◆◆◆ 解説 (2013 年度日本食品工学会研究賞) ◆◆◆

食品の反応・分離操作に関する工学的研究

鍋 谷 浩 志

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所

Study on Reaction and Separation Processes for Food

Hiroshi NABETANI

National Food Research Institute, NARO, 2-1-12 Kan-nondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642 Japan

In efficient production of food with high quality, adoption of appropriate reaction and separation processes and their optimization are always required. Membrane separation technologies such as microfiltration, ultrafiltration and reverse osmosis have many advantages over other separation technologies because they require less energy and no heat treatment. Their application to food industries has been developed successfully in Japan. Recently nano-filtration technology which is a new category of membrane technology placed between reverse osmosis and ultrafiltration is attracting a great deal of attention. In this paper, study on optimization of these membrane separation processes for liquid food will be introduced in the former half of this paper. Biodiesel fuel (fatty acid methyl ester) is a replacement for diesel fuel produced from vegetable oil. In Japan, only used edible oil and by-products from oil refining process can be materials for biodiesel fuel because we need to import most of edible oil from foreign countries. However, these materials can not be converted in to biodiesel fuel with conventional alkaline catalyst method because free fatty acid contained in the materials inactivates the catalyst. A new method which does not require any alkaline catalyst will be introduced and its economical efficiency will be demonstrated in the latter half of this paper.

Keywords: separation, reaction, membrane, biodiesel, optimization

1. 緒 言

食品の加工工程において、分離および反応は、重要な操作であり、高品質の食品を低コストで生産するためには、分離・反応工程の効率化が求められる。本報では、食品加工における分離・反応工程の効率化に向けての工学的な取り組みについて紹介する。

2. 食品加工工程への膜分離技術の適用

2.1 食品産業における膜分離技術の普及を阻害している要因

膜分離技術は、単純には、粒子、分子あるいはイオンサイズでの篩い分けを行うことのできる微細なろ過技術であり、対象とする物質のサイズにより、それぞれ精密ろ過、限外ろ過、逆浸透に分類される。最近では、

限外ろ過と逆浸透との中間に位置するナノろ過も注目されている。通常、処理液を加圧状態で膜面上に流す十字ろ過というろ過形態がとられ、膜を通過できなかった物質が常に膜面上から洗い流される状態が維持される。

膜分離技術は、加熱を伴わない分離技術であることから、消費エネルギーが低く抑えられるばかりではなく、食品の加工に利用した場合には、製品の品質を高く維持することができる。

こうした特長から、膜技術は、食品産業においても、さまざまな分野で応用が検討され、実用化の例も少ない [1, 2]。

しかしながら、膜技術のもつポテンシャルの高さからするとその発展は未だ十分とはいえない。

この主たる原因は、以下のようにまとめることができる。

まず、第 1 に、食品の多成分性に起因する問題である。食品産業において膜分離技術の対象となる溶液は、一般に、多種の溶質成分を含んでいる。しかも、その濃度は他の産業で対象となる溶液に比べて高いのが一般

的である。このため、膜性能を表す指標である透過流束 J_v と溶質に対する阻止率 R_{obs} を理論的に予測することが極めて難しく、装置の設計および操作条件の設定は試行錯誤と経験とに頼らざるを得ない。ここで、透過流束 J_v とは、単位時間、単位膜面積あたりに得られる透過液の量であり、次式で表される。

$$J_v = Q / (A t) \quad (1)$$

ここで、 Q 、 A および t は、それぞれ、ろ過液量、膜面積およびろ過時間を表す。

また、阻止率 R_{obs} は次式で定義される。

$$R_{\text{obs}} = 1 - C_p / C_b \quad (2)$$

ここで、 C_b および C_p は、それぞれ、供給液および透過液での溶質濃度を表し、阻止率 1 というのは、透過液中に溶質が全く出てこない状況を表す。 J_v および R_{obs} は、それぞれ、分離の速度と質とを表す指標となる。

第2に、ファウリングによる膜性能の変化の問題である。液状食品、とくに、タンパク質などの高分子物質を含む溶液を限外ろ過した場合、透過流束は、純水を透過した場合に比較して極めて低くなる。また、溶質に対する阻止率についても、処理する溶液の性状により大きく変化する。こうした膜性能の変化は、限外ろ過法の実用上の最大の問題であり、これを防止することが強く望まれている。膜性能の変化には溶質のファウリングすなわち膜面上への付着や細孔内への目詰まりが大きく関係しているものと考えられているが、その機構に関しては十分な解析が行われておらず、有効な防止策が見いだされていない。

第3に、阻止率を予測し、安定した値に維持することが困難であるために、精度の低い分離技術とみなされがちである点である。限外ろ過を用いた食品の成分分離においては、塩類とタンパク質との分離などが一般的な対象であり、分子量にして一桁以上の差がある場合に用途が限られている。このため、分子量に大きな違いのない物質同士の分離に関しては、クロマトグラフィなどの他の方法に頼らざるを得ない。

第4は、濃縮限界の問題である。逆浸透法による濃縮の基本的な原理は、その名前が表すとおり、浸透圧よりも大きな圧力を加えることにより溶液から水を取り除くことにある。ところが、溶液の浸透圧は濃度とともに増大するため、浸透圧と操作圧力が同等となった時点で濃縮の進行は停止する。通常の逆浸透システムの場合、装置の耐圧が 6~7 MPa 程度であるため、果汁のモデルとして glucose 溶液を考えた場合、浸透圧が操作圧力の上限と同等となる糖濃度 30% 程度にまでしか濃縮できない。実際の果汁を処理した場合においても、糖濃度 30% 程度で、透過流束がゼロになる。このため、蒸発法や凍結濃縮法を用いた場合と同等の濃

度には濃縮を行うことができない。これが、「浸透圧の壁」とよばれる問題点である。

本研究では、高濃度の多成分溶質系における膜性能すなわち透過流束および溶質に対する阻止率を理論的に解析することを可能とし、これを基礎として食品産業における膜技術利用の問題点を解決し、膜分離システムの最適化を図ることを試みた。

理論的解析を試みるにあたっては、ファウリングと浸透圧との影響とくに着目して検討を行った。すなわち、これまで低濃度の単一溶質系に対して適用されてきた濃度分極式 [3] と不可逆過程の熱力学に基づく膜の輸送方程式 [4] を高濃度の多成分溶質系に拡張して用いることにより、液状食品の膜処理における浸透圧の影響を定量的に評価するとともに、ファウリングの影響を考慮することによって、膜透過現象を理論的に表現することを試みた。さらに、得られた理論をもとに、食品用膜分離システムの設計・最適化を試みた。

2.2 濃度分極式 [3] と膜の輸送方程式 [4]

本研究で用いた膜分離の基礎理論について簡単に解説する。

膜分離における物質移動を解析する際には、膜近傍での物質移動と膜の内部での物質移動とを考慮する必要がある。

先に述べたとおり、通常の膜分離においては、膜を透過できなかった物質が膜面上に堆積することを回避するために、膜表面と平行に供給液を流す十字流ろ過というろ過形態がとられる。しかしながら、膜面上に蓄積した物質を完全に洗い去ることはできない。このため、膜面の近傍には、拡散でしか物質が移動しない濃度分極層とよばれる境界層が形成され、膜面での溶質濃度 C_m は、供給液本体での溶質濃度 C_b よりも高くなる（濃度分極現象, Fig. 1）。すなわち、膜は C_m に相当する濃度の液を対象として分離を行っていること

Fig. 1 Concentration polarization, schematic.

になる。膜近傍での物質収支から、透過流束 J_v 、膜面濃度 C_m 、供給液濃度 C_b 、そして透過液濃度 C_p の関係を理論的に表現したのが式 (3) (濃度分極式) である [3]。

$$(C_m - C_p) / (C_b - C_p) = \exp(J_v / k) \quad (3)$$

ここで、 k は物質移動係数とよばれる値である。

一方、膜内部での物質移動を表現するものとしては、不可逆過程の熱力学に基づく現象論方程式から導かれる膜の輸送方程式 [4] (式 (4)–(6)) が用いられる。

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \Pi) \quad (4)$$

$$R = (1 - F) \sigma / (1 - \sigma F) \quad (5)$$

$$F = \exp\{-J_v (1 - \sigma) / P\} \quad (6)$$

ここで、 σ 、 P および L_p は、それぞれ、溶質反射係数、溶質透過係数および純水透過係数であり、 ΔP と $\Delta \Pi$ は、それぞれ、膜の両側での圧力差と浸透圧差とを表す。また、 R は真の阻止率とよばれるもので、膜面濃度 C_m と透過液濃度 C_p を用いて次式で定義される。

$$R = 1 - C_p / C_m \quad (7)$$

すなわち、膜の輸送方程式により、 C_m 、 C_p および J_v の関係が与えられる。

膜特性として、 σ 、 P および L_p が既知であり、膜近傍での k を見積もることができ、なおかつ、 $\Delta \Pi$ を膜の両側における溶質濃度の関数として表現することができれば、濃度分極式と膜の輸送方程式とを連立して解くことにより、 J_v および R_{obs} を推算することができる。しかも、この際、フィッティングパラメータを用

いる必要はない。

本研究では、これまで低濃度の単一溶質系に対して適用されてきた濃度分極式と膜の輸送方程式を高濃度の多成分溶質系に拡張して用いることを解析の基盤とした。

2.3 研究の構成

本研究の構成を Fig. 2 に示す。

まず、濃度分極式および膜の輸送方程式を高濃度の多成分溶質系に適用するための基盤作りを行った。

その後、限外ろ過、逆浸透およびナノろ過について、モデル系を対象として、濃度分極式と膜の輸送方程式に基づく解析を適用することの妥当性を検証するとともに、実液系における検証も行った。さらに、これらの成果を踏まえて、食品用膜分離プロセスの最適化を試みた。

2.4 「濃度分極式」適用の基盤作り

濃度分極式を用いた解析にあたっては、物質移動係数 k を正確に見積もる必要がある。

物質移動係数の推算にはいくつかの方法があるが、最も簡単なものは、物質移動に関する相関式を用いる方法である。膜モジュール内の流れが層流の場合にはレベックの相関式 [5] (式 (8)) が、乱流の場合にはダイスラーの相関式 [6] (式 (9)) が、一般的に用いられる。

$$N_{Sh} = 1.62 (N_{Re} \cdot N_{Sc} \cdot d_h / L)^{1/3} \quad (8)$$

$$N_{Sh} = 0.023 N_{Re}^{0.875} N_{Sc}^{0.25} \quad (9)$$

Fig. 2 Configuration of the research work.

ここで, N_{Re} , N_{Sc} および N_{Sh} は, それぞれ, レイノルズ数 ($=u \cdot d_h \cdot \rho / \mu$), シュミット数 ($=\mu / (D \cdot \rho)$) およびシャーウッド数 ($=k \cdot d_h / D$) であり, D , μ , ρ , u および L は, それぞれ, 拡散係数, 溶液の粘度, 溶液の密度, モジュール内での溶液の流速および膜長さを表す.

これらの相関式を用いるためには, 溶液物性として密度, 粘度そして溶質拡散係数が必要となる. そこで, 物質移動に関する相関式を用いて, 高濃度の多成分溶質系における物質移動係数を推算することを可能とするため, 単糖, 二糖, 多糖, タンパク質, 有機酸などの水溶液に関して溶液物性 (粘度, 密度および溶質拡散係数) の濃度依存性を測定・調査し定式化するとともに, 混合溶液での溶液物性を推算するための手法を考案した [7-9].

2.5 「膜の輸送方程式」適用の基盤作り

膜の輸送方程式を高濃度の多成分溶質系に適用するにあたっては, その浸透圧が溶質濃度の関数として正確に表現されていなくてはならない.

そこで, 高濃度溶液の浸透圧の測定法の開発と多成分溶質系における浸透圧の定式化を試みた [7-9].

従来からの代表的な浸透圧の測定法として, 静圧法, 補償法および動圧法があげられる. 静圧法は, 最も単純な方法で, 半透膜を介して溶液と溶媒をおいた際の, 平衡状態での液面高さの差を圧力に換算して浸透圧を求めるものである. この方法では, 平衡になるまでに1週間程度の長時間を要する. また, 液面高さの差を浸透圧に換算するため, 測定範囲は極めて低い圧力に制限される. 補償法は, 溶液側に圧力を加えて平衡となる圧力を見つけ出す方法で, 静圧法よりも短時間で浸透圧を測定できるが, それでも1日程度の時間を要する. しかも, その間, 常に液面高さを観察して圧力を調整する必要がある. 動圧法は, 半透膜を介しての溶媒の移動速度を, 種々の圧力下で測定し, 移動速度がゼロとなる圧力を外挿により求めて溶液の浸透圧とするもので, 短時間で測定を終えることができるが, 大がかりな装置となるために, 大量の試料を必要とする.

動圧法の欠点を補うため, Fig. 3 に示す新たな浸透圧計を開発した [8]. 圧力容器に封入した試料液を窒素で加圧することにより半透膜によるろ過を行い, 動圧法の原理で浸透圧を求めるものである. 半透膜近傍での濃度分極を最小限に抑えるため, 圧力容器内部をマグネチックスターラで攪拌する. また, 試料溶液への窒素の溶解による誤差を防ぐため, 窒素による加圧はダイアフラムを介して行う. この装置の開発により, 測定に必要な試料の量を 300 mL 程度にまで削減するとともに, 測定範囲を 150 気圧程度にまで拡大することができた. また, 測定に必要な時間も 30 分以下 (4~11

点の測定) に抑えることができる.

開発した透過型浸透圧計による測定結果を Figs. 4, 5 に示す [8]. glucose および sucrose での測定結果は, 文献値と良好に一致し, 本装置による測定方法の妥当性が確認できた. glucose, sucrose および raffinose のいずれにおいても, 浸透圧の値は理想溶液を仮定した際に得られる値と異なった. 測定結果を解析した結果, glucose, sucrose, raffinose が, それぞれ 2 個, 4 個, 6 個の水分子と水和して溶液中に存在し, その分だけ自

Fig. 3 Schematic flow diagram of the membrane osmometer developed in this work (permeation type).

Fig. 4 Relationships between solute concentration C and osmotic pressure Π for sucrose and glucose. Lines were calculated using Eqs. (10) and (11).

Fig. 5 Relationships between raffinose concentration C and osmotic pressure Π . Plots are experimental values obtained by the osmometer. Lines were obtained by use of Eq. (12).

由な状態で存在する水分子の数が減っていると仮定することにより、理想溶液での値とのずれを表現できることが明らかとなった。すなわち、それぞれの溶液の浸透圧の濃度依存性は、式(10)–(12)で表現できることが明らかとなった。

$$\Pi_{\text{glu}} = -R T / V_w \ln \{ (100 - C) / M_w - 2 C / M_{\text{glu}} \} / \{ (100 - C) / M_w - C / M_{\text{glu}} \} \quad (10)$$

$$\Pi_{\text{suc}} = -R T / V_w \ln \{ (100 - C) / M_w - 4 C / M_{\text{suc}} \} / \{ (100 - C) / M_w - 3 C / M_{\text{suc}} \} \quad (11)$$

$$\Pi_{\text{af}} = -R T / V_w \ln \{ (100 - C) / M_w - 6 C / M_{\text{raf}} \} / \{ (100 - C) / M_w - 5 C / M_{\text{raf}} \} \quad (12)$$

理想溶液での値とのずれの原因が明らかとなれば、これらの成分を含む多成分溶質系での浸透圧も各成分の濃度の関数として表現することができる。

静圧法および補償法における欠点を補う方法として、Fig. 6 に示す平衡型浸透圧計を開発した [7]。静圧法に

おいて測定に多大の時間がかかるのは、溶媒が溶液側にある程度進入し、半透膜の近傍で溶液の希釈が起こり、溶液室内での濃度が拡散で均一になるのを待たなくてはならないからである。補償法では、溶媒の移動はある程度抑えられるが、常時圧力の調整を行わなくてはならず、多大の労力を要する。そこで、溶液室を完全に密封し、溶液室内に圧力センサを設けた。また、溶液室の容積変化をなくすために、半透膜を硬質の多孔質版でサポートした。試料をセットした後は放置しておくだけでよく、5~6時間程度で測定が終了する。

開発した平衡型浸透圧計により測定したデキストラン T70 の浸透圧の濃度依存性を補償法による測定値とともに Fig. 7 に示す [7]。両者は、良好に一致しており、

Fig. 6 Another membrane osmometer developed in this work (equilibrium type).

$$\Pi_{\text{T70}} = 1.14 \times 10^3 C + 10.9 C^3$$

$$\Pi_{\text{ova}} = 3.55 \times 10^3 C + 8.34 C^3$$

Fig. 7 Relationships between solute concentration C and osmotic pressure Π (Dextran T70, ovalbumin). Plots are experimental values obtained by the osmometer.

本方法の妥当性が確認できた。平衡型浸透圧計を用いて、卵白アルブミンなどの各種の高分子物質の浸透圧を測定し、その濃度依存性を定式化した (Fig. 7)。一般的に、高分子物質の浸透圧は、理想溶液での値に比較して極めて大きくなり、高濃度領域では指数関数的に増大して、限外ろ過におけるろ過圧力に匹敵することがわかる。

ここで開発した2種類の浸透圧計は、いずれも製品化され販売された。

2.6 逆浸透法による液状食品の濃縮への適用

ここまでの検討で、濃度分極式と膜の輸送方程式を高濃度の多成分溶質系に適用するための基礎ができた。

そこで、これらの基礎理論を、まず、逆浸透法による液状食品の濃縮に適用してみた。

2.6.1 単糖・二糖および有機酸を含む系の逆浸透濃縮における膜性能の推算

逆浸透法においては、全ての溶質が膜によって阻止されるため、透過液濃度を0とみなすことができ、濃度分極式と膜の輸送方程式は、それぞれ式 (13)、式 (14) のように書くことができる。

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \Pi) \doteq L_p \cdot \{\Delta P - \Pi(C_m)\} \quad (13)$$

$$J_v = k \ln\{(C_m - C_p)/(C_b - C_p)\} \doteq k \ln(C_m/C_b) \quad (14)$$

ここで、 L_p は膜特性である純水透過係数であり、純水を透過した際の透過流束 J_w をろ過圧力 ΔP で割ることにより求められる (式 (15))。

$$L_p = J_w / \Delta P \quad (15)$$

物質移動係数 k が既知の場合、式 (13) と式 (14) とを連立して解くことにより、透過流束 J_v を算出することができる。

また、2成分溶質系 (glucose と sucrose を含む系) では、式 (16)、(17) および (18) を連立して解くことにより、透過流束 J_v を算出することができる。

$$J_v = L_p \cdot \{\Delta P - \Pi_{\text{mix}}(C_{m,g}, C_{m,s})\} \quad (16)$$

$$J_v = k_{g \text{ in mix}} \ln(C_{m,g}/C_{b,g}) \quad (17)$$

$$J_v = k_{s \text{ in mix}} \ln(C_{m,s}/C_{b,s}) \quad (18)$$

こうして得られた透過流束の推算値を、実際の逆浸透処理における実験値と比較した。Figs. 8-10 に、それぞれ、glucose 溶液、sucrose 溶液および両者を含む溶液におけるろ過圧力と透過流束の関係を示す。実験値と推算値とが良好に一致していることがわかる [9]。

そこで、次に、glucose と sucrose を含む2成分溶質系の回分濃縮過程における供給液濃度と積算透過流量の経時変化を推算してみたが、やはり、実験値と推算

値は良好に一致し、提案した解析手法の妥当性が確認できた。さらに、クエン酸を加えて3成分溶質系でも

Fig. 8 Relationships between ΔP and J_v (glucose).

Fig. 9 Relationships between ΔP and J_v (sucrose).

Fig. 10 Relationships between ΔP and J_v (binary solute solution consisting of glucose and sucrose).

妥当性の確認を行った。

2.6.2 果汁の逆浸透濃縮におけるシステム性能の推算

さらに、実液として清澄化した温州ミカン果汁を対象とした検証も行い、この解析手法が高濃度の多成分系である果汁に対しても適用でき、果汁の成分組成だけから逆浸透濃縮プロセスの性能を良好に推算できることを明らかにした。

2.7 高分子物質の限外ろ過への適用

次に、濃度分極式と膜の輸送方程式とを高分子物質の限外ろ過に適用することを試みた。

2.7.1 タンパク質溶液の限外ろ過における透過流束の推算

限外ろ過法においては、対象となる溶質が高分子物質であることから浸透圧の影響は小さいと考えられ、膜性能の解析にはゲル分極モデル [10, 11] が主に用いられてきた。これは、濃度分極現象の結果、膜面上で溶質が高濃度に濃縮されてゲルを形成し、このゲルが透過抵抗となって、透過流束が低下すると考えるモデルである。しかし、前述の高分子溶液の浸透圧の測定結果が示すように、高分子溶液といえども高濃度領域においてはその浸透圧は指数関数的に増大し、限外ろ過における操作圧力に匹敵することが知られてきた [12]。そこで、タンパク質などの高分子溶液の限外ろ過に対しても逆浸透法と同様の浸透圧モデルが適用されるようになってきた [13]。

筆者らも、当初は、卵白アルブミン溶液を対象として、ゲル分極モデルを用いた解析を試みてみたが、多くの矛盾が生じる上に、「ゲル層濃度」という根拠の不明確なフィッティングパラメータを設定しなくてはならないという不便さははらんでいた。そこで、卵白アルブミン溶液の限外ろ過に対して浸透圧モデルを適用してみた。モデルの形は逆浸透の場合と同様である (式 (13) - (15))。ただし、先にも示したとおり、卵白アルブミン溶液の浸透圧は、高濃度域では指数関数的に増大する (式 (19))。

$$\Pi(C) = A_1 C + A_2 C^2 + A_3 C^3 \quad (19)$$

卵白アルブミン溶液の限外ろ過におけるろ過圧力と透過流束との関係を、浸透圧モデルによる推算値とともに、Fig. 11 に示す [7]。ポリオレフィンやポリスルホン素材とした膜については、実験値と推算値がほぼ一致したが、ポリアクリロニトリル素材とする膜については、実験値が推算値を大きく下回った。

ポリアクリロニトリル素材とする膜で、実験値と推算値とが一致しなかった理由として、溶質吸着による膜性能の変化を考慮していないことが考えられた。実際に、限外ろ過膜を卵白アルブミン溶液に浸しておくだけで、膜の透水性が大きく低下するという現象が

観察された。そこで、溶質吸着による膜抵抗の増大を考慮したモデル (浸透圧-吸着抵抗モデル [7]) を提案した。浸透圧-吸着抵抗モデルでは、透過流束は式 (20) - (21) で表現される。

$$J_v = L_p' \cdot \{\Delta P - \Pi(C_m)\} \quad (20)$$

$$J_v = k \ln(C_m/C_b) \quad (21)$$

ここで、 L_p' は、溶質吸着後の純水透過係数であり、溶質の吸着した膜 (すなわち、溶液に浸しておいた膜) における純水透過流束から求められる (式 (22))。

$$L_p' = J_w / \Delta P \quad (22)$$

浸透圧-吸着抵抗モデルによる透過流束の推算結果を Fig. 12 に示す。全ての膜において実験値と推算値とは良好に一致し、このモデルの妥当性が確認された。

Fig. 11 Relationships between ΔP and J_v during ultrafiltration of ovalbumin solution. Plots are experimental values. Lines are values predicted by the osmotic pressure model.

Fig. 12 Relationships between ΔP and J_v during ultrafiltration of ovalbumin solution. Plots are experimental values. Lines values predicted by the osmotic pressure and solute adsorption model.

浸透圧-吸着抵抗モデルで卵白アルブミン溶液の限外ろ過における透過流束を良好に推算できるようになったが、このモデルが広く受け入れられるためには、いくつかの疑問に答えなくてはならない。

卵白アルブミンを限外ろ過した後の膜面上には、ゲル状の付着物が観察されることから、透過流束の挙動を規定するのはゲル層の透過抵抗であると考えられ、古くからゲル分極モデルを用いた解析がなされてきた。また、ゲル層が、卵白アルブミン自身 [14] やビタミン B₁₂ [15] などのより小さな物質に対する阻止性能を有することも知られており、卵白アルブミンにより形成されるゲル層の限外ろ過膜としての利用や分画性能の解析に関する研究も数多くなされてきた。ところが、本研究により、卵白アルブミンの限外ろ過における透過流束を規定する要因は、膜面上における浸透圧の上昇と溶質吸着による膜透過抵抗の増大であり、ゲル層の透過抵抗は無視できることが示された。実際に、ろ過後の膜とタンパク溶液に浸した膜の透過抵抗を測定したところ同等の値を示した。こうなると、「ゲル層」とはいったい何なのかという疑問に答えなくてはならない。

この疑問に答えるため、卵白アルブミン粉末を水に溶いた液を精密ろ過膜でろ過してみた [16]。すると、卵白アルブミンは透過せず、その際の透過流束は、浸透圧-吸着抵抗モデルによる推算値と一致した。また、ろ過後の膜面上には、ゲル状の付着物が観察された。このことから、ゲル状の付着物は、水に対する透過抵抗とはならないが、卵白アルブミン自身に対する阻止性能を有することがわかる。

次に、卵白アルブミン粉末を水に溶いた液を遠心分離処理した後に、精密ろ過膜でろ過してみた。すると、卵白アルブミンは膜を透過し、その際の透過流束は未処理の液を用いた際の数十倍の値となった。また、ろ過後の膜面上には、ゲル状の付着物は観察されなかった。この結果から、ゲル状の付着物は、変性タンパク質の凝集物が膜面上に堆積したものであるということが明らかになった。

2.7.2 チーズホエーの限外ろ過処理における透過流束の推算 [17]

浸透圧-吸着抵抗モデルの妥当性を実液系で検証するため、チーズホエーの限外ろ過における透過流束の推算を試みた [17]。結果を Fig. 13 に示すが、推算値と実験値は良好に一致している。

チーズホエーの限外ろ過は、食品関連で最も多くの限外ろ過膜が使われている分野の1つであることから、本解析手法の適用の範囲はある程度広いものとする。

2.8 ナノろ過膜の性能の解析に関する検討

続いて、ナノろ過膜の性能の解析に関する検討を紹介する。ここまでの解析では、溶質の全てが膜によ

て阻止される場合を対象としていたが、ここでは、溶質の一部が膜を透過する場合を対象とする。

逆浸透膜、限外ろ過膜ともに、1960 年頃から工業的な利用が始まり、逆浸透法については、海水の淡水化分野での利用が主に検討され、一段操作での海水の淡水化を目指した逆浸透膜の高阻止率化が進行した。一方で、半導体用の超純水の製造にも適用されるようになり、塩類に対しての阻止率は多少低くても、透水性の高い（低圧で多くの超純水を得ることができる）逆浸透膜が求められるようになり、塩阻止率が 95% 以下の低阻止率化も進行した。ちょうど逆浸透膜と限外ろ過膜の中間の性能を得ることを目的としており、ナノろ過膜とよばれる。分画分子量にして 200 から 1000 程度の膜であり、通常 1 MPa 以下の圧力で使用される。

食品においては、うま味の因子であるアミノ酸や核酸、甘味の因子である単糖類や二糖類、さらに色合いを決定する着色物質などの分子量が、ナノろ過膜で分離できる範囲にあるため、ナノろ過膜の応用が注目されている [1, 2]。

すでに、牛乳およびホエーの脱塩、アミノ酸調味液の脱色、醤油の脱色などに応用が試みられている。

ここでは、濃度分極式と膜の輸送方程式に基づく理論的な解析をナノろ過に適用することにより、膜分離特性を推算することを試みた。

2.8.1 ナノろ過膜を用いた単糖と二糖との分離における膜性能の推算

モデル系として単糖である glucose と二糖である sucrose とを含む 2 成分溶質系を対象とし、高濃度の 2 成分溶質系における分離性能を濃度分極式と膜の輸送方

Fig. 13 Prediction of J_v during ultrafiltration of cheese whey. Lines were obtained by use of osmotic pressure and solute adsorption model.

- 程式により表現することを試みた [18]. 解析にあたって、
- ①個々の溶質に対する膜の反射係数 σ_i は溶液濃度によらず一定であり、他の溶質の存在の影響を受けない.
 - ②個々の溶質の透過係数 P_i も溶液濃度によらず一定であり、他の溶質の存在の影響を受けない.
 - ③透過流束 J_v は、透過液の粘度 μ_p に反比例する.
 - ④ J_v は、個々の溶質に起因する膜の両側での浸透圧差 $\Delta\Pi_i$ に σ_i をかけたものの和と操作圧力 ΔP との差に比例する.
 - ⑤個々の溶質について濃度分極式が成り立つ.
- との仮定を適用した.

これらの仮定を適用することにより、glucose と sucrose とを含む 2 成分溶質系のナノろ過時の分離特性は、式 (23)–(28) で表現できる.

$$J_v = L_p \cdot (\mu_w / \mu_p) \{ (\Delta P - \sum (\sigma_i \cdot \Delta \Pi_i)) \} \quad (23)$$

$$R_i = (1 - F_i) \sigma_i / (1 - \sigma_i \cdot F_i) \quad (24)$$

$$F_i = \exp\{-J_v (1 - \sigma_i) / P_i\} \quad (25)$$

$$J_v = k_{i, \text{in mix}} \cdot \ln[(C_{m,i} - C_{p,i}) / (C_{b,i} - C_{p,i})] \quad (26)$$

$$R_{\text{obs}, i} = 1 - C_{p,i} / C_{m,i} \quad (27)$$

$$R_i = 1 - C_{p,i} / C_{b,i} \quad (28)$$

i : g(glucose) or s(sucrose)

すなわち、膜特性として、各溶質に対する反射係数 σ_i と溶質透過係数 P_i 、そして純水透過係数 L_p が既知であれば、これらの式を連立して解くことにより、各溶質に対する阻止率 $R_{\text{obs}, i}$ と透過流束 J_v を求めることができる.

高濃度 2 成分溶質系の全循環ろ過における $R_{\text{obs}, i}$ および J_v の ΔP に対する依存性を Fig. 14 に示す. 図中の曲線は、濃度分極式と膜の輸送方程式による推算値であり、プロットは実験値である. 両者は、良好に一致しており、提案した解析手法の妥当性が確認された.

膜分離技術を用いて高分子成分と低分子成分との混合液から低分子成分を除去する際には、通常、定容ダイアフィルトレーションとよばれるろ過形態が用いられる. これは、低分子成分を含む透過液を系外に取り出すとともに、透過液と同じ量の溶媒を供給液タンクに補うことにより、原料液から、低分子成分だけを洗い流す方法である. この方法を用いて glucose と sucrose とを含む 2 成分溶質溶液から glucose の除去を行った際の、各成分の濃度および積算透過液量の経時変化を、濃度分極式と膜の輸送方程式による推算結果とともに Fig. 15 に示す. 定容ダイアフィルトレーションの過程が、提案したモデルにより良好に表現されていることがわかる.

Fig. 14 Dependence of $R_{\text{obs}, i}$ and J_v on ΔP during nanofiltration treatment of highly concentrated binary solute solution consisting of glucose and sucrose. Plots were experimental values and lines were obtained by use of Eqs. (23) – (28).

2.8.2 ナノろ過を用いたオリゴ糖精製プロセスの性能評価

実液系での検証を目的として、大豆オリゴ糖のナノろ過処理へ適用してみたが、推算値と実験値は良好に一致した [19].

さらに、キクイモオリゴ糖の精製工程への適用も試みた [20]. この工程では、抽出液から、限外ろ過で高分子成分を除去した上で、ナノろ過による単糖および二糖の除去を行い、三糖以上のオリゴ糖の精製を行うが、ナノろ過による単糖および二糖の精製工程は、提案したモデルにより良好に表現できた. そこで、実用規模のプロセスの設計を行うとともに、設計した精製プ

Fig. 15 Change in $C_{b, i}$ and V_p with time during nanofiltration treatment of highly concentrated binary solute solution consisting of glucose and sucrose.

ロセスでのコスト計算も行ってみた。その結果、1 kg の精製シロップの製造に要するコストが 130 円程度となり、経済的にも有利なプロセスであることが示された。

2.9 膜分離プロセスの最適化への応用

ここまでの検討の結果、逆浸透、限外ろ過およびナノろ過の全て工程が、濃度分極式と膜の輸送方程式との2つの式の単純な組み合わせで表現できることが確認できた。単純で、誰でも簡単に使える解析手法であるという点が非常に重要であると考える。

続いて、ここまで提案してきた各モデルのさらなる汎用性を確認するため、食品用膜分離プロセスの最適化に応用した例をいくつか紹介する。

2.9.1 果汁用高濃度濃縮システム [21]

先に述べた濃縮限界（浸透圧の壁）の問題を解決するために、従来からの高阻止率逆浸透膜と溶質の一部を透過するナノフィルトレーション膜とを組み合わせる Fig. 16 のようなシステムが提案されている。このシステムの原理は glucose 溶液を例とした場合、次の通りである。まず、水だけを透過する高阻止率逆浸透膜を用いて予備濃縮を行う。この予備濃縮液を、次に、溶質を適度に透過するナノフィルトレーション膜を備えたステージで処理する。ここでの透過液は溶質をある程度含んでいるために濃縮液と透過液との浸透圧差が小さくなり、7.0 MPa 程度の操作圧力であっても、浸透圧が 10.2 MPa となる濃度 40% にまで濃縮を行うことができる。溶質を含む透過液に関しては、予備濃縮工程へ返送する。この原理に基づいて有効膜面積 7.2 平方メートルの装置の製作を行った。

清澄リンゴ果汁を用いて試験を行ったところ、運転開始後 4 時間程度で濃度は目標値（40%）に達し、濃縮液の取り出しを開始することができた。その後は、6 時間以上にわたって、一定の速度で濃縮液を得ること

ができ、安定した状態で連続濃縮処理を行うことができた。また、最高で糖濃度 46.5% までの濃縮を連続で行うことに成功した。

そこで次に、溶質が一部透過する場合の浸透圧モデルにより本装置の性能を理論的に表現することを試みた。果汁中の成分がすべて glucose であると仮定することにより前述のモデルを用いて得られる計算値は、実測値と良好に一致した。本解析手法によりシステムの性能を良好に表現でき、本モデルの妥当性が確認できたことから、次に、本モデルを用いてシステムの最適化計算を試みた。設計の条件としては、果汁中の溶質がすべて glucose であるとし、濃度 10% の原料を毎時 1000 kg 処理して 45% までの連続濃縮を行うこととした。また、操作圧力は 10 MPa とした (Fig. 17)。

高阻止率逆浸透膜 (NTR-7199) の面積を 56.0 m²、ナノろ過膜 (NTR-7450) の面積を 20.5 m² とした場合、

Fig. 17 Schematic flow diagram of a continuous membrane process for highly concentrated fruit juice consisting of reverse osmosis membrane and nanofiltration membrane. One thousand kg of juice whose concentration is 10 wt.% is concentrated up to 40 wt.% continuously in one hour. Operating pressure is 10 MPa.

Fig. 16 Principle of the membrane system for highly concentrated fruit juice.

必要な膜面積が最小となった。得られた最適化システムでの所要動力は3,160 Wであり、これは、1 kgの水を除去するのに14.6 kJのエネルギーが消費されていることになる。そこで、この消費エネルギーを他の濃縮法での値と比較してみた。Table 1には、ここで提案した最適化システムでの消費エネルギーを蒸発法および凍結濃縮法での値とともに示す。膜法や凍結濃縮法では電気エネルギーを使用するため、発電効率を0.4、ポンプあるいは圧縮機の効率を0.7とした場合の値を括弧内に示した。発電効率およびポンプ効率を考慮しても、ここで提案したシステムでの消費エネルギーは蒸発法の8分の1以下となった。また、凍結濃縮法と比較した場合にも5分の1程度であり、極めてエネルギー効率の高いシステムであることがわかる。

2.9.2 ホホバ (Jojoba) 搾油残渣からのタンパク質回収プロセス [22]

ホホバは、米国南西部からメキシコを原産地とする植物で、種子は50～60%の油脂を含む。油脂はC₄₀～C₄₂のワックスエステル（液状）で、化粧品原料として有用である。しかしながら、搾油残渣は25%ものタンパク質を含んでいるが、simmondsin（分子量375）を含んでいるために、家畜飼料として用いることができない。これは、simmondsinを経口で摂取した場合、動物に満腹感を与えて、その食欲を減退させるためである。

搾油残渣中のタンパク質とsimmondsinを別々に回収することができれば、それぞれ化粧品用乳化剤および家畜用の食欲調整剤として利用でき、それぞれを有効に活用できると期待される。

そこで、膜分離技術を用いたホホバ搾油残渣からのタンパク質回収プロセスの最適化を試みた。

タンパク質などの精製においては、限外ろ過法を用いたダイアフィルトレーション処理により低分子物質を除去しタンパク質の純度を高めるとともに、後に続く乾燥工程での負荷を低減するために濃縮も限外ろ過法を用いて行うことが望まれる。この場合、ダイアフィルトレーション処理を先に行うか、それとも回分濃縮を先に行うかが問題となる。すなわち、ダイアフィルトレーション処理を先に行えば、透過流束は大きな

るが、大量の液を処理しなくてはならない。一方、回分濃縮を行った後にダイアフィルトレーション処理を行えば、少量の液の処理で済むが、透過流束は小さくなる。そこで、ダイアフィルトレーション処理による低分子成分除去工程と高分子成分濃縮工程の組み合わせの最適化を試みた。

一般的に、限外ろ過時の透過流束は溶液中の高分子物質（この場合はタンパク質）の濃度に依存し、低分子物質の濃度には依存しない。また、このときの関係は式(29)により近似できる（浸透圧支配であっても、ゲル層支配であっても）。

$$J_v = k \ln(C_{lim}/C_b) \quad (29)$$

このような場合、まず、供給液中の高分子物質の濃度が(C_{lim}/e)になるまで、回分濃縮を行い、ついでダイアフィルトレーション処理を行う (Fig. 18)。その後、再び回分濃縮を行って所定の濃度にまで高分子物質の濃度を高める。こうすることにより、処理に要する時間を最短にすることができることを理論的に明らかにし、実用規模での膜分離システムを設計した。

2.9.3 廃鶏屠体からの抗酸化ジペプチドの分離・精製・濃縮プロセス [23]

日本においては、肉質が劣るとの理由から卵を産まなくなった鶏、すなわち廃鶏が年間15万トン廃棄されている。しかしながら、鶏肉は、抗酸化性を示すジペプチド（アンセリン・カルノシン）を高濃度に含有している。アンセリンおよびカルノシンとはβ-アラニンとL-ヒスチジンが結合したジペプチドである。これらは、総称してヒスチジン含有ジペプチドとよばれており、筋肉や脳などのエネルギー消費が活発な組織に多く含まれている。アンセリン・カルノシンには、生体pH平衡能、金属キレート作用、そして抗酸化作用があると考えられ、酸素消費の高い脳や激しい運動を行なう筋肉の組織を保護する作用や抗疲労作用、必須微量元素の運搬作用など、重要な生理機能をもつものと考

Fig. 18 Optimum combination of removal of small molecules by use of diafiltration and concentration of large molecules.

Table 1 Energy required to remove 1 kg of water from glucose solution to concentrate it from 10 wt.% to 45 wt.%. (unit: kJ)

Proposed system	14.6 (52.1)
Evaporation	
Single effect	2,300
Triple effect	700
Multi effect+MVR	460
Freeze concentration	68.0 (243)

(MVR: Mechanical Vapor Recompression. Values in the parenthesis were calculated by assuming that efficiency of generator was 0.4 and efficiency of pump or compressor was 0.7.)

えられている。

膜分離技術を用いることにより、アンセリン・カルノシンを低コストで分離・精製することができれば、幅広い食品に適用可能な機能性食品素材と成り得るものと期待される。そこで、廃鶏に付加価値を与え、その有効利用を可能とすることを目的として、チキンエキスに含まれるアンセリン・カルノシンを効率的に精製することのできる膜分離プロセスの開発を試みた。

想定したアンセリン・カルノシンの精製フローを Fig. 19 に示す。精製工程としては、2 段階の精製工程を想定した。第 1 段階の精製工程は陽イオン交換体処理であり、タンパク質ならびに酸性および中性アミノ酸を除去する。イオン交換体処理後のチキンエキス中のアンセリン・カルノシンの純度は固形分当り 60-70% で、主要な夾雑物は塩基性物質のクレアチニンとナトリウムイオンである。アンセリン・カルノシンの分子量が 234 であり、クレアチニンの分子量が 113 であることから、第 2 段階の精製工程としてナノろ過プロセスを適用し、アンセリン・カルノシンから低分子成分であるクレアチニンとナトリウムを除去することを想定した。膜分離プロセスの目標としては、アンセリン・カルノシンの純度を 90% 以上、そして、歩留りを 95% 以上と設定した。

ナノろ過処理中のアンセリン・カルノシンの歩留り、純度および透過流束の経時変化を提案したモデルにより推算した結果、実測値と良好に一致し、本モデルによりアンセリン・カルノシンの精製・濃縮の過程を表現できることが明らかとなった。この結果をもとに、廃鶏中抜き屠体 3.6 t より得られるチキンエキスのイオン交換体処理液 (1,000 kg) からアンセリン・カルノシンを歩留まり 95% 以上かつ固形物純度 90% 以上の条件で製造するためのナノろ過処理プロセスを設計した。検討に用いた 13 種のナノろ過膜の中で最も優れた分離特性を示した NFT-50 を用いた場合、1,000 L のイオン交換処理チキンエキスを 1 時間で処理するのに要する

膜面積は 5.3 m² であり、得られるアンセリン・カルノシンは 7.4 kg と計算された。

ナノろ過膜を用いた鶏肉抽出液からのアンセリン・カルノシン精製・濃縮プロセスはすでに実用化されており、いくつかの商品が上市されている。

2.9.4 クランベリー果汁からの安息香酸の分離・精製・濃縮プロセス [24]

最近では、クランベリー果汁からの安息香酸の分離・精製・濃縮プロセスへの膜分離技術の適用を試みている。

クランベリーは北米原産の果樹で、赤く、独特の酸味のある果実を結ぶ。日本では果汁飲料やジャムなどに加工されることが多く、果実に含まれるキナ酸には尿路感染症の予防の効果もあり、機能性食材としても注目されている。また、クランベリーには、キナ酸が変換されて生じる安息香酸が含まれており、この安息香酸を保存料として利用することができないかと考え、エネルギー的に効率のよい膜分離技術の利用を検討している。ポリアミドを素材とするナノろ過膜を用いてクランベリー果汁を処理すると、透過液中に安息香酸が濃縮されて出てくるという興味ある現象が観察されている。現在、その機構の解析を行うとともに、この現象を利用した新たなプロセスの開発に取り組んでいる。

3. 過熱メタノール蒸気法を用いたバイオディーゼル燃料製造技術の開発

3.1 非可食性の脂質からのバイオディーゼル燃料製造への期待

地球温暖化の防止、化石資源の保護といった観点から、バイオマスエネルギーの利用が世界的に推進されている。中でも、軽油代替燃料であるバイオディーゼル燃料は、EU を中心として広く利用が拡大しており、2009 年における生産量は、約 1800 万 kL に達しているとされる [i, ii]。バイオディーゼル燃料の主成分は、脂肪酸メチルエステルであり、通常は、動植物油脂の主成分であるトリグリセリドとメタノールとのエステル交換反応により製造される (Fig. 20)。現在、ヨーロッパにおいては菜種油が、また、米国においては大豆油が、バイオディーゼル燃料の主たる原料として用いられているが、これらはいずれも食用としての利用が可能な油脂である。可食性の脂質資源をバイオディーゼル燃料の原料として用いることは、食料の供給に影響を及ぼし、食料価格の高騰を招く可能性がある。このため、非可食性の脂質を原料として活用することが望まれる。

ここでは、バイオディーゼル燃料の原料として利用が期待される非可食性の脂質資源について概説するとともに、こうした資源を効率的にバイオディーゼル燃料に変換するための技術に関して、筆者らの検討を中心として、その開発の取り組みを紹介する。

Fig. 19 Designed process for purification and concentration of Anserine-Carnosine.

Fig. 20 Production of fatty acid methyl ester (FAME) through alcoholysis reaction of triglyceride with methanol. (a) overall reaction ; (b) three consecutive and reversible reactions (TG: triglyceride, DG: diglyceride, MG: monoglyceride, GL: glycerol) In conventional method, NaOH or KOH are used as catalyst to promote the reaction.

3.2 バイオディーゼル燃料の原料として有望な資源 (非可食性の脂質)

前述のとおり、可食性の油脂をバイオディーゼル燃料の原料として利用することは、多くの問題を引き起こす可能性がある。このため、我が国を含むアジアの国々においては、一度食品として利用した後の食用油 (廃食用油)、油脂の搾油工程から排出される廃液に含まれる脂質、油脂精製工程での副産物 (遊離脂肪酸など) およびジャトロファ (*Jatropha curcas* L.) などの工芸作物から得られる油脂が、バイオディーゼル燃料製造の原料として高い可能性を有しているものと考えられる。

我が国においては、廃食用油を原料としたバイオディーゼル燃料の製造が注目され、京都市などにおいて、実際に活用されている [25]。

インドネシアおよびマレーシアは、それぞれ世界第1位および第2位のパーム油生産量を誇っており、搾油工程から排出される廃液に含まれる脂質や油脂精製工程で排出される副産物だけでもかなりの賦存量になるものと考えられる。とくに、油脂精製工程から排出される遊離脂肪酸の量は、少なくとも原料油の5~10%程度に達するとされる。しかも、これらの脂質は、パーム油工場に集中して存在するため、回収コストがかからないといった特長も有する。さらには、インドネシアやマレーシアにおいては、こうした脂質は、年間を通じてコンスタントに排出され、季節性がないといった特長も有する。このため、バイオディーゼル燃料の原料として活用した場合、バイオディーゼル燃料への変換装置の稼働率を高く維持できるものと考えられる。

ジャトロファは、年間降雨量 400 mm 以下のやせた土地でも生育可能であり、干ばつや害虫にも強いため、インドネシア東部地域などオイルパームの栽培に向か

ない限界地 (マージナルランド) でも生育が可能とされる [26] (Fig. 21)。また、ジャトロファの種子から採取した油には毒性があり非可食性の油脂であるため、パーム油のように食用需要と競合することはない。しかも、ジャトロファの導入は、マージナルランドへの農業の展開を可能とするものであり、こうした地域における社会貢献が期待される。このため、東南アジア、とくにインドネシアにおいて、ジャトロファの増産が検討されている。ジャトロファから得られる粗油を精製することなくそのまま用いることができれば、精製のためのコストを削減することが可能となり、バイオディーゼル燃料の原料としてのポテンシャルはさらに高まるものと考えられる。

上述の非可食性の脂質資源は、いずれもトリグリセリド以外の成分、とくに遊離脂肪酸を高濃度に含有するという共通の特徴を有している。

3.3 既存の変換技術を非可食性の脂質に適用した際の問題点

動植物油脂をバイオディーゼル燃料に変換する技術として実用化されている方法は、トリグリセリドとメタノールのエステル交換反応による脂肪酸メチルエステル生成のみであり、副産物としてグリセリン (Glycerol) が生成する (Fig. 20)。既存の変換技術においては、Fig. 20 の反応を促進させるために、NaOH や KOH などのアルカリ触媒が用いられる (アルカリ触媒法)。

アルカリ触媒法では、60℃程度の比較的温和な温度条件で反応が進行するが、反応後にアルカリ触媒を取り除く精製工程を設ける必要があり、この工程から多くの廃水が排出される。また、アルカリ触媒法では、原料油脂に遊離脂肪酸が含まれていた場合、アルカリ触媒が、遊離脂肪酸と反応して石けんを形成し、触媒としての効果を失ってしまう。このため、遊離脂肪酸を含有する脂質を原料として用いる場合には、前処理

Fig. 21 *Jatropha* plants 6 months after planting (A), fruits (B), seeds (C), and crude oil obtained by screw press (D).

として脱酸工程が必要となるが、この工程が余分なコストを要するとともに、歩留まりを低下させる。

このように、既存の変換技術であるアルカリ触媒法は、非可食性の脂質資源に適した方法とはいえず、アルカリ触媒を用いずにバイオディーゼル燃料を生産できる方法が求められている。

3.4 非可食性の脂質に適したバイオディーゼル燃料製造技術の開発

従来のアルカリ触媒を用いた方法に比較して、アルカリ触媒を用いない方法（無触媒法）は、いくつかの利点を有する。

無触媒法による製造プロセスにおいては、反応後にアルカリ触媒を除去するための精製工程が不要となる。このため、製造プロセス全体の構造が簡略化される。また、副産物であるグリセリンも不純物を含まないため、他の産業で直接利用することが可能となる。この結果、バイオディーゼル燃料製造に要する全体としてのコストが低減される。

さらに、無触媒法を用いた製造プロセスにおいては、トリグリセリドとメタノールとのエステル交換反応 (Fig. 20) だけではなく、遊離脂肪酸とメタノールとの間のエステル化反応 (Fig. 22) によっても脂肪酸メチルエステルが生成する可能性がある。このため、トリグリセリドだけではなく、遊離脂肪酸も脂肪酸メチルエステル（バイオディーゼル燃料）の原料になり得ることから、反応に先駆けて遊離脂肪酸を除去するための脱酸工程が不要となって、バイオディーゼル燃料の製造コストが低減されるとともに、製造プロセス全体としての歩留まりが向上することが期待される。

こうした利点に対する期待から、いくつかのグループが無触媒法を用いたバイオディーゼル燃料製造プロセスの開発に取り組んでいる。

3.4.1 超臨界メタノール法

アルカリ触媒を用いない脂肪酸メチルエステル製造法として、超臨界メタノール法が提案されている [27]。この方法は、触媒を用いる代わりに、メタノールを臨界点（239 °C, 8.09 MPa）以上の高温・高圧にすることで反応性を高めるものである。菜種油 2.0 g を、350 ~ 400 °C, 45 ~ 65 MPa の高温高圧条件下で、メタノールと油のモル比を 42:1 として反応させた場合、240 秒で反応が終了する。また、亜臨界水による油脂の加水分解を組み合わせた二段階超臨界メタノール法 [28] と

Fig. 22 Formation of fatty acid methyl ester through esterification reaction between free fatty acid and methanol.

よばれる方法も提案されている。この方法では、まず亜臨界状態の水を用いてトリグリセリドを加水分解して遊離脂肪酸とグリセリンを得た後に、超臨界メタノール中で遊離脂肪酸とメタノールを反応（エステル化反応）させて脂肪酸メチルエステルを得る。二段階超臨界メタノール法を用いることにより、製品中に含まれるモノグリセリド含量が低下し、製品の品質が向上するとされる。

3.4.2 STING 法

飯嶋ら [29] は、油脂とメタノールと間のエステル交換と油脂の熱分解との同時反応に基づく STING (Simultaneous reaction of Trans-esterification and crackING) 法を提案している。この方法においては、超臨界状態のメタノール中において油脂のエステル交換反応と熱分解反応とが同時に進行し、中鎖脂肪酸からなるトリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリドおよびメチルエステルならびに高級アルコール、低級アルコール、その他炭化水素などが生成する。これらの成分は単一の相を形成し、全体がディーゼル代替燃料として利用される。このため、このプロセスにおいては副産物（グリセリン）は生成せず、プロセス全体としての歩留まりを向上させることができる。また、STING 法により生成した製品は、アルカリ触媒法によるものと比較して粘度と流動点がともに低い。このため、その品質はアルカリ触媒法によるものに比較して高いとされる。さらに、装置の小型化が可能であるといった特長を有する。最近では、トラックの荷台に搭載することのできる可搬装置を用いた実証試験が実施されている。

3.4.3 過熱メタノール蒸気法

超臨界メタノール法や STING 法によるプロセスは、高温・高圧の条件下での操作を必要とするため、これらの方法を用いた際のイニシャルコストは比較的高価なものとなると考えられる。バイオディーゼル燃料の製造コストをさらに低減するための方法として、筆者らは、常圧付近で過熱メタノール蒸気を油脂中に吹き込むことにより脂肪酸メチルエステルを生成する過熱メタノール蒸気法を提案している [30, 31]。Fig. 23 に装置の概略を示す。植物油を満たした反応槽の底部より過熱状態のメタノール蒸気（温度：250–350 °C）を大気圧の条件で供給する。過熱メタノール蒸気の泡が油脂中を浮上する間に、過熱メタノール蒸気と油脂との界面で、Fig. 20 の反応が進行する。生成した脂肪酸メチルエステルとグリセリンは、未反応のメタノール蒸気とともに反応槽から流出し、凝縮器で凝集し、回収される。未反応のメタノール蒸気は、反応器に返送され再利用される。脂肪酸メチルエステルとグリセリンは、静置により二相に分離する。この方法においては、触媒は一切用いられないため、反応後におけるアルカ

Fig. 23 A schematic flow diagram of a reactor based on superheated methanol vapor method.

リ触媒の除去工程が不要となるばかりではなく、常圧付近での反応であるため装置コストを低く抑えることができ、装置の大型化も容易になるものと期待される。

Fig. 24 に、原料油脂に含まれる不純物が過熱メタノール蒸気法における反応に及ぼす影響について検討を行った結果を示す。非可食性の脂質資源である廃食用油を原料とした場合、ジグリセリド、モノグリセリド、遊離脂肪酸といった成分が原料中に含まれる可能性がある。Fig. 24 は、それぞれの成分が、過熱メタノール蒸気法における脂肪酸メチルエステルの流出速度に及ぼす影響を示したものである。この結果から、過熱メタノール蒸気法においては、トリグリセリドだけではなく、遊離脂肪酸からも脂肪酸メチルエステルが生成

することが明らかとなっている。その際の、脂肪酸メチルエステルの生成速度は、トリグリセリド、すなわち、新油に比較して数倍程度大きなものとなった。また、遊離脂肪酸が少し加わることにより、トリグリセリドからの脂肪酸メチルエステルの生成が促進されることも明らかとなった。この結果は、過熱メタノール蒸気法が、遊離脂肪酸を高濃度を含む廃食用油などの原料に適した方法であるということを示している。すなわち、従来法であるアルカリ触媒法においては、遊離脂肪酸が、アルカリ触媒と結合して石けんを形成し、アルカリ触媒の効果を低下させ、エステル交換反応を阻害する。このため、遊離脂肪酸を含む脂質を原料とする場合には、反応の前に遊離脂肪酸を取り除く必要がある。これに対して、過熱メタノール蒸気法においては、遊離脂肪酸が、脂肪酸メチルエステルの原料となるばかりではなく、トリグリセリドからの脂肪酸メチルエステルの生成を助ける。このため、廃食用油などの遊離脂肪酸を含む原料に適用した場合には、反応に先駆けての前処理（脱酸工程）が要らなくなり、製造コストが低減されるばかりではなく、製品の歩留まりが向上すると期待される。実際に、廃食用油を用いた反応においても、脂肪酸メチルエステルの流出速度が、新油に比較して、大きくなっていることが、Fig. 24 の結果からわかる。すなわち、遊離脂肪酸を高濃度を含む廃食用油などを過熱メタノール蒸気法で処理すると、エステル交換反応 (Fig. 20) とエステル化反応 (Fig.

Fig. 24 Effects of impurities contained in material oils on outflow rate of fatty acid methyl ester (FAME) from a reactor based on the superheated methanol vapor bubble method (TG: triglyceride. DG: diglyceride. MG: monoglyceride. FFA: free fatty acid.)

22) との 2 つの反応により、脂肪酸メチルエステル（バイオディーゼル燃料）が生成する。しかも、遊離脂肪酸はエステル交換反応（Fig. 20）を促進する効果を有しており [32]、過熱メタノール蒸気法が、遊離脂肪酸を高濃度に含む非可食性脂質からのバイオディーゼル燃料生産に適した方法であることが示された。

アルカリ触媒法と過熱メタノール蒸気法の工程を比較して Fig. 25 に示す。過熱メタノール蒸気法では、前処理工程と水洗工程が不要となる。このため、アルカリ触媒法に比べて、安くバイオディーゼル燃料を作ることが可能となる。また、水洗工程がなくなることで廃水が発生しなくなり、環境への負荷が低減される。さらに、過熱メタノール蒸気法で生じるグリセリンは、アルカリ触媒法によるものとは異なり、不純物をほとんど含んでいない。このため、副産物であるグリセリンをいろいろな用途で有効利用することができる。

1 日当たり 400 L の脂肪酸メチルエステルを生産できる規模の実証プラントを建設し、実用化に向けての検討を行っている（Fig. 26）。実証プラントを用いた製造実験で明らかになったエネルギー消費量を基に、6000 kL/ 年規模の事業プラントを想定し製造コストを試算した結果、本法では 45 円 / L 以下（人件費、減価償却費を含む）でバイオディーゼル燃料を製造することが可能であり、従来法（アルカリ触媒法）と比較して製造コストを 20 円以上削減できる可能性が示されている（Table 2）。

Fig. 26 Demonstration plant based on the superheated methanol vapor bubble method (design productivity: 400 L/d).

4. 結 言

以上、膜性能へのファウリング成分と浸透圧との影響を定量的に評価し、膜分離に関する基礎的理論の食品への適用を可能とすることにより、食品用膜分離システムの最適化を試みた。また、アルカリ触媒を用いずに、植物油脂を脂肪酸メチルエステルに変換する方法を開発し、廃食用油や油脂の精製工程から排出される副産物である遊離脂肪酸といった非可食性の脂質資源を軽油代替燃料として用いることを可能とした。

近年、資源の有効利用の観点から、農産物のすべての部分（成分）をそれぞれ特性に応じて有効に活用す

Fig. 25 Processes with alkaline catalyst method and superheated methanol vapor method.

Table 2 Estimated cost for production of biodiesel fuel

		Demonstration Plant	Practical Scale Plant (6000 kL/y)		Alkaline Catalyst Method
		(146 kL/y)	Basic Case	Combination with an incineration facility	(1500 kL/y)
Depreciation Cost	[yen/kg]	39.2	8.6	8.6	36.1
Cost of Repairing	[yen/kg]	0.9	0.2	0.2	0.8
Labor Cost	[yen/kg]	313.9	7.3	–	7.3
Methanol Cost	[yen/kg]	18.0	10	10.0	25.2
Energy Cost (heat)	[yen/kg]	82.7	13.6	–	1.2
Energy Cost (electricity)	[yen/kg]	28.9	9.7	6.4	1.5
Cost of Catalyst	[yen/kg]	–	–	–	4.1
Total	[yen/kg]	483.6	49.5	28.5	76.1
	[yen/L]	396.5	40.6	23.4	62.5

ることがこれまで以上に強く求められており、成分の変性を最小限に抑えて省エネルギー的に分離・精製を行うことのできる膜分離技術への期待が高まっている[33–35].

また、食品廃棄物に代表される有機質資源を有効活用するための、効率的な変換技術への期待も高まっている.

ここで紹介した一連の研究の成果が、食品産業における製品品質の向上、加工工程の効率化、さらには資源の有効利用に、少しでも貢献できれば幸いである.

今後とも高品質で安全な食品を効率的に製造し、食料資源・エネルギー資源の有効利用に貢献できる技術の開発に取り組んでいきたいと考える.

謝 辞

本研究を実施するにあたり、ご指導いただいた木村尚史先生（元東京大学教授）、相良泰行先生（東京大学名誉教授）、中尾真一先生（工学院大学教授）、渡辺敦夫先生（元食品総合研究所プロセス工学研究室長）、中嶋光敏先生（筑波大学教授）、大谷敏郎氏（食品総合研究所長）に心から御礼申し上げます。また、本研究に対し有意義なご助言をくださいました林清氏（東洋大学教授）、五十部誠一郎先生（日本大学教授）、荒木徹也先生（東京大学准教授）、山根浩二先生（滋賀県立大学教授）に深く感謝いたします。さらに、共に本研究に携わり、ご協力をいただいた穂原昌司氏（食品総合研究所反応分離工学ユニット長）をはじめとする多くの方々に篤く御礼申し上げます。

引 用 文 献

- 1) A. Watanabe, H. Nabetani; Current status of membrane technology for food processing in Japan, *Maku (Membrane)*, **32**, 190–196 (2007).
- 2) H. Nabetani, S. Hagiwara; Utilization of membrane separation technology in food industry, *Kobunshi High Polymers*, Japan, **57**, 970–973 (2008).
- 3) S. Kimura, S. Sourirajan; Analysis of data in reverse osmosis with porous cellulose acetate membranes used. *AIChE J.*, **13**, 497–503 (1967).
- 4) O. Kedem, A. Katchalsky; Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes, *Biochem. Biophys. Acta.*, **27**, 229–246 (1958).
- 5) W. Blatt, A. F. Dravid, A. S. Michaels, L. Nelsen, Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences, and control techniques. in “*Membrane Science and Technology*”, J. E. Flinn ed., Plenum Press, New York, 1970, p. 47.
- 6) S. Nakao, T. Nomura, S. Kimura; Characteristics of macromolecular gel layer formed on ultrafiltration tubular membrane. *AIChE J.*, **25**, 615–622 (1979).
- 7) H. Nabetani, M. Nakajima, A. Watanabe, S. Nakao, S. Kimura; Effects of pressure and adsorption on ultrafiltration of ovalbumin. *AIChE J.*, **36**, 907–915 (1990).
- 8) H. Nabetani, M. Nakajima, A. Watanabe, S. Ikeda, S. Nakao, S. Kimura; Development of a new type of membrane osmometer. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **25**, 269–274 (1992).
- 9) H. Nabetani, M. Nakajima, A. Watanabe, S. Nakao, S. Kimura; Prediction of the flux for the reverse osmosis of a solution containing sucrose and glucose, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **25**, 575–580 (1992).
- 10) R. W. Baker, H. Strathmann; Ultrafiltration of macromolecular solutions with high-flux membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1197–1214 (1970).
- 11) M. C. Porter; Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration. *Ind. Eng. Chem. Product Research Develop.*, **11**, 234–248 (1972).

- 12) V. L. Vilker, C. K. Colton, K. A. Smith; The osmotic pressure of concentrated protein solutions: Effect of concentration and pH in saline solutions of bovine serum albumin. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **79**, 548-566 (1981).
- 13) J. G. Wijmans, S. Nakao, J. W. A. Van Den Berg, F. R. Troelstra, C. A. Smolders; Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layers in ultrafiltration. *J. Membrane Sci.*, **22**, 117-135 (1985).
- 14) T. Ohtani, A. Watanabe, C. Hoshino, S. Kimura; Application of dynamic membrane to ultra filtration, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **11**, 140-146 (1985).
- 15) S. Nakao, S. Yumoto, S. Kimura; Analysis of rejection characteristics of macromolecular gel layer for low molecular weight solutes in ultrafiltration. *J. Chem. Eng. Jpn*, **15**, 463-468 (1982).
- 16) H. Nabetani, M. Nakajima, S. Hagiwara, A. Watanabe, S. Nakao, S. Kimura; Solute adsorption and gel layer formation during ultrafiltration of ovalbumin, *Food Science and Technology Research*, **15**, 225-232 (2009).
- 17) M. Koutake, I. Mtsuno, H. Nabetani, M. Nakajima, A. Watanabe; Osmotic pressure model of membrane fouling applied to the ultrafiltration of whey; *J Food Engineering*, **18**, 313-334 (1993).
- 18) H. Nabetani; Study on characteristics of membrane separation system for food processing, *Maku (Membrane)*, **23**, 294-299 (1998).
- 19) Y. Matsubara, K. Iwasaki, M. Nakajima, H. Nabetani, S. Nakao; Recovery of oligosaccharides from steamed soybean waste water in tofu processing by reverse osmosis and nanofiltration membranes; *Biosci Biotech Biochem*, **60**, 421-428 (1996).
- 20) O. Takahata, H. Nabetani, M. Nakajima; Development of membrane purification process for oligosaccharide extracted from Jerusalem artichoke, the 44th annual meeting of the Japan Society for Food Science and Technology, p.30 (1997).
- 21) H. Nabetani; Development of a membrane system for highly concentrated fruit juice, *Maku (Membrane)*, **21**, p.102-108 (1996).
- 22) H. Nabetani, T. P. Abbott, R. Kleiman; Optimal Separation of Jojoba Protein Using Membrane Processes, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **34**, 1779-1788 (1995).
- 23) H. Nabetani, S. Hagiwara, N. Yanai, S. Shiotani, J. Baljinnayam, M. Nakajima; Utilization of membrane separation technology for purification and concentration of anserine and carnosine extracted from chicken meat, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology (CRC Press)*, pp. 305-316, 2009.
- 24) D. Q. Lai, N. Tagashira, S. Hagiwara, M. Nakajima, T. Kimura, H. Nabetani; Application of nanofiltration to recover benzoic acid from cranberry juice. *Food Sci. Technol. Res.*, **18**, 7-15 (2012).
- 25) "Biodiesel Fuel - current status and future prospective -, *Yushi*, **56**, 18-23 (2003).
- 26) R. Yamazaki, H. Nabetani, Y. Sagra, Trend in Palm-based Biodiesel Fuel Research in Malaysia and Indonesia, *Jpn. J. Food Eng.*, **6**, 105-111 (2005).
- 27) S. Saka, D. Kusdiana; Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, **80**, 225-231 (2001).
- 28) D. Kusdiana, S. Saka; Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production, *Applied Bio-chem. Biotechnol.*, **115**, 781-792 (2004).
- 29) W. Iijima; Production of diesel fuel replacement without producing glycerol as bi-product, *Journal of Agricultural Science*, **60**, 512-516 (2005).
- 30) R. Yamazaki, S. Iwamoto, H. Nabetani, K. Osakada, O. Miyawaki, Y. Sagara; Non-catalytic alcoholysis of oils for biodiesel fuel production by a semi-batch process, *Jpn. J. Food Eng.*, **8**, 11-18 (2007).
- 31) Joelianingsih, H. Maeda, S. Hagiwara, H. Nabetani, Y. Sagara, T. H. Soerawidjaya, A. H. Tambunan, K. Abdullah; Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: a kinetic study. *Renewable Energy*, **33**, 1629-1636 (2008).
- 32) Joelianingsih, H. Nabetani, S. Hagiwara, Y. Sagara, T. H. Soerawidjaya, A. H. Tambunan, K. Abdullah; Performance of a bubble column reactor for the non-catalytic methyl esterification of free fatty acids at atmospheric pressure. *J. Chem. Eng. Jpn*, **40**, 780-785 (2007).
- 33) H. Nabetani, S. Kamiya, S. Iwamoto, S. Hagiwara, M. Nakajima; Optimization of Ethanol Concentration Process Using Membrane Separation Technology, *Jpn. J. Food Eng.*, **8**, 1-10 (2007).
- 34) H. Nabetani; Production of Bio-ethanol from rice - concentration process -, *Techno Innovation*, **17**, 36-43 (2007).
- 35) H. Nabetani; Application of membrane separation technology to utilization of biomass, *Maku (Membrane)*, **32**, 179-179 (2007).

引用 URL

- i) Biofuels Platform, <http://www.biofuels-platform.ch/>, (Dec. 13, 2010)
- ii) U. S. National Biodiesel Board, <http://www.biodiesel.org/>, (Dec. 13, 2010)

要 旨

高品質の食品を効率的に生産するためには、目的に適した反応操作、分離操作を選定し、その工程を最適化することが求められる。逆浸透や限外ろ過といった膜分離技術は、消費エネルギーが少ない非加熱処理であるために、他の分離技術と比較して多くの特長を有する。我が国の食品産業においても多くの実用化の例がある。本報では、まず、液状食品の膜分離プロセスの最適化に関する取り組みを紹介する。バイオディー

ゼル燃料（脂肪酸メチルエステル）は、植物油から製造される軽油代替燃料である。我が国の場合、食用油の多くを輸入に頼っており、バイオディーゼル燃料の原料は、廃食用油や油脂の精製工程から排出される副産物（遊離脂肪酸）に程度に限られる。しかしながら、こうした原料を、アルカリ触媒を用いる従来法では処理することができない。後半では、アルカリ触媒を用いないバイオディーゼル燃料製造の開発とその経済性の評価に関する取り組みを紹介する。