●膜による食品技術のイノベーション

膜性能へのファウリング成分と浸透圧の影響

鍋谷 浩志

農林水産省食品総合研究所食品工学部反応分離工学研究室 ☎ 305 つくば市観音台 2-1-2

Effects of Fouling Layer and Osmotic Pressure on the Performance of Membrane Separation System

Hiroshi Nabetani

Reaction and Separation Engineering Lab., National Food Research Institute, MAFF

2-1-2 Kan-nondai, Tukuba, Ibaraki 305, Japan

In order to estimate the effects of fouling layer and osmotic pressure on the performance of membrane separation system quantitatively, the concentration polarization equation and the membrane transport equation based on nonequilibrium thermodynamics are applied to membrane processes for liquid foods, and new mathematical models are proposed. The efficiency of the membrane processes could be expressed by the new models precisely. By using these models, some membrane processes for food industry are optimized and their feasibility evaluation is described.

Key words : ultrafiltration/nanofiltration/reverse osmosis/food industry

1. はじめに

逆浸透法や限外ろ過法に代表される膜技術の発展にはめざましいものがある。食品産業においても、膜技術は省エネルギー的で、しかも食品成分の劣化の少ない分離・濃縮技術として応用が検討され、実用化の例も少なくない。しかしながら、膜技術のもつポテンシャルの高さからすると、その発展は未だ十分とはいえない。この主たる原因は、液状食品を膜処理した際の膜性能の変化にある。逆浸透膜や限外ろ過膜の性能を定量的に定量的に評価するための基礎的な理論としては、濃度

分極方式¹⁾と不可逆過程の熱力学に基づく膜の輸送方程式²⁾とが古くから用いられてきた。しかしながら、これらの理論は希薄な単一溶質系を対象として検討されてきたものであり、液状食品のような濃厚な多成分溶質系に対して、これらの理論を直接適用して膜性能を評価することはできない。また、液状食品を処理した場合、食品成分が膜にファウリングを起こし、これにより膜性能が変化することもある。このため、液状食品を実際に処理した際の膜性能を定量的に評価することは極めて困難であり、装置の設計、操作条件の設定は試行錯誤に頼らざるを得なかった。ここでは、

Fig. 1 Factors which cause changes in membrane performance³⁾.

Fig. 2 Changes in permeate flux

J_v : volume reduction factor, VRF : rejection for protein, R_{pro} : purity of protein in feed, and concentrations of protein: C_{pro} , sugar: C_{sug} , and non-protein nitrogen: C_{npn} , during the batchwise concentration treatment.

液状食品の膜分離におけるファウリング成分および浸透圧の影響を定量的に評価することにより、膜分離に関する基礎理論を濃厚な多成分溶質系へ適用することを可能とし、さらに、この理論をもとに食品用膜分離システムの設計を試みた結果を紹介する。

2. ファウリング成分の影響に関する解析

中尾は、膜分離におけるファウリング現象をそ

Fig. 3 Values of resistance caused by ovalbumin adsorption on the surface (R_{as}) and in the pores (R_{ap}) of the membranes.

の要因により分類している (Fig. 1³⁾). 逆浸透法の場合、膜近傍における濃度分極により、難溶性物質が膜表面で析出して形成されるスケール層が大きな問題となる。これに対して、限外ろ過法においては、濃度分極により高分子物質の膜表面での濃度が、極度に上昇して形成されるゲル層や溶質と膜材質との相互作用に起因する吸着現象が、膜性能に大きな影響を及ぼす。

ゲル層の影響に関しては、濃度分極式を基礎としたゲル分極モデルを用いた定量的な解析が古くから行われており^{4, 5)}、液状食品へのモデルの適用の例も見られる。一例として、Fig. 2にはホホバ (jojoba) と呼ばれる油糧種子の搾油残渣から抽出したタンパク質を、限外ろ過により回分濃縮した際の透過流束 J_v 、容量減少率 VRF 、およびタンパク質濃度の経時変化を示した⁶⁾。図中の曲線はゲル分極モデルによる計算値を示しているが、実験値と良好に一致していることが分かる。この結果を基にして、ホホバタンパク質の精製・濃縮システムの最適化計算が行われ、工業規模でのプロセスが提案されている。

一方、溶質の吸着に関しては、膜の透水性や分画性能に大きな影響を及ぼすことや、その影響が膜の材質や細孔径により大きく異なることが明らかとなっている^{7, 8)}。Fig. 3には、タンパク質溶液 (卵白アルブミン溶液) への浸漬操作により増大した限外ろ過膜の透過抵抗を、膜表面へのタンパク質の吸着に伴う透過抵抗 R_{as} と膜細孔内部

Fig. 4 Relationship between molecular weight cut-off (MWCO) of PAN membranes and resistances caused by ovalbumin adsorption on the surface (R_{as}) and in the pores (R_{ap}).

Fig. 6 Effect of flow rate on observed rejection (R_{obs}) of Dextran T40.
(Keys are the same as in Fig. 5.)

へのタンパク質の吸着に伴う透過抵抗 R_{ap} とに分けて示した。材質の異なる3種類の膜（ポリオレフィン (PO) 膜、ポリスルホン (PS) 膜およびポリアクリロニトリル (PAN) 膜）について実験を

Fig. 5 Effect of flow rate on observed rejection (R_{obs}) of Dextran T40.

行ったが、 R_{as} 、 R_{ap} ともに PAN 膜において最も大きいことが分かる。また、吸着による透過抵抗は浸漬する溶液の濃度とともに増大することも明らかとなっている。Fig. 4⁸⁾には、吸着による透過抵抗と限外ろ過膜の分画分子量との関係を示した。分画分子量の増大とともに、膜の透水性に及ぼす溶質吸着の影響が減少することが分かる。Fig. 5, Fig. 6⁸⁾には、PO 膜および PAN 膜を用いて Dextran T40 (平均分子量 40,000) を限外ろ過した際の見かけの阻止率 R_{obs} を、卵白アルブミン吸着前、吸着後および表面擦洗後の膜について示した。吸着による透水性の変化の少ない PO 膜については、吸着による阻止性能の変化も小さいことが分かる。一方、PAN 膜については、Dextran T40 に対する阻止性能が卵白アルブミンの吸着により大きく増大すること、また、この増大の一部は表面擦洗により取り除くことができることが明らかとなっている。このように、溶質吸着の膜性能への影響に関しては、ある程度明らかになってきているが、吸着の発生の機構自体が明らかになっていないために、有効な防止策を見いだすには至っていない。最近では、赤外分光法を用いて、膜への吸着に伴うタンパク質の2次構造の変化を解析するとともに、吸着タンパク質のマッピングを行うことにより、タンパク質の膜への吸着の機構を解明しようとする試みも見られる^{9, 10)}。

Fig. 7 Relationship between applied pressure, ΔP , and permeate flux, J_v , for binary solute solution containing sucrose and glucose.

(Lines were obtained by using the osmotic pressure model for binary solute solutions.)

3. 浸透圧の影響に関する解析

逆浸透法においては、膜透過流束や膜の分画性能に、処理溶液の浸透圧が大きな影響を及ぼすことが古くから知られており、濃度分極式と膜の輸送方程式とを基礎とした浸透圧モデルを用いた解析が以前から行われていた。一方、限外ろ過法においては、対象となる溶質が高分子物質であることから、浸透圧の影響は小さいと考えられ、膜性能の解析にはゲル分極モデルが主に用いられてきた^{4, 5)}。しかし、高分子溶液といえども高濃度領域においてはその浸透圧は指数関数的に増大し、限外ろ過における操作圧力に匹敵することが知られてきた¹¹⁾。そこで、タンパク質等の高分子溶液の限外ろ過に対しても、浸透圧モデルが適用されるようになってきた¹²⁾。

従来の浸透圧モデルは、単一溶質系を対象としたものであり、これをそのまま実際の食品に適用することはできない。そこで、浸透圧モデルを複数の溶質成分を含む多成分溶質系に適用できるよう改良することを試みた^{13, 14)}。Fig. 7には、単糖 (glucose) と二糖 (sucrose) とを含む溶液を、

Fig. 8 Changes in feed concentration, C_b , and permease volume, V_p , during batch-wise concentration of a binary solution containing sucrose and glucose.

Lines were calculated with the osmotic pressure model for binary solute solutions.

逆浸透処理した際の透過流束 J_v と操作圧力 ΔP との関係を示した。図中の曲線は2成分溶質系を対象とした浸透圧モデルにより得られた計算値を示すが、実測値（プロット）と良好に一致していることが分かる。回分操作による濃縮過程も、本モデルにより良好に表現できることが明らかになっている (Fig. 8)。また、本モデルは単糖と二糖とを含む二成分溶質系だけではなく、有機酸を加えた3成分溶質系に対しても適用でき、透過流束を良好に推算できることを確認している。

ナノフィルトレーション膜のように、溶質の一部が透過するような膜を用いて溶質同士の分画を行う場合には、単純な浸透圧モデルを用いただけでは、定量的な解析を行うことはできない。そこで、濃度分極式と膜の輸送方程式とに基づく新たな浸透圧モデル（溶質が一部透過する場合の浸透圧モデル）を提案して、単糖と二糖との分離工程への適用を試み、その妥当性を示した¹⁵⁾。

従来の浸透圧モデルやゲル分極モデルでは、限外ろ過膜の種類による透過流束の違いを表現することはできない。これは従来のモデルが、溶質吸着等のファウリング現象の影響を考慮に入っていないことによると考えられる。そこで、溶質の吸着による膜の透水性の低下の影響を考慮した、新たな浸透圧モデル（浸透圧・吸着抵抗モデル）を提案し、限外ろ過における透過流束の推算をより

Fig. 9 Experimental and calculated fluxes for three kinds of membranes. Lines were calculated by the osmotic pressure model.

Fig. 10 Experimental and calculated fluxes for three kinds of membranes. Lines were calculated by the osmotic pressure and adsorption resistance model.

Fig. 11 Principle of a membrane system for highly concentrated fruit juice.

正確なものとするを試みた¹⁶⁾。Fig. 9, Fig. 10 にはそれぞれの従来の浸透圧モデルと浸透圧・吸着抵抗モデルとを用いて得られた透過流速の推算値 (図中の曲線) を, 卵白アルブミン溶液での実測値 (プロット) とともに示した。従来の浸透圧モデルに比較して, 浸透圧・吸着抵抗モデルが, 透過流速の挙動をより正確に表現していることが分かる。

4. 実液系での検証

上述の各モデルの汎用性を確認するため, 実際の食品を用いた検討を行った。

まず, 多成分溶質系での浸透圧モデルに関しては, リンゴ果汁およびミカン果汁を用いた回分濃縮工程への適用を試みた。その結果, 限外ろ過法により清澄化を行った果汁に関しては, 本モデルにより透過流速を良好に推算できることが確認さ

れ, 回分濃縮工程のシミュレーションが可能となった^{14, 17)}。しかしながら, 混濁果汁や酵素清澄化果汁に関しては, 透過流速の正確な推算には至っていない。これは, ペクチン等の高分子物質の影響によるものであり, 新たなモデルの提案が望まれる¹⁸⁾。

一方, 溶質が一部透過する場合の浸透圧モデルを, 多段逆浸透濃縮システム (Fig. 11) に適用し, 清澄化リンゴ果汁の連続高濃度濃縮工程のシミュレーションおよびシステムの最適化も行っている¹⁹⁾。従来の逆浸透法においては, 装置の耐圧が 6~7 MPa 程度であるため, 果汁などは糖濃度 30% 程度にまでしか濃縮できなかった (この濃度で浸透圧と操作圧力とが同等となるため)。これが濃縮限界と呼ばれるもので, 食品産業における膜技術の応用を妨げている最大の問題点である。濃縮限界の問題を解決するために, 従来からの高阻止率逆浸透膜と, 溶質の一部を透過するナノフィルトレーション膜とを組み合わせる用いる Fig. 11 のようなシステムが提案されている。このシステムの原理は glucose 溶液を例とした場合, 次の通りである。まず, 水だけを透過する高阻止率逆浸透膜を用いて予備濃縮を行う。この予備濃縮液を, 次に溶質を適度に透過するナノフィルトレーション膜を備えたステージで処理する。

Fig. 12 Schematic flow diagram of the experimental apparatus.

Table 1 Energy required to remove 1 kg H₂O from glucose solution and concentrate it from 10 wt.% to 45 wt.%. (unit : kJ)

本システム	14.6 (52.1)
蒸発法	
単効用缶	2,300
三重効用缶	700
多重効用缶 + 蒸気圧縮法	460
凍結濃縮法	68.0 (243)

括弧内は、発電効率を 0.4, ポンプあるいは圧縮機の効率を 0.7 とした場合の値

ここでの透過液は溶質をある程度含んでいるために、濃縮液と透過液との浸透圧差が小さくなり、7.0 MPa 程度の操作圧力であっても、浸透圧が 10.2 MPa となる濃度 40% にまで濃縮を行うことができる。溶質を含む透過液に関しては、予備濃縮工程へ返送する。この原理に基づいて製作した装置の構造の概略を Fig. 12 に示した。単純には、流通循環式の逆浸透装置を直列に 3 台接続した構造となっている。第 1 ステージおよび第 2 ステージには高阻止率逆浸透膜を、第 3 ステージにはナノフィルトレーション膜を設置し、第 3 ステージからの透過液は第 1 ステージに返送するようにした。膜は、スパイラル型のものを用い、各ステージでの膜面積は 2.4 m² とした。本装置を用いて連続濃縮試験を行った結果を Fig. 13 に示した。縦軸は各ステージでの供給液濃度、透過流量および第 3 ステージでの見かけの阻止率である。運転開始後 4 時間程度で第 3 ステージの濃度は目標値 (40%) に達し、濃縮液の取り出しを開始することができた。その後は、6 時間以上にわたって、一定の速度で濃縮液を得ることができ、

Fig. 13 Changes in feed concentration in the j -th stage, $C_{b,j}$, permeate Flux from the j -th stage, $J_{v,j}$, and observed rejection at the third stage, $R_{obs,3}$, with time during continuous operation with apple juice (nanofiltration membrane: NTR-7450, concentration of product : 40 wt.%, number of stages ; 3)

安定した状態で連続濃縮処理を行うことができた。そこで次に、溶質が一部透過する場合の浸透圧モデルにより、本装置の性能を理論的に表現することを試みた。Fig. 13 に直線で示した値は、果汁中の成分がすべて glucose であると仮定することにより、ここで提案したモデルを用いて得られる計算値である。計算値と実験値は良好に一致しており、本解析手法によりシステムの性能を良好に表現できることが確認された。本モデルの妥当性が確認できたことから、次に本モデルを用いてシステムの最適化計算を試みた。膜としては、

今回の試験で用いた NTR-7199 と NTR-7450 (いずれも日東電工(株)製) を検討対象とした, これらの膜特性を用いて計算を行った. 設計の条件としては, 溶質がすべて glucose であるとし, 1 時間あたり 1,000 kg の原料果汁を濃度 10 wt.% から 45 wt.% にまで濃縮することとした. また, 操作圧力は 10 MPa とした. 計算の結果, 高阻止率逆浸透膜 (NTR-7199) の面積を 56.0 m², 低阻止率逆浸透膜 (NTR-7450) の面積を 20.5 m² とした場合, 必要な膜面積が最少となった. また, この時の所要動力は 3,160 W であり, これは, 1 kg の水を除去するのに 14.6 kJ のエネルギーが消費されていることになる. そこで, この消費エネルギーを他の濃縮法での値と比較してみた. Table 1 には, ここで提案した最適化システムでの消費エネルギーを, 蒸発法および凍結濃縮法での値とともに示した. 膜法や凍結濃縮法では電気エネルギーを使用するため, 発電効率を 0.4, ポンプあるいは圧縮機の効率を 0.7 とした場合の値を括弧内に示した. 発電効率およびポンプ効率を考慮しても, ここで提案したシステムでの消費エネルギーは蒸発法の 1/8 以下となった. また, 凍結濃縮法と比較した場合にも 1/5 程度であり, 極めてエネルギー効率の高いシステムであることが分かる.

溶質が一部透過する場合の浸透圧モデルについては, ナノフィルトレーション膜によるオリゴ糖精製プロセスへの適用も検討され, 大豆オリゴ糖²⁰⁾ やキクイモオリゴ糖²¹⁾ の精製プロセスの性能評価やプロセス設計が可能となっている.

限外ろ過での浸透圧一吸着抵抗モデルについては, チーズホエーの限外ろ過処理の透過流束の推算への適用を試み, 良好な結果を得ている²²⁾.

5. おわりに

以上, 膜性能へのファウリング成分と浸透圧との影響を定量的に評価するための研究例を紹介した. ここで紹介したモデルの適用に当たっては, 処理溶液の物性値 (密度, 粘度, 浸透圧および溶質拡散係数) が必要となる. しかしながら, 液状

食品に関しては, これらの物性値に関するデータが不足している. 特に浸透圧については, これらのモデルの使用に当たっての最も基本的な物性値であるにも関わらず, 文献値はほとんど見られない. そこで浸透圧を簡便に測定するための新たな浸透圧計を 2 種類開発している^{16, 23)}. 今後は, こうした計測器を用いて溶液物性のデータを蓄積することにより, 膜分離に関する溶液物性データベースを構築していくことが強く望まれる. また, ファウリングに関しては, ここで紹介した赤外分光法などを用いてファウリングの発生の機構を解明することにより, ファウリングの有効な防止法を確立していく必要があると考える.

文 献

- 1) Kimura, S. and S. Sourirajan, *AIChE J.*, **13**, 497 (1967).
- 2) Kedem, O. and A. Katchalsky, *Biochem. Biophys. Acta.*, **27**, 229 (1958).
- 3) 中尾真一, 化学技術誌 MOL (昭和 60 年 12 月号), **23** (12), 21-25 (1985).
- 4) Baker, R. W. and H. Strathman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1197 (1970).
- 5) Porter, M. C., *Ind. Eng. Chem., Product Research Develop.*, **11**, 234 (1972).
- 6) Nabetani, H. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1779 (1995).
- 7) Matthiasson, E., *J. Membrane Sci.*, **16**, 23 (1983).
- 8) 鍋谷浩志ら, 膜, **13** (1), 51 (1988).
- 9) Nakao, S. et al., *Proceeding Book of ICOM '96*, p. 214, Yokohama (1996).
- 10) 鍋谷浩志ら, 化学工学会 第 29 回秋季大会講要, 第一分冊, p. 22, 京都 (1996).
- 11) Vilker, V. L. et al., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **79**, 548 (1981a).
- 12) Wijmans, J. G. et al., *J. Membrane Sci.*, **22**, 117 (1985).
- 13) Nabetani, H. et al., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **25**, 575 (1992).
- 14) 鍋谷浩志ら, 化学工学協会 第 54 年会講要, p. 389, 神戸 (1989).
- 15) 鍋谷浩志ら, 化学工学会 第 24 回秋季大会講要, 第一分冊 p. 319, 名古屋 (1991).
- 16) Nabetani, H. et al., *AIChE J.*, **36**, 907 (1990).

- 17) 鍋谷浩志ら, 日本食品工業学会 第 37 回大会, p. 33, 東京 (1990).
18) 鍋谷浩志ら, 化学工学会 第 57 年会, 第 1 分冊 p. 47, 大阪 (1992).
19) 鍋谷浩志, 膜, **21** (2), 102 (1996).
20) Matsubara, Y. et al., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **70**, 421 (1996).
21) 高畑 理ら, 食品科学工学会 第 44 回大会講要, p. 71, 坂戸 (1997).
22) Koutake, M. et al., *J. Food Eng.*, **18**, 313 (1993).
23) Nabetani, H. et al., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **25**, 269 (1992).
(受付 1997 年 7 月 4 日 掲載決定 7 月 22 日)

＜学会だより＞

先端技術国際シンポジウム 「有機, 生化学的工業技術の新しい展開」

主 催：大阪市立工業研究所 大阪市中小企業先端技術国際交流推進協議会

日 時：平成 9 年 11 月 18 日(火)～19 日(水)

場 所：大阪国際交流センター・小ホール

参加料：18,000 円

プログラム：

1. CO を利用する官能基導入とその応用 (関西大学) 園 田 昇
2. 消化管粘膜付着性細粒剤システム
ー持続性経口徐放剤および消化管局所指向性製剤としての可能性ー (武田薬品工業) 秋 山 洋 子
3. 演題未定 (ハンブルグーハールブルグ工科大学) 未 定
4. 味覚センサを用いた食品の味, 品質の自動管理 (九州大学) 都 甲 潔
5. 食品分野におけるろ過技術の変遷 (仮題)
(Koch Membrane Systems Inc.)(米国 交渉中)
6. 膜分離システムの応用における新規バイオプロセスの開発 (三菱化学) 湯 川 英 明
7. Protox 阻害型除草剤の研究開発動向 (日本農薬) 津 幡 健 治
8. プトラ大学における天然物に関する研究の現状
(プトラ大学)(マレーシア)Dr. Mawardi b Rahmani
9. 膜乳化技術とその応用 (広島大学) 鈴 木 寛 一
10. 生分解性ポリマーの新展開 (理化学研究所) 土 肥 義 治
11. 有機合成化学における生体触媒 (慶應義塾大学) 太 田 博 道
12. 新規有用微生物スクリーニングの新展開 (三共) 岡 崎 尚 夫

申込先：11 月 17 日までに所属, 氏名, 連絡先(電話番号)を記入のうえ, 連絡先へお申し込みください。

連絡先：☎ 536 大阪市城東区森之宮 1-6-50

大阪市立工業研究所庶務課 担当：藤田

TEL (06)963-8011, FAX (06)963-8015