

博士学位論文
界面前進凍結濃縮法に
関する研究

平成18年度
(2007年3月)

東京海洋大学大学院
海洋科学技術研究科
応用生命科学専攻
顧 暁曄

第一章 序論

1-1 研究背景

食品の加工には、食品の最大成分である水の役割とその制御は極めて重要であると考えられる。液体食品の水分離技術濃縮操作は、液体食品製品の包装・輸送及び貯蔵のコストを減らし、また水分活性を下げ、微生物学的保存安定性を高めるため、食品産業において不可欠な技術である。さらに、乾燥操作の予備操作として行われることもある。もちろん濃縮操作の対象としては、食品だけではなく医薬品などにも応用できる。

現在実用化されている液体食品の濃縮操作は、蒸発法、膜濃縮法、凍結濃縮法の三つに分けられる（宮脇、2002）。蒸発法は気液平衡の原理を利用して、加熱により、水を水蒸気に変化させて除去する方法である。この方法は、三つの方法の中で消費エネルギーが一番大きい、コストが一番低いことが知られる。膜濃縮法は分子ふるいの原理を利用するため、消費エネルギーは低い、膜コストをランニングコストに追加しなければならないという問題がある。凍結濃縮法は相変化を利用した低温水分離技術であり、濃縮法のなかで、最も品質面は優れているものの最もコストが高いために長年実用化の範囲は狭いものであった（Deshpande ら、1982）。従来実用化されている凍結濃縮法は、懸濁結晶法（suspension crystallization）に基づいており、母液中懸濁状に分散した多数微細な氷結晶はオストワルドライプニング機構に基づく結晶成長により、凍結濃縮が進行する（Huige & Thijssen, 1972）。現在果汁（Braddock & Marcy, 1985; Deshpande et al., 1982）、牛乳（Hartel & Espinel, 1993）、ビール、ワインなどの食品分野だけではなく、海水淡化、廃水処理（Holt, 1999; Lemmer, Klomp, Ruemekorf, & Scholz, 2001）などの研究例が報告されている。しかしながら装置コストが高価のため、実用化はまだ限定されている。

それに対して、近年開発されている新しい凍結濃縮法—界面前進凍結濃縮法は系に唯一個の氷ブロックを生成するため、従来法と比べて氷結晶と濃縮液の分離が容易でコストの削減ができ、応用分野の幅を広げられることになる。懸濁結晶法と界面前進凍結濃縮法の概念的比較を Fig.1-1 に示す。詳細な比較は Table 1-1 に示す。どちらの方法においても凍結濃縮法であるため、低温のまま操作が行われるため、製品品質は良好である。Fig.1-1 と Table 1-1 に示すように、懸濁結晶法は生成した微細氷結晶を再結晶槽で大きく結晶成長させるため、凍結濃縮速度や、溶質濃度、懸濁液の過冷却度、懸濁液の攪拌速度などの複雑な制御が必要とされる。また、溶液中多数、微細な氷結晶が生成し、固液界面が大きい

ため生成した氷結晶純度は高いから、表面付着が生じ、固液分離する際の洗浄液が大量発生し、そのリサイクルのコスト高につながる。一方、界面前進凍結濃縮法は容器底部に単一な大きい氷結晶を生成させるため、固液分離が容易で、凍結濃縮のコストの大幅な削減が期待できる。

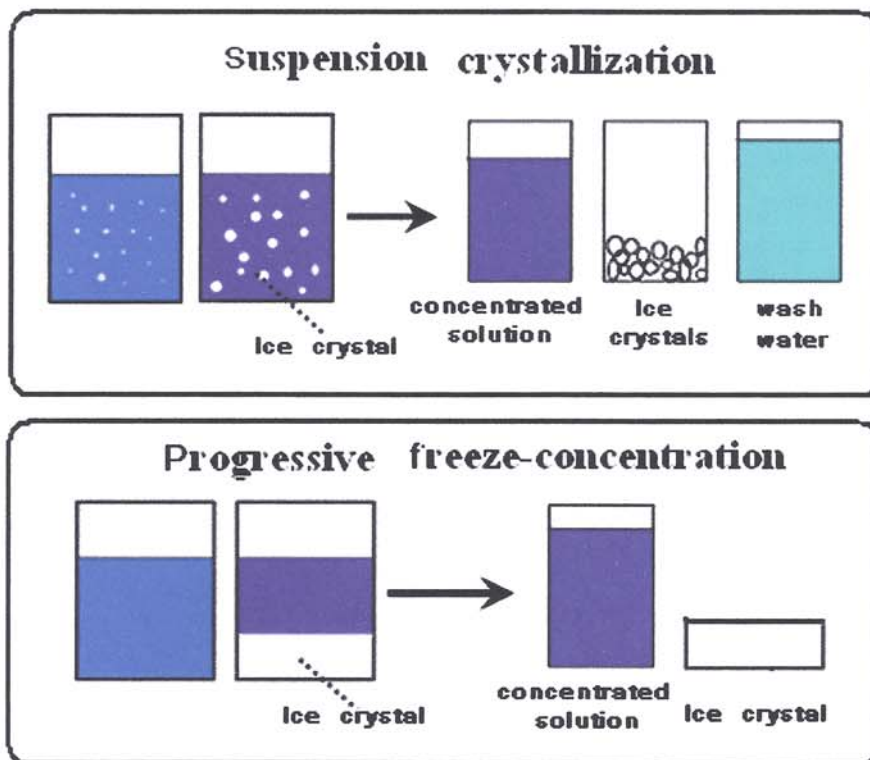


Fig1-1 Principle of two methods for freeze-concentration

Table 1-1 Suspension crystallization and progressive freeze-concentration

| | Ice crystal | System | Particle system | Quality | Cost | Interfacial area | Temperature |
|---|--------------------|---------------|------------------------|----------------|-------------|-------------------------|--------------------|
| Suspension crystallization | many small | complex | possible | good | high | large | low |
| Progressive freeze-concentration | single huge | simple | possible | good | low | small | high |

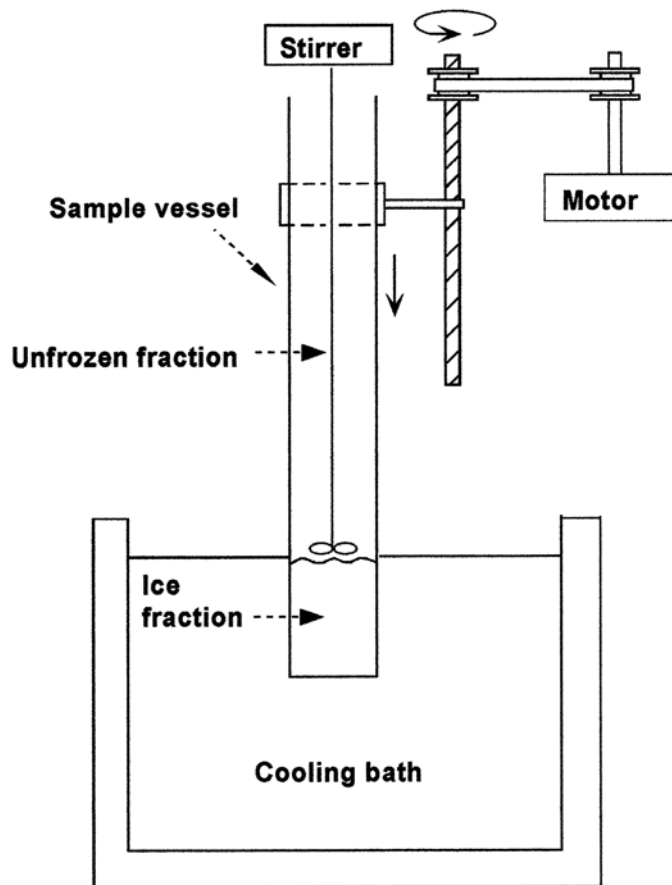


Fig.1-2 Test apparatus for progressive freeze-concentration.

界面前進凍結濃縮法は、歴史的には実験室規模での微量成分の濃縮法として提案されたものであるが (Matthews, 1959; Shapiro, 1961) 、Bea, 宮脇ら (1994) によって食品をターゲットにした Fig.1-2 に示す小型界面前進凍結濃縮実験装置が提案された。細長い円筒状容器、冷媒浴槽とコントロール装置から構成され、円筒状容器内凍結界面近くに固定されたプロペラによって攪拌を行い容器の下端を徐々に一定速度で冷媒中に落とし込んで行くことによって、凍結界面進行速度を制御できる。容器底部に氷結晶を徐々に成長させながら、凍結濃縮を行う。

この界面前進凍結濃縮法においては、凍結濃縮効果の指標として、溶質の固液間見かけ分配係数 K が用いられる。この固液間見かけ分配係数 K は、次式によって定義される。

$$K=C_s / C_L \quad (1)$$

C_s [wt%]は固相 (氷結晶) における溶質濃度であり、 C_L [wt%]は液相 (濃縮液) における溶質濃度である。 $K=0$ のとき、固相における溶質濃度がゼロとなり、完全な凍結濃縮が起こることを意味する。 $K=1$ のときは、固液間の溶質濃度が等しく、凍結濃縮は全く行われていないことを意味する (Liu, Miyawaki, 1997) 。この固液間分配係数の値は界面攪拌速度や、冷却速度など操作条件に大きく依存することから、宮脇はそれらを定量的に把握するために界面分極理論を用いて実験結果の解析を試みている。

また、氷結晶成長初期の過冷却防止は固液間分配係数に影響し重要である。過冷却度が深いと超急速凍結が起こり、微細な氷結晶がたくさんできる。その際溶質が氷結晶微細構造の隙間に閉じ込まれて、濃縮分離効果に影響する。そのため、Liu ら (1998) によって、冷却面に多孔板を使うことで過冷却の発生防止は解決された。

また、宮脇、劉ら (1999) は上述の小型装置を用いて、トマトジュースなどを界面前進凍結濃縮法で実験を行った。それを希釈して戻した試料がビタミンC含量や色などにおいて、濃縮前の原液と差がなかったと報告し、界面前進凍結濃縮による品質低下がほとんどないこと実証している。

また、前述の円筒試料容器底面冷却方式の小型実験装置は実験室規模で、界面面積が小さく、生産量が小さいというデメリットがあり、宮脇ら (2005) は界面前進凍結濃縮法のスケール・アップのため循環流壁面冷却装置という実験大型装置を試作し、Sucrose など試料を用いて、実験的な運転を試みて来た。しかし、界面前進凍結濃縮法の実用化のためには、操作条件以外にも凍結濃縮効果の溶質による影響因子の確認、また溶質成分の相互作用

用による影響を明らかにしなければならない。

1-2 研究目的

本研究においては前述の問題を明らかにするため、界面分極理論に基づき界面前進凍結濃縮法における凍結濃縮効果に及ぼす因子の解明、およびそれらをベースとして界面前進凍結濃縮法を実用化するためのスケールアップ開発を目的とした。また、応用として凍結濃縮過程で生じる溶質の析出を利用した低温晶析法の試みを行った。

最初に、円筒容器底面冷却型小型実験装置を用いて、氷結晶生成条件と溶質の固液間分配係数との関係を種々の成分：Blue Dextran、Glucose、NaCl、KCl、KNO₃、KF、LiCl、CsCl、またその混合系に対して測定し、その結果を界面分極理論を用いて解析し、界面前進凍結濃縮法において最も重要なプロセスパラメーターである極限分配係数 K_o を種々の成分について求め、 K_o に関する影響因子を検討した。

次に、界面前進凍結濃縮法を実用化するためのスケールアップ装置として、循環流壁面冷却型装置を用いて、氷結晶生成速度と液流速などの操作条件を、凍結効果および凍結濃縮挙動の関係を明らかにし、さらにこの装置における極限分配係数を測定して、小型装置で測定した極限分配係数との比較検討を行った。引き続き、スケールアップ装置において、エネルギー収支解析を行い、本方法実用化のための基礎的データを蓄積した。その結果に基づいて、コーヒー、果汁などの実際の食品に本方法を適用し、実用化についても検討を加えた。

さらに、本研究においてはアミノ酸 L-フェニルアラニンなどをモデルとし、円筒容器底面冷却型小型実験装置を用いて、界面前進凍結濃縮晶析法における基礎的データを蓄積し基礎的検討を加えることを目的とした。すなわちこの方法によって凍結濃縮液相から溶質の析出が起こりうるか否かの確認、また、得られた析出物の結晶形態、結晶の純度と晶析操作条件との関連性について、解析を加えることを目的とした。

1-3 論文構成

本論文は、界面前進凍結濃縮技術とその応用法の開発研究である。第一章序論以下、全六章からなる。

第二章は、界面前進凍結濃縮法の原理について紹介するとともに、界面分極理論とこの理論に基づき、固液間見かけ分配係数から極限分配係数を求める方法を解説した。

第三章は界面前進凍結濃縮法における界面分極理論に基づき、種々の溶液における氷結晶生成条件と凍結濃縮効果との相関関係の把握を試みた。すなわち円筒容器底面冷却型小型実験装置を用いて、氷結晶生成条件と溶質の固液間分配係数の関係を種々実験条件（凍結濃縮界面進行速度 u と攪拌速度 N ）に対して調べ、その結果に界面分極理論を適用して、極限分配係数を求めた。さらにこの極限分配係数に及ぼす溶質の種類、濃度の影響について検討し、溶質の水和と関係する浸透圧が溶質固液間極限分配係数の主要影響因子であることを明らかにするとともに二成分系における成分間相互作用による極限分配係数への影響についても言及した。

第四章は、界面前進凍結濃縮法を実用化するための準スケールアップ装置として、循環流壁面冷却型装置を用いて、凍結濃縮効果に及ぼす氷結晶生成速度 U と液流速 v などの操作条件の影響を検討した。さらにこの装置における極限分配係数を求め、小型装置で求めた極限分配係数との比較検討を行った結果を述べた。また、このスケールアップ装置において、熱エネルギー収支解析を行い、実用化のための基礎的データの蓄積を行い。その結果に基づいて、コーヒー、果汁などの実際の食品に本方法を適用し、実用化についても検討を加えた結果を述べた。

第五章は、界面前進凍結濃縮法のユニークな応用法として、低温下における相変化を利用した溶質分離技術への応用—すなわち低温晶析の基礎原理実験を行った。すなわち前述の円筒容器底面冷却型小型凍結濃縮装置を用いて、L-フェニルアラニンなどをモデル溶質とし、凍結濃縮液相から溶質の析出の確認、また、得られた析出物の結晶形態、結晶の純度と晶析操作条件との関連性について解析を加えた結果を論じた。

最終第六章では、それらを総括し、界面前進凍結濃縮法及びその応用としての晶析法について論じた。