酸性陽イオン交換樹脂としては、例えば、アンバーライトIR120B（ダウ・ケミカル社製）、ダイヤイオンSK1B（三菱化学社製）、レバチットS1467（ランクセス社製）等が挙げられる。
- [0039] これらのマクロポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂のうち、細孔径が小さく、比表面積および細孔容積が大きい樹脂がヒスタミンの吸着量が大きい等の点で好ましい。例えば、乾燥状態での窒素吸着法による分析において、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g} \sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内、平均細孔直径が $6 \sim 30\text{ nm}$ の範囲内、および細孔容積が $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.8\text{ cm}^3/\text{g} \sim 2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲内である樹脂が適している。このような樹脂としては、例えば、上記アンバーライトFPX62等が挙げられる。
- [0040] 強酸性陽イオン交換樹脂を使用するイオン型としては特に制限されず、例えば、 Na^+ （ナトリウム）型、 K^+ （カリウム）型、 Ca^+ （カルシウム）型、 H^+ （水素）型等が挙げられる。一般的に液体食品は塩分を含むため、強酸性陽イオン交換樹脂を処理対象の溶液が含んでいる陽イオンと同じ型に調製して使用することにより、液体食品のイオン組成を大きく変化させずに処理

することができる。

- [0041] 上記図1の例では、強酸性陽イオン交換樹脂を充填したカラム10に、液体食品を通過させるカラム方式により、液体食品を強酸性陽イオン交換樹脂と接触させているが、液体食品と強酸性陽イオン交換樹脂とが接触する状態を確保することができる形態であれば、必ずしもこれに制限されるものではない。他の形態としては、例えば、液体食品に強酸性陽イオン交換樹脂を添加するバッチ方式により、液体食品を強酸性陽イオン交換樹脂と接触させてもよい。生産効率、作業性等の点では、バッチ方式よりカラム方式の方が好ましい。
- [0042] カラム方式で処理するには、例えば、SV（空間速度）0.5～10（ h^{-1} ）の範囲で、強酸性陽イオン交換樹脂の充填体積あたり1～50倍の通液量の液体食品をカラム10に通液することが好ましい。
- [0043] また、強酸性陽イオン交換樹脂接触工程後に、カラム14に充填された強酸性陽イオン交換樹脂を水等の洗浄液で洗浄する場合には、例えば、SV（空間速度）0.5～20（ h^{-1} ）の範囲で、強酸性陽イオン交換樹脂の充填体積あたり2～20倍の通液量の洗浄液をカラム14に通液して、強酸性陽イオン交換樹脂を洗浄し、樹脂層中に残存している液体食品等を溶出させることが好ましい。
- [0044] 再生処理に用いられる再生剤としては、アルカリ性溶液を用いることが好ましい。強酸性陽イオン交換樹脂に対しては一般的に再生剤として酸性溶液が利用されているが、本用途においては酸性溶液では十分にヒスタミン除去性能が回復しない。これは、酸性溶液では強酸性陽イオン交換樹脂に吸着されたタンパク等が溶離されにくいためと考えられる。本発明者らは、酸性溶液よりもむしろアルカリ性溶液の方が強酸性陽イオン交換樹脂に吸着されたタンパク等を溶離させることができ、強酸性陽イオン交換樹脂のヒスタミン除去性能を十分に回復させることができることを見出した。再生剤として用いるアルカリ性溶液の温度は、好ましくは60℃以上、より好ましくは80℃～90℃の範囲であることが好ましい。アルカリ性溶液の温度が60℃未

満であると、ヒスタミン除去性能が十分に回復しない場合がある。再生剤の温度が高いほど吸着した物質の溶離効率が高くなるが、温度が高すぎる場合は強酸性陽イオン交換樹脂の劣化が進みやすく、樹脂の使用可能期間が短くなってしまう場合がある。

[0045] アルカリ性溶液の濃度としては、好ましくは0.1～2.0規定、より好ましくは0.5～1.5規定の範囲が好ましい。再生剤のアルカリ濃度が高いほど吸着した物質の溶離効率が高くなるが、アルカリ濃度が高すぎる場合は強酸性陽イオン交換樹脂の劣化が進みやすく、樹脂の使用可能期間が短くなってしまう場合がある。

[0046] アルカリ性溶液としては水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等のアルカリ水溶液等を用いることができる。

[0047] 再生剤の通液は、例えば、SV（空間速度）0.5～6（h⁻¹）の範囲で、強酸性陽イオン交換樹脂の充填体積あたり0.5～10倍の通液量の再生剤をカラム10に通液して、強酸性陽イオン交換樹脂を再生し、樹脂に吸着している物質等を溶出させることが好ましい。

[0048] 再生処理後にカラム10に充填された強酸性陽イオン交換樹脂を水等の洗浄液で洗浄する場合には、例えば、SV（空間速度）0.5～20（h⁻¹）の範囲で、強酸性陽イオン交換樹脂の充填体積あたり2～20倍の通液量の洗浄液をカラム10に通液して、強酸性陽イオン交換樹脂を洗浄し、樹脂層中に残存しているアルカリ性溶液等を溶出させることが好ましい。

[0049] 前洗浄工程および後洗浄工程における洗浄液の温度は、例えば、10℃～80℃の範囲とすればよい。

実施例

[0050] 以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0051] <実施例1>

ジャケット付きガラスカラム（内径22mm×高さ1,000mm）に、強酸性陽イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、AMBERLITE FP

X62、スチレンージビニルベンゼン系 (SO_3^-)、マクロポーラス型、ナトリウム型、比表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径 16 nm 、細孔容積 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$) を 200 mL 充填した。次に、循環機能付き恒温水槽をカラムジャケットに接続して 30°C の水を循環させ、カラム内温度をできるだけ一定にした後、市販の魚醤（塩分濃度は 23 重量%）を 30°C に加温してから通液速度 $\text{SV}4$ でカラムに通液した。通液開始から 200 mL までは薄物として廃棄し、 $200 \text{ mL} \sim 1,400 \text{ mL}$ まで通液したカラム出口液をまとめて採取した。採取した魚醤のヒスタミン濃度を高速液体クロマトグラフ法により下記の条件で測定した。また、採取した魚醤のアミノ酸含量の指標である全窒素濃度を下記の条件で測定した。

[0052] （高速液体クロマトグラフ測定条件）

分析機関：（財）日本食品分析センターにて分析した。

[0053] （全窒素濃度測定条件）

ケルダール法による。

[0054] （比表面積、平均細孔直径、細孔容積の測定）

強酸性陽イオン交換樹脂の比表面積、平均細孔直径、細孔容積は、それぞれ乾燥後に窒素吸着法で測定した。

[0055] <実施例2>

ジャケット付きガラスカラム（内径 22 mm × 高さ $1,000 \text{ mm}$ ）に、強酸性陽イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、AMBERLITE 200CT、スチレンージビニルベンゼン系 (SO_3^-)、マクロポーラス型、ナトリウム型、比表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径 32 nm 、細孔容積 $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$) を 200 mL 充填した。次に、循環機能付き恒温水槽をカラムジャケットに接続して 30°C の水を循環させ、カラム内温度をできるだけ一定にした後、上記市販の魚醤を 30°C に加温してから通液速度 $\text{SV}4$ でカラムに通液した。通液開始から 200 mL までは薄物として廃棄し、 $200 \text{ mL} \sim 1,400 \text{ mL}$ まで通液したカラム出口液をまとめて採取した。採取した魚醤のヒスタミン濃度、全窒素濃度を実施例1と同様にして測定した。

[0056] <実施例 3>

ジャケット付きガラスカラム（内径 22 mm×高さ 1,000 mm）に、強酸性陽イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、AMBERLITE IR 120B、スチレンージビニルベンゼン系（ SO_3^- ）、ゲル型、ナトリウム型、架橋剤のジビニルベンゼン濃度：8 重量%）を 200 mL 充填した。次に、循環機能付き恒温水槽をカラムジャケットに接続して 30℃の水を循環させ、カラム内温度をできるだけ一定にした後、上記市販の魚醤を 30℃に加温してから通液速度 SV 4 でカラムに通液した。通液開始から 200 mL までは薄物として廃棄し、200 mL～1,400 mL まで通液したカラム出口液をまとめて採取した。採取した魚醤のヒスタミン濃度、全窒素濃度を実施例 1 と同様にして測定した。

[0057] <比較例 1>

ジャケット付きガラスカラム（内径 22 mm×高さ 1,000 mm）に、合成吸着剤（ダウ・ケミカル社製、AMBERLITE FPX 66、スチレンージビニルベンゼン系（イオン交換基なし）、マクロポラス型、比表面積 900 m²/g、平均細孔直径 8 nm、細孔容積 8.2 cm³/g）を 200 mL 充填した。次に、循環機能付き恒温水槽をカラムジャケットに接続して 30℃の水を循環させ、カラム内温度をできるだけ一定にした後、上記市販の魚醤を 30℃に加温してから通液速度 SV 4 でカラムに通液した。通液開始から 200 mL までは薄物として廃棄し、200 mL～1,400 mL まで通液したカラム出口液をまとめて採取した。採取した魚醤のヒスタミン濃度、全窒素濃度を実施例 1 と同様にして測定した。

[0058] <比較例 2>

ジャケット付きガラスカラム（内径 22 mm×高さ 1,000 mm）に、弱酸性陽イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、AMBERLITE IRC 76、アクリルージビニルベンゼン系（ COO^- ）、マクロポラス型、水素型）を充填した。次に、循環機能付き恒温水槽をカラムジャケットに接続して 30℃の水を循環させ、カラム内温度をできるだけ一定にした後、上記

市販の魚醤を 30℃ に加温してから通液速度 SV4 でカラムに通液した。通液開始から 200 mL までは薄物として廃棄し、200 mL ~ 1,400 mL まで通液したカラム出口液をまとめて採取した。採取した魚醤のヒスタミン濃度、全窒素濃度を実施例 1 と同様にして測定した。

[0059] 未処理の魚醤、実施例 1 ~ 3 および比較例 1, 2 の処理液中のヒスタミン濃度、全窒素濃度の測定結果を表 1 にまとめた。

[0060]

[表1]

表1 魚醤およびカラム出口液のヒスタミン濃度、全窒素濃度

	市販魚醤	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
吸着剤	—	強酸性陽イオン 交換樹脂 (マクロポレーラス)	強酸性陽イオン 交換樹脂 (マクロポレーラス)	強酸性陽イオン 交換樹脂 (ゲル)	合成吸着剤	弱酸性陽イオン 交換樹脂 (マクロポレーラス)
比表面積 [m ² /g]	—	300	50	—	900	—
平均細孔直径 [nm]	—	16	32	—	8	—
細孔容積 [cm ³ /g]	—	1.0	0.35	—	8.2	—
ヒスタミン濃度 [mg/100g]	9.3	<0.5	1.2	5.4	9.3	8.0
全窒素濃度 [%]	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1

[0061] 表1から明らかなように、強酸性陽イオン交換樹脂を用いた実施例1～3では、魚醤のヒスタミン濃度が有為に低減できており、ヒスタミン含有量が少ない魚醤を得ることができた。特に、マクロポーラス型の強酸性陽イオン交換樹脂を用いた実施例1, 2ではヒスタミンの低減幅が大きく、さらにマクロポーラス型であり、かつ比表面積および細孔容積が大きく、かつ平均細孔直径が小さい（比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $6\sim30\text{ nm}$ の範囲内、および細孔容積が $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上）強酸性陽イオン交換樹脂を用いた実施例1ではヒスタミン濃度を検出限界（ $0.5\text{ mg}/100\text{ g}$ ）未満まで低減することができた。比表面積および細孔容積が大きく、平均細孔直径が小さいが、イオン交換基を有さない合成吸着剤を用いた比較例1では魚醤中のヒスタミン濃度を低減できなかった。また、弱酸性陽イオン交換樹脂を用いた比較例2ではヒスタミン濃度は低減されるものの低減幅が小さく、実用的に利用できるものではなかった。このように、強酸性陽イオン交換樹脂を用いた実施例1～3では、塩分濃度が1重量%以上の高塩濃度の液体食品である魚醤において、ヒスタミンの含有量を低減することができた。

[0062] また、実施例1～3、比較例1, 2のいずれの例も処理前後でアミノ酸含量の指標である全窒素の値はほぼ変動がなく、吸着剤へのアミノ酸の吸着は製品に影響を与えないレベルであった。このように、強酸性陽イオン交換樹脂を用いた実施例1～3では、液体食品の味覚等に関係するアミノ酸の含量にほとんど影響を与えることなく、ヒスタミンの含有量を低減することができた。

[0063] 次に、強酸性陽イオン交換樹脂の再生実験を行った。

[0064] <実施例4>

(1 サイクル目)

ジャケット付きガラスカラム（内径 $22\text{ mm}\times$ 高さ $1,000\text{ mm}$ ）に、強酸性陽イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、AMBERLITE F P X 62、スチレンージビニルベンゼン系（ SO_3^- ）、マクロポーラス型、比

表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径 16 nm 、細孔容積 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ ）を 200 mL 充填した。次に、上記市販の魚醤をカラムに通液した。通液時の温度は 30°C 、通液速度は $\text{SV}4$ とした通液開始から 200 mL までは薄物として廃棄し、 $200 \text{ mL} \sim 1,400 \text{ mL}$ まで通液したカラム出口液をまとめて採取した（1 サイクル目）。採取した魚醤のヒスタミン濃度を実施例 1 と同様にして高速液体クロマトグラフ法により測定した。

[0065] （2 サイクル目）

1 サイクル目後の強酸性陽イオン交換樹脂を以下の方法で再生した。洗浄液としてイオン交換水を、通液温度は 30°C 、通液速度 $\text{SV}4$ で $2,000 \text{ mL}$ 通水し、カラム内に残存する魚醤等を洗浄した。前洗浄の後、カラム内温度は 30°C のまま、再生剤として 30°C の 1 規定の水酸化ナトリウム水溶液 400 mL を通液速度 $\text{SV}4$ でカラムに通液した。再生処理の後、洗浄液としてイオン交換水を、通液温度は 30°C 、通液速度 $\text{SV}8$ で $2,000 \text{ mL}$ 通水し、カラム内に残存する水酸化ナトリウム等を洗浄した。

[0066] 後洗浄の後、上記市販の魚醤を 1 サイクル目と同条件で通液し、 $200 \text{ mL} \sim 1,400 \text{ mL}$ まで通液したカラム出口液をまとめて採取した（2 サイクル目）。

[0067] （3 サイクル目）

2 サイクル目後の強酸性陽イオン交換樹脂を以下の方法で再生した。洗浄液としてイオン交換水を、通液温度は室温（ 30°C 程度）、通液速度 $\text{SV}8$ で $2,000 \text{ mL}$ 通水し、カラム内に残存する魚醤等を洗浄した（前洗浄工程）。前洗浄の後、循環機能付き恒温水槽をカラムジャケットに接続して 80°C の水を循環させ、カラム内温度をできるだけ一定にした後、再生剤として 80°C の 1 規定水酸化ナトリウム水溶液 400 mL を、通液速度 $\text{SV}4$ でカラムに通液した（再生処理工程）。再生処理の後、洗浄液としてイオン交換水を、通液温度は室温（ 30°C 程度）、通液速度 $\text{SV}8$ で $2,000 \text{ mL}$ 通水し、カラム内に残存する水酸化ナトリウム等を洗浄した（後洗浄工程）。

[0068] 後洗浄の後、循環機能付き恒温水槽の温度を 30℃とし、カラム内の温度を 30℃にした後、上記市販の魚醤を 1 サイクル目と同条件で通液し、200 mL～1,400 mL まで通液したカラム出口液をまとめて採取した（3 サイクル目）。

[0069] （4 サイクル目）

3 サイクル目後の強酸性陽イオン交換樹脂を以下の方法で再生した。洗浄液としてイオン交換水を、通液温度は 30℃、通液速度 SV4 で 2,000 mL 通水し、カラム内に残存する魚醤等を洗浄した。前洗浄の後、カラム内温度は 30℃のまま、再生剤として 30℃の 1 規定の塩酸水溶液 400 mL を通液速度 SV4 でカラムに通液した。再生処理の後、洗浄液としてイオン交換水を、通液温度は 30℃、通液速度 SV6 で 800 mL 通水し、カラム内に残存する塩酸等を洗浄した。次に 1 規定の水酸化ナトリウム水溶液 400 mL を、通液温度は 30℃、通液速度 SV4 で通液し、さらに、洗浄液としてイオン交換水 1,400 mL を、通液温度は 30℃、通液速度 SV8 で通水し、カラム内に残存する水酸化ナトリウム等を洗浄した。

[0070] 次に上記市販の魚醤を 1 サイクル目と同条件で通液し、200 mL～2,000 mL まで通液したカラム出口液をまとめて採取した（4 サイクル目）。

[0071] 1 サイクル目～4 サイクル目の処理液中のヒスタミン濃度の測定結果を表 2 にまとめた。

[0072] [表2]

表2 魚醤およびカラム出口液のヒスタミン濃度

	市販魚醤	1 サイクル目	2 サイクル目	3 サイクル目	4 サイクル目
ヒスタミン濃度 [mg/100g]	9.7	<0.5	9.0	<0.5	9.7

[0073] 表 2 から明らかなように、3 サイクル目では 60℃以上に加温した水酸化ナトリウム水溶液を用いて再生した後の通液において、強酸性陽イオン交換樹脂のヒスタミン除去性能が十分に回復していた。2 サイクル目の 60℃未満（30℃）の水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合と、4 サイクル目の塩

酸と水酸化ナトリウムを用いた場合には、再生後の通液において、処理液中のヒスタミン濃度が高く、ヒスタミン除去性能がほとんど回復しなかった。

符号の説明

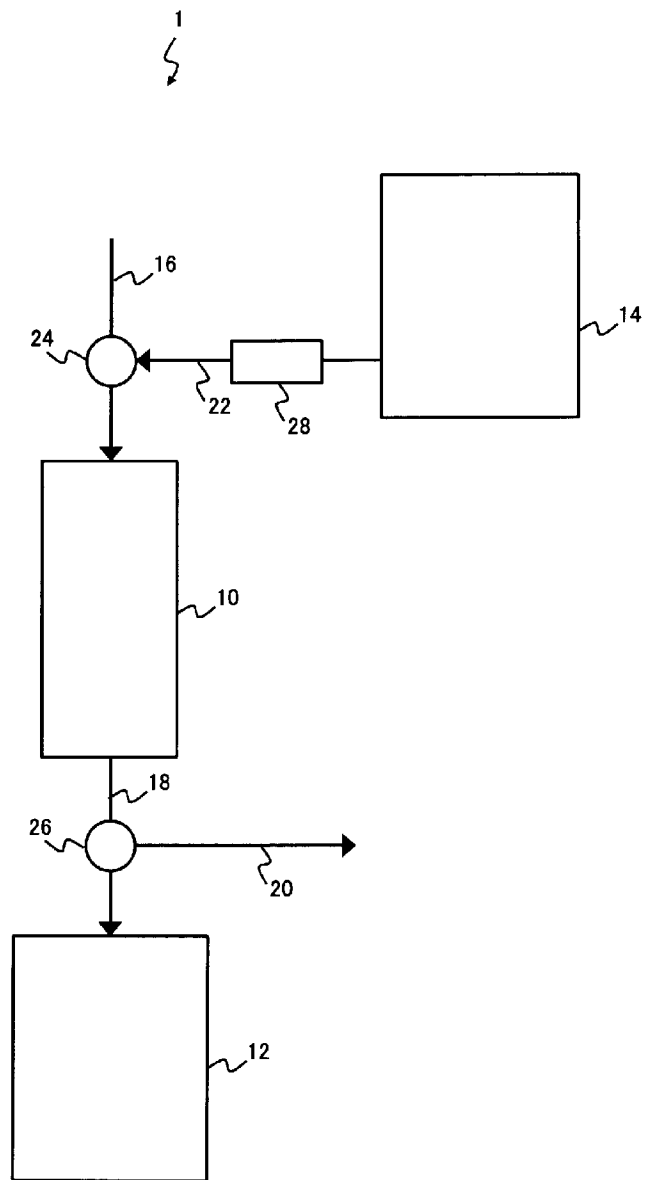
[0074] 1 液体食品の製造装置、10 カラム、12 処理液貯留槽、14 アルカリ貯留槽、16 流入ライン、18, 20 排出ライン、22 アルカリ流入ライン、24, 26 切替弁、28 熱交換器。

請求の範囲

- [請求項1] ヒスタミンを含有する液体食品を強酸性陽イオン交換樹脂と接触させてヒスタミンを吸着処理する強酸性陽イオン交換樹脂接触工程を含むことを特徴とする液体食品の製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の液体食品の製造方法であって、
前記液体食品が、塩分を1重量%以上含有する液体食品であることを特徴とする液体食品の製造方法。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の液体食品の製造方法であって、
前記液体食品が、さらにアミノ酸を含有する液体食品であることを特徴とする液体食品の製造方法。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の液体食品の製造方法であって、
、
前記液体食品が、魚介類を原料とした魚醤、または穀類を用いた醤油であることを特徴とする液体食品の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の液体食品の製造方法であって、
、
前記強酸性陽イオン交換樹脂が、マクロポラス型であることを特徴とする液体食品の製造方法。
- [請求項6] 請求項5に記載の液体食品の製造方法であって、
前記強酸性陽イオン交換樹脂が、乾燥状態での窒素吸着法による分析において、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $6\sim 30\text{ nm}$ の範囲内、および細孔容積が $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする液体食品の製造方法。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の液体食品の製造方法であって、
、
前記強酸性陽イオン交換樹脂接触工程の後に、前記強酸性陽イオン交換樹脂を 60°C 以上のアルカリ性溶液と接触させて再生処理する再生処理工程を含むことを特徴とする液体食品の製造方法。

- [請求項8] ヒスタミンを含有する液体食品を強酸性陽イオン交換樹脂と接触させてヒスタミンを吸着処理する強酸性陽イオン交換樹脂接触手段を備えることを特徴とする液体食品の製造装置。
- [請求項9] 請求項8に記載の液体食品の製造装置であって、
前記液体食品が、塩分を1重量%以上含有する液体食品であることを特徴とする液体食品の製造装置。
- [請求項10] 請求項8または9に記載の液体食品の製造装置であって、
前記液体食品が、さらにアミノ酸を含有する液体食品であることを特徴とする液体食品の製造装置。
- [請求項11] 請求項8～10のいずれか1項に記載の液体食品の製造装置であって、
前記液体食品が、魚介類を原料とした魚醤、または穀類を用いた醤油であることを特徴とする液体食品の製造装置。
- [請求項12] 請求項8～11のいずれか1項に記載の液体食品の製造装置であって、
前記強酸性陽イオン交換樹脂が、マクロポーラス型であることを特徴とする液体食品の製造装置。
- [請求項13] 請求項12に記載の液体食品の製造装置であって、
前記強酸性陽イオン交換樹脂が、乾燥状態での窒素吸着法による分析において、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $6\sim 30\text{ nm}$ の範囲内、および細孔容積が $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする液体食品の製造装置。
- [請求項14] 請求項8～13のいずれか1項に記載の液体食品の製造装置であって、
前記強酸性陽イオン交換樹脂接触手段の後段側に、前記強酸性陽イオン交換樹脂を 60°C 以上のアルカリ性溶液と接触させて再生処理する再生処理手段を備えることを特徴とする液体食品の製造装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050544

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A23L1/015(2006.01)i, A23L1/23(2006.01)i, A23L1/238(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A23L1/00-1/238

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), BIOSIS/MEDLINE/WPIDS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-229455 A (Ishikawa-Ken), 17 November 2011 (17.11.2011), (Family: none)	1-14
Y	ROBERT, J.C., et al., "Determination of histamine, methylhistamines and histamine-o- phthaldialdehyde complexes by two high- performance liquid chromatographic procedures" J.Chromatogr., 1983, Vol.273, p.275-287	1-14
Y	Nobuyoshi KOTO, "Ion Kokan Jushi no Genjo to Shorai", JETI, 2002, vol.50, no.11, pages 174 to 177	1-14
Y	Hironori SAITO, "Utilization of ion-exchange resin as a catalyst for MTBE synthesis" JETI, 1992, vol.40, no.5, pages 65 to 66	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2013 (15.03.13)Date of mailing of the international search report
02 April, 2013 (02.04.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050544

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MATEJKA, Z & ELIASEK, J. "Liquid-side diffusion controlled cation exchange kinetics. Comparison between macroporous and gelular resins" Desalination, 1982, Vol.42, p.315-320	1-14
A	Atsushi TSUDA, Tetsuo TOYAMA, "Studies on The Method for Testing the Spoilage of Food-XI", Bull.Jpn.Soc.Sci.Fisheries, 1959, vol.25, no.6, pages 451 to 456	1-14
A	JP 11-206335 A (Senmi Ekisu Co., Ltd.), 03 August 1999 (03.08.1999), (Family: none)	1-14
A	JP 11-155524 A (Senmi Ekisu Co., Ltd.), 15 June 1999 (15.06.1999), (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A23L1/015 (2006.01)i, A23L1/23 (2006.01)i, A23L1/238 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A23L1/00 - 1/238

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)
BIOSIS/MEDLINE/WPIDS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-229455 A (石川県) 2011.11.17, (ファミリーなし)	1-14
Y	ROBERT, J.C., et al., "Determination of histamine, methylhistamines and histamine-o-phthaldialdehyde complexes by two high-performance liquid chromatographic procedures" J.Chromatogr., 1983, Vol.273, p.275-287	1-14
Y	古藤信義 「イオン交換樹脂の現状と将来」 JETI, 2002, Vol.50, No.11, p.174-177	1-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

水落 登希子

4 B

3 5 4 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	齊藤博憲 「MTBE 合成反応におけるイオン交換樹脂の触媒利用」 JETI, 1992, Vol. 40, No. 5, p. 65-66	1-14
Y	MATEJKA, Z & ELIASEK, J. “Liquid-side diffusion controlled cation exchange kinetics. Comparison between macroporous and gelular resins” Desalination, 1982, Vol. 42, p. 315-320	1-14
A	津田厚 & 富山哲夫 「食品の鮮度測定法に関する研究—XI」 Bull. Jpn. Soc. Sci. Fisheries, 1959, Vol. 25, No. 6, p. 451-456	1-14
A	JP 11-206335 A (仙味エキス株式会社) 1999. 08. 03, (ファミリーな し)	1-14
A	JP 11-155524 A (仙味エキス株式会社) 1999. 06. 15, (ファミリーな し)	1-14