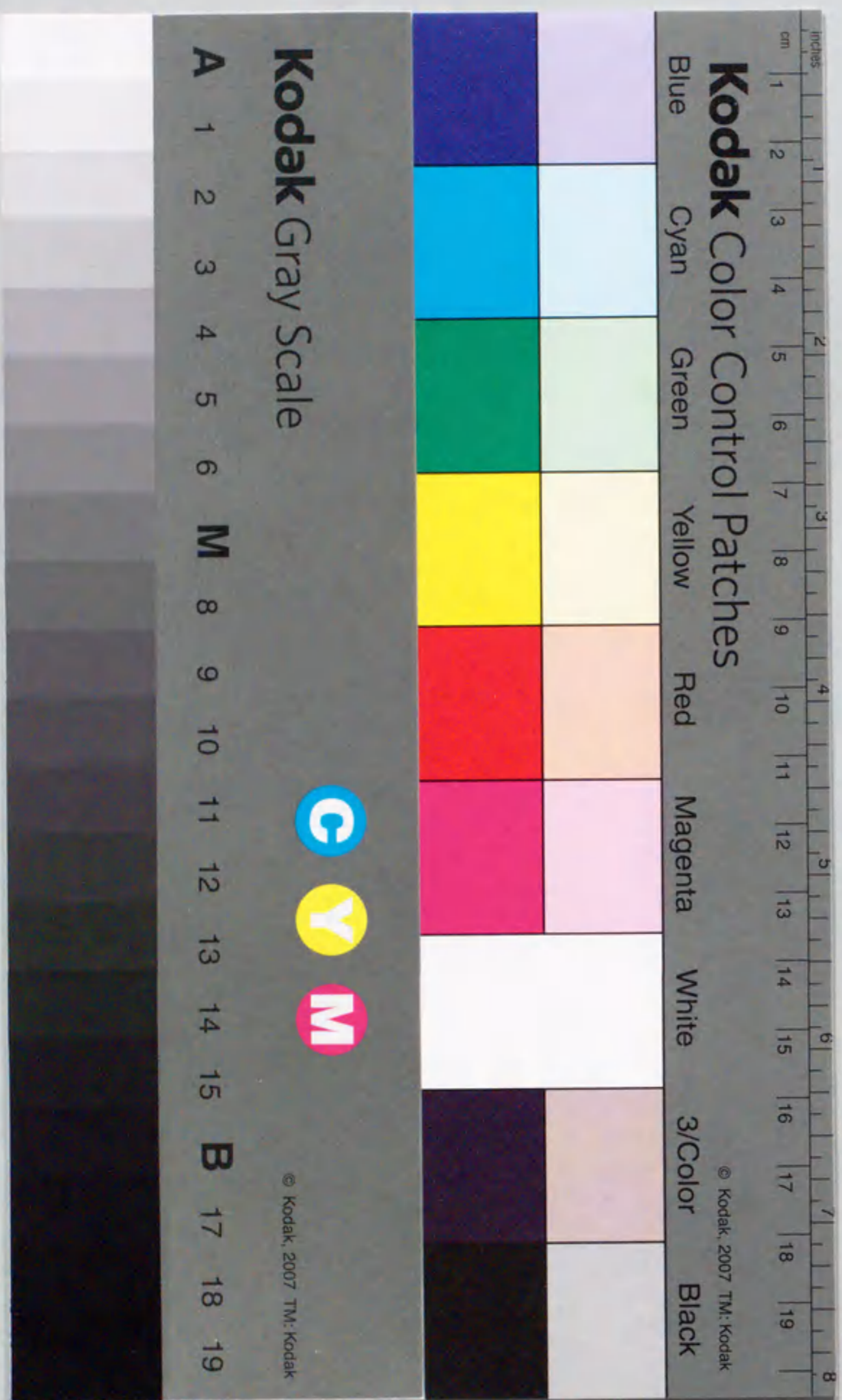


報告番号 乙第 5783 号

野菜・果実ジュースの濃縮プロセスに関する食品工学的研究

早川 喜郎



## 目次

I. 序章	1
II. 野菜および果実ジュースの逆浸透(RO)濃縮に関する研究	4
1. 緒言	4
2. RO濃縮に影響を与えるトマトおよびリンゴジュースの品質特性	8
2-1 トマトジュースの品質特性	8
2-2 リンゴジュースの品質特性	13
3. トマトジュースの1段RO濃縮技術に関する研究	22
3-1 トマトジュースのRO濃縮における技術的課題	22
3-2 RO濃縮システム	22
3-3 RO濃縮プロセス	28
3-4 まとめおよび今後の課題	51
4. 混濁リンゴジュースの1段RO濃縮技術に関する研究	53
4-1 混濁リンゴジュースRO濃縮における技術的課題	53
4-2 RO濃縮システム	53
4-3 RO濃縮プロセス	54
4-4 まとめおよび今後の課題	64
5. トマトジュースRO濃縮における膜装置の殺菌方法に関する研究	67
5-1 緒言	67
5-2 実験方法	69
5-3 実験結果および考察	73
5-4 要約	80
III. 野菜および果実ジュースの高濃度逆浸透(RO)濃縮に関する研究	84
1. 緒言	84
2. トマトジュースの2段RO濃縮技術に関する研究	84
2-1 実験方法	85
2-2 実験結果および考察	88

3. 混濁リンゴジュースの2段RO濃縮技術に関する研究	93
3-1 実験方法	93
3-2 実験結果および考察	95
3-3 まとめおよび今後の課題	97
4. 清澄リンゴジュースの2段RO濃縮技術に関する研究	104
4-1 RO濃縮プロセスの解析方法	104
4-2 実験装置および実験方法	107
4-3 実験結果および考察	109
4-4 まとめおよび今後の課題	120
IV. トマトジュースの凍結濃縮に関する研究	124
1. 緒言	124
2. 凍結濃縮法の原理	124
3. 懸濁結晶法によるトマトジュースの凍結濃縮	126
3-1 懸濁結晶法による凍結濃縮	126
3-2 トマトジュースの凍結濃縮実験	129
3-3 濃縮限界についての考察	143
4. 前進凍結法によるトマトジュースの凍結濃縮	147
4-1 界面前進凍結濃縮	147
4-2 実験方法	148
4-3 実験結果および考察	150
4-4 まとめおよび今後の課題	157
V. 終章	164
謝辞	167

## I. 序章

野菜および果実ジュース製造工程において、濃縮プロセスは、原料の貯蔵・輸送の手段として最も重要なプロセス(技術)である。農産加工業においては、他の業種に比べて製品の品質、コストに及ぼす原料の影響が非常に大きいため、この濃縮技術の優劣が製品の競争力を決定すると言っても過言ではない。事実、原料基地が国内にあった時代には、濃縮技術と貯蔵技術との組み合わせが、また、近年のように原料基地が海外にシフトした時代にあつては、濃縮技術と輸送技術との組み合わせが、農産加工業におけるキーテクノロジーとなっている。野菜ジュースおよび果実ジュースの濃縮法としては、①真空加熱濃縮法(蒸発法)②逆浸透濃縮法(以下RO濃縮法)③凍結濃縮法等があり、それぞれ特徴を有している。この内、現在最も一般的に用いられている方法は、真空加熱濃縮法(蒸発法)であり、大量処理が容易なこと、単位処理量に対する設備コストが安価である等の利点を有している。しかし加熱を伴う方法であるため新鮮なフレーバーの損失、色調の低下等、野菜ジュースおよび果実ジュースの本来有する品質特性を劣化させることになる。一方、RO濃縮法、凍結濃縮法については、高品質の濃縮品が得られるという利点があり、過去さまざまな技術的研究が進められてきている。特にRO濃縮法については、相変化を伴わない濃縮法であるという点から、品質面ばかりでなく濃縮エネルギーコストの面からも注目され、新しい膜の開発、濃縮システムの開発等が、近年積極的に行われている。RO濃縮法は、海水の淡水化を目標として発展してきた技術<sup>1)</sup>であり、その原理は、半透膜に浸透圧以上の圧力を加えることにより、水のみを分離しようとするものである。果実ジュースのRO濃縮については、Mersonらの報文があり、果汁の浸透圧、使用膜特性と果実ジュース成分の変化、処理性能と濃縮限界等について詳細な解析が行われている<sup>2)</sup>。その後、多くの実用化を目標とした研究が進められており、現在においてはいくつかの成果もみられている<sup>3)4)</sup>。野菜加工品の代表的なトマトジュースのRO濃縮については、トマトジュースが他の果実ジュースとは異なる品質特性を有していることや、トマト濃縮品が主にトマトケチ

ャップ等の調味料用原料として利用されてきたため、新鮮なフレーバー等を保持した高品質のものが必要とされなかったという理由により、研究報告は少ないのが現状であるが、最近においては、RO濃縮の低ランニングコストに着目した予備濃縮プロセスへの応用技術、あるいは高品質の還元トマトジュースの製造を目的とした濃縮技術について研究の進展がみられている。しかしながら、RO濃縮法はその濃縮原理から浸透圧以上の操作圧力が必要とされるが、現在開発されているRO膜の耐圧性能から見るとその濃縮限界は、果汁の糖度でいうと%Brixとして30%程度が限界値となる<sup>5)</sup>。

一方、RO濃縮以上に高品質の濃縮品を期待できる凍結濃縮技術については、RO濃縮のような濃縮限界はないため高濃度の濃縮が可能となる。凍結濃縮法で、現在実用化されているのは、懸濁結晶法による濃縮法である。この濃縮法では、非常に分離性能の高い技術が実用化されているが、氷結晶に付着した果汁を洗浄するために粘性の限界値が存在すること、装置コストが高く、また処理能力も低いことから大量かつできるだけ安価なコストで生産することが必要な果実ジュース等の濃縮には、未だ広く実用化されていないのが現状である。

本研究においては、野菜および果実ジュースの高品質濃縮技術であるRO濃縮技術および凍結濃縮技術に関し、トマトジュースおよびリンゴジュースを対象とした適用可能性とその実用化技術に関し研究を行ったので、その研究成果について報告するものである。

(参考文献)

- 1) J.S. Johnson: UCLA-ENG7139., June(1971)
- 2) R.L. Merson and A.I. Morgan: Food Technol., 22, 631(1968)
- 3) 別役仁士: 食品工業, 24, 18(1981)
- 4) 中西祥晃: 「最新の醸造技術」, 日本醸造協会(1985)
- 5) 鍋谷浩司: 食品工業, 12.30, 16-23(1991)

## II. 野菜および果実ジュースの逆浸透(RO)濃縮に関する研究

### 1. 緒言

わが国において、トマト加工品は第二次大戦以前はトマトケチャップを中心に発展し、昭和30年にトマトジュースの生産が開始されるに伴い、その後需要が急速に増加し、現在に至っている。トマト加工品の原料であるトマトは、加工用トマト品種が使用され、いわゆる生食用の品種とは区別されており、それぞれの加工品に適した品種開発が行われている。トマト加工品の種類は、日本農林規格により定められており、そのうち、トマト濃縮品は、「完熟したトマト(赤色のものに限る)を破碎裏ごしして濃縮したもの」と定義されており、トマトピューレーとトマトペーストは無塩可溶性固形分の値で区分されている(トマトピューレーは25%未満、トマトペーストは25%以上)。

世界のトマト加工品製造において用いられている濃縮技術の主流は、現在においてもいわゆる真空加熱濃縮法である。これは、トマト加工品が夏期に集中して生産しなければならないというシーズン性による大量処理工程が必要なこととトマト濃縮品の流通形態が30%Brix 前後の6倍濃縮品であり、現在考えられる他の濃縮技術ではこの濃度までの濃縮が不可能なことによるものである。真空加熱濃縮法においても年々技術的進歩がみられ、現在では、4重効用缶濃縮等の非常に優れた技術が用いられている。しかしながら、その技術の発展の方向は主としてエネルギーコストの低減に向けられており、品質面では、新鮮なフレーバーの揮散、加熱による香味・色調の劣化についてはあまり改善されていない。Table2.1.1 に真空加熱濃縮法とRO濃縮法の比較を示す。RO濃縮は、Fig.2.1.1 に示した基本原理に基づくものである。Fig.2.1.1 に示すように半透膜を介して溶液と水を接触させると、浸透現象により溶液側へ水が移動するが、逆に溶液側に浸透圧以上の圧力をかけることにより、水のみを分離するものである。RO濃縮の研究は Sourirajan らが良質な酢酸セルロース膜を得ることに成功<sup>1)</sup>して以来、主に海水の淡水化技術の研究により発展してきた。その後、食品工業への利用についても研究

Table2.1.1 Comparison between Evaporation and RO concentration of tomato juice

	真空加熱濃縮法(Evaporation)	RO濃縮法
品質	<ul style="list-style-type: none"> <li>加熱されるため</li> <li>a. 加熱臭が生じる</li> <li>b. 色調の劣化が生じる(褐変,リコピンの分解)</li> <li>c. 栄養価の損失</li> <li>新鮮なフレーバーの損失</li> <li>高濃度まで濃縮できる(6倍)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>加熱されないため</li> <li>a. 新鮮なフレーバーが保持できる</li> <li>b. 色調の劣化が生じない</li> <li>c. 栄養価の損失がない</li> <li>浸透圧あるいは粘度のため高濃度まで濃縮できない(4倍程度が限界)</li> </ul>
コスト	<ul style="list-style-type: none"> <li>イニシャルコストが安い(大量処理が容易で、単位処理量に対する設備コストが安い)</li> <li>ランニングコストが高い</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>イニシャルコストが高い</li> <li>相変化がないためランニングコストが安い</li> </ul>
運転	<ul style="list-style-type: none"> <li>長時間の連続運転が可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ファウリングによる膜性能低下、菌的問題により比較的短時間で洗浄の必要がある(膜の耐熱・耐アルカリ性により洗浄条件が制限される)</li> </ul>

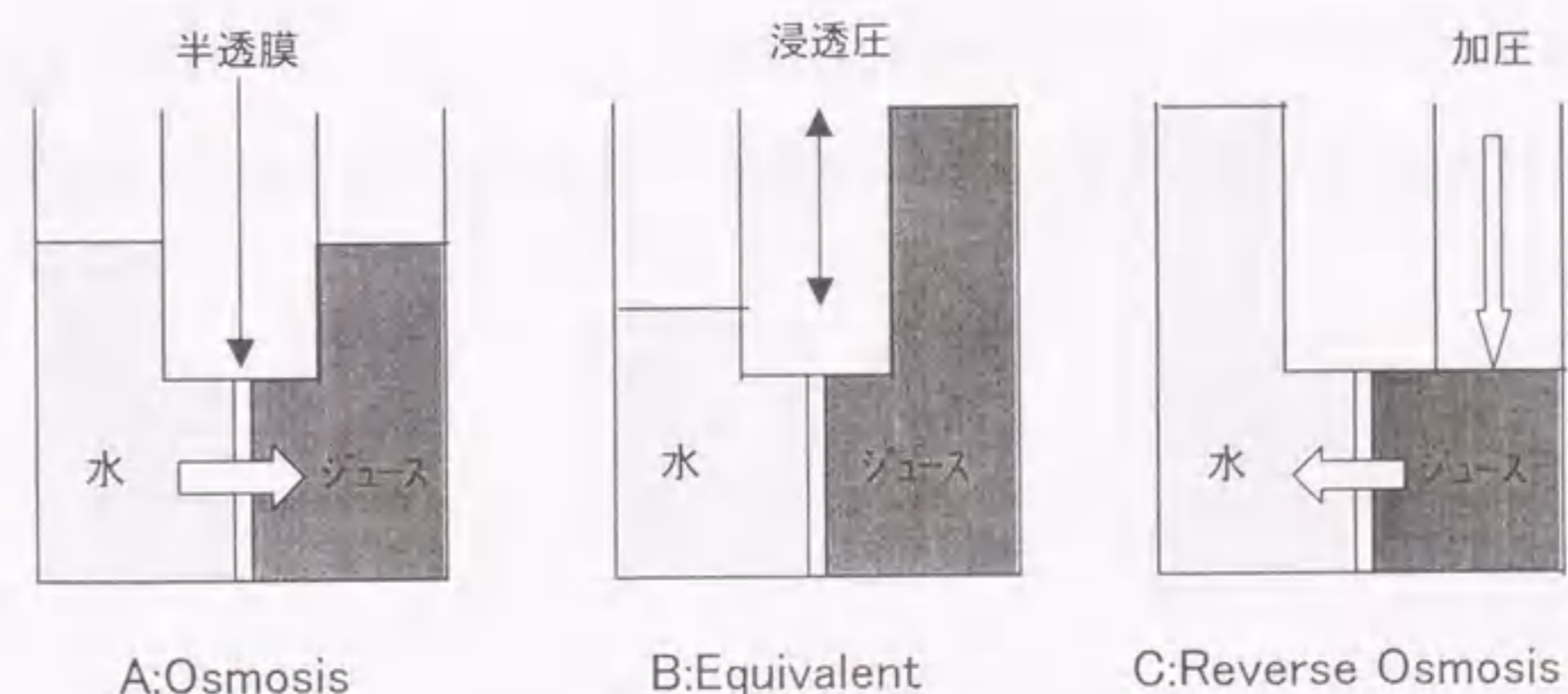


Fig.2.1.1 Principle of RO concentration

が進められ、特に乳業分野においては実用化が最も進んでいる。果汁の濃縮技術への応用については、1968年に Merson らが果汁の濃縮の詳細な実験の報告をしている<sup>2)3)</sup>。その後、研究レベルにおいては、多くの報告が見られているものの、現在においても本格的に実用化している例は非常に少ないといえる。

同様にトマト加工品製造においても未だ実用化されている例は非常に少ないといえる状況である。現状のRO濃縮技術において実用化を図るには Table 2.1.1 に示すRO濃縮のメリットを最大限に活かすことが必要であり、そのメリットとは高品質とランニングコストの安価なことである。前者については高品質の濃縮品を必要とするニーズが必要となる。後者においては、いかにRO膜の水分離能力を高めるかという点と設備コストを低減するかが重要であり、高温域(60°C程度)での研究成果をもとに一部実用化している例がみられる<sup>4)5)</sup>。カゴメ株式会社においてはROの高品質に主に着目し、我が国における消費者の高品質ニーズという社会的背景をもとに10年以上にわたる研究成果を基礎としてコスト的にも見合う技術開発を行い、実用化に至っている。本研究では、トマトジュースおよび混濁リンゴジュースのRO濃縮に関し、それぞれの品質特性を考慮したRO濃縮システムの開発とその周辺技術に関する研究成果をまとめた。

(参考文献)

- 1) S. Souritajan: Reverse osmosis "Reverse osmosis" (1970)
- 2) R.L. Merson and A.I. Morgan: Food Technol., 22, 631 (1968)
- 3) R.L. Merson, et al: Jr, Dechema-Monographien, 63, 179 (1969)
- 4) PCI 社技術資料
- 5) C.A. Merson, et al: Journal of Food Science., 51, 2, 403-407 (1986)

## 2. RO濃縮に影響を与えるトマトおよびリンゴジュースの品質特性

### 2-1 トマトジュースの品質特性

トマト加工品の有する品質特性の中でも特にRO濃縮条件に大きく係わるものは、浸透圧に影響を及ぼす可溶性固形分、圧力損失に影響を及ぼす粘性である。以下各々について説明する。

#### 2-1-1 トマトの可溶性固形分と浸透圧

トマトの可溶性固形分の主要な成分は、糖、有機酸、ペクチン、アミノ酸等である。この内、糖は可溶性固形分の65%を占め、その組成はグルコース、フラクトースの還元糖が主体であり、シュクロースは僅かにしか存在しない。有機酸は、クエン酸及びリンゴ酸が主体であるが、加熱トマトジュースにおいてはピロリドンカルボン酸が第2の主要有機酸となる場合もある<sup>1)</sup>。浸透圧は、この可溶性固形分によって定まり、トマト濃縮品においては、可溶性固形分(以下糖度(%Brix))と浸透圧との関係は Fig.2.2.1 のようになる。Fig.2.2.1 からわかるようにトマト濃縮品の%Brixと浸透圧との関係は、ほぼグルコース溶液と同等である。

#### 2-1-2 トマトの粘性と圧力損失

トマトジュース(濃縮品)の粘性は、トマトの品種あるいは工程の条件により影響されるが、その基本的性質は、非ニュートン流体粘性を示し、また時間依存性のチキソトロピー性も示す。トマト製品の粘性は、一般に下記の式にて表される<sup>2)</sup>。

$$\tau = K \times D^n \quad (2.2.1)$$

但し、 $\tau$ : ずり応力、 $D$ : ずり速度、 $K$ : 定数 (fluid consistency coefficient コンシステンシー指数)、 $n$ : 定数 (flow-behavior index 流体挙動指数) である。

ここで、 $n$ の値は、 $n < 1$  となり、擬塑性流体に属している。またカゴメ株式会社の研究によれば、トマトジュースの粘性においては、降伏値 (yield value) の存在が確認され、いわゆる塑性流体の Casson モデルがよく適合することが明らかとなっている。

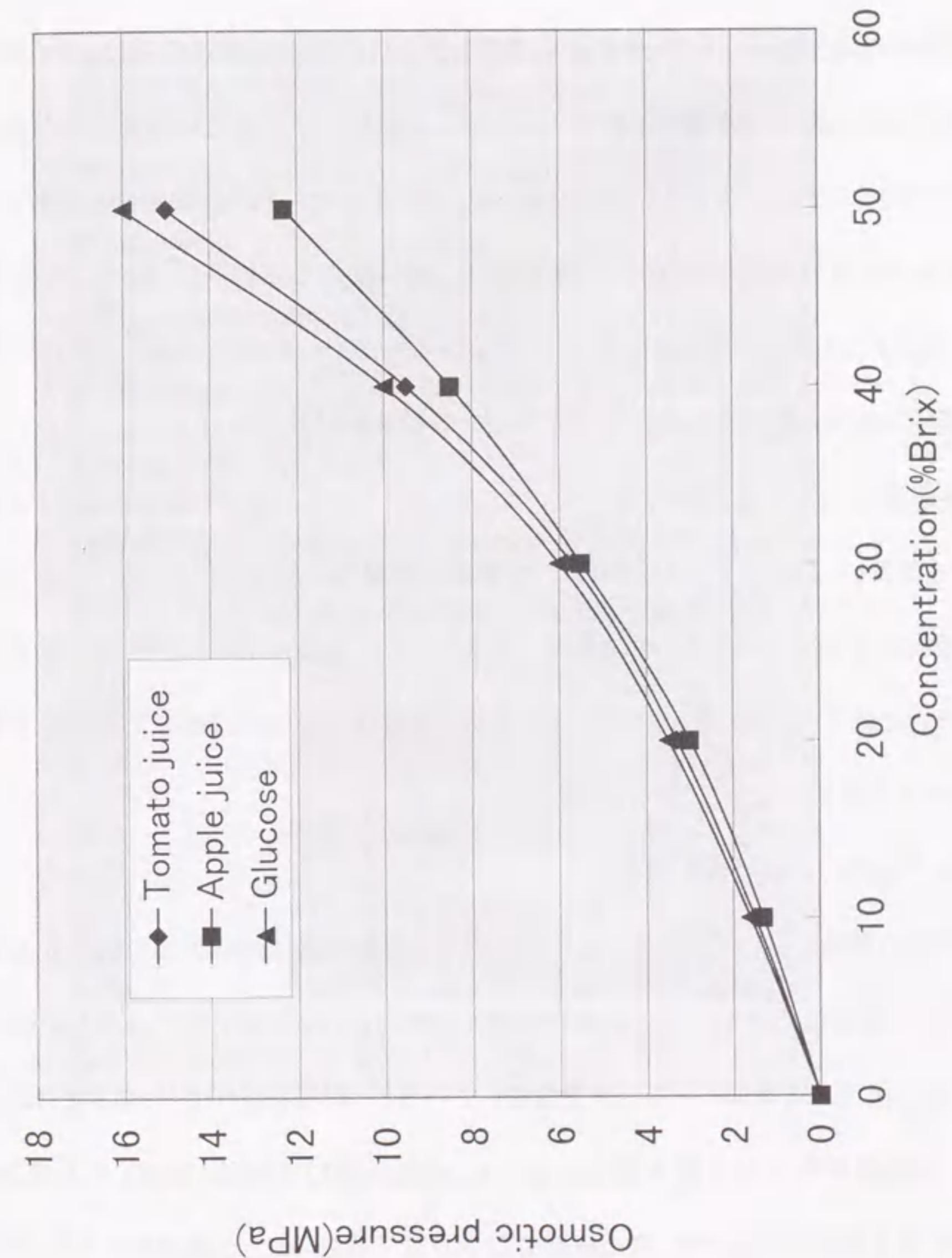


Fig.2.2.1 Relationship between juice concentration(%Brix) and osmotic pressure

また、トマト濃縮品の粘性はトマトの破碎温度により大きく影響され、いわゆるホットブレイク(HB)条件においてはコールドブレイク(CB)条件に比較して著しく粘性が高くなる。破碎温度の条件はトマトに存在しているペクチナーゼによるペクチンの分解程度に影響し、HBはCBに比較してペクチンの残存率が高く、トマト中の粘性寄与成分であるペクチン物質により高粘性のトマト濃縮品の製造が可能となる<sup>3)</sup>。トマト濃縮品の濃度と見掛けの粘度の関係をFig.2.2.2に示したが、両者は指数関係にあり、RO濃縮に影響するモジュール内の圧力損失は高濃度になるにつれて、粘度が指数的に増加していくことがわかる。例えば8%Brixと16%Brixの場合を比較すると16%Brixの見掛け粘度は8%Brixの場合の数倍となり、同一条件でのモジュール内の圧力損失もハーゲンポアズイユの式より数倍となる。したがってトマトジュースのRO濃縮において、高濃度濃縮を行う際にはトマト濃縮品の粘性が律速条件となる場合が多い。

またトマト濃縮品の粘性は温度依存性についても特徴的であり、他の物質に比較すると著しく温度の依存性が低い。Fig.2.2.3に14.4%Brixの濃縮品の見掛け粘度(ずり速度 59.22(1/sec)の場合)の温度変化を示す。Fig.2.2.3をみるとトマト濃縮品は、温度上昇による粘性の低下はシクロース溶液と比較すると極く僅かであり、RO濃縮において、操作温度を高めても圧力損失の影響を低減する効果の少ないことがわかる。

### 2-1-3 ジュース中のパルプ質の効果

通常、果汁のRO濃縮において、果汁に含まれるパルプ質は、膜濃縮の効率を低下させるものと考えられ、RO濃縮前に予め分離、除去される等の操作がおこなわれる<sup>4)</sup>。トマトジュースの場合には、他の果汁とは異なりパルプ質を含有していることが特徴的であり、このパルプ質の混入により、濃縮品の粘性が上昇する。したがって、パルプ質の含有は、前述したようにROモジュール内の圧力損失を増大させ、RO濃縮の効率を低下させることが推測されるが、我々の研究において、一方ではこのパルプ質の含有により、RO濃縮の効率を高めることが確認されている。以下トマトジュースに含有するパルプ質の効果に関する実験結果を示す。

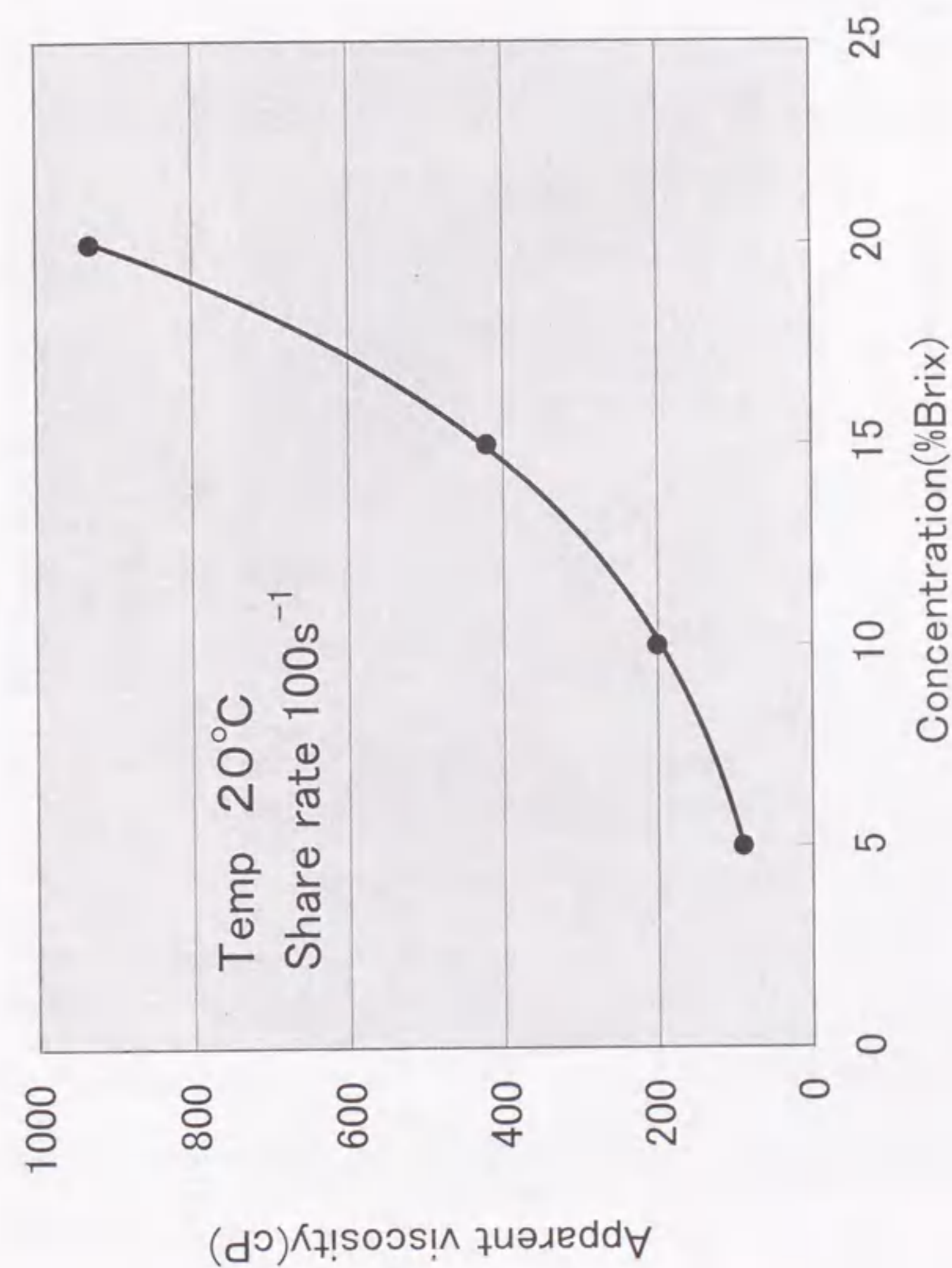


Fig.2.2.2 Relationship between concentration(%Brix) of tomato concentrate and apparent viscosity



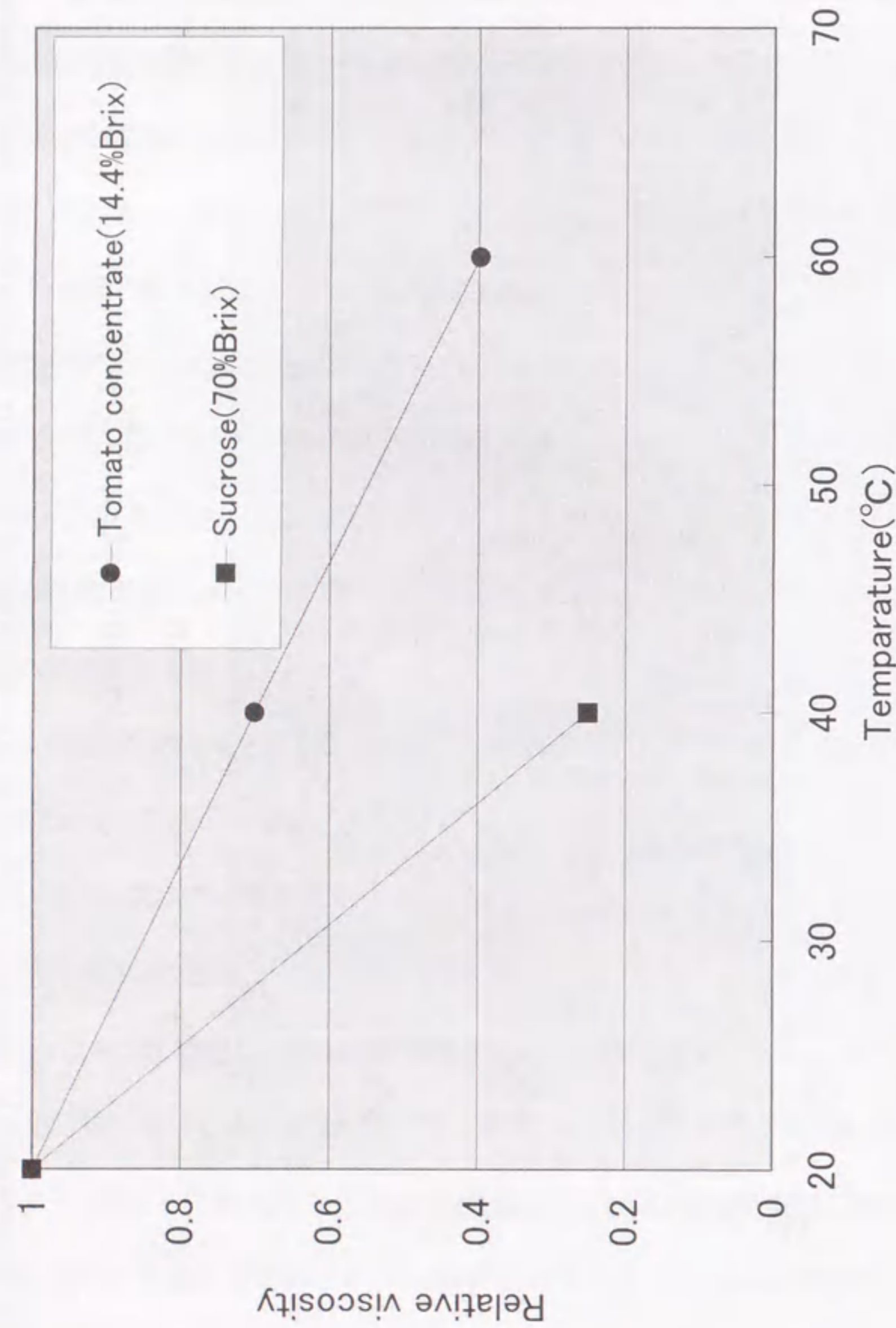


Fig.2.2.3 Change in the viscosity by temperature

### 2-1-3-1 実験方法

カゴメ株式会社富士見工場で製造されたトマトジュースを遠心分離装置(ウエストファリア社製)にて、トマトジュース中のパルプ質を除去した。遠心分離により得られた上澄み液(以下トマト漿液)と沈殿したパルプ質を適当量混合し、3,000rpm、10分間で遠心分離したときの沈殿量(以下 SV%)が0~30%になるように適当量を混合した。こうして調整したトマトジュースを下記の条件にて一段一過式濃縮(Fig.2.2.4)にてRO濃縮を行った。RO濃縮条件は、下記に示す通りである。

(RO濃縮条件)

- ・使用膜:ダイセル化学工業社製チューブラRO膜 DRS-92
- ・膜面積:14.4m<sup>2</sup>
- ・入口圧力:6~7MPa
- ・ジュース温度:20°C
- ・入口流量:300(l/hr)

### 2-1-3-2 実験結果および考察

SV%と透過流束(Flux)との関係を Fig.2.2.5 に示した。SV%の増加により、透過流束の増加が認められた。通常トマトジュースのSV%は、20~30%前後であるため、Fig.2.2.5の結果から、パルプ量の調整をしないトマトジュースであっても、通常含まれているパルプ質により、透過流束増加の効果が得られていることになる。このパルプ質の増加による透過流束増加の効果は、パルプ質による膜面擦洗効果により、通常膜分離に発生する濃度分極の影響が少なくなることによるものと考えられる。

### 2-2 リンゴジュースの品質特性

リンゴジュースには、不溶性の固形分が微細化され混濁した状態の混濁リンゴジュースとこれらの混濁成分を除去した清澄リンゴジュースとがある。我が国においては混濁タイプが主体

- ① Feed juice
- ② Tank
- ③ High pressure pump
- ④ Tubular module
- ⑤ Sponge ball washing equipment
- ⑥ Concentrate
- ⑦ Permeate
- ⑧ Pressure control valve

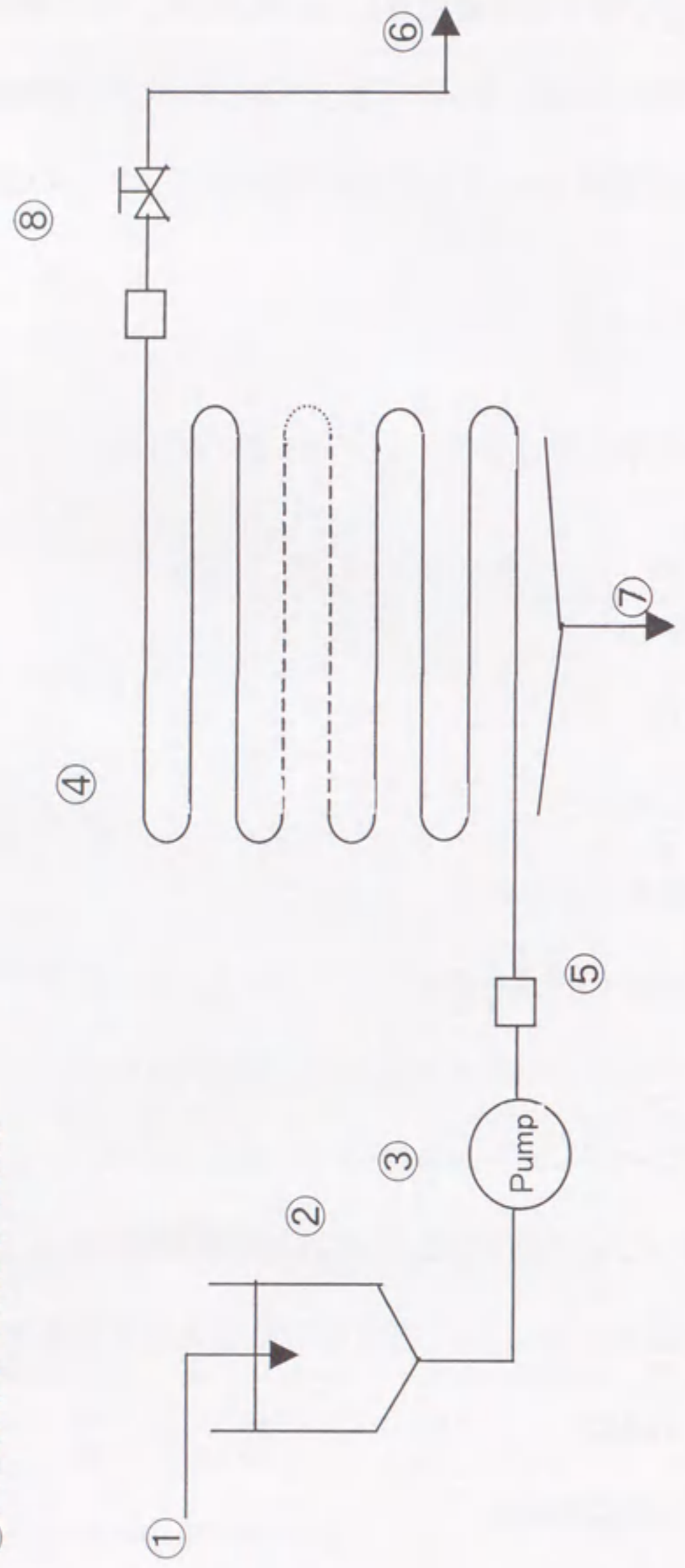


Fig.2.2.4 Reverse osmosis process with the single-pass and single stage system

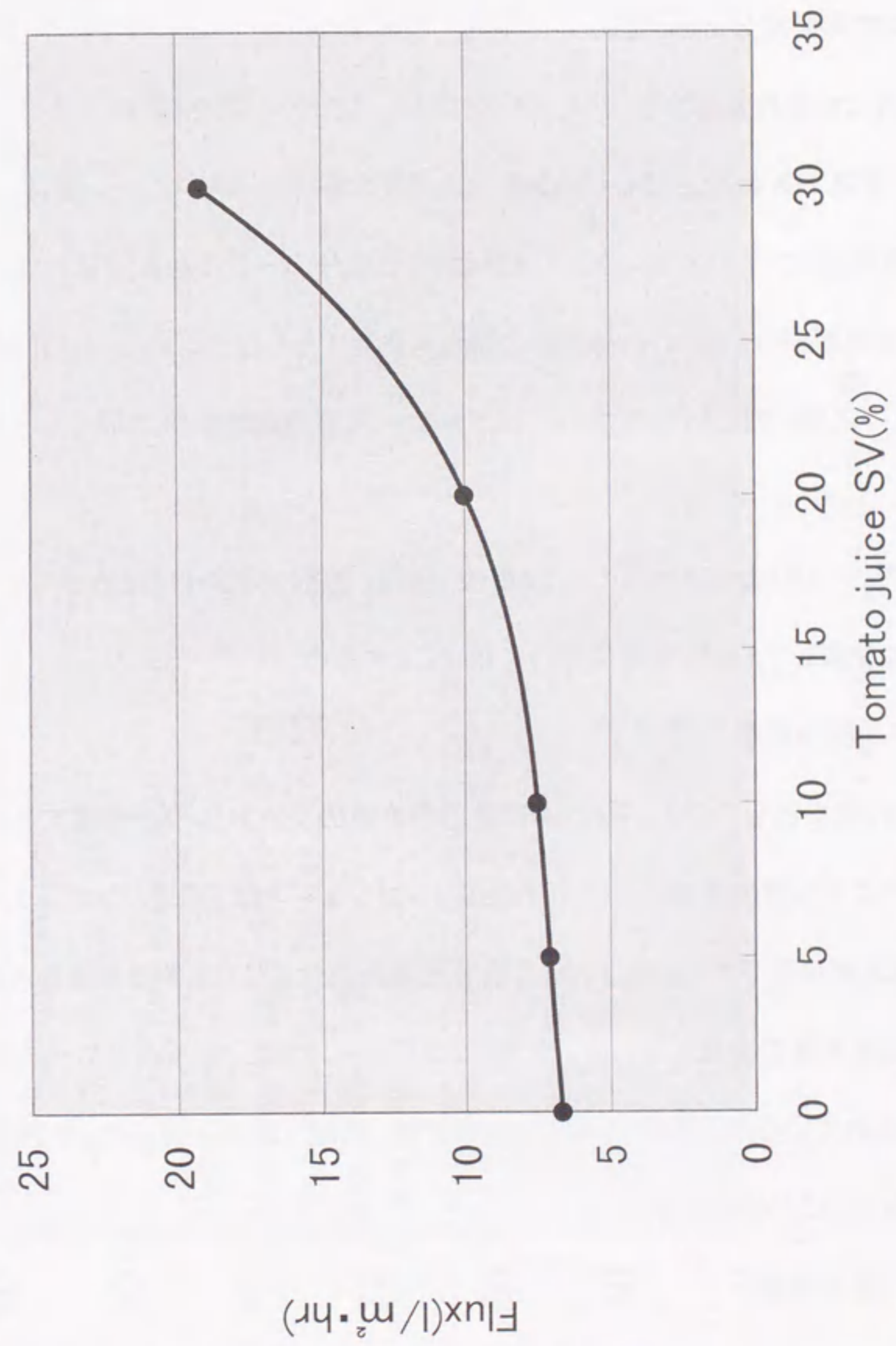


Fig.2.2.5 Change in the flux by SV% of tomato juice

であるが、海外においてはほとんど清澄タイプのリンゴジュースが生産されている。混濁リンゴジュースは、果実を破碎し、搾汁したジュースである。清澄リンゴジュースは、搾汁されたリンゴジュースを酵素処理し、含まれるペクチンを分解後、濾過したジュースである。この濾過工程には近年膜処理技術の一つである限外濾過膜(UF)処理が主体となってきている<sup>5)</sup>。

### 2-2-1 リンゴの可溶成分と浸透圧

リンゴジュースに含まれる可溶成分は、糖、有機酸、ペクチン、アミノ酸等である。この内、糖では還元糖が主体であるが、シュクロースも20%程度の割合を占めている。酸は、リンゴ酸が主体である。酸度はリンゴの品種によって大きく異なる成分の一つである。Fig.2.2.1 にはリンゴジュースの可溶性固形分(%Brix)と浸透圧の関係も併せて示したが、%Brix との関係においては、リンゴジュースもトマトジュースあるいはグルコース溶液との差異はほとんど見られない。

但し、リンゴジュースの%Brix は、11~12前後であり、濃縮倍率からみると(トマトジュース(5%Brix 前後))に比較して2倍以上の浸透圧を示すことになる。

### 2-2-2 ペクチン質の影響

リンゴジュースに含まれるペクチン質は、RO濃縮中の膜のファウリングを促進する成分である。したがって、ペクチン質の多量に含まれる混濁リンゴジュースは、清澄リンゴジュースに比較して著しく透過流束が低下する。Fig.2.2.6 に操作圧力を変化させたときの混濁および清澄リンゴジュースの透過流束の変化を示した。清澄リンゴジュースでは、ほぼグルコース溶液に近い透過流束が得られているが、混濁リンゴジュースでは、明確な差異が見られ、非常に低い透過流束しか得られないことがわかる。

### 2-2-3 パルプ質の効果

以上のように混濁リンゴジュースにおいては、そのペクチン質の影響により低い透過流束しか得られないが、この混濁リンゴジュースにおいても、トマトジュースと同様にパルプ質を増加

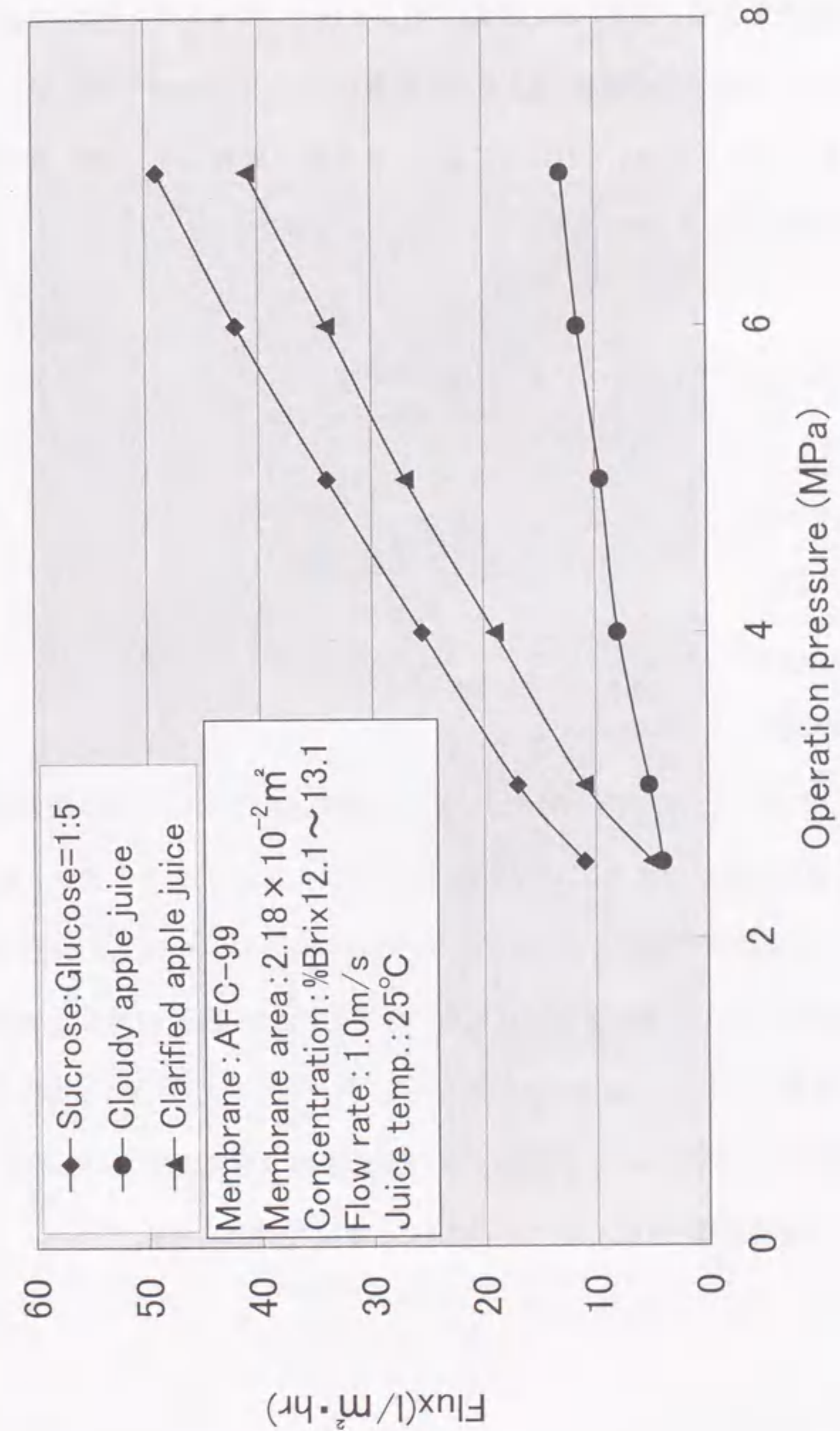


Fig.2.2.6 Relationships between operation pressure and flux on RO concentration of apple juice

することによりRO濃縮の透過流束が向上することを実験で確かめた。

### 2-2-3-1 実験方法

カゴメ株式会社富士見工場で製造された混濁リンゴジュースに搾汁段階で分離されたパルプ質を3,000rpm、10分間で遠心分離したときの沈殿量(以下 SV%)が0~20%になるように適量を混合した。こうして調整したリンゴジュースを下記の条件にて一段一過式濃縮(Fig.2.2.4)にてRO濃縮を行った。RO濃縮条件は、下記に示す通りである。

(RO濃縮条件)

- ・使用膜:ダイセル化学工業社製チューブラRO膜 DRS-92
- ・膜面積:14.4m<sup>2</sup>
- ・入口圧力:6~7MPa
- ・ジュース温度:20°C
- ・入口流量:300(l/hr)

### 2-2-3-2 実験結果および考察

SV%と透過流束との関係をFig.2.2.7に示した。この図から明らかなように、パルプ質の量を増加することにより、透過流束が増加することが確認できる。しかしながら、ある一定以上のパルプ量(SV%)になると、濃縮液の粘性が高くなるため、ROモジュール内の圧力損失が増大し(Fig.2.2.8)、RO濃縮の効率の低下を生じたり、あるいは安定したRO装置の運転が困難となる。最適なパルプ量は、SV%として10~20%程度であると考えられる。このパルプ質による透過流束の増加の効果は、トマトジュースと同様、パルプ質の膜面の擦洗効果により、通常膜分離に発生する濃度分極の影響が少なくなっていることによるものと考えられる。

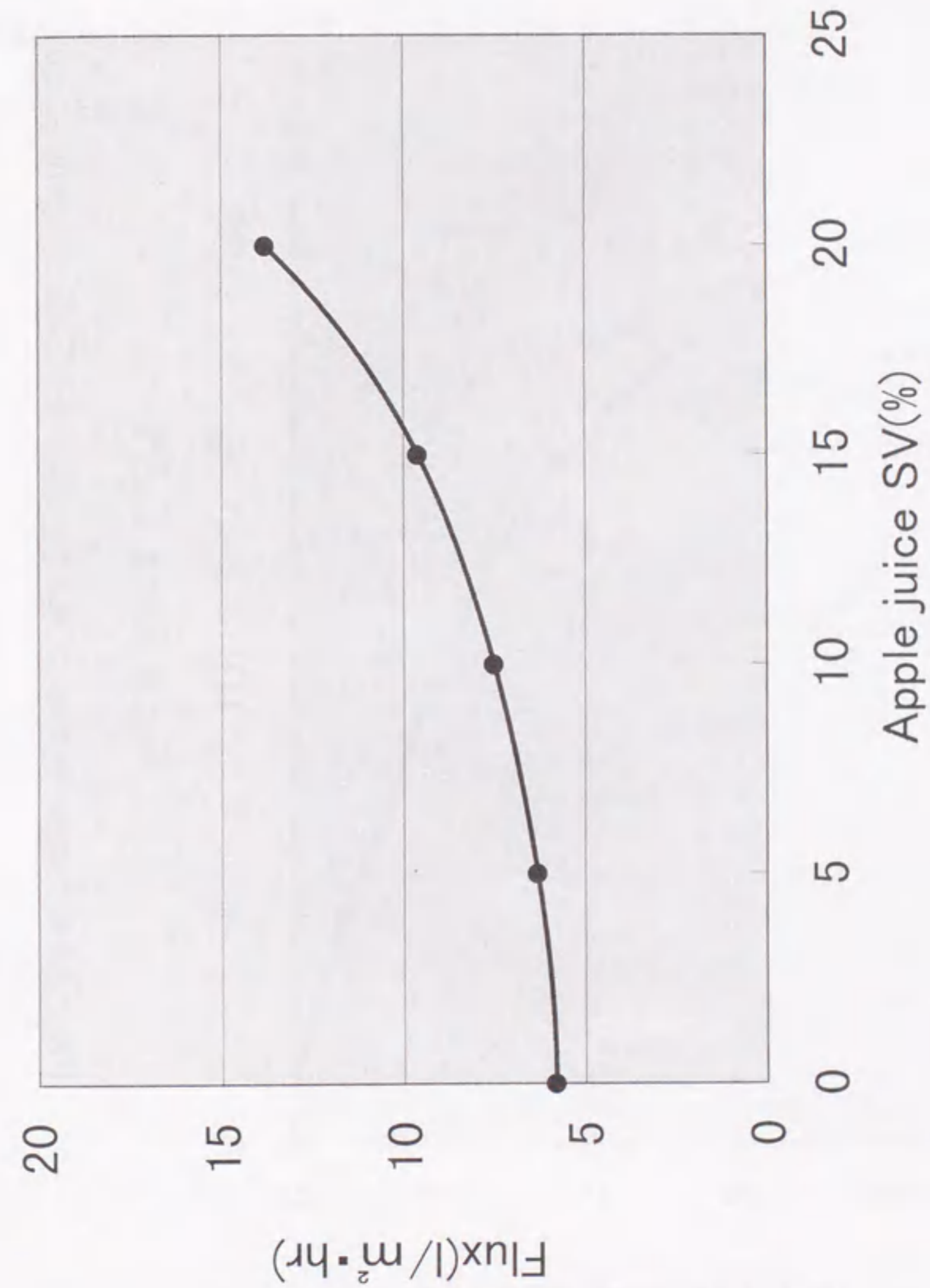


Fig.2.2.7 Change in the flux by SV% of apple juice

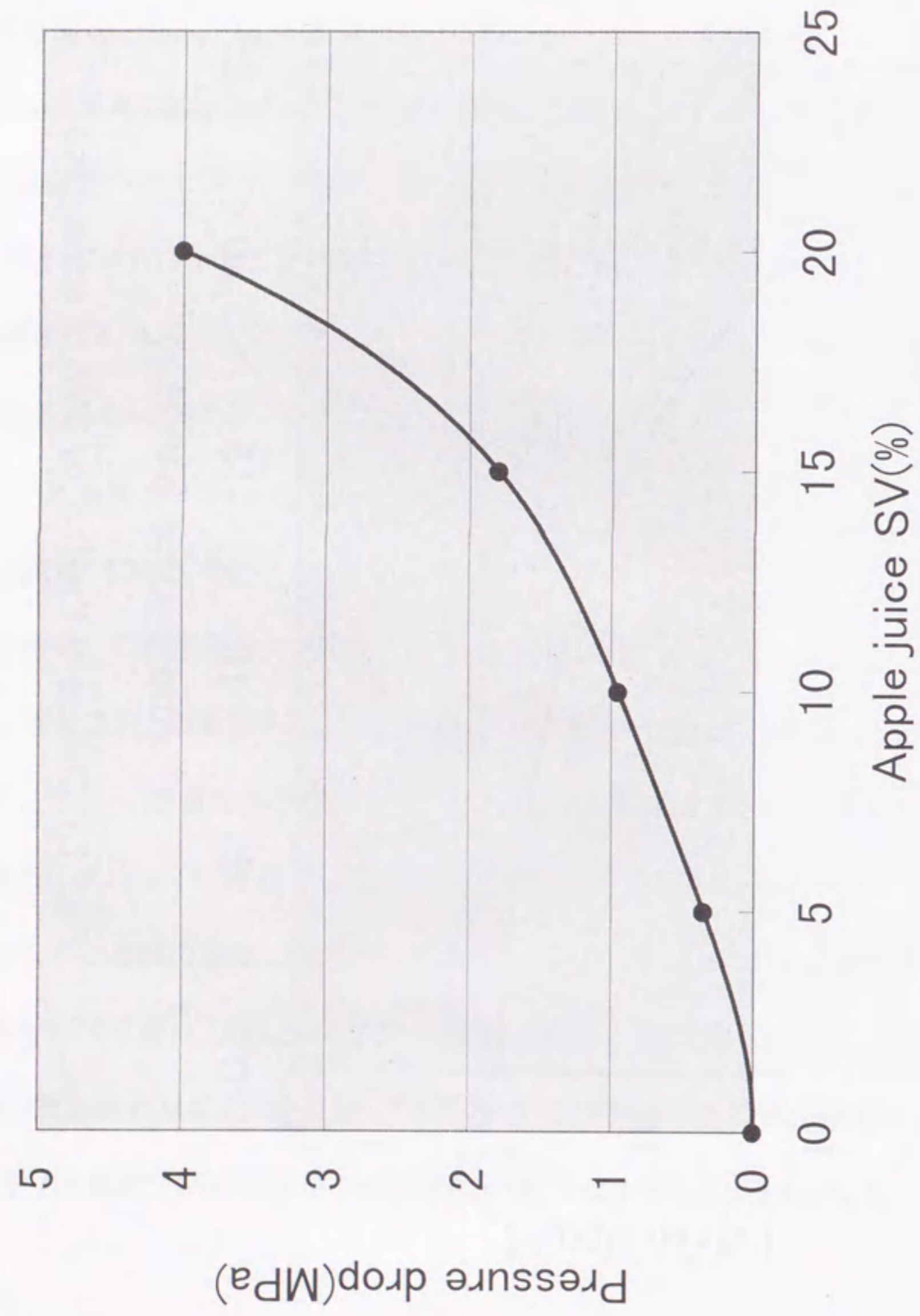


Fig.2.2.8 Change in the pressure drop by SV% of apple juice

(参考文献)

- 1) S.S.Elmilaid, et al: Food Tech., 23, 5, 95 (1969)
- 2) 川崎種一: New Food Industry, 23, 5, 93 (1969)
- 3) 農林水産省 食品総合研究所: 食糧技術普及シリーズ 第9号『トマト加工技術』
- 4) 中西祥晃: 「最新の醸造技術」, 日本醸造協会 (1985)
- 5) PCI 社技術資料

### 3. トマトジュースの1段RO濃縮技術に関する研究

#### 3-1 トマトジュースのRO濃縮における技術的課題

RO濃縮の特性から見たトマトジュースのRO濃縮における基本的な技術的課題は、以下の3点にまとめられる。

- ① 果汁の浸透圧が高い
- ② 濃度分極による膜面の濃度上昇
- ③ 粘度が高い

RO膜の水透過量は一般的に次式にて表される<sup>1)</sup>。

$$J_v = L_p \times (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2.3.1)$$

但し、 $J_v$ :透過流束、 $L_p$ :純水透過係数、 $\Delta P$ :圧力差、 $\Delta \pi$ :浸透圧差

この式から明らかなように上記の①、②については $\Delta \pi$ を大きくする方向に働き、③については $\Delta P$ の値を減少させる方向に働くことになる。いずれにしても果汁のもつ品質特性は、RO濃縮において水透過量を減少させる方向に働くものである。特にトマトジュースについては、トマト由来のパルプ質を多量に含むため、濃縮度が上昇するにつれて③の粘度の影響が無視できなくなる。

その他の技術的な課題としては、膜面の汚れ(ファウリング)による透過流束の経時的減少、膜の耐熱性、耐薬剤性から由来する膜装置内の衛生(微生物)等の問題がある。このように、トマトジュースなどの果汁のRO濃縮においては、これらの技術的課題をいかにして解決できるかが成功の鍵を握っていると言える。

#### 3-2 RO濃縮システム

##### 3-2-1 使用膜・膜モジュールの選定

高阻止率のRO膜として市販されている膜材質は、酢酸セルロース膜(以下CA膜)とポリアミド系膜の2種類である。構造としては、CA膜では非対称膜、ポリアミド系膜では、複合膜となっ

ている。RO膜が開発された当時は、CA膜が主体であったが、現在では、より膜透過性能、耐熱性、耐薬剤性の高い複合膜へと移行しつつある。RO濃縮の研究を開始した当時においては、分離能力、価格、実用化例等からCA膜しかなく、このCA膜を用いてトマトジュースのRO濃縮の研究を進めてきた。Table2.3.1 にダイセル化学工業社製のRO膜の仕様と主な成分分離率のデータを示す。また併せてTable2.3.2にPCI社(Patterson Candy International社)製のポリアミド系複合膜の膜仕様および成分分離率のデータを示した。CA膜は親水性膜であるため、果汁のフレーバー成分が透過し易いが、ポリアミド系複合膜は、疎水性膜であるため、フレーバー成分等の揮発性の高い成分の阻止率も非常に高い性質を有している。

Table2.3.1 のように食塩阻止率が高くなれば成分の阻止率も高くなり、透過液側に逃げる成分も少なくなる。しかし、食塩阻止率の高い膜は、透過流束も低下するため濃縮効率は、低下することになる。トマトジュースの場合は、食塩阻止率90%以上の膜であれば、主要な成分(糖質)の透過はないため、食塩阻止率90%以上で透過流束の高い膜を選定することが必要になる。

CA膜の仕様は、使用pH範囲が3~8、温度は60°C以下であることが必要であり、食品工業において一般的に用いられているアルカリあるいは熱水等の洗浄方法を用いることはできないため、実用上の問題点の1つとなっている。ポリアミド系膜は、使用pH範囲が3~11、温度は70°C以下であり、CA膜に比較すると高い耐薬剤性、耐熱性を有しているが、通常食品工程で洗浄・殺菌等に使用されているアルカリあるいは熱水等の使用には限界がある。

膜モジュールの形状には、プレート型、スパイラル型、チューブラ型などのタイプがあるが、トマトジュースにはパルプ質が多く含まれ粘性が高いため、チューブラ型が最適である。

##### 3-2-2 RO濃縮装置の選定

RO濃縮装置(濃縮方式)としては、一般的には循環方式か一過式濃縮方式が用いられている(Fig.2.3.1)。循環方式は、濃縮効率を高めるために線速度を増加する必要があるシステムに

Table2.3.1 Specifications of RO membrane (CA membrane)

1) Specifications of use

Membrane	DRS-92 (Daicel)
NaCl Rejection *1	92%
pH range	3~8
Temperature	<60°C
Pressure range	<70kg/cm <sup>2</sup>
Free chloride	<1.0ppm

\*1:NaCl1500ppm,40kg/cm<sup>2</sup>

2) Water flux and Rejection performance

膜種類	水透過流束 (l/m <sup>2</sup> ·hr)	成分阻止率 (%)			
		0.35%食塩水	1%ブドウ糖液	1%シヨ糖液	トマト糖質
DRS-97	37.5	96~98	>99.9	>99.8	100
DRS-90	87.5	86~94	99	99.5	100
DRS-70	146	60~80	90	99	98

Table2.3.2 Specifications of RO membrane (Polyamide composite membrane)

1) Specifications of use

Membrane	AFC-99(PCI)
NaCl Rejection	99%
Flux *1	40~60(l/m <sup>2</sup> ·hr)
pH range	3~11
Temperature	<70°C
Pressure range	<80kg/cm <sup>2</sup>
Free chloride	0

\*1:NaCl3500ppm,40kg/cm<sup>2</sup>

2) Water flux and Rejection performance

膜種類	水透過流束 (l/m <sup>2</sup> ·hr)	成分阻止率 (%)			
		0.35%食塩水	1%ブドウ糖液	1%シヨ糖液	トマト糖質
AFC-99	40~60	>99	>99.9	>99.8	100
AFC-80		>80			
AFC-30		>30			

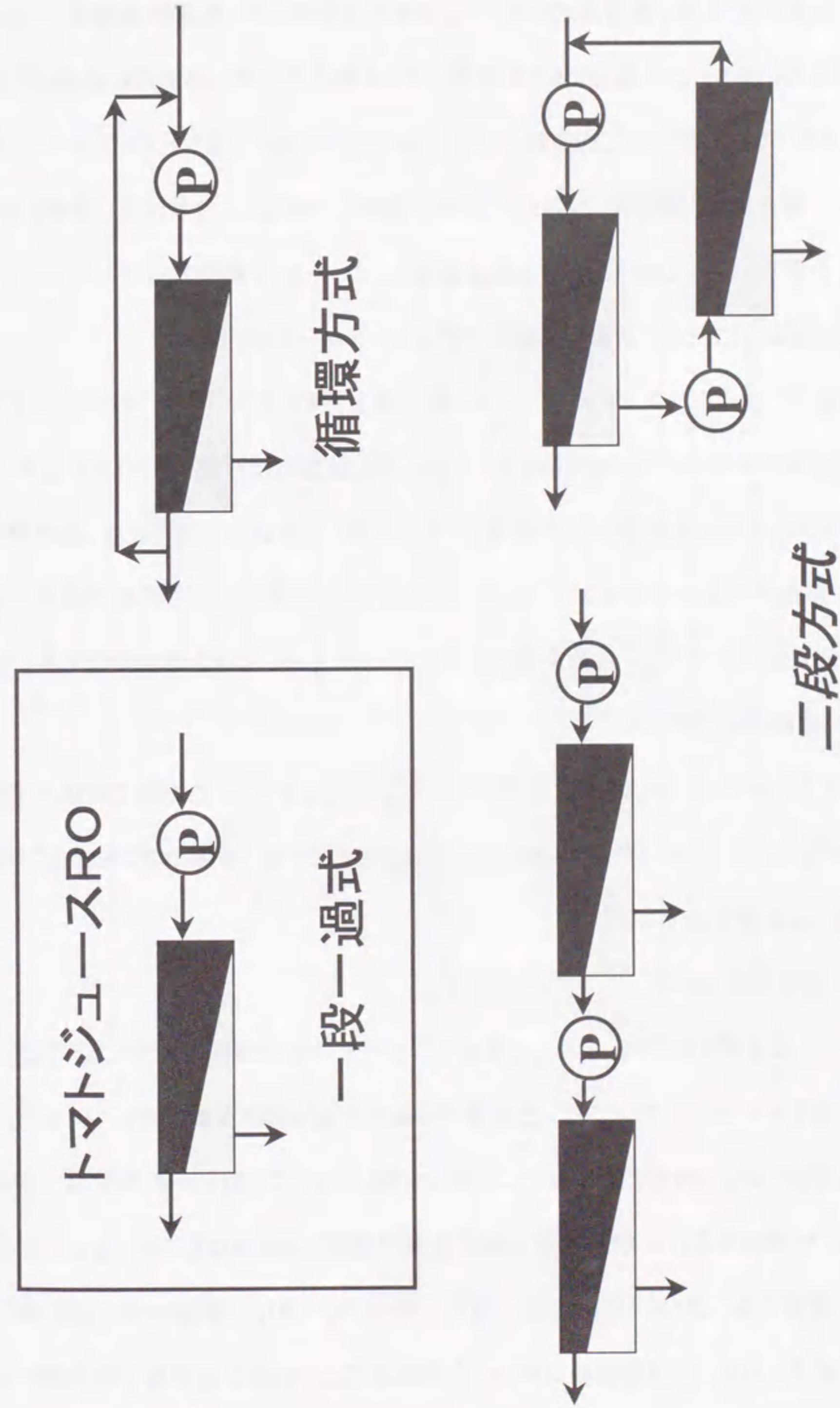


Fig.2.3.1 Types of RO concentration system

において通常使用される。トマトジュースのように高粘性の対象物であっても、低濃度の濃縮の場合(10%Brix 未満程度)には、循環方式を用いることが可能であるが、高濃度濃縮を行う場合には、循環方式を用いることは困難となる。高濃度になると高圧ポンプへの原液の供給がスムーズに行うことができないため安定した運転ができなくなるためである。またトマトジュースを循環方式で濃縮した場合には、調圧弁によりパルプ質の微細化が発生し、性状に変化をきたすことがある。以上の点よりトマトジュースのRO濃縮装置として、一過式濃縮方式で、かつシステムのシンプル化を図るため一段で高濃度濃縮ができるシステムを開発した。

RO濃縮装置は、高圧ポンプ、ROモジュール、調圧弁より構成されており、洗浄用としてスポンジボール洗浄装置が取り付けられている(Fig.2.2.4)。また装置は微生物制御の点からポンプ、配管のデッドスペースを極力少なくするサニタリー性を配慮した設計が必要である。膜装置では一般にポンプ停止時あるいは保管時においてモジュール内が負圧になる現象が発生するので、膜の破損防止のためモジュール最上部にエアリーク弁を取り付けるのが安全である。

### 3-2-3 RO濃縮製造プロセス

RO濃縮を含めたトマトジュースのRO濃縮プロセスは、大きく分けて、前処理プロセス、RO濃縮プロセス、後処理プロセスの3つのプロセスにより構成されている。全体のプロセスをフローシートにして示すとFig.2.3.2 のようになる。

#### 3-2-3-1 前処理プロセス

前処理プロセスは通常のトマトを搾汁する工程とジュースの加熱殺菌の工程に分けられる。農産加工品であるトマトジュース中には、土壌等から由来する細菌が多数存在している。しかもトマトジュースはpH が4.2前後と他の果汁に比較して高い。またRO膜はその耐熱性の限界から60°C以下という細菌あるいはカビ・酵母の増殖範囲で運転しなければならない、著しくRO濃縮装置内で菌が増殖する。したがって前処理工程では予めジュース中の菌数をできる限り減少させておくことが必要となる。加熱殺菌の条件は、生菌数が検出されない必要最小限の条件設定



Fig.2.3.2 RO concentration process of tomato juice



が必要であり、105°C、60秒程度の条件を採用している。殺菌されたトマトジュースは、RO濃縮の運転温度まで冷却し、RO濃縮プロセスに送液される。

### 3-2-3-2 RO濃縮プロセス

RO濃縮では、前述したように搾汁したトマトジュースをチューブラ型のRO膜により、所定の濃度まで濃縮を行う。ここでの具体的なRO濃縮条件については、3-3にて詳細に記述する。

### 3-2-3-3 後処理プロセス

後処理プロセスでは、RO濃縮された濃縮品を加熱殺菌し、その後適当な容器に充填する。この場合加熱殺菌前の濃縮品にはRO装置内で増殖した菌が生存しているため、充填後の保管条件に従った加熱殺菌条件の設定が必要である。RO装置内にて増殖する菌は既に前処理プロセスにおいて耐熱性の強い菌は死滅させているので、比較的耐熱性の弱い二次汚染菌であり、カビ・酵母・乳酸菌が主体である。これらの二次汚染菌の耐熱性を測定した結果、60°CでのD値は15秒、Z値は6.6°Cであった(この条件設定の詳細については、II-5にて詳細に記述する)。濃縮品の保存条件は、高品質というRO濃縮の利点を活かすためには、品質低下を出来る限り少なくすることが望まれ、冷蔵あるいは冷凍での保管が最適である。

## 3-3 RO濃縮プロセス

### 3-3-1 RO濃縮条件

前処理工程より送られたトマトジュースは、RO濃縮装置にて濃縮される。RO濃縮プロセスにおいては、最適な濃縮条件で濃縮されることが必要である。具体的なRO濃縮条件のパラメータとしては、①圧力、②温度、③膜面積、④流量、⑤供給ジュース性状の5つの条件が挙げられ、これらの条件は相互に関連している。以下これらの条件についてどのように最適な条件を設定するかについて検討する。

#### 3-3-1-1 圧力

圧力を出来るだけ高くすれば、 $\Delta P$ ((2.3.1)式)を増加することができるため、透過流束を高めることが可能となる。しかし、膜および装置(特にシール部)の耐圧限界より常用の圧力は定まり、ダイセル化学工業社製の内圧式チューブラモジュール(内径1.45cm、使用膜:セルロースアセテート逆浸透膜)の場合には限界圧力が70kg/cm<sup>2</sup>であるので常用の圧力は60kg/cm<sup>2</sup>程度で行うのが良い。高い圧力ほど透過流束を高めることは当然であるが、逆に高い圧力の場合には濃度分極現象が起こりやすく、また膜の汚れ(ファウリング)も増加する方向となるため、RO濃縮においては、所定の濃度が得られるならば、なるべく低い操作圧力で運転することが望ましいと言える。

#### 3-3-1-2 温度

供給ジュースの温度は、膜の耐熱性、濃縮品の品質等からみて60°C以下に設定することが必要となる。供給ジュースの温度による影響は透過流束の差に表れ通常温度が1°C上昇すると透過流束は約2.0~2.5%増加する。これは、温度による水の粘性の差によるものであり、温度が高いほど粘性が低くなることによるものである。RO膜の透過流束の増加は濃縮効率(単位処理当たりの必要膜面積)の増加につながる。しかし品質的には温度を上昇することにより、透過液側に逃げる成分量も増加するため品質の保持という面から判断すると、濃縮効率が大きく低下しない範囲で出来るかぎり低温にておこなうことが望ましい。

トマトジュースのRO濃縮においては、チューブラ型モジュールでしかも一段一過式濃縮を用いるため、モジュール全長が長くなる点とモジュール内を流れる線速が低い点により、ジュース供給温度が高くても、モジュール出口では外気温に等しくなってしまう。これは、CA膜のモジュールが、一本一本独立した形態による点が大きく影響している。Fig.2.3.3 にモジュール入口からの長さによる温度変化を示したが、供給温度が40°Cであってもモジュール入口から約200mのところでは外気温に等しくなることがわかる。この場合供給ジュースの温度20°Cと40°Cの場合のモジュール全体透過流束を比較すると、その差異は約5%程度とわずかな差となる。

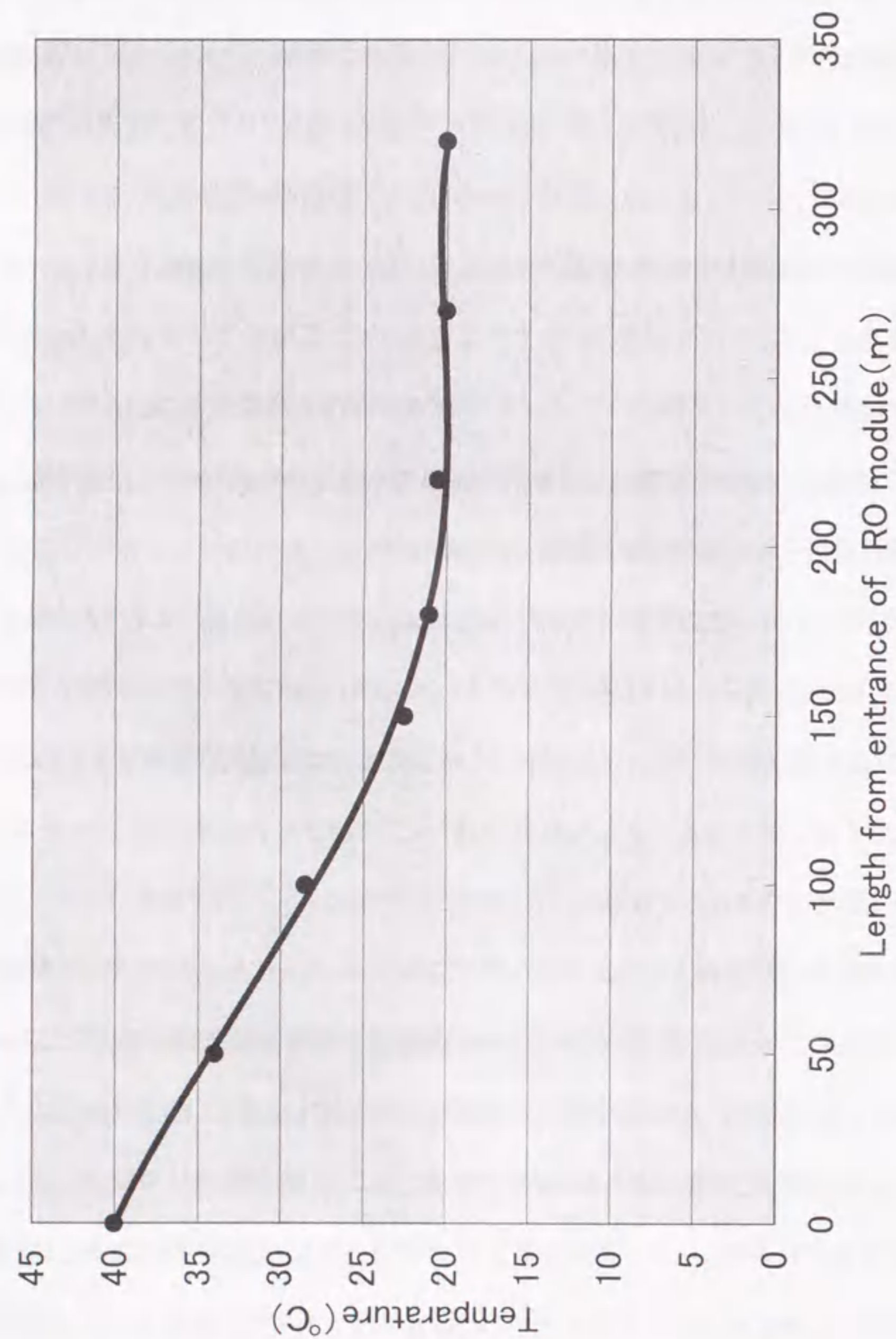


Fig.2.3.3 Change in temperature from entrance of RO module

以上の点からモジュール全体を保温するというような手段を講じない限り供給ジュースの温度による濃縮効率の差は小さいものと考えることができる。またRO装置内の微生物汚染の点からいっても、なるべく低温にて運転することが望ましい。

但し、現在のモジュールは、複数本のモジュールが一本のベッセルに収められた集合モジュール形態となっているため、供給されたジュースの温度は、それほど低下しないで、出口側から排出される。

### 3-3-1-3 膜面積

膜面積は希望する濃縮倍率により適宜選択することができるが、この際留意しなければならない点は、①モジュールでの圧力損失、②ファウリングによる膜性能の低下である。①の圧力損失は一段一過式濃縮において定常状態にて安定して運転するためには $40\text{kg/cm}^2$ 以下(理想的には $30\text{kg/cm}^2$ 以下)であることが必要である。もし、これ以上の圧力損失になった場合は過濃縮によるモジュールの詰まり、濃縮倍率のバラツキ、入口圧力の増加によるモジュール部の漏れ等の発生する危険性がある。装置的には、圧力調整バルブでの圧力コントロールが困難となり、一定濃度に管理することが困難となる。②の膜性能の低下については、運転が短時間であれば問題ないが長時間の運転の場合には膜内面の汚れ(ファウリング)により膜性能が低下していくため、運転初期においてはかなり余裕をもてる膜面積に設定しなければならない。つまり運転終了時において操作圧力上限値以下となるような膜面積の設定が必要である。Fig.2.3.4 に運転初期および終了時のモジュール内%Brix の変化をモデル的に示した。モジュールの出口は同一の%Brix となっているが、初期においてはモジュール前半部分で%Brix の上昇がみられるが、終了時にはモジュール後半部分での%Brix の上昇がみられる。これはモジュール前半部分での膜ファウリングによる透過流束の低下によるものであり、連続運転時間の経過に伴って、モジュールの後半部分からの透過流量が増加していくためである。

### 3-3-1-4 流量

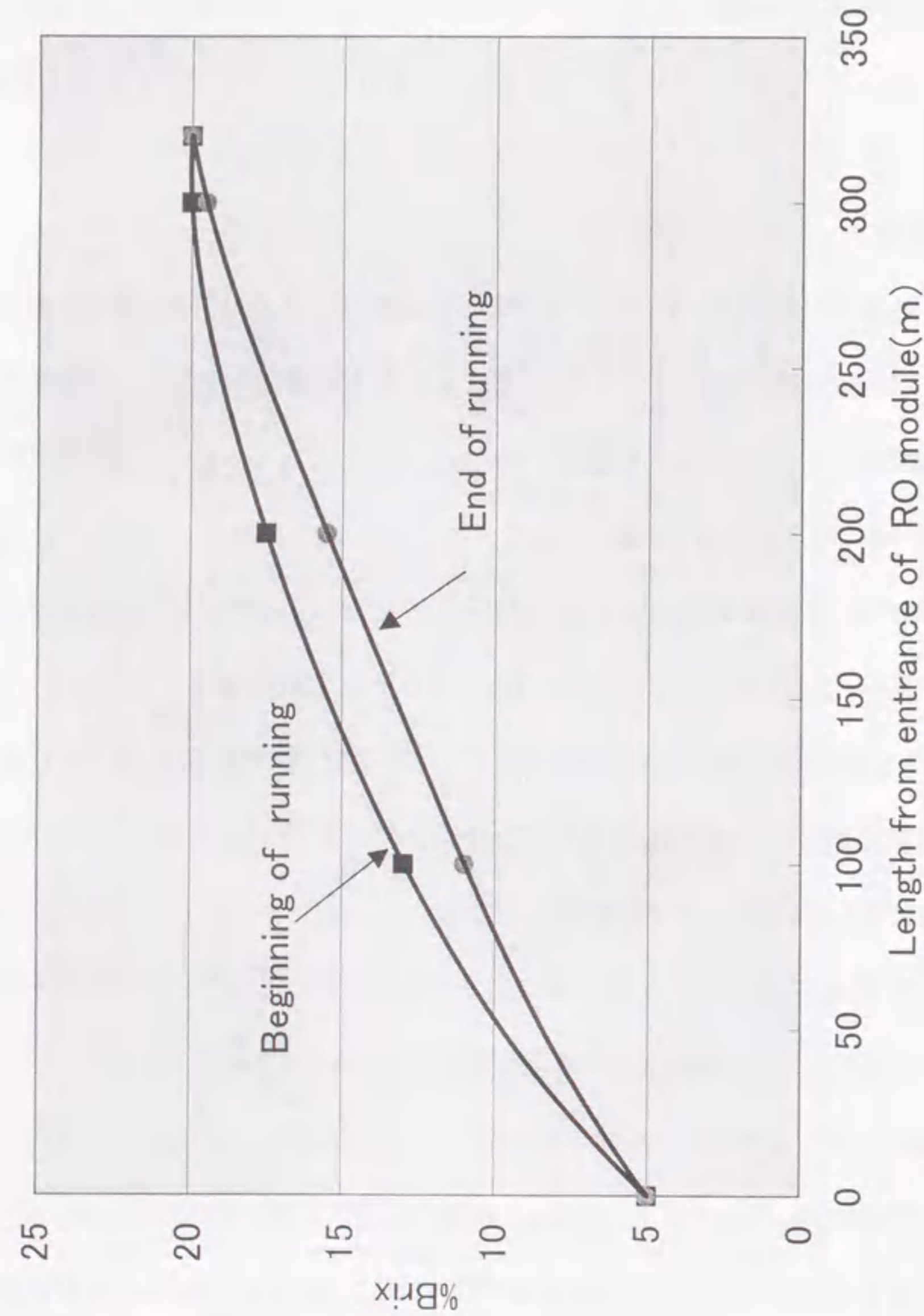


Fig.2.3.4 Model of change in %Brix from length from entrance of RO module

一般的にモジュール内の線速度が大きい方が、透過流束が増加することが知られている。これは、線速度を増加することにより、膜面の物質移動係数を増大し、出来る限り濃度分極現象の影響を少なくできるためである。したがって、粘度の低い対象物であれば、経済的な範囲で線速度を増加することは効果的である。

しかしながら、トマトジュースのように高粘性の液体の場合には層流域の流れとなるため、線速度の増大により、モジュール内の圧力損失は線速度に比例して増加する。トマトジュースの濃縮の場合は圧力損失の影響を出来る限り小さくする必要があるので、一段一過式濃縮においては、0.4~1.0m/sec程度の線速度で行うのが適切である。これは、通常のRO濃縮から見ると非常に低い線速度範囲となるが、トマトジュースの場合には、この程度の線速度であっても、含まれるパルプ質の効果により十分効率的なRO濃縮が可能である。

#### 3-3-1-5 供給ジュースの性状

トマトジュースはパルプ質及びペクチン質を多く含み、粘性が著しく高いためRO濃縮は困難であることを既に述べたが、しかし一方ではパルプ質を多く含む程膜面の擦洗効果が大きくなり、透過流束が増加することが実験的に明らかとなっている。このパルプ質の効果については、既にII-2にて述べた通りであるが、パルプ量を多くすることは粘性を高め、圧力損失を増大させるのでパルプ量を適当に調整し、RO濃縮を行う必要がある。パルプ量の調整は搾汁装置の絞り調整あるいは遠心分離機等によるパルプ質の除去等により行うことができる。

#### 3-3-1-6 各濃縮条件の関連

最適な濃縮条件は圧力、温度、膜面積、流量、ジュースの性状を適正值に設定することにより得られる。これら5つの条件を設定するための一般式が宇野・坂口らにより報告されている<sup>2)</sup>。この報告によるとパルプ含有率(SV%)及び目標濃縮品糖度(%Brix)に応じ、一段一過式濃縮が可能でモジュール内の線速の上限が(2.3.2)式の範囲内で処理されるようにし、目標濃縮品濃度

で浸透圧以上の圧力が付加されるように膜面積を設定し、トマトジュースの濃縮を行うものである。

$$u < (g_c \cdot \Delta P \cdot d \cdot v_w) / (2880 \cdot \alpha \cdot \eta \cdot (1-1/C))^{1/2} \quad (2.3.2)$$

但し、 $u$ : 入口流速(cm/sec)、 $g_c$ : 重力換算係数(Kg·cm/kg·sec<sup>2</sup>)、 $\Delta P$ : 圧力損失(kg/cm<sup>2</sup>)、

$d$ : 管状膜の内径(cm)、 $v_w$ : 管状膜の水透過速度(l/m<sup>2</sup>·hr)

管摩擦係数の補正值  $\alpha = (g_c \cdot \Delta P \cdot d \cdot Re) / 32 \cdot u^2 \cdot \rho \cdot t$

$\eta$ : 濃縮液粘度(g/cm·sec)、 $C$ : 濃縮倍率、 $Re$ : レイノルズ数、 $\rho$ : 流体の密度(g/cm<sup>3</sup>)、

$t$ : 管の長さ(m)

具体例として Table 2.3.3 で 4%Brix のトマトジュースを内径 1.45cm、長さ 4.5m の内圧式チューブラ型モジュール(使用膜: ダイセル化学工業社製セルロースアセテート逆浸透膜 DRS-95)を用いて、圧力 40kg/cm<sup>2</sup>、温度 20°C の濃縮条件で 16%Brix まで濃縮した場合の管入口流速と処理性能の関係を示している。この Table 2.3.3 から明らかなようにトマトジュースの RO 濃縮において一段一過式濃縮により、200m 以上の長さをもつモジュール内を低線速度範囲(50~100cm/sec)で膜面汚染が少なく、かつ濃縮処理時間が短く、微生物の増殖が少なく、高品質の濃縮品を製造することができるとしている。

以上の方式及び濃縮条件の設定により従来トマトでは困難とされてきた比較的高い 16%Brix 程度の高濃度までの濃縮を可能とすることができた。

### 3-3-1-7 トマトジュースの最適 RO 濃縮条件

以上の RO 濃縮に関連するパラメーターの最適条件を設定したのが、Table 2.3.4 に示すトマトジュースの RO 濃縮条件である。ここでは、酢酸セルロース膜を利用した条件とポリアミド系の複合膜を利用した場合の 2 つの濃縮条件を示した。従来は CA 膜を使用していたが、現在はよりジュース成分の阻止率が高い複合膜を使用している。

#### ① 酢酸セルロース膜の場合

Table 2.3.3 Comparison of efficiency of RO concentration of tomato juice

入口流速 (m/sec)	透過流速 (l/m <sup>2</sup> ·hr)	所要チューブラ長さ (m)	チューブラ内滞留時間 (min)	膜汚染係数	圧力損失 (kg/cm <sup>2</sup> )
0.3	18.5	159	8.8	-0.052	5.3
0.5	18.8	260	8.7	-0.046	14.4
1	19	515	8.6	-0.038	57.2

\*膜汚染係数

$-m = \log(\phi_1 / \phi_2) / \log(t_2 / t_1)$

$\phi_1$ : 処理対象液の処理開始後 1 時間の (t<sub>1</sub>) における透過流速 (l/m<sup>2</sup>·hr)

$\phi_2$ : 処理対象液の処理開始後 24 時間の (t<sub>2</sub>) における透過流速 (l/m<sup>2</sup>·hr)

Table2.3.4 Optimum RO concentration condition of tomato juice

使用膜	DRS-95(ダイセル化学工業製)	AFC-99(PCI社製)
膜材質	酢酸セルロース(CA)	ポリアミド系複合膜
膜食塩阻止率	95	99
膜面積	14.4	13.0
操作圧力	50~60	50~60
線速度(入口)	0.4	0.48
ジュース温度	20	20
ジュースBrix	5.0	5.0
濃縮液Brix	16.5	16.5
ジュースSV	20	20

Table2.3.4 に示した条件でトマトジュースのRO濃縮を行った場合の入口からのモジュール本数と%Brix および圧力の変化を Fig.2.3.5 に示した。CA膜での透過流束は、12.4(l/m<sup>2</sup> hr)であった。この条件にて、20時間以上の連続運転が可能であった。

#### ②複合膜の場合

Table2.3.4 に示した条件でトマトジュースのRO濃縮を行った場合の連続運転時間と%Brix および入口圧力の変化を Fig.2.3.6 に示した。運転を開始してから、約1時間で所定の%Brix に到達した後、徐々に操作圧力を上昇させることにより、所定の%Brix の安定した濃縮を行うことができる。CA膜同様20時間以上の連続運転が可能である。透過流束は、13.7(l/m<sup>2</sup> hr)であり、CA膜に比較すると僅かに高い値が得られる。透過流束が、10(l/m<sup>2</sup> hr)以上となる数値は、通常食品にて使用されているRO濃縮システムに比較して十分高い数値である。

#### 3-3-2 RO濃縮品の品質

トマトジュースを Table2.3.4 に示す濃縮条件により、CA膜で濃縮した濃縮品および濃縮品より製造した還元ジュースの品質分析結果を Table2.3.5 に示す。ここでは、RO濃縮品の品質が真空加熱濃縮法に比較してどの程度優れているかを比較するために同時に真空加熱濃縮法で得られた濃縮品の品質分析結果も併せて示した。

サンプルとしたトマトジュースは、カゴメ株式会社富士見工場にて搾汁されたトマトジュースであり、これをRO濃縮した濃縮品を製造した。対照とした真空加熱濃縮品は、アルファラバル社製セントリサーム濃縮装置 CT-1B を使用し、蒸発温度60°Cの条件で濃縮を行った。

Table2.3.5 の結果を見ると、RO濃縮品は真空加熱濃縮品に比較して、リコピン、ビタミンCの残存率が高く、非常に良質の濃縮品であることがわかる。また真空加熱濃縮品については、ピロリドンカルボン酸の生成による酸分の増加が見られ、加熱劣化が明らかに認められる。また褐変の指標となる濾液着色度についても、RO濃縮品については、後処理プロセスの加熱殺菌により僅かに上昇が認められる程度であるが、真空加熱濃縮品は著しい上昇が認められた。

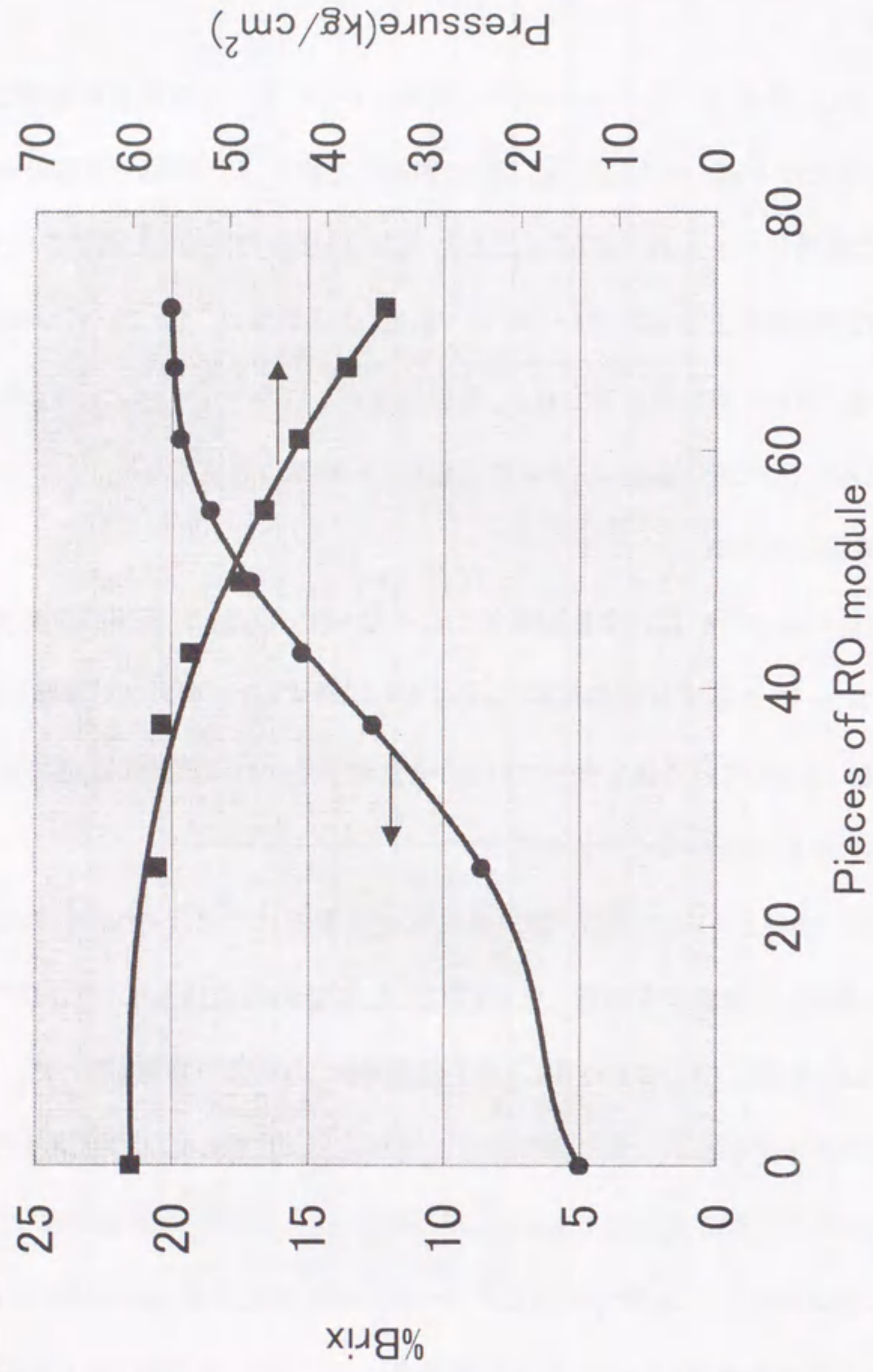


Fig.2.3.5 Change in %Brix and pressure along with RO module pieces

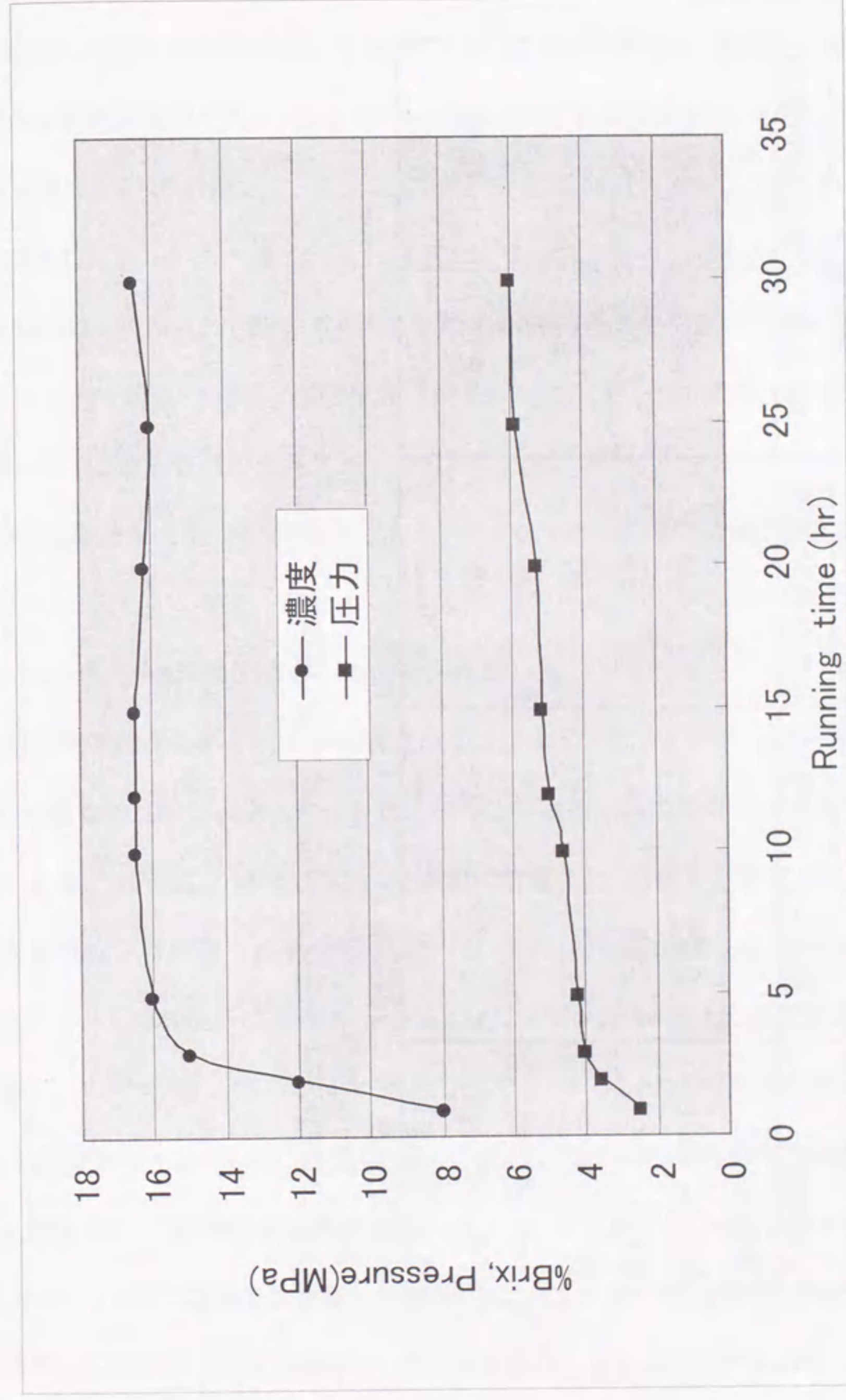


Fig.2.3.6 Change in %Brix and pressure for continuous running

Table 2.3.5 Analytical results of RO concentrate of tomato juice

分析サンプル 分析項目	供給ジュース	濃縮品		濃縮還元ジュース	
		RO濃縮	真空加熱濃縮	RO濃縮	真空加熱濃縮
糖度(Brix)(%)	5	18	18	5	5
酸分(w/w%)*1	0.36	1.3	1.33	0.36	0.37
色*2 L	22.8	24.1	23.9	23.3	22.9
調 a/b	1.94	1.97	1.88	1.8	1.7
リコピン(mg%)	9.1	34	30	9	8.5
ビタミンC(mg%)	21.8	69.9	43	19.1	12.6
濾液着色度*3	0.1	—	—	0.12	0.16

\*1:滴定酸度(クエン酸換算)

\*2:ハンター色差計

\*3:東洋濾紙No5A濾過液の450nm吸光度(褐変度の指標)

次にトマトジュース等果汁の品質にとって非常に重要となるフレーバー成分を比較をしたのが Fig.2.3.7 である。Fig.2.3.7 の結果を見るとRO濃縮還元ジュースは、真空加熱濃縮還元ジュースに対して4倍近く揮発性成分を保持していることがわかる。また真空加熱濃縮還元ジュースからは加熱臭成分であるフルフラールが検出され、官能的に明らかな差が認められる。しかし、CA膜によるRO濃縮では、供給ジュースに比較すると1/3~1/4程度しかフレーバーを保持することは出来ない。また Fig.2.3.7 では、複合膜のデータも併せて示したが、フレーバーの保持率は、90%以上であり、CA膜に比較するという圧倒的に高いフレーバー阻止率が得られる。これは、前述したように膜の阻止性能とその性質(親水性、疎水性)に起因している。

### 3-3-4 RO濃縮装置の洗浄方法

RO濃縮装置を洗浄する目的は2つある。第1の目的は膜面汚染物質を除去し、透過流束を回復させることであり、第2の目的はRO装置内に増殖した微生物を滅菌することである。

#### 3-3-4-1 透過流束回復のための洗浄方法

透過流束回復のための物理的な膜洗浄方法には①スポンジボール洗浄方法、②間欠フラッシュ洗浄法等の方法が知られている<sup>3)</sup>。スポンジボール洗浄は管状モジュール内にスポンジボールを通し、ボールの摩擦効果により膜面に付着している物質を除去する方法である。この方法は従来から管状熱交換機の管内スケール除去に用いられていた方法であり、チューブラ型のモジュールの膜洗浄に適している(Fig.2.3.8)。スポンジの材質は、天然ゴム質を使用する場合が多い。スポンジ径は膜の内径よりも僅かに大きくすることにより十分な洗浄効果が得られ、通常は膜の内径+2~4mmが標準である。この洗浄方法は物理的洗浄方法としては非常にすぐれた方法であり、膜表面上の汚れ成分のほとんどを除去することが可能である。具体的にはトマトジュースのRO濃縮中に付着した物質(主にパルプ質、ペクチン質)を除去するには5~6個のスポンジボールにて洗浄することが必要となる。しかしこのスポンジボール洗浄は非常に有効な洗浄法であるが、この方法だけでは完全に膜性能を回復することは困難である。したが

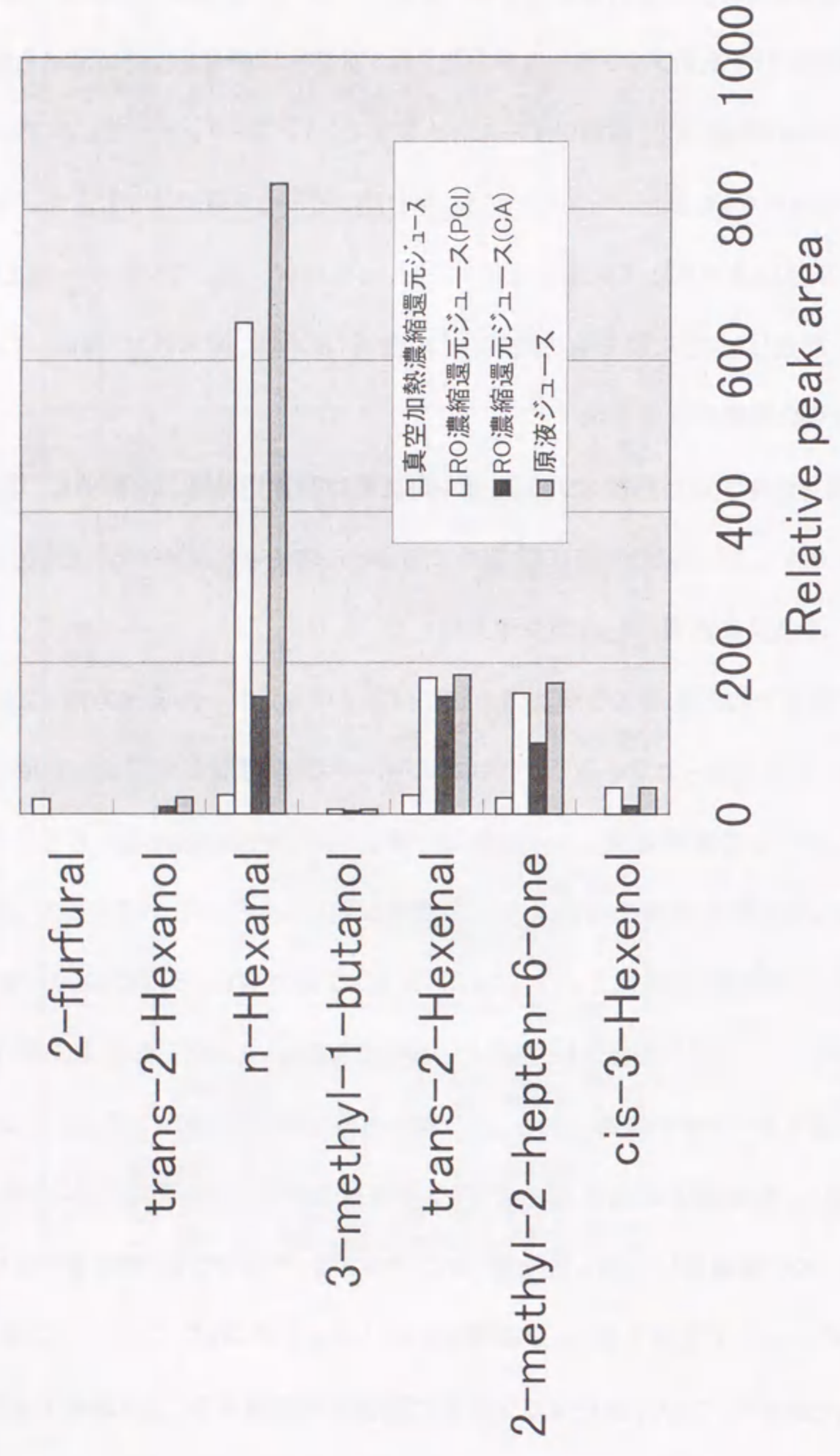


Fig.2.3.7 Flavor compounds by each concentration method

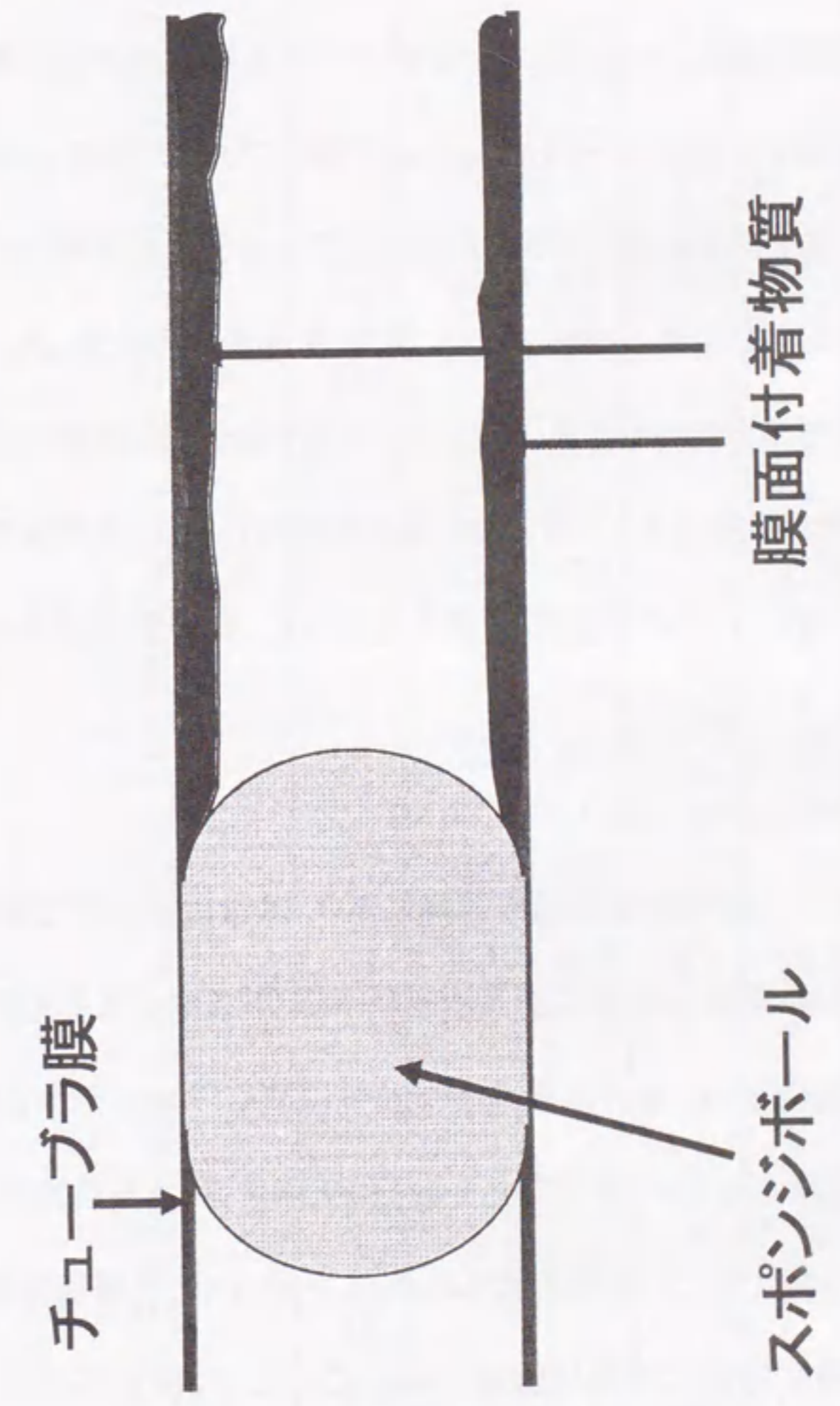


Fig.2.3.8 Sponge ball washing method



って本来は有機物の洗浄効果の高いアルカリあるいは塩素系洗浄剤を用いることが最適であるが、これらの洗浄剤はいずれも膜材質である酢酸セルロースあるいはポリアミドの架橋構造を分解したりするものであり実用上使用できない。したがって、洗浄不足による長時間使用の際の膜性能低下が大きな問題となっている。

現在、トマトジュースのRO濃縮用膜として使用しているポリアミド系複合膜の洗浄条件は、CA膜に比較して使用pH範囲が広いことから、十分ではないが高いアルカリ濃度の洗浄が可能である。前述した物理的洗浄方法であるスポンジボール洗浄とアルカリ系洗浄剤との組み合わせにより、種々の洗浄条件を検討した結果、Table2.3.5 に示す洗浄条件を設定した。この洗浄条件でトマトジュースRO濃縮後洗浄を行った結果、Fig.2.3.9 に示すように洗浄前とほぼ同等の水透過流束まで回復できる条件が設定できた。但しこの条件を適用しても、長期間のRO濃縮により、徐々に膜性能の低下が見られ、ある程度の期間を区切って、長時間洗浄等により膜性能回復を図ることが必要となる。

#### 3-3-4-2 微生物滅菌のための洗浄方法

RO濃縮装置内は60°C以下という微生物増殖温度範囲にあり、非常に短時間で装置内の菌が増殖する。またROモジュールの構造上完全に洗浄できないデッドスペース等も存在している。そのためトマトジュースRO濃縮品中の菌の増殖速度は非常に速く、一例を示すと Fig.2.3.10 のように運転開始から2~3時間後には  $10^2 \sim 10^3$  のオーダーに上昇する。また洗浄が不十分である場合には運転スタート時から菌が検出される場合もある。したがってこの菌増殖を抑えることが出来ない限りRO濃縮の長時間稼働は非常に困難となる。このように菌が短時間で増殖する原因は従来から知られているような洗浄方法では十分な装置内の滅菌ができないためである。

またRO膜は耐熱・耐薬剤性に限界があり、一般的に食品工業で用いられる熱水洗浄・アルカリ洗浄等の方法を用いることができない。しかしRO装置内に増殖する微生物は比較的耐熱

Table2.3.5 Cleaning condition for recovery of composit membrane

洗浄ステップ	条件
水洗浄	温水50~60°C
スポンジボール洗浄	温水50~60°C, スポンジボール5個
薬剤洗浄	ウルトラジル10, 0.50%, 50~60°C
水洗浄	温水50~60°C
殺菌	温水70°C, 30min
洗浄時間	約120分

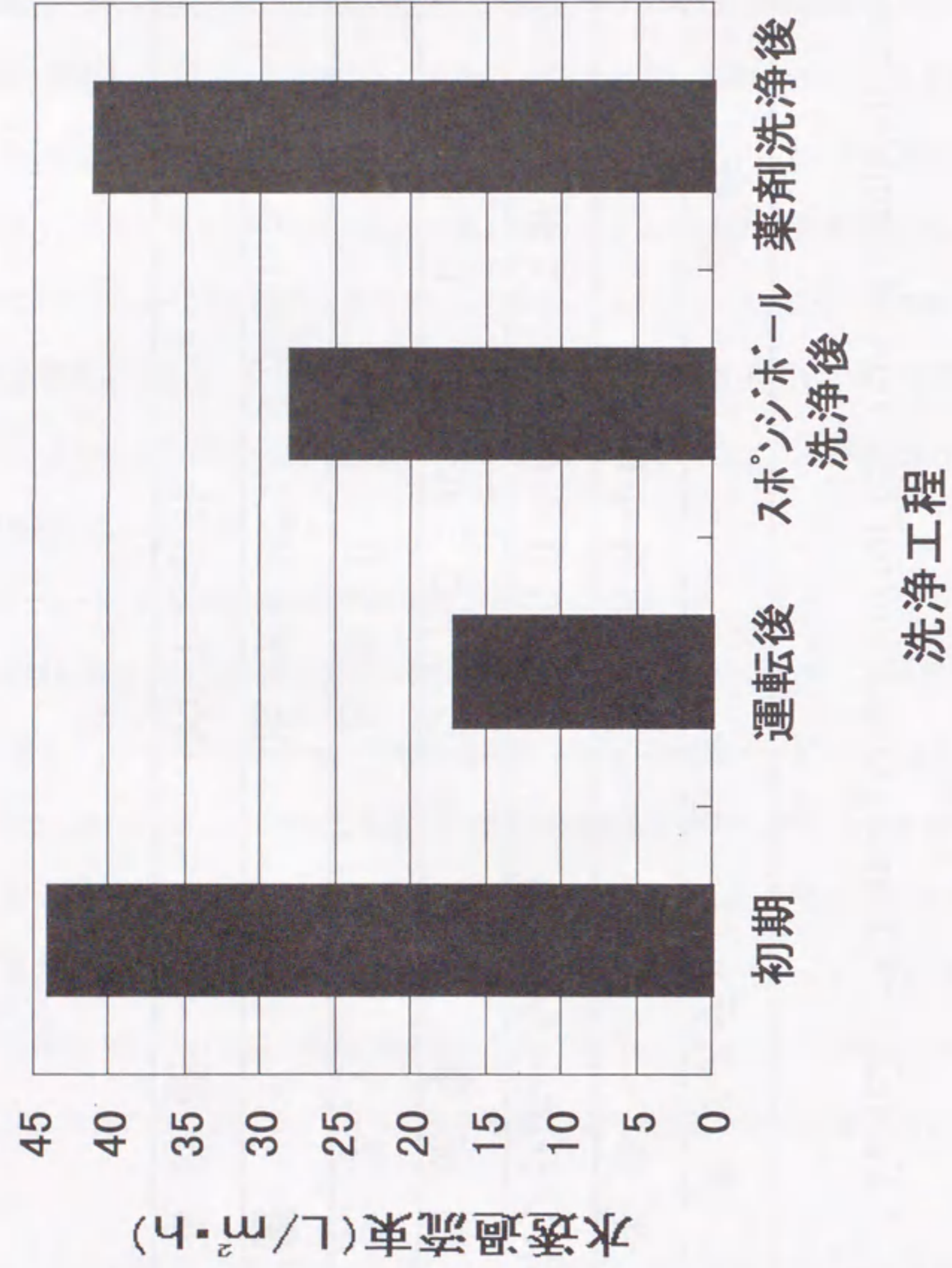


Fig.2.3.9 Change in the water flux by the washing step.

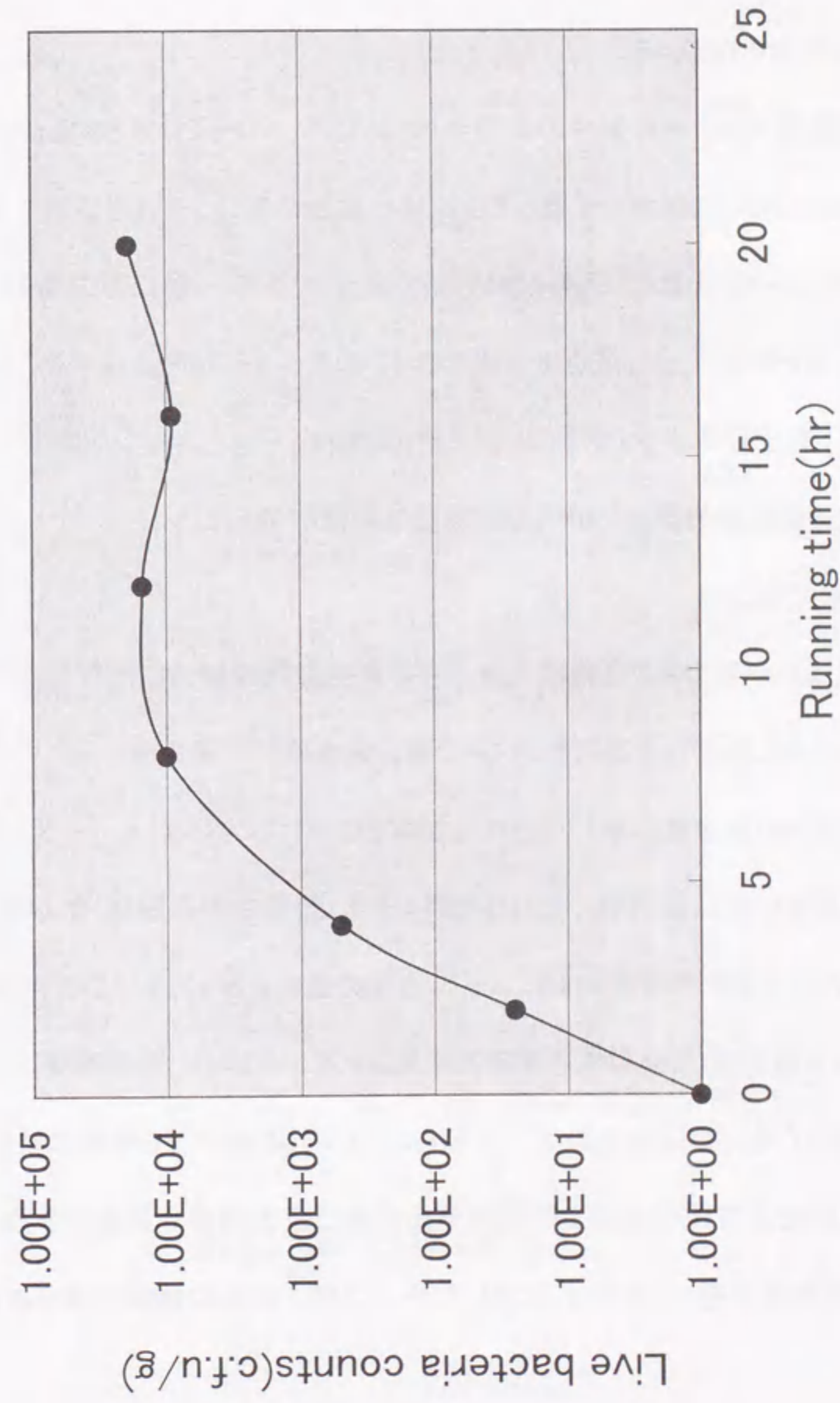


Fig.2.3.10 Change in live bacteria counts during RO concentration of tomato juice

性の弱い菌種(カビ・酵母・乳酸菌)であり、70°C、10～20分の滅菌をすることによりほとんど死滅すると考えられる。またRO膜の材質である酢酸セルロースは一般に高圧下での耐熱性は60°C以下であると考えられているが、70°C前後の高温であっても常圧下ではほとんど膜性能の劣化のないことが確認されている。

したがってRO装置のモジュール部分の洗浄条件は70°C、10～20分とするのが最適である。ただしモジュールに70°Cの温水を供給しても300m以上のモジュールを通過する間に徐々に冷却されるのでモジュール全体をなんらかの方法で保温し、入口～出口の温度低下をなるべく小さくすることが必要となる。しかし最近では集合タイプのモジュールを使用することにより、入口～出口の温度低下を比較的少なくすることが可能になっている。しかしこの条件を用いたとしても、現状では最大連続稼働時間は20～30時間程度が限界である。

### 3-3-4-3 RO膜の耐久性

前述した通りトマトジュースのRO濃縮は従来からの真空加熱濃縮法に比較し格段の品質面での優位性がある。しかしながら企業においてRO濃縮を本格的に実用性の高いシステムとするためには、生産コストの妥当性に裏付けされたものでなければならない。トータルコストの低減のためには、RO膜をいかに長期間にわたり使用できる(膜寿命の長期化)かが重要となる。Fig.2.3.11 に酢酸セルロース膜の使用年数による膜性能の変化を示したが、この結果によると2～3年間の使用により阻止率(Rej)は大きな変化は見られないものの、透過流束については約1/3以下となっておりかなりの膜性能の低下が見られている。したがって今後は膜性能を長期間維持できるような膜洗浄方法の改良と長期間寿命を持つ膜の開発が必要である。また複合膜の使用時間と膜性能変化を Fig.2.3.12 に示したが、CA膜と同等の傾向が見られることがわかる。

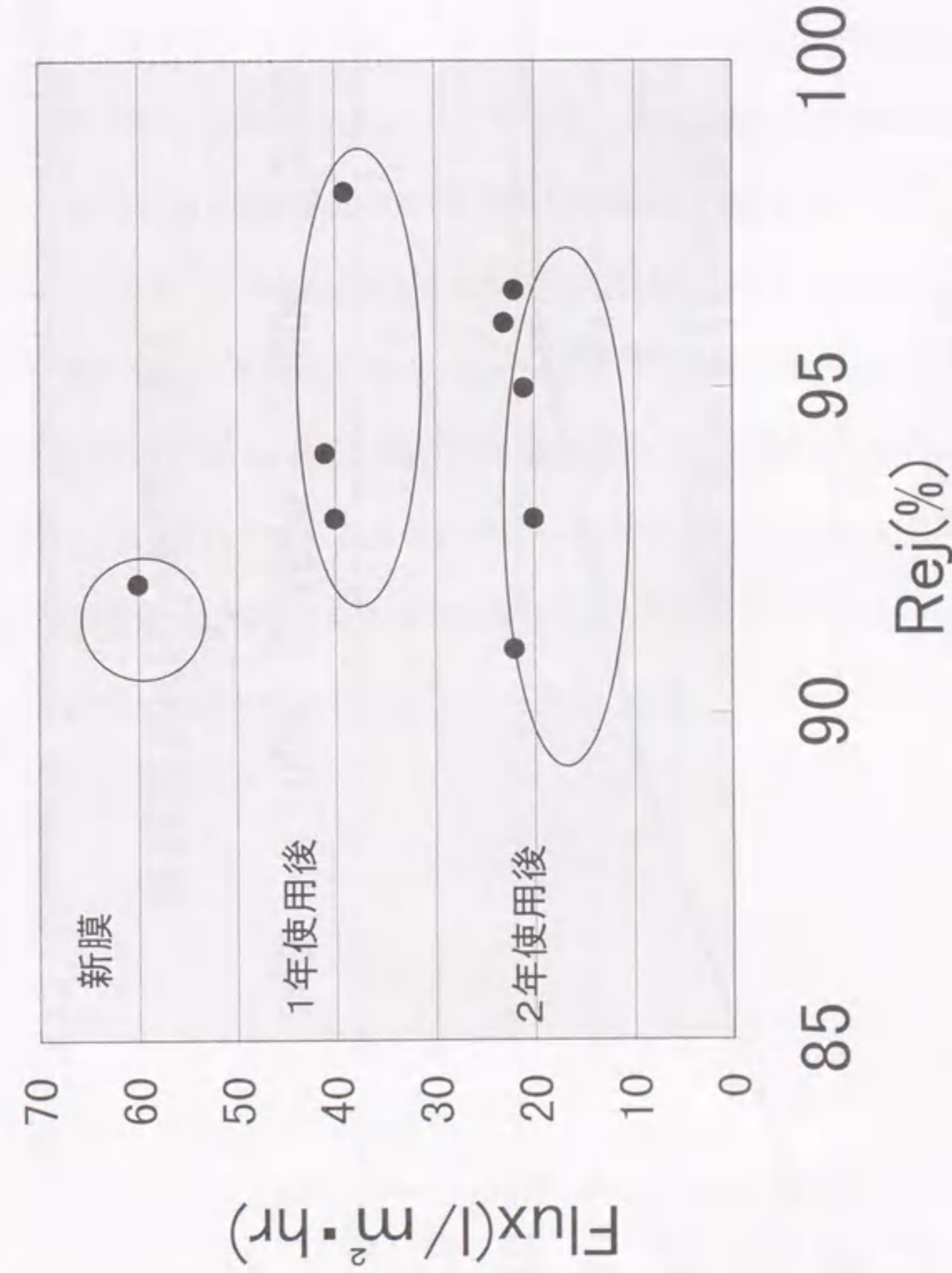


Fig.2.3.11 Change of membrane performance (CA membrane) by usage

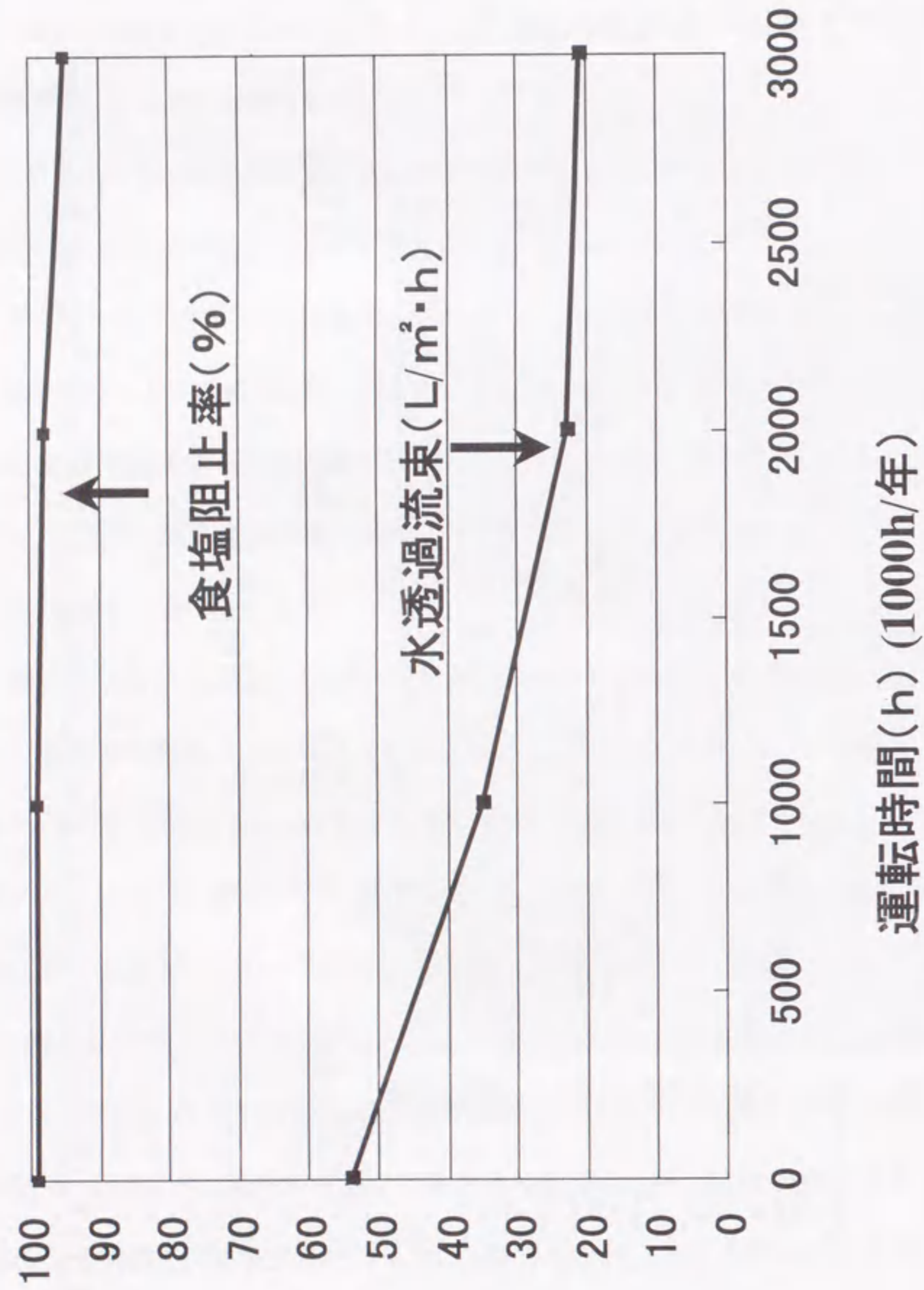


Fig.2.3.12 Change of membrane performance by usage  
(Polyamide composite membrane)

### 3-4 まとめ及び今後の課題

以上トマトジュースのRO濃縮技術についてその実用化に関する技術及び問題点等について検討してきたが、今後更に検討を要する課題として挙げられるものは次のようになる。現段階の濃縮度は、16~18%Brix 前後であり、真空加熱濃縮法が30%Brix 前後の濃縮度であるのと比較すると、未だ低いのが現状である。したがって、更に高濃度化する技術の開発が必要である。また、現在のRO濃縮技術は、いわゆる従来の濃縮工程を単に膜法に置き換えたものであり膜処理技術の特徴である成分の分離・精製技術あるいは反応器としての利用を図っているわけではない。したがって今後は膜処理であるという特徴、利点を更に活かせる技術の開発が必要であり、例えば限外濾過法との組み合わせあるいは酵素反応との組み合わせ等によるシステムの開発が必要である。また、現在のRO膜装置は、複合膜であっても、膜の耐熱・耐薬剤性等の問題点により食品工業に必要不可欠なサニタリー性という面で未だ不十分であり、今後新しい膜の開発あるいは新しい洗浄法の開発等により長時間の稼働あるいは膜の寿命の長期化等によりランニングコストの低下を図ることが必要である。

(参考文献)

- 1)木村ら:A.I.Ch.E.J,13.497(1967)
- 2)宇野, 坂口:膜利用技術ハンドブック(大矢晴彦編),326-346(1978)
- 3)渡辺敦夫:膜処理技術における洗浄法, 化学工学協会関東支部シンポジウム(1980)

#### 4. 混濁リンゴジュースの1段RO濃縮技術に関する研究

##### 4-1 混濁リンゴジュースRO濃縮における技術的課題

RO濃縮の特性から見たリンゴジュースのRO濃縮における基本的な技術的課題は、以下の2点にまとめられる。トマトジュースにおいては、濃縮品が高粘度になることがRO濃縮に大きく影響しているが、リンゴジュースの場合には、下記の①および②がRO濃縮に大きな影響を及ぼす。通常真空濃縮で生産されるリンゴ濃縮果汁は混濁果汁で40%Brix 前後であり、果汁の浸透圧の関係から通常のRO濃縮ではここまでの高濃度濃縮を行うことは理論的に不可能である。

① 果汁の浸透圧が高い

② 濃度分極による膜面の濃度上昇

RO膜の水透過量は一般的に次式にて表される<sup>1)</sup>。

$$J_v = L_p \times (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2-4-1)$$

$J_v$ : 透過流束、 $L_p$ : 純水透過係数、 $\Delta P$ : 圧力差、 $\Delta \pi$ : 浸透圧差

この式から明らかなように上記の①、②については $\Delta \pi$ を大きくする方向に働き、RO濃縮において水透過量を減少させる方向に働くものである。その他の技術的な課題としては、膜面の汚れ(ファウリング)による水透過量の経時的減少、膜の耐熱性、耐薬剤性から由来する膜装置内の衛生(微生物)等の問題がある。

##### 4-2 RO濃縮システム

###### 4-2-1 使用膜・膜モジュールの選定

リンゴジュースの場合には、トマトジュースのように高粘度ではないため、必ずしもチューブラ型のシステムを用いる必要はないが、洗浄性の問題、混濁ジュースでは若干の繊維状の物質を含むため、チューブラモジュールを選定することが最適である。RO膜としては、トマトジュースと同様のCA膜またはポリアミド系複合膜が選定される。

###### 4-2-2 RO濃縮装置の選定

RO濃縮装置(濃縮方式)としては、一般的には循環方式か一過式濃縮方式が用いられている(Fig2.3.1)。リンゴジュースの場合には、トマトジュースのように高粘性でないため、通常はモジュール内の線速度を高めた循環方式が採用される場合が多いが、II-2で説明したように混濁リンゴジュースのパルプ量を調整することにより、一過式濃縮方式でも十分なRO濃縮ができることが実験的に確かめられている。装置上の留意点は、トマトジュースの場合と同様である。

#### 4-3 RO濃縮プロセス

##### 4-3-1 RO濃縮条件

搾汁工程より送られたリンゴジュースは、RO濃縮装置にて濃縮される。RO濃縮プロセスにおいては、最適な濃縮条件で濃縮されることが必要である。具体的なRO濃縮条件のパラメータとしては、①圧力、②温度、③膜面積、④流量、⑤供給ジュース性状の5つの条件が挙げられ、これらの条件は相互に関連している。以下これらの条件についてどのように最適な条件を設定するかについて検討する。

##### 4-3-1-1 圧力

圧力を出来るだけ高くすれば、(2-4-1)式の $\Delta P$ を増加することができるため、透過流束を高めることが可能となる。しかし、膜および装置(特にシール部)の耐圧限界より常用の圧力は定まり、ダイセル化学工業社製の内圧式チューブラモジュール(内径1.45cm、使用膜:セルロースアセテート逆浸透膜)の場合には限界圧力が70kg/cm<sup>2</sup>であるので常用の圧力は60kg/cm<sup>2</sup>で行うのが良い。高い圧力になるほど透過流束が高くなることは当然であるが、逆に高い圧力の場合には濃度分極現象が起こりやすく、また膜の汚れ(ファウリング)も増加する方向となるため、長時間の連続運転あるいは膜洗浄回復性を考慮したRO濃縮においては、所定の濃度が得られるならば、なるべく低い操作圧力で運転することが望ましいと言える。混濁リンゴジュースを圧力を変化させて濃縮した場合の透過流束の変化を Fig.2.4.1 に示した。操作圧力を

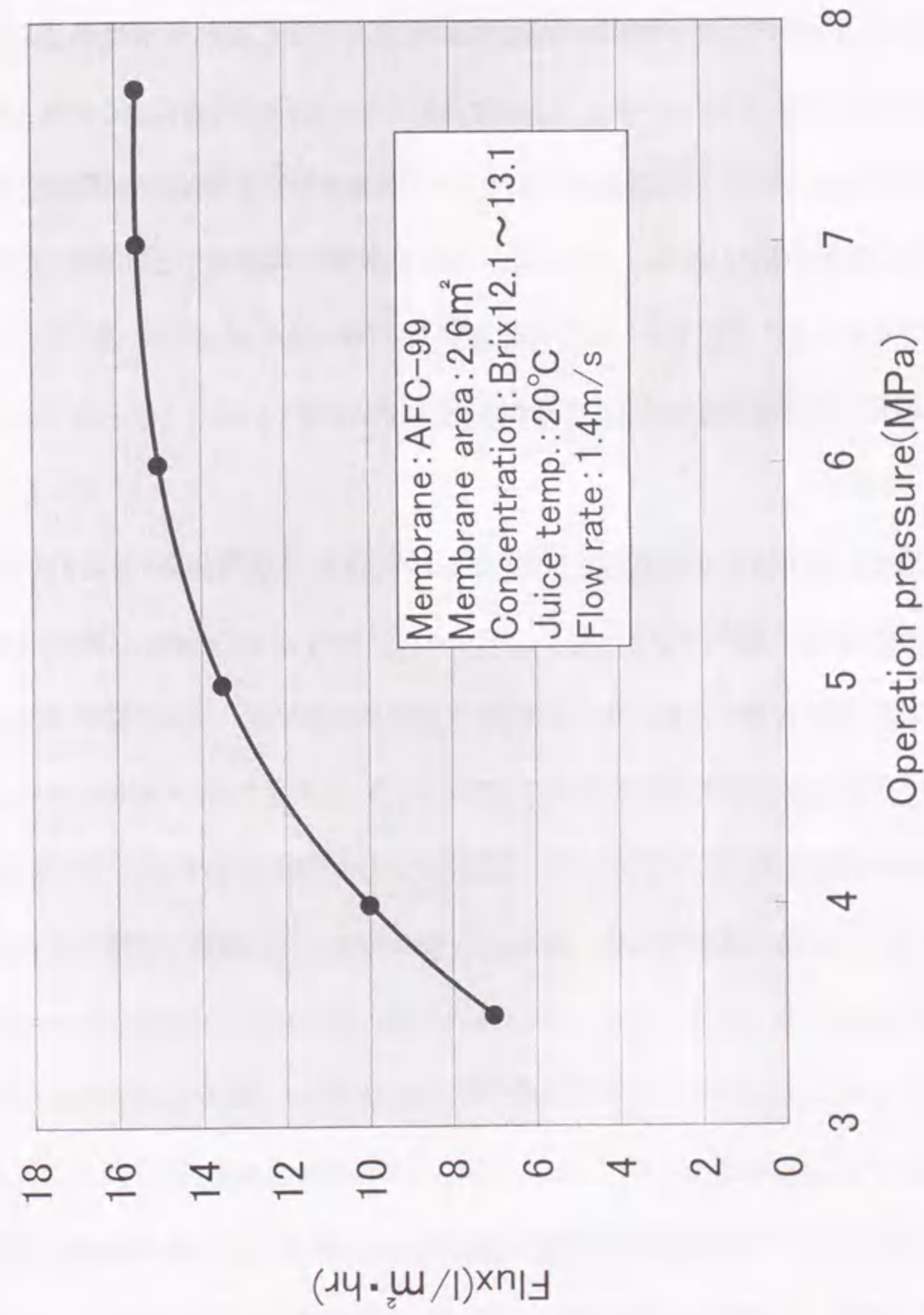


Fig.2.4.1 Relationship between operation pressure and flux of apple juice

上げても透過流束は増加しなくなる。これは、操作圧力が高いほど濃度分極現象が顕著なためである。

#### 4-3-1-2 温度

供給ジュースの温度は、膜の耐熱性、濃縮品の品質等からみて60℃以下に設定することが必要となる。供給ジュースの温度の差による影響は透過流束の差に表れ通常温度1℃上昇すると透過流束は約2.0～2.5%増加する。これは、温度による水の粘性の差によるものであり、温度が高いほど粘性が低くなることによるものである。RO膜の透過流束の増加は濃縮効率(単位処理当たりの必要膜面積)の増加につながる。しかし品質的には温度を上昇することにより、透過液側に逃げる成分量も増加するため品質の保持という面から判断すると、濃縮効率が大きく低下しない範囲で出来るかぎり低温にて行うことが望ましい。

#### 4-3-1-3 膜面積

膜面積は希望する濃縮倍率により適宜選択することができる。この際留意しなければならない点は、①モジュールでの圧力損失②ファウリングによる膜性能の低下である。通常のリンゴジュースである場合は、粘性が低いため①の圧力損失の影響は少ないが、パルプ量を調整したリンゴジュースにおいては、圧力損失の影響を無視できなくなる。この場合は、トマトジュースと同様、一段一過式濃縮において定常状態にて安定して運転するためには40kg/cm<sup>2</sup>以下(理想的には30kg/cm<sup>2</sup>以下)であることが必要である。この点は、トマトジュースの場合と同様であるが、パルプの質的な差異のため、トマトジュースのように、圧力調整パルプでの圧力コントロールが困難となるような状況になることは少ない。②の膜性能の低下については、混濁リンゴジュースの場合には、トマトジュース以上に顕著である。これは、混濁リンゴジュース中に含まれるペクチン質の影響が大きいためであり、運転が短時間であれば問題ないが長時間の運転の場合には膜内面の汚れ(ファウリング)により膜性能が低下していくため、処理能力を一定にするためには、運転

初期においては操作圧力にかなりの余裕をもてる膜面積に設定しなければならない。つまり運転終了時において操作圧力上限値以下となるような膜面積の設定が必要である。

#### 4-3-1-4 流量

一般的にモジュール内の線速度が大きい方が、透過流束が増加することが知られている。これは、線速度を増加することにより、膜面の物質移動係数を増大し、出来る限り濃度分極現象の影響を少なくするためである。したがって、粘度の低い対象物であれば、経済的な範囲で線速度を増加することは効果的である。Fig.2.4.2 に線速度の変化に対する透過流束の変化を示した。線速度の増加にしたがって透過流束は直線的に増加することがわかる。但し、線速度を高めるとモジュール内の圧力損失が増加することにより、有効圧力が減少するため、透過流束の増加と有効圧力との関係で適切な線速度を設定することが必要となる。

#### 4-3-1-5 供給ジュースの性状

混濁リンゴジュースは、通常のジュースであれば低粘性であるため、RO濃縮においてもそのままの状態で行うことが一般的である。しかしながら前章で述べたように混濁リンゴジュースのRO濃縮では、透過流束が著しく低くなってしまふ。そのため、既にII-2でパルプ質の効果について述べたが、適当にパルプ量を調整することにより、膜面の擦洗効果が大きくなり、透過流束が増加することが実験的に明らかとなっている(Fig.2.2.7)。但しパルプ量(SV%)を多くすることは粘性を高め、圧力損失を増大させるのでSV%を適当に調整し、RO濃縮を行う必要がある。SV%の調整は、予め搾汁装置で分離されたパルプ質を適当に混合することにより行うことが可能である。

#### 4-3-1-6 各濃縮条件の関連

最適な濃縮条件は、以上に示した圧力、温度、膜面積、流量、ジュースの性状を適正值に設定することにより得られる。

#### 4-3-1-7 混濁リンゴジュースの最適RO濃縮条件

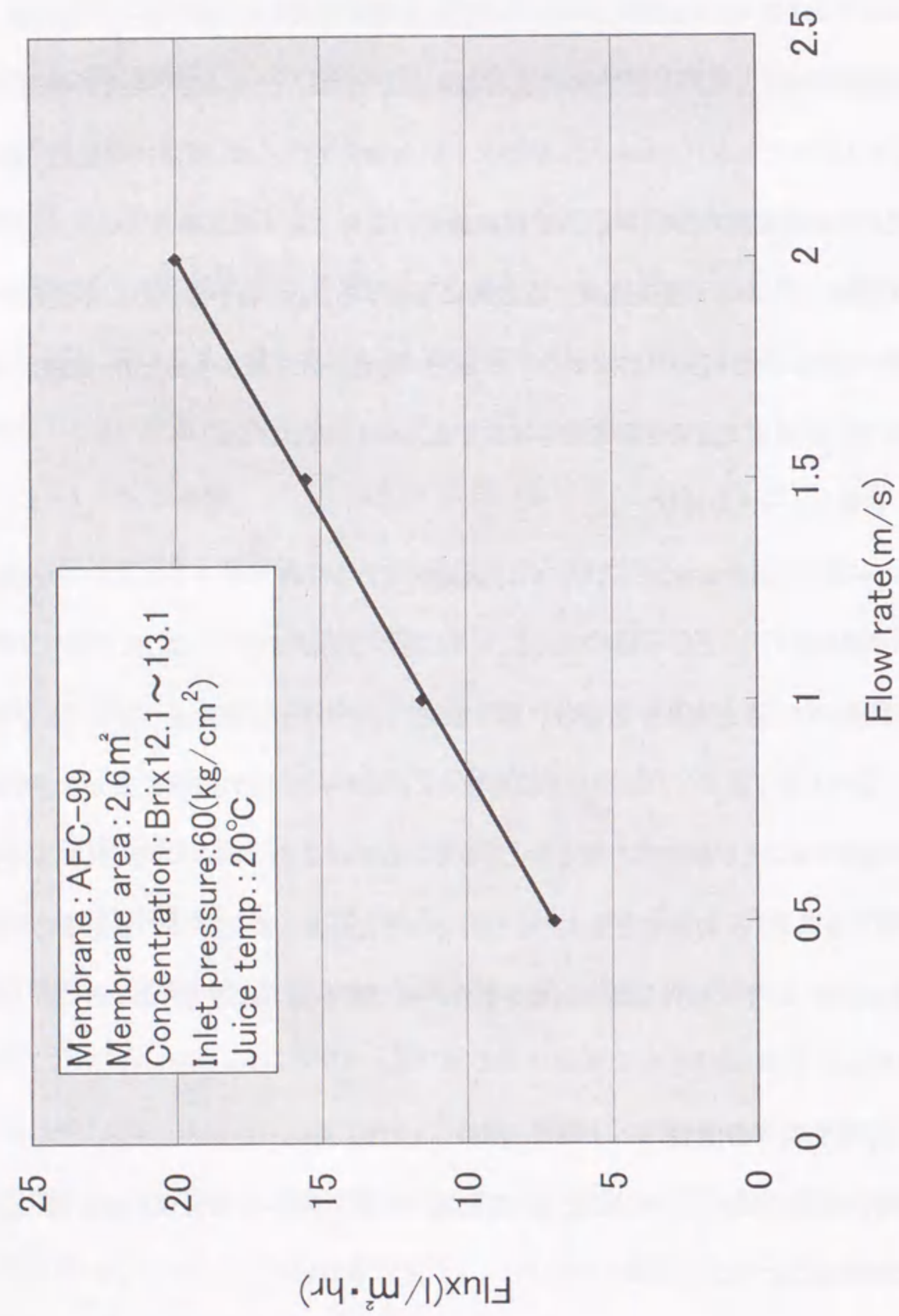


Fig.2.4.2 Relationship between flow rate and flux of apple juice

以上のRO濃縮に関連するパラメーターの最適条件を設定したのが、以下に示す混濁リンゴジュースのRO濃縮条件である。ここでは、酢酸セルロース膜を利用した循環方式による濃縮条件とパルプ量(SV%)を調整した混濁リンゴジュースによる一段一過式の2つの濃縮条件を示した。

①循環方式(Fig.2.4.3)による濃縮の場合

(濃縮試験条件)

- ・膜種類: DRS-92(ダイセル化学工業株製)
- ・膜面積: 14.4(m<sup>2</sup>)
- ・圧力: 60(kg/cm<sup>2</sup>)
- ・循環流量: 500(l/hr)
- ・ジュースSV: 1%未満
- ・ジュース温度: 20°C
- ・ジュースBrix: 11.6%
- ・濃縮液Brix: 20.0%

(濃縮試験結果)

- ・透過流束: 2.84(l/m<sup>2</sup>·hr)
- ・圧力損失: 7(kg/cm<sup>2</sup>)

この試験結果の物質収支を Fig.2.4.4 に示した。

②一過式濃縮の場合

(濃縮条件)

- ・流量: 300(l/hr)
- ・圧力: 60(kg/cm<sup>2</sup>)
- ・膜面積: 14.4(m<sup>2</sup>)



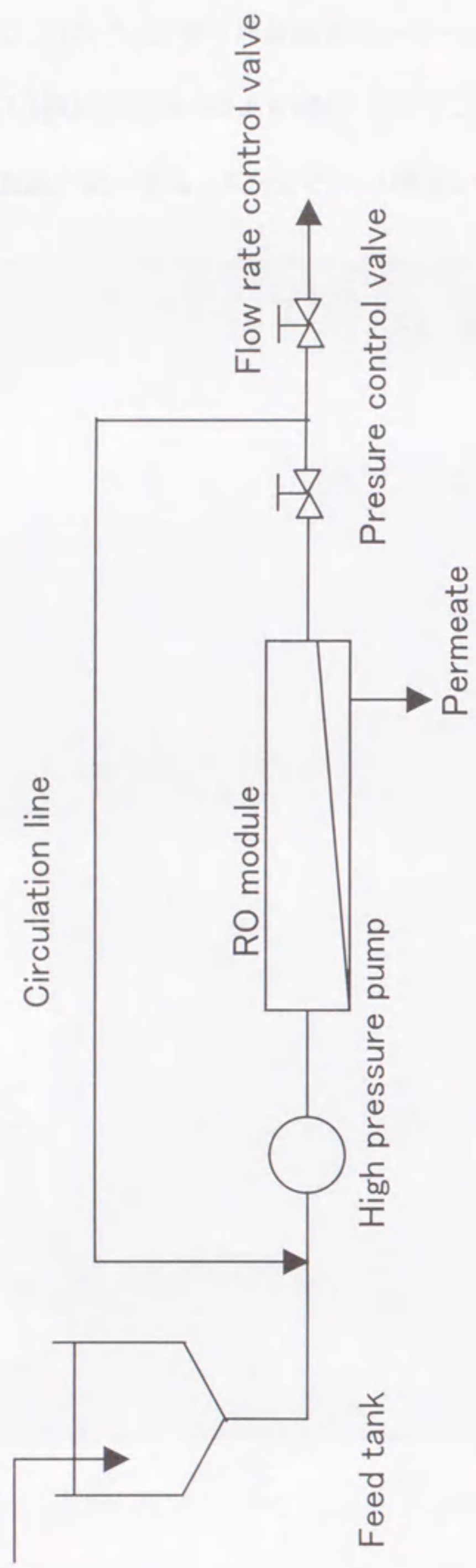


Fig.2.4.3 Circulation RO concentration system

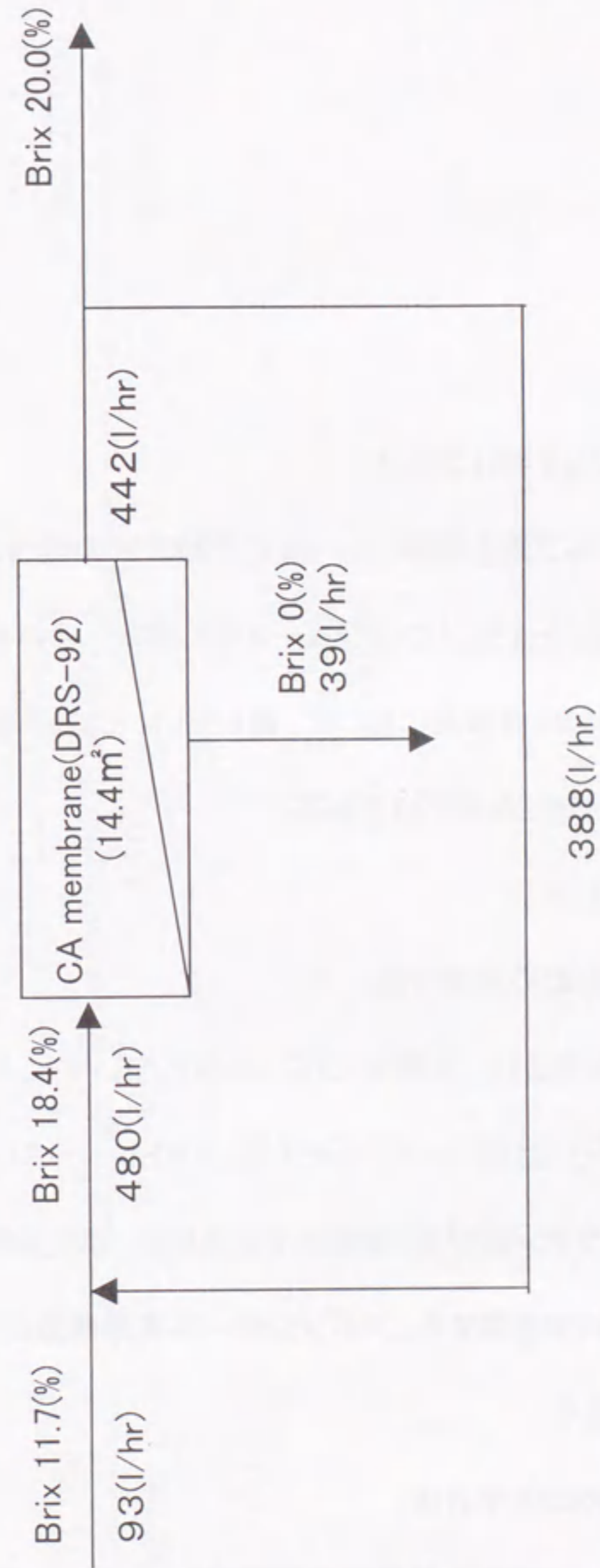


Fig.2.4.4 Material balance of circulation concentration of cloudy apple juice

・膜種類:DRS-92(ダイセル化学工業(株)製)

・温度:20°C

・ジュース SV:13%

(濃縮試験結果)

・透過流束:9.67(l/m<sup>2</sup>・hr)

・圧力損失:7(kg/cm<sup>2</sup>)

・濃縮 Brix:20.0%

この試験結果の物質収支を Fig.2.4.5 に示した。

① および②の比較では、②のパルプ量を調整した一過式濃縮方式の場合が、圧倒的に高い透過流束が得られる。これは、前述したようにリンゴジュース中に含まれるパルプの効果と①の場合には、物質収支から明らかなように循環系において、高い%Brix となっており、このため系内の浸透圧が高いため、有効圧力が低くなるためである。

#### 4-3-4 RO濃縮装置の洗浄方法

##### 4-3-4-1 透過流束回復のための洗浄方法

透過流束回復のための膜洗浄方法は、混濁リンゴジュースについても、トマトジュースと同様の方法が用いられる。しかしながら、混濁リンゴジュースは、トマトジュースに比較すると膜のファウリングに最も影響を与えるペクチン質が多く含まれているため、膜性能回復のための洗浄には、トマトジュース以上の洗浄時間を要する。スポンジボール洗浄個数の増加、薬剤洗浄を繰り返すなどの方法が効果的となる。

##### 4-3-4-2 微生物滅菌のための洗浄方法

RO濃縮装置内は60°C以下という微生物増殖温度範囲にあり、非常に短時間で装置内の菌が増殖する。またROモジュールの構造上完全に洗浄できないデッドスペース等も存在している。そのためトマトジュースの場合には、RO濃縮品中の菌の増殖速度は非常に速くなることを

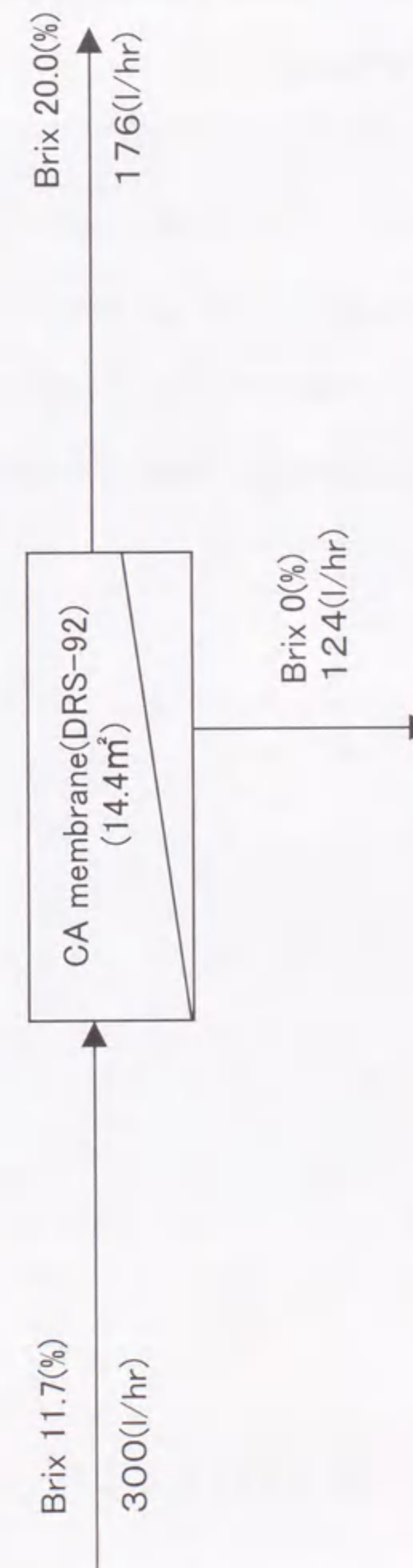


Fig.2.4.5 Material balance of single pass concentration of cloudy apple juice

説明したが、リンゴジュースの場合には、pHが低く、菌の増殖速度は比較的遅くなる。濃縮条件①での濃縮試験中の生菌数の変化を示すとFig.2.4.6 のようになり、濃縮品中の生菌数にはほとんど変化は見られない。また、リンゴジュースにおいては、膜の殺菌においても、70°Cでの滅菌を行えば、十分な殺菌を行うことが可能である。

#### 4-4 まとめ及び今後の課題

以上混濁リンゴジュースのRO濃縮技術についてその実用化に関する技術及び問題点等について検討してきたが、リンゴジュースなどの濃縮果汁は、通常40%Brix 以上の高濃度濃縮果汁が流通しているため、トマトジュース以上に高濃度化をすることが重要である。通常のRO濃縮システムでは、このように20%Brix 程度が限界であり、今後は果汁の高濃度化システムの開発が必要である。

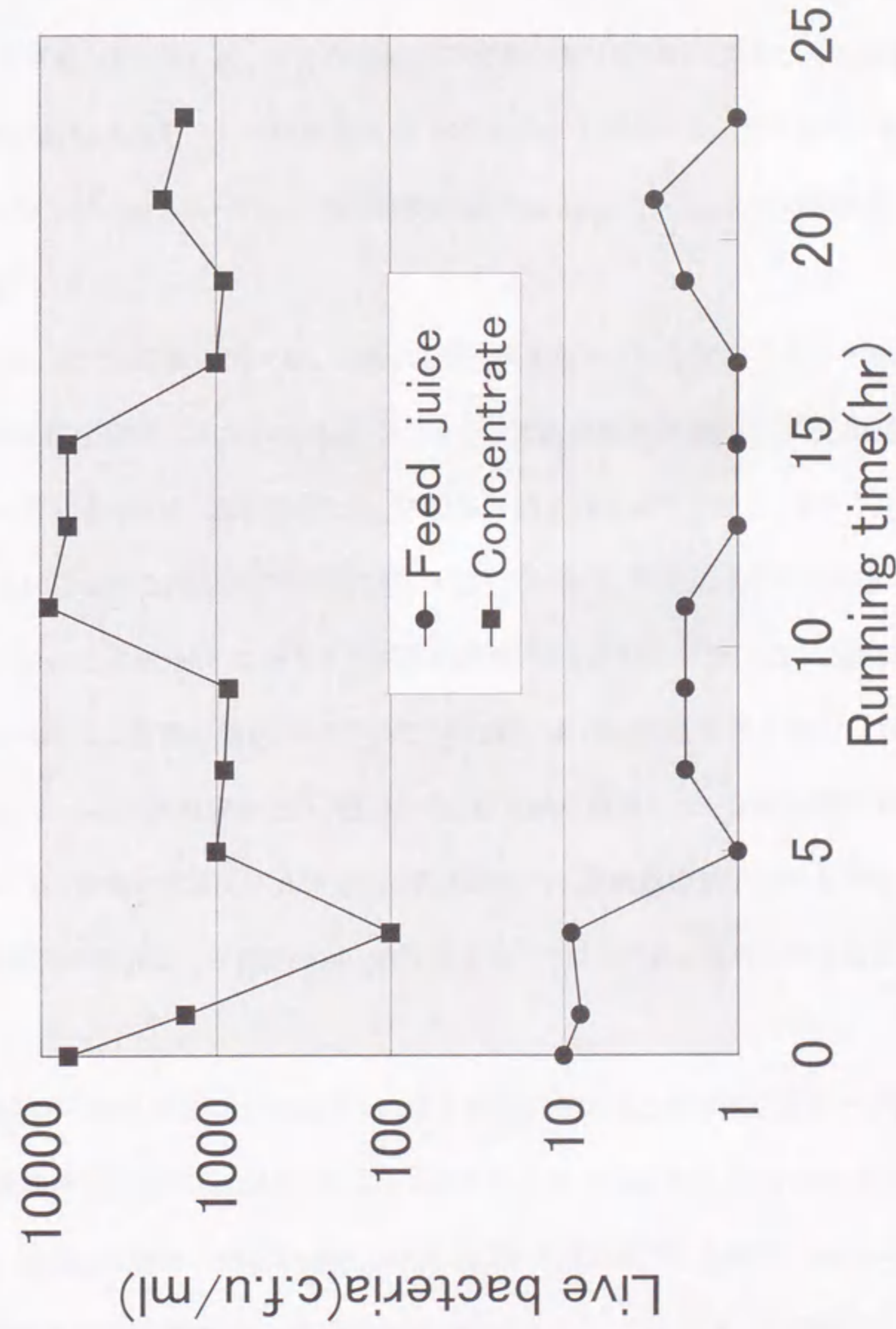


Fig.2.4.6 Change in live bacteria counts for RO concentration of cloudy apple juice

(参考文献)

1)木村ら:A.I.Ch.E.J 13 497(1967)

5. トマトジュースRO濃縮における膜装置の殺菌方法に関する研究

5-1 緒言

RO濃縮による果汁濃縮の工業化において、濃縮装置の衛生状態の保持は重要な問題である。すなわち、他の食品加工装置に比較して、RO濃縮装置では、RO膜の耐熱性および耐薬剤性が劣っているため、十分な殺菌が不可能であった。チーズホエーの場合、RO濃縮後、水道水と無菌水を用いて一般生菌数が  $10^2$  c.f.u/ml レベルになるまで殺菌を行っても、24時間後には  $10^6$  c.f.u/ml レベル、48時間後には  $10^8$  c.f.u/ml レベルまで増加することが報告されている<sup>1)</sup>。

これは、十分な殺菌が行えないために、除去できなかった装置内の成分を栄養として、残存した汚染菌が増殖するためである。このような状態が長時間継続すると、増殖した汚染菌は膜の材質によっては、膜を腐食して、膜の溶質阻止率を低下させてしまう<sup>2)</sup>。このような膜機能劣化につながる汚染菌の増殖に対しては、これまで、薬剤による殺菌が試みられてきた。Mcdonough と Hargrove は、FDAで使用が許可され、人間の健康上および膜の損傷の点から問題のない50種類の殺菌剤について、RO膜における殺菌効果を検討している<sup>1)</sup>。また、Arratyedh らは、膜の寿命という観点から、日常的な殺菌にはメタ亜硫酸ナトリウムを用いて、4~6ヶ月毎にホルムアルデヒドを用いるという、殺菌剤の使い分けを薦めている<sup>3)</sup>。しかし、殺菌剤の使用は、本質的には、膜性能を低下させるため、膜の寿命を短縮させることになる<sup>4)5)</sup>。

膜の洗浄・殺菌方法には Fig.2.5.1 に示す物理的な方法と化学的な方法とがある。実際の洗浄・殺菌条件を設定するためには、これらの方法を最適に組合せることが必要となる。

一方、渡辺と大谷は、かつて、最も汎用されていたRO膜である酢酸セルロース膜を用いて、温水殺菌の可能性について、基礎的な検討を行った<sup>6)</sup>。その結果、短時間であれば、70°Cの温水で殺菌を行っても、膜機能に著しい低下は認められないことが示唆された。通常、市販の

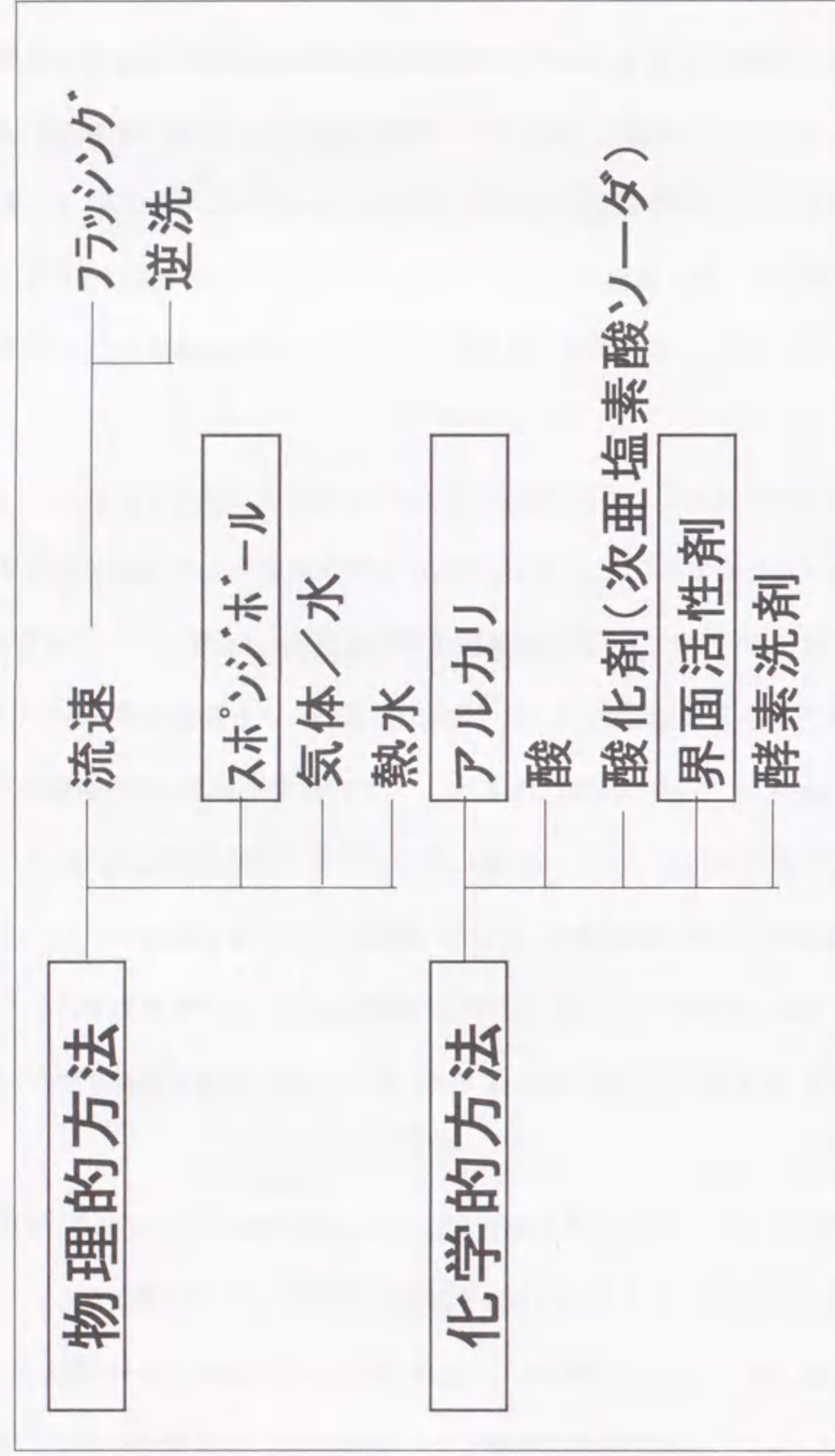


Fig.2.5.1 Method for sterilizing and washing of membrane

酢酸セルロース膜の最高使用温度が40～50℃程度であることを考えると、彼らの実験結果は非常に興味深いものである。

そこで、本研究では、温水処理条件(温度と時間)と殺菌効果との関係、及び実用化を想定した場合の効果と温水処理が膜の性能に与える影響を検討した。

## 5-2 実験方法

### 5-2-1 試料

実験には、カゴメ株式会社の栃木県西那須野実験圃場で栽培された収穫直後の完熟の加工用トマト(品種名. カゴメ77)を用いた。

### 5-2-2 RO濃縮装置

本実験では、Fig.2.5.2 に示す一段一過式濃縮を用いてRO濃縮を行った。RO膜は、ダイセル化学工業社製の酢酸セルロースRO膜 DRS-92(食塩阻止率92%)を装着した同社製の内圧式円管型モジュール(内径 14.5mm、長さ4.5m)を使用した。RO膜の耐熱性試験では4本(有効膜面積 0.8m<sup>2</sup>)のモジュール、工業的規模の濃縮試験では72本(有効膜面積 14.4m<sup>2</sup>)のモジュールを用いた。

### 5-2-3 RO濃縮工程

トマトジュースのRO濃縮製造は、Fig.2.5.3 に示す工程に従って行った。

### 5-2-4 一般生菌数の測定

衛生試験法注解の混釈法<sup>7)</sup>に準じて、日水製薬社製の標準寒天培地を用いて行った。

### 5-2-5 汚染菌の耐熱性試験

RO濃縮されたトマト濃縮物を滅菌水で希釈した後、PE-2培地<sup>8)</sup>(バクト・ペプトン5g, 酵母エキス5g, L-システム酸塩酸 0.5g, 寒天 1.5g)を蒸留水 1000ml に加熱溶解後、乾燥エンドウ豆(アラスカ種)3～4粒および炭酸カルシウム約 0.1g を投入した試験管に、約 10ml ずつ分注し、121℃、20 分間高圧滅菌する)を用いて、20℃で三日間培養し、更に、トマトプレート培地(酵

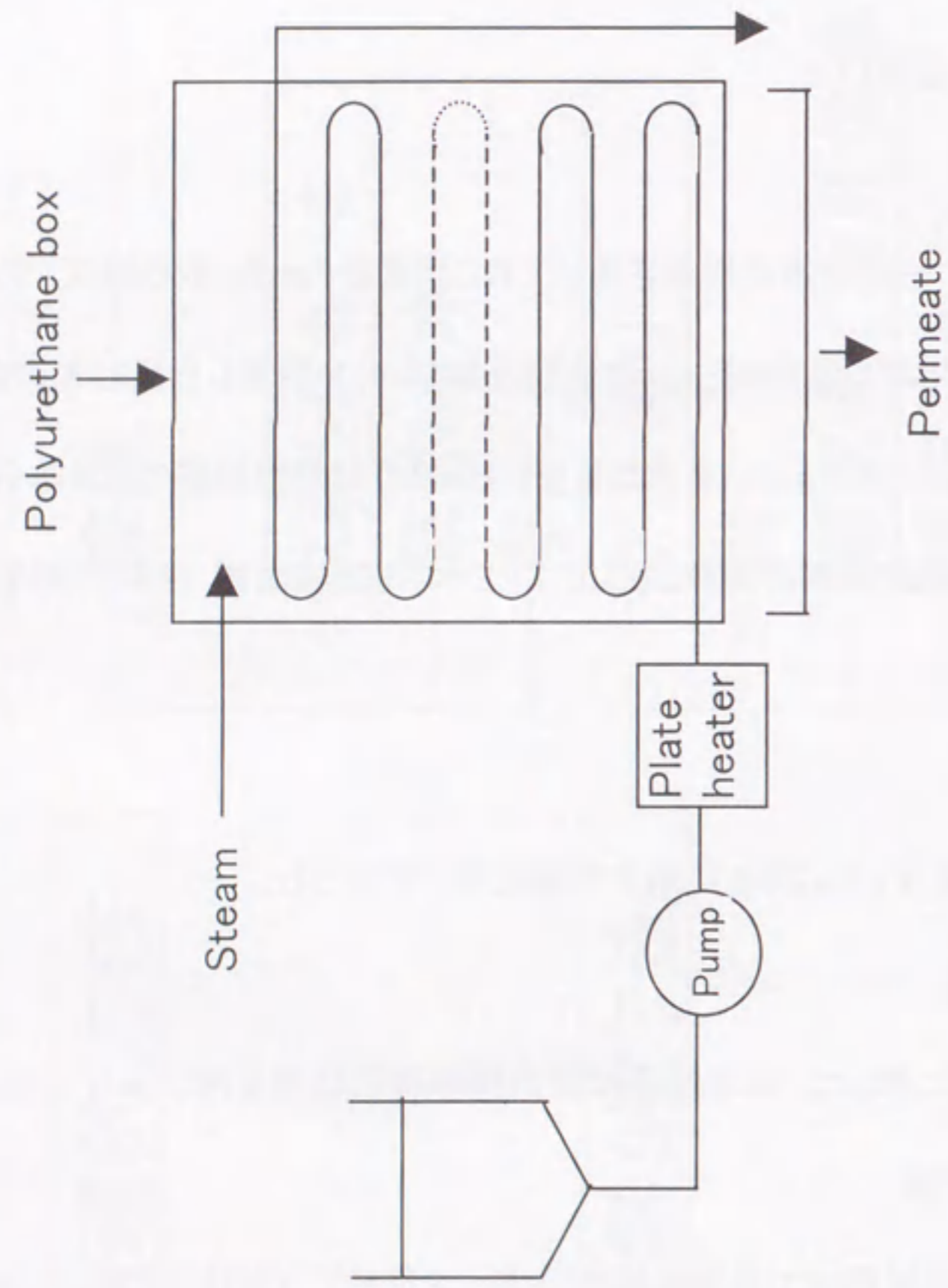


Fig.2.5.2 Reverse osmosis process with the single-pass single stage system for sterilizing

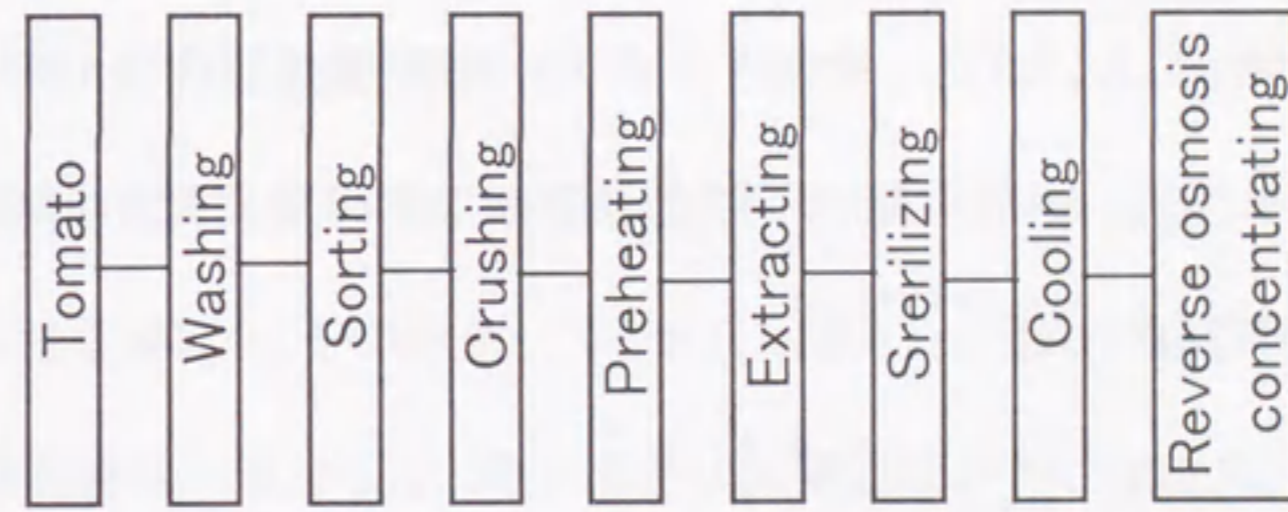


Fig.2.5.3 Flow diagram of tomato juice concentration system by reverse osmosis

母エキス 5g, ペプトン 10g, グルコース 5g, 寒天粉末 17g, トマトジュース濾液 140ml を蒸留水 860ml に加熱溶解後、pH を 5.5 に調整し、121°C で 20 分間高圧滅菌する) を用いて 20°C で 3 日間培養した。プレート上に生育したコロニーを滅菌水に集菌懸濁し、松田<sup>9)</sup>らが考案した簡易型 TD Tタンク法を用いて、耐熱性の測定を行った。すなわち、トマトジュースを 11,000G で 5 分間遠心分離した上澄液を糖度 18.5% まで加熱濃縮した液 (pH 4.18) を媒体として、57.5, 60.0, 62.5, 65.0°C の各温度で加熱し、経済的にサンプリングを行い一般生菌数を測定した。

#### 5-2-6 RO膜の耐熱性試験

プレートヒーターにより種々の温度 (13 (非加熱), 40, 60, 80°C) に加熱したイオン交換水を、入口圧力 3MPa, 入口流量 158.3ml/s の条件下で、ROモジュールに通すことにより、RO膜 (0.8 m<sup>2</sup>) を一定時間加熱した。その後、食塩を溶解した常温のイオン交換水をモジュールに通して水冷し、透過流束と食塩阻止率を測定した。ただし、食塩阻止率は供給液 (食塩濃度 0.15%) と透過液の電気伝導度から算出した。また、20°C における膜透過流束は水の密度変化および膜の熱膨張を配慮した次式を用いて算出した。

$$F_{20} = F / [1 + 0.023(T - 20)] \quad (2.5.1)$$

但し、T: 任意の温度 (°C)

$F_{20}$ : 20°C における透過流束 (ml·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)

F: 任意の温度における透過流束 (ml·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)

この加熱、水冷、測定という一連の操作を 4 回繰り返し、積算の加熱時間に対する透過流束と食塩阻止率を求めた。

#### 5-2-7 温水および殺菌剤による RO膜の殺菌

工業的規模の RO濃縮装置 (有効膜面積 14.4 m<sup>2</sup>) を用いて、トマトジュースの濃縮を行った後、イオン交換水を用いて、水洗浄を 30 分間行った。次いで、直径 16mm 程度の球形のスポンジボール 10 個を水とともにモジュール内に通すことにより、RO膜表面の付着堆積物質を剥離除

去するスポンジボール洗浄を 15 分間行った。その後、温水または殺菌剤による殺菌を行った。温水殺菌は、80°C の温水を用いて 30 分間行った。その後、直ちに、25°C のイオン交換水にて、装置内の温水を置換した。なお、工業的規模の RO濃縮装置では、モジュール内を通過する間に、外気との熱交換により温水の温度が著しく低下する。そこで、モジュール部分をポリウレタンフォーム断熱材による遮蔽室で覆い、更に、遮蔽室に水蒸気を導入することにより、温水の温度低下を阻止した。殺菌剤による殺菌は、0.05% (酢酸酸性 pH 5.0) の TEGO-51B (TH.GOLDSCHMIDT 社製) の高分子アミノ酸型両性界面活性殺菌剤を用いて 25°C で 30 分間行った。殺菌終了後、殺菌剤が装置内に残留しないように、イオン交換水にて十分な後洗浄を行った。

#### 5-3 実験結果および考察

##### 5-3-1 汚染菌の耐熱性

RO濃縮されたトマト濃縮物中に含まれる汚染菌に対する加熱温度および加熱時間の影響について検討した。その結果、Fig. 2.5.4 に示したように、加熱時間の増加とともに生残菌数の対数は直線的に減少した。減少速度は加熱温度が高いほど大きい傾向を示した。この減少速度から、各加熱温度に対する D 値 (一定温度で加熱処理したとき、生残菌数が 10 分の 1 に減少するのに要する時間) を算出した。その結果、57.5°C で 35.0 秒、60.0°C で 15.0 秒、62.5°C で 9.7 秒、65.0°C で 2.2 秒となった。

これらの値から、最小二乗法により、加熱温度に対する D 値の回帰直線を算出したところ、次式のようになった。

$$\text{Log}_{10} D_T = -0.125 \times T + 10.31 \quad (r = -0.974) \quad (2.5.2)$$

但し、T: 加熱温度 (°C)

$D_T$ : T°C における D 値 (s)

この回帰直線の傾きから Z 値 (D 値の 10 倍の変化に対応する温度変化) を算出したところ、

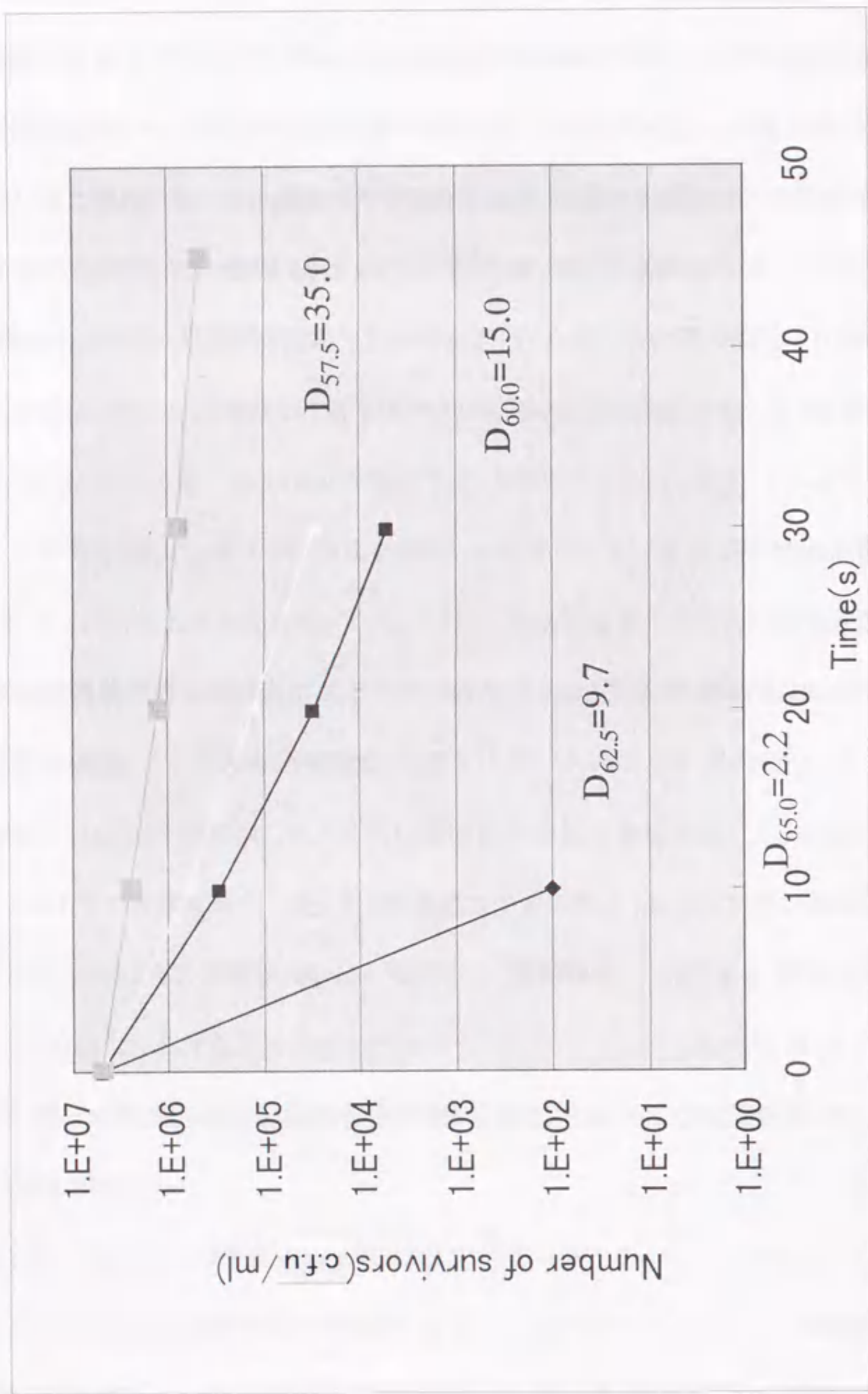


Fig.2.5.4 Survivor curves for the contaminated microorganisms in tomato concentrating by reverse osmosis

6.6°Cであった。米国缶詰協会の調査によれば、トマトペーストの変敗は、主に *Lactobacillus* 属によって引き起こされる事が報告されている<sup>10)</sup>。*Lactobacillus* 属は無芽胞細菌であり、その耐熱性は  $D_{65}=0.5\sim 1.0$  分、 $Z=4\sim 6$ <sup>11)</sup>であり、今回の試験により得られた値と非常に近い。その他、同程度の耐熱性を示す微生物としては、*Lactobacillus* 属や、カビ、酵母が報告されている<sup>11)</sup>。従って、主要な汚染菌はこれらの微生物である可能性が高い。

#### 5-3-2 RO膜の殺菌条件のシミュレーション

通常、D 値は次の一般式により算出される<sup>8)</sup>。

$$D=t/(\log N_0 - \log N) \quad (2.5.3)$$

但し、t: 加熱時間(s)

$N_0$ : 初発菌数 (c.f.u./ml)

N: 生残菌数 (c.f.u./ml)

実工程のトマトジュースのRO濃縮において、運転終了後の初発菌数  $N_0$  は  $10^5$  c.f.u./ml レベルである。(2.5.2)式に(2.5.3)式および初発菌数  $N_0=10^5$  の値を代入して、次式を得た。

$$t=(5-\log N) \times 10^{(-0.125 \times T+10.31)} \quad (2.5.4)$$

工業的規模のRO濃縮装置を化学殺菌剤で殺菌した場合の N は  $10^2$  c.f.u./ml レベルであった。また、通常、「製品10万個中の1個に微生物1個が残る程度の生残菌数であれば許容できる」とされ、「 $10^{-5}$ 」が採用される<sup>12)</sup>。そこで、同様に考えて、Nとして  $10^{-5}$  を選定した。更に、公衆衛生上重要な微生物である *Clostridium botulinum* AおよびB型の殺菌には、12Dが必要とされる<sup>10)13)</sup>。従って、*C.botulinum* の場合には、 $5-\log N=12$  より  $N=10^{-7}$  c.f.u./ml と計算される。以上のNを満たす加熱時間について、(2.5.4)式を用いてシミュレーションをおこなった。Table 2.5.1 に示したように、最も厳しい加熱処理となる  $N=10^{-7}$  c.f.u./ml においてさえも、例えば、60°C以上であれば、3分間以内で終了すると計算された。以上のことから、RO濃縮装置の殺菌は低温短時間処理で行える可能性が示唆された。



Table 2.5.1 Simulation of heating time for sterilizing  
the reverse osmosis equipment

N* (c.f.u./ml)	Temperature(°C)			
	50	60	70	80
10 <sup>2</sup>	25min	46.5se	1.4sec	0.042sec
10 <sup>-5</sup>	85min	2.6min	4.7sec	0.141sec
10 <sup>-7</sup>	103min	3.1min	5.6sec	0.170sec

N\* The number of survivors

なお、各種トマト製品の殺菌対象菌として用いられる *Bacillus coagulans* の耐熱性は、トマトジュースで  $D_{100}=0.53$  分、 $Z=15.6^{\circ}\text{C}^{14)}$ 、トマトピューレで  $D_{90}=3.5$  分、 $Z=9.5^{\circ}\text{C}^{16)}$ であることが報告されている。従って、*B. coagulans* を対象菌として濃縮装置の殺菌を行おうとすれば、(2.5.4)式で導かれる条件よりも、更に苛酷な加熱条件が必要であると推定された。

### 5-3-3 RO膜の耐熱性

4本のモジュール(有効膜面積 0.8 m<sup>2</sup>)を用いて、断続的に、RO膜を加熱したときの透過流束と食塩阻止率について検討を行った。Fig.2.5.5 に示したように、13,40,60°Cの場合では、透過流束はほとんど変化が認められなかった。しかし、80°Cの場合には20分間に約30%ほど低下した。食塩阻止率に関しても、13,40,60°Cの場合では、ほとんど変化は認められなかったが、80°Cの場合には20分間に約8%ほど増加した(Fig.2.5.6)。以上のように、高温処理により透過流束が減少し、なおかつ、食塩阻止率が増加するという熱収縮と圧縮化現象は、渡辺と大谷の報告結果と一致する<sup>6)</sup>。通常、酢酸セルロースRO膜の製造は原料を混合溶解し、キャストイング、脱溶剤、ゲル化、熱処理という工程で行われる。この工程中、ゲル化段階の膜は、食塩阻止率が小さくて透過流束が大きい限外濾過膜のようなルーズな膜特性を示す。その後、70°C~80°Cで数分間の熱処理を行うと、熱収縮が起こりタイトなRO膜となる。本研究では、3MPaの圧力をかけているので、80°Cの温水処理で観察された阻止率の向上は熱収縮と圧密化現象とが、同時に起こっているものと推定された。本現象による食塩阻止率の上昇は、トマトジュースを濃縮する場合には、成分の損失を防止できるため、有利な変化である。特に、酢酸セルロース膜では、フレーバー成分の損失が著しいため<sup>17)18)</sup>、品質上、阻止率の上昇は非常に好ましい現象である。一方、透過流束の減少は、生産効率の低下につながるの好ましくない。しかしながら、Fig.2.5.5 に示したように、20分間の加熱により、30%も透過流束が減少した80°C処理の場合でさえも、その後100分までの減少は0.06%と非常に緩やかであった。Fig.2.5.5 から、80°C処理の場合の透過流束の下限値は  $8.0\sim 8.5\text{ml}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  と推定されるが、

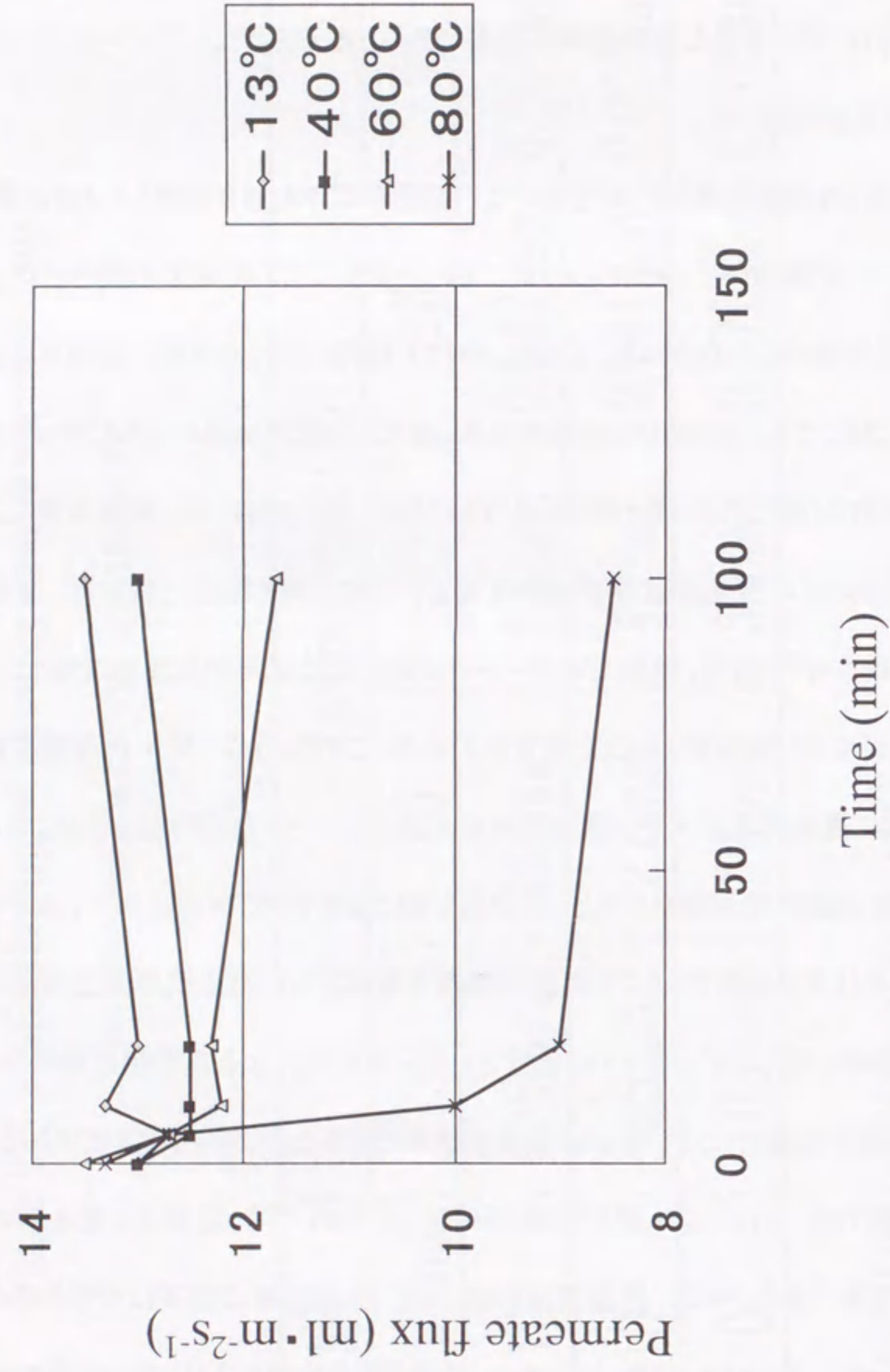


Fig.2.5.5 Effect of temperature on permeate flux

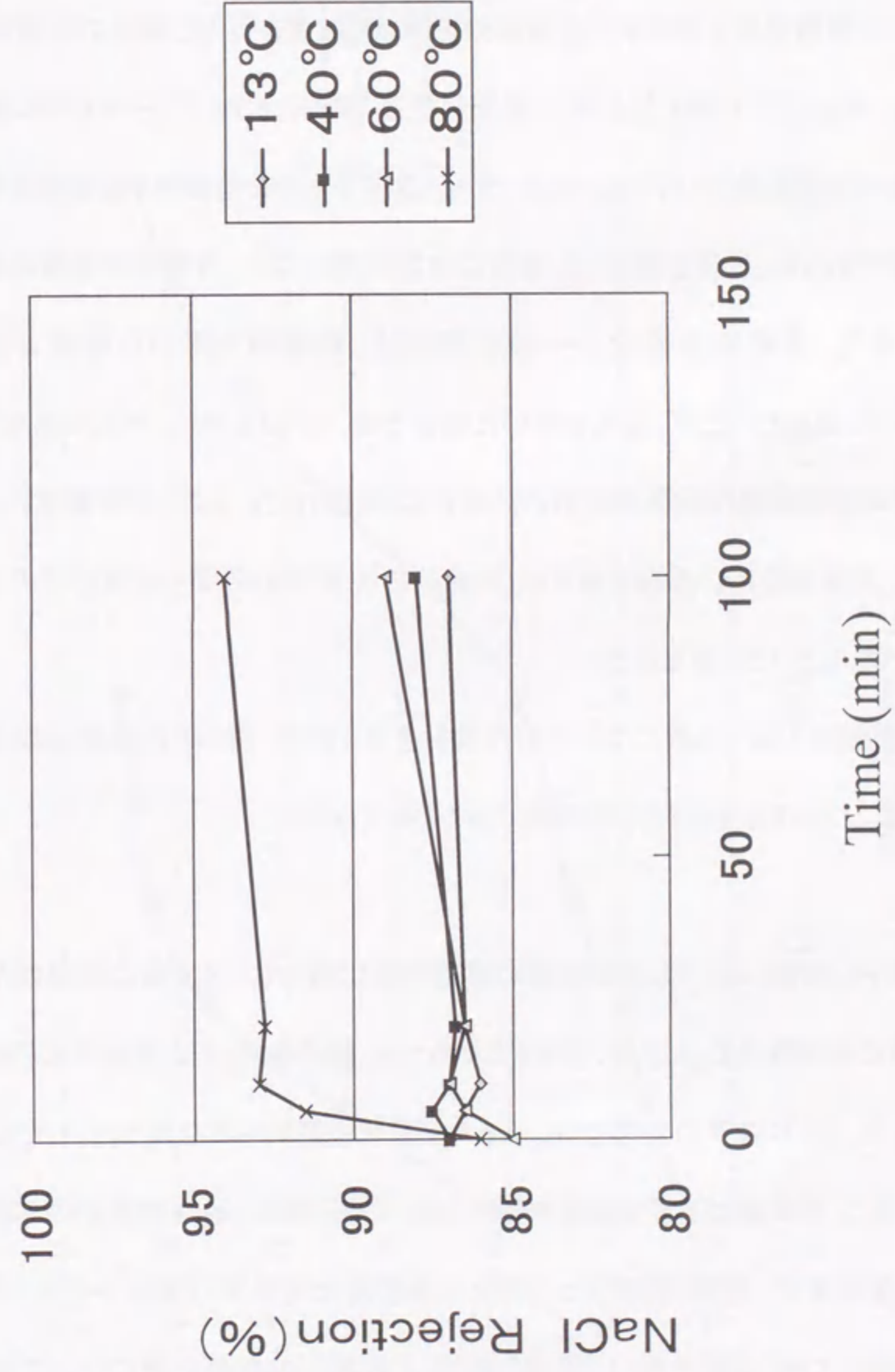


Fig.2.5.6 Effect of temperature on NaCl rejection concentration of NaCl was 0.15%

この程度の透過流束が得られるならば、生産効率という点で、実際の生産においても問題がない。以上の汚染菌および膜の耐熱性の結果から、温水の温度を80°Cに設定した。

#### 5-3-4 温水と殺菌剤の殺菌効果の比較

工業的規模のRO濃縮装置を温水または殺菌剤を用いて殺菌を行った場合の殺菌効果について検討を行った。Fig.2.5.7 に示したように、殺菌終了後、再び、トマトジュースのRO濃縮を行うと、濃縮物中の一般生菌数が  $10^5$  c.f.u./ml レベルに達するまでの時間は、殺菌剤を使用した場合には12時間であった。温水を使用した場合には36時間となり、殺菌剤の場合の約3倍まで延長された。また、濃縮開始直後の一般生菌数は、殺菌剤を用いた場合では、既に  $10^2$  c.f.u./ml レベルに達していたが、温水を用いた場合では、 $10^0$  c.f.u./ml レベルであった。以上のことから、温水の殺菌効果は殺菌剤を用いた場合よりも優れていることが示唆された。実用上、温水殺菌は、殺菌剤を用いる場合よりも、殺菌剤の後洗浄の時間も必要ないので、全体の洗浄時間が短くなるという利点もある。

なお、今回は、酢酸セルロース膜についてのみ検討を行ったが、得られた結果は複合膜を含むその他のRO膜についても十分に応用可能であると考えられる。

#### 5-4 要約

トマトジュースのRO濃縮における濃縮装置の殺菌方法に関して、汚染菌の耐熱性から検討を行った。汚染菌の耐熱性は  $D_{60}=15$  秒、 $Z=6.6^\circ\text{C}$  であった。膜の耐熱性は透過流束と食塩保持率で評価したところ、 $60^\circ\text{C}$  以下の処理では、ほとんど変化は認められなかった。しかし、 $80^\circ\text{C}$  の温水で処理すると、熱収縮と圧密化現象が認められ、20分間に、透過流束が約30%低下するとともに、食塩保持率が、約8%増加した。20分以後の変化は非常に緩やかであった。工業的規模の装置を用いてRO濃縮を行い、温水( $80^\circ\text{C}$ )と殺菌剤の殺菌効果について比較検討を行った。その結果、殺菌剤の場合には濃縮開始直後の濃縮物中の一般生菌数は  $10^2$  c.f.u./ml であり、温水では  $10^0$  c.f.u./ml であった。また、濃縮物に変敗臭が認められる時の一

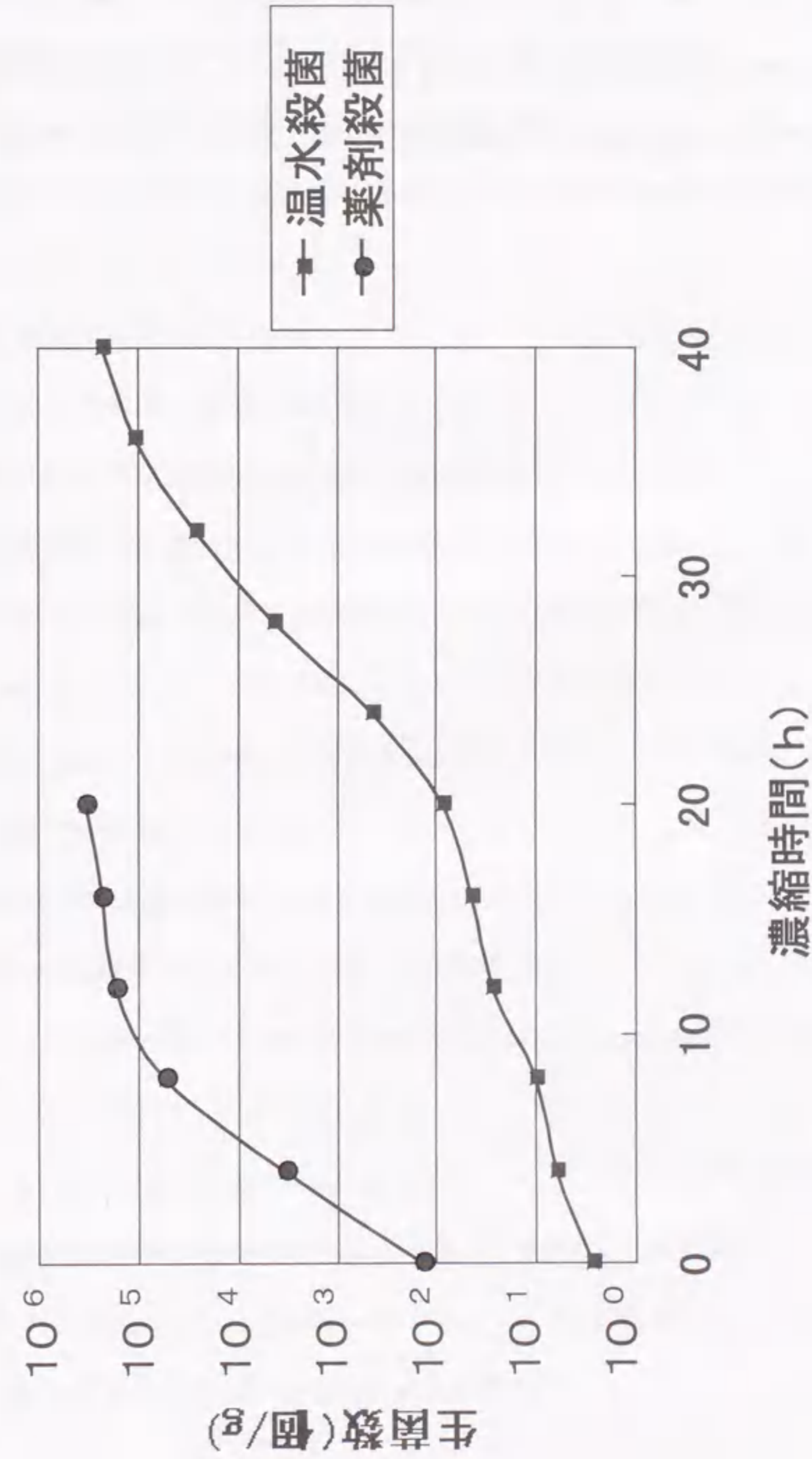


Fig.2.5.7 Effect of hot water and sanitizing agent on sanitary condition of commercial scale reverse osmosis equipment

般生菌数である  $10^5$  c.f.u/ml に達するまでの濃縮時間は、殺菌剤を用いた場合には12時間であったが、温水を用いた場合は約3倍の36時間であった。従って、温水殺菌は殺菌剤による殺菌よりも優れており、工業的規模のRO濃縮装置の殺菌に対して、十分に利用可能であることが示唆された。

(参考文献)

- 1) McDonough, F.E. and Hargrove, R.E.: J. Milk Food Technol., 35, 102 (1972)
- 2) Kissinger, J.C. and Willits, C.O.: Food Technol., 24, 481 (1970).
- 3) Arrayedh, M.A., Ericsson, B., Saad, M.A. and Yoshioka, H.: Desalination, 65, 197 (1987).
- 4) Adams, M.R.: Desalination, 78, 439 (1990).
- 5) 谷口良雄: 化学工業, 44, 97 (1980)
- 6) 渡辺敦夫・大谷敏郎: 防菌防, 8, 22 (1980)
- 7) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 1990 (金原出版, 東京), p. 147 (1990)
- 8) 松田典彦・駒木 勝・市川良子・後藤幸恵: 日食工誌, 32, 391 (1985)
- 9) 松田典彦・松本直起・牛沢早苗: 缶詰時報, 52, 255 (1973)
- 10) National Canners Association Research Laboratories: Laboratory Manual for Food Canners and Processors, 3<sup>rd</sup> ed., vol. 1 (AVI Publishing Co., Inc., Westport), p. 69 (1968).
- 11) 松田典彦: 缶詰時報, 69, 14 (1990)
- 12) 松田典彦: 微生物制御事典, 石井泰造監修 (フジ・テクノシステム, 東京), p. 888 (1993).
- 13) 芝崎勲: 食品殺菌工学 (光琳, 東京), p. 86 (1983)
- 14) York, G., Heil, J., Marsh, G., Ansa, A., Merson, R., Wolcott, T. and Leonard, S.: J. Food Sci., 40, 764 (1975).
- 15) Rodrigo, M., Martinez, A., Sanchis, J., Trama, J. and Giner, V.: J. Food Sci., 55, 1029 (1990).
- 16) Sandoval, A.J., Barreiro, J.A. and Mendoza, S.: J. Food Sci., 57, 1369 (1992)
- 17) Matsuura, T., Baxter, A.G. and Sourirajan, S.: J. Food Sci., 40, 1039 (1975)
- 18) Sheu, M.J. and Wiley, R.C.: J. Food Sci., 48, 422 (1975)

### Ⅲ. 野菜および果実ジュースの高濃度逆浸透(RO)濃縮に関する研究

#### 1. 緒言

既にⅡ章において、トマトジュース、混濁リンゴジュースの1段RO濃縮技術に関する研究成果をまとめたが、RO濃縮法は、その濃縮原理から浸透圧以上の操作圧力を必要とするため、現在市販されているROモジュールの耐圧性能から判断して、果汁の濃縮においては、最大30%Brix までの濃縮が限界である<sup>1)2)</sup>。この濃縮限界を超えるシステムとして低阻止率RO膜と高阻止率RO膜とを組み合わせた多段濃縮システム(MRCシステム)を用いることにより、清澄リンゴジュースを45%Brix まで濃縮できることが報告されている<sup>3)</sup>。しかしながら、このシステムをそのまま混濁リンゴジュースに用いた場合には、十分な濃縮性能が得られず、高濃度濃縮を行うことは困難であった。そこで本研究においては、トマトジュース、混濁リンゴジュースの高濃度濃縮法として、果汁のパルプ質の量を調整する方法について検討したところ良好な結果が得られた。

また、果汁が複雑な成分を有し、高い浸透圧を有するため、従来の希薄溶液での予測モデルを適用し、濃縮中の透過流束および阻止率を予測することができないため、開発した2段濃縮システムの最も効率的なシステムの設計を行なうことが難しいのが現状である。Nabetani らは、2種類の糖を含む水溶液を用い、高濃度下での膜濃縮中の解析を検討した<sup>4)</sup>。その結果、浸透圧モデルに基づく濃縮中の透過流束および阻止率の予測を検討し、良好な結果を得ているが、実際の果汁での透過流束の予測に関しては、未だ確立されていないのが現状である。

そこで、混濁リンゴジュースに比較すると、ペクチンなどの成分が含まれていないため、より理論的な取り扱いが容易と考えられる清澄リンゴジュースを対象として、低阻止率RO膜および高阻止率RO膜の膜濃縮プロセスの透過流束および阻止率の予測に関し、浸透圧モデルに基づく濃度分極式および輸送方程式を用いた解析方法を検討した。

#### 2. トマトジュースの2段RO濃縮技術に関する研究

#### 2-1 実験方法

##### 2-1-1 実験装置

高濃度濃縮試験に用いた2段RO濃縮システムのフローを Fig.3.2.1 に示した。1段目には高阻止率RO膜(PCI社製 AFC99、食塩阻止率 99%)を使用し、2段目には、低阻止率RO膜(日東電工株製 NTR7410、食塩阻止率 10%)を使用した。いずれもチューブラ型のモジュールである。2段目の低阻止率RO膜からの透過液は果汁の成分を一部含んでいるため、1段目フィードタンクに再循環した。濃縮度のコントロールは、透過液の流量あるいは入口の操作圧力を一定にすることにより行った。濃縮方法としては、1段目、2段目共にシングルパス濃縮である。トマトジュースは、リンゴジュースと比較して粘度が高く、濃縮によりROモジュール内の圧力損失が高くなるため、特に2段目低阻止率RO膜の膜面積を最小限とした。

##### 2-1-2 濃縮条件

濃縮試験の条件を Table3.2.1 に示した。濃縮温度は、20°Cにて実施した。1段目、2段目の膜面積は、予備試験により得られた結果をもとに設定した。操作圧力は、それぞれのROモジュールの耐圧性能以下で行い、1段目は7MPa以下、2段目は10MPa以下の圧力で実施した。トマトジュースは、カゴメ株式会社富士見工場にて搾汁されたものを用いた。

##### 2-1-3 品質評価方法

2段濃縮した濃縮液の品質については、特に果汁の濃縮において品質の差が明確となるフレーバー分析についてガスクロマトグラフィー分析を実施した。サンプリングは、ヘッドスペース法により行った。分析条件は、以下の通りである。

- Chromatograph :Shimazu GC14A
- Column :ULBON HR-Thermon 600T 8mm × 50mm
- Carrier :N<sub>2</sub> 40ml/min、1.0kg/cm<sup>2</sup>
- Split :60:1

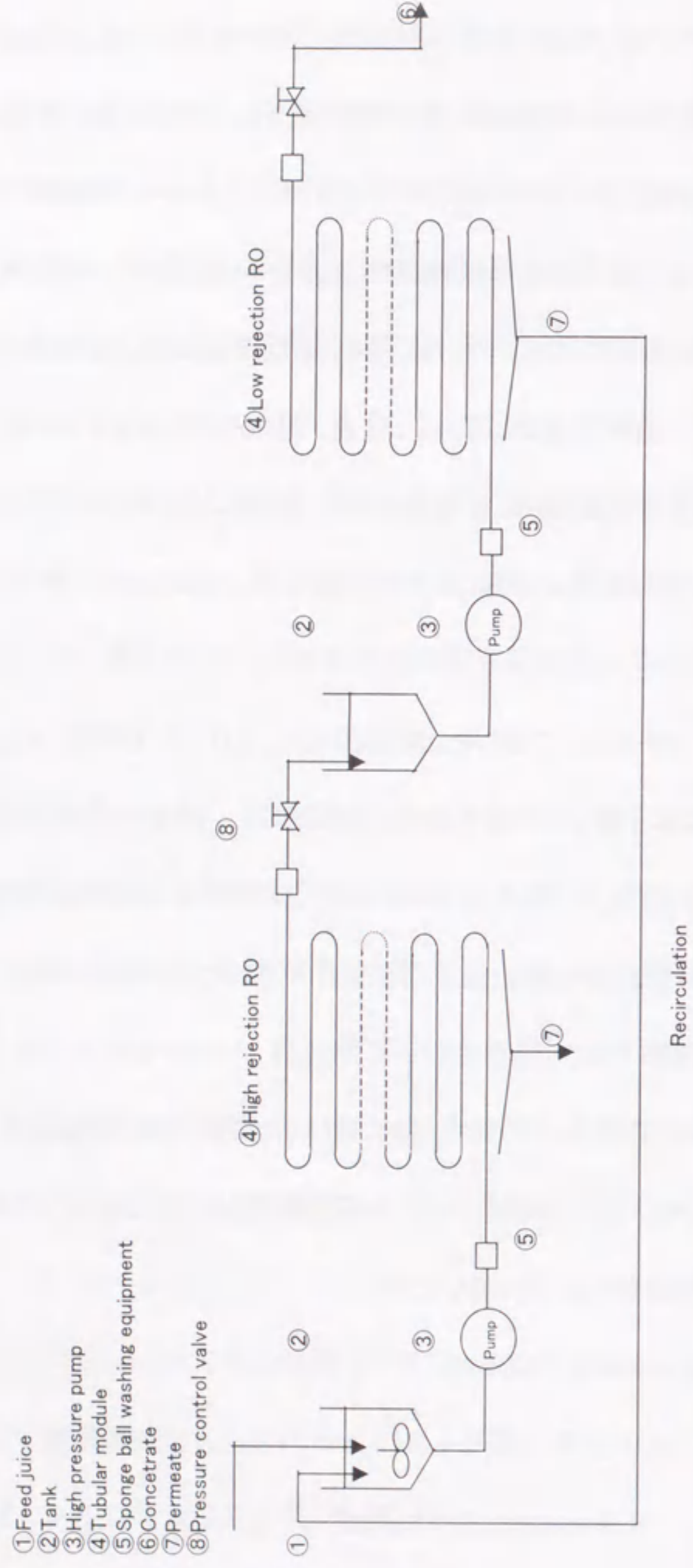


Fig.3.2.1 Reverse osmosis process with the single-pass two stage system which is composed from High and Low rejection membrane

Table3.2.1 Two-stage RO concentration experimental condition of tomato juice

	1段目	2段目
濃縮方式	一過式濃縮	一過式濃縮 (透過液は1段目に再循環)
使用膜	PCI社製 AFC99 (チューブラ型モジュール) (食塩阻止率99%)	日東電工社製NTR-7410 (チューブラ型モジュール) (食塩阻止率10%)
膜面積	13.0m <sup>2</sup>	2.3m <sup>2</sup>
操作圧力	7MPa以下	10MPa以下
温度	20±2°C	20±2°C

- Injection temp :250°C
- Oven temp :60~230°C、3°C/min
- Detector :FID H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>、Air 0.5kg/cm<sup>2</sup>
- Range :×10
- Detector temp :250°C
- Sample injection:Shimazu FLS-3(180~250°C)

## 2-2 実験結果および考察

### 2-2-1 連続濃縮試験結果

Table3.2.1 に示した濃縮条件で約50時間の連続濃縮試験を実施した。濃縮試験中の1段目及び2段目の出口%Brix と2段目透過液%Brix の変化を Fig.3.2.2 に示した。

1段目の出口%Brix は、システム全体のバランスと予備試験結果を考慮し、ほぼ、14%にコントロールした。2段目の出口%Brix は、約25%となり、従来のRO濃縮(高阻止率RO膜のみを使用した一段濃縮)では16~18%Brix 程度が限界であったので(Table3.2.2)、本試験においては高い濃度までの濃縮が可能であった。また低阻止率RO膜の可溶成分の阻止率(%Brix による)は、95%程度となり高い値となった。

濃縮試験中の物質収支は、Fig.3.2.3 のようになり、従来システムと比較して高い透過流束、高い単位膜面積あたりの処理量が得られ、濃縮効率、生産性とも高くなることが推定できた。但し、トマトジュースの場合はリンゴジュースに比較して粘性が高く、今回の試験において得られた25%Brix の場合、2段目低阻止率RO膜モジュールの入口~出口までの圧力損失は2~3 MPa 程度となり、これ以上の濃度までの濃縮は現状では不可能であった。

### 2-2-2 濃縮液の品質

トマトジュースの主要フレーバー成分分析結果を内部標準物質(0-ジクロロベンゼン)に対する相対値として Fig.3.2.4 に示した。フレーバーの保持率(還元ジュース/原液ジュース)は

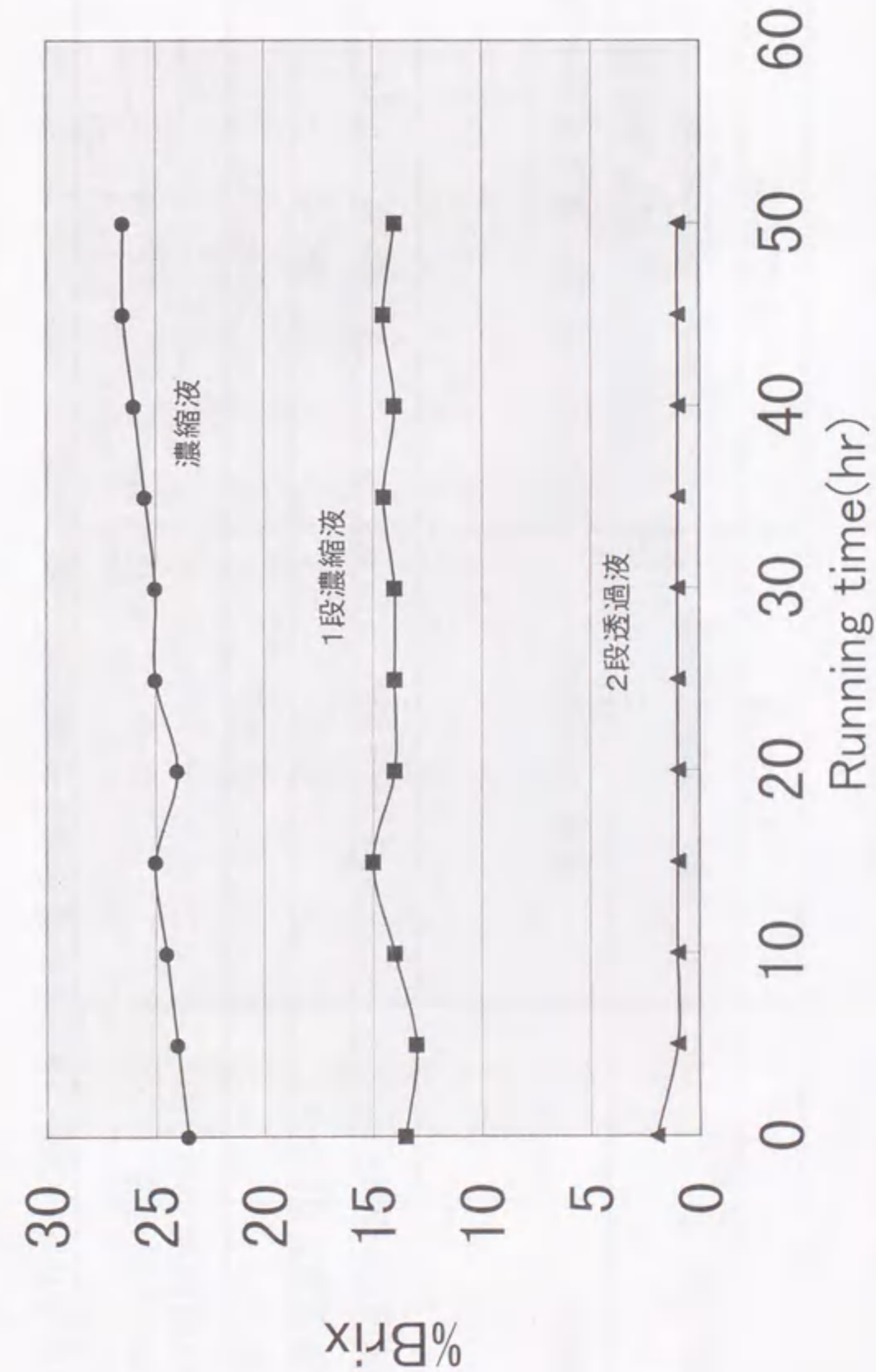


Fig.3.2.2 Change in %Brix during concentration for tomato juice

Table 3.2.2 Comparison between two-stage and single-pass RO concentration system of tomato juice

	1段濃縮	2段濃縮
濃縮方式	1段一過式濃縮	2段一過式濃縮 (透過液は1段目に再循環)
使用膜	高阻止率RO膜	高阻止率RO膜+低阻止率RO膜
濃縮度(%Brix)	16~18%	25%
透過流速( $l/m^2 \cdot hr$ )*1	14.0	18.0
温度( $^{\circ}C$ )	$20 \pm 2^{\circ}C$	$20 \pm 2^{\circ}C$
単位膜面積当たりの ジュース処理量 ( $l/m^2 \cdot hr$ )	19.2	22.6

\*1:高阻止率RO膜(1段目)の透過液を全膜面積で除した値

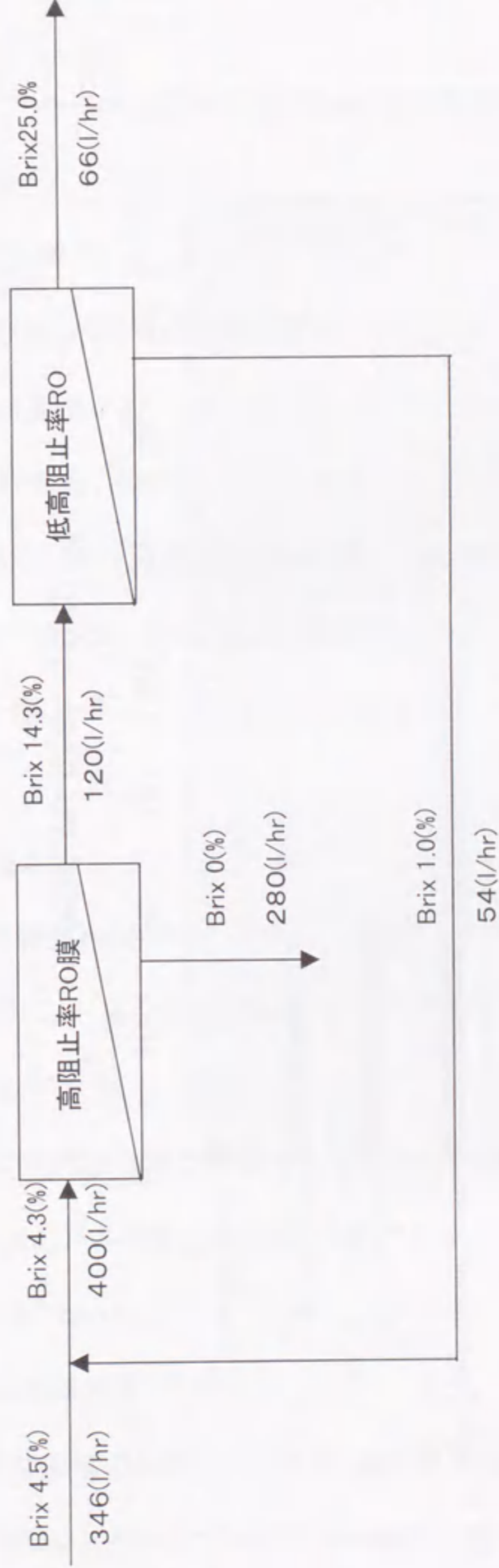


Fig.3.2.3 Material balance of two-stage concentration of tomato juice



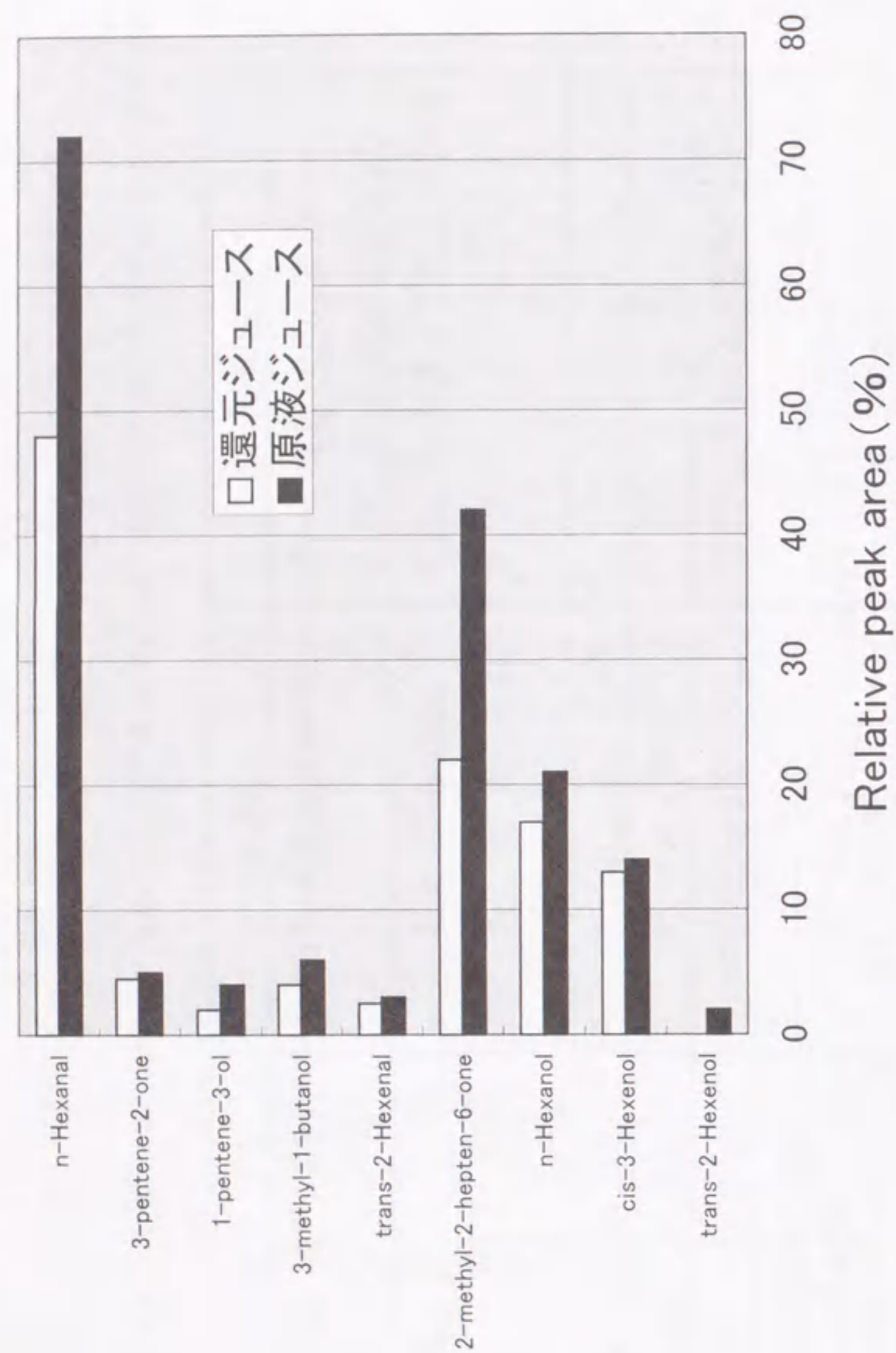


Fig.3.2.4 Flavor evaluation of two-stage RO concentrate of tomato juice by gas-chromatography

60~70%程度であり、リンゴジュースよりも若干良好であった。また官能的にも優れたものであった。

### 3. 混濁リンゴジュースの2段RO濃縮技術に関する研究

#### 3-1 実験方法

##### 3-1-1 実験装置

高濃度濃縮試験に用いた2段RO濃縮システムのフローは、トマトジュースの場合と同様である。1段目には高阻止率RO膜(PCI社製 AFC99、食塩阻止率 99%)を使用し、2段目には、低阻止率RO膜(日東電工株製 NTR7410、食塩阻止率 10%)を使用した。いずれもチューブラ型のモジュールである。2段目の低阻止率RO膜からの透過液は果汁の成分を一部含んでいるため、1段目フィードタンクに再循環した。濃縮度のコントロールは、透過液の流量あるいは入口の操作圧力を一定にすることにより行った。濃縮方法としては、1段目、2段目共にシングルパス濃縮である。

##### 3-1-2 濃縮条件

濃縮試験の条件を Table3.3.1 に示した。温度は、20°Cにて実施した。1段目、2段目の膜面積は、予備試験により得られた結果をもとに設定した。操作圧力は、それぞれのROモジュールの耐圧性能以下で行い、1段目は 7MPa 以下、2段目は 10MPa以下の圧力で実施した。ジュースは、カゴメ株式会社富士見工場にて搾汁された混濁リンゴジュース(品種フジ)を使用した。またジュースのパルプ量(SV:15~20%)の調整は、搾汁及び遠心分離プロセスの条件を調整することにより行った。

##### 3-1-3 品質評価方法

2段濃縮した濃縮液の品質については、特に果汁の濃縮において品質の差が明確となるフレーバー分析についてガスクロマトグラフィー分析を実施した。サンプリングは、ヘッドスペース法により行った。分析条件は、以下の通りである。

Table3.3.1 Two-stage RO concentration experimental condition of cloudy apple juice

	1段目	2段目
濃縮方式	一過式濃縮	一過式濃縮 (透過液は1段目に再循環)
使用膜	PCI社製 AFC99 (チューブラ型モジュール) (食塩阻止率99%)	日東電工社製NTR-7410 (チューブラ型モジュール) (食塩阻止率10%)
膜面積	15.6m <sup>2</sup>	9.2m <sup>2</sup>
操作圧力	7MPa以下	10MPa以下
温度	20±2°C	20±2°C

- Chromatograph :Shimazu GC14A
- Column :ULBON HR-Thermon 600T 8mm×50mm
- Carrier :N<sub>2</sub> 40ml/min、1.0kg/cm<sup>2</sup>
- Split :60:1
- Injection temp :250°C
- Oven temp :60~230°C、3°C/min
- Detector :FID H<sub>2</sub> 0.5kg/cm<sup>2</sup>、Air 0.5kg/cm<sup>2</sup>
- Range :×10
- Detector temp :250°C
- Sample injection :Shimazu FLS-3(180~250°C)

### 3-2 実験結果及び参考

#### 3-2-1 連続濃縮試験結果

Table3.3.1 に示した濃縮条件にて約6時間連続濃縮試験を実施した。濃縮試験中の1段目及び2段目の出口%Brixと2段目透過液%Brixの変化をFig.3.3.1に示した。

1段目の出口%Brixは、システム全体のバランスを考慮し、ほぼ20%Brixにコントロールした。2段目の出口%Brixは、37~38%Brix程度となり、従来のRO濃縮と比較して、かなり高い濃度まで濃縮が可能であった。またFig.3.3.1には、2段目低阻止率RO膜の透過液の%Brixも併せて示したが、濃縮初期で約5%程度の値であり、また濃縮に伴い低下していく傾向が見られ、阻止率が次第に高くなっていった。これは濃縮に伴う膜面のファウリングによるものと考えられ、このため連続試験中一定の透過液量を得るために操作圧力を徐々に増加していく必要が生じた。低阻止率RO膜での可溶成分の阻止率(%Brixによる)は、90%程度となったが、この値は従来の研究<sup>3)</sup>と比較すると高い値であり、今後この阻止率を膜の選定あるいは濃縮条件の変更により50%程度にまで下げることができれば、更に高い濃度まで濃縮できる可能性がある

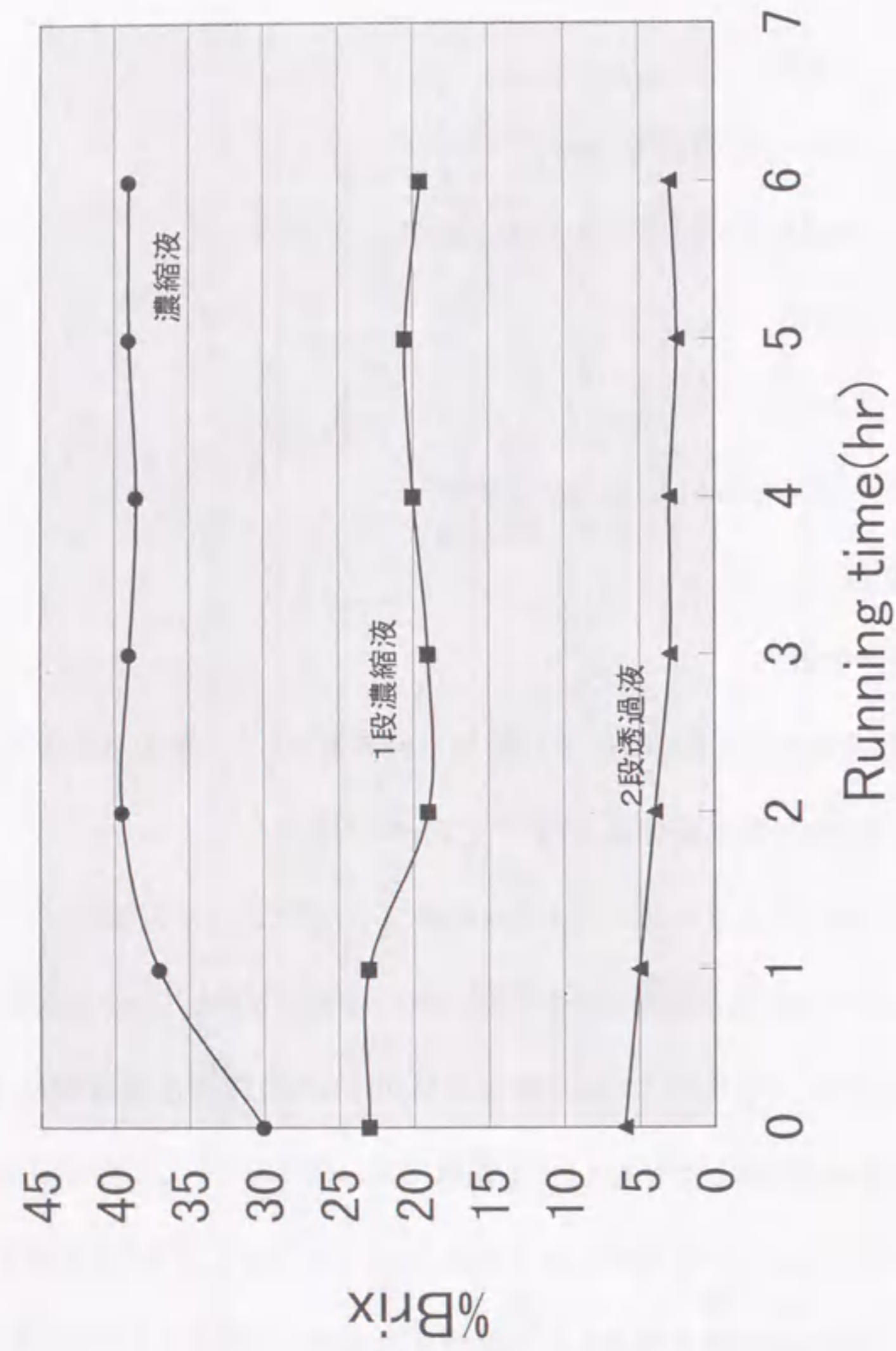


Fig.3.3.1 Change in %Brix during concentration for apple juice

考えられた。

Fig.3.3.2 には、低阻止率RO透過液の糖組成の分析結果を示したが、この透過液の濃度と入口・出口の濃度とから、その阻止率を計算すると、単糖類であるグルコース、フラクトースでは、濃縮初期において約80%程度の阻止率であったが、二糖類のシュクロースでは、約95%の阻止率となり、明らかな差が認められた。

2段濃縮におけるパルプ質の効果を確認するため、2種の異なるSV%での2段濃縮試験を実施した。その結果 (Table3.3.2) SV%が1%以下においては、最終%Brix として20.5%までの濃縮しかできなかったが、SV15%の場合には38%Brix までの濃縮が可能であった。このようにパルプ質により透過流束が増加する要因は、パルプ質による膜面擦洗効果が高く濃度分極が起こりにくいためであると考えられる。

濃縮試験中の物質収支を Fig.3.3.3 に示した。従来のパルプ質の無いリンゴジュースを用いた高阻止率RO膜による濃縮 (最終20%Brix) では、透過流束は、4.0~4.5(L/m<sup>3</sup>・hr)程度であったのが、パルプ量を調整した2段濃縮では6.0(L/m<sup>3</sup>・hr)程度 (1段目の透過液量を1段、2段の合計膜面積にて割った値) となり濃縮効率も高くなることが確認できた。

### 3-2-2 濃縮液の品質

原液ジュースと2段濃縮液を還元したジュースのフレーバー成分のガスクロマトグラムを Fig.3.3.4 に示した。原液ジュースに比較すると還元ジュースにおいては、若干のフレーバー損失が見られるが、官能的には充分新鮮な香気を有しており良好であった。ガスクロマトグラフィによる分析結果から計算するとフレーバー成分の保持率 (還元ジュース/原液ジュース) としては約50~60%程度であり、これは従来の真空濃縮法と比較すれば充分高い値であった。

### 3-3 まとめ及び今後の課題

高阻止率RO膜と低阻止率RO膜を組み合わせた2段RO濃縮システムによりトマトジュース、混濁リンゴジュースの高濃度濃縮について検討した。その結果、ジュース中のパルプ量を調整

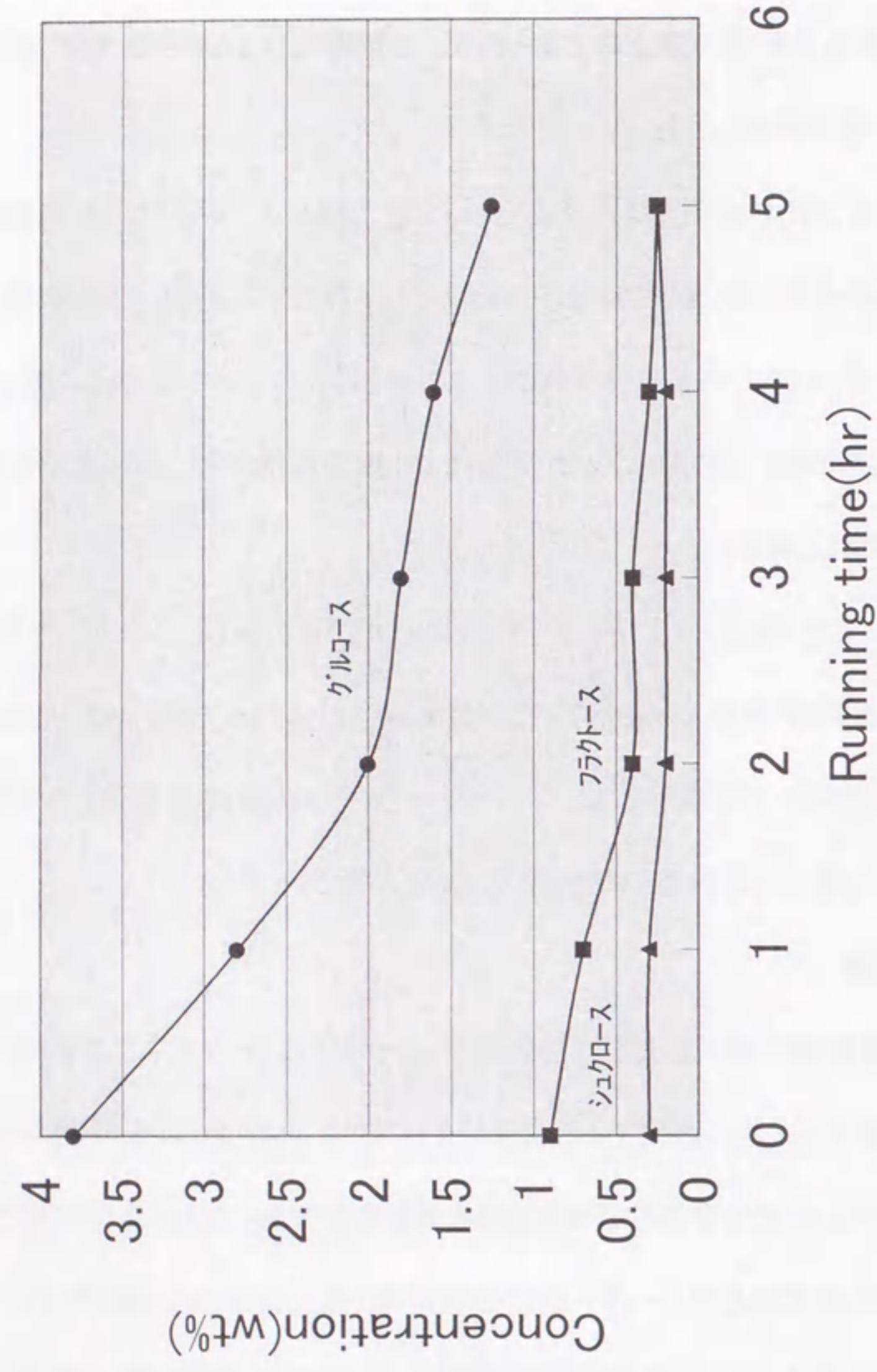


Fig.3.3.2 Change in sucrose concentration of the permeate of low rejection RO membrane

Table3.3.2 Effect of the amount of pulp on the concentrated efficiency

濃縮方式	パルプ量 (SV15%)	パルプ量 (SV1%未満)
	2段一過式濃縮 (2段目透過液は1段目に再循環)	
使用膜	1段目: PCI社 AFC99 (15.6 m <sup>2</sup> ) 2段目: 日東電工 株 NTR-7410 (9.2 m <sup>2</sup> )	
操作圧力 (MPa)	7MPa以下 10MPa以下	
ジュース供給量 (l/hr)	200	
温度 (°C)	20 ± 2°C	
透過流速 (l/m <sup>2</sup> ·hr)	9.5	6.0
	9.0	4.8
出口濃度 (%Brix)	20.0	16.5
	38.0	20.5

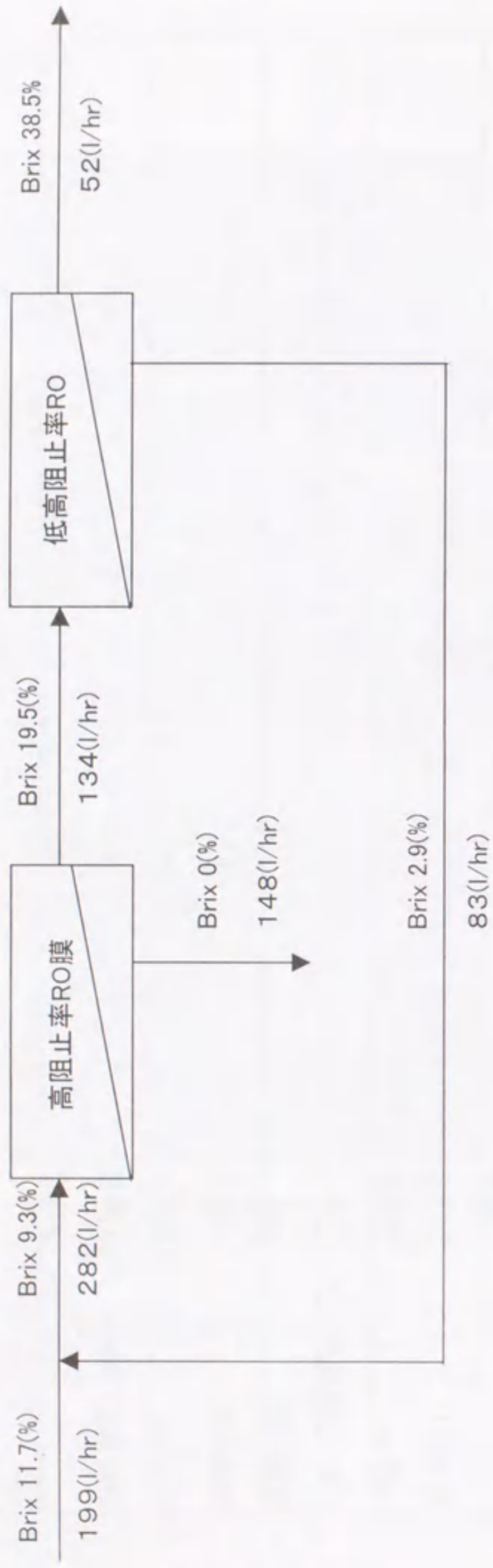


Fig.3.3.3 Material balance of two-stage concentration of apple juice

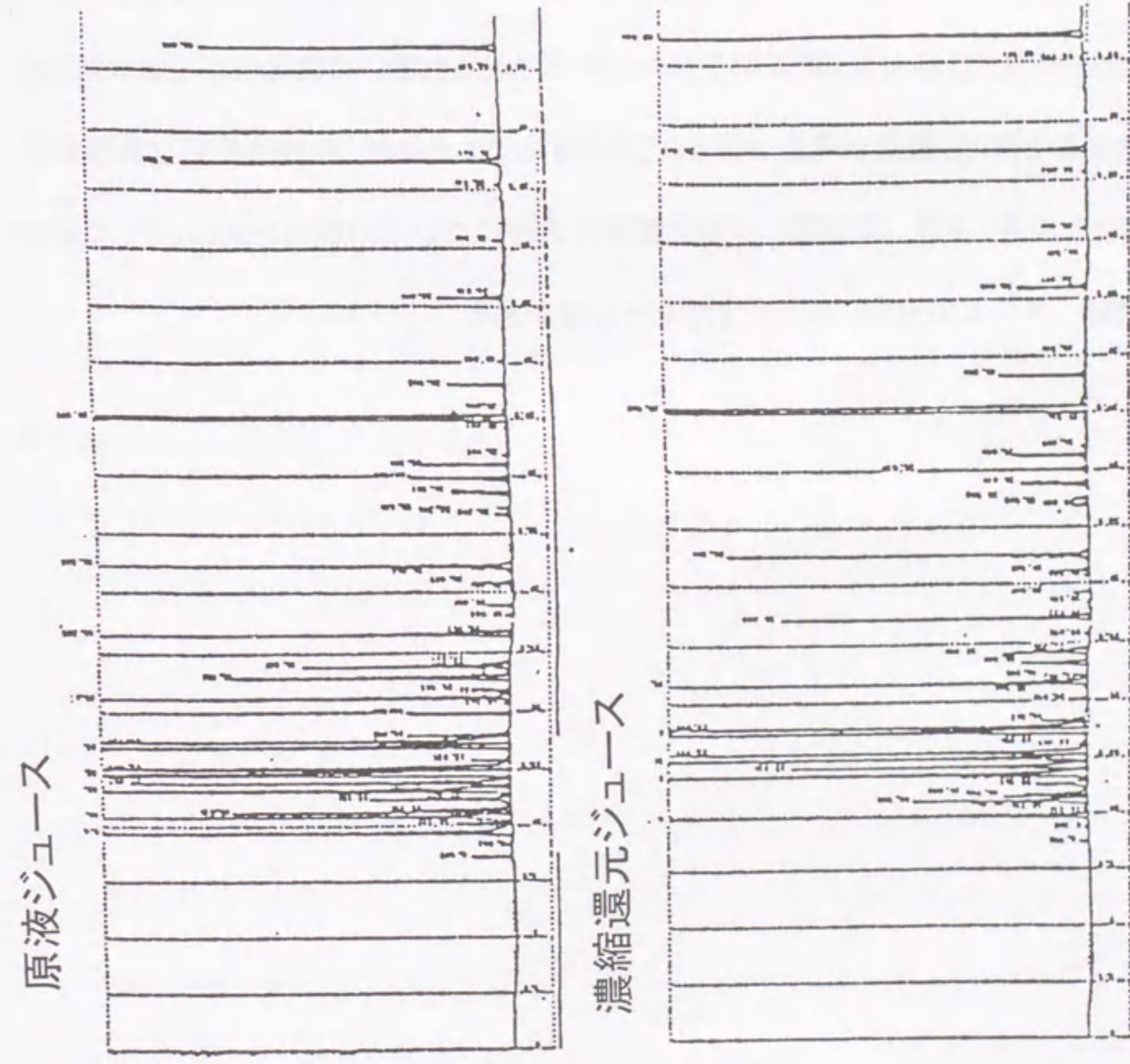


Fig.3.3.4 Flavor evaluation of two-stage RO concentrate of apple juice by gas-chromatography

することにより、高濃度までの濃縮が可能であり、リンゴジュースでは約4倍、トマトジュースでは約5倍までの濃縮を行うことが可能であった。濃縮中、膜のファウリングにより成分の阻止率が高くなる傾向がみられたが、今回の試験においてはこのファウリングを考慮して濃縮条件を設定したため、安定した濃縮が可能であった。しかし、この点については、長時間の運転あるいは膜の洗浄等においては、問題になるものと考えられ、今後検討を要する課題である。

また本研究成果は、従来あまり報告の見られなかった混濁あるいは高粘性のジュースにおいても、高濃度までのRO濃縮が可能であることを示すものであるが、今後は最適な濃縮条件、例えば最適膜の設定、流量、膜面積、パルプ量等の条件についての研究を進め、さらに効率の高いRO濃縮システムの完成に向け検討を行う必要がある。

(参考文献)

- 1) “食品製造における膜利用技術”: 食品産業膜利用技術研究組合
- 2) 渡辺敦夫、鍋谷浩志: ニューメンブレンテクノロジー講演要旨(1990)
- 3) Nabetani, H.; “High Concentration of Fruits Juice by Reverse Osmotic Method.”; Shokuhin Kogyo, 12.30, 16-23(1991)
- 4) Nabetani, H., Nakajima, M., Watanabe, A.; “Prediction of the Flux for the Reverse Osmosis of a Solution Containing Sucrose and Glucose.”. Chem. Eng. Japan, 25, 575-579(1992)

#### 4. 清澄リンゴジュースの2段RO濃縮技術に関する研究

(低阻止率RO膜と高阻止率RO膜の膜透過シミュレーションに関する研究)

##### 4-1 RO濃縮プロセスの解析方法

###### 4-1-1 基本理論<sup>1)</sup>

RO濃縮プロセスにおける透過流束に与える濃度分極の影響は、浸透圧モデルにより説明されている。これは、膜面上の溶液の浸透圧増加に伴い、透過流束が減少するモデルであり(3.4.1)式により表わされることが知られている<sup>2)</sup>。

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (3.4.1)$$

ここで、 $J_v$ は透過流束、 $L_p$ は純水透過係数、 $\Delta P$ は圧力差、 $\sigma$ は反射係数、

$\Delta \pi$ は膜面の浸透圧と透過液の浸透圧の差( $\pi_m - \pi_p$ )を示す。膜面の溶液濃度は、濃度分極現象によりバルク濃度に比較して高くなり、膜面濃度は(3.4.2)式により表現される。

$$(C_m - C_p)/(C_b - C_p) = \exp(J_v/k) \quad (3.4.2)$$

ここで、 $C_m$ は膜面濃度、 $C_b$ はバルク濃度、 $C_p$ は透過液濃度、 $k$ は物質移動係数を示す。溶質の膜透過については、(3.4.3)式で定義されている<sup>2)</sup>。

$$J_s = P(C_m - C_p) + (1 - \sigma)J_v C_{av} \quad (3.4.3)$$

ここで、 $J_s$ は溶質透過流束、 $P$ は溶質透過係数、 $C_{av}$ は溶質の平均濃度を示す。

この(3.4.3)式において、阻止率が高い場合については、 $C_{av}$ に単純な対数平均値を採用することとはできないため、Spiegler and Kedemは、膜厚方向に積分を行うことにより、(3.4.3)式を異なる形式に変形し、(3.4.4)および(3.4.5)式を定義した<sup>3)</sup>。

$$R = \sigma(1-F)/(1-\sigma F) \quad (3.4.4)$$

$$F = \exp[-(1-\sigma) \cdot J_v/P] \quad (3.4.5)$$

ここで、 $R$ は真の阻止率、 $P$ は溶質透過係数、 $F$ は(3.4.5)式で定義される数値である。これらの(3.4.1)、(3.4.4)、(3.4.5)式は輸送方程式、(3.4.2)式は濃度分極式と呼ばれ、これらの式を連立して解くことにより、膜濃縮プロセスの解析が可能となる。実際のリンゴジュースは、多成分系であるた

め、これらの基本式をベースとして、多成分系モデルでの解析が必要となる。多成分系での解析においては、リンゴジュースの成分組成を単糖および二糖の2成分系とみなした。リンゴジュースには、糖以外の微量な成分が多く含まれているが、RO濃縮に影響を及ぼす浸透圧を比較した場合には、糖溶液とリンゴジュースの間に大きな差異は認められないためである<sup>4)</sup>。

解析に必要な2成分混合系での溶液密度、溶液粘度、拡散係数、浸透圧を(3.4.6)~(3.4.11)式にて計算した<sup>5)</sup>。

尚、温度はRO濃縮の試験条件である25°Cにて計算した。

a) 2成分混合系の溶液密度( $\rho_{mix}$ )

$$\rho_{mix} = 997.3 + 3.76C_{mix} + 0.017C_{mix} \quad (3.4.6)$$

ここで、 $\rho$ は密度、添字 mix は混合溶液を示す。

b) 2成分混合系の溶液粘度( $\mu_{mix}$ )

$$\begin{aligned} \mu_{mix} = & (C_{ms}/C_{mix}) \mu_w \exp[2.41C_{mix}/(100-C_{mix})] \\ & + (C_{ds}/C_{mix}) \mu_w \exp[2.61C_{mix}/(100-C_{mix})] \end{aligned} \quad (3.4.7)$$

ここで、 $\mu$ は粘度、添字 ms は単糖溶液、ds は二糖溶液、w は水を示す。 $\mu_w$ は25°Cでの水の粘度( $8.94 \times 10^{-4}$  Pas)を示す。

c) 2成分混合系の拡散係数( $D_{ms(ds)in mix}$ )

$$D_{ms,in mix} = 6.75 \times 10^{-10} (\mu_w / \mu_{mix})^{0.45} \quad (3.4.8)$$

$$D_{ds,in mix} = 5.24 \times 10^{-10} (\mu_w / \mu_{mix})^{0.45} \quad (3.4.9)$$

ここで、 $D$ は拡散係数を示す。添字 ms(ds) in mix は混合溶液中での単糖または二糖の各々の拡散係数を示す。

d) 2成分混合系の浸透圧( $\pi_{ms(ds)in mix}$ )

2成分系浸透圧は、溶液濃度の関数として(3.4.10)および(3.4.11)式に表わした。

$$\pi_{ms,in mix} = (C_{ms}/C_{mix})(144000C_{mix} + 68.0C_{mix}^3) \quad (3.4.10)$$

$$\pi_{ds,in mix} = (C_{ds}/C_{mix})(82000C_{mix} + 28.1C_{mix}^3 + 3.82 \times 10^{-3}C_{mix}^5) \quad (3.4.11)$$

ここで、 $\pi$  は浸透圧を示す。

#### 4-1-2 低阻止率RO濃縮プロセスの解析

低阻止率RO濃縮プロセスの解析では、上記に示した基本式を用いて、(3.4.12)~(3.4.15)式で示す輸送方程式と(3.4.16)式で示す濃度分極式を用いて、透過流束および各成分の見掛けの阻止率を求める。また、(3.4.16)式に示す物質移動係数  $k$  は乱流域(全ての実験条件において  $Re > 5,000$  以上)でのRO濃縮であるため、(3.4.17)式に示す Deissler の式を用いて求めた。溶質の真の阻止率は、(3.4.18)式で、見掛け阻止率は(3.4.19)式で定義される。2成分混合溶液系では、前述したように密度、粘度、拡散係数、浸透圧の補正が必要となるが、これらについては、前述した(3.4.6)~(3.4.11)式に示す各式にて計算を行った。

##### a) 輸送方程式

$$J_v = L_p [2 \mu_w / (\mu_p + \mu_m)] (\Delta P - \sum \sigma_{i=1,2} \Delta \pi_i) \quad (3.4.12)$$

$$\Delta \pi_i = \pi_{m,i} - \pi_{p,i} \quad (3.4.13)$$

$$R_i = 1 - C_{p,i} / C_{m,i} = \sigma_i (1 - F_i) / (1 - \sigma_i F_i) \quad (3.4.14)$$

$$F_i = \exp[-J_v (1 - \sigma_i) / P_i] \quad (3.4.15)$$

(3.4.12)式では、純水透過係数の溶液粘度補正のため  $2 \mu_w / (\mu_p + \mu_m)$  を  $L_p$  に乗じた。

##### b) 濃度分極式

$$(C_{m,i} - C_{p,i}) / (C_{b,i} - C_{p,i}) = \exp(J_v / k_i) \quad (3.4.16)$$

##### Deissler の式

$$N_{Sh} = 0.023 N_{Re}^{0.88} N_{Sc}^{0.25} \quad (3.4.17)$$

##### c) 真の阻止率

$$R_i = 1 - C_{p,i} / C_{m,i} \quad (3.4.18)$$

##### d) 見掛け阻止率

$$R_{obs,i} = 1 - C_{p,i} / C_{b,i} \quad (3.4.19)$$

ここで、 $N_{Sh}$  はシャーウッド数、 $N_{Re}$  はレイノルズ数、 $N_{Sc}$  はシュミット数、 $R_{obs}$  は見掛け阻止率を示す。

添字  $p$  は透過液、添字  $m$  は膜面、添字  $b$  はバルク溶液、添字  $i$  は各溶質(単糖または二糖)を示す。

#### 4-1-3 高阻止率RO濃縮プロセスの解析

高阻止率RO膜の解析では、(3.4.1)式の反射係数  $\sigma$  を 1.0、(3.4.2)式の  $C_p$  を 0 とすることにより、(3.4.20)式で示す輸送方程式と(3.4.21)式で示す濃度分極式を用いて透過流束を求めた。2成分混合溶液の溶液物性値に関しては、低阻止率RO膜の場合と同様に計算した。

##### a) 輸送方程式

$$J_v = L_p (\Delta P - \sum \Delta \pi_i) \quad (3.4.20)$$

##### b) 濃度分極式

$$C_{m,i} / C_{b,i} = \exp(J_v / k_i) \quad (3.4.21)$$

#### 4-2 実験装置および実験方法

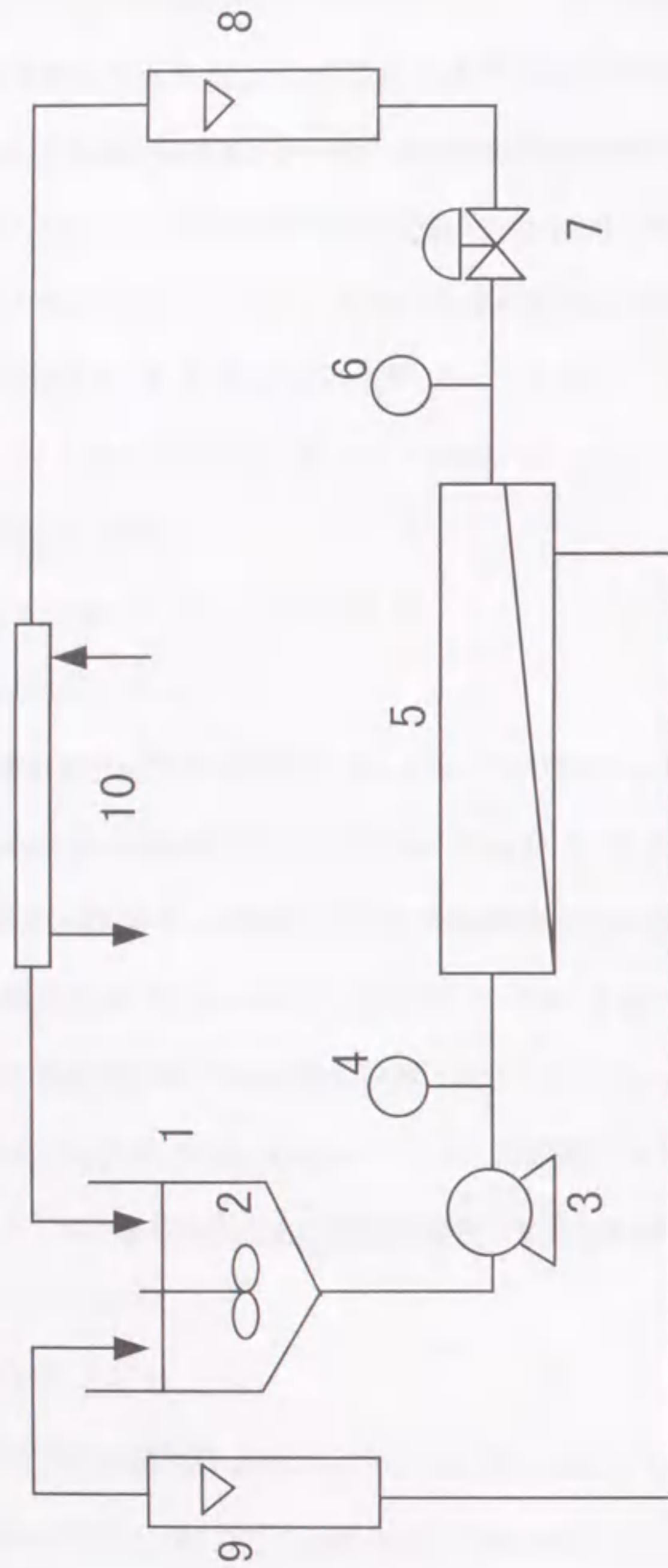
##### 4-2-1 実験装置

実験装置の概略を Fig.3.4.1 に示す。チューブラ型のROモジュールと高圧ポンプとで構成される循環式の逆浸透濃縮実験装置である。低阻止率RO膜として、PCI(Paterson Candy International)社製の管状ポリアミド系RO膜である AFC-30(食塩阻止率 30%)を、高阻止率RO膜として、PCI社製管状ポリアミド系RO膜である AFC-99(食塩阻止率 99%)を用いた。管状膜の内径、長さ、面積は、それぞれ 0.0125m、0.555m、0.0218m<sup>2</sup> である。供給流量は、ポンプの回転数をインバーターで制御することにより調整した。操作圧力の調整は、ROモジュール出口に設置した圧力コントロールバルブにより行った。ジュース温度は、循環系内に設置した管状型の熱交換器により 25°C にコントロールした。

##### 4-2-2 実験方法

RO濃縮の操作圧力を圧力コントロールバルブで調整することにより、1~7MPa 程度の圧力範囲内で、全循環処理を行い、各操作条件下での透過流束と各溶質(単糖および二糖)の見掛けの阻止率を測定した。実験に用いた清澄リンゴジュースは、酵素処理およびケイソウ土処理により調





- 1 Feed tank
- 2 Agitator
- 3 Feed pump
- 4 Inlet pressure gauge
- 5 RO module
- 6 Outlet pressure gauge
- 7 Pressure control valve
- 8 Flow meter for circulation volume
- 9 Flow meter for permeation
- 10 Heat exchanger

Fig.3.4.1 RO concentration equipment

製されたもの(品種グラニュースマス)を使用した。また、RO膜は実験開始前および終了後に0.25wt%のウルトラシル10(エコー株式会社製)を用いて洗浄(流速 1.0m/s,温度 40°C,60 分)を行った。また、洗浄後は、水透過流束を測定し、所定の膜性能が得られていることを確認した。

#### 4-3 実験結果および考察

##### 4-3-1 低阻止率RO膜濃縮のシミュレーション

###### 4-3-1-1 純水透過係数の測定

低阻止率RO膜の純水透過係数は、RO膜にイオン交換水を通液し、平均流速 1.0m/s,水温 25°Cの条件下で、操作圧力を1~7MPa の範囲内にて変化させ、純水の透過流束を測定し、(3.4.22)式を用いて算出した。操作圧力と透過流束との関係を Fig.3.4.2 に示した。純水透過係数の測定前には、膜のコンディショニングのため、操作圧力 7.85MPa,平均流速 1.0m/s,温度 25°Cで約60 分の循環運転を行った。

$$J_v = L_p \Delta P \quad (3.4.22)$$

Fig.3.4.2 の結果より、一次式の回帰直線から低阻止率RO膜の純水透過係数は、 $L_p = 10.0 \times 10^{-12} + 11.0 \times 10^{-6} / \Delta P$  の値が得られた。

$\Delta P$  の範囲を2~8MPaとしたため、回帰直線は原点を通らない。

###### 4-3-1-2 反射係数および溶質透過係数の測定

低阻止率RO膜の溶質の反射係数と溶質透過係数は、清澄リンゴジュース(単糖と二糖の重量比=5:1)の全循環処理を行った際の透過流束と見掛け阻止率を測定し、以下に示す方法にて算出した。反射係数および溶質透過係数を決定する全循環濃縮は、清澄リンゴジュース(単糖濃度 13.6wt%,二糖濃度 2.7wt%)を操作圧力 1.57~6.86MPa,循環流速 1.0m/s,液温 25°Cの条件にて行った。この試験にて測定したバルク濃度、透過流束および透過液濃度の各値を(3.4.16)式および(3.4.18)式に代入し、各溶質に対する膜面濃度と真の阻止率を求めた。求めた真の阻止率および透過流束を(3.4.14)式および(3.4.15)式に代入し、各実験値での溶質透過係数

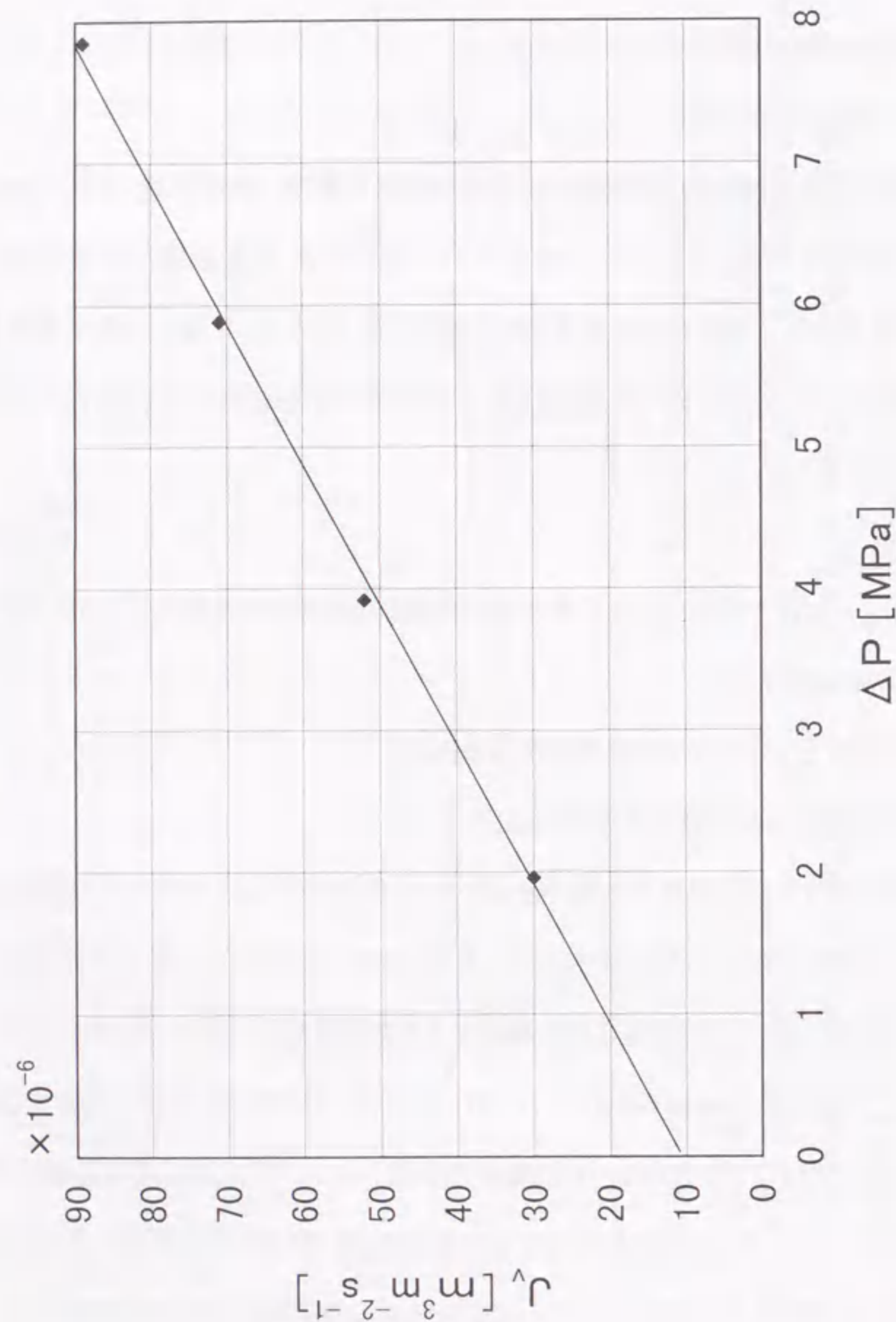


Fig.3.4.2 Relationship between  $\Delta P$  and  $J_v$  for determination of pure water permeability of low rejection RO membrane

の標準偏差が最小になるように、各溶質（単糖および二糖）の反射係数と溶質透過係数の値を求めた（カーブフィッティング法）（Fig.3.4.3）。この結果、単糖の反射係数、溶質透過係数は、 $\sigma_{ms}=0.99, P_{ms}=0.81 \times 10^{-6} m/s$ 、二糖の反射係数、溶質透過係数は、 $\sigma_{ds}=0.99, P_{ds}=0.17 \times 10^{-6} m/s$  となった。また、モデル溶液としてグルコース（単糖）およびシュクロース（二糖）からなる2成分水溶液の反射係数および溶質透過係数を、清澄リンゴジュースの場合と同様にカーブフィッティング法により求めた（Fig.3.4.4）。グルコースの反射係数、溶質透過係数は、 $\sigma_{ms}=0.99, P_{ms}=12.20 \times 10^{-6} m/s$ 、シュクロースの反射係数、溶質透過係数は、 $\sigma_{ds}=0.99, P_{ds}=2.03 \times 10^{-6} m/s$  となった。糖水溶液の溶質透過係数の値は、清澄リンゴジュースの場合の10倍以上となった。このことは、清澄リンゴジュースでの低阻止率RO濃縮では、ファウリングにより溶質の膜透過が阻害されることを示している。

#### 4-3-1-3 清澄リンゴジュースのRO濃縮シミュレーション

清澄リンゴジュース（全糖濃度 15.3wt%）の低阻止率RO膜濃縮を行い、操作圧力に対する透過流束と各溶質の見掛け阻止率を測定した。測定結果を Fig.3.4.5 に示した。清澄リンゴジュースの低阻止率RO膜濃縮における膜透過のシミュレーションは、(3.4.12)～(3.4.16)式、(3.4.18)、(3.4.19)式を解くことにより、操作圧力と透過流束および見掛け阻止率の関係を求めた。シミュレーションに用いた溶質透過係数は、清澄リンゴジュース濃縮試験（3-1-2）で得られた値を用いた。以上の解析式の計算には、方程式解法ソフト、イコートランM（三井東圧化学工業（株）製）を用いた。清澄リンゴジュースの低阻止率RO膜濃縮の膜透過シミュレーション結果を Fig.3.4.5 に実線で示した。実線で示したシミュレーション結果は測定結果と良好に一致した。この結果、清澄リンゴジュースの濃縮試験より得られた溶質透過係数を用いた輸送方程式と濃度分極式より、清澄リンゴジュースのRO濃縮試験結果を良好にシミュレーションできることが明らかとなった。

また、ジュース全糖濃度が、26.2wt%の場合についても、同じ反射係数、溶質透過係数、純水透過係数を用いて、透過流束、見掛け阻止率を良好にシミュレーションすることが可能であった（Fig.3.4.6）。ま

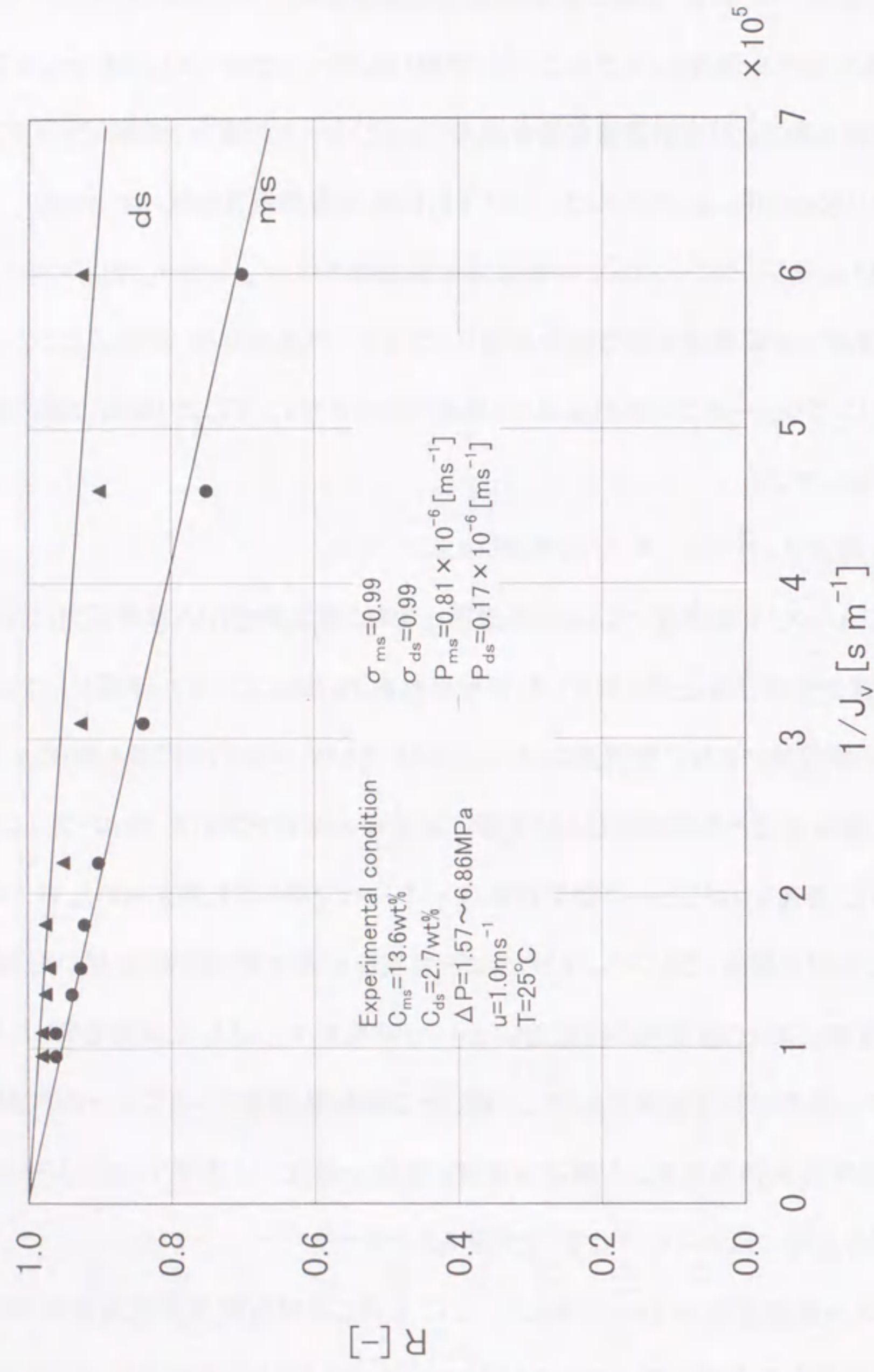


Fig.3.4.3 Relationship between  $1/J_v$  and  $R$  for determination of reflection coefficient and solution permeability of low rejection RO membrane for clarified apple juice

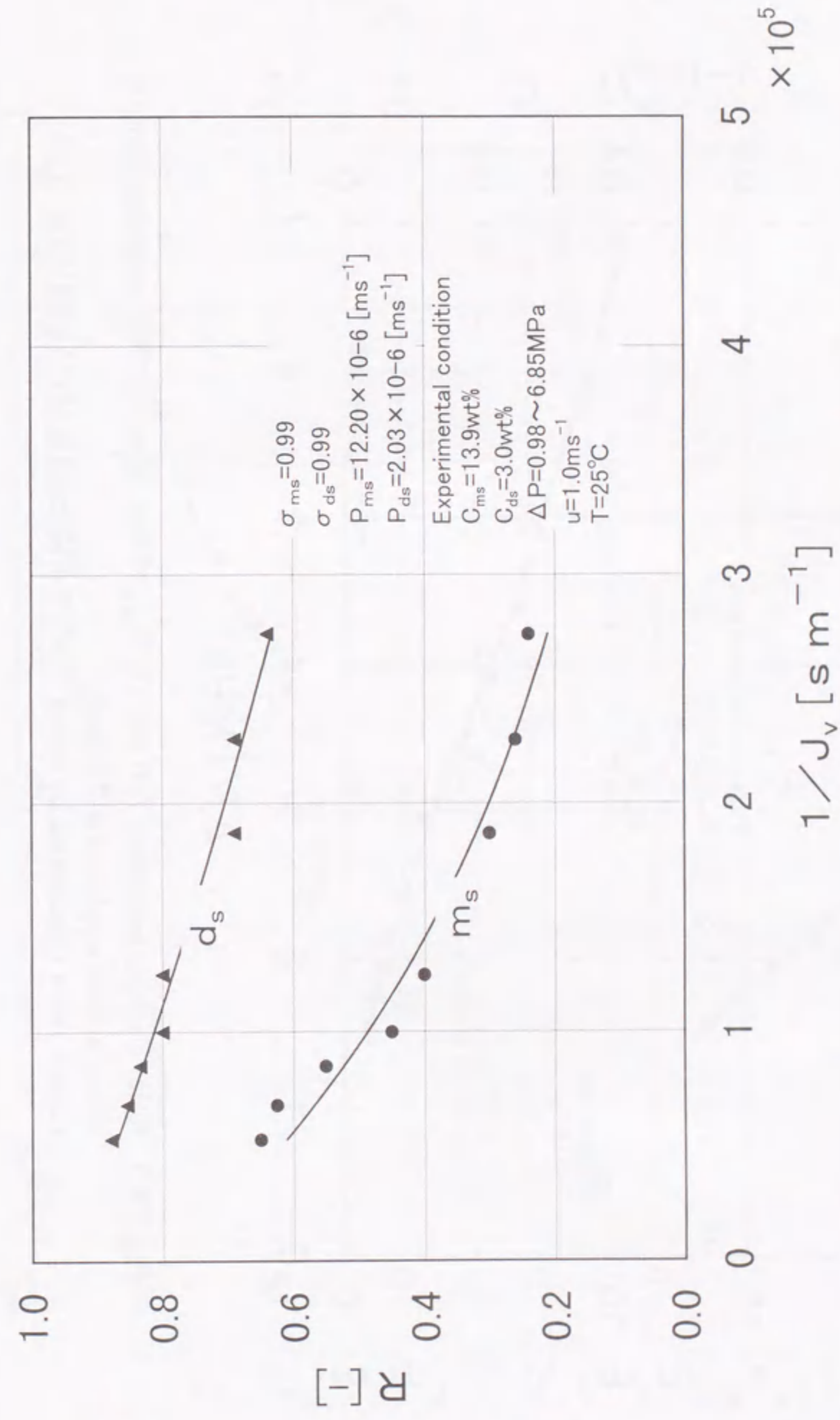


Fig.3.4.4 Relationship between  $1/J_v$  and  $R$  for determination of reflection coefficient and solution permeability of low rejection RO membrane for glucose and sucrose solution

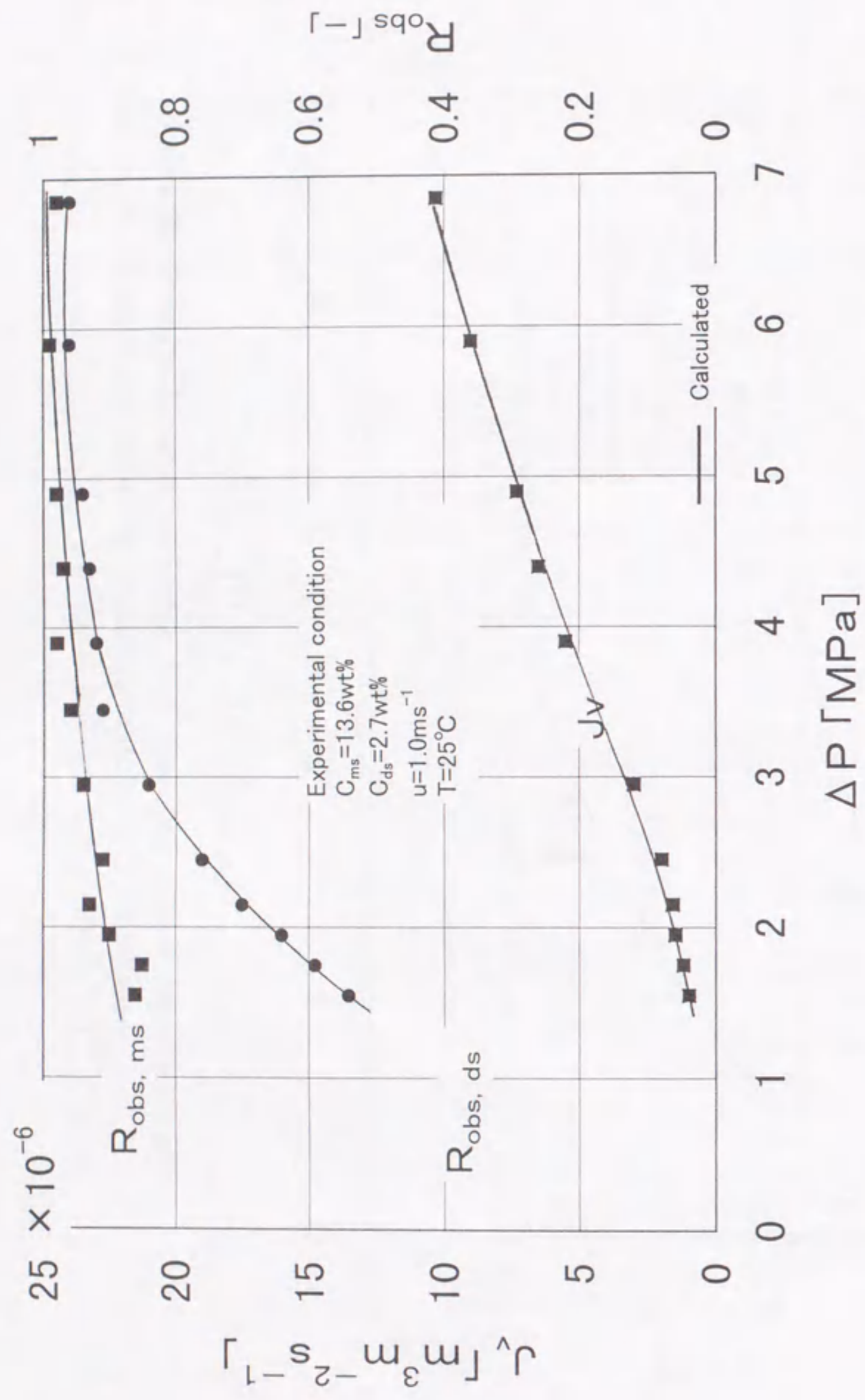


Fig.3.4.5 Relationships between  $\Delta P$  and  $J_v$ ,  $R_{obs}$  of low rejection RO concentration for clarified apple juice (16.3wt%).  
 (Lines were calculated by using Eqs. (3.4.12)~(3.4.16),(3.4.18),(3.4.19), )

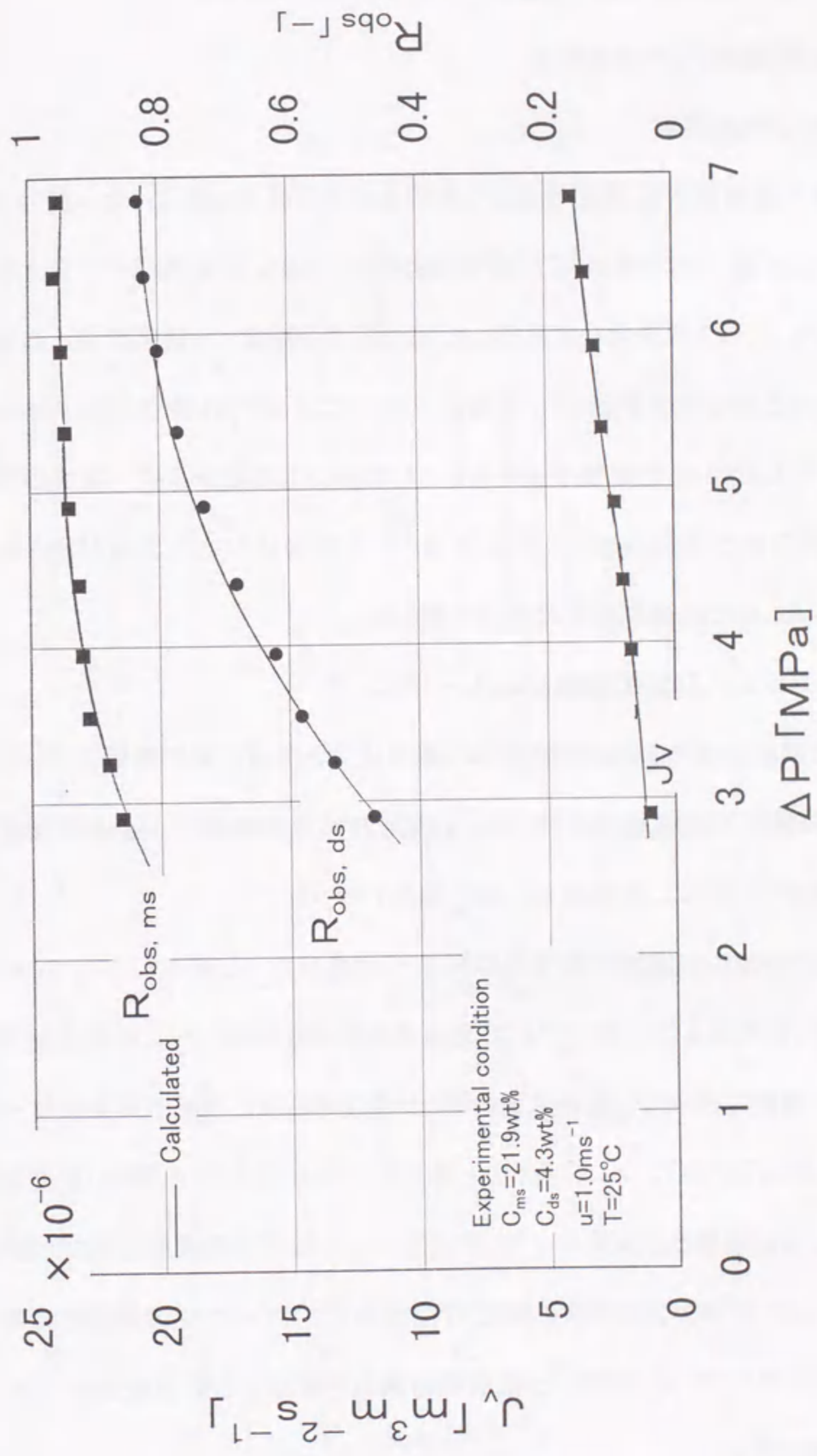


Fig.3.4.6 Relationships between  $\Delta P$  and  $J_v$ ,  $R_{obs}$  of low rejection RO concentration for clarified apple juice (26.2 wt%).  
 (Lines were calculated by using Eqs. (3.4.12)~(3.4.16),(3.4.18),(3.4.19) )

た、糖水溶液の低阻止率RO膜濃縮の試験結果についても、糖水溶液濃縮試験での溶質透過係数を用いることにより、良好にシミュレーションすることが可能であった(Fig.3.4.7).

#### 4-3-2 高阻止率RO膜濃縮プロセスの解析

##### 4-3-2-1 純水透過係数の測定

高阻止率RO膜の純水透過係数は、低阻止率RO膜の場合と同様、RO膜にイオン交換水を通液し、平均流速 1.0m/s、水温 25°Cの条件下で、操作圧力を1~7MPa の範囲内にて変化させ、純水の透過流束を測定し、(3.4.22)式を用いて算出した。操作圧力と測定した透過流束との関係を Fig.3.4.8 に示した。純水透過係数の測定前には、膜のコンディショニングのため、操作圧力 7.85MPa、平均流速 1.0m/s、温度 25°Cで約 60 分の循環運転を行った。Fig.3.4.8 の結果より、一次式の回帰直線から高阻止率RO膜の純水透過係数は、 $L_p=4.37 \times 10^{-12} + 1.57 \times 10^{-6} / \Delta P$  の値が得られた。 $\Delta P$  の範囲を 2~8MPa としたため、回帰直線は原点を通らない

##### 4-3-2-2 清澄リンゴジュースのRO濃縮シミュレーション

清澄リンゴジュースの高阻止率RO膜濃縮試験での、操作圧力と透過流束の関係を Fig.3.4.9 に示した。高阻止率RO膜濃縮試験は、循環流速 1.0m/s、液温 25°Cで、単糖濃度 9.9wt%、二糖濃度 16.5wt%の場合と単糖濃度 16.5wt%、二糖濃度 3.3wt%の場合で行った。

次に、この清澄リンゴジュースのRO濃縮の膜透過のシミュレーションを行なった。最初に Fig.3.4.9 に示した試験条件1で、(3.4.20)式および(3.4.21)式にて透過流束の値を計算した。この計算結果を Fig.3.4.9に破線で示した。実験で得られた透過流束の値と計算で得られた透過流束の値は一致しなかった。この原因は、膜のファウリングによるものと考えられた。一方、低阻止率RO膜濃縮試験では、実験結果とシミュレーション結果とが良好に一致したことから、(3.4.21)式の濃度分極式が成立することが明らかとなっているため、(3.4.20)式の輸送方程式中で、ファウリングの影響を考慮する純水透過係数の補正方法について検討した。純水透過係数を補正する係数fを用い(3.4.20)式を(3.4.23)式のように書き換えた。

$$J_v = L_p f (\Delta P - \sum \Delta \pi) \quad (3.4.23)$$

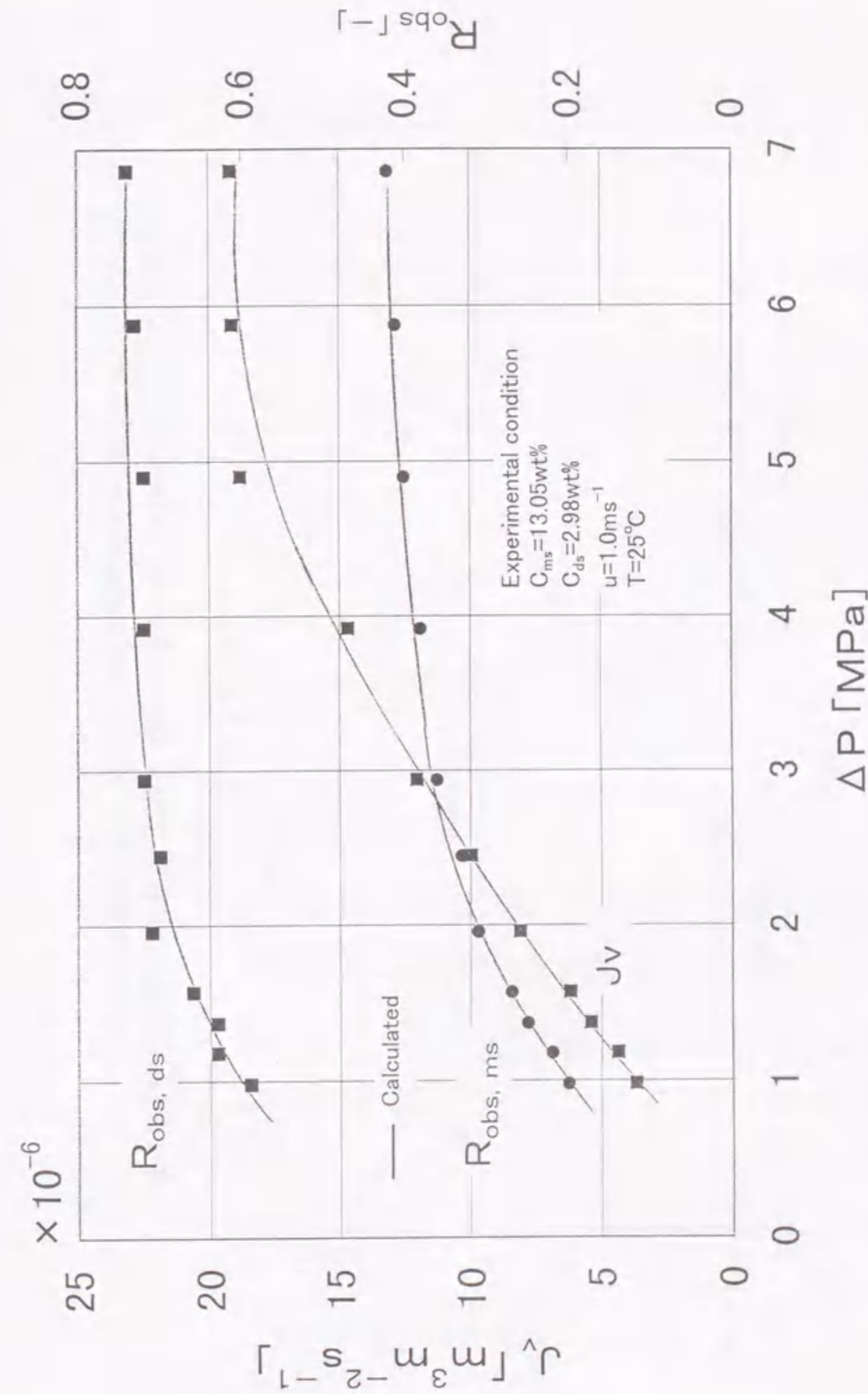


Fig.3.4.7 Relationships between  $\Delta P$  and  $J_v, R_{obs}$  of low rejection RO concentration for glucose and sucrose solution (Lines were calculated by using Eqs. (3.4.12)~(3.4.16),(3.4.18),(3.4.19) )

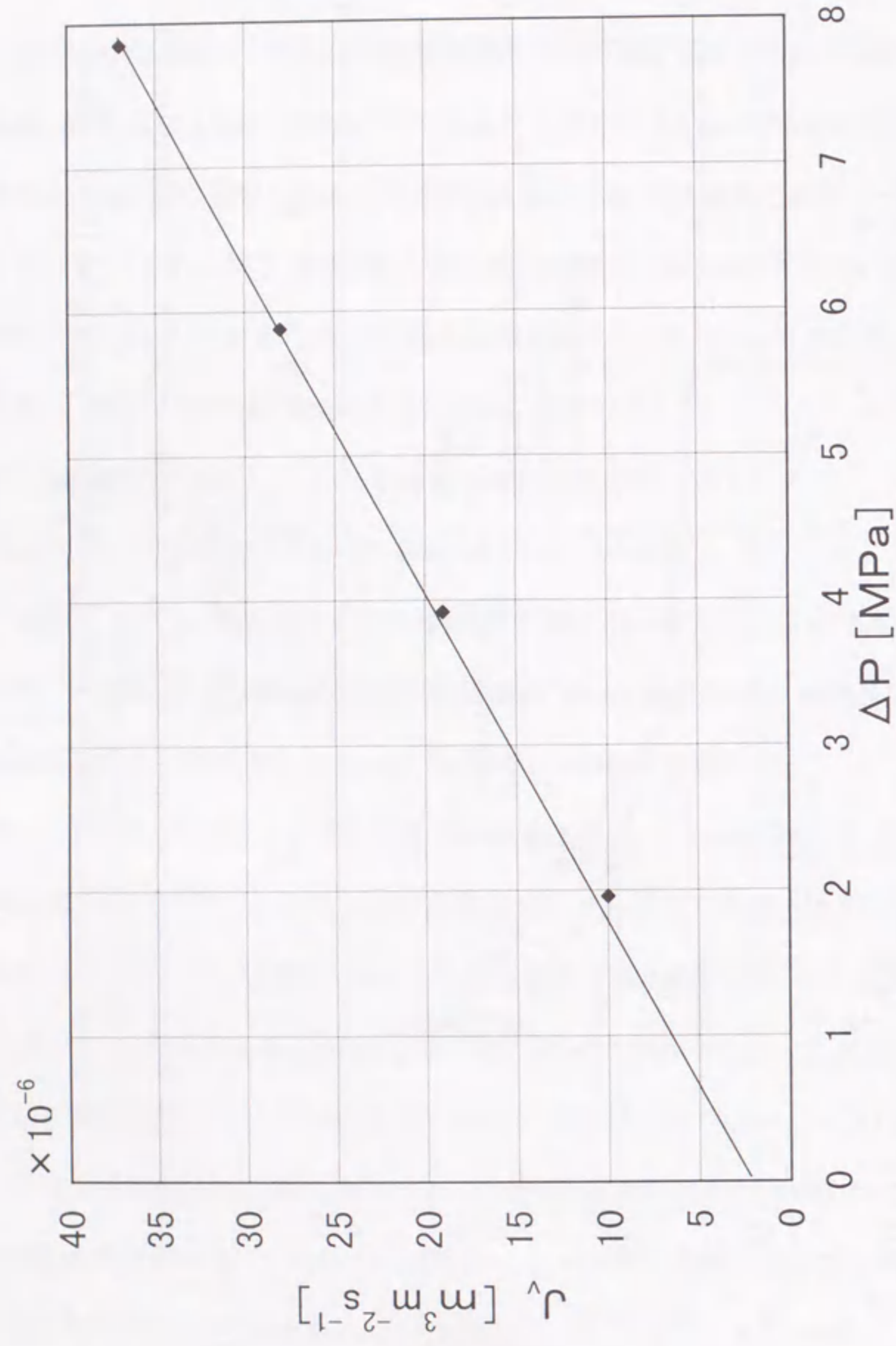


Fig.3.4.8 Relationship between  $\Delta P$  and  $J_v$  for determination of pure water permeability of high rejection RO membrane

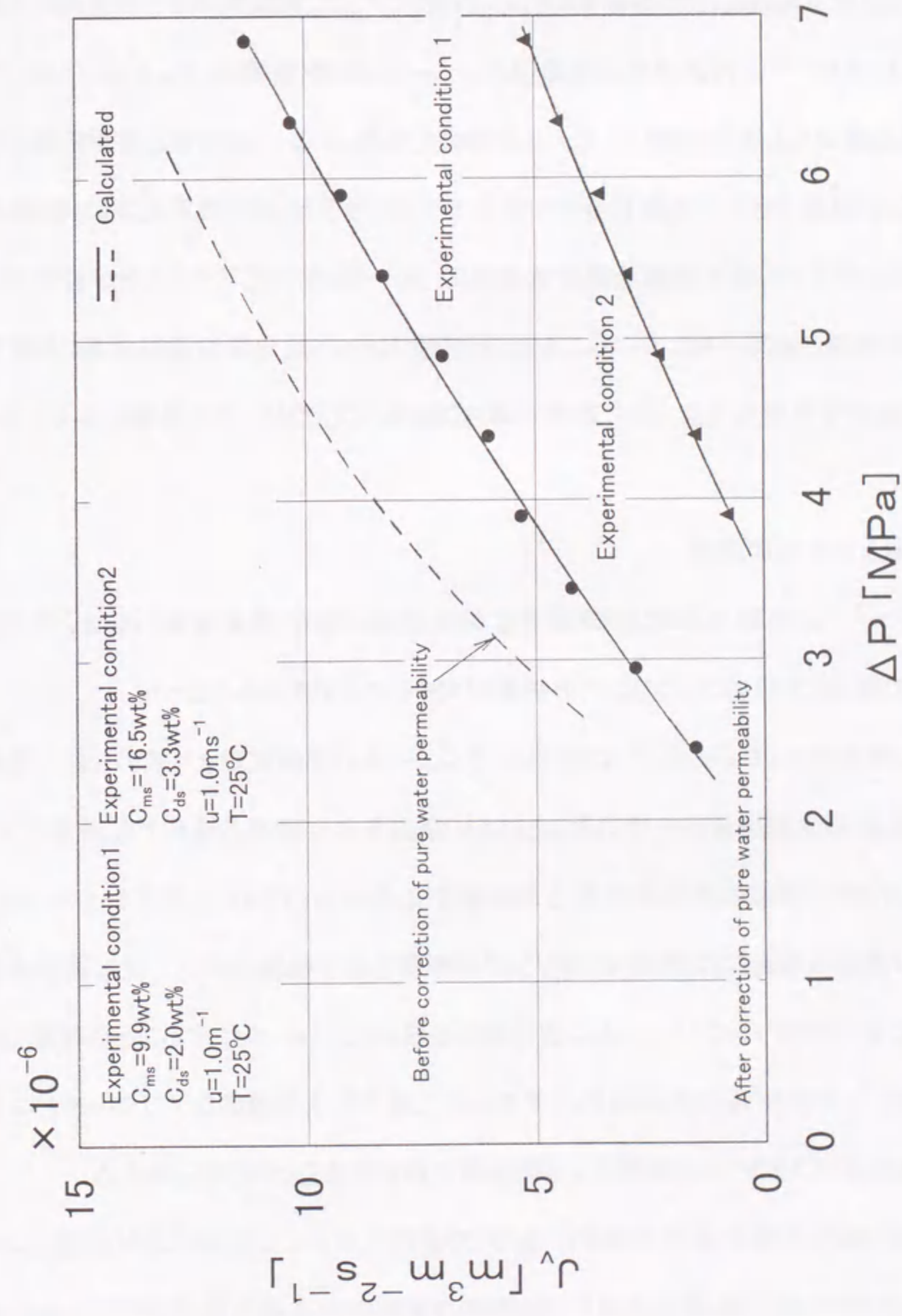


Fig.3.4.9 Relationships between  $\Delta P$  and  $J_v$  of high rejection RO membrane for clarified apple juice. (Lines were calculated by using Eqs. (3.4.23),(3.4.24))

この(3.4.23)式を用いて、純水透過係数を補正することにより、清澄リンゴジュースの高阻止率RO膜濃縮のシミュレーションを行った。最初に Fig.3.4.9 に示した試験条件1で、(3.4.20)式および(3.4.23)式にて計算される透過流束の値が実験結果と一致するようにfの値を決定した。この結果fの値として0.6が得られた。この得られたfの値0.6を(3.4.23)式に代入し、試験条件2での透過流束の値を計算した。試験条件2での透過流束の実測値とシミュレーション結果(実線)を Fig.3.4.9 に示した。濃縮条件が異なる場合でも係数fの値として0.6を用いた場合、シミュレーション結果と試験結果が良好に一致することが確認できた。この補正係数である0.6という値は、通常高阻止率のRO膜では、比較的短時間の使用でも純水透過係数が使用前の60~70%まで低下することが経験的に知られており、この数値とほぼ一致している。これは、有機酸、フレーバー成分等の低阻止率RO膜では、膜を透過する低分子量成分であっても、高阻止率RO膜ではファウリングに影響を与えるためと考えられる。

#### 4-4 まとめおよび今後の課題

- ・清澄リンゴジュースの低阻止率RO膜濃縮では、溶質透過係数が、糖水溶液の場合と比較して約1/10程度の値となり、膜のファウリングの影響が大きいことが明らかとなった。
- ・低阻止率RO膜濃縮のシミュレーションでは、清澄リンゴジュースの濃縮試験より求められた溶質透過係数、反射係数、純水透過係数を用いることにより、濃縮条件が異なる場合でも、清澄リンゴジュースの低阻止率RO濃縮の透過流束、阻止率を良好にシミュレーションすることが可能であった。
- ・高阻止率RO濃縮の場合には、膜のファウリングの影響を表す係数を用いて純水透過係数を補正することにより、清澄リンゴジュースの透過流束を良好にシミュレーションすることが可能であった。しかしながら、この補正係数は実験的に求められた値であり、理論的なアプローチとは言えず、今後この膜表面のファウリング状態をより理論的に解析することが必要と考える。

以上のことから輸送方程式、濃度分極式に基づく浸透圧モデルでの解析により、清澄リンゴジュースの低阻止率RO膜濃縮、高阻止率RO膜濃縮の濃縮中の透過流束、阻止率のシミュレーションを行なうことが可能であることが確認できた。今後は、これらの解析方法を適用することにより、低

阻止率RO膜と高阻止率RO膜とを組み合わせた2段濃縮システムの最適化を検討することが必要である。

Nomenclature

C=concentration	[wt%]
D=diffusion coefficient	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
f=correction coefficient of L <sub>p</sub>	[-]
J <sub>v</sub> =permeate flux in volume	[m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
L <sub>p</sub> =pure water permeability	[m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]
N <sub>Sh</sub> =Sherwood number	[-]
N <sub>Sc</sub> =Schmidt number	[-]
N <sub>Re</sub> =Reynolds number	[-]
P=solute permeability	[ms <sup>-1</sup> ]
ΔP=pressure difference	[Pa]
R=true rejection	[-]
R <sub>obs</sub> =observed rejection	[-]
σ=reflection coefficient	[-]
Δπ=osmotic pressure difference	[Pa]
ρ=density	[kgm <sup>-3</sup> ]
μ=viscosity	[Pa·s]
<Subscript>	
b=bulk	
ds=disaccharide	
i=ms or ds	
in mix=in a binary solute solution	
m=membrane	
ms=monosaccharide	
p=permeate	
w=water	

(参考文献)

- 1) Nakao,S.,Kimura,S.,"Analysis of Solute Rejection in Ultrafiltration," J.Chem.Eng Japan,14,32-37(1981)
- 2) Kedem,O.and A.Katchalsky;"Thermodynamic Analysis of the Permeability of Biological Membranes to Nonelectrolytes,"Biochim.Biophys.,27,229(1958)
- 2) Spiegler,K.S.and O, kedem;"Thermodynamics of Hyperfiltration (Reverse Osmosis): Criteria for Efficient Membranes,"Desalination,1,311(1966)
- 3) Ohya,H. and Watanabe,A.;"Shokuhin Maku Gijyutsu,p383,Kohrin,Tokyo, Japan(1999)
- 4) Nabetani,H.,Nakajima,M.,Watanabe.A.,;"Prediction of the Flux for the Reverse Osmosis of a Solution Containing Sucrose and Glucose,"J.Chem.Eng.Japan, 25,575-579(1992)



#### IV. トマトジュースの凍結濃縮技術に関する研究

##### 1. 緒言

食品における濃縮技術は、食品からの脱水による保存、輸送の効率化や乾燥操作における熱エネルギー負荷低減のための予備操作としておこなわれる。濃縮法としては、蒸発法、膜法、凍結法の3つの方法がある。これら3つの方法は、それぞれ特徴を有しているが、現在最も普及しているのは蒸発法であり、トマトジュースの濃縮品であるトマトピューレ、ペーストのほぼ100%が、この蒸発法により製造されている。これは、蒸発法が、最も高濃度まで濃縮でき、大量処理が容易なことと、イニシャルコストが安価なためである。しかしながら、この蒸発法は、加熱による品質の低下、新鮮なフレーバーの揮散があり、高品質の濃縮品を得ることは困難である。トマトジュースの高品質濃縮技術として、既にIIおよびIII章において、トマトジュースのRO濃縮に関する研究成果をまとめたが、膜法においては、実用的な濃縮度として20%Brix前後が濃度の限界となる。これは、膜濃縮の原理に由来する濃縮限界であって、2段濃縮システムなどにより、より高度なシステムを開発しても、RO濃縮での濃縮限界は、25%Brix程度が限界となる。一方、凍結濃縮法では、膜法のような濃縮限界はなく、理論的には共融点濃度までの濃縮が可能となる。

##### 2. 凍結濃縮法の原理

水溶液を凍結させると、水のみが氷になる。着色された溶液を凍結させると一見着色された氷が生成したように見えるが、これは、微細な氷が着色液と共存するためにそのように見えるのであって氷晶内部に水以外の成分が混入するわけではない。凍結濃縮はこの性質を利用して溶液中から水を取り除く。

凍結濃縮の基本的な原理は、溶液-氷系の状態図(Fig.4.2.1)によって説明が可能である。溶液状態Aから温度を低下していくと、B点で氷点に達する。さらに温度を下げてC点まで下げる

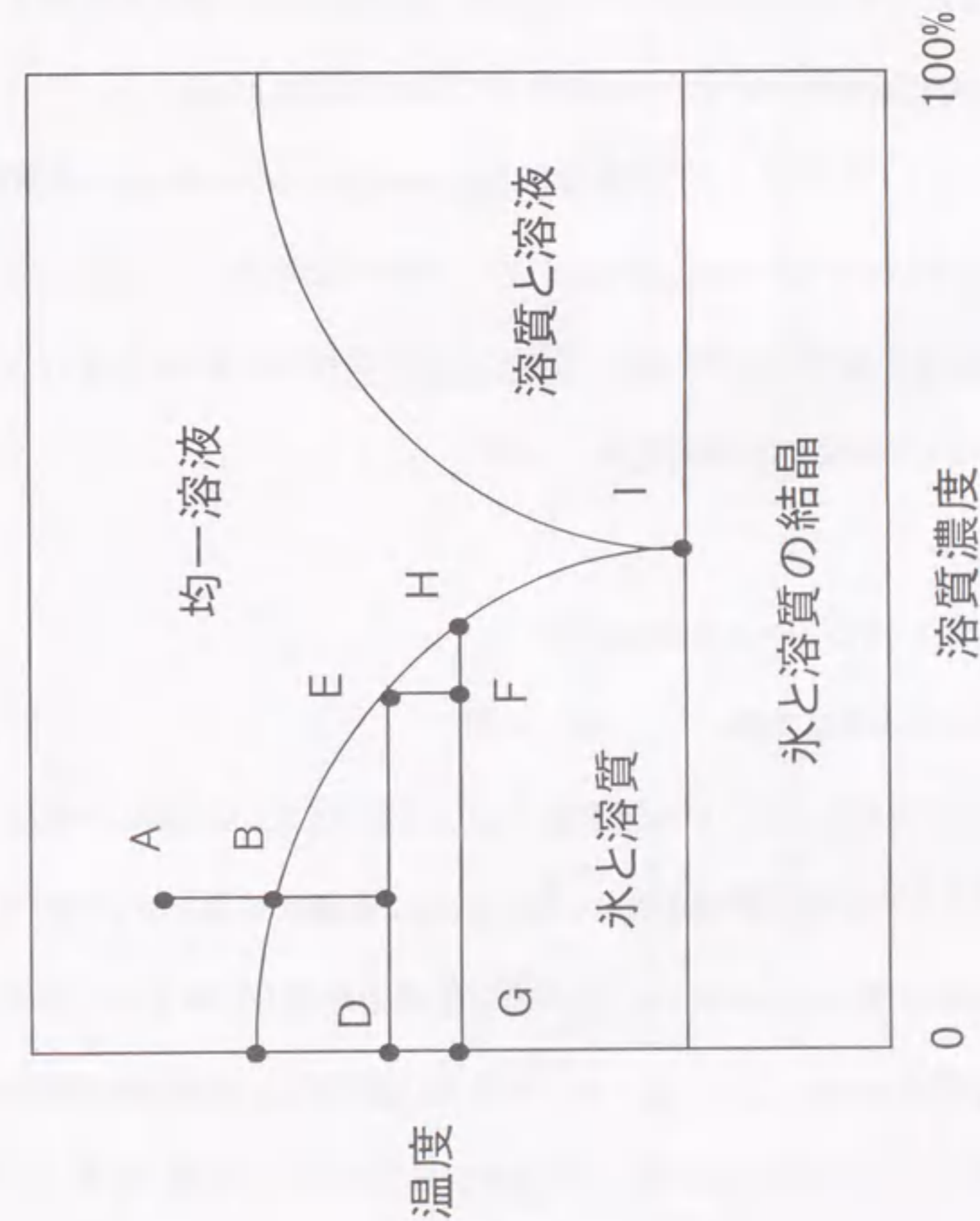


Fig.4.2.1 Principle of freeze concentration

と、溶液は2相、すなわち液相と固相とに分かれる。固相Dは氷である。液相Eの濃度は、初めの濃度より高い。さらに温度をFまで下げると、氷の結晶が増加し(G)、溶液の濃度は更に濃くなる。I点では、すべて固相になり、これは共融点と呼ばれる<sup>1)</sup>。

以上のように、溶液中の水を氷として、分離することにより、溶液の濃度を高めようとするのが、凍結濃縮の原理である。理論的には共融点濃度までの濃縮が可能となる。凍結濃縮の問題点は、形成される氷の結晶に溶質が取り込まれること、氷の結晶に溶液が付着することであり、この問題点をいかにして解決するかが凍結濃縮の最大の課題となる。

凍結濃縮には、Fig.4.2.2<sup>2)</sup>に示すように懸濁結晶法(suspension crystallization)と凍結界面前進濃縮法(progressive freeze-concentration)とがあり、前者では母液中に分散した多数の氷結晶成長により凍結濃縮が進行するのに対し、後者においては容器の壁(冷却面)からの単一氷結晶の成長によって凍結濃縮が進行する。

### 3 懸濁結晶法によるトマトジュースの凍結濃縮

#### 3-1 懸濁結晶法による凍結濃縮

懸濁結晶法で、現在実用化されている装置を Fig.4.3.1<sup>3)</sup>に示した。これは、かきとり伝熱による微細氷結晶生成のための熱交換機(Heat exchanger)と、微細氷結晶をより大きくする結晶成長させるための再結晶槽(Recrystallizer)、および氷結晶を母液と分離するための洗浄装置(Wash column)から構成される。この方法における最大の課題は、この母液と氷結晶の分離にあり、その効率化のためにはいかに大きい氷結晶を形成させるかが問題となる。一方、高い生産性で氷を得ようとして氷の生成速度を大きくしようとすると、大きな過冷却速度で氷を生成することが必要となり、生成する氷結晶は小さくなる。このような欠点を克服するためのシステムが Fig.4.3.1 に示したグレンコ社の装置である。この装置では、かきとり式の伝熱装置で微小な氷を大量に発生させる。これらの微小な氷は、次の再結晶タンクに送られる。ここでは、すでに

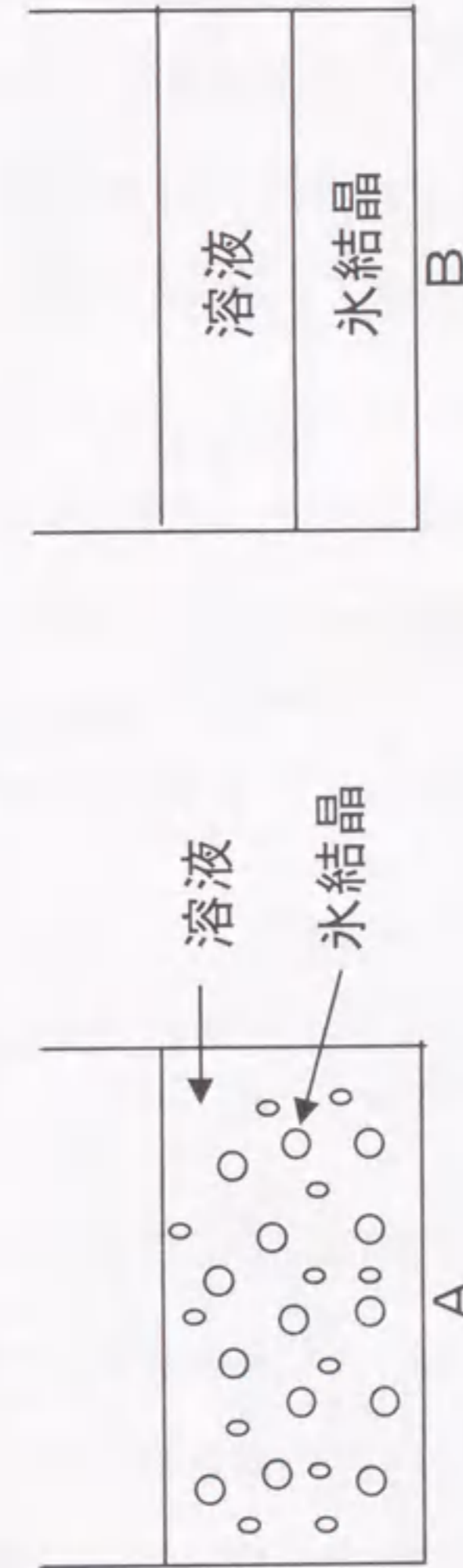


Fig.4.2.2 Suspension crystallization(A) and Progressive freeze-concentration(B)

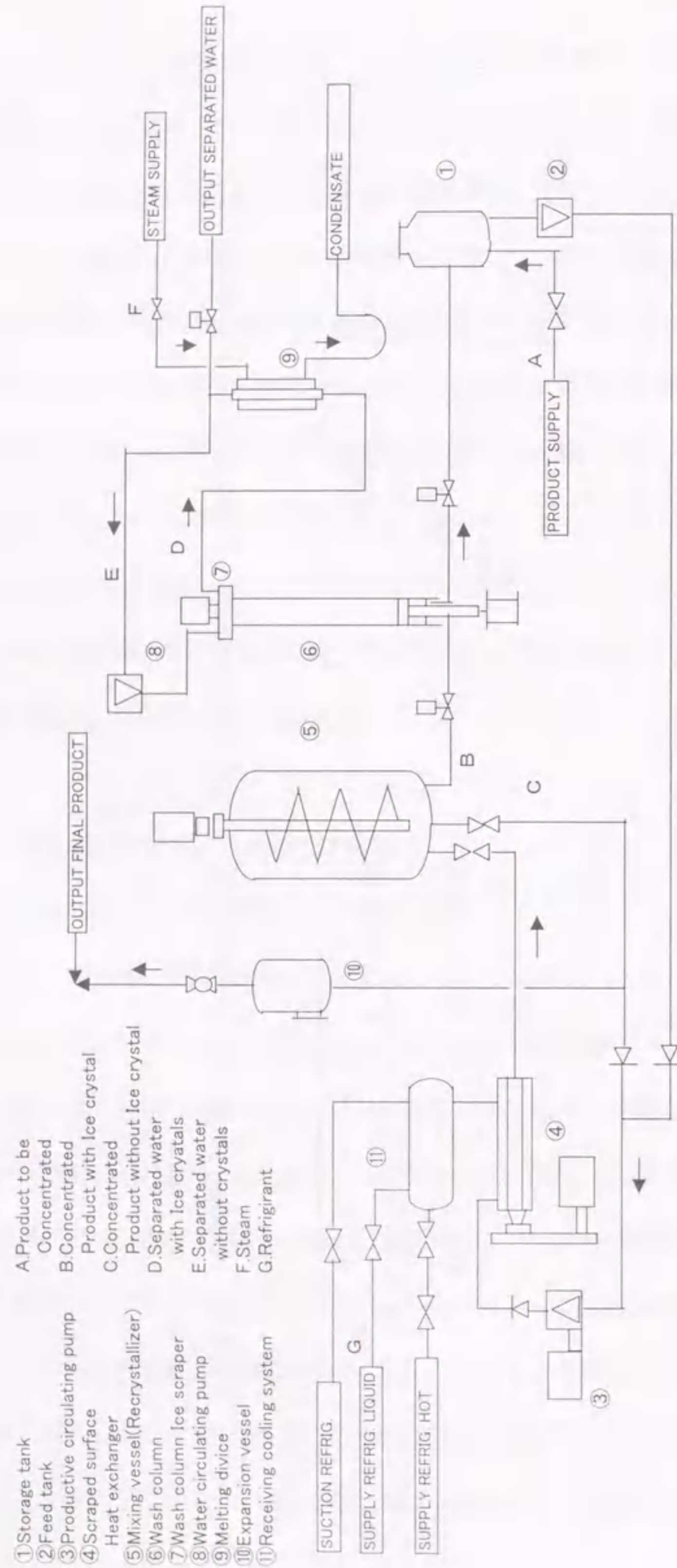


Fig.4.3.1 Suspension crystallization freeze concentration system (By GRENCO)

大きな氷が存在し、凝固点の違いから送られた微小な氷は融けてしまう。この時の融解潜熱は、タンク内の大きな氷をさらに大きくすることに使われる。このようにして、最初のかきとり伝熱析装置で高い氷の生産性を得て、次の再結晶タンクにおいて大きな氷を得ようとするものである。そして最後に氷結晶は母液から分離されて洗浄塔(Wash column)(Fig.4.3.2)に移されて水洗の後、除去される。この方式は粒径差を保つことが難しく、複雑な操作ノウハウを含むため、装置コストが高い欠点がある。また洗浄塔において、氷表面に付着した溶質を洗浄する際に溶質の粘度が高いと洗浄効率が悪くロスが発生する点である。このため、この装置での濃縮の限界は、濃縮液の粘性による。トマトジュースのようにパルプ質を含む場合には、濃縮により高粘度になる点と含まれるパルプ質が氷結晶生成の妨げとなるため、前処理によりこのパルプ質を除去することが必要となる。また、パルプ質を分離した液であっても、高粘度になると濃縮液と氷晶の分離がうまく行われなため、これが律速となり、濃縮濃度の限界が生じる。

### 3-2 トマトジュースの凍結濃縮実験

#### 3-2-1 実験方法

実験のフローシートを Fig.4.3.3 に示した。実験に使用した装置は、Fig.4.3.1 に示した装置を小型化したパイロット試験装置であり、基本的な水の除去能力は、10(kg/hr)程度である。

#### (各プロセスの説明)

実験のフローシート(Fig.4.3.3)において、①～⑥に示すプロセスは、カゴメ株式会社那須工場で行った。トマトジュース製造ラインで搾汁したジュースを 105°C、60 秒の殺菌を行い、5°C に冷却後、冷蔵状態にて保管した。⑦では、冷蔵したトマトジュースをポリエチレン性のフィルムに充填後、-5°C の冷凍庫に保管した。⑧では、-5°C に貯蔵したトマトジュースを低温にて解凍し、遠心分離用サンプルとした。⑩遠心分離は、凍結濃縮の妨げとなるジュース中のパルプ質を除去する工程である。パルプ質の量は、3,000rpm、10 分間の遠心分離後の沈殿量として、1% 以下の比率にすることが必要である。遠心分離した清澄液(以下 Serum)と除去されたパルプ

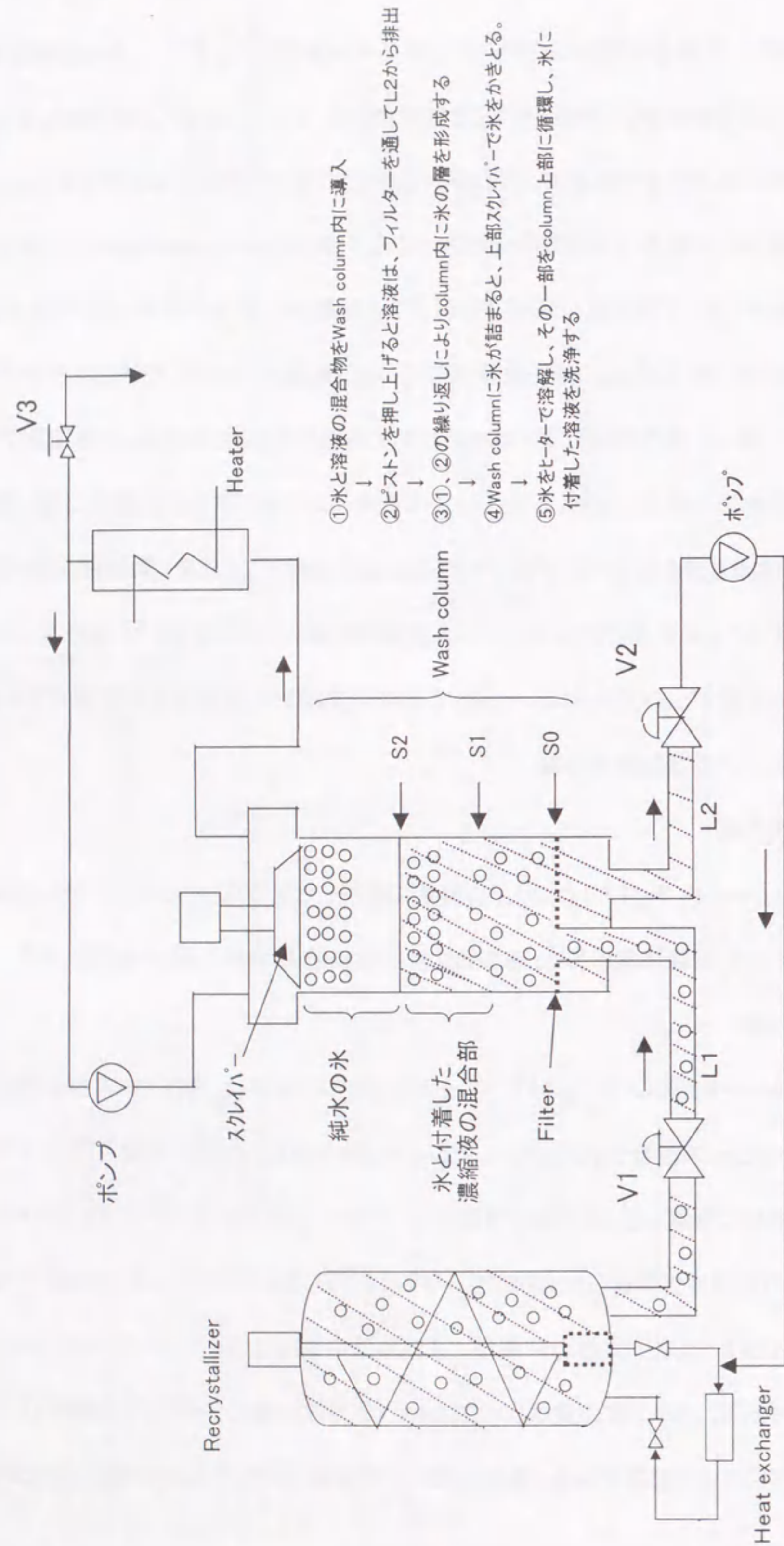


Fig.4.3.2 Wash column for separation of Ice

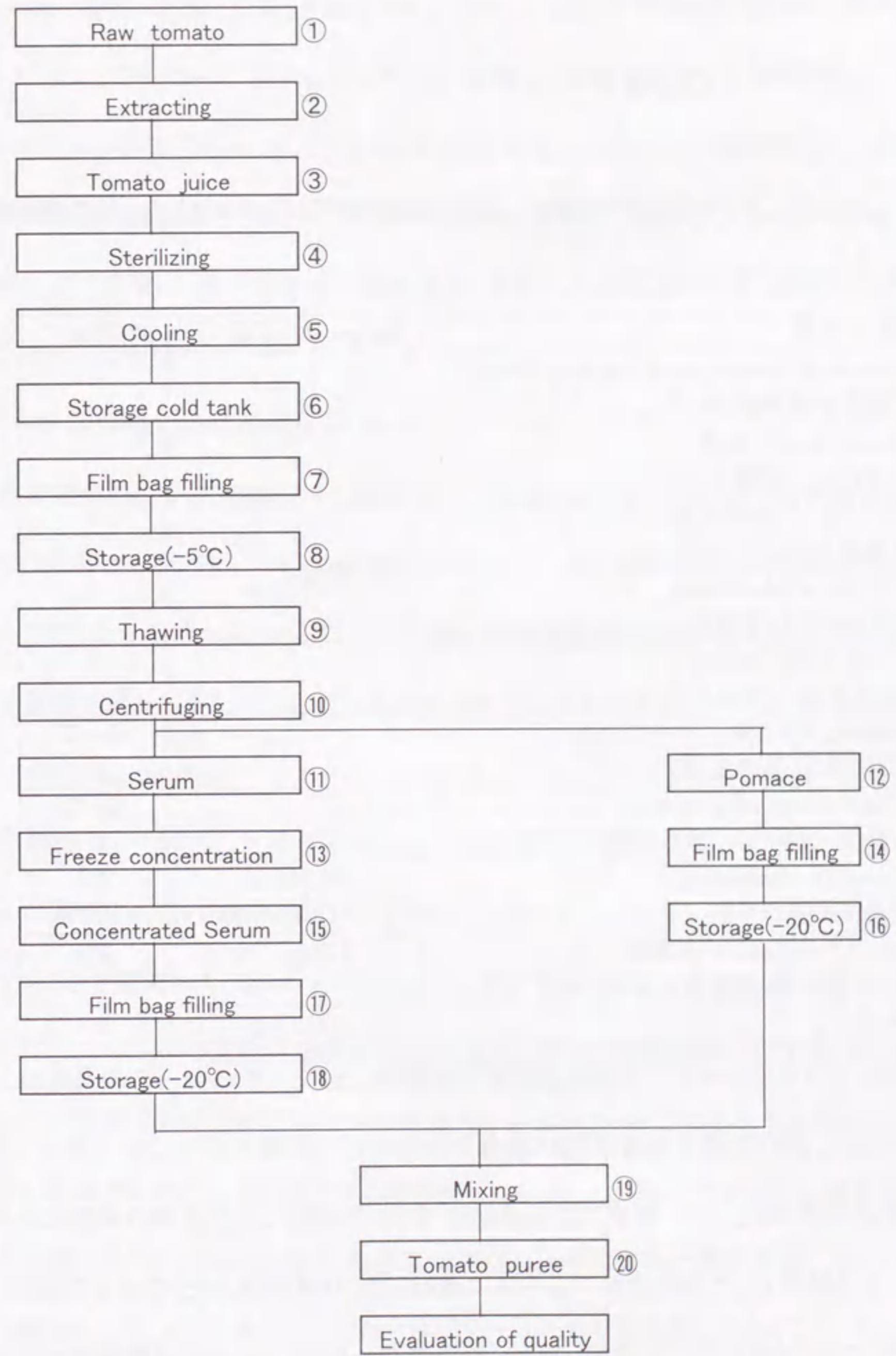


Fig.4.3.3 Tomato juice freezing concentration test flow diagram

(Pomace)の量は以下の通りであった。

- Serum 1,100(kg)
- Pomace 230(kg)

得られた Serum は、1.5°C程度まで冷却し、凍結濃縮試験用サンプルとした。⑬の凍結濃縮プロセスの操作手順を下記に示した。

No	操作手順	Serum フィード量	時間(hr)
①	Cleaning+Sanitation of the pilot plant (装置の薬剤洗浄)		
②	Washing with H <sub>2</sub> O (水による装置リンス)		
③	Driving of the system (装置ウォーミングアップ)		1
④	Fill the product feed (ジュースの充填)	150kg	1
⑤	Cooling the liquid (フィード液の冷却)		1
⑥	Making 30% Ice (30%氷結晶の生成)		4~5
⑦	Start dewatering section (Wash column による水除去開始)		0.5
⑧	Start concentrating (濃縮のスタート)	450kg (10kg/hr)	45
⑨	Start Production at 30% (30%Brix の濃縮液の排出)	12kg/hr	25
	Total	900kg	80

上記に示したスケジュールにて凍結濃縮試験を開始したが、トマトジュースの濃度が、4.2%Brix と低く、熱交換機で氷晶がうまく生成できないという問題点が生じた。これは、濃度が低いと凝固点が高くなるため、理想的な氷晶が形成される以前に熱交換器の表面に氷の付着が進行し、その結果として熱交換がスムーズに進行しないためであった。この点を解決するために、流速、フィード量の条件を調整したが、解決が図れなかった。この試験装置での過去の実績での最低濃度(%Brix)は、6%であり、4.2%と低い状態では良好な氷結晶の生成が困難であった。このため最初に投入した Serum150L に食塩および液糖を添加し(Serum10kg に対して

食塩 450g、液糖(76%Brix)8.3kg を混合)6%まで%Brix を高め、氷結晶の進行をスムーズにした。フィード液は、クーラーにて1.0~1.5°Cに冷却し、必要量をタンクに供給した。⑫の分離 Pomace および⑮の Serum は、フィルムバッグに充填し、-20°Cに貯蔵した。⑬の凍結濃縮プロセスでは、Fig.4.3.4 に示すフローにて凍結濃縮が行われる。得られた⑯Serum および⑰分離パルプを低温で解凍し、⑱一定比率で混合(トマトジュースと同じ粘度になるように)し、⑳凍結濃縮トマトピューレを得た。

### 3-2-2 凍結濃縮の運転状況

凍結濃縮試験は、80時間連続運転した。凍結濃縮試験で得られた最終製品(凍結濃縮 Serum)の量は、95.2kg(36%Brix 前後)であった。凍結濃縮試験での運転時間に伴う濃縮 Serum 濃度%Brix の変化を Fig.4.3.5 に、氷晶%、除去水量の変化を Fig.4.3.6 に示した。また、凍結濃縮装置を運転するために必要な運転管理項目とその内容について以下に説明した。

#### ①C<sub>e</sub>…濃縮 Serum%Brix

凍結濃縮は、先に示した操作手順に従って運転されるが、そのプロセスに従ってフィード Serum は濃縮され C<sub>e</sub> の%Brix が上昇する。この場合30% Ice を生成するプロセスでは氷晶が生成することで濃縮され、Start concentrating では Wash column により水が除去されることで濃縮される。テスト中の濃縮状況は約60時間運転において36%Brix となり、平衡状態となった。これ以上の濃縮は粘度(濃縮 Serum)制約条件から本テスト機では不可能と判断された。

36%Brix は原液4.8%Brix から見て7.5倍濃縮されたことになる。この36%Brix 濃縮液に前工程で遠心分離された Pomace を混合(濃縮液 vs Pomace=2:3)すると凍結濃縮ピューレ%Brix は概略17%前後になる。(この点については、分析データの項で再度詳しく述べる。)

#### ②C<sub>B</sub>…(氷晶+濃縮液)混合の%Brix

Heat exchanger, Recrystallizer を通過し氷結晶が生産される。この場合 Recrystallizer(再結晶缶)では30%Ice が作られ、30%Ice を作るのにテスト開始後4~5Hr が必要とされる。C<sub>B</sub>を測

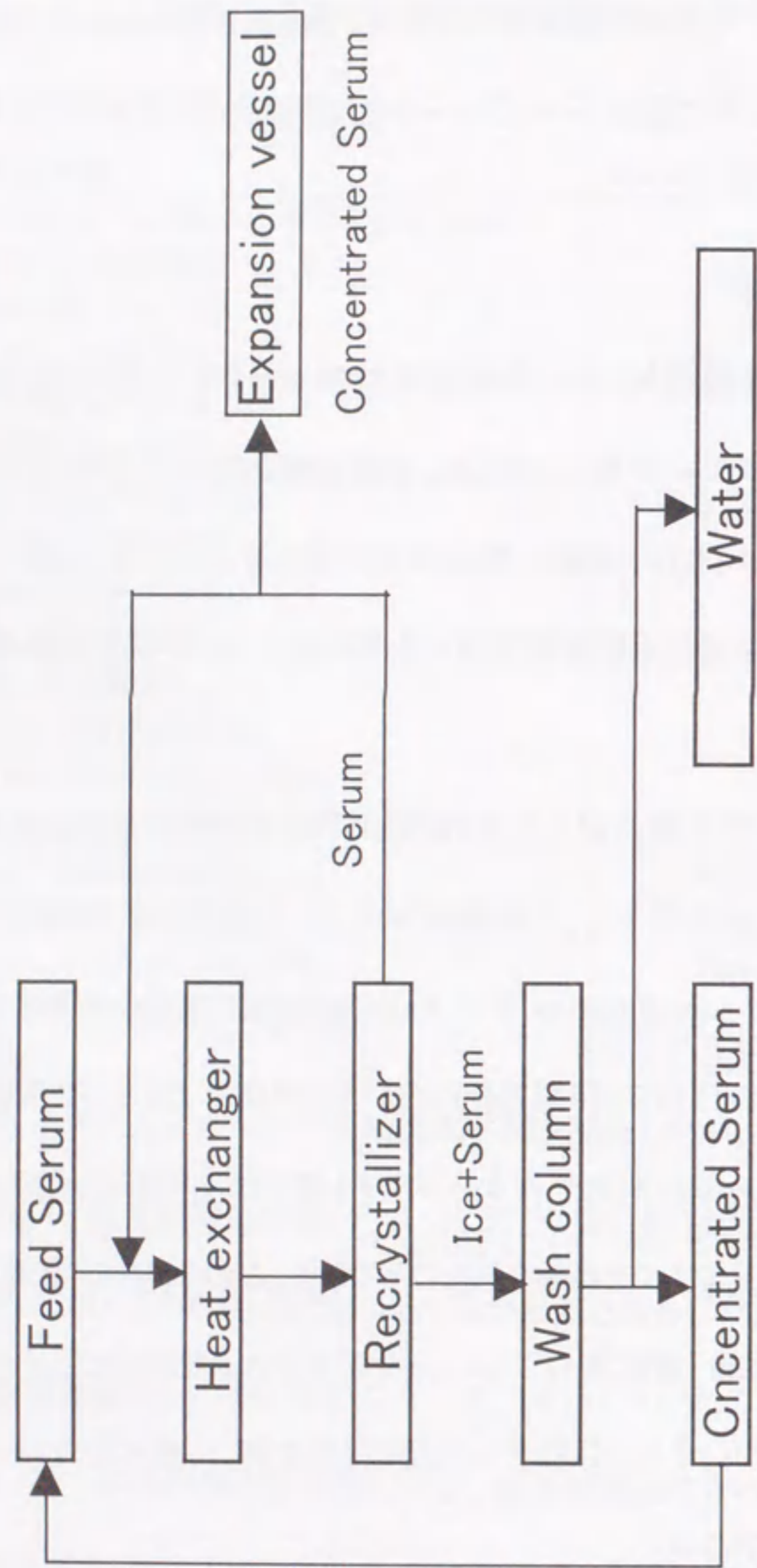


Fig.4.3.4 Freeze concentration flow diagram

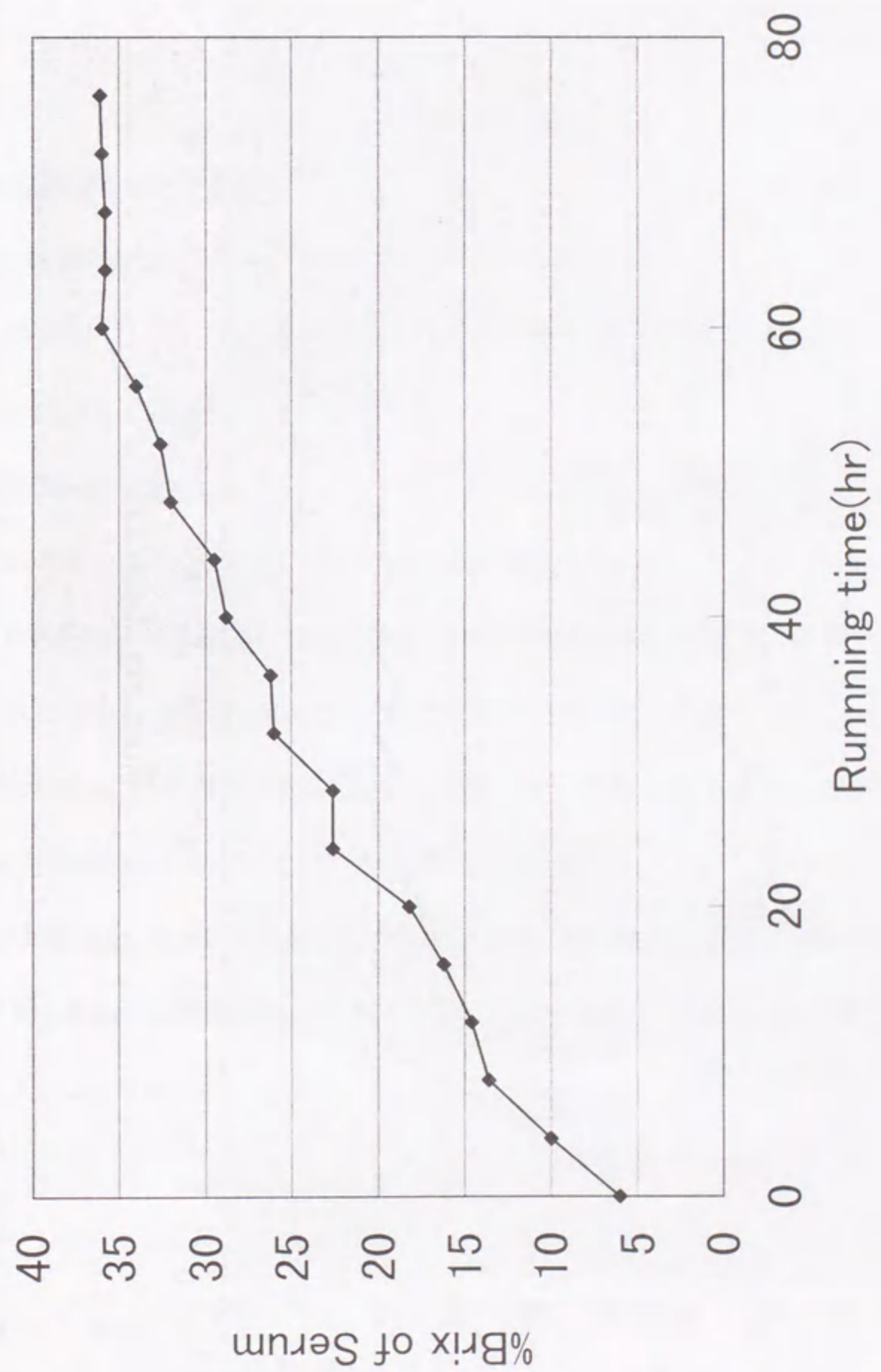


Fig.4.3.5 Change in Serum %Brix for continuous running

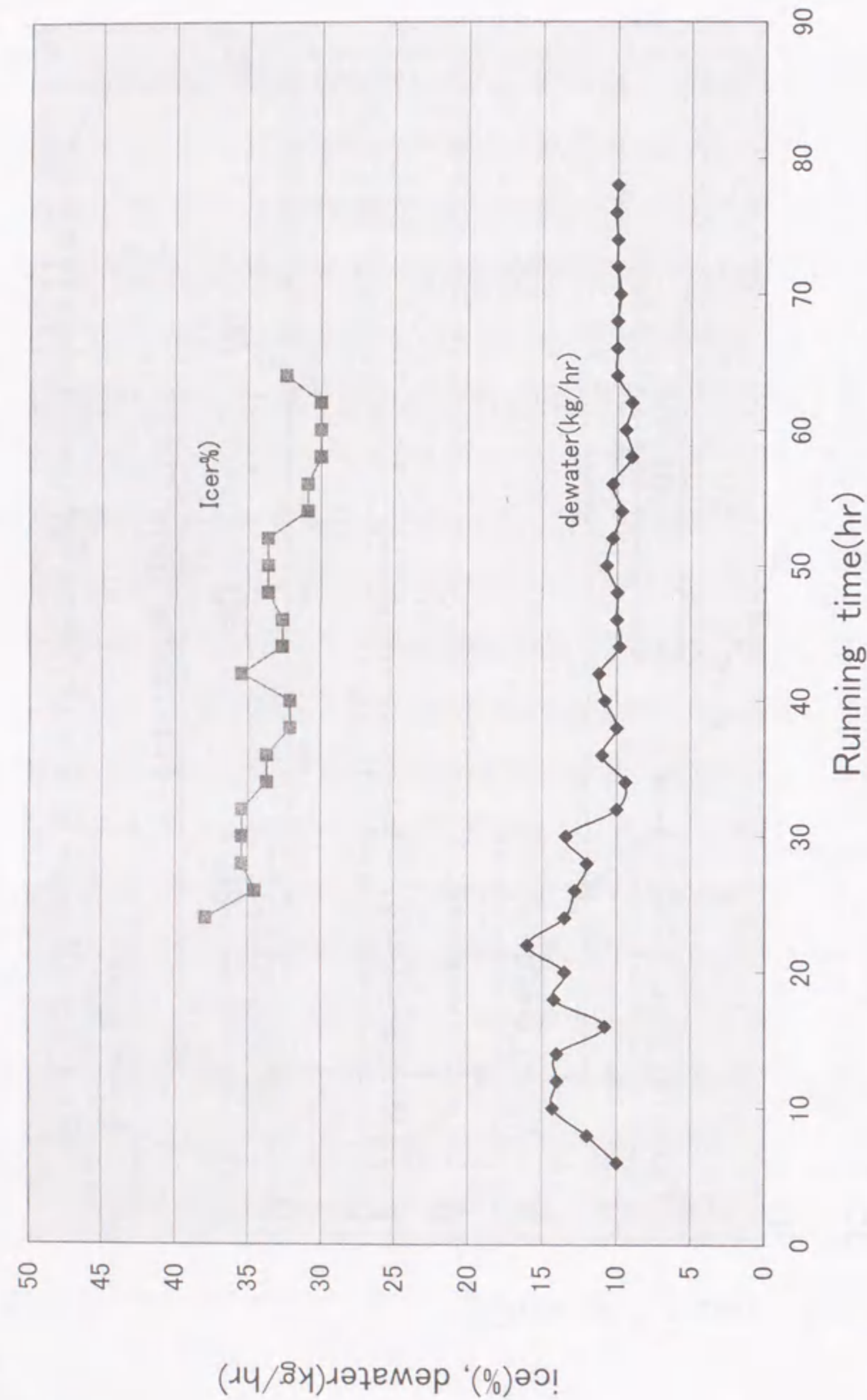
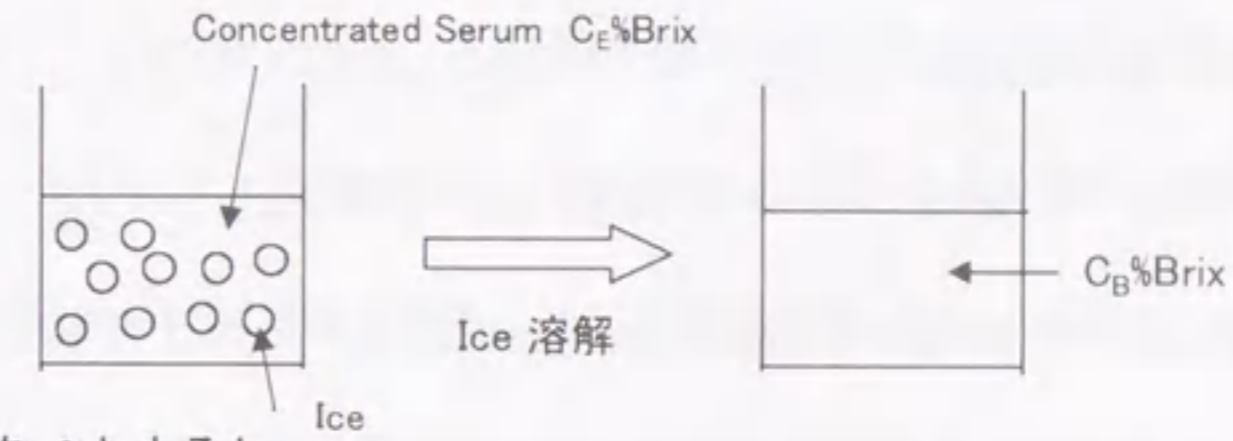


Fig.4.3.6 Change in Ice(%), Dewater(kg/hr) for continuous running

定することで Recrystallizer 内の Ice%つまり Wash column に供給する Ice%を測定することが可能である。



Ice%の割合をa%とすると、

$$C_E(1-a)+0 \times a=C_B$$

$$C_E-aC_E=C_B$$

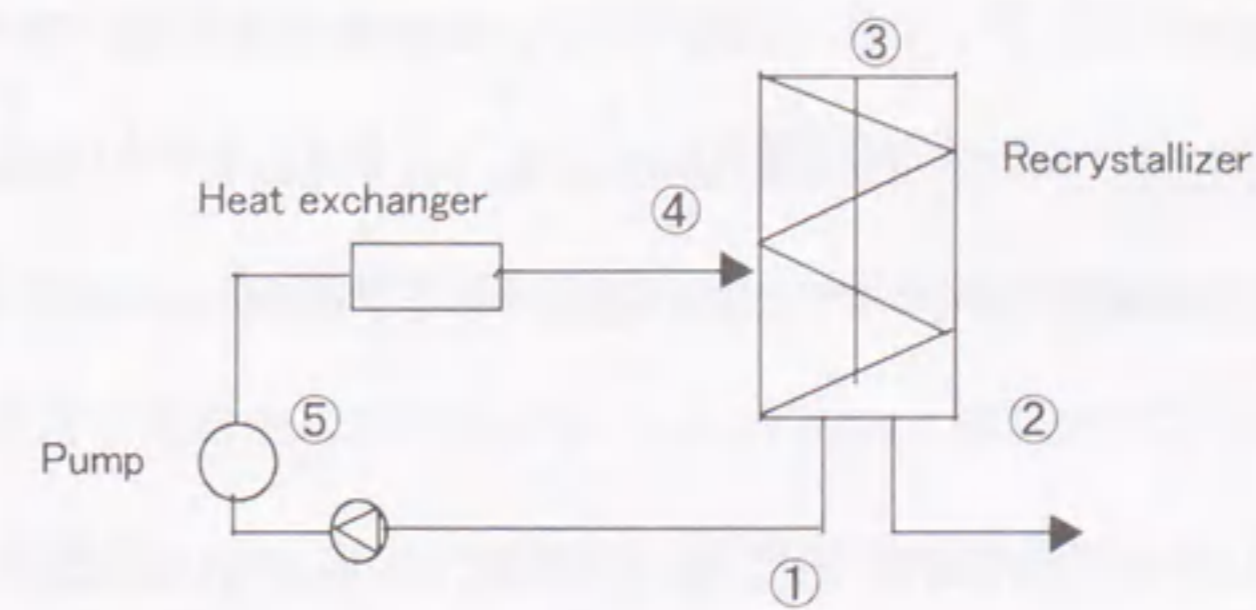
$$a=1-C_B/C_E \text{ したがって } \text{Ice}\%=(1-C_B/C_E) \times 100$$

③氷晶%(Ice%)

Ice%は、Recrystallizer(再結晶缶)での氷晶の割合を示している。この Ice%は Wash column によって水を除去する最適な数値である。30%Ice を生成するのに約4時間を要し、30%Ice が形成された時点で、Wash column による水の除去が開始される。

④Recrystallizer 内圧力  $P_r$ 、入口圧力  $P_s$ 、内部 filter の圧力損失 $\Delta P_f$ 、循環ポンプ圧力  $P_p$ 、ポンプ-Recrystallizer 入口の圧力差 $\Delta P_{p-s}$

これらの数値は、Heat exchanger、Recrystallizer の循環系の運転状況を示すものである。運転データによると、濃縮液%Brix が低い場合は、 $\Delta P_f$ は殆ど0であり、低い値である。しかし、



$$P_r \cdots \textcircled{3}, P_s \cdots \textcircled{4}, \Delta P_f \cdots \textcircled{3}-\textcircled{4}, P_p \cdots \textcircled{5}, \Delta P_{p-s} \cdots \textcircled{5}-\textcircled{4}$$

%Brix が上昇し濃縮液粘度が高くなると共に配管による摩擦損失が増加し、 $\Delta P_f$ 、 $\Delta P_{p-s}$  共に高い値になる。しかしながら最終的な $\Delta P_f \doteq 0.5$ から $0.6$ 、 $\Delta P_{p-s} \doteq 0.7 \sim 0.8$ の値でもメカニカル的に別に問題とならないものである。

⑤フィード液のフィード時刻… $F_i$ , Total フィード量(kg), フィード量(kg)

先に示した操作手順に従って Serum を供給した。Feed 量は Product を取り出さない場合は Feed 量 = 除去水に従い、Product を取り出す場合は、Feed 量 = 除去水量 + Product 量に従う。最終的に Feed した Serum は $1036.3\text{kg}$ であった。

⑥Heat exchanger における冷媒(フロンガス)の温度、Ice controller の 設定値及び指示値

氷晶が形成されるには Heat exchanger での熱交換がスムーズにいかなければならない。そのためには Heat exchanger での温度制御 Ice controller の制御が順調に働かなければならない。今回のテスト中、これらは順調に稼動し、特別に問題となる点はなかった。

⑦Product 液温度  $T_{pro}$

濃縮の濃度が高まるにつれ、氷晶の形成のためには、更に低温が要求される。したがって、Recrystallizer から取り出される Product 液温度  $T_{pro}$  は徐々に低下していく。試験データによると %Brix が $10$ 前後の時は $-1.0^\circ\text{C}$ 前後であるが、最終的に $35 \sim 36\%$ Brix の時は $-6.0^\circ\text{C}$ 弱となる。

⑧Wash water 温度  $T_{wa}$

Wash water は Wash column において氷晶に付着している可溶性成分を洗い流すための水である。試験データによると  $T_{wa}$  は $6^\circ\text{C}$ で一定に保たれている。 $T_{wa}$  がもし $+1^\circ\text{C}$ と低い温度であるなら可溶性成分が洗い流され難く、又 $+10^\circ\text{C}$ と高い温度であるなら Column 内の氷が溶けてしまうことになる。

⑨ピストンの (Wash column) サイクル時間、設定値、測定値、Ice bed 形成のための圧力設定時間、測定時間

Wash column 内において氷晶付着成分を良好に洗い流すためにはこれらの条件が適正に制御されていることが必要である。これらの値についても濃縮液 %Brix が高まるにつれて、徐々に変化させていくことが必要である。具体的には可溶性成分の洗浄が困難になるためピストンのサイクル時間を長くし、Ice bed 形成のための圧力時間を長くする必要がある。試験データにおいても同じ様な結果が得られる。また、これらの数値は Recrystallizer での氷晶%、Wash column での除去水量にも密接な関係を持ち、これらの制御値を安定させるには Recrystallizer での氷晶生成を充分よく管理することが重要である。

⑩圧縮された Ice bed の長さ(cm)

これは前項(⑨)とも深い関係があるが、この値から判断できることは氷晶の大きさである。氷晶%が $30\%$ と一定に保たれていて、しかも氷晶の大きさも $200 \sim 300 \mu$ と一定していれば、この値も $8.0 \sim 10.0\text{cm}$  で一定に保たれる。しかし、氷晶の径が更に大きくなれば、Ice bed が長くなることにより Wash column 内の Wash water の流路が長くなり、それにより氷晶付着成分の洗浄に、それだけ長時間を要することになり運転上のデメリットになる。

⑪Wash water 圧力  $P_{wa}$  ピストンのシリンダー圧力  $P_{cil}$

この両者の値も、(⑨)と密接な関係があり、濃縮液 %Brix が高くなり付着成分が洗浄困難になるに伴い、 $P_{wa}$ 、 $P_{cil}$  共上げていく必要がある。

⑫ドレン Water(除去水)量、Product 量

ドレン Water 量は Wash column にて除去される水の量である。これは装置内の液高を調整することで設定が可能である。又 除去水量は前述したように Product を取り出さない場合は Feed 量と一致している。本テスト機では $10\text{kg/hr}$ 程度が最適な除去水量である。

Product の量は最終的に $95.2\text{kg}$ 得られた。Product の %Brix は、約 $36.0$ であるから投入した Feed 液の総重量 $1036.3\text{kg}$ から考えて、若干少なめの量である(理論的には $7.5$ 倍濃縮として $138\text{kg}$ )。今回はテスト機であり、装置内の残留ロスが大きかったためと考えられる。



### 3-2-3 濃縮液の品質分析

トマトジュース凍結濃縮試験にて得られた Serum と遠心分離処理により得られた Pomace を混合し、17%Brix の凍結濃縮トマトピューレを得た。これを蒸留水で希釈混合し、4.5%Brix に調整した。

この得られた還元トマトジュースと原料のトマトジュースの分析を行った。分析結果を Table 4.3.1 に示した。凍結濃縮還元ジュースは、良好な香味を有しており、原料であるトマトジュースと官能的に差異のないものであった。色調については、遠心分離操作により除去した分離 Pomace が冷凍保存中に酸化による退色が生じたため、リコピンの減少が見られた。分離した Pomace が酸素との接触面積が増大したため、色調変化が大きかったためであり、酸化防止の対策を行えば、この点は解決できるものと考えられる。

### 3-2-4 凍結濃縮試験結果のまとめ

今回のテストは80時間連続運転を行った。36.0%Brix で平衡状態になるまで、60時間程必要とし Product の排出は20時間と短時間であった。この装置は連続運転を基本とするものであるから、もし、更に長時間運転することができれば、多くの Product を得ることができたと思われる。本テスト機では、36%Brix が濃縮限界となった。この理由の詳細については、3-3に示す。しかしながら、凍結濃縮において最も重要な氷晶と濃縮液の分離については、理想的であり、除去水は純水に近い状態であり、高品質の濃縮品が得られる濃縮方法であることが確認できた。Fig.4.3.7に分離した水の電気導電率の測定結果を示した。濃縮度が一定した状態では、数十  $\mu$ S/cm 程度となり、純水に近い値が得られた。

本凍結濃縮試験の結果、トマトジュース Serum の濃縮が十分可能であることがわかった。但し、始動時に Feed 液の濃度が低く、氷結晶が、うまく生成できなかった点については実用機に移す場合更に検討を要する点である。

Table 4.3.1 Analytical data of Freeze concentrated tomato juice

Item	unit	Tomato juice	Tomato juice(Freeze concentration)
Brix	%	4.5	4.5
L	-	23.2	23.6
a/b	-	1.4	1.17
Lycopene	mg%	6.93	4.62
Serum color	-	0.097	0.095
Acidity	%	0.37	0.37
Vitamin C	mg%	13.8	8.4
Amino-N	mg%	64.3	61.3
SV	%	28	28
Specific viscosity	-	1.21	1.14
Sensual test	-	good	good

\*Analytical method

•Brix: Abbe Refractometer

•L,a/b: Hunter color meter

•Lycopene: Extraction with Benzen  $\rightarrow$  Measurement of spectro absorption(487nm)

•Secim color: Measurement of spectro absorption (450nm)

•Acidity: Titration method (in the term of citric acid)

•Vitamin C: 2,6-Dichlorophenol method (AOAC 1975)

•Amino-N: Vanslyke method

•SV: 3,000rpm, 10min centrifugation

•Specific viscosity: Ostwald viscometer

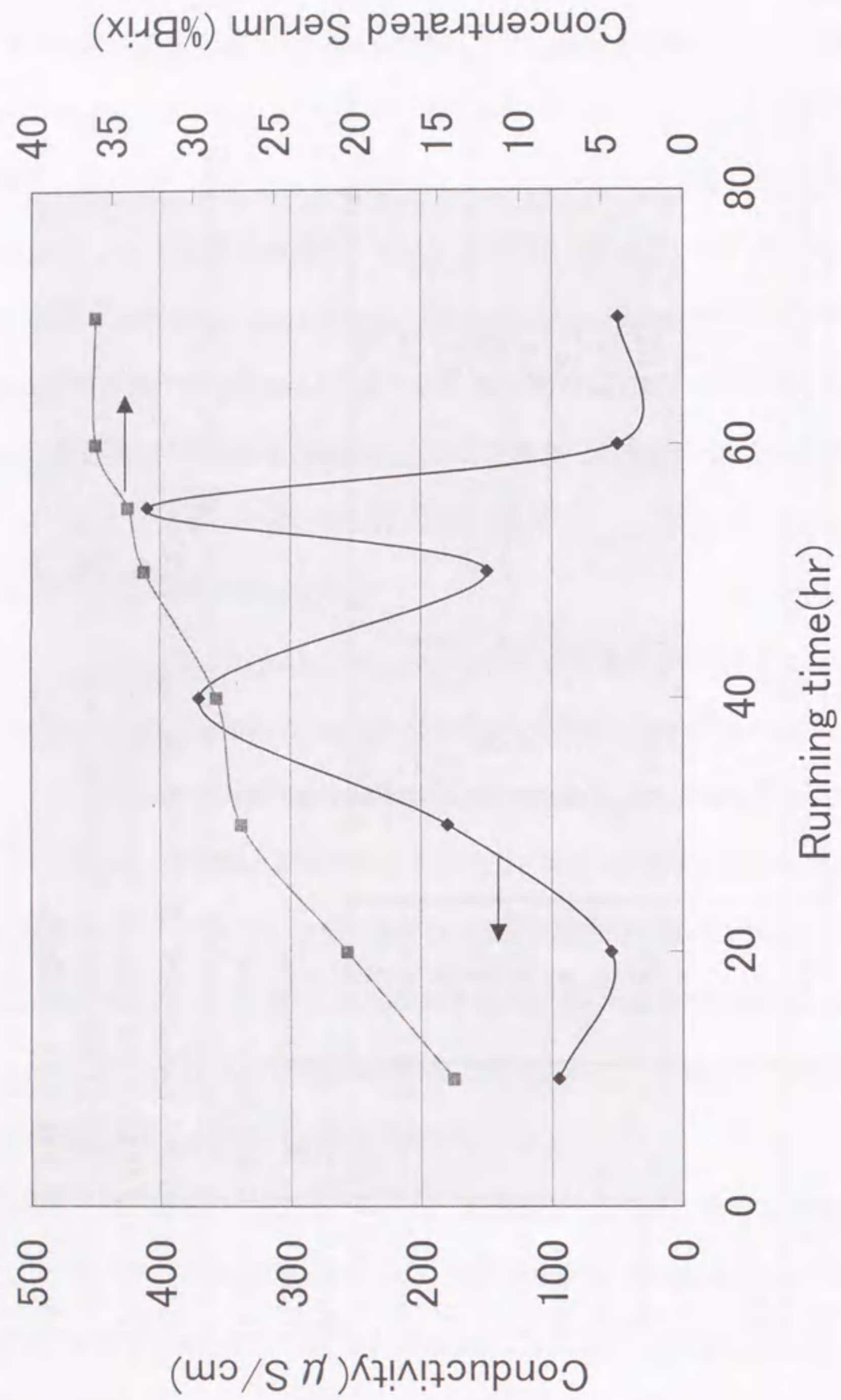


Fig.4.3.7 Change in conductivity of dewater

### 3-3 濃縮限界についての考察

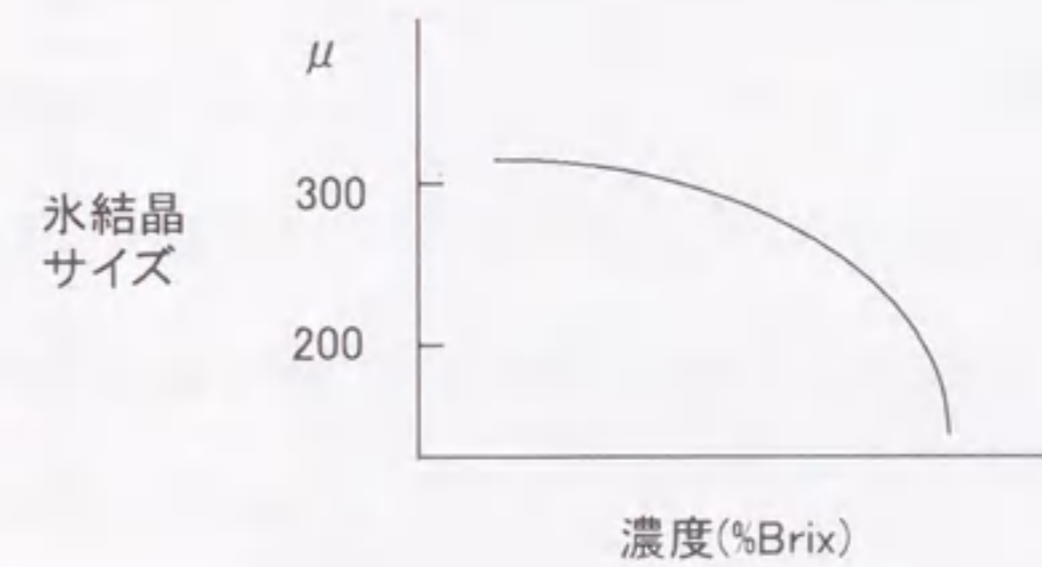
#### 3-3-1 濃縮物の濃度上昇により起きる現象について

##### ①粘度上昇

ジュースの濃縮による濃度の上昇に伴い粘度の上昇がみられる。%Brix と粘度との関係は、対数的変化を示し濃度が高くなると急激なる粘度上昇がみられる。今回のトマトジュース凍結濃縮試験での濃度(%Brix)と粘度(水に対する比粘度)との関係を Fig.4.3.8 に示した。

##### ②濃縮度と氷結晶の成長関係について

再結晶缶中の濃縮物保持時間を一定にした場合、濃度と成長した氷結晶のサイズとの関係をグラフにすると下記の様になり、濃度が高くなると一定時間における氷結晶の成長が遅くなる。つまり、同じサイズまで氷結晶を成長させるためには濃度が高くなる程多くの時間を必要とする。



##### ③濃縮度と凝固点の関係について

濃縮物の濃度上昇によって凝固点降下が発生し、凍結点は低下する。トマトジュースの場合の濃度(%Brix)と凍結点との関係は Fig.4.3.9 の様である。

以上3点が濃縮度上昇によって発生する変化である。

#### 3-3-2 濃縮物濃度上昇により発生する現象の Pilot Plant 濃縮機に与える影響について

ここで、3-3-1に示した濃度上昇に伴う現象が凍結濃縮機にどんな影響を与えるか考え

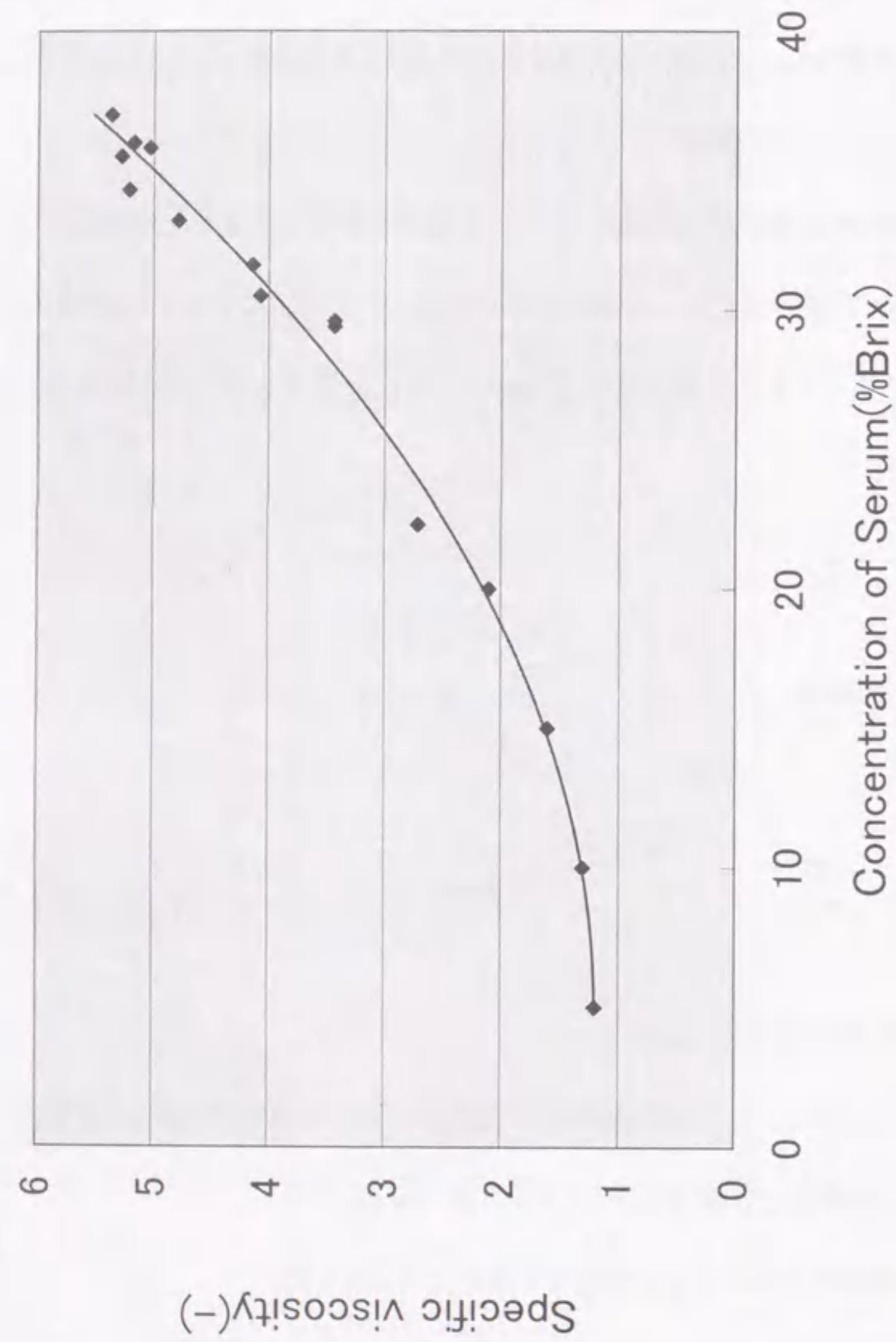


Fig.4.3.8 Relationship between concentration of serum (%Brix) and specific viscosity

てみる。この凍結濃縮機の濃縮原理は既に説明したように、供給液が熱交換機を通ることによって、氷結晶が作られ、さらに再結晶缶で氷結晶を成長させて200~300 $\mu$ のサイズにして Wash column に入れ、氷と濃縮物を分けて、さらに氷に付着した成分を水によって濃縮物へ洗浄するといったサイクルをとる。

濃縮液の濃縮度が高くなると3-3-1の①に示した粘度上昇が起こる。このために Wash column 中の濃縮物と氷の分離が困難となり、また氷に付着した濃縮物を洗浄するのに多くの時間を必要とする。これらの現象はピストンのストローク時間を長くしたり、洗浄時間を長くしたり、洗浄水圧を高くする事によりある段階までは解決できるが、それにおいても限界がある。したがって、ある粘度以上になると十分な氷晶の洗浄が不可能となり濃縮物成分の一部が氷晶へ移動して最終的に除去水と共に流出される。つまり、この粘度(濃度)では完全なる濃縮・分離が不可能となる。

3-3-1の②の現象については濃度上昇によって氷結晶成長時間が長くなるために再結晶缶での滞留時間が長くなる。そして最終的には必要な氷結晶サイズにするのに莫大なる時間を要する。これはこの装置の特徴である一度氷結晶を作ったものを更に成長させ、サイズを大きくし氷と濃縮物を分離しやすくするという長所が失われることになり①と同様に除去水へ成分流出の可能性が考えられる。

また完全に長所が失われなくても、必要なサイズまで氷結晶を成長させるのに非常に時間がかかり、濃縮機の大きな能力ダウンにつながる。この現象により、濃度が上昇することにより凍結点の低下がみられ、ある値を越えると熱交換機的能力以上の低い温度でないと氷結晶を生成しなくなる。これは機械的能力限界のためであり、さらに高い能力を持つ熱交換装置を使用しない限り、それ以上の濃縮は不可能である。

グレンコ社の懸濁結晶法によるトマトジュース凍結濃縮試験では、トマトジュースを遠心分離した Serum を供給サンプルとしているが、Serum であっても実際には0.1%以下の割合で微量な

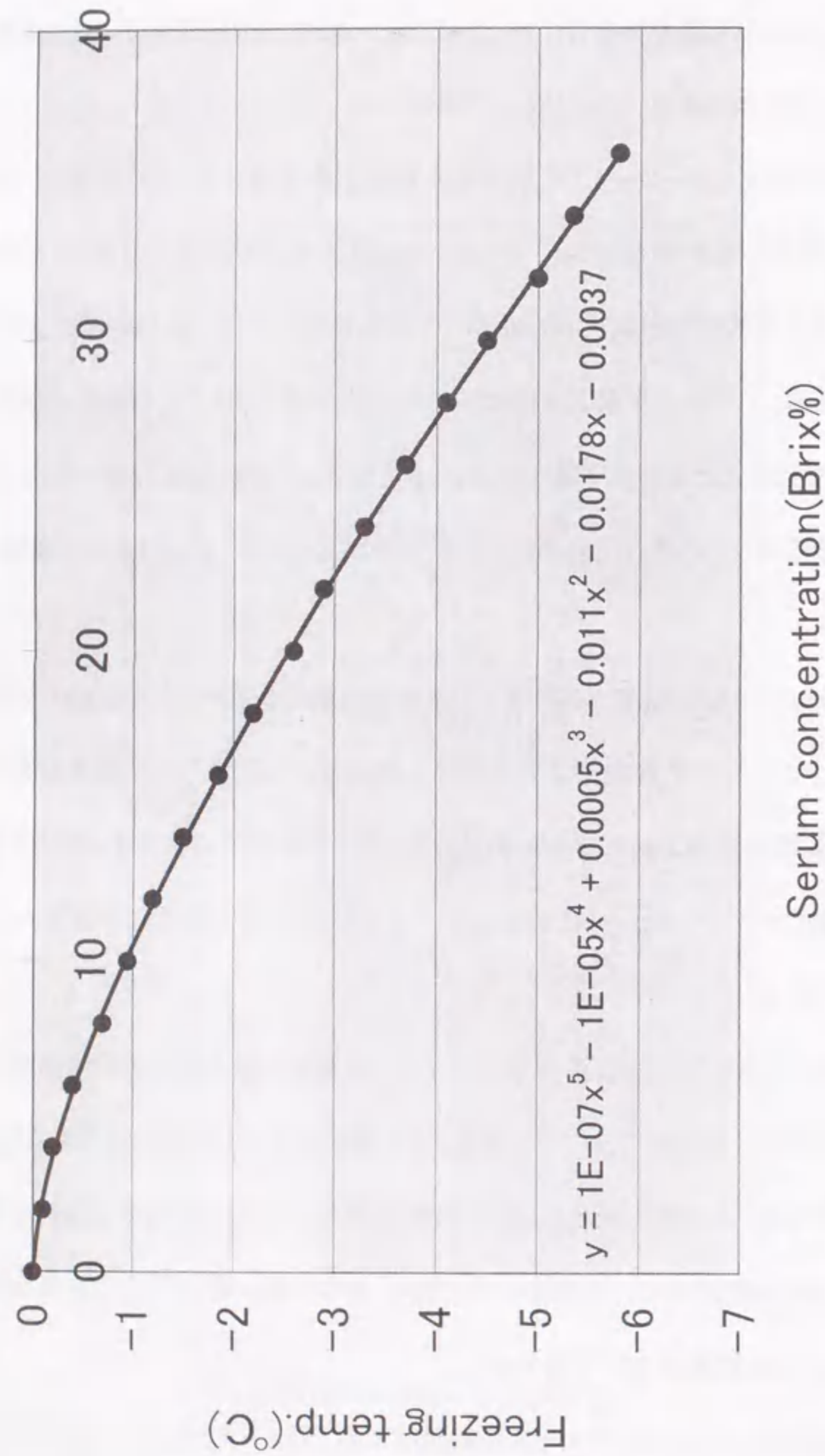


Fig.4.3.9 Relationship between concentration(%Brix) and freezing temperature

パルプ質を含み、また粘性に影響するペクチンが存在する。これが濃縮によって高濃度になり30%Brix 前後から急激な粘度上昇を示すことになる。このため、今回の試験では、最終的には36.7%Brix、Viscosity 約25~30cP までの濃縮が限界と判断した。しかし、この濃度においても除去水への濃縮成分の流出はみられず、Wash columnのピストン圧力も最大で6.5kg/cm<sup>2</sup>と最大圧力10kg/cm<sup>2</sup>まで余裕があったため、さらに高濃度までの濃縮の可能性が示唆された。但し、実用化を目標とした生産性という視点も考慮すると、本試験装置での効率的な濃縮限界は、トマトジュースの Serum で36%Brix 程度と考えられる。

#### 4. 前進凍結法(界面前進凍結)によるトマトジュースの凍結濃縮

##### 4-1 界面前進凍結濃縮

凍結界面前進法とは、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)または、層状凍結法(layer freezing)とも言われ、このとき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。この現象を利用する濃縮法が凍結界面前進法である。この方法は単純な原理に基づいており、その最大の特徴は系にただ一つの氷結晶しか存在しないことで、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、したがって、システムが単純化されるため、凍結濃縮法のコストを大きく低下させる可能性があり、さらに高粘度や固形分を含む溶液に対しても適用が可能である。

氷と溶液の界面における固液2相間のみかけの分配係数(K)は、次のように定義される。

$$K = C_s / C_L \quad (4.4.1)$$

ここで、C<sub>s</sub>は、氷相内における溶質濃度、C<sub>L</sub>は、溶液相内における溶質濃度を示す。

分配係数Kは、界面前進凍結濃縮の効果を表すパラメーターで、実験的に次の式により決定される<sup>4)</sup>。

$$(1-K)\log(V_L/V_0)=\log(C_0/C_L) \quad (4.4.2)$$

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である。

$K$ 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、またこの値が1のときは固液間に濃度差がない。すなわち凍結濃縮が全く起こらないことを示し、一般に $0 \leq K \leq 1$ である。

#### 4-2 実験方法

##### 4-2-1 実験材料

実験に用いたトマトジュースは、カゴメ株式会社那須工場にて製造された食塩無添加の缶入りトマトジュースを使用した。トマトジュースの濃度(%Brix)は、5%であった。

##### 4-2-2 実験装置および方法

実験に用いた装置をFig.4.4.1に示した。実験装置は、ステンレス製のサンプル容器(48mmφ、197.5mmH)、冷却槽、冷却槽(-10°C)にサンプル容器を一定速度(0.16-2.37cm/hr)で沈める駆動装置から構成されている。またサンプル容器内には、固液界面を攪拌するための攪拌装置を設置した。サンプル容器で、内部の状態を確認する場合には、ステンレス製の底面を有するアクリル製の容器を使用した。

実験は、トマトジュースをサンプル容器に投入し、最初に0°Cまで冷却した。凍結濃縮の開始前に、少量の純水をサンプル容器の底面に注入した。これは、過冷却を防止し、氷結晶形成がスムーズに行われるためのイニシャルの氷結晶相を形成するためである。サンプリングでは、前進凍結濃縮試験を停止し、溶液と氷の相を分離することによって行った。氷の量は、氷結晶を溶解した後、測定した。異なったサンプリング時間における各データは、以上の操作を繰り返すことによって採取した。

サンプルの分析は以下の方法により行った。全固形分は、サンプル5mlを135°C、2時間乾燥後の重量から算出した。%Brixは、屈折計(N-1E Atago, Tokyo)を使用した。酸度は、サン

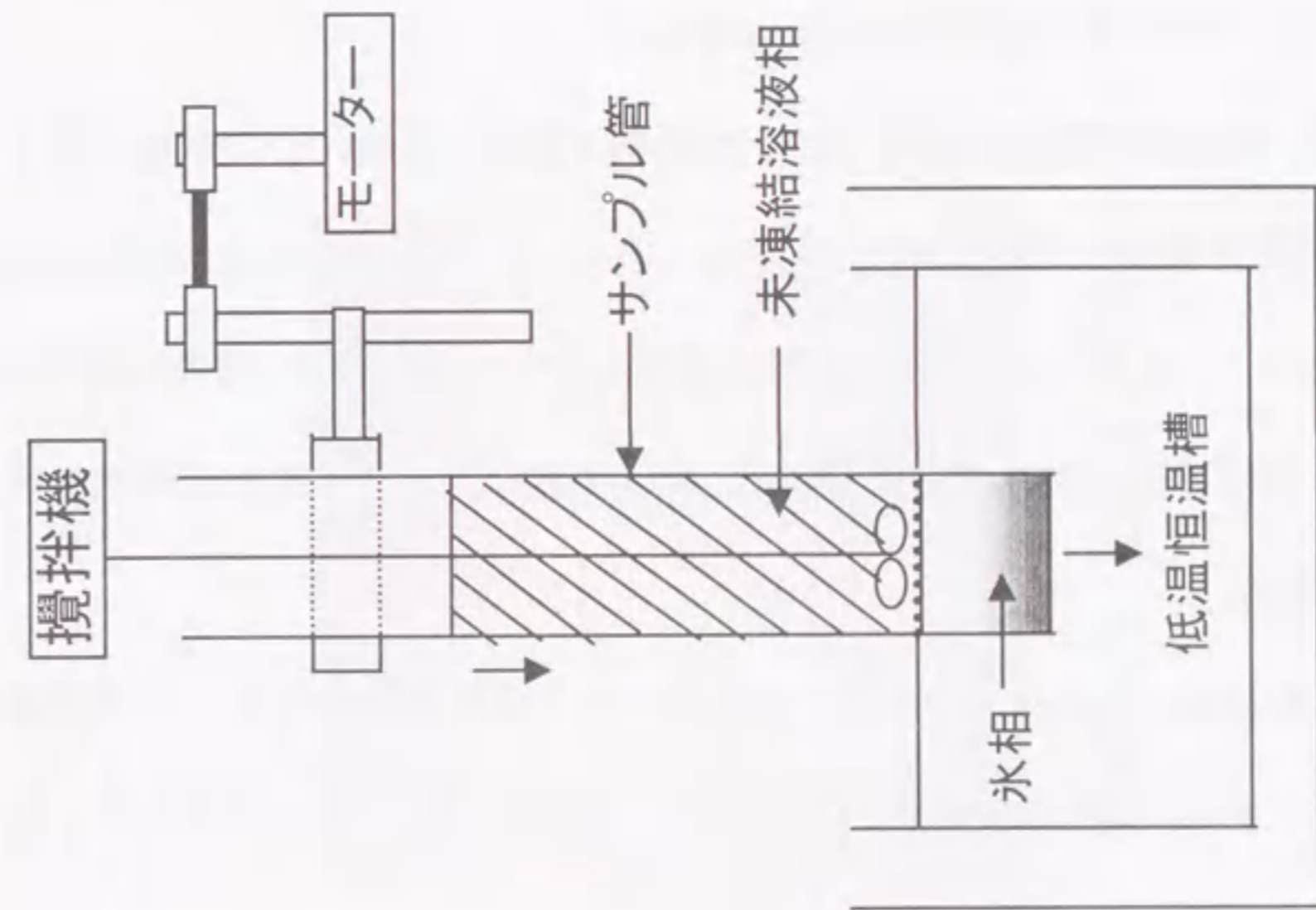


Fig.4.4.1 Experimental equipment of progressive freeze concentration

ブルを濾過(5A, Advantech Toyo, Tokyo)後、中和滴定法により、滴定酸度を測定した(クエン酸換算値)。ビタミン C は、2,6 ジクロフェノール法(AOAC1975)にて行った。色調は、ハンター色差計(ND-Σ 80、日本電色工業)を使用し、L および a/b 値を測定した。

#### 4-3 実験結果および考察

界面前進凍結濃縮の典型的な効果を Fig.4.4.2 に示した。ここでは、モデル溶液として、ブルーデキストラン溶液とトマトジュース1%および5%溶液での最適濃縮条件下での濃縮状態を示した。純水に近い氷晶が形成されていることがわかり、ブルーデキストラン、トマトジュースとも最適条件下で界面前進凍結濃縮法の有効性が示された。

Fig.4.4.3 には、溶液相の固形分濃度( $C_L$ )、氷相中の固形分濃度( $C_S$ )の変化に関する界面の攪拌速度の効果を示した。界面の前進速度は、0.5cm/hr で一定である。氷晶割合の増加に伴い  $C_L$  も増加しているが、 $C_S$  は、殆ど変化が見られなかった。これは、濃縮効果が大きいことを示している。固液界面の攪拌速度の増加は、凍結濃縮における分離水の純度の向上と効率のアップに繋がる。

Fig.4.4.4 は、全固形分の変化に対する氷相の界面前進速度の効果を示した。攪拌条件は、1400rpm で一定である。前進速度を低下させれば、分離される氷の純度を向上する効果があることがわかる。

Fig.4.4.5 は、前進速度が0.5cm/hr と一定で、攪拌条件を変化させた場合の全固形分に対するみかけの分配係数  $K$  を求めるために(4.4.2)式にしたがってプロットしたデータである。 $\ln(C_0/C_L)$  と  $\ln(V_0/V_L)$  との間に良好な直線関係が得られた。この直線から固液間の分配係数  $K$  を求めることができる。攪拌の回転数が 600rpm 以上の場合には、直線の傾きはほぼ1に近い値となるため、 $K$  は、0に近い値となり、凍結濃縮が良好に行えることがわかる。

Fig.4.4.6 は、攪拌条件は 1400 rpm の一定の条件で、氷の前進速度を変化させた場合であり、Fig.4.4.5 と同様に  $\ln(C_0/C_L)$  と  $\ln(V_0/V_L)$  をプロットしたものである。この場合も良好な直線関



Fig.4.4.2 Typical results of progressive freeze concentration of 0.05% Blue dextran(A), 1% tomato juice(B) and 5% tomato juice(C)

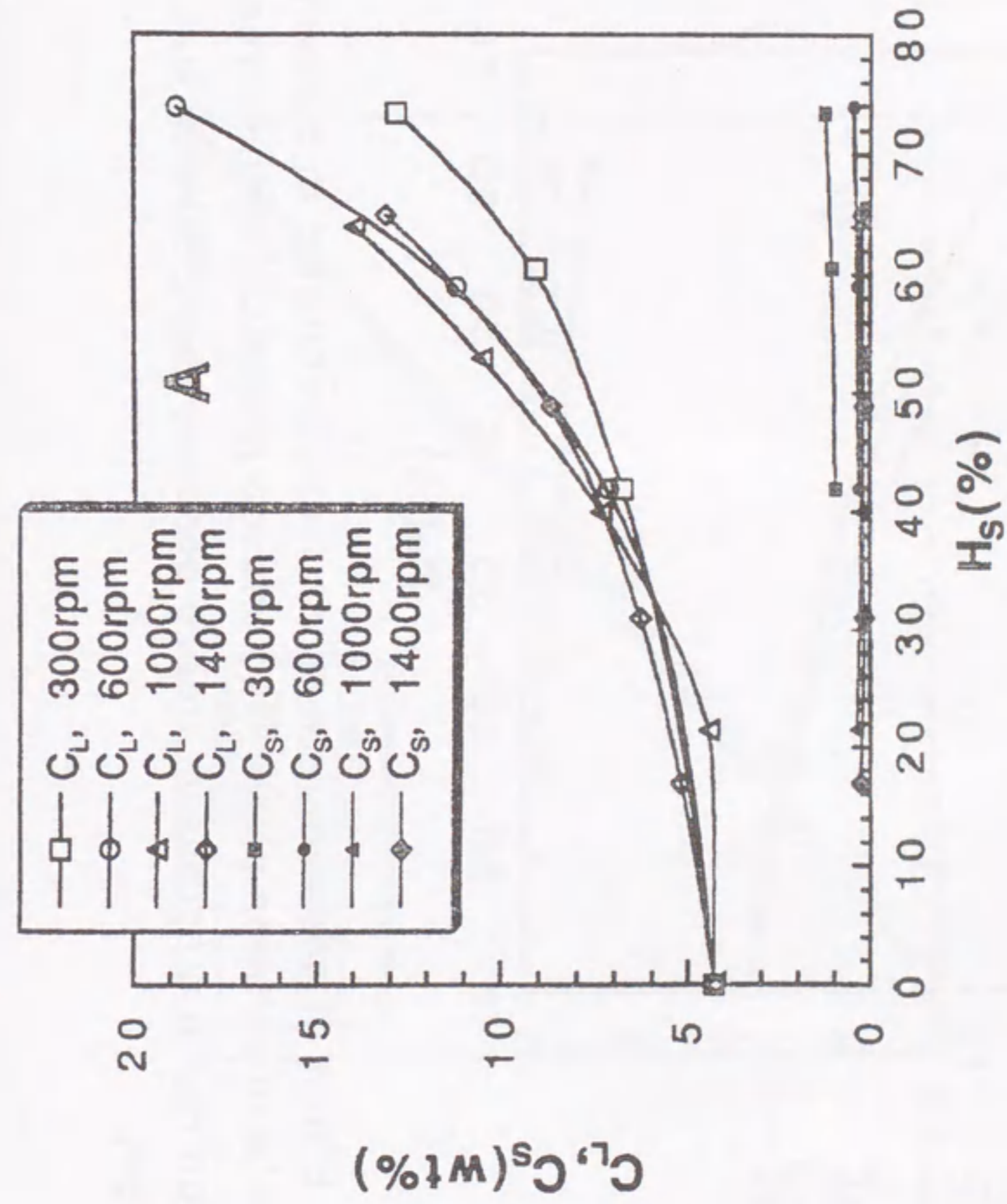


Fig.4.4.3 Effect of stirring rate on change in concentrations of total solid in solution phase( $C_L$ ) and ice phase( $C_S$ ) with increase in the ice fraction( $H_S$ ) in progressive freeze concentration. Advance rate of ice front was fixed at 0.5 cm/sec

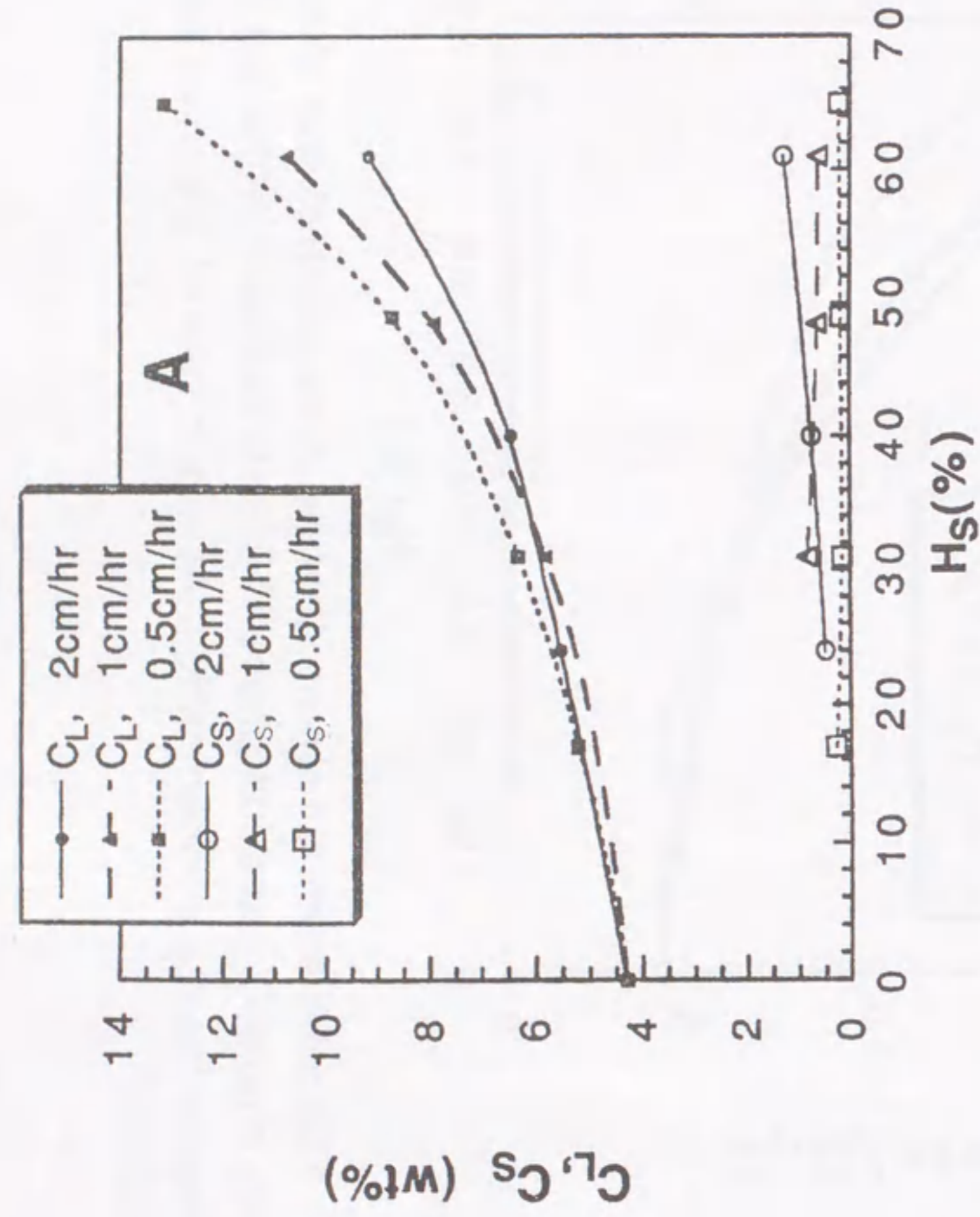


Fig.4.4.4 Effect of advance rate of ice front on change in concentrations of total solid in solution phase ( $C_L$ ) and ice phase ( $C_S$ ) with increase in ice fraction ( $H_S$ ) in progressive freeze concentration. Stirring was fixed at 1400 rpm.

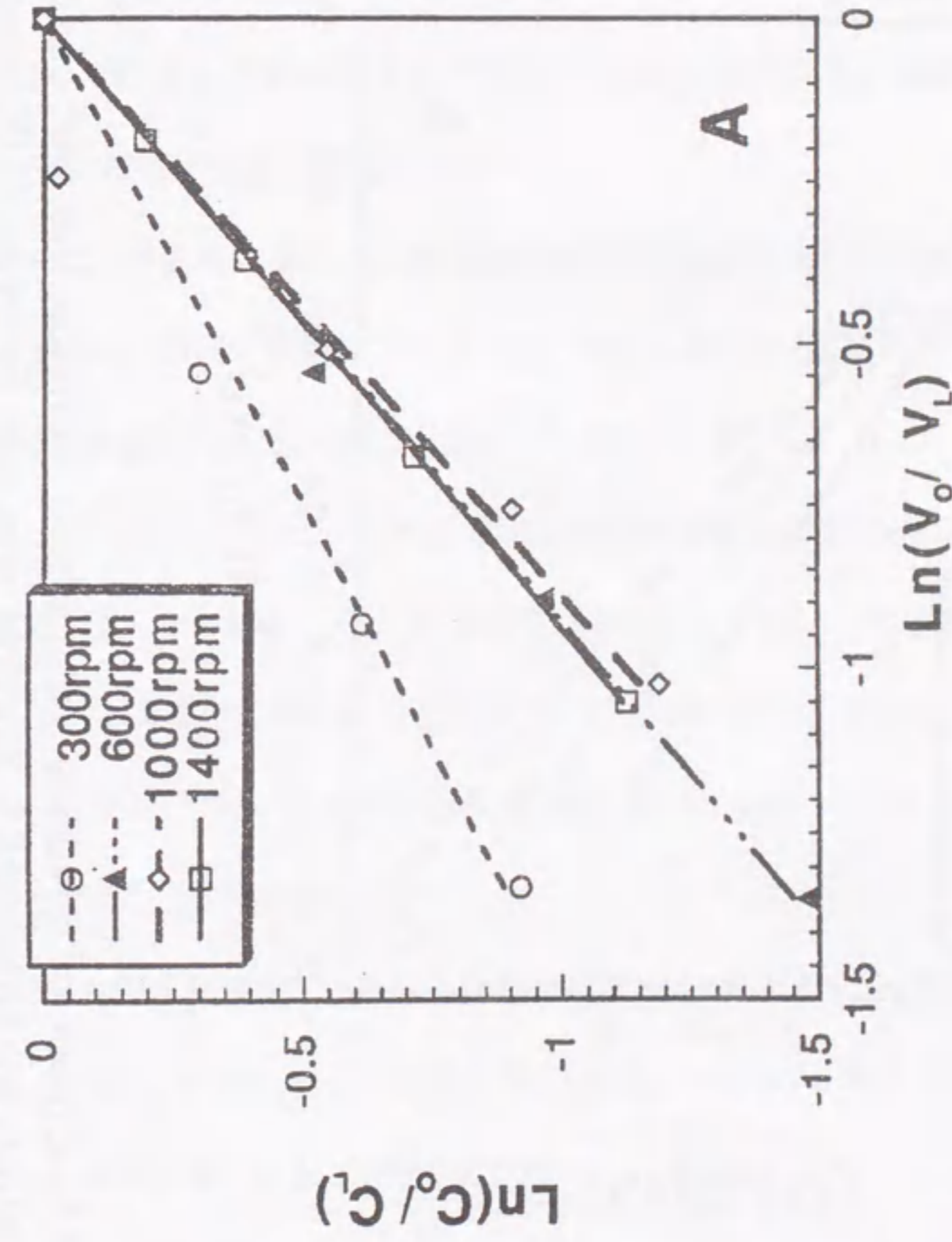


Fig.4.4.5 Effect of stirring rate on the plot based on Eq.(4.4.2) to obtain  $K$  for total solid. Advance rate of ice front was fixed at 0.5 cm/h.



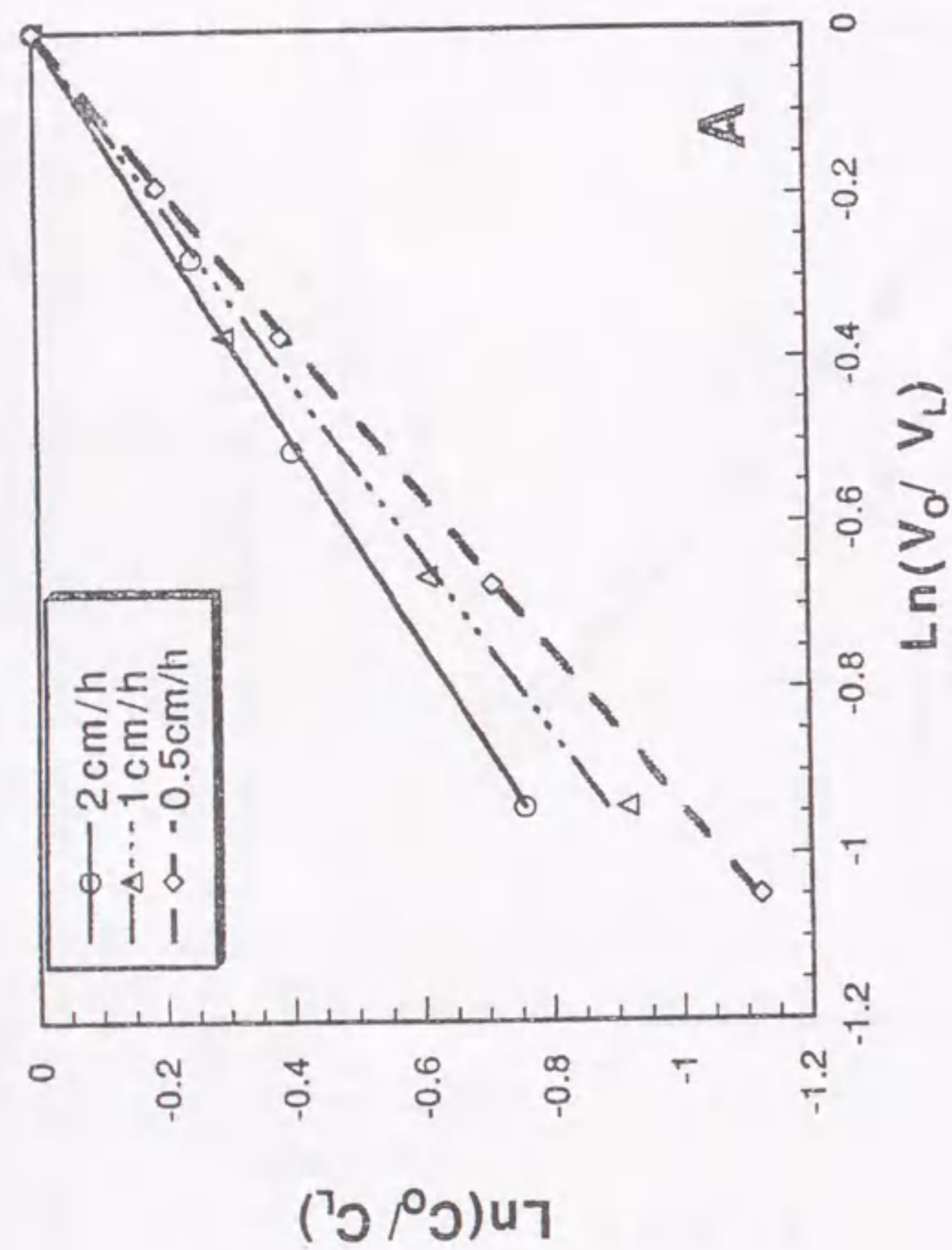


Fig.4.4.6 Effect of advance rate of ice front on the plot based on Eq.(4.4.2) to obtain K for total solid. Stirring rate was fixed at 1400 rpm.

係が得られた。前進速度が低いほど直線の傾きは1に近づき、Kは0に近い値となる。

Fig.4.4.5 および Fig.4.4.6 の結果から、攪拌速度が速くかつ前進速度が低いほど良好な凍結濃縮を行えることがわかる。

Fig.4.4.7 は、攪拌速度と分配係数 K との関係プロットした図である。界面の前進速度は、0.5cm/hr の一定速度の場合である。攪拌速度を増加すると分配係数Kは低下し、良好な凍結濃縮を行えることがわかる。これは、濃度分極モデルにより説明されているように<sup>5)</sup>、攪拌速度の増加によって界面の物質移動係数が増加し、濃度分極の影響が低減するためであると考えられ、膜分離と同様の解析が可能である。

Fig.4.4.8 は、界面前進速度と分配係数Kの関係をまとめたものである。攪拌速度は、1400 rpm の一定条件である。前進速度の増加は、分配係数Kの増加につながり、この界面前進速度も攪拌速度と同様に濃度分極に影響を与える因子となる<sup>5)</sup>。

Table4.4.1 には、トマトジュースの前進凍結濃縮試験の結果をまとめた。既に説明したように攪拌速度を高め、かつゆっくりとした前進速度による条件において最も良好な凍結濃縮が可能であった。ジュース濃度4.3%Brix を最終的に18.8%Brix までの濃縮ができ、濃縮倍率としては4.4倍である。また、ジュース濃度を低くした実験(0.5-1.0%Brix)では、氷相濃度は、0%Brix まで純度を上げることが可能であった。

また、得られた凍結濃縮ピューレを希釈水で還元したトマトジュースの品質を分析した結果(Table4.4.2)、酸度、ビタミンC、色調等対照となる原料トマトジュースとほぼ同等の品質を保持し、良好な濃縮品が得られることが確認できた。

#### 4-4 まとめおよび今後の課題

本実験の結果、トマトジュース濃縮法として、前進凍結濃縮が有効であることが確認できた。前進凍結濃縮法は、従来の研究においては、廃水などの比較的低濃度の溶液系に有効であることが報告されている。今回の試験では、トマトジュースのように、高濃度かつ高粘度液にも

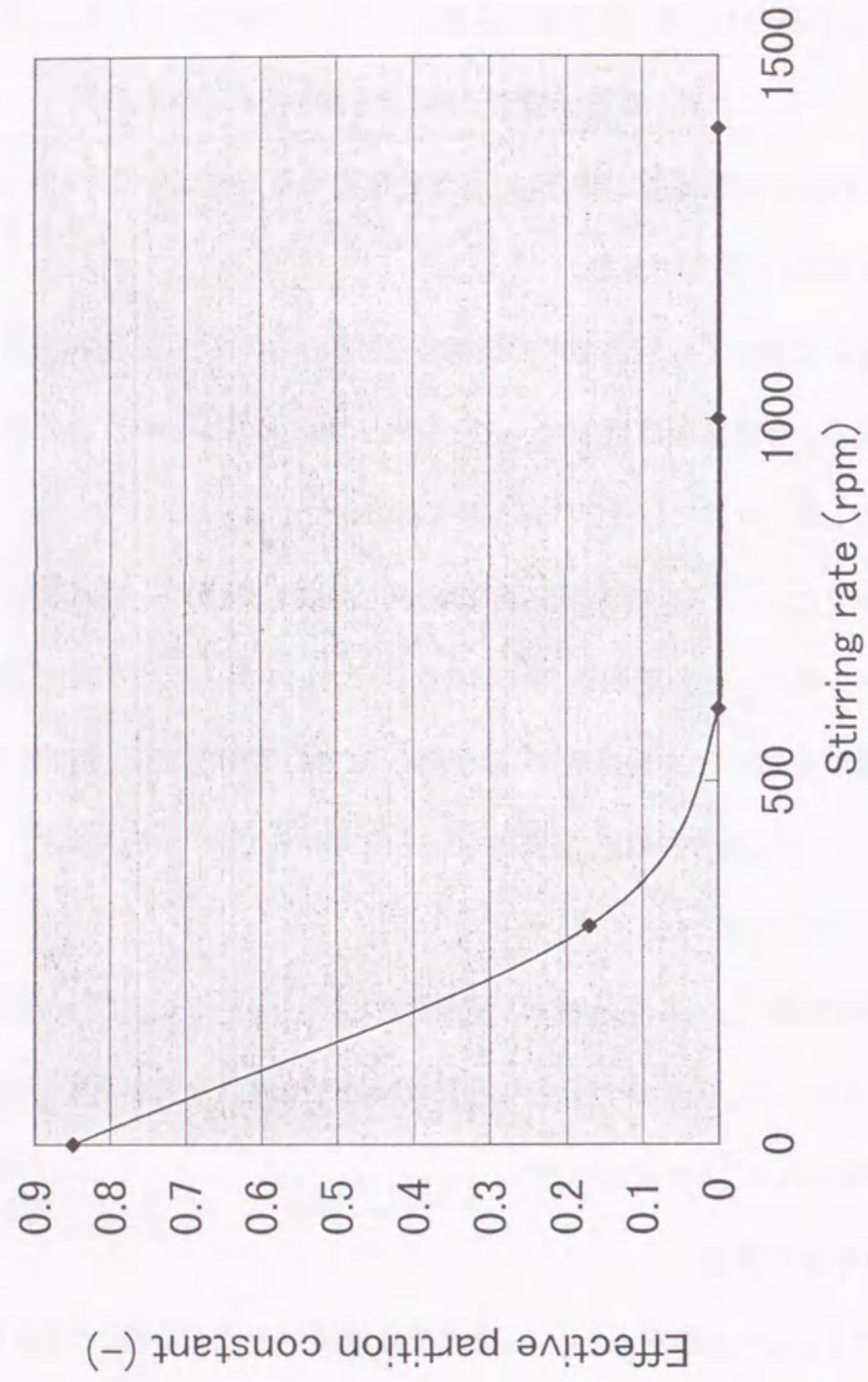


Fig.4.4.7 Effect of stirring rate on effective partition constant of solute between ice and liquid in progressive freeze concentration. Advance rate of ice front was fixed at 0.5 cm/h.

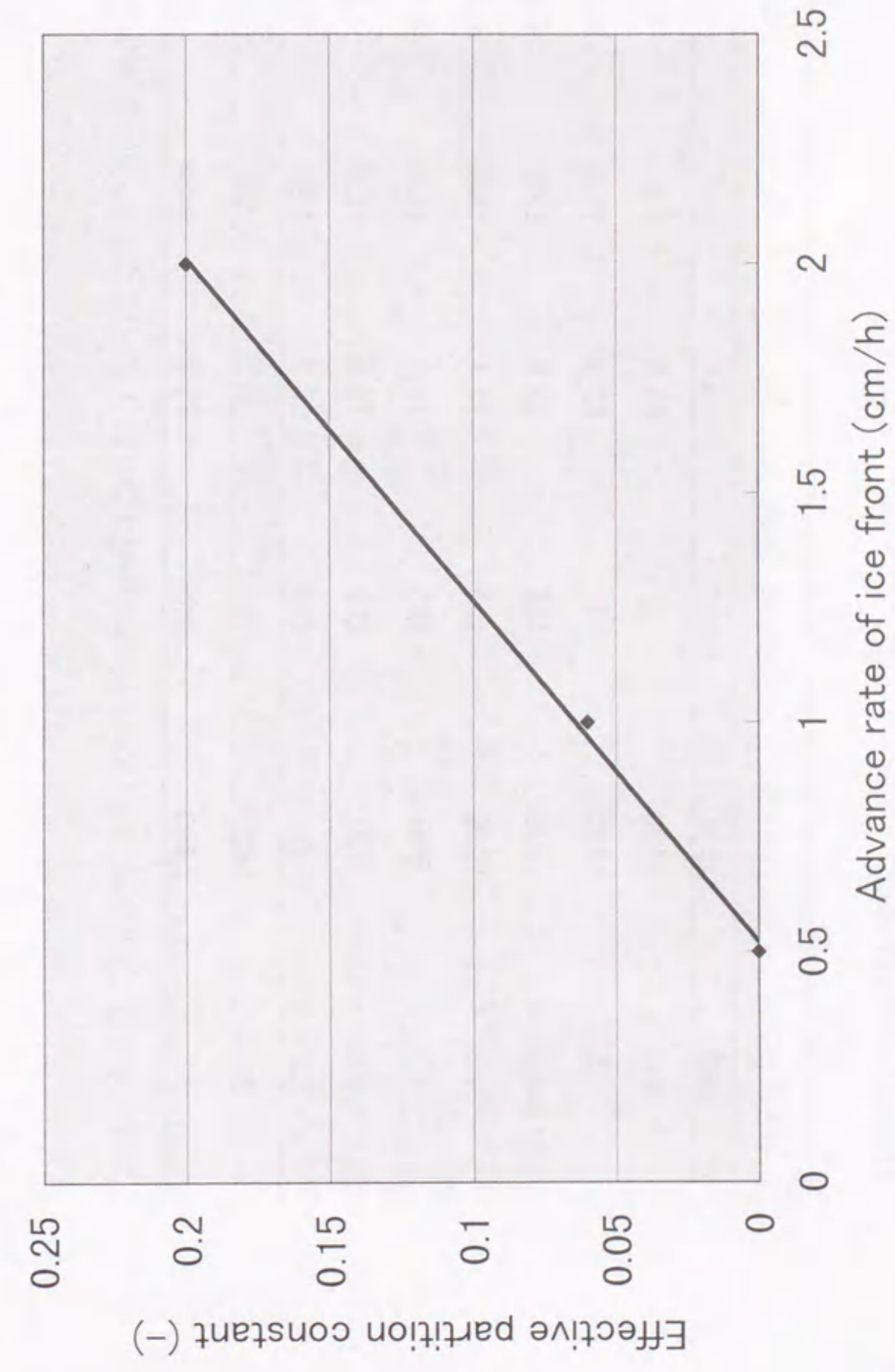


Fig.4.4.8 Effect of advance rate of ice front on effective partition constant of solute between ice and liquid in progressive freeze concentration. Stirring rate was fixed at 1400 rpm.

Table 4.4.1 Concentration of total solid content of tomato juice by progressive freeze concentration

Initial conc. (wt%)	Stirring rate (rpm)	Advance rate (cm/h)	H <sub>s</sub> (%)	C <sub>L</sub> (wt%)	C <sub>s</sub> (wt%)
4.3	1400	2	61.8	9.17	1.28
4.3	1400	1	63.7	10.8	0.62
4.3	1400	0.5	68.5	13.2	0.21
4.3	1000	0.5	71.1	14.0	0.33
4.3	600	0.5	79.2	18.8	0.46
4.3	300	0.5	74.9	12.9	1.24
4.3	0	0.5	68.7	4.58	3.84
0.9	1400	0.5	80.3	4.6	0.0
0.5	1400	0.85	74.7	2.09	0.0

Table 4.4.2 Quality of reconstituted tomato juice after progressive freeze concentration

	Control	Reconstituted (1) <sup>a)</sup>	Reconstituted (2) <sup>b)</sup>
Brix(%)	2.8	2.8	2.8
Concentration ratio	-	2.7	4.1
Conductivity(mS/m)	365	304	242
Acidity(%)	0.25	0.23	0.23
VitaminC(mg%)	5.4	5.3	5.4
Color index			
L	24.1	22.2	22.1
a	13.1	11.7	11.7
b	5.28	5.76	5.94
a/b	2.48	2.03	1.97

a) Freeze concentration at  $\nu=0.5$  cm/h and 1400 rpm

b) Freeze concentration at  $\nu=0.5$  cm/h and 600 rpm

この前進凍結濃縮法が有効であることが示された。

但し、今回の実験は小規模の試験スケールであり、実用化を前提とした場合には現状のシステムの更なる高度化が必要である。システムのシンプル化を図りかつ処理速度の向上を図るシステムとしてチューブラ形状を用いたシステムが考案されており<sup>6)</sup>、本実験結果で得られた基礎条件を満たせる新しいシステムを構築することにより、実用的な前進凍結濃縮システムができるものとする。

(参考文献)

- 1)食品工学基礎講座シリーズ6. 濃縮と乾燥(光琳)
- 2)宮脇長人、白井義人:食品工業における科学技術の進歩(VIII)(社)日本食品科学工学会編(1999)
- 3)グレンコ社技術資料
- 4)Liy,L.,Miyawaki,O.and Nakamura,K.(1997).Progressive freeze-concentration of model liquid food.Food.Sci.Technol.Int. Tokyo,3,348-352
- 5)Miyawaki,O.,Liu,L. and Nakamura,K.(1998).Effective partition constant of solute between ice and liquid phases in progressive freeze-concentration.J.Food.Sci.,63,1-3.
- 6)Muller,M.and Sekoulov, I.(1992).Waste water reuse by freeze concentration with a falling film reactor.Water Sci.Technol.,26,1475-1482

## V. 終章

野菜・果実ジュースとして、トマトジュースおよびリンゴジュースの逆浸透(RO)濃縮技術、凍結濃縮技術に関する研究成果をまとめた。野菜・果実原料の有する品質(価値)を保持しながら濃縮する技術として、RO濃縮、凍結濃縮は有効な技術として認められていたが、理論上濃縮限界が存在すること、生産段階においては、生産性が低くまた設備コストが高いなどの問題点より、広く実用化されるには到っていないのが現状である。

本研究は、より実用性の高いRO濃縮技術、凍結濃縮技術の開発を目的として、II-2では、野菜としてトマトジュース、果実としてリンゴジュースを取り上げ、RO濃縮あるいは凍結濃縮を行う際に影響を及ぼす品質特性について言及した。トマトジュースにおいては、他のジュースには見られない特徴であるパルプ質を多く含有することが、RO濃縮を行う上で、必ずしもデメリットばかりでなく、透過流束を向上させることを見つけた。また、混濁リンゴジュースでも同じ効果のあることを見出した。このパルプ質の効果は、従来の研究では、明らかとなっていない新しい発見であり、RO濃縮の飛躍的な効率アップに寄与することができる技術である。

II-3およびII-4では、トマトジュースRO濃縮技術の具体的な研究成果を示した。従来のRO濃縮においては、なるべく線速度を高くすることにより、濃度分極現象の影響を低減させ、濃縮効率を上げることが必要であると言われていたが、本研究においては、低線速度でのRO濃縮条件でも、非常に効率的な濃縮が可能である技術を確立した。また、一段一過式濃縮システムの開発により、シンプルなRO濃縮システムができるため、イニシャルコスト低減の効果もある。混濁リンゴジュースも同様に、パルプ量を調整することで、循環方式に比較すると非常に高い効率を有する一段一過式濃縮システムを開発することが可能となった。

II-5では、RO濃縮を実用化する上で大きな課題となっているRO濃縮装置内の微生物管理について言及した。食品加工において微生物管理を中心とする衛生管理の問題は、避けて通れない問題である。RO濃縮に使用されるRO膜は、食品工程で通常必要とされるような耐熱性、耐薬剤性を満足していないため、十分な洗浄・殺菌ができないという問題点がある。こ

の問題点を解決するため、本研究により、RO膜の使用可能範囲で、かつ微生物の殺菌も満足できる条件を設定し、RO濃縮の長時間連続運転化を図ることができた。

II-3および4では、一段方式のRO濃縮で、効率的な濃縮システムを開発したが、RO濃縮の原理上の限界である濃縮度の限界値の壁は超えることはできない。したがって、いわゆる蒸発方式に比較すると低濃度であるため、貯蔵・輸送コストという点で大きな差異がある。このRO濃縮法の濃度限界を超える技術として、III-2および3では、高阻止率RO膜と低阻止率RO膜を組み合わせた2段RO濃縮技術を開発した。この技術の基本的な考え方は、既に以前より提案されていたが、実用的なシステムとしての開発は遅れていた。本研究においては、II-2で示したパルプ質含有効果と2段RO濃縮を組み合わせることで、トマトジュースで5倍、混濁リンゴジュースでは約4倍の濃縮が可能となるシステムを開発した。この高濃度濃縮システムは、従来RO濃縮で不可能とされていた高濃度濃縮の実用的なシステムとして画期的であり、この技術開発により、優れた果汁製造技術の開発に贈られる平成5年度の果汁協会技術賞を受賞することができた。しかしながら、この2段濃縮システムの膜面積、運転条件等を最適化するためには、濃縮プロセスを理論的に解析し、その解析理論に基づく最適な組み合わせシステムを構築することが必要になる。今までのRO濃縮プロセスの解析理論は、希薄溶液系でかつモデル系を対象としているため、野菜・果実ジュース等の実際の食品を対象とした系での解析は遅れていたのが現状であった。そこで、III-4においては、トマトジュース、混濁リンゴジュースに比較すると理論的な解析が容易と考えられた清澄リンゴジュースを対象として、RO濃縮プロセスの解析方法について研究を行った。その結果、清澄リンゴジュースを単糖および二糖の混合溶液とみなすことで、RO膜の膜透過(透過流束、阻止率)を浸透圧モデルにより解析できることを明らかにした。トマトジュースあるいは混濁リンゴジュースについては、膜のファウリングの影響が大きく、今後の研究課題となっているが、清澄リンゴジュースの研究を進展させることで、理論的な解析が可能であることが示唆された。

IV章においては、トマトジュースの凍結濃縮技術に関する研究成果を示した。凍結濃縮は、

RO濃縮以上に高い品質を保持することが可能な濃縮技術であり、インスタントコーヒー等の嗜好飲料の前処理技術として、実用化されていることが知られている。しかしながら、装置コストが高く比較的付加価値の低い野菜・果実等の濃縮技術としては、実用化は進展していない。凍結濃縮法には、既に実用化されている懸濁結晶法と未だ研究段階にある界面前進凍結濃縮法とがある。前段においては、懸濁結晶法を用いたトマトジュースの凍結濃縮技術に関する研究を行った。分離精度、品質等はRO濃縮法を上回ることが確認できたが、設備コスト、濃縮限界を加味するとRO濃縮を超える技術とは言いがたいのが現状であった。界面前進凍結濃縮法は、懸濁結晶法のような複雑なシステムを必要としないため、圧倒的に安い設備コストを達成できる可能性があり、またトマトジュースのようにパルプ質を含む対象物に対しても有効な濃縮技術と考えられた。この界面前進凍結濃縮に関する基礎的な研究により、トマトジュースにおいても、RO濃縮に匹敵する濃度までの濃縮が可能になることが示唆された。この研究は、未だ小スケールの実験段階であり、今後具体的な実用化に向けた研究が必要である。

トマトジュース、リンゴジュースの高品質濃縮技術として、RO濃縮技術、凍結濃縮技術の研究を行った。これらの技術は、未だ発展段階の技術であり、今後更に研究を進めることにより、より実用性の高い優れた技術開発が可能と考えている。RO濃縮と凍結濃縮との比較では、それぞれ一長一短があり、どちらの技術が優れているとは一概に言えないが、両者の技術メリットを活かしたシステムの開発も重要と考えられ、例えば低濃度段階では、RO濃縮技術を利用し、高濃度段階では凍結濃縮を利用するなどのシステムが考えられる。

本研究に示した研究成果と今後の技術開発の推進により、既存の野菜・果実ジュースの濃縮技術を一変できるような画期的かつ実用性の高いシステムの開発を目指し、今後も研究に邁進するつもりである。

## 謝辞

本研究を行うに当たり、終始変わらぬ御指導、御鞭撻を賜りました名古屋大学教授 小林猛先生に深甚なる感謝を申し上げます。また、本研究の推進に際し、常に貴重な御指導、御助言を賜りました東京大学助教授 宮脇長人先生、新潟大学教授 渡辺敦夫先生、農林水産省食品総合研究所室長 中嶋光敏先生、主任研究官 鍋谷浩志先生、カゴメ株式会社取締役総合研究所・生産・調達担当 石黒幸雄博士、ならびに総合研究所 稲熊隆博博士に深く感謝を申し上げます。

常に貴重な御指示、御助言を賜り、暖かく見守って下さいました東京大学名誉教授 中村道徳先生、ならびに昭和女子大学教授(お茶の水女子大学名誉教授) 福場博保先生に心から感謝致します。

本研究の機会を与えて下さいましたカゴメ株式会社 代表取締役社長 伊藤正嗣氏、代表取締役副社長 喜岡浩二氏、代表取締役専務 千葉茂春氏、常勤監査役鶴飼暢雄氏、ならびに役員の方々に深く感謝致します。

また、本研究の推進に当たり、御支援を賜りましたカゴメ株式会社 山田康則氏、石黒文夫氏 伊神晴之氏、ならびにカゴメ株式会社の皆様に感謝致します。日頃の研究生活において、大変お世話になりましたカゴメ株式会社総合研究所基礎研究部をはじめとする総合研究所所員の皆様に心から感謝致します。

