

助成番号 0805

バイオマスプラスチック製濾過膜を用いた海水濾過技術の開発

田中 孝明

新潟大学工学部機能材料工学科

概要 海水からの食塩や食品素材の生産における濾過プロセスへの応用を目指して、バイオマスプラスチック製濾過膜の開発を行った。海水中の微粒子を除去するためには主として砂濾過法が用いられているが、後段のイオン交換膜などの微生物汚染を防ぎ、より安全・安心な食品素材の生産を行うために、膜濾過法の併用が有効と考えられる。このような背景から、我々は平成19年度の助成研究において、ポリブチレンサクシネート製濾過膜のNaCl溶液および海水を含む培養乳酸菌懸濁液を用いて性能評価を行い、濾過分離が可能であることを示した。平成20年度の本研究では、上記のポリブチレンサクシネート製濾過膜を用いた海水の濾過システムについて検討した。特に濾過膜の濾過圧力を一定の圧力以下に制御しながら濾過を行うシステムについて検討し、海水の濾過における濾過抵抗の変動や海水中のバクテリアの阻止について評価した。定速濾過法では濾過の進行とともに濾過圧力が上昇した。圧力上昇による装置の破損を防ぐために電子圧力計の信号を元に送液ポンプの速度を制御することにより、一定の圧力で濾過を行う定圧濾過システムを構築した。ポリブチレンサクシネート濾過膜は海水中の細菌を除去することが可能であり、LRV ≥ 2 程度であった。

1. 研究目的

海水は食塩やミネラルなどの食品素材の原料である。また、海水から食塩やにがりの成分を回収した後の残渣からはリチウムなどの貴重な金属資源を回収することも検討されている。海水中の微粒子を除去するためには主として砂濾過法が用いられているが、後段のイオン交換膜などの微生物汚染を防ぎ、より安全・安心な食品素材の生産を行うために、膜濾過法の併用が有効と考えられる¹⁾。本研究では環境に優しい材料として注目されている、バイオマスプラスチック製濾過膜を用いた海水の濾過システムを開発した。

バイオマスプラスチックは生分解性プラスチック^{2,4)}の一種であり、ポリ乳酸、ポリヒドロキシ酪酸、ポリブチレンサクシネートなどが知られている(**Figure 1**)。これらはエステル結合が加水分解されることにより、環境中やコンポスト化処理装置内で分解される生分解性ポリエステル的一种である。汎用プラスチックは現代社会において日常生活に用いられる消費財や生産プロセスにおける材料として大きな役割を果たしているが、化石資源の保護、二酸化炭素

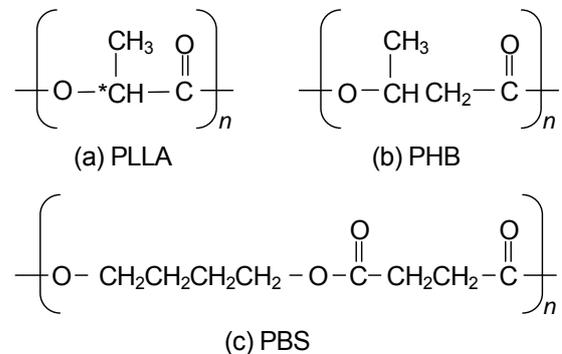


Figure 1. Biomass plastics. (a) poly(L-lactic acid), PLLA; (b) poly(3-hydroxybutyric acid), PHB; (c) poly(1,4-butylene succinate), PBS.

排出削減問題、プラスチックゴミ処理問題などの観点から、近年、バイオマスプラスチックが注目されるようになってきた。

バイオマスプラスチックを始めとする生分解性プラスチックは、水分の存在下で加水分解され、最終的には微生物により二酸化炭素と水にまで代謝される。生分解性プラスチ

ックの多くは、常温では水中でも分解に数週間から数ヶ月かかるが、コンポスト化処理装置内では微生物の発酵熱により 60 - 70°C となっており、分解速度が促進される。生分解性プラスチック製濾過膜は常温において濾過分離に使用後、目詰まり成分とともにコンポスト化処理装置内で迅速に分解できることが期待できる⁵⁾。なお、生分解性ポリエステルは塩素やフッ素を含まないため、焼却処理も可能である。

ポリブチレンサクシネートのモノマーはコハク酸と 1,4-ブタンジオールであるが、近年、バイオマスからのコハク酸の発酵生産が行われるようになってきた⁶⁾。コハク酸を水素により還元することにより、1,4-ブタンジオールも生産が可能のため、ポリブチレンサクシネートもバイオマスプラスチックとして注目されるようになってきた (Figure 2)。なお、還元を用いる水素もバイオマスからの生産が検討されている。このような背景から、我々は平成 19 年度の助成研究において、ポリブチレンサクシネート製濾過膜の NaCl 溶液および海水を含むバクテリア懸濁液の濾過における性能評価を行った⁷⁾。

本研究では、ポリブチレンサクシネート製濾過膜を用いた海水の濾過システムについて検討した。特に濾過膜の濾過圧力を一定の圧力以下に制御しながら濾過を行うシステムについて検討し、海水の濾過における濾過抵抗の変動や海水中のバクテリアの阻止について評価した。

2. 実験方法

2.1 ポリブチレンサクシネート製濾過膜の作製

ポリブチレンサクシネートとしては、メルトフローレート

(MFR) 1.4 g/10 min のビオノーレ 1001 (昭和高分子) を用いた。製膜には主として非溶媒誘起相分離法⁸⁾と熱誘起相分離法⁹⁻¹¹⁾を組み合わせる方法を用いた。ポリブチレンサクシネートをクロロホルムに溶解後、47.5°C にて 10 分間保持後、厚さ 1.0 mm のポリテトラフルオロエチレン製のスペーサを貼り付けたガラス板上にキャストし、25°C のメタノール槽に浸漬することにより、相分離と固化を行った。

2.2 濾過膜の性能評価

濾過実験は直径 25 mm の濾過膜をデッドエンド型濾過装置 (Amicon model 8010, Millipore, 有効濾過面積 = 4.1 cm²) に装着し、精製水又は菌体懸濁液を用いて 22 - 25°C にて行った。

膜濾過抵抗 R [m⁻¹] は、精製水の定圧濾過実験から求めた体積透過流速 J [m³・s⁻¹] より次式を用いて計算した。

$$R = \frac{\Delta P}{\mu J} \quad (1)$$

ただし、 ΔP および μ はそれぞれ、濾過圧力 (膜間圧力差) [Pa] および濾液の粘度 [Pa・s] である。水、2.1% NaCl 溶液、3.4% NaCl 溶液の粘度の値には 8.9×10^{-4} Pa・s、 9.2×10^{-4} Pa・s、および 9.5×10^{-4} Pa・s を用いた。

2.3 海水の濾過

海水のサンプルは新潟市西区五十嵐二の町にある新川漁港の定位置にて毎回約 8 L を 10 L のポリタンクに採取した。海水は採取後、温度、塩分濃度、pH を測定した。塩分濃度は導電率測定方式塩分濃度計 (SK-5S, 佐藤計量器製作所) にて測定した。ゴミを取り除くため、25°C にて 1 - 2 晩静置後、上澄みを濾過実験に用いた。海水の濾過における細菌の阻止性能を評価する場合は、主として乳

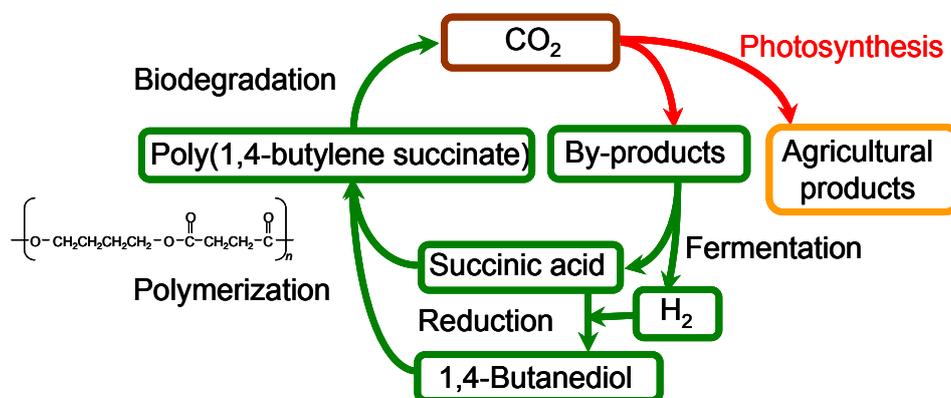


Figure 2. Production and biodegradation of poly(1,4-butylene succinate)

酸菌 *L. plantarum* を海水に添加した懸濁液を用い、濾液の濁度 (OD_{660}) を測定した。濾過膜は直径 47 mm の円形に切り取り、ポリプロピレン製フィルターホルダー (PP-47, Advantec) に装着して用いた。海水の送液には定量送液ポンプ (SMP-21S, 東京理化機械) を、配管にはシリコンチューブ 4 × 6 mm を用いた。濾過膜を装着後、オートクレーブにて滅菌した精製水を 10 min 間通液することにより配管系を洗浄してから海水の濾過を行った。濾液の一部はオートクレーブ滅菌したマイクロチューブに保存し、コロニーカウンティングに用いた。

2. 4 菌体濃度の測定

海水中に含まれる一般細菌の濃度の測定にコロニーカウンティング法を用いた。海水はゴミを取り除くために、25°C にて 1-2 晩静置後、上澄みを実験に用いた。一般細菌計測用の培地として SCD ブイヨン (Soybean-Casein-Digest Broth, Nissui, 30 g/L) と寒天 (17 g/L) を用いて調製した SCD 寒天培地を用いた。それぞれ、90 mm シャーレにて固化して培地プレートを作製した。海水を培地プレート 1 枚あたり、150 μ L ずつ滴下して (通常は 30 μ L 程度で行われるが、菌体濃度が低いため、150 μ L 滴下した) コンラージ棒にて一様に塗布した。海水及び濾液の塗布はクリーンベンチ内で行った。37°C で 24 時間培養後、生成したコロニーの個数を計測した。

3. 結果と考察

3. 1 ポリブチレンサクシネート製濾過膜の作製

ポリブチレンサクシネート製濾過膜を、クロロホルムを溶媒として用い、非溶媒誘起相分離法と熱誘起相分離法を用いて作製した。Figure 3 には 10% 溶液を 47.5°C で溶解後、ガラス板上にキャストしたものを 25°C のメタノール槽に浸漬して作製した膜の例を示す。多孔質構造を持ち、 10^{11} m^{-1} 程度の濾過抵抗を示した。

3. 2 海水中の細菌濃度の計測

新潟市五十嵐浜の新川漁港から 2009 年 1 月 7 日及び 14 日に採取した海水を用いて濾過実験を行った。採取後、1-2 晩 25°C にて静置してから、濾過実験に用いた。採取した海水の pH は 8.0-8.1、塩分濃度は 2.6-3.0% であった。理科年表¹²⁾ によると新潟市沿岸においては、塩分濃度 3.26 - 3.32% (PSU = 32.6 - 33.2) であり、測定値はこれより低い値であった。新川漁港の西隣には新川が流れており、海流は西から東に流れているため、塩分濃度が若干低い可能性が考えられた。また、測定した塩分濃度は NaCl 溶液を基準とする導電率にて測定した値であり、PSU は海水 1 kg 当たりの固形分濃度に相当するため、PSU 値よりも低い値となったことも考えられる。

新潟市五十嵐浜の新川漁港から採取した海水中の一般細菌濃度を測定するためにコロニーカウンティングを行

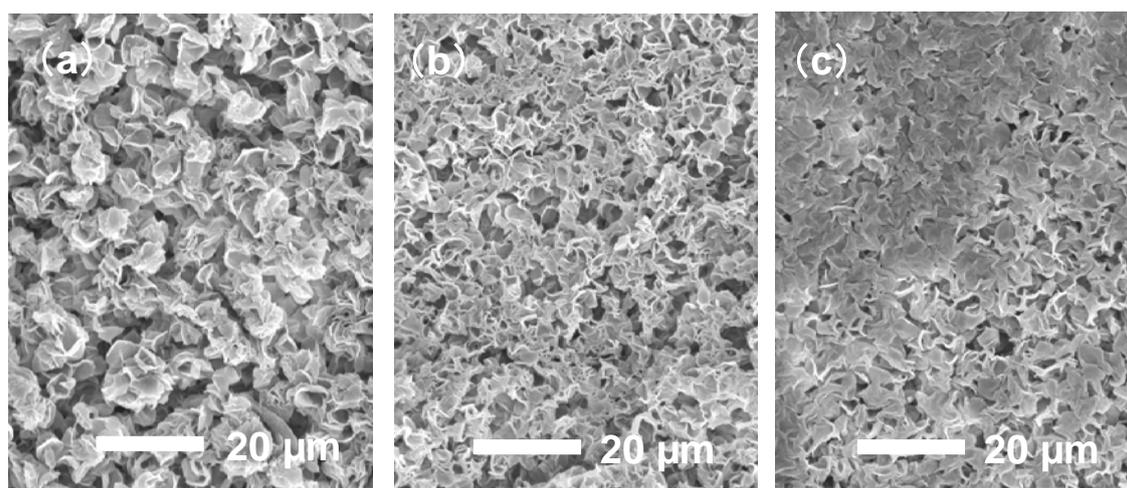


Figure 3. SEM photographs of cross-sections of poly(1,4-butylene succinate) membranes formed via nonsolvent and thermally induced phase separation method: (a) top, (b) cross-section, (c) bottom. Polymer concentration = 10%, spacer = 1.0 mm.

った。平成19年度においてはコロニーカウンティングのための海水を1プレートあたり、30 μL 塗布して行ったところ、ほとんどコロニーが見られなかったため、150 μL を塗布して行った (Figure 4, Table 1)。比較として行った大腸菌培養液のコロニーカウンティングでは1日後にコロニーが出現し、その後、コロニーは大きくなるものの、コロニー数は変化しなかった。一方、海水からのサンプルは1週間にわたり、コロニーが増加した。これは、海水中には増殖速度の異なる多種類の細菌が含まれるためであると考えられる。また、静置時間を2倍にすると菌体濃度が半分から3分の1に減少した。これは菌体自身の沈降、もしくは、菌体が付着した粒子の沈降によるものと考えられる。1週間の培養の結果、採取後一晩静置した海水中の細菌は $4 - 11 \times 10^2 \text{ cfu mL}^{-1}$ であることが分かった。7-9月期の水深30 m以浅

の沿岸海域の細菌濃度は $10^2 - 10^4 \text{ cfu mL}^{-1}$ とされている¹³⁾。今回のコロニーカウンティングの結果も同じ範囲にあると考えられる。

3.3 ポリブチレンサクシネート濾過膜を用いた海水の定速濾過

採取した海水を一晩 25°C にて静置後、上澄みを濾過実験に用いた。採取時に混入した固形物はほぼ除去されたため、無色透明であった。このため、(平成19年度当初計画していた)砂濾過に相当する濾過(ナイロンメッシュや濾紙による濾過)は省略した。Figure 5に海水の定速濾過実験結果を示す。

定速濾過では、濾過の進行とともに濾過膜の目詰まりと濾過膜上の粒子層の形成のために、濾過抵抗が増加する。海水の定速濾過においても、濾過抵抗の増加のため

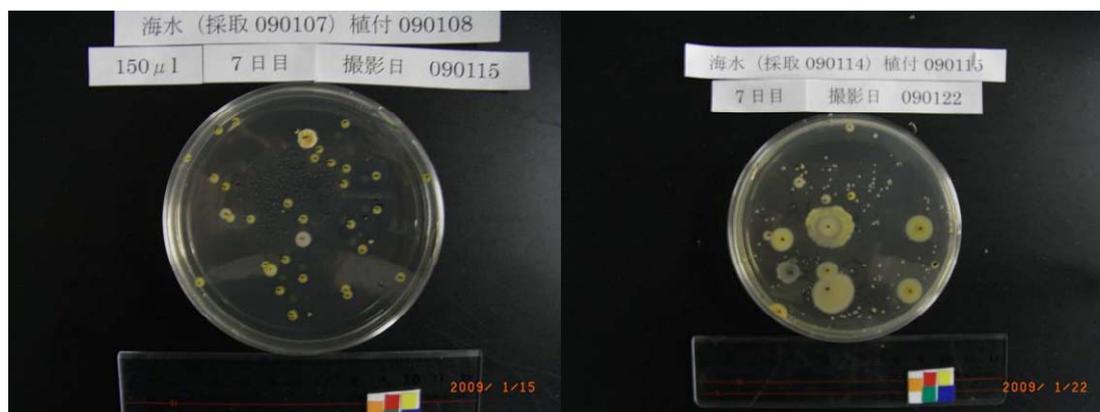


Figure 4. Colonies from seawater at 7 d (Sampling date: left, 2009.1.7; right, 2009.1.14)

Table 1. Cell concentrations in seawater

Sample	Cell conc. [CFU cm^{-3}]			
	A1	A2	B1	B2
Date of sampling	2009.1.7	2009.1.7	2009.1.14	2009.1.14
Setting time [d]	1	2	1	2
Incubation time [d]				
1	10	13	30	7
2	317	120	83	13
3	363		473	
4				63
7	390	197	1,120	367

に、濾過圧力が増大した。濾過圧力の増加は、ポンプや濾過膜、メンブランホルダーへの負荷が大きくなる。装置の寿命を考えると装置の耐圧以下で濾過を行うことが望ましい。そこで、本研究では濾過装置の耐圧を 40 kPa と設定して圧力制御を行うこととした。Figure 4 では濾過 3,000 s 後、40 kPa を超えた直後に、手動で流束を初期流束の 60% に減少させた。濾過圧力はいったん 23 kPa まで低下したが、濾過の進行とともに増加し、14,400 s (4 h) 後にはふたたび、40 kPa まで上昇した。

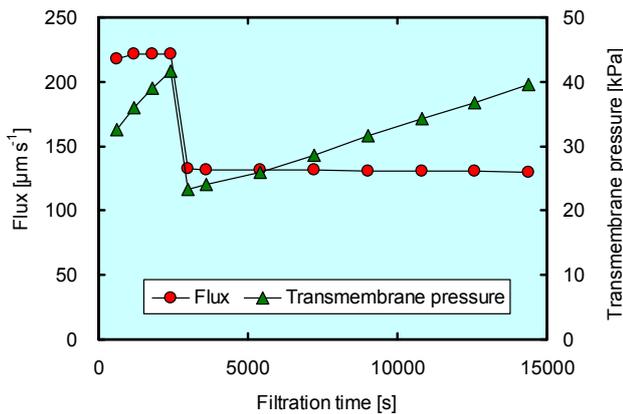


Figure 5. Constant flow filtration of seawater with a PBS membrane and manual control at 3,000 s

3. 4 ポリブチレンサクシネート製濾過膜を用いた海水の定圧濾過

3. 3 で示したように定圧濾過においては海水の濾過の進行とともに濾過圧力が増大するため、濾過速度を調整する必要があった。そこで、電子圧力計(GC-21 デジタル圧力計, 長野計器)の信号(DC 1-5 V, 0-100 kPa)を元に送液ポンプ(外部信号入力端子, DC 0-10 V)の速度を調節し、定圧濾過を行うシステムを構築した。信号の入出力にはアナログ入出力ターミナル(AIO-160802AY-USB, コンテック)を用い、USB 経由でノートパソコンと交信した。ノートパソコンでは Microsoft Window XP 上で Microsoft Visual Basic 2005 とコンテック製開発環境(API-USBP (WDM))を用いて作成した制御プログラムを実行した (Figure 6)。

Figure 7 に海水を定圧濾過実験した例を示す。この例では圧力の測定とポンプ流量の調節を 6 s 間隔で行った。グラフには 1,800 s 毎の濾過速度(実測値)と濾過圧力を表している。14,400 s (4 h) にわたり、濾過圧力 40 kPa にて海水の濾過を行うことができた。濾過速度は濾過の進行とともに低下したが、耐圧 40 kPa のシステムでの最大の濾過速度が得られたと考えられる。

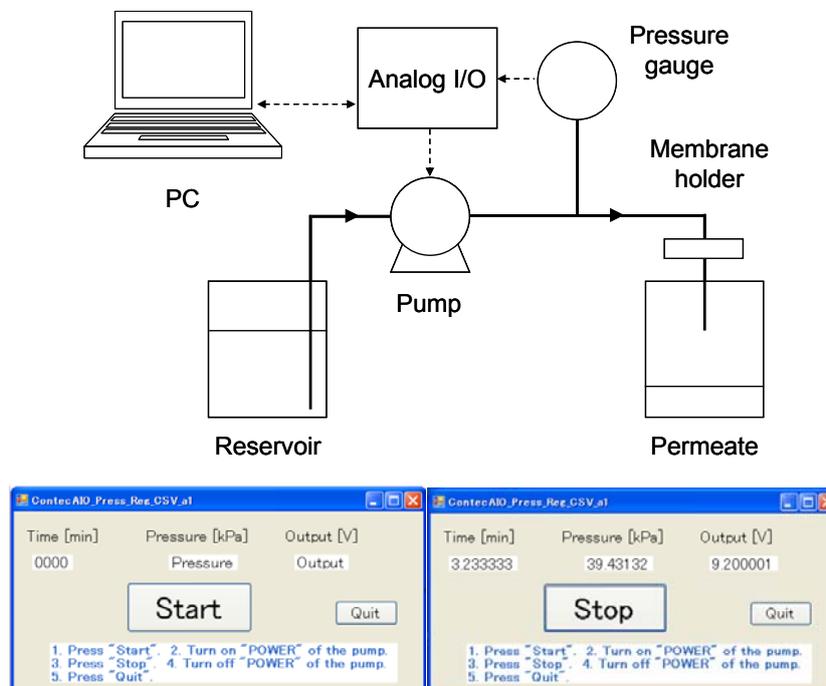


Figure 6. Schematic diagram of a constant pressure filtration system (upper) and user interface of the control program (lower)

Figure 8には濾過前の海水と14,400 s (4 h)後の濾液について一般細菌濃度を測定するために行ったコロニーカウンティングのSCD 寒天プレートを示す。海水を塗布した寒天プレートには多数のコロニーが出現したが、濾液にはコロニーが出現しなかった。**Table 2**に先の定速濾過実験の場合と合わせて、海水及び濾液中の一般細菌濃度を示す。定圧濾過実験の初期を除き、濾液中には細菌が観測されなかった。なお、濾過実験は空中落下菌を防ぐためのカバーなどはしたものの室内で行った。定圧濾過初期の濾液に含まれていた菌体(150 μL 中 1 個)の混入は実験時の濾液への菌体の混入の可能性が考えられる。これらの結果をもとにすると本研究で用いたポリブチレンサクシネート製濾過膜の菌体阻止率は対数減少値(log reduction value, LRV)で表示すると $\text{LRV} \geq 2$ 程度であり、平成19年度に乳酸菌 *Lactobacillus plantarum* を用い、濁度法で評価した場合 ($\text{LRV} > 2$)と同程度であった。

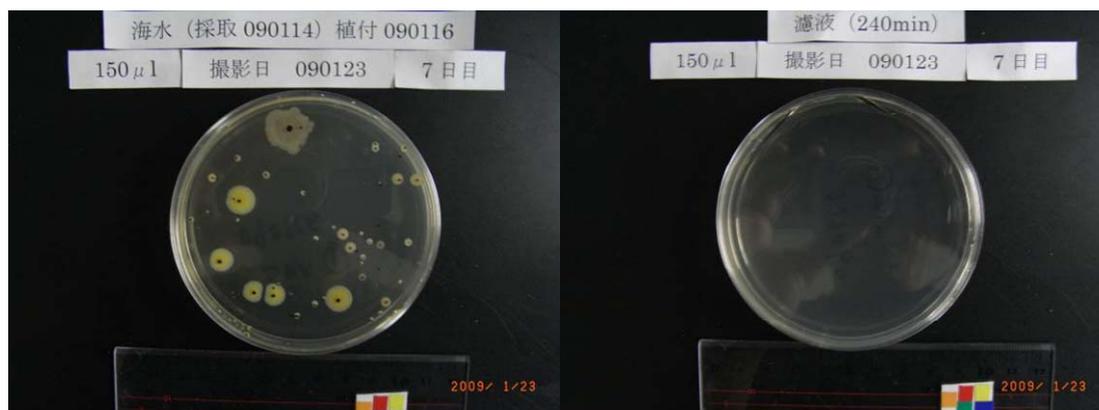


Figure 8. Colonies from seawater at 7 d (left: before filtration; right: after 4-h filtration)

Table 2. Cell concentrations in seawater and permeate

Filtration time [s]	Cell conc. [CFU cm^{-3}]	
	Constant flux filtration	Constant pressure filtration
(Seawater)	1,120	367
1,800	< 7	7
3,600	< 7	< 7
7,200	< 7	< 7
10,800	< 7	< 7
14,400	< 7	< 7

Note: “< 7” means 0 CFU per 150 mm^3

定圧濾過実験は2009年5月にも実施したが、同様の結果が得られた。既設の製塩工場などの海水の濾過システム¹⁾にバイオマスプラスチック製濾過膜を導入する場合

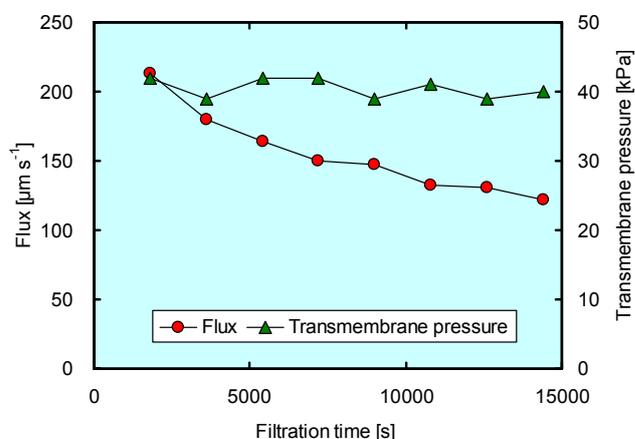


Figure 7. Constant pressure filtration of seawater with a PBS membrane at 40 kPa with PC control

は、沈降・砂濾過とイオン交換膜直前の精密濾過フィルターの間への設置が候補となる。精密濾過フィルターの目詰まりを防ぎ、フィルター寿命を延ばすことにより、環境にやさしい海水の濾過が可能となる。

4. 結言

本研究では、バイオマスプラスチック製濾過膜であるポリブチレンサクシネート製濾過膜を用いて海水を濾過するシステムの検討を行った。定速濾過では濾過の進行とともに濾過圧力が上昇した。圧力上昇による装置の破損を防ぐために電子圧力計の信号を元に送液ポンプの速度を制御することにより、一定の圧力で濾過を行う定圧濾過システムを構築した。ポリブチレンサクシネート濾過膜は海水中の細菌を除去することが可能であり、LRV ≥ 2 程度であった。今後、さらなる改良を加えることにより、環境にやさしい海水の濾過システムの構築を目指している。

参考文献

- 1) H. Strathmann, "Ion-Exchange Membrane Separation Processes (Membrane Science and Technology Series 9)," pp.305-307, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2004).
- 2) G. A. Gross and B. Kalra, "Biodegradable Polymers for the Environment," Science, 297 (2002) 803-807.
- 3) J. Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, Polym. Degrad. Stabil. 59 (1998) 145-152.
- 4) E. Rudnik, "Compostable Polymer Materials," pp.18-21, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2008).
- 5) 田中孝明, 生分解性プラスチック製濾過膜の開発, 膜, 33 (2008) 165-172.
- 6) H. Song and S. Y. Lee, "Production of succinic acid by bacterial fermentation," Enzyme Microb. Technol., 39 (2006) 352-361.
- 7) 田中孝明, 海水の濾過のためのバイオマスプラスチック製濾過膜の開発, 財団法人ソルト・サイエンス研究財団平成19年度助成研究報告集 I 理工学・農学生物学編, 助成番号 0705, pp. 91-98, 2009年
- 8) M. Mulder, "Basic principles of membrane technology, 2nd ed.," Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1996).
- 9) D. R. Lloyd, K. E. Kinzer, H.S. Tseng, Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation, J. Membr. Sci., 52 (1990) 239-261.
- 10) D. R. Lloyd, S. S. Kim, K. E. Kinzer, Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. II. Liquid-liquid phase separation, J. Membr. Sci., 64 (1991) 1-11.
- 11) T. Tanaka and D. R. Lloyd, "Formation of poly(L-lactic acid) microfiltration membranes via thermally induced phase separation, J. Membr. Sci., 238 (2004) 65-73.
- 12) 国立天文台編, 理科年表 平成20年版, p. 614, 丸善, 2007年.
- 13) 宗宮功, 津野洋, 環境水質学, p.176, コロナ社, 1999年.

No. 0805

Development of Sea Water Filtration System Using Membranes of Biomass Plastics

Takaaki Tanaka

Department of Materials Science and Technology, Niigata University

Summary

Removal of bacteria by filtration is one of the key technologies to produce more safe food materials from sea water and maintain the production equipments. We developed a sea water filtration system using a biomass plastic membrane which can dispose in composting facilities after clogging of the membranes. Poly(1,4-butylene succinate) membranes were used as biomass plastic membranes in this study. A constant pressure filtration system where the filtration rate was regulated by a personal computer with an electronic pressure gauge and an analog input/output module was applied. The filtration system showed a high bacteria reduction ($LRV > 2$) in sea water.