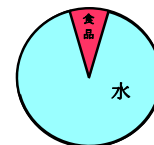


第52回近畿アグリハイテクシンポジウム  
(11/16/2010, ムパルク京都)

## 新規凍結濃縮法の開発とその実用化

石川県立大学・食品科学科・生体分子機能学  
宮脇長人

水が主成分の農産物・食品加工において**輸送・貯蔵の効率化のため濃縮還元**は必要不可欠



### — 液状食品の濃縮法比較 —

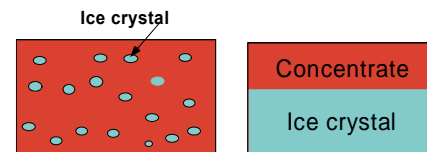
	原理	消費エネルギー	コスト	品質	分子分画
蒸発法	気液平衡	540 cal/g-w	低	×	×
膜濃縮法	分子ふるい	~0	中	○	○
凍結濃縮法					
懸濁結晶法	固液平衡	80	高	◎	×
界面前進凍結濃縮法	固液平衡	80	低	◎	×

従来法の凍結濃縮は**高品質が得られるものの高コスト**であるため普及していない！

## 各種濃縮法の操作性比較

濃縮法	操作方式	洗浄性	高粘液	懸濁液	装置コスト	運転コスト
逆浸透法	連続法	ファウリング大	△	○	中	中(膜コスト)
凍結濃縮法						
懸濁結晶法	連続法	操作中不可	×	×	高	低
界面前進法	回分法	良好	○	○	中	低
蒸発法	回分法	ファウリング大	○	○	低	高

## 凍結濃縮法の方法比較



(A) 懸濁結晶法 多数の微細氷結晶  
(B) 界面前進凍結濃縮法 単一氷結晶

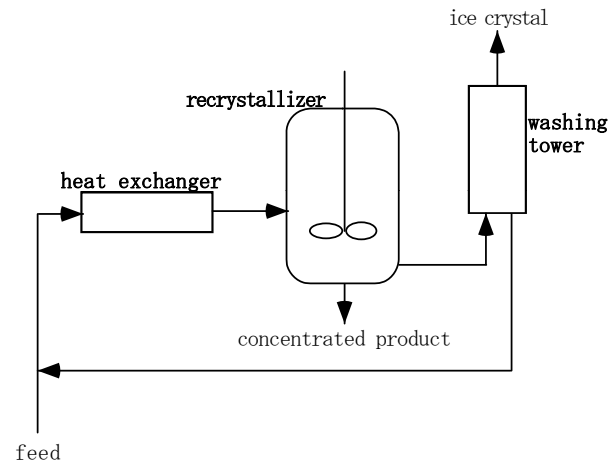
複雑なシステム 単純システム

高コスト 低コスト

小規模試験生産不可 小規模試験生産可

- 界面前進凍結濃縮法は従来法よりはるかにシステムが単純で**低コスト**
- これまでに凍結濃縮できなかった材料への適用が可能
- 新素材開発へのトライアル生産**が可能

## 懸濁結晶法



## 界面前進凍結濃縮法の歴史

- Progressive freeze-concentration
- Normal freezing
- Layer freezing

## Shapiro, Science (1961)

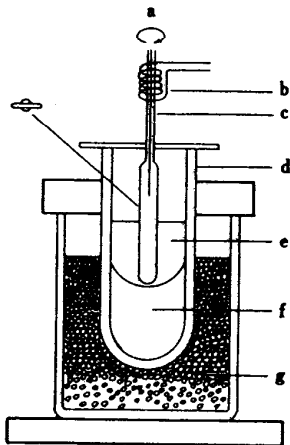
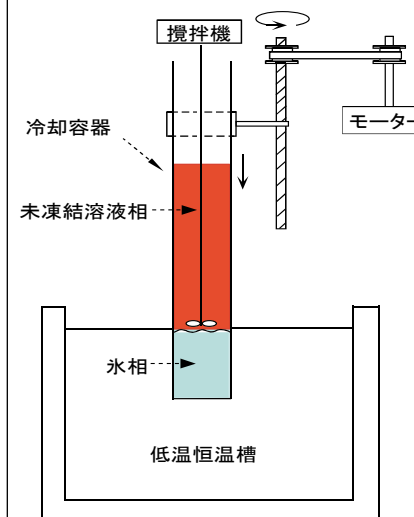


図 I - 1 J.Shapiroらの凍結濃縮法

a : Stirrer, b : Heater, c : Copper wire, d : Dewar vessel,  
e : Sample solution, f : Ice, g : Freezing mixture

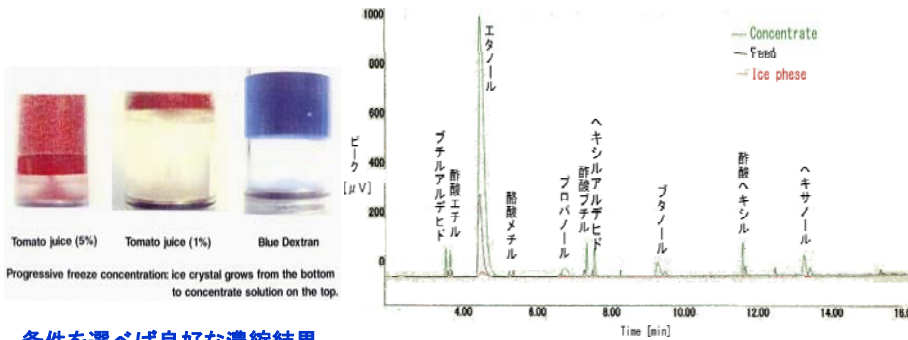
## 界面前進凍結濃縮法小型実験装置の試作



### 重要な操作条件

1. 氷結晶成長速度
  2. 固液界面での物質移動(攪拌)
- ←界面濃度分極理論により原理解明

# 界面前進凍結濃縮実験例

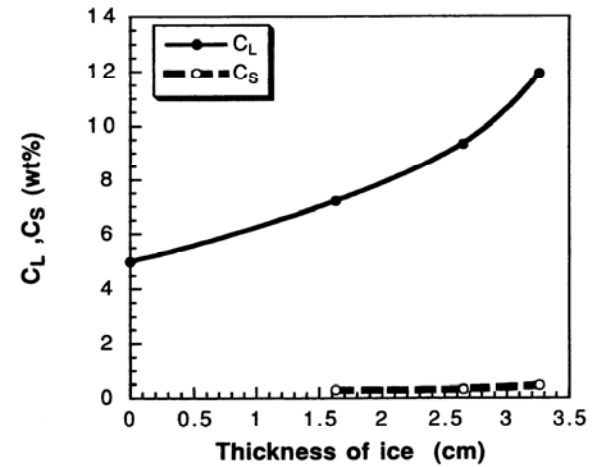


条件を選べば良好な濃縮結果

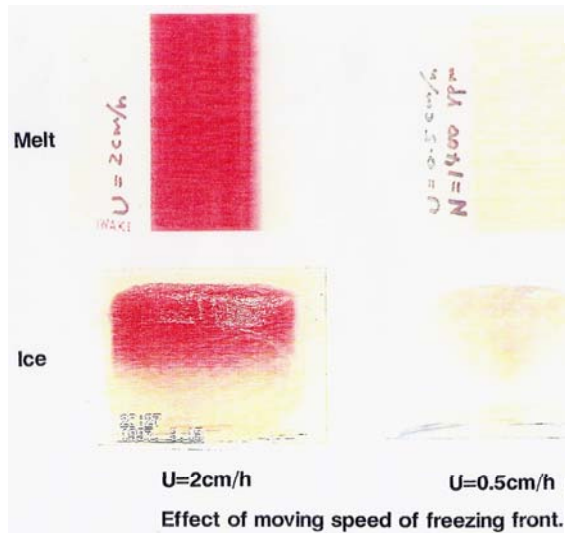
↓  
条件が悪い場合には氷結晶への成分取り込み

界面前進凍結濃縮はフレーバー成分濃縮には最適  
(ラ・フランス香気成分の濃縮)

# 界面前進凍結濃縮タイムコース (試料:5%グルコース)

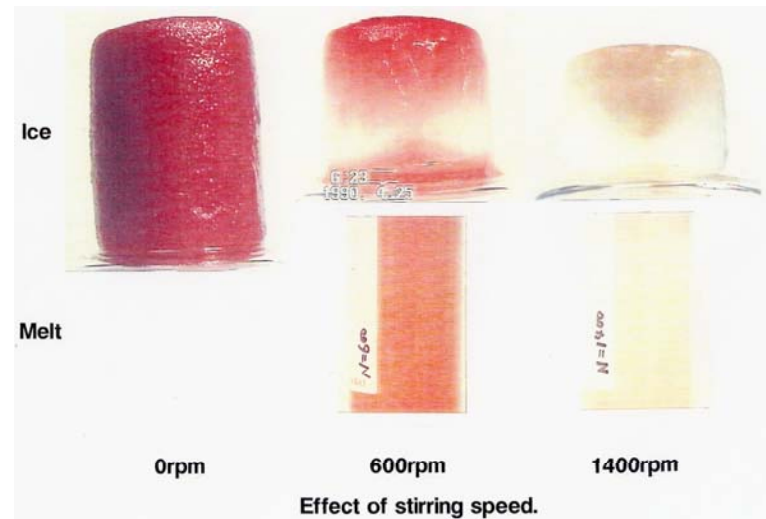


# 凍結界面進行速度と氷結晶純度



U=2cm/h U=0.5cm/h  
Effect of moving speed of freezing front.

# 固液界面における物質移動(攪拌)速度と氷結晶純度



0rpm 600rpm 1400rpm  
Effect of stirring speed.

## 溶質の固液界面における 有効分配係数 (K)

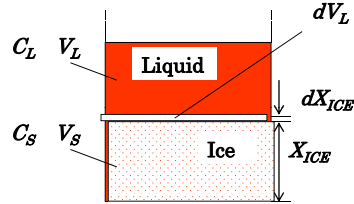
$$K = C_S / C_L$$

$$dV_S = -dV_L \quad (1)$$

$$C_L V_L = C_S dV_L + (C_L + dC_L)(V_L - dV_L) \quad (2)$$

$$dC_L / dC_S = (1 - K) dV_L / V_L \quad (3)$$

$$(1 - K) \ln(V_L / V_0) = \ln(C_0 / C_L) \quad (4)$$

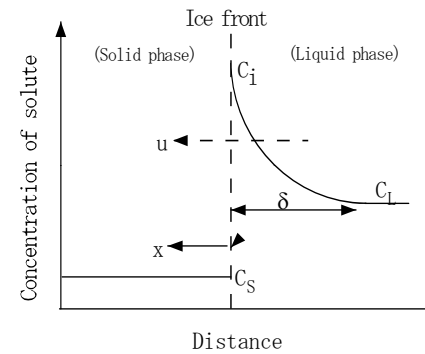


$$0 \leq K \leq 1$$

$K = 0$  : 完全凍結濃縮 (氷純度: 100%)

$K = 1$  : 濃縮効果はゼロ

## 界面濃度分極理論



$$-D(dC/dx) + uC = uC_S$$

$$x = 0, C = C_i; \quad x = -\delta, C = C_L$$

$$\ln[(C_0 - C_S) / (C_L - C_S)] = \exp(u \delta / D)$$

Effective partition coeff.:  $K = C_S / C_L$

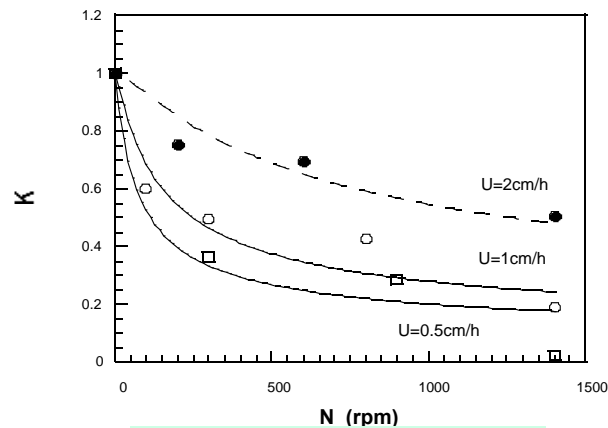
Limiting partition coeff.:  $K_0 = C_S / C_i$

$$K = K_0 / [K_0 + (1 - K_0) \exp(-u/k)]$$

$$k = D / \delta$$

$$k = a / N^b$$

## 界面濃度分極理論の適用



$$K = K_0 / [K_0 + (1 - K_0) \exp(-u/k)]$$

$$k = a / N^{0.2}$$

## 極限分配係数の決定法

- 界面分極理論:

$$K = K_0 / [K_0 + (1 - K_0) \exp(-u/k)] \quad (1)$$

$$k = a N^{0.2} \quad (2)$$

- 式(1)を変形:

$$1/K - 1 = (1/K_0 - 1) \exp(-u/k) \quad (3)$$

- 式(3) と (2)より

$$\log(1/K - 1) = \log(1/K_0 - 1) - (1/a)(u/N^{0.2}) \quad (4)$$

- $u/N^{0.2} \rightarrow 0$ の時:  $K \rightarrow K_0$

## 極限分配係数の測定

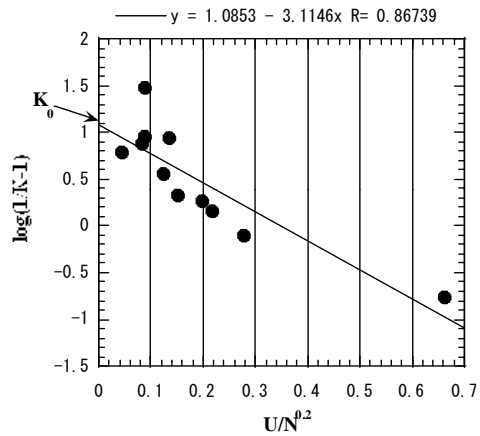
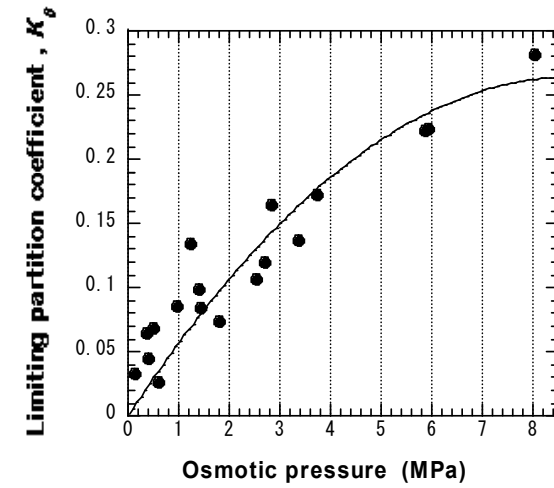
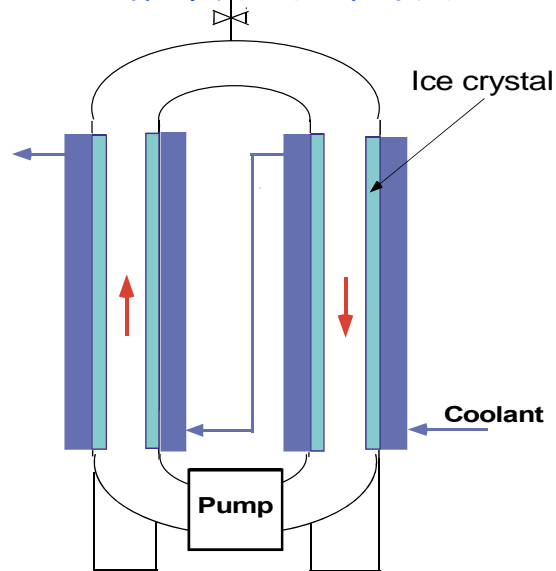


Fig.1 Estimation of limiting partition constant for NaCl at 2.5%.

## 極限分配係数に対する浸透圧の影響



## 界面前進凍結濃縮法のスケールアップ: 循環流壁面冷却法



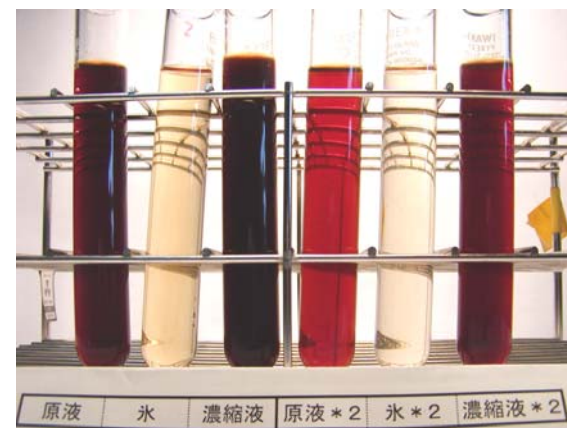
## 界面前進凍結濃縮法のスケールアップ



## スケールアップ装置での氷結晶



## 界面前進凍結濃縮法による コーヒー抽出液の濃縮



## 界面前進凍結濃縮法の応用

1. 液状食品の**高品質濃縮**  
果汁、コーヒー、牛乳等
2. **廃水処理**  
難処理性廃水(重金属等)
3. **氷蓄熱法**としての利用
4. **凍結濃縮晶析**  
熱的不安定物質の精製

## 界面前進凍結濃縮法による 新食品素材開発

界面前進凍結濃縮による新機能食品素材開発と応用

- 1) 高付加価値化食品素材開発  
果汁、野菜汁、コーヒー、緑茶、調味液、乳製品
- 2) 新機能食品素材開発  
ワイン用高度濃縮ブドウ液、果実フレーバー濃縮液、地産果汁  
エキス、高度濃縮海洋深層水、高濃縮日本酒、高濃縮タンパク質
- 3) 規格外農産物等の有効利用  
規格外スイカ果汁濃縮、各種果実等
- 4) その他の応用  
医薬品エキス濃縮、凍結濃縮晶析、氷蓄熱廃水処理