

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6121661号
(P6121661)

(45) 発行日 平成29年4月26日 (2017. 4. 26)

(24) 登録日 平成29年4月7日 (2017. 4. 7)

(51) Int. Cl.

F 1

B O 1 D 9/04 (2006. 01)
C 1 2 G 3/02 (2006. 01)
C 1 2 G 3/10 (2006. 01)
A 2 3 L 2/12 (2006. 01)

B O 1 D 9/04
C 1 2 G 3/02 1 1 9 S
C 1 2 G 3/10
A 2 3 L 2/12

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2012-148988 (P2012-148988)
 (22) 出願日 平成24年7月3日 (2012. 7. 3)
 (65) 公開番号 特開2014-8492 (P2014-8492A)
 (43) 公開日 平成26年1月20日 (2014. 1. 20)
 審査請求日 平成27年6月29日 (2015. 6. 29)

(73) 特許権者 591040236
 石川県
 石川県金沢市鞍月 1 丁目 1 番地
 (73) 特許権者 511169999
 石川県公立大学法人
 石川県野々市市末松一丁目 3 〇 8 番地
 (73) 特許権者 592141053
 明和工業株式会社
 石川県金沢市湊三丁目 8 番地 1
 (74) 代理人 100154966
 弁理士 海野 徹
 (72) 発明者 中村 静夫
 石川県金沢市鞍月 2 丁目 1 番地 石川県工
 業試験場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 界面前進凍結濃縮装置及び界面前進凍結濃縮法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

種結晶を配置した容器内の溶液を攪拌する攪拌機構と、
 容器内の溶液を冷媒で冷却する冷却機構と、
 生成した氷結晶を除去して濃縮液を得る氷結晶除去機構とを少なくとも備える界面前進
 凍結濃縮装置において、

氷結晶生成中に溶液の温度を測定し、冷媒温度の時間当たりの低下割合を動的に変化さ
 せながら溶液と冷媒の温度差を 5 以内に調節する温度調節機構を備えることにより、急
 速凍結が生じて溶質が氷結晶内に取り込まれることを抑制することを特徴とする界面前進
 凍結濃縮装置。

【請求項 2】

前記氷結晶生成中に、容器の内面に生成した氷結晶を連続的に掻き取っていく氷結晶掻
 き取り機構を備えることを特徴とする請求項 1 に記載の界面前進凍結濃縮装置。

【請求項 3】

溶液を容器に入れる前に、凍結しない温度範囲内で溶液を冷却しておく予備冷却機構を
 備えることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の界面前進凍結濃縮装置。

【請求項 4】

前記氷結晶除去機構が、濾過により溶液中の氷結晶を除去することを特徴とする請求項
 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の界面前進凍結濃縮装置。

【請求項 5】

溶液内に種結晶を配置する種結晶配置工程と、
容器内の溶液を攪拌する攪拌工程と、
容器内の溶液を冷媒で冷却する冷却工程と、
容器の内面に氷結晶を生成させる氷結晶生成工程と、
溶液中の氷結晶を除去して濃縮液を得る氷結晶除去工程とを少なくとも備える界面前進凍結濃縮法において、

氷結晶生成中に溶液の温度を測定し、冷媒温度の時間当たりの低下割合を動的に変化させながら溶液と冷媒の温度差を5以内に調節する温度調節工程を備えることにより、急速凍結が生じて溶質が氷結晶内に取り込まれることを抑制することを特徴とする界面前進凍結濃縮法。

10

【請求項6】

前記氷結晶生成工程中に、容器の内面に生成した氷結晶を連続的に掻き取っていく氷結晶掻き取り工程を備えることを特徴とする請求項5に記載の界面前進凍結濃縮法。

【請求項7】

前記冷却工程の前に、凍結しない温度範囲内で溶液を冷却しておく予備冷却工程を備えることを特徴とする請求項5又は6に記載の界面前進凍結濃縮法。

【請求項8】

前記氷結晶除去工程において、濾過により溶液中の氷結晶を除去することを特徴とする請求項5～7のいずれか一項に記載の界面前進凍結濃縮法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、日本酒・果汁等の各種溶液を冷却・凍結し、氷結晶を除去することで濃縮液を生成する界面前進凍結濃縮装置及び界面前進凍結濃縮法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、食品や医薬品等の様々な分野で原材料の濃縮液が利用されており、濃縮液の生成方法の一つとして凍結濃縮法が知られている。

凍結濃縮法は蒸発濃縮法や膜濃縮法と比較して、原材料となる溶液の高品質濃縮が可能であり、また、低温濃縮という特徴によって熱的に不安定な溶質の晶析法として優れている。

30

【0003】

凍結濃縮法のうち界面前進凍結濃縮法は、果物等の溶液を容器に入れておき、攪拌しながら容器を冷媒中へ沈めていく。そして、容器下部の冷却面に生成した氷相を成長させる、すなわち未凍結溶液相と氷相との界面を未凍結溶液相側に前進させて1個の氷結晶を作ること、氷結晶の上部に濃縮液を生成するものである。

この方法は1個の大きな氷結晶を生成するため、従来の凍結法（懸濁結晶法）と比較して固液分離が極めて容易でシステムを単純化できるという利点や、溶質（栄養成分やフレーバ成分）の保存性に優れるため、日本酒・果汁等の香味を高めることができるという利点がある。

40

【0004】

しかし、濃縮工程の初期、すなわち核となる氷結晶を生成する際に過冷却が起こることがあり、過冷却により溶質の一部が氷結晶中に取り込まれる結果、溶質の損失が生じて歩留まりが低下するという問題がある。

【0005】

そこで、例えば特許文献1には、容器内部の底面に多数の小穴を設けた前進凍結濃縮法が開示されている。

この方法では、溶液を攪拌しながら容器を冷媒中へ徐々に沈め始めていくことで、まず各小穴内の溶液に温度勾配を生じさせ、各小穴内の最深部に核となる氷結晶を生成させる

50

。そして、この核となる氷結晶を各小穴内で次第に成長させていくことで氷結晶を容器の底面全体に薄膜状に広げ、この氷結晶の上に新たな氷結晶を順次生成していくことで1個の大きな氷結晶を得るものである。

この方法によれば、最初に核となる氷結晶を生成することで、過冷却に至る前の高い温度で氷結晶を生成できるので過冷却の発生をある程度抑制できる。

【0006】

また、例えば特許文献2には、容器の周囲に熱交換器を配置し、濃縮工程で得た氷結晶の表層を加熱して融かすことで、表層に取り込まれた溶質を分離・回収する凍結濃縮装置が開示されている。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平11-216301号公報

【特許文献2】特開2000-334203号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところが、上記各特許文献に開示されたような従来の技術では以下のような問題があった。

すなわち、特許文献1の技術は容器内に氷結晶を1個だけ生成するものであり、氷結晶の生成に時間がかかるため、濃縮液を工業的に大量生産することが困難という問題や、酸化等により品質が劣化するという問題があった。

20

また、氷結晶の生成時間を早めるべく冷媒の温度を低くすると過冷却が発生し易くなるという問題がある。

【0009】

また、特許文献2の技術は溶質が氷結晶の表層に取り込まれた後でこれを加熱により回収する仕組みであり、過冷却を積極的に防止できないという問題がある。

【0010】

本発明はこのような問題に鑑み、過冷却を防止し、濃縮時間を短縮することで濃縮液の歩留まりを高めると共に品質劣化を抑えることができる界面前進凍結濃縮装置及び界面前進凍結濃縮方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の界面前進凍結濃縮装置は、種結晶を配置した容器内の溶液を攪拌する攪拌機構と、容器内の溶液を冷媒で冷却する冷却機構と、生成した氷結晶を除去して濃縮液を得る氷結晶除去機構とを少なくとも備える界面前進凍結濃縮装置において、氷結晶生成中に溶液の温度を測定し、冷媒温度の時間当たりの低下割合を動的に変化させながら溶液と冷媒の温度差を5 以内に調節する温度調節機構を備えることにより、急速凍結が生じて溶質が氷結晶内に取り込まれることを抑制することを特徴とする。

40

【0012】

また、前記氷結晶生成中に、容器の内面に生成した氷結晶を連続的に掻き取っていく氷結晶掻き取り機構を備えることを特徴とする。

また、溶液を容器に入れる前に、凍結しない温度範囲内で溶液を冷却しておく予備冷却機構を備えることを特徴とする。

また、前記氷結晶除去機構が、濾過により溶液中の氷結晶を除去することを特徴とする。

【0013】

本発明の界面前進凍結濃縮法は、溶液内に種結晶を配置する種結晶配置工程と、容器内の溶液を攪拌する攪拌工程と、容器内の溶液を冷媒で冷却する冷却工程と、容器の内面に

50

氷結晶を生成させる氷結晶生成工程と、溶液中の氷結晶を除去して濃縮液を得る氷結晶除去工程とを少なくとも備える界面前進凍結濃縮法において、氷結晶生成中に溶液の温度を測定し、冷媒温度の時間当たりの低下割合を動的に変化させながら溶液と冷媒の温度差を5以内に調節する温度調節工程を備えることにより、急速凍結が生じて溶質が氷結晶内に取り込まれることを抑制することを特徴とする。

【0014】

また、前記氷結晶生成工程中に、容器の内面に生成した氷結晶を連続的に掻き取っていく氷結晶掻き取り工程を備えることを特徴とする。

また、前記冷却工程の前に、凍結しない温度範囲内で溶液を冷却しておく予備冷却工程を備えることを特徴とする。

また、前記氷結晶除去工程において、濾過により溶液中の氷結晶を除去することを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明の界面前進凍結濃縮装置及び界面前進凍結濃縮法によれば、種結晶を使用すると共に氷結晶生成中に溶液の温度がなだらかに下降するように冷媒の温度を調節することで、過冷却を防止し、また、濃縮時間を短縮できる。したがって、濃縮液の歩留まりを高めると共に品質劣化を抑えることができる。

【0016】

なお、本明細書において「溶液の温度がなだらかに下降するように冷媒の温度を調節する」とは、溶液の温度を測定しながら、過冷却が発生しないように冷媒の温度を調節することで溶液の温度をゆるやかに下げていくことを意味する。

過冷却が発生する温度は溶液の種類や濃度等の種々の条件によって刻一刻変化する。

氷結晶の生成中は氷相に取り込まれなかった溶質が溶液側に移動し、溶液の濃度が時間経過につれて次第に高まっていくため、過冷却が発生する温度も時間経過につれて変化している。また、溶液の凝固温度は濃度が高くなるほど低下する。

【0017】

本発明では、氷結晶の生成中に溶液の温度を測定し、単位時間当たりの溶液温度の低下割合が急激に高くなる等の過冷却の兆候を検知あるいは予測した場合には冷媒の温度を僅かに上昇させるなど、冷媒温度の時間当たりの低下割合を動的に変化させることで、結果的に溶液の温度がなだらかに下降するように調節する。これにより過冷却を防止しながら氷結晶の生成時間を早めて濃縮時間を短縮できる。

このように、過冷却が発生しないように冷媒の温度を調節しながら溶液の温度をゆるやかに下げていくと、溶液温度と冷媒温度はその差がほぼ一定のまま下降していくことになるが、本発明は両者の温度差を一定にするべく冷媒の温度を調節しているのではなく、あくまで過冷却が発生しないように冷媒温度を動的に変化させていく点に特徴を有する。

【0018】

また、氷結晶の生成に関しては、容器の下部にただ一個の氷結晶を生成することにしてもよいし、あるいは容器の内面に生成した氷結晶を連続的に掻き取ることにしてもよい。

氷結晶を連続的に掻き取る場合には、掻き取られた粒状の氷結晶は溶液中に浮遊した状態で成長していくので、ただ一個の氷結晶を生成する場合と比較して、氷結晶の溶液との接触面積が大きくなるので、氷結晶の生成速度が速くなり、濃縮工程に要する時間を更に短縮できる。

【0019】

また、溶液を攪拌することにより、氷結晶の周囲に存在している濃度が高い溶液を氷結晶の周囲から排除する、すなわち氷結晶の周囲の溶液濃度を下げて浸透圧が低い状態になるので、溶質が氷結晶内に取り込まれることを抑制できる。

また、溶液を容器に入れる前に、溶液を凍結しない温度範囲内で予備冷却しておくことで、予備冷却を行わない場合と比較して濃縮工程を効率化できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】界面前進凍結濃縮装置の構成を示す概略図

【図 2】界面前進凍結濃縮装置の構成を示す概略図

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

〔第 1 の実施の形態〕

本発明の界面前進凍結濃縮装置 1 0 の第 1 の実施の形態について説明する。

図 1 及び図 2 に示すように、界面前進凍結濃縮装置 1 0 は、容器 2 0、攪拌機構 3 0、冷却機構 4 0、予備冷却機構 5 0、氷結晶掻き取り機構 6 0、温度調節機構 7 0、氷結晶除去機構 8 0 から概略構成される。

10

容器 2 0 は上部が開口した有底形状であり、内部に溶液 1 が入れられている。溶液 1 の種類は限定されるものではないが、例えば酒や果汁等の水溶液を使用できる。本実施の形態では日本酒を用いるものとする。

【 0 0 2 2 】

酒としては、醸造酒（例えば日本酒（原酒及び加水調整したものを含む）、ビール、ワイン、シードル等）、蒸留酒（米焼酎、ウイスキー、ブランデー、芋焼酎、ラム）、混成酒（合成清酒、みりん、甘味果実酒、リキュール類、雑酒、発泡酒、フルーツビール等）が挙げられる。

水溶液としては、果汁、コーヒー（焙煎コーヒー豆の水抽出液）、茶（各種茶葉の水抽出液）、牛乳、だし汁等が挙げられる。茶葉は単独で用いてもよく、複数種類の茶葉を組合せてもよい。牛乳は殺菌乳や加工乳等が挙げられる。だし汁は昆布だし、かつおだし、ブイヨン、うまみ抽出エキス、和風だし、洋風だし、中華だし等が挙げられる。なお、これら水溶液中には水に不溶な成分が懸濁又は分散されていてもよい。また、水溶液はそのまま凍結濃縮してもよく、あるいは水に不溶な成分を濾過した後に凍結濃縮してもよい。

20

果汁としては、レモン果汁、オレンジ果汁、りんご果汁等の一般的な果実果汁が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

容器 2 0 の材質は特に限定されるものではないが、熱伝導性が高い材料を用いるのが好ましく、例えばステンレスやガラスを用いることができる。

30

容器 2 0 の形状も特に限定されるものではないが、外部の冷媒 4 2 の熱を溶液 1 に効率よく伝えることができる形状が好ましく、例えば全長に対して径が小さい筒型形状が挙げられる。また、後述する氷結晶掻き取り機構 6 0 で容器 2 0 内面に生成した氷結晶 3（図 2 参照）を掻き取ることを考慮すると円筒形状が好ましい。

【 0 0 2 4 】

容器 2 0 内の下部には種結晶 2 を配置する。

種結晶 2 は溶液 1 の過冷却を防止して結晶化を促進するためのものであり、本実施の形態では種氷を用いるものとするが、氷核タンパクなどを用いてもよい。

種結晶 2 を配置することで過冷却の発生を防止でき、氷結晶 3 への溶質の付着量（取り込み量）を抑制できる。溶液 1 が日本酒の場合には溶質としてのアルコールが氷結晶 3 へ付着する量を抑制できるので、溶液 1 中のアルコール濃度を高めることができる。

40

【 0 0 2 5 】

攪拌機構 3 0 は容器 2 0 内の溶液 1 を攪拌するためのものであり、本実施の形態では回転軸 3 1 の周囲に螺旋状の羽根を有するリボンスクリュー 3 2（スクリューコンペア）を、回転型モータ（図示略）で回転軸 3 1 回りに回転させる構成になっている。回転型モータの回転速度や回転時間はコントローラ（図示略）で調節できるようになっている。

【 0 0 2 6 】

一般的に、冷却中は溶液の濃度が氷結晶の周囲で高くなる。これは、氷結晶の周囲の水が氷結晶に相変化する際に、氷結晶に取り込まれなかった溶質が氷結晶の周囲に残るためである。

50

したがって、溶液 1 を攪拌し、氷結晶 3 の周囲に残る溶質を溶液 1 中に分散させることで、氷結晶 3 の周囲の溶液 1 の濃度を下げて氷結晶 3 の表面の浸透圧を低くすることができるので、氷結晶 3 に取り込まれる溶質の量を抑制できる。また、氷結晶 3 の周囲の溶液の温度が低くなっているため、攪拌して氷結晶 3 の周囲の溶液を溶液全体と混合することで、溶液全体の温度を効率的に低下させることができ、結果として過冷却を防止しながら濃縮時間を短縮できる。

攪拌の条件については羽根の配置間隔、羽根の形状、容器 20 の形状等にもよるが 100 rpm 以上が望ましく、より好ましくは 500 rpm 以上である。

なお、本実施の形態においては攪拌機構 30 が後述する氷結晶掻き取り機構 60 も兼ねる。

10

【0027】

冷却機構 40 は、容器 20 内の溶液 1 を冷却するためのものであり、冷媒タンク 41、冷媒 42、冷却パイプ 43、冷却装置本体 44 等から概略構成される。

冷媒タンク 41 は上部が開口した有底の箱状であり、その内部は冷媒 42 で満たされている。冷媒 42 としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ナイブラインなど周知のものを使用できる。

【0028】

冷却パイプ 43 は冷媒タンク 41 の内面に張り巡らされており、その両端は冷却装置本体 44 に連結されている。

冷却装置本体 44 としては、例えばブラストチラー等の冷風による急冷装置等、周知のものを用いることができる。

20

冷却装置本体 44 から送られる冷風が冷却パイプ 43 内を通過することにより、冷媒 42 及び容器 20 が冷却され、容器 20 の内面に氷結晶 3 を生成する仕組みになっている。

なお、氷結晶 3 の生成速度に関して、速度が速すぎると溶質成分の氷結晶側への取り込み量が増加するため好ましくなく、遅すぎると回収率の点から好ましくない。

【0029】

予備冷却機構 50 は、溶液 1 を容器 20 に入れる前に、予備冷却用容器 51 内で溶液 1 を凍結しない温度範囲内で冷却しておくためのものであり、予備冷却用容器 51、予備冷却用冷媒タンク 52、予備冷却用冷媒 53、予備冷却用冷却パイプ 54、冷却装置本体 55（冷却装置本体 44 と兼用する）等から概略構成される。

30

冷却方法は上記冷却機構 40 と同様であり、冷却装置本体 55 から送られる冷風が予備冷却用冷却パイプ 54 内を通過することにより、予備冷却用冷媒 53 及び予備冷却用容器 51 が冷却される。予備冷却用冷媒 53 の温度は溶液 1 が凍結しない温度に設定されており、例えば溶液 1 が日本酒の場合には -5 ～ -8 程度に保たれている。

【0030】

氷結晶掻き取り機構 60 は、氷結晶生成中に容器 20 の内面に生成する氷結晶 3 を連続的に掻き取っていくためのものであり、本実施の形態では上述の通り攪拌機構 30 も兼ねている。

すなわち、氷結晶掻き取り機構 60 はリボンスクリュー 61 を備えており、回転軸を回転型モータ（図示略）で回転させることにより、螺旋状の羽根で容器 20 の内面に生成された氷結晶 3 を掻き取る仕組みになっている。

40

氷結晶 3 はリボンスクリュー 61 で掻き取られることで溶液 1 中に浮遊しながら粒状に成長していく。

【0031】

温度調節機構 70 は、氷結晶生成中に溶液 1 の温度がなだらかに下降するように冷媒 42 の温度を調節するためのものであり、溶液用温度センサー 71、冷媒用温度センサー 72 及び制御装置 73 から概略構成される。

溶液用温度センサー 71 は溶液 1 の温度を測定するべく容器 20 内に配置されており、冷媒用温度センサー 72 は冷媒 42 の温度を測定するべく冷媒タンク 41 内に配置されている。

50

制御装置 7 3 は溶液用温度センサー 7 1 及び冷媒用温度センサー 7 2 から出力される溶液 1 及び冷媒 4 2 の温度情報を受信し、氷結晶生成中に溶液 1 の温度がなだらかに下降するように冷却装置本体 4 4 の駆動を制御し、冷媒 4 2 の温度低下速度を調節する。

溶液 1 は濃縮されて濃度が高くなるほど凝固温度が下がるため、氷結晶 3 を効率よく生成するには冷媒 4 2 の温度を下げていく必要があるが、この際に、溶液 1 の温度がなだらかに下降するように冷媒 4 2 の温度を動的に調節することで、過冷却を防止でき、溶液 1 を所望の濃度に調節することができ、更に氷結晶 3 への溶質の吸着量を抑えることができる。

【 0 0 3 2 】

氷結晶除去機構 8 0 は、生成した氷結晶 3 を除去して濃縮液 4 (図 2 参照) を得るためのものであり、本実施の形態では図 2 に示すように濾材 8 1 及び濾過容器 8 2 による濾過器 8 3 で構成されている。濾過以外にも遠心分離法、圧搾分離法などを用いることができる。

10

容器 2 0 内での凍結濃縮作業が終了したあと、容器 2 0 内の溶液 1 を濾過器 8 3 に投入することで、氷結晶 3 は濾材 8 1 によって除去され、濾材 8 1 を通過した濃縮液 4 のみを得る仕組みになっている。

【 0 0 3 3 】

濃縮液 4 は溶液 1 中の水分の一部を氷結晶 3 として取り除いたものであり、溶液 1 の種類によって、果実ジュース、コーヒー、茶、牛乳、だし汁等の飲食品を製造する目的で利用できる。濃縮液 4 は、多量の水分を含む溶液 1 をそのまま輸送したり保管したりする場合と比較して輸送コストや保管コストの低減を図れるという利点があり、主にその目的のために調製されるが、そのまま他の飲食品等に添加して用いることもできる。

20

また、溶液 1 が日本酒の場合には、濃縮により溶質としての糖分が濃縮液 4 中に残るため、日本酒度を小さくする (甘口にする) ことができる。

【 0 0 3 4 】

なお、上記実施の形態においては、界面前進凍結濃縮装置 1 0 が予備冷却機構 5 0 を備えるものとしたが、予備冷却機構 5 0 を備えずに、冷却機構 4 0 及び容器 2 0 を用いて溶液 1 を予備冷却することにしてもよい。

また、冷却機構 4 0 を複数用意しておけば、冷却工程を複数の冷却機構 4 0 で同時並行で行うことができるので、濃縮作業を効率化できる。

30

また、攪拌機構 3 0 が氷結晶掻き取り機構 6 0 も兼ねるものとしたが、攪拌機構 3 0 と氷結晶掻き取り機構 6 0 を別体に設けてもよい。

【 0 0 3 5 】

次に、本発明の界面前進凍結濃縮法について説明する。

まず、冷媒タンク 4 1 には冷媒 4 2 を満たしておき、容器 2 0 には溶液 1 を入れると共に種結晶 2 を配置しておく (種結晶配置工程) 。

そして、溶液 1 及び冷媒 4 2 の温度測定を開始すると共に溶液 1 の攪拌を開始する (攪拌工程及び冷却工程) 。

また、可能であれば溶液 1 の濃度測定も行っておくのが好ましい。

なお、開始時の溶液 1 の温度が - 5 程度、冷媒 4 2 の温度が - 1 0 程度になるように予備冷却しておくのが好ましい。

40

【 0 0 3 6 】

冷却中の溶液 1 の温度は凝固点以下であればよいが、0 ~ - 4 0 の範囲が望ましく、より好ましくは - 1 0 ~ - 3 0 である。冷却温度が上記の範囲未満の場合は必要以上に冷却することとなり、電力消費量が大きくなってしまう。一方、上記の範囲を超える場合は上述した溶液 1 の凝固点降下の影響で水分の凍結が不十分になる可能性がある。

冷却中は溶液 1 の温度がなだらかに下降するように冷媒 4 2 の温度を調節する必要がある (温度調節工程) 。

【 0 0 3 7 】

所定時間が経過すると、容器 2 0 の内面に溶液 1 中の水分の層状晶析が行われ、氷結晶

50

3 が生成される（氷結晶生成工程）。

氷結晶生成中は、溶液 1 を攪拌しているため、固液界面において氷結晶 3 の周囲の溶液 1 に含まれる溶質が氷結晶 3 に取り込まれることなく、十分な物質移動が行われる。

また、容器 20 の内面に生成した氷結晶 3 は連続的に掻き取ることで（氷結晶掻き取り工程）、氷結晶 3 を溶液 1 中に浮遊させながら成長させていく。

そして、所定時間が経過した時点で冷却を終了し、溶液 1 中の氷結晶 3 を濾過等により除去することで濃縮液 4 を得る（氷結晶除去工程）。

なお、溶液 1 の濃度測定を行っている場合には、所定の濃度に達した時点で冷却を終了することにすればよい。

【実施例】

10

【0038】

次に、本発明の界面前進凍結濃縮装置及び界面前進凍結濃縮法の実施例について説明する。

装置構成を表 1 に示す。

【表 1】

冷却装置本体	ブラストチラー	FCS-BC07NA 製造：三洋電機㈱
冷媒タンク	マグネチックスターラー付 低温恒温水槽	PSL-2000 型 製造：東京理化機器㈱
攪拌装置 1	ロータリーエバポレーター	N-1110AN 型 製造：東京理化機器㈱
攪拌装置 2	PRO-MIX	PR-600 型 製造：SHIBATA
アルコール分析器	アルコメイト	AL-2 型 製造：理研計器
日本酒度測定器	振動式密度比重計	DA-500 製造：京都電子工業

20

各実施例（実施例 1 ～ 5）及び比較例（比較例 1 ～ 3）におけるサンプル量、たね氷の有無、冷却開始時の冷媒温度（冷媒開始温度）、冷媒降下温度の設定条件（降下設定温度）、リボンスクリューの回転数を表 2 及び表 3 に示す。

30

【表 2】

実施例 1	サンプル量	400ml
	たね氷	10ml
	冷媒開始温度	-10°C
	降下設定温度	温度差-3.0~-4.0°C
	回転数	600rpm
実施例 2	サンプル量	400ml
	たね氷	10ml
	冷媒開始温度	-10°C
	降下設定温度	温度差-5.0°C
	回転数	600rpm
実施例 3	サンプル量	400ml
	たね氷	10ml
	冷媒開始温度	-10°C
	降下設定温度	温度差-4.5°C
	回転数	600rpm
実施例 4	サンプル量	400ml
	たね氷	5ml
	冷媒開始温度	-10°C
	降下設定温度	温度差-5.0°C
	回転数	600rpm
実施例 5	サンプル量	400ml
	たね氷	5ml
	冷媒開始温度	-10°C
	降下設定温度	温度差-4.5°C
	回転数	600rpm

10

【表 3】

比較例 1	サンプル量	200ml
	たね氷	10ml
	冷媒開始温度	-8°C
	降下設定温度	-1.0°C/30 分
	回転数	160rpm
比較例 2	サンプル量	200ml
	たね氷	5ml
	冷媒開始温度	-15°C一定
	降下設定温度	—
	回転数	160rpm
比較例 3	サンプル量	400ml
	たね氷	—
	冷媒開始温度	-10°C
	降下設定温度	温度差-5.0°C
	回転数	600rpm

30

【0039】

溶液として日本酒の清酒と原酒を使用した。両者のアルコール濃度、日本酒度及び比重を表 4 に示す。

40

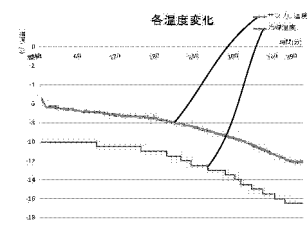
【表 4】

竹葉 能登純米 〈数馬酒造(株)〉	清酒	アルコール濃度	16.10%
		日本酒度	+2.60
		比重	0.990
	原酒（炭素ろ過済）	アルコール濃度	18.75%
		日本酒度	+2.02
		比重	0.996

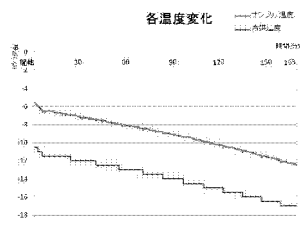
各実施例及び比較例における経過時間と温度変化を示すグラフを表 5 及び表 6 に示す。

10

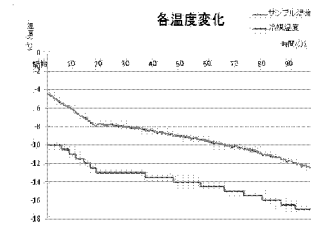
【表 5】



実施例 1

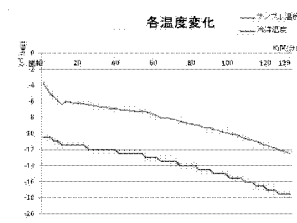


実施例 3

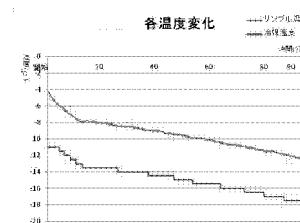


実施例 5

20



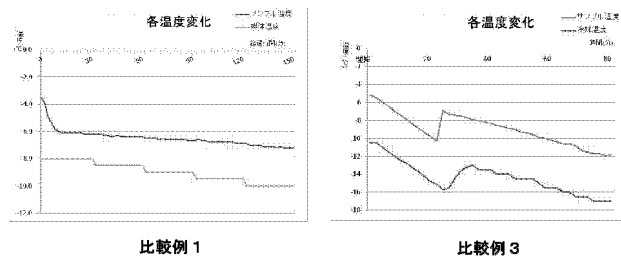
実施例 2



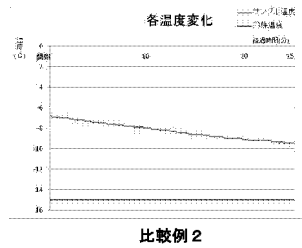
実施例 4

30

【表 6】



10



20

なお、表 5 の実施例 1 のグラフに表しているように、グラフの上の線がサンプル（溶液）温度を示し、下の線が冷媒温度を示している。表 6 も同様である。

【 0 0 4 0 】

結果を表 7 及び表 8 に示す。

【表 7】

実施例 1	質量 (g)	体積 (ml)	アルコール (%)	日本酒度
清酒 (竹葉；能登純米)	396.0	400	16.05	+1.30
濃縮酒	176.2	167	22.70	-0.14
氷 (種氷 10ml 含む)	182.7	182	9.95	+2.75
氷 (種氷 10ml 除く)	172.7	172	10.50	-
シャーベット氷	35.8	32	6.60	+2.60
ロス	11.3	29		
実施例 2	質量 (g)	体積 (ml)	アルコール (%)	日本酒度
清酒 (竹葉；能登純米)	396.0	400	16.05	+1.30
濃縮酒	205.3	200	23.00	-0.43
氷 (種氷 10ml 含む)	34.0	34	8.05	+1.30
シャーベット氷	111.9	114	11.50	+2.60
ロス				
実施例 3	質量 (g)	体積 (ml)	アルコール (%)	日本酒度
清酒 (竹葉；能登純米)	396.0	400	16.05	+1.30
濃縮酒	142.0	142	22.05	-0.29
シャーベット氷 (種氷 10ml 含む)	229.5	230	11.70	+2.46
シャーベット氷 (種氷 10ml 除く)				
ロス	24.5	28		
実施例 4	質量 (g)	体積 (ml)	アルコール (%)	日本酒度
原酒 (竹葉；能登純米) 炭素ろ過済	398.4	400	18.75	+2.02
濃縮酒	215.0	215	24.10	+1.01
シャーベット氷 (種氷 5ml 除く)	172.4	173	11.40	+3.18
ロス	11.0	12		
実施例 5	質量 (g)	体積 (ml)	アルコール (%)	日本酒度
原酒 (竹葉；能登純米) 炭素ろ過済	398.4	400	18.75	+2.02
濃縮酒	220.1	220	23.00	+1.01
シャーベット氷 (種氷 5ml 含む)	167.3	164	10.50	+3.33
シャーベット氷 (種氷 5ml 除く)	162.3	159	10.80	-
ロス	16.0	21		

10

20

30

40

【表 8】

比較例 1	質量 (g)	体積 (ml)	アルコール (%)	日本酒度
清酒 (竹葉 ; 能登純米)	197.6	200	16.10	+2.60
濃縮酒	132.4	127	17.50	-
氷 (種氷 10ml 除く)	61.8	62	12.40	-
ロス	3.4	12		

比較例 2	質量 (g)	体積 (ml)	アルコール (%)	日本酒度
清酒 (竹葉 ; 能登純米)	197.6	200	16.10	+2.60
濃縮酒	89.4	90	17.85	-
氷 (種氷 5ml 除く)	99.4	101	14.70	-
ロス	8.8	9		

比較例 3	質量 (g)	体積 (ml)	アルコール (%)	日本酒度
清酒 (竹葉 ; 能登純米)	396.0	400	16.05	+1.30
濃縮酒	180.1	180	23.35	-0.14
シャーベット氷 (種氷 5ml 除く)	204.0	205	8.75	+2.47
ロス	11.9	15		

【 0 0 4 1 】

[実施例 1]

溶液として清酒を使用し、攪拌機構として攪拌装置 2 (表 1 参照) を使用した。

冷媒と溶液の温度差を管理し、徐々に冷媒の温度を下げていき、目標アルコール濃度に達した時点で試験終了とした。

温度差 - 3 で開始したものの、温度が一向に低下しなかったため温度差を - 4 に変更した。

比較例 1 よりも回転数を上げたことで氷結晶へのアルコール吸着が低下した。これは攪拌によって氷相面の浸透圧が下げられ、氷の吸着が抑制されたためと考えられる。また、アルコール濃縮率も非常に大きくなった。しかし、温度差 - 3 ~ - 4 では濃縮時間が 6 時間半以上かかってしまい、作業効率はあまり良くないと言える。

【 0 0 4 2 】

[実施例 2]

溶液として清酒を使用し、攪拌機構として攪拌装置 2 を使用した。

温度差を - 5 に設定したところ、濃縮時間が 2 時間弱と大幅に短縮できた。

濃縮液の回収量は 200ml で、歩留り 50% を到達できた。

これにより攪拌方法と温度差管理が重要であることがわかる。

【 0 0 4 3 】

[実施例 3]

溶液として清酒を使用し、攪拌機構として攪拌装置 2 を使用した。

温度差を - 4.5 に設定した。実施例 2 の温度差 - 5 と比較すると、試験時間は 2 時間 30 分から 2 時間 45 分と長くなったが、氷結晶に吸収されるアルコール濃度が低い。しかし、歩留りを比較するとどちらも大差はないことから、- 5 の場合でも試験終了後の吸引方法により吸着したアルコールを回収できる可能性がある。

【 0 0 4 4 】

[実施例 4]

溶液として、加水率の大きい清酒から原酒に変更した。

アルコール濃度の高い原酒にすると、目標までの濃度差が小さくなるため濃縮時間は大幅に短縮可能となった。歩留まりも約 50% で清酒の結果とほぼ変わらない。しかし、急速に氷を形成させるため、氷結晶へのアルコール吸着は多くなるようである。

【 0 0 4 5 】

〔実施例 5〕

溶液として原酒を使用した。

実施例 4 の結果を経て、温度差を 4.5 に設定したところ、測定時間や歩留まりはほぼかわらなかった。

温度差を 4.5 にしたことによって氷へのアルコール吸着は少し抑えられた。氷へのアルコール吸着はまだ高いようであるが、実施例 1 の結果からもわかるように、温度差 3~4 では溶液温度が下がりにくいため、4.5~5.0 の間の方が好ましい。

【0046】

〔比較例 1〕

攪拌機構として攪拌装置 1 を使用した。

10

日本酒のアルコール濃度が高くなるほど凝固温度が低くなり、冷媒の温度を -8 の一定にした場合には溶液の温度がほとんど下がらなくなるため、回転数を約 160rpm に設定し、時間ごとに冷媒の温度を下げていき、濃縮していった。

また、底面に作った種氷を成長させ、単一氷結晶を作り、固液分離した。

数値的にはほとんど濃縮されていないことがわかる。また、氷へのアルコール吸着も 12% と非常に高く、この方法では濃縮効率が非常に悪いことがわかる。

【0047】

〔比較例 2〕

攪拌機構として攪拌装置 1 を使用した。

冷媒の温度を -15 に一定とした。

20

底面に作った種氷を成長させ、単一氷結晶を作り固液分離させる目的だったが、10 分経たないうちにシャーベット状の氷が形成された。アルコール濃度は上がったものの氷結晶への吸着が非常に高いことが分かる。これは、急速凍結が生じ、短時間で一気に冷やされたためと考えられる。

この方法では、より短時間でアルコールを濃縮することが可能であるが、一方でロスも多く非効率的である。

【0048】

〔比較例 3〕

攪拌機構として攪拌装置 2 を使用した。

容器内に種氷を配置しなかったため、溶液の温度が急激に低下し冷媒との温度差 5 を保持するのが困難となった。

30

溶液温度が -10 付近ではほぼシャーベット状となってしまう、濃縮液が回収できない状態になった。おそらく過冷却により急速凍結が生じたためと考えられる。グラフを見ると、溶液温度 -10 付近で温度が急激に上昇しており、急速凍結によって凝固熱が発生したことが分かる。

氷結晶部分へのアルコール吸着も 11.7% と非常に多く、収率も悪い。氷の核となる種氷は必要であることが再確認された。

【0049】

〔考察〕

〔固液分離方法の改良〕

40

比較例 1 及び 2 は底面に作った種氷を成長させ、単一氷結晶を作り固液分離させる方法であった。しかし、各実施例のように種氷に付着した氷結晶をリボンスクリューであてかき取り、溶液中に粒状の氷結晶を成長させる手法によって短時間かつ歩留まり良く濃縮できることが分かった。また、短時間での実施により日本酒の品質劣化も防ぐことが可能となる。

【0050】

〔種氷の必要性〕

比較例 3 からわかるように、凍結濃縮法には固体の核となる種氷が必要不可欠である。種氷がない場合、溶液内が一気に冷却され急速凍結を生じ溶液全体がシャーベット状に固まってしまう。これによって液体の収率がほとんどなくなり、急速に冷却されたことで氷

50

へのアルコール吸着率も増加する。

【 0 0 5 1 】

[攪拌による浸透圧の低下]

界面前進凍結濃縮では、氷へのアルコール吸着によって歩留まりの低下が懸念される。そのため、高速回転のリボンスクリューで溶液内を攪拌し、浮遊する氷表面の浸透圧を下げることで氷結晶へのアルコール吸着を抑制できることが分かった。

また、高速回転によって溶液内全体が均等に混ざり、より短時間で濃縮できることも分かった。

【 0 0 5 2 】

[溶液と冷媒の温度管理]

溶液は濃縮され濃度が高くなるほど凝固温度が下がるため、冷却温度を下げていく必要がある。各実施例では溶液と冷媒の温度をそれぞれ管理し、溶液の温度がなだらかに下降するように冷却していくことで、ある程度狙ったアルコール濃度に濃縮できることが分かった。

また、溶液と冷媒の温度差を狭めることで、氷結晶へのアルコール吸着がより抑えられることもわかった。今回の試験ではガラス製の容器を使用したため温度幅は4.5～5.0 の間が理想となった。

【 0 0 5 3 】

[原酒を濃縮することで効率化を図る]

清酒（水で薄めたもの）を再度濃縮するよりも、原酒を濃縮する方が短時間で濃縮することが可能となり、効率が良いことが分かった。また、歩留まりもほとんど変わらず、原酒を濃縮する方がより所望のアルコール濃度に濃縮できることが分かった。

なお、濃縮によって日本酒度は小さくなる（甘口になる）ことが分かる。

また、今回は溶液として日本酒を用いたが、果汁等の水溶液でもほぼ同様の効果を得られることが推測できる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 4 】

本発明は、過冷却を防止し、濃縮時間を短縮することで濃縮液の歩留まりを高めると共に品質劣化を抑えることができる界面前進凍結濃縮装置及び界面前進凍結濃縮方法に関するものであり、産業上の利用可能性を有する。

【 符号の説明 】

【 0 0 5 5 】

- 1 溶液
- 3 氷結晶
- 4 濃縮液
- 1 0 界面前進凍結濃縮装置
- 2 0 容器
- 3 0 攪拌機構
- 4 0 冷却機構
- 5 0 予備冷却機構
- 6 0 氷結晶掻き取り機構
- 7 0 温度調節機構
- 8 0 氷結晶除去機構

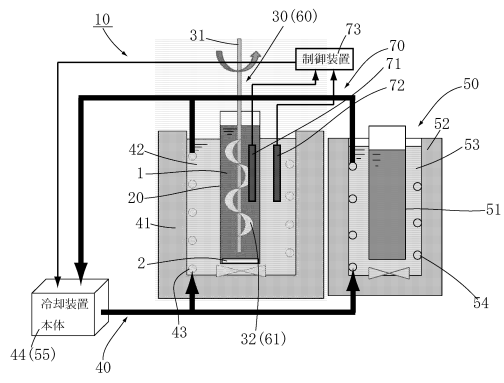
10

20

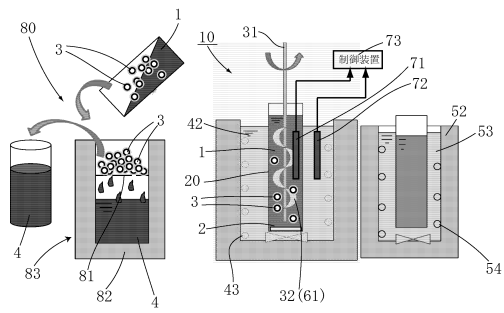
30

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 松田 章
石川県金沢市鞍月2丁目1番地 石川県工業試験場内
- (72)発明者 宮脇 長人
石川県野々市市末松1丁目308番地 石川県公立大学法人内
- (72)発明者 北野 滋
石川県金沢市湊3丁目8番1号 明和工業株式会社湊生産技術本部内
- (72)発明者 木村 修二
石川県金沢市湊3丁目8番1号 明和工業株式会社湊生産技術本部内
- (72)発明者 松原 肇
石川県金沢市湊3丁目8番1号 明和工業株式会社湊生産技術本部内
- (72)発明者 田上 綾那
石川県金沢市湊3丁目8番1号 明和工業株式会社湊生産技術本部内
- (72)発明者 松本 武雄
石川県白山市上二口町126番地 株式会社進弘電機内

審査官 團野 克也

- (56)参考文献 特開平09-271602(JP,A)
特開2000-334203(JP,A)
特開2003-265150(JP,A)
特開平11-028455(JP,A)
特開2005-081215(JP,A)
特公昭51-014585(JP,B1)
下山田真 ほか, "凍結濃縮系における溶液と冷媒の温度差制御による大粒径氷晶の調整", 日本食品化学工学会誌, 日本, 1997年, Vol.44, No.1, pp.59-61

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC B01D 9/00 - 9/04
C12G 1/00 - 3/10
DB等 JSTPlus/JST7580(JDreamIII)
DWPI(Thomson Innovation)