

平成26年度  
ものづくり中小企業・小規模事業者等連携事業創造促進事業  
戦略的基盤技術高度化支援事業

「界面前進凍結濃縮法による低コスト濃縮装置開発  
及び食品新素材への応用」

研究開発成果等報告書概要版

平成27年 3月

委託者 中部経済産業局

委託先 公益財団法人石川県産業創出支援機構

## 目 次

### 第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	6
1-3	成果概要	11
1-4	当該研究開発の連絡窓口	11

### 第2章 本論

2-1	基本装置の開発	
2-1-1	小規模一体型凍結濃縮装置の開発	12
2-1-2	大規模循環型凍結濃縮装置の開発	12
2-2	高品質化の検証	
2-2-1	栄養成分の保持検証	14
2-2-2	香り成分の保持検証	15
2-2-3	濃縮物の品質評価	15
2-2-4	食品新素材開発への応用	16
2-3	処理時間の短縮化	
2-3-1	小規模一体型凍結濃縮装置を用いた処理時間の検証	17
2-3-2	大規模循環型凍結濃縮装置を用いた処理時間の検証	18
2-4	回収率の向上	
2-4-1	小規模一体型凍結濃縮装置を用いた回収率の検証	19
2-4-2	大規模循環型凍結濃縮装置を用いた回収率の検証	20
2-5	事業化の検討	21

### 第3章 最終章 全体総括

3-1	基本装置の開発	
-----	---------	--

3-1-1：小規模一体型凍結濃縮装置の開発.....	21
3-1-2：大規模循環型凍結濃縮装置の開発.....	22
3-2 高品質化の検証	
3-2-1：栄養成分の保持検証.....	22
3-2-2：香り成分の保持検証.....	22
3-2-3：濃縮物の品質評価.....	22
3-2-4：食品新素材開発への応用.....	23
3-3 処理時間の短縮化	
3-3-1：小規模一体型凍結濃縮装置を用いた処理時間の検証.....	23
3-3-2：大規模循環型凍結濃縮装置を用いた処理時間の検証.....	23
3-4 回収率の向上	
3-4-1：小規模一体型凍結濃縮装置を用いた回収率の検証.....	23
3-4-2：大規模循環型凍結濃縮装置を用いた回収率の検証.....	23
3-5 事業化の検討.....	24

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### (1) 研究開発の背景

食品は生物材料であるため、多くの場合水が最大成分である。従って、食品、ことに液状食品の輸送・保存において濃縮還元は必要不可欠であり、このために濃縮操作は重要な意味を有している。液状食品の濃縮方法には大別して、蒸発法、膜濃縮法、凍結濃縮法がある(表1)。これらのうち、蒸発濃縮法は加熱操作であり、コストは低いものの、品質は最も劣る。これに対して、凍結濃縮法は低温操作であるため、最も高品質を与えるものの従来法の懸濁結晶法によればコストは最も高い。これに対して膜濃縮法は、品質、コストともに3者の中間ではあるが、膜のメンテナンスと寿命がコストに大きく影響し、また高濃度濃縮には限界がある。

凍結濃縮法の従来法である懸濁結晶法(図1A)は、オランダで開発された多数の微細氷結晶形成による方法であるが、以下のような課題がある。(1)複雑なシステム構成を必要とするため装置コストが高い。(2)大規模連続生産に適用が限られ、小規模試験生産には適用不可である。(3)滞留時間が長いため(20時間以上)腐敗しやすいものには適用不可である。(4)副産物である氷の冷熱利用が不可である。

これに対して、本研究開発にて界面前進凍結濃縮法を提案している。この方法においては、系内に単一巨大氷結晶を生成させることにより凍結濃縮を行うため、システムが大きく単純化され、大幅なコスト低下が期待できるうえ、上記懸濁結晶法における課題をほぼ全てクリアできる技術と考えられる。この方法について我々は、これまでに小型縦型実験装置を試作してその有効性を確認してきた。また、操作条件と濃縮効率との関係を記述することのできる界面濃度分極理論を提案し、界面前進凍結濃縮法の基本的原理を世界で初めて解明した。その後、小規模一体型凍結濃縮装置(図1B)を確立し、さらにより大規模生産に適する循環流壁面冷却型界面前進凍結濃縮装置(以下、大規模循環型凍結濃縮装置;図1C)を提案してきた。

#### (2) 研究目的

本研究課題においては、以上のような背景を踏まえ、高品質を与えるものの、高コスト、大型装置に利用が限られ汎用性に乏しい等の理由でこれまでに殆ど普及してこなかった従来法の懸濁結晶法に代わる新しい装置の開発を行う。すなわち、小規模から大規模まで幅広いラインアップを揃え、使用性において柔軟性が高く、しかも低コストの界面前進凍結濃縮法を

適用した装置の開発を行う。

表1 液状食品の濃縮法の比較

	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	540cal/g-w	低	×	×
膜濃縮法	分子ふるい	~0	中	○	○
<b>凍結濃縮法</b>					
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	◎	×

今回開発する技術

<イメージ図>

従来技術

原料液 → 熱交換器 → 再結晶槽 (撹拌機) → ろ過器 → 洗浄装置 (水) → 膨張容器 → 製品

図 1A 懸濁結晶法凍結濃縮装置

課題

- 複雑なシステム構成を必要とするため装置コストが高い。
- 大規模連続生産に適用が限られ、小規模試験生産には適用不可。
- 滞留時間が長い (20 時間以上) 腐敗しやすいものには適用不可。
- 副産物の氷の冷熱利用が不可。

原料 → 温度調節機構 → 予備冷却装置 → 冷却装置 (撹拌機) → ろ過装置 → 製品

一体型 (小規模用) (≦ ~10L)

図 1B 小規模一体型凍結濃縮装置

特徴

- 界面前進凍結濃縮法を採用し、系内に単一巨大氷結晶を生成させることにより凍結濃縮を行うため、システムが大きく単純化され、大幅なコスト低下が期待できる。
- 小規模試験生産から大規模連続生産まで適用可能。
- 滞留時間を短くできるため (10 時間以内) 腐敗しやすいものにも適用可能。
- 副産物の氷の冷熱利用が可能。

原料 → 冷却装置 → ポンプ → 製品 → 冷却装置 → 水結晶 → 冷却装置 → 原料

循環型 (大規模用) (≧ ~10L)

図 1C 循環流壁面冷却型界面前進凍結濃縮装置 (大規模循環型凍結)

果汁等の液状食品は輸送や保管等の低コスト化の観点から濃縮は必要不可欠な手段である。しかし、従来の蒸発法（食品分野ではほとんどが減圧（真空）濃縮法）では、加熱による香気成分等の揮散、ビタミン C 等熱に弱い栄養成分の損壊、変色、加熱臭の付加等、品質の劣化が大きな課題となっている。一方、凍結濃縮法は高品質を与えることが知られているものの、従来技術である懸濁結晶法においては、高コスト、処理時間が極めて長い、連続操作による大量生産に限られ小規模生産ができない、生成氷の冷熱利用不可など多くの課題がある。このため果汁飲料メーカーをはじめ、飲料メーカーからは高品質、高付加価値、低コストで、短時間に処理できる濃縮方法及び濃縮装置が早急に求められている。

具体的には、果汁飲料メーカーからは、できるだけ生に近い果汁飲料の製造、提供、また果実フレーバー成分から天然香料製造へのニーズがあり、農産物の生産者からは、地域特産品農産物の高付加価値少量加工、これまでに濃縮不可であった果汁（メロン等）の新しい濃縮技術や、糖濃度の低いブドウ果汁からのワイン製造技術、あるいは農産物の規格外品や廃棄品の有効活用が求められている。

さらに、清酒業界からは、これまでにない新しいカテゴリーとしての凍結濃縮酒の開発、調味液業界からは高品質濃縮調味液の開発、嗜好性飲料業界からは、香気成分保持率の高いコーヒー、紅茶、緑茶等の高品質濃縮技術が求められている。

これらの課題解決、ニーズに対応するために、本事業では高品質かつ低コストで、従来の装置よりも短時間に処理できる凍結濃縮方法及び凍結濃縮装置を提供する。本濃縮技術により、果汁の高品質濃縮と有効利用、清酒の濃縮、調味液（鰹だし等）の濃縮、嗜好性飲料（コーヒー、紅茶、緑茶等）の濃縮など、付加価値の高い商品展開が可能となる。

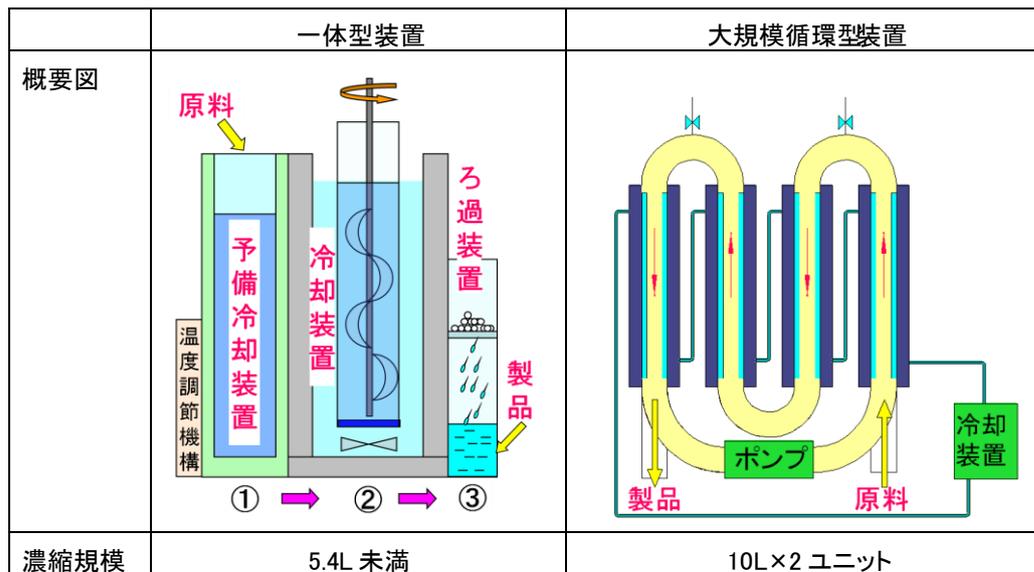
### （3）研究目標

#### ① 基本装置の開発

本事業3ヵ年計画での最終目標値は以下の通りである。

小規模一体型凍結濃縮装置及び大規模循環型凍結濃縮装置の2種類の試作を行う。小規模一体型凍結濃縮装置の試作では、従来法では不可能であった小規模生産への適用が容易で、清酒等への適用が可能となる5 L 規模の小容量濃縮装置を試作する。

また、大規模循環型凍結濃縮装置の試作では、10 L 以上の容量を有し、フレキシブルに対応できる氷結晶部分融解法を組み込んだ汎用性の高い大規模循環型凍結濃縮装置（循環流壁面冷却型界面前進凍結濃縮装置）を試作する。



## ② 高品質化の検証

本事業3ヵ年計画での最終目標値は以下の通りである。

栄養成分の保持検証として、果汁では、糖度30%以上、ビタミンCなどの成分が濃縮前の80%以上を保持していること、また清酒ではアルコール分23%以上を達成することを目指す。このことにより、凍結濃縮酒や日本酒ベースの高アルコール濃度リキュールの開発が可能となる。

また、香り成分の保持検証として、果汁、清酒ともに香り成分が濃縮前の80%以上を保持していること、また、調味液、嗜好性飲料についても香り成分保持率について検討する。さらに、濃縮物の品質評価として、果汁等の濃縮前後の味、香り、色調の変化を各種センサーにより評価して、濃縮しても果汁品質が維持されていることを確認する。味については、濃縮前と濃縮後の味覚認識装置の各味覚値が2以内を保持する。香りは、香りデータの統計処理によるクラスター解析で濃縮前と後で同じ香りのクラスターとして評価可能であることを保持する。色調は、色差(ΔE)の値が10以内を保持する。

さらに、本技術により製造可能となった高品質濃縮物につき、これを応用して、これまでにない食品新素材開発を目指す。

## ③ 処理時間の短縮化

本事業3ヵ年計画での最終目標値は以下の通りである。

小規模一体型凍結濃縮装置を用いた処理時間の検証として、現状における小型卓上型界面前進凍結濃縮装置においては濃縮時間に8~10時間を必要としており、また大規模循環型凍結濃縮装置においては、現在唯一利用可能な従来技術である懸濁結晶法装置

が処理時間 20 時間以上を必要としている。本技術では、小規模・大規模共に 2～3 時間の処理時間を目標とする。

#### ④ 回収率の向上

本事業3ヵ年計画での最終目標値は以下の通りである。

小規模一体型凍結濃縮装置及び大規模循環型凍結濃縮装置のいずれにおいても以下の収率を目標とする。

(1) 低浸透圧試料の場合（果物香気成分液、調味液、嗜好性飲料など）

一段凍結濃縮操作で成分収率 85%以上

(2) 中浸透圧および高浸透圧試料の場合(果汁・清酒など)

一段凍結濃縮操作で成分収率 60%以上、

氷結晶部分融解法の適用により収率 90%以上に改善する。

#### ⑤ 事業化の検討

##### 【小規模一体型凍結濃縮装置】

主に日本酒を扱う酒造メーカーを対象として販売する。濃縮した日本酒をはじめ、リキュール類のベースとしても利用でき、高付加価値が高まる。これら日本酒の応用範囲を広げることで、日本酒業界全体を活気付ける事業化展開を進めたい。

##### 【大規模循環型凍結濃縮装置】

###### \*）農協及び各地ワイン製造企業への販売

糖濃度の低い果実や、規格外としてはねられた果実の加工として濃縮技術を応用することで、補糖不要な果実酒やワインの製造が可能となる。

###### \*）香料製造企業への販売

界面前進凍結濃縮法は他の濃縮法に比較して、香気成分の保持率が優れていることが大きな特長である。そこで、このことを有効利用して、果物や調味液からの天然香料濃縮、また、減圧蒸発凝縮液からの香気成分回収などにより、新たな天然香料素材開発が期待できる。

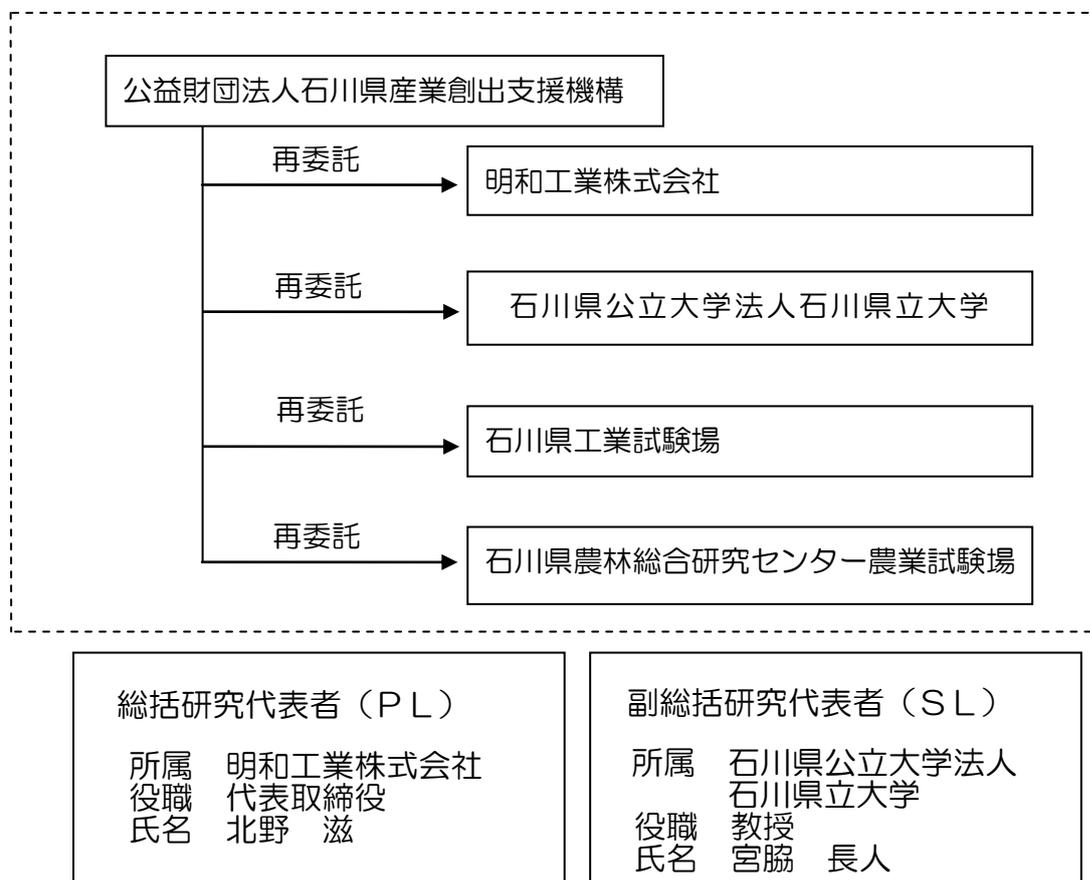
###### \*）菓子製造企業への販売

界面前進凍結濃縮による高品質濃縮果汁や嗜好性飲料（コーヒー、茶など）は、これまでにない洋菓子素材や氷菓素材としての利用が期待できる。

## 1-2 研究体制

### (1) 研究組織及び管理体制

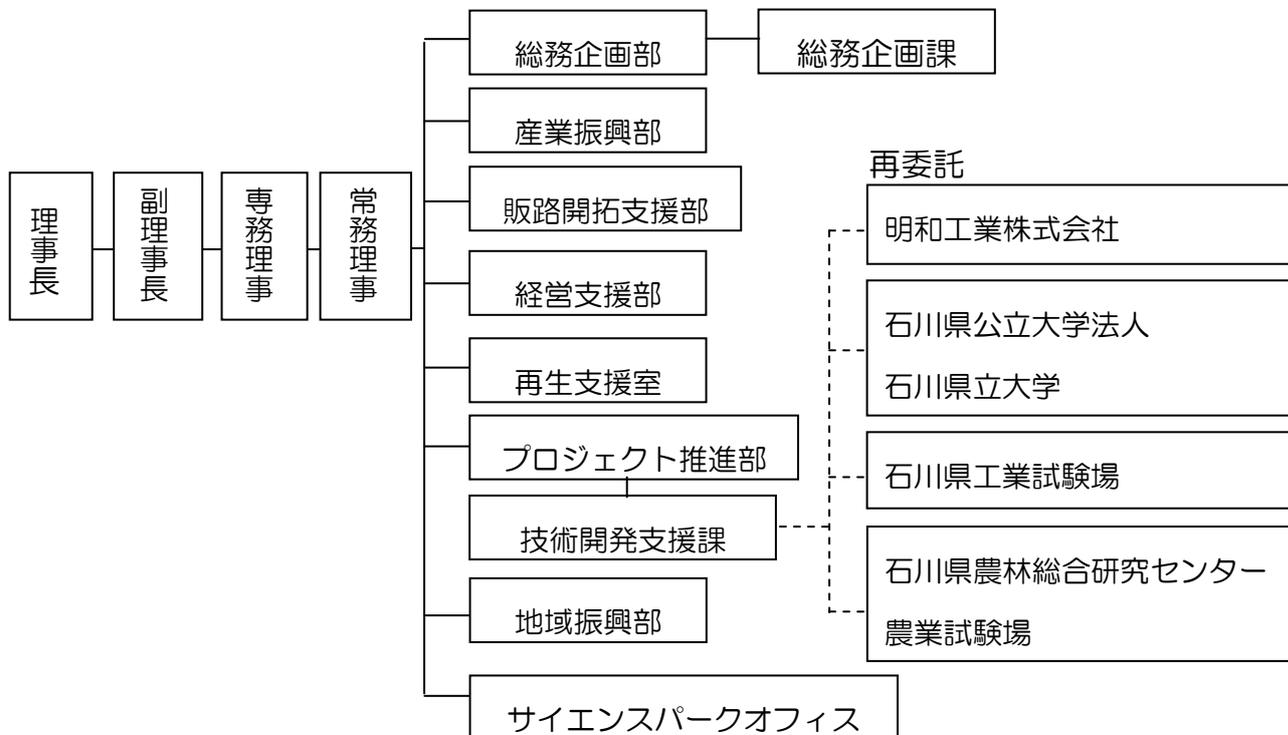
#### 1) 研究組織



## 2) 管理体制

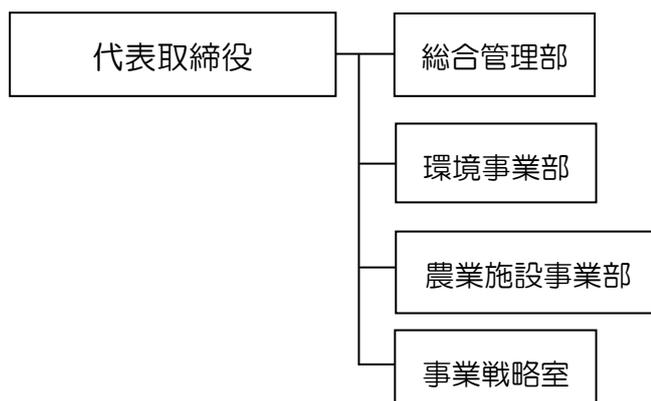
### ①事業管理機関

公益財団法人石川県産業創出支援機構

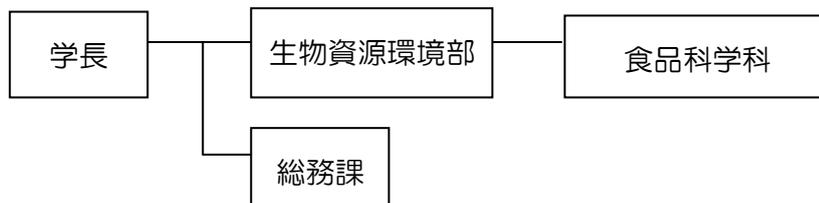


### ②再委託先

明和工業株式会社



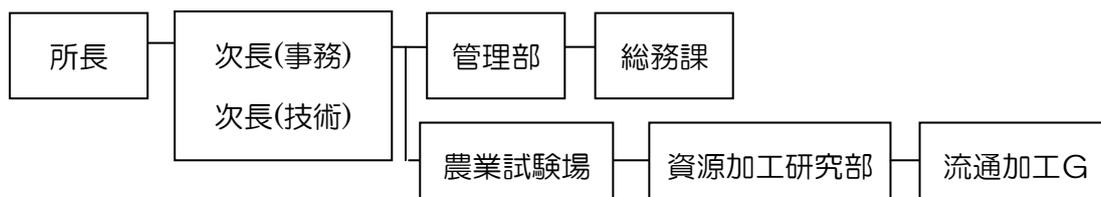
石川県公立大学法人石川県立大学



石川県工業試験場



石川県農林総合研究センター農業試験場



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人石川県産業創出支援機構

管理員

氏名	所属・役職	実施内容
平崎 直純	プロジェクト推進部長	⑥
中尾 一也	総務企画部長代理兼総務企画課長	⑥
宮川 泰生	プロジェクト推進部	⑥

【再委託先】

研究員

明和工業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容
北野 滋	代表取締役	①、③、④、⑤
木村 修二	環境事業部 部長	①、③、④、⑤
松原 肇	事業戦略室 研究員	①、③、④、⑤
田上 綾那	事業戦略室 研究員	①、③、④、⑤
所村 尚輝	総合管理部 研究員	③、④、⑤
芳賀 聖	総合管理部 研究員	③、④、⑤
北川 優里	農業施設事業部 研究員	③、④、⑤

石川県公立大学法人石川県立大学

氏名	所属・役職	実施内容
宮脇 長人	教授	②、③、④
小柳 喬	准教授	②、③、④

石川県工業試験場

氏名	所属・役職	実施内容
笠森 正人	化学食品部部长	②
道畠 俊英	化学食品部副部长	②
松田 章	食品加工技術研究室長	②
笹木 哲也	化学食品部主任技師	②
武 春美	化学食品部主任技師	②

石川県農林総合研究センター農業試験場

氏名	所属・役職	実施内容
中村 逸朗	資源加工研究部長	②、④
三輪 章志	主任研究員兼流通加工グループリーダー	②、④
有手 友嗣	主任技師	②、④
石崎 佳奈	技師	②、④

【アドバイザー】

氏名	所属・役職
鷹野 尚志	全国農業協同組合連合会 生産資材部 施設農住課 課長
川名 隆広	カゴメ株式会社 研究開発本部素材開発部 部長
片桐 孝夫	ポッカサッポロフード&ビバレッジ株式会社 生産本部 副部长
井上 孝司	ポッカサッポロフード&ビバレッジ株式会社 研究開発本部 中央研究所マネージャー
数馬 孝	数馬酒造株式会社 工場長
松本 武雄	株式会社進弘電機 会長

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人石川県産業創出支援機構

(経理担当者) 総務企画部長代理

総務企画部長代理兼総務企画課長 中尾 一也

(業務管理者) プロジェクト推進部長 平崎 直純

(再委託先)

明和工業株式会社

(経理担当者) 総合管理部 畠中 幸恵

(業務管理者) 代表取締役総合管理部長 上野 孝正

石川県公立大学法人石川県立大学

(経理担当者) 総務課長 田中 忠夫

(業務管理者) 教授 宮脇 長人

石川県工業試験場

(経理担当者) 管理部総務課長 丸本 誠

(業務管理者) 化学食品部長 笠森 正人

石川県農林総合研究センター農業試験場

(経理担当者) 石川県農林総合研究センター

管理部総務課長 本庄 誠一郎

(業務管理者) 資源加工研究部長 中村 逸朗

## 1-3 成果概要

### 【成果】

#### <小規模一体型凍結濃縮装置>

- ・清酒等に対する栄養成分、香気成分を指標とした高品質な濃縮が可能であることを確認し、より効率的な濃縮条件を確立した。
- ・電気制御・ろ過装置の改良により、短時間濃縮が可能となり、回収率も向上した。

#### <大規模循環型凍結濃縮装置>

- ・濃縮処理時間は2時間以内であり、従来法の装置に比べはるかに短時間化された。
- ・氷結晶搬送装置・氷結晶部分融解装置を組み合わせたシステムの有効性を確認した。
- ・果汁等に対する栄養成分、香気成分を指標とした高品質な濃縮が可能であることを確認した。

#### <食品新素材開発への応用>

- ・濃縮物の味や香りが向上したことを確認した。
- ・濃縮物を還元しても、濃縮前と同等の品質であることを確認した。
- ・濃縮果汁を原料として補糖を必要とせず、あらゆる果汁からの高品質天然果実酒製造の可能性を確認した。

#### <今後の課題>

- ・大小各装置の実用機としての完成度を上げる。  
⇒ 小規模装置は性能維持でコンパクト化、  
大規模装置はスケールアップ、性能向上、システム化の検討
- ・回収率と処理時間との相互性 ⇒最適条件の検討
- ・新規開発食品新素材の提供 ⇒川下ユーザーの評価  
(高品質液状食品の提供およびその食品新素材としての応用)

## 1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人石川県産業創出支援機構

役職・氏名 プロジェクト推進部長 平崎 直純

電話076-267-6291 FAX076-268-1322

E-mail: hirasaki@isico.or.jp

## 第2章 本論

### 2-1 基本装置の開発

#### 2-1-1：小規模一体型凍結濃縮装置の開発

##### (1) 目的

希少価値の試料や規格外果実を搾汁した果汁の濃縮など、少量生産を可能とする小規模一体型凍結濃縮装置の試作を行う。

##### (2) 計画

以下の仕様を備えた小規模一体型凍結濃縮装置の開発を行う。

- 予備冷却装置、冷却装置及びろ過装置を1つのボディに組み込む。
- 処理容量を5.4L/回とする。
- 冷凍機コンプレッサの冷媒出力制御により、コンプレッサを2基とし、将来的には1基を目指す（将来の氷冷却、省エネ化も視野に置く）。
- 冷媒と試料溶液との温度差をほぼ一定に保持しながらゆっくりと冷却する方法を採用し、温度降下の制御を自動化する。
- 原料攪拌と伝熱壁面に成長した氷結晶を掻き取ることを目的に、リボンフィーダーを設ける。これにより、高速ではあるが、静かに攪拌を行うことにより、外気が液体に取り込まれるのを防ぎ、結果、酸化及び香気成分の揮散抑制を可能とする。

##### (3) 実施者：明和工業株式会社

##### (4) 成果

平成24年度は、上記仕様の小規模一体型凍結濃縮装置の試作を行い、濃縮が可能であることを確認した。平成25年度は、濃縮槽を改造したことにより1日2回以上の濃縮試験を可能とした。また、ろ過装置を試作し、濃縮液の回収率が向上した。冷却能力の制御等の課題に対しては、電気制御の改良を行ったことにより過度の冷却を抑制することで解決した。平成26年度は、冷媒槽を改造したことにより、より短時間での濃縮が可能となった。今後、事業化に向けより軽量化し作業効率を上げることが課題である。

#### 2-1-2：大規模循環型凍結濃縮装置の開発

##### (1) 目的

10L以上の容量を有し、果汁や茶などの嗜好性飲料を中心に汎用性の高い飲料に対する濃縮に適応できる大規模循環型凍結濃縮装置（循環流壁面冷却型界面前進凍結濃縮装置）の

試作を行う。

## (2) 計画

以下の仕様を備えた大規模循環型凍結濃縮装置の開発を行う。

- 処理容量を10L/回以上とする。
- 製氷機として内径2.5インチ以上、長さ2～4m のステンレスジャケット管を用い、製氷器断面積を大きくすることで濃縮倍率を大きくする。この内管に循環ポンプを結合し、攪拌条件を十分とするために循環流速2m/s以上の設計とする。
- 製氷機ジャケット側は冷ブラインを循環し、冷ブライン温度を-25℃程度まで冷却可能な冷凍機を取り付け高濃度濃縮を可能とする。
- 製氷機内濃縮液温度モニタリング用の温度センサーを取り付ける。
- 製氷機からの濃縮液取り出し後、氷結晶を取り出すために、必要に応じて、製氷管下部にボールバルブを取り付ける。
- 製氷機は必要に応じてその本数(ユニット数)を増やすことによって必要なスケールアップを行うことができる装置構造とする(装置概要図参照)。
- 大規模循環型凍結濃縮装置と氷結晶部分融解装置とを組み合わせたシステムを確立する(2年目以降)。

## (3) 実施者：明和工業株式会社

## (4) 成果

平成24年度は、上記仕様の大規模循環流壁面冷却方式による界面前進凍結濃縮装置を試作し、濃縮が可能であることを確認した。

平成25年度は、試作した装置に対して、まず、モデル液を用いて被濃縮試料の状態に合わせた温度・循環流量設定プログラムを検討し、凍結濃縮が有効に行われることを確認した。また、溶質が生成氷結晶に取り込まれることによる収率低下を改善するため、氷結晶破碎機能を備え付けた氷結晶搬送装置・氷結晶部分融解装置を組み合わせたシステムを試作し、システムが有効に機能することを確認した。

平成26年度は処理能力50L規模へのスケールアップを行った。この装置を用いて種々の温度プログラムと循環流速プログラムを組み合わせることによって良好な凍結濃縮ができることがわかった。

今後、実用機を設計するためのさらなるスケールアップ可能性を検討する。

## 2-2 高品質化の検証

### 2-2-1：栄養成分の保持検証

#### (1) 目的

モデル果汁や果汁、清酒を試料として、試作装置を用いて凍結濃縮処理を行い、処理前後における試料のアルコール分やビタミン C (VC) などの栄養成分が保持されているかどうかを検証する。

#### (2) 計画

- 2-1-1、2-1-2 の2つの試作装置を用いて、清酒ではアルコール分23%以上、果汁では、熱に弱い栄養成分の指標としてビタミンCについて濃縮前の80%以上の保持を目指す。
- 栄養成分評価のための分析は高速液体クロマトグラフ等を用いて行う。
- 清酒の濃縮指標となるアルコール濃度の測定は簡易アルコール分析器等を用いて行う。

平成26年度は、平成24年度に導入した小規模一体型凍結濃縮装置及び氷結晶部分融解装置、氷結晶搬送装置を組み合わせた大規模循環型凍結濃縮システムをそれぞれ用いて、ビタミンCやアルコール、香料、有機酸等を含む液をモデル試料の他、清酒や果汁を用いて凍結濃縮を行い、ビタミンCやアルコール度を指標とした濃縮率で評価し、システムの最適操作条件及び試料に応じた最適濃縮条件の検討や課題を抽出し装置の改良を図る。

また、大規模装置では、処理量増大を目的に、循環流路を増設した循環型凍結濃縮装置を用いて同様に評価を行う。

(3) 実施者：石川県公立大学法人石川県立大学、石川県工業試験場

#### (4) 成果

導入した小規模一体型凍結濃縮装置及び氷結晶部分融解装置、氷結晶搬送装置を組み合わせた大規模循環型凍結濃縮システムをそれぞれ用いて、清酒や果汁（リンゴ、巨峰など）を用いて凍結濃縮を行い、ビタミンCやアルコール度を指標とした濃縮率で評価し、システムの最適操作条件及び試料に応じた最適濃縮条件の検討を行った。その結果、有機酸については成分による濃縮率に違いが見られた。しかし、濃縮液に Brix またはアルコールの濃縮率に相当する水を加えて希釈し、元の液に戻した液（濃縮還元液）と原液を比較した結果、おおむねほぼすべての成分において成分が保持されていることがわかった。

したがって、本凍結濃縮法は、有機酸成分など栄養成分に対して成分保持がなされる有効な濃縮法であることが実証された。

## 2-2-2：香り成分の保持検証

### (1) 目的

果汁や清酒を試料として、試作装置を用いて凍結濃縮処理を行い、処理前後における試料の香り成分の保持検証を行う。

### (2) 計画

固相抽出法によるガスクロマトグラフ質量分析計等を用いて、特徴的な香り成分の濃縮前後のピーク面積を比較することにより保持率の評価測定を行う。

導入した小規模一体型凍結濃縮装置及び氷結晶部分融解装置、氷結晶搬送装置を組み合わせた大規模循環型凍結濃縮システムをそれぞれ用いて、香料等を含むモデル試料の他、清酒や果汁を用いて凍結濃縮を行い、香気成分を指標とした濃縮率を評価し、システムの最適操作条件について検討する。さらに、本システムで得られた各種濃縮果汁を原料とした補糖を必要としない天然原料果実酒の試作を行うとともに、高品質濃縮液の氷菓原料としての利用についても検討する。

さらに、大規模装置では、処理量増大を目的に、循環流路を増設した循環型凍結濃縮装置を用いて同様に評価を行う。

(3) 実施者：石川県公立大学法人石川県立大学、石川県工業試験場

### (4) 成果

導入した小規模一体型凍結濃縮装置及び氷結晶部分融解装置、氷結晶搬送装置を組み合わせた大規模循環型凍結濃縮システムをそれぞれ用いて、清酒や果汁を用いて凍結濃縮を行い、香気成分の濃縮率で評価した。その結果、香気成分について成分による濃縮率に違いが見られた。しかし、濃縮還元液と原液を比較した結果、おおむねほぼすべての成分において成分が保持されていることがわかった。

また、清酒については3段濃縮液を原液まで還元し、原液の香気成分と比較するとおおむね成分濃度比がほぼ1で同程度であることが明らかとなった。したがって、1段濃縮のみならず、2段や3段のような多段濃縮の香気成分に対しても、本凍結濃縮法は成分保持がなされる有効な濃縮法であることが実証された。

## 2-2-3：濃縮物の品質評価

### (1) 目的

果汁を試料として、試作装置を用いて凍結濃縮処理を行い、処理前後における試料の品質

を評価する。また、濃縮した果汁を用いて製造したワインについても同様に評価する。

## (2) 計画

濃縮果汁（還元果汁）の味は味覚認識装置、香りはフレグランスアナライザー、色調は分光色彩計を用いて測定し、濃縮前の果汁と比較することで濃縮工程での品質を評価する。具体的には、それぞれの装置で濃縮前と後のサンプルを測定し、味覚認識装置では、各味覚値を比較する。フレグランスアナライザーでは、香りデータを専用ソフトで絶対値に換算し評価する。分光色彩計では、得られた色調の値から色差( $\Delta E$ )の値を算出して比較する。

## (3) 実施者：石川県農林総合研究センター農業試験場

## (4) 成果

石川県オリジナル品種を始め、様々な果汁について凍結濃縮処理した濃縮液と、還元液について色・味・香りを各種センサーで分析した。また、濃縮した果汁からアルコール発酵させたワインの味を測定し特徴を考察した。

色調を測定したところ、原液を基準とした還元液の色差は原液とほぼ同じ色と感じる範囲に収まっており、よって、濃縮による果汁の色調への影響は少ない。

味分析においても、原液と還元液のパターンはほぼ一致しており、高品質に濃縮されていることを確認した。さらに、濃縮果汁を発酵させたワインの味は発酵前と比べて酸味が抑えられており、塩味及び旨味が増加していた。

におい分析においては、濃縮によってにおいの質が変化していたものの、原液と還元液のにおいの質はほぼ一致しており、濃縮によってにおいの質が変質していないことが確認でき、高品質に濃縮されていることが明らかとなった。

## 2-2-4：食品新素材開発への応用

### 2-2-4-1 凍結濃縮果汁の発酵におけるアルコールおよび有機酸の変化

これまでの結果により、界面前進凍結濃縮によれば香気成分のバランスが変化しない高品質濃縮物が得られることが明らかとなった。そこで、この方法により果汁の濃縮を行い糖度を高めて、これを発酵させることにより、これまでにない各種高品質ワインの製造を試みた。

#### (1) 目的

高品質濃縮果汁を原料としてワイン酵母を用いて発酵させ、補糖を必要とせず高品質ワインの製造を試みる。

## (2) 計画

種々の果汁（リンゴ、巨峰など）を界面前進凍結濃縮して糖度を高め、これを発酵させてアルコールの変化および有機酸の変化について検討する。

(3) 実施者：石川県公立大学法人石川県立大学、石川県工業試験場

## (4) 成果

界面前進凍結濃縮により調製可能な濃縮果汁は多種にわたり、全ての果汁において微生物汚染の影響を受けることなく発酵工程を管理する標準発酵法を確立した。発酵終了後のワインについても低温殺菌を行うことによって、過剰発酵による風味の劣化を防止できることを確認した。これより、アルコール発酵を行うことによって、あらゆる濃縮果汁からのワイン発酵を安定的かつ再現性良く行えることが示された。

以上の方法によって濃縮果汁を発酵したところ、ほとんどの果汁に対して生成アルコール濃度が10%以上となり、凍結濃縮で糖濃度を高めることでアルコール10%以上の果実酒が製造可能であることが明らかとなった。

また、有機酸については、発酵に伴い、ほぼすべての果汁においてリンゴ酸濃度が減少し、その他の乳酸、酢酸、コハク酸などが増加する傾向が見られた。

## 2-2-4-2 凍結濃縮果汁の発酵における香り成分の変化

### (1) 目的

各種凍結濃縮果汁の発酵における香り成分の変化を測定する。

### (2) 計画

固相抽出法によるガスクロマトグラフ質量分析計等を用いて、特徴的な香り成分の濃縮前後のピーク面積を比較することにより発酵による香り成分変化の測定を行う。

(3) 実施者：石川県公立大学法人石川県立大学、石川県工業試験場

### (4) 成果

香り成分については、発酵に伴い、ほぼすべての果汁において果汁そのものが元々有する香り成分が減少もしくは消失し、代わって新たな成分（イソアミルアルコール、フェネチルアルコール、カプリン酸エチルなど）が生成する傾向が見られた。

## 2-3 処理時間の短縮化

### 2-3-1：小規模一体型凍結濃縮装置を用いた処理時間の検証

### (1) 目的

従来の小型卓上界面前進凍結濃縮装置では長時間運転を伴い、生産性に欠けるため、本研究では、改善として短時間処理条件を検討する。

### (2) 目標

従来の小型卓上型界面前進凍結濃縮装置においては濃縮時間に8～10時間を必要とするため、本研究開発にて製作する小規模一体型装置においては2～3時間程度まで短縮する。処理時間短縮において、以下の点を検討する。

- ・小規模一体型装置においては、濃縮処理時間を2～3時間程度にまで短縮するために、容器材質を熱伝導性の高いステンレス製とし、容器（伝熱管）の厚み、攪拌条件（攪拌羽根の形状、回転数等）の検討を行い最適化する。
- ・過冷却を抑制しながら処理時間を短縮するために、冷媒と試料溶液との温度差の最適条件について検討を行う。

(3) 実施者：明和工業株式会社、石川県公立大学法人石川県立大学

### (4) 成果

24年度では過度の冷却による回収率の低下を防止するために、冷却速度を抑えた長時間運転が課題であった。25年度に冷却制御を改良し、濃縮試料温度に冷媒温度を追従させることで緩やかな冷却が可能となり、処理時間においても大幅な短縮化を図ることができた。

また、26年度には冷媒槽に外付けの攪拌機を追加した。これにより熱伝導が増加し、更なる処理時間の短縮化を可能とした。

## 2-3-2：大規模循環型凍結濃縮装置を用いた処理時間の検証

### (1) 目的

現在利用可能な技術である懸濁結晶法装置が処理時間20時間以上を必要としているのに対して、本技術においては2～3時間の処理時間を目標とする。ショ糖等を含むモデル試料を使用し、冷却温度や循環流速度等について最適条件の検討を行う。

### (2) 計画

- ・大規模循環型凍結濃縮装置においても、処理時間を2～3時間程度にまで短縮するために、冷却温度や循環流速度等について最適条件の検討を行う。
- ・上記条件検討を行うために、ショ糖溶液等をモデル試料として用いる。

(3) 実施者：明和工業株式会社、石川県公立大学法人石川県立大学

#### (4) 成果

試作した大規模循環型凍結濃縮装置に対して、処理時間短縮のために、液循環速度ならびに冷媒温度制御プログラムを複数用意して果汁等の濃縮を行い、被濃縮試料の状態に対応して、これらプログラムを最適化することにより、濃縮処理時間を2時間程度とすることができるとを検証した。

開発した冷媒温度プログラムはスクロース濃度3%、10%、30%にそれぞれ相当するものである。また、循環流流量については、高速、標準、低速の3つの制御プログラムパターンを合わせることで、合計9種類の制御パターンの実現が可能となった。その中から、実際のサンプルに合わせた最適制御プログラムを選択することができるようにすることができた

### 2-4回収率の向上

#### 2-4-1：小規模一体型凍結濃縮装置を用いた回収率の検証

##### (1) 目的

濃縮液が氷結晶部分へ取込まれるのを最小限に抑え、収率を向上させるために、冷媒と試料溶液との温度差の最適条件について検討を行う。回収率は、濃縮前の試料液量（または重量）と濃縮後の濃縮液及び氷結晶部分のそれぞれの液量（または重量）から算出する。

##### (2) 計画

- ・低浸透圧試料の場合（果物香気成分液、調味液、嗜好性飲料など）
  - 一段凍結濃縮操作で成分収率85%以上
- ・中浸透圧および高浸透圧試料の場合（果汁・清酒など）
  - 一段凍結濃縮操作で成分収率60%以上

(3) 実施者：明和工業株式会社、石川県公立大学法人石川県立大学、石川県農林総合研究センター農業試験場

##### (4) 成果

24年度では、過度の冷却により濃縮率が上がらずまた回収量が非常に少ないことが課題であった。そこで25年度に電気制御及びろ過装置を改良した。これにより、ゆるやかに冷却が進むことで回収量が大幅に上昇し、また氷へのアルコール取り込みを抑えることが確認できた。しかし、改良したろ過装置では氷結晶が漏れ出てしまい、濃縮率を低下させてしまうことが分かった。これらの課題から、26年度はろ過装置内分離板のメッシュ径を小さく

し投入口を大きくしたことで、氷結晶の漏れを抑えることができた。また分離板本体の径を大きくしたことで遠心力が増加し、回収率が向上した。

## 2-4-2：大規模循環型凍結濃縮装置を用いた回収率の検証

### (1) 目的

循環流壁面冷却型凍結濃縮装置における濃縮液の回収率を検証するために、冷却温度や循環流速等について最適条件の検討を行う。2年度目以降、上記条件の検討とともに大規模循環型凍結濃縮装置に、A-Step で得られた研究成果である「氷結晶部分融解システム」を組み込むことで、氷結晶相に含まれる濃縮液の回収率の向上を図る。

### (2) 計画

- ・低浸透圧試料の場合（果物香気成分液、調味液、嗜好性飲料など）

一段凍結濃縮操作で成分収率85%以上

- ・中浸透圧および高浸透圧試料の場合(果汁・清酒など)

一段凍結濃縮操作で成分収率60%以上、

氷結晶部分融解法の適用により成分収率90%以上に改善する（2年度目以降）。

また、濃縮用果汁の前処理条件の検討及び濃縮条件の検討を行う。

- (3) 実施者：明和工業株式会社、石川県公立大学法人石川県立大学、石川県農林総合研究センター農業試験場

### (4) 成果

果汁の調製は「粉碎」、「裏ごし」、「ろ過」の3工程で行った。平成24年度はリンゴについて果汁調整を検討した。リンゴ果実に対して0.2%のビタミンCを添加することでリンゴジュースの褐変を防ぐことができたが、品種によって褐変速度が違ふことが明らかとなり品種に合わせたビタミンC添加量を検討することが課題となった。平成25年度は、平成24年度から引き続きリンゴ果汁のろ過法の検討とペクチン分解酵素の選定を行い、果実の粉碎・ペクチン分解処理・ろ過・加熱失活からなる清澄果汁の調整法を確立した。この調整法の骨子を基礎としてブドウ、スイカ、ナシについて前処理法を検討した。平成26年度はイチゴおよびブルーベリーの酵素処理（粘性低下）について酵素剤及び反応時間の検討を行った。

平成24年度は大規模循環型凍結濃縮装置を用いて、果汁モデル液の濃縮を行った。

体積濃縮比 2.32 倍、濃度濃縮比 2.02 倍（Brix 基準）が得られ、氷結晶への成分取り込

みのため、収率は 84%であった。このように、溶質成分の濃度が高くなり、試料の浸透圧が高くなると界面前進凍結濃縮法においては氷結晶への成分取り込み率が高くなり、収率が低下する傾向にあることがわかった。重要な操作パラメーターは、冷媒冷却プログラムと製氷器内循環流の流速プログラムで、これらを組み合わせて、氷結晶成長速度および氷相と液相界面の物質移動を制御することによって凍結濃縮における氷結晶への溶質の取り込みを制御する。

平成 26 年度は、スケールアップ装置を用いてリンゴ果汁を界面前進凍結濃縮した。Brix 14.0 のリンゴ果汁を Brix 24.5 まで濃縮することができたが収率は 59.8%であった。氷結晶部分融解法を適用し、リンゴ果汁の界面前進凍結濃縮により生成した氷結晶に対して部分融解を行った所、40%程度の氷結晶部分融解によって収率が 59.8%から 90%程度に改善された。なお、ここで濃縮した 24.5Brix のリンゴ果汁をさらに界面前進凍結二段濃縮を行うことによって、39.7Brix のリンゴ果汁を得ることもできた。

## 2-5 事業化の検討

### 【小規模一体型凍結濃縮装置】

酒造メーカーを中心に営業を展開し、日本酒業界の活性を図る。まずは試作機を製作し、パンフレットの作成やポスター掲載のほか、展示会に持ち込んで装置のPR推進を行う。県内で第 1 号機を販売し、徐々に全国展開を図る。

### 【大規模循環型凍結濃縮装置】

本研究において開発された界面前進凍結濃縮法は、小規模から大規模までの幅広いラインアップを用意することができ、かつ、その操作方式も従来法と比較してはるかにフレキシビリティが高いため、凍結濃縮法の適応範囲を飛躍的に拡大できることが期待される。実際、本研究による成果を学会等で発表した結果、いろいろの企業等からこれまでに数多くの問い合わせがあり、これらのうち、いくつかについては事業化の可能性について、現在、詳細に検討を加えているところである。

## 第3章 最終章 全体総括

### 3-1 基本装置の開発

#### 3-1-1：小規模一体型凍結濃縮装置の開発

装置の仕様を決定し、小規模一体型凍結濃縮装置を開発した。冷却制御を検討し、改良す

ることで緩やかな冷却を可能とした。また、ろ過装置内の分離板を改造した。

これらの改良及び試験条件の検討から、本装置の能力は試料の 1/3 分の氷結晶を作れることから、製品の想定アルコール濃度が算出可能となった。この方法を用いることで、あらゆるアルコール濃度の試料に対してより効率的な濃縮条件が算出可能となった。

### 3-1-2：大規模循環型凍結濃縮装置の開発

本研究においては、界面前進凍結濃縮法のスケールアップを目的として、1バッチ50L規模の循環流壁面冷却型界面前進凍結濃縮装置を開発した。この成果に基づき、さらなるスケールアップの可能性について検討し、可能であることの見通しを得た。さらに、試料に合わせた最適化プログラムを用意することもできた。

## 3-2 高品質化の検証

### 3-2-1：栄養成分の保持検証

ビタミンC（VC）において、界面前進凍結濃縮法で濃縮した場合VC残存率は90%程度の良好な値が得られることが明らかとなった。他のビタミン等については加工安定性はそれほど大きな問題とはならないため、界面前進凍結濃縮法は栄養成分が良好に保持できる高品質濃縮法であることがわかった。

### 3-2-2：香り成分の保持検証

コーヒー、緑茶、加賀棒茶などの嗜好性飲料、各種果汁、果汁香気成分凝縮液、清酒などについて界面前進凍結濃縮法を適用して濃縮を行い、その品質を確認するために濃縮還元後の香気成分分析を行い、濃縮前の試料との比較検討を行った結果、いずれの試料においても、香気成分の保持率は極めて良好であることが明らかとなった。

### 3-2-3：濃縮物の品質評価

各種果汁、清酒などについて、界面前進凍結濃縮法を適用して、濃縮後、濃縮還元を行い、濃縮前試料との比較を、有機酸、アミノ酸などについて比較検討した結果、ほとんど濃縮前試料との差異は無く、良好な濃縮操作ができていることが明らかとなった。さらに、香りセ

ンサーおよび味センサーを用いて解析した結果、濃縮前後の変化はほとんど見られず、非常に高品質の濃縮が可能であることが明らかとなった。

#### 3-2-4：食品新素材開発への応用

これまでに凍結濃縮が適用できなかった種々の食品素材に対して凍結濃縮法が適用できることとなり、ほとんどあらゆる果汁から、補糖を必要とせずにアルコール度数10%以上の本格ワインができることを明らかにした。さらに、清酒に界面前進凍結濃縮法を適用することにより、アルコール度数30%以上の日本酒製造が可能となることも明らかとなった。

### 3-3 処理時間の短縮化

#### 3-3-1：小規模一体型凍結濃縮装置を用いた処理時間の検証

過度の冷却による回収率の低下を防止するために、冷却速度を抑えた長時間運転が課題であったが、冷却制御を改良することで緩やかな冷却が可能となり、処理時間においても大幅な短縮化を図ることができた。

#### 3-3-2：大規模循環型凍結濃縮装置を用いた処理時間の検証

大規模循環型凍結濃縮装置の処理時間については、プログラムの組合せによって、1 バッチ当たり処理時間を3時間以内とすることができた。これは、従来法（懸濁結晶法）と比較して大幅な処理時間の短縮ができることを示すものである。

### 3-4 回収率の向上

#### 3-4-1：小規模一体型凍結濃縮装置を用いた回収率の検証

過度の冷却により濃縮率が上がらずまた回収量が非常に少ないことが課題であったが、電気制御及びろ過装置を改良したことにより、ゆるやかに冷却が進むことで回収量が増加した。また、ろ過装置内分離板のメッシュ径を小さくし投入口を大きくしたことで、氷結晶の漏れを抑えることができ、回収率が向上した。

#### 3-4-2：大規模循環型凍結濃縮装置を用いた回収率の検証

本研究においては氷結晶部分融解法により収率改善が有効であることを明らかにし、かつ、そのための装置を試作して、これを大規模循環型凍結濃縮装置と組み合わせた統合システムを完成した。このことによって、今後、界面前進凍結濃縮法の適用範囲が大きく拡大することが期待される。

### 3-5 事業化の検討

#### 【小規模一体型凍結濃縮装置】

小規模一体型装置は酒造メーカーを中心に営業を展開し、日本酒業界の活性を図る。まずは試作機を製作し、パンフレットの作成やポスター掲載のほか、展示会に持ち込んで装置のPR推進を行う。県内で第1号機を販売し、徐々に全国展開を図る。

#### 【大規模循環型凍結濃縮装置】

大規模循環型装置は、小規模から大規模までの幅広いラインアップを用意することができ、かつ、その操作方式も従来法と比較してはるかにフレキシビリティが高いため、適応範囲を飛躍的に拡大できることが期待される。現在、いろいろの企業から問い合わせがあり、いくつかの事業化の可能性について、詳細に検討を加えているところである。