注目しています。その技術！

新しい高品質濃縮法－界面前進凍結濃縮法の開発

宮脇長人[1, †]，北野　滋[2]

[1] 石川県立大学，[2] 明和工業株式会社

1. は　じ　め　に

食品の濃縮操作には，蒸発法，膜濃縮法，凍結濃縮法があり，蒸発法はコストは最も安いが品質面では最も劣り，凍結濃縮法は低温操作であるため品質面では最も優れている．これに対して逆浸透濃縮法は，品質において蒸発法と凍結濃縮法の中間に位置するとされている [1]．しかしながら，従来の凍結濃縮法は最も高コストであるため，その利用は非常に限定されている．そこで，より低コストの凍結濃縮法の開発を目的として界面前進凍結濃縮法について研究した．

2. 界面前進凍結濃縮法の開発

凍結濃縮法は Fig. 1 に示すように，大別して多数の微細氷結晶を生成する方法と巨大氷結晶を生成する方法に分類でき，前者は微細氷結晶をオストワルドライプニングによる再結晶によって結晶純度を高める平衡懸濁結晶法 [2] と，生成微細氷結晶をそのまま遠心分離等により機械的に溶液相から分離する非平衡懸濁結晶法がある．一方，巨大氷結晶を生成する方法には，単に溶液を凍結させこれを部分融解して凍結濃縮効果を得る凍結融解法と，固液界面を撹拌しながら単一方向に氷結晶を成長させる界面前進凍結濃縮法がある．

これらのうち完成したプロセスとして実用化しているのは平衡懸濁結晶法のみで，この方法において画期的なことはオストワルドライプニングによる再結晶過程における氷結晶純度向上にあり，高い収率が得られることである．しかしながらその反面，この再結晶過程は非常に長時間を要し，全体として大型で多段操作を含む複雑なシステム構成を必要とし，また操作方式も長い滞留時間（～ 20h）の連続操作に限られるため，微生物対策などに大きな弱点がある．

これに対しわれわれは界面前進凍結濃縮法に着目した．この方法は冷却面に唯一個の氷結晶を生成させて凍結濃縮を行う方法で，システム単純化によりコストを大きく低下できる可能性があり，また，スケールにおいて 100 mL 規模のテスト生産から，数百 L 規模のスケールアップ装置まで，幅広いラインアップを用意でき，操作方式も数時間単位の繰り返し回分操作でフレキシビリティの高い生産ができ，洗浄・殺菌操作を組込むこともできる．

界面前進凍結濃縮法はもともと，希薄溶液に対する分析を目的とする予備濃縮法として提案された．しか

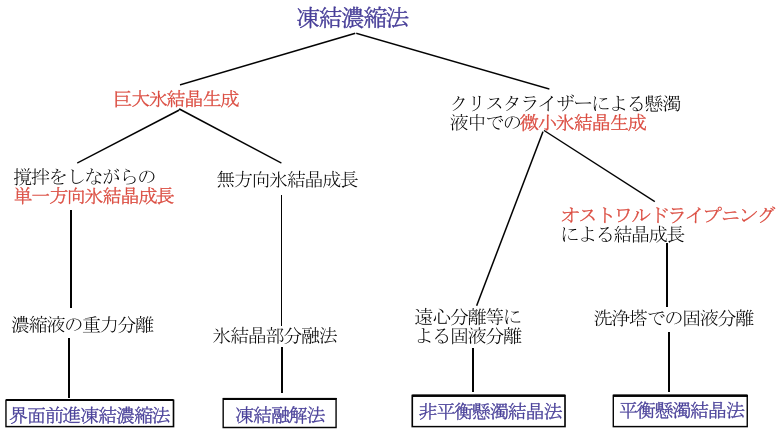


Fig. 1　凍結濃縮法の分類

〒 921-8836　石川県野々市市末松 1-308

† Fax: 048-465-7183, E-mail: osatomiyawaki@yahoo.co.jp

しながら，この方法を食品などに適用するには，①凍結初期における過冷却による氷結晶純度の大幅な低下，②操作条件と凍結濃縮効率の関係が不明であること，③スケールアップ法，④高濃度試料における氷結晶への成分取り込みによる収率の低下，など多くの克服すべき問題点があった．そこでわれわれは，これらの問題の解決に取り組むために，Fig. 2(A)に示すような試料処理量 100 ～ 1000 mL 程度の小型試験装置 [3] を作成して研究を開始した．

この装置を用いて，先ず，初期過冷却防止にはあらかじめ冷却面に種氷を植氷し，また，被濃縮試料は氷点まで予備冷却することが有効であることを示した．次に，操作条件の凍結濃縮効率への影響については，界面濃度分極理論の適用により，氷結晶成長速度をなるべく小さく，また，固液界面における撹拌速度を大きくすることで氷結晶純度改善ができることを理論的に明らかにした [4]．また，スケールアップに関しては，Fig. 2(A)の容器を大きくして 5L 程度までの試験生産を可能とするとともに，Fig. 2(B)に示すような循環流壁面冷却方式による装置を開発 [5] し，1バッチ 200L 程度までのスケールアップの可能性を示すことができた．

一方，高濃度試料における氷結晶への成分取り込みによる収率低下の問題に関しては，凍結濃縮後の生成氷結晶に対して氷結晶部分融解法を適用した．これは Fig. 3 にその原理を示すように，成分を取り込んだ氷結晶をゆっくり融解すると，最初の画分は濃度が高く，時間経過とともに順次濃度が低下することを利用して，初期の高濃度画分のみを回収することにより収率改善を図るものである [6]．氷結晶部分融解法について，小型装置を試作して，操作条件の影響を検討した結果，氷結晶融解温度をあまり高くせず，ゆっくりと撹拌することが有効であることがわかり，このことを踏まえて氷結晶部分融解大型装置を作成，これと循環流壁面冷却界面前進凍結濃縮装置とを組み合わせた統合システムを開発した [7,8]．以上により，当初想定された界面前進凍結濃縮法に特有の諸問題は全て克服されたものと判断した．

3. 界面前進凍結濃縮法の応用

界面前進凍結濃縮システムは，従来法と比較して低コストで，しかもフレキシビリティの高い方法であり，これまでに凍結濃縮することができなかった種々の食品素材にその適用範囲を大きく拡大して，これまでにない高品質濃縮食品新素材開発への可能性を拓くものであり，以下にそのいくつかの適用例を示す．

果汁はその大部分が水であるため，ストレート果汁以外は先ず減容のため濃縮し，貯蔵・輸送して，その後必要に応じて加水して用いる濃縮還元法が広く用いられている．この場合，濃縮法としてはコストの最も安い減圧蒸発法が多用されている．しかしながら，この方法においては果汁香気成分のほとんどは揮発して，蒸発凝縮液側に移行してしまう．そこで，この果汁蒸発濃縮凝縮液を濃縮して天然香気成分の回収を行った．洋梨（ラ・フランス）果汁の蒸発凝縮液についてこれ

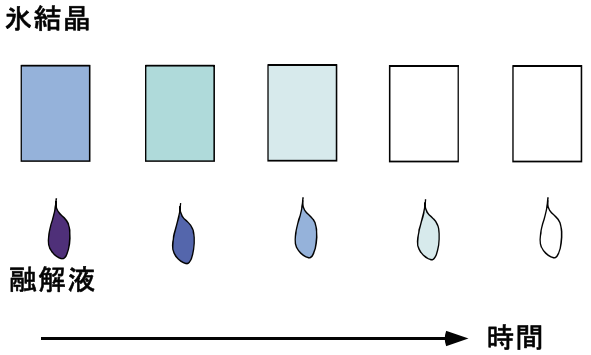


Fig. 3 氷結晶部分融解法による界面前進凍結濃縮法における収率改善の原理

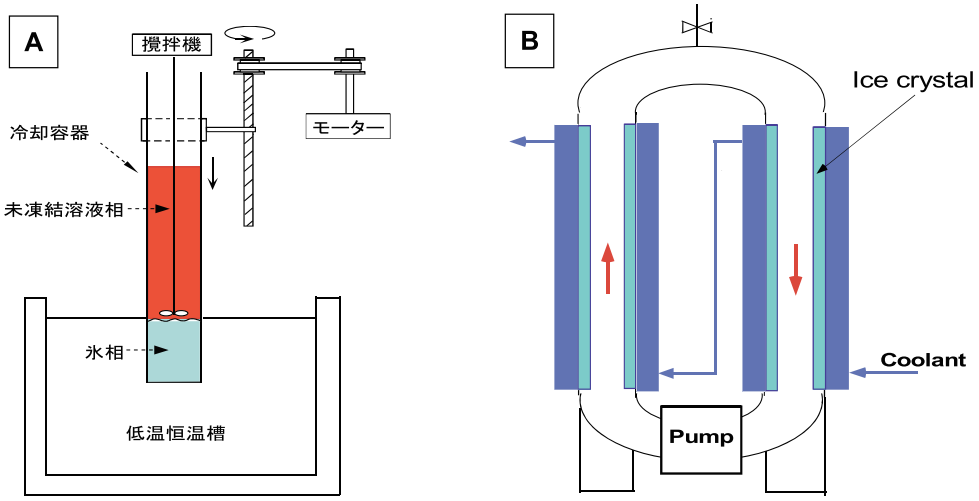


Fig. 2 界面前進凍結濃縮法小型試験装置(A)および循環流壁面冷却方式による界面前進凍結濃縮法のスケールアップ(B)

を試みた結果，Fig. 4 に結果を示すように，香気成分のほとんどは比較的分子量の低いアルコールやエステル類であり，これらを逆浸透濃縮した場合，低分子エステル類などは膜透過などにより損失，濃縮後の香気成分分布は濃縮前と比較して大きく変化したのに対し，界面前進凍結濃縮法による場合，香気成分分布はほとんど変化しない [9]. なお, 同じ濃縮を減圧蒸発法(50℃)で行なった場合，すべての香気成分はほぼ散逸した.

石川県特産品として加賀棒茶があり，これは茶の茎部分を焙煎してほうじ茶としたもので，特徴ある風味により地元では広く愛用されている．これを 3 倍程度界面前進凍結濃縮した結果，Table 1 に示すように，ピロールやピラジンなどの焙煎香が多く含まれており，これらの香気成分分布は濃縮還元後，ほぼ原液組成を回復し，界面前進凍結濃縮によりほとんど変化しない．同様の結果は，緑茶，紅茶，コーヒーなど，他の嗜好性飲料に対しても期待できる.

次に，日本酒濃縮への界面前進濃縮法の適用を試みた [10]．日本酒原酒（アルコール 17.0vol-％）を界面前進凍結濃縮してアルコール濃度を 27.1vol-％まで高め，これをアルコール基準で加水還元して，有機酸分布（Table 2），および香気成分分布（Table 3）の変化を測定した．その結果，いずれの分布も濃縮還元後はほとんど濃縮前原液と変化しておらず，きわめて高品質の濃縮ができていることがわかる．これまでにアルコール飲料の濃縮は専ら蒸留法により行なわれているが，アルコールは有効に濃縮されるものの，その他の成分分布は大きく変化して，濃縮前原酒と濃縮後の蒸

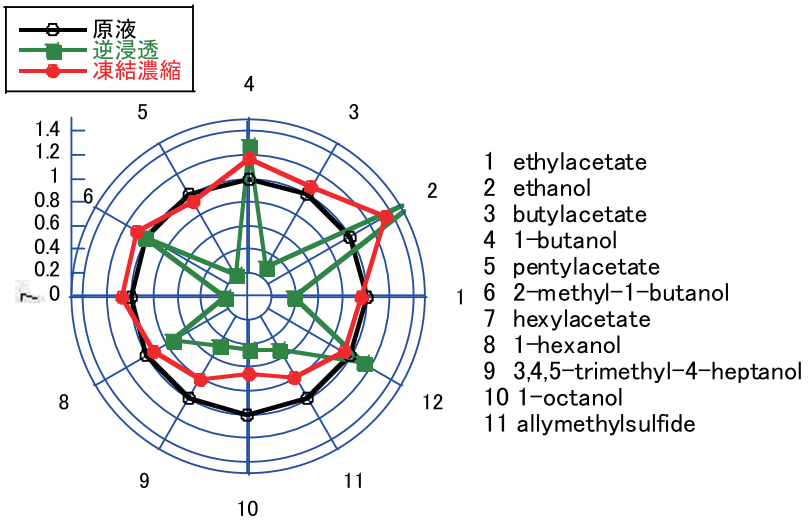


Fig. 4　ラ・フランス蒸発凝縮液の濃縮による香気成分分布プロフィールの変化

Table 1　加賀棒茶の界面前進凍結濃縮による香気成分分布の変化（対原液濃度比）

	濃縮液	氷結晶	濃縮還元液
1 Butanoic acid, methyl ester	1	1	1
2 1H-Pyrrole,1-ethyl	3.15	0	1.11
3 Acetic acid,hexyl ester	3.17	0	1.16
4 Pyrazine, 2,5-dimethyl-	2.81	0	1.16
5 Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl	3.32	0	1.24
6 Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl	3.05	0.282	1.14
7 Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl	2.71	0.382	1.15
8 Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl	2.33	0	1.08
9 1,6-Octadien-3ol,3,7-dimethyl	2.12	0.065	0.89
10 1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde,1-ethyl	3.05	0	1.21
11 Benzenamine,4-methoxy-2-methyl	2.98	0	1.24

Table 2　日本酒原酒の界面前進凍結濃縮における有機酸分布の変化（mg/L）

	ピルビン酸	クエン酸	リンゴ酸	乳酸	ピログルタミン酸	酢酸	コハク酸	合計
日本酒原酒	84	47	320	340	39	85	380	1295
濃縮液	130	80	550	570	64	110	620	2124
濃縮還元液	86	52	360	330	37	90	350	1305
生成氷結晶	58	31	210	220	23	79	230	851

Table 3　日本酒原酒の界面前進凍結濃縮における香気成分分布の変化（mg/L）

	酢酸エチル	n-プロパノール	イソブタノール	酢酸イソアミル	イソアミルアルコール	カプロン酸エチル
日本酒原酒	39	60	37	0.6	98	0.1
濃縮液	102	127	68	1.0	134	0.2
濃縮還元液	38	63	38	0.6	98	0.1
生成氷結晶	16	36	23	0.3	64	0.1

留酒は全く性質の異なったものとなってしまう．これに対して凍結濃縮酒の場合，アルコールのみならず，他の香気成分，さらに糖類やアミノ酸までもが一様に濃縮されるため，これまでには存在しなかった，新しいカテゴリーの濃縮酒の製造が可能となる．実際，この界面前進凍結濃縮日本酒の簡単な官能検査を行なった結果，参加者のほとんど全員から，これまでにない新しいタイプの日本酒として高い評価を得ることができた．

界面前進凍結濃縮法を果汁に適用すれば高品質濃縮製品が得られる．しかしながら，この方法を単純に果汁の濃縮還元に用いることはコスト面での困難を伴う．高品質濃縮果汁を有効利用するために，より付加価値の高い方法として，生菓子や氷菓のトッピング，高品質ジャムなども考えられるが，これを新しいタイプのワイン（果実酒）製造へ応用することを試みた．

アルコール発酵においては，理論的に糖度の約 50％がアルコールに変化する．したがって，ワインとして 10％以上のアルコールを得るためには糖度は 20％以上である必要がある．しかしながら，湿度の高い我が国において生育するブドウは水分が多く，ワイン用としては糖度が不足することが多い．その他の果物においてはさらに糖度が低く，発酵により十分なアルコール濃度を得るためには糖分を添加，すなわち補糖をする必要がある．しかしながら，これらの果汁に界面前進凍結濃縮法を適用すれば，容易に糖度を高めることができる．実際にこれを行った結果を Table 4 に示す．いずれの場合においても糖度を 20％以上またはそれ近くまで濃縮できることがわかる．

Table 4　界面前進凍結濃縮法による果汁の濃縮と糖度の変化

	濃縮前(％)	濃縮後(％)
イチゴ	8.5	21.3
温州ミカン	12.0	21.2
すいか	8.3	30.2
日本ナシ	11.3	26.1
パイナップル	13.4	22.3
ブドウ	18.0	26.0
りんご	13.7	25.5
メロン	10.3	18.3

そこで，このようにして濃縮した果汁を発酵してリンゴワインの製造を試みた [11]．糖度 25.5％まで濃縮したリンゴ果汁を発酵した結果，アルコール濃度は 13.7vol-％とすることができた．天然リンゴ果汁の発酵によるアルコール飲料としてはシードルが知られているが，これは発酵前原液果汁の糖度がそれほど高くないため，アルコール濃度は 5％程度である．これに対して，界面前進凍結濃縮法によればアルコール濃度のはるかに高い，これまでにないリンゴワイン製造が可能となる．さらに，同様な方法により，界面前進凍結濃縮法を適用することによって，ほとんどあらゆる果汁から本格的ワイン製造が可能となることが明らかとなった（Fig. 5）．



Fig. 5　界面前進凍結濃縮法による種々の果汁を用いたワイン製造

4. お　わ　り　に

界面前進凍結濃縮法は液状食品の汎用高品質濃縮技術であり，ここで紹介した方法以外にもいろいろな用途開発が期待される．しかしながら，最終的に実用化プロセスとして成立するためには濃縮コストとそれに伴う付加価値とのバランスが重要になる．そこで，この方法を他の方法と比較した液状食品濃縮の選択法ガイドラインを Fig. 6 に示す．基本的には加熱可能な材料には蒸発法が最も低コストであり，これが不可能な場合，非加熱操作としての逆浸透法に代表される膜濃縮法と凍結濃縮法が競合することとなる．そのような状況の中で，界面前進凍結濃縮法が唯一の選択肢となる場合は十分ありうるであろう．そしてこの技術により，これまでにない高品質高度濃縮食品新素材開発が可能となり，このことが新食品開発や新しい地域資源有効利用などへと発展してゆくことを期待したい．

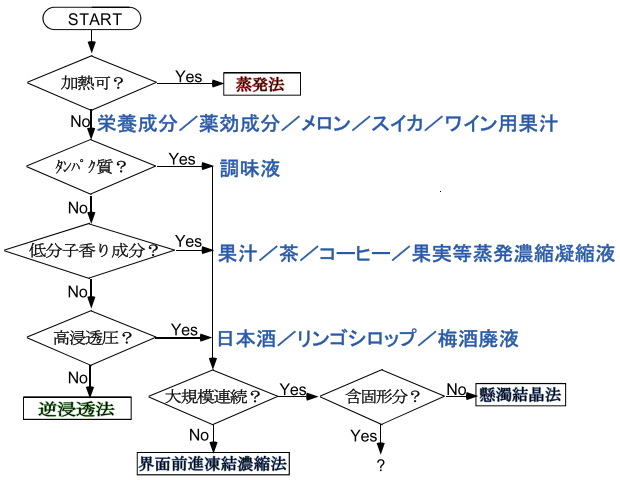


Fig. 6　液状食品濃縮の選択法ガイドライン

謝　　辞

本研究は，農林水産省「新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業」（平成 20 ～ 22 年度），（独）科学技術振興機構「研究成果最適展開支援プログラム（A-Step）」（平成 23 年度），経済産業省「戦略的基盤技術高度化支援事業」（平成 24 ～ 26 年度）による助成を受けた．ここに記して謝意を表する．

引　用　文　献

1) S. S. Deshpande, H. R. Bolin, D. K. Salunkhe; Freeze concentration of fruit juices. Food Technol., **36**, 68–82 (1982).
2) N. J. J. Huige, H. A. C. Thijssen; Production of large crystals by continuous ripening in a stirrer tank. J. Cryst. Growth, **13/14**, 483–487 (1972).
3) L. Liu, O. Miyawaki, K. Nakamura; Progressive freeze-concentration of model liquid food. Food Sci. Technol. Intern. Tokyo, **3**, 348–352, (1997).
4) O. Miyawaki, L. Liu, K. Nakamura; Effective partition constant of solute between solid and liquid phases in progressive freeze-concentration. J. Food Sci., **63**, 756–758 (1998).
5) O. Miyawaki, L. Liu, Y. Shirai, S. Sakashita, K. Kagitani; Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration. J. Food Eng, **69**, 107–113 (2005).
6) O. Miyawaki, S. Kato, K. Watabe; Yield improvement in progressive freeze-concentration by partial melting of ice. J. Food Eng., **108**, 377–382 (2012).
7) 宮脇長人，北野　滋；界面前進凍結濃縮システム．特許第 5656037 (2014).
8) O. Miyawaki, C. Omote, M. Gunathilake, K. Ishisaki, S. Miwa, A. Tagami, S. Kitano; Integrated system of progressive freeze-concentration combined with partial ice melting for yield improvement. J. Food Eng., **184**, 38–43 (2016).
9) M. Gunathilake, K. Shimmura, M. Dozen, O. Miyawaki; Flavor retention in progressive freeze-concentration.for concentration of coffee extract and pear (La France) juice flavor concentrate., Food Sci. Technol. Res., **20**, 547–554 (2014).
10) 宮脇長人，表　千晶，小柳　喬，笹木哲也，武　春美，松田　章，北野　滋；日本酒の界面前進凍結濃縮．日本食品科学工学会誌 , **68**, 98–101 (2017).
11) O. Miyawaki, M. Gunathilake, C. Omote, T. Koyanagi, T. Sasaki, H. Take, A. Matsuda, K. Ishisaki, S. Miwa, S. Kitano; Progressive freeze-concentration of apple juice and its application to produce a new type apple wine. J. Food Eng., **171**, 153–158 (2016).