

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 法によるミセルカゼインの分画や、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

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

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. RO 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2MPa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

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. 膜蒸留法とパーペレーション法

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) やパーペレーション法 (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ペレーション法という。直接接触型膜蒸留法とパーペ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 パーペ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℃，冷却水 5℃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) Gouedranche, 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. Rumppler, 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)