

---

 講 座
 

---

## 食品加工における膜技術

中 嶋 光 敏\*

(Mitsutoshi Nakajima)

### 1. はじめに

生活水準の向上と共に消費者の好みも多様化しており、食品産業においては、新しい食品の開発とともに、高品質化および多品種少量生産が求められている。こうした消費者の要求に対応するため、従来の食品加工に加えて、膜技術、クロマト技術、超臨界抽出技術、超高压技術など新しい加工技術の利用が図られている。これらのうち、膜技術は次に示すような特徴を持ち、汎用性に富むため幅広い分野への応用研究・実用化が展開されている。1. 添加剤を加えずに分離・濃縮ができる。2. 加熱や薬品添加を行わずに除菌ができる。3. 加熱されないため加熱臭がなく品質がよい。4. 相変化がないため香気成分が保持される。5. 新しい食品・食品素材の製造ができる。6. 製品の歩留まりが向上する。7. 副産物・廃棄物の利用ができる。8. 装置・操作が単純で、大量処理が容易である。9. 工程の簡略化や省力化が可能である。10. エネルギーコストが安い。膜技術の特徴の1~5は、ソフト面から安全で高品質で豊かな食生活に関連しており、6~10は、ハード面から環境にやさしい技術と位置づけることができる。

### 2. 膜技術史

1963年、米国カリフォルニア大学において Loeb と Sourirajan は、非対称構造の酢酸セルロース (CA) 製の逆浸透 (RO) 膜の開発に成功した。膜科学のみの時代から膜技術がスタートしたターニングポイントといえる。海水の淡水化に始まり、非加熱プロセスである

膜技術は、蒸留その他の加熱を伴う分離プロセスにおきかわっていった。特に、食品工業は加熱プロセスが多く、格好の対象であったといえる。まず 1965 年に食品工業への RO 濃縮の適用の報告<sup>1)</sup>がなされた。CA 膜は、塩素耐性にすぐれているが、耐熱性 (限外濾過 (UF) で最高 50°C, RO で最高 40°C 程度), pH (2~8, アルカリで使用できない) 耐性に乏しい欠点があった。しかし、1970 年代半ばから、新たにポリサルフォンの膜、ポリアミド複合膜など高性能の膜が次々に開発され、膜技術の適用分野をひろげていった<sup>2,3)</sup>。代表的なポリサルフォン製 UF 膜は pH 1~13, 温度 80°C で使用可能で、ポリアミド系複合 RO 膜は、pH 2~11, 最高温度 60°C までと高性能となっており、サニタリー性の点で使いやすくなっている。これらの高分子膜の他、アルミナやジルコニアなどのセラミック膜、ガラス膜などの無機膜も現れ、耐熱性や薬品に対する耐性にもすぐれ、実用化例もふえている。表 1 に食品工業で使用される膜技術をまとめた。微生物、微粒子の分離に精密濾過 (MF)、高分子の分離精製に UF、液状食品の濃縮に RO、液状食品の脱塩に電気透析 (ED) を用いる。最近 UF 膜と RO 膜の中間に位置し、塩類と低分子有機物質の分離などに使用される膜を利用した研究開発が活発に行われている。この膜は、ナノ濾過 (NF) 膜とよばれ、低分子物質同士の分画に利用する。

### 3. 最近の動向

1982 年より農林水産省食品流通局の助成で、食品産業膜技術研究組合が設立され、初期の 3 年間は食品製造における膜利用技術の開発 (18 テーマ, 36 社)<sup>4)</sup>、1985 年からの 3 年間は食品加工廃水処理への膜技術

\* 農林水産省・食品総合研究所

表 1. 逆浸透法, ナノろ過法, 限外ろ過法, 精密ろ過法, 電気透析法の食品への応用

| 分離法       | 分離対象物の分子量     | 分離対象物のサイズ  | 圧力 (MPa) | 対 象            | 食品分野への応用例                 |
|-----------|---------------|------------|----------|----------------|---------------------------|
| 逆浸透 (RO)  | 50~500        | 0.4~2nm    | 2~8      | 塩類, アミノ類, 糖類   | 果汁の濃縮, 牛乳の濃縮              |
| ナノろ過 (NF) | 200~2,000     | 1~5nm      | 1~5      | オリゴ糖, ペプチド, 色素 | 調味液の脱色, アミノ酸の脱塩濃縮         |
| 限外ろ過 (UF) | 1,000~500,000 | 3~50nm     | 0.1~1    | タンパク質, コロイド    | チーズホエーからのタンパク質の回収, 果汁の清澄化 |
| 精密ろ過 (MF) | —             | 20~1,000nm | 0.01~0.3 | 微粒子, 微生物       | 飲料の除菌, 発酵液の2次ろ過           |
| 電気透析 (ED) |               |            |          | 塩類, イオン        | 食塩の製造, 調味液の脱塩             |

の利用 (10 テーマ, 26 社)<sup>5)</sup> が行われた。1988 年から 4 年間にわたっては, 食品産業ハイセパレーション技術研究組合が設立され, 膜技術, クロマト, 超臨界抽出などの分離技術を駆使した食品の機能性成分の分離精製技術が検討された (22 テーマ中 7 テーマ膜利用技術, 47 社)<sup>6)</sup>。1992 年には, 引き続き, 食品産業エコ・プロセス技術研究組合が設立され, 現在, 15 社が参加して, 8 テーマについて研究開発が進行しており, いくつかのテーマで膜の検討が行われている。

このような食品産業における膜利用技術の研究の進展に呼応して, 1989 年 2 月食品膜技術懇談会 (MRC, Membrane Research Circle of Food) が設立され, 現在, 活発な活動が展開されている (事務局: 農林水産省食品総合研究所プロセス工学研究室)。研究例会もすでに計 14 回を数え, 毎回 70~140 名の会員が参加してきた。MRC ニュースも年 2-3 回発行されている。これまで, 膜モジュール特集 (1990), 膜データベース (1991), 試験研究用膜装置特集 (1991), 膜技術周辺機器特集 (1992), 未来を担う最新機能膜・モジュール (1993), 膜・モジュール特集改訂号 (1994), 市販膜一覧 (1994), 小特集—膜を使った製品 (1995), 水精製への膜利用の特集 (1996) としてまとめられている。

#### 4. 実用的膜技術

##### 4.1 乳 業

RO, UF を中心に食品工業での膜技術の実用化が着実に進行している。乳業においては, チーズホエーからのタンパク質回収, ミルクの UF あるいは RO 濃縮, UF 濃縮ミルクを用いたチーズ製造, RO あるいは NF 濃縮ミルクを用いたヨーグルト製造, 農場でのミルクの UF あるいは RO 濃縮, NF によるホエーの脱塩, MF によるミルクの除菌, 育児用粉乳製造でのホエーの RO 濃縮および電気透析による無機質の除去などがあげられる<sup>7,8)</sup>。

##### 4.2 果汁加工

リンゴ, ミカン, オレンジなどの果汁の清澄化で, ケイソウ土あるいは UF が実用化されている。未透過成分としてパルプ質やペクチンなどを含んだケイソウ土が産業廃棄物として排出されること, その海洋投棄は今後禁止されることなどケイソウ土は欠点を有するのに対して, UF を用いた膜法は, 物理的に分離するだけであるので, 未透過成分も, ジャム製造へ利用など収率をあげることができ, 透過液は微生物を含まないため, サニタリー性の点でも非常に有利である。

リンゴ, トマト, パイナップル, ピーチ, オレンジ, アプリコット, イチゴ, クランベリー, など野菜・果汁の RO 濃縮などにも実用化が進んでいる。酢酸セルロース膜を用いていた初期には, フレーバー成分のロスがみられたが, 最近では, ポリアミド系などの複合膜が使用され, フレーバー成分の保持性能に優れ, 透過液へのロスが問題となくなってきた。膜濃縮製品は, 加熱濃縮製品に比べて格段に高品質となっている。

##### 4.3 アルコール飲料

アルコール飲料関連では, まず生酒製造に膜技術が使われている。絞りたての酒には酵母や酵素が含まれているため, 変質しやすい。通常, アルコール発酵の後, 濾過, 加熱殺菌をして流通しているが, 膜技術を使用することで加熱しないで, 微生物や酵素を除去した生酒が製造され, 常温流通されている。またワイン製造では, 糖分が低いブドウジュースを逆浸透濃縮し, 糖分を添加せず, フレーバー成分が濃縮された原料を用いて発酵・製造した新しいタイプの製品が日本や韓国で実用化されている。RO の他, UF によるブドウジュース中のタンニンなど高分子成分の除去, 膜面に対して平行に原液を供給することにより膜面でのケーキの蓄積をおさえた十字流濾過方式の MF によるワイン発酵液の濾過などが実用化されている。低アルコールビール製造では, RO 濃縮後に水で希釈する方法が実用化されているが, まだアルコール透過とともにフ

## 食品加工における膜技術

表 2. 膜利用製品の一例

|                    |              |                   |          |
|--------------------|--------------|-------------------|----------|
| 濃縮牛乳               | (RO)         | リンゴジュース           | (RO)     |
| 無脂肪乳(脱脂粉乳不快成分の除去)  | (NF)         | オレンジジュース          | (RO)     |
| Ca 強化牛乳            | (UF)         | トマトジュース           | (RO)     |
| 牛乳カルシウム含有食品        | (UF)         | キャロットジュース         | (RO)     |
| ヨーグルト              | (RO, NF)     | 大豆オリゴ糖含有清涼飲料水     | (UF)     |
| 高級アイスクリーム各種        | (NF)         | 生酒                | (MF, UF) |
| アイスクリーム            |              | 生ビール(最終濾過)        | (MF)     |
| ミルクティー             | (NF)         | ワイン(濃縮ブドウジュース使用)  | (RO)     |
| 育児用調整粉乳 各種         | (RO, UF, ED) | ワイン               | (UF, MF) |
| 特定保健用食品「低リンミルク」LPK |              | 果実リキュール           | (MF)     |
| 乳清タンパク質粉末          | (UF)         | ミネラルウォーター(最終除菌)   | (MF)     |
| そうざい(豆腐フード)        |              | 減塩醤油              | (ED)     |
| 低リン乳清タンパク質粉末使用     | (UF)         | 淡色醤油              | (NF)     |
| 低脂肪スプレッド           | (膜乳化)        | 淡色調味液             | (NF)     |
| 小麦粉抽出ダイエット食品       | (UF)         | 食塩                | (ED)     |
| 透明ハチミツ             | (UF)         | 食品用酵素             | (UF)     |
| リンゴ酢飲料(ハチミツ入り)     | (UF)         | (アミラーゼ, プロテアーゼ各種) |          |
| 透明リンゴジュース          | (UF)         |                   |          |

レーバーの損失がみられる。

#### 4.4 調味料・色素関連

調味料や色素関連では、NF による醤油の色調調整、調味液の脱色、MF や UF による醤油オリからの醤油回収、電気透析による減塩醤油の製造、味酢や食酢の清澄化、コンソメ製造におけるスープブrossの清澄化、各種天然色素の精製・濃縮などの例があげられる。

#### 4.5 ハチミツ精製

ハチミツの精製では、活性炭やイオン交換樹脂、ケイソウ土濾過が行われているが、工程が複雑であり、ハチミツ特有の風味や色調が失われてしまう。そこで、UF のみにより、清澄化を行うプロセスが開発された。ボツリヌスの孢子やタンパク質を除くことができ、ハチミツ清澄液は、果汁と混合しても沈殿を生じない特徴があり、ハチミツレモンの製造などに利用されている。その他、糖液の精製、オリゴ糖の精製などにも実用化されている。

#### 4.6 タンパク質関連

卵白、血液、ゼラチンなどを対象とした UF によるタンパク質濃縮・精製、UF による大豆等の油糧種子タンパク質の回収、MF による食用油脂の脱ロウが実用化されている。

酵素製造においては、酵素を含む微生物発酵液、大豆ホエーやサツマイモホエーからの  $\beta$ -アミラーゼの回収など、UF が大規模に利用されている。乳酸菌(スターター)の高密度培養やアミノ酸製造では、膜リアクターが実用化されている。また、医薬用高純度マルトース製造において、デンプンを酵素分解したマルト

ース含有糖液中のマルトースと  $\beta$ -リミットデキストリンの分離・精製にタイトな UF が実用化されている。

#### 4.7 製品一覧

1994 年および 1995 年 4 月の科学技術週間において、MRC 会員の協力を得て、食品総合研究所において膜モジュールや膜利用の製品を展示した。展示した製品一覧を表 2 に示した。さまざまな食品・食品素材が登場してきているのがわかる。特に、乳業では、最近開発された NF 膜がすでにプレミアムタイプのアイスクリーム製造に実用化されており、積極的に利用が図られている。

### 5. 最近の研究開発

#### 5.1 ナノ濾過 (NF) 膜技術の展開

NF は、従来ルース RO ともよばれており、UF 膜と RO 膜の中間に位置し、塩類と低分子有機物質の分離などに検討されている。筆者らはこの膜を糖質の分面に適用し、単糖、2 糖、3 糖、4 糖の混合物に対して、3 種類の膜を用いたときの各糖質の透過率を調べた<sup>9)</sup>。糖質の分子量に応じて、透過率の差が認められ、適当な膜を利用することで単糖とそれ以上、あるいは単糖・2 糖とそれ以上の分離可能性が指摘できた。選定された膜を用いて、膜透過実験を行う。透過量の同量の純水を連続的に供給することで、容積を一定にして目的成分の分離精製を行った。この操作をダイアフィльтраーションとよぶが、原液量の 5.5 倍の水を供給したとき、オリゴ糖含有率は 96% にまで向上できるこ

とを示した。現在、この NF 膜を利用したキクイモからのイヌロオリゴ糖の回収のフィージビリティスタディを行っている<sup>10)</sup>。

RO 濃縮では、その溶液をもつ浸透圧のため、濃縮限界が存在する。装置の耐圧は 7MPa 程度であるため、30% 程度が濃縮限界となる。すなわち、最終段に適度に糖を透過させる膜を用いると、濃縮液と透過液の浸透圧差が小さくなり、高濃度の濃縮が可能となる。原理は 1969 年にすでに報告されていたが、適当な NF 膜がなく、その後研究報告はなされていなかったが、最近開発されてきた低圧 RO 膜が NF 膜としての機能を有するため、食総研では、1987 年から研究を開始した。シミュレーションで可能性を検討した後、3 段の多段膜システムを製作した。第 1 段、第 2 段には、RO 膜を用い、第 3 段に NF 膜を利用することで、糖のモデル液やリンゴジュースを用いて、連続的に濃度を 40 ないし 45% と高濃度にあげることが可能なことを実証した<sup>9)</sup>。UF 清澄果汁では平たい膜を海苔巻き状に巻いたスパイラル膜モジュール、混濁果汁の場合、内径 10mm の管状膜モジュールを使用した。清澄リンゴ果汁の膜濃縮については、膜の輸送方程式および濃度分極式を連立したモデル式を用いることにより、RO 処理と NF 膜処理の実験結果を良好に説明できることを明らかにした。さらに、このモデルに基づき 2 段 RO・NF 濃縮システム（一過式で 1 段目に RO 膜、2 段目に NF 膜を用い、NF 膜保持液が濃縮された製品で、NF 膜透過液を 1 段目に循環する）の最適化を行った<sup>11)</sup>。今後は、混濁系でのモデル化が課題である。

NF 膜を用いることで、乳業における各種ホエーからの脱塩、すなわち、ホエータンパク質、ラクトース、塩類の混合系から塩類のみを選択的に除くことに用いられ始めた。また、タンパク質とカルシウムを 30% 増やし、カロリーを 1/4 に減らした無脂肪乳が、NF 膜利用により製造されている。これは、脱脂粉乳を溶解する際に発生する雑身を NF 膜により透過除去し、同時にタンパク質・カルシウムは濃縮したものであり、NF 膜により味を微妙に制御したものとして興味深い。

## 5.2 油脂製造での膜利用の可能性

油糧種子から精製油脂を製造する工程において、粗製油を溶剤抽出により得る場合、溶剤としてヘキサンがよく用いられ、蒸発により油から回収され、再使用される。粗製油からさらに脱ガム工程で油からリン脂質を除去する。次に、遊離脂肪酸と他の不純物を減らすための精製工程を経る。アルカリ精製法や、蒸留に

より遊離脂肪酸を除去する物理精製法が使用される。脱酸油は次に脱色工程に送られる。以上の工程で、粗製油製造の抽出工程で使用される溶剤の回収に膜システムが導入できれば、多大の省エネルギーとなる。さらに、脂肪酸の分離、各グリセリドの分画プロセスへの膜システムの適用など、省エネルギーでマイルドな分離技術である膜システムを油脂の分離精製に適用できればその効果はきわめて大きい。これまで、UF による脱ガムは研究開発が進んでおり、実用化しつつある段階である<sup>12)</sup>。しかしながら、その他の非水系膜分離の研究例はまだ少なく、溶媒に対する膜の安定性を検討したもの<sup>13)</sup>、脂肪酸からトリグリセリドまでの膜分画の可能性を検討し、溶媒、溶質および膜の 3 者の相互作用が分画に大きく影響していることを報告した例<sup>14)</sup>などわずかしかない。非水系膜技術は、食用油脂の分離のみならず、有機溶媒により抽出された種々の脂溶性物質の分離精製、さらに、微量水分有機溶媒系での種々の酵素反応などいわゆる微水系バイオリクターへの適用など今後の大きな展開が期待される。

また、最近、ガラス膜を用いたエマルジョン製造技術が注目されている。これは、膜をかいして水相を反対側の油相に加圧しながら疎水性膜を透過させ、W/O エマルジョンを作成する、あるいは反対に油相を加圧し、親水性膜を透過させ、O/W エマルジョンを作成するものである。従来のホモジナイザーを用いた場合より、エマルジョンサイズが小さく、そのサイズ制御が用いる膜の孔径で決定できること、サイズの分布が小さく単分散であることが報告されている。すでに前者の膜乳化による W/O エマルジョン製造で、脂肪含量 25% の低カロリーのファットスプレッドの製造において 1992 年に実用化されている<sup>15)</sup>。

## 5.3 ハイブリッド膜プロセスの展開

従来の単一の操作では、分離性能等が不十分である場合、他の方法とハイブリッド化する方法が考えられる。膜プロセスは、抽出、クロマトグラフィ、晶析、イオン交換樹脂など多くの既存のプロセスとのハイブリッド化（複合化）が可能である。

バイオリクターへの膜の応用もハイブリッド膜プロセスのひとつと考えることができる<sup>16)</sup>。たとえば、でんぷんやタンパク質の加水分解など基質が高分子の場合、遊離の酵素を用い、反応を行う。この反応液を限外濾過膜モジュールに循環すると、生産物の低分子は、膜を透過し、酵素は UF 膜により阻止され、連続的に反応を行うことができる。この遊離型膜リアクターは、アミノ酸製造や乳酸菌の高濃度培養などにすでに実用

## 食品加工における膜技術

化されており、水産加工排液から調味料素材をめざした研究開発が進行している。

膜そのものに酵素を固定化する研究も行われた<sup>16)</sup>。従来の多孔質ビーズを用いた固定化酵素カラムでは、ビーズ内の物質移動が分子拡散に支配され、酵素の利用率が低くなるという問題があるが、多孔質膜に酵素を固定化する強制透過型膜リアクターでは、加圧された低分子の基質溶液が、容易に膜の孔を通過し、酵素と接触するため、反応時間が著しく短縮でき、生産性が大幅に向上することが明らかにされた。

最近、筆者らは荷電膜を用いたパーストラクションシステムによるペプチドの高度分離を報告した<sup>17)</sup>。アスパルテーム前駆体の酵素合成においては、基質としてN-ベンジルオキシカルボニル-L-アスパラギン酸(ZA)とL-フェニルアラニンメチルエステル(PM)からアスパルテーム前駆体のジペプチド(ZAPM)を合成する。この反応は平衡反応であり、生成物濃度が低い場合、種々の試みがなされている。ひとつの方法として、有機相に生産物を抽出することで、生産物を連続的に取り出し、生産性を上げることが可能である。しかしながら、基質のひとつのPMを同時に有機相に抽出されるため、効率が低下する欠点を有する。そこで、正荷電を有するイオン交換膜を利用して、膜の片側にZA, PM, ZAPMを含む水相を、膜の反対側に有機相(tert-アミルアルコール)を配置した。ZAは、水・有機相間の分配平衡から、水相にとどまり、また、PMは、pH 6の条件では正荷電を有しているため、正荷電膜を通ることはできず、生産物であるZAPMだけが膜を透過した。物質移動が拡散に依存するため、速度は遅いが、高純度化が容易である。

## 6. おわりに

食品工業における膜技術について概説した。膜利用技術は順調に発展してきたとみなせる。最近の研究例については宮脇・中嶋による「食品加工における膜技術」と題した総説<sup>18)</sup>、筆者らが製作を担当した初心者向けの教育・啓蒙用ビデオ「食品の品質向上と膜利用技術」<sup>19)</sup>なども参考にされたい。UFやRO、特にNFの膜性能の向上は、食品成分の高度な分離・濃縮を可能とし、今後ますます実用化が進んでいくと思われる。これらの膜とバイオリアクターの組み合わせは、反応の効率化や新製品の製造に役立つと期待される。超臨界抽出などの別の分離技術との組み合わせは、それぞ

れ単独では不可能な分離に対してもハイブリッド膜システムとすることで可能とするものと思われる。新たな挑戦として期待される。また、油脂を対象とした有機溶媒用膜の利用、水・有機溶媒2相系での新しい応用、たとえば、ガラス膜を用いた膜乳化による均一なエマルションの製造など、非水系、微水系での膜利用技術は、用いる有機溶媒に十分耐性を有する膜そのものの研究開発とともに今後大きく展開していくことが期待される。

## 文 献

- 1) Morgan a. i. et al.: *Food Technol.*, **19**, 1790 (1965)
- 2) Mohr, C. M., Engelgau, D. E., Leeper, S. A. and Charboneau, B. L.: *Membrane Applications and research in Food Processing*. Noyes Data Corporation, (1989)
- 3) 渡辺敦夫, 中嶋光敏: 膜利用技術, 食品工業における科学技術の進歩II, p. 99~119, 光琳 (1986)
- 4) 食品産業膜利用技術研究組合: 食品製造における膜利用技術, 1987年9月
- 5) 膜利用技術研究会編: 食品産業における膜処理システム, 光琳, 1989年11月
- 6) 食品産業ハイセパレーション・システム技術研究組合: 機能性食品素材の高度分離・精製と開発, 1992年10月
- 7) 小此木成夫, 富田 守, 福渡康夫, 田村吉隆, 溝田輝彦: 日本食品工業学会誌, **40**, 91 (1993)
- 8) EL-Gazzar, F. E. E. H. M.: *J. food Protection*, **54**, 801 (1991)
- 9) 鍋谷浩志: MRC News, **11**, p. 29-42 (1993)
- 10) Kawakatsu T., Nakajima, M., Urano H.: 化学工学第28回秋季大会 I-165 (1995)
- 11) 鍋谷浩志, 中嶋光敏, 伊神晴之, 早川喜郎, 山田康則, 石黒幸雄: 化学工学第26秋季大会, p. II-298 (1993)
- 12) 岩間昭男: 膜, **11**, 99 (1986)
- 13) Koseoglu, S. S., Engelgau D. E.: *JAOCs*, **67**, 239 (1990)
- 14) Koike, S., Yokoo, M., Nabetani, H., Nakajima M.: *Membrane separation of fats and oils in organic solvents, Progress in bioseparation engineering*, ed. M. Nakajima, p. 84-87 化学工学会, (1993)
- 15) 浅野祐三: MRC第6回春季研究例会要旨 p. 29 (1994)
- 16) 中嶋光敏: 月刊フードケミカル p. 70-76 1992-1
- 17) Isono, Y., Fukushima, K., Kawakatsu, T., Nakajima M.: *J. Membrane Sci.* **105**, 293 (1995)
- 18) 宮脇長人, 中嶋光敏: 膜, **19**, 81 (1994)
- 19) 日本食品工業学会編: 食品の品質向上と膜利用技術, 缶詰技術研究会