

高品質・省エネルギー濃縮法としての界面前進凍結濃縮法の開発

宮 脇 長 人 (東京大学大学院農学生命科学研究科)

1. はじめに

食品における濃縮操作は食品からの脱水による輸送・保存の効率化や乾燥操作における熱エネルギー負荷軽減のための予備操作として行われ、大別して、蒸発法、膜濃縮法、凍結濃縮法の三つの方法がある。これら三つの方法の特徴と違いの比較を表1に示す。蒸発法は気液平衡を脱水原理とし、コストは最も安い品質面では最も劣っており、一方、凍結濃縮法は固液平衡を利用するもので、品質面では最も優れているが、従来法による凍結濃縮の場合、コストは最も高いとされてきた。

表1 各種濃縮法の比較

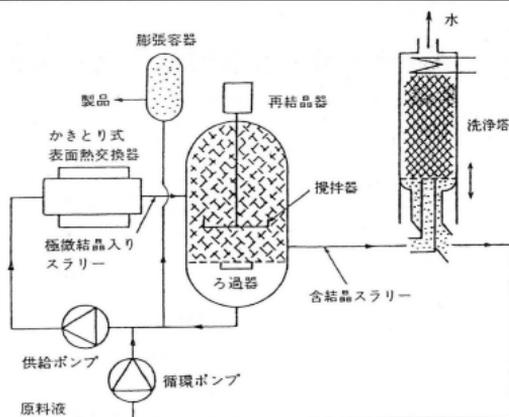
	原理	消費エネルギー	コスト	品質	分子分画
蒸発法	気液平衡	540cal/g	低	×	×
膜濃縮法	分子ふるい	~0	中	○	○
凍結濃縮法(従来法)	固液平衡	80	高	◎	×

これに対して膜濃縮法は膜による分子ふるい効果を利用するもので、品質、コストにおいては蒸発法と凍結濃縮法の中間に位置するが、相変化を伴わない濃縮法であるためエネルギー消費の面では有利であり、現実には食品分野では既に広く利用されてきている¹⁾。さらに膜は分子分画機能を有しており、これを有効に利用して低分子と高分子の分離や除菌などが可能であり、これは他の方法に比較して、この方法の大きな特長である。しかしながら膜法においては膜コストの比率が大きいため、膜寿命がプロセスコストを大きく左右することに留意する必要がある。

低温操作である凍結濃縮法は品質面では最も優

れており²⁾、すでに、果汁、牛乳、ビール、ワインの濃縮などにおいて多くの研究例が報告され、さらに食品分野以外にも、海水淡水化、廃水処理などの研究例もある。しかしながら、コスト面においては凍結濃縮法は最も高価格な操作であるため、凍結濃縮法の実用化は現在のところ大きく限定されている。

従来実用化されている凍結濃縮法は、懸濁結晶法³⁾ (suspension crystallization) に基づいており、母液中に分散した多数の水結晶の結晶成長により凍結濃縮が進行する。その代表的装置を図1に示す^{3,4)}。この方法による果汁の高品質濃縮法が我が国において実用化されており⁵⁾、またコーヒー抽出液の濃縮にも利用されている。懸濁結晶法は、掻き取り伝熱による微細水結晶生成のための熱交換器と、微細水結晶を大きく結晶成長させるための再結晶槽、および水結晶を母液と分離するための洗浄装置よりなっている。この方式においては、再結晶槽における結晶成長は、結晶の大小の差による表面エネルギーの差を利用して、小さな水結晶を消滅させ大きな水結晶を成長させるオストワルドライビング効果によっており、これは長い滞留時間と精密な温度制御を必要とし、さらに、水結晶と母液とを分離する洗浄装置は複雑な制御を必要とし、これらのことが高いプロセスコストの大きな原因となっている。この方法の効率化には、固液分離を容易にするために、大きな水結晶をいかに生成するかが最大の課題であり、このためには再結晶槽での微細な水結晶生成の原

図1 懸濁結晶法による凍結濃縮装置⁴⁾

因となる二次核生成抑制のため、再結晶槽での過冷却度を小さく保ち、氷結晶をゆっくりと成長させる必要がある³⁾。このために、懸濁結晶法では結晶成長のための駆動力である温度差（過冷却度）は極めて小さくする必要がある。

われわれは新しい凍結濃縮法である界面前進凍結濃縮法（progressive freeze-concentration）を提案している^{6,7)}。界面前進凍結法（progressive freezing）とは容器冷却面に生成した氷相層を一次元的に伝熱方向と逆方向に成長させることで、氷結晶成長方向が冷却面と直角方向であるためノーマルフリージング（normal freezing）また層状凍結法（layer crystallization）ともいわれる^{8,9)}。このような凍結においては、固液相界面において、溶質は固相側から液相側に排除されるため、この現象を利用する濃縮法が界面前進凍結濃縮法である。懸濁結晶法と界面前進凍結濃縮法の比較概念図を図2に示す。

界面前進凍結濃縮法は単純な原理に基づいており、その最大の特長は系にただ一つの氷結晶しか存在しないことで、従って懸濁結晶法と比較して、母液と氷結晶との固液分離が極めて容易でありシステムが単純化されるため、凍結濃縮法のコスト

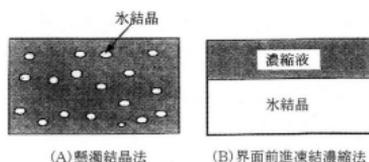


図2 凍結濃縮法の比較

を大きく低下できる可能性がある。また、懸濁結晶法では凍結濃縮可能な液の粘度は200cp程度とされている⁵⁾が、界面前進凍結濃縮法では、さらに高粘度系や固形分を含む粒子系に対しても容易に適用が可能である。本研究においては新しい凍結濃縮法である界面前進凍結濃縮法の基礎的原理およびそのスケールアップ、さらにその応用の可能性について検討することを目的とする。

2. 方法

濃縮試料としてはグルコース、スクロース、コーヒー抽出液、トマト果汁、除パルプトマト果汁などを用いた。

小型界面前進凍結濃縮実験装置として、図3のような装置を用いた。この装置は、長円筒状のステンレス製試料容器（内径50mm、深さ200mm）を一定速度で冷媒中に降下してゆくことで、

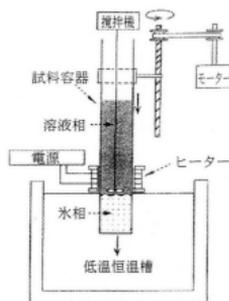


図3 小型界面前進凍結濃縮法実験装置

容器底面より一定速度で氷結晶を成長させることができ、また、固液界面における物質移動を攪拌用プロペラにより制御することができる。

一方、界面前進凍結濃縮スケールアップ装置として、図4に原理を示す循環流壁面冷却法を用いた。これは内径50mm、高さ4mの装置で、円管内壁面を冷却面として、氷結晶を成長させることにより、氷結晶界面面積を拡大することによりスケールアップをするもので、循環流速により固液界面における物質移動を調節することができる。

3. 結果と考察

3.1 小型界面前進凍結濃縮装置における結果

小型界面前進凍結濃縮装置においては、底面から氷結晶が成長するに従い溶液は濃縮される。このような凍結濃縮において、氷結晶の成長に伴う

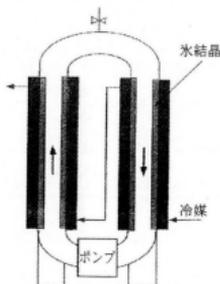


図4 循環流壁面冷却方式による界面前進凍結濃縮法実験装置

溶液の濃縮度の変化のデータは、溶液相に完全混合、氷相に完全非混合条件を仮定することにより、次式を用いて、濃縮体積比 (V_L/V_0) および濃縮濃度比 (C_0/C_L) の関係として理論的に整理することができる⁶⁾。

$$(1-K) \ln (V_0/V_L) = \ln (C_0/C_L) \quad (1)$$

ここに、 V_L は液相体積、 V_0 は凍結濃縮前の試料全体積、 C_0 は凍結濃縮前の溶質濃度、 C_L は液相での溶質濃度である。また、 K は次式によって定義される溶質の固液間見かけ分配係数で、凍結濃縮効果の指標となる。

$$K = C_s/C_L \quad (2)$$

ここに、 C_s は固相(氷相)における溶質濃度である。分配係数 K の値が0のときは固相側濃度はゼロ、すなわち完全な凍結濃縮が起こることを、また K の値が1のときは固液間に濃度差が無い、すなわち凍結濃縮が全く起こらないことを意味しており、一般に、 $0 \leq K \leq 1$ である。

式(1)を用いて界面前進凍結濃縮法によりグルコース溶液(5wt%)の濃縮実験データを整理した結果を図5,6に示す。これらの図において、実験データはいずれも両対数プロットにおいて直線となり、実験結果が式(1)によって良好に記述されていることがわかる。そして、これらの直線の傾きから、溶質の固液間見かけ分配係数 K が求められる。図5は氷結晶成長速度を一定として凍結界面

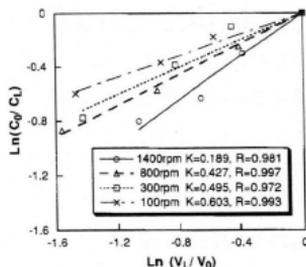


図5 凍結濃縮効果に対する攪拌速度の影響 (試料: 5%グルコース)

での攪拌速度を変化させた場合の結果を示しており、攪拌速度 1400rpm においては $K=0.189$ で良好な凍結濃縮が起こっているが、攪拌速度が 100 rpm の場合 $K=0.603$ となり、かなりの部分の溶質が氷相に取り込まれ、氷相純度が低下することがわかる。このことは界面前進凍結濃縮法における、固液界面における攪拌条件の重要性を示している。

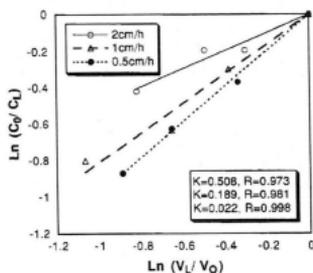


図6 凍結濃縮効果に対する水結晶成長速度の影響
(試料: 5%グルコース)

図6は攪拌条件を一定(1400rpm)とし、水結晶成長速度を変化させた場合の結果を示している。分配係数 K は水結晶成長速度に強く依存し、水結晶成長速度が遅いほど K の値は小さくなり、水結晶成長速度が 0.5cm/h のとき $K=0.022$ となり、極めて良好な凍結濃縮が行われていることがわかる。水結晶成長速度は凍結界面構造に影響し¹⁰⁾、緩慢凍結であれば凍結界面は滑らかな構造となり、溶質は水結晶相から溶液相に排除され易いものに対して、急速凍結の場合、凍結界面はデンドライト構造により粗い界面となり、このために水結晶相に取り込まれる溶質の割合が増えるものと思われる。

3.2 循環流壁面冷却方式におけるスケールアップ結果

界面前進凍結濃縮法の最大の欠点は、系内の水結晶表面積が懸濁結晶法に比較して圧倒的に小さいために装置の生産性が低いことである。しかし

ながら、水結晶成長のための駆動力である温度差は界面前進凍結濃縮法においては懸濁結晶法よりもはるかに大きくすることができるため、結局、生産性は装置内冷却界面面積を大きくすることで容易に改善することができ、従ってスケールアップも可能である。そこで循環流壁面冷却方式による界面前進凍結濃縮法のスケールアップを試みた。8.5%グルコース溶液に対する結果の一例を、式(1)を用いて整理したものを図7に示す。この図は凍結濃縮効果に対する液循環流速の影響を示すが、この方法においても、条件を選ぶことにより良好な凍結濃縮が行われ、またその結果は式(1)によって整理されることがわかる。この場合においても、固液界面物質移動を大きくし、水結晶成長速度を小さくすることで、固液間溶質分配係数が低下し、水結晶純度が向上することがわかった。

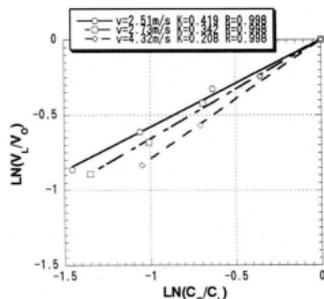


図7 循環流壁面冷却方式による界面前進凍結濃縮法における溶質分配係数 (K) の液循環流速依存性 (試料: 8.5%グルコース)

この方式により、各種試料について高濃度濃縮を試みた結果を表2に示す。ショ糖、コーヒー抽出液、除パルプトマト果汁について、かなりの高濃度濃縮が可能であることがわかり、このことは、

表2 循環流壁面冷却方式による凍結濃縮

試料	初濃度	最終濃度	氷相純度
コーヒー	16.0%	31.2%	4.6%
トマト果汁	5.5	12.5	0.85
トマト果汁 (除パルプ)	20.0	40.8	7.0
ショ糖	8.9	20.7	0.65
ショ糖	41.4	54.8	18.7

この方法の実用的有用性を示している。なお、パルプ含有トマト果汁については、図8に示すように、パルプの共存の影響で12-3%付近から急激に液粘度が上昇しており、このことが原因による濃縮限界の存在の可能性を示唆している。しかしながら、この場合においても、除パルプを行うことにより、40%以上までの濃縮が可能であった。

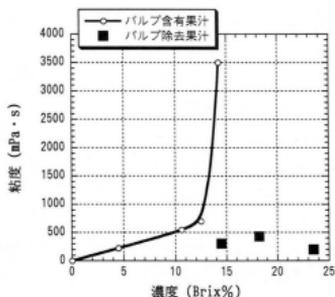


図8 トマト果汁粘度の濃度依存性とパルプ除去の影響 (測定温度: 2~5℃)

循環流壁面冷却方式による界面前進凍結濃縮においては、循環流装置の塔高を大きくし、また循環流の管の本数を増やすことで容易にスケールアップ可能であり、このためのコスト負荷は小さいことから、凍結濃縮法の設備コストを大幅に低減化することが期待できる¹¹⁾。界面前進凍結濃縮法による凍結濃縮法における大幅なコストダウンは凍結濃縮法の適用範囲を大きく拡大することが期待される。われわれは、界面前進凍結濃縮法を固形分濃度4.3wt%のトマト果汁に適用した結果、4倍以上の濃縮が可能であり、また凍結濃縮後の果汁を加水還元して成分分析を行い、濃縮前の果汁と比較したところ、酸度、ビタミンC濃度、色調のいずれにおいても両者にほとんど差がないことを報告した¹²⁾。このことは界面前進凍結濃縮法が液状食品の高品質濃縮法として有効であることを示している。

界面前進凍結濃縮法は懸濁結晶法に比較して、

粒子を含むサスペンション系あるいはエマルション系に対しても適用可能である。このことを利用して、われわれはこれを晶析操作と組み合わせて、界面前進凍結濃縮晶析法について検討を加えた。この方法によりL-トリプトファン、L-フェニルアラニン等のアミノ酸の晶析を行ったところ、良好な精製結果を得ることができ、また、生成した結晶も針状で分離性良好であった¹³⁾。この方法は通常の晶析操作とは異なり、濃縮のための加熱操作が低温の凍結濃縮操作に置き換わるため、熱的に不安定な医薬品などの晶析操作に最適な精製法であると考えられる。

一方、凍結濃縮を溶媒精製法と見なす場合、これを造水法あるいは廃水処理法として用いることもでき、これは生物処理の困難な重金属廃水や栄養バランスの悪い廃水に対して特に有効であろう。白井ら^{14,15)}は界面前進凍結濃縮法の廃水処理への応用について報告し、そのパイロットスケールでの検討¹⁴⁾を加えている。さらに、凍結濃縮法を氷蓄熱法的手段とみなすことによって、空調などの冷熱システムとのエネルギー的インテグレーションをはかることが可能であり、このことによって冷熱エネルギーを回収して凍結濃縮のエネルギーコストをさらに低減させることもできる¹¹⁾。

4. おわりに

以上、凍結濃縮法を従来法である懸濁結晶法から界面前進凍結濃縮法とすることにより、その大幅なプロセスコストの低下への可能性が示された。界面前進凍結濃縮法は食品、医薬品等の高品質濃縮法として有効であることは勿論、さらに、その低温濃縮法の特長を生かして、熱的に不安定な物質の晶析法として用いることもできる。また、これを廃水処理法として用いることさえも可能であり、かつまた、凍結により生成した氷結晶の冷熱エネルギーを回収して空調などに利用することに

よって、氷蓄熱システムとしての意味を持たせることもできる。このような界面前進凍結濃縮法の多様な可能性は、この技術が環境調和型社会における一つのキーテクノロジーとしての意義を有することを示しており、今後の可能性が大いに期待される。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、研究助成を賜りました浦上食品・食文化振興財団に対し厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) 宮脇長人, 中嶋光敏, 膜, **19**, 81 (1994).
- 2) S. S. Deshpande, H. R. Bolin, and D. K. Salunkhe: *Food Technology*, May, 68 (1982).
- 3) N. J. J. Huige, and H. A. C. Thijssen: *J. Crystal Growth*, **13/14**, 483 (1972).
- 4) 小林登史夫: 食品と開発, **22**, 34 (1987).
- 5) 小川浩史, 只信秀明, “食品とガラス化・結晶化技術”(村瀬則郎, 佐藤清隆編), p.232-237, サイエンスフォーラム(2000).
- 6) S. K. Bae, 宮脇長人, 荒井綜一: 低温生物工誌, **40**, 29 (1994).
- 7) L. Liu, O. Miyawaki, and K. Nakamura: *Food Sci. Tech. Int. Tokyo*, **3**, 111 (1997).
- 8) J. S. Matthews and N. D. Coggeshall: *Anal. Chem.*, **31**, 1124 (1959).
- 9) J. Shapiro: *Science*, **133**, 2063 (1961).
- 10) 宮脇長人: 日食科工誌, **42**, 210 (1995).
- 11) 宮脇長人, 白井義人, 日本食品科学工学会編, 食品工業における科学・技術の進歩 (VII), p.105, 光琳 (1999).
- 12) L. Liu, O. Miyawaki, and K. Hayakawa: *Food Sci. Tech. Int. Tokyo*, **5**, 108 (1999).
- 13) 金泰運, 宮脇長人: 化学工学会第32回秋季大会研究発表講演要旨集, C306 (1999).
- 14) Y. Shirai, M. Wakisaka, S. Sakashita, and O. Miyawaki: *Water Res.*, **33**, 1325 (1999).
- 15) Y. Shirai, M. Wakisaka, O. Miyawaki, and S. Sakashita: *J. Food Eng.*, **38**, 297 (1998).
- 16) M. Wakisaka, Y. Shirai, and S. Sakashita: *Chem. Eng. Proc.*, **40**, 201 (2001).

Development of progressive freeze-concentration as a method for high-quality and energy-saving concentration

Osato Miyawaki (Department of Applied Biological Chemistry, The University of Tokyo)

Progressive freeze-concentration forms only a single ice crystal in the system so that process is much simplified as compared with the conventional method of suspension crystallization, in which many small ice crystals are formed in the system. Therefore, progressive freeze-concentration is expected to reduce the process cost for freeze concentration substantially. In progressive freeze-concentration, a slow growth rate of ice crystal and a high mass transfer rate at the ice-liquid interface are important to obtain a good ice purity. A tube ice system was effective for the scale-up of the progressive freeze-concentration. Progressive freeze-concentration will be applicable to high-quality concentration of liquid food such as fruits juice, coffee, milk, etc, as well as freeze-concentration-crystallization for purification of thermally unstable materials. Progressive freeze-concentration is also expected to be applicable even to wastewater treatment, which may be combined with a low-temperature energy recovery system to reduce the process energy cost.