◆◆◆ 解説 (2004 年度日本食品工学会産学官連携賞) ◆◆◆

新潟県における膜技術の普及と実用化

渡辺敦夫^{1,†}, 安藤秀喜², 羽田知由², 田村 肇³, 片岡龍磨³

¹ 新潟大学大学院, ² 山崎醸造株式会社, ³ たいまつ食品株式会社

Current Status of Membrane Technology Application and Practical Use in Food Industry in NIIGATA

Atsuo WATANABE^{1,†}, Hideki ANDO², Tomoyosi HANEDA²,
Hajime TAMURA³ and Tatsuma KATAOKA³

¹ Graduate School of Science and Technology, Niigata University, Ikarasi, Niigata 950-2181, Japan,

² Yamasaki Jyozo Co. Ltd., Toei, Ojiya-shi, Niigata 947-0004, Japan,

³ Taimatsu Food Corporation, 1345 Muramatsu-machi, Nakakanbara-gun, Niigata 959-1794, Japan

For more than three decades, membrane technology has drawn keen attention and has been applied to various fields in food industry in Japan. The Research Association of Membrane Technology for Food Industry (MRA), which was established by the Japanese Ministry of Agriculture, Forestry and Fishery in 1982, continued the activity to accelerate the spread of membrane technology for 6 years. In 1989, Membrane Research Circle of Food (MRC) was established by the researchers and technologists in industry-government-academia. Watanabe, one of the present authors, who worked for Ministry of Agriculture, Forestry and Fishery at that time, participated in the activity as an executive committee member of MRA and as a chairperson of MRC, respectively. In 1996, one year after Watanabe moved to Niigata University as a professor of food engineering, Food Engineering Division in Food Research Laboratory in Niigata Prefecture was established. In 1997, when MRC 10th Autumn Workshop was held in Niigata, Membrane Application Research Circle (MARC) for food industry in Niigata was established. The research to apply membrane technology to food industry in Niigata started with collaboration among local companies just after Watanabe's coming to Niigata University. The establishment of MARC accelerated the widespread of knowledge of membrane technology. The research projects in the authors' laboratory and companies were: 1. Establishment of clarification and recycle system for rice washing drainage from packed rice cake manufacturing plant, 2. Establishment of concentration and recycle system for pickles seasoning drainage, 3. Development of squeeze and clarification technology of soy-sauce fermented broth by micro-fiber cloth for direct membrane filtration, 4. Gamma-Amino butyric acid production using clarification with membrane, 5. Sterilized and clarified raw soy-sauce production by ceramic MF membrane. Under present circumstances, the research subjects of No.4 and No.5 came successfully into practical use.

1. は じ め に

食品産業で利用されている膜技術には、圧力を駆動力とするものとして逆浸透 (Reverse Osmosis, RO), ナノ濾過 (Nanofiltration, NF), 限外濾過 (Ultrafiltration, UF) および精密濾過 (Microfiltration, MF), 電位差を駆動力とするものとして電気透析 (Electrodialysis,

ED) がある。これら膜技術の特徴と代表的実用化例を表 1 に示す [1]。NF は、RO と UF の中間領域の分離技術として最近注目を集め、新しい分野への実用化が急速に進められている。膜技術を用いると、加熱することなく、また、相変化を伴わず濃縮や分離・精製・除菌ができるため、加熱による色調・香味の変化および栄養成分・機能性成分の変化がなく、エネルギー消費も少なく済み、食品の高品質化、フレッシュ食品の創造、未利用資源の有効利用、製造工程の効率化がはかれるため、広く利用されている。

本稿では、食品産業界で利用されている膜技術の我

(受付 2006 年 5 月 17 日, 受理 2006 年 5 月 25 日)

〒 950-2181 新潟県新潟市五十嵐 2 の町 8050

† Fax: 025-262-7958, E-mail: watanabe@gs.niigata-u.ac.jp

表 1 各種膜技術の特徴と代表的実用化例

濾過法	分画分子量・ 分離粒径	駆動力・ 操作圧力	用途	代表的実用化例
逆浸透	水（溶媒）の分離	数 100 KPa ～数 MPa	溶媒（主として水）と溶 質との分離	・ トマト等各種ジュースの濃縮 ・ チーズホエイの濃縮 ・ 卵白の濃縮 ・ 海水の淡水化
ナノ濾過	分子量 100 前後～数 1000	数 100 KPa ～数 MPa	分子の大きさおよび荷電 による低分子量成分の分 離	・ チーズホエイの濃縮と脱塩 ・ 醤油の脱色 ・ オリゴ糖の分画 ・ アミノ酸調味液の濃縮と脱塩
限外濾過	分子量数 1000～数 10 万	減圧～数 100 KPa	分子の大きさによる高分 子量成分の分離	・ 各種酵素の精製 ・ 各種ジュースの清澄化 ・ チーズホエイのタンパク濃縮 ・ 加工澱粉の製造 ・ 生酒の製造 ・ 蜂蜜の精製
精密濾過	粒径 0.1～数 μm	減圧～数 100 KPa	微生物、微粒子の分離 エマルションの形成	・ 生ビール・生酒の製造 ・ ミネラル水の除菌 ・ 醤油の除菌・清澄化 ・ 低脂肪マーガリンの製造（エマルション形成）
電気透析	電解質主として塩類	電位差	電解質（塩や酸）の分離	・ 育児用粉乳の製造（牛乳・ホエイからの脱塩） ・ 減塩醤油の製造 ・ 海洋深層水の脱塩・食塩の製造

が国における発展の経緯をふまえて、新潟県での膜技術研究の現状と普及の経緯，さらに実用化の現状について述べる。

2. 膜技術発展の歴史

食品産業において膜技術が注目されるようになったのは，1965 年米国農務省西部研究所から RO の食品産業への応用に関する論文が発表 [2] されてからである。我が国においては，1970 年 4 月に開催された日本食品工業学会（現在の日本食品科学工学会）のシンポジウム [3] の 1 つのテーマとして RO が取り上げられ，その後，（財）食品産業センター（以下，食産センターとする）と農林水産省食品総合研究所（以下，食総研とする）が中心となり産業界および大学などを組み込んだ研究開発が進められてきた。

初期の研究は，食産センターの研究報告書 [4] にみることができる。その例を挙げると，1977 年の報告では大豆ホエイの分離分画，RO による果汁の濃縮と用水処理，澱粉糖製造への応用，澱粉と大豆加工排水からの有価成分の回収，1978 年は RO による果汁の濃縮，ミカン果汁の凍結濃縮への RO の応用，1979 年はマルトースの製造への応用，RO による馬鈴薯澱粉・凍り豆腐・かまぼこ製造排水の処理が行われている。これらの研究の中から，南十勝の馬鈴薯澱粉排水の処理，紋別の水産すり身排水の処理，トマトジュースの濃縮，マルトースの精製，チーズホエイの濃縮，牛乳ビン洗浄排水の処理，リンゴジュースの清澄化などが実用化された。

1980 年頃から，耐熱性の高い芳香族ポリアミド系の RO 複合膜，さらに耐薬品性と耐熱性の高いポリスルホン系の UF 膜が製造されるようになり，実用化が着実に広がっていった。

2.1 農水省の膜技術開発に対する取り組み

食品流通局（現在の総合食料局）は食産センターを通じて民間企業に対する研究助成を行い，食総研としてはこれら研究の推進・運営をサポートした。これとは別に，農林水産技術会議事務局の研究プロジェクトとして，1977 年より農水省特別研究『温州みかん果汁の風味成分の解明とそれに基づく品質改良技術の確立』および農水省特別試験費『食品加工排水より有価成分を回収するための膜分離法に関する工学的研究』を行ってきた。その後 1981 年より『生物資源の効率的利用技術の開発に関する研究』（バイオマス変換計画）が企画され，複数の大学が参加したプロジェクトが推進された。

2.2 食品産業膜利用技術研究組合の設立

1982 年食品流通局の助成で『食品産業膜利用技術研究組合（以下，膜研究組合とする）』が設立された。本研究組合は農水省として鉱工業技術研究組合法に基づいて最初に設立した研究組合である。

膜研究組合は，1982 年度～84 年度の 3 年間は食品製造への膜技術利用，85 年度～87 年度の 3 年間は排水処理への膜技術利用について研究が推進された。さらに 88 年度から 1991 年度の 4 年間推進された『食品産業ハ

イセパレーションシステム技術研究組合』においては、膜分離技術および超臨界流体抽出技術、クロマトグラフィなどの食品成分の高度分離技術についての研究が行われた。

2.3 食品膜技術懇談会（MRC）の設立から食品膜・分離技術研究会への発展

膜研究組合の活動が終了した1989年（平成元年）に産官学の有志により『食品膜技術懇談会（Membrane Research Circle of food ; MRC）』が設立された。設立当初は、食品企業130社、国公立研究機関および大学等教育研究機関80機関を超える会員が参加したのみにように、この時点において、食品膜技術の研究開発に関する産官学の協力体制が確立したと考えられる。そして、それから18年が経過した。

この間、膜技術は、食品の高品質化、新食品やフレッシュ食品の創造、機能性成分等有用成分の分離、安全性確保のための微生物や特定化学成分の分離などに対応できる先端技術として発展してきた。しかし、近年、我が国の経済情勢は成熟度を増し、さらに高齢・少子化傾向が強まる中で、食品に対する消費者や産業界のニーズも変化し、食品製造技術のより一層の高度化と複合化が求められてきている。

こうした社会情勢の動きに対応して、食品膜技術も関連する他の分離技術との複合化を指向する必要性が出てきたものと考えられ、2005年より『食品膜・分離技術研究会（Membrane and separation Research Circle of food ; MRC）』と発展的に名称を変更し、他の分離技術との複合化を目的に活動を継続することにした。詳しくはホームページ（<http://membrane.eng.niigata-u.ac.jp/mrc/>）をご覧ください。

各種機能性成分の分離精製には種々の分離技術が利用されている。例えば、免疫性の付与に関係するラクトフェリンはチーズホエイを逆浸透濃縮した後、クロマトグラフィによる分離と限外濾過による濃縮との組み合わせにより分離精製されている。このように、高齢化社会に対応する健康に役立つ機能性食品の開発、生活習慣病やアレルギー疾患に関係した特定成分の分離や食品安全性の確保に果たす分離技術の重要が高まってきたと考えられる。

分離技術には、膜技術をはじめ、遠心分離、濾過、クロマトグラフィや抽出・超臨界流体による抽出などにとどまらず、水を分離する観点からは濃縮や乾燥まで含めることができる。また、高度な消費者ニーズに対応するためには上記の各種分離技術の特性に応じて、それらを組み合わせて利用することが必要である。そのためには各種分離技術の特性を食品膜・分離技術に携わる技術者・研究者が把握し、利用することでさらに高度な食品を創出できるものと考えられ、食品膜・

分離技術研究会の活動が大きく貢献するものと期待される。

3. 新潟県における食品膜技術をめぐる状況

公設の食品研究機関は、地場食品企業と密接な連携をとり、県内企業の指導・育成に努めているが、とくに新潟県の食品研究センターは、古くから地場産業と連携して、米菓・包装餅・包装米飯・漬物産業など多くの研究成果を実用化に結びつけ数々の業績を上げてきたため、地元企業の信頼が厚い。

渡辺が新潟大学に赴任した翌年1997年食品研究センターに食品工学科が設立された。その後、1998年にMRC第10回秋季研究例会を新潟市で開催するのに合わせて、『新潟県食品膜利用技術研究会』が食品研究センターの指導で設立され[5] 40機関を超える産官学の有志が参加し、年に3回程度の講演会や見学会を開催し活動してきた。2003年から『新潟県食品技術研究会（Food Research Circle in Niigata ; FC 新潟）』と名称を変更し60機関を超える会員が参加して活発な活動を続けている。

4. 新潟県における膜技術研究と実用の現状

4.1 洗米排水の再生・リサイクルシステムの構築

新潟県における、米を原料とする産業は、米菓1250億円、清酒600億円、包装餅304億円であり、合計2150億円（新潟県食品出荷額の34％・新潟県工業出荷額の5.3％；平成14年工業統計）にのぼり、米どころ新潟の主要産業となっている。

米加工業での原料米使用量は、玄米として20万トン（内包装餅3.33万トン）であり、洗米排水量としては、87.8万 m^3 （内包装餅15万 m^3 ）と見積もられており、多量の高濃度排水の処理が行われており、製造コストアップに占める割合が大きい。一方、精米に伴い発生する糠は2.6万トン（内包装餅3300トン）であり、産業廃棄物として料金を払って処理しているところが大多数である。さらに、排水処理に伴い発生する汚泥の量は2万トン以上（内包装餅3000トン程度）と見積もられる。

洗米排水の処理に関して、農水省の技術研究組合『食品産業における新規分離抽出技術の開発事業』で『米を原料とする食品産業における膜利用型洗米排水の再生リサイクルシステムの構築と洗米排水からの有価成分の分離回収技術の開発』に関する研究をたいまつ食品(株)が日立プラント建設(株)と共同し、5ヶ年間研究を行った。新潟大学大学院としては基礎研究を担当しこれをサポートした[6]。

洗米等用水としてリサイクルする再生水には、包装

餅の保蔵安定性の面から微生物を除去することはもちろんとして、タンパク質や脂肪酸等の品質に影響を与える成分をできるだけ除くことが好ましいと考えるが、予備試験等を踏まえて、排水の再生に要するコストとのバランスを考慮して NF 膜に比較し、UF 膜で処理することが好ましいと判断した。

洗米等排水の成分分析および粒径分布の測定から、1 次・2 次洗米排水には溶質成分も懸濁成分も多いことがわかり、これら排水以外の利用しやすい 3 次～5 次洗米排水および浸漬排水を再生しリサイクルすることにし、これらを混合した洗米等排水を試料として用い、以下の研究を行った。

分画分子量 3 万、10 万および 15 万の 3 種の中空糸 UF 膜モジュールを用い、膜モジュールの選定を行った。各膜の透過流束の経時変化を図 1 に示す。分画分子量 15 万の膜は極めて高い透過流束を示すことがわかった。透過流束、溶質等成分の阻止性能さらに膜透過流束の洗浄回復性の点から分画分子量 15 万の膜が洗米等排水の処理に適していることがわかった。処理しない洗米等排水を再利用するとヌカ臭さが餅についてしまうが、15 万の UF 膜で処理した再生水をリサイクル水として洗米に使用しても品質的な問題は生じないことがわかった。

さらに分画分子量 15 万の膜モジュールを用い、洗米次数別に洗米等排水を処理し、各排水処理に適した運転条件を検討し、総合的な排水利用システム構築のための研究 [7] を行った。3 次洗米水以降の排水を UF 処理することにより、効率よく再生することが可能であり、経済的状況が整えばいつでも実用可能な技術が確立できたものと考えている。

4.2 NF 膜による漬物調味排液の濃縮、再利用の研究

我が国全体の野菜漬物の出荷額は 4760 億円で、新潟

県は我が国第 7 位の出荷額 195 億円であり、4.1% を占めている（平成 14 年度工業統計）。

一般に、漬け物は塩漬けされた野菜を脱塩した後、調味液に漬けて製品化される。この時、調味排液は野菜からの浸出液により調味成分濃度が低下するので廃棄されてきた。資源の有効利用の観点からこれを再利用できれば、原料コストと廃棄物処理コストの低減が可能となる。再利用方法としては、濃度の低下した調味排液を真空濃縮あるいは膜技術により濃縮し、再利用する方法が考えられる。漬物のフレッシュ感を保つためには熱を使用しない膜濃縮が好ましいが、食塩濃度が高いため逆浸透濃縮法では浸透圧の関係で高濃度の濃縮が難しい。そこで、排液から脱塩しながら調味成分を濃縮できる NF 法を利用することにした。

研究プロジェクトとしては、食品産業センターの新技术開発費を利用し、新潟県漬物工業協同組合と新潟大学大学院との共同研究として研究を推進 [8] した。

NF は比較的新しい範疇の分離技術であり、本項の理解を高めるため NF について少々解説した後、漬物排水処理での分離特性について述べる。

4.2.1 食品産業における NF の定義

NF という言葉が広く用いられるようになったのは、1980 年半ばからである。かつては、低阻止率 RO あるいはルース RO と言われていた。NF は比較的新しい分離領域であるため、分離対象が異なる造水分野等と定義が異なる。造水分野では、分離対象が主として無機塩類であるので、木村および中尾 [9] らはナノ濾過膜を荷電膜として定義しているが、食品分野では非荷電成分である単糖、オリゴ糖など各種糖質や各種機能性成分等も対象とするため荷電膜である必要はない。また、大谷 [10] は 1.5 MPa 以下の低圧操作において、分画分子量が 200～1000 で、NaCl の阻止率が 90% 以下の膜を NF 膜と定義することを提案している。しかし、透過流束により NF 膜の阻止率が変化し透過流束が圧力依存性をもつこと、さらに無機塩類や低分子のアミノ酸とグルコースなどの単糖の分離にも NF が利用されていることを考えれば NF をさらに広義に考える方がよい。

また、Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996) によれば、pressure-driven membrane-based separation process in which particles and dissolved molecules smaller than about 2 nm are rejected と定義されているが、2 nm の分子の大きさをどのように測定するのか疑問が残る。

そこで、食品産業関連分野では、表 1 に示すように NF の分画範囲を分子量 100 前後から数 1000 の分子を分離するものと定義している。食品産業分野での定義を受け入れてもらえれば、造水分野にも問題が生ぜず一元的に定義できるものと考えている。

図 1 洗米排水処理における限外濾過膜の透過流束

4.2.2 膜技術における溶質輸送現象

膜による溶質の分離機構、すなわち、溶質の輸送現象は、『膜の外部における溶質の輸送現象』と、『膜の内部における溶質の輸送現象』に分けて考えられている。『膜の外部の輸送現象』は濃度分極理論により説明されるが、多成分系溶液では中・高分子成分が濃度分極をおこすと膜へのファウリングとなり、膜性能が変化する（透過流束の低下と分画性能の変化）。また、低分子荷電成分でも膜面近傍に特定の電荷をもつ分子が高濃度で堆積してくると、これら成分の影響により共存荷電成分の阻止性能が変化 [11] することがあるので運転条件の設定が大切である。

『膜の内部の輸送現象』は、各種の膜を分離媒体として、溶質と溶媒分子の大きさ、膜への溶解性あるいは荷電状態等の違いによる溶媒と溶質の分離、あるいは溶質相互に生じる移動速度差に基づく輸送により溶質が分離される現象である。

NF、UF および MF は濾過であり、溶質の分離は、基本的には分離媒体にあいた細孔のふるい効果に因るものであり、細孔より小さい溶質は透過できるが、溶質の大きさや性状に応じて透過する速度に違いが生じることを利用して分離を行うものである。この内、UF は高分子成分と低分子成分の分離であり、一般的に、分子量として 10 倍以上違いのある成分の分離である。MF は溶解成分と微粒子との分離であり、一般的に、分離される成分のサイズに大きな違いがある。

これに対し、NF は分子量の近似した成分を分離する目的で使用される。例えば、チーズホエイから塩類を透過（脱塩）させ乳糖以上の分子量を持つ成分を濃縮したり、単糖と二糖あるいはオリゴ糖類との分離に利用される。NF においては、これら分子量の近似した成分相互の膜内移動速度（分離性能に関係）が、対流（溶媒の透過に伴う溶質の流れ）と拡散（溶質の膜内拡散透過）の影響を大きく受ける点に注意する必要がある。すなわち、透過流束が低下すると拡散の影響が大きくなるため阻止率は低下することになる。

また、RO は水のみを透過させ、水と大きさがそれほど変わらない Na^+ や Cl^- のような低分子溶質を透過させないものである。膜に細孔があるとは考えにくく、水と溶質との膜への溶解と拡散の速度差により分離されるものと考えられている [9]。

このように、分離対象の分子が異なると、分子の拡散速度、膜との親和性などが異なるので各膜分離技術について多くの理論が提案されている。しかし、非可逆過程の熱力学に基づく輸送理論であると、RO、NF および UF とともに一応の説明はつくが、これを述べることは本稿の主題からはずれるので、詳しくは成書および文献を参考 [12-14] にしていただきたい。

4.2.3 漬物廃水処理に利用する NF 膜の分離特性

漬物排水処理に利用する NF 膜の分離特性を確認する意味から、予備試験として NF 膜の非荷電成分の分離特性について検討した。

NF における選択透過性は、溶質分子の大きさによるふるい効果と、溶質および膜の荷電によるドナン排除効果からなると考えられている。そのため、低分子溶質相互の分離、イオンと低分子溶質の分離等、ナノオーダー分子の分離が可能であるが、漬物廃水の処理においては荷電成分の影響はあまり大きくないので、ここでは主として非荷電成分を対象に考える。

UF においては、溶質の分子量と阻止率の相関を取ると、一般に、きれいな分画曲線が引けることが示されている。この分画曲線から膜の分画特性が分かる。NF においても、非荷電成分であるなら、ふるい効果による分離であると推察でき、分子の大きさと阻止率の相関として分画曲線が引け、膜の分画特性を評価できるものと考え以下に予備研究を行った。

メタノールからヘキサノールまでのアルコール類 10 種類、尿素、グルコース、蔗糖、フラクトオリゴ糖（GF2）の合計 14 種類の溶質（分子量；MW32~504 のもの）を濃度 0.05 wt% に調整し、4 種類の NF 膜（NF-45 膜、NTR7450 膜、ASP40 膜、NTR7250 膜）を用い全循環操作を行い、透過流束を 7 段階および膜面線速を 5 段階に設定し各々の条件で原液濃度、透過液濃度を測定し、見かけの阻止率を求めた。各溶質の大きさは相当分子直径、拡散係数は Stokes-Einstein の式から求めた。

真の阻止率を求めるためには、物質移動係数を求め濃度分極を補正することが必要であるが、NF のように透過流束の高い膜を使用する場合は、膜面方向への溶液の流れにより濃度分極層の厚みが薄くなり、これに伴い物質移動係数が大きくなることが報告されている [15,16]。そこで、膜方向への流れを考慮した相関式を導き、膜の分離特性評価を行った。

計算法については他の文献 [17] に詳しく述べたので、ここには詳しく述べないが、結論としては膜面方向への溶液の流れ（透過流束）を考慮することにより、図 2 に示すように相当分子直径と反発係数（反発係数とは、透過流束を無限大まで大きくした時の真の阻止率を意味する）の関係としてきれいな分画曲線が描け、分子の大きさにより分離が行われていることが示された。透過流束を考慮しないと分画特性曲線は描けない。

相当分子直径 0.6 nm で急激に反発係数が上昇している。他の膜でも傾向は同様であったが、分画特性のシャープさに違いがみられ、NF-45 膜が最もシャープであった。そこで、漬物廃水の処理には NF-45 膜を使用することにした。相当分子直径と拡散透過係数の関係では、相当直径が大きくなると拡散透過係数は小さ

図2 NF膜 (NF45 膜) の分画特性曲線 (相当分子直径と反発係数の関係)

くなるが膜種によりこの勾配にやや相違があることがわかった。

NF 膜の評価法としてこの方法は有用な方法と考えるが、大変手間のかかる方法であるので実用上は各種の膜で実際に目的成分を分離する trial and error が行われている。しかし、NF 膜の性能を正當に評価するためにはここに述べた評価法をさらに発展させ、膜の真の性能を評価することが必要であると考ええる。

4.2.4 漬け物排水の NF 処理と再利用

調味排水を再利用するため、食塩を透過させ、アミノ酸や糖など他の調味成分を濃縮できる NF について検討 [18] した。容量減少率を 2 から 4 に設定し、NF 処理を行った結果、糖の回収率は 70% 以上、アミノ酸の回収率は 90% 程度であった。食塩の阻止率は -20%

程度であり浸透圧の上昇には大きな影響を及ぼさないことがわかった。図 3 にピリ辛キュウリの調味排水を全循環処理した時の透過流束と阻止率の変化について示す。流束の低下に伴い阻止率も低下していることがわかる。NF において、溶質の阻止率は膜内の拡散と対流のバランスにより影響されるので、透過流束を一定に保てれば阻止率も一定に保つことができると考えられる。そのためには、ファウリングと浸透圧の関係から圧力を徐々に上昇させることが必要であるが、透過流束が一定であれば阻止率も一定に保てることがわかった。

NF 処理した漬物廃水濃縮液を化学分析し不足する成分を補った再利用調味液で漬物を製造し、漬物業の経営者の方を中心とするパネル集団を対象に、『従来製品と再利用調味液で作った漬物がありますが、両者に差を感じますか』と質問 [8] し、官能検査を行った。パネル 42 人中 70% の人が従来製品と差を感じないと応え、差を感じると応えた 30% の人の 80% が製品として販売しても問題はないとしている。すなわち、再利用調味液を使用すると問題が生じるとする人は僅か 5% 程度であった。

この結果は漬物会社の経営者の方々の判断であり、素人の消費者に再利用調味液で製造したとする先入観を与えず官能検査してもほとんど問題にならないのではないかと考える。

コスト面でやや問題があるとのことで実用化に至っては居ないが状況の変化に対応して、いつでも利用可能な技術であることから新潟県漬物工業協同組合からは感謝の意が表されている。

図3 ピリ辛キュウリ排水の透過流束と見かけの阻止率の関係 (NF45 膜) (J_v ; 透過流束)

4.3 超極細繊維を使用した醤油諸味の圧搾・清澄化

農水省プロジェクト『食品製造業ゼロエミッションシステム構築事業』に研究課題『超極細繊維ろ布の利用により珪藻土ろ過助剤を使用しない醤油諸味の圧搾・精澄化技術の実証』で山崎醸造(株)と東レ(株)の協力を得て研究 [19] を行った。新潟大学大学院は基礎研究を担当し本プロジェクトをサポートした。

醤油諸味は、通常ナイロン布を濾材として圧搾されるが、濾液には多量の懸濁成分が含まれるため、その後、珪藻土濾過を行う必要がある。ここで排出される珪藻土は、多量の醤油成分を含むため悪臭の原因になるので産業廃棄物として処理業者に委託している。しかし、超極細繊維を使用して諸味を圧搾すると、懸濁成分の極めて少ない濾液が得られ、搾汁率は従来法とほとんど差が出ない。

新潟県で醤油製造工場から排出される珪藻土は、年間 83 トンで、処理に要する金額は 86 万円と見積もられている。これを全国の醤油製造業に換算すると年間 8600 万円の処理費を要していることになる。珪藻土購入費を推定すると新潟県で 600 万円、全国で 6 億円となり、処理費と合計すると 7 億円となる。

超超極細繊維は太さ $1\mu\text{m}$ ～数 μm 程度の繊維を、 1cm^2 当たり数万本から 10 万本程度を使用し高密度に織り込まれたものである。テスト機を用いた諸味の圧搾濾過では、従来のナイロン布で濾過した場合 75.5% の回収率で SS 成分は 2100ppm であるのに対し、本方法では 73.5% 回収率で SS 成分は 94ppm と良好な結果を示している [19]。SS の少ない圧搾液は珪藻土ろ過を行うことなく、そのまま MF 処理しても高い透過流束が得られ、オリ成分のない無菌化生醤油が製造できる。

超極細繊維の値段および圧搾工程における超極細繊維濾布のハンドリング性の問題、さらに洗浄性と乾燥性が問題となったが、ナイロン濾布とのハイブリッド化によりこれらの問題の多くが解決できることが示された。

4.4 膜技術利用による γ -アミノ酪酸の製造

γ -アミノ酪酸は、血圧上昇抑制作用、肝・腎機能の活性化、肥満防止効果、血糖の過剰な上昇を抑制、大腸における発癌抑制効果等があるとされ、消費量が拡大している。

米糠中に含まれる胚芽を発酵させ γ -アミノ酪酸 (GABA: Gamma-Amino Butyric Acid) を製造し、抽出する。抽出液に含まれる懸濁成分と微生物を MF により分離した後、濃縮し乾燥後錠剤にして販売している。この製造工程でセラミック膜を使用している。

GABA の製造工程は図 4 の通りであり、玄米を精米した際に発生する米糠から胚芽を選別、これを一定時間・温度で発酵させて GABA を抽出後、固液分離を行う。

図4 GABAの製造工程

この際、得られた抽出溶液中に含まれる濁質成分の除去・微生物の除去のために MF 膜（セラミック膜）を用いて GABA 溶液が製造されている。製造された GABA 溶液は用途に応じて濃縮を行い、錠剤としても販売している。

セラミック膜の特長としては耐熱性に優れている点が挙げられ、他の高分子膜に比べて高い温度で溶液の供給が可能のために殺菌効果も高い。たいまつ食品株式会社では、この利点を利用し、清澄化した溶液をホットパック充填し製品としている。また、耐薬品性に優れている点や溶出物質が少ない点も利点として挙げられる。濃縮法としては RO を現在検討中である。

4.5 MF 膜利用による無菌化・清澄生醤油の製造

醤油の製造には、膜技術が広く利用されている。MF によるオリからの醤油の回収、MF によるオリなし醤油の製造、NF による醤油色素成分の分離、ED による減塩醤油の製造等が行われている。これらの製造工程については、図 5 に示す。

こうした情勢を踏まえ、新潟県醤油協同組合連合会では平成 10 年度に新潟県中小企業団体中央会の補助事業を活用して「活路開拓調査・実現化事業」として、産業廃棄物の適正処理に関するビジョンの策定を行った [20]。

この事業の 1 つに製造工程で使用する濾過材の膜利用への転換があり、膜メーカー 3 社の協力を得て本技術を確認した。本プロジェクトの目的は濾過助剤としての珪藻土の削減であったが、MF 膜を利用することにより醤油中のオリの除去は勿論として、微生物を除くこ

図5 膜技術を利用した各種醤油の製造工程

とも可能であり、通常行っている殺菌工程の火入れに換える事ができることがわかった。

この結果を基に山崎醸造(株)では生醤油の製品化を行い、生を切り口として商品化を進めている。

有機膜1種およびセラミック膜2種を用いて、実際に醤油を膜処理することによる全窒素、還元糖、アルコール、食塩等の成分の変化を調べた。膜選定にあたっては膜のメンテナンス、耐久性を考慮して、細孔径0.8μmのセラミック膜を選択した。MF利用による品質の変化は極めて僅かであり許容できる範囲であり分析結果を表2に示した。微生物については一般細菌、酵母、耐熱性細菌、嫌気性細菌について検討を加え、いずれ

も1cfu/ml以下（実際にはコロニーが形成されなかった。）であり、商品の流通・保存に問題がないことが確認された。また、透過流束は十分高く効率が良いことが分かった。

生醤油を業務用の18L容量と、一般用として200ml、500mlの小瓶と1LのPET容器で発売しているが、加工業者および一般消費者に徐々に生醤油の品質の良さが認知され消費量が伸びてきているので、近い将来、山崎醸造(株)のメイン商品になるもとを考えている。

表2 MF処理による醤油成分と微生物数の変化

	一 般 成 分							
	総窒素 (g/100ml)	F.N* (g/100ml)	食塩 (g/100ml)	アルコール (g/100ml)	還元糖 (g/100ml)	pH —	エキス分 (g/100ml)	ボーメ指数 —
生 揚	1.83	1.07	16.02	2.67	2.37	4.97	20.08	21.68
生醤油 (MF 処理)	1.83	1.10	16.12	2.65	2.28	4.99	19.88	21.71

*ホルモール態窒素

	色				微 生 物			
	色番	L *	a *	b *	一般細菌 (cfu/ml)	酵母 (cfu/ml)	耐熱性細菌 (cfu/ml)	嫌気性細菌 (cfu/ml)
	番	—	—	—	—	—	—	—
生 揚	15	79.33	5.75	63.80	3.3×10 ²	3.2×10 ¹	9.5×10 ¹	3.2×10 ²
生醤油 (MF 処理)	15	80.58	5.54	64.49	1 以下	1 以下	1 以下	1 以下

5. お わ り に

新潟県の食品産業における膜技術の普及と実用化の状況を概説した。ここでは触れなかったが、佐渡市においては日本海の海洋深層水を利用して飲料、食塩、にがり、その他の食品素材等に利用しようとする事業が進められている。この事業の1つの目的は、ROおよびEDを利用して海水をミネラル成分リッチな区分と脱塩された区分に分離しそれぞれを有効に利用しようとするものであり、膜技術適用の面から日本海固有水利活用委員会の研究小委員会委員長として本プロジェクトの推進に関わってきた。

山崎醸造(株)とたいまつ食品(株)は、技術開発に積極的に取り組むと同時に、新潟県食品技術研究会の事務局を引き受けるなど技術の普及・向上にも指導的役割を果たしている。今後も、産官学の連携のもと新技術開発とその実用化に積極的に取り組んでいく予定である。

参 考 論 文

- [1] 渡辺敦夫; “食品膜技術” 大矢晴彦, 渡辺敦夫監修, (株)光琳, 1999.
- [2] A.I., Morgan Jr., Reverse Osmosis, Food Technol., 19, 1790 (1965).
- [3] 小坂謙治; 逆浸透法による溶液の濃縮と精製, 日食工学会第17回大会シンポジウム (1970).
- [4] 食品産業センター技術研究報告 特集 分離技術 第12号 (1988).
- [5] 渡辺敦夫; 新潟県の食品膜利用技術研究の現状と研究会の活動状況, 食品膜技術懇談会誌, **26**, 143-154 (2001).
- [6] ラフマン・アイラ, 城斗志夫, 伊東章, 片岡龍磨, 大西真人, 渡辺敦夫; 包装餅製造工場洗米排水の再生・リサイクルに適した限外濾過膜の選定, 日本食品工学会誌, **6**, 65-72 (2005).
- [7] 片岡 龍磨, 渡辺 敦夫; 膜分離技術を用いた洗米・浸漬排水の再利用システムの構築, 新潟県食品技術研究会, 講演要旨 (2006).
- [8] 渡辺敦夫他; ナノ濾過膜による調味廃液の濃縮, 再利用; 新潟のつけもの65年のあゆみ, 創立30周年記念誌, 新潟県漬物工業協同組合, pp.105-115 (2001).
- [9] 木村尚史, 中尾真一, 速度差に基づく分離法「分離の技術—膜分離を中心として—」, 日本化学会編 (大日本図書), 1997, p.61.
- [10] 大谷敏郎, NF膜の基礎と現状の応用例, ニューメンブレテクノロジー, 日本膜学会, 日本能率協会, pp.2-1-1 (1995).
- [11] H., Yunoki, K., Nagata, K., Kokubo, A. Ito, A, Watanabe, J.Chemical, Engineering of Japan, **35**, 76-82 (2002).
- [12] 小久保謙一, 田村吉隆, 渡辺敦夫, 膜技術の基礎理論—逆浸透およびナノ濾過—「食品膜技術—膜技術利用の手引き—」, 大矢晴彦, 渡辺敦夫監修, (株)光琳, 1999, pp.19-42.
- [13] O. Kedem, A. Katchalsky, Biochem. Biophys. Acta, **27**, 229-246 (1958).
- [14] K. S. Spiegler, O.Kedem, Desalination, **1**, 311-326 (1966).
- [15] S., De. P. K., Bhattacharya, J. Membrane Science, **128**, 119-131 (1997).
- [16] Gerald. V, Semiao.V and Pinho, M. N; J. Membrane Science, **191**, 109-128 (2001).
- [17] 渡辺敦夫; 多成分系液状食品を対象とした膜分離工学に関する研究, 日本食品科学工学会誌, 55-66, (2004).
- [18] 石田悦基, 山田英貴, 小久保謙一, 渡辺敦夫, 漬け物調味廃液をナノ濾過するときの膜および操作条件の選定手順に関する基礎検討, 食科工第46回大会 (1999).
- [19] 安藤秀喜, 羽田知由; 「超極細繊維ろ布の利用により珪藻土ろ剤を使用しない醤油諸味の圧搾・清澄化技術の実証」 「農林水産省補助事業 平成12年度 食品製造業ゼロエミッションシステム 構築事業 成果報告概要集」 (社) 食品需給研究センター, p.20 (2001).
- [20] 安藤秀喜, 羽田知由; 醤油工場が排出する産業廃棄物の適正処理に関するビジョン, 新潟県醤油協業組合連合会, 33-108 (1999).