

# 清酒の濃縮に関する研究

## －界面前進凍結濃縮装置の試作と濃縮条件の検討－

松田章\* 井上智実\* 笠森正人\* 中村静夫\*\* 田上綾那\*\*\* 松原肇\*\*\* 北野滋\*\*\* 宮脇長人\*\*\*\*  
矢野俊博\*\*\*\*

界面前進凍結濃縮法は、液状食品を濃縮する上で加熱蒸発法や膜濃縮法と比較して、香りと味を損なうことなく同時に濃縮できる点で優れている。また、従来の凍結濃縮法(懸濁結晶法)と比較しても、小規模化が可能で、処理時間も短く、濃縮液を副産物の氷から容易に分離できる点で優れている。

そこで、本研究では、清酒の差別化、多様化を図ることを目的に、界面前進凍結濃縮法を用いて中小の酒造企業へも導入可能な低コストで短時間かつ少量でも処理可能な装置の開発に向けた小型実験装置の試作を行い、清酒の濃縮の可能性について検討を行った。その結果、試料と冷媒との温度差を一定に保持しながらゆっくり冷却させる方法で、アルコール15%程度の清酒から20%以上の濃縮酒を得ることができることを見出した。

キーワード：清酒，凍結濃縮，界面前進凍結濃縮法

### Study on Concentration of Sake

- Manufacturing of apparatus for experiments based on progressive freeze-concentration and investigation of conditions for concentration -

Akira MATSUDA, Tomomi INOUE, Masato KASAMORI, Shizuo NAKAMURA, Ayana TAGAMI, Hajime MATSUBARA,  
Shigeru KITANO, Osato MIYAWAKI and Toshihiro YANO

Progressive freeze-concentration (PFC) is better than the three other methods for concentration of liquid food: evaporation, reverse osmosis and the conventional freeze concentration (suspension crystallization). This is because PFC can concentrate sake without impairing its flavor. Moreover PFC is superior to suspension crystallization because it is suited to small-scale tests, the processing time is short, and separation from ice is easy. In this study, we manufactured a small apparatus for experiments based on PFC and investigated the possibility of applying the technique of concentrating sake to the discrimination and diversification of the quality of sake, and to acquire knowledge for the development of an apparatus that small and medium-sized sake makers could install. As a result, it was found that sake containing about 15% alcohol could be concentrated over 20% by using the method of cooling the sample slowly while the difference in temperature between the sample and the coolant was kept constant.

Keywords : sake, freeze concentration, progressive freeze-concentration

## 1. 緒 言

果汁等の液状食品は、一般に運搬や貯蔵コストを下げるため濃縮が必要となる。しかし、加熱による濃縮は品質劣化が避けられず、低コストで高品質な濃縮技術が求められている。また、近年、消費者の食生活の変化や嗜好の多様化により、清酒の消費量は昭和50年をピークに減少の一途をたどっている<sup>1)</sup>。そこで本研究では、清酒の差別化、多様化を図る目的で、清酒の濃縮を検討した。液状食品の濃縮方法には表1に示す

表1 液状食品の濃縮方法

	原理	消費エネルギー(cal/g-w)	コスト	品質
蒸発法	気液平衡	540	低	×
膜濃縮法	分子ふるい	~0	中	○
凍結濃縮法				
懸濁結晶法	固液平衡	80	高	◎
界面前進凍結濃縮法	固液平衡	80	低	◎

ように大別して、蒸発法、膜濃縮法、凍結濃縮法の3方法があり<sup>2-4)</sup>、さらに凍結濃縮法には懸濁結晶法と界面前進凍結濃縮法とがある。これら4者で比較すると、蒸発濃縮法は低コストであるが加熱処理によって

\* 化学食品部 \*\* 企画指導部 \*\*\* 明和工業(株)

\*\*\*\* 石川県立大学

品質が低下する。これに対し、懸濁結晶法は低温処理のため品質は高くなるが、装置の大型化に伴いコストが高くなる。また、膜濃縮法は、品質、コストともにこれらの中間であるが、膜のメンテナンスと寿命がコストに大きく影響し、圧力による高濃度濃縮には限界がある<sup>3)</sup>。一方、界面前進凍結濃縮法<sup>2-5)</sup>は、品質を保持しながら簡易に固液分離できる点で優れており、小型化が可能で、低コスト化が期待できる。現在、凍結濃縮装置としては、宮脇らの小型実験装置(処理量：100mL～1L，濃縮時間：8～10時間)，(株)前川製作所製の装置<sup>6)</sup>(処理量：約12L，濃縮時間：2～3時間)などがあるが、濃縮時間が長い、価格が高いなど中小酒造企業が導入するには課題が多い。

そこで本研究では、中小酒造企業へも導入可能な低コストで短時間かつ少量でも処理可能な清酒用凍結濃縮装置の開発に向けた知見を得るため、試験的な装置を試作し、清酒の基本的濃縮条件について検討した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 凍結濃縮装置の試作

図1に試作した凍結濃縮装置の概略図及び外観を示す。冷却部にPSL-2000(東京理化器械(株)社製，冷凍機出力500W×2，冷媒槽容量約8L，冷媒にエタノール使用)，投げ込み式攪拌装置にPRO-MIX PR-600(SHIBATA社製))，試料容器に内容量500mLのガラス製セパラブルフラスコ(φ85mm，平底，平均厚み3.8mm)を用いた。

### 2. 2 濃縮条件の検討

#### 2. 2. 1 分析・測定

濃縮前後のアルコール濃度は簡易アルコール分析器アルコメイト(理研計器(株)社製AL-2)，日本酒度は振動式密度比重計(京都電子工業(株)社製DA-500)を用いて測定した。酸度とアミノ酸度は国税庁所定分析法注解<sup>7)</sup>に基づき分析を行った。有機酸量は、フィルターユニット(日本ミリポア(株)社製Millex 0.45μm)でろ過した試料を有機酸分析計(日本ダイオネクス(株)社製ICS-1500，カラム：日本ダイオネクス(株)社製IonPac ICE-AS6，移動相：0.4mmol/Lヘプタフルオロ酪酸，流速：1.0mL/min，カラム温度：19℃，検出器：電気伝導度)により分析した。

香気成分は、フレーバー評価システム(アジレント・テクノロジー(株)社製Agilent 7890A/5975C，ガス

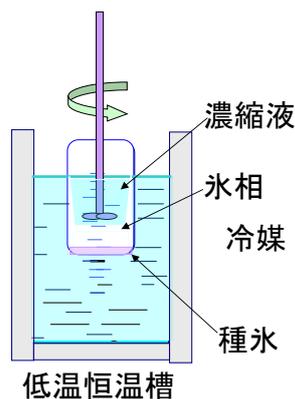


図1 試作した凍結濃縮装置  
(左：概要図，右：外観)

テル(株)社製GERSTEL MPS2/TDU)によるSPME法及びカラムDB-WAX(J&W Scientific) 0.25mmI.D.×30mを用いたヘッドスペースガスクロマトグラフシステム((株)島津製作所社製HSS-4A(GC-17A))を用いて、昇温プログラム(60℃，4分保持，昇温速度10℃/分，最高温度：160℃)で測定した。

#### 2. 2. 2 濃縮条件の検討

濃縮用試料には、主にアルコール度15～16度の市販清酒を用いた。凍結濃縮は宮脇らの方法<sup>2-5)</sup>に準じて、濃縮時間を2～3時間に早めるため試料容器を冷媒槽に浸漬したまま容器底面の種氷を成長させ、攪拌羽根により氷をかき取り、粒状の氷結晶も成長させる方法で冷却条件を検討した。各試験の条件を表2に示す。なお、試験終了の目安は、エタノールの凝固温度曲線から試料温度が-12.6℃の時にアルコール濃度が22%となることから、いずれも試料温度が-12.6℃に達した時点

表2 各種濃縮試験における条件

試験	試料(清酒)量(mL)	種氷(mL)	冷媒開始温度(℃)	試料攪拌速度(rpm)	冷却方法
I	400	なし	-10	600	試料・冷媒間温度差5℃一定
II	200	10	-20	600	冷媒温度-20℃一定
III	400	10	-10	600	試料・冷媒間温度差一定(3℃, 4℃, 4.5℃)
IV	500	10	-10	500	試料・冷媒間温度差2℃一定(改良装置使用)

とした。また、濃縮時間は試料の冷却を開始してから終了するまでの時間とした。

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 濃縮条件の検討

##### 3. 1. 1 種氷の有無と冷却方法

図2は、前述の試験Ⅰで種氷を用いずに試料温度を冷媒温度に温度差5℃で追従させながら手で温度降下を行った場合の温度経過を示す。試料温度は冷媒温度に良く追従しているが、20分以上経過した-10℃付近(矢印)で試料温度が急上昇し、試料はほぼシャーベット状となり、濃縮液が回収できない状態となった。この-10℃付近の急激な温度上昇は、過冷却により急速凍結が生じ、氷生成による凝固熱が発生したためと考えられる。

また、試験Ⅱの条件でも、試験Ⅰと同様に過冷却が生じ、試料はほぼシャーベット状に固まり(全凍結)、濃縮液が得られなかった。

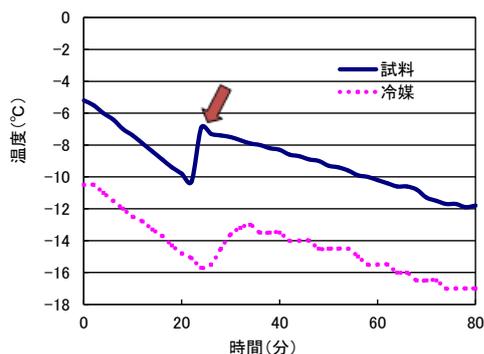


図2 試料と冷媒の温度変化(種氷なし)

##### 3. 1. 2 試料と冷媒間の温度差の検討

図3は、試験Ⅲで種氷を使用し、試料温度が冷媒温度に追従するように試料と冷媒間の温度差を一定(4.5℃)に制御した場合のそれぞれの温度変化を示す。温度差3℃では試料温度が低下せず、4℃では温度低下は進行したが濃縮に6.5時間以上要し、目標とする2~3時間より大幅な処理時間を要し、実用には適さなかった。そこで、温度差を4.5℃としたところ、濃縮時間は2時間45分となり、時間短縮が図れた。表3に本条件における濃縮前後及び副産物の氷の成分値を示す。得られた濃縮液は180mLで、体積で約2.2倍に濃縮され、収率は45%であった。また、アルコールは16.1%から23.4%となり、約1.5倍に高めることができた。日本酒度は+1.3のやや辛口から-0.1のやや甘口へと変化した。

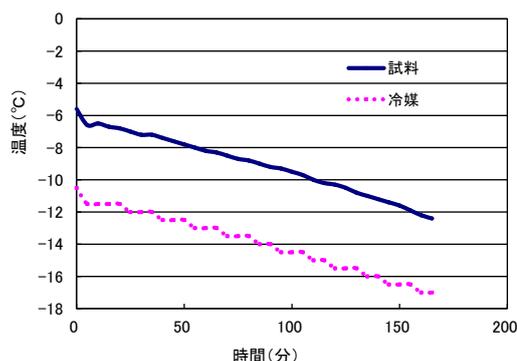


図3 試料温度が冷媒温度に追従するように温度差一定(4.5℃)に制御した場合のそれぞれの温度変化

表3 清酒の濃縮前後の成分値

	体積(mL)	アルコール(%)	日本酒度
清酒(濃縮前)	400	16.1	+1.3
清酒(濃縮後)	180	23.4	-0.1
氷	205	8.8	+2.5

一方、氷は体積で205mL生成し、アルコールが8.8%含まれ、日本酒度+2.5であった。

さらに、温度差5℃でも凍結濃縮試験を行ったが、濃縮率や成分値は4.5℃の場合と同程度であった。

以上のことより、最適な冷却方法は、氷成長の核となる種氷を使用し、試料温度と冷媒温度との差を一定に保持しながら徐々に冷却することであり、本装置の場合の最適な温度差は、4.5~5℃であることを見出した。

##### 3. 1. 3 改良後の装置を用いた濃縮試験

試験Ⅰ~Ⅲの結果を踏まえ、冷媒槽(容量11L)、冷凍機出力1.1kW、温度制御盤(試料・冷媒間の温度差制御可能)を備え、試料温度を自動で降下できるように凍結濃縮装置を改良した。試料容器は熱伝導性を良くするために、内容量1000mLのステンレス製円筒容器(φ85mm、平底、平均厚み1.8mm)とした。この改良装置を用いて凍結濃縮試験(試験Ⅳ)を行った結果、試料温度が冷媒温度に追従する冷媒・試料間の温度差は2℃で、目標アルコール(22%)までの濃縮時間は105分であった。最終的に500mLの清酒から239mLの濃縮液が得られ、体積濃縮率は約2倍であった。また、濃縮前後の一般成分値を表4に示す。アルコールは15.4%から約1.4倍の22.3%に高められた。また、日本酒度はやや辛口の+1.2からやや甘口の-0.1に変化し、酸度、アミノ酸度も1.1から1.6、0.8から1.1にそれぞれ高くな

表4 清酒の濃縮前後の一般成分

	アルコール(%)	日本酒度	酸度(mL)	アミノ酸度(mL)
清酒(濃縮前)	15.4	+ 1.2	1.1	0.8
清酒(濃縮後)	22.3	- 0.1	1.6	1.1
水	8.3	+ 2.6	0.6	0.4

った。一方、氷にもアルコール8.3%、日本酒度+2.6、酸度0.6、アミノ酸度0.4の成分が含まれていた。さらに、温度差3℃でも凍結濃縮試験を行ったが、2℃の場合と同程度であったことから、本装置では2~3℃が最適温度差と考えられる。装置の改良前後で、試料と冷媒の最適温度差が4.5~5℃から2~3℃となった原因としては、冷媒槽の容量(8Lから11L)、試料容器の材質(ガラス製からステンレス製)、厚み(3.8mmから1.8mm)の違いにより熱伝導性が高くなったこと、及び冷凍機出力も500W2台から1.1kW1台に増大したことなどが影響しているものと考えられる。これらの結果から、最適温度差に影響を与える冷媒槽の容量や試料容器の材質、厚み、冷凍機の出力等を考慮した装置設計・製作が重要であることを明らかにした。

表5に濃縮前後の有機酸成分の値を示す。リンゴ酸や乳酸、コハク酸はいずれも濃縮率が1.4~1.5倍で、アルコールの濃縮率とほぼ同程度であった。他成分もそれ以上の濃縮率で、酢酸では7倍と高く、成分による濃縮率に違いが見られた。この理由として酢酸は氷結晶中に捕捉されにくい分子サイズを有しているのではないかと推察された。

表6に濃縮前後の香り成分の値を示す。酢酸イソアミル以外は1.5~2.4倍とアルコールの濃縮率1.4倍以上であった。酢酸イソアミルの濃縮率が低い原因については揮散の他に、用いたヘッドスペース法が濃縮液の分析法として限界があることも考えられる。同じこと

表5 清酒の濃縮前後の有機酸 (mg/L)

	ピルビン酸	クエン酸	リンゴ酸	乳酸	ピログルタミン酸	酢酸	コハク酸	合計
清酒(濃縮前)	N.D.	21	147	213	37	15	178	610
清酒(濃縮後)	N.D.	34	219	322	63	105	258	1002
水	N.D.	19	93	145	26	16	123	422

N.D.:not detected

表6 清酒の濃縮前後の香り成分 (mg/L)

	酢酸エチル	n-プロパノール	イソブタノール	酢酸イソアミル	イソアミルアルコール	カプロン酸エチル
清酒(濃縮前)	54	103	58	0.62	126	N.D.
清酒(濃縮後)	98	248	121	0.78	197	N.D.
水	13	48	33	N.D.	75	N.D.

が濃縮液の他成分についても考えられ、濃縮によって成分による揮散や分析用樹脂への吸着のしやすさに違いが現れ、濃縮率に違いが生じたのではないかと推察された。

#### 4. 結 言

清酒を濃縮することで香味の差別化、多様化を図る目的で、界面前進凍結濃縮装置を試作し、清酒の基本的な濃縮条件の検討を行い、以下の成果を得た。

- (1) 試料・冷媒の温度差を一定に保持しながらゆっくり冷却する方法で、ほぼ目標とするアルコール濃度にまで濃縮できる技術を見出した。
- (2) 本試作装置でアルコール22%以上の濃縮酒が得られ、有機酸成分や香り成分も同時に高めることができ、濃厚な香味で他との差別化を可能とした。

なお、本技術は、梅酒などリキュール類のベースの他、香味には優れているが発酵力の弱い酵母ゆえに、低アルコールに限定されるような清酒のアルコール度数を高めることにも応用が期待される。

#### 参考文献

- 1) 国税庁課税部酒税課(平成24年) : 酒のしおり
- 2) 宮脇長人. 凍結濃縮法の最近の進歩とその応用. 冷凍, 2002, Vol.177,(891), p.31-37
- 3) 宮脇長人. 食品技術講座4, 最新化学工学基礎講座第9回濃縮の基礎. 2008, Vol.83, No.974, p.880-883
- 4) 宮脇長人. 界面前進凍結濃縮—液状食品の新しい高品質濃縮法. FOODS & FOOD INGREDIENTS JOURNAL OF JAPAN. 2009, Vol. 214, No.2, p.125-130
- 5) O.Miyawaki, S. Kato, K. Watanabe: J. Food Eng., 2012, Vol.108, p.377-382
- 6) 松本俊一, 吉浦貴紀. 濃縮ならびに希釈して製造する日本酒およびその製法. 平成15年度茨城県工業技術センター研究報告, No.32.
- 7) 注解編集委員会編 : 第四回改正国税庁所定分析法注解, 日本醸造協会,1993