

乳製品製造における膜分離技術

関 信 夫*

(森永乳業株式会社素材応用研究所, 〒252-8583 神奈川県座間市東原 5-1-83)

Membrane separation technology in dairy production

Nobuo Seki

(Morinaga Milk Industry Co., LTD. Food Ingredient & Technology Institute 1-83, 5-Chome, Higashihara, Zama-City, Kanagawa-pref. 252-8583 Japan)

要旨

乳製品の製造において分離技術は重要であり、とりわけ膜分離技術の重要性が高まってきている。膜分離技術はその膜の細孔の大きさにより、細孔径の最も大きい精密ろ過法 (MF 法) から、逆浸透法 (RO 法) まで様々なタイプの膜が存在する。乳は各成分が様々な大きさの異なる形態を取っているので、膜分離に適しており、膜分離技術は様々な乳製品製造に利用されてきた。膜分離技術の進歩により MF 法によるミセラーカゼインの分画や、ナノろ過法 (NF 法) による味の調整、複数の膜の組み合わせによる無乳糖乳の製造方法などの新しい利用法が開発されている。今後も乳製品製造における膜分離技術の重要性が高まるものと思われる。

1. はじめに

分離技術は殺菌、発酵などと共に乳製品製造において最も重要な技術の一つと考えられる。おそらく、乳を利用し始めた当初から、浮上したクリーム層を集めたり、異物などを布などでこしたり、煮詰めて水分を除去することが行われていたであろうと思われる。乳製品が工業的に製造されるようになると、それらはクリームセパレーター、クラリファイヤー、減圧式エバポレーターなどで行われるようになり、現在においてもそれらの機械は利用されている。

1960年代後半から高分子膜の、1980年代前半からセラミック膜の製造技術が向上し¹⁾、使い勝手の良い膜の開発に伴い、脂質の分離、異物や塵埃の除

去、水分の除去 (濃縮) などは、その一部が膜分離技術で置き換えられ、今後も置き換えが進むと考えられる。膜分離技術は、従来の分離技術に置き換わるだけでなく、除菌、たんぱく質の分離及び選択的脱塩などにより、今までになかった新しい乳製品を製造することも可能にしつつある。膜分離技術の特徴とその効果を表 1 に示した。膜技術の乳製品製造への利用は今後ますます盛んになっていくと考えられる。

本稿では、乳製品製造における圧力差を駆動力とする膜分離技術として精密ろ過法 (以下 MF 法)、限外ろ過法 (以下 UF 法)、ナノろ過法 (以下 NF 法) 及び逆浸透法 (以下 RO 法) を幅広く紹介すると共に、膜分離技術がもたらしてくれる新しい乳製品についても述べる。また膜技術に必ずしも馴染みのない読者の方にも分かりやすいよう、膜分離技術に関する最低限の用語解説も記載した。

* E-mail: n_seki@morinagamilk.co.jp

表 1 膜分離技術の特徴とその効果

特 徴	効 果
膜の種類、細孔などを組み合わせることが可能	<ul style="list-style-type: none"> 従来にない、新しい乳素材の開発が可能
pH 調整剤、酵素などが不要	<ul style="list-style-type: none"> たんぱく質の変性がない 製品の純度を上げることが可能 添加剤の除去、沈殿物の分離などが必要なくなり、工程の簡略化が可能
加熱を伴わないことが多い	<ul style="list-style-type: none"> 栄養価の損失がない(たんぱく質などの変性がない、生理活性物質を失活させない) 加熱臭や、色調の変化などがなく官能特性を変化させない
相変化を伴わない	<ul style="list-style-type: none"> (蒸発法に比べて) 消費エネルギーが少ない 香気成分が保持される

2. 膜分離技術の基礎

膜分離の原理

本稿では、圧力差を駆動力とする MF 法、UF 法、NF 法、RO 法を扱う。これらの分離方法は溶質のサイズや荷電の違いを利用するものである。MF 法、UF 法、NF 法の基本的な原理は、膜の細孔径よりも小さな分子、粒子は膜を透過し、大きなものは阻止される「ふるい分け」と考えられている。RO 法は、保持液側に浸透圧以上の圧力をかけることにより、水分子を透過液側に押し出す方法である²⁾。

膜設備の基本フロー

膜設備の基本フローを図 1 に示した。膜設備は通常、原液を入れるタンク、送液ポンプ、膜を内蔵した膜モジュール及び圧力調整弁が基本的な構成要素である。膜を透過した液を透過液、膜を透過しなかった液を保持液と呼ぶ。図 1-a は、バッチ処理と呼ばれる方式で、保持液を原液タンクに戻し、何度も膜モジュールに処理液を送り込むことで、膜を透過しない溶質の純度を上げることができる。また送液ポンプにより膜モジュールに供給される流量をクロスフロー流量と呼ぶ。図 1-b は、連続処理と呼ばれる方式で、膜モジュールから出た透過液及び保持液を原液タンクに戻さずそれぞれ別のタンクなどに送り込む。

透過流束

単位時間あたり、単位膜面積あたりに透過して出

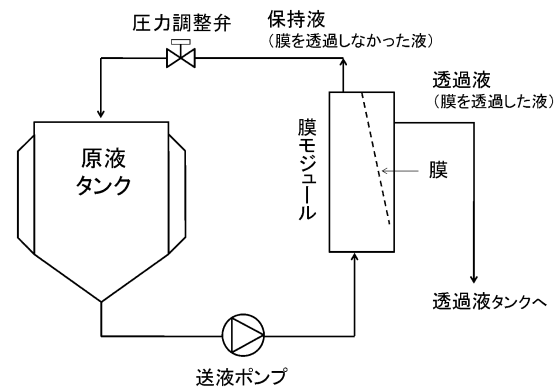


図 1-a バッチ処理フロー

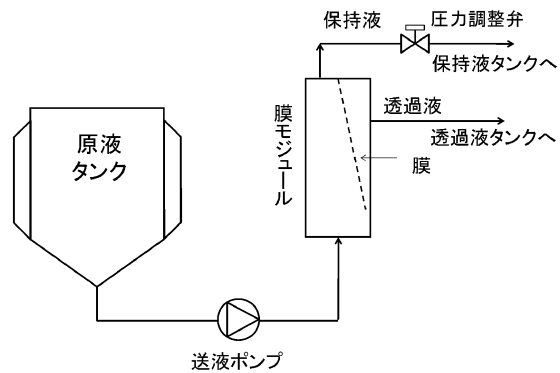


図 1-b 連続処理フロー

てくる透過液量は透過流束と呼ばれる。通常は、1 秒間、膜面積 1 m² 当たりの透過流束を比較することで、膜の性能を評価する。一般的には、同一条件で透過流束が高い方が、製造効率が良いと言える。

阻止率及び濃度分極

膜のもう一つの重要な性能は阻止率である。特定の溶質が膜により透過を阻止される割合を示す値で

あり、真の阻止率と見かけの阻止率がある。真の阻止率及び見かけの阻止率は、それぞれ式(1)、(2)で定義される。透過液が膜を透過する際に溶質の一部は膜を透過できず阻止されるため、通常溶質の阻止率は0以上である。そのために膜面で阻止された溶質が膜面で濃縮され、膜面近くの溶質濃度は、元々の供給液の濃度よりも高くなる。この現象を濃度分極と呼び、膜面近傍の溶質濃度の高い層は濃度分極層と呼ばれる。濃度分極の概念図を図2に示した。真の阻止率は濃度分極により上昇した膜面における溶質濃度 (C_m) を用いて計算するが、 C_m は直接測定することができないため、真の阻止率を求める際には、 C_m は実験データなどを使って計算する必要がある。一方、見かけの阻止率を求めるのに必要な値は全て測定により求めることが可能である。

$$R = (1 - C_p / C_m) \times 100(\%) \quad \text{式(1)}$$

R : 真の阻止率

C_p : 透過液の溶質濃度

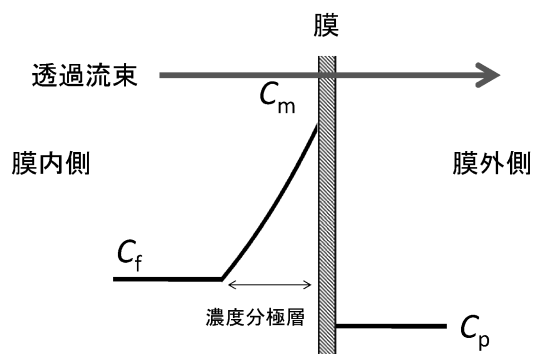
C_m : 膜面における溶質濃度

$$R_{\text{obs}} = (1 - C_p / C_f) \times 100(\%) \quad \text{式(2)}$$

R_{obs} : 見かけの阻止率

C_p : 透過液の溶質濃度

C_f : 保持液の溶質濃度



C_f : 保持液の溶質濃度

C_m : 膜面における溶質濃度 (通常 C_f よりも高くなる)

C_p : 透過液の溶質濃度

図2 濃度分極の概念図

溶質 A と溶質 B を分離する場合、溶質 A と溶質 B の阻止率の差が大きいと分離が容易であり、膜を選択する際には、分離したい溶質同士の阻止率の差が大きくなる膜を選択することが重要となる。

ファウリング

ファウリングとは、ろ過中に食品成分が膜表面や膜孔内に吸着・付着すること、膜の細孔が閉塞すること、膜表面付着層が形成することの3つに大別され、膜のファウリングには複数の現象が関与していると考えられている^{3,4)}。ファウリングが発生すると、透過流束が低下し、阻止率が変化する。乳は、たんぱく質、不溶性・難溶性の塩を多く含むためファウリングを発生しやすい。そのため乳の膜利用においては、いかにしてファウリングの発生を防止するかが重要な課題である。福渡ら⁵⁾は、ホエイのRO濃縮においてファウリング原因物質の膜面濃度がある限界を超えるとファウリングが生じることを報告しており、この限界膜面濃度を与える体積透過流束を限界安定体積透過流束と定義している。そして、限界安定体積透過流束以下で装置を運転することでファウリングをコントロールすることが可能であるとしている。

以上膜技術に関して最低限の情報を記載したが、本稿を読み進めて行く上で膜技術の用語などを知りたいと思われた方は、以下のホームページ (HP) や JIS 規格などを参照して頂きたい。

「食品膜・分離技術研究会」HP 用語集など

<http://www.mrc-sp.sakura.ne.jp/>

「化学工学資料のページ」HP 膜分離工学など

<http://chemeng.in.coocan.jp/>

JIS K 3802 : 2015膜用語

3. 乳の膜分離

乳の水分含量が高く、また乳中の各成分が化学的に様々な形態をとっているため、乳は膜分離に適していると言える。乳は水分、たんぱく質、脂質、炭水化物、無機質、ビタミンなどをバランス良く含んでいる⁶⁾。日本食品標準成分表2015年版 (七訂) に

よれば、普通牛乳の組成は、水分87.4%、たんぱく質3.3%、脂質3.8%、炭水化物4.8%、灰分0.7%とされており、普通牛乳の固形分割合は13%程度と低いため、乳は希釈などの操作をすることなく、そのまま膜分離処理することが可能である。たんぱく質は、カゼインミセル（直径40～600 nm）及びホエイたんぱく質（分子量15,000程度）に区分でき、脂質は脂肪球（直径0.1～10 μm）として、灰分

（ミネラル類）はイオンや塩の形として、各成分が様々な形態を取りながら、一部は不溶物として、一部は溶解して乳中に存在している。ふるい分けを基本原理とする膜分離技術により成分を分離する際には、存在形態が様々であること、すなわち、大きさやイオンとしての価数が異なることが、各成分を細かく分離することを可能にしている。乳に含まれる成分と膜の細孔のおおよその大きさを図3に示した⁴⁾。

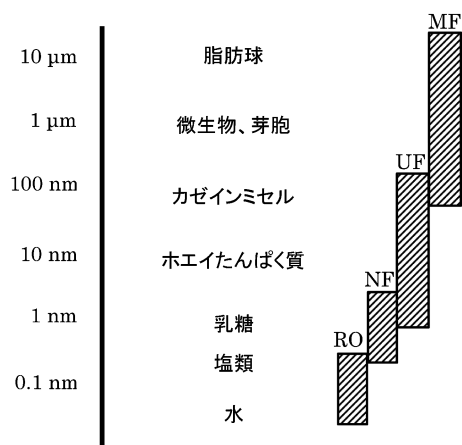


図3 乳中の成分：大きさの目安と膜分離技術 (Kumar et al., 2013)
MF：精密ろ過，UF：限外ろ過，
NF：ナノろ過，RO：逆浸透

乳製品製造における膜分離技術の利用例を図4に示した⁷⁾。MF法では除菌やカゼインミセルの分離を行い、UF法ではたんぱく質を他の成分から分離し、NF法では塩類を分離し、RO法では水を分離する。乳製品製造において、多くの膜が様々な形で利用されており、膜が重要な役割を果たしていることが分かる。

4. M F 法

MF膜は分離粒径0.1～数 μm，圧力は減圧～数100 kPa程度で運転される⁸⁾。不溶物の除去，細菌や体細胞の除去，脂肪の除去などに利用されてきたが，最近ではカゼインミセルの分離にも用いられて

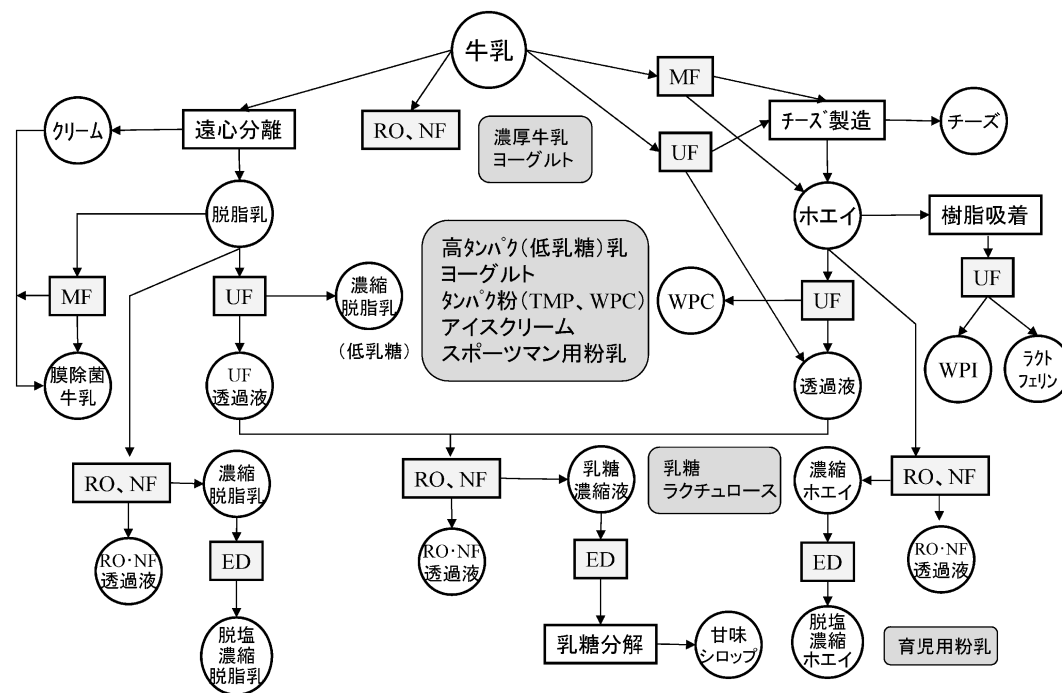


図4 乳業における膜技術 (吉岡, 2013)

いる。

除菌

耐熱性菌は、菌体内に芽胞（spore）を形成することがあり、芽胞は耐熱性が高いため、加熱殺菌されても生き残りやすく、生育条件が整うと増殖を始める⁹⁾。そのため芽胞をMF膜により取り除くことで、その後に行う加熱殺菌の条件を穏やかにすることができる。その結果、加熱による風味変化を最小限にして、風味が生乳に近い飲用乳の製造や、チーズの原料として凝固しやすい原料乳を作成することが可能になる¹⁾。MF膜による除菌方法として、テトラパック社のBactocatch system[®]を挙げることができる。Bactocatch system[®]は、細孔径1.4 μm のセラミック製のMF膜に、50°Cに調節した脱脂乳を通液して菌を分離するシステムである。あらかじめ脂肪を除去した脱脂乳をBactocatch system[®]に供給する。菌は膜をほとんど透過しないため、膜を透過しなかった菌は保持液側に濃縮され、透過液側の菌数は少ない。菌が濃縮された保持液側は、あらかじめ分離しておいたクリームと混合し、130°C、4秒などの殺菌を行った後、透過液と混合して製品化するものである。Bactocatch system[®]実用化において、膜間差圧を制御して膜のファウリングを防止する均一膜間差圧（UTP）が重要な役割を果たしている。なお膜の保持液側と透過液側の圧力差を膜間差圧と呼ぶ。MF膜では膜の細孔が大きいいため、液を透過させるのに必要な膜間差圧が低い。そのため、クロスフロー流量を高くすると図5-aに示したようにモジュール入口の膜間差圧（P1とP3の差）が高くなり過ぎ、入り口付近からファウリングが発生する。膜間差圧を低くするために、クロスフロー流量を低くすると、ファウリングの原因となる。そこで図5-bのように、透過液の一部を膜モジュールに戻して循環させることにより、膜間差圧を膜の入口と出口で変わらないようにしたのがUTPの原理である。Bactocatch system[®]においては、膜モジュール内の透過液側にビーズを充填して透過液のクロスフロー流量が低くても圧力損失が生

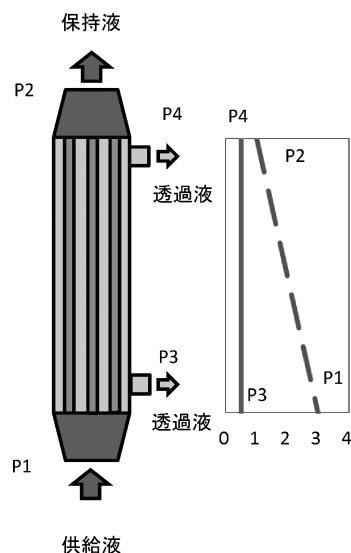


図5-a 通常のMFシステムによる圧力低下
(重松, 2004)

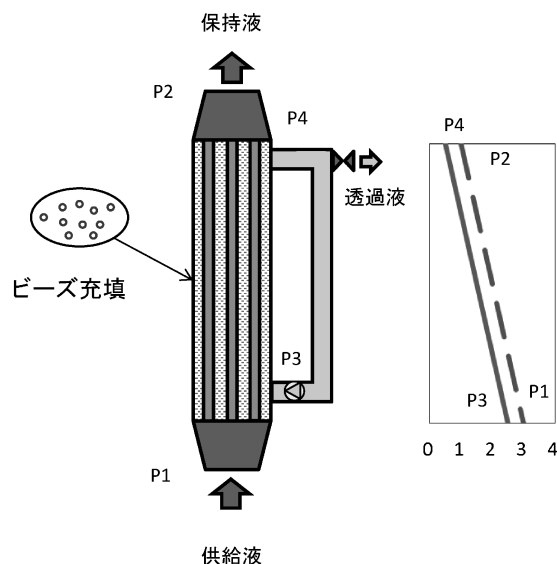


図5-b UTPシステムにおける圧力低下
(重松, 2004)

じるように工夫されている。乳製品製造へのMF法の利用においてはファウリングの防止が重要であり、UTP法だけでなく各種ファウリングの防止法が検討されている。膜の構造として膜表面に阻止率などを決定する活性層があり、活性層の下に活性層を物理的に支える支持層がある。透過液側を循環させることなくUTP運転と同じ効果を実現する膜として、入口付近の支持層を密にして、出口に向かってまばらにすることで膜透過時の抵抗を変え、入口

付近と出口付近の圧力差を小さくしたものや、活性層自身の抵抗を入口付近を高くして、出口に向かって小さくすることで圧力差を均一化したような膜が開発されている¹⁰⁾。

カゼインミセルの分画

MF法を用いたカゼインミセルの分画について、研究、実用化が進んでいる。脱脂乳を孔径0.1~0.2 μm のセラミック製MF膜で分画すると膜を透過しなかった保持液側には、ミセラーカゼイン (micellar casein) と呼ばれるミセルの状態が維持されたカゼインが濃縮され、透過液側にはホエイたんぱく質、乳糖、その他を構成要素とするアイディアルホエイ (ideal whey) と呼ばれる画分が得られる^{11,12)}。ミセラーカゼインはレンネット凝集性が高いため、チーズの原料乳にミセラーカゼインを添加することで、チーズ製造時の凝固時間が短くなる、ゲル強度が上がる、収率が向上するなどの効果があり、ハードチーズの原料を中心に利用されている¹⁾。MF法を用いる以前には、カゼインとホエイを分ける際には、乳酸菌と酵素を加えるいわゆるチーズとしてカゼインを分離するか、酸を加えて乳のpHを下げることでカゼインを凝集させて分離するのが主流であった。MF膜分離で得られるホエイは、従来からのチーズ由来のホエイや酸ホエイと比べて、脂肪、細菌を含まず、スターターやレンネットが加えられていないためスターター培地成分、乳酸菌の代謝物や、 κ -カゼインから遊離したグリコマクロペプチド、pHを下げるために加えられた酸などを含まず、製造バッチ毎のばらつきが小さいという特徴を有する¹¹⁾。アイディアルホエイは追加の精製を必要とせず、UF法の処理を行うことが可能であり、酸化による影響を受けにくい、ゲル化や機能性能力が高いという特徴を持つ。

MF法によるミセラーカゼインの製造はセラミック膜だけでなく樹脂製の膜の利用も検討されている。Beckmanら¹³⁾は孔径0.3 μm 、スパイラル構造のフッ化ビニリデン樹脂製MF膜を用いた50°Cでの脱脂乳からのミセラーカゼインの分離について報告し

ている。3倍濃縮を3回繰り返した所、保持液におけるホエイたんぱく質の除去率は70.3%であった。それに対して、孔径0.1 μm のセラミック膜を用いた同条件でのホエイたんぱく質の除去率は95%以上に達することから、ホエイたんぱく質の除去は樹脂製膜よりもセラミック膜の方が効率的であるとしている。Zulewskaら¹⁴⁾も同じようにセラミック膜の方が、ホエイたんぱく質の除去率が高かったと報告している。しかしながら、樹脂製膜はセラミック製膜に比べるとイニシャルコストが安いいため、今後も樹脂製膜によるミセラーカゼイン製造の検討が続いていくものと思われる。

脂肪球の分画

Goudédrancheら¹⁵⁾は、乳の脂肪球をセラミック製MF膜にて直径の小さい画分 (SG: 2 μm 以下) と大きい画分 (LG: 2 μm 以上) に分画し、飲用乳、ヨーグルト、フレッシュチーズ、サワークリーム、カマンベールチーズ及びバターを作成し、脂肪球径が各乳製品のテクスチャー及び官能特性に及ぼす影響を調べた。飲用乳では、SGがクリームセパレーターで作成した通常のクリームに比べて有意に脂肪感 (unctuous) があり、クリーミー (creamy) であった。ヨーグルトでは、SGがスムーズ (smooth) で、きめが細かく (fine)、LGはしっかり (firm) して、粒子が粗 (grainy) かった。他の乳製品も同様の傾向を示し、SGを用いることで脂肪感 (unctuous) があり、きめが細かい (fine) 製品となったと報告している。但しバターのみ有意な違いは認められなかった。これらの結果から、MF法により分画した脂肪球を用いることで、乳製品の食感や味を変える可能性が開かれたと結論づけている。

セラミック膜における流路形状の影響

Adamsら¹⁶⁾は、流路の形状が菱形と円形であるセラミック膜に50°Cで脱脂乳を通液した際の、流路形状の違いがホエイの除去率などに及ぼす影響を調査した。それぞれの膜断面の形状を図6に示す。外寸法が同じ膜元素の場合、菱形形状の

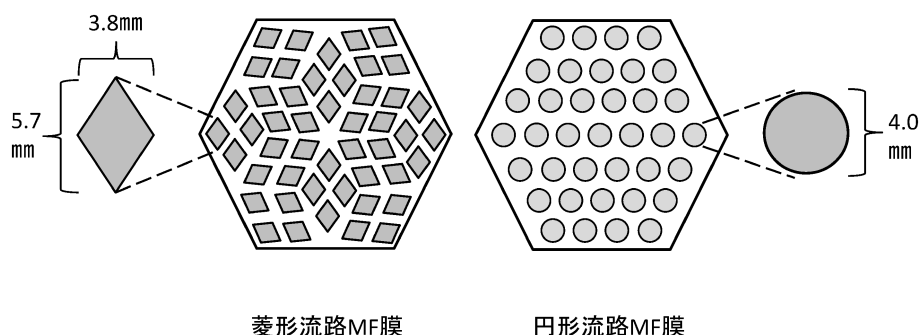


図6 菱形流路と円形流路の断面図 (Adams *et al.*, 2016)

方が流路数を多くすることができ、菱形膜の膜面積は円形の約1.5倍となる。菱形形状の場合、円形に比べて保持液からのホエイの除去率が高いもの、カゼインの透過液への流出量が多くなり、同一圧力においては透過流速が低かった。それらの要因として菱形の頂点付近において、せん断力が小さくなることで説明できるとしている。同じ外寸法の膜エレメントにおいて、流路が菱形形状の方が膜面積が広がるため、エレメント数の減少により膜に関するコストを抑えることができるであろうとしている。Adams ら¹⁷⁾は、セラミックフィルターの円形流路の穴径の大きさの違いの影響についても検討しており、活性層や支持体の構造などだけでなく、セラミックフィルターの形状や、流路の形状に関する検討も進むと思われる。

5. U F 法

UF 法は分画分子量数1000～数10万、圧力は減圧～数100 kPa 程度で運転される⁸⁾。乳成分の中でUF 膜を透過するものは乳糖、ミネラル、ペプチド、アミノ酸、水など、脂肪とたんぱく質以外の溶質である。

ホエイたんぱく質の分離

ホエイはチーズを製造する際の副産物として得られる。ホエイは栄養価の高いホエイたんぱく質や乳糖を含む一方、固形分濃度が約6%と低いことから、廃棄されることも多かった。しかしながら、ホエイの処理にUF 法が使用されるようになって、ホ

エイたんぱく質の回収と乳糖の製造効率が向上した。ホエイをUF 法で処理することで、膜を透過しない保持液側にはホエイたんぱく質が濃縮され、膜を透過した透過液側には乳糖とミネラルが得られる。UF 膜で濃縮されたホエイは通常 Whey Protein Concentrate (WPC) と呼ばれ、ホエイたんぱく質濃度が高い場合には Whey Protein Isolate (WPI) と呼ばれる。ホエイたんぱく質は、アミノ酸の利用効率を表すアミノ酸スコアが100であり、分岐鎖アミノ酸 (BCAA) が豊富に含まれることが知られている。ホエイたんぱく質を摂取することで肥満者の体重や体脂肪量が減少したという報告¹⁸⁾があり、また高齢者が摂取と運動を併用した際には、筋肉増加などの効果を高めることが報告されている¹⁹⁾。

脱脂乳をUF 膜で処理して、乳たんぱく質全体を濃縮したものは Total Milk Protein (TMP) または Milk Protein Concentrate (MPC) と呼ばれ、アミノ酸スコアはホエイたんぱく質と同様に100である。今後ますますホエイたんぱく質及びその製造方法であるUF 法の重要性が、高齢化が進む日本において高まるものと考えられる。

抗原性の低減

乳はアレルギーの原因となることがあり、各社より抗原性を下げたミルクアレルギー用ミルクが発売されている。Nakamura ら²⁰⁾は、WPC をたんぱく質分解酵素で処理した分解物を、細孔径0.1 μm のMF 膜または分画分子量20,000, 6,000, 2,000のUF 膜で処理して分子量と抗原性を評価した。HPLC

法により測定した分子量 (MW) は、酵素分解のみ、及び酵素分解の後に MF 処理したものでは 1,000~6,000 (MW) であったのに対して、UF 処理したものでは 1,000~3,000 (MW) と低下していた。 β -ラクトグロブリンに関する抗原性を ELISA 法で測定したところ、分解しただけのものと分解後 MF 処理したものの抗原性は、原料 WPC とほとんど変わらなかったが、分解後 UF 処理したものは、1/30から 1/200に低下しており、酵素分解と UF 処理の組み合わせにより、抗原性を低下させられることを示した。

6. N F 法

NF 法は、分画分子量100前後~数1000、圧力は数100 kPa~数 MPa 程度で運転される⁸⁾。乳成分の中で NF 膜を透過するのはナトリウム、カリウム、塩素、水が主であり、NF 法はホエイの脱塩に使用されることが多い。

ホエイの脱塩

乳業会社の重要な製品の一つに育児用調製粉乳いわゆる粉ミルクがある。牛乳のたんぱく質の内訳は、カゼインとホエイたんぱく質の比が約 8 : 2 であるのに対して、人の母乳中のそれは約 4 : 6 である。粉ミルクの組成を人の母乳に近づけるためには、ホエイたんぱく質の添加が欠かせない。しかしながらホエイ中のミネラル含量は、人の母乳に比べて高いために、ホエイを粉ミルクに配合する際には脱塩することが必須となっている。ホエイを脱塩する方法としてイオン交換法、電気透析法を始めとする多くの方法が利用されてきた。またミネラル含量の低いホエイたんぱく質として、UF 法で得られた WPC なども利用されている。脱塩と濃縮が同時にでき、運転時の管理がイオン交換法などに比べて簡便な NF 法もホエイの脱塩に多く利用されている。但し NF 法だけによる脱塩では、ナトリウムの脱塩率として 30~40% 程度が限界である。脱塩率を高める方法として、NF 法や電気透析法と、イオン交換との組み合わせが採用されている。その際には通

常 H 型の陽イオン交換樹脂と OH 型の陰イオン交換樹脂の両方を組み合わせたイオン交換法が利用されるが、陽イオン交換樹脂を用いると、粉ミルクにおいて大切な栄養素であるカルシウムとマグネシウムが除去されてしまうという欠点がある。Okawa ら²¹⁾は、通常 OH 型である陰イオン交換樹脂のカウンターイオンを塩素イオンとした塩素型陰イオン交換樹脂にホエイ溶液を通液した後に、NF 法で脱塩することにより、ナトリウム、カリウムの除去率を約 90% に高めたことを報告している。

NF 法による味の調整

NF 法で牛乳を濃縮するとナトリウム、カリウムと塩素などの 1 価のイオンが除かれるため、さっぱりとした濃縮乳が得られる。NF 濃縮乳は、そのまま製品とされたり、アイスクリームの原料として利用されている²²⁾。また、RO で濃縮された全乳または脱脂乳も製品化されている。松井ら²³⁾は、脱脂乳を RO 膜で 2 倍に、NF 膜で 3 倍に濃縮した後、イオン交換水を加えて無脂乳固形分を 11% に調整した RO 処理乳と NF 処理乳をそれぞれ 1 : 0, 1 : 2, 2 : 1, 0 : 1 に混合したサンプルの官能評価を行った。RO 膜処理乳の割合が高いほど濃厚感が強くなり、NF 膜処理乳の割合が高くなるほどさっぱり感が強いと評価されたこと、1 価のミネラルは単に塩味としてだけでなく、ミルク臭、コク、濃厚感とも関連があると考えられると報告している。また NF 法と脱酸素分離殺菌法を組み合わせることで製造されたフレッシュクリームも開発されており、強いミルク風味とすっきりとした後味であったと報告されている²⁴⁾。複数種類の膜を組み合わせることで、乳の組成をコントロールすることで製品の風味を変えることは従来から行われてきたが、膜分離技術の進展により、従来なかったような特徴を持った風味を有する乳製品、乳原料が開発されていくものと考えられる。

透過流束予測

乳の膜分離特性に影響する因子は数多く、さらに

それらの因子が複雑に絡み合うため、適切な運転条件などを定めるに際しては、過去の経験に基づいて数多くのテストを行い、運転条件などを定める必要がある。前述の透過流束は、膜の単位面積あたりの透過液の発生量を表し、阻止率が同じ場合には処理可能量を表すことになる。透過流束をあらかじめ求めておくことができれば、実験の計画や装置設計において有用な手掛かりとなる。そのため透過流束を理論的に求めようとする研究が数多くあるが、その多くは組成が単純な溶液の透過流束に関する研究であり、ホエイのような多種多様な溶質を含む溶液に関する透過流束の理論的解析に関する研究は少なかった。著者らは、ホエイ中の多種多様な溶質について、膜を透過する溶質と透過しない溶質という2つの溶質しかないと仮定し、ホエイ溶液のNF濃縮における透過流束の経時変化予測を行った。あらかじめ実験によりホエイの特性値を得た後に、脱塩前のホエイ溶液の初期値を設定することでホエイのNF濃縮における透過流束の経時予測を精度良く行うことができたことを報告している^{25),26)}。

オリゴ糖の分離

近年腸内フローラに注目が集まり、有用菌（プロバイオティクス）を含む機能性ヨーグルトが発売されている。腸内フローラを改善するもう一つの方法として、人に消化吸収されることなく大腸に届き、元々大腸に住んでいるビフィズス菌を代表とする有用菌を増やす働きを有する、プレバイオティクスと呼ばれる食物成分の活用がある。乳に含まれる乳糖を原料として、プレバイオティクスであるラクチュロースやガラクトオリゴ糖などの難消化性オリゴ糖が製造されている。オリゴ糖の分画には従来、クロマト法が用いられることが多かったが、浦野ら²⁷⁾は、塩の阻止率が65、30、10、3%である4種類のNF膜を用いたオリゴ糖の分画を報告している。2～10糖程度のオリゴ糖を含むキクイモオリゴ糖抽出液を塩の阻止率3%膜で処理した場合は、ほとんどすべてのオリゴ糖が膜を透過したのに対して、阻止率65%の膜で処理した場合には、3糖以上のオリ

ゴ糖はほとんど膜を透過しなかった。塩の阻止率が異なるNF膜を適切に組み合わせることで、オリゴ糖を糖の重合度毎に分画できる可能性を示唆していると考えられる。

7. R O 法

RO法は、数100 kPa～数MPa程度で運転され、RO膜を透過するものは、水（溶媒）のみであるとされる⁸⁾。そのためRO法は海水の淡水化や、純水の製造に用いられてきた。

RO法によるエネルギーコスト削減効果

乳業においては、減圧式のエバポレーターの代わりに水分の除去を目的として利用されてきた。RO法の特徴として、低い温度で実施できることと、消費エネルギー量が少ないことを挙げることができる。果汁の蒸発について、減圧式のエバポレーターとRO法の必要エネルギーを比較した報告がある²⁸⁾。単一効用缶、三重効用缶及び多重効用缶に加えて機械的蒸気圧縮法を用いた場合の水1kgを除去するのに必要なエネルギーはそれぞれ、2,300 kJ/kg、700 kJ/kg、460 kJ/kgであるのに対して、RO法による場合45～70 kJ/kgとされ、減圧式エバポレーターの代わりに、RO法で乳、ホエイを濃縮することは大幅なエネルギーの節約につながると考えられる。しかしながら、RO法は、浸透圧に逆らう圧力をかけて溶液側から純水側に水を押し出すため、溶液の濃度が高くなると必要な圧力が高くなり、浸透圧が操作圧力と同等になると濃縮できなくなる。圧力2 MPaで脱脂乳を濃縮した場合には約2.6倍濃縮した時点で透過液が出なくなる。それ以上に濃縮する場合には、圧力を高めるか、従来型の減圧式エバポレーターなどを併用する必要がある。

8. 各種膜の組み合わせ

チーズ用原料乳の作成

チーズの製造に多くの膜が利用されている。前述の通り、MF法により除菌された原料乳は、加熱殺菌乳に比べてチーズ用原料として優れている。同じ

表 2 UF によるチーズ原料乳への影響

	濃縮倍率	チ ー ズ 例	備 考
低度濃縮 (LCR)	1.2~2 倍	チェダー、カッテージ、コルビー、モッツァレラ、エダム、サンポーラン、クワルク	4.5~5%チーズ中のたんぱく質濃度が高まる、収率アップ、チーズバットの利用効率アップ、成分調整が容易
中程度濃縮 (MCR)	2~6 倍	チェダー、フェタ、ハーパーティゴダ、ブルー	6~8%の収率アップ、特別な製造機械が必要
高度濃縮 (LPC)	チーズカードと同程度まで	フェタ、モッツァレラ、クワルク、カマンベール、リコッタ、クリーム、マスカルポーネ、サントモール	非常に経済性が高い、チーズバットを必要としない、ホエイの発生を最小限にする

非加熱除菌方法である遠心式のバクトフェージ法を MF 法に変更することで、酪酸菌による熟成中のチーズの膨化を大幅に減らすことができたと報告されている⁷⁾。また UF 法や MF 法を用いてチーズ用原料乳のたんぱく質濃度などを上げることにより、チーズの歩留まり向上や、品質の安定化に寄与している。MF 法により得られるミセラカゼインの利用により、チーズ用原料乳の組成を標準化させたり、レンネットによる凝固性をコントロールすることでチーズの硬さや、熟成を早める効果などがある。UF 法による乳濃縮のチーズ製造への影響を Kumar ら⁴⁾が報告しており、その内容を表 2 に記載した。

膜を組み合わせた無乳糖乳の製造方法

乳には乳糖が含まれている。人に摂取された乳糖は、小腸で乳糖分解酵素によりガラクトースとグルコースに分解され、吸収される。乳糖分解酵素の活性が弱いと、乳糖を摂取した際にお腹がゴロゴロしたり、下痢を誘発することがあり、乳糖除去乳が開発、販売されている。乳糖除去乳の製造法としては、乳に乳糖分解酵素を加えて、乳糖を分解する方法があるが、分解されてできるガラクトースとグルコースは乳糖より甘いため、乳の味覚に大きく影響してしまう²⁹⁾。またクロマト法を用いて脱脂乳から乳糖を分離する方法や膜を用いた製造方法が提案されている³⁰⁾。膜による無乳糖乳の製造方法を図 7 に示した。脱脂乳を UF 法で分離すると、乳糖は UF 膜を透過して UF 透過液側に回収され、透過液には乳糖だけでなく塩類及び非たんぱく態窒素なども

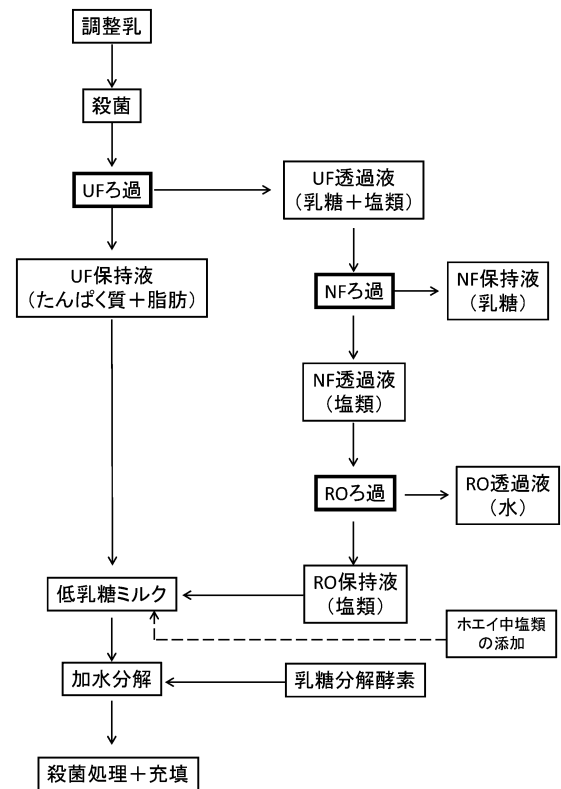


図 7 膜を組み合わせた無乳糖乳の製造方法 (Tossavainen et al., 2013)

含まれる。その UF 透過液を NF 法で処理すると、乳糖は NF 膜を透過できずに保持液側に留まるが、一部の塩類及び非たんぱく態窒素などは NF 膜を透過する。この NF 透過液を RO 法で濃縮した後最初の UF の保持液に戻して、乳糖除去乳を作成する。さらに最初の UF 分離で保持液に残った乳糖を除去するために、乳糖分解酵素を加えた後、殺菌、充填する。本法で作られた無乳糖乳は、通常の脱脂乳に近い風味であるとされている。今後このように、多くの種類の膜を組み合わせて、乳製品の風

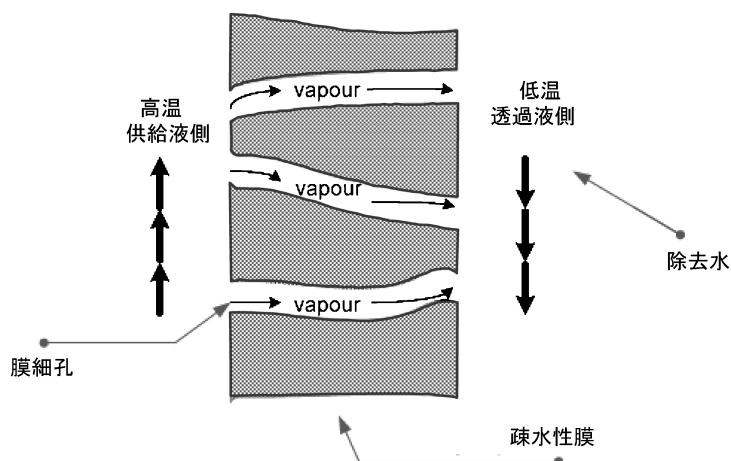


図 8-a 直接接触膜蒸留法の概念図
(Hausmann et al., 2011)

味，食感をコントロールした製品は増えていくものと思われる。

9. 膜蒸留法とパーバレーション法

過去の食品に関する膜分離の総説においては，膜分離法の特徴として相変化を伴わないことが挙げられており^{4,31)}，本稿においても表 1 において，相変化が無いことを膜分離技術の特徴として挙げた。しかしながら近年，膜蒸留法 (Membrane distillation) やパーバレーション法 (Pervaporation) などの相変化を伴う膜分離技術が研究されている。膜蒸留法では原液と疎水性多孔質膜が接しており，膜の透過側を減圧することで，膜を介して供給液内の沸点の低い成分を蒸発・除去させる方法であったり，原液を高温に保ち，膜の透過側に冷却水を流し，膜内の空気層の中を膜両側の飽和蒸気圧差を利用して，高温側から低温側に蒸気が移動し，冷却水に蒸気が吸収されるシステムを指す。後者は直接接触型膜蒸留法 (Direct contact membrane distillation) と呼ばれる。また孔の無い高分子膜を用いて，原液に含まれる成分のうち膜に溶解しやすい成分を膜に溶解させ，膜の中を溶質が移動し膜の反対側に移動させ蒸発・除去させる方法をパーバレーション法という。直接接触型膜蒸留法とパーバレーション法の原理，装置の概要を図 8 に示した。これらの技術は主に，エタノールと水の分離を中心に検

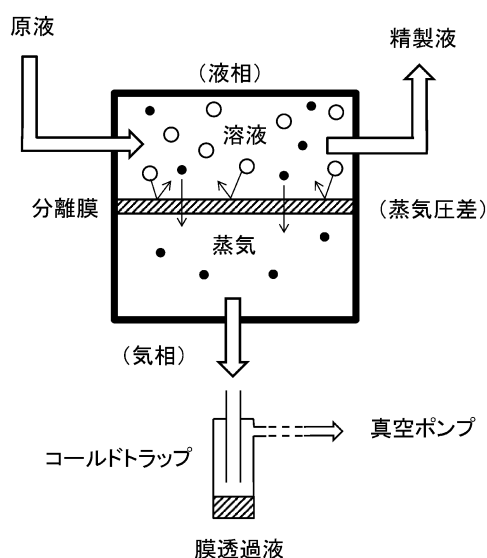


図 8-b パーバレーション法の概念図
(国眼，1999)

討されてきたが³²⁾，乳製品製造への利用も検討されている。

Hausmann ら³³⁾は全乳，脱脂乳，ホエイ溶液，乳糖溶液を PTFE (四フッ化エチレン樹脂) の膜を用いた直接接触型膜蒸留法により，原液温度 54 °C，冷却水 5 °C の条件で各液を濃縮した。全乳においては脂肪によるファウリング，脱脂乳では原液の固形分濃度に依存したファウリング，ホエイ溶液では運転時間に依存するファウリング，乳糖溶液では冷却水膜表面における乳糖結晶の析出によるファウリングが発生した。乳糖溶液のみ固形分 30% まで

安定した透過流束を保って濃縮出来たが、その他の溶液ではファウリングによる透過流束の低下が著しかったため、今後の更なる研究が必要としている。今後もこのような従来とは異なる原理による膜の利用についても注目していく必要があると思われる。

10. おわりに

乳製品製造における膜分離技術の利用は今後ますます重要になっていくものと考えられる。本稿では触れなかったが、乳製品製造工場における排水処理や、水の再利用などへも膜分離技術がどんどん導入されている。乳は多成分が様々な存在形態を取っているため、膜分離技術との相性が良いという一面がある一方、ファウリングを起こしやすいという二面性を有しているため、膜分離技術の乳製品製造への応用は困難な点がいくつもある。今後、膜分離技術の能力を最大限に引き出すために、我々乳業メーカーは標準的な既製の膜分離装置を利用するだけでなく、膜メーカー、エンジニアリング会社などと協働してより適切なシステムを作り上げていくなどのアプローチも重要になってくると考えられる。

引用文献

- 1) Daufin, G., J. P. Escudier, H. Carrere, S. Berot, L. Fillaudeau, and M. Decloux., *Food Bioprod. Process.*, **79**, 89-102 (2001)
- 2) 富澤 章, 膜分離, 上野川修一・他編, ミルクの事典, 朝倉書店(東京), 305-314 (2009)
- 3) 中西一弘・田中孝明・崎山高明, 膜 (MEMBRANE), **21**, 86-94 (1996)
- 4) Kumar, P., N. Sharma, R. Ranjan, S. Kumar, Z. F. Bhat, and D. K. Jeong, *Asian-Australas. J. Anim. Sci.*, **26**, 1347-1358 (2013)
- 5) 福渡康夫・田村吉隆・溝田輝彦・富田 守・小此木成夫・松本耕一・中島 篤・佐藤幾郎・稲垣孝二, 日畜会報, **58**, 927-936 (1987)
- 6) Marella, C., K. Muthukumarappan and L. E. Metzger, *J. Food Process Technol.*, **4**: 9 Open Access (2013)
- 7) 吉岡孝一郎, *MRC News*, **49**, 15-16 (2013)
- 8) 渡辺敦夫・安藤秀喜・羽田知由・田村 肇・片岡龍磨, 日本食品工学会誌, **7**, 75-83 (2006)
- 9) 伊藤光太郎, 遠心分離, 上野川修一・他編, ミルクの事典, 朝倉書店(東京), pp299-302 (2009)
- 10) 重松明典, 膜 (MEMBRANE), **29**, 328-332 (2004)
- 11) Trung Le, T., A. D. Cabaltica and V. M. Bui, *J. Food Res. Technol.*, **2**, 01-14 (2014)
- 12) Maubois J.-L., *Bull. Int. Dairy Fed.*, **320**, 37-40 (1997)
- 13) Beckman, S. L., J. Zulewska and M. Newbold, *J. Dairy Sci.*, **93**, 4506-4517 (2010)
- 14) Zulewska, J., M. Newbold and D. M. Barbano, *J. Dairy Sci.*, **92**, 1361-1377 (2009)
- 15) Gougedranche, H., J. Fauquant and J.-L. Maubois, *Lait*, **80**, 93-98 (2000)
- 16) Adams MC, EE. Hurt and DM. Barbano, *J. Dairy Sci.*, **98**, 7527-7543 (2015)
- 17) Adams MC and DM. Barbano, *J. Dairy Sci.*, **99**, 167-82 (2016)
- 18) Baer, D. J., K. S. Stote, D. R. Paul, G. K. Harris, W. V. Rumpler, and B. A. Clevidence, *J. Nutr.*, **141**, 1489-1494 (2011)
- 19) 森 博康・丹羽正人, 栄養学雑誌, **72**, 12-20 (2014)
- 20) Nakamura, T., H. Sado and Y. Syukunobe, 日本食品工業学会誌, **39**, 113-116 (1992)
- 21) Okawa, T., M. Shimada, Y. Ushida, N. Seki, N. Watai, M. Ohnishi, Y. Tamura and A. Ito, *Int. J. Dairy Tech.*, **68**, 478-485 (2015)
- 22) 重松明典, *MRC News*, **36**, 136-141 (2006)
- 23) 松井洋明・溝田泰達・住 正宏・池田三知男・岩附慧二, 日本食品科学工学会誌, **53**, 644-650 (2006)
- 24) 小松恵徳・中岡明美・大森敏弘・田口智康・

- 玉井 茂・豊田 活, 日本食品科学工学会誌, **56**, 490-494 (2009)
- 25) 関 信夫・木下貴絵・齋藤仁志・越智 浩・岩附慧二・大川禎一郎・大西正俊・田村吉隆・伊東 章, 化学工学論文集, **38**, 90-101 (2012)
- 26) 大川禎一郎・牛田吉彦・島田昌幸・関 信夫・渡井直樹・金原彦克・北川重文・大西正俊・豊田素典・田村吉隆・伊東 章, 化学工学論文集, **40**, 382-395 (2014)
- 27) 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**, 457-462 (1997)
- 28) 鍋谷浩志, FFI ジャーナル, **209**, 866-873 (2004)
- 29) Jelenl, P. and O. Tossavainen, *Aust. J. Dairy Technol.*, **58**, 161-165 (2003)
- 30) Tossavainen, O. and J. Sahlstein, US 8, 449, 938 B2 (2013)
- 31) 小此木成夫, 日本食品工業学会誌, **32**, 144-155 (1985)
- 32) 国眼孝雄, 食品分野以外への利用, 大矢晴彦・他編, 食品膜技術—膜技術利用の手引き一, 株式会社光琳 (東京), 576-577 (1999)
- 33) Hausmann, A., P. Sancio, T. Vasiljevic, E. Ponnampalam, N. Quispe-Chavez, M. Weeks and M. Duke, *Membranes* **1**, 48-58 (2011)