

蜂蜜の限外ろ過膜処理プロセスの
開発に関する研究

**Research on the Honey Processing
by Ultrafiltration**

横浜国立大学

機能発現工学 専攻

物質とエネルギーの創世工学 コース

伊藤新次

2010年6月

目次

| | |
|---|----|
| 第1章 序論 | 5 |
| 1.1 ハチミツ利用の経緯..... | 5 |
| 1.1.1 ハチミツの成分組成..... | 7 |
| 1.1.2 ハチミツの糖組成..... | 12 |
| 1.1.3 その他の成分組成..... | 12 |
| 1.1.4 ハチミツ中の微生物と乳児ボツリヌス症..... | 12 |
| 1.1.5 ハチミツを利用する際の問題点..... | 14 |
| 1.2 食品産業における膜技術..... | 17 |
| 1.2.1 緒言..... | 17 |
| 1.2.2 膜透過理論における既往の研究..... | 20 |
| 1.3 本研究の目的と意義..... | 22 |
| 1.4 本論文の構成..... | 23 |
| | |
| 第2章 種々の食品にハチミツを添加した際の問題点の解明 | 27 |
| 2.1 緒言..... | 27 |
| 2.2 澱粉を主原料とする食品に利用した際の問題点と原因究明..... | 28 |
| 2.2.1 実験方法..... | 28 |
| 2.2.1.1 供試材料..... | 28 |
| 2.2.1.2 総アミラーゼ活性値の測定..... | 29 |
| 2.2.1.3 画像解析を用いるカステラの膨らみ不良およびきめ細かさ (視覚によるテクスチャー)の評価..... | 29 |
| 2.2.2 結果および考察..... | 29 |
| 2.3 果汁入り清涼飲料水に利用する際の問題点と原因究明..... | 33 |
| 2.3.1 実験方法..... | 33 |
| 2.3.1.1 沈殿物質の粗タンパク質量の分析..... | 33 |
| 2.3.1.2 ハチミツ中の水溶性タンパク質量および分子量分布の測定..... | 33 |
| 2.3.1.3 沈殿量の測定..... | 34 |
| 2.3.2 結果および考察..... | 35 |
| 2.3.2.1 沈殿物の粗タンパク質量分析..... | 35 |
| 2.3.2.2 ハチミツ中の水溶性タンパク質量および分子量分布の測定..... | 35 |

| | | |
|-------|-------------|----|
| 2.4 | ハチミツ中の微生物測定 | 42 |
| 2.4.1 | 実験方法 | 42 |
| 2.4.2 | 結果および考察 | 42 |
| 2.5 | 結論 | 42 |

| | | |
|------------|--|----|
| 第3章 | 希釈条件, 膜種の選定, 装置の操作方法, 効果, 全循環による濾過条件の検討 | 46 |
| 3.1 | 緒言 | 46 |
| 3.2 | 希釈時のハチミツの物性測定 | 46 |
| 3.2.1 | 実験方法 | 46 |
| 3.2.1.1 | ハチミツの希釈方法 | 46 |
| 3.2.1.2 | 供試材料 | 47 |
| 3.2.1.3 | 糖度の測定 | 47 |
| 3.2.1.4 | 水分活性値の測定 | 47 |
| 3.2.1.5 | 粘度の測定 | 48 |
| 3.2.1.6 | 水素イオン濃度の測定 | 48 |
| 3.2.1.7 | 密度の測定 | 48 |
| 3.2.2 | 結果と考察 | 48 |
| 3.2.2.1 | 水分活性値 | 48 |
| 3.2.2.2 | 粘度 | 48 |
| 3.2.2.3 | 水素イオン濃度 | 49 |
| 3.2.2.4 | 密度 | 49 |
| 3.3 | ハチミツの限外濾過法の検討 | 53 |
| 3.3.1 | 実験方法 | 53 |
| 3.3.1.1 | 膜処理装置の仕様 | 53 |
| 3.3.1.2 | 圧力, 膜面線速の調整方法 | 53 |
| 3.3.1.3 | 膜種の選定 | 53 |
| 3.3.1.4 | 膜処理による問題点改良の効果 | 54 |
| 3.3.1.5 | 全循環濾過による濾過条件の検討 | 54 |
| 3.3.2 | 結果と考察 | 54 |
| 3.3.2.1 | 膜種の選定 | 54 |
| 3.3.2.2 | 膜処理による問題点の改良 | 55 |

| | |
|------------------------------|-----------|
| 3.3.2.3 全循環濾過における濾過条件の検討 | 64 |
| 3.4 結論 | 64 |
| 第4章 回分濾過法による限外濾過条件の検討 | 68 |
| 4.1 緒言 | 68 |
| 4.2 実験方法 | 68 |
| 4.2.1 試料及び装置 | 68 |
| 4.2.2 ホールドアップ量の測定 | 70 |
| 4.2.3 限外濾過処理方法 | 70 |
| 4.2.4 RSS を指標にした場合の最適希釈濃度の検討 | 70 |
| 4.2.5 処理温度の検討 | 70 |
| 4.2.6 処理圧力および線速の検討 | 70 |
| 4.3 結果と考察 | 72 |
| 4.3.1 ホールドアップ量の測定 | 72 |
| 4.3.2 ハチミツ希釈条件の検討 | 72 |
| 4.3.3 処理温度の検討 | 73 |
| 4.3.4 処理圧力および線速の検討 | 75 |
| 4.3.5 エネルギー効率を考慮した濾過条件の検討 | 75 |
| 4.4 結論 | 80 |
| 第5章 洗浄方法とシステムの構築 | 82 |
| 5.1 緒言 | 82 |
| 5.2 膜再生のための洗浄方法の検討 | 82 |
| 5.2.1 実験方法 | 82 |
| 5.2.1.1 試料及び装置 | 82 |
| 5.2.1.2 ハチミツの限外濾過処理方法 | 83 |
| 5.2.2 結果と考察 | 84 |
| 5.3 ハチミツの膜処理システムの構築 | 87 |
| 5.3.1 必要膜面積の算出 | 87 |
| 5.3.2 糖回収率向上の検討 | 87 |
| 5.3.3 膜処理装置の開発 | 88 |
| 5.3.3.1 膜処理装置の設計 | 88 |

| | |
|----------------------------------|-----|
| 5.3.3.2 膜処理装置の設置 | 92 |
| 5.3.4 生産スケジュールの設定方法 | 92 |
| 5.3.5 膜装置維持に必要な日常管理 | 103 |
| 5.4 結論 | 104 |
| 第6章 膜分離技術の新機能開発(BPAの吸着分離) | 107 |
| 6.1 緒言 | 107 |
| 6.2 新機能開発に関与する膜分離理論 | 107 |
| 6.2.1 膜による細孔阻止理論 | 107 |
| 6.2.2 膜による吸着阻止理論 | 108 |
| 6.3 実験方法 | 109 |
| 6.3.1 試料, 試薬, 膜装置および処理方法 | 109 |
| 6.3.2 分析方法 | 109 |
| 6.3.2.1 BPAの測定 | 109 |
| 6.3.2.2 水溶性タンパク質量の測定 | 112 |
| 6.3.2.3 糖度および吸光度の測定 | 112 |
| 6.3.3 回分濾過におけるBPA濃度の挙動 | 112 |
| 6.3.4 全循環濾過におけるBPA濃度の挙動 | 112 |
| 6.3.5 膜材質による阻止性能の変化 | 113 |
| 6.3.6 濾過温度による阻止性能の変化 | 113 |
| 6.3.7 分画分子量による阻止性能の変化 | 113 |
| 6.4 結果及び考察 | 113 |
| 6.4.1 回分濾過におけるBPAを含む各種成分の濃度変化 | 113 |
| 6.4.2 全循環濾過における吸着実験 | 119 |
| 6.4.3 膜材質や処理条件による阻止性能の変化 | 119 |
| 6.5 結論 | 121 |
| 第7章 総括 | 125 |

第1章 序論

1.1 ハチミツ利用の経緯

ハチミツは人類がもっとも古くから利用している天然の甘味料のひとつである。約 1 万年前のものと推測されているスペイン、バルセロナにあるアラニア洞窟には木の上にあるミツバチの巣からハチミツを採取する様子が洞窟壁画として描かれており(写真 1.1)^[1.1], 人類がハチミツを利用している歴史は1万年に上ると考えられる。1922年にハワードカーター氏によって発掘されたツタンカーメン王の墓からもハチミツを入れてあった壺が発見され、側面には最高のハチミツと書かれていた(写真 1.2)。

初期のハチミツの利用方法は酒の原料であったと言われ、MEAD(ハチミツ酒)は最古の酒^[1.2]と考えられている。また、古代エジプトではホップの代わりにハチミツ・香草を使用するグルート^[1.3]と呼ばれるビールが存在した。

現在、日本では一般的に広く使用されているハチミツであるが、昔は天然の巣からハチミツを採取するのみの大変貴重な品物であったため、宮中への献上品や貴族の薬として用いられていた。日本における養蜂は『日本書紀』に「大化改新の2年前(643年)、百済の太子が三輪山に蜜蜂を放したものの繁殖しなかった」という話があり^[1.4], これが養蜂の起源とされている。その後、養蜂が盛んになったのは江戸時代になってからであるが、まだまだ庶民には高嶺の花であった。また、その頃のハチミツ分類の仕方は花別でなく、石蜜[崖や岩穴の巣から採れた蜜]、木蜜[大木の巣]、家蜜[人家に置かれた樽などの巣]など採蜜した場所で分けていたようだ。

近年における日本の養蜂は、1875年に東京都において西洋ミツバチ(*Apis mellifera*)によって始められ、当時の明治政府によって輸入された。導入種はイタリアン、ラングストロス式巣枠や人工巣礎も同時に輸入された。

現在では春、最初に蜜を吹く九州でのアブラナの採蜜を皮切りに移動養蜂が始まる。そしてレンゲ、ミカン、アカシアなどの蜜を集めながら日本列島を北上し、北海道の菩提樹の蜜を採り、再び南下して長崎の枇杷にて一年を締めくくるものである。最近では全国的に都市化が進んだため蜜蜂を放つ場所も蜜を吹く花も少なくなり、移動養蜂も困難な状況である。さらにハチミツの輸入が戦後自由化され、アカシア、レンゲ、クローバー、オレンジなど各種ハチミツが世界各地より大量に、そして安価に日本へ入ってくるようになったので、ようやくハチミツも甘味料として幅広く使われるようになった。今では我が国の年間消費量は約4万4千t^[1.5]あり、そのうち約4万tが世界各地より輸入されている。このように我が国で消費されているハチミツのほとんどが輸入のハチミツに

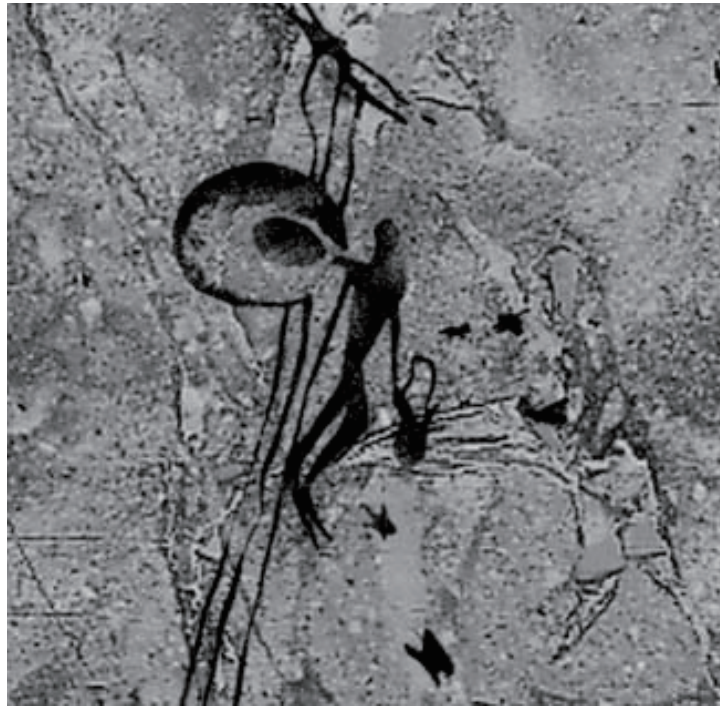


写真 1.1 スペインのアラニアにある蜂蜜採取の壁画
(Hernandes-Pacheco, 1924)

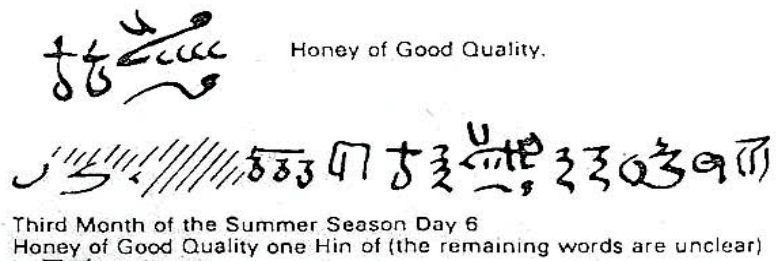
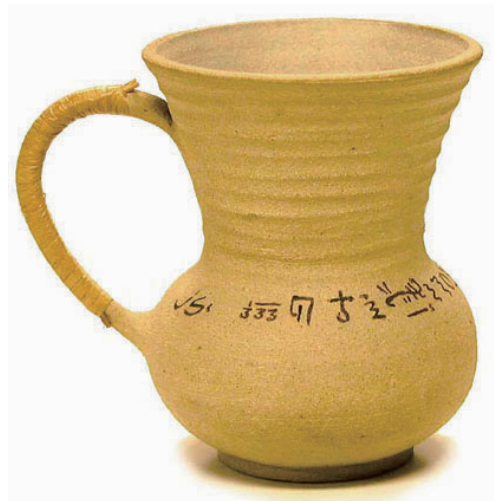


写真 1.2 ツタンカーメン王の墓から発見されたハチミツの壺写真

よって賄われている(表 1.1). また輸入ハチミツの 90%が中国からのものである。(表 1.2)

ハチミツとはミツバチが花を訪れ, その蜜腺から花蜜を吸い取って巣に持ち帰り, 花蜜の主成分であるショ糖を自らの酵素や花粉中の酵素によってブドウ糖と果糖に分解, および成分を変化熟成させて巣の中に蓄えた甘味物である. 勧告国際食品規格^[1.6]ではハチミツの分類を次のように行っている. ハチミツはその採取する起源と採取方法で分類され, その起源では花蜜(nectar), 甘露(honey dew)にその採取方法では抽出(extract), 圧搾(press), 蜂の巣(comb)に分類されている. 一般的に販売されているハチミツは花蜜(nectar)の抽出(extract)ハチミツである.

1.1.1 ハチミツの成分組成

ハチミツの定義ではミツバチが花を訪れ, 持ち帰った花蜜を巣房内に蓄え熟成したものであるとされている. 植物は昆虫を誘引するため, 花を咲かせて蜜を分泌することが一般に知られているが, 花以外の部分からも蜜を出す植物も多い. 花内にある蜜腺を花内蜜腺, 葉柄, 花序などの花以外の部分を花外蜜腺と呼ぶ^[1.7]. 代表的な花外蜜腺の分泌を行う植物にノウセンカズラ, ワタ, ランなどがある. 花蜜は水分が 55~75%の糖液で糖組成はブドウ糖, 果糖の単糖類とショ糖の二糖類が主成分であるが, その比率は植物の種類によって異なる. おもに木から採取される花蜜はショ糖含有率が高く, 草類の花蜜はショ糖含有率が低い. 日本の代表的な蜜源花であるニセアカシア(*Robinia pseudo-acacia L*)の花蜜の調査を行った結果, 糖濃度は平均で 56w/w% sucrose(以下, [%]と示す)

であった. また, pH はハチミツに比べ高く 6.1 であった. 東日本各地(図 1.1)で採取したアカシア花蜜の成分結果を表 1.3 に示す.

ミツバチは訪花の際, 花蜜のみならず花粉の採取も行う. 花粉は植物の雄性精細胞であり, 酵素を含むタンパク質を豊富に含有するため, ミツバチは蜜源の食糧として利用している. ミツバチは花粉を後脚に付け巣に運ぶ際, 花粉に花蜜を混ぜて団子状にまとめる. 花粉の表面にはアミラーゼなどの酵素(表在酵素)^[1.8]が存在する. ハチミツ中には花粉が常に混入している^[1.9-11]ため, 花粉由来の酵素も存在する. これに加え, ミツバチが花粉を含んだ花蜜を蜜胃(図 1.2)に貯めて巣房に持ち帰る時にミツバチ由来の酵素が混入することになる. ハチミツはこれらの酵素によって成分が変化した糖液であり, 巣房に貯える際に風乾させ, 高糖度にすることで保存性を高めたものである. 花蜜からハチミツへの成分変化の様子を図 1.3 に示す. また, 各種ハチミツの一般栄

表 1.1 日本のハチミツ輸出入内訳(2001年)

| 項目 | 2001年 |
|----------|---------|
| ミツバチ飼育者数 | 4796人 |
| 飼育蜂群数 | 175281群 |
| ハチミツ生産量 | 2687トン |
| ハチミツ輸入量 | 40188トン |
| ハチミツ輸出量 | 36トン |
| ハチミツ消費量 | 42836トン |

表 1.2 日本のハチミツ輸入量と主な輸入地域

(kg)

| | 2001 | 2002 | 2003 |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| アジア (中国) | 36,499,973 (36,157,098) | 39,898,356 (39,280,878) | 39,712,575 (39,245,713) |
| ヨーロッパ (ハンガリー) | 366,975 (222,361) | 601,034 (210,528) | 665,637 (274,438) |
| 中近東 | 1,301 | 2,622 | 15,620 |
| 北アメリカ (カナダ) | 739,775 (462,161) | 792,359 (465,215) | 663,910 (332,097) |
| 南アメリカ (アルゼンチン) | 2,216,138 (2,084,646) | 3,336,741 (3,122,411) | 2,210,957 (2,036,796) |
| オセアニア (ニュージーランド) | 363,598 (207,252) | 406,884 (272,314) | 515,224 (418,590) |
| アフリカ | 401 | 0 | 1,184 |
| 総計 | 40,188,161 | 45,037,996 | 43,785,107 |

(財務省関税局日本貿易統計)

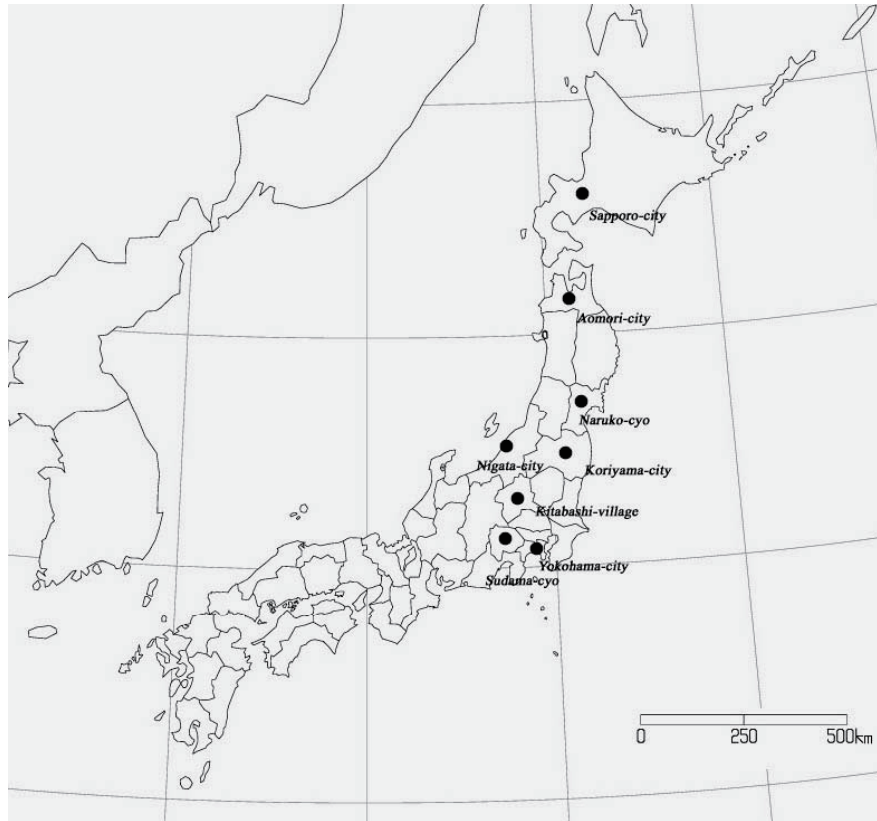


図 1.1 アカシアの花蜜採取対象地域

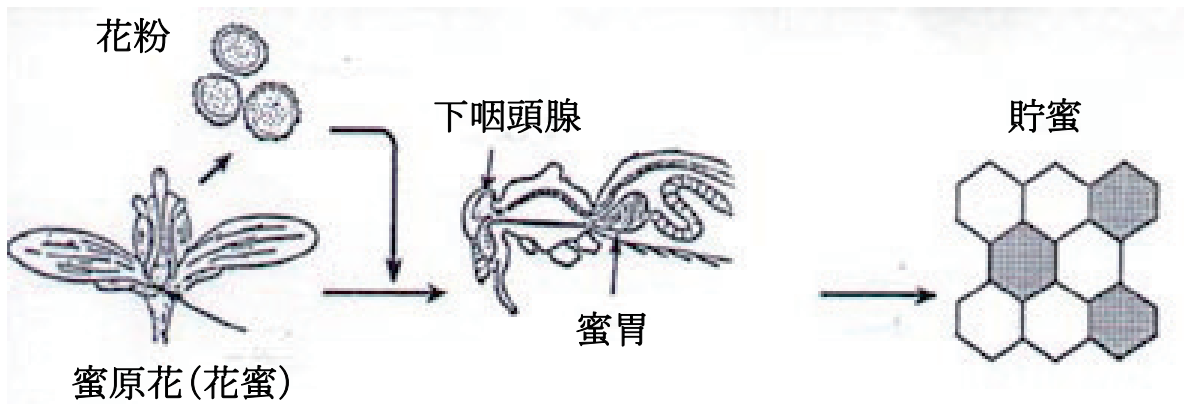


図 1.2 花蜜とミツバチ, 巣の関係図

表 1.3 アカシア花蜜の糖構成成分と物性

| No. | 採取地域 | | 物性 | | | 糖成分 | | | | 有機酸 |
|-----|---------|-------|-------|-------|-------------------------|--------------|-------------|-----------|-------|----------|
| | 地域名 | 東経 | 糖度[%] | pH | 導電率[$\mu\text{s/cm}$] | フラクトース(F)[%] | グルコース(G)[%] | シュクロース[%] | F/G比 | グルコン酸[%] |
| 1 | 神奈川県横浜市 | 35'22 | 64.0 | 6.4 | 25.0 | 12.0 | 3.38 | 40.9 | 1.35 | <20 |
| 2 | 山梨県須玉町 | 35'46 | 61.1 | 6.3 | 24.0 | 14.0 | 2.52 | 43.7 | 1.45 | <20 |
| 3 | 群馬県北橋村 | 36'29 | 57.2 | 6.4 | 118 | 13.0 | 4.21 | 39.4 | 1.35 | <20 |
| 4 | 福島県郡山市 | 37'21 | 63.2 | 5.1 | 37.0 | 12.8 | 1.84 | 47.0 | 1.41 | <20 |
| 5 | 新潟県新潟市 | 37'54 | 61.9 | 5.8 | 50.0 | 12.1 | 1.18 | 48.1 | 1.41 | <20 |
| 6 | 宮城県鳴子町 | 38'44 | 54.7 | 6.3 | 145 | 16.7 | 5.57 | 26.5 | 1.57 | <20 |
| 7 | 青森県青森市 | 40'48 | 48.5 | 5.9 | 57.0 | 8.70 | 1.65 | 38.2 | 1.32 | <20 |
| 8 | 北海道札幌市 | 42'59 | 69.1 | 6.2 | 20.0 | 11.5 | 1.27 | 55.6 | 1.33 | <20 |
| Ave | | | 56.0 | 6.1 | 59.5 | 12.6 | 2.70 | 42.4 | 1.40 | <20 |
| Max | | | 69.1 | 6.4 | 145 | 16.7 | 5.57 | 55.6 | 1.57 | - |
| Min | | | 48.5 | 5.1 | 20.0 | 8.50 | 1.18 | 26.5 | 1.32 | - |
| C.V | | | 0.106 | 0.073 | 0.787 | 0.184 | 0.58 | 0.201 | 0.056 | - |

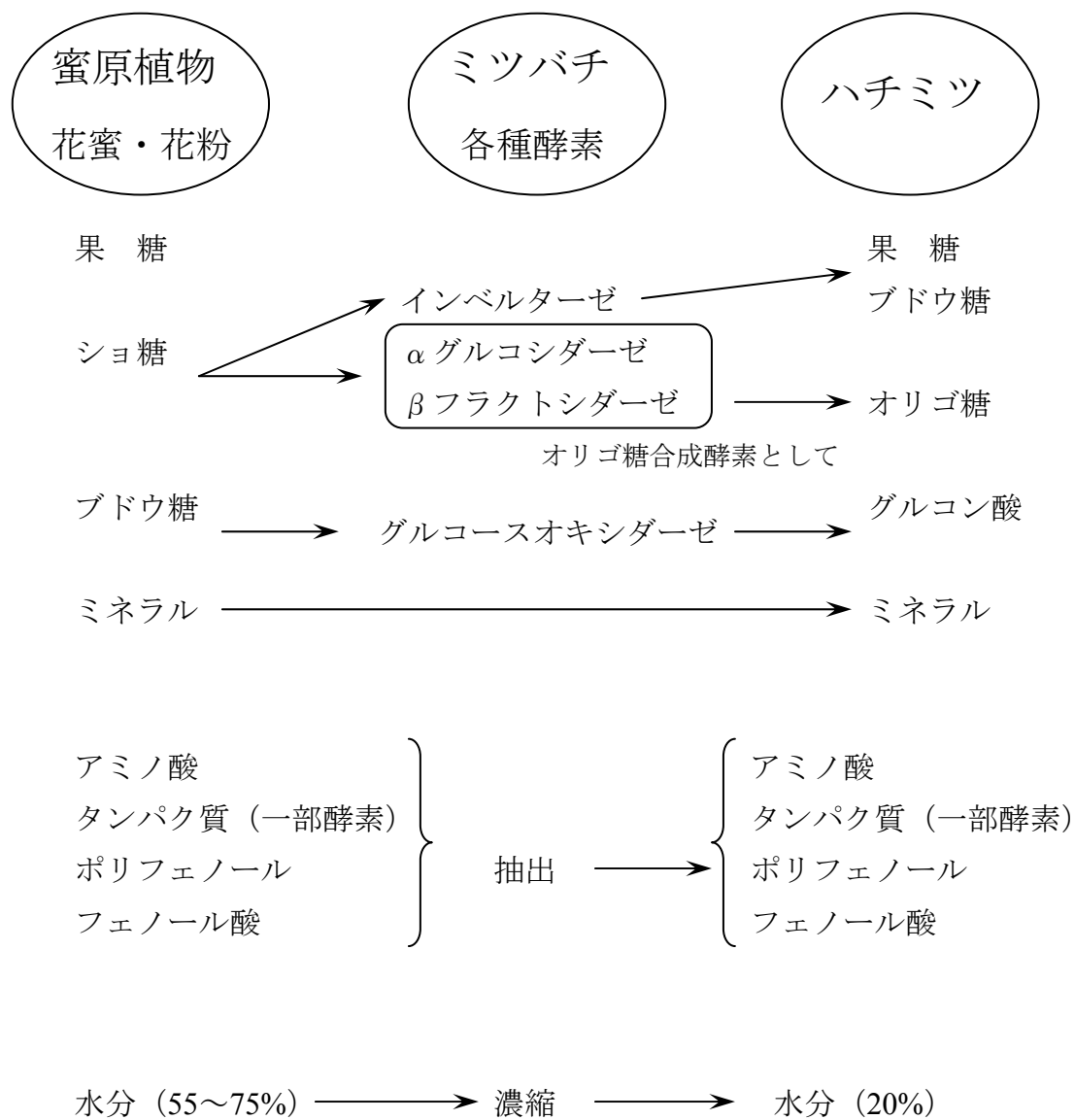


図 1.3 花蜜からハチミツへの成分変化

養成分を表 1.4 に示す.

1.1.2 ハチミツの糖組成

ハチミツの成分組成を体系づけた報告^[1.12]は WHITE が発表したものが有名であるが, 日本においては長谷ら^[1.13-14]や越後ら^[1.15-16]が 70 年代に多数行っている. 代表的なハチミツの糖組成(図 1.4)は約 70%の単糖類, 5%程度の二糖類, 微量のオリゴ糖である. 単糖類は果糖, ブドウ糖が存在し, 両者の比率(F/G 比)はおおよそ 1.0~1.1 であるが, ハリエンジュ(ニセアカシア)のハチミツは 1.4 程度を示し果糖が多く存在する. 一方, アブラナのハチミツは 1.0 以下を示し, ブドウ糖が多く存在するなど採取された植物によって異なる. F/G 比はハチミツの結晶化に大きく影響し, 果糖の多いハチミツは結晶化が遅い. 二糖類については花蜜の主成分であるショ糖がハチミツにはほぼ存在しない. ハチミツにはツラノース, マルチュロースなどの還元性のショ糖異性体^[1.17]や麦芽糖, イソマルトース, ニゲロースなどの二糖類^[1.18]が存在する. 三糖類はエルロース^[1.19]が存在することが知られている.

1.1.3 その他の成分組成

ハチミツの代表的な有機酸はグルコン酸^[1.20]で約 0.3%含有され, 全有機酸の 50%以上を占める. また, アミノ酸はプロリンが多くその他にリジン, グルタミン, アスパラギン, セリンなどが存在する^[1.21]. 灰分は約 0.1%で K, Na, Fe, Pなどが主なミネラルである^[1.22]. 中国産ハチミツは特異的に Fe を多く含む. ハチミツはこれらグルコン酸とミネラルにより弱酸, 弱酸-強塩基の安定した緩衝液になっているため pH は 4.0 以下を示し, 花蜜に比べ低い値となる. タンパク質は粗タンパクとして 0.2%程度含まれるが, その一部は酵素でありインベルターゼ, アミラーゼ, グルコースオキシダーゼなどが含まれ, ハチミツの品質管理を行う際の指標となっている^[1.21-22].

1.1.4 ハチミツ中の微生物と乳児ボツリヌス症

ハチミツは腐敗しないため, これまで細菌は存在しないと考えられており, 希釈によってアルコール発酵が起こることから酵母を含む真菌類のみが存在すると信じられていた. そのため 70 年代以前はハチミツ中の微生物についての報告がきわめて少なく, 山崎ら^[1.23]の報告がある程度である. ハチミツの無細菌論が迷信であることは 1958 年に発行されている徳田義信氏の著書『新養蜂』中にミツバチの代表的な伝染病ヨーロッパ腐阻病の原因菌である *Bacillus alvei* がハチミツを介して伝染すると記されている

表 1.4 各種ハチミツの一般成分

| 種 類 | 水 分 (%) | 炭水化物 (%) | タンパク質 (%) | 脂 質 (%) | 灰 分 (%) |
|----------|---------|----------|-----------|---------|---------|
| アカシア | 18.1 | 81.7 | 0.2 | <0.1 | <0.1 |
| クローバー | 17.6 | 82.1 | 0.2 | <0.1 | 0.1 |
| レンゲ | 18.2 | 81.4 | 0.2 | <0.1 | <0.1 |
| 雑蜜 (WH) | 18.8 | 81.0 | 0.2 | <0.1 | <0.1 |
| 雑蜜 (ELA) | 18.0 | 81.7 | 0.2 | <0.1 | 0.1 |
| 雑蜜 (LA) | 18.2 | 81.2 | 0.2 | <0.1 | 0.2 |
| ミント | 17.3 | 82.5 | 0.2 | <0.1 | <0.1 |

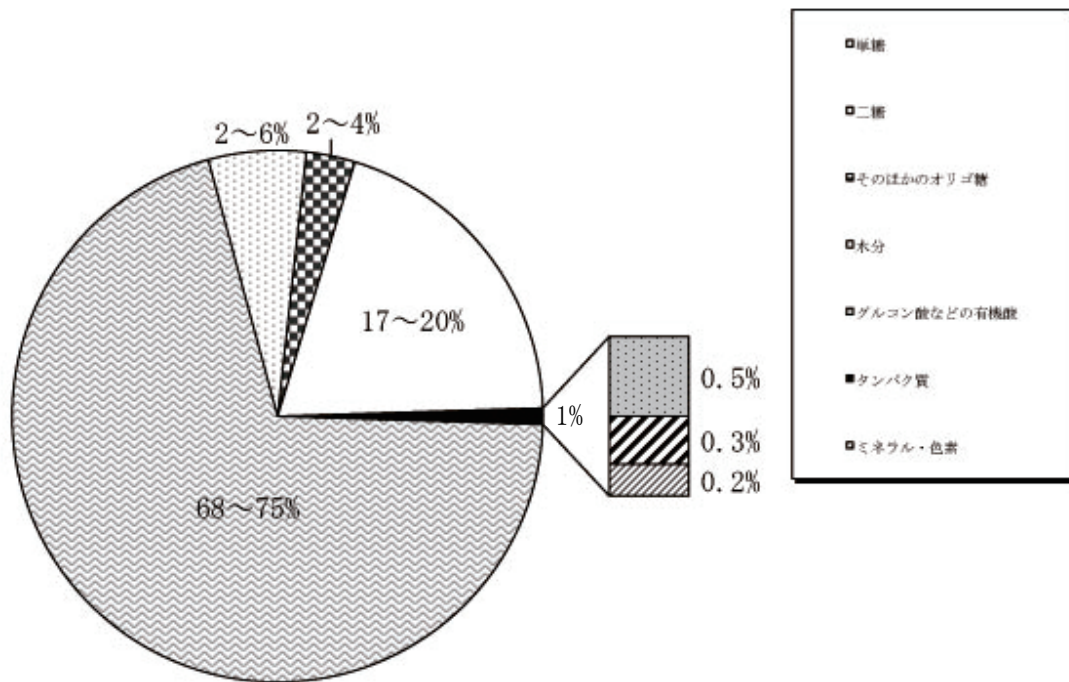


図 1.4 ハチミツの成分組成

^[1.24]ことからわかる。ハチミツ中の細菌についての報告は小久保ら^[1.25]や伊藤ら^[1.26]が行っており、1gあたり10²個程度の一般生菌数が検出されている。同定されている菌種は *Bacillus* 属では *cereus*, *coagulans*, *megaterium*, *alvei* などである。また、最も強い耐熱性を有すると言われている *stearothermophilus* も同定されている。*Clostridium* 属では *perfringens* が同定されているが、*botulinum* などのゼラチン液化能を有する群は現在でも同定されていない。

著者は1974年に(株)加藤美蜂園本舗に入社したが、4年後の1978年に乳児のみが感染するボツリヌス症の原因食品がハチミツである^[1.27]という衝撃的なニュースがアメリカから入ってきた。入社以来、ハチミツの基礎研究を中心に仕事を行ってきたが、発表以降、乳児ボツリヌスに対する検討が研究の最大のテーマとなった。この目的はハチミツ業界全体としても同様であった。ボツリヌス中毒は *Clostridium botulinum* の産生する毒素によって引き起こされる中毒であり、毒素の抗原性でA~Gの7型に、また発病機作により食餌性、乳児、創傷性、分類不能の4型に分類される。乳児ボツリヌス症^[1.28]は生後2週間から6ヶ月の乳児のみがかかる中毒で、ボツリヌス芽胞を含む食品を摂取し腸管内で発芽、増殖して産生された毒素によって発病する特異的な中毒である。1976年にアメリカで最初の発症が確認され、日本においては1986年千葉県船橋市において最初の患者(男子, 83日令)が乳児ボツリヌス症と診断された^[1.29]。1987年7月、第二番目に発見された京都の患者(女児, 40日令)は当社のハチミツを摂取していた。この患者の症状は重く、6カ月以上の入院が必要であった。原因物質の特定のため、残っていたハチミツ全量についてボツリヌス菌検査を行ったが、菌は検出されなかった。このことから当時連絡担当者であった筆者はこの中毒の原因物質特定の困難さを痛感した。現在までの症例を表1.5に、ハチミツのボツリヌス菌汚染調査結果を表1.6に示す。

1.1.5 ハチミツを利用する際の問題点

食品の健康志向化を受け、現在ハチミツの用途は家庭内における単品使用から一般食品への原料へと広がりをみせている。このような移行に従い、ハチミツを利用する際、幾つかの問題も生じてきた。例えばカステラには、しっとりした食感と深みのある味覚を出すために、ハチミツなどの液状の糖が添加される^[1.30]。ところが、ハチミツの場合、種類や量が同一であっても焼き上がりに異常が生じることがある。

ハチミツには花粉やミツバチの消化液由来のアミラーゼを始めとする種々の酵素やタンパク質が含まれている。カステラはデンプンを原料とする食品であるので、アミラー

表 1.5 国内で発症した乳児ボツリヌス症の病例

| | | 症 例 No. | | | | | | | | |
|---------|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 場 所 | | 千葉 | 京都 | 大阪 | 大阪 | 京都 | 愛媛 | 神奈川 | 愛媛 | 岐阜 |
| 性 別 | | 男 | 女 | 女 | 男 | 男 | 男 | 男 | 男 | 男 |
| 毒 素 型 | | A | A | 不明 | A | 不明 | 不明 | A | A | A |
| 大便の毒素 | | A | A | (-) | (-) | ND | (-) | (+) | (+) | (+) |
| 大便の菌 | | A | A | (-) | (-) | ND | (-) | (+) | (+) | (+) |
| 発 症 年 | | Jul/'86 | Jul/'87 | Jun/'87 | Nov/'87 | Aug/'87 | Sep/'87 | Oct/'87 | Oct/'87 | Oct/'87 |
| 発症時の日令 | | 83 | 40 | ? | 39 | 93 | 146 | 132 | 137 | 98 |
| ハチミツ投与 | | (+) | (+) | (+) | (+) | (+) | (+) | ? | (+) | (+) |
| ハチミツの菌 | | (+) | (-) | (-) | (+) | (-) | (-) | ? | (+) | ? |
| 入院期間(日) | | 90 | >153 | ? | 137 | 約30 | ? | ? | >90 | ? |
| 予 後 | | 回復 | ? | 回復 | 回復 | 回復 | 回復 | 回復 | ? | ? |

表 1.6 ハチミツのボツリヌス菌による汚染実態調査結果(1981 年度)

| 原産国名 | 検体数 | ボツリヌス菌陽性数 | ボツリヌス菌陽性率(%) | 毒素型 (検体数) |
|------------|-----|-----------|--------------|--|
| メキシコ | 4 | 1 | 25 | C型(1) |
| スペイン | 4 | 1 | 25 | A型(1) |
| 外国 (原産国不明) | 59 | 5 | 8.5 | A型(2), C型(1), F型(2) |
| 中国 | 154 | 11 | 7.1 | A型(3), B型(2), C型(2), E型(1), B+F型(1), E又はF型(1) |
| ハンガリー | 18 | 1 | 5.6 | A+C型(1) |
| 日本 | 131 | 6 | 4.9 | A型(3), C型(3) |
| 原産国不明 | 28 | 1 | 3.6 | F型(1) |
| アルゼンチン | 35 | 1 | 2.9 | A型(1) |
| その他* | 79 | 0 | 0 | |
| 計 | 512 | 27 | 5.3 | A型(10), B型(2), C型(7), E型(1), F型(4), A+C型(1), B+F型(1), E又はF型(1) |

*内訳(検体数): オーストラリア(4), ニュージーランド(5), カナダ(6), USA(15), コロンビア(2), フランス(2), ソ連(10), 中国+日本(2), ハンガリー+ソ連(1), アルゼンチン+中国(22), 中国+ハンガリー(1), 中国+スペイン(1), ハンガリー+日本(1), 日本+ニュージーランド(1), スウェーデン(1), ハンガリー+不明国(1), 外国+日本(4)

ぜによりデンプンが分解されてしまい、膨らみ不良が起こったことが推測される。しかし現在のところ、原因についてははっきりと確認されていない。そこでハチミツをカステラ製造資材として用いるためには、その原因を解明することが必要である。

また、果汁や炭酸を含む清涼飲料水にハチミツを加えると凝集沈殿することがある。しかもハチミツ中の微粒子を取り除くため、遠心分離やケイソウ土濾過を行った後においてさえ、徐々に沈殿が析出する場合があります。商品化の妨げとなっていた。この原因としては、ハチミツ中の水溶性タンパク質が果汁との接触や加熱により、変性して不溶化したことが考えられる。ハチミツを清涼飲料水の原料として用いるためには、これらの原因を明らかにする必要がある。

また、前述のとおりハチミツ中には、*Bacillus* 属や *Clostridium* 属などの耐熱性を有する桿菌の芽胞などが存在しており、乳児ボツリヌス症の原因食品の一つであると指摘されている。食品資材としてハチミツを用いる多くの場合、糖度の低下とともに芽胞が発芽し、微生物が増殖する可能性を含むため、あらかじめ殺菌を行う必要がある。ところが一方でハチミツは果糖などの褐変しやすい糖類を主成分としているため、加熱殺菌は行いにくい。そのため、品質を変化させることなく完全な殺菌、除菌を行える方法は現在のところ存在しない。

このような種々の問題を解決する技術の開発により、ハチミツの需要や用途をいっそう拡大する事が可能と考えられる。

1.2 食品産業における膜技術

1.2.1 緒言

今日、食品産業における膜技術の利用は前処理、除去、濃縮、上水および廃水処理と多岐に渡る。このように様々な行程で使用されている技術は他に例をみない。さらに、技術開発の動向も高度分離から低コスト、安全性、環境への配慮などに移行し、膜は現在の食品工業全体が直面している諸問題を解決できる重要な技術と言える。

また、1995年7月のPL法施行に伴い、食品産全体に対する商品の安全性への意識向上は近年、類を見ないものがあり、微生物管理、異物管理などの面において、特に注意が払われている。このような面からも膜技術は最も衛生的な食品加工技術として注目され、位置づけられている。

その一方で膜技術は今日でも高度な食品加工技術であると捉えられている一面もある。実際、導入法や日常管理などの点において、個々の食品ごとにある程度の検討

を必要とする場合もあり、一般食品加工技術になりにくい部分も持ち合わせている。

膜技術を初めて食品に取り入れた例としては、果汁の逆浸透圧による濃縮を挙げることができる。この研究は 1964 年に米国農務省西部研究所の Morgan らによるもので^[1.31]カエデ糖の濃縮、チーズホエーからのタンパク分離、濃縮と様々な食品について研究が行われた。

現在、わが国において食品産業に利用されている膜は、

- ① 精密濾過 (MF) … 濾過の目的物の大きさがサブミクロン程度の粒子の場合、
 - ② 限外濾過 (UF) … 濾過の目的物の分子量が数千以上の高分子物質の場合、
 - ③ ナノフィルトレーション (NF) … 濾過の目的物の分子量が数百〜数千物質の場合、
 - ④ 逆浸透 (RO) … 濾過の目的物が水の場合、
 - ⑤ 電気浸透 (ED) … 濾過の目的物がイオン性物質の場合
- が代表的なものであるが、その利用現状は、おおむね表 1.7 のとおりである。

また、ハチミツの成分とそれを除去するための最適な膜種については

花粉や微生物の除去、もしくは清澄化 … 精密濾過 (MF)

酵素、タンパク質の分離 … 限外濾過 (UF)

オリゴ糖の分離 … ナノフィルトレーション (NF)

濃縮 … 逆浸透 (RO)

が有効と考えられる

ただし糖類の膜処理については実例が少なく、廃糖蜜の清澄と脱色^[1.32]やオリゴ糖の分離^[1.33]に NF 膜が、オリゴ糖の製造^[1.34]過程で UF 膜が利用されている程度である。また糖を扱う工場の排水については澱粉糖からの甘水回収、コーン浸漬液からのタンパク質の回収、洗糖液の洗浄、イースト製造排水の脱色などに各種の膜が利用^[1.35]されている。近年、スパーサーの改良されたスパイラル UF 膜の開発によって澱粉工業での使用が可能になってきており、糖類を扱う企業において使用が増大すると考えられている。

このように膜が食品産業に取り入れられ、比較的速い浸透を遂げた背景には食品を加工するにあたり、いくつかの問題点がクリアでき、しかも付加的要素を持ち合わせているところにある。

第一に挙げられることは、ケイソウ土などの濾過助剤を使用する従来の濾過法に比べ、短時間で大量の食品処理が可能となったことである。さらに作業の煩雑さが軽減されるため、労働力の縮小が遂行でき、コスト上でも大きな魅力となっている。

第二に品質的な問題に起因する。ほとんどの食品はビタミン、糖、タンパク質など、

表 1.7 食品産業における各種膜利用状況

| 膜種 | 使用目的 | 分類 | 食品例 |
|----|--------------|--------|----------------|
| MF | 日本酒の除菌 | 醸造 | 生酒 |
| | ビール除菌 | 醸造 | 生ビール |
| | ミネラルウォーターの除菌 | 飲料水 | 非加熱ミネラルウォーター |
| | 製造水の除菌 | 食品工業全体 | 各種飲料など |
| | 牛乳の除菌 | 乳業 | 除菌牛乳 |
| | 醤油製造工程の簡略化 | 醸造 | 醤油 |
| | 食品製造廃液の再利用 | 食品工業全体 | タンパク、糖など |
| UF | オリゴ糖の精製 | 糖類 | 各種オリゴ糖シロップ |
| | 果汁の清澄化 | 果汁飲料 | 透明果汁 |
| | チーズ製造 | 乳業 | 膜分離ホエーからのチーズ |
| | ハチミツの清澄化 | 糖類 | 飲料用ハチミツ |
| | ロイヤルゼリーの清澄化 | 飲料 | 飲料用ロイヤルゼリー |
| | 果汁糖抽出の清澄 | 飲料 | フルーツシュガー |
| | 発酵物の精製前処理 | 発酵 | 各種発酵食品 |
| NF | 牛乳の濃縮 | 乳業 | 濃縮牛乳 |
| | 乳製品原料乳の濃縮 | 乳業 | 生乳アイスcream |
| | 上水の脱塩 | 公共 | 上水の精製 |
| | オリゴ糖の分画 | 糖類 | 各種オリゴ糖精製 |
| | 清酒の脱塩 | 醸造 | 脱塩清酒 |
| | 還元脱脂乳の高品質化 | 乳業 | 高タンパク、カルシウム牛乳 |
| | ホエー発酵による乳糖分離 | 乳業 | 乳糖回収 |
| | 醤油アミノ酸調味液の脱色 | 醸造 | 薄口醤油、化学調味液 |
| RO | 牛乳の濃縮 | 乳業 | 濃縮牛乳 |
| | トマトジュースの濃縮 | 飲料 | トマトジュース |
| | 果汁、ワイン用果汁の濃縮 | 飲料 | 高フルーバー果汁、ワイン |
| | 廃液中からオリゴ糖回収 | 発酵 | 大豆オリゴ糖 |
| | 卵白の濃縮 | 畜産物 | 卵白液 |
| | 大豆ホエーからの酵素回収 | 糖類 | β -アミラーゼ |
| ED | オリゴ糖の脱塩 | 糖類 | 精製オリゴ糖 |
| | 粉乳の精製 | 乳業 | ミネラル除去ミルク |

熱による変性、失活を起こしやすい栄養成分を含む上、フレーバーなどの揮発成分も多く含まれている。このような点から非加熱処理を行うことができる膜の利用が進んでいったものと推察される。さらにポアサイズにばらつきがないため、高品質な食品処理が保証される点も無視できない。

第三には食品に対する安全性が問われるようになった市場の動向が大きく関与している。先ごろ、ミネラルウォーターやニアウォーター中の異物混入やカビなどの微生物汚染が頻発し世論を騒がせたが、膜処理はこういった衛生面での問題にも対応できる技術である。

第四には環境問題に対する関心の高まりやロンドンダンプング条約による海洋投棄の禁止により廃棄物の減少化が叫ばれているという現状に対応可能な処理技術であるところにある。濾過助剤を使用して行うケイソウ土濾過法は大量の廃棄物を産出し、その処理に関しては大きな社会問題となっている。しかも、濾過残渣は廃棄物である濾過助剤と混合されているため、残渣中に含まれる有価物質の分離が非常に困難である。この問題は膜を利用することで残渣の再利用が可能となるばかりか、種々の機能性物質や有価物質の分離精製が現実化した。これに伴い、廃棄物の極端な減少にも光明が見え始めている。

膜利用による食品の処理はこれら諸問題を解決しうる技術と考えられ、様々な食品の性状や用途の多様化に従い、今後ますます開発が進むと考えられる。

食品への膜利用は予想を超えた広がりを見せており、その応用に関しても時代に即して適用範囲を広げている一面で、長年抱えている課題が未だかつて解決していないことも事実である。

今後の課題として次の事柄の検討および解決が挙げられる(膜およびモジュールの能力に関するものは除く)。

- (1)ファウリングの防止と試料ごとの洗浄方法
- (2)膜劣化と交換時期
- (3)総合的なコスト計算と最適運転条件
- (4)膜システム全体の衛生管理と HACCP や ISO 手法の導入

1.2.2 膜透過理論における既往の研究

膜の濾過性能はその細孔径のふるい効果により細孔径より小さい物質を透過させる。細孔径より大きい物質は阻止(保持)されるため、濾過が進むと濃縮される。

濾過の方法については濾過液を保持液に戻す定常濾過法と濾過液を保持液側に戻さないで濾過を進める回分濾過法がある。

回分濾過法における物質収支は全体積(V)，保持液体積(V_F)，透過液体積(V_P)の時，

$$V=V_F+V_P \quad (1-1)$$

保持液中の細孔径より大きい物質の濃縮倍率(CF)は

$$CF=V_F/V \quad (1-2)$$

である。

濾過膜は一般的にモジュールと呼ばれるハウジングの中に装填される。モジュールには平膜モジュール，チューブラー，キャピラリー，スパイラル，プレートアンドフレームなどがある。濾過原液の流れと透過液の流れの方向から平行濾過（全量濾過）と十字流濾過（クロスフロー濾過）に分かれる。

本論文においては工業的に良く使われる十字流濾過（クロスフロー濾過）を扱っている。

膜処理における透過液の流れの量を透過流束と呼ぶ。透過流束は一般的に単位時間，単位膜面積あたりの容量で表されている。

濾過原理から考えると膜処理はいたって単純なものであるが，実際には複雑な現象が起こっている。主な現象は阻止率の変化と透過流束の減少である。これらを説明するためのいくつかのモデルが確率されている。

透過流束の変化を表すモデル

(1) 濃度分極モデル

濃度分極は阻止率と透過流束に大きな影響がある。透過流束によって原液の濃度と膜近傍の濃度に差が生じ阻止率や透過流束を変化させるものである。

透過流束(J_v)，溶質の膜面上の濃度(C_m)，溶質の透過液濃度(C_p)，溶質のバルク濃度(C_b)としたとき，濃度分極式は以下で表される。

$$J_v=k \ln\{(C_m-C_p)/(C_b-C_p)\} \quad (1-3)$$

k は物質移動係数であり，溶質の拡散係数(D)，濃度分極層の厚さ(δ)から次式で表される。

$$k=D/\delta \quad (1-4)$$

(2) 直列透過抵抗モデル

透過流束の低下を各要因（抵抗）の和として表している。粘度、圧力などの項があり現実的な解析が可能である。運転圧(ΔP)、透過液粘度(μ)、膜の透過抵抗(R_m)、濃度分極抵抗(R_c)、ファウリング抵抗(R_f)としたとき、直列透過抵抗式は以下で表される。

$$J_v = \Delta P / \mu (R_m + R_c + R_f) \quad (1-5)$$

(3) 浸透圧モデル

本来は逆浸透膜で導出された。限外濾過膜においても牛乳などにおいて濃縮倍率が高くなると浸透圧の影響が無視できない。溶質の反射係数(δ)、膜間浸透圧差($\Delta \Pi$)としたとき、次の式で表される。

$$J_v = (\Delta P - \delta \Delta \Pi) / \mu (R_m + R_f) \quad (1-6)$$

本研究では実際の生産に即した現実的な研究を目指すため、他の濾過でも良く使用され、圧力、粘度の項のある抵抗則を基本的な理論として使用する。粘度は Andrade の式を用い、これに温度の項を加えることにより現実的な解析ができると考えられる。

1.3 本研究の目的と意義

ハチミツは伝統的、宗教的な食品であるため、永く技術面での改革が行われなかった。しかも他の食品に比べ、高価格、高利益商品であったため、メーカーとしても商品開発の必要がなかった。しかし高度成長も終わり、ハチミツのような高価格食品でさえ、一般家庭に浸透するにつれて需要の伸びは停滞した。一方、一般食品においては消費者のニーズが健康関連へと移り、新しい観点からの製品開発が急務となってきた。そこで健康イメージを持つ食品の代表であるハチミツを新製品の原料の一部に使用することが望まれるようになった。こういった世情の流れは、ハチミツ業界にとって大きなチャンスであったが、技術的な基礎が無かったために問題点も多かった。

このような背景を踏まえ、本論文の目的は種々の食品にハチミツを添加した際の問題点について定量的、工学的に研究し、膜処理による解決法を開発することに置く。

これまでハチミツのような高粘度食品の膜処理を行った事例は無いため、希釈－膜処理－濃縮の工程を踏んで処理を行うこととし、各工程に対しての物性および衛生問題を検討する。次に、希釈を伴う膜処理においては、希釈倍率と処理温度が粘度および透過流束に大きな影響を及ぼすため、透過流束を表す式中で粘度項のある抵抗式を利用し、希釈倍率や温度の変化から透過流束を予測する式を導き出す。この検討は天然物に由来し、原料変化の大きいハチミツなどを一定時間で処理するための手法として利用価値は高い。膜処理の運転条件のパラメーターである圧力や流速を変化させることによって透過流束を一定、もしくは変化させることができるが、これに伴うエネルギーコストを検討した式は見あたらない。そこで最も低いエネルギーでの運転条件を最適処理条件とする式の構築を検討した。現在は低エネルギー化を推進する時代でもあり、これらの検討は有意義であると考えられる。加えて最終的に得られる膜処理ハチミツは関連業界のみならず、ハチミツを原料として使用する一般食品業界にとっても利用範囲が広がり、新たな食品開発につながるものと考えられる。

1.4 本論文の構成

本論文は始めにハチミツ用途の現状と利用に伴う問題点について提起し、次に問題となる原因の解明、解決可能な技術の検索を行った。膜分離処理の検討においては実生産での導入を最終目的に設定し、条件設定にあたって工業用サイズの膜の使用、定常濾過に加え、回分濃縮濾過(以下、回分濾過と記載)における検討など生産に応用できる研究を行った。膜分離処理による問題点の解決が確認できた後、エネルギー効率の検討、洗浄方法などを含めたシステム構築を提示し、地球環境の視点からも考慮して処理技術を提案した。最後に膜分離技術が持つ新機能の可能性について着目し、研究開発を行った。

本論文の流れは著者が行った検討に基づいた順序で構成されており、具体的には次のようになっている。

- 第1章 序論
- 第2章 種々の食品にハチミツを添加した際の問題点の解明
- 第3章 希釈条件、膜種の選定、装置の操作方法、効果、前循環による濾過条件の検討
- 第4章 回分濾過法による限外濾過条件の検討
- 第5章 洗浄方法とシステムの構築

第6章 膜分離技術の新機能開発(BPAの吸着分離)

第7章 総括

図 1.5 に本論文の構成を示す。

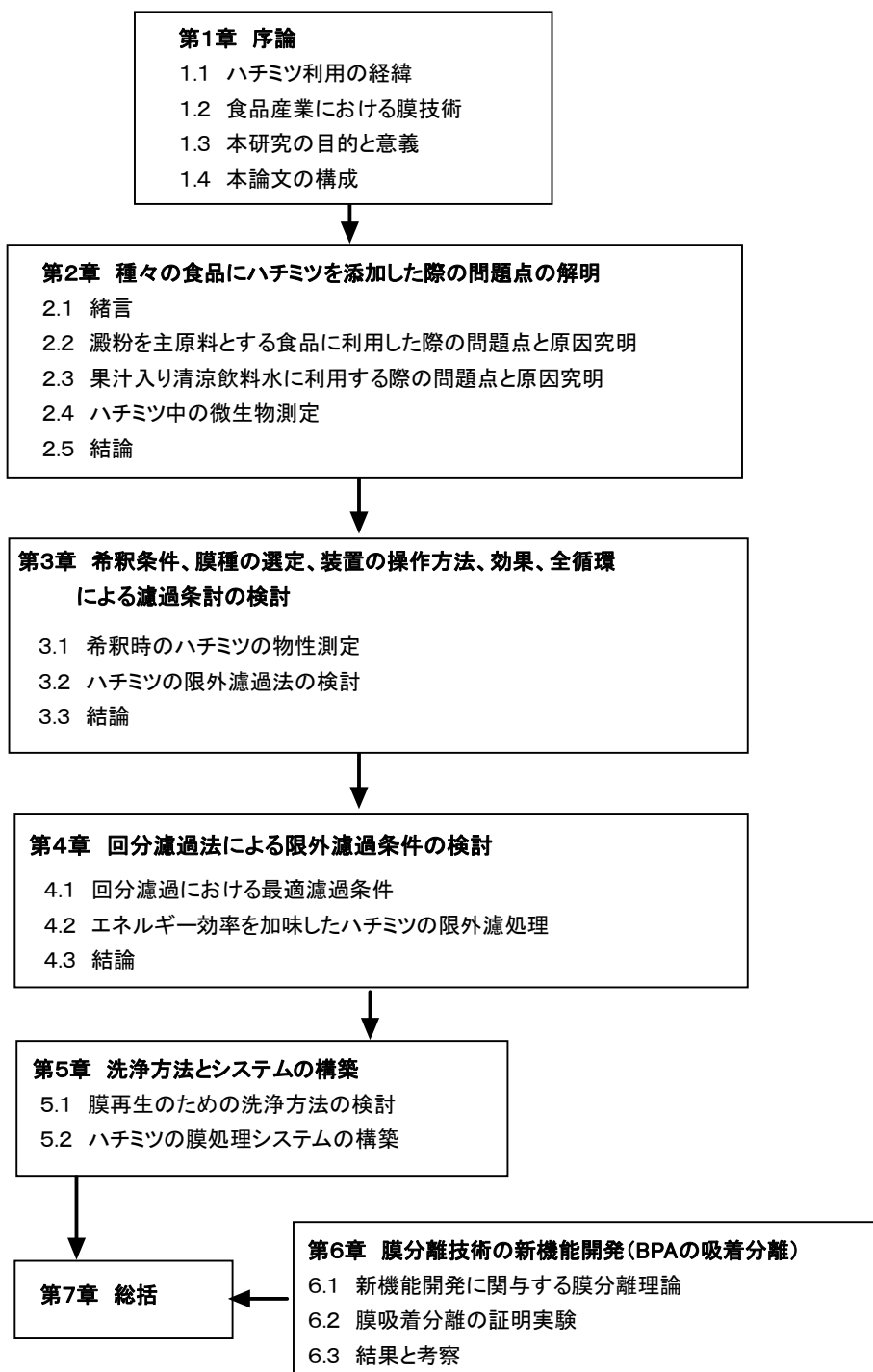


図 1.5 本論文の構成

第1章—参考文献

- [1.1] 原 淳：“ハチミツの話”六興出版(1989).
- [1.2] MEAD:穂積忠彦, 醸協, 59 卷第 10 号
- [1.3] 地ビールに期待するもの:橋本直樹, *New Food Ind.*, **37**, No.1 (1995)
- [1.4] 舍人親王, 太朝臣安麻呂編; 日本書紀, 日本古典全集第 7, 8 冊(1926)
- [1.5] 農林水産省統計情報部; 国際農林水産統計, 100 (1996)
- [1.6] Codex Alimentarius Commission; The Codex standard for honey, (1987)
- [1.7] 蜜線と蜜の生物学:中山包, 化学と生物, **18** NO.6 (1980)
- [1.8] 蜂蜜・花蜜・花粉の化学成分上の関連:越後多嘉志, 玉川大学農学部研究報告, **11** (1971)
- [1.9] 花粉の酵素と糖代謝;原彰・船隅透, 名城大学農学部報告, 第 17 号, (1981)
- [1.10] 花粉分析法によるハチ蜜品質検定の一実験;岡田一次・松香光夫・杉本和永・佐藤厚美, 玉川大学農学部研究報告, 第 16 号, (1976)
- [1.11] 国産ハチミツの含有花粉に関連して;幾瀬マサ・佐藤紀男・前田英則, ミツバチ科学, **2**, No.3, (1981)
- [1.12] Honey. ;WHITE J W Jr, *Adv. Food Res.*, **24**, pp.287-374 (1978)
- [1.13] はちみつの品質および分析法に関する研究(第 3 報)原料用および市販はちみつの品質;長谷幸・鈴木修武・大立真理子・三浦あや子・鈴木繁男, 食品総合研究所報告, 第 28 号, (1973)
- [1.14] はちみつの品質および分析方法(第 5 報)最近のはちみつの品質;長谷幸・相田由美子・川村潮・佐藤道子, 食品総合研究所報告, 第 33 号, (1978)
- [1.15] はちみつの特性と利用;越後多嘉志, 日本醸造協会雑誌, **72**, NO. 4 pp.244-249 (1977)
- [1.16] はちみつの品質 II 加熱による品質変化;越後多嘉志, 竹中哲夫, 江沢真, 日本食品工業学会誌, VOL. 22, NO. 4 pp.148-153 (1975)
- [1.17] High Performance Liquid Chromatographic Separation of Oligosaccharides Using Amine Modified Silica Columns; Z.L.Nikolov, J.B.Jakovljevic and Z.M.Boskov, Novi Sad, *STARCH/STARKE*, **36** (1984)
- [1.18] 蜂蜜の研究(第 2 報)コージビオース, ニゲロース, マルトース, イソマルトースの分離;渡辺敏幸・麻生清, 日本農芸化学会誌, **33**, No.12, (1959)
- [1.19] 蜜蜂インベルターゼによるエルロースの消長;越後多嘉志・竹中哲夫, 日本農

芸化学会誌, 47, No.3, (1973)

[1.20] 蜜蜂による蜂蜜中有機酸の生成;越後多嘉志・竹中哲夫, 日本農芸化学会誌, 48, No.4, (1974)

[1.21] 加熱および貯蔵によるはちみつの品質変化(第2報)はちみつのジアスターゼ活性値の変化;長谷幸・大立真理子・紅林暁美・鈴木繁男, 日本食品工業学会誌, 20 No.6 (1973)

[1.22] Diastase (and Amilase) and Glicosidase(Sucrase)Activity inWestern Canadian Honeys; Deidre L.Aldcorn, Elayne Wandler and Peter Sporns, *Can.Inst.Food.Sci.Technol.J.*, 18, No.3, pp.268-270 (1985)

[1.23] はちみつ中の菌類分布について;山崎幹夫・堀江義一・宇田川俊一・越後多嘉志・君政子, 食衛誌, 16, No.1, (1975)

[1.24] 新養蜂;徳田義信, 実業図書, (1968)

[1.25] 市販はちみつの芽胞菌汚染の実態;小久保弥太郎・神保勝彦・金子誠二・松本昌雄, 東京衛研年報, 第35号, (1984)

[1.26] 高压による蜂蜜など高粘性物質の殺菌;伊藤新次;高压技術と高密度培養, 食品産業超高压利用技術研究組合編, pp.139-166 (1993)

[1.27] Risk of Botulism seen in feeding Honey to Infants under 1 year ; Victor Corn,Washington Post Thu,July,6,b (1978)

[1.28] 蜂蜜とボツリヌス症;坂口玄二, 食品と微生物, Vol.5, No.1, (1988)

[1.29] Noda,H.,et al; *Am.J.Dis.Child.*, 142, 125, (1988)

[1.30] 渡辺長男, 鈴木繁夫, 岩尾裕之, 小原哲二郎編; 製菓事典, 296 (1981)

[1.31] Morgan, Jr. Al, et al.; *Food Technol.*, 19, 1790 (1965)

[1.32] 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, p.352 (1987)

[1.33] Petersen, R.J.; *J. Membrane Sci.*, 83, 81 (1993)

[1.34] ナノ濾過膜のオリゴ糖分離特性とキクイモオリゴ糖精製プロセスへの適用; 浦野博水, 川勝孝博, 鍋谷浩志, 中嶋光敏, 日本食品科学工学会誌, 44, No.7, pp.457-462 (1997)

[1.35] 食品産業における膜処理システム; 膜利用技術研究会編, 光琳, pp.1-188 (1999)

第2章 種々の食品にハチミツを添加した際の問題点の解明

2.1 緒言

ハチミツは古来より世界の様々な地域で天然の甘味料として利用されており、現在、日本のハチミツの年間消費量は約 4 万トン^[2.1]にも上る。ハチミツは保存性に優れ、手軽にとれる健康食品として多数の消費者から支持されている。これまでは直接、パンやホットケーキにかけて利用する方法が主であったが、近年、食品の多様化により加工食品資材としてハチミツを使用する機会が増加するに伴い、幾つかの問題も生じてきた。

その一例を挙げるとカステラには、しっとりした食感と深みのある味覚を出すため、原料の一部に液状の糖が使われる^[2.2]が、ハチミツを添加した場合、その種類や量が同一であっても焼き上がりに異常を生じることがある。ハチミツには花粉やミツバチの消化液由来のアミラーゼを始めとする種々の酵素やタンパク質が含まれていることが報告されており^[2.3-4]、一方、カステラはデンプンを主原料とする食品であることからハチミツ中のアミラーゼによりデンプンが分解されてしまい、膨らみ不良が起こったことが考えられる。しかし、この相関関係については現在のところ確認されていない。カステラ以外にも澱粉を主原料、もしくは副原料とする食品としてカレーのルーや各種タレ類などがあり、ハチミツを添加することが多い。

また、その他の例としてハチミツによる凝集物の発生が挙げられる。果汁や炭酸を含む清涼飲料水にハチミツを加えると凝集沈殿を認めることがある。この沈殿は遠心分離や珪藻土濾過を行った後でさえ徐々に析出する場合もあり、商品化の妨げとなっていた。この原因としては、ハチミツ中の水溶性タンパク質が果汁との接触や加熱により変性して不溶化したことが考えられる。このような現状からハチミツを食品製造資材として用いるためには、原因の究明と解決策の解明を行うことが必要である。

保存性がよいことから無菌のイメージを持つハチミツであるが、*Bacillus* 属や *Clostridium* 属などの耐熱性を有する桿菌の芽胞などが確認されており^[2.5-7]、乳児ボツリヌス症の原因食品の一つであるとの指摘もある^[2.7-8]。食品資材としてハチミツを用いると多くの場合、糖度が下がるため、芽胞が発芽し微生物が増殖する可能性がある。したがって、他の原料と混合する際には、あらかじめ殺菌を行う必要がある。ところがハチミツは果糖などの褐変しやすい糖類を主成分としているため加熱による殺菌は行いにくい。

本章では種々の加工食品用資材として利用価値の大きいハチミツの開発を目的とし

て、まず初めに澱粉を主原料とする食品に利用する場合の問題点、次に果汁入り清涼飲料水に利用する場合の問題点、そして最後にハチミツ中の微生物分析などからハチミツの持つ問題点の原因について明らかにする。

そのため総アミラーゼ活性値の異なるハチミツを用いてカステラを作成し、膨らみ具合および生地のコシについて視覚によるテクスチャー評価を行った。また様々な果汁を用いて果汁入り飲料を作成し、水溶性タンパク質量と沈殿物の量の関係を検討することにより清涼飲料水の沈殿の原因を明らかにした。さらにハチミツ中の一般生菌数、耐熱性菌数、嫌気性菌数、耐熱嫌気性菌数を測定し、微生物の評価を行った。

2.2 澱粉を主原料とする食品に利用した際の問題点と原因究明

2.2.1 実験方法

2.2.1.1 供試材料

平成 9 年に(株)加藤美蜂園本舗、横浜工場に輸入されたハチミツを試料とし、輸入容器であるスチールドラムから直接サンプリングした。微生物測定用の試料はオートクレーブで滅菌した菓さじを用い、滅菌瓶に素早くサンプリングした。使用したハチミツの種類を表 2.1に示す。

表 2.1 実験に使用したハチミツの種類および原産国

| 原産国 | 銘柄・種類 |
|--------|-------|
| 中国 | アカシア |
| アルゼンチン | クローバー |
| 中国 | ホワイト |
| 中国 | LA |
| 中国 | レンゲ |
| アメリカ | オレンジ |

2.2.1.2 総アミラーゼ活性値の測定

Schade らの方法^[2.9]を改訂した White の方法^[2.10]により、総アミラーゼ活性値(以下、DN 値と表記)を測定した。

1 %デンプン溶液に酢酸緩衝液で溶解したハチミツを加え、40℃の温浴中でアミラーゼ反応を促進させる。この反応液を一定時間ごとに採取し、ヨウ素により発色させる。水を対照とし、660nm における吸光度を測定する。DN 値は反応液が一定の吸光度に達するときの時間から求められ、1g のハチミツ中に含まれるアミラーゼが 40℃、1 時間で分解することのできる 1 %デンプン溶液の mL 数を表す。

2.2.1.3 画像解析を用いるカステラの膨らみ不良およびきめ細かさ

(視覚によるテクスチャー)の評価

DN 値が明らかなハチミツを使用してカステラを製造^[2.2]し、焼き上がり状態を検討した。ハチミツの添加量は、10w/w%(以下、[%]と表記)とした。基準となるカステラはハチミツの代わりに上白糖 8 %と水 2 %を用いて製造した。カステラは、180℃に熱したオーブン中で 30 分間焼き、その後、室温まで放冷した。デジタルカメラ(Power Shot600, キヤノン製)を用い、カラーデイライトタイプのフトリフレクタランプを光源にして撮影位置の光度を 200 ルクスに固定し、白色紙上でその断面を撮影した。画像ファイルは 32Bits/pixel, 解像度 72pixels/inch, PICT ファイル無圧縮で保存した後、画像をグレースケールの 8Bits/pixel, 256 階調に変換し、レベル 200 以下のピクセル数を算出した。同様に、R,G,B カラーで 255,2,2 の色調を持つ面積の明らかな赤色紙でピクセル数と面積の検量線を求め、各カステラ断面積を画像処理から求めた。基準カステラの断面積に対するハチミツ添加カステラの断面積の比率(膨張比)を求め、DN 値との相関について検討した。

(3) きめ細かさ(見かけのテクスチャー)の評価方法

得られたグレースケール画像について、階調分布をとり、生地部分と焦げ目や生焼け部分を分けられる階調数を求めた。その階調数を境に白色と黒色の二階調に分けて画像処理し、見かけのテクスチャーを評価した。

2.2.2 結果および考察

(1) カステラの膨張比と DN 値の関係

DN 値 30 および 40 のハチミツを添加して製造したカステラの断面写真の一例を写真 2.1 に示す。上白糖を添加して製造した基準カステラは十分に膨らんでいるが、DN

値の大きいハチミツを用いたものは、膨らみ不良を起こしていることが分かる。この画像解析により DN 値が異なるハチミツを添加して製造したカステラの膨張比をそれぞれ計算した。膨張比と DN 値の関係を図 2.1 に示す。

DN 値が 13 までは、カステラ断面の面積比はほぼ 1 であり、基準のカステラとの差はほとんどなかった。しかし DN 値が 13 以上になると徐々に膨張比が小さくなり、DN 値が 40 の場合、膨張比は 0.55 と、基準カステラの約半分の膨らみしか得られなかった。

(2) カステラのきめ細かさと DN 値の関係

カステラの階調濃度分布を図 2.2 に示す。基準カステラでは 139 の階調にピーク(カステラの生地色)があるが、DN 値 30 では 117、DN 値 40 では 109 となり DN 値が大きいハチミツを添加したカステラでは、階調が小さく(濃度が濃く)なった。また、生地中のきめが粗い部分の階調は、さらに小さい値になっていることから、階調数が 103 より下を黒色、上を白色で表す二階調化を行った(写真 2.2)。DN 値が大きいハチミツを添加して作成したカステラほど黒色で表される部分が多く、きめの粗い部分は生地の

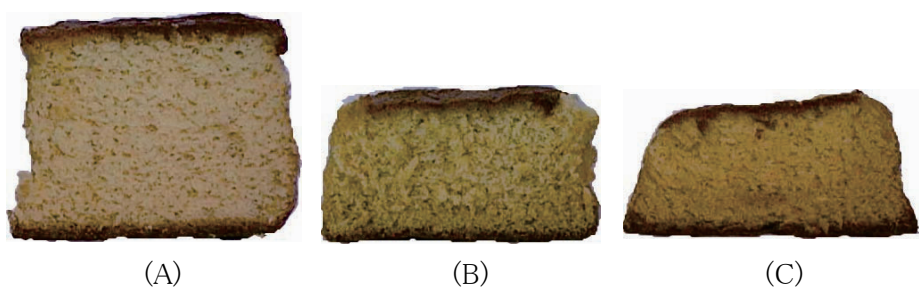


写真 2.1 カステラ断面写真

- (A) 基準カステラ (B) ハチミツ(DN 値 30) 添加カステラ
(C) ハチミツ(DN 値 40) 添加カステラ

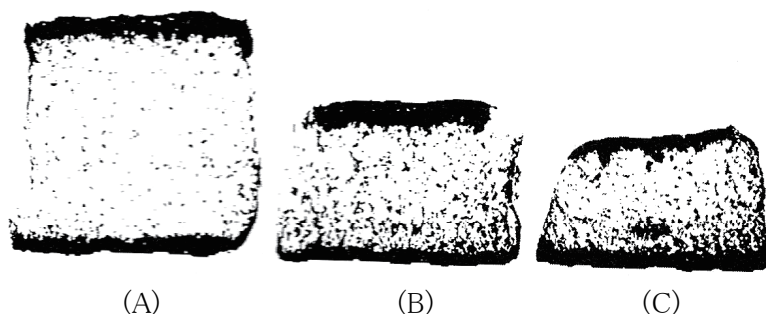


写真 2.2 2 階調化したカステラの断面写真

- (A) 基準カステラ (B) ハチミツ(DN 値 30) 添加カステラ
(C) ハチミツ(DN 値 40) 添加カステラ

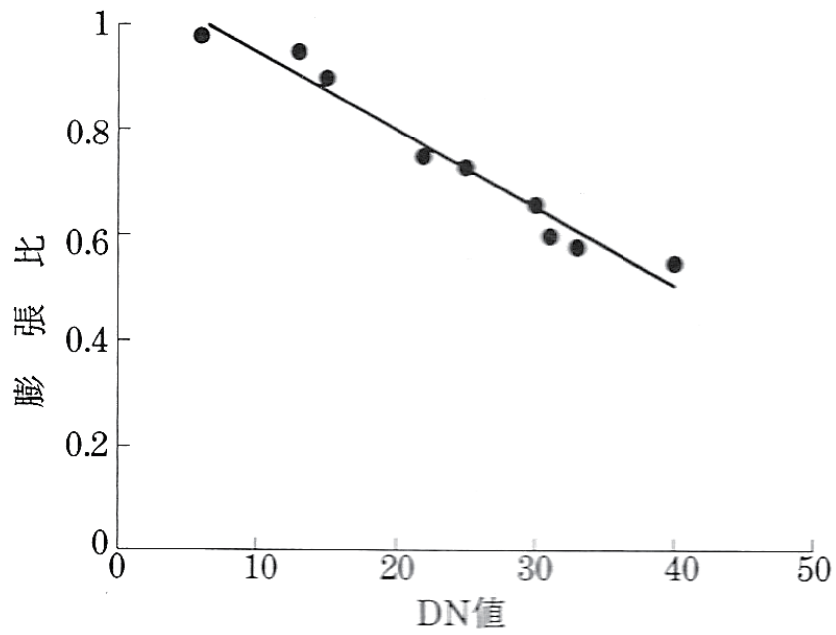


図 2.1 カステラの膨張比と DN 値との相関

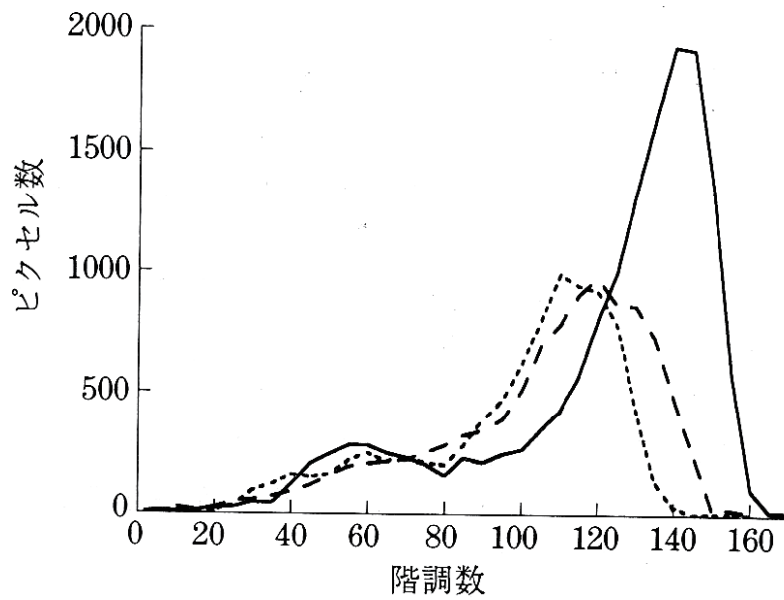


図 2.2 カステラ断面の階調濃度分布

- 基準カステラ
- - - ハチミツ (DN 値 30) 添加ハチミツ
- ハチミツ (DN 値 40) 添加ハチミツ

下部に多く現れた。

カステラ生地の断面全体が占める黒色部分の比率および生地の中央上部と下部より任意に抽出した6000ピクセルの面積が占める黒色部分の比率を表 2.2に示す。DN値の高いハチミツを添加したカステラでは下部の黒色部分の比率が大きくなっている。ここで、カステラ全体の黒色部分の比率が中央上部や下部に比べて大きいのはカステラの上下にある焦げた部分を含んでいるためである。

これらの結果から DN 値が高いハチミツをカステラの製造に用いると膨らみ不良を起こすとともに、カステラのきめ細かさもなくなっていることが画像処理により定量的に確認できた。ハチミツを加えたときのカステラの膨らみ不良やきめ細かさの低下は、ハチミツに含まれるアミラーゼ活性を有する酵素が原因であることが分かった。したがって、ハチミツをカステラのようなデンプン含有食品の原料とするためには、酵素をあらかじめ除去する必要がある。

表 2.2 カステラのきめ細かさと DN 値との関係

| 種 類 | 黒色部分の比率 (%) | | |
|--------------------------|-------------|------|------|
| | 全 体 | 中央上部 | 中央下部 |
| 基準カステラ | 30.7 | 0.4 | 1.4 |
| ハチミツ (DN 値 30) 添加カステラ | 41.1 | 8.3 | 18.0 |
| ハチミツ (DN 値 40) 添加カステラ | 57.7 | 6.0 | 35.1 |

2.3 果汁入り清涼飲料水に利用する際の問題点と原因究明

2.3.1 実験方法

2.3.1.1 沈殿物質の粗タンパク質量の分析

ハチミツは中国産ホワイトハチミツを使用した。果汁は、5 倍濃縮透明ブドウ果汁(ペクチナーゼ処理後、濃縮を行い、沈殿した酒石酸が入らぬよう、上澄み部分を採取したもので還元時の糖濃度が 11%のもの、以下、ブドウ果汁と表記)を使用した。ハチミツ 100g にブドウ果汁を 10g 加え、水で希釈して全量を 1000g とした。沸騰浴中で 15 分間加熱し、沈殿物を生成させた後、3000rpm で 10 分間遠心分離した。上澄み液を取り除き、水を加えて混和した後、再び遠心分離し、沈殿物を洗浄した。得られた沈殿物を TOYO 濾紙(No.5C) を用いて捕集し、風乾してハチミツ沈殿物の乾燥物を得た。得られた乾燥物はマイクロケルダール法により、粗タンパク質の定量を行った。

2.3.1.2 ハチミツ中の水溶性タンパク質量および分子量分布の測定

(1) 水溶性タンパク質量の測定

水溶性タンパク質量は色素吸着法^[2,11]により測定した。

試料 2g を 0.1M Na_2SO_4 を含む 0.1M リン酸緩衝液(pH6.8)に溶かし、100mL に定容した。その 4mL に発色試薬(NIPPON BIO-RAD LABORATORIES 製 PROTEIN ASSAY REAGENT) 1mL を加え、静かに混和し、5 分後に 595nm における吸光度を測定した。ハチミツ中の水溶性タンパク質量は、PROTEIN ASSAY に付属のウシ血清アルブミンとウシ血漿 γ -グロブリンの 1:1 混合水溶液を用いて作成した検量線から水溶性タンパク質換算量として求めた。測定したハチミツは表 2.1 に示したものをを使用した。

(2) タンパク質分子量分布の測定

タンパク質分子量分布は高速液体クロマトグラフ(以下、HPLC と表記)およびポリアクリルアミドゲル電気泳動(以下、SDS-PAGE と表記)を用いて測定した。HPLC による測定では、ハチミツ 3g を 0.1M Na_2SO_4 を含む 0.1M リン酸緩衝液(pH6.8)に溶かし 100mL に定容した。3000rpm, 10 分間遠心分離し、その上澄み液を HPLC 用サンプルとした。

使用した HPLC 装置の仕様はポンプ LC-10AD, 検出器は紫外分光検出器 SPD-10A, (ともに島津製作所製)カラムは TSKgel G3000SWXL(トソー製, 7.8 × 300mm)である。移動相は 0.1M リン酸緩衝液 + 0.1M Na_2SO_4 (pH6.8), 流速は

0.5mL/min, 検出器の波長は 220nm とした. サンプル量は 80 μ l とした.

SDS-PAGE は恒温式スラブ泳動装置(日本エイドー株式会社製)を用いて測定した. サンプルのハチミツ 0.8g を 0.04g の SDS を含む Tris-HCl Buffer 1.8 mL に溶解し, 0.1 mL のメルカプトエタノールを加えて, 加熱処理した. ポリアクリルアミドゲルは, 濃縮ゲル濃度を 3% とし, 分離ゲル濃度を 10% として作成した. 泳動用緩衝液は Tris-Glicine Buffer (pH8.3) を使用し, 濃縮ゲル層においては 20mA の通電を行い, 分離ゲル層では 30mA に電流値を上げて泳動した. 分離終了後のゲルは Quick-CBB(和光純薬工業株式会社製)を使用して 30 分間の染色を行った後, 純水中でバックグラウンドを脱色した. 分子量マーカーは SIGMA MARKER High(シグマ社)を指標として使用した.

(3) 加熱による分子量分布の変化

ハチミツ 10g に水, NaOH を加えて, pH 7.0 に調整したハチミツ水溶液 100g を作成し, 分取して沸騰浴中で加熱した. ハチミツ水溶液の中心温度が 93°C になってから 1 分, 5 分, 10 分, 20 分経過した時点で, サンプルを沸騰浴中から取り出して急冷した. 3000rpm で 10 分間遠心分離した後, 上澄み液を希釈して, HPLC 用のサンプルとした. (2)項に示した方法で, 各サンプルの分子量分布を測定した. 得られたクロマトグラフのピークを分子量マーカーから求めた校正曲線により, (A)推定 100 万以上, (B)65 万, (C)13700 以上 65 万未満の 3 区分に分け, それぞれのピークエリア間の比率を求めた.

2.3.1.3 沈殿量の測定

あらかじめ水溶性タンパク質量を測定したハチミツとブドウ果汁および 5 倍濃縮透明リンゴ果汁(ペクチナーゼ処理し, 減圧濃縮を行ったもので還元時の糖濃度が 10% のもの, 以下, リンゴ果汁と表記), 5 倍濃縮透明レモン果汁(ペクチナーゼ処理し, 減圧濃縮を行ったもので還元時の酸度が 4.5% のもの, 以下, レモン果汁と表記)の 3 種類の果汁を用いて果汁入り飲料を作製し, 生じた沈殿量と水溶性タンパク質量の関連を測定した. ハチミツは中国産ホワイトハチミツを使用した. ハチミツ 10g, および濃縮果汁 1g(希釈時に 5%)を計り取り, 水で希釈して 100mL とした. この溶液を沸騰浴中で 15 分間の加熱後, 0.1mL ごとに標線を記した 10mL 容量のスピッツ管に 10mL を取り, 3000rpm で 10 分間遠心分離した. 上澄みを取り去った後, さらに 10mL を加え同様の操作を 4 回繰り返す, 計 40mL 中の試験液中に含まれた沈殿量を容量で読みとった. 沈殿量は加熱直後と 72 時間後において測定した.

2.3.2 結果および考察

2.3.2.1 沈殿物の粗タンパク質量分析

ブドウ果汁入り飲料にハチミツを加えたときに形成された沈殿物をマイクロケルダール法により分析した。その結果、ハチミツ沈殿物の乾燥物に含まれる粗タンパク質量は、60.5%であった。

2.3.2.2 ハチミツ中の水溶性タンパク質量および分子量分布の測定

(1) 水溶性タンパク質量の測定

アカシア、クローバー、ホワイト、LA、レンゲ、オレンジの6種類のハチミツに含まれる水溶性タンパク質量を色素吸着法により測定した結果を表 2.3 に示す。

(2) タンパク質分子量分布の測定

HPLC を用いて測定した各ハチミツのタンパク質の分子量分布を図 2.3 に示す。また、SDS-PAGE の結果を図 2.4 に示す。分子量の推測はマーカークの基準タンパク質によって行い50~60kDaの分子量のタンパク質を中心に80~200kDa程度のタンパク質が検出された。最小の分子量は20~30kDa前後であった。また、ハチミツの種類により、タンパク質の組成は異なっているが、含まれるタンパク質の分子量分布はほぼ等しいと考えられた。

(3) 水溶性タンパク質量と沈殿量の関係

水溶性タンパク質量の異なる様々なハチミツをブドウ、リンゴ、レモンの3種類の果汁

表 2.3 ハチミツ中の水溶性タンパク質量の変化

| No. | 種類 | 水溶性タンパク質量(mg/100g) |
|-----|-------|--------------------|
| 1 | アカシア | 46.8 |
| 2 | クローバー | 68.8 |
| 3 | ホワイト | 58.0 |
| 4 | LA | 25.6 |
| 5 | レンゲ | 156.0 |
| 6 | オレンジ | 85.2 |

入り飲料と混合したときの沈殿量を測定した。ブドウおよびリンゴの果汁入り飲料を使用した場合には、加熱直後から細かい沈殿を生成し、室温まで冷却したところ、下部に沈殿が集まった。一方、レモン果汁入り飲料を使用した場合、加熱直後から放冷後までは濁った溶液であるが、時間が経過するにつれ、他の果汁入り飲料と同様な沈殿を生成した。添加したハチミツ中に含まれる水溶性タンパク質量と加熱直後および 72 時間後の沈殿量の関係をそれぞれ図 2.5 および図 2.6 に示す。加熱直後では、果汁の種類ごとに水溶性タンパク質量と沈殿量の間には比例関係が得られ、水溶性タンパク質量が同じ場合、沈殿量はブドウ、リンゴ、レモンの果汁入り飲料の順に多く、pH は、それぞれ 3.8, 3.6, 2.6 であった。72 時間経過後では、果汁の種類に関わらず、水溶性タンパク質量と沈殿量の間には同様の比例関係が得られた。これらの結果から、果汁入り飲料とハチミツを混合したときに発生する沈殿のほとんどが、ハチミツ中に含まれている水溶性タンパク質が不溶化したものであると考えられる。

(4) ハチミツ水溶液中の水溶性タンパク質の分子量分布の加熱による変化。

加熱時間を変化させたときのハチミツ水溶液中の水溶性タンパク質の分子量分布を図 2.7 に示す。未加熱における各区分の比率は、(A)3, (B)7, (C)90 であったが、加熱時間が 1 分を経過した時点で(A)5, (B)47, (C)49 となり、各区分の比率に変化が見られた。5 分を経過すると(A)52, (B)17, (C)31 と、さらに大きい分子量の比率が増大した。10 分を経過する頃から各区分の比率に変化は見られなくなるものの、未加熱の水溶性タンパク質総量を 100 とした場合に比べ、37 となり著しい減少が確認された。20 分の加熱を行った水溶性タンパク質総量に至っては、15 であった。このような現象はタンパク質が熱により変性し、会合などにより多量体を形成して分子量が一度大きくなった後、不溶性タンパク質に変化して沈殿したと考えられる。これらの沈殿は、ハチミツ入り清涼飲料水をガラスビンや PET ボトルなどの透明容器に入れた場合、明らかに商品の外観を損なう。したがって、清涼飲料水にハチミツを使用する場合、脱タンパク処理が必要である。

(5) pH による濁度変化

ハチミツを希釈し、pH を変化させた場合の水溶性タンパク質の水溶解性を濁度の変化から検討した(図 2.8)。弱酸性域では沈殿を形成しやすく、低 pH および中性域では沈殿を形成しにくかった。このことより、レモン果汁を添加した飲料水では、溶液の pH が低いため、沈殿量が少なかったと考えられる。このように加熱直後の果汁の種類による沈殿量の違いは、それぞれの果汁入り飲料の pH が異なっていることに起因している。

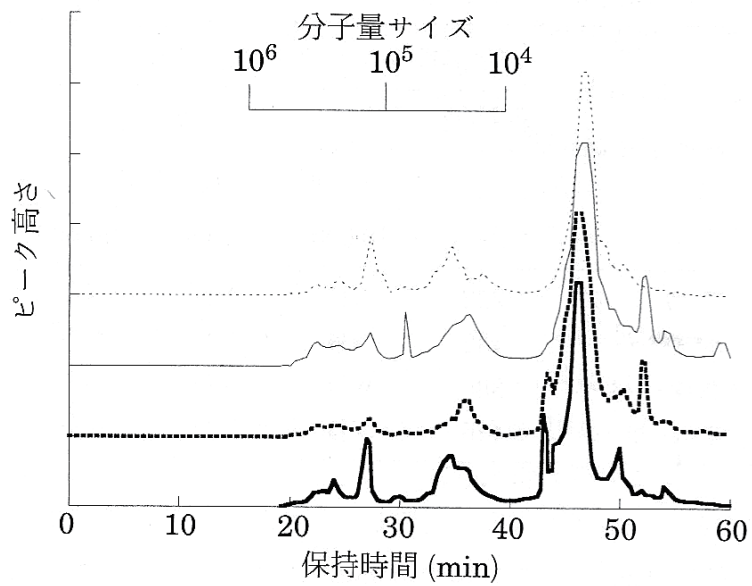


図 2.3 HPLC によるハチミツのタンパク質分子量分布

- アルゼンチン産クローバー
- アメリカ産オレンジ
- 中国産アカシア
- 中国産ホワイト

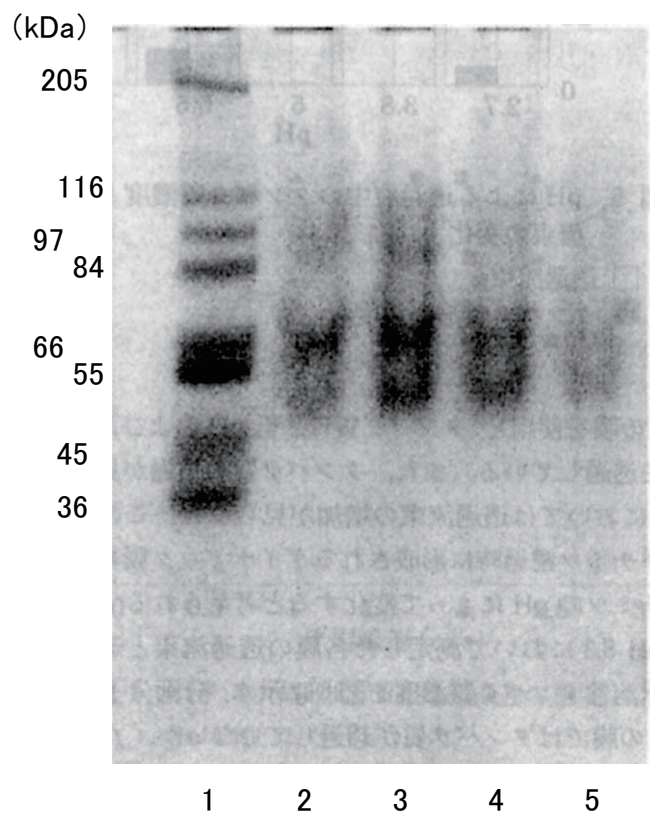


図 2.4 PAGE によるハチミツタンパク質分子量分布

- 1 Marker
- 2 アメリカ産オレンジ
- 3 アルゼンチン産クローバー
- 4 中国産ホワイト
- 5 中国産アカシア

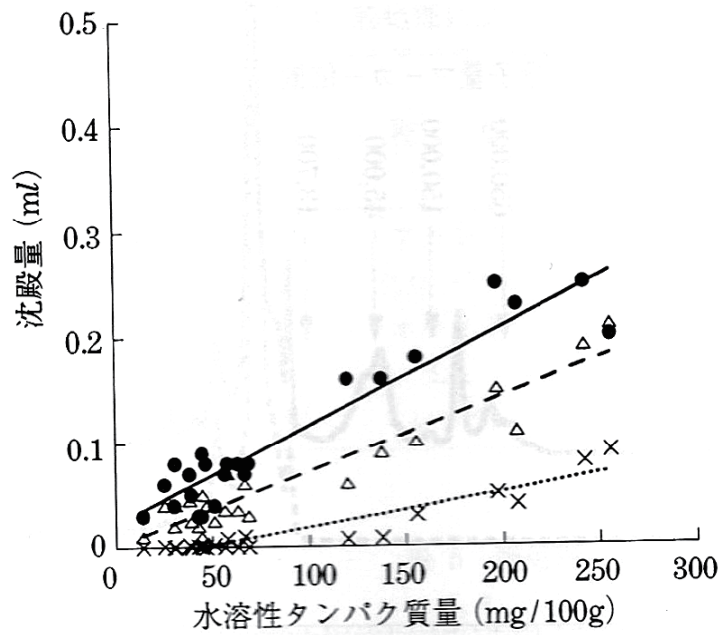


図 2.5 水溶性タンパク質量と沈殿量との相関(加熱直後)

- ブドウ果汁
- △— リンゴ果汁
- ×-- レモン果汁

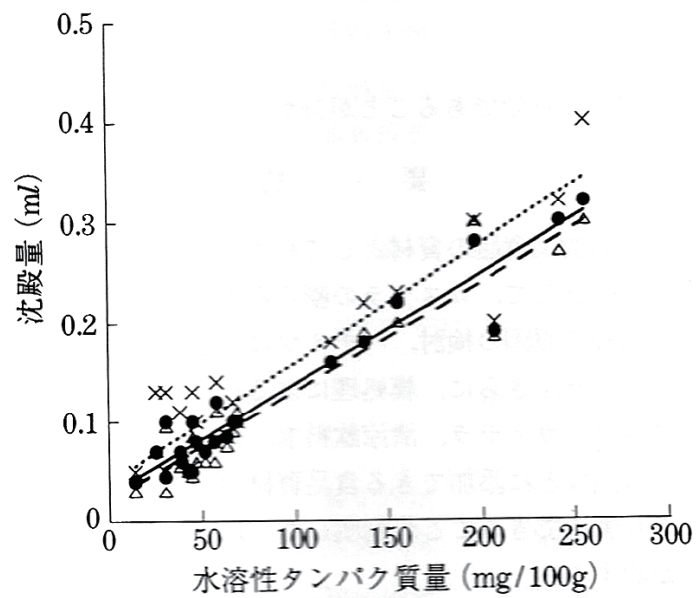


図 2.6 水溶性タンパク質量と沈殿量との相関(加熱後, 72h)

- ブドウ果汁
- △— リンゴ果汁
- ×-- レモン果汁

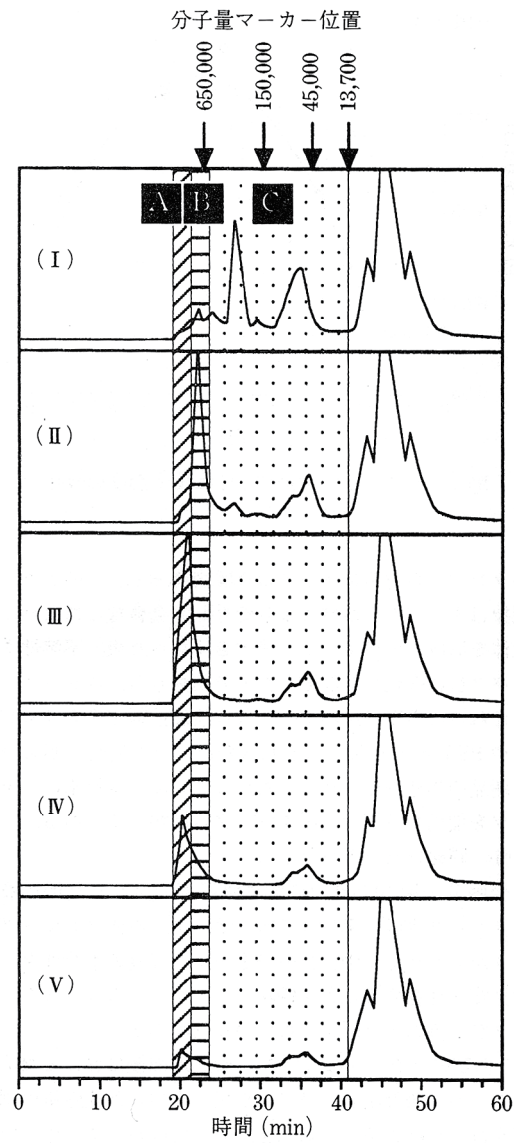


図 2.7 加熱時間による水溶性タンパク質の分子量分布

(I) コントロール(未加熱)

(II) 93°C, 1 分間加熱

(III) 93°C, 5 分間加熱

(IV) 93°C, 10 分間加熱

(V) 93°C, 20 分間加熱

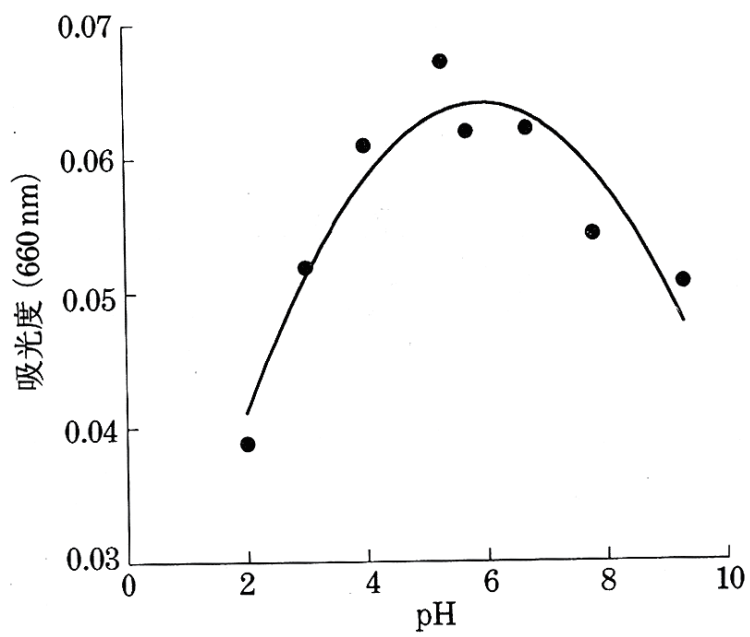


図 2.8 ハチミツ水溶液の pH による濁度の変化

2.4 ハチミツ中の微生物測定

2.4.1 実験方法

(1) 微生物数の測定

ハチミツ中の一般生菌数, 耐熱好気性細菌数, 嫌気性細菌数, 耐熱嫌気性細菌数の4項目を測定した。測定は, 中国産ホワイト, ELA, LA ハチミツの3種類に対して行った。

細菌数の測定は, 衛生試験法・注解^[2.12]の標準平板菌数測定法により行った。耐熱好気性細菌数の測定にあたっては加熱条件 80℃で30分, 沸騰浴中で10分および30分の3条件で行った。

各種微生物の培養条件は, 標準寒天培地を使用して37℃, 48時間とした。また, 嫌気性細菌の培養については嫌気ジャー(BBL製)中で行った。

2.4.2 結果および考察

表 2.4 にハチミツ中の好気性細菌数の測定結果を示す。ハチミツ中に存在する一般生菌のほとんどは, 80℃, 30分の耐熱性を有していた。さらに, 沸騰浴中10~30分の加熱に対しても耐熱性を有する菌が存在した。表 2.5 にハチミツ中の嫌気性細菌数の測定結果を示す。ハチミツ中の嫌気性細菌の割合は好気性細菌より少ないが, 耐熱性を有する菌も存在していた。沸騰浴中30分の加熱処理後には, 嫌気性細菌は検出されなかった。

2.5 結論

本章では種々の加工食品用資材として利用可能なハチミツの開発を目的とし, 第一に澱粉を主原料とする食品に利用する場合, 次に果汁入り清涼飲料水に利用する場合, 最後にハチミツ中の微生物の分析などの問題点の原因を明らかにした。

その結果, 以下のことが判明した。

- (1) ハチミツ添加カステラの膨らみ不良やきめ細かさの低下は, 総アミラーゼ活性値が大きいハチミツほど顕著に現れた。
- (2) 果汁入り飲料にハチミツを添加した時に現れる沈殿の主成分はタンパク質であった。

表 2.4 ハチミツ中の好気性細菌数 (cfu/g)

| 種類 | 一般生菌 | 耐熱好気性菌 | | |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| | | 80°C,30min | 沸騰浴中,10min | 沸騰浴中,30min |
| ホワイト | 1.3×10^3 | 1.1×10^3 | 9.0×10 | 2.0×10 |
| ELA | 3.6×10^3 | 3.4×10^3 | 7.1×10^2 | 2.0×10 |
| LA | 7.6×10^2 | 6.8×10^2 | 2.0×10 | $<1.0 \times 10$ |

表 2.5 ハチミツ中の嫌気性細菌数 (cfu/g)

N.D. 不検出

| 種類 | 嫌気性細菌 | 耐熱嫌気性菌 | | |
|------|-------------------|-----------------|------------------|------------|
| | | 80°C,30min | 沸騰浴中,10min | 沸騰浴中,30min |
| ホワイト | 5.0×10 | 2.0×10 | $<1.0 \times 10$ | N.D. |
| ELA | 1.7×10^2 | 4.0×10 | $<1.0 \times 10$ | N.D. |
| LA | 3.1×10^2 | 5.0×10 | $<1.0 \times 10$ | N.D. |

- (3) 酵素同様に各種ハチミツ中には水溶性のタンパク質が存在した。
- (4) HPLC や SDS-PAGE で確認した結果、ハチミツ中に含まれる水溶性タンパク質の最小分子量は 20~30kDa と推定された。
- (5) 果汁入り飲料にハチミツを添加した時に現れる沈殿とハチミツ中の水溶性タンパク質量との相関性を確認した。
- (6) ハチミツを希釈した時の濁度は、弱酸性域で大きく、低 pH 域および中性域で小さかった。
- (7) ハチミツには沸騰浴中で 10~30 分の耐熱性を有する菌が存在するため、加熱による殺菌は困難である。

これらの結果からハチミツを食品原料として利用する場合には、タンパク質を除去することが望ましく、同時に微生物の除去も可能とする処理方法の検討が必要であることが判明した。

第2章—参考文献

- [2.1] 農林水産省統計情報部:国際農林水産統計,100(1996)
- [2.2] 渡辺長男・鈴木繁夫・岩尾裕之・小原哲二郎 編:製菓事典,296 (1981)
- [2.3] 越後多嘉志・竹中哲夫・市村真:日食工誌,21,9(1974)
- [2.4] Aldcorn, D. L., Wandler, E. and Sporns, P.: *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*,18, 268 (1985)
- [2.5] 小久保彌太郎・神保勝彦・金子誠二・松本昌雄:東京衛研年報, 35, 192 (1984)
- [2.6] 食品産業高圧利用技術利用技術研究組合編:高圧技術と高密度培養, 139 (1993)
- [2.7] 坂口玄二:食品と微生物, 5, 3 (1988)
- [2.8] Nakano, H. and Sakaguchi, G.; *FEMS Microbiology Letters*, 79, 171 (1991)
- [2.9] Shade, J.E., March, G.L. and Eckert, J.E.; *Food Research*, 23, 446 (1958)
- [2.10] White, J.W.; *J. Assoc. Off. Agr. Chem.*, 42, 341 (1959)
- [2.11] Bradford. M.; *Anal. Biochem.*, 72, 248 (1976)
- [2.12] 日本薬学会編; 衛生試験法・注解, 142 (1990)

第3章 希釈条件，膜種の選定，装置の操作方法，効果， 全循環による濾過条件の検討

3.1 緒言

ハチミツを食品原料とする際に生じる諸問題を解決するには酵素を始めとするタンパク質を除去すれば良いことが判明し，濾過処理が必要と考えられた．濾過処理にはケイソウ土などを使用する助剤濾過などもあるが，今回の目的からは膜濾過が最適である．また，タンパク質を完全に阻止するためには限外濾過膜が必要である^[3,1]と考えられた．

膜処理を行う際の最大の問題点はハチミツの物性である．元来ハチミツは高粘度食品のため，そのままでは膜処理はできない．そこで一度水で希釈して膜処理を行った後，減圧濃縮により再び元の糖度に戻すシステムを仮定した．そのためハチミツ希釈時および各温度条件での粘度の測定は不可欠である．

食品の実生産を目的とした検討項目の中で最重要となるものは微生物挙動である．本来ハチミツは腐敗することはない．しかし第 2 章で行った微生物測定の結果，少数ではあるが，ハチミツ中にも微生物の存在が確認された．このことから希釈を行って膜処理を行う場合は腐敗の危険性がある．そこで微生物繁殖条件である水素イオン濃度および水分活性値の検討を行った．

膜処理のレベルはベンチスケールで行った．ただし圧力や線速の調整範囲が広く容易であるという理由からモジュールの長さは 300mm とした．濾過方法は全循環で行った．

検討は装置の制作から始めた．装置はサニタリー配管部品を組み合わせ，自作した．その後，操作圧力，線速の調整法を検討した．

装置の検討を行った後，第 2 章の問題点の評価方法に従って膜処理における性能評価を行った．使用した膜は Polysulfone（以下，PS と表記）素材および Polyethersulfone（以下，PES と表記）素材のもので分画分子量は 1 万～50 万である．

3.2 希釈時のハチミツの物性測定

3.2.1 実験方法

3.2.1.1 ハチミツの希釈方法

ハチミツの希釈には RO 水を使用した。希釈濃度は 3.2.1.3 に記載の屈折率計により 20℃における Sucrose 換算重量%として調整を行った。

3.2.1.2 供試材料

平成 10 年に(株)加藤美蜂園本舗 横浜工場に輸入されたハチミツを試料とし、輸入容器であるスチールドラムから直接サンプリングした。使用したハチミツの種類は表 3.1のとおりである。ただし、膜処理による問題解決の検討のみ第 2 章に記載のハチミツを利用した。

表 3.1 実験に使用したハチミツの種類

| 原産国 | 銘柄・種類 |
|--------|-------|
| 中国 | アカシア |
| 中国 | ホワイト |
| アメリカ | オレンジ |
| アルゼンチン | クローバー |

3.2.1.3 糖度の測定

検討に使用したハチミツおよび希釈時の糖濃度は屈折率によって測定した。屈折率は ATAGO-RX5000(アタゴ株式会社製)に低温恒温水循環装置 TRL-108H(トーマス社製)を取り付け、20℃において直接糖度(Sucrose[w/w%])、以下、糖度[%]と表記)を読み取った。

3.2.1.4 水分活性値の測定

水分活性測定器(ROTRONIC HYGROSKOP BT)を用いた。中国産ホワイトハチミツの糖度を 10~80%に調整した。各糖度の試料を測定器の専用セルに 1g ずつ入れ、平衡湿度を測定した。得られた平衡湿度を 1/100 して水分活性値とした。同様に糖度 30~40%に調整した中国産アカシアおよびアルゼンチン産クローバー、アメリカ産オレンジハチミツについても水分活性値を測定した。

3.2.1.5 粘度の測定

中国産ホワイトハチミツを糖度 30, 40, 50, 60%に調整し, 温度 20~70°Cの各粘度を測定した. 粘度計はBL型(東京計器製)を使用し, ローターはBLアダプターを使用した.

3.2.1.6 水素イオン濃度の測定

ホワイトハチミツを糖度 10~60%に調整し, pH 計によって測定した. pH 計はラコムテスターハンディタイプ pH 計(EUTECH INSTRUMENTS 社製)を使用した.

3.2.1.7 密度の測定

中国産ホワイトハチミツを糖度 30, 40, 50, 60%に調整し, 温度 20,35,50°Cの密度 [kg/m³]を測定した. 測定は密度比重計 DN-130N(京都電子製)を使用した.

3.2.2 結果と考察

3.2.2.1 水分活性値

図 3.1 に希釈したハチミツの糖度と水分活性の関係を示す. 希釈によりハチミツの糖度が低下すると, 水分活性が大きくなることが分かる. 細菌が発育する水分活性値はその菌種によって異なるが, 一般的な細菌の栄養細胞では 0.9, 細菌胞子の発芽は 0.95 である^[3.2]. また, 食品衛生法における水産ねり製品の常温流通品の水分活性値は 0.94 以下と定められている^[3.3]. ハチミツの水分活性値は, 0.6 以下であり, 存在する細菌が栄養細胞とは考えにくい. したがって, ハチミツの場合, 希釈時の水分活性値が 0.94 以下であれば, 細菌に対する耐性があると考えた. 図 3.2 より, 水分活性値が 0.94 を示すハチミツの糖度は 33%であり, ハチミツの種類による差も考慮すると糖度 35%以上になるように希釈を行うのが適当であると言える.

3.2.2.2 粘度

図 3.3 に糖度が異なるときのハチミツの粘度の変化を示す. ハチミツ温度が 20°Cと 80°Cの場合において粘度が 100 倍異なる. ところが, 糖度を 60%もしくは 40%に希釈した場合では 10 倍以下の変化しか起こらない.

図 3.4 に粘度(μ)と温度の関係を示す. 粘度の対数値と温度の逆数の間には直線

関係が得られた. すなわち, 各糖度において Andrade の式^[3.4]

$$\mu = a \exp(b/T) \quad (3-1)$$

が成り立っている. ここで, (T)は絶対温度, a, b は定数である. 常温でのハチミツの粘度は 10000mPa・s を超える. ただし, 糖度を 50%以下にすることによって粘度は 10mPa・s 以下となる. そのため, 糖度 50%以下の希釈条件で水と同オーダーの粘度となり効率的な濾過が期待できる.

3.2.2.3 水素イオン濃度

図 3.5 に測定結果を示す. ハチミツは希釈時において pH は 4.0 以下を示し, とくに糖度 50~60%において, 最も低い値を示した. pH の観点から見た微生物の繁殖条件としては一般的な細菌の繁殖は難しく, 真菌のみ繁殖が可能と考えられた.

3.2.2.4 密度

密度の結果を表 3.2 に示す. 得られた結果は次章で使用する.

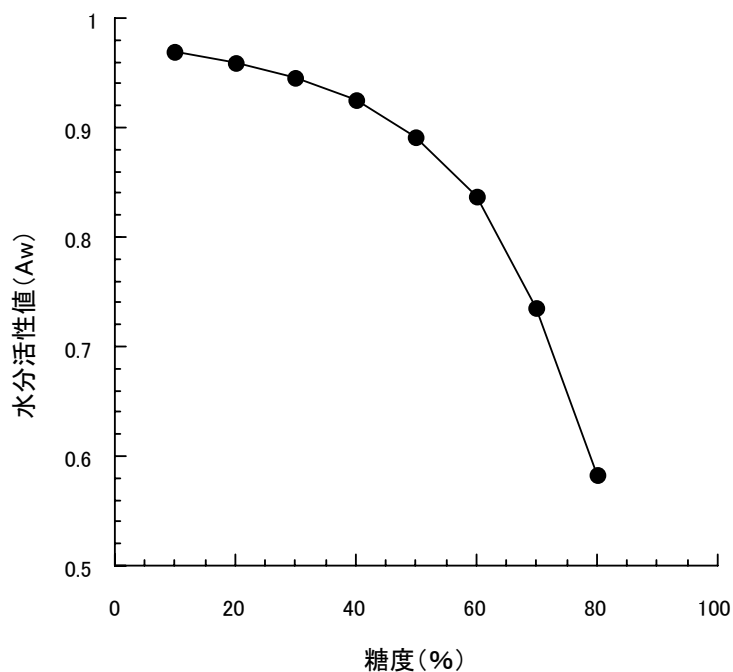


図 3.1 ハチミツの糖度による水分活性値の変化

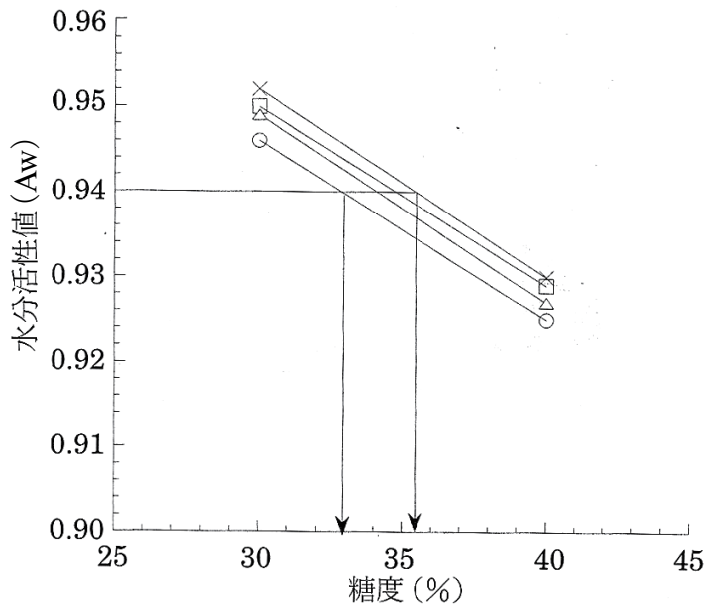


図 3.2 各種ハチミツにおける糖度と水分活性値の関係

- 中国産ホワイト
- 中国産アカシア
- × アルゼンチン産クローバー
- △ アメリカ産オレンジ

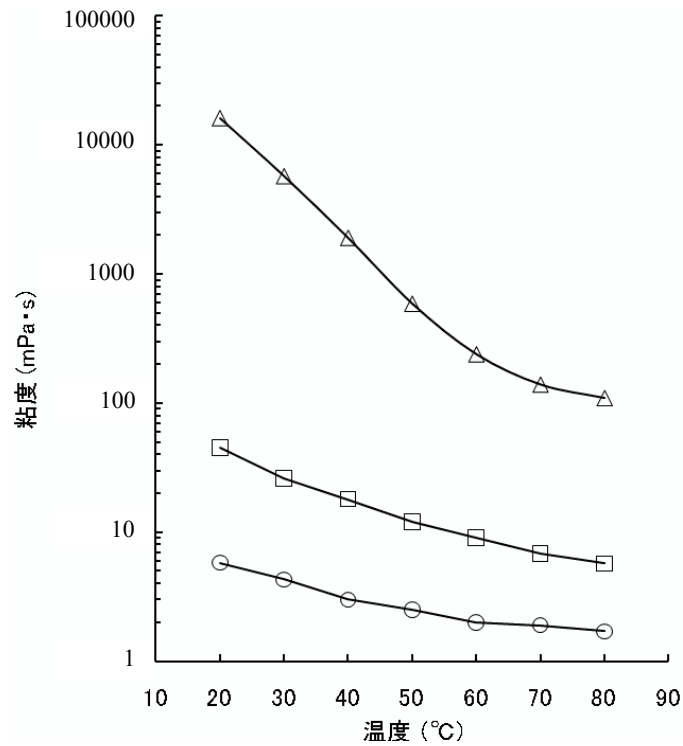


図 3.3 糖度が異なるハチミツにおける粘度と温度の相関

- : Bx.40
- : Bx.60
- △ : Bx.80

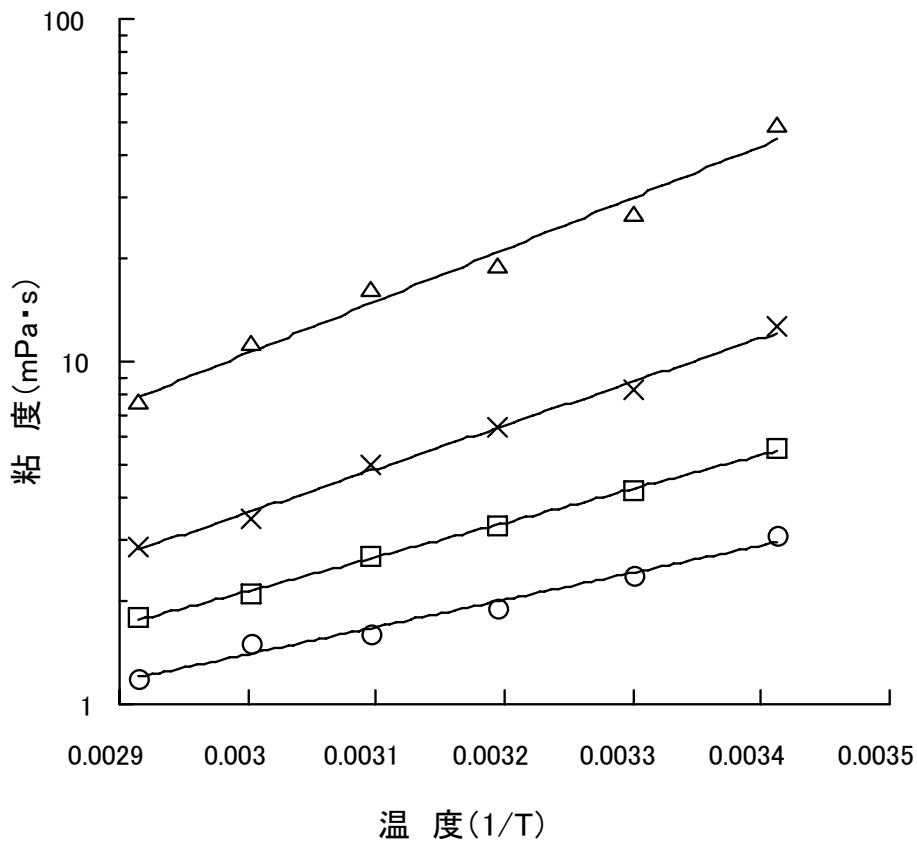


図 3.4 糖度による粘度と温度の相関

- 糖度 30
- 糖度 40
- × 糖度 50
- △ 糖度 60

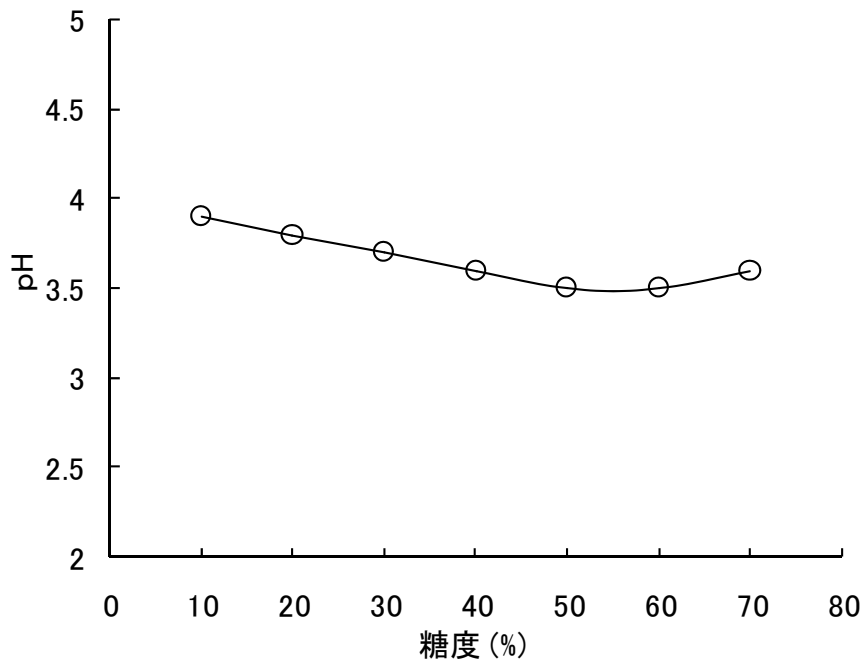


図 3.5 ハチミツの糖度による pH 変化

表 3.2 糖度および温度を変えたときのハチミツの密度

密度単位(kg/m³)

| 温度 糖度 | 20℃ | 35℃ | 50℃ |
|----------|-------|-------|-------|
| 20% | 1.123 | 1.106 | 1.095 |
| 30% | 1.159 | 1.151 | 1.150 |
| 40% | 1.209 | 1.202 | 1.195 |
| 50% | 1.263 | 1.254 | 1.244 |
| 60% | 1.319 | 1.307 | 1.294 |

3.3 ハチミツの限外濾過法の検討

3.3.1 実験方法

3.3.1.1 膜処理装置の仕様

使用した膜処理装置を図 3.6 に示す。ポンプはロータリーポンプ(中村金属(株)製, 1.5kw)を用いた。また, ポンプの出力は変速機(椿(株)製)を用いて調節し, 流量計(愛知時計電機製, NF10-PTN)を使用した。温度調節は 3 インチ径の SUS 304 ステンレス製カランドリア型熱交換器とタンクジャケットに温水を循環し行った。

3.3.1.2 圧力, 膜面線速の調整方法

まず膜出口の調圧バルブを全開にする。ポンプを起動し変速機によって出口圧が 0 から極微少の圧力を示すまで出力を上げる。この膜面線速と濾過圧力

$$(\text{入り口圧} + \text{出口圧}) / 2 \quad (3-2)$$

が基準となる。同一膜面線速で圧力を上げるためには調圧バルブを閉めて出口圧を多少上げる。すると流速が少し下がるので変速機を上げる。これを繰り返して希望の膜面線速と圧力に調整する。基本的には膜面線速は変速機によって, 圧力は調圧バルブによって調整した。

3.3.1.3 膜種の選定

分画分子量の異なる膜(表 3.3)を使用し, 5 種類のハチミツの限外濾過を行った。ハチミツは純水で希釈し屈折糖度計示度で糖度 40%に調整した。150 メッシュのナイロンフィルターで夾雑物を除去し濾過試料とした。濾過条件は濾過圧力 0.15MPa, 濾過温度 35°C, 平均流速 1.5m/s で定常状態の透過流束を測定した。また定常時の透過液の水溶性タンパク質量を第 2 章と同様にプロテインアッセイ法を用い測定した。また, どの分子量のタンパク質が除去されたかを検討するために同様に HPLC により原料及び透過液の分子量分布を比較した。

次に pH を変化させてハチミツのタンパク質阻止率を測定した。中国産ホワイトハチミツの pH を 2.7~8.3 まで変化させ, 分画分子量 50 万の膜を用いて限外濾過処理を行った。回分濾過法により各濃縮倍率での水溶性タンパク質の量と透過流束の関係および HPLC による分子量分布を測定した。水溶性タンパク質の量は原料ハチミツの水溶性タンパク質の量で除した値を 1 より引いて, 水溶性タンパク質阻止率とした。

3.3.1.4 膜処理による問題点改良の効果

PS素材の膜(旭化成(株)製, 分画分子量1万)を用いて処理したハチミツの透過液を試料とし, 第2章と同様の方法でカステラ, ハチミツ入り飲料水を作成し, その効果について検討した. また, 膜処理した透過液の微生物測定を行った. 微生物の測定方法は第2章と同様である.

3.3.1.5 全循環濾過による濾過条件の検討

濾過条件を変化させその透過流束を測定した. 中国産ホワイトハチミツを糖度40%に希釈し, 150メッシュのナイロンフィルターで夾雑物を除去して濾過試料とした. 限外濾過膜は3.3.1.4と同じものを使用した. 濾過温度35°C, 濾過圧力を0.1MPa~0.25MPa, 膜面線速を1~0.25m/sに変化させた. 得られた透過流束の定常値から濾過温度と糖度による影響, 圧力および膜面線速の影響の検討を行った.

3.3.2 結果と考察

3.3.2.1 膜種の選定

(1) ハチミツを限外濾過したときの透過流束およびタンパク質の阻止率の検討

5種類のハチミツは表3.3に示す膜により限外濾過した. このときのタンパク質の阻止率を表3.4に示す. すべての膜において透過液のタンパク質は除去されていた. この結果はハチミツ中のタンパク質によって自己阻止型のダイナミック膜が形成され, 膜の種類に依存しない阻止率が得られたことを示している. このような膜の阻止性能を越えた現象はダイナミック膜^[3.5-7]として知られており, すり身廃液の処理などに応用^[3.8]されている. ハチミツでも同様にハチミツ中に含まれているタンパク質によりダイナミック層が形成され, 分画分子量の大きい膜においてもタンパク質が阻止されたと考えられる.

図3.7に分画分子量50万の膜で, pHを変化させていたときのハチミツのタンパク質の溶出濃度と透過流束を示す. 低pHおよび中性域でタンパク質の溶出濃度が大きくなり, タンパク質の阻止率が低下していることが分かる. また阻止率の低下が見られたpHについては透過流束の増加が見られた. ハチミツ濾過時に形成されるダイナミック層のタンパク質阻止性能は濾過pHに影響されると考えられる.

図3.8にpH8.3において測定した各膜の透過流束と溶出タンパク質濃度を示す. 分画分子量が3万以上の膜においてタンパク質が漏出している. 漏出しているタンパク質は分子量10万以下のものであった.

図 3.9 に各種ハチミツの分画分子量と定常透過流束の関係を示す。中国産アカシア、ホワイトでは、分画分子量による透過流束の差は少なく、オレンジ、アルゼンチンクローバでは、分画分子量が大きい膜ほど、定常の透過流束が大きい。ハチミツの種類による透過流束の変化は、分画分子量が1万のPS 膜で3倍であるのに対し、分画分子量が50万のPES 膜では約5倍と差があった。

(2) 工業的にハチミツを限外濾過する場合の適正膜種の選定

ハチミツのみを限外濾過する場合には、分画分子量の大きい膜を使用しても、ダイナミック膜が形成されるので、タンパク質の除去は可能であり、分画分子量が大きい膜ほど透過流束が大きいので、ハチミツの限外濾過に適している。ただし日本で輸入されるハチミツの90%以上^[3.9]を占める中国産ハチミツでは、分画分子量の大きい膜を使用する効果は少ない。また分画分子量の大きい膜はハチミツの種類による透過流束の差が大きいため、工業的には勤務時間のシフトに合せたスケジュールの設定が煩雑になるので注意が必要である。

ハチミツはレモン、梅、かりんなど酸度の高い果汁の抽出糖液として利用されることがある。多くの場合、抽出液がそのまま清涼飲料水や他の食品の原料として使用される。このようにハチミツ抽出液を限外濾過処理する時はダイナミック膜によるタンパク質の阻止効果は期待できないので、分画分子量3万以下の膜を選定する必要がある。

3.3.2.2 膜処理による問題点の改良

カステラについては写真 3.1 および表 3.5、飲料については写真 3.2 および表 3.6 のとおり問題点は解決されていた。この結果、ハチミツを他の食品の原料として使用する場合に膜処理は有効であることが判明した。写真 3.3(A) に糖度を40%に調整したハチミツ、写真 3.3(B) に限外濾過の濾過液の外観を示す。また表 3.7、表 3.8 に示すようにハチミツ中の微生物は好気性細菌、嫌気性細菌ともに除去されていることが分かった。

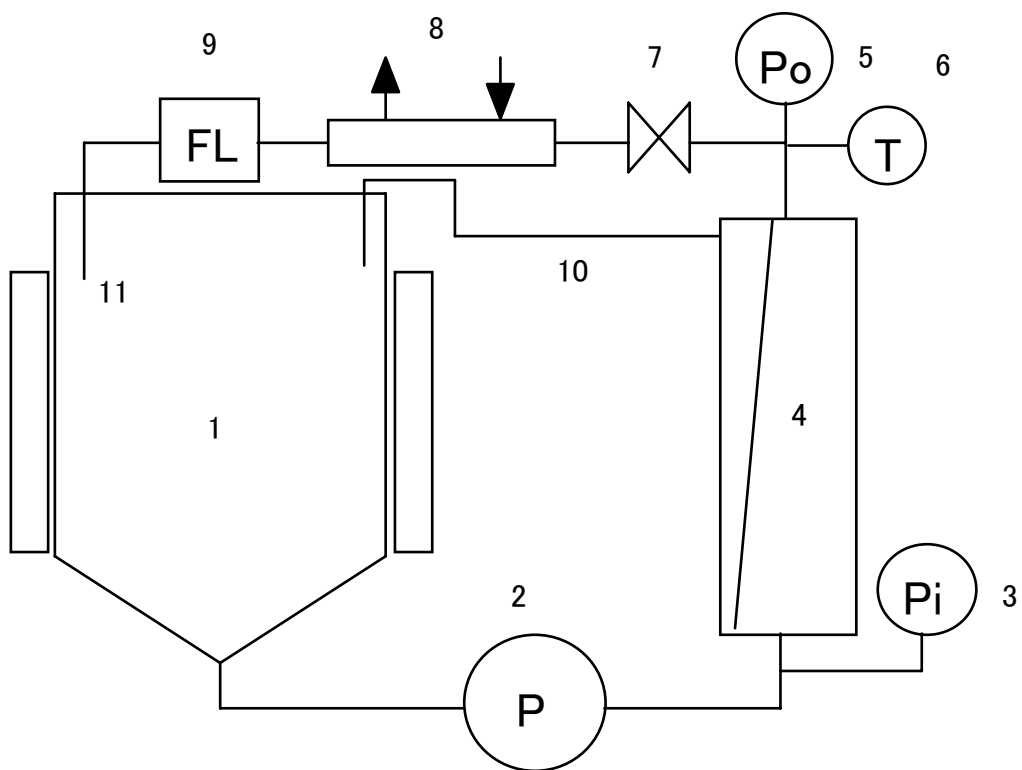


図 3.6 実験装置のフロー

- 1 原液タンク, 2 ポンプ, 3 圧力計 (入口), 4 膜モジュール,
 5 圧力計(出口), 6 温度計, 7 圧力調整バルブ,
 8 熱交換器, 9 流量計, 10 透過液, 11 保持液

表 3.3 キャピラリータイプのモジュールリスト

| 分画分子量 | 材質 | 有効膜面積 [m ²] | 寸法 [mm] | 製造会社 |
|-------|-----|-------------------------|------------|-----------|
| 1 万 | PS | 1.4 | 42 φ × 347 | 旭化成 |
| 3 万 | PES | 1.4 | 59 φ × 331 | ダイセンメンブレン |
| 50 万 | PES | 0.8 | 59 φ × 331 | ダイセンメンブレン |

表 3.4 ハチミツおよび膜種によるタンパク質の阻止率

単位 (%)

| 蜜種 \ 膜種 | PS(1 万) | PES(3 万) | PES(50 万) |
|--------------|---------|----------|-----------|
| | 中国産アカシア | >99.5 | >99.5 |
| 中国産ホワイト | >99.5 | >99.5 | >99.5 |
| アメリカ産オレンジ | >99.5 | >99.5 | >99.5 |
| アルゼンチン産クローバー | >99.5 | >99.5 | >99.5 |

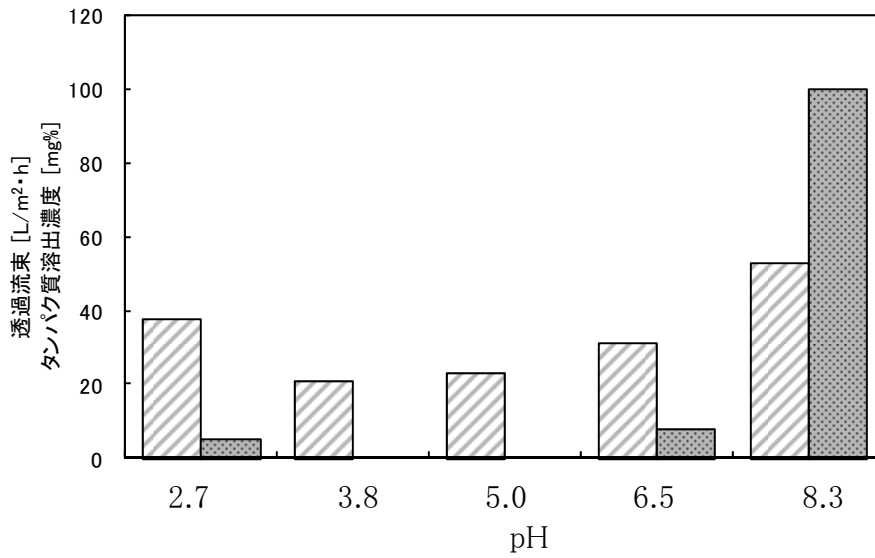


図 3.7 pH による透過液中のタンパク質濃度と透過流束の変化

▨ 透過流束 ▩ タンパク質溶出濃度

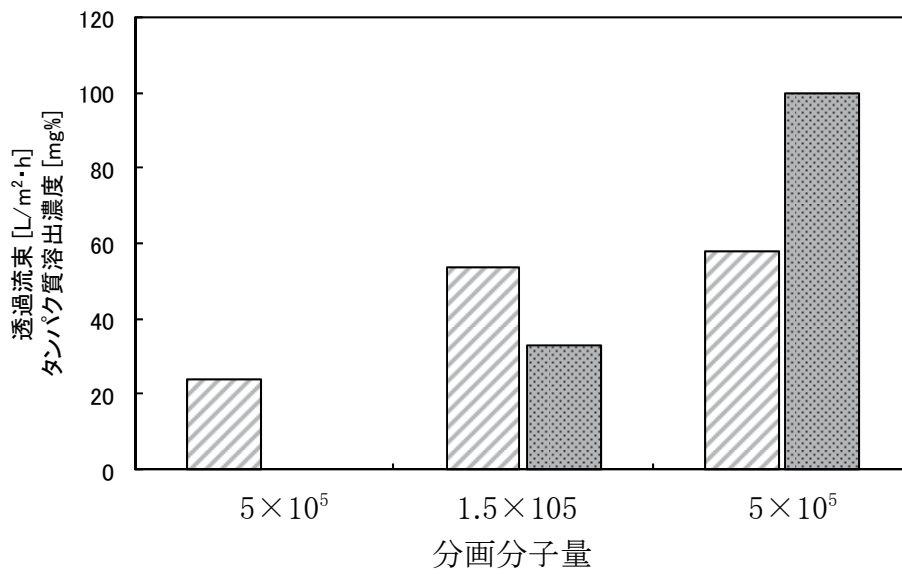


図 3.8 膜の分画分子量による透過液中のタンパク質濃度と透過流束の変化

▨ 透過流束 ▩ タンパク質溶出濃度

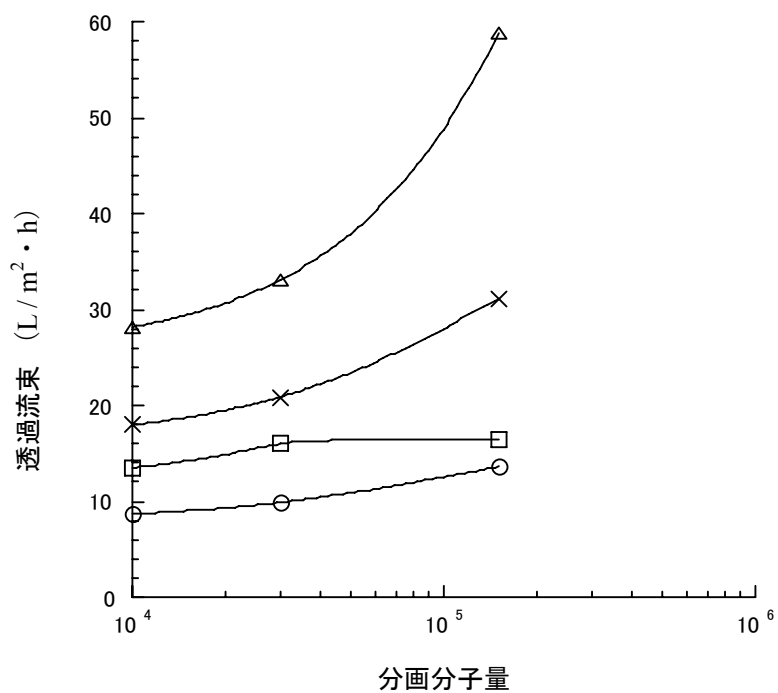


図 3.9 ハチミツの分画分子量と透過流束の相関

- 中国産アカシア
- 中国産ホワイト
- × アメリカ産オレンジ
- △ アルゼンチン産クローバー

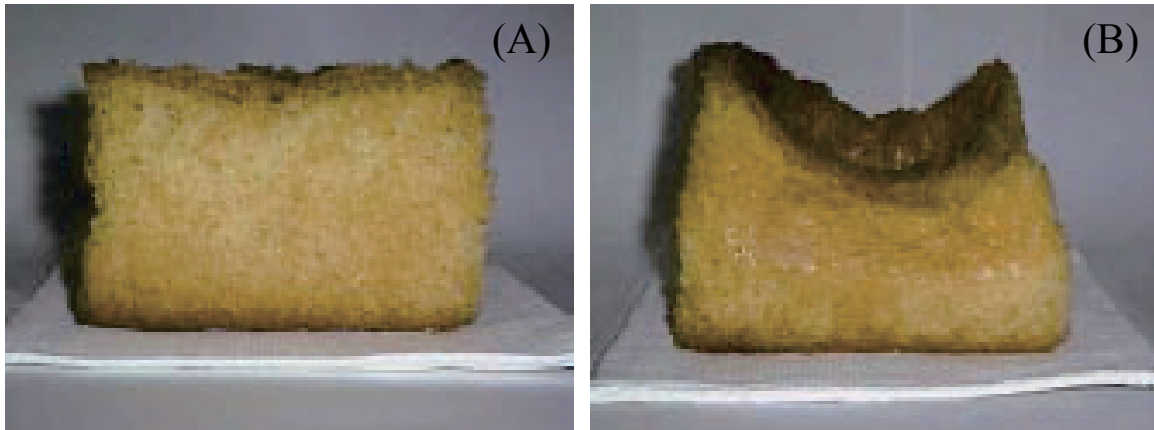


写真 3.1 膜処理および未処理ハチミツを添加した
カステラの焼き上がり比較

(A) 膜処理ハチミツ使用

(B) 未処理ハチミツ使用

表 3.5 膜処理によるハチミツ中の DN 値および膨張比の変化

| No. | 種類 | DN 値 | | カステラ膨張比 | |
|-----|-------|------|------|---------|------|
| | | 膜処理前 | 膜処理後 | 膜処理前 | 膜処理後 |
| 1 | アカシア | 13.0 | ND | 0.95 | 1.03 |
| 2 | ホワイト | 40.0 | ND | 0.55 | 1.05 |
| 3 | オレンジ | 4.30 | ND | 1.04 | 1.06 |
| 4 | クローバー | 33.0 | ND | 0.58 | 1.08 |

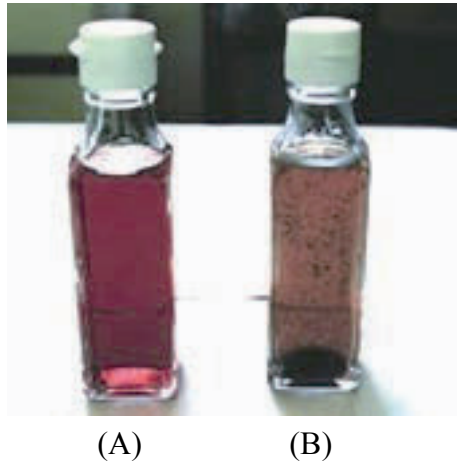


写真 3.2 膜処理および未処理ハチミツを添加した
グレープジュースの外観比較

(A) 膜処理ハチミツ使用 (B) 未処理ハチミツ使用

表 3.6 膜処理によるハチミツ中の水溶性タンパク質量および沈殿量変化

| 種 類 | 水溶性タンパク質量(mg/100g) | | 沈殿量(mL) | |
|-------|--------------------|------|---------|------|
| | 膜処理前 | 膜処理後 | 膜処理前 | 膜処理後 |
| アカシア | 46.8 | N.D. | 0.08 | 0 |
| クローバー | 68.8 | N.D. | 0.10 | 0 |
| ホワイト | 58.0 | N.D. | 0.12 | 0 |
| LA | 25.6 | N.D. | 0.07 | 0 |
| レンゲ | 156.0 | N.D. | 0.22 | 0 |

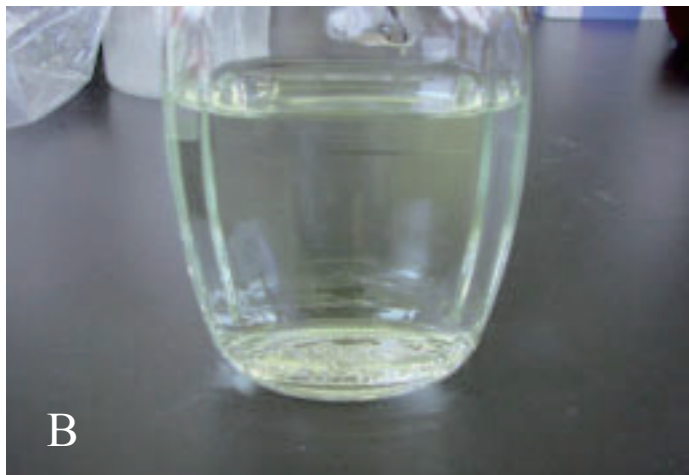
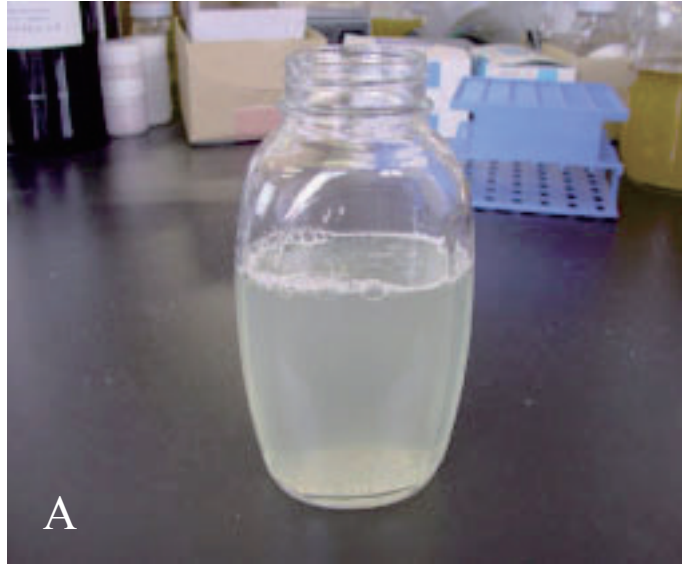


写真 3.3 ハチミツ希积液の概観比較

A: 限外濾過処理なし

B: 限外濾過処理あり

表 3.7 膜処理後のハチミツ中の好気性細菌数 (cfu/g)

N.D. 不検出

| 種類 | 一般生菌 | 耐熱好気性菌 | | |
|------|------|------------|------------|------------|
| | | 80°C,30min | 沸騰浴中,10min | 沸騰浴中,30min |
| ホワイト | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| ELA | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| LA | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |

表 3.8 膜処理後のハチミツ中の嫌気性細菌数 (cfu/g)

N.D. 不検出

| 種類 | 嫌気性細菌 | 耐熱嫌気性菌 | | |
|------|-------|------------|------------|------------|
| | | 80°C,30min | 沸騰浴中,10min | 沸騰浴中,30min |
| ホワイト | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| ELA | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| LA | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |

3.3.2.3 全循環濾過における濾過条件の検討

実験結果を図 3.10～3.12 に示す。全循環における圧力および膜面線速については、操作圧力と透過流束について正相関がみられた。ただし、膜面線速が増加するに従い限界透過流束のような現象が確認された。

3.4 結論

高粘度であるハチミツの限外濾過処理を効率的に行うために希釈条件、膜種および操作条件が濾過性能に与える影響について検討し、ハチミツを効率的に濾過するための必要な操作条件を明らかにした。以下に得られた結果を要約する。

(1)ハチミツを希釈すると糖度が下がり、水分活性値が上昇する。細菌への耐性を有する水分活性値 0.94 以下を満足する糖度は 33%以上である。

(2)ハチミツの粘度は希釈によって下がり 50%以下に調整することで 10mPa・s 以下に下がる。この粘度であれば充分ハチミツを膜処理することができる。

(3)ハチミツを限外濾過した場合、自己阻止能によって膜の分画分子量に影響されない阻止性能があった。ただし、透過流束は分画分子量に正相関していた。

(4)分画分子量 1 万から 3 万の限外濾過膜は、ハチミツ種による透過流束の変化および pH によるタンパク質の変化が少なく、工業的な使用に適している。

(5)分画分子量 1 万の限外濾過膜でハチミツを濾過したところ、アミラーゼ、水溶性タンパク質、微生物をすべて除去できた。

(6)限外濾過の条件を全循環で検討したところ、低糖度、高温での処理において高い透過流束が得られた。また、膜面線速および操作圧力も高い操作条件で同様に高い透過流束が得られた。

これらの結果からハチミツの糖度を 40%程度に希釈し、限外濾過膜で処理することによって第 2 章の問題点を解決できることが判明した。

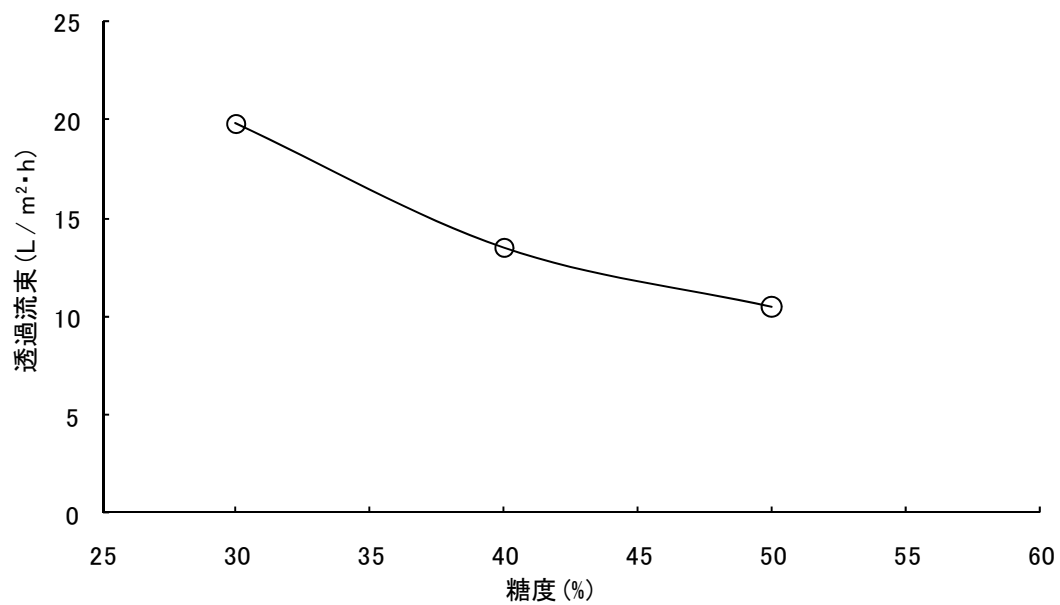


図 3.10 糖度による透過流束の変化

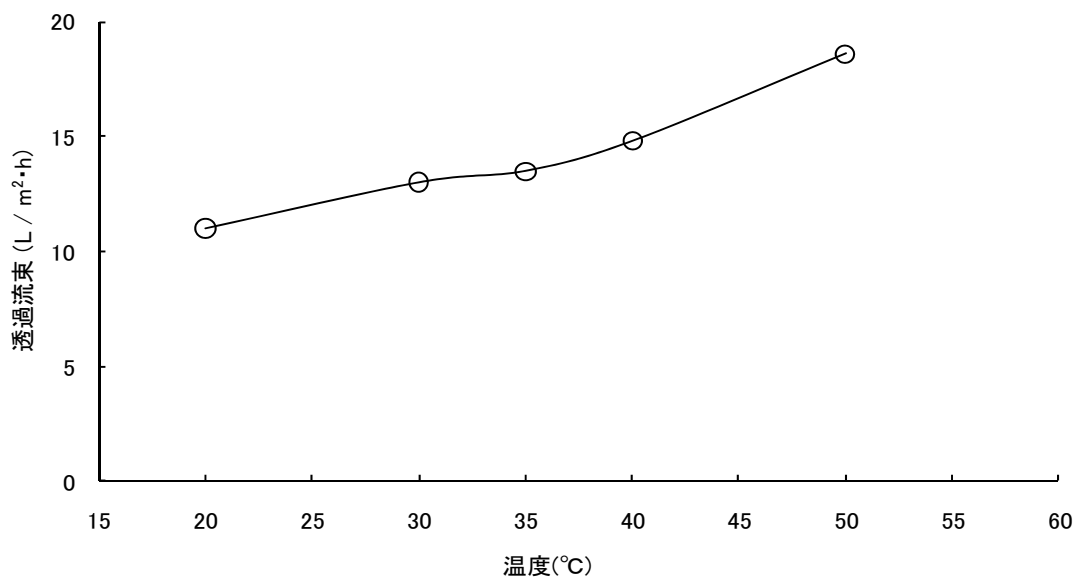


図 3.11 処理温度による透過流束の変化

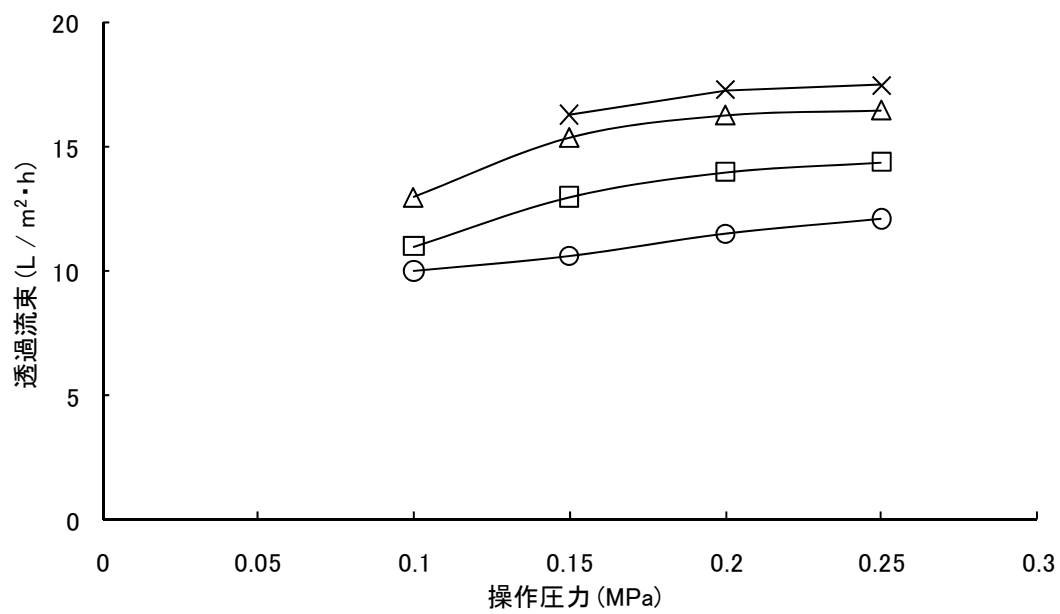


図 3.12 全循環における圧力および膜面線速の影響

○:1.0m/s □:1.5m/s △:2.0m/s ×:2.5m/s

第3章—参考文献

- [3.1] 伊藤新次, 吉岡薫, 寺川美加, 関口陽子, 小久保謙一, 渡辺敦夫: 限外濾過膜で処理したハチミツの食品への応用. 日本食品科学工学会誌 **46**, 293-302 (1999)
- [3.2] 山口和夫, 金子安之, 好井久雄; 食品微生物学, (技報堂出版, 東京), p 75 (1980).
- [3.3] 日本食品衛生学会編; 食品・食品添加物等規格基準(抄): 食品衛生学会誌, **40**, J-35 (1999)
- [3.4] 田川彰男, 松村良樹, 北村豊, 田中親紀; 食料工, **44**, 69 (1997)
- [3.5] Kishihara, S., Tamaki, H., Fuji, S., and Komoto, M.; *J.Membrane Sci.*, **41**, 103 (1984)
- [3.6] Ohtani, T., Watanabe, A., Hoshino, C., and Kimura, S.; *Int.Chemical Eng.*, **27**, 295 (1987)
- [3.7] 渡辺敦夫, 大谷敏郎, 木村進, 木村尚史; 膜, **13**, 321 (1989)
- [3.8] 昌子有, 中嶋光敏, 鍋谷浩志, 大谷敏郎, 渡辺敦夫; 農芸化学会誌, **62**, 1055 (1988)
- [3.9] 日本関税協会: 日本貿易月表, **12**, (1998)

第4章 回分濾過法による限外濾過条件の検討

4.1 緒言

前章において粘度の高いハチミツをいったん水で希釈した後、限外濾過処理する方法を開発し、膜種の選定、希釈、圧力、膜面線束などの検討を行って処理条件を設定した。ところが、これらの検討は、すべて全循環において定常値を求め決定している。全循環での定常値はファウリングが最大に起こった透過流束であり、工学的な数式設定やファウリングを起こさない条件設定に不可欠なものであるが、実際の生産現場での運転を考慮すると回分濾過における処理条件の検討も必要である。膜モジュールは線速や圧力の調整幅が広く短いもの(約 300mm)を使用した。ただし、生産の場で使用されるモジュールは 1000mm もしくはそれ以上の長さのものが使われる。そのため、スケールアップを考慮したベンチスケール試験においても 1000mm モジュールで検討が行われることが望ましい。希釈を行うハチミツの限外濾過での透過流束は、単純にその能力を示しているとは言えない。そこで溶質透過流束を変化させた糖回収速度(Rate of Recovered Sugar; 以下, RRS と表記)を求め、濾過能力の指標とした。また、現在は二酸化炭素排出量や環境問題を考慮した生産方法の検討が望まれており、ISO14040 における LCA^[4.1] 計算などが例として挙げられる。本章においては工業的に行うハチミツ限外濾過処理の条件設定となる回分濾過を行い、エネルギー効率を考慮した濾過条件の検討を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 試料及び装置

平成 11 年に(株)加藤美蜂園本舗、横浜工場に輸入された中国産ホワイトハチミツ(以下、ハチミツと表記)を試料とし、輸入容器であるスチールドラムから直接サンプリングした。

PS 素材の限外濾過膜(日東電工製、分画分子量 2 万、内径 1.2mm)は長さ 1000mm (有効膜面積 0.4m²)のテスト用キャピラリーモジュールを用いた。膜処理装置を図 4.1 に示す。ポンプはカスケードポンプ(ニクニ製、0.75 kw)を使用した。膜内線速は循環流量から換算し、膜出口直後の流速が 7 L/min の時を 1.0 m/s と決定した。なお、流量計は NF10-PTN 型(愛知時計電機製)を使用した。温度調節はカランドリア型熱交換器(3 インチ径, SUS 304 ステンレス製)とタンクジャケットに恒温槽を接続し、温水を

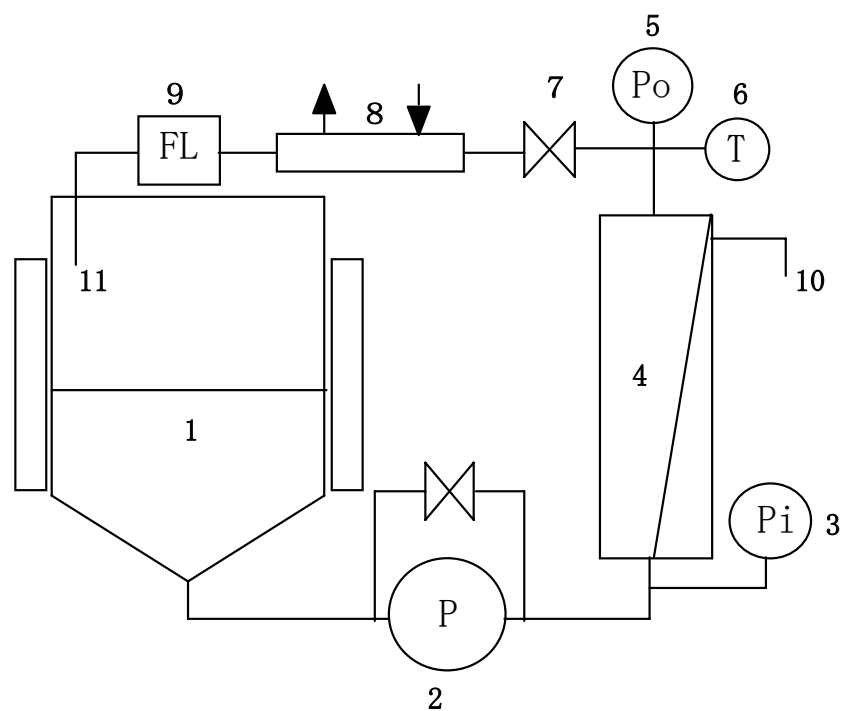


図 4.1 実験装置のフロー

- 1 原液タンク, 2 ポンプ, 3 圧力計 (入口), 4 膜モジュール,
 5 圧力計 (出口), 6 温度計, 7 圧力調整バルブ,
 8 熱交換器, 9 流量計, 10 透過液, 11 保持液

循環して行った。フィードタンクは SUS 304 ステンレス製の容量 50 L のものを使用した。装置の外観を写真 4.1 に示す。

4.2.2 ホールドアップ量の測定

(1) 装置に純水を導入して回分濾過を行い、原液タンクのじゃま板程度まで純水を減じた後、透過液を原液タンクに戻し全循環の状態にする。

(2) 濃度既知(糖度 10~20%)、容量既知(予想される最低循環容量の 1/2 程度)のシヨ糖溶液を加え、充分攪拌されるまで全循環濾過する。

(3) 糖度計により糖度を測定する。以下の式から最低循環容量を求める。

測定用シヨ糖溶液濃度 (C)、容量 (V)、密度 (ρ)、測定後のシヨ糖溶液濃度 (C_a)、密度 (ρ_a) とすると最低循環容量は、

$$C \cdot V \cdot \rho / C_a \cdot \rho_a - V \quad (4-1)$$

となる。

4.2.3 限外濾過処理方法

RO 水を用いてハチミツを設定糖度まで希釈し、180 メッシュナイロン製濾過布で粗濾過したもの 23L を限外濾過処理した。濾過は最低循環可能容量まで行った。この際の濃縮倍率 (Concentration Factor; 以下 CF と記す) は 5 である。回分濾過した時の濾過所要時間 (T) と膜面積 (A)、濾過総量 V [L]、糖度 (C)、密度 (ρ) から $RRS (V \cdot \rho \cdot C / AT)$ [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$] を求めた。

4.2.4 RRS を指標にした場合の最適希釈濃度の検討

希釈条件についてはハチミツを糖度 30, 40, 50% に調整し、操作圧力を 0.15MPa、膜面線速を 1.5m/s、処理温度 50°C で CF 5 まで回分濾過し、RRS を求めた。糖度 30, 40, 50% の密度は 50°C において 1.15, 1.2, 1.25 であった。また、糖度 40%、温度 20, 35°C における密度は 1.21, 1.20 であった。

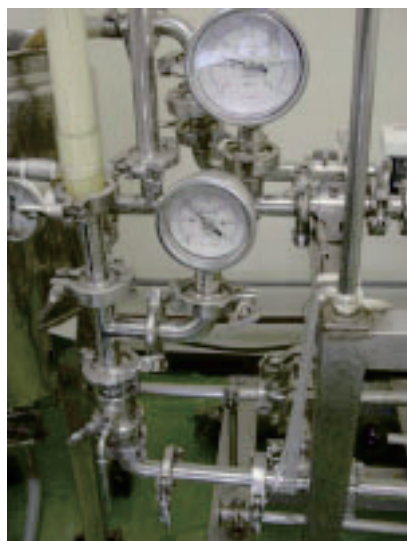
4.2.5 処理温度の検討

温度条件については糖度 40%、操作圧力 0.15MPa、膜面線速 1.5 m/s、温度 20, 35, 50°C で CF5 まで回分濾過し、RRS を求めた。

4.2.6 処理圧力および線速の検討



(A)



(B)



(C)

写真 4.1 実験装置の外観

A: 装置全体写真

B: 膜モジュール入り口

C: タンクおよび圧力調節バルブ

圧力および線速条件については糖度 40%, 温度 50°C, 操作圧力 0.1~0.25MPa, 膜面線速 0.5~2 m/s と変化させ CF 5 まで回分濾過し, RRS を求めた.

4.2.7 エネルギー効率を考慮した濾過条件の検討

配管内の圧力損失 (ΔP) を測定することにより, エネルギーを圧力で表すことができる^[4.2]. 運転によるエネルギーの損失のほとんどが, モジュール内の圧力損失であることを利用して, 流体 1kg を流すエネルギー (W) を

$$\Delta P = \rho W \quad (4-2)$$

から計算した.

限外濾過装置全体のエネルギーは装置出口圧 (P) までのエネルギーなので膜入り口圧を (P_i), 膜出口圧を (P_o) とした時,

$P_o = P$ であり, P は解放圧であるため

$$\Delta P = P_i - P_o = P_i \quad (4-3)$$

で表される.

保持液流量 (Q) [L/min], 濾過時間 (T) [min], 透過液量 (V) [L] とした場合, 透過液量 (V) [L] を得る所要エネルギー (E) は

$$E = W(QT + V) \quad (4-4)$$

となることから各処理条件における所要エネルギー (E) を求めた.

4.3 結果と考察

4.3.1 ホールドアップ量の測定

測定の結果, 図 4.1 の試験装置のホールドアップ量は 4.5L であった. 原料タンク容量が 50L であるため, CF 10 まで試験が可能である.

4.3.2 ハチミツ希釈条件の検討

ハチミツを糖度 30, 40, 50% に希釈した場合, RRS は糖度が低い初期ほど大きい (図 4.2). 糖度による粘度変化を受けて透過流束は D'Arcy の式^[4.3] に従い粘度の逆数に比例する. ところが CF が 1.5 を越えると糖度 40% の RRS は糖度 30% の時よりも大きくなる. RRS は透過流束に濃度を乗じたものなので, 透過流速 (J), 圧力損失 (ΔP), 透過液粘度 (μ), 透過抵抗 (RT) としたとき, 以下の式で表される.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu RT} \quad (4-5)$$

$$RRS = J \cdot C \cdot \rho = \frac{C \cdot \rho \Delta P}{\mu RT} \quad (4-6)$$

処理圧力は一定であるので透過抵抗が一定と仮定すると RRS は $C \cdot \rho / \mu$ に比例する。

$$J \cdot C \cdot \rho \propto \frac{C \cdot \rho}{\mu} \quad (4-7)$$

50°Cにおける糖度 30, 40, 50%の粘度^[4.3]は 1.6, 2.7, 5.0 MPa・s なので C/μ は 0.188, 0.148, 0.1 となり、糖度が低いほど糖回収速度は大きくなければならないはずである。CF 1.25 での糖度 50%に対する RRS 比は 0.172, 0.158, 0.1 と C/μ にほぼ一致しているのに対して、CF 3.3 では 0.149, 0.158, 0.1, CF 5 では 0.141, 0.15, 0.1 となった。糖度 30%では濾過が進むことにより明らかに RRS が落ち、濃縮過程では透過抵抗(以下, RT と表記)が他の糖度に比べて著しく変化していることが判明した。

同一サンプルでは糖度が低いほど懸濁物質の濃度は低く、本来は RT が低くなるはずである。糖度によりケーキ層の堆積が異なるか、変性などにより懸濁物質そのものの抵抗が変わり、粘度の影響を上回ってしまったため RRS が逆転したものと考えられる。以上のことから希釈条件は糖度 40%が最適であった。また糖度 50%では RRS は小さいが、濃縮が進んだ場合の変化は少なかった。

4.3.3 処理温度の検討

温度については高い温度の濾過条件で高い RRS が得られた(図 4.3)。この傾向は CF が高くなっても変化しない。ハチミツの希釈液の粘度は温度により Andrade の式^[4.4]に従い変化することを既報^[4.5]において報告している。

$$\mu = a \exp(b/T) \quad (4-8)$$

a, b は定数, T は絶対温度[K]

糖度 40%における a は 0.0022628, b は 2284.5 なので、温度 20, 35, 50°Cの粘度はそれぞれ 5.5, 3.8, 2.7 MPa・s である。

温度を変化させた場合、糖度 (C) は同じであるため (4-6) 式から RRS は $1/\mu$ になる。各温度の 20°C に対する $1/\mu$ 比は 1, 1.448, 2.03 である。CF 1.1 では 1, 1.73, 2.39, CF 2 では 1, 1.59, 2.39, CF 5 では 1, 1.61, 2.36 と CF が高くなっても変化は少なかった。このことから糖度に比べ、温度は RRS に影響を与えないことが判明し、品質変化

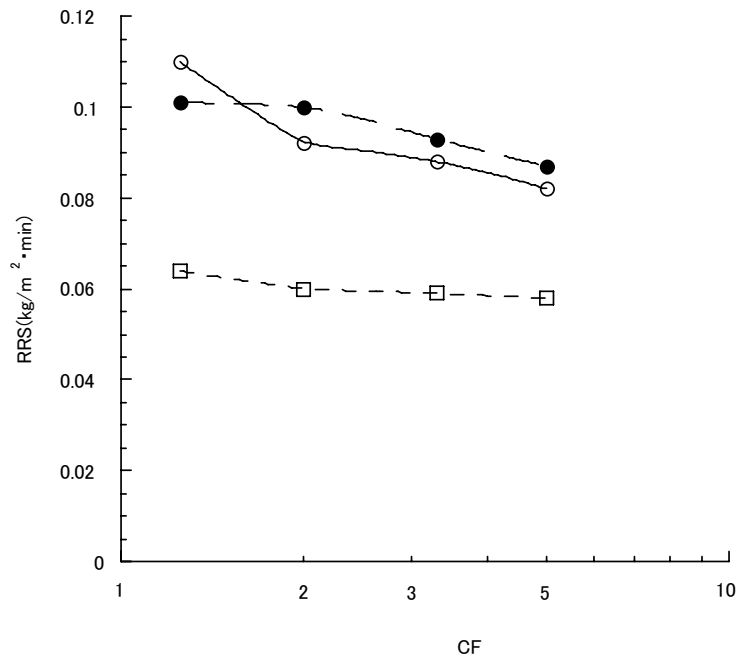


図 4.2 糖度の違いによる糖回収速度 (RRS) の変化

○ 糖度 30% ● 糖度 40% □ 糖度 50%

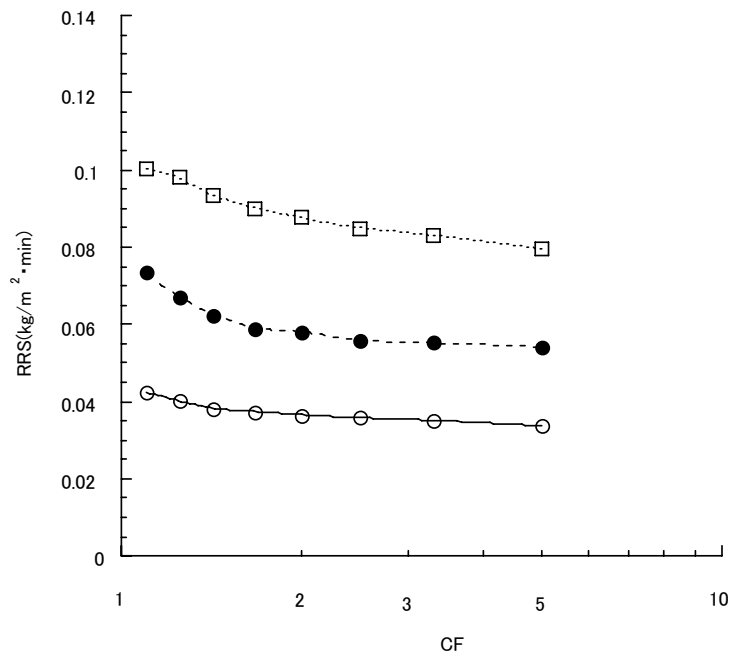


図 4.3 温度の違いによる RRS の変化

○ 20°C ● 35°C □ 50°C

を考慮しなければ濾過温度は高いほうが望ましい。

4.3.4 処理圧力および線速の検討

圧力条件についてはCF および線速の変化によってもRRSは圧力に比例し、高い線速を与えたほうがRRSに対する圧力効果は高くなった。線速0.5 m/sの場合、濾過が進むと圧力の効果はほとんどなくなったが、その他の線速条件ではRRSを圧力で調整することが可能であり、作業時間の調整などへの可能性が示唆された(図4.4)。また、線速の高い濾過条件で濃縮工程が進んでも高いRRSが維持できた。

ただし、線速条件については圧力条件とは異なり、RRSと線速が比例する範囲には限界が存在した。操作圧力0.1 MPaの場合1 m/s、0.15MPaでは1.5 m/sで線速における限界透過流束のような現象が現れた。0.2MPaで設定可能な線速条件ではこの現象が現れないことから、限界線速条件は圧力が高い場合、線速の大きい側に移動することが分かった。また高圧力条件下での線速効果は大きく、0.2MPa、CF 5の条件下においてRRSの上昇を線速0.5 m/sと比較すると、1 m/sでは20%、1.5 m/sでは40%上昇した。(図4.5)

4.3.5 エネルギー効率を考慮した濾過条件の検討

一般的に膜処理の最適濾過条件は透過流束で決定される場合が多く、コスト評価はトータルコストで行う。このトータルコストは原材料回収率、処理時間、人件費、膜償却費、ユーティリティ(水、エネルギー)などの総計である^[4.6-7]。ただし、食品は原材料費が様々であるため、高級食材などでは回収率の高さが最優先され、比較的安価な食品では透過流束から求められる処理時間、人件費を中心にコスト検討が行われている。一方、最近では電力コストや環境問題への配慮からエネルギー効率に関する検討も徐々に重要視されてきている。Madsonらは装置の圧力損失をおさえることで動力コストを節約できる^[4.8]ことに、Cheryanらはモジュールによってエネルギー効率が異なる^[4.9]ことに注目した。古川は膜の性能評価の基準として単位エネルギーあたりの透過量(P/E)からエネルギー効率の良いモジュールを選定することを提唱^[4.10]している。既報において我々は単位濾過量あたりのエネルギーを入り口圧から求め、処理条件によって必要エネルギーが異なり、効率的な濾過を行うための最適条件があることを見いだした。これらの検討は定常値で行っているため、実際の濾過における全エネルギーを表しているわけではない。そこで濃縮濾過において一定濾過量を得るためにかかる総エネルギー量を入り口圧から簡便に求め、各処理条件での所要エネルギーを

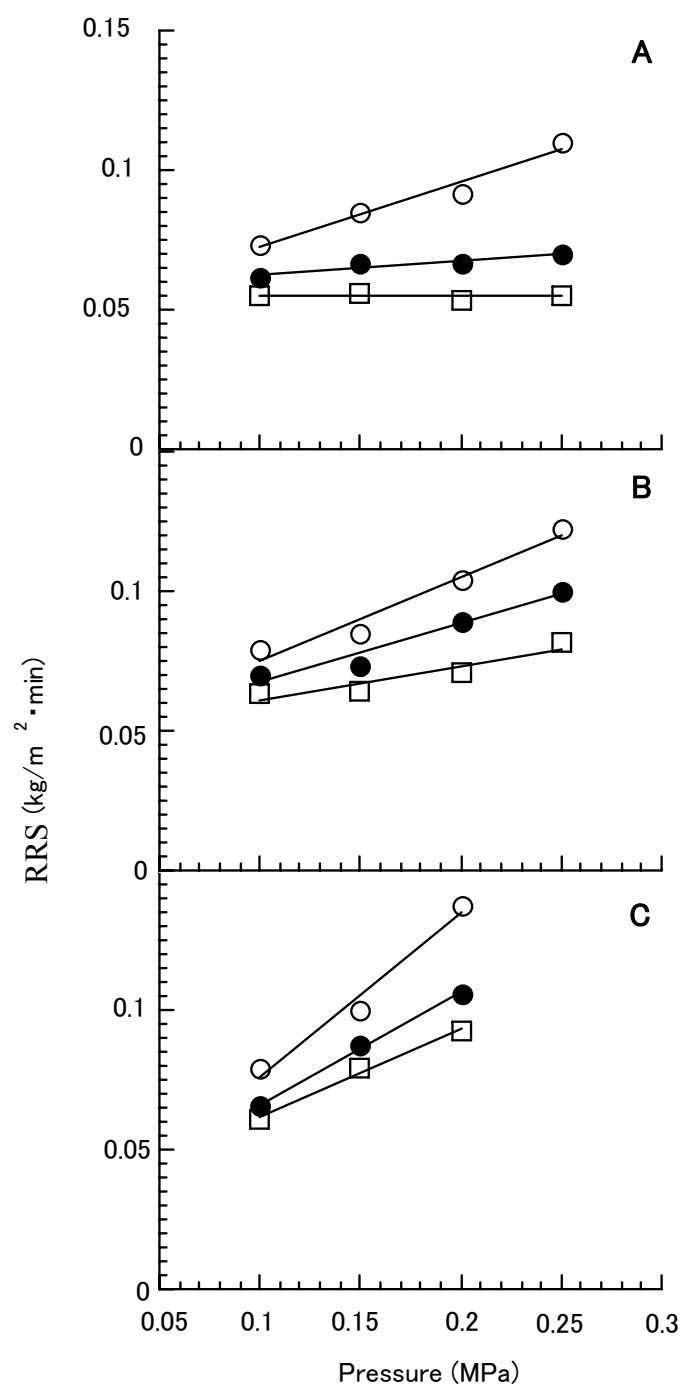


図 4.4 圧力の違いによる RRS の変化

A: 0.53 (m/s) B: 1.06 (m/s) C: 1.59 (m/s)
 ○: CF=1.1 ●: CF=2 □: CF=5

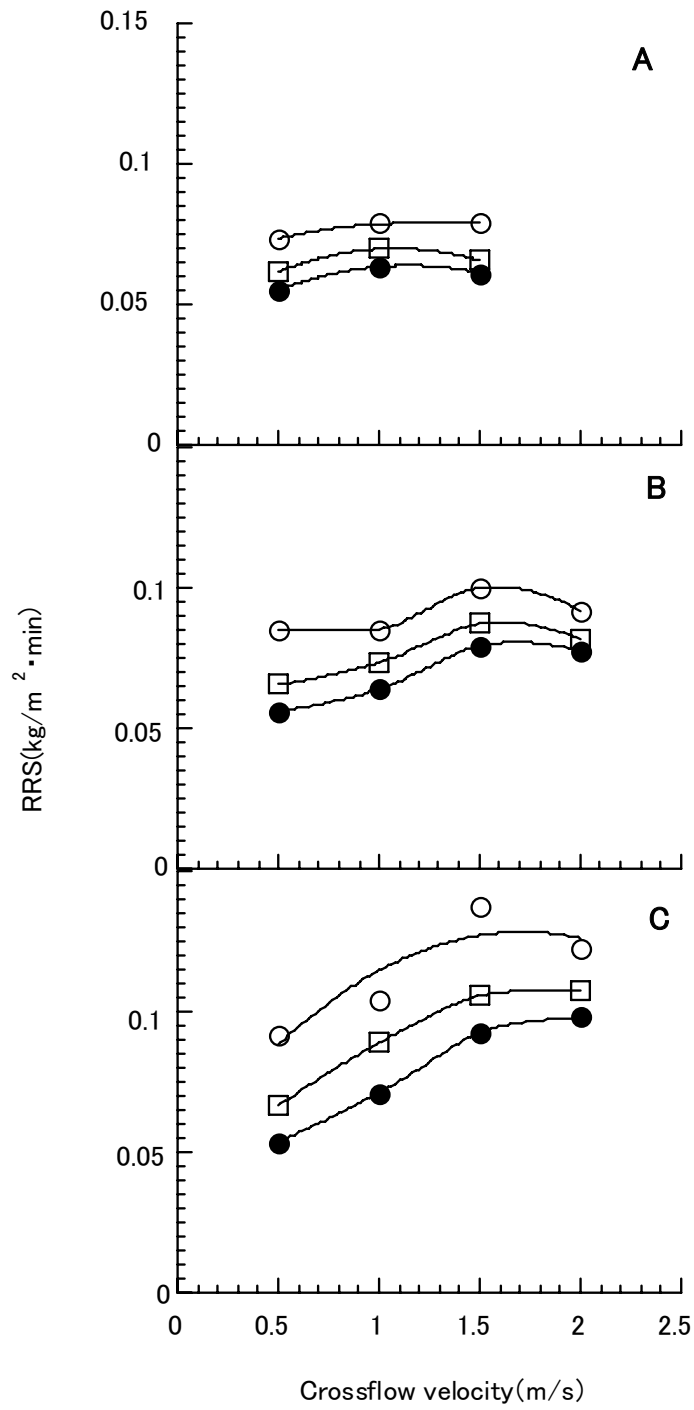


図 4.5 線速の違いによる RRS の変化

A: 0.1 (MPa) B: 0.15 (MPa) C: 0.2 (MPa)
 ○: CF = 1.1 □: CF = 2 ●: CF = 5

算出した。同一圧力下で線速を変化させ所要エネルギーを比較したところ、線速はすべての圧力条件で所要エネルギーに比例した(図 4.6)。

一般的には濃度分極やケーキ層の堆積を防ぐために線速条件を高め決定しがちであるが、単位濾過量を得るためのエネルギーを濾過条件とする場合は、線速を低く設定するべきである。このことは実生産で使用される膜モジュールの中心がチューブラーからキャピラリー、スパイラルへと循環容量の少ないモジュールへと変化していることから説明できる。同一線速で圧力を変化させた場合、各線速で最適圧力条件が存在し、線速 1.0 m/s の場合 0.1MPa、線速 1.5 m/s の場合 0.12MPa の濾過条件が最もエネルギーを必要としなかった(図 4.7)。また線速 1.0 m/s の場合、0.2MPa では 0.1MPa より 1.4 倍のエネルギーを必要とした。一方、最適濾過条件の設定には濾過時間の要素を加味しなければならない。そこで各濾過条件における所要濾過時間を比較した(図 4.8)。濾過時間を 160 分と設定した場合、線速 0.53 m/s が最適線速となり、(図 4.7)から 0.1MPa の圧力で処理を行うのが最適となる。また濾過時間を 140 分と設定した場合では線速 1.06 m/s が最適線速となり、最適圧力は 0.1MPa となる。これらの結果から同一モジュールにおいてもエネルギー効率の良い操作条件が存在することが判明した。RRS を考慮した場合も糖度 40、温度 50°C において線速 1.0 m/s、圧力 0.1MPa、線速 1.5 m/s、圧力 0.12~0.15MPa が最適濾過条件であることが判明した。

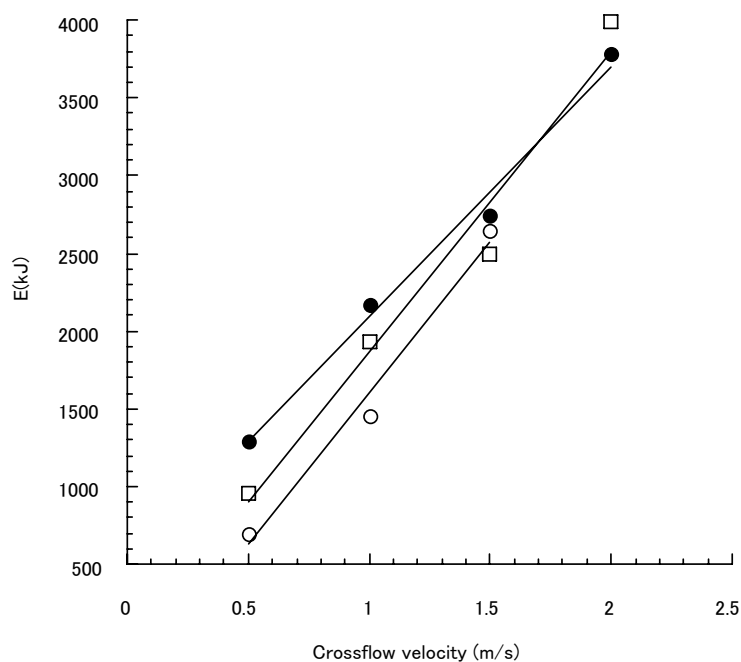


図 4.6 圧力を変化させたときの線速度とエネルギーの相関

○: 0.1 MPa □: 0.15 MPa ●: 0.2 MPa

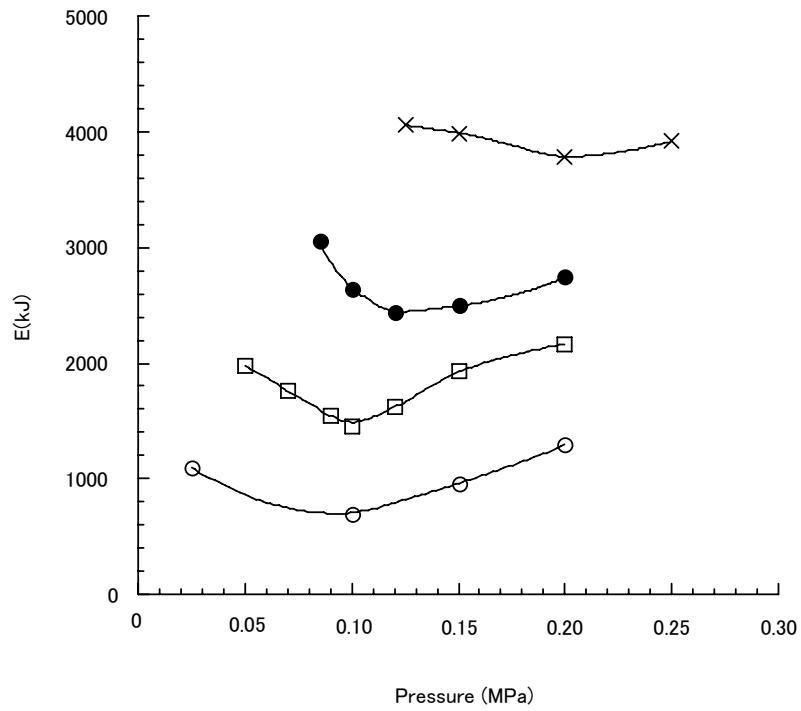


図 4.7 線速度を変えた際の圧力とエネルギーの相関

○: 0.53 (m/s) □: 1.06 (m/s) ●: 1.59 (m/s) ×: 2.12 (m/s)

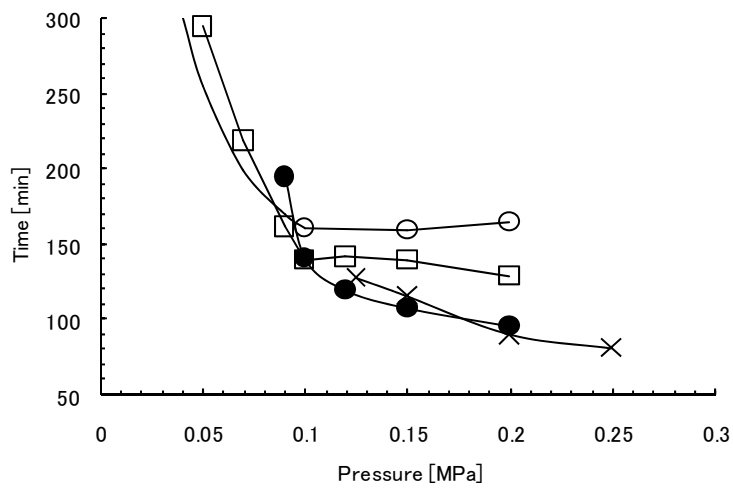


図 4.8 線速度を変化させた場合の濾過時間の変化

○: 0.53 (m/s) □: 1.06 (m/s) ●: 1.59 (m/s) ×: 2.12 (m/s)

4.4 結論

1000mm の実モジュールとほぼ同じ長さのキャピラリー膜を利用して実生産と同様の濃縮濾過を行い、条件の検討を行ったところ以下の事項が判明した。

- (1) ハチミツのように希釈を行う食品の場合、透過流束は濾過能力を表しにくい。本章においては透過流束に加え、糖濃度を検討項目とした RRS を採用し、その濾過性能の指標とした。
- (2) ハチミツ希釈条件の検討では糖度を 30, 40, 50% に調整した場合、初期においては糖度が低いほど RRS が大きかったが、CF が 1.5 を越えると RRS は糖度 40% の方が糖度 30% の時よりも大きくなった。このことから希釈により懸濁物質の変化に違いがあり、高い糖度ほど変化が少ないことが判明した。
- (3) 温度については高い温度での濾過条件下で RRS が高くなり、濾過が進んでも温度は糖度ほど透過抵抗に影響を与えないことが判明した。
- (4) 処理圧力および線速については線速条件を 1~1.5m/s とした場合、圧力は
- (5) 高いほど RRS は大きく、線速の変化については操作圧力が低いほど線速の効果が少ないことが分かった。
- (6) また回分濾過において一定濾過量を得るためにかかる総エネルギー量を入り口圧から簡便に求め、各処理条件での所要エネルギーを求めた。同一圧力下で線速を変化させ所要エネルギーを比較したところ、線速はすべての圧力条件で所要エネルギーに比例した。また同一線速で圧力を変化させた場合では各線速で最適圧力条件が存在した。

これらの結果から、RRS の面からも処理糖度 40% が効率的であることが判明した。また膜面線速を有効にするためには 1m/s 以上の線速と高圧力が必要である。ところが一般的に効率と考えられていた高膜面線速はエネルギー効率の観点から考えると非効率であることが判明した。濾過条件設定はエネルギー効率のみでなく、必要な時間や人件費などを考慮して行うべきであるが、本章におけるエネルギー効率の検討は今後、生産に膜技術を取り入れる際の一助になると考えられる。

第4章－参考文献

- [4.1] 石川雅紀：日本液体清澄化技術工業会LCAシンポジウム資料，pp.1～35 (1999)
- [4.2] 林弘道，堀内孝，和仁皓明：基礎食品工学，p.41，建帛社(1996)
- [4.3] Zeman, L. J. and A. L. Zydney ; Microfiltration and Ultrafiltration. Principles and Applications, pp.414-421 Marcel Dekker inc., NY (1996)
- [4.4] Robert, John, Thomas : 気体・液体の物性推算ハンドブック，第3版，平田光穂監訳(マグローヒルブック，東京)p.434 (1984)
- [4.5] 伊藤新次，寺川美加，正木孝生，山崎勝巳，小久保謙一，渡辺敦夫：ハチミツ限外濾過プロセスの特性評価. 日本食品科学工学会誌 **47**, 293-302 (2000)
- [4.6] 松本幹治監修：実用膜分離技術，pp.289～307，日刊工業新聞社(1996)
- [4.7] 田村吉隆：牛乳成分の膜分画に関する研究，p.119，東京工業大学学位論文，(1991)
- [4.8] R.F.Madson and P.Bjerre:Energy economy with new ultrafiltration equipment: North Eur Dairy J **47**, 89-93(1981)
- [4.9] Munior Cheryan and K.P.Cuo:Hollow Fibers and Spiral Wound Modules for Ultrafiltration of Whey : Energy Consumption and Performance,J Dairy Sci **67**, 1406-1413(1984)
- [4.10] 古川俊夫：醸造業への膜分離技術の展開，膜，pp.240～248，**22**(5) 1997

第5章 洗浄方法とシステムの構築

5.1 緒言

現実に膜処理を行うためには膜および装置の洗浄、再生、日常管理やスケジューリング管理などが必要である。食品の膜処理における洗浄の情報^[5.1-5]はきわめて少ない。生産における各社のノウハウとなっている場合が多いからである。洗浄剤は市販されているが、洗浄を専門にしている会社に委託する場合も多い。膜洗浄について基本となるファクターは機械的作用、温度、時間、化学的作用であり^[5.6] モジュールデザインによっても洗浄効率は異なるため、濾過対象となる物質の性質やファウリングを起こす原因物質の解析^[5.7]を行い、上記に挙げたファクターに基づいて洗浄方法を決めるとよい。食品のプロセスにおいては膜自体の洗浄のみならず、工程上のラインやポンプ内などの衛生管理も必要となる^[5.8]。

現在は一つの商品の寿命が短い。そのため膜など高価な装置の導入は容易ではない。しかも洗浄などのノウハウは自社で検討しなければならない。

ただし、洗浄のノウハウを構築できれば他の食品への応用も可能であり、装置導入が容易になることも考えられる。

本研究においては市販されている洗浄剤を使用せずに洗浄目的に合わせた薬剤を使用して洗浄効果を検討した。

システムの構築は、一日の希望処理量を透過流束から求めて必要膜面積を算出する。また、必要膜面積からポンプ、タンクを含むテストプラント装置を設計した。その後、洗浄工程を含む濾過スケジューリングを設計した。濾過スケジューリング中には検査を含む日常管理の検討も同時に行った。

5.2 膜再生のための洗浄方法の検討

5.2.1 実験方法

5.2.1.1 試料及び装置

平成 11 年に(株)加藤美蜂園本舗、横浜工場に輸入された中国産ホワイトハチミツ(以下ハチミツと記す)を試料とし、輸入容器であるスチールドラムから直接サンプリングした。

PS素材の限外濾過膜(日東電工製、分画分子量2万、内径1.2mm、長さ1000mm、有効膜面積 0.4m²)のテスト用キャピラリーモジュールを用いた。膜処理装置は第4章

と同様である。ポンプはカスケードポンプ(ニクニ製0.75kw)を使用した。膜内の線速は7 L/min の膜出口直後の循環流量を1.0m/s に換算し決定した。なお、流量計には愛知時計電機製 NF10-PTN を使用した。温度調節は3 インチ径の SUS 304 ステンレス製カランドリア型熱交換器とタンクジャケットに温水を循環し行った。フィードタンクは SUS 304 ステンレス製の容量 50 L のものを使用した。

5.2.1.2 ハチミツの限外濾過処理方法

濾過処理前の装置は 0.05N NaOH 溶液によって養生されている。使用直前に 10 分間の循環の後、NaOH 溶液を廃液し RO 水を加えて 10 分間全循環濾過する。RO 水を排水し、再度 RO 水によって全循環濾過および排水を行う。RO 水を再再度加え、濾過条件操作圧力を 0.1MPa、膜面線速を 1m/s、処理温度 20°C で全循環濾過し、透過流束を測定した。この時の透過流束を濾過前純水透過流束とした。

RO 水でハチミツを糖度 40%まで希釈し、180 メッシュナイロン製濾過布で粗濾過したもの 46L を濾過処理した。濾過条件は操作圧力を 0.15MPa、膜面線速を 1.5m/s、処理温度 50°C に設定して最低循環可能容量まで透過液を採取しながら回分濾過を行った。この際の CF は 10 である。

濾過終了後、RO 水 4.6L を加え(設定糖度 20%)4.6L を回分濾過する。さらに濾過終了後、RO 水 4.6L 加え(設定糖度 10%)4.6L を回分濾過する。その後、残液を排出する。RO 水 10L を加え 1 分間濾過し、再度排水する。再再度 RO 水 10L を加え濾過条件操作圧力を 0.1MPa、膜面線速を 1m/s、処理温度 20°C で全循環濾過し透過流束を測定した。これを水洗浄後純水透過流束とした。

塩素系漂白剤であるキッチンハイター(花王(株)製)100mL を RO 水 10L に加え全循環濾過により 10 分間洗浄した。洗浄終了後、すべての膜入り口バルブを閉め、洗浄液がモジュールより落ちない状態で 3 時間養生した。再度、全循環濾過により 10 分間洗浄後、洗浄液を廃液し、RO 水 10L で全循環濾過により数分間洗浄する。排水後、さらに RO 水を 10L 加え、全循環濾過により数分間洗浄し排水を行う。再再度 RO 水 10L を加え、操作圧力を 0.1MPa、膜面線速を 1m/s、処理温度 20°C の濾過条件で全循環濾過し透過流束を測定した。これを洗剤および次亜塩素酸洗浄後、純水透過流束とした。

排水後、0.05N NaOH 溶液 10L を加え全循環濾過により 10 分間洗浄した。洗浄終了後、膜の入り口バルブをすべて閉めて洗浄液がモジュールより落ちない状態で 3 時間の養生後、再度全循環濾過により 10 分間洗浄した。洗浄液を排液し、RO 水 10L で

全循環濾過により数分間洗浄, 排液する. さらに RO 水 10L を加え全循環濾過により数分間洗浄, 残液の排液を行う. 再び RO 水 10L を加え, 濾過条件操作圧力を 0.1MPa, 膜面線速を 1m/s, 処理温度 20°C の条件で全循環濾過を行い透過流束の測定をした. これを NaOH 洗浄後純水透過流束とした. これら各洗浄工程での透過流束を指標として洗浄効果の検討を行った.

5.2.2 結果と考察

ハチミツの限外濾過処理で発生する汚れはハチミツの成分に由来すると考えられる. 糖質以外の代表的な成分は花粉などの粒子, タンパク質, 蜜蝋, 色素などである. これらの成分はすべて汚れの原因になる. そこで本研究においてはハチミツ成分の性質を考慮し, 水洗, 洗剤, 塩素, 苛性ソーダを使用して各汚れの洗浄を検討することとした. すなわち花粉などの粒子は水洗で, 蜜蝋は洗剤で, タンパク質, 色素などは塩素および苛性ソーダで洗浄した.

濾過前純水透過流束が 44.6 L/(m²・h) の膜条件で行った水洗浄後純水透過流束は 18.9 L/(m²・h) までしか回復していなかった. ところが, 洗剤および次亜塩素酸洗浄後, 純水透過流束は 40.0 L/(m²・h) まで回復していた. 後に洗剤と塩素の効果を比較したところ, 主な効果は洗剤によるものであった. ただし, ポンプを使用して循環しながらの洗浄であるため, 非発泡性洗剤を使用しなければならない. エクストラン(メルク製)などでも同様の洗浄効果があったが, すでに塩素が含有されている塩素系漂白剤キッチンハイターが最も簡便であった. また 3 時間の養生も膜の回復効果を上げることが分かった. NaOH 洗浄後純水透過流束は 44.6 L/(m²・h) に回復しており, 苛性ソーダも効果的であった. 透過流束の回復の度合いを図 5.1 に示す.

これらの結果から図 5.2 に示す洗浄フローを決定した. 1 サイクルの洗浄は約 9 時間である.

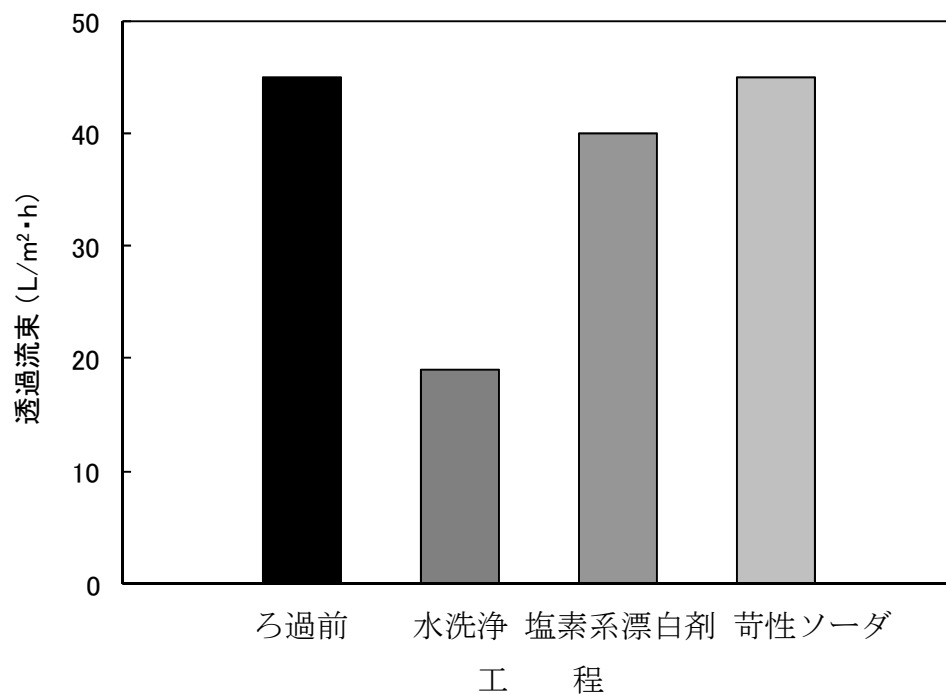


図 5.1 洗浄剤による透過流束の回復性

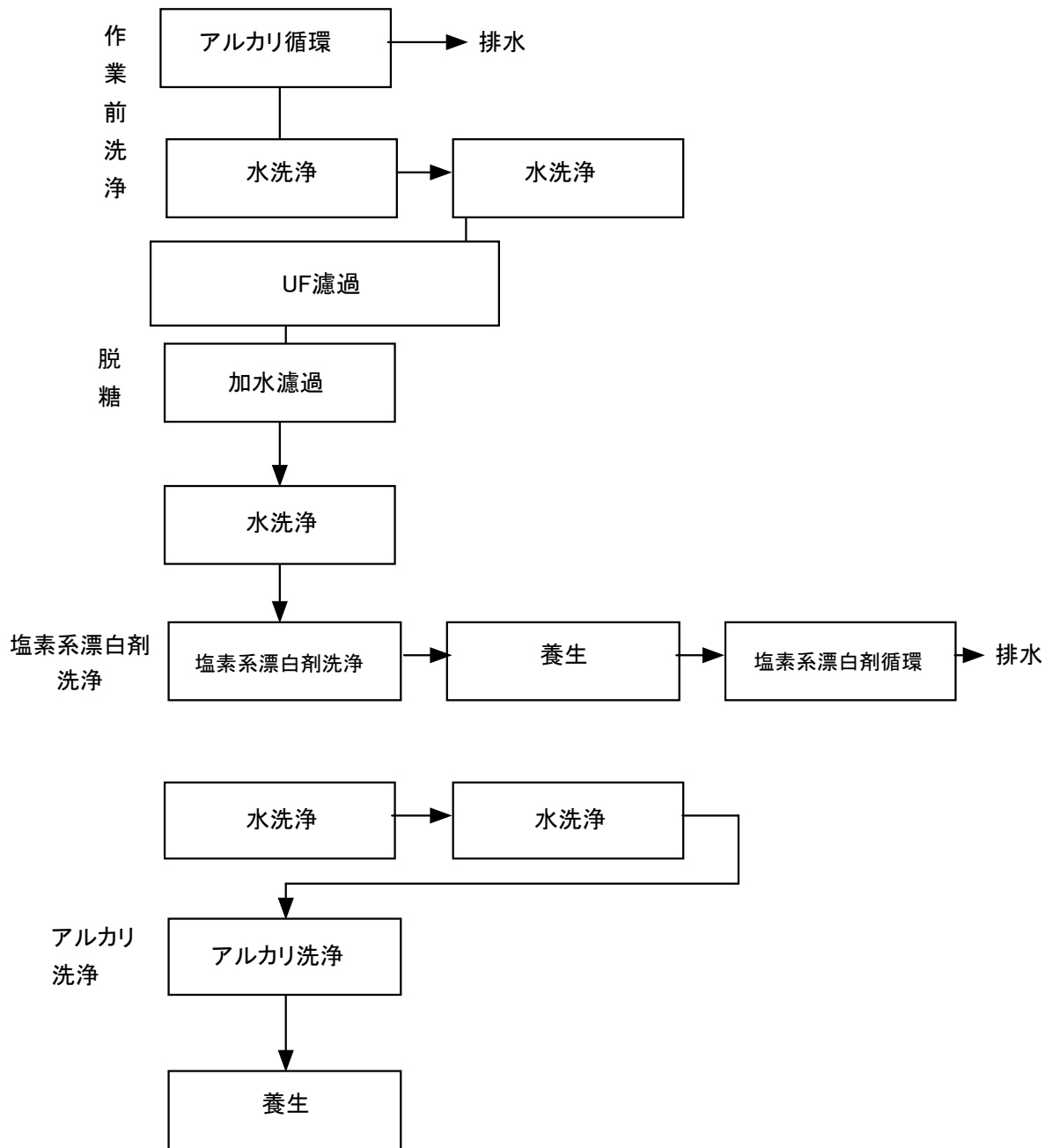


図 5.2 洗浄フロー図

5.3 ハチミツの膜処理システムの構築

5.3.1 必要膜面積の算出

一日の希望生産量を(W) [kg], 原料ハチミツの糖度を(S_1) [%], 処理液糖度を(S_2) [%], 密度を(ρ_2) [kg/L]とすると

一日の濾過処理量(V) [L]は

$$V=W \cdot (S_1/S_2) \cdot 1/\rho_2 \quad (5-1)$$

となる.

処理糖度(S_2)の平均透過流束を(J) [L/(m²·h)], 希望処理時間を(T) [h]とすると装置の必要膜面積(A) [m²]は

$$A=V/T \cdot J \quad (5-2)$$

となる.

これに原料の種類による透過流束の変化や再生の具合などの係数, 約 1.2 程度を乗じて膜面積を計算する.

5.3.2 糖回収率向上の検討

クロスフロー濾過の場合, 原料液がホールドアップ量以下になると循環できなくなるため, 全量を濾過することは難しい. 処理量 (V) においてホールドアップ量が(V_h)の装置における回収率 (R_f) は

$$R_f(\%) = 100 (V - V_h) / V \quad (5-3)$$

になる.

これに RO 水 (V_{a1}) [L]を加えると原料液の糖度は

$$(V_h + V_{a1}) / V_h \quad (5-4)$$

になる. これをさらにホールドアップ量まで濾過すると, 回収率は

$$R_f + (100 - R_f) (V_h + V_{a1}) / V_{a1} \quad (5-5)$$

この加水-濾過を数度繰り返すことによって糖質の回収率を上げることが可能である.

5.3.3 膜処理装置の開発

5.3.3.1 膜処理装置の設計

一日の生産量が 5000kg の限外濾過処理装置を設計した。処理糖度 40% の場合、希釈後の液量は約 8300L になるため、循環タンクおよび透過液タンクは 9000L とした。循環タンクには加温のためのジャケット、攪拌機(パドル型, 2.2kw), 洗浄用のシャワーボールを取り付け、透過液タンクには洗浄用のシャワーボールのみを取り付けた。循環タンクの設計図を図 5.3 に、透過液タンクの設計図を図 5.4 に示す。

薬液洗浄に使用するタンク(以下、薬洗タンクと表記)の容量は基本的にホールドアップ量以上あれば良いので、本設計では 1000L とした。薬洗タンクの設計図を図 5.5 に示す。

糖回収率を上げるためには低糖度透過液を翌日の希釈用水として使用するのが効果的であるので上記のタンク以外に低糖度透過液回収タンクを一台用意した。

限外濾過膜は Hydracap(米国ハイドロノウティクス製)を使用した。性能表を表 5.1 に示す。Hydracap は一般のキャピラリーモジュールと形状が異なる。Hydracap の濾過形状を図 5.6 に、内部構造を図 5.7 に示す。Hydracap と保持液入り口、出口および透過液出口の各ラインとの接続は、中国規格の DN50 ビクトリックジョイントである。DN50 は 57mm ϕ の管外径なので 57mm ϕ → 51mm ϕ のレヂューサーで管径を変更してから ISO の 2S に接続した。中国規格の DN と日本の JIS との管外径およびフランジの差を表 5.2, 表 5.3 に示す。また膜の各管の接続方法を図 5.8 に示す。

ポンプは遠心ポンプ(ステンレス製, 15kw)にインバーターを取り付けて使用した。装置の平面図面を図 5.9 に示す。

基本的な装置のフロー図を図 5.10 に、濾過時の回路図を図 5.11 に、再生時の回路図を図 5.12 に示す。

5.3.3.2 膜処理装置の設置

現在、中国での膜の使用は著しく何万平米にも渡る膜面積を有する設備を目にする事も少なくない。しかし一方でその用途の単純さにも驚かされる。RO(逆浸透)膜は造水用で $1\mu\text{S}$ 以下の水が製造可能なタイトなもの、UF(限外濾過)膜は造水用 RO の前処理用でベッセルが ABS か PVC 製の常温用キャピラリー膜、リンゴ果汁清澄用のチューブラー膜というように、すでに他国で技術の確立されているものが圧倒的に多い。

このため、中国で食品用の 70°C 耐熱キャピラリー限外濾過モジュールを見ることはまずない。逆にこのことは中国進出のチャンスと考え、パイロットプラントの設置を行うこととした。

中国では二大河があり水質も異なる. 表 5.4 のとおり水質は揚子江流域が導電率も低く, カルシウムなど再生を妨害する物質の含有量も少ない.

そのため, 湖北省武漢市にある揚子江蜂業内にテストプラントを設置することとした.

5.3.4 生産スケジュールの設定方法

洗浄再生に9時間を要すると仮定した場合, 濾過時間が15時間以内であれば一日の生産スケジュールは可能である. ただし濾過時間は不確定要素が多いため, 当初の予定時間は12時間以内に設定したい. 二台に分割されている装置の設置が可能であれば, 図 5.13 のように交互に生産を行うことにより人件費を抑えることができる.

ハチミツの種類などによって濾過に掛かる時間が増えた場合, まず薬液の養生時間の短縮を行い, その後, 濾過するハチミツの量を減らしてスケジュールを戻す.

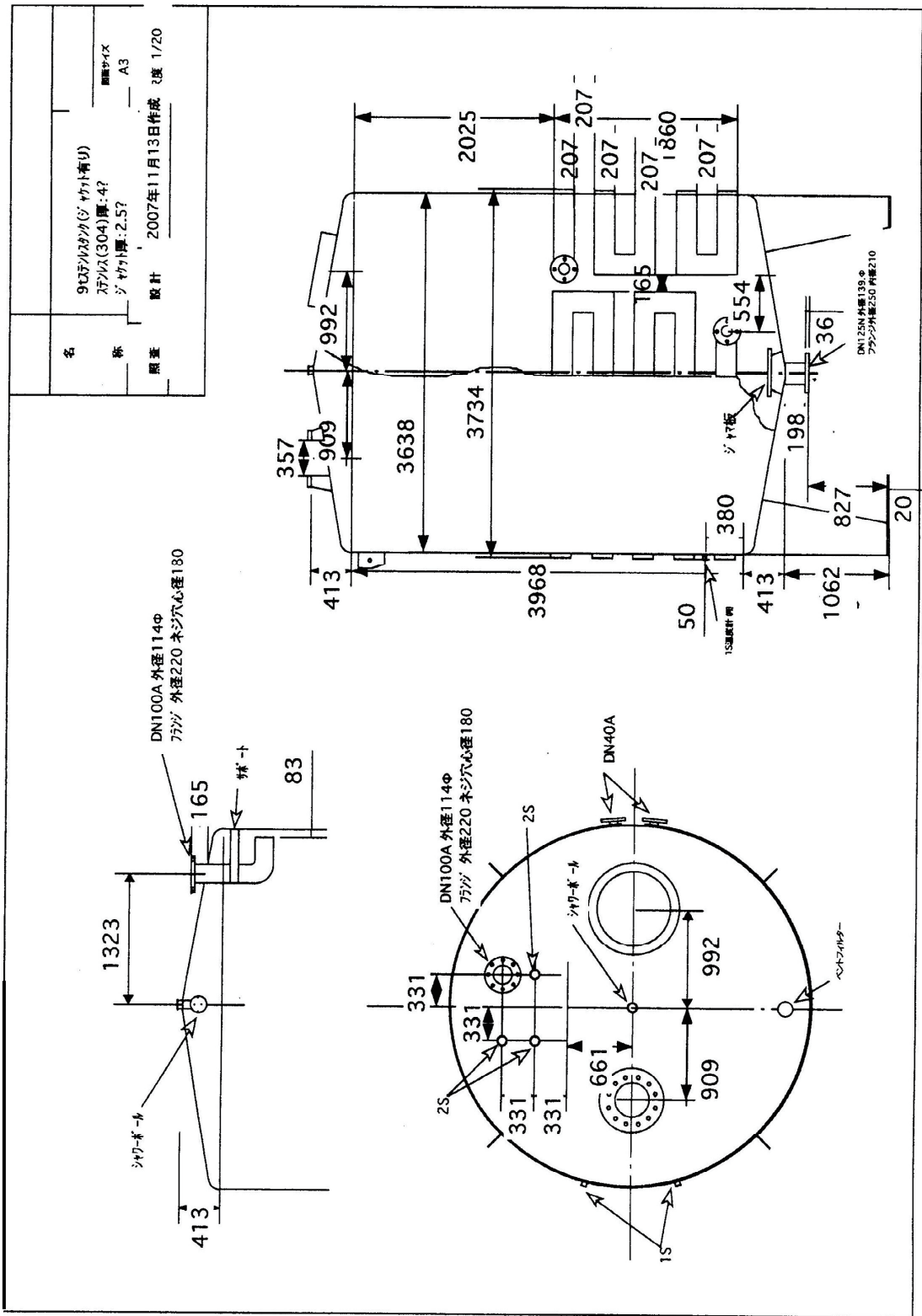


図 5.3 循環タンク設計図

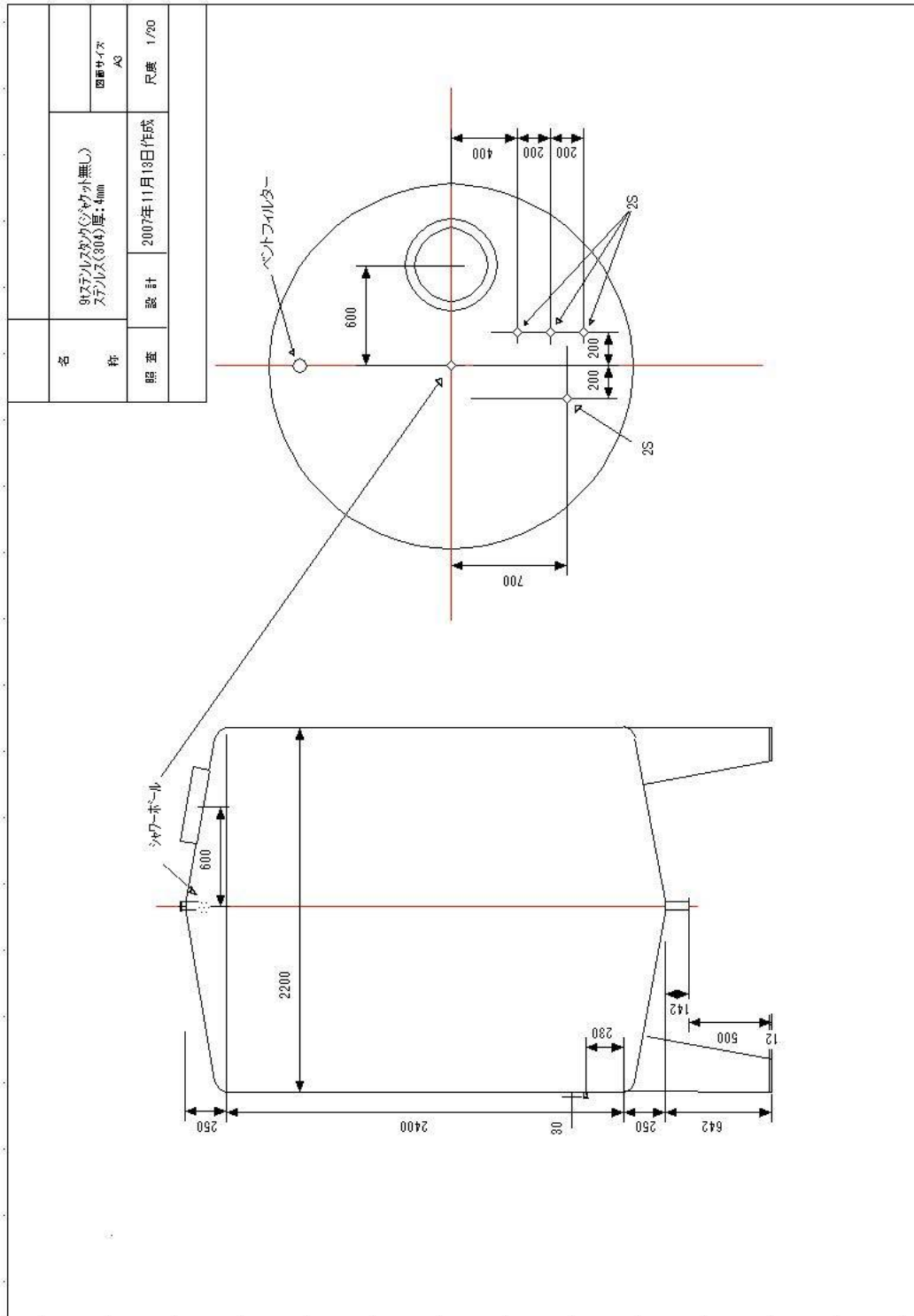
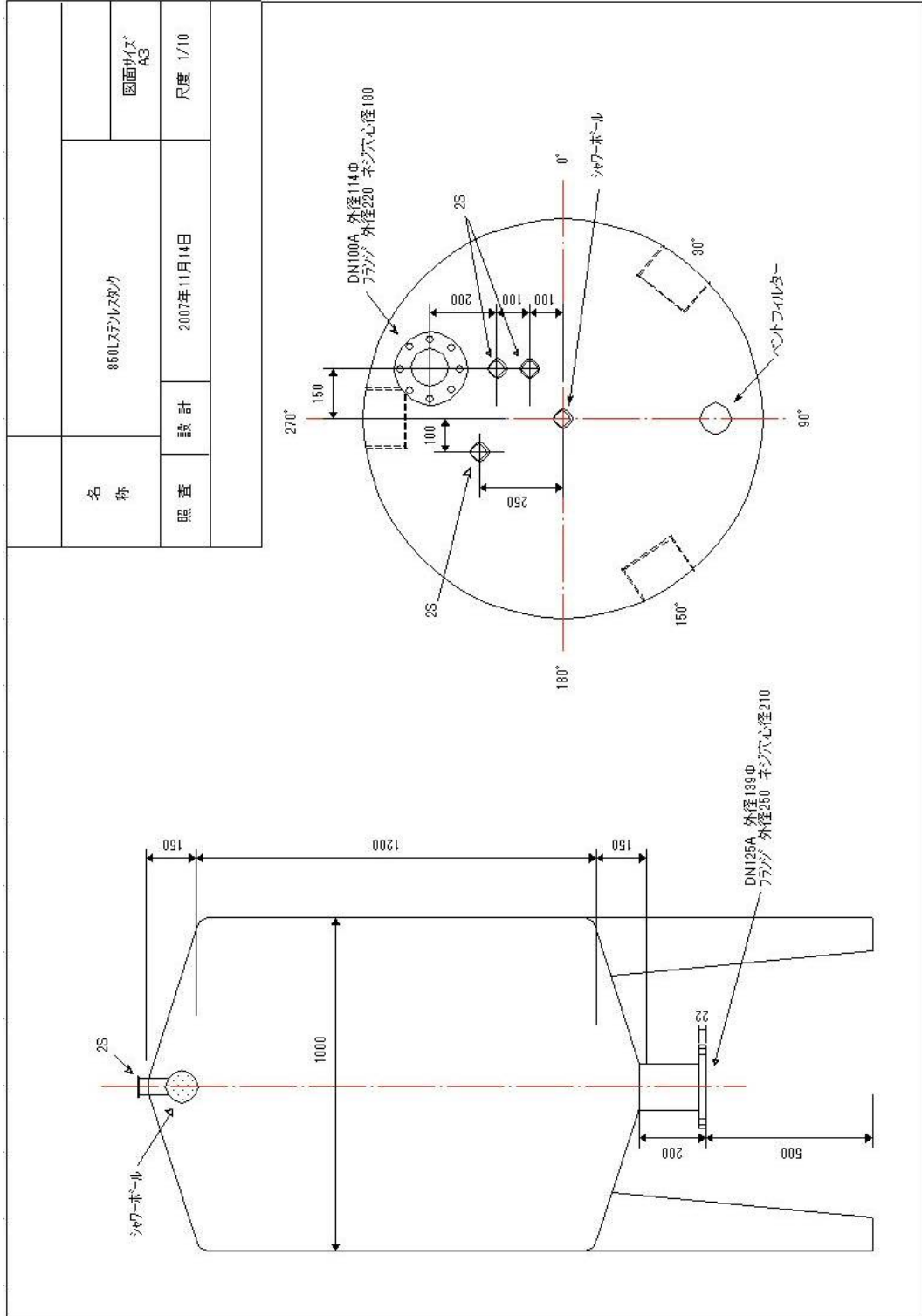


図 5.4 透過液タンク設計図



| | | | |
|----|-------------|-------------|-------------|
| 名称 | 860Lスチールスホウ | | 図面サイズ A3 |
| 照査 | 設計 | 2007年11月14日 | 尺度 1/10 |

図 5.5 薬洗タンク設計図

表 5.1 Hydracap 性能・規格表

| | |
|---------|--------------------------|
| 材質 | PS (polysulfone) |
| ハウジング材質 | PVC (polyvinyl chloride) |
| 分画分子量 | 150,000 |
| 有効膜面積 | 46.5 m ² |
| 耐熱温度 | 45 °C |
| 耐圧力 | 0.5 MPa |

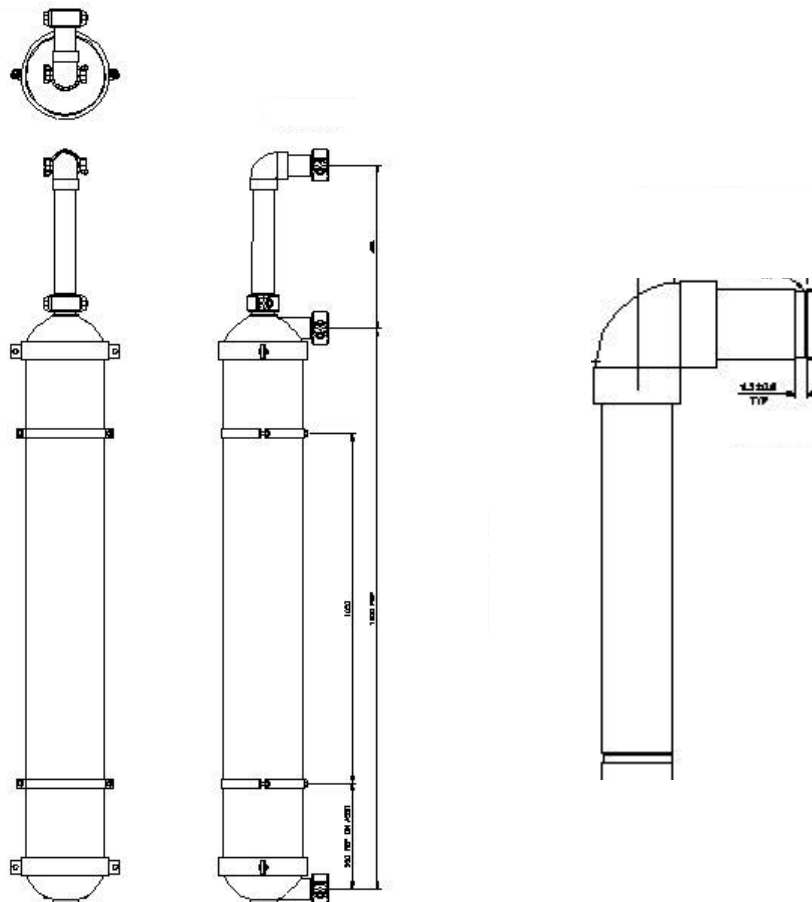
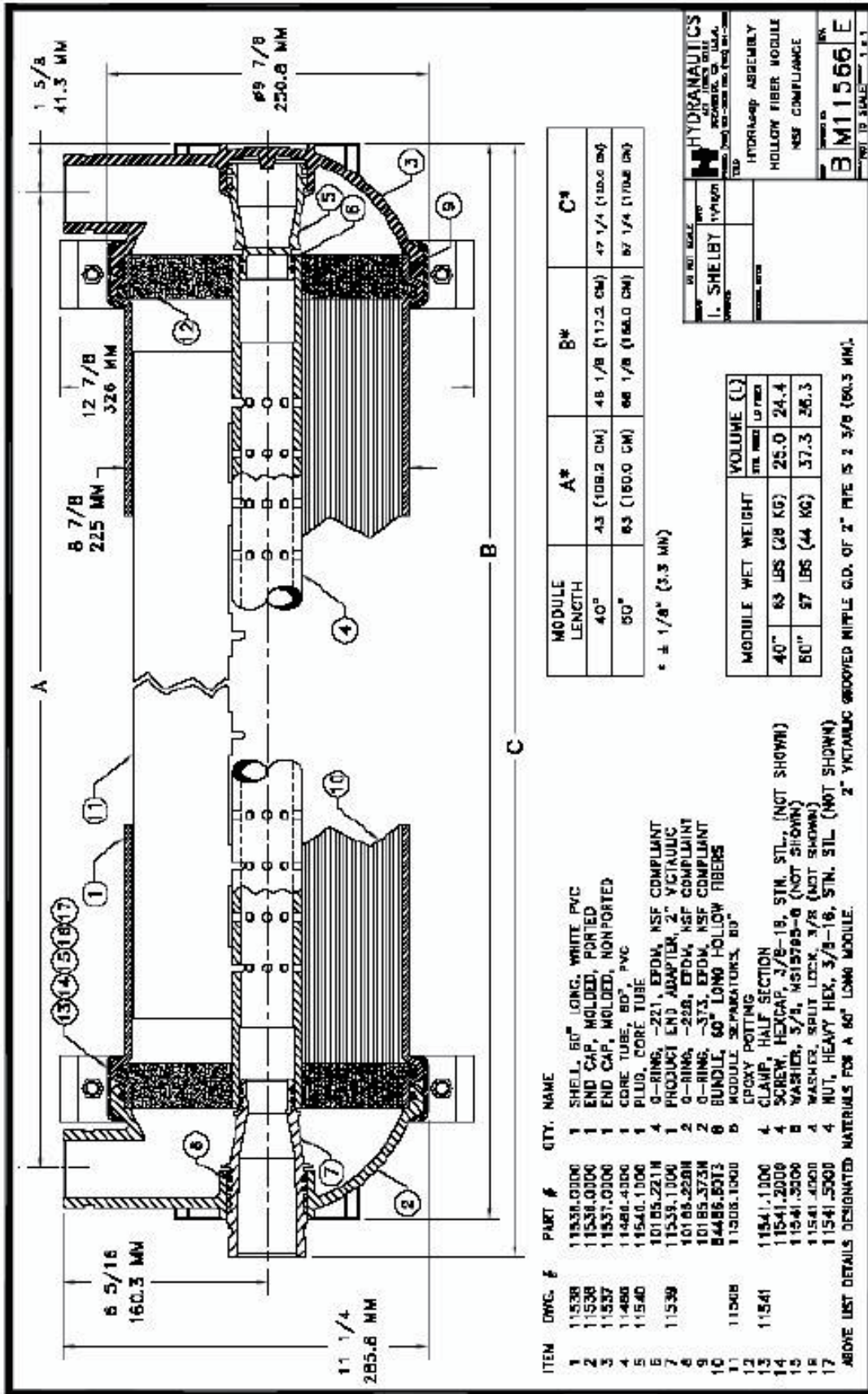


図 5.6 限外濾過膜の概略図
(Hydracap)



| MODULE LENGTH | A* | B* | C* |
|---------------|---------------|-------------------|-------------------|
| 40" | 43 (108.2 CM) | 48 1/8 (117.2 CM) | 47 1/4 (119.0 CM) |
| 50" | 63 (160.0 CM) | 66 1/8 (166.0 CM) | 67 1/4 (170.6 CM) |

± 1/8" (3.3 MM)

| MODULE WET WEIGHT | VOLUME (L) | |
|--------------------|------------|----------|
| | FT. LBS | LI. PETS |
| 40" 63 LBS (28 KG) | 25.0 | 24.4 |
| 50" 97 LBS (44 KG) | 37.3 | 36.3 |

| ITEM | QTY. | PART # | QTY. | NAME |
|------|------|------------|------|---|
| 1 | 1 | 11536-0300 | 1 | SHELL, 60" LONG, WHITE PVC |
| 2 | 1 | 11538-0300 | 1 | END CAP, MOLDED, PORTED |
| 3 | 1 | 11537-0300 | 1 | END CAP, MOLDED, NON-PORTED |
| 4 | 1 | 11486-4300 | 1 | CORE TUBE, 60", PVC |
| 5 | 1 | 11540-1000 | 1 | PLUG, CORE TUBE |
| 6 | 1 | 10105-2214 | 4 | O-RING, -221, EPDM, NSF COMPLIANT |
| 7 | 1 | 11539-1000 | 1 | PROJECT END ADAPTER, 2" VICTAULIC |
| 8 | 2 | 10189-2284 | 2 | O-RING, -228, EPDM, NSF COMPLIANT |
| 9 | 1 | 10185-3734 | 2 | O-RING, -373, EPDM, NSF COMPLIANT |
| 10 | 1 | 84485-8313 | 6 | BUNDLE, 60" LONG HOLLOW FIBERS |
| 11 | 1 | 11508-1000 | 6 | MODULE SEPARATORS, 60" |
| 12 | 1 | 11541-1000 | 4 | CLAMP, HALF SECTION |
| 13 | 1 | 11541-2000 | 4 | SCREW, HEXCAP, 3/8-18, STN. STL., (NOT SHOWN) |
| 14 | 1 | 11541-3300 | 8 | WASHER, 5/8, MS15785-8 (NOT SHOWN) |
| 15 | 1 | 11541-4000 | 4 | WASHER, 3/8, STN. STL., (NOT SHOWN) |
| 16 | 1 | 11541-4000 | 4 | WASHER, 3/8, STN. STL., (NOT SHOWN) |
| 17 | 1 | 11541-5000 | 4 | NUT, HEAVY HEX, 3/8-18, STN. STL. (NOT SHOWN) |

ABOVE LIST DETAILS DESIGNATED MATERIALS FOR A 60" LONG MODULE. 2" VICTAULIC GROOVED NIPPLE O.D. OF 2" PIPE IS 2 3/8 (60.3 MM).

HYDRACAP
 HYDRACAP ASSEMBLY
 HOLLOW FIBER MODULE
 NSF COMPLIANCE
 I. SHELBY (1/18/01)
 B M 11566 E
 1 1/8" (3.3 MM)

図 5.7 限外濾過膜の内部構造図 (Hydracap)

表 5.2 DNとJISの違い(管径)

| DN | 外径[mm] | JIS | 外径[mm] |
|----|--------|-----|--------|
| 10 | 14 | 10A | 17.3 |
| 15 | 18 | 15A | 21.7 |
| 20 | 25 | 20A | 27.2 |
| 25 | 32 | 25A | 34 |
| 32 | 38 | 32A | 42.7 |
| 40 | 45 | 40A | 48.6 |
| 50 | 57 | 50A | 60.5 |
| 65 | 76 | 65A | 76.3 |
| 80 | 89 | 80A | 89.1 |

表 5.3 DNとJISの違い
(フランジ, 耐圧 1.0MPa の場合)

| DN | 外径 [mm] | ボルトサークル [mm] | JIS | 外径 [mm] | ボルトサークル [mm] |
|----|------------|-----------------|-----|------------|-----------------|
| 10 | 90 | 60 | 10A | 90 | 65 |
| 15 | 95 | 65 | 15A | 95 | 70 |
| 20 | 105 | 75 | 20A | 100 | 75 |
| 25 | 115 | 85 | 25A | 125 | 90 |
| 32 | 140 | 100 | 32A | 135 | 100 |
| 40 | 150 | 110 | 40A | 140 | 105 |
| 50 | 165 | 125 | 50A | 155 | 120 |
| 65 | 185 | 145 | 65A | 175 | 140 |
| 80 | 200 | 160 | 80A | 185 | 150 |

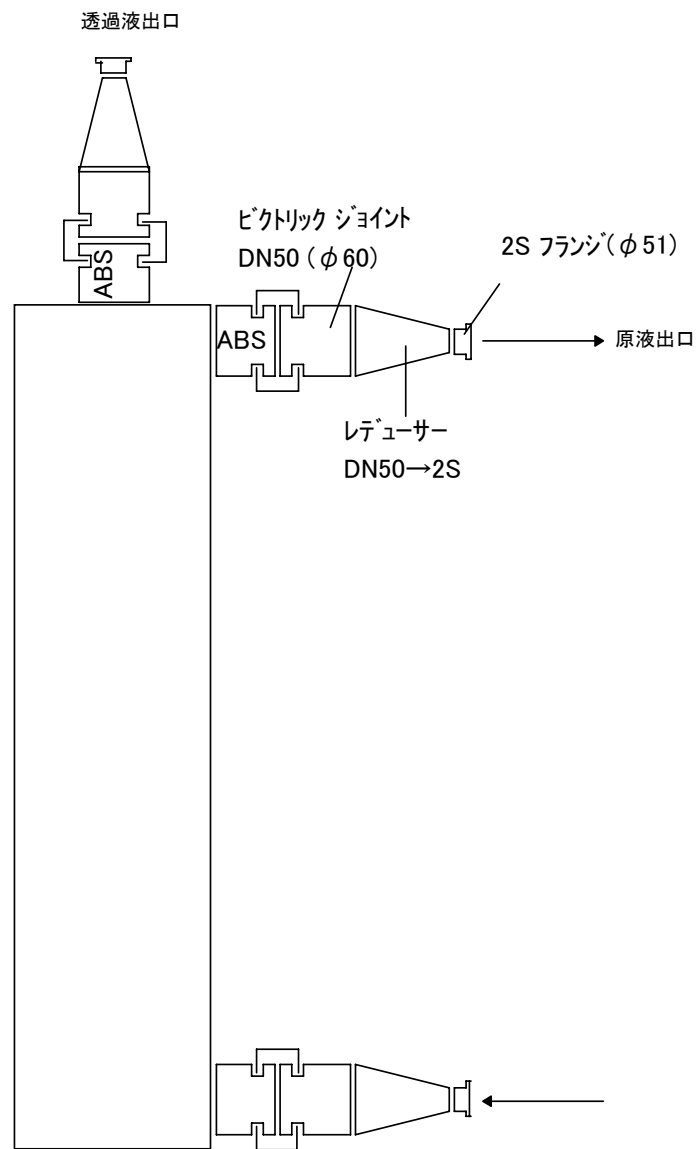


図 5.8 膜モジュールと配管の接合方式

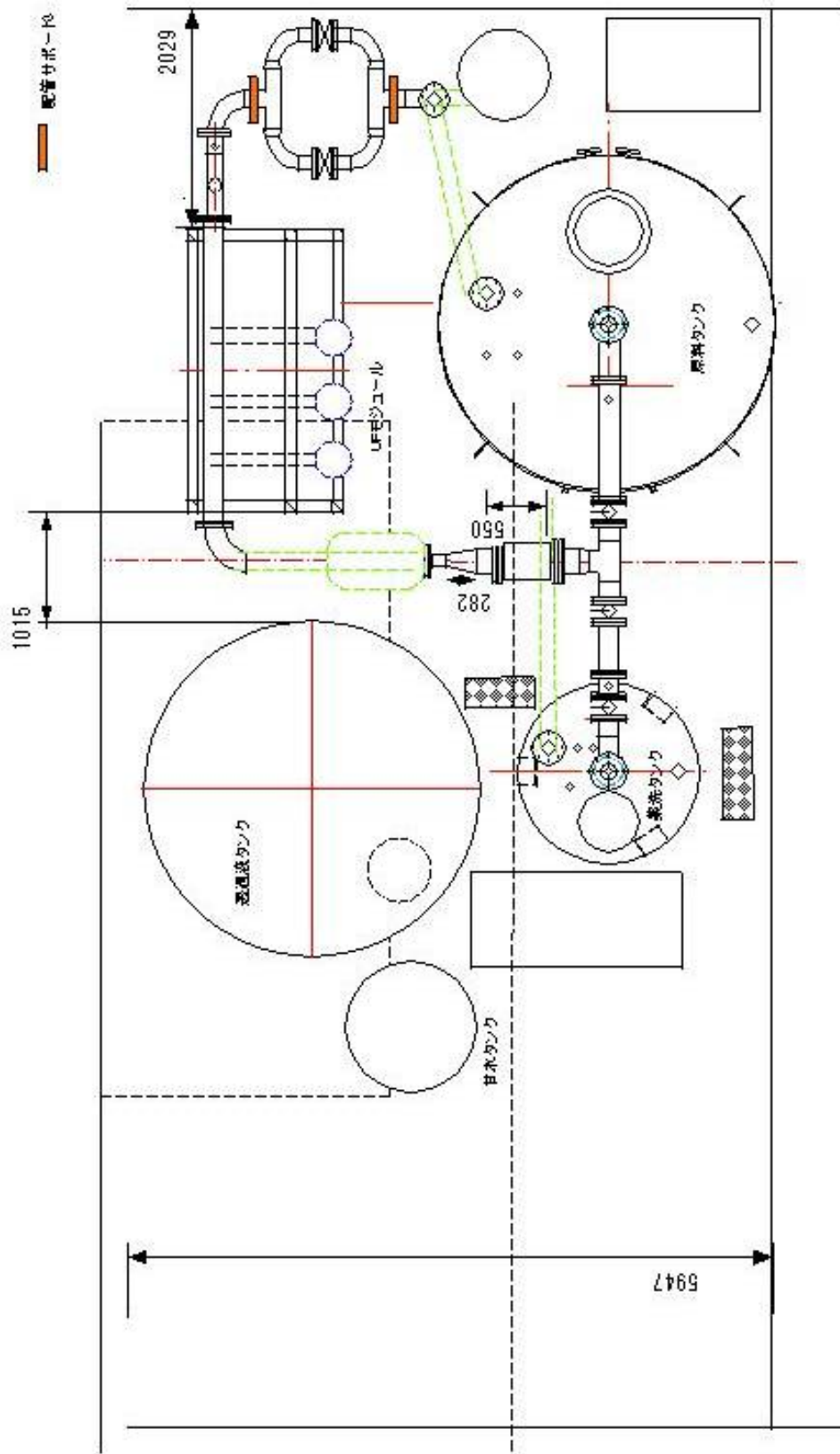


図 5.9 限外濾過プラント設計図

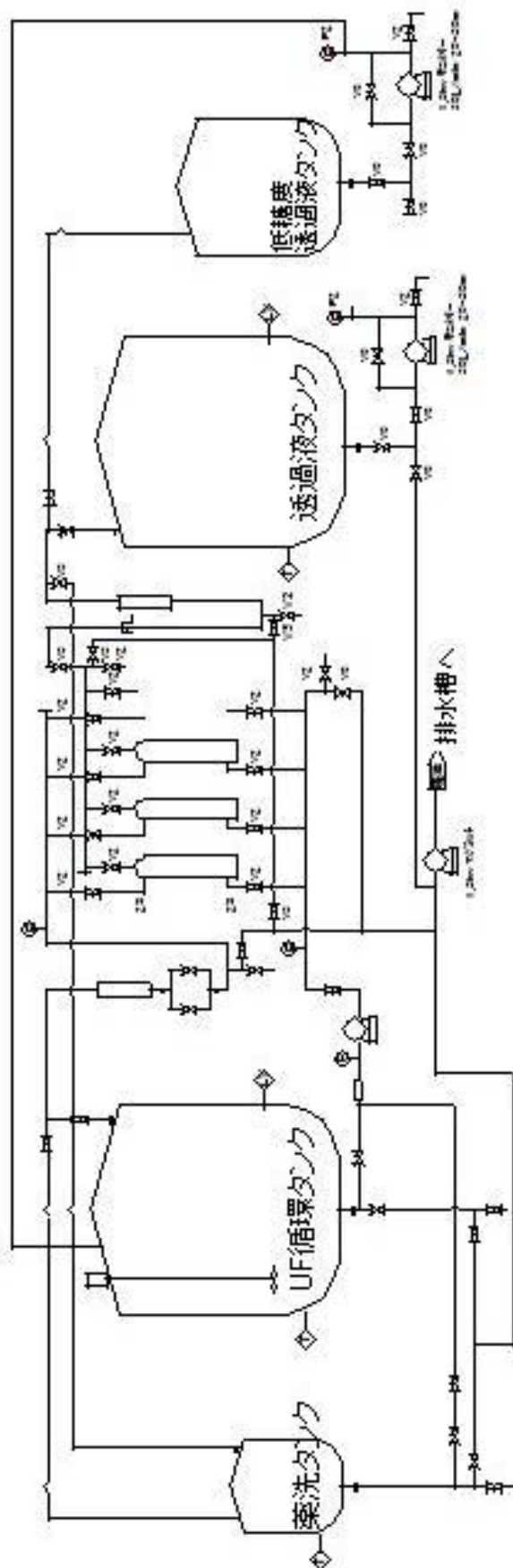


図 5.10 限外濾過プラントフロー図

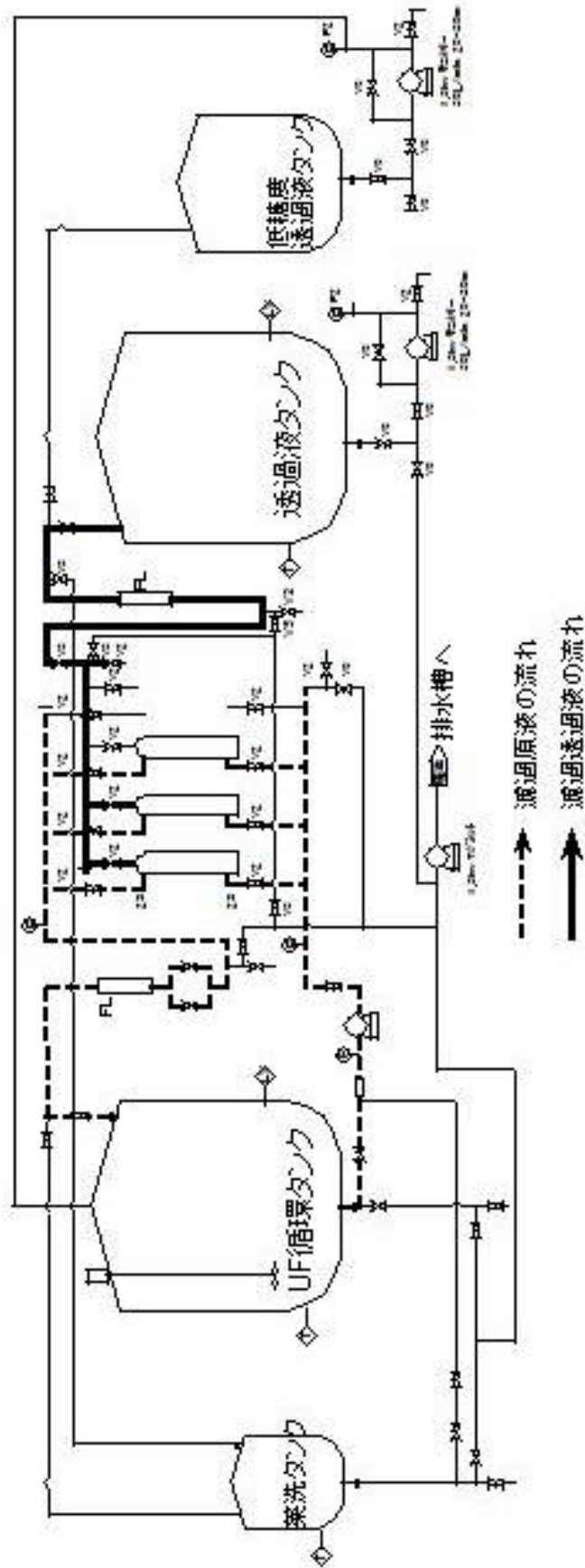


図 5.11 濾過処理時のフロー

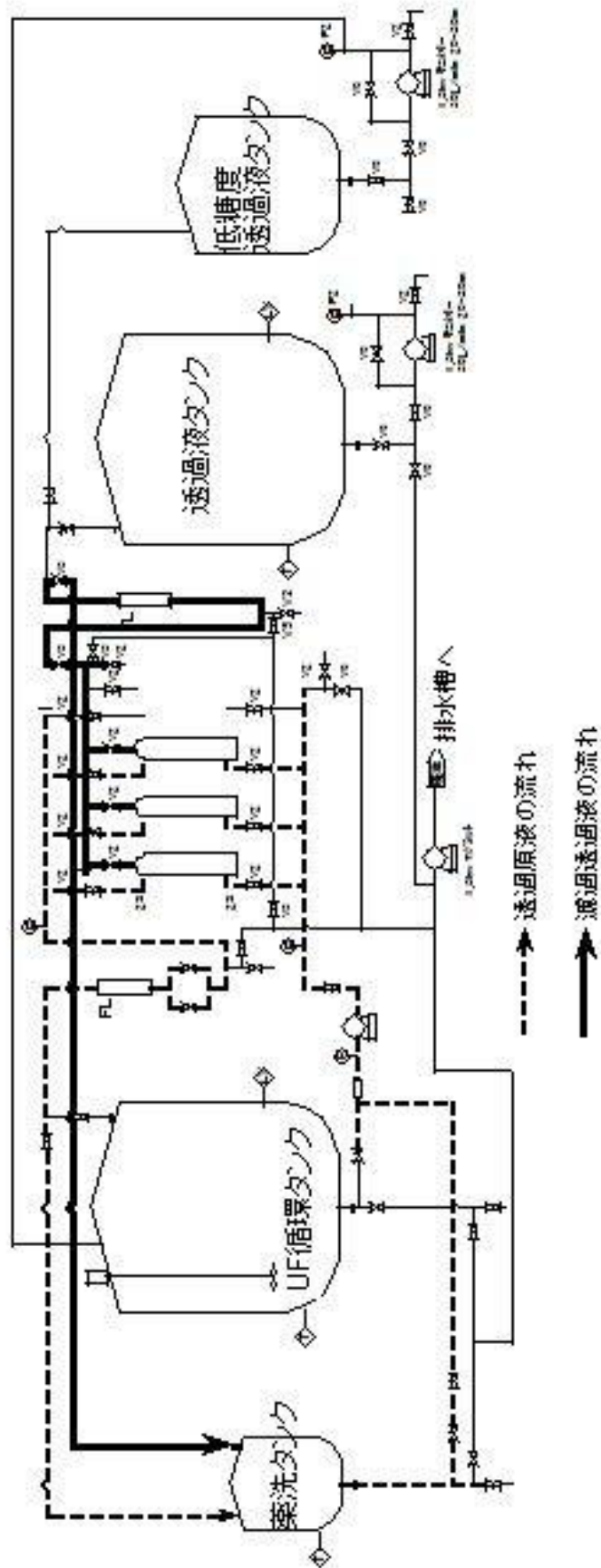


図 5.12 膜再生時のフロー

表 5.4 中国における水の物性および金属分析結果

| No. | 採取地 | サンプル種 | 導電率[μ S/cm] | pH [-] | Na | Mg | K | Ca | Fe | Cu | Zn | Cl ₂ | NO ₃ ⁻ | Pb | Cd | As(v) |
|-----|------------|-------|------------------|--------|-------|------|-----|-------|-----|-----|-----|-----------------|------------------------------|------|------|-------|
| 1 | 中国 陝西省 榆林 | 井戸水 | 2080 | 7.3 | 234.9 | 43.3 | 8.0 | 204.6 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.6 | 27 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 2 | 中国 陝西省 延安 | 井戸水 | 1302 | 7.7 | 155.0 | 85.5 | 8.7 | 153.8 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 0.6 | 42 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 3 | 中国 陝西省 宝鸡 | 井戸水 | 1051 | 7.5 | 68.6 | 31.8 | 0.0 | 135.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.7 | 78 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 4 | 中国 甘肃省 天水 | 井戸水 | 936 | 7.6 | 72.4 | 34.0 | 6.9 | 108.1 | 0.0 | 0.1 | 0.7 | 0.6 | 48 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 6 | 中国 陝西省 楊凌 | 井戸水 | 785 | 7.8 | 80.2 | 30.8 | 1.9 | 45.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.6 | 19 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 7 | 中国 北京市 | 水道水 | 515 | 7.7 | 13.7 | 21.9 | 1.9 | 71.7 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.6 | 23 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 8 | 中国 四川省 成都 | 水道水 | 472 | 7.3 | 8.6 | 13.5 | 1.5 | 83.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | N.D. | 5 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 9 | 中国 陝西省 西安 | 水道水 | 419 | 7.9 | 55.5 | 2.6 | 1.8 | 35.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.7 | 4 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 10 | 中国 湖北省 三峰 | 井戸水 | 351 | 7.8 | 20.7 | 12.4 | 0.8 | 38.8 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.8 | 2 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 12 | 中国 湖北省 揚子江 | 水道水 | 317 | 7.6 | 10.6 | 8.7 | 2.3 | 47.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.5 | 9 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 13 | 日本 神奈川県 横浜 | 水道水 | 170 | 6.3 | 7.3 | 5.1 | 1.3 | 19.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | N.D. | 9 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 14 | 日本 北海道 函館 | 湧水 | 107 | 7.7 | 10.3 | 2.2 | 1.2 | 7.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | N.D. | 1 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 15 | 中国 湖南省 岳陽 | 水道水 | 85 | 7.4 | 4.8 | 1.4 | 1.8 | 8.3 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.5 | 3 | N.D. | N.D. | N.D. |

N.D.:不検出

* n = 3 での平均値(CV = 0.47%)

※導電率の測定は、導電率メーター ES-51 (HORIBA)を使用。(すべて25°Cでの値)
 ※pHの測定は、ラムダスター-pH計 Ecoscan pH5 (井内盛栄堂)を使用。(すべて25°Cでの値)
 ※Ca, Mg, NO₃, Clの測定は、RQフレックス(メルク)を使用。
 ※Pb, Cd, As(v)の測定は、Nano Band Explorer(Trace Detect)を使用。

| | | 昼 | 夜 |
|------|---|-----|-----|
| ユニット | 1 | 再 生 | 濾 過 |
| ユニット | 2 | 濾 過 | 再 生 |

図 5.13 2 ユニットを利用する昼夜運転システム例

5.3.5 膜装置維持に必要な日常管理

膜の維持管理は、膜そのものに集中しがちであるが、実際には周辺機器や部品、処理する原料の管理を正確に行うことが膜を最適条件で使用するポイントであることが多い。

また、膜装置の維持管理には日常管理項目と週次、月次管理などの非日常管理があり、これらを正確に遂行することが膜を長く使用するコツと考えられる。代表的な管理項目を以下に示す。

[日常管理項目]

(1) 作業前

- ・膜面の色調
- ・前日の汚れがとれているかを確認
- ・薬液タンク中の薬液の色調
- ・汚れが異常でないかの確認
- ・純水(洗浄水)透過流束の確認

(2) 作業中

- ・透過流束の記録
- ・圧力(入り口, 出口), 温度, 循環流量などの記録
- ・ポンプサクシオン圧力計の減圧圧力の測定
- ・透過液の検査(脱タンパク率, 第二章参考 プロテインアッセイ)
- ・終了時間の予測と作業予定の変更

(3) 作業後

- ・ストレナーの検査と洗浄
- ・洗浄中の透過流束の回復とその記録
- ・薬液による養生時間の決定

[非日常管理項目]

- ・実透過流束, 純水(洗浄水)透過流速からの膜劣化の推定
- ・タンクや配管の清掃
- ・計器類の検査
- ・熱交換機などの清掃
- ・バルブなどの液漏れ

以下に分類別の維持管理項目を示す.

(a) 装置および部品

| | |
|--------|-------------------|
| ポンプ | グラウンド部, メカシール部のもれ |
| ストレーナー | 破損など |
| 計器類 | 指示の正確さ |
| バルブなど | 液漏れなど |
| 膜 | バーストなど |
| タンク | タンク内やじゃま板の裏の汚れ |
| 制御 | PID,シーケンサーの動作 |
| 熱交換機 | 熱交換面の汚れ |

(b) 原料

ロットごとの原料品質分析
品種ごとの透過性能と特徴の把握

(c) 濾過状態

| | |
|-------|----------------------------|
| 透過流束 | 各時間(濃縮倍率)での測定とプロット |
| 透過液 | 成分分析 |
| 圧力と流速 | 圧力や流速は一定か・・・流路の閉塞などが考えられる. |

(d) 洗浄

一回の処理がバッチ, もしくは連続でも処理能力の限界近くまで行った場合は洗浄を行う. 膜の汚染が表面のみであれば, 湯による洗浄だけで濾過性能が回復する場合もあるが, 膜の内部にまで汚染が及んでいる時は, 薬液洗浄を行う.

5.4 結論

システムの構築には, 膜の透過流束を十分に回復させる洗浄方法の検討, 装置の設計, 設置と日常管理やスケジュール管理の検討を行うことが必要である. これらの検討の結果, 以下の事項が判明した.

洗浄方法については下記の4項目である.

- (1) 水洗, 洗剤, 塩素, 苛性ソーダを使用して各汚れを洗浄することができた.
- (2) ハチミツ成分のうち, 花粉などの粒子は水洗で, 蜜蝋は洗剤で, タンパク質, 色素などは塩素, 苛性ソーダで洗浄した.
- (3) 透過流束の回復から主な効果は洗剤であった. ただし, ポンプを使用して循環

しながらの洗浄であるため、洗剤は非発泡性の洗剤を使用しなければならなかった。

- (4) 1 サイクルが約 9 時間の洗浄方法を決定した。

装置の設置については、中国に設置したテストプラントを例として挙げた。

- (1) 目的に合わせた膜面積を算出する。ハチミツの様に糖分が主成分の食品では糖回収率も併せて算出する。
- (2) 中国では二大河川があり、水質も異なる。水質は揚子江流域が導電率も低く、Ca など再生を妨害する物質の含有量も少なかった。そのため、湖北省武漢市にテストプラントを設置することとした。
- (3) 一日の生産量 5000kg の限外濾過処理装置を設計した。処理糖度を 40% に設定した場合、希釈後の液量が約 8300L になるため循環タンクは 9000L とした。
- (4) 使用する膜は米国ハイドロノウティクス製 Hydracap を使用した。

日常管理については、下記の3項目を挙げた。

- (1) 膜装置の維持管理には日常管理項目と週間、月次管理などの非日常管理があり、これらを正確に遂行することが膜を長く使用するコツと考えられた。
- (2) 代表的な管理項目を作業前、作業中、作業後に分けて決定した。非日常管理の項目は主に清掃や漏れの点検などであった。
- (3) また、システムを維持するための管理項目も必要であった。

第5章—参考文献

- [5.1] コーン浸漬液からの有機酸の回収;食品産業における膜処理システム, 膜利用技術研究会編, pp.52-53 (1988)
- [5.2] 伊藤新次; 食品膜技術懇談会第8回秋期研究例会公演要旨, pp.42-48 (1996)
- [5.3] 食品膜技術; 大矢晴彦, 渡辺敦夫, pp.294-325 (1999)
- [5.4] 神武正信;牛乳類の限外濾過における透過流束低下に関する研究, 雪印乳業研究所報告 第97号(1992)
- [5.5] 神武正信, 内田幸生ら;膜のファウリング原因と洗浄による透過流束の回復性, 農化, **61**, (6) pp.677-681(1987)
- [5.6] Ralf Krack;膜装置サニテーションの実際, 食品膜技術懇談会 第10回秋季研究例会講演要旨, pp.27-47(1998)
- [5.7] 神武正信, 内田幸生ら;ファウリング膜の走査電子顕微鏡による観察とファウリング物質の分析, 農化, **61**, (6) pp.683-689(1987)
- [5.8] 伊藤新次;プロセスにおける洗浄と除菌, 液体清澄化技術基礎講座(Ⅲ), pp.1-17(2000)

第6章 膜分離技術の新機能開発(BPAの吸着分離)

6.1 緒言

古来より天然の甘味料として親しまれるハチミツは、現在、世界各地で生産され消費されている。南北に長い地形を持つ我が国では、ひとつの地域での開花期間が短いため、移動養蜂と呼ばれる飼育法が主流である。日本における年間のハチミツ生産高は約3千tであるのに対し、消費量は約4万tとそのほとんどを輸入で賄っているのが現状である^[6.1]。特に中国からの輸入比率は90%を越え^[6.2]、輸入形態の多くはスチール製ドラム缶である。

ハチミツの主な用途は家庭用であるが、近年では他の加工食品に添加されることも多くなった。その結果、デンプンを主原料として製造される焼き菓子(カステラなど)の膨らみ不良、および清涼飲料水の沈殿などの諸問題が発生しているが、限外濾過膜処理により解決できることが判明した^[6.3]。水で希釈することにより粘度を下げ、膜処理する方法^[6.4]が開発され実用化している。

一方、新たな食品の問題として内分泌攪乱作用が疑われる化学物質(ダイオキシン、フタル酸エステル、ビスフェノールAなど)67物質を環境庁がリストアップ^[6.5]し、食品を介した人体への影響が懸念されている。中でもビスフェノールA(以下、BPAと記す)はポリカーボネートやエポキシ樹脂の原料として使用されており、食品との接触が起こる可能性がある。ハチミツの輸入容器はエポキシ樹脂によってコーティングされているのでハチミツにBPAが移行する危険性も否定できない。

ビスフェノールAに対する研究の多くはエストロゲン様活性^[6.6]、分析方法^[6.7-8]、食品への移行^[6.9]に関するものであり、除去に対する研究はほとんど行われていない。本研究においてBPAを含むハチミツを限外濾過膜処理したところBPAの分子量は膜細孔より充分小さいにもかかわらず、阻止されていることが判明した。この阻止性能を吸着と考えると濾過特性を検討し、いくつかの知見が得られたので報告する。

6.2 新機能開発に関与する膜分離理論

6.2.1 膜による細孔阻止理論

回分濾過膜分離における物質収支は全体積(V)、保持液体積(V_p)、透過液体積(V_f)の時、

$$V = V_f + V_p \quad (6-1)$$

それぞれにある特定溶質の濃度[初期濃度(C_0), 保持液濃度(C_p), 透過液濃度(C_f)]を乗じ,

$$C_0V = C_fV_f + C_pV_p \quad (6-2)$$

$$C_p^* = (1-R_s)C_f \quad (6-3)$$

で表される. ここで, (C_p^*)は分離膜透過直後の溶質濃度であり, 透過液の平均濃度である(C_f)とは異なる.

分離目的物質が使用膜の分画分子量に比べて充分小さく, 阻止率(R_s)が 0 と考えられる場合(本論文においては糖を指す)では(V_f), (V_p)に関わらず,

$$C_0 = C_p = C_f \quad (6-4)$$

となる.

また, 分離目的物質が使用膜の分画分子量に比べて充分大きく, 阻止率(R_s)が1と考えられる場合(本論文においてはタンパク質を指す),

$$C_p = 0 \text{ より} \\ C_0 = C_f / (V/V_f) \quad (6-5)$$

となる.

6.2.2 膜による吸着阻止理論

ところが, 分離目的物質が使用膜の分画分子量に比べ充分小さく, 阻止率(R_s)が0と考えられる場合において, 特定物質の阻止が起こった場合のメカニズムは膜内での吸着, 膜以外の装置内での吸着, 駆動機などでの分解などが考えられる.

もし, 膜内で吸着が起こっている状態で回分濾過を行った場合は

(V_f), (V_p)に関わらず

$$C_0 = C_f \text{ より} \\ C_p = (1-A_s)C_0 \quad (6-6)$$

となる. ここで, (A_s)は, 吸着率である.

また, 膜の吸着能に限界があれば(C_p)は図 6.1(回分濾過)のような曲線^[6.10]を描く. 全循環濾過を行った場合は透過液が保持液に戻るため, $C_0 = C_f$ とはならず, 保持液濃度は吸着量に伴って減少していき, 濾過時間の経過とともに吸着平衡に達すると保持液濃度は一定になり(C_p)は図 6.1(全循環濾過)のような曲線を描く.

もし, 膜以外に装置内での吸着や駆動機での分解が起こるのであれば, 同一材質の直管を膜モジュールの代わりに取り付け, 同一操作を行った時, 透過液濃度は膜装着時と同様に減少する.

さらに試料中に存在する他の類似分子量物質の測定を行い、図 6.1（非阻止曲線）のような曲線が得られた上、装置系内での吸着や分解が無いことが確認できた場合は膜吸着濾過が成立する。

6.3 実験方法

6.3.1 試料, 試薬, 膜装置および処理方法

平成 11 年に(株)加藤美蜂園本舗, 横浜工場に輸入された中国産アカシアハチミツ(以下, ハチミツと記す)を試料とし, HPLC を用いた分析により BPA が検出されない事を確認した。

標準物質の BPA は, 和光純薬工業(株)製を使用した(図 6.2)。

吸着実験に用いた膜処理装置は第4章の図 4.1 と同様である。試験に用いた限外濾過膜はキャピラリー型テスト用モジュールで PS と素材のもの(分画分子量 2 万, 内径 1.2mm, 長さ 1000mm, 有効膜面積 0.4m^2), Polyacrylonitrile (以下, PAN と表記)素材のもの(分画分子量 1 万, 内径 1.2mm, 長さ 300mm, 有効膜面積 0.1m^2), PES 素材のもの(分画分子量 3 万および 15 万, 内径 1.2mm, 長さ 300mm, 有効膜面積 0.2m^2)である。ポンプはカスケード型(ニクニ製 0.75kW)を使用した。

流量計は愛知時計電機製 NF10-PTN を使用し, 膜内線速は膜出口直後の循環流量から換算した。フィードタンクは保温用ジャケットが付いた SUS 304 ステンレス製(容量 50 L)を使用した。温度調節は 3 インチ径の SUS 304 ステンレス製カランドリア型熱交換器, およびタンクジャケットに循環温水を供給して行った。装置の最低循環可能容量(ホールドアップ)は 4L である。

濾過原液(以下, 保持液と表記)はハチミツを RO 水で希釈し糖度 20%に調整した。この液 16L に少量のメタノールで溶解した BPA 320mg を加え, よく混合した。膜処理を行う前に 180 メッシュナイロン製濾過布で粗濾過した。保持液中の BPA 濃度は, 20mg/L である。なお, この保持液 16L はハチミツ 4.4kg に相当する。

6.3.2 分析方法

6.3.2.1 BPA の測定

BPA は液体クロマトグラフにより測定した。測定試料を適宜希釈後, $0.2\ \mu\text{m}$ の MF (アドバンテック東洋製, $\phi 25\text{mm}$)で濾過し, HPLC に導入した。表 6.1 に分析条件を

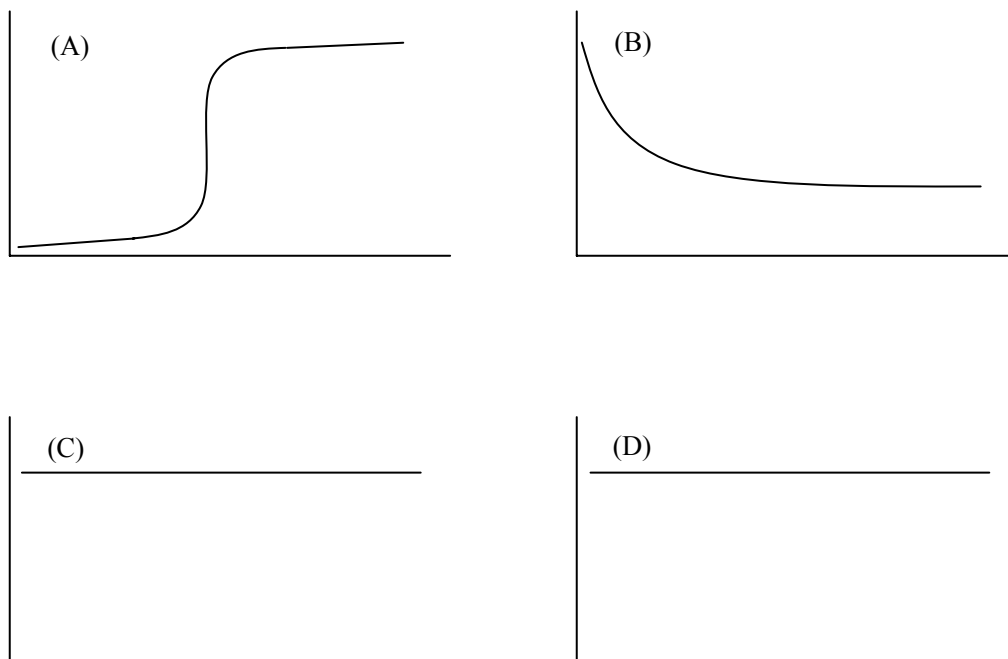


図 6.1 濾過方式の違いによる吸着曲線

(A) 回分濾過

(B) 全循環濾過

(C) 回分濾過非阻止曲線

(D) 全循環濾過非阻止曲線

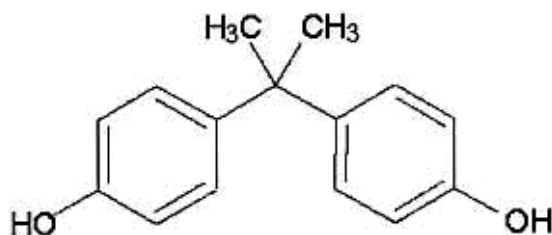


図 6.2 ビスフェノール A の構造式

分子式 $C_{15}H_{16}O_2$

分子量 228

表 6.1 HPLC 装置の構成と分析条件

●仕 様

| 機器名 | 製造会社 | 型 式 | 備 考 |
|---------------------|----------|---------------|---|
| ポンプ | 島津製作所 | LC-10ADvp | - |
| 紫外(UV)吸光検出器 | 島津製作所 | SPD-10A | - |
| フォトダイオードアレイ(PDA)検出器 | 島津製作所 | SPD-M10ADvp | - |
| データ処理装置 | 島津製作所 | LC-MS ソリューション | - |
| カラム | GL サイエンス | Inertsil ODS3 | $\phi 3.0\text{mm} \times 75\text{mm} \ 3\ \mu$ |

●分析条件

| 項 目 | 条 件 |
|----------|----------------------|
| 移動相 | メタノール 70 : イオン交換水 30 |
| 流 速 | 0.2mL/min |
| UV 検出波長 | 276nm |
| PDA 検出波長 | 200nm - 500nm |

示す。モジュールや分析容器などは BPA 混入の可能性を考え、特に注意して空試験を行った。また、クロマトグラフのリテンションタイムから BPA と推測される物質を同定、再確認するためにフォトダイオードアレイ検出器(以下、PDAと表記)を併用し、紫外分光光度計で計測した BPA スペクトルと比較した。

6.3.2.2 水溶性タンパク質量の測定

水溶性タンパク質量は色素吸着法^[6,11]により測定した。

測定試料の糖度を測定し、密度から換算してハチミツ 2g に相当する容量を 0.1M Na_2SO_4 を含む 0.1M リン酸緩衝液(pH6.8)で 100ml に定容した。その 4ml に Protein assay 発色試液(Nippon Bio-Rad Laboratories)1ml を加えて静かに混和、静置し 5 分後に 595nm における吸光度を測定した。ハチミツ中の水溶性タンパク質量は、ウシ血清アルブミンとウシ血漿 γ -グロブリンの 1:1 混合水溶液を用いて作成した検量線より換算して求めた。

6.3.2.3 糖度および吸光度の測定

ハチミツ中の糖質の簡易測定は糖度を利用した。糖度は屈折糖度計 RX-5000(アタゴ社製)に循環低温恒温槽 TRL-108H(トーマス社製)を接続し、20°Cの条件で測定した。

6.3.3 回分濾過における BPA 濃度の挙動

PS 素材の膜により、濾過温度 20°C、操作圧力 0.12MPa、膜面線速 1.5m/s の濾過条件で試料 16L を CF4 まで回分濾過し、透過液の各フラクションおよび保持液の BPA 濃度、糖度、水溶性タンパク質量を測定した。膜処理の終了後に保持液を膜装置から取り出し、RO 水で膜装置内の残留物を洗浄後、再び RO 水を濾過し、膜内を洗浄した。その後、膜面吸着した物質を確認するため、脱離液として 1%クエン酸溶液または、0.05N NaOH 溶液 10L を系内に導入し、回分濾過を行った。得られた透過液は中和した後、BPA 濃度を測定した。

6.3.4 全循環濾過における BPA 濃度の挙動

PS 素材の膜により、濾過温度 20°C、操作圧力 0.12MPa、膜面線速 1.5m/s の濾過条件で試料 10L を全循環濾過し、一定時間毎に保持液の BPA 濃度、糖度、水溶性タン

パク質量を測定した。その後、膜以外の部分に対する吸着を確認するため、膜モジュールの代わりに PS 素材の直管を取り付け、同様の循環量でポンプを稼働させ、膜を取り付けた場合と同時間毎の各成分の分析を行った。

また、糖度 20%の保持液中の BPA 濃度を 5, 10, 20mg/L とし、温度 20℃, 操作圧力 0.15MPa, 膜面線速 1.5m/s の濾過条件で全循環濾過した。一定時間毎に保持液を採取し、BPA 濃度, 水溶性タンパク質量, 吸光度を測定した。

6.3.5 膜材質による阻止性能の変化

PS 素材, PAN 素材, PES 素材(分画分子量 3 万)の膜により, 濾過温度 20℃, 操作圧力 0.12MPa, 膜面線速 1.5m/s の濾過条件で試料 10L を全循環濾過し, 保持液の BPA 濃度を測定した。BPA 濃度は平衡に達するまで測定した。初期濃度と平衡濃度との差からモジュールあたりの吸着量を算出し, 膜面積で除し, 1m²あたりの吸着量を求め比較した。

6.3.6 濾過温度による阻止性能の変化

PS 素材の膜により, 濾過温度 20℃, 33℃, 45℃で操作圧力 0.12MPa, 膜面線速 1.5m/s の条件で回分濾過を行い, 16L の試料から一定フラクション毎に透過液を 7L 採取し, 各フラクションにおける BPA 濃度を測定した。

6.3.7 分画分子量による阻止性能の変化

PES 素材の分画分子量 3 万および 15 万の膜により, 濾過温度 20℃, 操作圧力 0.12MPa, 膜面線速 1.5m/s の濾過条件で試料 10L を全循環濾過し, 保持液の BPA 濃度を測定した。使用したモジュールはモジュール長, キャピラリー内径, 膜面積ともに同じなので BPA 濃度の差を吸着量の差とした。

6.4 結果及び考察

6.4.1 回分濾過における BPA を含む各種成分の濃度変化

ハチミツは糖質, タンパク質, 色素などで構成されており, 主成分である糖質のほとんどはフラクトース, グルコースなどの単糖類である。ハチミツ中の水溶性タンパク質について, 伊藤らは HPLC や電気泳動による分析結果から分子量が 1 万以上であることを報告^[6.4]している。一方, *Federico*らはハチミツ中の色素がフラボノイドであり, 配糖体

をもたないアグリコンであることを報告^[6.12]している。そのため、糖質および色素は低分子物質、タンパク質は高分子物質であると言える。BPA は図 6.2 に示す構造式をもつ分子量 228 のジフェニル化合物であり、分子量サイズでは糖質と大差はないが、グルコースなどの糖類に比べ低極性の物質である。

一般的に限外濾過膜を使用して回分濾過を行った場合、低分子物質はすべて透過するため、低分子物質の初期原液濃度、透過液濃度、最終保持液濃度に変化は見られない。

また、高分子物質では、透過液濃度は 0 となり、回分濾過した保持液濃度は初期保持液濃度に濃縮倍率(以下、CF と表記)を乗じたものと一致する。

回分濾過を行った結果、糖度および吸光度は初期保持液濃度、透過液濃度、最終保持液濃度ともに、ほぼ同濃度であり糖質および色素の透過が認められた。

水溶性タンパク質量については透過液濃度が不検出であり、保持液濃度は初期濃度に CF を乗じたものとほぼ一致した。ところが、BPA については濾過の中盤まで検出されず、全ての保持液濃度は初期濃度と同じであった。また、透過液中の BPA 濃度と CF の相関を取ったところ、図 6.1(A)に見られるような破瓜曲線が得られた(図 6.3(a))

6.3.2.1 の方法により HPLC 中で BPA 標準物質と同リテンションタイムを持つ遊離物を同定するため、PDA を用いてスペクトルの吸収測定を行い、紫外分光光度計の波形と比較した結果、200nm, 250nm, 275nm に極大波長の吸収を認め、BPA であることが確認された(図 6.4)。

この 275nm 付近の UV 吸収はフェノール基によるものでフェノール系アルコール、フェノール酸、ポリフェノールなど食品成分中の低極性物質による吸収も含まれる。

しかし、ハチミツのみの保持液のクロマトグラム(図 6.5(a))、ハチミツに BPA を添加した保持液のクロマトグラム(図 6.5(b))と濾過を始めた直後にサンプリングした透過液のクロマトグラム(図 6.5(c))を表 6.1 の条件下で測定した結果、透過液からは BPA が検出されず、濾過によって除去されているのが確認できた。この結果を両者のリテンションタイムから推察するとハチミツ中のフェノール性物質に比べ、BPA の極性が幾分低いためにハチミツ成分より優勢に吸着されたことが示唆される。

操作が終了した膜は水洗浄後、1%クエン酸溶液を通液したが、BPA の脱離は見られなかった。次に 0.05N 水酸化ナトリウム溶液を通液した結果、脱離が可能であった。脱離物の確認は HPLC のリテンションタイムと PDA によって行い、BPA であることが確認できた(図 6.6)。クエン酸では脱離できず、水酸化ナトリウムで脱離が可能であったことから対象物はアミンなどではなく、カルボン酸もしくはアルコールなどの解離率が

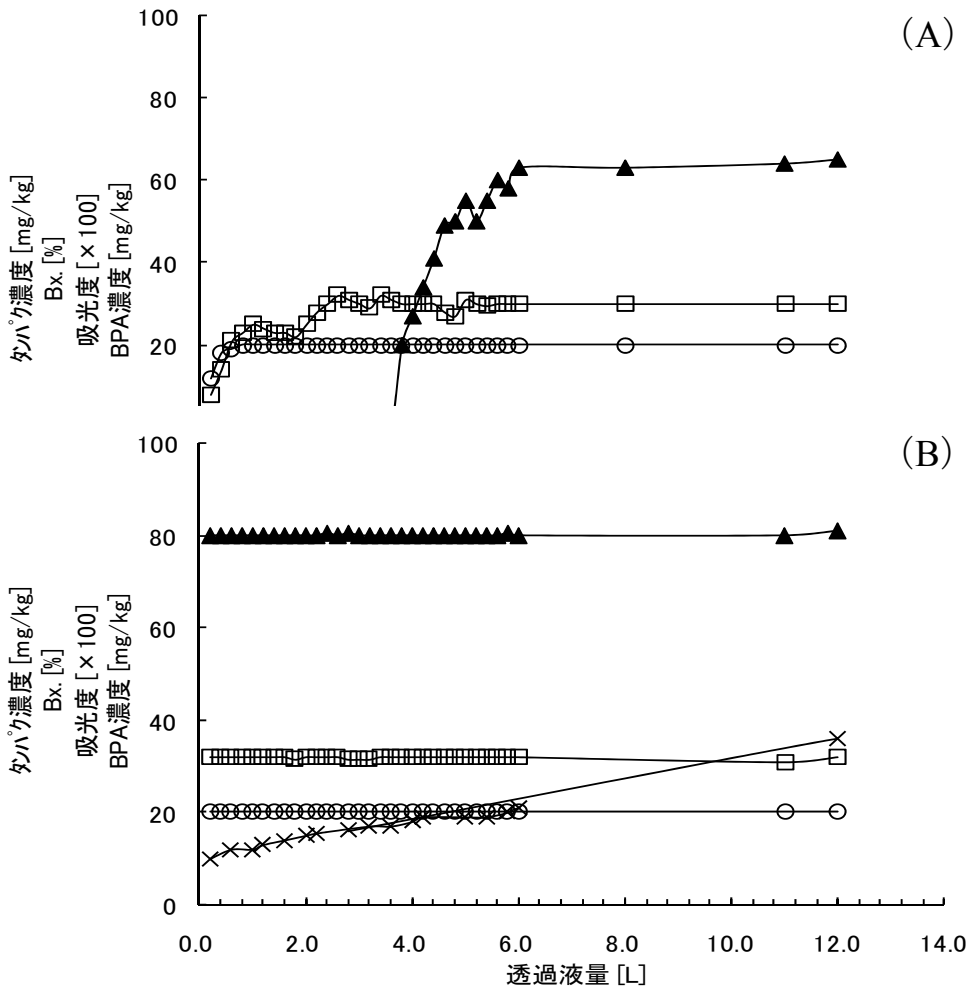


図 6.3 回分ろ過の結果

(A) 透過液 (B) 保持液
 ×:タンパク ○:Bx. □:吸光度 ▲:BPA

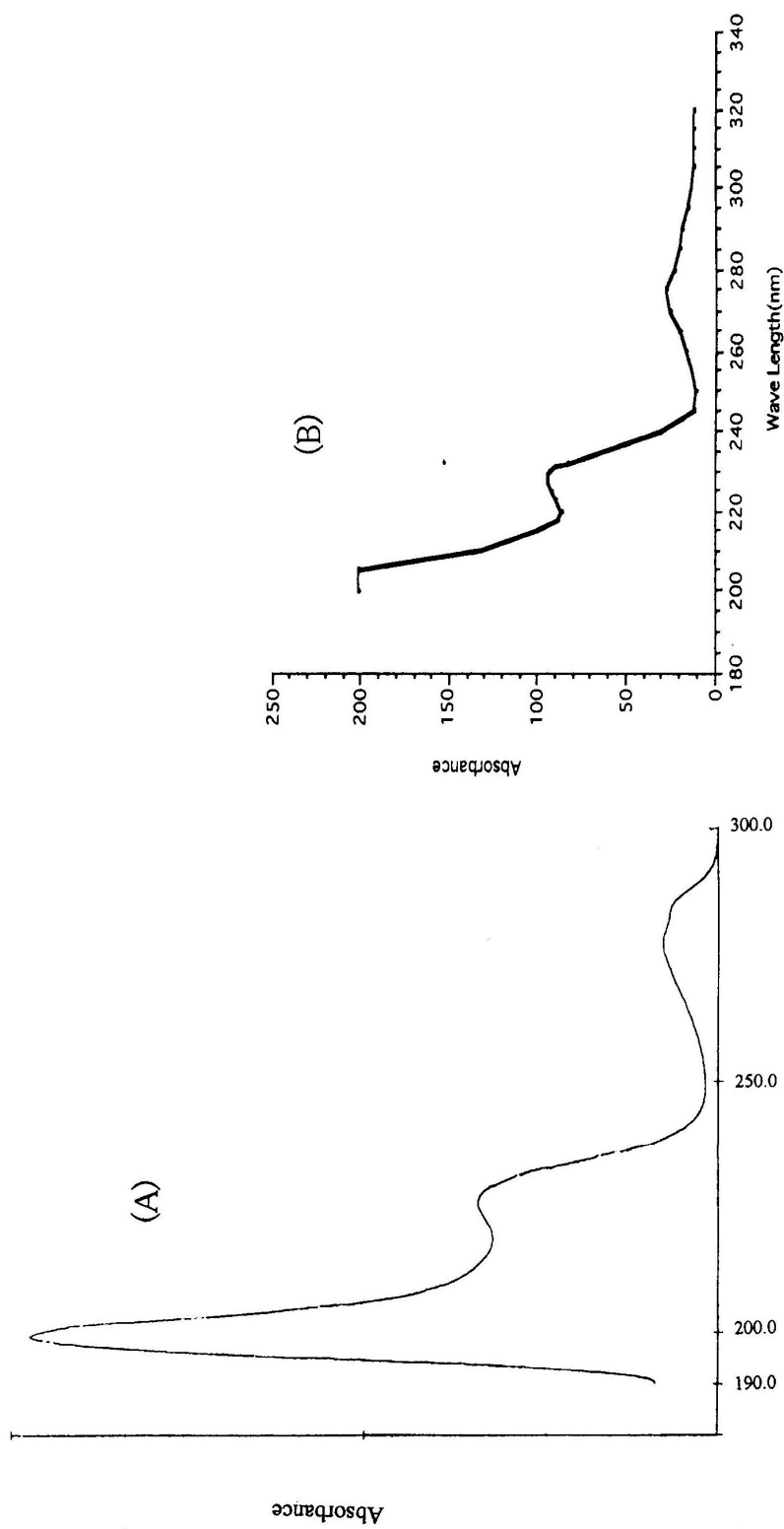


図 6.4 BPA の吸光曲線の比較
 (A) 紫外分光光度計 (B) PDA

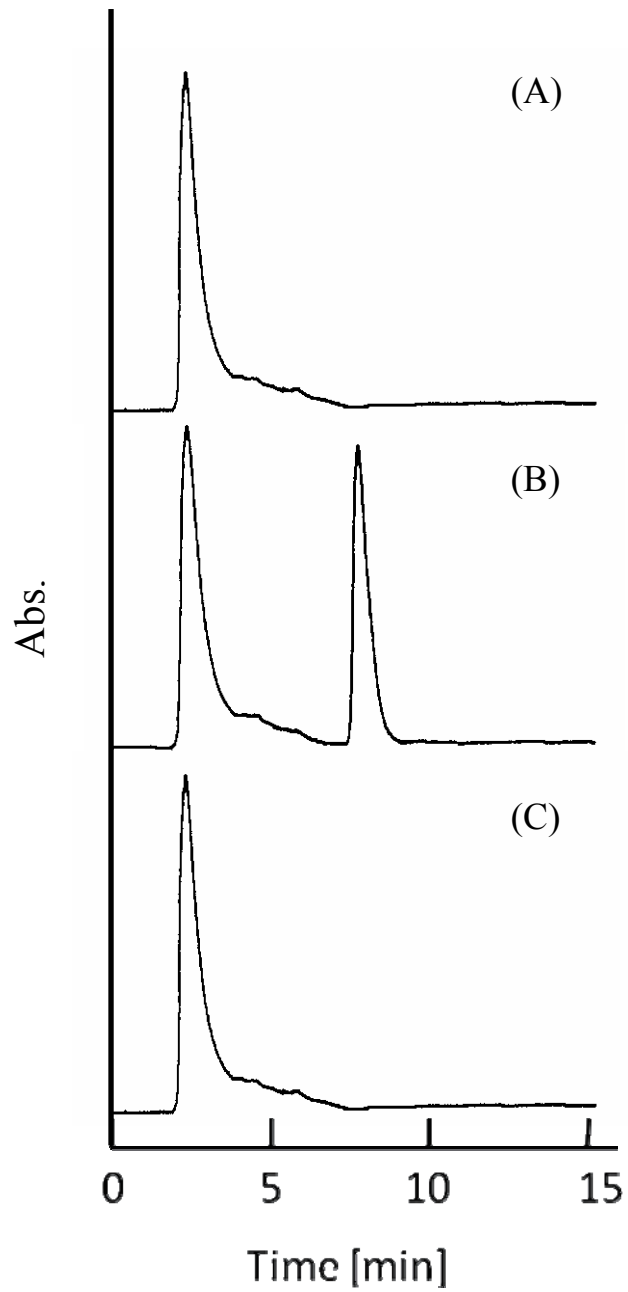


図 6.5 BPA クロマトグラフの比較

- (A) ハチミツ原液
- (B) BPA 添加ハチミツ原液
- (C) BPA 添加ハチミツ濾過液

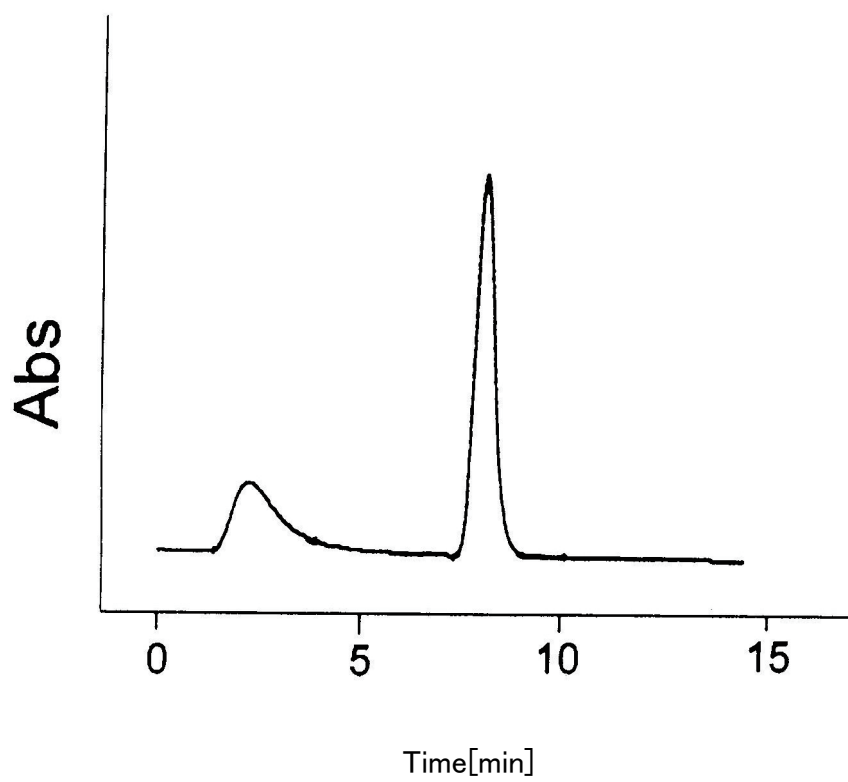


図 6.6 BPA 同定時のクロマトグラム

低く、強アルカリ中で荷電する物質が PS 膜から遊離したと推測された。

水溶性食品を低極性膜で処理した場合、低極性の低分子量物質である色素や香気成分が減ることは、これまでの研究からも知られている^[6,13]が、膜における吸着量は少なく吸着層も薄いため、分離効果とは考えられていない。ところが、食品中に混入されている化学物質の中には極性が食品成分と異なる上、含有量が微量であるため、膜吸着が生じる可能性を持つ物質もある。たとえば、環境ホルモンの一部、揮発性の農薬、マクロライド系の抗生物質などである。

本研究では、このような物質のうちハチミツに混入の可能性がある BPA の除去を検討し、膜面への吸着によって除去が可能であることを確認した。回分濾過では全量ではないものの 0.4m² の PS 膜を使用し、BPA が不検出のハチミツ画分 3.6L が得られた。

6.4.2 全循環濾過における吸着実験

全循環濾過における濃度変化は、目的物質の分子量に関係なく保持液が充分攪拌されている場合、初期濃度と最終濃度には変化がないはずである。最終濃度が初期濃度に比べて明らかに低い場合、目的物質が変性や分解などを起こしているか、吸着などが起きていると考えられる。そこで、膜を使用した場合と使用しない場合の保持液の濃度を測定した結果、水溶性タンパク質と BPA の濃度が時間経過とともに低下した。ただし、水溶性タンパク質は膜を使用しない場合も時間経過とともに低下したことから循環中に変性などが生じたものと考えられる。

一方、BPA は膜を使用しない場合は低下が見られなかったことから膜中に捕集されていると考えられた。一定時間毎に保持液中の BPA 濃度を測定し、経過時間との相関を取った結果、図 6.7 に示す結果を得た。図 6.7(a)は、PS 素材の UF 膜を装着したものであり、図 6.7(b)は膜の代わりに PS 素材の直管を用いたものである。図 6.8 の結果から膜を用いた場合には、BPA の濃度が濾過開始直後から減少するが、20 分後にはほぼ一定になっていることがわかる。

なお、全循環濾過においては 0.4m² の PS 素材の膜を使用することにより、16L のハチミツ保持液中に含有される BPA を 5mg/L の濃度の場合 70%、10mg/L の場合 55.9%、20mg/L の場合 49.4% 軽減することができた。

6.4.3 膜材質や処理条件による阻止性能の変化

膜材質による阻止能力の差は PES > PS > PAN の順であった。これは膜の極性に反比例していた。BPA は食品の成分に比べて多少極性が低いため、低極性の膜にはよ

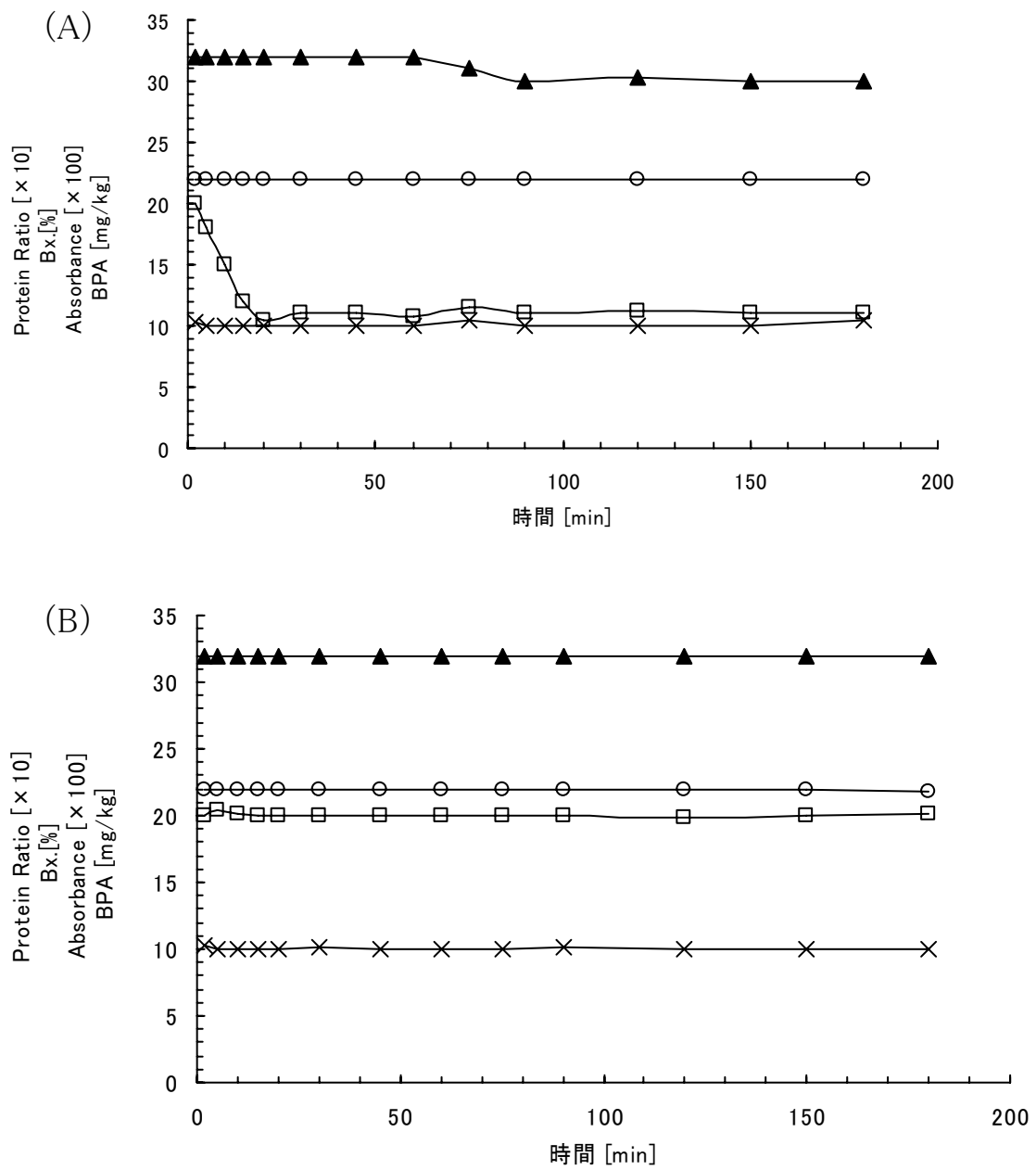


図 6.7 膜の有無による吸着性能の比較

(A) 膜 (B) 管
 ×:タンパク ○:Bx. □:BPA ▲:吸光度

り吸着しやすい結果となったことが示唆される(図 6.8). また, 処理温度は低いほど阻止性能が高かった. これも一般の吸着と同様であった(図 6.9). 分画分子量についても分子量の小さい膜のほうが高い阻止性能を持っていた. (図 6.10)

6.5 結論

一般的に細孔をもつ膜の濾過原理は, ふるい効果によるものである. そのため, 分画分子量が数万の限外濾過膜で数百の分子量の物質を分離することは不可能と考えられている. しかし, 膜材質の極性は低い場合が多いため, 低極性の物質を吸着することは充分考えられる. 吸着量は分画分子量による阻止量に比べ極めて少ないが, 食品中に混入されている化学物質には極性が食品成分とは十分に異なる上, 含有量も微量なため, 膜での吸着が可能なものも多くある. そこで, 本研究ではハチミツ中に混入の可能性のある BPA の除去を検討した.

分画分子量 2 万の PS 素材製限外濾過膜を使用し, 回分濾過および全循環濾過により検討を行ったところ, 吸着除去と考えられる条件がそろい, その現象を定量的に確認できた. また, 回分濾過では BPA の除去された画分が得られ, 全循環濾過では BPA の軽減が可能であることが確認できた.

膜材質の検討では PES 素材の膜が最も吸着性に優れ, 処理温度を低く設定し, 分画分子量の小さい膜を選定することで有効な吸着除去が行えることが分かった.

全循環での処理は混濁食品を透明化することなく, 処理できる可能性を示唆しており, 食品における新たな利用法と考えられる. ただし, 吸着できる物質の種類, 膜材質による吸着量の特質, 効率的な処理方法の確立などを今後検討していく必要がある.

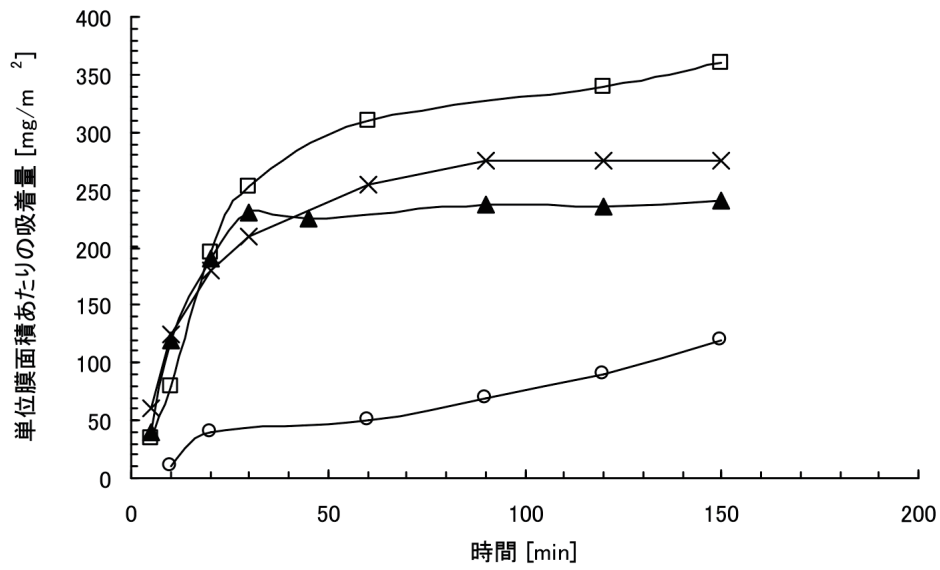


図 6.8 膜材質による吸着性能の違い

○:旭化成 PAN ▲:日東電工 PS
 ×:旭化成 PS □:ダイセンメンブレン PES

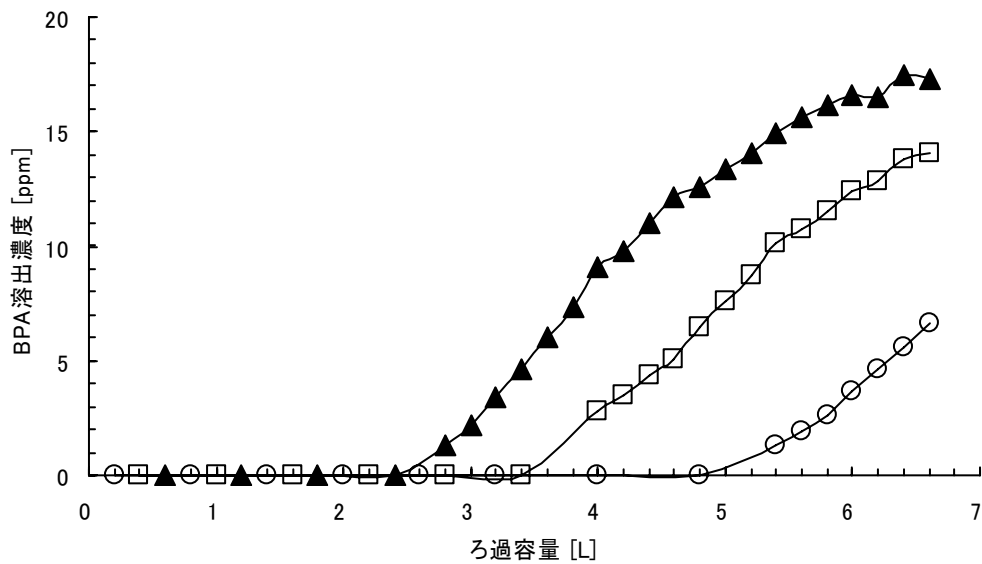


図 6.9 処理温度による吸着性能の違い

○:20°C □:33°C ▲:45°C

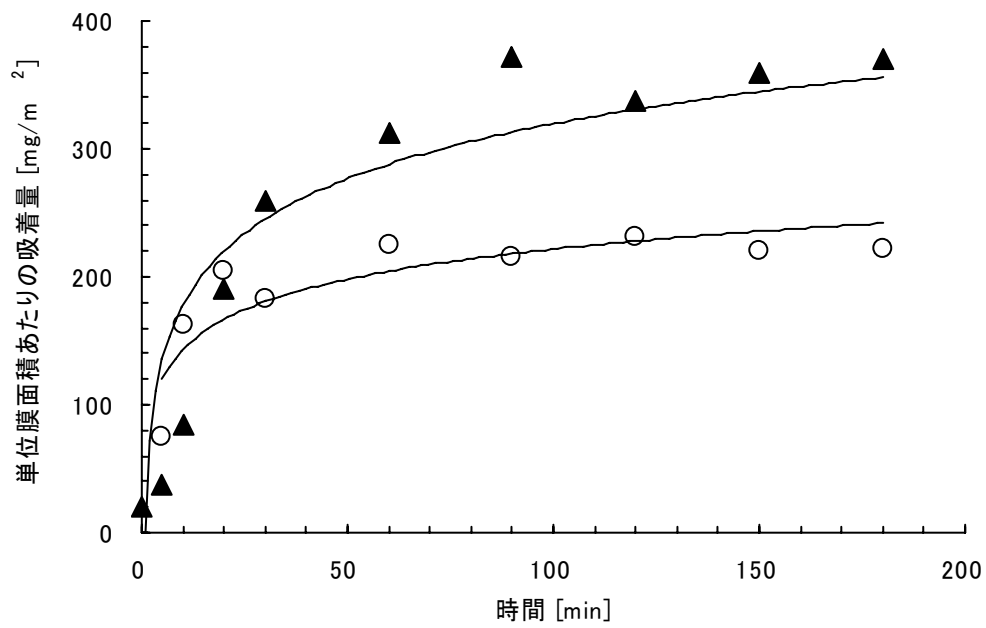


図 6.10 膜の分画分子量による吸着性能の違い

▲:分画分子量 3 万

○:分画分子量 15 万

第6章—参考文献

- [6.1] 農林水産省統計情報部;“国際農林水産統計”, 1996, p.100.
- [6.2] 日本関税協会;“日本貿易月表”, 2000, p.12.
- [6.3] 伊藤新次, 吉岡薫, 寺川美加, 関口陽子, 小久保謙一, 渡辺敦夫;限外濾過膜で処理したハチミツの食品への応用. 日本食品科学工学会誌, **46**, pp.293–302 (1999).
- [6.4] 伊藤新次, 寺川美加, 正木孝生, 山崎勝巳, 小久保謙一, 渡辺敦夫;ハチミツ限外濾過プロセスの特性評価. 日本食品科学工学会誌, **47**, pp.293–302 (2000).
- [6.5] 環境庁;“外因性内分泌攪乱化学物質への環境庁の対応方針について 環境ホルモン戦略計画’98”, (1998)
- [6.6] Dodds, E.C., Lawson, W.;Molecular structure in relation to oestrogenic activity compounds without a phenanthrene nucleus. Proc.Roy.soc B., **125**, pp.222–232 (1938)
- [6.7] 今中雅章, 佐々木久美子, 根本了, 植田英一, 村上恵美子, 宮田大典, 外海泰秀;GC/MS による各種食品中のビスフェノールAの分析, 食品衛生学雑誌, **42**, pp.71–78 (2001)
- [6.8] 高畑薫, 植田昌子, 渡辺四男也, 秋山陽, 寺田厚;固相抽出法及び GC/MS を用いた水産缶詰食品中のビスフェノールAの分析, **48**, pp.437–443 (2001)
- [6.9] 河村葉子, 井之上浩一, 中澤裕之, 山田隆, 米谷民雄;飲料缶からのビスフェノールA移行原因の解明と改良缶の評価, 食品衛生学雑誌, **42**, pp.13–17 (2001)
- [6.10] 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫;“吸着の科学”丸善, 2001, p.99.
- [6.11] Bradford. M;Anal. Biochem., **72**, p.248 (1976)
- [6.12] Federico.F.F., Francisco. A.T.-B., Maria.I.G., Francisco,T-L. ;An HPLC Technique for Flavonoid Analysis inHoney, J sci. Food Agric ,**56**, pp.49–56 (1991)
- [6.13] “ユーザーのための実用膜分離技術”;松本幹治 監修, 日刊工業新聞社, 1996, p.115.

第7章 総括

ハチミツは世界のどの地域においても健康によい食品の代表と考えられている。ところが、ハチミツを食品原料として使用することで発生する様々な問題により、実際には考えられているほど食品原料としては利用されていない。本論文は歴史的にも重要視されてきたハチミツの応用範囲を広げ、様々な食品の原料としての利用を可能にすることが目的である。

そのため、本論文の第2章において

1. 澱粉を主原料とする食品への利用例としてカステラと総アミラーゼ活性値の関係を解明
 2. 果汁入り清涼飲料水への利用を目的とする場合を考慮し、数種の果汁を使ったハチミツ入り飲料を試作し、その沈殿量とハチミツ中のタンパク質との関係の検討
 3. ハチミツ中の微生物の測定
- など、問題点の原因を明らかにした。その結果以下のことが判明した。

(1) ハチミツ添加カステラの質感低下の原因がハチミツ中に含まれる澱粉分解酵素であることを発見し、総アミラーゼ活性値が大きいハチミツほど膨らみ不良やきめ細かさの低下が顕著に現れた。

(2) 果汁入り飲料にハチミツを添加した時に生じる沈殿の主成分はタンパク質であった。

(3) 酵素同様に各種ハチミツ中には水溶性のタンパク質が存在した。

(4) HPLC や SDS-PAGE で確認した結果、最小の分子量は2万～3万と推定された。

(5) 果汁入り飲料にハチミツを添加した時に生じる沈殿とハチミツ中の水溶性タンパク質量との相関が認められた。

(6) ハチミツを希釈した時の濁度は弱酸性域で大きく、低pH域および中性域で小さくなった。

(7) ハチミツには沸騰浴中で10～30分の耐熱性を有する菌が存在し、加熱殺菌は困難である。

これらの結果よりハチミツからタンパク質を除去し、同時に微生物を除去するには限外濾過が最適であることが判明した。

元来ハチミツは高粘度食品の代表であり、そのままでは膜処理はできない。そこで水で希釈し膜処理を行ったのち、減圧濃縮を用いて元の糖度に戻すシステムを仮定した。そのためハチミツ希釈時および各温度条件での粘度の測定は不可欠である。実生産を目的にした検討項目のうち最重要項目となるものは食品の場合、微生物挙動である。本来、ハチミツが腐敗することはないが、第2章での微生物測定の結果、ハチミツには少数ではあるものの微生物の存在が確認された。希釈し、膜処理を行う場合において腐敗の危険性がある。そこで微生物繁殖条件である水素イオン濃度および水分活性値の検討を行った。

第3章においてはこれらハチミツの希釈時の物性を検討した。

その結果、以下のことが判明した。

(1) ハチミツを希釈すると糖度が下がり、水分活性値が上昇する。細菌への耐性を有する水分活性値 0.94 以下の条件を満足する糖度は 33%以上である。

(2) ハチミツの粘度は希釈によって下がり 50%以下に調整することで 10mPa・s 以下に下がる。この粘度であれば充分ハチミツを膜処理することができる。

次に、分画分子量の異なる限外濾過膜によって阻止性能の検討を行った。

(3) ハチミツを限外濾過した場合、自己阻止能によって膜の分画分子量に影響されない阻止性能があった。ただし、透過流束は分画分子量に正相関していた。

(4) 分画分子量 1 万から 3 万の限外濾過膜は、ハチミツ種による透過流束の変化および pH によるタンパク質の変化が少なく、工業的な使用に適している。

(5) 分画分子量 1 万の限外濾過膜でハチミツを濾過したところ、アミラーゼ、水溶性タンパク質、微生物をすべて除去できた。

(6) 限外濾過の条件を全循環で検討したところ、低糖度、高温での処理において高い透過流束が得られた。また、膜面線速および操作圧力も高い操作条件で同様に高い透過流束が得られた。

これらの結果からハチミツの糖度を 40%程度に希釈し、限外濾過膜で処理することによって第 2 章の問題点を解決できることが判明した。

その後の濾過条件の検討は実生産を意識し、回分濾過によって第 4 章で行った。使用した膜モジュールも実際の生産の場で使用される 1000mm のものを使用した。スケールアップを考慮したベンチスケール試験で操作条件を検討した。

また希釈を行うハチミツの限外濾過において単純な指標である透過流束は、その能力を示していると言えない。そこで溶質透過流束を変化させた RRS を求め、濾過能力の指標とした。

また、現在は二酸化炭素排出量や環境問題を考慮した生産方法の検討が望まれている、同章においては工業的に行うハチミツ限外濾過処理の条件設定となりうるべき回分濾過を行い、濾過条件などの検討についてエネルギー効率を考慮の上行った。

その結果、以下のことが判明した。

(1) ハチミツ希釈条件の検討では糖度 30, 40, 50%に希釈した場合、初期においては糖度が低いほど RRS が大きかったが、CF 1.5 を越えると糖度 40%の RRS が糖度 30%の時より大きくなった。希釈によって懸濁物質の変化が異なり、糖度が高いほど変化が少ない。

(2) 温度については高い温度の濾過条件で高い RRS が得られ、濾過が進んでも糖度に比べ、温度は透過抵抗に影響を与えない。

(3) 処理圧力および線速については線速条件を 1~1.5m/s とした場合、圧力は高いほど RRS は大きく、線速の変化については操作圧力が低いほど線速の効果が少ない。

(4) 回分濾過における一定濾過量を得るための総エネルギー量を入力口圧から簡便に求め、各処理条件での所要エネルギーを求めた。同一圧力で線速を変化させるとすべての圧力で線速が所要エネルギーに比例した。同一線速で圧力を変化させた場合、各線速で最適圧力条件が存在した。一般的に効率的と考えられていた高膜面線速はエネルギー効率的には非効率であることが判明した。

その後、第 5 章において洗浄方法とシステムの構築を行った。これらの検討は参考となる文献も少なく苦勞した。洗浄については水 - 塩素系洗剤(非発泡性) - 苛性ソーダの組み合わせで効率的に洗浄できた。非発泡性の洗剤で塩素を含有するものは塩素系漂白剤であるキッチンハイター(花王(株)製)を使用し、良好な結果を得た。

現在では、この系にエタノールやクエン酸の洗浄を組み合わせ、ほとんどの食品の汚れに対する洗浄が可能である。本論文で検討した洗浄系は、現在、膜メーカーを含め様々な膜を使用する企業で使用されている。

システムの構築については現在、中国で進めているテストプラントの設置を例として行った。中国の二大河川の一つである揚子江沿岸の湖北省武漢市に設置したシステムである。本論文においては設計図や日本と中国の部品規格の差を含め記載した。

また、膜の新たな分離機能についても第 6 章において検討した。一般的に細孔をもつ膜の濾過原理は、ふるい効果によるものである。そのため、分画分子量が数万ある限外濾過膜で分子量が数百の物質の分離は不可能と考えられている。しかし、膜材質の極性は低い場合が多いため、低極性の物質を吸着することは充分考えられる。吸着量は分画分子量による阻止量に比べ極めて少ないが、食品中に混入されている化学物質には極性が食品成分と充分に異なる上、含有量も微量なため、膜での吸着が可能なものも多い。そこで、本論文ではハチミツ中に混入の可能性がある BPA の除去を検討した。

分画分子量 2 万の PS 素材の限外濾過膜を使用し、回分濾過および全循環濾過を行って検討を行ったところ、吸着除去であることを満足できる条件が揃い、その現象を定量的に確認できた。また回分濾過では BPA の除去された画分が得られ、全循環濾過では BPA の軽減が可能であることが確認できた。

吸着効果は PES 素材の膜が最も有効であり、処理温度を低く設定し、小さい分画分子量の膜を使用することで有効な吸着性能を確認することができた。

これらの研究の結果、ハチミツを限外濾過処理することによって他の食品の原料として使用することが可能となった。また、新たな分離機能の開発の一部も行った。

本研究は他の食品にも応用することが可能と考えられ、食品業界に与える影

響は大きいと思われる。

また、ハチミツの持つ問題点の改善と同時に 2006 年 5 月に施行されたポジティブリストにも充分対応できる技術と期待できる。

本論文の研究を始めた時代は清涼飲料業界よりハチミツ飲料の開発を依頼されていた。当初、珪藻土を使用したプレスフィルター濾過することによって一定の効果があつたが、6ヶ月以上のシェルフライフは得られなかった。そこで、タンパク質の除去効率が高いと考えられた限外濾過膜による研究に着手した。検討手順および方法は本論文のとおりである。

現在、本論文での研究成果は様々な分野に寄与されている。

第一にハチミツ業界にとってはハチミツを安心して清涼飲料業界、製パン業界、各種タレを扱う業界などに提供できるようになった。その結果、日本ではハチミツの利用範囲が広がり、消費量の50%以上が食品原料の用途を得た。

第二に当時、膜および濾過技術を使用した糖類や高粘度食品の処理においてあまり良い結果が得られなかったが、本研究の成果で生まれたハチミツ飲料は、ここ20年の間で食品における最大のヒットになった。同時にこのヒット商品が限外濾過膜を使用して生まれたことも膜の存在を有名にし、現在の食品における膜処理の位置を決定づけた。

第三に本研究が食品における膜処理の将来の一部を示せたことである。膜の一般的な分離能に加え、吸着分離という新しい概念を考案した。これにより食品に不必要とされる微量有害物質を除去できる可能性を見だし、今後の農薬や低極性の抗生物質、環境ホルモンなどへの応用が考えられるようになった。

【論文を構成する査読論文】

1. 伊藤新次, 吉岡薫, 寺川美加:「濃縮倍率とエネルギー効率を考慮したハチミツ限外濾過」, 日本膜学会誌, **29** (1), 58-65(2004)
2. Shinji Itoh, Mika Terakawa, Naoki Kogure, Kazuho Nakamura, Kanji Matsumoto: 「Adsorption properties of Bisphenol A(BPA) in honey on Ultrafiltration membranes during cross-flow ultrafiltration」, BUNRIGIYUTSU, **40**, 117-123(2010)

【参考にする査読論文】

1. 伊藤新次, 吉岡薫, 寺川美加, 関口陽子, 小久保謙一, 渡辺敦夫:「限外濾過膜で処理したハチミツの食品への応用」, 日本食品科学工学会誌, **46**, 293-302 (1999)
2. 伊藤新次, 寺川美加, 正木孝生, 山崎勝己, 小久保謙一, 渡辺敦夫:「ハチミツ限外濾過プロセスの特性評価」, 日本食品科学工学会誌, **47**, 431-438 (2000)

<解説・総説>

1. 伊藤新次:「UF 膜技術によるハチミツの製造」, 月刊フードケミカル, 10, 33-40(1992)
2. 伊藤新次:「膜装置の汎用化」, 食品工業, 40(18), 38-43(1997)
3. 伊藤新次:「食品製造における液体清澄化技術の利用」, 化学装置, 8, 42-47(1999)
4. 伊藤新次:「プロセスにおける洗浄と除菌」, クリーンテクノロジー, 3, 10-15(2001)
5. 伊藤新次:「多食品へ応用可能な膜装置の開発」, 膜技術懇談会, 23, 37-46(2002)
6. 伊藤新次:「ハチミツにおける中国」, 日本液体清澄化工業会 シンポジウム要旨集, 49-53(2004)
7. 伊藤新次:「膜による新食品開発 最近の話題」, 食品と開発, 42(12), 10-12(2007)
8. 伊藤新次:「SPR 法によるハチミツ中残留動物医薬品の分析」月刊フードケミカル, 6, 84-88 (2007)

<書籍>

1. 伊藤新次:「ハチミツの食品素材化への応用」(分筆), 食品膜技術, p426-431, (株)光琳
2. 伊藤新次:「ハチミツなど蜜蜂生産物からの特定成分のハイセパレーション・システムの開発」(文筆), (株)オーエスピー, 499-521(1992)

<国際会議発表>

1. Ito S;” The difference of components between Acacia nectar and the honey”, International Apicultural Congress Apimondia 2003, Aug. (Ljubjana, Slovenija)
2. Ito S, Yoshioka K ,Terakawa M and Watanabe A ;” A honey processing technology with UF membrane”, ICOM’96 ,1996, Aug. (Yokohama,Japan)
3. Ito S,Yoshioka K, Terakawa M and Nagano I;”Continuous high pressure system for liquid food”, International Conference on High Pressure Bioscience and Biotechnology 1995, Nov. (Kyoto,Japan)

<国内学会発表>

1. 伊藤新次:「SPR 法によるハチミツ中のストレプトマイシンの検出」, 日本農芸化学会 2006 年度大会, 京都(2006)
2. 伊藤新次:「低価格超高压装置の開発」, 日本食品工学会 2000 年度大会, 東京 (2000)
3. 伊藤新次:「食品加工原料用ハチミツとしての限外濾過による改質」, 日本食品科学工学会第 45 回大会, 札幌(1998)

4. 伊藤新次：「ハチミツの限外濾過処理におけるエネルギー効率の検討」，化学工学
会つくば大会，つくば(2000)

【謝辞】

本論文をまとめるにあたり終始ご親切なご指導とご校閲を賜りました横浜国立大学工学部物質工学科松本幹治教授に深甚の謝意を表します。特に私は海外での勤務が社会人の大学院生活と重なり、学位の取得まで長い期間を要したにもかかわらず丁寧に指導をいただきました。

本研究の遂行に当たり、親身にご指導をいただきました横浜国立大学工学部物質工学科中村一穂準教授に厚く感謝いたします。

本研究の遂行に当たり、膜の提供や基礎データの提供などをいただきました日東電工株式会社 斉藤竜士氏に厚く感謝いたします。

また、実験やワープロを手伝っていただいた株式会社加藤美蜂園本舗研究所の吉岡薫氏、寺川美加氏、小暮直樹氏や他の研究員の皆さん有り難うございました。