

# アルギン酸バリウムを基材としたナノろ過膜の 架橋高分子構造における分子拡散の解析

加島 敬太<sup>\*1</sup>, 井岡 美結<sup>\*2</sup>

Molecular diffusion characteristics of nanofiltration membrane  
consisting of alginate polymer cross-linked by divalent barium ions

Keita KASHIMA, Miyu IOKA

Novel barium alginate membrane for applying to nanofiltration process was successfully prepared by the ion-exchange cross-linking between monovalent  $\text{Na}^+$  at carboxyl group of alginate and divalent  $\text{Ba}^{2+}$ . Methyl Orange was permeated as a model component in order to determine the optimal agitation condition. Under sufficient agitation over  $15 [\text{s}^{-1}]$ , it was found that the mass transfer resistance of laminar film can be ignored, and the overall mass transfer coefficient can be assumed to the membrane mass transfer coefficient for our experimental apparatus. The effective diffusion coefficient of model molecules was determined from mass balance equation. The noticeable dependency of effective diffusion coefficient in the barium alginate membrane on molecular weight of solutes was exerted since compact gel network consisting of barium ions and poly(guluronate) block.

KEYWORDS : *effective diffusion coefficient, barium alginate, nanofiltration, membrane*

## 1. 緒言

生物資源由来の高分子は、生体適合性と環境適応性に優れた素材であり、原料となる生物の種と生育環境に依って、特異的な機能を有することが知られている。近年、生分解性の高分子材料に対する需要が拡大しており、自然界に分解酵素が豊富に存在している生体高分子が注目され、多角的な開発が期待されている<sup>1-5)</sup>。

アルギン酸 (alginate) とその誘導体は、褐藻類の細胞間物質として海洋中に多量に存

在する生体高分子である。アルギン酸の高分子鎖は、 $\beta$ -D-mannuronate と  $\alpha$ -L-guluronate のブロック領域が結合した直鎖によって構成されている。アルギン酸のカルボキシル基にナトリウムを付与したアルギン酸ナトリウム (sodium alginate) は中性の水に可溶であり、水溶液が高粘性を示すことから、増粘剤として食品添加物にも使用されている。アルギン酸ナトリウム水溶液中で  $\text{Na}^+$  は解離しており、ここに  $\text{Ca}^{2+}$  などの2価以上の金属イオンを導入すると、イオン交換が生じて高分子鎖同士が架橋されること

\*1 物質工学科 (Department of Materials Chemistry and Bioengineering) 講師, E-mail: keitakashima@oyama-ct.ac.jp

\*2 物質工学科 (Department of Materials Chemistry and Bioengineering) 平成 27 年度卒業

で、水に不溶なゲルを形成する。特に、 $\alpha$ -L-gulonate が連続する poly(gulonate)ブロックは、 $\alpha$ -1,4 グリコシド結合によって buckle型と呼ばれる三次元的にねじれた直鎖構造をとっており、2 価以上の金属イオンを配位して堅固なキレート架橋構造を形成する<sup>9)</sup>。

著者らは、これまでアルギン酸高分子鎖を  $\text{Ca}^{2+}$  で架橋することで形成したアルギン酸カルシウムを基材として、分子量 600 Da 以下の低分子量化合物の分離に適したナノろ過膜の開発に取り組んできた<sup>7-8)</sup>。また、架橋構造の中核となる poly(gulonate)ブロックの質量存在割合を増大させて製膜することで、緻密化した架橋領域が形成され、膜内における溶質分子の拡散が抑制されることを明らかにした<sup>9-10)</sup>。

一方、アルギン酸塩を基材とした高分子ゲルの形成において、キレート架橋の中核となる多価金属イオンの選択は重要である。架橋二価金属イオンとしてカルシウム ( $\text{Ca}^{2+}$ )、ストロンチウム ( $\text{Sr}^{2+}$ )、バリウム ( $\text{Ba}^{2+}$ ) を選択することで、いずれも安定な自立アルギン酸自立膜を調製することが可能であるが、得られた膜の特性には明確な差異が生じる<sup>11)</sup>。特に、 $\text{Ba}^{2+}$  で架橋させたアルギン酸バリウム膜において、架橋剤として添加する  $\text{BaCl}_2$  濃度が 0.2 M 以下の場合、同じ濃度条件の  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  で架橋した膜と比較して、高い純水透過係数を有する膜が得られる。一方で、0.5 M 以上の  $\text{BaCl}_2$  濃度で調製した膜は、最も低い純水透過係数を示し、微小な水分子の透過までも抑制する緻密な高分子構造が形成される<sup>11)</sup>。この架橋イオン濃度に対する透水能の高い依存性は、アルギン酸ゲルの中核となる poly(gulonate)ブロックと  $\text{Ba}^{2+}$  の親和性が高く、密度の高いキレート架橋構造を形成し得ることを示唆している。

本研究の目的は、アルギン酸バリウム膜の内部における溶質分子の拡散現象を解析することである。膜を介した濃度勾配を推進力とする物質移動を定量的に評価し、流動状態の影響を検討した。また、Methyl Orange (327 Da)、glucose (180 Da)、Urea (60 Da) をモデル分子とした物質透過試験から、膜内における有効拡散係数に対する分子サイズの影響を明らかにすることで、アルギン酸バリウム膜の分離膜としての性能を評価した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 アルギン酸バリウム膜の調製

10 g L<sup>-1</sup> のアルギン酸ナトリウム水溶液を内径 90 mm のシャーレに 10 g 分注し、303K の電気乾燥器内で 24 h 乾燥させた。乾燥後のシャーレ内に形成したアルギン酸ナトリウムの薄膜に、0.1 M の塩化バリウム水溶液を 20 mL 添加し、表面を 20 min 架橋させた。形成した膜をシャーレから剥離してさらに 20 min 浸漬させることで膜全体を架橋させ、安定な自立膜を得た。膜を蒸留水で洗浄し、膜透過試験に供した。

### 2. 2 濃度勾配を推進力とした膜透過試験

一対のガラス製膜透過セルで膜を挟み、固定した。供給側に試料溶液、透過側に蒸留水をそれぞれ 180 [mL] ずつ注いで恒温槽内に設置し、303 K で保温した。ステンレス製の攪拌翼を用いてセルの両側を所定の回転速度で攪拌し、経時的に両側から液を 2 mL 採取した。

Methyl Orange は紫外可視分光光度計により波長  $\lambda = 465 \text{ nm}$  における吸光度を測定した。Glucose はムタローターゼ GOD 法によりサンプルを発色させ、 $\lambda = 505 \text{ nm}$  における吸光度を測定した。Urea はウレアーゼ・インドフェノール法により発色させ、 $\lambda = 520 \text{ nm}$  における吸光度を測定した。各モデル分子について、あらかじめ作成した検量線を用いて、吸光度から濃度を求めた。

## 3. 結果・考察

アルギン酸バリウム膜を介した物質移動を評価するために、種々の攪拌条件にて Methyl Orange の膜透過試験を行った。透過側濃度  $C_s$  [M] と供給側濃度  $C_f$  [M] の経時変化を Fig. 1a, b に示す。全ての攪拌条件にて、透過側濃度は時間とともに増大した。また、攪拌速度の増大に伴って、透過側濃度の上昇速度は増大し、13.3 s<sup>-1</sup> 以上の条件においては、概ね一定となった。一方、供給側濃度の減少は僅少であり、攪拌速度の差による影響の判定が困難であった。そのため、以降の評価においては透過側濃度の変化を用いることとした。

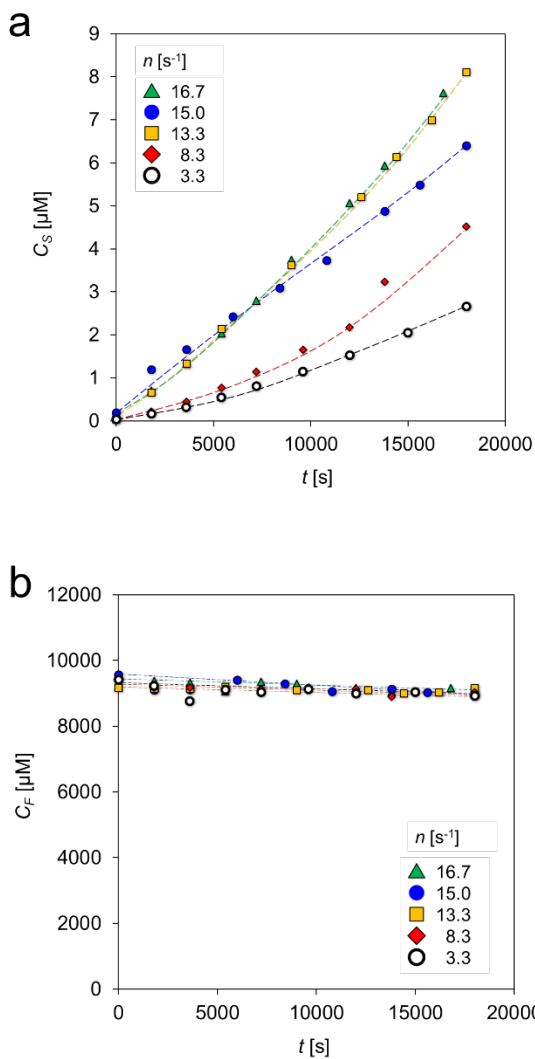


Fig. 1 Time course of Methyl Orange concentration in the stripping side (a) and the feed side (b) during membrane permeation at 303 K.

濃度勾配を推進力とした膜を介する物質移動は、供給側の bulk 領域における濃度を  $C_F$  [M]、供給側の膜近傍における濃度を  $C_{M1}$  [M]、透過側の膜近傍濃度を  $C_{M2}$  [M]、透過側の bulk 濃度を  $C_S$  [M] として、Fig. 2 のようにモデル的に表すことができる。流体-固体間の界面近傍では、流体の流動が極めて小さくなるために濃度勾配が存在し、移動抵抗が生じる。このような界面近傍の移動抵抗が存在する領域を境膜と称している。供給側から透過側への物質移動速度を  $N$  [mol s<sup>-1</sup>] とすれば、供給側境膜、固体膜内、透過側境膜における物質収支式は、それぞれ次のように表される。

$$N = A k_{L1} (C_F - C_{M1}) \quad (1)$$

$$N = A k_M (C_{M1} - C_{M2}) \quad (2)$$

$$N = A k_{L2} (C_{M2} - C_S) \quad (3)$$

ここで、 $A$  は物質移動における有効面積[m<sup>2</sup>]、 $k_{L1}$  は供給側の境膜物質移動係数[m s<sup>-1</sup>]、 $k_M$  は膜内物質移動係数[m s<sup>-1</sup>]、 $k_{L2}$  は透過側の境膜物質移動係数[m s<sup>-1</sup>]である。Eq. (1)から(3)式より、両 bulk 領域間の物質移動における物質収支は、Eq. (4)のように表すことができる。

$$N(k_{L1}^{-1} + k_M^{-1} + k_{L2}^{-1}) = A(C_F - C_S) \quad (4)$$

各物質移動係数の逆数は物質移動の抵抗を示し、境膜、並びに固体膜内における物質移動抵抗の和が、全体にかかる総括物質移動抵抗  $K_{OL}^{-1}$  [m s<sup>-1</sup>]となる。また、供給側濃度の低下は透過側濃度の増大と等しいので、給側初濃度を  $C_{F0}$  [M]として Eq. (5)のように整理することができる。

$$N = A K_{OL} (C_{F0} - 2C_S) \quad (5)$$

物質移動速度  $N$  の微小変化は、液体積  $V$  [m<sup>3</sup>]を一定として、透過側濃度の時間変化で表すことができることから、 $t=0$  から  $t=t$  まで積分することで、Eq. (6)を得た<sup>7-11)</sup>。

$$\ln\left(1 - \frac{2C_S}{C_{Fi}}\right) = -\frac{2 A K_{OL}}{V} t \quad (6)$$

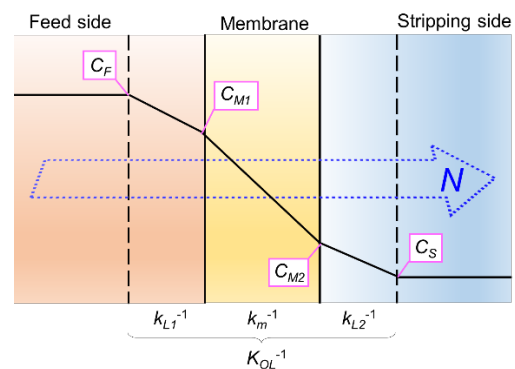


Fig. 2 Schematic illustration of mass transfer driven by concentration gradient through a solid membrane.

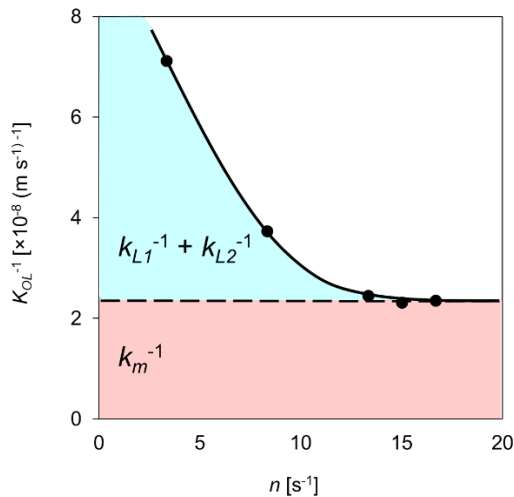


Fig. 3 Effect of agitation rate  $n$  [ $s^{-1}$ ] on overall mass transfer resistance  $K_{OL}^{-1}$  [ $(m s^{-1})^{-1}$ ].

縦軸に Eq. (6) の左辺、横軸に時間  $t$  [s] を図示することで、近似直線の傾きから総括物質移動係数  $K_{OL}$  [ $m s^{-1}$ ] を求めた。

Fig. 4 に、総括物質移動係数  $K_{OL}$  に対する攪拌速度  $n$  [ $s^{-1}$ ] の影響を示す。攪拌速度の増大にともなって総括物質移動抵抗は低下し、 $n \geq 15 s^{-1}$  (900 rpm) で一定となった。セル内の流動状態の評価として、攪拌レイノルズ数  $Re$  [-] を以下の式より求めた。

$$Re = \frac{d_i N \rho}{\mu} \quad (7)$$

$d_i$  は攪拌翼直径 [m]、 $\rho$  は溶液密度 [ $kg m^{-3}$ ]、 $\mu$  は溶液粘度 [ $kg m^{-1} s^{-1}$ ] である。本実験系において、 $n = 15 s^{-1}$  における攪拌レイノルズ数は  $Re = 16785 > 10000$  となり、十分に発達した乱流条件下であるといえる。総括物質移動抵抗が流動状態に依存しないことから、境膜抵抗の影響が排除できる  $15 s^{-1}$  を最適攪拌速度として決定した。また、この攪拌条件において、総括物質移動係数は膜内物質移動係数と見なすことができる。

$$K_{OL} \approx k_M \quad (8)$$

さらに、膜内の物質透過係数  $k_M$  は、膜内有効拡散係数  $D_{eff}$  [ $m^2 s^{-1}$ ] を、膜厚さ  $\ell$  [m] で除した値として関係付けられる。

$$k_M = \frac{D_{eff}}{\ell} \quad (9)$$

Eq. (9) を用いて、膜内における溶質分子の有効拡散係数を求めた。また、対照として自由溶液系における拡散係数  $D$  [ $m^2 s^{-1}$ ] を Wilke-Chang 式<sup>12)</sup>により推算した。

Fig. 4 に、純水中におけるモデル分子の拡散係数、アルギン酸バリウム膜の内部における有効拡散係数、並びに、既報より引用したアルギン酸カルシウム膜内における有効拡散係数<sup>7)</sup>を示す。アルギン酸バリウム膜内における有効拡散係数は、Urea (60 Da) から Methyl Orange (327 Da) までの僅かな分子量変域で、およそ 1100 倍の変化を示した。一方、溶媒である水中における拡散係数は、およそ 3 倍であった。

膜を介した物質移動における有効拡散係数の顕著な差は、この分子量変域に存在する溶質分子群の分離精製が可能であることを示唆している。分子量から推算したモデル分子群の有効直径は、Urea で 0.6 nm、Methyl Orange で 1.1 nm であったことから<sup>13)</sup>、本研究で調製したアルギン酸バリウム膜は、ナノろ過膜としての分離能を有していることを見出した。

特に、Glucose (180 Da) から Methyl Orange (327 Da) までの分子量変域において、分子量の -8.5 乗という高い有効拡散係数の依存性を示した。一方、既報から参照したアルギン酸カルシウム膜では、同分子量変域における有効拡散係数の依存性は -7.3 乗であった。アルギン酸高分子鎖を構成する poly(guluronate) ブロックが、 $Ba^{2+}$  とより強固な配位構造をとることで、均一な空隙を有する高分子ネットワークを形成したと考えられる。また、全てのモデル分子の透過において、アルギン酸カルシウム膜内における有効拡散係数と比較して高い値であることから、アルギン酸バリウム膜は量的な処理能力においても優位である。

また、製膜時に架橋剤として用いた二価金属イオン濃度は、本研究のアルギン酸バリウム膜で  $[BaCl_2] = 0.1 M$ 、既報のアルギン酸カルシウム膜では  $[CaCl_2] = 1.0 M$  であった<sup>7)</sup>。架橋イオン濃度の制御によって、形成される高分子構造と膜内拡散は変化する<sup>10)</sup>ことから、架橋イオン濃度の詳細な検討によって、更なる最適化が望める。

以上の結果より、本研究で調製したアルギン酸バリウム膜は、分子サイズの差が僅少で、工業スケールでの高純度化に課題があるオリゴ糖の分離精製などへの応用が期待できる。

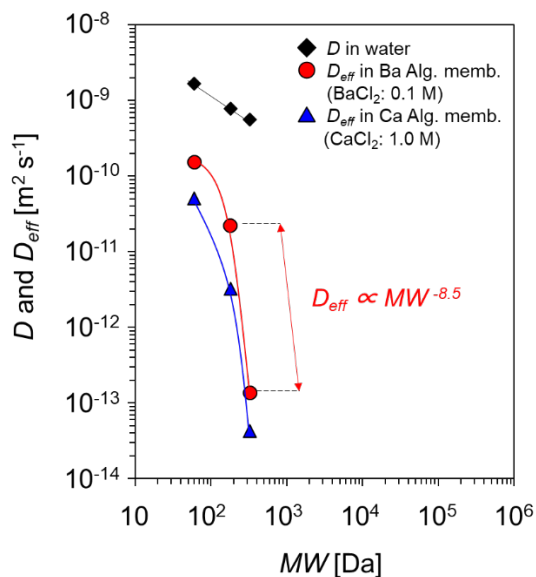


Fig. 4 Effect of molecular weight on the effective diffusion coefficient  $D_{eff}$  and the diffusion coefficient in bulk phase  $D$  at 303 K.

#### 4. 結言

褐藻類由来の生体高分子であるアルギン酸塩を基材として、 $Ba^{2+}$ イオンによるキレート架橋を施すことで、安定な自立膜を調製した。膜を介した物質移動における流動状態の影響を詳細に検討することで、膜内における溶質分子の有効拡散係数を測定し得る攪拌条件を明らかにした。分子サイズの異なるモデル分子群を用いた膜透過試験から、アルギン酸バリウムがナノろ過領域の分子量範囲における高度分離に活用できることを見出した。

#### 5. 謝辞

膜透過試験、並びに有効拡散係数の測定に際して、実験装置の使用と考察にお力添えを賜りました日本大学 今井 正直 教授に厚く御礼を申し上げます。

#### 参考文献

1) T. Fujisaki, K. Kashima, M. Hagiri, M. Imai, Isothermal adsorption behavior of cesium ions in a novel chitosan-Prussian Blue-based membrane, *Chem. Eng. Technol.* **42** (2019) 910–917.

2) G. Dudek, M. Krasowska, R. Turczyn, A. Strzelewicz, D. Djurado, S. Pouget, Clustering analysis for pervaporation performance assessment of alginate hybrid membranes in dehydration of ethanol, *Chem. Eng. Res. Des.* **144** (2019) 483-493.

3) J. H. Aburabie, T. Puspasari, K.-V. Peinemann, Alginate-based membranes: Paving the way for green organic solvent nanofiltration, *J. Memb. Sci.* **596** (2020) 117615.

4) A. R. Abbasi, M. Sohail, M. U. Minhas, T. Khaliq, M. Kousar, S. Khan, Z. Hussain, A. Munir, *Int. J. Biol. Macromol.* **155** (2020) 751-765.

5) F. U. Nigiz, Graphene oxide-sodium alginate membrane for seawater desalination through pervaporation, *Desalination*, **485** (2020) 114465.

6) G. T. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees, P. J. C. Smith, D. Thom, Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model, *FEBS Lett.* **32** (1973) 195-198.

7) K. Kashima, M. Imai, I. Suzuki, Superior molecular size screening and mass-transfer characterization of calcium alginate membrane, *Desalination Water Treat.* **17** (2010) 143-149.

8) K. Kashima, M. Imai, Selective diffusion of glucose, maltose, and raffinose through calcium alginate membranes characterized by a mass fraction of guluronate, *Food Bioprod. Process.* **102** (2017) 213-221.

9) K. Kashima, M. Imai, Dominant impact of the  $\alpha$ -L-guluronic acid chain on regulation of the mass transfer character of calcium alginate membranes, *Desalination Water Treat.* **34** (2011) 257-265.

10) K. Kashima, M. Imai, Impact factors to regulate mass transfer characteristics of stable alginate membrane performed superior sensitivity on various organic chemicals, *Procedia Eng.* **42** (2012) 964-977.

11) K. Kashima, R. Nomoto, M. Imai, A Novel Application of Oceanic Biopolymers -Strategic Regulation of Polymer Characteristics for Membrane Technology in Separation Engineering, *Recent Advances in Biopolymers* (Ed: F. K. Perveen), InTech Pub. (2016) Ch. 8, 189-220.

12) C. R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE J.* **1** (1955) 264–270.

13) R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications* 3rd Edition, John Wiley & Sons Ltd, (2012).

[受理年月日 2020年9月11日]