

膜を用いた省資源プロセス —大豆蒸煮液への膜処理技術の応用—

Resources Saving Process Using Membranes

—Application of Membrane Technology to the Soybean Cooking Drain—

木村 尚史*・中尾 真一*・湯本 恵視*

Shoji KIMURA, Shin-ichi NAKAO and Satoshi YUMOTO

1. 緒 言

逆浸透法, 限外滲過法に代表される圧力差を分離の駆動力とする膜分離プロセスは, 近年, エネルギーおよび物質の両面において, 省資源プロセスとして注目を集めている. 特に, 逆浸透法の省エネルギー性については, 海水の淡水化を対象に, 蒸発法や電気透析法などと具体的に比較検討した結果が, すでに報告されている^{1),2)}

ここでは, 物質的な省資源プロセスとして, 食品加工廃水中の有価成分の回収における膜分離プロセスの応用について報告する. 対象とした廃水は, 味噌製造工程より廃出される大豆蒸煮液で, これは有価成分として高分子量の蛋白質と低分子量のアミノ酸および糖類を含んでおり, これら成分の分離回収の可能性について, 限外滲過法, 逆浸透法を用いて検討した.

2. 実 験

実験に使用した限外滲過装置の概略を図1に示す. 膜は, 酢酸セルロース管型 (内径 1.25 cm) のものを3種類 (T2, T4, T5膜) 使用した. これらの膜の分画性能は, グルコース (分子量 180), ショ糖 (342), ラフィノース (504), ビタミン B₁₂ (1,355), デキストラン T10 (10,000), デキストラン T40 (40,000) の6溶質を用いてあらかじめ確認しておいた.

逆浸透装置は, 酢酸セルロース平膜 (食塩排除率, 99.9~86.5%) を用いる DDS社製の plate and frame型のもので, そのフローは図1とほぼ同様である.

実験条件は, 限外滲過法では原液流量 4 l/min, 圧力 4 kg/cm², 逆浸透法では 5 l/min, 40 kg/cm² で, 液温はいずれも 25°C である.

本実験では, 膜面に付着層が形成され, 時間とともに膜透過速度 (J_o) が減少するので, 限外滲過法では約 1

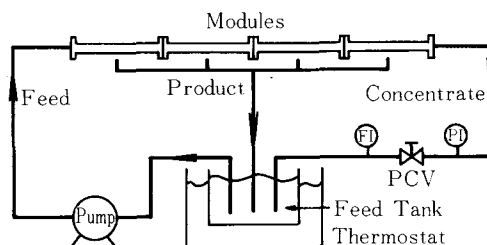


図1 実験装置フローシート

時間後, 逆浸透法では約 2 時間後, 膜透過が定常となり J_o が一定となったところで透過液サンプルを取り, その全炭素 (TC), 全窒素 (TN) を測定した. さらに, セファデックス G75 を用いたゲルクロマトグラフィにより, 蛋白質, 糖の分子量分布も測定した. 蛋白質についてはローリー法により 750 nm の吸光度で, 糖についてはフェノール-硫酸法により 490 nm の吸光度で, それぞれクロマトグラムを書いた.

実験に使用した大豆蒸煮液は C 味噌工場のもので, 約 pH 7, かなりの懸濁物を含んでいる. これを塩酸で約 pH 4.4 に調整し, 酸沈殿した蛋白質を遠心除去 (3500 rpm, 5分) 後, 水酸化ナトリウムを加えて再び pH を 7 に戻し, これを実験用の原液とした.

3. 結果および考察

3.1 膜性能

実験に用いた限外滲過膜の分画性能を図2に示す. 縦軸は見かけの排除率で, 原液濃度 C_b , 透過液濃度 C_p を用いて次のように定義される.

$$R_{obs} = 1 - C_p/C_b \quad (1)$$

図から明らかなように, T2, T4膜はそれぞれ分子量 3,000~4,000, 40,000~50,000 のところではほぼ 100% の排除となり, T5膜については 10 万以上と予想される.

逆浸透膜は, 999, 995, 990, 975, 930, 865 の 6 種を用いたが, これらの数字は (1) 式で定義される

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研究速報

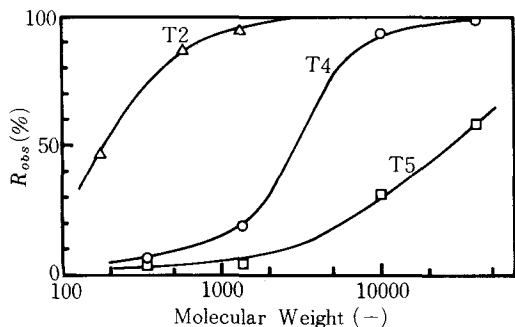


図2 限外滲過膜の分画性能

食塩の排除率を示している (たとえば, 975 膜ならば食塩排除率 97.5%)。

実験に使用した膜の純水の透過速度 (PWP) は, 表 1 に示した。

3.2 大豆蒸煮液 (原液) の組成

前述の方法によって調整した実験用原液の組成を表 2 に示す。一般に, 味噌製造工程から廃出される大豆蒸煮液は, 1~3% の固形分を含み, その中には 10% 前後の蛋白質が含有されており, BOD 値は 10,000~30,000ppm, にもものぼるとされており, これより表 2 の分析値はほぼ妥当な結果と言える。なお, 大豆蛋白の表示は, 通常全窒素分に 6.25 を乗じたものを標準としているので, ここでもこれに従って蛋白質量を計算した。

原液中の糖および蛋白質の分子量分布を示すゲルクロマトグラムは, 図 3, 4 にそれぞれ示した。糖については, フラクシオンナンバー (FN) 30 および 70 付近の 2 つのピークに分けられるが, 前者は分子量 1 万~200 万にわたる高分子量の多糖類, 後者は蒸煮液に多く含まれるとされるショ糖, ラフィノース, スタキオースなどの低分子量糖類と考えられる。

一方, 蛋白質については, FN 30, 55, 75 付近の 3 つのピークに分けられる。30 付近のピークは, 酸沈によって除去しきれなかった大豆グロブリン, 55 付近のピークは大豆ホエー蛋白に相当するものと考えられるが, これは分子量 1 万以下で, 比較的小さなポリペプチドと予想される。検出に用いたローリー法は, 遊離アミノ酸に対しても有効なので, FN 75 付近の大きなピークは, この遊離アミノ酸および低分子量のポリペプチドと考えられる。

3.3 膜透過速度および排除率

本実験系においては, 原液中の高分子量成分が膜面に付着して, いわゆるゲル層を形成するため, J_p は時間とともに減少し, やがて操作条件で決まるある一定値で定常となる。図 5, 6 には, 限外滲過法および逆浸透法についてこの様子を示した。ゲル層の透過抵抗が大きくな

表 1 使用した膜の純水透過速度

Membrane	$PWP \times 10^4$ (cm/s)
Ultrafiltration	
T2	4.3
T4	5.0
T5	8.2
Reverse Osmosis	
999	5.2
995	22.3
990	27.4
975	40.5
930	69.9
865	58.6

Experimental conditions

Ultrafiltration	4 kg/cm ²
Reverse osmosis	40 kg/cm ²

表 2 大豆蒸煮液 (原液) の組成

	conc. (ppm)	Ratio to TS (%)
Total Solid (TS)	14000	—
Total Carbon (TC)	6100	43.6
Total Nitrogen (TN)	224	1.6
Protein (TN × 6.25)	1400	10.0
BOD	14000	—

とから, 得られた定常値は PWP に比べて著しく小さく, 限外滲過膜で約 2×10^{-4} cm/s, 逆浸透膜で $4 \sim 5 \times 10^{-4}$ cm/s であった。また, 透過がゲル層抵抗支配となっているため, J_p の膜による差はなくなっている。これらの結果は, 筆者らがこれまでに行ってきた各種原液における実験結果ともよく一致している^{3), 4), 5)}

図 5, 6 には, TC および TN の排除率も示したが, T4, T5 限外滲過膜では差がなく, それぞれ約 30% および 50% であった。T2 膜はこれより排除がよく, それぞれ 50% および 70% であった。これに対し逆浸透膜ではさらに排除がよくなり, 図には食塩排除率の悪い方の 3 種の膜について示したにもかかわらず, TC で 80% 前後, TN については省略したがほぼ 100% の排除を示した

3.4 分子量分画

本実験で使用した膜の中で, 最も排除の悪い T5 限外滲過膜と, 最も排除の良い 999 逆浸透膜との透過液のゲルクロマトグラムを, 図 3, 4 に示す。

T5 膜では, FN 30 付近の高分子量多糖類は完全に排除されているが, 70 付近の低分子量糖類はかなりの部分

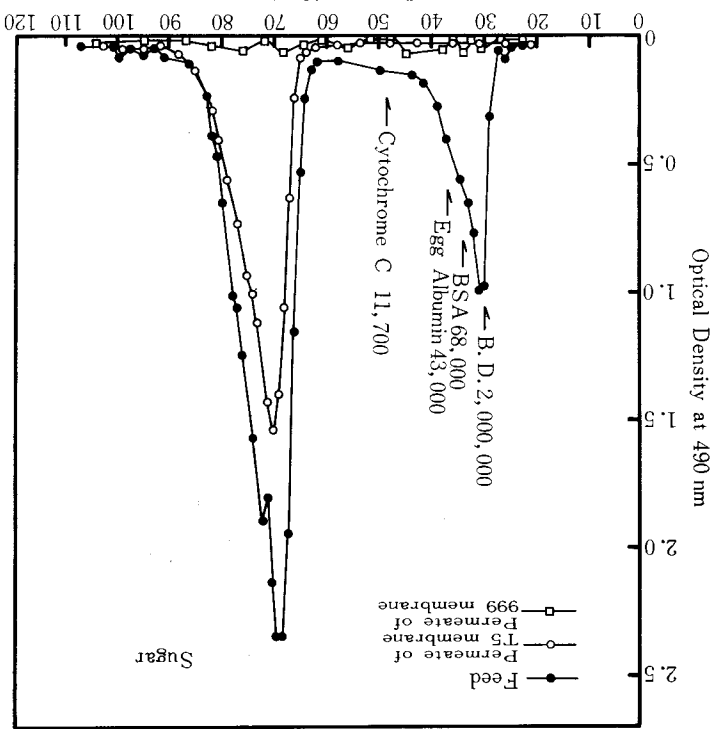


図3 糖のクロマトグラム

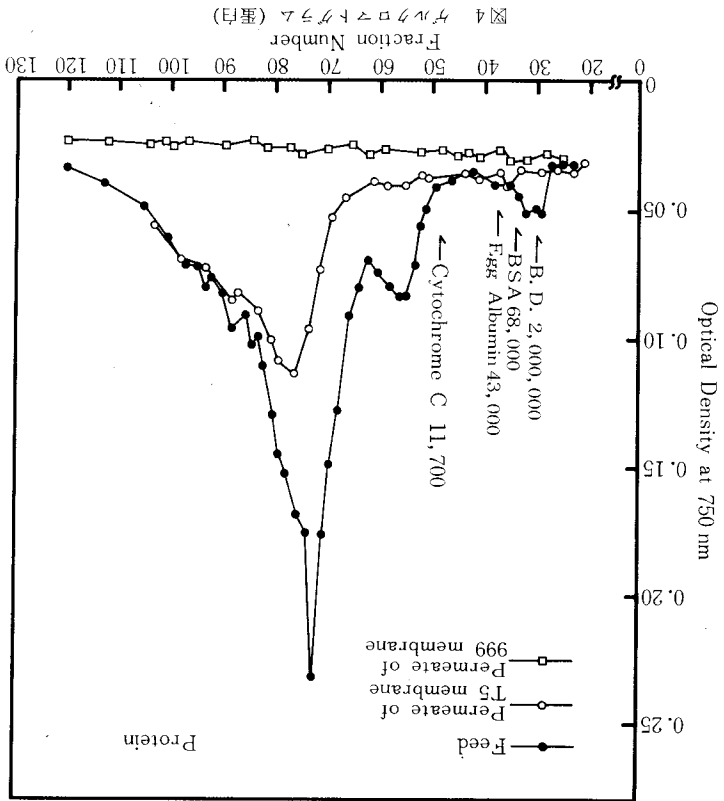


図4 蛋白質のクロマトグラム

研究速報

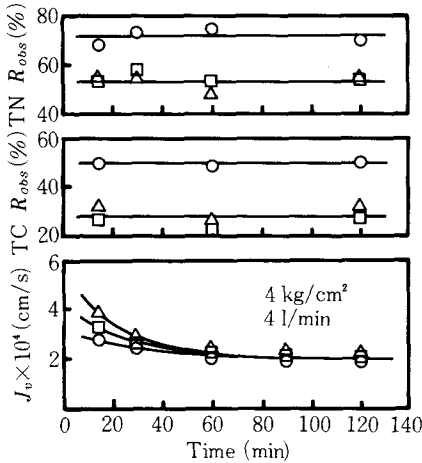


図5 限外濾過法における膜透過速度と排除率

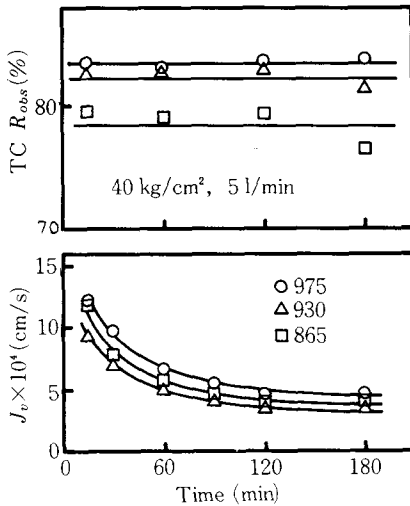


図6 逆浸透法における膜透過速度と排除率

が膜を透過している。蛋白質についても、FN 30 および 55 付近の大豆蛋白とホエー蛋白はほぼ完全に排除されているが、75 付近の成分はかなり透過しており、特に FN 90 以降の低分子量物質については、ほとんどが膜を透過している。

これに対し 999 膜では、糖および蛋白質いずれについても高分子量のもはもちろんのこと、T5 膜では排除

が困難であった低分子量のものまで、ほぼ完全に排除できることが明らかとなった。

3.5 有価成分回収プロセスの検討

本実験で対象とした大豆蒸煮液中の有価成分としては、高分子量多糖類および大豆蛋白、ホエー蛋白等の高分子量成分と、2~4 糖類および低分子量ポリペプチド、遊離アミノ酸等の低分子量成分とをあげることができる。

実験結果を応用して、これら高分子量、低分子量両成分の分離回収プロセスの概略を検討してみる。高分子量成分の大豆蛋白は、膜プロセスでも分離回収が可能であるが、等電点沈殿の方がより簡単なので、これで初めに分離回収する。沈殿上澄み液を原液として、次に適当な分画性能の限外濾過膜を用いると、低分子量成分は膜を透過するので、高分子量成分を濃縮水側に分離回収することができる。透過液中の低分子量成分は、逆浸透膜を用いることで、やはり濃縮水側に分離回収することができる。逆浸透膜の透過水は、BOD 値も大幅に低減しており、有価成分の分離回収プロセスで同時に廃水処理も行えるわけである。

4. 結 言

味噌製造工程より廃出される大豆蒸煮液を対象に、その中に含まれる有価成分の回収という省資源プロセスとして、膜分離プロセスが有効であるかを検討した。その結果、適当な分画性能の限外濾過膜と逆浸透膜とを組み合わせることで、高分子量および低分子量の有価成分を分離回収することが可能であり、このプロセスで同時に廃水処理もできることが明らかとなった。

(1981年3月13日受理)

参 考 文 献

- 1) 外山茂樹：化学と工業，31, No. 1, 20 (1978)
- 2) 木村尚史：化学工学協会第14回秋季大会要旨集，2, 521 (1980)
- 3) S. Kimura and S. Nakao: Desalination, 17, 267 (1975)
- 4) 中尾真一：東京大学工学部化学工学科修士論文 (1978)
- 5) S. Nakao, T. Nomura and S. Kimura: AIChE J, 25, 615 (1979)