

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ナノろ過によるチーズホエイの脱塩に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	大川 禎一郎
Author(English)	Teichiro Okawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10136号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:伊東 章,久保内 昌敏,大河内 美奈,吉川 史郎,谷口 泉
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10136号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文

ナノろ過によるチーズホエイの脱塩に関する研究

指導教員 伊東 章 教授

東京工業大学大学院 理工学研究科 化学工学専攻

大川 禎一郎

ナノろ過によるチーズホエイの脱塩に関する研究

第1章	序論	
1. 1	ホエイの脱塩の必要性	1
1. 2	乳業における膜分離技術の工業的意義	3
1. 3	ナノろ過脱塩法研究の発展	5
1. 4	本研究の目的と意義	6
第2章	ホエイのナノろ過濃縮時の透過流束変化に関する理論的解析	
2. 1	緒言	1 7
2. 2	NF 脱塩実験	1 8
2. 3	理論的解析	2 1
2. 4	考察	2 9
2. 5	結言	3 6
第3章	循環ループ式ナノろ過装置によるホエイ回分濃縮時透過流束変化に関する理論的解析	
3. 1	緒言	5 5
3. 2	NF 脱塩実験	5 6
3. 3	理論的解析	6 0
3. 4	考察	6 3
3. 5	結言	6 8
第4章	塩素型イオン交換処理とナノろ過処理を組み合わせた高度脱塩法	
4. 1	緒言	9 2
4. 2	イオン交換および NF 脱塩実験	9 3
4. 3	実験結果	9 7
4. 4	考察	9 8
4. 5	結言	1 0 2
第5章	塩素型イオン交換処理したホエイのナノろ過濃縮における透過流束変化に関する理論的解析	
5. 1	緒言	1 1 7

5. 2	イオン交換および NF 脱塩実験	1 1 7
5. 3	理論的解析	1 1 9
5. 4	考察	1 2 1
5. 5	結言	1 2 2
第 6 章	結論	1 3 5
	Nomenclature	1 3 8
	引用文献	1 4 1
	謝辞	1 4 8

第1章 序論

1. 1 ホエイの脱塩の必要性

ホエイとは、元来チーズ製造時に副生する黄緑色の液体である。牛乳から酸沈殿法によるカゼインの製造時に酸ホエイも副生されている。これらホエイの成分は製造法やチーズの種類により若干の差異はあるものの大よそ **Table 1-1** に示すような組成である (Kosikowski *et al.*, 1999)。

ホエイは水分が約 94 % と高く、低たんぱく質 (固形分当たりの濃度 12~13 %)、高灰分 (同 7~12 %) であるため、そのままでは食品には応用しにくく、肥料、飼料、乳糖製造、ホエイチーズ製造など用途は限られ 1960 年代まではその多くは廃棄され、ヨーロッパでは河川の汚染など社会問題にもなっていた。牛乳を原料とするチーズの製造量は 1965 年の 4.0 百万トンから 2010 年の 16.8 百万トンと 4 倍以上に伸長し (**Figure 1-1**) (FAOSTAT, 2015)、それに伴いホエイ産生量も増加していると推定される。

これらのことから、ホエイの有効利用、環境汚染防止が乳業界の重要な課題となり、技術開発、用途開発が進められてきた。また近年、ホエイは、人乳の主要な糖である乳糖を豊富に含む他、体外からの摂取が必要な必須アミノ酸や分岐鎖アミノ酸 (BCAA) (Hambraeus, 1992) を含んでおり (**Table 1-2**) ホエイの栄養学的価値の高さが様々な分野で注目されている。さらに世界的な人口増に伴う食糧難への懸念からもホエイの重要性は高まっている。

Figure 1-2 にホエイから開発された主な乳素材を示す。これらの素材の開発は、工業的な膜分離、イオン交換クロマトグラフィー、電気透析などの技術の進歩に負うところが大きく、ホエイたんぱく質、乳糖、ミネラルを分画できるようになっている。これらの素材の開発により、ホエイを乳飲料やチーズなどの乳製品や製菓・製パン、ドレッシング、シリアル、健康食品など多種多様な食品へ応用することが可能となっている (**Table 1-3**) (Clark *et al.*, 2003; Gillies, 1974)。

育児用ミルクは、牛乳を主原料として製造され人乳に近づけるため様々な工夫がされている (Montagne *et al.*, 2009)。ホエイの配合もそのひとつで、育児用ミルクの人乳化に大きく貢献している。乳のたんぱく質は pH4.6 で沈殿するカゼイン成分とそれ以外のホエイたんぱく質成分に分けられる。人乳ではカゼイン：ホエイたんぱく質の比率は大よそ 4 : 6 であるが (Hambraeus, 1992)、牛乳のそれは大よそ 8 : 2 であり (**Figure 1-3**) (Montagne *et al.*, 2009)、両者のカゼイ

ン：ホエイたんぱく質比率は大きく異なる。たんぱく質源として牛乳たんぱく質を用いて育児用ミルクを製造する場合、カゼイン：ホエイたんぱく質比率を人乳と同程度に調整するためにホエイたんぱく質を含む素材の配合が必要である。この調整により、①アミノ酸組成の近似、②消化吸収性の改善を図ることができる。①については、Table 1-2 に示したように、必須アミノ酸のシステイン比率は人乳たんぱく質に比べて牛乳たんぱく質で低く、メチオニンやフェニルアラニンは人乳に比べて牛乳で高くなっている。一方、ホエイたんぱく質はシステイン比率が高く、メチオニン、フェニルアラニンが低いため、ホエイたんぱく質を強化することにより、育児用ミルクのアミノ酸組成を人乳に近似することが可能となる。このようなアミノ酸組成の適正化により、育児用ミルクのたんぱく質含量の低減も可能となり、その結果、乳児への負担、特に腎臓への負担を低減することができる (Räihä *et al.*, 2002; Turck *et al.*, 2006)。②については、ホエイたんぱく質は乳児の胃の中で胃酸により微細な凝集物を形成し消化吸収性に優れているとされる一方、カゼインは消化し難い固い凝集物を形成することが知られており、カゼイン：ホエイたんぱく質比率の人乳化により、乳児の消化吸収への負担を軽減することが可能となっている (守田, 1983; 高橋, 2009)。その他、ホエイたんぱく質には、感染防御作用や消化管保護・発達促進作用、抗炎症作用など色々な作用が報告されており、これらの作用も乳児の正常な発育に寄与しうる可能性も示唆されている (金丸, 2009)。

上述のように、ホエイは育児用ミルクに有用なホエイたんぱく質や乳糖を含んでいる一方で、灰分が高く、そのままでは育児用ミルクへの応用には適していない。Figure 1-4 に人乳およびホエイ中のたんぱく質当たりの主要なミネラルの含量を示す。育児用ミルクのホエイたんぱく質比率を人乳並に高めるためホエイたんぱく質源としてホエイを使用する場合、主要ミネラル（特にナトリウム (Na)、カリウム (K)、塩素 (Cl)）のいずれも過剰となり、これらミネラル含量を低減させるため何らかの方法でホエイを脱塩処理することが必須である。

以上概観したように、ホエイを脱塩処理することによりその用途は大きく広がり、脱塩技術は乳業界のみならず人々の食・健康にとっても重要な技術となっている。それ故、新規脱塩法の開発や既存技術の改良などの脱塩技術の発展およびそれらの基盤となる基礎・応用研究の充実が期待されている。

1. 2 乳業における膜分離技術の工業的意義

現在乳業界で主に用いられている膜分離技術として、精密ろ過（MF）法、限外ろ過（UF）法、ナノろ過（NF）法、逆浸透（RO）法、イオン交換膜電気透析（ED）法が挙げられ、ED 法以外は分子の大きさによる分画法であり、分画目的により使い分けられ、場合によっては組み合わせて使用される（Kumar *et al.*, 2013; 溝田, 1992; 小此木, 1998）。

牛乳やホエイにはたんぱく質や糖など加熱や化学物質により修飾、変性を受ける分子が存在している。加熱による固形分の濃縮にはエバポレーターという装置が汎用されており（鈴木ら, 1992）、また、成分の分離にはイオン交換カラムなどのクロマトグラフィー技術や酸による沈殿分離技術などが実用化されている（堀井ら, 1992; 溝田, 1992; 和田, 1992）。

膜分離技術はこれらの技術と比べ、

- ① 加熱工程や化学物質の添加が不要であり、これらによる成分の変質の懸念が不要
 - ② 膜孔径の異なる膜が入手可能であり、膜の孔径を選択することにより各種成分の分離が可能
 - ③ MF、UF、NF、RO を組み合わせることにより、連続操作により各種成分が同時に分離、濃縮可能
 - ④ 固形分の濃縮（水の分離）に加熱・減圧による相転換を伴わないため比較的低いエネルギー消費量
 - ⑤ 比較的装置が小型で初期投資が少なく、駆動部が少ないため保守管理が容易
 - ⑥ 膜の増設により製造量増大に対応可能
 - ⑦ 化学物質不使用による環境負荷低減可能
- などの利点がある。

Figure 1-5 に牛乳成分の各種分離法における透過できる成分と透過できない成分の例を示し、以下に各分離法の概要を示す。

MF 法は、 $0.1\ \mu\text{m}$ より大きい粒子や高分子が阻止される圧力駆動の膜分離プロセスで、牛乳中に混入した微生物や元々存在している乳腺由来細胞、ホエイに残存している微細なチーズカードや乳脂肪などの巨大物質の除去に用いられている。最近では脱脂乳からカゼインミセルとホエイたんぱく質を分画する方法にも応用され（Saboya and Maubois, 2000）、従来の酸や酵素による凝集などの化学変化を伴わない乳たんぱく質の分画方法として注目されている。

UF 法は、 $0.1\ \mu\text{m}\sim 2\ \text{nm}$ の範囲の粒子や高分子が阻止される圧力駆動の膜分離プロセスで (Koros *et al.*, 1996)、用いる膜の分画可能サイズにもよるが、主にたんぱく質とそれ以外の物質 (乳糖、ミネラル、ビタミン、非たんぱく態窒素、核酸など) の分画に用いられ、本法によりホエイたんぱく質濃縮物 (WPC) が製造されている。また、最近では、乳たんぱく質分解物の抗原性低下 (アレルギー性を有する高分子たんぱく質の除去) にも応用されている (Guadix *et al.*, 2006; 御子神ら, 1999)。

NF 法は、 $2\ \text{nm}$ より小さい程度の粒子や高分子が阻止される圧力駆動の膜分離プロセスで (Koros *et al.*, 1996)、水分子および主として Na や K、Cl などの一価のイオンミネラルとそれ以外の物質とを分画可能であり、主にホエイや脱脂乳の脱塩・濃縮に用いられている (小此木, 1998; 佐藤ら, 2000)。

RO 法は膜片側の加圧により浸透圧差と逆方向の溶媒の選択的移動が引き起こされる液相の圧力駆動分離プロセスで (Koros *et al.*, 1996)、乳業においては、水とそれ以外の物質とを分画可能であり、主に乳製品液の濃縮に用いられて、脱脂濃縮乳の製造や脱脂粉乳やホエイの乾燥前の濃縮に応用されている。陽電子消滅寿命測定法によりその孔径は $5\sim 7\ \text{\AA}$ 程度であるとの報告がある (Henmi *et al.*, 2010)。

ED 法は、圧力を駆動力とする他の膜分離法と異なり電位差を駆動力として分離を行う方法であり (Koros *et al.*, 1996)、陽イオン交換膜、陰イオン交換膜を交互に組み合わせて一室おきに脱塩室と濃縮室を作り、被脱塩液と濃縮液を所定の室に導いて直流電流を通じることにより脱塩を行う方法である (長澤ら, 1973; 小此木, 1998; 富田ら, 1983)。ED 法は、ホエイの脱塩などに用いられており、高度脱塩も可能である (富田ら, 1980)。しかしながら、ED 設備は、部品点数が多く維持管理に多大な工数が必要である。加えて、陽極では有毒な塩素 (Cl) ガスが、陰極では水素ガスが発生するという課題もある (長澤ら, 1973; 佐藤ら, 1999)。第 4 章においても ED 法について論述している。

牛乳には感染防御や免疫調節、細胞増殖などに寄与するとされるホエイたんぱく質、免疫グロブリン、補体、ラクトフェリン、ラクトパーオキシダーゼ、リゾチームなどが含まれ、加熱や酸処理によりその生理活性が低下することが懸念される。また、加熱によるたんぱく質、特に変性温度の低いホエイたんぱく質の栄養価が低下することも知られており (Desrosiers and Savoie, 1991; Walstra *et al.*, 2006)、たんぱく質を変性させることなく分離、濃縮する技術の開発が求

められる。

このように、加熱や化学物質を使用しない膜分離技術は、牛乳に含まれる各種成分の本来の機能を保持したまま分離・濃縮可能な技術として今後益々の発展が期待されている。

1. 3 ナノろ過脱塩法研究の発展

NF 膜に関する技術は 1970 年代から知られており、RO 膜と並んで開発がすすめられた。当時 NF 膜は、高塩分阻止性能を有する RO 膜に対し、塩化ナトリウムの阻止性能が低いため「ルーズ RO 膜」と呼ばれていた。その後 1985 年頃から工業レベルでの実用化に向けた検討が本格的に進められた。現在では、トリハロメタンやその前駆物質、農薬、臭気物質、合成洗剤といった低分子量有機物質の除去のみならず、水の軟水化や果汁濃縮など様々な用途で用いられている。

乳業における膜技術の利用は、チーズ製造時あるいはカゼイン製造時の副産物であるホエイの処理を目的として UF 膜や RO 膜が利用されていた。その発展はめざましく、1983 年には UF 膜の設置面積は 10 万 m^2 を超え、RO 膜で 4.5 万 m^2 に達している。その後、NF 技術が導入され、現在までに普及が進んでいる（神武, 1987）。NF 膜は、塩化ナトリウムのような一価イオンを透過させ、二価イオンや低分子量の有機物の阻止性能は高い水準を示すという特徴を持っているため乳業において各種ホエイおよび牛乳の脱塩・濃縮などに利用されている。牛乳の NF 膜による処理により、雑味の少ない良好な風味の濃縮乳が得られることが知られており、それを原料とした乳飲料やアイスクリームが開発されている（神武, 1996; 久米, 1995）。

NF 膜などの膜分離においては、陽イオンと陰イオンが対を作って電氣的に中性の状態を透過することが知られている（Suarez *et al.*, 2009; Yunoki *et al.*, 2002）。ホエイ中の主な透過イオンである Na イオンと K イオンの量は主な透過陰イオンである Cl イオンと比べ過剰であるというホエイの特質のため、ホエイの NF による脱塩は部分脱塩にとどまることが報告されている（Minhalma *et al.*, 2007; Roman *et al.*, 2009; Suarez *et al.*, 2009）。NF 膜の食品分野に関する研究は、前述の乳製品製造に限らず、アミノ酸分画およびペプチドの濃縮、食用色素溶液の濃縮、オリゴ糖の分画、リンゴジュースの濃縮、トマトジュースの濃縮など幅広い分野で数多く行われて来た（神武, 1996）。食品溶液をナノろ過濃縮した際の

理論的解析に関する報告は、糖液(鍋谷, 1998)、有機酸(Plom and Szaniawski, 2006)、脱脂乳(佐藤ら, 2000)、ホエイ(Suarez *et al.*, 2009)などがあるが、いずれも組成変化や阻止率に関するものがほとんどであり、ナノろ過濃縮の進行に伴う透過流束変化を予測するものでは無かった。食品のナノろ過濃縮時における透過流束変化の予測は、食品が多成分高濃度溶液であること、膜界面近傍に生じる濃度分極の状態や濃度分極によって引き起こされるファウリングの形成が影響することなどの理由で困難であった。

1. 4 本研究の目的と意義

今日では、NF 膜を用いた脱塩、濃縮技術は乳業においても広く用いられ、ホエイの脱塩、濃縮にも応用されている。しかしながら本技術に関し実用化が先行して行われ、その基盤となるべき膜分離過程に関する理論的考察が十分ではない状況といえる。すなわち、ホエイの脱塩、濃縮に使用する NF 設備の設計や運転条件の設定、透過流束の低下をもたらすファウリングの発生などのトラブルへの対処などは現在、個々人の経験則に負うところが大きく、包括的な理論に基づいた対応には至っていない。とりわけ、濃縮の進行に伴う透過流束変化については、ほとんど報告が無かった。

ホエイとは牛乳などからチーズ製造の際に副生する液であるが、チーズの種類や製造方法、乳の産地などによりその成分や固形分濃度、pH などの理化学的、浸透圧や粘度など物理化学的特性は一定ではない。ホエイの膜分離過程の理論的解析の研究を行う上で、このようなホエイの特性についても目を向ける必要がある。

別の課題として、NF 脱塩のみではホエイの高度脱塩（特に一価イオン（Na、K））を達成できないという課題がある。すなわち、ホエイの NF 膜による脱塩に関し、その理化学的性質のため部分的な脱塩しか実現できておらず、イオン交換法との組み合わせなどによって高度脱塩を達成している状況にある。これらの方法の組み合わせでは、有用な栄養成分であるカルシウムやマグネシウムなどの二価の陽イオンも同時に失われてしまうため、これらの陽イオンを残しつつ高度脱塩を達成する方法を確立することは、ホエイの用途を広げる有用な方法のひとつと考える。また、より単純かつ効率的な工程で高度脱塩を達成することもホエイの用途拡大には重要である。

以上の理由から、本研究においては下記の 2 点に焦点を当てて研究を行った。

- ① ホエイの NF 膜の脱塩、濃縮過程を理論的に理解するため、特性の異なる各種ホエイを材料として、膜分離の重要な因子である透過流束変化に関する理論的解析法を構築する。
- ② ホエイの理化学的特性を変化させることによる、具体的には脱塩すべき塩素を陰イオン交換法を用いて増加させることによる、二価の陽イオンの低減率の抑制とホエイ中の主要な塩である一価イオン (Na、K) の高度脱塩とを両立した新規脱塩法の構築を行う。

具体的には、第 2 章では、単純な回分濃縮モデルにおけるホエイ脱塩時の透過流束を予測できる理論的解析法の構築を行った。解析に当たり、①ホエイ中の溶質 A を、NF 膜を透過する成分 A_p (透過溶質: Na、K、Cl などが主体となって構成する溶質) と NF 膜を透過しない成分 A_r (非透過溶質: たんぱく質、乳糖などが主体となって構成する溶質) に分けられるものとする、②透過溶質は、NF 膜を挟む濃度差により浸透圧差を生じるが、濃度分極層を形成しないものとする、③非透過溶質は濃度分極層を形成するものとする、との新規仮定を導入した。

第 3 章では、第 2 章で構築した理論的解析法を工場での設備に近似した循環ループを有する NF 装置におけるホエイ脱塩時の透過流束を予測する理論的解析法に発展させた。また、第 2 章とは異なるホエイを原料として用いると共に、循環流量、操作圧力などの条件を変えて実験を実施し、当該理論的解析法の汎用性について検討した。さらに、あらかじめ得たホエイの特性値を用いて透過流束変化を予測可能かについても検討を行った。

第 4 章では、従来法である陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を組み合わせた方法においては殆ど除去される、栄養学的に価値の高い二価ミネラルを残しつつ、Na、K など一価ミネラルは高度に除去できる、塩素型陰イオン交換法と NF 脱塩法を組み合わせた新規な高度脱塩法の構築を行った。

第 5 章では、第 2 章で構築した理論的解析法が、第 4 章で検討した塩素型陰イオン交換処理し、成分組成が大きく変更されたホエイにおいても成立するか検証した。当該理論的解析法においては、ホエイ中の溶質を透過溶質と非透過溶質の 2 つからなると仮定するが、塩素型陰イオン交換処理により、非透過溶質に分類されるクエン酸、リン酸が、透過溶質に分類される Cl に交換される。このような非透過溶質、透過溶質の比が通常ホエイと異なったような場合においても成立するかについて検証を行った。

第 6 章にて、本研究の総括を行った。
次章より、考察を加えて詳細に論述する。

Table 1-1 The composition of different whey (Kosikowski *et al.*, 1999) .

Component	Fluid Sweet Whey ¹	Fluid Acid Whey ²	Condensed Acid Whey	Dried Sweet Whey	Dried Acid Whey
Total Solids	6.35	6.50	64.00	96.50	96.00
Moisture	93.70	93.50	33.50	3.50	4.00
Fat	0.50	0.04	0.60	0.80	0.60
Protein-Total	0.80	0.75	7.60	13.10	12.50
Lactose	4.85	4.90	34.90	75.00	67.40
Ash	0.50	0.80	8.20	7.30	11.80
Lactic Acid ³	0.05	0.40	12.00	0.20	4.20

¹From Cheddar cheese

²From Cottage cheese

³Estimated true lactic acid after substituting basic acidity. Partly derived from Mavropoulou, I. P. and Kosikowski, F. V. 1973.*J.Dairy Sci* .56:1135.

Table 1-2 Amino acid composition of human milk, cow's milk, casein and whey protein (Hambraeus, 1992) .

		Human milk	Cow's milk	Cow's milk protein	
				Casein	Whey protein
Isoleucine	Ile	5.23	4.91	5.40	7.97
Leucine	Leu	9.27	9.07	9.16	10.81
Lysine	Lys	6.11	7.37	7.09	7.03
Methionine	Met	1.85	2.30	2.93	2.09
Cysteine	Cys	1.76	0.77	0.36	2.21
Phenylalanine	Phe	3.90	4.30	4.88	3.45
Tyrosine	Tyr	4.80	5.37	5.36	2.95
Threonine	Thr	4.41	4.15	3.93	6.07
Tryptophan	Try	1.92	1.41	1.46	2.32
Valine	Val	6.85	6.30	6.57	4.67
Arginine	Arg	4.78	2.76	3.05	2.89
Histidine	His	2.41	2.46	2.50	1.54
Alanine	Ala	4.17	3.22	2.95	4.71
Aspartic Acid	Asp	8.73	7.99	6.73	11.57
Glutamic Acid	Glu	16.65	21.50	19.89	16.47
Glycine	Gly	2.62	1.84	1.76	1.92
Proline	Pro	9.93	9.06	10.84	6.15
Serine	Ser	4.61	5.22	5.16	5.16
Total		100	100	100	100
Essential amino acid		42	42	44	46
BCAA		21	20	21	23

%

Table 1-3 The application of whey to the food (Clark *et al.*, 2003; Gillies, 1974) .

Function	Functional Benefits	Applications
Whipping, foaming and aeration	■ Helps maintain foam stability. ■ Helps improve whip volume. ■ Can be used to replace egg whites.	■ Baked products, such as meringues and certain cakes ■ Confectionery products, such as icings ■ Ice cream and other frozen desserts
Nutritional enrichment	■ Can be used alone or in tandem with soy, wheat and other proteins to improve the nutritional content of products. ■ Lactose increases calcium absorption and stimulates the growth of acid-forming lactobacilli in the intestinal tract. ■ Provides vitamin enrichment. ■ Provides mineral fortification.	■ Nutritional products, including infant formula ■ Baked products ■ Dairy products ■ Beverages ■ Meat and seafood products ■ Sauces ■ Soups ■ Salad dressings
Flavor enhancement	■ Can provide toasted, bread-like or cracker-like flavors. ■ Can provide nutty flavors. ■ Can provide buttery flavor. ■ Bland, slightly sweet flavor allows other flavors to develop to full potential. ■ Enhances the natural flavors of meats, cheeses and other milk products.	■ Baked goods ■ Confectionery products ■ Snacks ■ Confectionery products ■ Beverages ■ Dry mixes and sauces ■ Processed meats ■ Dairy products
Neutrality	■ Offers nutritional and functional advantages of whey where mineral flavor is not desired. ■ Eliminates salty flavor.	■ Frozen desserts ■ Confections

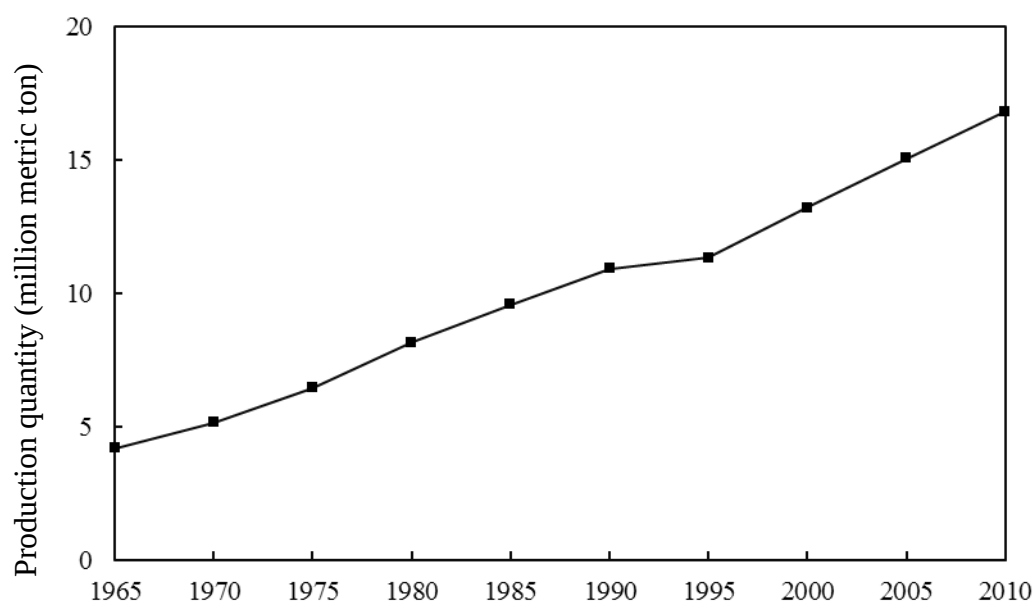


Fig. 1-1 Time trend of cheese production in the world (FAOSTAT, 2015) .

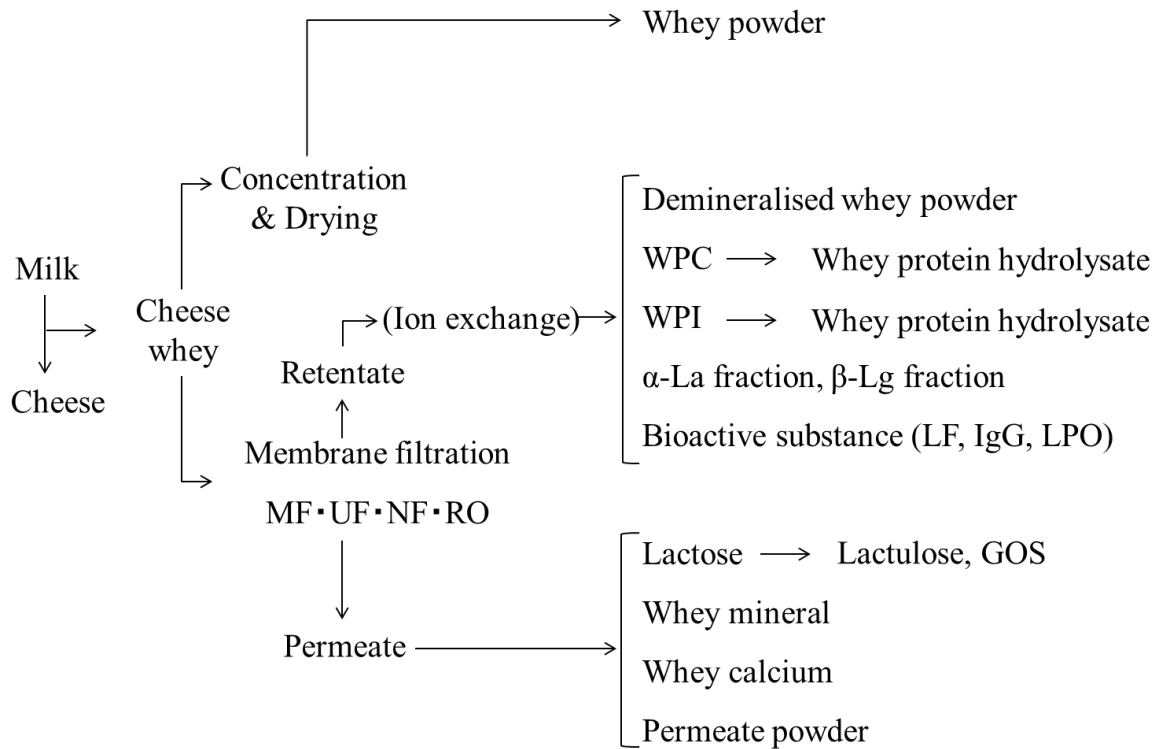


Fig. 1-2 Dairy ingredients derived from cheese whey.

WPC: Whey protein concentrate, WPI: Whey protein isolate

α -LA: α -lactalbumin, β -LG: β -lactoglobulin, LF: lactoferrin, IgG: Immunoglobulin G,

LPO: lactoperoxidase, GOS:galactooligosaccharide

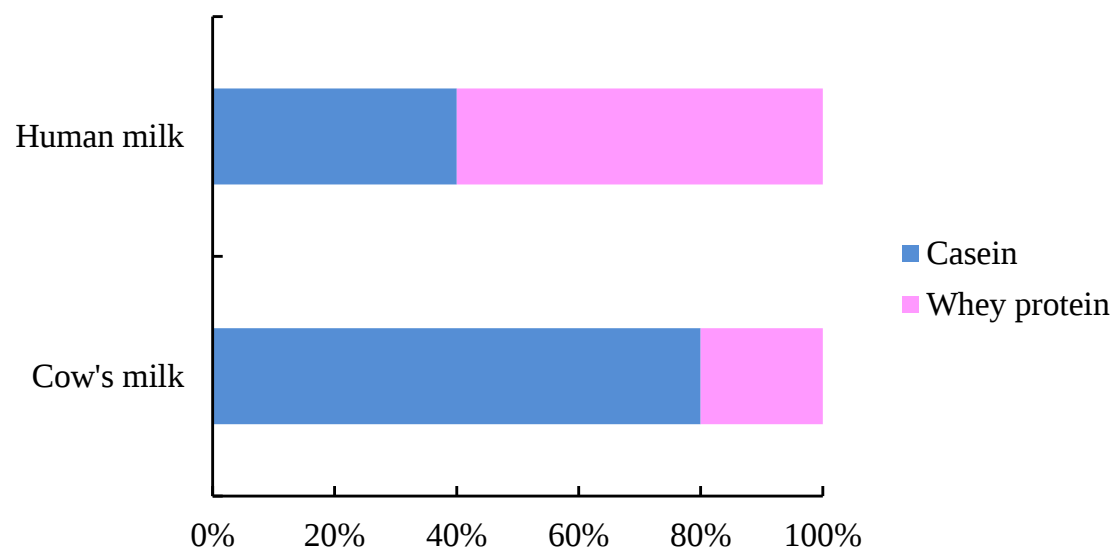


Fig. 1-3 The ratio of casein and whey protein in human milk and cow's milk
(Hambraeus, 1992; Montagne *et al.*, 2009) .

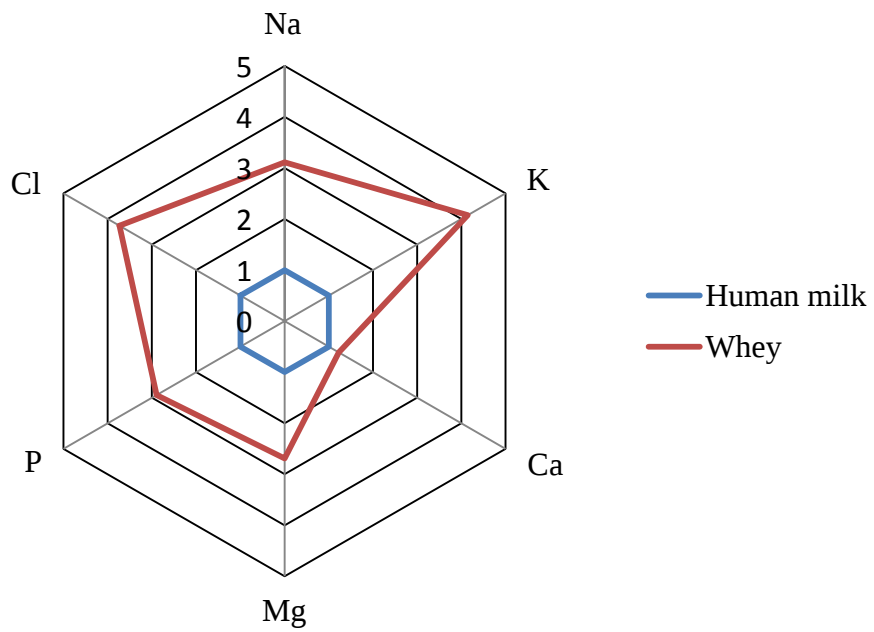


Fig. 1-4 Mineral composition of whey comparison with human milk (per protein : Human milk is 1 as standard) .

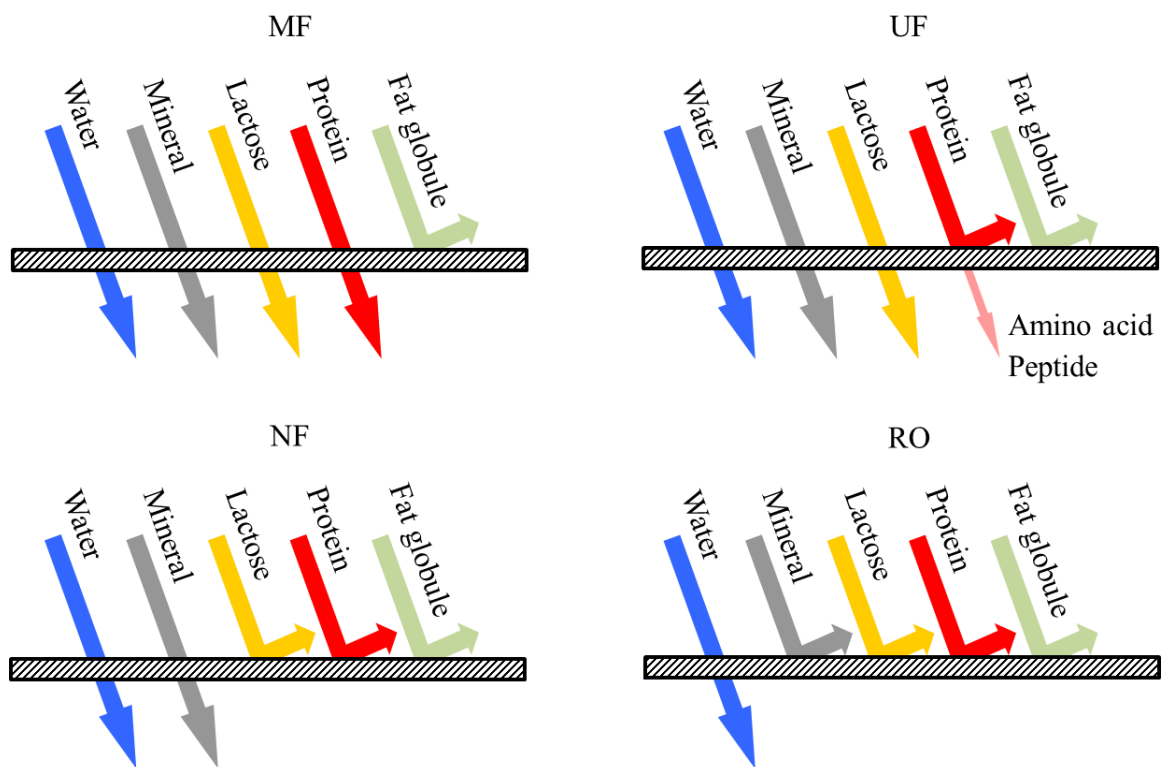


Fig. 1-5 The membrane separation (MF, UF, NF and RO) .

第2章 ホエイのナノろ過濃縮時の透過流束変化に関する理論的解析

2. 1 緒言

ホエイのナノろ過 (NF) 法に関しては 1990 年代から研究が開始された (Guu and Zall, 1992; Hoppe, 1991; Kelly *et al.*, 1992)。NF 法は、水分除去とミネラル除去が同時に出来る方法であり (Kuroiwa *et al.*, 2009; Yunoki *et al.*, 2002)、幅広くホエイの脱塩・濃縮に使用されている。最近も、Cuartas-Uribe らがチーズホエイの NF (Cuartas-Uribe *et al.*, 2007) について、Dec and Chojnowski (2007) や Roman ら (2009) が酸ホエイの NF について報告している。しかし、いずれも透過流束や成分の変化など観察された現象に焦点を当てた研究であり、透過流束変化に関わる理論的解析は論じられていない。

今回、牛乳成分の限外ろ過 (UF) 分画に関する理論的解析 (富田ら, 1983) において導入した方法、即ちホエイ中の溶質を、膜を透過する成分 A_p (透過溶質: ナトリウム (Na)、カリウム (K)、塩素 (Cl) などが主体となって構成する溶質) と膜を透過しない成分 A_r (非透過溶質: たんぱく質、乳糖などが主体となって構成する溶質) の 2 成分からなるものと仮定し、ホエイの溶質を 2 成分として取り扱う概念を NF 法に応用した。

上述の概念に加えて、Kimura and Sourirajan (1967) の考えをベースにした「チーズホエイの逆浸透濃縮の解析」(福渡ら, 1986) において誘導した輸送方程式並びに濃度分極式を援用し、主として非透過溶質の濃縮として取り扱った。但し、透過溶質にも阻止率があり、NF 膜を挟んで濃度差を持つことから、これによる浸透圧差も考慮した。

本研究では、比較的膜機能低下の少ない低温度、低操作圧におけるホエイの回分濃縮実験を行い、透過流束の変化を解析した。透過流束を解析することは、一定量のホエイを一定面積の膜で処理する際の処理時間の予測が可能となり、工業的規模での設備設計上の算出基礎として活用することが期待できる。また、ホエイの様な多成分系高濃度溶液に関して、膜を透過する成分と膜を透過しない成分の 2 成分のみからなるものと仮定する当該解析法は、ホエイ以外の食品溶液の解析にも応用可能と考える。

2. 2 NF 脱塩実験

2. 2. 1 材料と方法

1) 供試ホエイ

実験に使用した市販のニュージーランド産ホエイ粉末（NZMP Whey Powder-Fonterra Co-operative Group Limited）の標準的な組成は、水分 2 %、炭水化物 76 %、たんぱく質 13 %、脂質 1 %および灰分 8 %（Na、K、Cl の合計が約 4.8 %と半分以上を占める）である。

この原料ホエイ粉末 5.5 kg を水 85.0 kg に溶解し、秤量したホエイ溶液を供給タンクに投入して、透過液が排出されない 0.25 MPa の低操作圧力で循環し、装置内の残留水と均一に混合した。この供試ホエイの初期重量を D_1 として $D_1 = 0.1$ t であった。供試ホエイの固形濃度 S_{tk} は 5.34 % であった。（以下透過液を排出しない低操作圧力での循環操作を低圧循環と称する。）

実験に使用した NF 膜は、分画分子量 150～300 ダルトンであり、一価のイオンを透過するとされている（GE Water& Process Technologies, 2006）。ホエイにおいては、主として Na、K、Cl などが透過するもの（透過溶質）に相当し、たんぱく質、乳糖などが透過しないもの（非透過溶質）に相当する。供試ホエイには、Na、K および Cl の 3 種のミネラルは、分析値より 7.5 mol 程度存在すると推定され、炭水化物 76 % を乳糖（ $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）と仮定すると 12.1 mol 程度、同じくたんぱく質はホエイたんぱく質の平均分子量を 2 万ダルトンと仮定して 0.03 mol 程度存在すると推定される。

2) NF 膜

NF 膜は、NF エレメントとして、スパイラル形式の GE Water& Process Technologies 社製の DL3840C-30D（膜面積 7.4 m^2 ）を用いた。その特性値は **Table 2-1** の通りであった。

なお本エレメントの長さは、0.9843 m であり、スパイラル膜のリーフ長は、 $7.4/0.9843/2 = 3.76\text{ m}$ と計算される。スパーサー幅 0.76 mm からエレメントの空隙部断面積は、 $3.76 \times 0.00076 = 0.00286\text{ m}^2$ となり、これに後述する実験時の供給流量 $1.0\text{ m}^3/\text{h}$ ($0.000278\text{ m}^3/\text{s}$) で液を流すと、線速度は $0.000278/0.00286 = 0.097\text{ m/s}$ と計算される。

3) 実験装置

実験装置のフローを **Figure 2-1** に示した。膜エレメントをステンレス製の圧力容器に装填し、ジャケット付きタンク、高圧ポンプを組み合わせ使用した。また流量計 (FI)、圧力計 (PI)、温度計 (TI) を **Figure 2-1** に示した箇所に設置し指示値を読み取った。運転圧力は背圧弁を手動で操作することで調節した。

透過流束の測定は、溢出した透過液を台秤に受け計量した。

膜モジュール出口流量は、キーエンス株式会社製の電磁式流量計 FD-81 を配管部に組み込み測定した。供給高圧ポンプは、株式会社イワキの 3 連式プランジャーポンプ RD-2HAL を用いた。供給流量は、透過流束と膜モジュール出口流量の和とした。操作圧力の測定は、旭計器工業株式会社の隔膜式圧力計 881-LAD をモジュール出口配管に設置し測定した。温度の測定は、モジュール出口に林電工製測温抵抗体 Pt-100-B-2-M を設置してキーエンス株式会社製 TF4-10 温度調節器に表示させて測定し、供給タンクのジャケットに冷却水を供給しながら $10 \pm 1^{\circ}\text{C}$ を維持した。

4) 実験方法

水透過係数の測定

実験装置の供給タンクに水を入れ、供給流量 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ および $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ の条件で、温度 $10 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、操作圧 0.2、0.4、0.6、0.8 MPa で水の透過流束を測定して求めた。水のための透過実験においては、膜を挟む浸透圧は 0 となるため、体積透過流束を J 、水透過係数を L_p 、操作圧力を ΔP として、次式が成立するものとした (福渡ら, 1986)。

$$J = L_p \Delta P \quad (2 \cdot 1)$$

この式により、測定した透過流束 J と操作圧力 ΔP より水透過係数 L_p が計算される。

ホエイ濃縮実験と分析用サンプル採取方法

供試ホエイを、供給流量 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 、操作圧 1.2 MPa、温度 $10 \pm 1^{\circ}\text{C}$ の条件下で NF 濃縮開始時は、透過液を供給タンクに戻す全循環方式で操作し、透過流束が安定した 10 分経過時点で、透過液と保持液を同一時間サンプル採取する方法で、3.39 kg すなわち供給タンクより 0.30 kg、保持液より 2.79 kg、透過液より 0.30 kg の 3 種のサンプルを同時に採取した。この後透過液の排出を開始した。透過液

の排出開始 18.7 分後の透過液重量 25 kg 時点で供給タンク液、保持液、透過液それぞれ 0.3 kg をサンプルとして採取した。さらに濃縮を継続し、透過液の排出開始 50 分後の透過液排出総量が 50 kg となった時点で、供給タンク液、保持液、透過液を採取した。

分析方法

採取したサンプルは、以下の方法にて水基準溶質 mol 濃度、固形濃度、密度を分析した。水基準溶質 mol 濃度 C' は、Advanced Instruments Inc. 製の凝固点降下法の原理に基づく浸透圧計 The Advanced OSMOMETER MODEL 3D3 により求めた浸透圧計の値[mosmol/kg_{-water}]を、そのまま水基準溶質 mol 濃度[mol/t_{-water}]とした*。この水基準溶質 mol 濃度は、溶媒（純水）重量当たりの mol 濃度である。全固形濃度は CEM Corporation 製 SMART System 5 水分計により重量[%]で、密度は、平沼産業株式会社製 平沼密度比重測定装置 DS-400 により、大気圧下の水の密度 (G_p) を $G_p = 0.9997 \text{ t/m}^3$ として 10°C で測定した。NF 時の膜透過関連の演算においては、 $G = 1 \text{ t/m}^3_{\text{-water}}$ として取り扱った。本論文では水密度を G で表記した場合 $G = 1 \text{ t/m}^3_{\text{-water}}$ を用い、 G_p で表記した場合 $G_p = 0.9997 \text{ t/m}^3_{\text{-water}}$ を用いた。

*水基準溶質 mol 濃度についてはダッシュをつけた記号 C' を用いた。溶液基準溶質 mol 濃度については記号 C を用い、[mol/m³_{-whey}]などの単位表記とした。

2. 2. 2 実験結果

供給流量 0.5 m³/h 並びに 1.0 m³/h で実施したホエイの NF 濃縮実験前の 10°C での水透過流束の測定値から水透過係数 L_p は、 $9.25 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s})$ となった。また供給流量による影響は無視できる結果であった。カタログの水透過流束値は、25°C、0.69 MPa で、9.25 m³/day であるので、1 MPa、1 m² に換算し、水透過係数にすると $20.97 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s})$ となる。15°C の温度差があるので、1°C の上昇で水透過係数が 3% 上昇すると推定する（福渡ら, 1987）と、10°C では $13.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s})$ となり、本結果はカタログ値の 0.69 倍であった。実験終了、水洗後の水透過係数 L_p は、 $9.04 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s})$ であり、実験前と同等の値を示した。本結果より本章の実験条件下において不可逆的なファウリングはなかったものと推察した。

ホエイの NF 濃縮実験時の透過流束の測定値、分析法で示したそれぞれの分析値を **Table 2-2** に示した。透過液を排出しない低圧循環時（カラム①）、NF のスタートとなる高圧循環時（カラム②）、透過液で 25 kg 排出時点（カラム③）並びに終了時の 50 kg 排出時点（カラム④）として示した。併せて、透過流束 J および透過液の累積値の経時変化を **Figure 2-2** に示した。

透過流束 J は、②の高圧循環時の 3.56×10^{-6} から④の 50 kg 排出時点で、 $1.26 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ にまで減少した。透過流束欄の下に、透過液の N 倍濃縮時の積算平均固形濃度 $S_{pN\text{-ave}}$ を示した。 N 倍濃縮時の積算平均固形濃度 $S_{pN\text{-ave}}$ とは、透過液を 1 つの容器にプールしておき、均一にした後に測定した透過液の固形濃度である。積算平均固形濃度 $S_{pN\text{-ave}}$ と容器にプールした透過液の重量を乗することで、各カラム間で透過液に排出された固形分量を求めることが可能となる。カラム③の濃縮途中の透過液 25 kg 排出時点では $S_{pN\text{-ave}} = 0.33 \%$ であり、カラム④の最終濃縮時の透過液 50 kg 全体の固形濃度の測定値は $S_{pN\text{-ave}} = 0.37 \%$ であった。透過液中の固形濃度 S_{pN} は 0.31 % から 0.51 % に、透過液中の水基準溶質 mol 濃度 C'_{ppN} は $65 \text{ mol/t}_{\text{water}}$ から $80 \text{ mol/t}_{\text{water}}$ に、透過液の密度 H_{pN} は $1.0016 \text{ t/m}^3_{\text{-perm}}$ から $1.0026 \text{ t/m}^3_{\text{-perm}}$ に変化した。透過液欄の下にホエイの固形濃度、ホエイ中の水基準溶質 mol 濃度およびホエイの密度の変化を示した。濃縮に伴い供給タンク内ホエイの固形濃度 S_{ik} は 5.43 % から 11.20 % となり、ホエイの水基準溶質 mol 濃度 C' およびホエイの密度 H_N も上昇した。

2. 3 理論的解析

2. 3. 1 理論的解析法

ホエイは多種多様な成分を含むことから、NF 脱塩過程における理論的解析は困難であった。本研究では、ホエイ中の溶質を、膜を透過する成分 A_p （透過溶質: Na、K、Cl などが主体となって構成する溶質）と膜を透過しない成分 A_r （非透過溶質: たんぱく質、乳糖などが主体となって構成する溶質）の 2 成分からなるものと仮定し、透過流束変化に関する理論解析を試みた。ホエイ中の溶質に関する概念図を **Figure 2-3** に示した。透過溶質は、水と共に、透過率を一定に保ちながら透過液側に透過し、NF 濃縮中に mol 質量などは変化しないものとした。非透過溶質は、透過液側に透過しないものとし（透過液側の濃度は常に 0）、NF 濃縮中に物質移動係数、mol 質量などは変化しないと仮定した。また、NF 濃縮中に、透過溶質が非透過溶質に変化する、非透過溶質が透過溶質に変化するこ

とはないとした。非透過溶質は透過液の透過に伴い膜面において濃度が上昇する、すなわち、濃度分極層を形成するものとした。それに対して、透過溶質は NF 膜を挟んで濃度差を持ち浸透圧差を生じるが、濃度分極層は形成しないものと仮定した。この概念図を **Figure 2-4 (a)** と **Figure 2-4 (b)** に示した。膜近傍における物質の移動を表現するものとして濃度分極式が一般的に用いられる。濃度分極式は一般的には、次式で表される。

$$(C_m - C_p)/(C_b - C_p) = \exp(J/k) \quad (2\cdot2)$$

C_m は溶質の膜界面溶液基準濃度、 C_p は透過液中の溶質の溶液基準濃度、 C_b は、保持液中の溶質の溶液基準濃度、 J は透過流束、 k は膜面近傍での物質移動を表す。また、物質移動係数 k は、次式で定義され、 D_{AB} は溶質の拡散係数、 l は、境界層の厚さを表す（鍋谷ら, 1999）。

$$k = D_{AB}/l \quad (2\cdot3)$$

非透過溶質に着目し、 N 倍濃縮時の非透過溶質のホエイ中溶液基準濃度を C_{rbN} 、膜界面溶液基準濃度を C_{rmN} 、非透過溶質の物質移動係数を k_r とし、透過液側の非透過溶質 mol 濃度を 0 とした場合には、濃度分極式を変形した次式を導き出すことが出来る（福渡ら, 1986）。

$$C_{rmN}/C_{rbN} = \exp(J/k_r) \quad (2\cdot4)$$

上式を用いて実験結果を基に J 、算出された C_{rmN} 、 C_{rbN} を用いて k_r を求めることが可能となる。以下に本解析法の詳細を述べる。

透過流束 J は、水透過係数を L_p 、操作圧力を ΔP 、膜を介した浸透圧差を $\Delta\pi$ として、次式が成立するものとした（福渡ら, 1986）。

$$J = L_p(\Delta P - \Delta\pi) \quad (2\cdot5)$$

本論文では、ホエイの NF では水並びに透過溶質が透過すると仮定しており、 J は水透過係数を用いて近似した。

浸透圧 π の計算においては、ガス定数を R 、絶対温度を T 、溶液基準溶質濃度を C とし次式で示す van't Hoff 式（van't Hoff, 1887）が用いられることが多い。

$$\pi = RTC \quad (2\cdot6)$$

しかしながら van't Hoff 式は、希薄溶液において成立するものとされている。高濃度食品溶液を扱う本研究では次式に示す Morse and Frazer の式（福渡ら, 1986; Granik *et al.*, 2002; Lewis, 1908; Morse *et al.*, 1907）を計算に用いた。

$$\pi = RTGC' \quad (2\cdot7)$$

ここで、 C' は、凝固点降下法で求めた水基準溶質 mol 濃度 (Granik *et al.*, 2002; Grattoni *et al.*, 2007; Kremann and Eitel, 1923) であり、水の密度を G とした。

膜モジュール内保持液側ホエイ（以下モジュール内ホエイとする）の濃縮倍率の決定法を以下に示した。ここでいう濃縮倍率は、液重量の変化から計算される。すなわち、濃縮側に存在した初期の供試ホエイの液重量を D_1 とし、NF 濃縮されたホエイ溶液の重量が D_N となった時の重量濃縮倍率 N を次式で定義した。

$$N = D_1/D_N \quad (2\cdot8)$$

しかし、NF モジュール内に保持されて計量できない透過液部分があり、またモジュール内ホエイを直接サンプリングできないため重量濃縮倍率 N を以下のようにして求めることとした。

供試ホエイの初期の固形濃度を S_1 とし、重量濃縮倍率 N の時の透過液の積算平均固形濃度を S_{pN-ave} とし膜モジュール内ホエイの固形濃度を S_N とし、かつモジュール内ホエイが濃縮側の系全体を代表していると考えたと物質収支から次式が成立する。

$$D_1 S_1/100 = (D_1/N) S_N/100 + (D_1 - D_1/N) S_{pN-ave}/100 \quad (2\cdot9)$$

ここで D_1/N は、濃縮側ホエイの重量であり、 $D_1 - D_1/N$ は、透過液の重量である。

Figure 2-5 に本物質収支の考え方を示した。

Eq. (2・9)を $D_1/100$ で除して整理すると重量濃縮倍率 N を次式により得ることができる。

$$N = (S_N - S_{pN-ave})/(S_1 - S_{pN-ave}) \quad (2\cdot10)$$

モジュール内ホエイはサンプリングすることが出来ないため、モジュール内ホエイの固形濃度、水基準 mol 濃度、密度などの特性値 i は、モジュール入口の測定値とモジュール出口の測定値の平均値として次式により求める。Eq. (2・11) で求めたモジュール内ホエイ固形濃度 S_N を Eq. (2・10)に代入して重量濃縮倍率 N を求めた。

$$\begin{aligned} \text{Characteristics of whey } (i) = & (\text{characteristics of whey inlet to module } (i_{in}) \\ & + \text{characteristics of whey retentate } (i_{out}))/2 \end{aligned} \quad (2\cdot11)$$

得られた濃縮倍率 N を用いて、以下の式によりホエイ溶液重量 D_N 、ホエイ溶液中の固形分重量 B_N 、ホエイ溶液中の水重量 W_N 、溶液当たりのホエイ容量 Z_N を求めることが出来る。

$$D_N = D_1/N \quad (2 \cdot 12)$$

$$B_N = D_N \cdot S_N/100 \quad (2 \cdot 13)$$

$$W_N = D_N - B_N \quad (2 \cdot 14)$$

$$Z_N = D_N/H_N \quad (2 \cdot 15)$$

ここで、 H_N は、各濃縮倍率におけるホエイの密度である。

浸透圧差 $\Delta\pi$ から膜界面の水基準の非透過溶質濃度 C'_{rmN} および膜界面のホエイ溶液当たりの非透過溶質濃度 C_{rmN} の算出を以下の手順で行った。 N 倍濃縮時の浸透圧差 $\Delta\pi$ は、透過溶質の浸透圧差 $\Delta\pi_{ApN}$ と非透過溶質の浸透圧差 $\Delta\pi_{ArN}$ を加算した次式で表わされる。

$$\Delta\pi = \Delta\pi_{ApN} + \Delta\pi_{ArN} \quad (2 \cdot 16)$$

透過溶質の浸透圧差 $\Delta\pi_{ApN}$ は、ホエイ溶液中の透過溶質の水基準濃度 C'_{pN} と透過液中の透過溶質の水基準濃度 C'_{ppN} を求めて計算する。まず最初に、ホエイ溶液中の透過溶質の水基準濃度 C'_{pN} を求める。

初期の透過溶質量 A_{p1} が、NF濃縮により透過した分減少し、ホエイ溶液中に残存する透過溶質量が A_{pN} になり、ホエイ溶液中の水重量が、初期の W_1 から W_N になるとした時、ホエイ溶液中の透過溶質の水基準濃度 C'_{pN} は、次式で表わされる。

$$C'_{pN} = A_{pN}/W_N \quad (2 \cdot 17)$$

ここで、透過溶質の透過率 E を定義する。水の透過率を1とし、透過液中の透過溶質の水基準濃度を C'_{ppN} として、透過溶質の透過率 E を設定し、次式で E を定義した。

$$E = C'_{ppN}/C'_{pN} \quad (2 \cdot 18)$$

N 倍濃縮時ホエイ中に残存する透過溶質量 A_{pN} は、富田ら(1983)の方法に準じて水重量が W_1 から W_N まで減少する時の A_{pN} は次式で求められる。

$$A_{pN} = A_{p1} (W_N/W_1)^E \quad (2 \cdot 19)$$

よって、初期の透過溶質量 A_{p1} 、ホエイ溶液中の初期水重量 W_1 、 N 倍濃縮時の水重量 W_N と透過溶質の透過率 E から透過溶質の水基準濃度 C'_{pN} を求めることが出来る。

透過溶質の透過率 E は、以下の手順で決定した。

透過液の水基準溶質濃度 C'_{ppN} は、透過率 E を用いて Eqs. (2・17)と(2・18)から次式で表わされる。

$$C'_{ppN} = E A_{pN}/W_N \quad (2 \cdot 20)$$

浸透圧計で測定した透過液の溶質濃度 C'_{ppN} の値とホエイ溶液中の水重量 W_N の値から、冨田ら（1983）の方法により透過溶質の透過率 E を求めることとした。Eq. (2・20)に Eq. (2・19)を代入した式に、 x 倍濃縮時、 y 倍濃縮時の透過液の水基準溶質 mol 濃度 C'_{ppx} 、 C'_{ppy} 、ホエイ溶液中の水重量 W_x 、 W_y を入れて式 Eqs. (2・21)と(2・22)を作成する。

$$C'_{ppx} = E A_{p1} (W_x/W_1)^E / W_x \quad (2・21)$$

$$C'_{ppy} = E A_{p1} (W_y/W_1)^E / W_y \quad (2・22)$$

Eq. (2・22)を Eq. (2・21)で除した後、両辺の自然対数を取り E について解くと Eq. (2・23)となり、Eq. (2・23)を整理すると Eq. (2・24)が得られる。

$$E = \ln(C'_{ppy}/C'_{ppx})/\ln(W_y/W_x) + 1 \quad (2・23)$$

$$\ln(C'_{ppy}/C'_{ppx}) = (E - 1) \ln(W_y/W_x) \quad (2・24)$$

本実験においては、3 点のデータを 2 つずつ組み合わせて得た 3 組の値を、横軸に $\ln(W_y/W_x)$ 、縦軸に $\ln(C'_{ppy}/C'_{ppx})$ を取ってグラフにプロットし Eq. (2・24)の傾き $(E - 1)$ を求めた。Eq. (2・24)の傾きは透過率 E から 1 を引いた値になるので、Eq.(2・24)の傾きに 1 を足した値が透過率 E の値となる。透過率 E が求まると、供試ホエイ中の初期透過溶質量 A_{p1} を Eqs. (2・19)、(2・20)から得られる次式を用いて求めることが出来る。

$$A_{p1} = (C'_{ppN} W_N / E) / (W_N / W_1)^E \quad (2・25)$$

A_{p1} は、 N 倍濃縮時のデータの数だけ計算から求めることが可能である。本実験においては、データ点が 3 点のため 3 つの A_{p1} が求められる。その 3 点のデータの平均値を A_{p1} の値として用いることとした。

供試ホエイの初期全溶質量 A_1 は、低圧循環ホエイの水当たり溶質 mol 濃度 C' に水重量 W_N を乗することで求めることが出来る。

また、ホエイ中の非透過溶質量 A_r は、非透過溶質は透過液に抜けることがないので常に一定である。そのため、供試ホエイの初期全溶質量 A_1 から、供試ホエイ中の初期透過溶質量 A_{p1} を引く次式によりホエイ中の非透過溶質量 A_r を求めることができる。

$$A_r = A_1 - A_{p1} \quad (2・26)$$

ホエイ溶液中の透過溶質に由来する浸透圧 $\pi_{C'pN}$ は、ホエイ溶液中の透過溶質の水基準濃度 C'_{pN} を Morse and Frazer の式に代入した次式で表される。

$$\pi_{C'pN} = RTGC'_{pN} = RTGA_{pN}/W_N \quad (2・27)$$

また、透過液中の透過溶質の浸透圧 $\pi_{C'ppN}$ は、透過液の水基準溶質濃度 C'_{ppN}

を Morse and Frazer の式に代入した次式で表される。

$$\pi_{C'_{ppN}} = RTGC'_{ppN} = RTGEA_{pN}/W_N \quad (2\cdot28)$$

従って、膜を介しての透過溶質の浸透圧差 $\Delta\pi_{ApN}$ は、Eq. (2・27) から、Eq. (2・28) を差し引いた次式で得られる。

$$\Delta\pi_{ApN} = RTGC'_{pN} - RTGC'_{ppN} = RTG(1-E)A_{pN}/W_N \quad (2\cdot29)$$

次に、非透過溶質の浸透圧差 $\Delta\pi_{ArN}$ と非透過溶質の膜界面水基準濃度 C'_{rmN} を算出する。

測定したホエイ NF 時の透過流束 J から、Eq. (2・5) を変形した次式により、ホエイ溶液全体の膜面をはさんだ浸透圧差 $\Delta\pi$ を求める。

$$\Delta\pi = \Delta P - J/L_p \quad (2\cdot30)$$

次に、非透過溶質が形成する浸透圧差 $\Delta\pi_{ArN}$ は、Eq. (2・16) に示した通りホエイ溶液全体の膜面をはさんだ浸透圧差から、Eq. (2・29) に示す透過溶質による浸透圧差を差し引いた次式で得られる。

$$\Delta\pi_{ArN} = \Delta\pi - \Delta\pi_{ApN} = \Delta P - J/L_p - \Delta\pi_{ApN} \quad (2\cdot31)$$

Eq. (2・31) から $\Delta\pi_{ArN}$ の値が得られる。仮定より、透過液側の非透過溶質の濃度は常に 0 であるので、非透過溶質が形成する浸透圧差 $\Delta\pi_{ArN}$ は、ホエイ溶液中の膜界面の水基準非透過溶質濃度 C'_{rmN} だけから形成されるため、次式で求められる。

$$C'_{rmN} = \Delta\pi_{ArN}/(RTG) \quad (2\cdot32)$$

濃度分極式において、使われる濃度は溶液基準非透過溶質濃度 C_{rmN} であるため、膜界面の水基準非透過溶質濃度 C'_{rmN} を溶液基準非透過溶質濃度 C_{rmN} に変換する必要がある。保持液ホエイ側の膜界面の水基準の非透過溶質濃度は C'_{rmN} 、透過溶質濃度は C'_{pN} であり、非透過溶質の mol 容積を v_r 、透過溶質の mol 容積を v_p 、とすると、非透過溶質 A_r 、透過溶質 A_p のそれぞれの体積は、 $C'_{rmN} v_r$ および $C'_{pN} v_p$ となる。従って膜界面の水基準のホエイ容量 z_{mN} は、水の密度を G とした水の体積とそれぞれの溶質の体積を加算したものとすると、次式で表わされる。

$$z_{mN} = 1/G + C'_{rmN} v_r + C'_{pN} v_p \quad (2\cdot33)$$

ホエイ 1 m³ 当たりの非透過溶質の溶液基準濃度 C_{rmN} は、 C'_{rmN} を水基準のホエイ容量 z_{mN} で除した次式で表わされる。

$$C_{rmN} = C'_{rmN}/z_{mN} = C'_{rmN}/(1/G + C'_{rmN} v_r + C'_{pN} v_p) \quad (2\cdot34)$$

透過溶質の mol 質量 M_p は、Eq. (2・35)で、透過溶質密度 ρ_p は、Eq. (2・36)で計算することとした。なお溶質密度計算では 10℃の水の密度として G_p を用い $G_p = 0.9997 \text{ t/m}^3_{\text{-water}}$ とした。

$$M_p = 1 \cdot S_{pN} \cdot 1000 / (100 - S_{pN}) / C'_{ppN} \quad (2 \cdot 35)$$

$$\rho_p = 1000 \cdot S_{pN} / 100 / (1/H_{pN} - (1 - S_{pN}/100)/G_p) \quad (2 \cdot 36)$$

M_p と ρ_p は各濃縮倍率毎に計算することが出来る。 M_p と ρ_p を解析に用いる際には、解析値の平均値を用いることとした。

非透過溶質の溶液基準濃度を求める Eq. (2・34)を利用するには、透過溶質の mol 容積 v_p 、非透過溶質の mol 容積 v_r を求める必要がある。これらはそれぞれ Eqs. (2・37)、(2・38)で表わされる。

$$v_p = M_p / \rho_p \quad (2 \cdot 37)$$

$$v_r = M_r / \rho_r \quad (2 \cdot 38)$$

透過溶質の mol 容積 v_p は Eq. (2・37)より求めることができる。Eq. (2・38)より非透過溶質の mol 体積 v_r を求めるのに、非透過溶質の mol 質量 M_r と非透過溶質密度 ρ_r を求める必要がある。非透過溶質の mol 質量 M_r は、非透過溶質量 A_r 、透過溶質量 A_{p1} および初期供試ホエイの全溶質の mol 質量を M_1 として、固形の総量は変わらないので Eq. (2・39)が成立し、Eq. (2・40)で求めた。

$$(A_r + A_{p1}) M_1 = A_r M_r + A_{p1} M_p \quad (2 \cdot 39)$$

$$M_r = M_1 + (M_1 - M_p) (A_{p1}/A_r) \quad (2 \cdot 40)$$

なお、供試ホエイの mol 質量 M_1 は、低圧循環時の測定値から、次式により求める。

$$M_1 = 1 \cdot S_1 \cdot 1000 / (100 - S_1) / C'_1 \quad (2 \cdot 41)$$

非透過溶質密度 ρ_r は、非透過溶質量 A_r 、透過溶質量 A_{p1} および初期供試ホエイの全溶質の密度を ρ_1 として、体積量が変わらないとして Eq. (2・42)が成立し、Eq. (2・43)で求めた。

$$(A_r M_r + A_{p1} M_p) / \rho_1 = A_r M_r / \rho_r + A_{p1} M_p / \rho_p \quad (2 \cdot 42)$$

$$\rho_r = A_r M_r / ((A_r M_r + A_{p1} M_p) / \rho_1 - A_{p1} M_p / \rho_p) \quad (2 \cdot 43)$$

なお、供試ホエイの溶質密度 ρ_1 は、ホエイ溶液の密度を H_{w1} として次式より求めた。ここでは水の密度として $G_p = 0.9997$ を用いた。

$$\rho_1 = 1000 \cdot S_1 / 100 / (1/H_{w1} - (1 - S_1/100)/G_p) \quad (2 \cdot 44)$$

物質移動係数 k_r は、以下の手順に従い決定した。

N 倍濃縮時のホエイの容量 Z_N は、ホエイ溶液中の水重量を W_N 、非透過溶質量 A_r の mol 容積を v_r 、透過溶質 A_{pN} の mol 容積を v_p として次式で表わされる。

$$Z_N = W_N/G + A_r v_r + A_{pN} v_p \quad (2\cdot45)$$

C_{rbN} は次式により得られる。

$$C_{rbN} = A_r/Z_N \quad (2\cdot46)$$

Eq. (2・34) で得られた非透過溶質の溶液基準濃度 C_{rmN} と、Eq. (2・46) に示した非透過溶質量 A_r をホエイの容量 Z_N で除した C_{rbN} を用い、濃度分極式 Eq. (2・4) を変形した次式で k_r を得ることができる。

$$k_r = J / \ln(C_{rmN}/C_{rbN}) \quad (2\cdot47)$$

2. 3. 2 理論的解析結果

得られた濃縮倍率より、ホエイの重量変化並びにホエイ溶液中の水重量変化を計算した。結果を **Table 2-3** に示した。濃縮倍率は低圧循環時に 1 倍であり、高圧循環時は、膜を透過した透過液がモジュールの透過液側並びに供給タンクに戻る透過液配管内の滞留部分を通して全循環しており、Eqs. (2・10)、(2・11) より求めたモジュール内ホエイの重量濃縮倍率は、1.07 倍と計算された。

Table 2-3 に透過溶質の mol 質量 M_p と溶質密度 ρ_p の計算結果を示した。

Figure 2-6 より Eq. (2・24) の傾き $(E-1)$ は $E-1 = -0.263$ と得られ、透過率は $E = 0.737$ と得られた。一般的に利用される阻止率では、0.263 となり、NF 膜の NaCl 阻止率 40 % 以下の範囲であった。

透過溶質の透過率 $E = 0.737$ として各濃縮倍率時点の C'_{ppN} とホエイ溶液中の水重量 W_N から求めた供試ホエイ中の透過溶質量 A_{p1} の値を **Table 2-4** に示した。供試ホエイの透過溶質量 A_{p1} はいずれの濃縮倍率においてもほぼ同じ値を示し、平均値は、8.18 mol と求められた。得られた透過溶質量は、2.2.1 項で原料ホエイの分析値から推定した 7.5 mol より約 9 % 高くなった。

供試ホエイ中の全溶質 mol 数 A_1 は、低圧循環ホエイの溶質 mol 濃度 $C' = 221$ mol/t_{water} と水重量 W_N から $A_1 = 20.92$ mol と求められるので次式よりホエイ中の非透過溶質量 A_r を求めた。

$$A_r = A_1 - A_{p1} \quad (2\cdot26)$$

$A_r = 20.92 - 8.18 = 12.74$ mol と求められた。得られた非透過溶質量は、2.2.1 項で原料ホエイの分析値から推定した 12.1 mol より約 5 % 高くなった。

これらの解析結果から、供試ホエイの溶質量に占める透過溶質と非透過溶質

の mol 比は、それぞれ 0.391、0.609 と求められた。

Table 2-3 に、各濃縮倍率毎の透過溶質の mol 質量 M_p および溶質密度 ρ_p と、それらの平均値を示した。解析結果から得られたホエイの特性値の結果を Table 2-5 に示した。透過溶質の mol 質量 M_p は、54 g/mol と Na の原子量 23、K の原子量 39.1、Cl の原子量 35.5 よりやや高い値が得られた。また非透過溶質の mol 質量 M_r は、384 g/mol とたんぱく質なども含むため乳糖の分子量 342.3 よりやや高い値が得られた。また透過溶質の密度は、2523 kg/m³ (at 10°C) と得られた。化学便覧 (1984) の 1 % KCl 液比重、1 % NaCl 液比重から逆算すると水中の KCl の密度は 2753 kg/m³ (at 25°C)、NaCl の密度は 3404 kg/m³ (at 25°C) と推算され (25°Cの水密度を 0.997 t/m³-water とした)、ここで得られた透過溶質の密度は、それらより低い値であった。

実験結果から判明した透過溶質量 A_{p1} 、非透過溶質量 A_r 、透過溶質 mol 体積 v_p 、非透過溶質 mol 体積 v_r 、ホエイ溶液中の初期水重量 W_1 、NF 膜の水透過係数 L_p 、透過溶質の透過率 E と、実験時の条件である操作圧 ΔP 、操作絶対温度 T 、ガス定数 R 並びに水密度 G を用い「理論的解析法」に示した方法に従い、Table 2-3 に示した水重量 W_N を用いて解析を進めた結果を Table 2-6 に示した。本表に提示した Eqs.を用いて順次演算を進めることにより、非透過溶質の物質移動係数 k_r は、各濃縮倍率時点のデータから 4.65×10^{-6} m/s、 4.20×10^{-6} m/s および 4.80×10^{-6} m/s と得られ、その平均値は、 $k_r = 4.55 \times 10^{-6}$ m/s となった。

2. 4 考 察

2. 4. 1 解析値の検証

1) 濃縮の進行に伴う透過流束の変化について

Table 2-6 で示したように非透過溶質の物質移動係数 k_r は濃縮倍率に関わらず同様の値を示し、 k_r が一定であるという仮定を満たしていることを確認した。これら解析結果を用いてホエイ溶液中の水重量 W_N の減少に伴う透過流束の変化を計算した。計算に当たり、 C_{rmN} は Eq. (2・4)を変形した Eq. (2・48)により、また C'_{rmN} は、Eq. (2・34)を変形した Eq. (2・49)により求めた。

$$C_{rmN} = C_{rbN} \exp(J/k_r) \quad (2 \cdot 48)$$

$$C'_{rmN} = (1/G + C'_{pN} v_p)/(1/ C_{rmN} - v_r) \quad (2 \cdot 49)$$

結果の一例を Table 2-7 に示す。これらの式群は、ホエイ溶液中の水重量 W_N が既知とすると未知数が J 一つの方程式となっており、表の計算式通り逐次に

行い、非線形方程式の解法により透過流束を求めた。なお、実験時の水重量 W_N に対する透過流束 J の実験値と透過液濃度 C'_{ppN} を最下欄に併記した。

各水重量 W_N に対して、Table 2-7 の計算で得られた透過流束 J 、並びに透過液濃度の理論値を水重量 W_N が 0.0881 t、0.0653 t、0.0400 t の点の実験値と比較した。また、横軸に重量濃縮倍率 N を、縦軸には透過流束 J をとり、当該透過流束変化の理論値と実験値を **Figure 2-7** に図示した。理論値と実験値は良い一致を示しており、解析結果が検証され、水重量 W_N が定まると透過流束が精度良く求められると考えられる。

2) 透過流束の中の水透過流束と溶質体積透過流束について

水の重量透過流束を J_{wa} とし、透過溶質体積透過流束 J_p とすると、透過流束 J は、 J_{wa}/G_p と J_p の和となる。その時の透過溶質濃度は、 C'_{ppN} であるので J_p は Eq. (2・50) で表わされる。ここでは、10°C での水密度 $G_p = 0.9997 \text{ t/m}^3_{\text{-water}}$ を用いて計算を行った。

$$J_p = J_{wa} C'_{ppN} v_p = J_{wa} v_p E A_{p1} (W_N/W_1)^E / W_N \quad (2・50)$$

ここで透過流束 J は、Eq. (2・51) であるので、水の透過流束 J_{wa} は Eq. (2・52) で表わされる。

$$J = J_{wa}/G_p + J_p = J_{wa} / G_p + J_{wa} v_p E A_{p1} (W_N/W_1)^E / W_N \quad (2・51)$$

$$J_{wa} = J / (1/G_p + v_p E A_{p1} (W_N/W_1)^E / W_N) \quad (2・52)$$

これらの値について、計算し比較した結果、溶質透過流束 J_p は透過流束 J の 0.13～0.17% とわずかであり、 $J \doteq J_{wa}$ とみなすこととした。

2. 4. 2 経時変化のシミュレーション

1) 経時シミュレーションについて

ホエイ溶液中の水重量 W_N と透過流束 J の関係を用いて、ホエイ溶液の固形濃度 S_N 、非透過溶質濃度、各種浸透圧などの NF 濃縮に伴う経時変化を検討した。

まず、水重量 W_N の変化に対応する透過流束 J の変化について Table 2-7 に準じて W_N を横軸に取り、縦軸に J の値をプロットし **Figure 2-8** に示した。Figure 2-8 より透過流束 J を W_N の関数(f_1)とすると、次式で表される。

$$J = f_1(W_N) = 2.897 \times 10^{-6} \ln(W_N) + 1.055 \times 10^{-5} \quad (2・53)$$

透過流束 J より得られる透過液量と同じ量の水がホエイから減少するとし、かつ水の密度を $G = 1 \text{ t/m}^3$ とした場合、ホエイ溶液中の水重量 W_N の変化は NF 濃縮の経過時間を t (time) [s] として、膜面積を $U [\text{m}^2]$ とすると次式で表わされる。

$$dW_N/dt = -UJ = -Uf_1(W_N) = -U(2.897 \times 10^{-6} \ln(W_N) + 1.055 \times 10^{-5}) \quad (2 \cdot 54)$$

ここで Table 2-1 より $U = 7.4 \text{ m}^2$ である。Eq. (2・54)を、 t (time) = 0 の時、 $W_1 = 0.0947 \text{ t}$ であるのでここから $W_N = 0.0400 \text{ t}$ となるまで (t (time) = 3041 s まで) 数値的に積分することにより、経時変化に伴うホエイ溶液水重量 W_N の変化を計算することができる。(計算結果は、次項 van't Hoff 式と比較した **Figure 2-10** に示した。) 経時的に求めたホエイ溶液の水重量 W_N に対応する透過流束を求めることで、ホエイの NF 濃縮における透過流束の経時変化を予測することが可能となる。

一方、NF 濃縮に伴うホエイ溶液の固形濃度 S_N は、非透過溶質と透過溶質の重量をホエイ溶液の重量で除した次式で表わされる。

$$S_N = 100(A_r M_r + A_{pN} M_p) / (1000W_N + A_r M_r + A_{pN} M_p) \quad (2 \cdot 55)$$

結果を **Figure 2-9 (a)** に示した。ホエイ溶液中の水重量 W_N が実験時データを取った W_N に到達した所に、Table 2-3 に示したモジュール内ホエイ溶液の固形濃度のデータ(■)を表示した。

ホエイ溶液中の水重量 W_N 並びに透過流束の値から、解析結果の値を利用して、ホエイ中の非透過溶質濃度 C_{rN} は Eq. (2・46)で、膜界面の非透過溶質濃度 C_{rmN} は Eq. (2・48)で、膜界面の水基準非透過溶質濃度 C'_{rmN} は Eq. (2・49)で求めることが出来る。結果を **Figure 2-9 (b)** に示した。この **Figure 2-9 (b)** から明らかなようにホエイのような高濃度溶液の場合、非透過溶質の膜界面における溶液基準濃度 C_{rmN} と水基準濃度 C'_{rmN} には、8～10 %の差が発生する。

膜の両側に生じる浸透圧差 $\Delta\pi$ は、非透過溶質による浸透圧差 $\Delta\pi_{ArN}$ と透過溶質の膜を挟んでの浸透圧差 $\Delta\pi_{ApN}$ を加算したものである。 $\Delta\pi_{ArN}$ は、Eq. (2・32) より次式で得られる。

$$\Delta\pi_{ArN} = RTGC'_{rmN} \quad (2 \cdot 56)$$

また $\Delta\pi_{ApN}$ は、Eqs. (2・19)、(2・29)を利用して得ることが出来る。従って浸透圧差 $\Delta\pi$ は次式で得られる。

$$\Delta\pi = RTG(C'_{rmN} + A_{p1}(1-E)(W_N/W_1)^E/W_N) \quad (2 \cdot 57)$$

Eqs. (2・29)、(2・56)、(2・57)で求めた各浸透圧の経過時間に対する変化を **Figure**

2-9 (c) に示した。透過溶質由来の NF 膜を挟む浸透圧差は 0.053~0.067 MPa と計算され、全体の浸透圧差に占める割合は 6.3~6.6 %と小さく、浸透圧差のほとんどは非透過溶質由来の浸透圧差であると計算された。

2) 浸透圧式に van't Hoff 式を用いた場合について

解析して得られた物質移動係数などをそのまま用いて、Table 2-7 に示した非透過溶質の膜界面の浸透圧差 $\Delta\pi$ を、水基準濃度の C'_{rmN} を溶液基準濃度の C_{rmN} に変えて van't Hoff の Eq. (2・6)を用いて計算した。なお透過溶質の浸透圧は、非常に小さく van't Hoff 式と Morse and Frazer 式でほとんど差がないのでそのまま数値を利用した。ホエイ溶液中の水重量 W_N と透過流束 J の関数を求めて、Eq. (2・54)式同様の微分方程式を得て、 $W_N = 0.0400$ t となるまで ($t = 2729$ s まで) 積分した。その結果得られた水重量 W_N の経時変化を Figure 2-10 (a) に、透過流束の経時変化を Figure 2-10 (b) に前項提示の計算値と比較して示す。なおそれぞれのグラフに解析に用いたデータ(■)点を表示した。

水重量 W_N の減少として経時変化をシミュレーションし、前項の結果と比較したところ van't Hoff 式でのシミュレーションでは、約 10 %NF 時間が短縮される結果となった。浸透圧差が下がる分、透過流束は上昇する結果となり、水重量 W_N が 0.0400 t 時の透過流束は、 $1.52 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ と計算され実験値の約 20 % 高い値が得られた。これらの比較結果から明らかなように、高濃度の食品溶液を扱う場合の浸透圧計算には水基準溶質 mol 濃度を用いる Eq. (2・7)の Morse and Frazer の浸透圧式が適切と考えられる。

2. 4. 3 解析結果についての考察

1) 水基準濃度と溶液濃度の換算について

ホエイの溶質中に非透過溶質量 A_r を設定し、 N 倍濃縮時点の膜界面での水基準非透過溶質濃度 C'_{rmN} を得、非透過溶質の mol 体積 v_r 、透過溶質についての mol 体積 v_p を求めて、溶液基準 C_{rmN} を得て濃度分極式に適用し、理論的解析に至った。

各溶質の mol 容積を得るための mol 質量 M_r 、 M_p 、溶質密度 ρ_r 、 ρ_p などは濃度や NF 膜の分画分子量によっても変化する可能性があるが、本実験においては一定値として取り扱えたことが本解析法を成立させたと考えられる。

2) 透過溶質の濃度分極についての考察

本論文では、Figure 2-4 (b) に示すように、透過溶質については濃度分極を生じないものとして取り扱った。この妥当性について考察する。

透過溶質の mol 質量 M_p が 0.054 kg/mol、非透過溶質の mol 質量 M_r が 0.384 kg/mol と、両者の mol 質量に 7 倍の差が認められたので、透過溶質と非透過溶質の拡散係数の差を推定した。

1.42 倍濃縮付近での、膜界面の非透過溶質濃度は $339 \text{ mol/m}^3_{\text{-whey}}$ 、透過溶質濃度は $95 \text{ mol/t}_{\text{water}}$ である。非透過溶質の mol 質量が 0.384 kg/mol とショ糖の 0.342 kg/mol に近いので、ショ糖の拡散係数を基に考察した。

水溶液中のショ糖は、濃度 100 mol/m^3 時の拡散係数は $0.49 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 25°C) であり、 1000 mol/m^3 時で $0.24 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 25°C)、 2000 mol/m^3 時で $0.13 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 25°C) である (日本化学会編, 1993)。これらの値を用いて濃度 $339 \text{ mol/m}^3_{\text{-whey}}$ 時のショ糖の拡散係数を、約 $0.41 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 25°C) と推定した。さらに、非透過溶質とショ糖の mol 質量差を以下の方法で補正した。化学便覧 (日本化学会編, 1984) のショ糖 (mol 質量 0.342) と D - グルコース (mol 質量 0.180) の拡散係数の違いを分子量により推定し、次式の関係で表わせるとした。

$$\text{拡散係数} \propto (\text{mol 質量})^{-0.4} \quad (2 \cdot 58)$$

ショ糖の mol 質量 0.342 と非透過溶質の mol 質量 0.384 では、 $(0.384)^{-0.4}/(0.342)^{-0.4} = 0.95$ となるので、この低下比率を考慮して先に求めた濃度 $339 \text{ mol/m}^3_{\text{-whey}}$ 時のショ糖の拡散係数 $0.41 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 25°C) に 0.95 を乗じて、非透過溶質の拡散係数を $0.39 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 25°C) と算出した。

透過溶質については NaCl や KCl に類似するとみなして、濃度 100 mol/m^3 時の水溶液中の NaCl は、拡散係数が $1.483 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 25°C)、KCl は $1.844 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 25°C) である。温度 25°C での比較において、非透過溶質と透過溶質の両者には拡散係数で 4~5 倍の開きがあったものと推定される。

次に、透過溶質の物質移動係数を推定した。非透過溶質の拡散係数を D_{ABr} とすると物質移動係数 k_r との関係は、濃度分極層の厚みを l_r として、次式で表わされるものとする。

$$k_r = D_{ABr} / l_r \quad (2 \cdot 59)$$

同様に透過溶質の拡散係数 D_{ABp} と物質移動係数 k_p でも同様な式が成立するとすれば、濃度分極層の厚みを l_p として次式で表わされる。

$$k_p = D_{ABp} / l_p \quad (2 \cdot 60)$$

透過溶質の拡散係数 D_{ABp} が、非透過溶質の拡散係数 D_{ABr} の 4 倍と仮定し、透過溶質の濃度分極層の厚み l_p が、非透過溶質の濃度分極層の厚み l_r と等しいと仮定すると、透過溶質の物質移動係数 k_p は、 $4 \times 4.55 \times 10^{-6} = 18.2 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ と推定された。

1.42 倍濃縮時点の、バルク中の透過溶質濃度 $C'_{pb} = 95 \text{ mol/t}_{\text{water}}$ 、透過液中の溶質濃度 $C'_{pp} = 70 \text{ mol/t}_{\text{water}}$ の t_{water} 当たりを $\text{m}^3_{\text{-water}}$ 当たりとみなして、膜界面の透過溶質濃度 C'_{pm} の計算を試みた。体積透過流束 J は、実験値から $J = 2.52 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ とした。

$$(C'_{pm} - C'_{pp}) / (C'_{pb} - C'_{pp}) = \exp(J/k_p) = 1.149 \quad (2 \cdot 61)$$

Eq. (2・61) より、 $C'_{pm} = 98.7 \text{ mol/m}^3_{\text{-water}}$ と計算され、バルク中の $95 \text{ mol/m}^3_{\text{-water}}$ より約 4 % 高くなった。透過溶質の浸透圧差は、Eq. (2・29) より、0.059 MPa と計算されている。ここでの C'_{pm} の値を考慮して浸透圧差を計算すると 0.068 MPa となる。Table 2-6 では、非透過溶質の浸透圧差を 0.869 MPa と計算して全体の浸透圧差 0.928 MPa を得ている。上記の透過溶質の濃度分極を考慮した場合としない場合の浸透圧差 0.009 MPa は、全体の浸透圧差の 1 % 程度の小さな差となり、「透過溶質については、膜表面で濃度分極現象を生じない。」との仮定が適切であったことを確認できた。

3) 濃度分極層の厚みについて

スパイラル膜モジュールの逆浸透の物質移動係数については溶質が食塩などの場合、膜面線速約 0.1 m/s (600 cm/min) では $6 \sim 20 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ とされている (日本膜学会編, 1985)。本研究においては非透過溶質の物質移動係数が $4.55 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ (膜面線速約 0.1 m/s) と得られた。非透過溶質の mol 質量は、384 g/mol と NaCl の 58.44 g/mol と比べると大きいと、物質移動係数がやや小さくなる傾向が認められた。

この非透過溶質の拡散係数を前項で約 $0.39 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 25°C) と推定した。化学便覧 (日本化学会編, 1984) のショ糖並びにグルコースの 1°C と 25°C の拡散係数比較から、温度 1°C 低下で約 3.3 % 低下すると推定される。従って非透過溶質の拡散係数は、10°C では、 $0.24 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 10°C) と推定される。物質移動係数を $4.55 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ とし、平均 mol 質量 0.384 kg/mol の物質の 10°C での拡散係数 D_{ABr} を $0.24 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ とした場合、非透過溶質の濃度分極層の厚み l_r は、Eq. (2・59) より $l_r = (0.24 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}) / (4.55 \times 10^{-6} \text{ m/s})$ となり、 $5.3 \times 10^{-5} \text{ m}$ 程度と推定

された。これは膜のスペーサー幅 0.76 mm の両側に濃度分極層があるとして、流路の約 14 %が濃度分極層として占められていると推定された。

4) 透過溶質密度と水の密度について

透過溶質の密度は、Eq. (2・36)を用いて求めている。高圧循環開始安定時の透過液固形%は、 $S_{pN} = 0.31$ 、透過液密度 $H_{pN} = 1.0016$ から求めるが、水の密度 G_p を $0.9997 \text{ t/m}^3_{\text{-water}}$ とした時 $\rho_p = 2576 \text{ kg/m}^3$ となり、 $G = 1$ とした時 $\rho_p = 2063 \text{ kg/m}^3$ と結果が大きく異なる。そのため他の演算においては、 $G = 1$ を用いたが、透過溶質密度を求める本演算においては G_p を用いた。

5) NF 濃縮条件における透過流束のシミュレーションについて

Table 2-7 において、水重量 W_N に対応する透過流束 J を式群を用いて逐次的に計算できることを示した。一方、逐次的方法ではなく、水重量 W_N と透過流束 J の関係は、Eqs. (2・5)、(2・17)、(2・19)、(2・45)、(2・46)、(2・48)、(2・49)、(2・57) より、Eq. (2・62)一式で表すことが可能である。

$$J = L_p(\Delta P - RT((1/G + A_{p1}v_p(W_N/W_1)^E/W_N)/((W_N/G + A_{p1}v_p(W_N/W_1)^E + A_r v_r)/(A_r \exp(J/k_r) - v_r) + A_{p1}(1 - E)(W_N/W_1)^E/W_N))) \quad (2・62)$$

Eq. (2・62)は水重量 W_N 時の透過流束 J を求める式である。本式は左右両辺に透過流束 J を含むので、水重量 W_N 時の透過流束 J は、右辺の J に入れた値と左辺に計算値として得られる J の値が一致するまで計算する非線形方程式の解法で得ることができる。水重量 W_N と透過流束 J 以外の水透過係数 L_p 、操作圧力 ΔP 、ガス定数 R 、実験温度 T 、水密度 G 、初期透過溶質量 A_{p1} 、透過溶質 mol 容積 v_p 、初期水重量 W_1 、透過溶質透過率 E 、非透過溶質量 A_r 、非透過溶質 mol 容積 v_r 、非透過溶質の物質移動係数 k_r は、本章を例に示すとそれぞれ順に $9.25 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s})$ 、 1.2 MPa 、 $8.3144 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{MPa}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 、 283 K 、 $1 \text{ t/m}^3_{\text{-water}}$ 、 8.18 mol 、 $21 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ 、 0.0947 t 、 0.737 、 12.74 mol 、 $232 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ 、 $4.55 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ である。すなわち、膜やホエイの特性値をあらかじめ求めておき、操作条件等や水重量 W_N を決定すると透過流束 J を Eq. (2・62)一式で求めることが出来る。

水重量 W_N に NF 開始時の水重量 W_1 を代入して NF 開始時の透過流束 $J \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ を求め、水重量の減少量と透過流束 J から得られる透過液重量が同

じとして、膜面積を U とすると単位時間 t (time)[s]後の水重量 W_N は、 $W_N = W_1 - UJt$ となる。これを単位時間 t (time)[s]毎に順次繰り返すことにより、水重量 W_N の経時変化を定める。以上のことより、膜やホエイの特性値をあらかじめ求めておき、Eq. (2・62)を用いることで、透過流束 J の経時変化を予測することが可能となる。

例えば、処理ホエイ量が 10 倍量になった場合は、初期透過溶質量 A_{p1} 、初期水重量 W_1 、非透過溶質量 A_r の量を 10 倍にして計算する。膜面積が変化した場合 U を変化させ、ホエイが他の種類のホエイになった場合には、ホエイの特性値を求め直すことにより対応できると考えられる。

6) 透過流束がゼロとなる操作圧力について

透過流束 $J=0$ となる操作圧力 ΔP は、Eq. (2・62)において、水密度 G を 1 とした場合次式となる。

$$\Delta P = RT (A_r + A_{p1} (1 - E) (W_N / W_1)^E) / W_N \quad (2 \cdot 63)$$

今回試験したホエイ溶液中の水重量 W_N が、濃縮開始時の $W_N = W_1$ の場合 Eq. (2・63)は次式となり、透過流束 J がゼロとなる操作圧力 ΔP は 0.37 MPa と計算された。

$$\Delta P = RT (A_r + A_{p1} (1 - E)) / W_1 \quad (2 \cdot 64)$$

2. 5 結言

ホエイの NF 濃縮の透過流束変化を解析するに当たり、ホエイ中の溶質を、NF 膜を水とともに透過する成分（透過溶質）と NF 膜を透過しない成分（非透過溶質）に分けられるものとして解析を試みた。

市販ホエイ粉末を溶解した還元ホエイ溶液を NF 膜エレメントを装着した NF 装置に通液し、操作温度 10℃、操作圧力 1.2 MPa でホエイ重量比で約 2.2 倍まで回分濃縮し解析を行った。

その結果供試ホエイ中の全溶質量 A_1 は 20.92 mol で、そのうち mol 比 0.391 が透過溶質量、0.609 が非透過溶質量であり、透過溶質の透過率は、水の透過率を 1 として、0.737 と得られた。

膜界面に濃度分極層を形成するのは、非透過溶質のみとし、透過溶質は、NF 膜を挟んでの濃度差による浸透圧差はあっても、濃度分極層を形成しないものとした。その結果、ホエイのナノろ過濃縮を非透過溶質の逆浸透濃縮と考えて

解析することができた。浸透圧を求める際には van't Hoff 式ではなく、Morse and Frazer の式を用いたことによりデータと良い一致を示した。

提示した理論的解析手法は、実験により得たホエイの特性値を用いて、その特性値などが安定して得られる条件下において、透過流束の変化予測に繋がる解析方法である。本解析法を用いることで、工場にホエイなどの多成分系高濃度食品溶液の NF 設備を入れる際に必要な膜面積並びに運転時間の算出基礎として活用できるものとする。

Table 2-1 Specification of DL3840C-30D membrane.

Feed Spacer	0.76	mm
Water Flux	9.25	m ³ /day
NaCl Rejection	<40	%
MgSO ₄ Rejection	96	%
Membrane active area	7.4	m ²
Maximum operating pressure	4.13	MPa
Maximum operating temperature	50	°C
Membrane type	Composite membrane	

Table 2-2 Measured and analyzed data in nanofiltration concentration of whey.

		①	②		③		④		
		Before concentration	Total circulation at operating pressure		During concentration		Last stage of concentration		
Symbols		Units							
t (time)		min	0		18.7		50.0		
P_N		kg	0		25		50		
J		$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	3.56		2.52		1.26		
Data of permeate	$S_{\text{pN-ave}}$	%	0.31		0.33		0.37		
	S_{pN}	%	0.31		0.35		0.51		
	C'_{ppN}	mol/t _{water}	65		70		80		
	H_{pN}	t/m ³ _{-perm}	1.0016		1.0019		1.0026		
		In tank	In tank	Outlet of retentate	In tank	Outlet of retentate	In tank	Outlet of retentate	
Data of whey	S_N	%	5.34	5.43	5.96	7.21	7.66	11.20	11.57
	C'_N	mol/t _{water}	221	221	241	280	296	409	430
	H_N	t/m ³ _{-whey}	1.0222	1.0225	1.0246	1.0299	1.0313	1.0469	1.0482

Operating conditions: Feed rate: 1.0 m³/h, Operating pressure: $\Delta P = 1.2$ MPa, Temperature: $10 \pm 1^\circ\text{C}$

P_N : Weight of permeate

J : Flux

$S_{pN\text{-ave}}$: Solid concentration in total permeate up to N of concentration factor

S_{pN} : Solid concentration of permeate

C'_{ppN} : Molality of permeable solute per t-water in permeate

H_{pN} : Density of permeate

S_N : Solid concentration of whey

C'_N : Molality of whey

H_N : Density of whey

Table 2-3 Calculated results of weight concentration factors, whey weight, whey solids, water in whey, whey volume, molar weight of permeable solute and solute density of permeable solute.

	Symbols	Units	Equations	① Before concentration	② Total circulation at operating pressure	③ During concentration	④ Last stage of concentration	Average
Concentration factor	N		Eq. (2·10)	1	1.07	1.42	2.22	
Whey retentate in NF module	S_N	%	Eq. (2·11)	5.34	5.70	7.44	11.39	
	C'_N	mol/t _{water}	Eq. (2·11)	221	231	288	420	
	H_N	t/m ³ _{-whey}	Eq. (2·11)	1.022	1.024	1.031	1.048	
Calculated results of whey	D_N	t	Eq. (2·12)	0.1000	0.0934	0.0705	0.0451	
	B_N	t	Eq. (2·13)	0.0053	0.0053	0.0052	0.0051	
	W_N	t	Eq. (2·14)	0.0947	0.0881	0.0653	0.0400	
	Z_N	m ³ _{-whey}	Eq. (2·15)	0.0978	0.0913	0.0684	0.0431	
Calculated results of permeable solute	M_p	kg/mol	Eq. (2·35)		0.048	0.050	0.064	0.054
	ρ_p	kg/m ³	Eq. (2·36)		2576	2683	2310	2523

Water density $G_p = 0.9997$ [t/m³_{-water}]

N : Concentration factor by weight

S_N : Solid concentration of whey

C'_N : Molality of whey

H_N : Density of whey

D_N : Weight of whey

B_N : Solid quantity of whey

W_N : Water quantity of whey

Z_N : Volume of whey

M_p : Molar mass of permeable solute

ρ_p : Density of permeable solute

Table 2-4 Analyzed quantities of permeable solute in feed whey.

Concentration factor N	1.07	1.42	2.22	Average
Permeable solute				
A_{p1} mol	8.19	8.15	8.19	8.18

A_{p1} : Permeable solute quantity in whey at start

Table 2-5 Characteristic values of whey solute in feed whey.

In feed whey	Solute quantities mol	Molar mass kg/mol	Solute density kg/m ³	Molar volume of solute ×10 ⁻⁶ m ³ /mol
Total solute	$A_1 = 20.92$	$M_1 = 0.255$	$\rho_1 = 1701$	$v_1 = 150$
Permeable solute	$A_{p1} = 8.18$	$M_p = 0.054$	$\rho_p = 2523$	$v_p = 21$
Non-permeable solute	$A_r = 12.74$	$M_r = 0.384$	$\rho_r = 1652$	$v_r = 232$

Table 2-6 Analyzed results of mass transfer coefficient of non-permeable solute.

	Symbols	Units	Equations	②	③	④
Concentration factor	N			1.07	1.42	2.22
Calculation for C'_{rmN}	$\Delta\pi$	MPa	Eq. (2·30)	0.815	0.928	1.064
	$\Delta\pi_{ApN}$	MPa	Eqs.(2·19), (2·29)	0.054	0.059	0.067
	$\Delta\pi_{ArN}$	MPa	Eq. (2·31)	0.761	0.869	0.997
	C'_{rmN}	mol/t _{water}	Eq. (2·32)	323	369	424
Conversion for C_{rmN}	C'_{pN}	mol/t _{water}	Eqs. (2·17), (2·19)	88	95	108
	C_{rmN}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (2·34)	300	339	385
Volume of whey	Z_N	m ³ _{-whey}	Eqs. (2·19), (2·45)	0.0912	0.0684	0.0430
Calculation of C_{rbN}	C_{rbN}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (2·46)	140	186	296
Mass transfer coefficient	k_r	×10 ⁻⁶ m/s	Eq. (2·47)	4.65	4.20	4.80
Average of mass transfer coefficient						4.55

$\Delta\pi$: Osmotic pressure difference by means of both non-permeable and permeable solutes between membrane

$\Delta\pi_{ApN}$: Osmotic pressure difference by permeable solute between membrane

$\Delta\pi_{ArN}$: Osmotic pressure difference by non-permeable solute between membrane

C'_{rmN} : Molality of non-permeable solute per t-water on the membrane surface

C'_{pN} : Molality of permeable solute per t-water in whey

C_{rmN} : Molarity of non-permeable solute per m³-whey on the membrane surface

C_{rbN} : Molarity of non-permeable solute per m³-whey

Table 2-7 Calculated flux changes by decrease of water quantity in whey.

Symbols	Units	Equations	②	③	④
W_N	t		0.0881	0.0653	0.0400
A_{pN}	mol	Eq. (2·19)	7.76	6.22	4.33
Z_N	$m^3_{\text{-whey}}$	Eq. (2·45)	0.0912	0.0684	0.0430
C_{rbN}	$mol/m^3_{\text{-whey}}$	Eq. (2·46)	140	186	296
J_a	$\times 10^{-6} m^3/(m^2 \cdot s)$	Input values	3.51	2.66	1.21
C_{rmN}	$mol/m^3_{\text{-whey}}$	Eq. (2·48)	302	334	387
C'_{pN}	$mol/t_{\text{-water}}$	Eq. (2·17)	88	95	108
C'_{rmN}	$mol/t_{\text{-water}}$	Eq. (2·49)	326	363	426
C'_{ppN}	$mol/t_{\text{-water}}$	$= EC'_{pN}$ from Eq. (2·18)	65	70	80
$\Delta\pi_{ApN}$	MPa	Eq. (2·29)	0.054	0.059	0.067
$\Delta\pi_{ArN}$	MPa	$= RTGC'_{rmN}$	0.766	0.854	1.002
$\Delta\pi$	MPa	Eq. (2·16)	0.820	0.913	1.069
J	$\times 10^{-6} m^3/(m^2 \cdot s)$	Eq. (2·5)	3.51	2.66	1.21
Goal seek		$= J_a/J$	1	1	1
J	$\times 10^{-6} m^3/(m^2 \cdot s)$	Data in experiment	3.56	2.52	1.26
C'_{ppN}	$mol/t_{\text{-water}}$	Data in experiment	65	70	80

W_N : Water quantity of whey

A_{pN} : Permeable solute quantity in whey

Z_N : Volume of whey

C_{rbN} : Molarity of non-permeable solute per $m^3_{\text{-whey}}$

J_a : Input values of flux for Goal seek

C_{rmN} : Molarity of non-permeable solute per $m^3_{\text{-whey}}$ on the membrane surface

C'_{pN} : Molality of permeable solute per t-water in whey

C'_{rmN} : Molality of non-permeable solute per t-water on the membrane surface

C'_{ppN} : Molality of permeable solute per t-water in permeate

$\Delta\pi_{ApN}$: Osmotic pressure difference by permeable solute between membrane

$\Delta\pi_{ArN}$: Osmotic pressure difference by non-permeable solute between membrane

$\Delta\pi$: Osmotic pressure difference by means of both non-permeable and permeable solutes between membrane

J : Flux

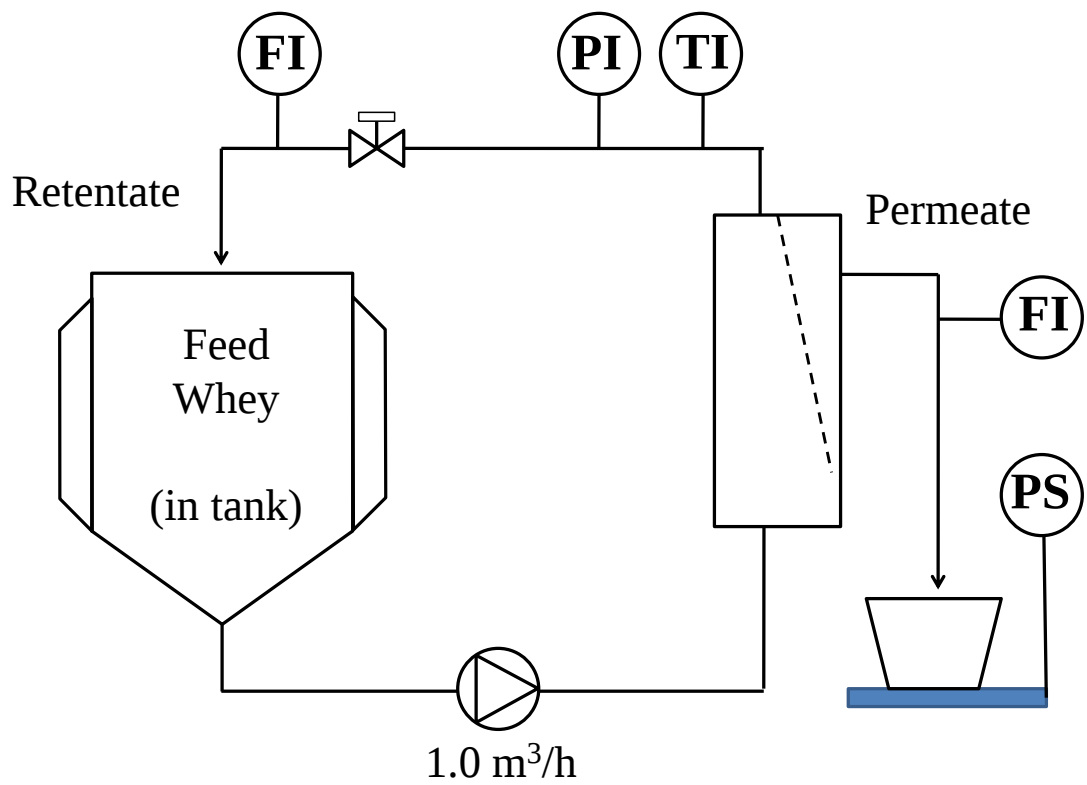


Fig. 2-1 Flow diagram of the nanofiltration test facility.

FI: Flow indicator, PI: Pressure indicator, TI: Temperature indicator, PS: Platform scale.

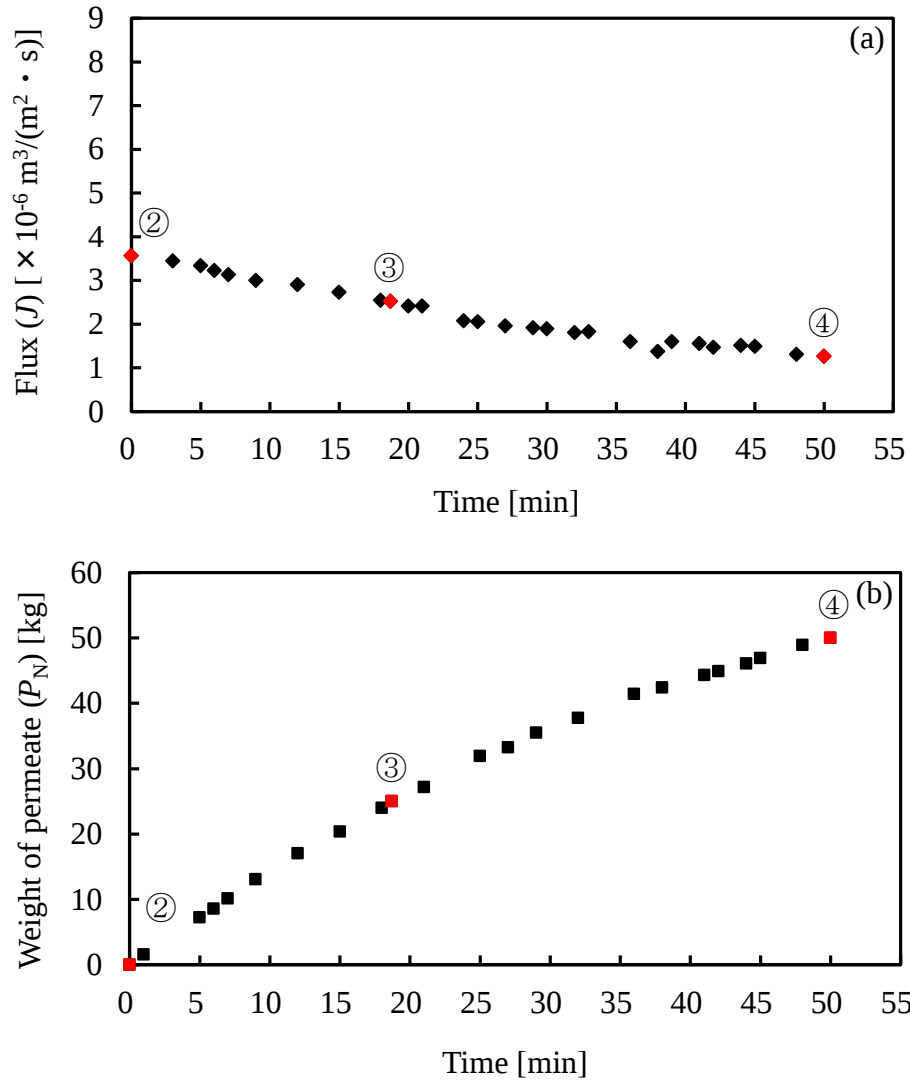


Fig. 2-2 Changes of permeate flux (a) and weight of permeate (b) during nanofiltration.

②: Total circulation at operating pressure, ③: During concentration, ④: Last stage of concentration, J : Flux, P_N : Weight of permeate.

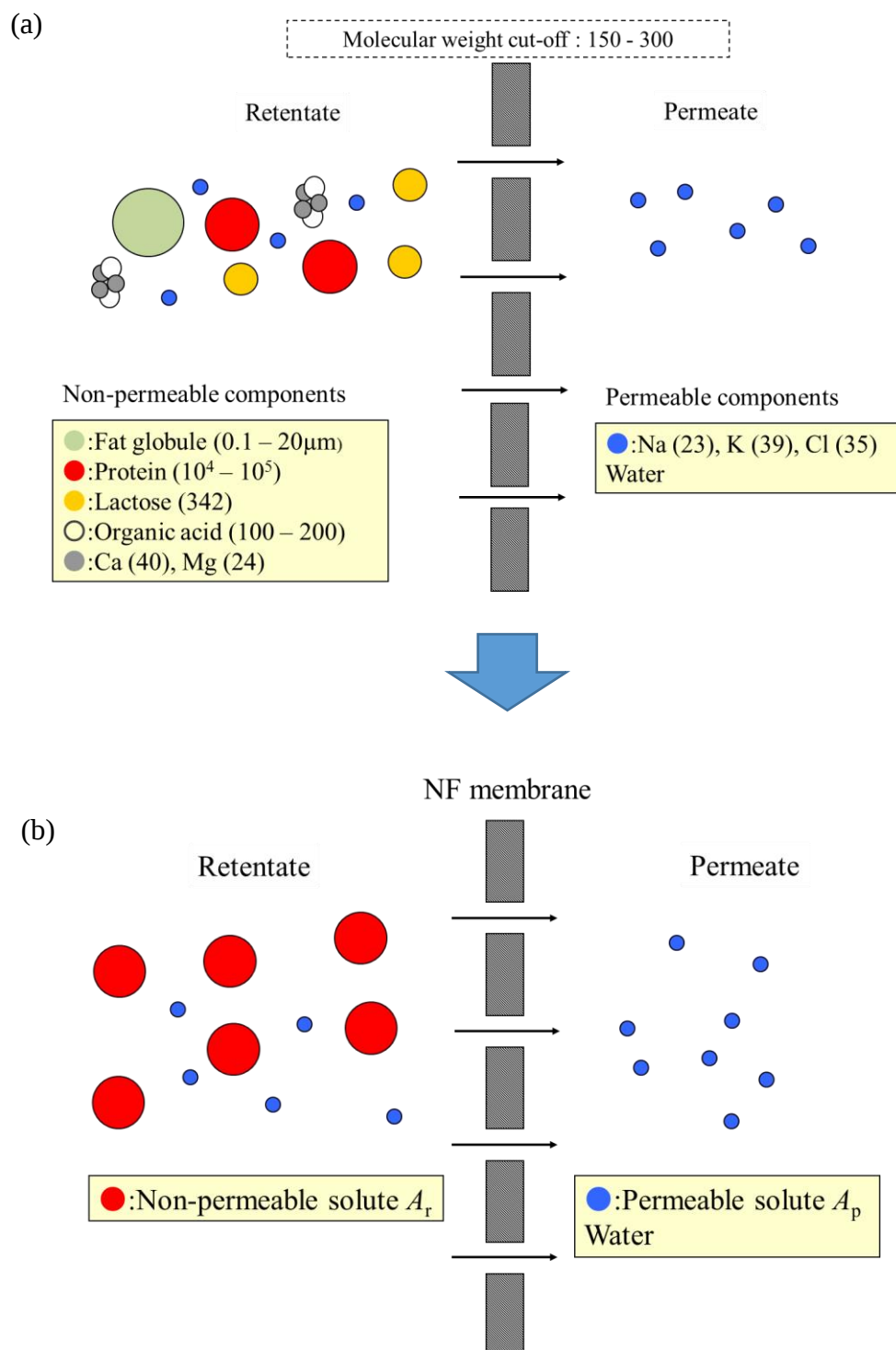


Fig. 2-3 Conceptual diagram of nanofiltration of actual (a) and hypothetical (b) whey.
 A_r : Non-permeable solute, A_p : Permeable solute.

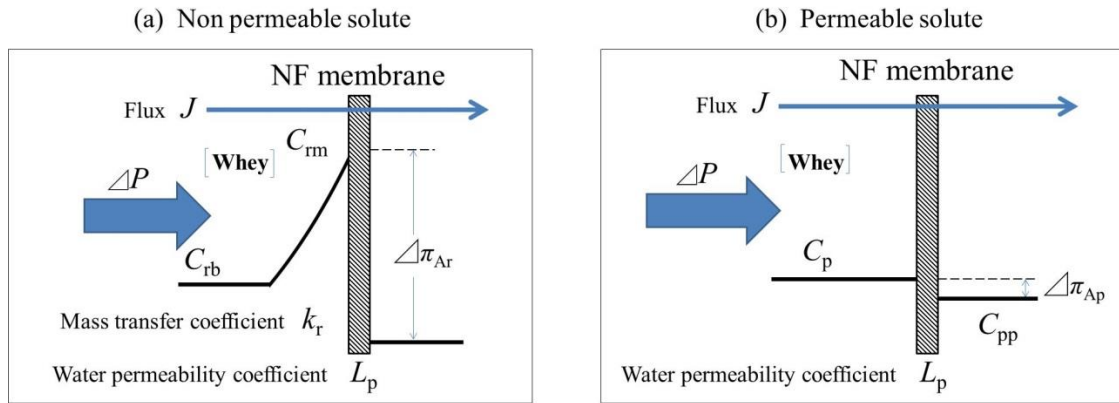


Fig. 2-4 Concentration polarization phenomena of non-permeable solute (a) and permeable solute (b).

C_{rb} : Molarity of non-permeable solute in bulk, C_{rm} : Molarity of non-permeable solute on the membrane surface, C_p : Molarity of permeable solute in whey, C_{pp} : Molarity of permeable solute in permeate, $\Delta\pi_{Ar}$: Osmotic pressure difference by non-permeable solute, $\Delta\pi_{Ap}$: Osmotic pressure difference by permeable solute, J : Flux, L_p : Water permeability coefficient, ΔP : Operating pressure, k_r : Mass transfer coefficient.

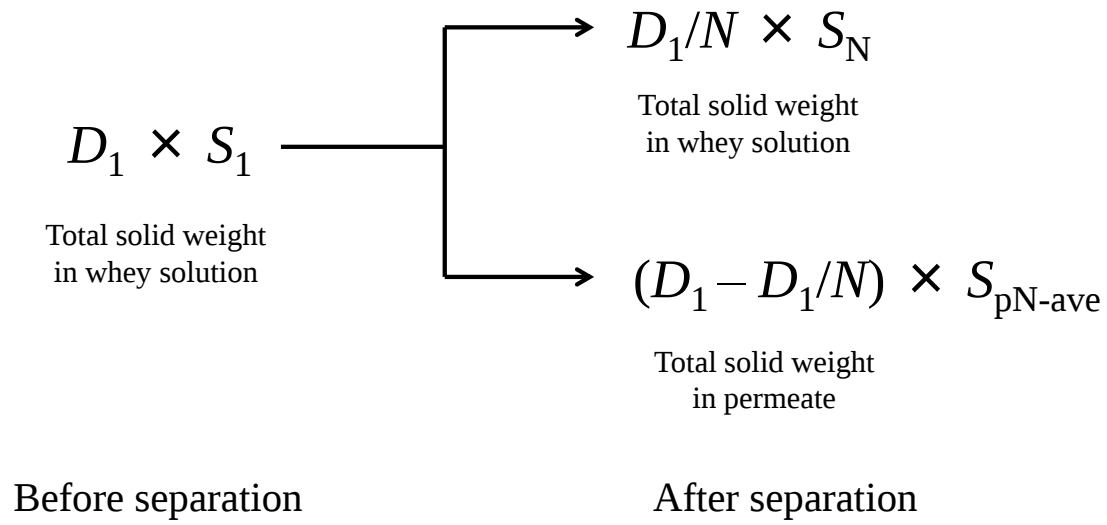


Fig. 2-5 Material balance of NF separation.

N : Concentration factor, D_1 : Weight of whey at start, S_1 : Solid concentration of whey at start, S_N : Solid concentration of whey at N , $S_{pN\text{-ave}}$: Solid concentration in cumulative permeate up to N .

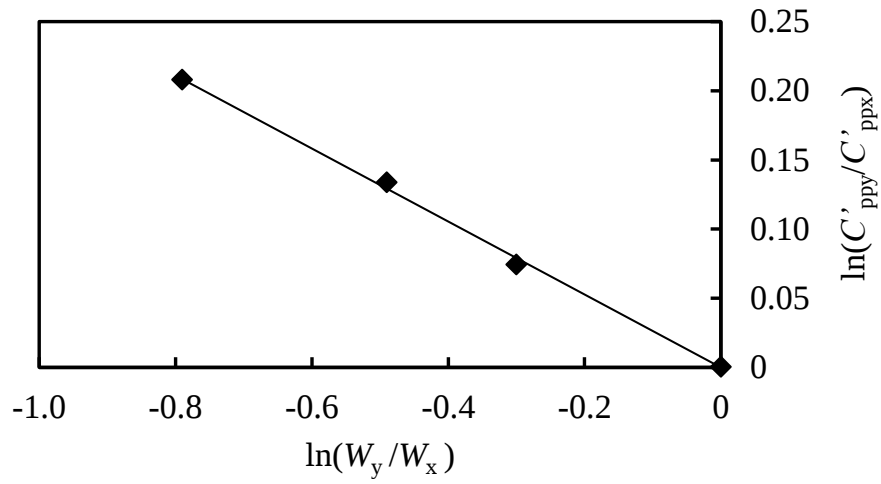


Fig. 2-6 Analyses of permeability coefficient of permeable solute.

W_x : Weight of water at x of concentration factor, W_y : Weight of water at y of concentration factor, C'_{ppx} : Molality in permeate at x of concentration factor, C'_{ppy} : Molality in permeate at y of concentration factor.

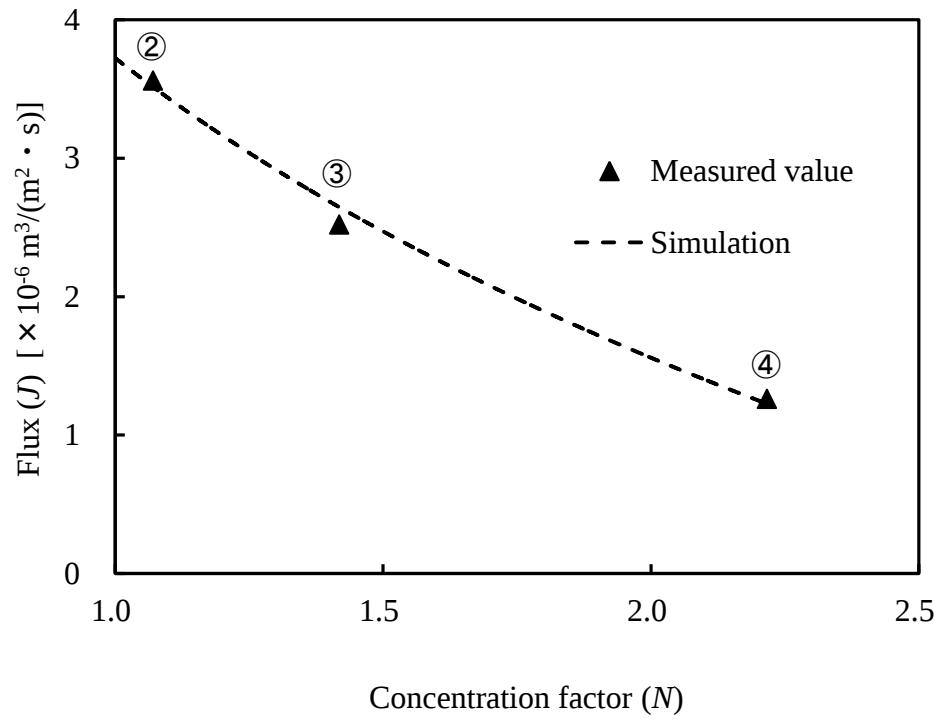


Fig. 2-7 Comparison of simulated with measured flux.

②: Total circulation at operating pressure, ③: During concentration, ④: Last stage of concentration, N : Concentration factor, J : Flux.

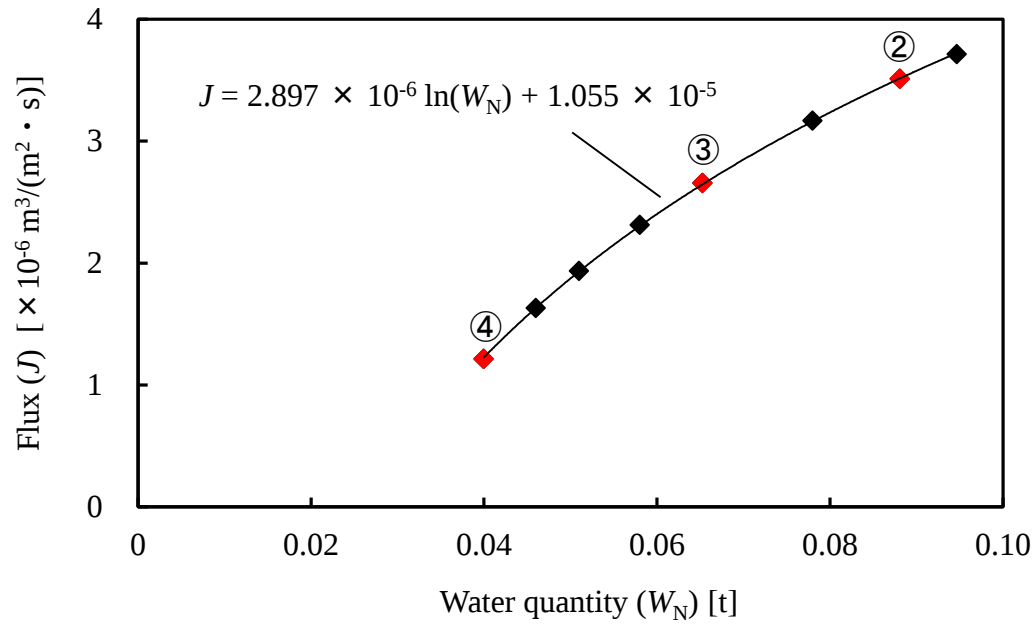


Fig. 2-8 Relationship of water quantity (W_N) and flux (J).

②: Total circulation at operating pressure, ③: During concentration, ④: Last stage of concentration, W_N : Water quantity in whey, J : Flux at N of concentration factor.

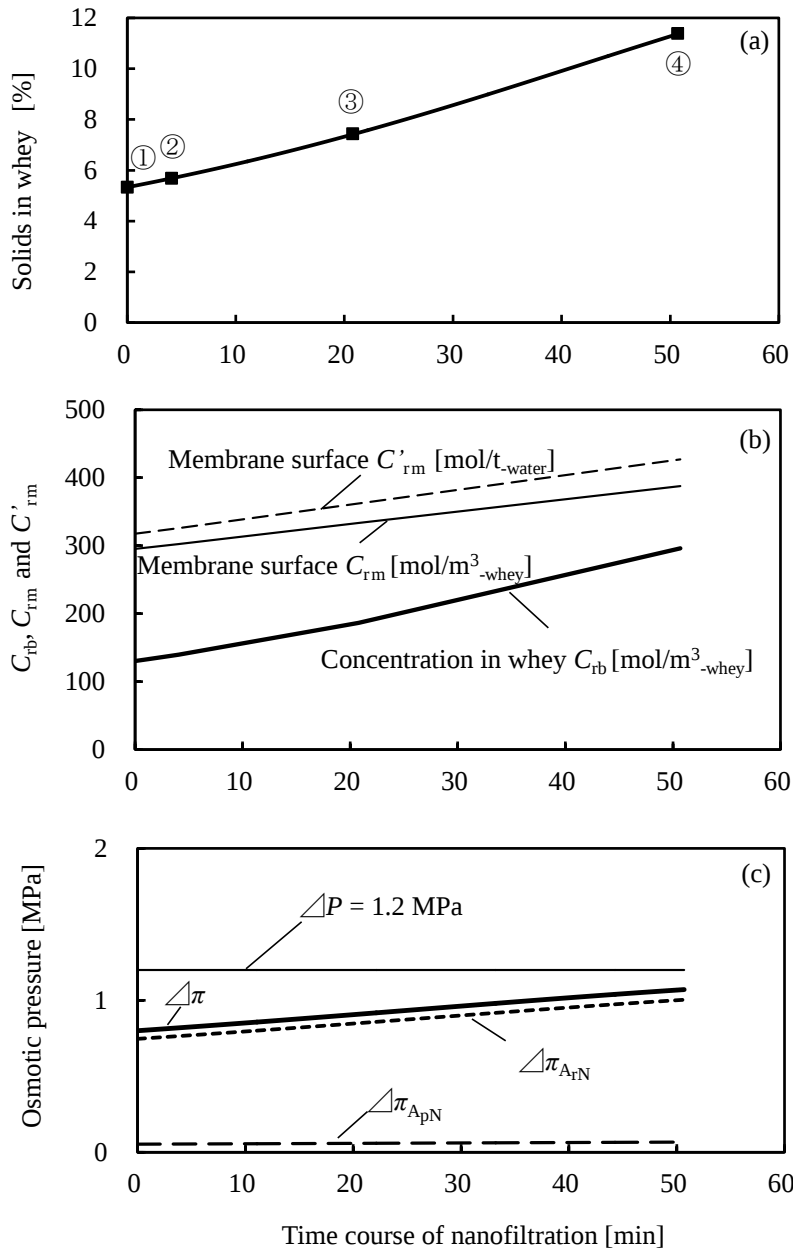


Fig. 2-9 Change of solids in whey (a), non-permeable solute concentration in bulk and membrane surface in whey (b) and osmotic pressure (c) during nanofiltration.

①: Before concentration, ②: Total circulation at operating pressure, ③: During concentration, ④: Last stage of concentration, C_{rb} : Molarity of non-permeable solute in bulk, C_{rm} : Molarity of non-permeable solute on the membrane surface, C'_{rm} : Molality of non-permeable solute on the membrane surface, $\Delta\pi$: Osmotic pressure difference between membrane, $\Delta\pi_{ArN}$: Osmotic pressure difference by non-permeable solute at N , $\Delta\pi_{ApN}$: Osmotic pressure difference by permeable solute at N , ΔP : Operating pressure.

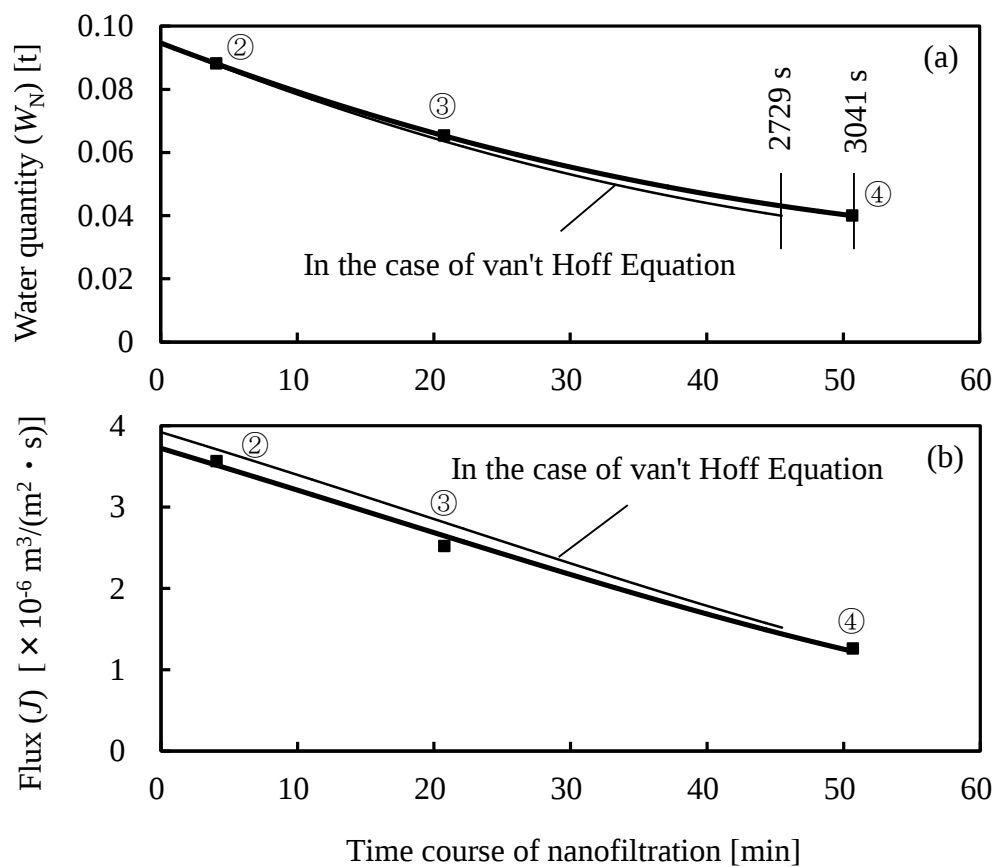


Fig. 2-10 Comparison of calculated water quantity (a) and flux (b) changes in case of van't Hoff equation.

②: Total circulation at operating pressure, ③: During concentration, ④: Last stage of concentration, W_N : Water quantity in whey at N of concentration factor.

第3章 循環ループ式ナノろ過装置によるホエイ回分濃縮時 透過流束変化に関する理論的解析

3. 1 緒言

第2章では、供給タンクからホエイ溶液をナノろ過（NF）モジュールに昇圧給液して透過液を排出しながら保持液を供給タンクに戻すという循環ループを持たない単純な回分濃縮法によるニュージーランド産ホエイ還元液の脱塩・濃縮を例に、透過流束変化について理論的解析法を構築した。当該解析法は、ホエイ中の溶質を、NF膜を透過する成分 A_p （透過溶質：Na、K、Clなどが主体となって構成する溶質）とNF膜を透過しない成分 A_r （非透過溶質：たんぱく質、乳糖などが主体となって構成する溶質）の2つの成分からなるものと仮定した解析法である。その際、透過溶質は、NF膜を挟む濃度差による浸透圧差を生じるが、濃度分極層を形成しないものとし、非透過溶質は濃度分極層を形成するものとした。また、本解析においてはファウリングによる透過流束の低下は無いものとした。

工業的膜分離装置においては、大流量の循環ポンプで保持液の一部を膜モジュールに循環するループを作り、その循環ループに処理液を昇圧給液する循環式の濃縮法が一般的に用いられている。この方法を採用することにより、膜面流速を高くすることによる非透過溶質の膜面濃度上昇の抑制、ファウリングの発生抑制、物質移動の効率化が期待され（化学工学会, 1999）、また、消費エネルギーの低減が可能となる（柚木, 1999）。更に、工場などに導入される実設備としては、ステージ・イン・シリーズ方式と呼ばれる、多段式の装置が用いられることがある。多段式の装置における透過流束の予測をするためにも、ループを持つ循環式濃縮法における理論的解析法の構築が重要となる。**Figure 3-1**に、3段式の装置のフロー図の例を示した。本章では、循環ループを持たない単純な回分濃縮法で構築した理論的解析法を発展させ、工業的実用性の高い循環式回分濃縮法における透過流束変化の予測を目的として、新規な理論的解析を試みた。

また、実製造で起こり得る循環流量および操作圧力などの操作条件の変更が透過流束の予測にどのような影響を与えるかを検討し、併せてあらかじめ得たホエイの特性値などを利用することで、実験を行っていない濃縮実験の透過流束の予測が可能であるかを検討した。さらに、製造に使用するホエイも需給の

状況などやチーズの種類や製造工程、製造時期（季節）などにより、一定品質のホエイを常時入手することは困難な可能性があることから、第 2 章で使用したニュージーランド産からフランス産に変更し、原料ホエイの差異による影響についても検討を行った。

3. 2 NF 脱塩実験

3. 2. 1 材料と方法

1) 供試ホエイ

実験に使用した市販フランス産ホエイ粉末（EPI SWEET WHEY POWDER-LAITA 社製）の標準的な組成は、水分 2 %、炭水化物 77 %、たんぱく質 13 %、脂質 1 %および灰分 7 %である。なお、第 2 章で使用した市販ニュージーランド産ホエイ粉末（NZMP Whey Powder-Fonterra Co-operative Group Limited 社製）の標準的な組成は、水分 2 %、炭水化物 76 %、たんぱく質 13 %、脂質 1 %および灰分 8 %であった。ミネラル含量の詳細については、後述する。

フランス産ホエイ粉末 5.5 kg を水 82 kg に溶解し、秤量したホエイ溶液を供給タンクに投入して、透過液が排出されない 0.25 MPa の低操作圧力で循環し、装置内の残留水と均一に混合後、液の固形濃度を測定し、装置内の供試ホエイ量が 0.1 t（100 kg）となるよう加水調製した。

2) NF 膜

NF 膜は、NF エレメントとして、第 2 章と同じスパイラル形式の GE Water & Process Technologies 社製の DL3840C-30D（膜面積 7.4 m²）を用いた。

3) 実験デザイン

本章では、循環ループを持つ実験装置（Figure 3-2）、持たない装置（Figure 3-3）を用い、Table 3-1 に示す操作条件で実験-1、実験-2 および実験-3 を行った。すなわち、実験-1 と実験-2 では、循環ループを持つ実験装置における操作圧力の透過流束などに与える影響を、実験-3 では実験-1 との比較により循環ループの有無による影響を検討した。

4) 実験装置

NF エレメントをステンレス製の圧力容器に装填し、ジャケット付きタンク、

昇圧ポンプを組み合わせで使用した。また流量計 (FI)、圧力計 (PI)、温度計 (TI) を Figures 3-2、3-3 に示した箇所に設置し、指示値を読み取った。運転圧力は背圧弁を手動で操作することで調節した。

透過流束は、溢出した透過液を台秤に受け経時的に計量することにより算出した。背圧弁を通り供給タンクに戻る流量は、キーエンス株式会社製の電磁式流量計 FD-MH50A を配管部に組み込み測定した。NF モジュール出口の液温度の測定は、NF モジュール出口に林電工製測温抵抗体 Pt-100-B-2-M を設置してキーエンス株式会社製 TF4-10 温度調節器に表示させて行い、供給タンクのジャケットに冷却水を供給しながら $10 \pm 1^{\circ}\text{C}$ を維持した。供給昇圧ポンプは、株式会社イワキの 3 連式プランジャーポンプ RD-2HAL を用いた。操作圧力の測定は、旭計器工業株式会社製の隔膜式圧力計 881-LAD を NF モジュール出口配管に設置して行った。Figure 3-2 に示す供給流量 F は、透過流束と背圧弁を通り供給タンクに戻る流量の和とし、NF モジュール入口流量は、横河電機製電磁流量計により測定した。Figure 3-3 に示す供給流量は NF モジュール入口流量 Q と等しく、横河電機製電磁流量計により測定した。なお実験-1、実験-2 において供給流量を調整するための透過流束の測定は、キーエンス株式会社製の FD-PO5 電磁流量計を配管部に組み込み、同社製 FD-V70A に出力される表示値にて行った。循環ポンプは、耐圧 5 MPa の遠心ポンプを用いた。

5) 実験方法

水透過係数の測定

実験-1 および実験-2 では、供給タンクに水を入れ、供給流量 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 、循環ループ内 NF モジュール入口流量 $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 、温度 $10 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、操作圧力 0.4 および 0.8 MPa で水の透過流束を測定した。実験-3 では、供給タンクに水を入れ、供給流量 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ (NF モジュール入口流量も $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$)、温度 $10 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、操作圧力 0.4 および 0.8 MPa で水の透過流束を測定した。

なお、それぞれの実験終了後も装置内を水で洗浄・置換した後、同様にして水の透過流束を測定した。

ホエイ NF 濃縮実験と分析用サンプル採取方法

加水調製された固形濃度約 5 % の供試ホエイ 0.1 t を、Table 3-1 に示す流量、操作圧力、温度 $10 \pm 1^{\circ}\text{C}$ の条件下で、透過液を供給タンクに戻す全循環方式で

NF 濃縮を開始した。透過流束が安定した 20 分経過時点で、供給タンクより 0.3 kg、また供給タンク内のホエイ溶液の組成が変化しないよう、透過液と保持液については同一時間サンプル採取する方法で、透過液より 0.3 kg 採取する間、保持液を採取した。このサンプル採取の後、透過液を供給タンクに戻さず、台秤上の容器に受け秤量を開始した。採取したサンプル 0.3 kg も含めた透過液重量が 25 kg になった時点で供給タンク液、保持液および透過液それぞれ 0.3 kg をサンプルとして採取した。さらに濃縮を継続し、透過液サンプルを含めて透過液排出総量が 50 kg となった時点で、供給タンク液、保持液および透過液を採取した。

分析方法

採取したサンプルは、以下の方法にて水基準 mol 濃度、固形濃度、密度、粘度を分析した。水基準 mol 濃度 C は、Advanced Instruments Inc.製の凝固点降下法の原理に基づく浸透圧計 The Advanced OSMOMETER MODEL 3250 にて測定した値 $[\text{mosmol/kg}_{\text{-water}}]$ を、そのまま水基準 mol 濃度 $[\text{mol/t}_{\text{-water}}]$ とした。この水基準 mol 濃度は、溶媒（純水）重量当たりの mol 濃度である。全固形濃度は直接乾燥法による重量 [%] で、密度は、京都電子工業株式会社製の密度比重計 DA-650 により、大気圧下の水の密度を $G_p = 0.99970 \text{ t/m}^3$ 、乾燥空気密度を 0.00125 t/m^3 として 10°C で測定した。粘度は、東機産業株式会社製の TVB-10 型粘度計にて測定した。本稿では水密度を G で表記した場合 $G = 1 \text{ t/m}^3_{\text{-water}}$ を用い、 G_p で表記した場合 $G_p = 0.9997 \text{ t/m}^3_{\text{-water}}$ とした。

尚、水基準 mol 濃度、密度に関しては分析精度を上げるため第 2 章とは異なる測定装置にて測定を行った。

3. 2. 2 実験結果

実験-1、実験-2 および実験-3 の NF 濃縮実験前の $10 \pm 1^\circ\text{C}$ での水透過係数 L_p の測定結果は、実験-1 では 12.2×10^{-6} 、実験-2 では 11.3×10^{-6} 、実験-3 では $10.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s})$ となり、解析においてそれぞれの値を用いた。

実験終了、水洗後の水透過係数は、実験-1、実験-2 および実験-3 で、それぞれ 11.3×10^{-6} 、 11.3×10^{-6} 、 $10.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s})$ と実験前と同等の値を示した。本結果より本章の実験条件下において不可逆的なファウリングはなかったものと推察した。

最初の高圧循環開始時に透過液 0.3 kg のサンプルを採取する間、保持液から採取したサンプル量は、実験-1、実験-2 および実験-3 の順にそれぞれ 1.9 kg、1.5 kg、2.7 kg であった。

実験-1、実験-2 および実験-3 について、ホエイの NF 濃縮実験時の透過流束の測定値、分析法で示したそれぞれの分析値を **Table 3-2** に示した。透過液を排出しない低圧循環時をカラム①、NF のスタートとなる高圧循環時をカラム②、透過液 25 kg 排出時点をカラム③並びに終了時の透過液 50 kg 排出時点をカラム④として示した。併せて、実験-1、実験-2 および実験-3 の透過流束 J および透過液の累積値の経時変化を **Figures 3-4** から **3-6** にそれぞれ示した。

実験-1 においては NF 濃縮により、透過流束 J は 5.97×10^{-6} から 2.00×10^{-6} $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ にまで減少した。透過流束欄の下に透過液の N 倍濃縮時の積算平均固形濃度 $S_{\text{pN-ave}}$ を示した。カラム③の濃縮途中の透過液 25 kg 排出時点では $S_{\text{pN-ave}} = 0.26 \%$ であり、カラム④の最終濃縮時の透過液 50 kg 全体の固形濃度の測定値は $S_{\text{pN-ave}} = 0.28 \%$ であった。透過液中の固形濃度 S_{pN} は 0.33 % から 0.34 % に、透過液中の水基準溶質 mol 濃度 C'_{ppN} は 60 mol/t_{water} から 71 mol/t_{water} に、透過液の密度 H_{pN} は 1.0015 t/m³_{-perm} から 1.0017 t/m³_{-perm} に変化した。透過液欄の下にホエイの固形濃度、ホエイ中の水基準溶質 mol 濃度およびホエイの密度の変化を示した。濃縮に伴いタンク内ホエイ溶液の固形濃度 S は 5.24 % から 10.87 % となった。

実験-2 においては NF 濃縮により、透過流束 J は 7.77×10^{-6} から 4.17×10^{-6} $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ にまで減少した。透過流束欄の下に、透過液の N 倍濃縮時の積算平均固形濃度 $S_{\text{pN-ave}}$ を示した。カラム③の濃縮途中の透過液 25 kg 排出時点では、 $S_{\text{pN-ave}} = 0.23 \%$ であり、カラム④の最終濃縮時の透過液 50 kg 全体の固形濃度の測定値は、 $S_{\text{pN-ave}} = 0.25 \%$ であった。透過液中の固形濃度は 0.22 % から 0.28 % に、透過液中の水基準溶質 mol 濃度 C'_{ppN} は 55 mol/t_{water} から 67 mol/t_{water} に、透過液の密度 H_{pN} は 1.0012 t/m³_{-perm} から 1.0015 t/m³_{-perm} に変化した。透過液欄の下にホエイの固形濃度、ホエイ中の水基準溶質 mol 濃度およびホエイの密度の変化を示した。濃縮に伴いタンク内ホエイ溶液の固形濃度 S は 5.18 % から 10.54 % となった。

実験-3 においては NF 濃縮により、透過流束 J は 4.23×10^{-6} から 1.58×10^{-6} $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ にまで減少した。透過流束欄の下に透過液の N 倍濃縮時の積算平均固形濃度 $S_{\text{pN-ave}}$ を示した。カラム③の濃縮途中の透過液 25 kg 排出時点では

$S_{pN-ave} = 0.23 \%$ であり、カラム④の最終濃縮時の透過液 50 kg 全体の固形濃度の測定値は $S_{pN-ave} = 0.25 \%$ であった。透過液中の固形濃度は 0.23 %から 0.28 %に、透過液中の水基準溶質 mol 濃度 C'_{ppN} は 59 mol/t_{water} から 69 mol/t_{water} に、透過液の密度 H_{pN} は 1.0012 t/m³_{-perm} から 1.0017 t/m³_{-perm} に変化した。透過液欄の下にホエイの固形濃度、ホエイ中の水基準溶質 mol 濃度およびホエイの密度の変化を示した。濃縮に伴いタンク内ホエイ溶液の固形濃度 S は 5.16 %から 10.35 %となった。

実験 1 と実験 2 の比較より、操作圧力 ΔP が高い方が、透過流束 J の値は高く、実験 1 と実験 3 の比較より、操作圧力 ΔP が同じ場合には、循環ループの有無、すなわち循環流量が高い方が、透過流束 J の値が高い結果となった。

透過液量が 50 kg となるまでに要した時間は、実験-1 では 26.0 分、操作圧力を 1.2 MPa から 1.7 MPa に上げた実験-2 では 18.4 分、実験-3 では、NF モジュール入口流量を 2.5 m³/h から 1.0 m³/h に、また操作圧力を 1.2 MPa とした結果、38.1 分と最も長い時間を要した。

3. 3 理論的解析

3. 3. 1 理論的解析法

第2章にて提示した循環ループを持たない単純な回分濃縮法 (Figure 3-3) における理論的解析法では、NFモジュール入口と出口のホエイをサンプリングすることが出来、それらの各種測定値を用いて解析することが可能であった。しかしながら、循環ループを持つ循環式回分濃縮法 (Figure 3-2) においては、NFモジュール入口のホエイを直接サンプリングして測定することが出来ないため、第2章で提示した解析法をそのまま適用することは出来ない。そのため、NFモジュール入口のホエイ溶液の特性値を以下の方法で算出することにより、透過流束の理論的解析を試みた。

NF モジュール入口ホエイの特性値 i_{in} を以下の手順で求めた。ここで i とはホエイの任意の因子に関する特性値を表す。本章においては Figure 3-2 に示す通り、保持液が NF モジュールに循環するループを作り、供試ホエイと循環する保持液が混合されて NF モジュール入口に供給される。そのため、測定可能な供給ホエイ並びに保持液の値をそれぞれ i_{tk} 、 i_{out} とすると、供給流量を F m³/h、NF モジュール入口流量を Q m³/h として合流点のマスバランスから、直接サンプリングして測定することができない NF モジュール入口の特性値 i_{in} を次式で計算した。

$$i_{in} = (F i_{tk} + (Q - F) i_{out})/Q \quad (3\cdot1)$$

NF モジュール入口のホエイの液密度 H_{in} は、Eq. (3・2)を用いて求めた。

$$H_{in} = (F H_{tk} + (Q - F) H_{out})/Q \quad (3\cdot2)$$

NF モジュール入口ホエイの固形濃度 S_{in} を以下の手順で求めた。供給ホエイの固形濃度を S_{tk} 、密度を H_{tk} 、循環ループを戻ってくる保持液の固形濃度を S_{out} 、密度を H_{out} として、NF モジュール入口の密度を H_{in} とすると合流点では次のマスのバランスが成立する。

$$S_{in} H_{in} = (F S_{tk} H_{tk} + (Q - F) S_{out} H_{out})/Q \quad (3\cdot3)$$

Eq. (3・3)より、NF モジュール入口の固形濃度 S_{in} は次式で求められる。

$$S_{in} = (F S_{tk} H_{tk} + (Q - F) S_{out} H_{out})/(F H_{tk} + (Q - F) H_{out}) \quad (3\cdot4)$$

NF モジュール入口ホエイの水基準 mol 濃度 C' は、以下の手順で求めた。溶液の固形濃度を S とすると、水基準 mol 濃度 C' と溶液基準 mol 濃度 C の関係は次式で表わされる。

$$C = H(1 - S/100) C' \quad (3\cdot5)$$

供給ホエイ並びに保持液の溶液基準 mol 濃度をそれぞれ C_{tk} 、 C_{out} とすると、合流点の溶液基準 mol 濃度 C_{in} は、マスのバランスから次式により求める。

$$C_{in} = (F C_{tk} + (Q - F) C_{out})/Q \quad (3\cdot6)$$

求めた C_{in} と Eqs. (3・2)、(3・4)で求めた H_{in} および S_{in} を用い次式で C'_{in} を求めた。

$$C'_{in} = C_{in}/(H_{in}(1 - S_{in}/100)) \quad (3\cdot7)$$

上記にて求めた NF モジュール入口ホエイの特性値を用いて、第 2 章の解析法に準じて以下の解析を行った。

第 2 章と同様に、供試ホエイ中の溶質量 A を、NF 膜を透過する透過溶質量 A_p と NF 膜を透過しない非透過溶質量 A_r に分けられるものと仮定し、輸送方程式、濃度分極式などから非透過溶質の物質移動係数 k_r を求めた。NF モジュール入口のホエイの流量、特性値などを前節に示した手順で求めた以外は、第 2 章と同じ手順を用いた。

3. 3. 2 理論的解析結果

解析法に従い求めた NF モジュール入口ホエイの特性値を **Table 3-3** に示した。また、NF モジュール入口濃度 C_{in} 、供給タンク内濃度 C_{tk} 、保持液出口濃度 C_{out} の値も記載した。

Table 3-4 に、重量濃縮倍率 N 、ホエイ溶液中の水重量 W_N 、ホエイ容量 Z_N 、透過溶質の mol 質量 M_p と溶質密度 ρ_p などの計算結果を示した。透過溶質の mol 質量 M_p 値の平均値は、実験-1、実験-2 および実験-3 において、それぞれ 0.049 kg/mol、0.040 kg/mol、0.040 kg/mol であり、透過溶質の主要構成物質であるカリウム (K)、塩素 (Cl)、ナトリウム (Na) のそれぞれの mol 質量 0.039 kg/mol、0.035 kg/mol、0.023 kg/mol と近い値であった。溶質密度 ρ_p の平均値は、実験-1、実験-2 および実験-3 において、それぞれ、2395 kg/m³、3005 kg/m³、3117 kg/m³ であり、第 2 章で提示した方法に従い計算した溶液中の KCl、NaCl のそれぞれの溶質密度 2753 kg/m³、3404 kg/m³ (25°C) に近い値であった。

Table 3-2 で得られた実験-1、実験-2 および実験-3 のカラム②、③、④に示す重量濃縮倍率時の透過液の水基準 mol 濃度 C'_{ppN} の値とホエイ溶液中の水重量 W_N の値から、第 2 章と同様にして透過溶質の透過率 E を求めた(冨田ら, 1983)。

実験-1、実験-2 および実験-3 の $E-1$ は、傾きからそれぞれ -0.243、-0.278、-0.215 と得られ、実験-1、実験-2 および実験-3 の透過溶質の透過率 E は、それぞれ 0.757、0.722、0.785 と求められた (Figure 3-7)。

透過溶質の透過率 E の結果から、供試ホエイ中の初期透過溶質量 A_{p1} を求め、各濃縮倍率時点の値の平均値を各実験における初期透過溶質量 A_{p1} を Table 3-5 に示した。 A_{p1} 値の平均値は、実験-1、実験-2 および実験-3 において、それぞれ 7.11 mol、6.89 mol、7.21 mol となった。

ホエイの各種特性値を Table 3-6 に示した。ホエイ中の非透過溶質量 A_r は、実験-1、実験-2 および実験-3 において、それぞれ 13.78 mol、13.88 mol、13.93 mol となった。ホエイ中の全溶質に占める非透過溶質の比率 A_r/A_1 は、実験操作条件によらず約 0.66~0.67 とほぼ一定値を示した。

実験結果から判明した透過溶質量 A_{p1} 、非透過溶質量 A_r 、透過溶質 mol 体積 v_p 、非透過溶質 mol 体積 v_r 、ホエイ溶液中の初期水重量 W_1 、NF 膜の水透過係数 L_p 、透過溶質の透過率 E と、実験時の条件である操作圧力 ΔP 、操作絶対温度 T 、ガス定数 R 並びに水密度 G を用い第 2 章と同じ解析法を用いて、Table 3-4 に示した水重量 W_N を用いて解析を進めた結果を Table 3-7 に示した。例えば、実験-1 では操作圧力 $\Delta P = 1.2$ MPa に対して透過溶質の浸透圧差 $\Delta\pi_{ApN}$ は 0.044~0.053 MPa、非透過溶質では $\Delta\pi_{ArN}$ は 0.666~0.983 MPa と推算された。非透過溶質の物質移動係数 k_r は各実験毎にいずれの時点においてもほぼ一定値を示したため、解析結果を用いてホエイ溶液中の水重量 W_N の減少に伴う透過流束の変化を計

算した。それぞれの実験における非透過溶質の物質移動係数 k_t の平均値は、実験-1、実験-2 および実験-3 でそれぞれ 12.26×10^{-6} m/s、 10.19×10^{-6} m/s および 5.83×10^{-6} m/s と算出された。

3. 4 考察

3. 4. 1 循環ループ導入の意義について

第 2 章において、循環ループを待たない単純な回分濃縮法にて、ホエイの全溶質を NF 膜を透過する透過溶質 (Na、K、Cl など) と透過しない非透過溶質 (たんぱく質、乳糖など) に分けることにより透過流束変化を予測できる理論的解析法を提示した。実製造設備では、大流量の循環ポンプにより保持液の一部を循環ループを通して膜モジュールに給液する循環式回分濃縮法が広く用いられているが、これは、非透過溶質の膜面濃度上昇の抑制、ファウリングの発生抑制、物質移動の効率化、および消費エネルギーの削減を目的としている。

ポンプの理論的所要動力[W]は、モジュールに入る流量[m³/s]と圧力[kg/(m・s²)]から次のように求められる。

$$\text{ポンプの理論的所要動力}[W] = \text{モジュール入口流量}[m^3/s] \cdot \text{圧力}[kg/(m \cdot s^2)]$$

(Zeman and Zydney, 1996)

循環ループがある場合の系全体の圧力は昇圧ポンプで賄われ (柚木, 1999)、また、本実験系では圧力損失が昇圧ポンプで上昇させる圧力に比べて十分小さいと考えられるため、圧力=ポンプが上昇させる圧力とみなすことができる。これらのことから、例えば実験-1 の供給昇圧ポンプの流量 1.0 m³/h、循環ポンプの流量 2.5 m³/h で膜モジュールに給液するのに必要な所要動力は、供給昇圧ポンプのみで流量 2.5 m³/h とする場合の $1/2.5 \times 100 = 40 \%$ となり、循環ループの設置により消費エネルギーを削減できると試算される。

本章では、このように工業的実用性の高い循環式回分濃縮法においても透過流束を予測できる理論的解析法の構築を試みた。

3. 4. 2 ホエイの特性値について

本章では、循環ループの有無、操作圧力並びに NF モジュール入口流量条件を変えた 3 条件で実験・解析を行った。いずれの条件においても物質移動係数は、濃縮中一定値を示した。また、全溶質中の透過溶質、非透過溶質の比率はほぼ同値となり、かつ膜界面浸透圧の 94~96 %を占める非透過溶質の mol 体積も

$218 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ とほぼ一定の値を示し、操作条件が変化しても本解析法で求められるホエイの特性値は変化しないことが判明した。

3. 4. 3 各実験における透過流束の理論値について

Tables 3-6、3-7 で得られた解析結果を用いて各重量濃縮倍率 N 倍時の透過流束 J を、第 2 章の方法に従いシミュレーション計算した。すなわち、下記 Eq. (3・8) により、ホエイ溶液中の水重量 W_N 時の重量濃縮倍率 N を初期ホエイ重量 D_1 を用いて算出するとともに、透過流束 J を非線形方程式の解法により求めた。

$$N = D_1 / (W_N + A_{p1} (W_N / W_1)^E / 1000 + M_r A_r / 1000) \quad (3 \cdot 8)$$

理論値を Table 3-8、Figure 3-8 に示した。Table 3-8 には、各実験の各データ点毎に計算された水重量 W_N 、透過流束 J などを示した。Figure 3-8 では、横軸に重量濃縮倍率 N を、縦軸には透過流束 J をとり、実験値、本章で新たに提示した循環ループを考慮した解析法によるシミュレーションの結果、並びに供給タンク内ホエイが NF モジュール入口に供給流量 $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$ で直接入ると仮定して計算した循環ループを考慮しないシミュレーションの結果を示した。

実験-3 は循環ループを持たない実験系であるため、第 2 章の方法によるシミュレーションを実施し、実験値と良く一致することを確認した。実験-1 (Figure 3-8 (a)) では、本報告の理論値と第 2 章の方法による理論値のいずれも実験値と良く一致していたが、実験-2 (Figure 3-8 (b)) では、本報告によるシミュレーションの方が実験値により近い結果となった。循環ループを考慮しない方法では、NF モジュール入口ホエイの特性値を供給タンク内ホエイの値で代用しなければならない。しかし、実験-2 では実験-1 より高い操作圧力により、透過流束が増加し、その結果として保持液の固形濃度が上昇した。そのため NF モジュール入口ホエイと供給タンク内ホエイの固形濃度の差が大きくなり、第 2 章の方法では実験値との乖離が大きくなったと考えられた。

以上より、循環ループを持つ装置にて透過流束をシミュレーションする場合、循環ループの影響を考慮した本章で提示する解析法がより適していると考えられる。

3. 4. 4 透過流束シミュレーション解析の汎用性について

前項に示した通り、各実験条件における理論値と実験値は良く一致した。一方、運転条件（操作圧力、循環流量など）を変化させた場合においても、透過

流束の変化が予測可能であれば、個々の運転条件で実験を行うことなく、設備の設計が可能となる。本解析法がそのような用途に応用可能か、膜とホエイの特性値に関して、3 実験より得られた平均値などを用いてシミュレーションを実施し、実験値との比較を試みた。

シミュレーションの手順は前項に準じて実施した。供試ホエイの初期値は、実験-1、実験-2 および実験-3 の順に固形量は、5.31、5.28、5.29 kg、供試ホエイ重量は、0.0998、0.0997、0.1032 t、全溶質量は、各供試ホエイの固形量を全溶質の mol 質量 M_1 の平均値で除して 20.99、20.87、20.91 mol と算出された。膜やホエイの特性値は、3 実験の平均値を用いそれぞれ、NF 膜の水透過係数 L_p を $11.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s})$ 、全溶質の mol 質量 M_1 を 0.253 kg/mol、全溶質の透過溶質比率を 0.338、透過溶質の透過率 E を 0.755、透過溶質の mol 質量 M_p を 0.043 kg/mol、密度 ρ_p を 2839 kg/m³、mol 体積 v_p を $15.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ 、非透過溶質の mol 質量 M_r を 0.360 kg/mol、密度 ρ_r を 1649 kg/m³、mol 体積 v_r を $218 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ とした。非透過溶質の物質移動係数 k_r については、モジュール入口の流量を $Q \text{ m}^3/\text{h}$ として、各実験から得られた k_r と Q を用いて流速変化法を適用し(中尾ら, 1982)、 Q と k_r の関係は $k_r = 5.83 \times 10^{-6} \times Q^{0.71} \text{ m/s}$ として求めた。

3 回の実験から求めたホエイ特性値の平均値を用いて得た透過流束のシミュレーション値を横軸に、縦軸に実験値を取り **Figure 3-9** にその結果を示した。実験-1 と実験-2 の透過流束値が高い条件において、近似直線からの若干のズレが見られ、これは、上記の流速変化法を適用して求めた非透過溶質の物質移動係数 k_r と **Table 3-7** に示した個々のデータ点における k_r との差に由来する。しかしながら、透過流束値のズレ幅も最大で 17.7 %であり、計算された回帰式は $y = 0.976x$ 、相関係数 R^2 は 0.965 であることから、操作条件の広い範囲での透過流束の実用的予測には十分と考えられる。あらかじめホエイや膜の特性値および循環流量 Q と非透過溶質の物質移動係数 k_r の関係などを得ておけば、非透過溶質の物質移動係数 k_r が経時的に変化しないという条件下において、透過流束の変化予測が可能であると考えられる。本解析法を用いることで、少ない実験回数で最適な運転条件を見出せる可能性が示唆された。**Table 3-9** に膜の特性値、実験操作条件、あらかじめ予備実験で得ておくべきホエイおよび供試ホエイ液の必要な初期値などを示した。使用したホエイが異なる第 2 章の理論値と実験値も参考値として **Figure 3-9** にプロットした所、上記回帰式と高い相関を示しており、ホエイが違った場合においても、解析結果から得られた理論値と実験値の

関係が同様であることを確認した。

3. 4. 5 ホエイの違いについて

第2章で使用したホエイと、原産国、製造方法が異なるホエイを用いて実験・解析を行った。第2章で用いたニュージーランド産ホエイと本章で用いたフランス産ホエイの成分組成を **Table 3-10** に示す。Cl は電位差滴定法により、それ以外のミネラルは ICP-MS により測定した。たんぱく質、脂質、炭水化物、灰分、水分の含量は概ね同等であったが、主な透過溶質である Na、K、Cl の総量は異なり、ニュージーランド産ホエイの値はフランス産ホエイの 111 %であった。しかしながら、同一条件において透過流束の実験値と理論的解析により求められる理論値の比は、ニュージーランド産で 0.95~1.04、フランス産で 0.97~0.98 となり、どちらのホエイを用いた場合でも透過流束の理論値は実験値とよく一致した。脱塩に用いるホエイは、需給状況などにより一定品質のホエイを常時利用できるとは限らない。本理論的解析法は、ニュージーランド産ホエイ、フランス産ホエイの両方で成立したことから、成分組成が一定でない原料を使用せざるを得ない脱塩ホエイの実製造においても適応可能な汎用性の高い方法であることが示された。

3. 4. 6 膜表面における物質移動過程について

本章では、NF 濃縮に関する理論的解析に関し、モデル溶液ではなく高濃度食品溶液であるホエイを用い、工業規模での脱塩・濃縮に用いられる循環式回分濃縮法での検討を行った。このような実製造に近い条件での物質移動過程に関する報告は少なく、膜表面における「非透過溶質の濃度分極層の厚み」、「物質移動係数の変化」、「シャーウッド数」について、以下考察を行った。

まず、実験-1、実験-2 および実験-3 の濃度分極層の厚み l_f について検討を行ない、検討結果を **Table 3-11** に示した。その際、各実験で濃縮倍率が 1.4~1.5 倍となるカラム③の物質移動係数 k_f を用いて推定した。非透過溶質の溶液基準膜面濃度 $C_{r,mN}$ は実験値から計算した **Table 3-7** の値を用いた。非透過溶質の拡散係数 D_{ABr} を第2章の方法に従い以下の手順で求めた。実験より求めた非透過溶質の mol 質量 360 に近い、mol 質量 342 であるショ糖の拡散係数の値を $C_{r,mN}$ で濃度補正した後、非透過溶質とショ糖の mol 質量比を利用し補正した。また、化学便覧（日本化学会編, 1984）のショ糖並びにグルコースの 1°C と 25°C の拡散係数

の差から、25℃の値を実験時の温度 10℃に換算した値を非透過溶質の拡散係数とした。

ここで濃度分極層の厚み l_r は、非透過溶質の拡散係数 D_{ABr} と物質移動係数 k_r から、次式で表わされるものとする。

$$l_r = D_{ABr} / k_r \quad (3\cdot9)$$

各実験で得られた非透過溶質の物質移動係数 k_r を用い、Eq. (3・9)に代入して、それぞれの実験での濃度分極層の厚みを求めた。

NF モジュール入口流量が 2.5 m³/h の実験-1、実験-2 では、それぞれ約 21、23 μm、NF モジュール入口流量が 1.0 m³/h の実験-3 では約 42 μm と推定された。また、実験-1、実験-2 および実験-3 の 1.4～1.5 倍濃縮時の濃度分極層内の非透過溶質の濃度 C_{rbN} から膜面濃度 C_{rmN} までの変化を以下の方法により計算し、濃度分極層の厚みを横軸にして、模式的に **Figure 3-10** に示した。この濃度変化は、Table 3-11 に示した非透過溶質の拡散係数 D_{ABr} を用いて濃度分極層の厚み l_r の変化に伴う物質移動係数 k_r の変化を Eq. (3・9)により求め、この k_r と Table 3-8 に示した透過流束 J および C_{rbN} を Eq. (2・48)に代入して求めた。循環流量の大きい実験-1、実験-2 では濃度分極層が薄く、循環流量の小さい実験-3 では濃度分極層が厚くなっており、これは膜面の液流速の違いを反映した結果であると考えられる。膜界面の濃度差は実験-1、実験-3 と比べ実験-2 で大きくなっており、これは透過流束の違いによるものと考えられる。

次に、NF モジュール入口流量の変化による物質移動係数の変化について検討した。実験-1 と実験-3 は同じ操作圧力で実験しており、相違点は NF モジュール入口流量 2.5 m³/h と 1.0 m³/h である。物質移動係数は、入口流量 2.5 倍で、2.1 倍になっており、この 2 点のみに流速変化法を適用すると、物質移動係数 $k_r \propto Q^{0.8}$ と NF モジュール入口流量の 0.8 乗に比例して上昇した。しかし実験-2 では、操作圧力を 1.2 MPa から 1.7 MPa に変えたことで物質移動係数が 10.19×10^{-6} と実験-1 に比較して 17 %低い結果となった。これは、実験-2 では、透過流束が大きくなり濃度分極による膜界面濃度が上昇すること並びに NF モジュール出口流量が、実験-1 より小さくなるため実質膜面線速が低下するなどの影響が考えられた。

膜モジュールのシャーウッド数 Sh についても検討を行った。無次元数であるシャーウッド数 Sh は、物質移動係数 k_r 、非透過溶質の拡散係数 D_{ABr} と流路の代

表長さ d により、次式で表される。代表長さは供給液流路の相当直径をとる。これはスリット状の平行平板流路では流路高さ 0.76 mm の 2 倍である。

$$Sh = d k_f / D_{ABr} \quad (3 \cdot 10)$$

また、シャーウッド数 Sh はレイノルズ数 Re とシュミット数 Sc と $Sh = a Re^{0.875} Sc^{0.25}$ の相関式を示すことが知られており (Taniguchi, 2002)、 Re 、 Sc を用いて、 Sh を求め、その値を Eq. (3・10) に代入することで、 k_f を求めることができる。

ホエイのような多成分からなる物質を用いたこのような次元解析の報告例は少なく、今回検討を試みた。Table 3-11 の値を、Eq. (3・10) に代入して、実験-1、実験-2 および実験-3 のシャーウッド数を求めた所、それぞれ 74、67、36 となった。1.4～1.5 倍濃縮ホエイの粘度 $\eta = 0.0016 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と密度 $\rho = 1032 \text{ kg/m}^3$ 並びに膜面線速 u 、非透過溶質の拡散係数などからそれぞれの実験の $Re^{0.875} Sc^{0.25}$ を横軸にとり、得られた Sh を縦軸にとってプロットした結果を Figure 3-11 に示した。直線の係数は 0.066 となり、一般に示されている Deissler の式 $Sh = 0.023 Re^{0.875} Sc^{0.25}$ の係数 0.023 (Nakao *et al.*, 1979) の約 3 倍であった。Deissler の式では、管状膜や単純な薄層流路モジュールでの乱流を想定している (木村ら, 1993)。一般にスパイラル型膜エレメントでは、処理液をネットに衝突し乱流を発生させ膜面の濃度分極を抑制することを目的としてネット状の流路材が用いられている (川崎, 2008)。今回の試験で得られた係数が Deissler の式の係数より大きくなった理由として、本試験に用いた NF エレメントに使われているネット状の流路材による複雑な流路構造に起因することが考えられる (なお、ネットのメッシュ構造などの詳細はメーカー非開示)。同じように、ネット状の流路材が使用されている東レの逆浸透 (RO) 膜モジュール SU-820 および SU-820BCM での係数 (それぞれ $Sh = 0.080 Re^{0.875} Sc^{0.25}$ 、 $Sh = 0.087 Re^{0.875} Sc^{0.25}$) と本実験で得られた係数 0.066 は近い値であった (Taniguchi *et al.*, 2001)。NF 膜でも RO 膜と近い係数が得られたことから、NF 濃縮過程における物質移動は RO 濃縮過程と同様に扱える可能性が示唆された。

なお、本次元解析は限られた条件、実験結果を基に行った検討であり、今後データの積み重ねが必要である。

3. 5 結言

循環ループを持たない単純な回分濃縮法において成立した、NF における透過

流束の理論的解析法を発展させ、循環ループを持つ循環式回分濃縮法においても成り立つ新規な解析法について構築を試みた。

循環ループを持たない単純な系においては、NFモジュール入口のホエイをサンプリングし特性値を得ることが可能である。しかしながら、循環ループを持つ循環式回分濃縮法では、NFモジュール入口のホエイを直接サンプリングすることが出来ないため、NFモジュールに入るホエイ溶液の固形濃度などの特性値を、保持液および供給タンク液の各種実験値、流量、マスバランスなどを基に計算する新たな方法を導入した。解析に当たり、供試ホエイ中の溶質を、NF膜を透過する透過溶質とNF膜を透過しない非透過溶質に分けられるものと仮定し、透過液固形濃度、浸透圧などの実験値を用い、3種の運転条件において輸送方程式、濃度分極式にて理論的解析を行った。

その結果、運転条件に関わらず、ホエイ特性値は一定値を示し、解析により得られる透過流束の理論値と実験における実験値がよく一致した。循環ループを持つ循環式回分濃縮法においても透過流束に関する理論的解析法を構築することができた。NFモジュール入口のホエイをサンプリングすることなく透過流束を予測できる本法は、Figure 3-1 に示したような多段式の装置の透過流束予測に必須の方法である。3つの実験から得られたホエイの特性値の平均値を用いた場合においても、透過流束の理論値と実験値は良く一致したことから、あらかじめ予備実験でホエイの特性値などを得ておけば、同一ホエイを用いた、一定条件下においては透過流束の変化を予測出来る可能性を確認することができた。また、脱塩ホエイの実製造において需給などの状況により変更する可能性がある原料ホエイの種類に関わらず、本解析法は有効であった。

実製造設備に近い循環式回分濃縮モデルで成立し、ホエイの種類の変化にも対応する本解析法は、NF設備を設計する際や運転条件を変更する際に必要な膜面積、運転時間および最適な運転条件の設定に寄与するものと考ええる。

Table 3-1 Experimental process conditions on input flow rates and pressures.

	Feed flow rate	Input flow rate to inlet of NF module	Operating pressure	Flow diagram
Experiment No.	m ³ /h	m ³ /h	MPa	Circulation loop
1	1.0	2.5	1.2	Existence
2	1.0	2.5	1.7	Existence
3	1.0	1.0	1.2	Non-existence

Table 3-2 Measured values of NF concentration.

			①	②		③		④		
			Before concentration	Total circulation at operating pressure		During concentration		Last stage of concentration		
Symbols			Units							
Ex-1	Data of permeate	t (time)	min	0		10.1		26.0		
		P_N	kg	0		25		50		
		J	$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	5.97		4.86		2.00		
		$S_{\text{pN-ave}}$	%	0.33		0.26		0.28		
		S_{pN}	%	0.33		0.27		0.34		
		C'_{ppN}	mol/t _{water}	60		61		71		
		H_{pN}	t/m ³ _{-perm}	1.0015		1.0013		1.0017		
	Data of whey		In tank	In tank	Outlet of retentate	In tank	Outlet of retentate	In tank	Outlet of retentate	
		S_N	%	5.32	5.24	6.20	7.10	7.87	10.87	11.55
		C'_N	mol/t _{water}	221	218	251	282	310	416	443
	H_N	t/m ³ _{-whey}	1.0218	1.0216	1.0255	1.0293	1.0325	1.0453	1.0482	
Ex-2	Data of permeate	t (time)	min	0		7.9		18.4		
		P_N	kg	0		25		50		
		J	$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	7.77		6.55		4.17		
		$S_{\text{pN-ave}}$	%	0.22		0.23		0.25		
		S_{pN}	%	0.22		0.23		0.28		
		C'_{ppN}	mol/t _{water}	55		60		67		
		H_{pN}	t/m ³ _{-perm}	1.0012		1.0013		1.0015		
	Data of whey		In tank	In tank	Outlet of retentate	In tank	Outlet of retentate	In tank	Outlet of retentate	
		S_N	%	5.29	5.18	6.46	7.02	8.02	10.54	11.80
		C'_N	mol/t _{water}	220	216	259	278	318	408	454
	H_N	t/m ³ _{-whey}	1.0218	1.0212	1.0267	1.0290	1.0332	1.0439	1.0493	
Ex-3	Data of permeate	t (time)	min	0		15.2		38.1		
		P_N	kg	0		25		50		
		J	$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	4.23		3.20		1.58		
		$S_{\text{pN-ave}}$	%	0.23		0.23		0.25		
		S_{pN}	%	0.23		0.25		0.28		
		C'_{ppN}	mol/t _{water}	59		62		69		
		H_{pN}	t/m ³ _{-perm}	1.0012		1.0014		1.0017		
	Data of whey		In tank	In tank	Outlet of retentate	In tank	Outlet of retentate	In tank	Outlet of retentate	
		S_N	%	5.13	5.16	5.78	6.83	7.34	10.35	10.74
		C'_N	mol/t _{water}	216	216	235	271	291	399	410
	H_N	t/m ³ _{-whey}	1.0210	1.0212	1.0238	1.0281	1.0303	1.0430	1.0446	

ΔP : Operating pressure, F: Feed rate, Q: Recirculation flow rate to inlet of NF module, Temperature: $10 \pm 1^\circ\text{C}$

P_N : Weight of permeate

J : Flux

$S_{pN\text{-ave}}$: Solid concentration in total permeate up to N of concentration factor

S_{pN} : Solid concentration of permeate

C'_{ppN} : Molality of permeable solute per t-water in permeate

H_{pN} : Density of permeate

S_N : Solid concentration of whey

C'_N : Molality of whey

H_N : Density of whey

Table 3-3 Calculated results of whey at inlet of NF module.

				②	③	④
				Total circulation at operating pressure	During concentration	Last stage of concentration
				Inlet of NF module	Inlet of NF module	Inlet of NF module
Symbols	Units	Equations				
Ex-1 $\Delta P = 1.2$ MPa $F = 1.0$ m ³ /h $Q = 2.5$ m ³ /h	S_{in}	%	Eq. (3·4)	5.82	7.56	11.28
	C'_{in}	mol/t _{water}	Eq. (3·7)	238	299	432
	H_{in}	t/m ³ _{-whey}	Eq. (3·2)	1.024	1.031	1.047
	C_{in}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (3·6)	229	285	401
	C_{tk}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (3·5)	211	270	388
	C_{out}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (3·5)	241	295	411
Ex-2 $\Delta P = 1.7$ MPa $F = 1.0$ m ³ /h $Q = 2.5$ m ³ /h	S_{in}	%	Eq. (3·4)	5.95	7.62	11.30
	C'_{in}	mol/t _{water}	Eq. (3·7)	242	302	436
	H_{in}	t/m ³ _{-whey}	Eq. (3·2)	1.024	1.032	1.047
	C_{in}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (3·6)	233	288	405
	C_{tk}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (3·5)	209	266	381
	C_{out}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (3·5)	249	302	420

ΔP : Operating pressure, F: Feed rate, Q: Recirculation flow rate to inlet of NF module, Temperature: $10 \pm 1^\circ\text{C}$

S_{in} : Solid concentration whey of NF module inlet

C'_{in} : Solute molality of whey of NF module inlet

H_{in} : Density of whey of NF module inlet

C_{in} : Solute molarity of whey of NF module inlet

C_{tk} : Solute molarity of whey in feed tank

C_{out} : Solute molarity of whey of NF module outlet (retentate)

Table 3-4 Calculated results of whey in NF module and permeable solute.

					①	②	③	④	
					Before concentra- tion	Total circulation at operating pressure	During concentra- tion	Last stage of concentra- tion	Average
Ex-1	Concentration factor	N		Eq. (2·10)	1	1.14	1.47	2.21	
	Whey retentate in NF module	S_N	%	Eq. (2·11)	5.32	6.01	7.72	11.41	
		C'_N	mol/t _{-water}	Eq. (2·11)	221	244	304	438	
		H_N	t/m ³ _{-whey}	Eq. (2·11)	1.022	1.025	1.032	1.048	
	Calculated results of whey	D_N	t	Eq. (2·12)	0.0998	0.0877	0.0677	0.0452	
		B_N	t	Eq. (2·13)	0.0053	0.0053	0.0052	0.0052	
		W_N	t	Eq. (2·14)	0.0945	0.0824	0.0625	0.0400	
		Z_N	m ³ _{-whey}	Eq. (2·15)	0.0977	0.0856	0.0656	0.0431	
	Calculated results of permeable solute	M_p	kg/mol	Eq. (2·35)		0.055	0.044	0.048	0.049
		ρ_p	kg/m ³	Eq. (2·36)		2255	2472	2457	2395
Ex-2	Concentration factor	N		Eq. (2·10)	1	1.18	1.50	2.24	
	Whey retentate in NF module	S_N	%	Eq. (2·11)	5.29	6.20	7.82	11.55	
		C'_N	mol/t _{-water}	Eq. (2·11)	220	250	310	445	
		H_N	t/m ³ _{-whey}	Eq. (2·11)	1.022	1.026	1.032	1.048	
	Calculated results of whey	D_N	t	Eq. (2·12)	0.0997	0.0845	0.0665	0.0445	
		B_N	t	Eq. (2·13)	0.0053	0.0052	0.0052	0.0051	
		W_N	t	Eq. (2·14)	0.0944	0.0792	0.0613	0.0393	
		Z_N	m ³ _{-whey}	Eq. (2·15)	0.0976	0.0824	0.0644	0.0424	
	Calculated results of permeable solute	M_p	kg/mol	Eq. (2·35)		0.040	0.038	0.042	0.040
		ρ_p	kg/m ³	Eq. (2·36)		2965	3141	2907	3005
Ex-3	Concentration factor	N		Eq. (2·10)	1	1.07	1.40	2.11	
	Whey retentate in NF module	S_N	%	Eq. (2·11)	5.13	5.47	7.09	10.55	
		C'_N	mol/t _{-water}	Eq. (2·11)	216	226	281	405	
		H_N	t/m ³ _{-whey}	Eq. (2·11)	1.021	1.022	1.029	1.044	
	Calculated results of whey	D_N	t	Eq. (2·12)	0.1032	0.0965	0.0737	0.0489	
		B_N	t	Eq. (2·13)	0.0053	0.0053	0.0052	0.0052	
		W_N	t	Eq. (2·14)	0.0979	0.0912	0.0685	0.0437	
		Z_N	m ³ _{-whey}	Eq. (2·15)	0.1010	0.0943	0.0716	0.0468	
	Calculated results of permeable solute	M_p	kg/mol	Eq. (2·35)		0.039	0.040	0.041	0.040
		ρ_p	kg/m ³	Eq. (2·36)		3018	2933	3400	3117

ΔP : Operating pressure, F : Feed rate, Q : Recirculation flow rate to inlet of NF module, Temperature: $10 \pm 1^\circ\text{C}$,

Water density $G_p = 0.9997 [\text{t/m}^3_{\text{-water}}]$

N : Concentration factor by weight

S_N : Solid concentration of whey

C'_N : Molality of whey

H_N : Density of whey

D_N : Weight of whey

B_N : Solid quantity of whey

W_N : Water quantity of whey

Z_N : Volume of whey

M_p : Molar mass of permeable solute

ρ_p : Density of permeable solute

Table 3-5 Analyzed quantities of permeable solute in feed whey.

Experiment-1	Concentration factor N	1.14	1.47	2.21	Average
$\Delta P = 1.2$ MPa	Permeable solute				
$F = 1.0$ m ³ /h	A_{p1}	7.25	6.89	7.19	7.11
$Q = 2.5$ m ³ /h	mol				
Experiment-2	Concentration factor N	1.18	1.50	2.24	Average
$\Delta P = 1.7$ MPa	Permeable solute				
$F = 1.0$ m ³ /h	A_{p1}	6.85	6.96	6.87	6.89
$Q = 2.5$ m ³ /h	mol				
Experiment-3	Concentration factor N	1.07	1.40	2.11	Average
$\Delta P = 1.2$ MPa	Permeable solute				
$F = 1.0$ m ³ /h	A_{p1}	7.24	7.16	7.23	7.21
$Q = 1.0$ m ³ /h	mol				

ΔP : Operating pressure, F : Feed rate, Q : Recirculation flow rate to inlet of NF module, Temperature: $10 \pm 1^\circ\text{C}$

A_{p1} : Permeable solute quantity in whey at start

Table 3-6 Characteristic values of whey solute before concentration.

	In feed whey	Solute quantities	Molar mass	Solute density	Molar volume of solute	Ratio of non- permeable solute A_r/A_1
		mol	kg/mol	kg/m ³	$\times 10^{-6}$ m ³ /mol	
Experiment-1 $\Delta P = 1.2$ MPa $F = 1.0$ m ³ /h $Q = 2.5$ m ³ /h	Total solute	$A_1 = 20.88$	$M_1 = 0.254$	$\rho_1 = 1687$	$v_1 = 151$	0.660
	Permeable solute	$A_{p1} = 7.11$	$M_p = 0.049$	$\rho_p = 2395$	$v_p = 21$	
	Non-permeable solute	$A_r = 13.78$	$M_r = 0.360$	$\rho_r = 1652$	$v_r = 218$	
Experiment-2 $\Delta P = 1.7$ MPa $F = 1.0$ m ³ /h $Q = 2.5$ m ³ /h	Total solute	$A_1 = 20.78$	$M_1 = 0.254$	$\rho_1 = 1692$	$v_1 = 150$	0.668
	Permeable solute	$A_{p1} = 6.89$	$M_p = 0.040$	$\rho_p = 3005$	$v_p = 13$	
	Non-permeable solute	$A_r = 13.88$	$M_r = 0.360$	$\rho_r = 1652$	$v_r = 218$	
Experiment-3 $\Delta P = 1.2$ MPa $F = 1.0$ m ³ /h $Q = 1.0$ m ³ /h	Total solute	$A_1 = 21.14$	$M_1 = 0.250$	$\rho_1 = 1686$	$v_1 = 148$	0.659
	Permeable solute	$A_{p1} = 7.21$	$M_p = 0.040$	$\rho_p = 3117$	$v_p = 13$	
	Non-permeable solute	$A_r = 13.93$	$M_r = 0.359$	$\rho_r = 1643$	$v_r = 219$	

ΔP : Operating pressure, F : Feed rate, Q : Recirculation flow rate to inlet of NF module, Temperature: $10 \pm 1^\circ\text{C}$

Table 3-7 Calculated results of mass transfer coefficient of non-permeable solute.

		Symbols	Units	Equations	②	③	④
Ex-1	Concentration factor	N			1.14	1.47	2.21
		$\Delta\pi$	MPa	Eq. (2·30)	0.711	0.802	1.036
	Calculation for C'_{rmN}	$\Delta\pi_{ApN}$	MPa	Eqs.(2·19), (2·29)	0.044	0.048	0.053
		$\Delta\pi_{ArN}$	MPa	Eq. (2·31)	0.666	0.754	0.983
		C'_{rmN}	mol/t _{-water}	Eq. (2·32)	283	320	418
	Conversion for C_{rmN}	C'_{pN}	mol/t _{-water}	Eqs. (2·17), (2·19)	78	83	93
		C_{rmN}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (2·34)	266	299	382
	Volume of whey	Z_N	m ³ _{-whey}	Eqs. (2·19), (2·45)	0.0856	0.0656	0.0431
	Calculation of C_{rbN}	C_{rbN}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (2·46)	161	210	320
	Mass transfer coefficient	k_r	$\times 10^{-6}$ m/s	Eq. (2·47)	11.86	13.73	11.17
Average of mass transfer coefficient							12.26
Ex-2	Concentration factor	N			1.18	1.50	2.24
		$\Delta\pi$	MPa	Eq. (2·30)	1.012	1.120	1.331
	Calculation for C'_{rmN}	$\Delta\pi_{ApN}$	MPa	Eqs.(2·19), (2·29)	0.050	0.054	0.061
		$\Delta\pi_{ArN}$	MPa	Eq. (2·31)	0.962	1.067	1.270
		C'_{rmN}	mol/t _{-water}	Eq. (2·32)	409	453	540
	Conversion for C_{rmN}	C'_{pN}	mol/t _{-water}	Eqs. (2·17), (2·19)	77	82	93
		C_{rmN}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (2·34)	375	412	482
	Volume of whey	Z_N	m ³ _{-whey}	Eqs. (2·19), (2·45)	0.0823	0.0644	0.0424
	Calculation of C_{rbN}	C_{rbN}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (2·46)	169	216	327
	Mass transfer coefficient	k_r	$\times 10^{-6}$ m/s	Eq. (2·47)	9.72	10.12	10.75
Average of mass transfer coefficient							10.19
Ex-3	Concentration factor	N			1.07	1.40	2.11
		$\Delta\pi$	MPa	Eq. (2·30)	0.801	0.898	1.051
	Calculation for C'_{rmN}	$\Delta\pi_{ApN}$	MPa	Eqs.(2·19), (2·29)	0.038	0.040	0.044
		$\Delta\pi_{ArN}$	MPa	Eq. (2·31)	0.763	0.858	1.007
		C'_{rmN}	mol/t _{-water}	Eq. (2·32)	324	365	428
	Conversion for C_{rmN}	C'_{pN}	mol/t _{-water}	Eqs. (2·17), (2·19)	75	80	88
		C_{rmN}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (2·34)	303	337	391
	Volume of whey	Z_N	m ³ _{-whey}	Eqs. (2·19), (2·45)	0.0943	0.0716	0.0468
	Calculation of C_{rbN}	C_{rbN}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (2·46)	148	194	297
	Mass transfer coefficient	k_r	$\times 10^{-6}$ m/s	Eq. (2·47)	5.90	5.81	5.78
Average of mass transfer coefficient							5.83

ΔP : Operating pressure, F : Feed rate, Q : Recirculation flow rate to inlet of NF module, Temperature: $10 \pm 1^\circ\text{C}$

$\Delta\pi$: Osmotic pressure difference by means of both non-permeable and permeable solutes between membrane

$\Delta\pi_{ApN}$: Osmotic pressure difference by permeable solute between membrane

$\Delta\pi_{ArN}$: Osmotic pressure difference by non-permeable solute between membrane

C'_{rmN} : Molality of non-permeable solute per t_{-water} on the membrane surface

C'_{pN} : Molality of permeable solute per t_{-water} in whey

C_{rmN} : Molarity of non-permeable solute per m³_{-whey} on the membrane surface

C_{rbN} : Molarity of non-permeable solute per m³_{-whey}

Table 3-8 Calculated flux changes by decrease of water quantity in whey.

	Symbols	Units	Equations	② Total circulation at operating pressure	③ During concentration	④ Last stage of concentration
Ex-1 $\Delta P = 1.2 \text{ MPa}$ $F = 1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ $Q = 2.5 \text{ m}^3/\text{h}$	W_N	t		0.0824	0.0625	0.0400
	A_{pN}	mol	Eq. (2·19)	6.41	5.20	3.71
	Z_N	$\text{m}^3\text{-whey}$	Eq. (2·45)	0.0856	0.0656	0.0431
	C_{rbN}	$\text{mol}/\text{m}^3\text{-whey}$	Eq. (2·46)	161	210	320
	J_a	$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Input values	6.05	4.63	2.10
	C_{rmN}	$\text{mol}/\text{m}^3\text{-whey}$	Eq. (2·48)	264	306	379
	C'_{pN}	$\text{mol}/\text{t}_{\text{water}}$	Eq. (2·17)	78	83	93
	C'_{rmN}	$\text{mol}/\text{t}_{\text{water}}$	Eq. (2·49)	280	329	414
	C'_{ppN}	$\text{mol}/\text{t}_{\text{water}}$	$= EC'_{pN}$ from Eq. (2·18)	59	63	70
	$\Delta\pi_{ApN}$	MPa	Eq. (2·29)	0.044	0.048	0.053
	$\Delta\pi_{ArN}$	MPa	$= RTGC'_{rmN}$	0.660	0.773	0.975
	$\Delta\pi$	MPa	Eq. (2·16)	0.704	0.821	1.028
	J	$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Eq. (2·5)	6.05	4.63	2.10
	Goal seek		$= J_a/J$	1	1	1
	J	$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Data in experiment	5.97	4.86	2.00
	C'_{ppN}	$\text{mol}/\text{t}_{\text{water}}$	Data in experiment	60	61	71
Ex-2 $\Delta P = 1.7 \text{ MPa}$ $F = 1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ $Q = 2.5 \text{ m}^3/\text{h}$	W_N	t		0.0792	0.0613	0.0393
	A_{pN}	mol	Eq. (2·19)	6.07	5.04	3.66
	Z_N	$\text{m}^3\text{-whey}$	Eq. (2·45)	0.0823	0.0644	0.0424
	C_{rbN}	$\text{mol}/\text{m}^3\text{-whey}$	Eq. (2·46)	169	216	327
	J_a	$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Input values	7.97	6.58	4.04
	C_{rmN}	$\text{mol}/\text{m}^3\text{-whey}$	Eq. (2·48)	369	411	486
	C'_{pN}	$\text{mol}/\text{t}_{\text{water}}$	Eq. (2·17)	77	82	93
	C'_{rmN}	$\text{mol}/\text{t}_{\text{water}}$	Eq. (2·49)	401	452	545
	C'_{ppN}	$\text{mol}/\text{t}_{\text{water}}$	$= EC'_{pN}$ from Eq. (2·18)	55	59	67
	$\Delta\pi_{ApN}$	MPa	Eq. (2·29)	0.050	0.054	0.061
	$\Delta\pi_{ArN}$	MPa	$= RTGC'_{rmN}$	0.944	1.064	1.282
	$\Delta\pi$	MPa	Eq. (2·16)	0.994	1.118	1.343
	J	$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Eq. (2·5)	7.97	6.58	4.04
	Goal seek		$= J_a/J$	1	1	1
	J	$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Data in experiment	7.77	6.55	4.17
	C'_{ppN}	$\text{mol}/\text{t}_{\text{water}}$	Data in experiment	55	60	67
Ex-3 $\Delta P = 1.2 \text{ MPa}$ $F = 1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ $Q = 1.0 \text{ m}^3/\text{h}$	W_N	t		0.0912	0.0685	0.0437
	A_{pN}	mol	Eq. (2·19)	6.82	5.45	3.83
	Z_N	$\text{m}^3\text{-whey}$	Eq. (2·45)	0.0943	0.0716	0.0468
	C_{rbN}	$\text{mol}/\text{m}^3\text{-whey}$	Eq. (2·46)	148	194	297
	J_a	$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Input values	4.20	3.21	1.59
	C_{rmN}	$\text{mol}/\text{m}^3\text{-whey}$	Eq. (2·48)	304	337	391
	C'_{pN}	$\text{mol}/\text{t}_{\text{water}}$	Eq. (2·17)	75	80	88
	C'_{rmN}	$\text{mol}/\text{t}_{\text{water}}$	Eq. (2·49)	325	364	427
	C'_{ppN}	$\text{mol}/\text{t}_{\text{water}}$	$= EC'_{pN}$ from Eq. (2·18)	59	62	69
	$\Delta\pi_{ApN}$	MPa	Eq. (2·29)	0.038	0.040	0.044
	$\Delta\pi_{ArN}$	MPa	$= RTGC'_{rmN}$	0.766	0.857	1.006
	$\Delta\pi$	MPa	Eq. (2·16)	0.804	0.897	1.050
	J	$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Eq. (2·5)	4.20	3.21	1.59
	Goal seek		$= J_a/J$	1	1	1
	J	$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Data in experiment	4.23	3.20	1.58
	C'_{ppN}	$\text{mol}/\text{t}_{\text{water}}$	Data in experiment	59	62	69

W_N : Water quantity of whey

A_{pN} : Permeable solute quantity in whey

Z_N : Volume of whey, C_{rbN} : Molarity of non-permeable solute per $\text{m}^3\text{-whey}$

J_a : Input values of flux for Goal seek

C_{rmN} : Molarity of non-permeable solute per $\text{m}^3\text{-whey}$ on the membrane surface

C'_{pN} : Molality of permeable solute per t-water in whey

C'_{rmN} : Molality of non-permeable solute per t-water on the membrane surface

C'_{ppN} : Molality of permeable solute per t-water in permeate

$\Delta\pi_{ApN}$: Osmotic pressure difference by permeable solute between membrane

$\Delta\pi_{ArN}$: Osmotic pressure difference by non-permeable solute between membrane

$\Delta\pi$: Osmotic pressure difference by means of both non-permeable and permeable solutes between membrane

J : Flux

Table 3-9 The necessary items for theoretical predictions of flux change in NF concentration of whey.

Characteristic values of NF membrane	Membrane active area U
	Water permeability coefficient L_p
Operating conditions	Feed flow rate F
	Input flow rate to inlet of NF module Q
	Operating pressure ΔP
	Operating temperature T
Characteristic values of whey that should be obtained in advance	Molar mass of total solute M_1
	Molar mass of permeable solute M_p
	Density of permeable solute ρ_p
	Permeability coefficient of permeable solute E
	Molar mass of non-permeable solute M_r
	Density of non-permeable solute ρ_r
	Ratio of non-permeable solute A_r/A_1
Initial values of whey	Correlating equation between mass transfer coefficient k_r and flow rate Q
	Weight of whey at start D_1
	Solid concentration of whey at start S_1

Table 3-10 Compositions of whey powder from New Zealand and France.

	Units	New Zealand	France
Na	mmol/100g	24.1	22.0
K	mmol/100g	69.0	55.8
Ca	mmol/100g	12.0	9.4
Mg	mmol/100g	4.8	3.8
Cl	mmol/100g	42.1	43.9
P	mmol/100g	20.5	15.1
Na + K + Cl	mmol/100g	135.2	121.7
Moisture	%	2	2
Carbohydrate	%	76	77
Protein	%	13	13
Fat	%	1	1
Ash	%	8	7

Table 3-11 Thickness of boundary layer of non-permeable solute on membrane surface.

	Symbols	Units	Ex-1 ③	Ex-2 ③	Ex-3 ③
Molarity of non-permeable solute on membrane surface	C_{rmlN}	mol/m^3	299	412	337
Diffusion coeficient of the non-permeable solute at 10°C	D_{ABr}	$\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	0.252	0.233	0.245
Mass transfer coefficients of non-permeable solute	k_{r}	$\times 10^{-6} \text{ m/s}$	12.26	10.19	5.83
Thickness of boundary layer of non-permeable solute on membrane surface	l_{r}	$\times 10^{-6} \text{ m}$	20.6	22.8	42.1

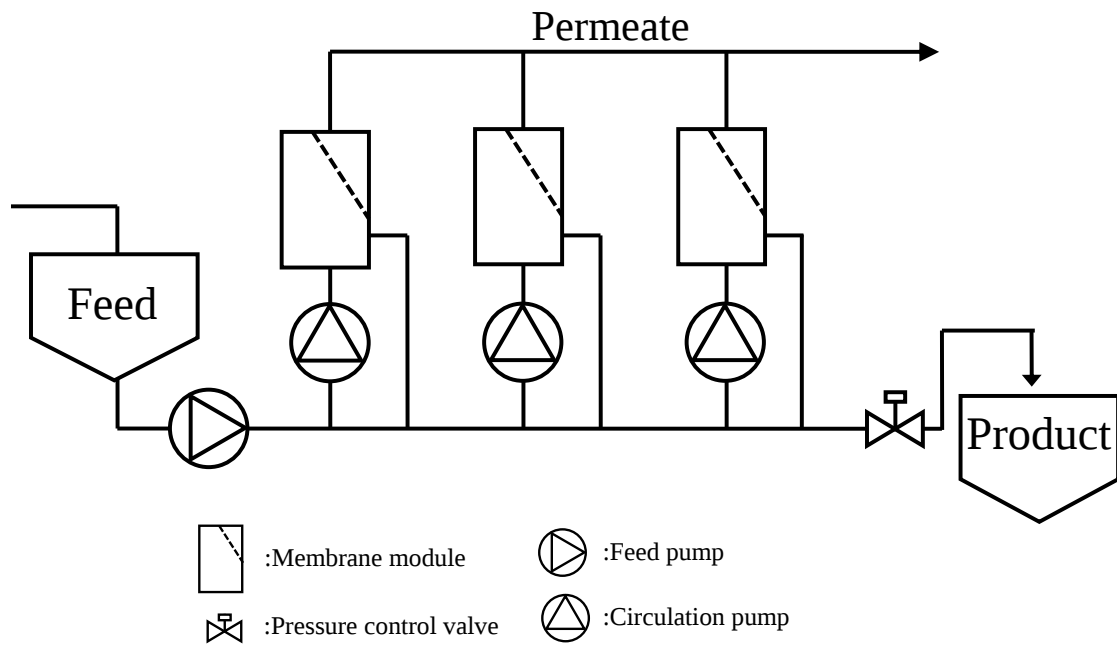


Fig. 3-1 Schematic diagram of multistage nanofiltration apparatus.

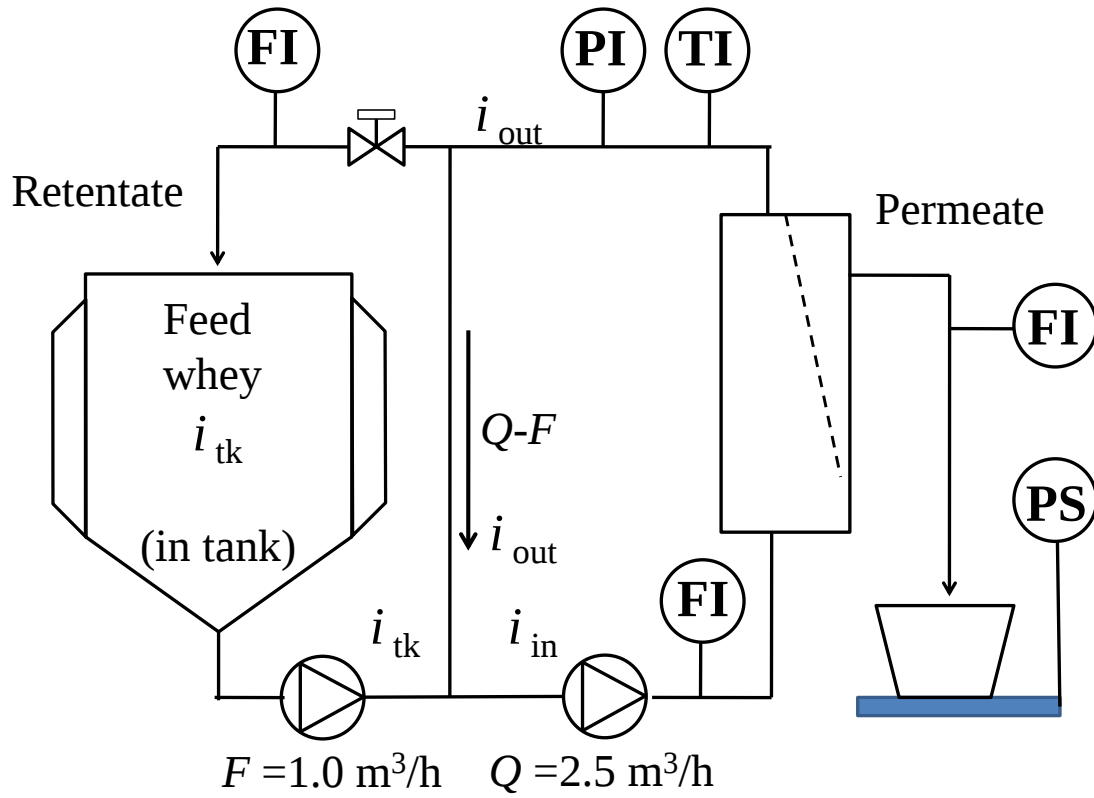


Fig. 3-2 Flow diagram of the nanofiltration test facility for experiment-1 and -2.
 FI: Flow indicator, PI: Pressure indicator, TI: Temperature indicator, PS: Platform scale,
 F : Feed flow rate, Q : Input flow rate to inlet of NF module, i_{in} : Characteristic value of
 whey of NF module inlet, i_{out} : Characteristic value of whey of NF module outlet
 (retentate), i_{tk} : Characteristic value of whey in tank.

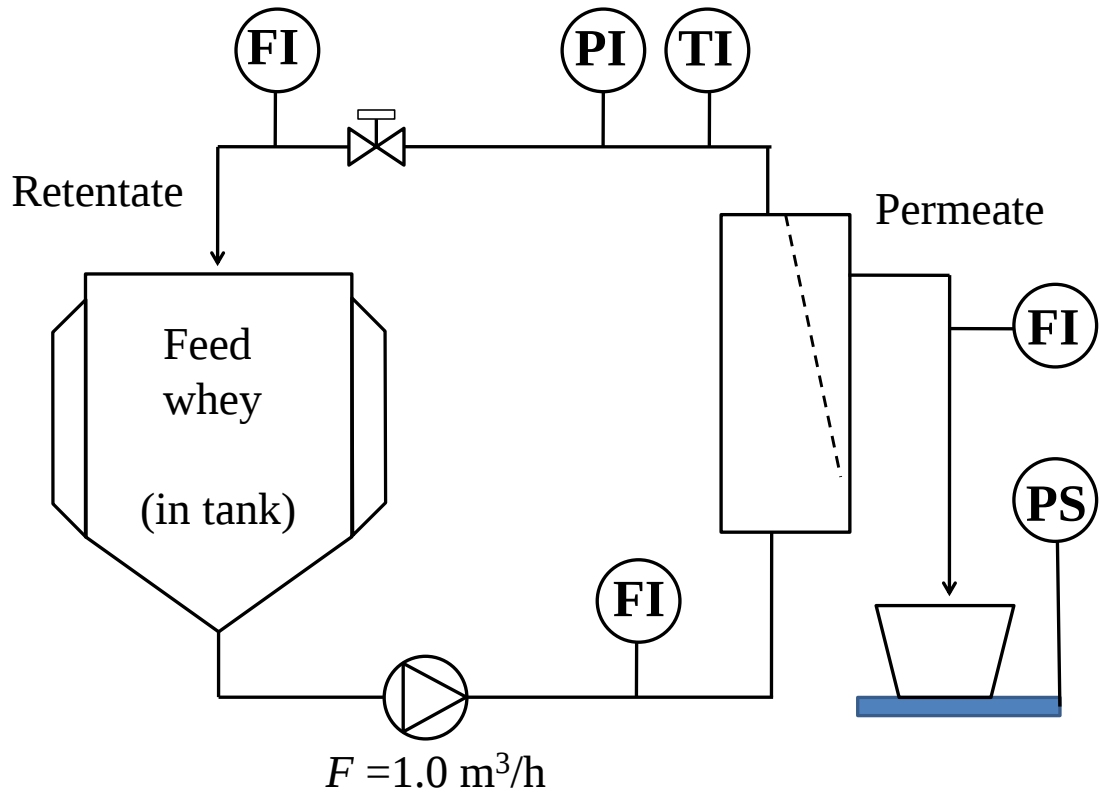


Fig. 3-3 Flow diagram of the nanofiltration test facility for experiment-3.
 FI: Flow indicator, PI: Pressure indicator, TI: Temperature indicator, PS: Platform scale,
 F : Feed flow rate.

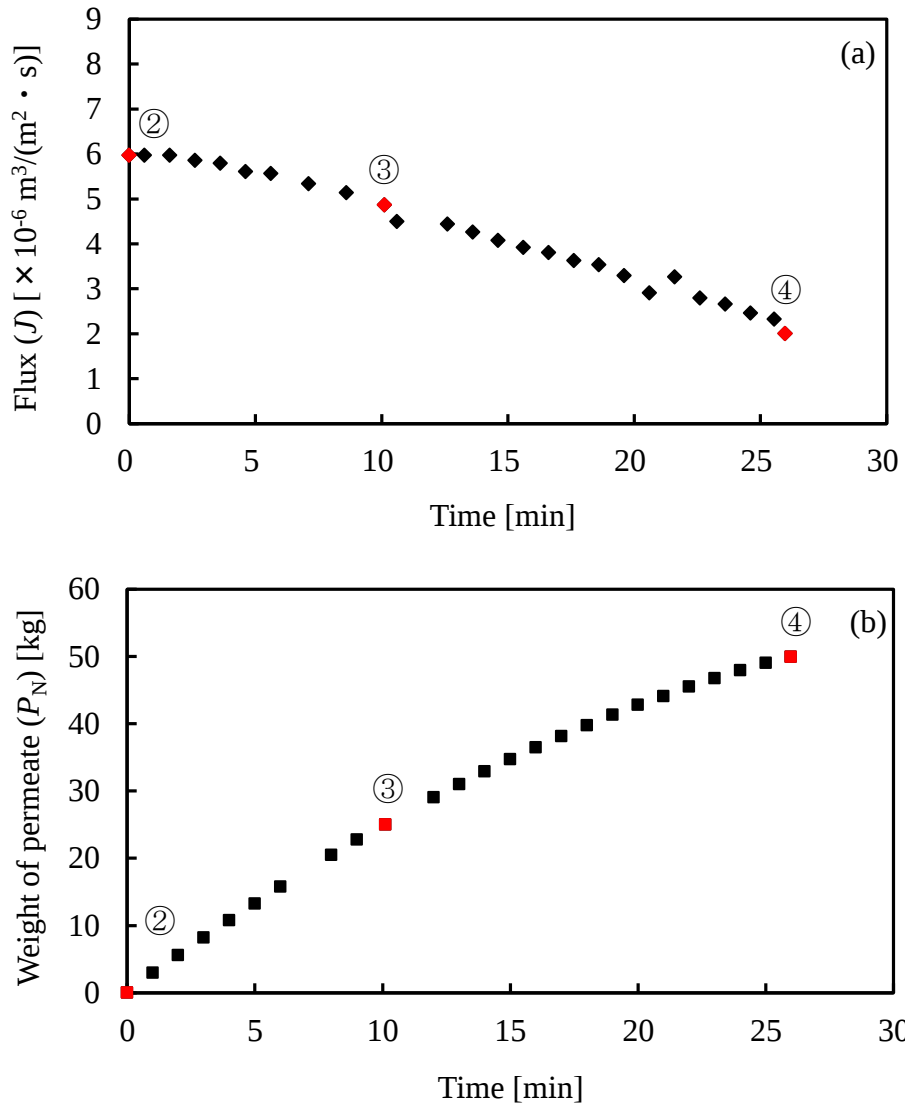


Fig. 3-4 Changes of permeate flux (a) and weight of permeate (b) during nanofiltration in experiment-1.

②: Total circulation at operating pressure, ③: During concentration, ④: Last stage of concentration, J : Flux, P_N : Weight of permeate.

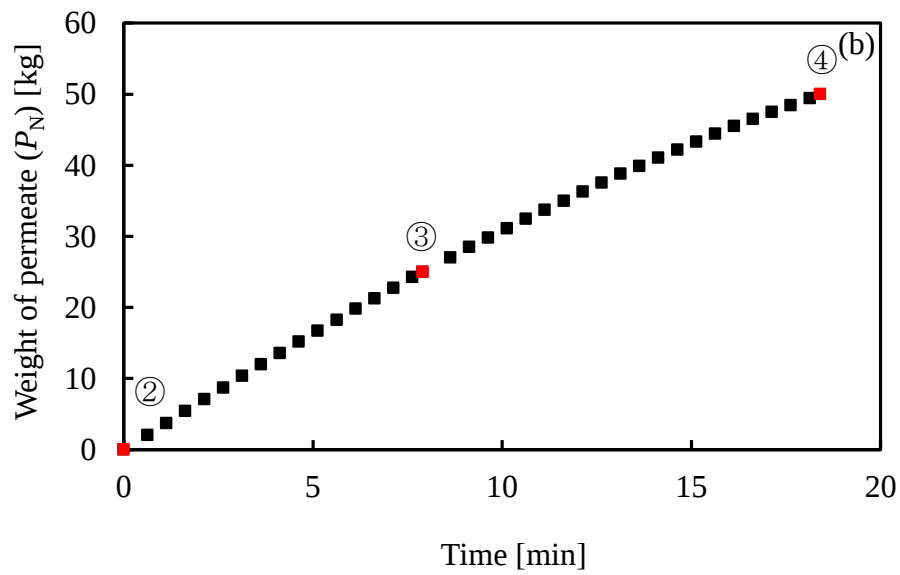
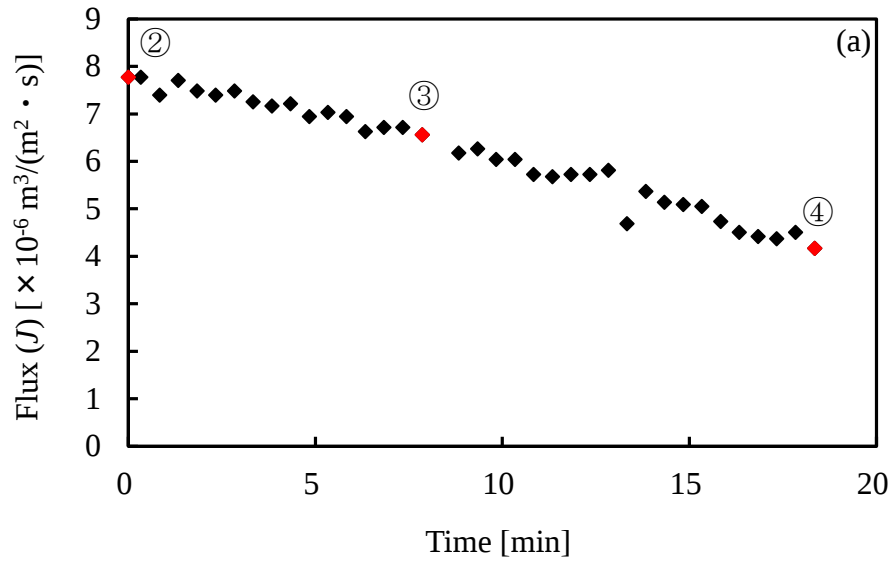


Fig. 3-5 Changes of permeate flux (a) and weight of permeate (b) during nanofiltration in experiment-2.

②: Total circulation at operating pressure, ③: During concentration, ④: Last stage of concentration, J : Flux, P_N : Weight of permeate.

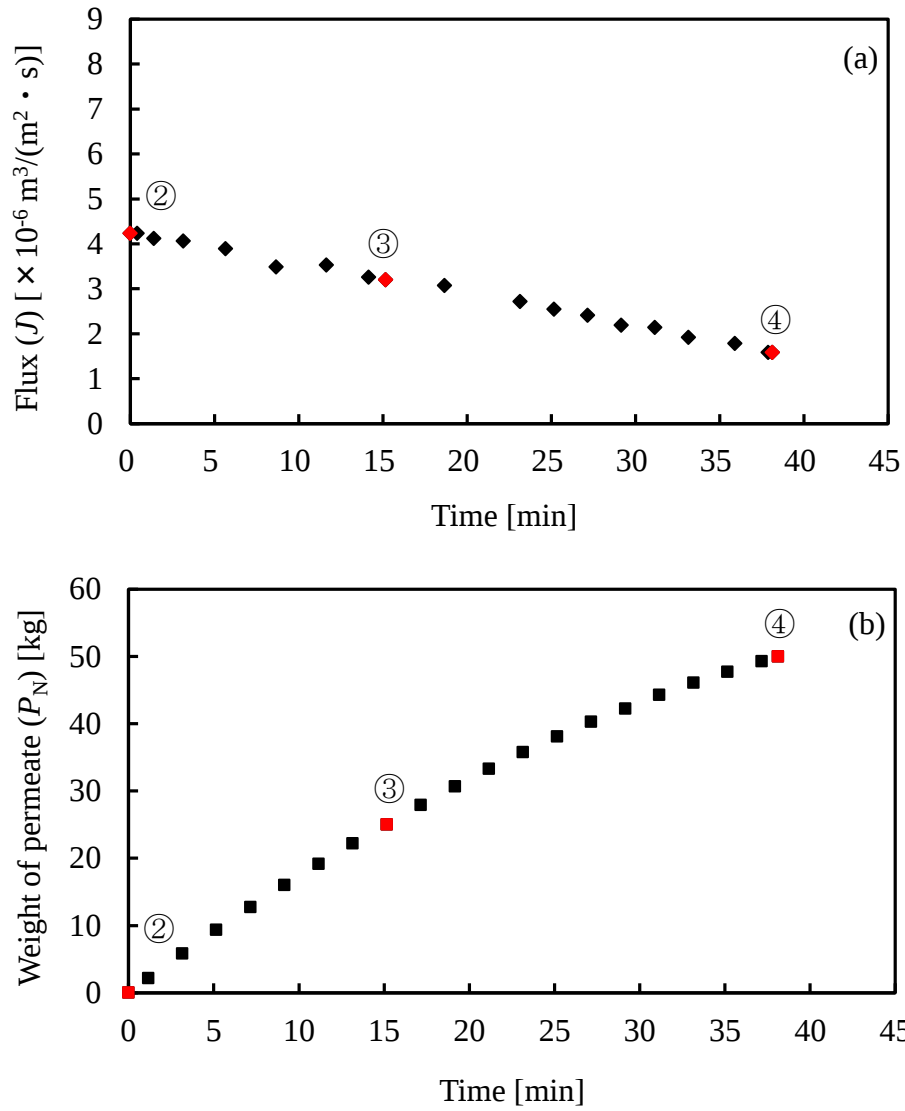


Fig. 3-6 Changes of permeate flux (a) and weight of permeate (b) during nanofiltration in experiment-3.

②: Total circulation at operating pressure, ③: During concentration, ④: Last stage of concentration, J : Flux, P_N : Weight of permeate.

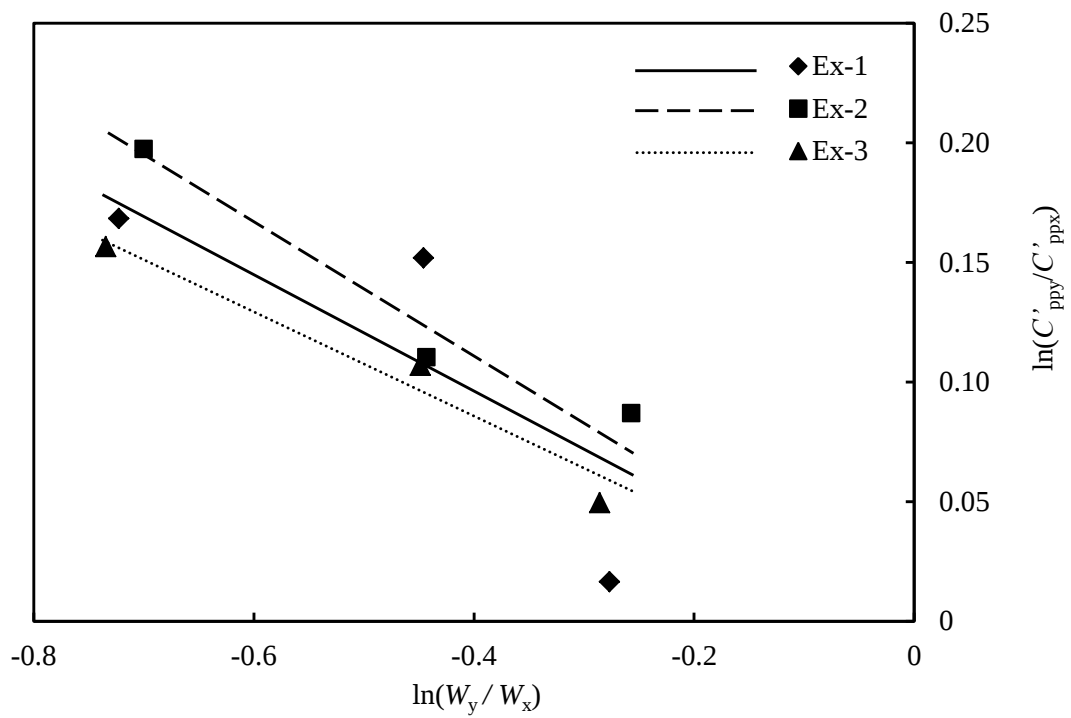


Fig. 3-7 Analyses of permeability coefficient of permeable solute.

W_x : Weight of water at x of concentration factor, W_y : Weight of water at y of concentration factor, C'_{ppx} : Molality in permeate at x of concentration factor, C'_{ppy} : Molality in permeate at y of concentration factor.

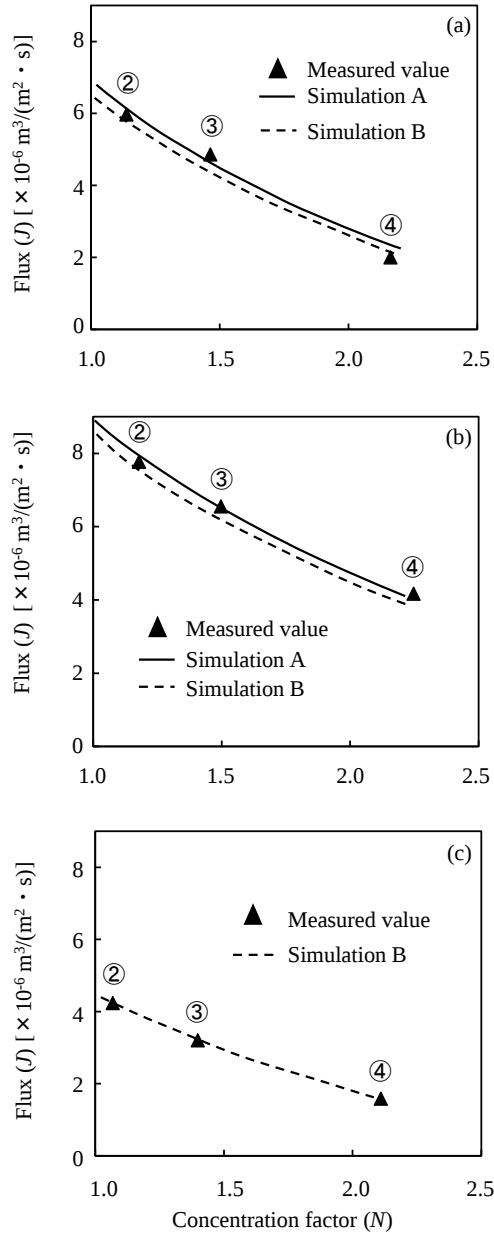


Fig. 3-8 Comparison of simulated with measured flux in Experiment-1(a), -2(b) and -3(c).

②: Total circulation at operating pressure, ③: During concentration, ④: Last stage of concentration, Simulation A: Flux is simulated under the actual condition when the mixture of feed whey and a part of retentate from circulation loop is supplied to NF module at $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$ in the equipment shown in Fig.3-2, Simulation B: Flux is simulated under the hypothetical condition when the feed whey is directly supplied to NF module at $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$ in the equipment shown in Fig.3-3, J : Flux, N : Concentration factor.

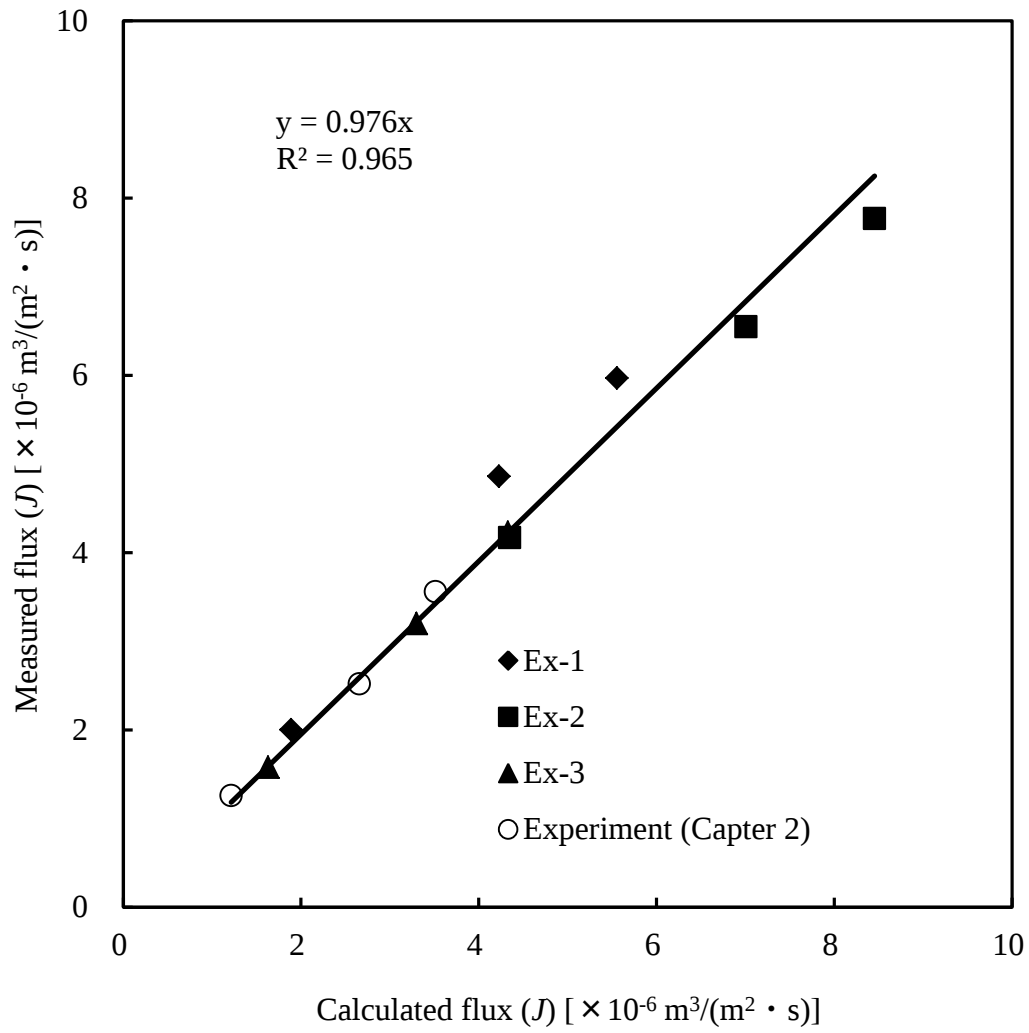


Fig. 3-9 Correlation between calculated flux and measured flux.

◆: Experiment 1 ($\Delta P = 1.2$ MPa, $F = 1.0$ m³/h, $Q = 2.5$ m³/h), ■: Experiment 2 ($\Delta P = 1.7$ MPa, $F = 1.0$ m³/h, $Q = 2.5$ m³/h), ▲: Experiment 3 ($\Delta P = 1.2$ MPa, $F = 1.0$ m³/h, $Q = 1.0$ m³/h), ○: Experiment (Chapter 2) ($\Delta P = 1.2$ MPa, $F = 1.0$ m³/h, $Q = 1.0$ m³/h), ΔP : Operating pressure, F : Feed flow rate, Q : Input flow rate to inlet of NF module, J : Flux.

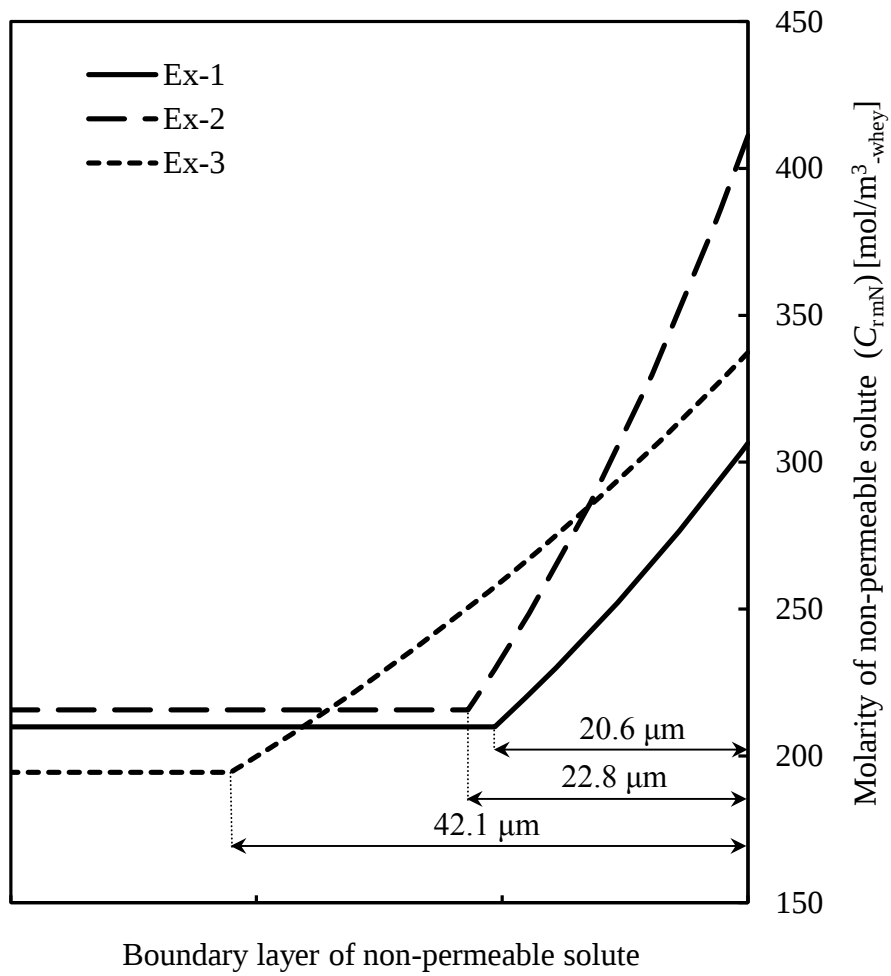


Fig. 3-10 Concentration of non-permeable solute in boundary layer on membrane surface.

C_{rmN} : Molarity of non-permeable solute in whey on the membrane surface at N of concentration factor.

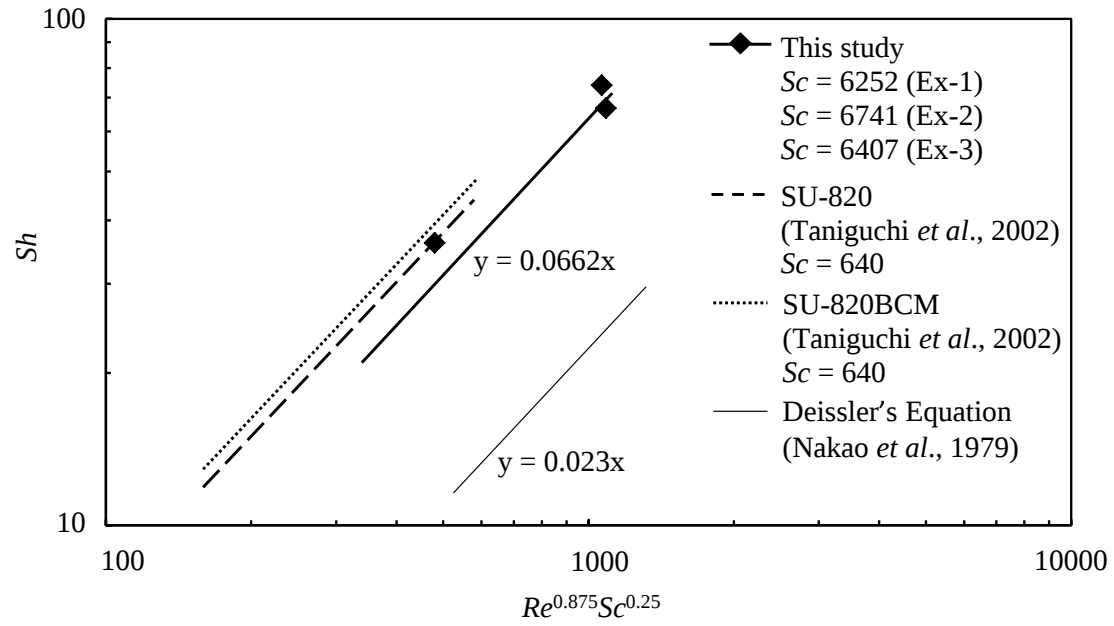


Fig. 3-11 Correlation between $Re^{0.875} Sc^{0.25}$ and Sh .

Sc : Schmidt number, Sh : Sherwood number, Re : Reynolds number

第4章 塩素型イオン交換処理とナノろ過処理を組み合わせた高度脱塩法

4.1 緒言

ホエイの脱塩法として、電気透析 (ED) 法やイオン交換 (IE) 法、ナノろ過 (NF) 法などが広く工業的に用いられており、これらの方法や、組み合わせにより高度脱塩が可能とされている (Van der Horst *et al.*, 1995; 溝田, 1992; 田村, 1992)。

ED 法は、電位差により分離を行う方法であり、一般的には陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配置して隔室 (希釈室と濃縮室) を作る (平岡ら, 1999; 長澤ら, 1973; 富田ら, 1983)。Figure 4-1 に 1 ユニット分の構成を示した (富田ら, 1983)。実際の脱塩装置は、複数のユニットを用いて構成されその装置構造は複雑である。例としてホエイの 4 段 4 スタック装置による連続式脱塩システム例を Figure 4-2 に示した (富田ら, 1983)。ED 装置は部品点数が多く、装置の構造が複雑なため NF 装置などに比べてメンテナンスが煩雑になることが多い。

IE 法による脱塩においては、通常陽、陰 2 種類のイオン交換樹脂を組み合わせる。その際に、陽イオン交換樹脂は、H 型陽イオン交換樹脂が使用され、陰イオン交換樹脂は、OH 型陰イオン交換樹脂が使われることが多い。(溝田, 1992)。H 型陽イオン交換樹脂と OH 型陰イオン交換樹脂を組み合わせる本方法は、高度脱塩を達成する点においては優れた方法である。しかしながら、本方法はイオン交換操作を 2 回行う必要があり、工場で実製造に用いる場合操作が煩雑である。また、樹脂の再生剤として陽イオン交換樹脂には塩酸が、陰イオン交換樹脂には水酸化ナトリウムなどの劇物が使われること、樹脂の水洗などに大量の水を必要とすること、廃液に多量の塩が混入することなどの課題がある。更に、陽イオン交換処理では栄養学的に有用なカルシウム (Ca) やマグネシウム (Mg) が除去されるという課題もある。

一般に、NF 処理はホエイの部分脱塩に用いられている (Suárez *et al.*, 2006; Minhalma *et al.*, 2007; Roman *et al.*, 2009)。NF 膜を透過する際、溶液中の陽イオンと陰イオンは対を作って、電氣的に中性の状態で透過する (Suárez *et al.*, 2009; Yunoki *et al.*, 2002)。ホエイ自身は電氣的に中性であるが、膜透過性の主要な陽イオンであるナトリウム (Na) およびカリウム (K) の mol 量の合計は、膜透過性の主要な陰イオンである Cl の mol 量より多く、透過イオン量という観点で

は陽イオンが多く、陰イオンが少ない。そのため、電気的中性を保持したまま Na、K、Cl イオンが膜を透過すると Na、K イオンと比べ Cl イオンが先に枯渇し、それ以上 Na、K イオンが膜を透過しにくくなる。このことから、NF 脱塩のみではホエイの高度脱塩は難しいと考えられる。**Figure 4-3** に、ホエイの NF 脱塩において Cl イオンが枯渇する概念図を示した。

何らかの方法によりホエイ中の Cl 量を mol 量として Na と K の合計量と等しくすれば、理論的に NF 脱塩過程で電気的中性を保つことができ、一価イオンの高度脱塩が達成できるものと考えられる。Cl 量を上昇させる方法として、塩化カルシウムや塩酸などの塩素化合物を添加する方法が考えられる。塩化カルシウムを添加した場合、Ca イオンは、ホエイたんぱく質と相互作用し、特に加熱時においてホエイたんぱく質を不安定化させることが報告されていることから (Ju *et al.*, 1999)、Ca イオンの大幅な増加は好ましくないと考えられる。塩酸の添加はホエイの pH や風味、熱安定性に影響するため、やはり好ましくない Cl 添加法と考える。

本章では、上述のようなホエイの物性や風味に影響を及ぼすことなく高度に脱塩できる方法について検討を行った。すなわち、**Figure 4-4** に示すように、ホエイを塩素型陰イオン交換カラムに通液し、本来除去すべき Cl の量を Na、K の合計量と等しくなるよう高めた後 NF 脱塩するという新規な高度脱塩方法について研究を行った。

4. 2 イオン交換および NF 脱塩実験

4. 2. 1 材料と方法

1) 原料ホエイ

第 3 章で用いたものと同じ、市販フランス産ホエイ粉末 (EPI SWEET WHEY POWDER-LAITA 社製)を用いた。本ホエイ粉末の組成は、水分 2.5 %、脂肪 1.1 %、たんぱく質 12.2 %、灰分 6.7 %、炭水化物 77.5 %、本ホエイ粉末 8 %溶液の pH は 6.6 であった。

2) イオン交換装置

陰イオン交換樹脂 IRA-402BL (ロームアンドハース社製、官能基 $\text{N} \equiv (\text{CH}_3)_3^+$ 、交換容量 1.25 Eq/L 以上) 7 L をカラム (直径 120 mm×高さ 1000 mm に充填し、定量ポンプ (JM1T-VT-C、ナカキン株式会社製) を用いて 15 %NaCl 水溶液を通

液、樹脂を塩素型にした後水洗した。通液流量はメスシリンダー計量により測定し、必要に応じてポンプ回転数を調節した。

3) NF 装置

NF 装置の概略を **Figure 4-5** に示した。第 2 章、第 3 章と同様、NF 膜はスパイラル形式の GE Water & Process Technologies 社製の DL3840C-30D（膜面積 7.4 m^2 ）を用いた。NF エレメントをステンレス製の圧力容器に装填し、ジャケット付き供給タンク、昇圧ポンプ（3 連式プランジャーポンプ RD-2HAL、株式会社イワキ製）を使用した。また流量計（FI、電磁式流量計 FD-MH50A、キーエンス株式会社製）、圧力計（PI、隔膜式圧力計 881-LAD、旭計器工業株式会社製）、温度計（TI、測温抵抗体 Pt-100-B-2-M、林電工製）を **Figure 4-5** に示した箇所に設置し、指示値を読み取った。運転圧力は背圧弁を手動で操作することで調節した。透過流束は、台秤に回収した透過液を経時的に計量して求め ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)、係数 1.0 を用いて ($\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) に換算した。

4) 実験方法

実験の概要

実験の概要を **Figure 4-6** に模式的に示した。本章において、塩素型陰イオン交換処理のみを行ったホエイ溶液を IE ホエイ、その後更に NF にて脱塩処理したホエイ溶液を IE-NF ホエイ（脱塩途中のものも含む）と略称し、塩素型陰イオン交換を行わずに NF 脱塩処理したホエイ溶液を NF ホエイ（脱塩途中も含む）と略称した。

イオン交換ホエイ（IE ホエイ）の調製

原料ホエイ粉末 6.0 kg を固形濃度約 8.0% になるよう、水 67.6 kg に溶解し 10°C 以下に冷却した液を塩素型陰イオン交換装置に 42 L/h で通液した。回収した液を全量、**Figure 4-5** の供給タンクに投入し、装置内の液量が 100 kg 、固形濃度がチーズホエイの固形濃度と同様となるよう加水した。本液（IE ホエイ、固形濃度 5.4% ）を NF 脱塩・濃縮試験に供した。

IE-NF ホエイの調製とサンプル採取方法

IE ホエイを供給流量 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 、操作圧力 1.2 MPa 、温度 $10 \pm 1^\circ\text{C}$ の条件下で、

濃縮液、透過液ともに供給タンクに戻す全循環方式で NF 運転を開始した。状態が安定した 20 分経過時点で、供給タンク液、透過液、濃縮液の各サンプルを少量採取した。その後、透過液を系外に排出し、バッチ式の脱塩、濃縮運転を開始した。透過液回収量が 50 kg となった時点（2 倍濃縮）で透過液を供給タンクに戻す全循環方式にした後、供給タンク液、濃縮液および透過液それぞれのサンプルを採取した。その後、供給タンクにイオン交換水 50 kg を加え均一に混合した後、同様にサンプルを採取した。サンプル採取後、透過液の系外への排出を再開し、2 回目の濃縮を開始した。以後透過液 50 kg の排出とイオン交換水 50 kg の添加を繰り返し、濃縮倍率 2 倍の回分加水式濃縮操作を計 4 回行った。透過液 50 kg 排出毎の濃縮回数を 1 回目、2 回目、3 回目、4 回目と記載する。4 回目濃縮終了時点で、IE ホエイ 100 kg に対し、総加水量は 150 kg、透過液排出量は 200 kg であり、最終濃縮液（約 50 kg）を回収した。NF 濃縮作業の概略を **Figure 4-7** に示した。

NF ホエイの調製とサンプル採取方法

原料ホエイ粉末 5.5 kg を水 82.0 kg に溶解後供給タンクに投入し、液量が 100 kg、固形濃度が 5.3 % となるよう加水してホエイ溶液を調製した。本ホエイ溶液について、前項と同様の NF 脱塩・濃縮、サンプル採取を行い、IE-NF ホエイと比較検討した。

分析方法

採取したサンプルの水分含量、Na、K、Ca、Mg、Cl 含量、脂質含量、灰分含量は常法（AOAC, 2012）に従って測定した。すなわち、水分含量は乾燥減量法により、Na、K、Ca、Mg 含量は誘導結合プラズマ発光分光分析法にて、Cl 含量は銀電極を用いた電位差滴定法にて、脂質含量は Roesse-Gottlieb 法にて、灰分含量は直接灰化法にて測定した。たんぱく質含量は SUMIGRAPH NC-220F（住化分析センター製）を用いたデュマ法（Hakoda *et al.*, 2011）にて、乳糖含量は HPLC 法（Wang *et al.*, 2008）にて、クエン酸およびリン酸含量は HPLC と Blomotymol blue によるポストカラム修飾（Wada *et al.*, 1984）を組み合わせた方法にて、炭水化物含量は差し引き法にて測定した。

計算方法

各種指標値は以下の計算式を用いて求めた。

ホエイ中の成分であるたんぱく質や乳糖などの物質は NF 膜を透過せず、NF 濃縮中に濃縮液中のこれら非透過溶質の量は変化しないものと考えられるため、ホエイ中の任意成分 i の量は固形当たりの mol 量 [mmol/100 g of TS] で示すこととした。すなわち、 i 成分の固形当たり濃度は、 i 成分の測定値 [mg/100 g of feed] と mol 質量 [g/mol] より、以下の式にて乾燥固形重量を基準として求めた。

$$i \text{ 成分の固形当たり濃度 [mmol/100 g of TS] } = \frac{i \text{ 成分の測定値 [mg/100 g of feed]}}{i \text{ 成分の mol 質量 [g/mol]}} \times \frac{100 [\%]}{\text{固形濃度} [\%]} \quad (4.1)$$

ホエイ中の任意成分 i の NF 膜による阻止率は、 i 成分の透過液の測定値 C_{pi} [mg/100 g of permeate] および濃縮液の測定値 C_{ri} [mg/100 g of retentate] から次式により求めた。

$$R_{\text{obs}} [\%] = \left(1 - \frac{C_{pi}}{C_{ri}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

各サンプルの Cl/(Na + K)比は、Na、K、Cl の測定値 [mg/100 g of feed] および夫々の mol 質量 [g/mol] から、次式により求めた。

$$\text{Cl/(Na + K)} = \frac{\frac{\text{Cl の測定値 [mg/100 g of feed]}}{\text{Cl の mol 質量 [g/mol]}}}{\frac{\text{Na の測定値 [mg/100 g of feed]}}{\text{Na の mol 質量 [g/mol]}} + \frac{\text{K の測定値 [mg/100 g of feed]}}{\text{K の mol 質量 [g/mol]}}} \quad (4.3)$$

ホエイ中の任意成分 i の NF 濃縮による低減率は、NF 濃縮前の供給タンク液の i 成分の固形当たり濃度 C_{oi} [mmol/100g of TS] と 4 回目の濃縮終了後の供給タンク液の i 成分の固形当たり濃度 C_{4i} [mmol/100g of TS] から、次式により求めた。

$$\text{低減率} [\%] = \frac{C_{oi} - C_{4i}}{C_{oi}} \times 100 \quad (4.4)$$

4. 3 実験結果

4. 3. 1 イオン交換実験結果

Table 4-1 に、イオン交換前後のホエイの固形当たりの組成を示した。イオン交換前の $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比は約 0.6 であった。イオン交換処理により、Cl 含量はイオン交換前の 47.2 mmol/100 g of TS から 91.3 mmol/100 g of TS と増加し、 $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比は約 1.0 となった。主要な陽イオンの含量に大きな変化は認められなかった。一方、クエン酸とリン酸含量は大幅に低下した。原料ホエイ粉末 6 kg には Cl が 2.8 mol 存在していたが、クエン酸、リン酸などの陰イオンが陰イオン交換カラム (Cl 総量 8.75 mol 以上) の Cl イオン 2.2 mol と交換され、イオン交換後には Cl は 5.0 mol になったと計算される。また、Table 4-1 に示した合計 mol 数は、イオン交換通液前の 169 mmol/100g of TS に対して、イオン交換通液後は 199 mmol/100g of TS に増加した。また、pH はイオン交換前の 6.57 からイオン交換後は 6.42 へと若干低下した。

なお、ホエイ溶解液のイオン交換前の固形濃度は 7.93 %、液重量は 73.6 kg であったが、イオン交換通液後は固形濃度 7.36 %、液重量 74.5 kg であった。

4. 3. 2 NF 実験結果

各濃縮時の透過流束の推移を Figure 4-8 に示した。IE-NF ホエイ、NF ホエイともに、透過流束は濃縮にともない減少したが、イオン交換水の加水により元のレベルに回復し、濃縮 4 回目まで同様の推移を示した。IE-NF ホエイの透過流束は NF ホエイと比べ、各濃縮開始直後は若干低い値であった。但し、透過液 50 kg 排出に要する時間は両者で概ね同等であった。

IE-NF ホエイと NF ホエイの NF 濃縮時の供給タンク液の Na、K、Cl 濃度、固形濃度の変化を Figure 4-9 に示した。横軸の 1 st~4 th は Figure 4-7 で示した透過液排出 50 kg 毎の濃縮回数を示す。NF ホエイ、IE-NF ホエイともに固形濃度は濃縮により増加し、加水により元のレベルに低下し、濃縮 4 回目まで同様の推移を示した。ホエイの主成分であるたんぱく質や乳糖など比較的大きな分子量を持つ分子は NF 膜を透過しないため、NF ホエイ、IE-NF ホエイともに脱塩・濃縮による固形濃度の低下が起きなかったものと考えられる。

NF ホエイを NF 脱塩した場合、4 回目濃縮時において、Na は 1.15 mmol/100g of feed、K は 2.86 mmol/100g of feed までしか減少しなかったが、IE-NF ホエイの 4 回目濃縮時において、Na は 0.24 mmol/100g of feed、K は 0.65

mmol/100g of feed まで減少した。一方、Cl については、NF ホエイでは、3 回目濃縮時において、0.11 mmol/100g of feed となり、4 回目濃縮時においては、測定限界未満（0.03 mmol/100g of feed 未満）であった。それに対して、IE-NF ホエイの 4 回目濃縮時で 0.28 mmol/100g of feed であった。

NF 濃縮における $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比と阻止率との関係について、検討した。**Figure 4-10** に供給タンク液の Na、K の合計値と Cl 量との mol 比（ $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比）と Na および K、Cl の NF 膜における阻止率との関係を示した。供給タンク液の $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比は、 $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比が高い場合、すなわち Na + K 含量に対して Cl 含量が多い場合には、Na および K の阻止率は低値を示した。逆に $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比が低い場合、すなわち Na + K 含量に対して Cl 含量が少ない場合には、Na および K の阻止率は高くなった。Cl の阻止率は全ての $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比で負の値を示し、 $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比が 1 に近いほど 0 に近い値であった。

Table 4-2 に NF 濃縮開始前および濃縮実験 4 回実施後の供給タンク液の IE-NF ホエイ、NF ホエイの固形当たりの組成を示した。NF ホエイの Na、K の低減率は 59 %、58 %であったが、IE-NF ホエイのそれらの低減率は 92 %、90 %となり、NF 濃縮前にイオン交換を行うことにより、Na、K および灰分含量が大きく低下した。Ca、Mg の低減率は 65 %、65 %となり、一価陽イオンと比べ低い値を示した。IE-NF ホエイ、NF ホエイのいずれにおいてもたんぱく質含量および乳糖含量には大きな変化は認めなかった。

4. 4 考察

4. 4. 1 イオン交換処理

原料ホエイに含まれる Na と K の合計 mol 数（Na + K）と Cl mol 数の比は、Table 4-1 に示すように概ね 2 : 1 であった。NF 脱塩において、主に一価の陽イオン（Na、K）と一価の陰イオン（Cl）が対をなして膜を透過するため、脱塩が進むとホエイ中の Na + K と Cl の mol 比が崩れることになる。すなわち NF 脱塩の進行とともに Na イオンや K イオンと対をなして透過すべき Cl イオンが不足するため、ホエイ中に Na イオンや K イオンが十分量残存したとしてもこれら一価陽イオンは NF 膜を透過しにくくなる（Suárez *et al.*, 2009）。

ホエイの Na + K と Cl の mol 比をあらかじめ 1 : 1 に調整しておけば、NF 脱塩が進行してもその mol 比は 1 : 1 のまま保持され、高度な脱塩を達成できると考え、ホエイの物性や風味などへの影響が少ない Cl 添加法として、塩素型陰イ

オン交換の効果を検討した。

Table 4-1 に示したように、塩素型陰イオン交換処理により、ホエイ中の主な陽イオンである Na、K、Ca、Mg の含量、pH は概ね変化することなく Cl 含量が増加し、ホエイ中の主な一価イオンである Na イオンと K イオンの合計と一価陰イオンである Cl イオンの mol 比は概ね 1 : 1 とすることができた。Cl が 44.1 mol/100gTS 増加し、リン酸が 5.5 mol/100gTS、クエン酸が 10.0 mol/100gTS 減少したことが認められた。リン酸イオンの価数を二価、クエン酸イオンの価数を三価と仮定すると、これらの価数合計は $5.5 \times 2 + 10.0 \times 3 = 41.0$ と計算され、一価の Cl イオンの増加した mol 数 44.1 と概ね近い値を示した。本液におけるリン酸とクエン酸の価数の状況は正確には不明であるが、主にホエイ中のリン酸とクエン酸がイオン交換樹脂に結合している Cl と交換されたものと考えられる。本イオン交換での反応を概念的に次式で示す。

Phosphate ion、Citrate ion + 樹脂-N $\equiv$ (CH₃)₃-Cl



リン酸やクエン酸はホエイたんぱく質の熱安定性に寄与することが知られている (Fox, 1992)。それ故、陰イオン交換処理したホエイの応用に関しては、それぞれの用途、目的に応じてホエイたんぱく質の熱安定性を確認する必要がある。

4. 4. 2 NF 脱塩・濃縮

NF プロセスにおいて、透過流束は浸透圧の変化やファウリングにより影響を受けると考えられる。各濃縮実験の前半において、IE-NF ホエイの透過流束は NF ホエイより若干低い値を示し、また、濃縮過程における透過流束の減少は IE-NF ホエイの方が NF ホエイより低かった。一方、濃縮に要する時間は IE-NF ホエイと NF ホエイとでほぼ同様であり、透過流束の差は濃縮時間に影響するほど大きなものではなかった (Figure 4-8)。

NF における透過流束は供給液中の総 mol 数と関係することが知られている (Luo and Wan, 2011)。陰イオン交換プロセスの過程で、ホエイ中の多価陰イオン (リン酸、クエン酸) は一価陰イオンである Cl イオンに置換されたと考えられ、結果として、主要ミネラル (Na、K、Cl、Mg) および有機酸 (リン酸、クエン酸) の mol 数は陰イオン交換処理前の 169 mmol/100 g TS から 199 mmol/100 g TS へと約 18 %増加した (Table 4-1)。このことが IE-NF ホエイと NF

ホエイの初期透過流束の違いを引き起こした可能性が考えられる。リン酸カルシウムは乳製品の膜分離過程においてファウリングを引き起こすことが知られており (Rice *et al.*, 2006)、IE-NF ホエイにおける透過流束低下の抑制は、リン酸含量の低下 (引いてはファウリングの要因となりうるリン酸カルシウムの低下) と関与しているかもしれない。

NF 濃縮における固形分、Na 濃度、K 濃度、Cl 濃度変化を Figure 4-9 に示した。Na および K の濃度は NF ホエイのいずれの濃縮過程においても濃縮に伴い上昇したが、IE-NF ホエイのそれらはわずかしこ上昇しなかった。これは、NF ホエイと比べて IE-NF ホエイの方が効率よく Na、K が除去できていることを示している。Cl については NF ホエイ、IE-NF ホエイのいずれの濃縮過程においても若干ではあるが濃度の低下が認められ、Na、K より効率的に NF 膜を透過することが示された。

Figure 4-10 には $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比と Na、K、Cl の NF 膜における阻止率との関係を示した。Na および K の阻止率は供給タンク液の $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比に相関することが示された。 $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比が 1 に近い場合には Na、K、Cl のいずれにおいても阻止率は 0 に近い値となり、これらが概ね等しく透過することが示唆される。一方、Na + K 含量に対し Cl が少ない場合には、Na、K の阻止率は高く、これらイオンが透過しにくい状況であること、Cl の阻止率はマイナスの値を示し非常に透過しやすい状況であると理解できる。

NF ホエイにおいては、NF 濃縮前の Na + K の mol 数 89.3 mmol/100g of TS、Cl の mol 数 46.3 mmol/100g of TS から $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比は 0.52 と計算され、NF 運転開始時の Na、K、Cl の阻止率は夫々、45 %、48 %、-9 %であった。4 回目の濃縮終了後では $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比は 0.01 未満となり、夫々の阻止率は 89 %、90 %、-200 %未満であった。NF ホエイでは最初から Na + K 含量と比べ Cl 含量が低く NF 濃縮過程で電気的中性を維持するために Na、K イオンが Cl イオンよりも透過しにくくなり、 $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比の低下、およびそれに伴う Na、K の阻止率の上昇が引き起こされ、この阻止率の上昇が更なる $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比の低下、Na、K 阻止率の上昇を招いたものと考えられる。

IE-NF ホエイにおいては、NF 濃縮前の Na + K の mol 数 88.2 mmol/100g of TS、Cl の mol 数 91.3 mmol/100g of TS から $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比は 1.04 と計算され、NF 運転開始時の Na、K、Cl の阻止率は夫々、8 %、11 %、1 %であった。NF 濃縮過程で $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比の低下が認められ、4 回目の濃縮終了後では 0.32 まで低下し、

この時の Na、K、Cl の阻止率は夫々 53 %、57 %、-80 %であった。この時点での Na、K の低減率はどちらも 90 %以上となっており、この阻止率の上昇は実用上問題ないものと思われる。

Na + K と Cl が等 mol である場合、電気的中性の維持のために Na + K と Cl は 1:1 で膜を透過し、Cl/(Na + K)比は NF の過程で変化しないものと思われるが、今回の試験では Cl/(Na + K)比の低下が観察された。ホエイ中の Ca、Mg イオンはリン酸やクエン酸と強く相互作用し NF 膜を透過しにくい状態で存在すると考えられるが、イオン交換によりリン酸、クエン酸が低減した (Cl に置換された) 結果、Ca、Mg はフリーの Ca、Mg イオンとして存在する割合が増えたと考えられる。これらイオンの一部が NF 膜を透過する際、Cl イオンと対をなして透過し、結果として Cl/(Na + K)比が低下、Na、K イオンの阻止率が上がったものと考えられる。この阻止率の増加は更なる Cl/(Na + K)比の低下を引き起こし、最終的には Cl/(Na + K)比 0.32、Na、K の阻止率 53 %、57 %になったものと考えられた。

Cl の阻止率はほぼ全ての Cl/(Na + K)比で負の値を示した。阻止率が負の値を示すということは、阻止率を求める式より、濃縮液側に比べて透過液側の Cl 濃度が高かったことを示す。ホエイや脱脂乳のナノ濾過において、本章で観察されたのと同様に Cl が負の阻止率を示す現象は数多く報告されている (Levevstein *et al.*, 1996; 佐藤ら, 2004; Suárez *et al.*, 2006; Suárez *et al.*, 2009; Yunoki *et al.*, 2002)。これは、濃縮液側にたんぱく質やリン酸、クエン酸など膜を透過しない負の電荷物質が存在するため Donnan 効果により膜を透過できる陰イオンである Cl が、透過した陽イオンに引っ張られる形で膜を透過すると考えられており (Levevstein *et al.*, 1996; Suárez *et al.*, 2009)、本結果もこれまでの報告と矛盾しない結果であった。なお、IE-NF ホエイと NF ホエイの Cl 阻止率は異なったが、これは、Cl/(Na + K)比の相違を反映したものと考えられる。

上記の結果として、NF 濃縮 4 回終了時の NF ホエイにおいては、Na および K の低減率はそれぞれ 59 %、58 %であったが、IE-NF ホエイでは、Na、K の低減率はそれぞれ 92 %、90 %と高値を示し、90 %以上の高度な低減が可能であった。一方、Ca、Mg は約 35 %残存させることが可能であった。たんぱく質、乳糖の顕著な低下は IE-NF ホエイ、NF ホエイのいずれにおいても認められなかった。これらのことから、塩素型陰イオン交換処理した後に NF 脱塩する本法は、有用な栄養成分を残しつつ、ホエイの応用の障害となることの多い一価イオンを高

度に除去できる新規脱塩法と考える。

今後、本 IE-NF ホエイのその後の処理プロセス、例えば、エバポレーターや噴霧乾燥への影響について確認が必要である。また、本新規脱塩法の適応を広げるため、チーズ製造に由来するホエイだけでなく、牛乳に酸を加えてカゼインを製造する際に得られる酸ホエイなどへの適用の可能性についても検討を行う必要がある。

4. 5 結言

ホエイの NF 脱塩においては、膜を通過する一価陽イオンである Na、K 含量に比較して一価陰イオンである Cl 含量が低く、電氣的バランスによる制約を受けるため高度脱塩が達成出来ない。ホエイを塩素型陰イオン交換カラムに通液し Cl 含量を増加させ、 $\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})$ 比が 1 に近くなるよう調整した後、NF 濃縮を行った。陰イオン交換を行わず NF 脱塩処理したホエイでは、Na および K の低減率は 59 %、58 %であったのに対し、陰イオン交換処理ホエイでは 92 %、90 % と大きく低減率が向上した。**Table 4-3** に従来法と本法のメリット、デメリットを示した。本章で提示した塩素型陰イオン交換樹脂に通液し、その後 NF 脱塩を行うという脱塩法は、NF 法又は ED 法で脱塩した後に、H 型陽イオン交換樹脂と OH 型陰イオン交換樹脂に通液する従来法と異なる方法であり (**Figure 4-11**)、Na、K を高度に脱塩しつつも Ca、Mg を残存させるという特徴を持つ新規なホエイの高度脱塩法である。

Table 4-1 Composition of the whey before and after ion exchange treatment in a column charged with chloride ions.

	Before IE	After IE	Difference
	(IE whey)		
	mmol/100 g of TS ²		
Na	24.8	26.0	1.2
K	59.7	62.2	2.5
Cl	47.2	91.3	44.1
Ca	10.6	9.4	-1.2
Mg	4.2	3.1	-1.1
Phosphoric acid	12.1	6.6	-5.5
Citric acid	10.7	0.7	-10.0
Na + K	84.5	88.2	3.7
Total ¹	169	199	30
Cl/(Na + K)	0.56	1.04	
pH	6.57	6.42	

¹ Sum of Na, K, Cl, Ca, Mg, phosphoric acid and citric acid content

² The TS content of the whey was 7.93 % before the anion-exchange (total weight = 73.6 kg) and 7.36 % after the anion-exchange (total weight = 74.5 kg).

Table 4-2 Composition of NF and IE-NF whey before and after 4-stage of two fold concentration by nanofiltration.

	NF whey ¹			IE-NF whey		
	Before	After	Reduction	Before	After	Reduction
	1st NF	4th NF		1st NF	4th NF	
	concentration	concentration		concentration	concentration	
	mmol/100 g TS	mmol/100 g TS	%	mmol/100 g TS	mmol/100 g TS	%
Na	26.0	10.7	58.8	26.0	2.2	91.5
K	63.3	26.7	57.8	62.2	6.0	90.4
Cl	46.3	< 0.3 ²	> 99.4	91.3	2.6	97.2
Ca	11.2	11.4	−1.8	9.4	3.3	64.9
Mg	4.5	4.6	−2.2	3.1	1.1	64.5
Phosphoric acid	11.4	9.7	14.9	6.6	4.8	27.3
Citric acid	10.4	10.7	−2.9	0.7	0.8	−14.3
	g/100 g TS	g/100 g TS	%	g/100 g TS	g/100 g TS	%
Ash	7.0	3.4	51.4	6.6	1.6	75.8
Protein	13	13	0	13	13	0
Lactose	79	83	−4	75	86	−14

¹NF whey: the whey without ion-exchange treatment.

²The Cl content of the NF whey was below the limit of quantification.

Table 4-3 Demineralisation techniques and its characteristics.

Demineralisation techniques	Characteristics
Ion exchange (Cation + Anion)	• It can achieve high demineralisation. • The operation is complicated. • It is necessary to use large amount of regenerant such as acid and alkali. • Calcium and magnesium ions, beneficial nutritionally, are removed.
Nanofiltration	• It can simultaneously concentrate and demineralise. • The simple device. • It is difficult to achieve high demineralisation.
Electrodialysis	• It can achieve high demineralisation. • The complicated device • Toxic gas is generated.
New process (Anion exchange + Nanofiltration)	• It can achieve high demineralisation. • The simple device • Calcium and magnesium ions, beneficial nutritionally, remain. • The operation is complicated.

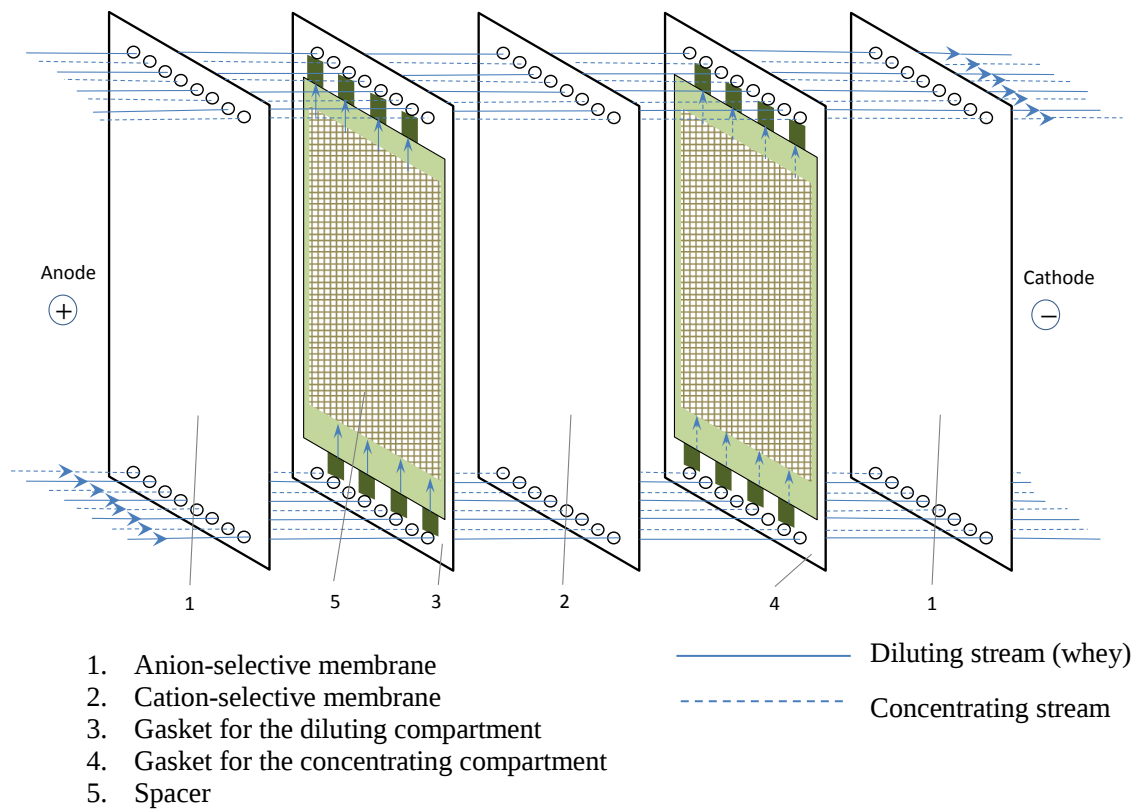


Fig. 4-1 Vertical flow by sheet-flow spacer and gasket (富田ら, 1983) .

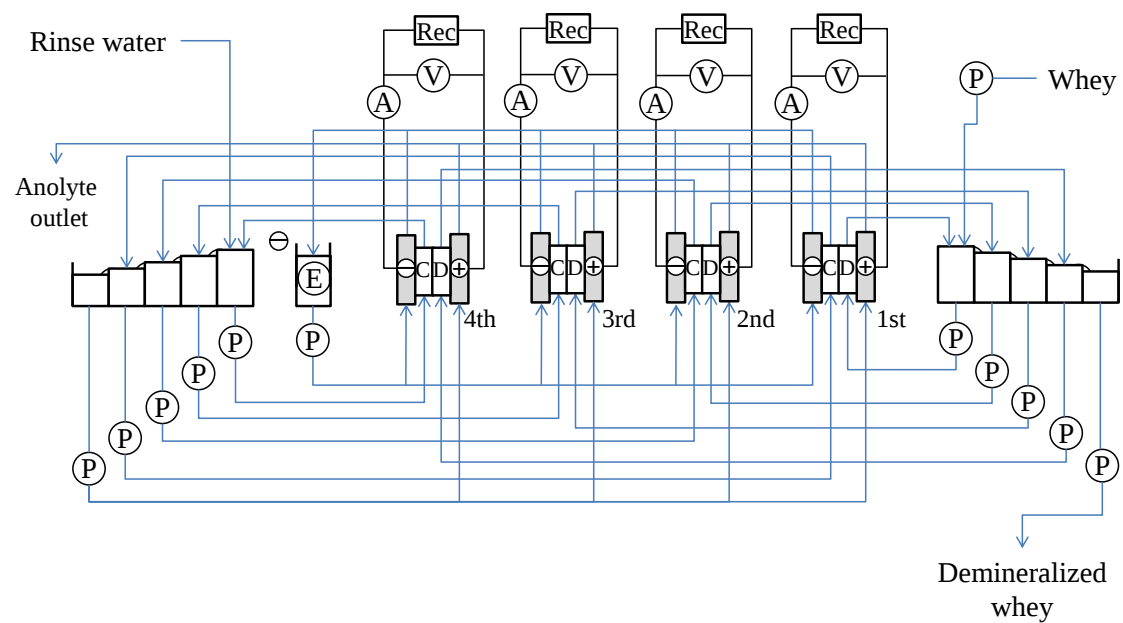
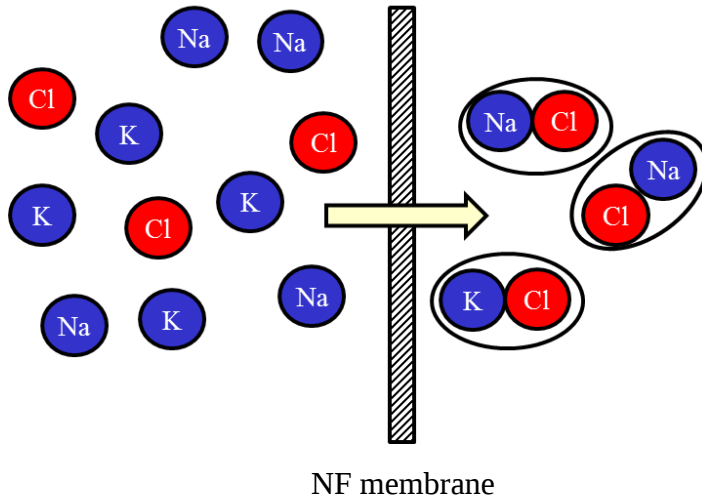


Fig. 4-2 The flow of continuous ED system.

D: Diluting compartment, C: Concentrating compartment, Rec: Rectifier for DC current, P: Pump, E: Electrode rinse soln, V: Volt meter, A: Current meter. (富田ら, 1983)

The Cl^- content is sufficient.



The Cl^- content is deficient.

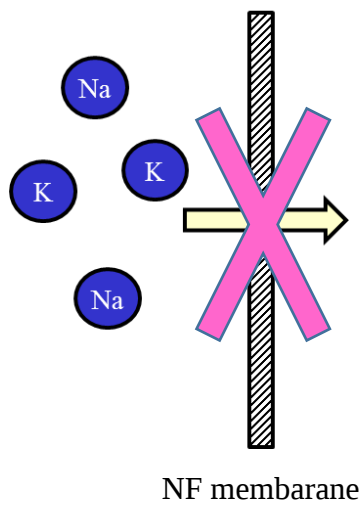


Fig. 4-3 Schematic diagram of demineralization of whey by NF (Nano Filtration).
Only NF can't achieve highly demineralization, because of shortage of Cl^- .

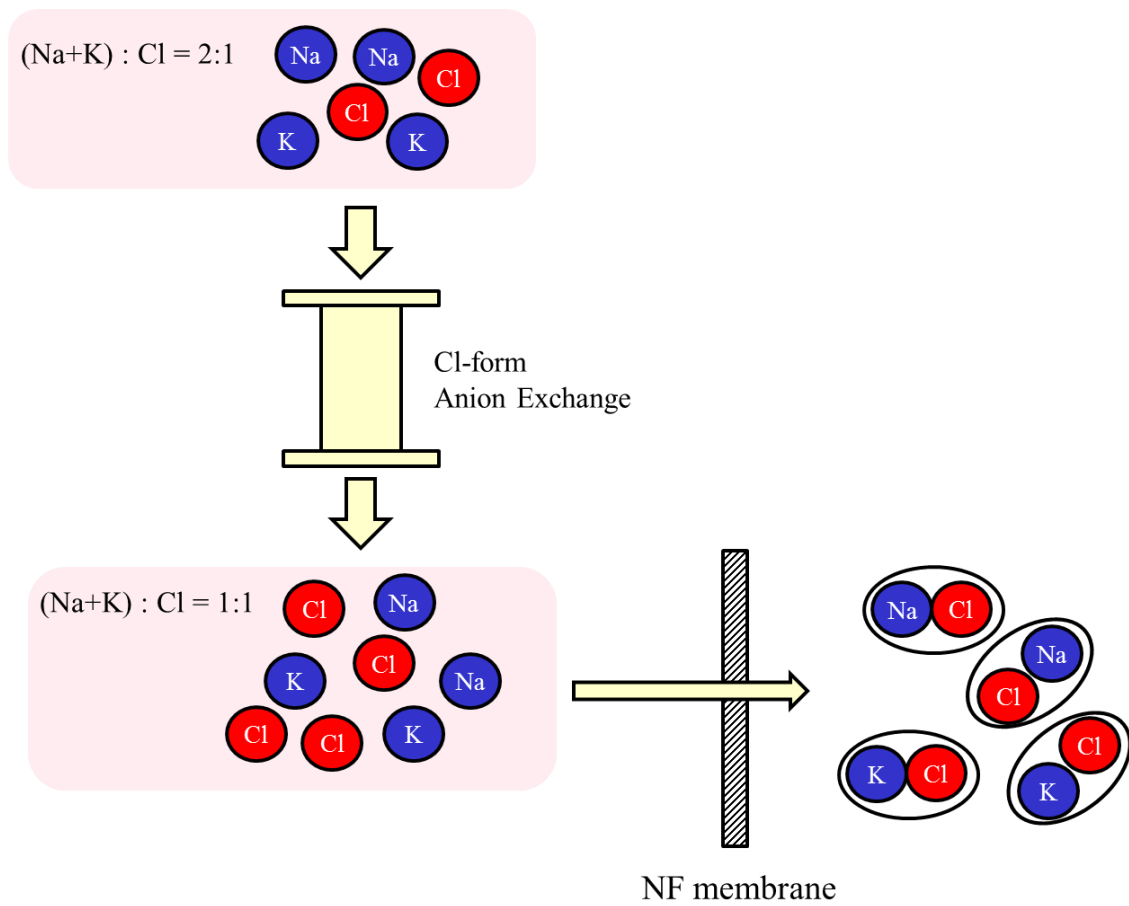


Fig. 4-4 The purpose of anion exchange in Cl-form.

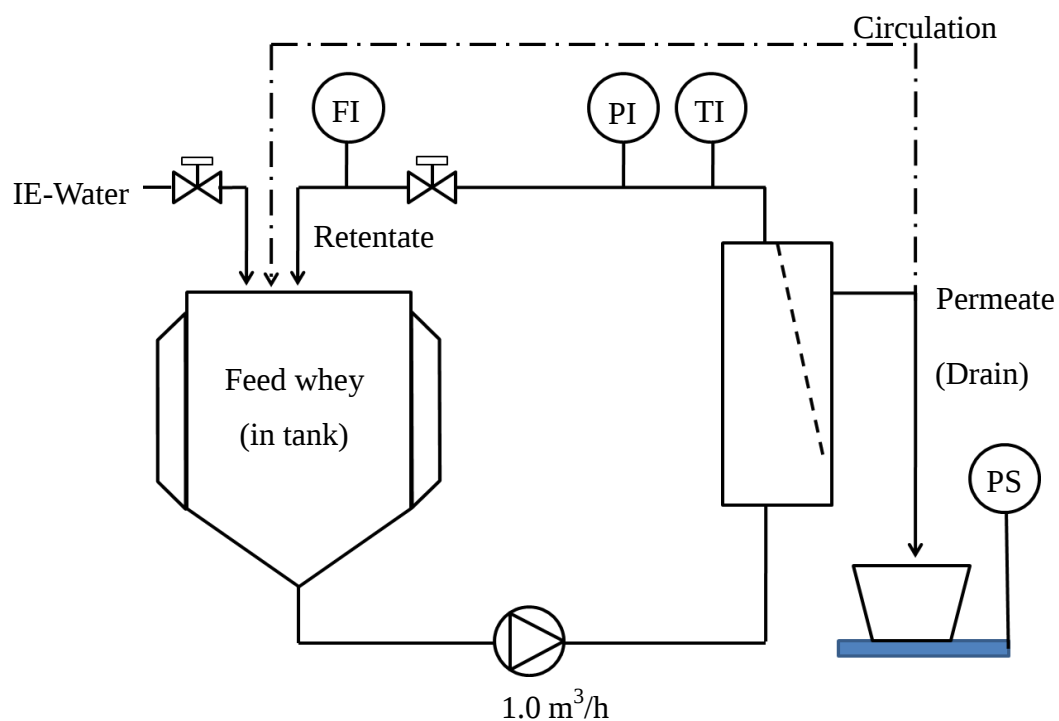


Fig. 4-5 Diagram of the NF batch concentration system.

FI, flow indicator; PI, pressure indicator; TI, temperature indicator; PS, platform scale; IE-water, ion-exchanged water; Circulation, permeate was returned to the tank during total circulation.

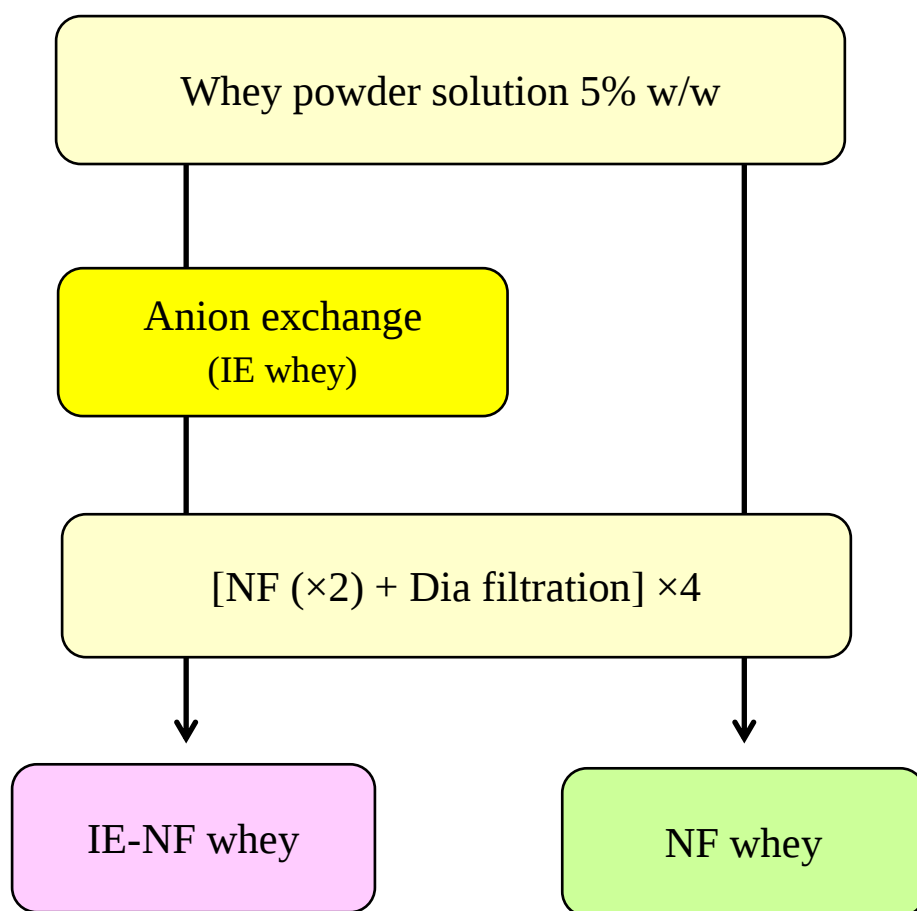


Fig. 4-6 Process of IE-NF whey and NF whey.

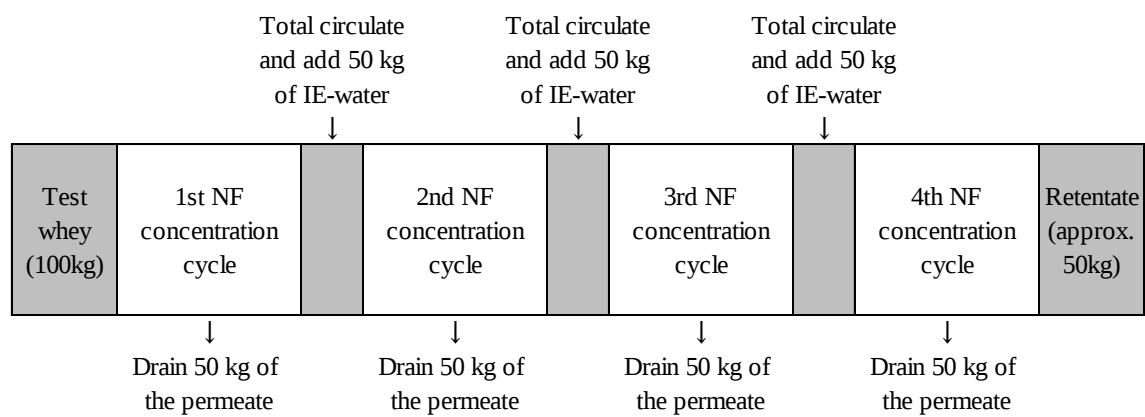


Fig. 4-7 Experiment outline of NF concentration process.

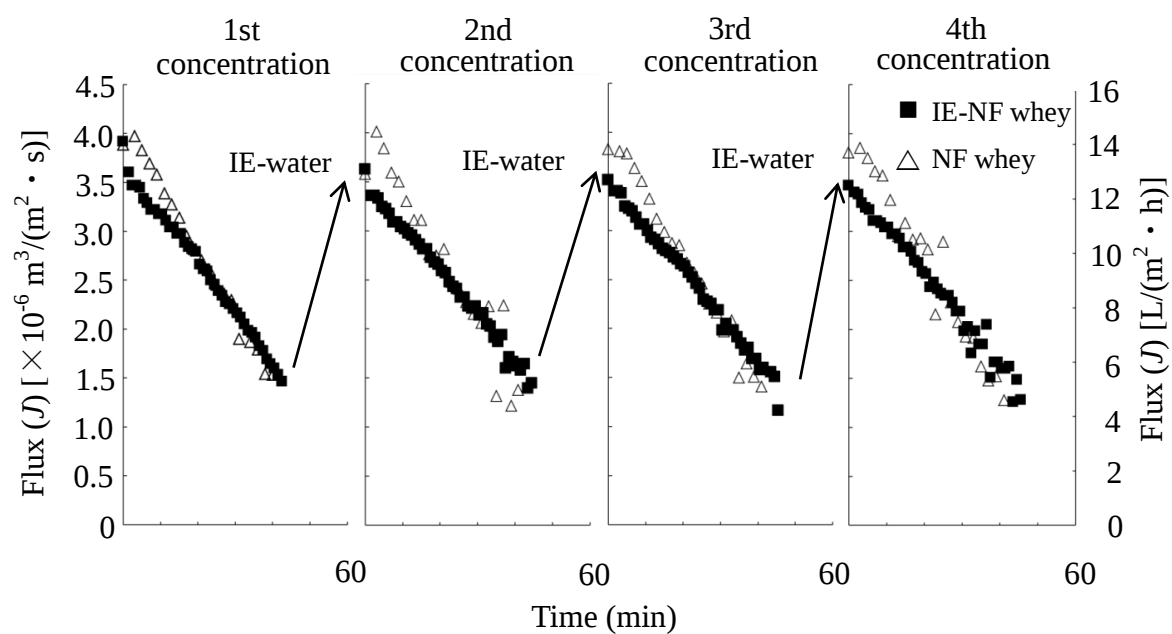


Fig. 4-8 Permeate flux during NF.

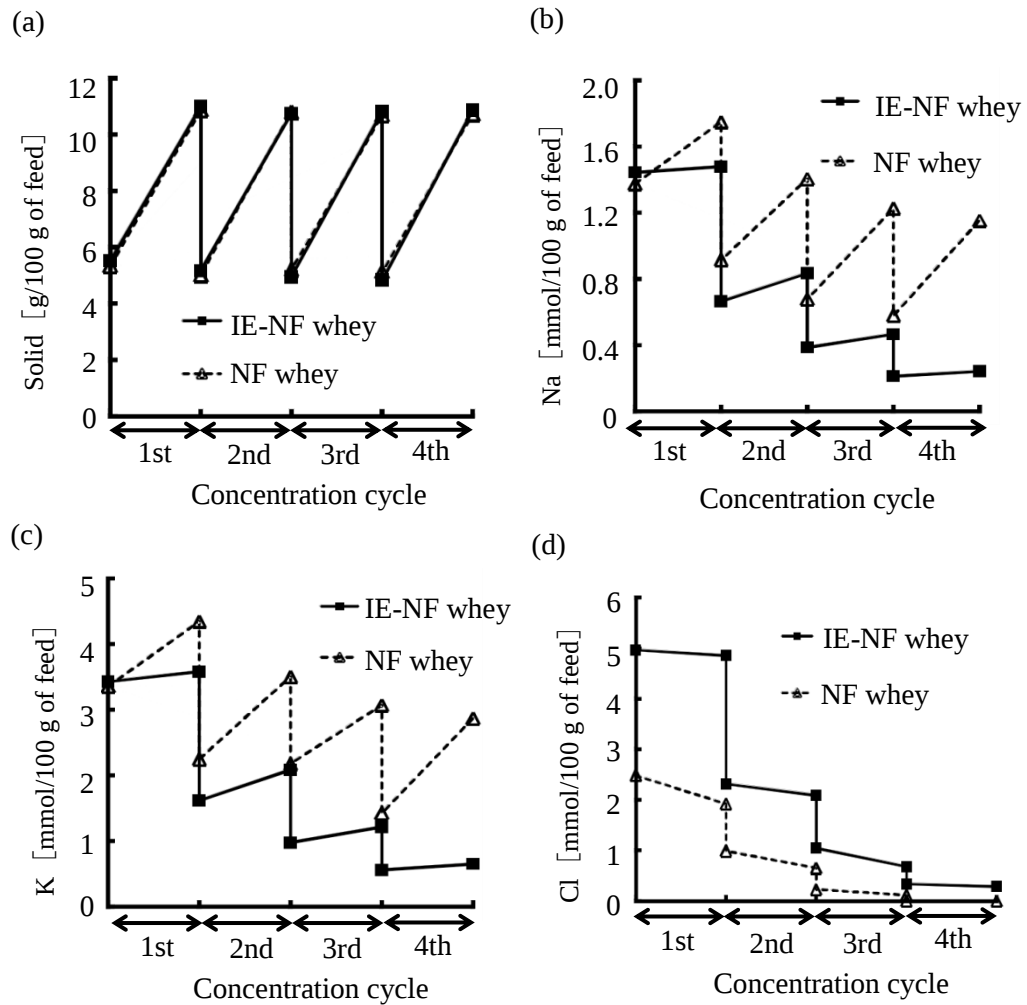


Fig. 4-9 Composition changes during the NF process.

(a) TS, (b) Na, (c) K and (d) Cl content.

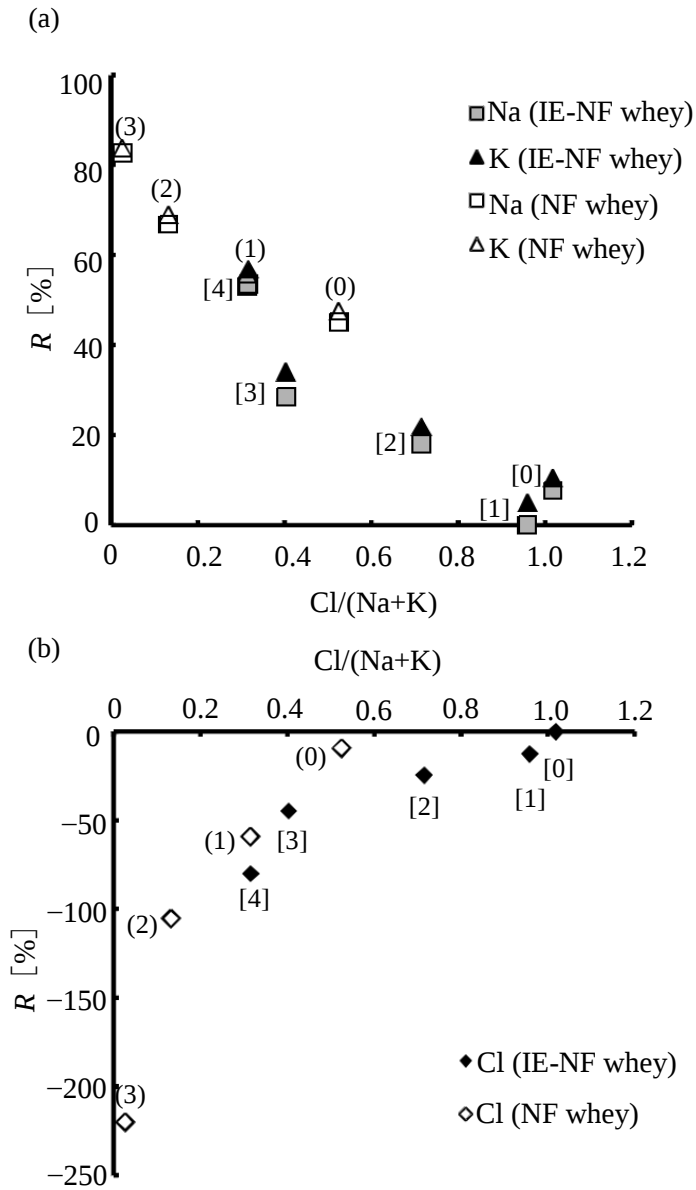


Fig. 4-10 Relationship between the Cl/(Na + K) ratio and the rejection during NF. (a) the Cl/(Na + K) ratio versus the rejection of Na and K (b) the Cl/(Na + K) ratio versus the rejection of Cl. Numbers in square and ordinary brackets are the number of concentration cycles for the IE-NF and the NF whey, respectively.

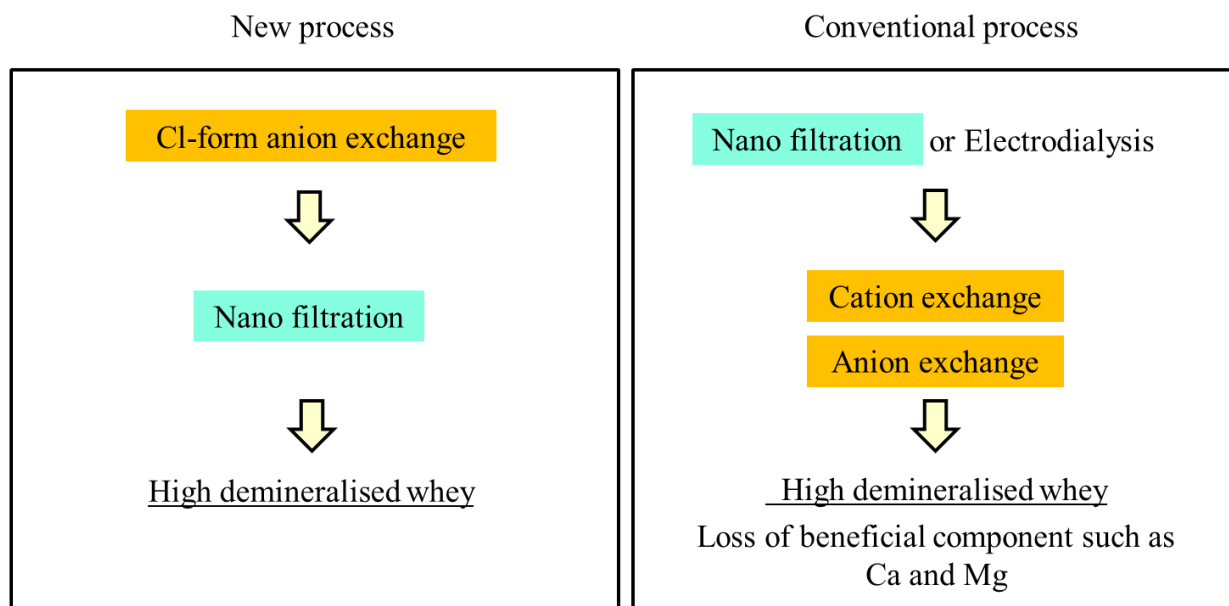


Fig. 4-11 New process and former process.

第5章 塩素型イオン交換処理したホエイのナノろ過濃縮における透過流束変化に関する理論的解析

5. 1 緒言

第2章において、ホエイ中の溶質をナノろ過（NF）膜を透過する成分 A_p （透過溶質）と NF 膜を透過しない成分 A_r （非透過溶質）の2つに分けられるものと仮定し、濃度分極式と輸送方程式から非透過溶質の物質移動係数を求めることで、ホエイの NF 濃縮時の透過流束変化を予測できる理論的解析法を構築した。

第3章においては、第2章で示した循環ループを持たない単純な回分濃縮だけでなく、実製造設備に採用されることが多い循環ループを持つ循環式回分濃縮法においても本解析法が利用可能であることを示した。

一方、第4章にて、ホエイの高度脱塩法として、ホエイを塩素（Cl）型陰イオン交換樹脂に通液しクエン酸、リン酸などを Cl に交換することで、ホエイ溶液中の Cl 含量をナトリウム（Na）、カリウム（K）と同程度にしたイオン交換ホエイとした後、NF 濃縮を行うことで高度に脱塩する方法を示した。ホエイ中のクエン酸、リン酸は主として前述の非透過溶質に分類され、Cl は透過溶質に分類される。したがって、塩素型陰イオン交換樹脂への通液によりホエイ中の非透過溶質が減少し、透過溶質が増加することが考えらる。本章においては、NF 濃縮前にイオン交換処理し通常と組成が異なるホエイにおいても、本理論的解析法により NF 濃縮中の透過流束変化を予測することが可能かを検討すると共に、イオン交換による組成変化が解析結果に及ぼす影響を検討した。

5. 2 イオン交換および NF 脱塩実験

5. 2. 1 材料と方法

1) 原料ホエイ

第3章、第4章で用いたホエイ粉末（EPI SWEET WHEY POWDER-LAITA 社製）を用いた。

2) イオン交換装置

第4章と同じく陰イオン交換樹脂 IRA-402BL（ロームアンドハース社製）7 L をカラム（直径 120 mm×高さ 1000 mm）に充填し、NaCl 水溶液を通液し、塩素型にしたものを用いた。

3) NF 装置

NF 装置の概略を **Figure 5-1** に示した。第 2 章、第 4 章と同じく、NF 膜は GE Water & Process Technologies 社製の DL3840C-30D（膜面積 7.4 m^2 ）を用い、NF エレメントをステンレス製の圧力容器に装填し、ジャケット付きタンク、昇圧ポンプを使用した。流量計（FI）、圧力計（PI）、温度計（TI）を設置した。運転圧力は背圧弁を手動で操作することで調節し、透過流束はパーミエイトを台秤（PS）で計量して求めた。

4) 実験方法

イオン交換ホエイ（IE ホエイ）の調製

原料ホエイ粉末 6.0 kg を固形濃度約 8.0% になるよう水 67.6 kg に溶解し、 10°C 以下に冷却した液を塩素型陰イオン交換装置に空間速度 6 /h で通液した。回収した液全てを **Figure 5-1** の供給タンクに投入し、装置内の液量が 100 kg となるよう加水した。本液（IE ホエイ、固形濃度 5.43% ）を NF 脱塩・濃縮実験に供した。

水透過係数の測定

供給タンクに水を入れ、供給流量 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 、温度 $10 \pm 1^\circ\text{C}$ 、操作圧力 0.4 および 0.8 MPa で水の透過流束を測定した。

実験終了後も装置内を水で洗浄・置換した後、同様にして水の透過流束を測定した。

ホエイ濃縮実験と分析用サンプル採取方法

第 2 章と同様の手順で、IE ホエイを供給流量 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 、操作圧力 1.2 MPa 、温度 $10 \pm 1^\circ\text{C}$ の条件下で、透過液を供給タンクに戻す全循環方式で透過液排出総量が 50 kg になるまで NF 濃縮し、低圧循環時、透過液量 0 kg 、 25 kg および 50 kg 時に供給タンク液、保持液および透過液を採取した。

分析方法

採取したサンプルは、第 3 章の方法にて水基準溶質 mol 濃度、固形濃度、密度を分析した。ミネラル含量（Na、K、Ca、Mg および Cl）、クエン酸およびリン酸含量、灰分、たんぱく質、乳糖含量は第 4 章と同じ方法を用いて求めた。

5. 2. 2 実験結果

水透過係数 L_p の濃縮実験前の測定値は $10.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s})$ 、濃縮実験・水洗後の水透過係数 L_p は $10.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s})$ であった。実験前後の値が同等であったことから、実験中の不可逆的なファウリングはなかったものと推察された。理論的解析には本水透過係数 L_p の値を使用した。

原料ホエイ、IE ホエイの乾燥基準固形量 100 g 当たりのミネラル、リン酸、クエン酸含量および一般組成を **Table 5-1** に示した。

イオン交換処理によりリン酸とクエン酸が 16 mmol/100 g of TS 減少し、Cl が 44 mmol/100 g of TS 増加したが、Na、K などの陽イオン含量はほとんど変化しなかった。その結果、主な透過溶質である Na、K、Cl の合計値が 132 mmol/100 g of TS から 180 mmol/100 g of TS に増加した。

第 4 章と同様に、IE 後に NF 処理したホエイを脱塩途中の物も含めて IE-NF ホエイと呼ぶ。IE-NF ホエイの NF 濃縮実験時の透過流束の測定値、分析法で示したそれぞれの分析値を **Table 5-2** に示した。透過液を排出しない低圧循環時をカラム①、NF のスタートとなる高圧循環時をカラム②、透過液で 25 kg 排出時点をカラム③並びに終了時の 50 kg 排出時点をカラム④として示した。併せて、透過流束 J および透過液の累積値の経時変化を **Figure 5-2** に示した。NF 濃縮により、透過流束 J は、 3.92×10^{-6} から $1.46 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ にまで減少した。透過流束欄の下に、透過液の N 倍濃縮時の積算平均固形濃度 $S_{pN\text{-ave}}$ を示した。カラム③の濃縮途中の透過液 25 kg 排出時点では $S_{pN\text{-ave}} = 0.46 \%$ であり、カラム④の最終濃縮時の透過液 50 kg 全体の固形濃度の測定値は $S_{pN\text{-ave}} = 0.49 \%$ であった。透過液中の固形濃度 S_{pN} は 0.41 % から 0.58 % に、透過液中の水基準溶質 mol 濃度 C'_{ppN} は 97 mol/t_{water} から 111 mol/t_{water} に、透過液の密度 H_{pN} は $1.0024 \text{ t/m}^3_{\text{-perm}}$ から $1.0032 \text{ t/m}^3_{\text{-perm}}$ に変化した。透過液欄の下にホエイの固形濃度、ホエイ中の水基準溶質 mol 濃度およびホエイの密度の変化を示した。濃縮に伴い固形濃度 S_{tk} は 5.52 % から 10.99 % となり、ホエイの水基準溶質 mol 濃度 C' およびホエイの密度 H_N も上昇した。

5. 3 理論的解析

5. 3. 1 理論的解析法

理論的解析法については第 2 章の方法を適用し、ホエイの各種特性値の算出や透過流束変化の予測を行った。

5. 3. 2 理論的解析結果

はじめにモジュール内ホエイの重量濃縮倍率 N を求め、得られた濃縮倍率 N を用いて、ホエイの重量 D_N 変化並びにホエイ溶液中の水重量 W_N 変化などを求めた結果を **Table 5-3** に示した。NF 濃縮各 3 時点（前述の②～④）で求めた透過溶質の mol 質量 M_p と溶質密度 ρ_p の平均値は 0.047 kg/mol および 2702 kg/m^3 であった。

Table 5-3 で得られた重量濃縮倍率 1.06、1.41、2.15 倍時の透過液の溶質濃度 C'_{ppN} の値とホエイ溶液中の水重量 W_N の値を **Figure 5-3** にプロットし、直線の傾き ($E-1$) から透過溶質の透過率を $E = 0.823$ と求めた。一般的に利用される阻止率では 0.177 であった。

透過溶質による膜を介した浸透圧差を求める目的で供試ホエイ中の初期透過溶質量 A_{p1} を求めた (**Table 5-4**)。IE-NF ホエイの透過溶質量 A_{p1} は、平均値 11.03 mol と計算された。この値はイオン交換処理をせずに同条件で解析された第 3 章実験-3 の値 7.21 mol よりも高く、イオン交換処理により、非透過であるクエン酸、リン酸が透過溶質である Cl に置き換わったことを反映していると考えられた。

IE-NF ホエイ中の非透過溶質量 A_r は $A_r = A_1 - A_{p1}$ で求められる。全溶質 mol 数 A_1 を低圧循環ホエイの溶質 mol 濃度 $C' = 245 \text{ mol/t-water}$ と水重量 W_N から $A_1 = 23.22 \text{ mol}$ と求め、これから $A_r = A_1 - A_{p1} = 23.22 - 11.03 = 12.19 \text{ mol}$ と算出した。得られた非透過溶質量は、第 3 章の実験-3 で計算された 13.93 mol よりも低く、透過溶質量と同様、イオン交換処理により、非透過溶質が透過溶質に置き換わったことを反映していた。これらの解析結果から、供試ホエイの溶質量に占める透過溶質と非透過溶質の mol 比は、それぞれ 0.475 、 0.525 と求められた。

非透過溶質の溶液基準濃度 $C_{r,mN}$ を求めるためには、透過溶質の mol 容積 v_p 、非透過溶質の mol 容積 v_r を求める必要がある。得られたホエイの特性値の結果を **Table 5-5** に示した。

非透過溶質の物質移動係数 k_r は、各濃縮倍率時点のデータから $4.61 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 、 $4.26 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ および $4.24 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ と求められほぼ一定値を示しており、その平均値は、 $k_r = 4.37 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ であった (**Table 5-6**)。

5. 4 考察

5. 4. 1 IE-NF ホエイとホエイの特性値について

第 3 章において、本章で用いたものと同じフランス産ホエイをイオン交換することなく同じ条件で NF 濃縮し理論的解析を行っている。**Table 5-7** に本章と第 3 章のホエイの特性値に関する解析結果を示した。イオン交換していない通常のホエイと比較し、IE-NF ホエイの非透過溶質の物質移動係数 k_r は低い値であった。

ホエイ中の全溶質を非透過溶質と透過溶質に分けて取扱う本解析法においては、非透過溶質と透過溶質の比率は重要な因子である。本解析法により求めた IE-NF ホエイの非透過溶質比率 (A_r/A_l) はイオン交換処理していないホエイと比べ低値を示した。これは、一般に非透過溶質に分類されるリン酸とクエン酸がイオン交換により透過溶質である塩素に置き換わったこと、並びに、本試験の条件においても非透過溶質に分類されるリン酸、クエン酸が NF 膜を透過しなかったことを反映した結果と考えられる。また、IE-NF ホエイの非透過溶質の mol 質量はイオン交換していないホエイと比べて高値を示した。これは、非透過溶質の他の成分であるたんぱく質、乳糖などに比べて分子量の小さいリン酸、クエン酸の非透過溶質中に占める割合が減少したためと考えられる。この mol 質量の増加に伴い非透過溶質の拡散係数が低下し、結果として物質移動係数 k_r が小さくなったと思われる。

5. 4. 2 透過流束のシミュレーション

得られたホエイ特性値などを用いて各重量濃縮倍率 N 倍時の透過流束 J を、第 2 章の方法に従いシミュレーション計算した。ホエイ溶液中の水重量 W_N 時の重量濃縮倍率 N を初期ホエイ重量を用いて算出し (**Table 5-8**)、透過流束 J を非線形方程式の解法により求めた。**Figure 5-4** には、本研究で得た IE-NF ホエイの理論値並びに同じ原料ホエイをイオン交換することなく本章と同条件で NF 濃縮して得た理論値 (第 3 章) を示した。イオン交換した場合においても、イオン交換していない場合と同様に理論値と実験値は良く一致し、成分組成が異なる IE-NF ホエイにおいても第 2 章で構築した理論的解析法が適応可能であった。

また、IE-NF ホエイではイオン交換しなかったホエイに比べて透過流束 J が減少する結果が得られた。イオン交換による非透過溶質の物質移動係数 k_r の減少は、透過流束 J が減少する方向に寄与し、イオン交換による非透過成分リン酸、

クエン酸の透過成分である Cl への置換（非透過溶質量の減少）は、ホエイ中の非透過溶質の濃度減少を引き起こし、透過流束 J が増加する方向に働くと考えられる。今回の実験結果を理論的解析から考察すると、非透過溶質の物質移動係数 k_t の透過流束に対する効果の方が、非透過溶質濃度の効果よりも大きかった結果と推察された。我々のシミュレーションにおいては、各時点で得られた非透過溶質の物質移動係数 k_t は安定して同じ値を示し、その平均値を用いて求めたホエイの特性値を基に各時点での透過流束を算出しており、実験範囲において我々の理論的解析が成り立っていることが確認出来た。

5. 5 結言

NF 濃縮において、透過流束は設備の設計や運転条件を検討する際に重要な要素である。ホエイを塩素型陰イオン交換樹脂に通液した後、NF 濃縮する新規な高度脱塩法においても、第 2 章で提示した理論的解析法によって透過流束の変化予測が可能か検討した。理論的解析により求めた非透過溶質の物質移動係数はイオン交換処理によるホエイの組成変化を反映しているものと思われた。また、透過流束の理論値は実験値と良く一致した。

ホエイ中の溶質を透過溶質と非透過溶質に分けて取り扱う本解析法は、通常のホエイと成分組成の大きく異なる IE-NF ホエイにおいても透過流束を精度良く予測することが出来、NF 濃縮の幅広い範囲に適応可能な有用性の高い方法であると考えられる。

Table 5-1 Compositions of whey and IE whey.

	Units	Whey	IE whey
Na	mmol/100 g of TS	24.8	26.0
K	mmol/100 g of TS	59.7	62.2
Cl	mmol/100 g of TS	47.2	91.3
Ca	mmol/100 g of TS	10.6	9.4
Mg	mmol/100 g of TS	4.2	3.1
Phosphoric acid	mmol/100 g of TS	12.1	6.6
Citric acid	mmol/100 g of TS	10.7	0.7
Protein	g/100 g of TS	12.6	12.9
Lactose	g/100 g of TS	72.8	75.3
Ash	g/100 g of TS	6.6	6.6

TS: Total solids

Table 5-2 Measured values of IE-NF whey.

		①	②			③		④	
Symbols		Before concentration	Total circulation at operating pressure			During concentration		Last stage of concentration	
t (time)		min	0			17.2		43.0	
P_N		kg	0			25		50	
J		$\times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	3.92			2.84		1.46	
Data of permeate	$S_{pN\text{-ave}}$	%	0.41			0.46		0.49	
	S_{pN}	%	0.41			0.47		0.58	
	C'_{ppN}	mol/t _{-water}	97			102		111	
H_{pN}		t/m ³ _{-perm}	1.0024			1.0027		1.0032	
			In tank	In tank	Outlet of retentate	In tank	Outlet of retentate	In tank	Outlet of retentate
Data of IE whey	S_N	%	5.43	5.52	5.97	7.28	7.64	10.99	11.25
	C'_N	mol/t _{-water}	245	250	264	305	310	430	438
	H_N	t/m ³ _{-whey}	1.0219	1.0223	1.0241	1.0292	1.0307	1.0442	1.0453

Operating conditions: Feed rate: 1.0 m³/h, Operating pressure: $\Delta P = 1.2 \text{ MPa}$, Temperature: $10 \pm 1^\circ\text{C}$

P_N : Weight of permeate

J : Flux

$S_{pN\text{-ave}}$: Solid concentration in total permeate up to N of concentration factor

S_{pN} : Solid concentration of permeate

C'_{ppN} : Molality of permeable solute per t-water in permeate

H_{pN} : Density of permeate

S_N : Solid concentration of whey

C'_N : Molality of whey

H_N : Density of whey

Table 5-3 Calculated results of weight concentration factors, whey weight, whey solids, water in whey, whey volume, molar weight of permeable solute and solute density of permeable solute.

	Symbols	Units	Equations	① Before concentration	② Total circulation at operating pressure	③ During concentration	④ Last stage of concentration	Average
Concentration factor	N		Eq. (2·10)	1.00	1.06	1.41	2.15	
Whey retentate in NF module	S_N	%	Eq. (2·11)	5.43	5.75	7.46	11.12	
	C'_N	mol/t _{water}	Eq. (2·11)	245	257	308	434	
	H_N	t/m ³ _{-whey}	Eq. (2·11)	1.0219	1.0232	1.0299	1.0448	
Calculated results of whey	D_N	t	Eq. (2·12)	0.1002	0.0943	0.0711	0.0466	
	B_N	t	Eq. (2·13)	0.0054	0.0054	0.0053	0.0052	
	W_N	t	Eq. (2·14)	0.0948	0.0889	0.0658	0.0414	
	Z_N	m ³ _{-whey}	Eq. (2·15)	0.0981	0.0921	0.0691	0.0446	
Calculated results of permeable solute	M_p	kg/mol	Eq. (2·35)		0.042	0.046	0.053	0.047
	ρ_p	kg/m ³	Eq. (2·36)		2977	2673	2456	2702

Water density $G_p = 0.9997$ [t/m³_{-water}]

P_N : Weight of permeate

J : Flux

S_{pN-ave} : Solid concentration in total permeate up to N of concentration factor

S_{pN} : Solid concentration of permeate

C'_{ppN} : Molality of permeable solute per t-water in permeate

H_{pN} : Density of permeate

S_N : Solid concentration of whey

C'_N : Molality of whey

H_N : Density of whey

Table 5-4 Analyzed quantities of permeable solute in feed IE-NF whey.

Concentration factor N	1.06	1.41	2.15	Average
Permeable solute				
A_{p1} mol	11.04	11.01	11.04	11.03

A_{p1} : Permeable solute quantity in whey at start

Table 5-5 Characteristic values of whey solute in feed IE-NF whey.

In feed whey	Solute quantities mol	Molar mass kg/mol	Solute density kg/m ³	Molar volume of solute ×10 ⁻⁶ m ³ /mol
Total solute	$A_1 = 23.22$	$M_1 = 0.234$	$\rho_1 = 1665$	$v_1 = 141$
Permeable solute	$A_{p1} = 11.03$	$M_p = 0.047$	$\rho_p = 2702$	$v_p = 17$
Non-permeable solute	$A_r = 12.19$	$M_r = 0.404$	$\rho_r = 1601$	$v_r = 252$

Table 5-6 Analyzed results of mass transfer coefficient of non-permeable solute.

	Symbols	Units	Equations	②	③	④
Concentration factor	N			1.06	1.41	2.15
Calculation for C'_{rmN}	$\Delta\pi$	MPa	Eq. (2·30)	0.840	0.940	1.066
	$\Delta\pi_{ApN}$	MPa	Eqs. (2·19), (2·29)	0.049	0.052	0.056
	$\Delta\pi_{ArN}$	MPa	Eq. (2·31)	0.791	0.888	1.010
	C'_{rmN}	mol/t _{-water}	Eq. (2·32)	336	377	429
Conversion for C_{rmN}	C'_{pN}	mol/t _{-water}	Eqs. (2·17), (2·19)	118	124	135
	C_{rmN}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (2·34)	309	344	386
Volume of whey	Z_N	m ³ _{-whey}	Eqs. (2·19), (2·45)	0.0921	0.0691	0.0446
Calculation of C_{rbN}	C_{rbN}	mol/m ³ _{-whey}	Eq. (2·46)	132	176	273
Mass transfer coefficient	k_r	×10 ⁻⁶ m/s	Eq. (2·47)	4.61	4.26	4.24
Average of mass transfer coefficient						4.37

$\Delta\pi$: Osmotic pressure difference by means of both non-permeable and permeable solutes between membrane

$\Delta\pi_{ApN}$: Osmotic pressure difference by permeable solute between membrane

$\Delta\pi_{ArN}$: Osmotic pressure difference by non-permeable solute between membrane

C'_{rmN} : Molality of non-permeable solute per t-water on the membrane surface

C'_{pN} : Molality of permeable solute per t-water in whey

C_{rmN} : Molarity of non-permeable solute per m³-whey on the membrane surface

C_{rbN} : Molarity of non-permeable solute per m³-whey

Table 5-7 Characteristic values of IE-NF whey and NF whey.

	Ratio of non-permeable solute	M_r (Molar mass of non-permeable solute) kg/mol	k_r (Mass transfer coefficient of non-permeable solute) $\times 10^{-6}$ m/s
IE-NF whey	0.525	0.404	4.37
NF whey*	0.659	0.359	5.83

*Based on the data, Tables 3-6 and 3-7

Table 5-8 Calculated flux changes by decrease of water quantity in IE-NF whey.

Symbols	Units	Equations	②	③	④
W_N	t		0.0889	0.0658	0.0414
A_{pN}	mol	Eq. (2·19)	10.46	8.17	5.58
Z_N	$m^3_{\text{-whey}}$	Eq. (2·45)	0.0921	0.0691	0.0446
C_{rbN}	$mol/m^3_{\text{-whey}}$	Eq. (2·46)	132	177	274
J_a	$\times 10^{-6} m^3/(m^2 \cdot s)$	Input values	3.78	2.89	1.50
C_{rmN}	$mol/m^3_{\text{-whey}}$	Eq. (2·48)	314	342	385
C'_{pN}	$mol/t_{\text{-water}}$	Eq. (2·17)	118	124	135
C'_{rmN}	$mol/t_{\text{-water}}$	Eq. (2·49)	342	375	428
C'_{ppN}	$mol/t_{\text{-water}}$	$= EC'_{pN}$ from Eq. (2·18)	97	102	111
$\Delta\pi_{ApN}$	MPa	Eq. (2·29)	0.049	0.052	0.056
$\Delta\pi_{ArN}$	MPa	$= RTGC'_{rmN}$	0.805	0.883	1.006
$\Delta\pi$	MPa	Eq. (2·16)	0.854	0.935	1.063
J	$\times 10^{-6} m^3/(m^2 \cdot s)$	Eq. (2·5)	3.78	2.89	1.50
Goal seek		$= J_a/J$	1	1	1
J	$\times 10^{-6} m^3/(m^2 \cdot s)$	Data in experiment	3.92	2.84	1.46
C'_{ppN}	$mol/t_{\text{-water}}$	Data in experiment	97	102	111

W_N : Water quantity of whey

A_{pN} : Permeable solute quantity in whey

Z_N : Volume of whey

C_{rbN} : Molarity of non-permeable solute per m^3 -whey

J_a : Input values of flux for Goal seek

C_{rmN} : Molarity of non-permeable solute per m^3 -whey on the membrane surface

C'_{pN} : Molality of permeable solute per t-water in whey

C'_{rmN} : Molality of non-permeable solute per t-water on the membrane surface

C'_{ppN} : Molality of permeable solute per t-water in permeate

$\Delta\pi_{ApN}$: Osmotic pressure difference by permeable solute between membrane

$\Delta\pi_{ArN}$: Osmotic pressure difference by non-permeable solute between membrane

$\Delta\pi$: Osmotic pressure difference by means of both non-permeable and permeable solutes between membrane

J : Flux

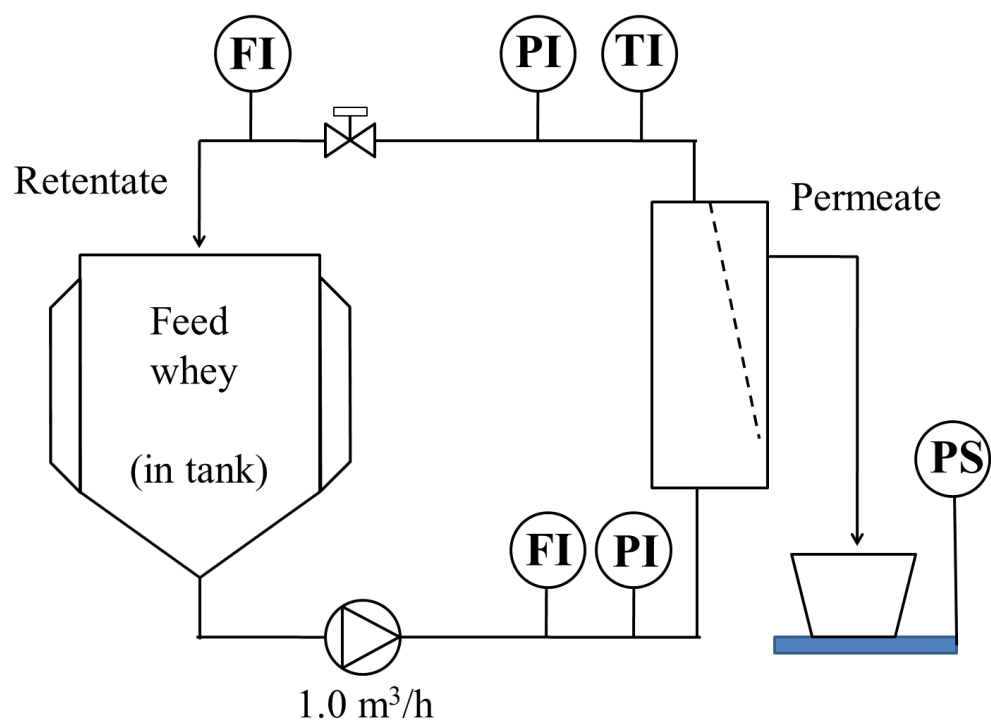


Fig. 5-1 Flow diagram for experiment.

FI, flow indicator: PI, pressure indicator: TI, temperature indicator: PS, platform scale

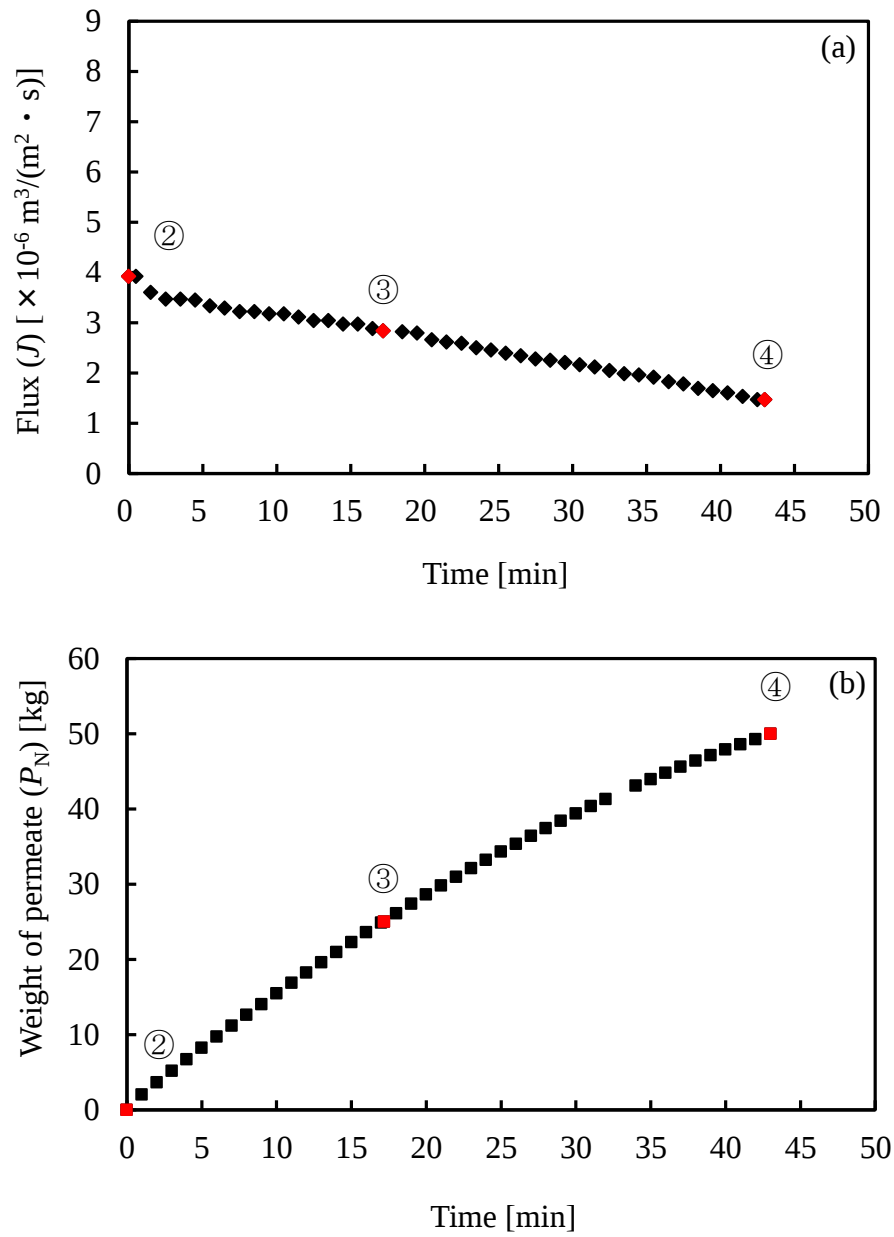


Figure 5-2 Changes of permeate flux (a) and weight of permeate (b) during nanofiltration.

②: Total circulation at operating pressure, ③: During concentration, ④: Last stage of concentration, J : Flux, P_N : Weight of permeate.

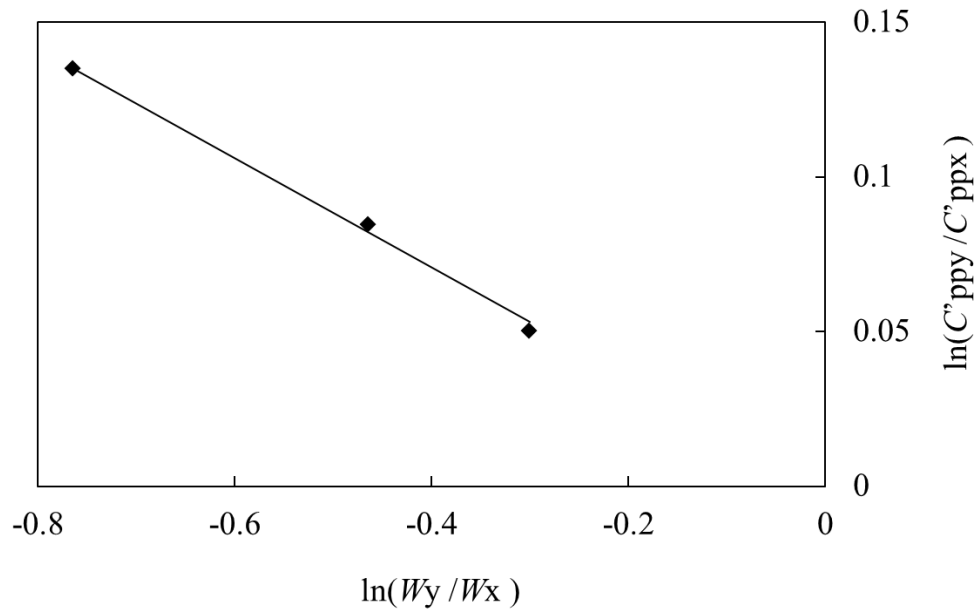


Fig. 5-3 Analyses of permeability coefficient of permeable solute.

W_x : Weight of water at x of concentration factor, W_y : Weight of water at y of concentration factor, C'_{ppx} : Molality in permeate at x of concentration factor, C'_{ppy} : Molality in permeate at y of concentration factor.

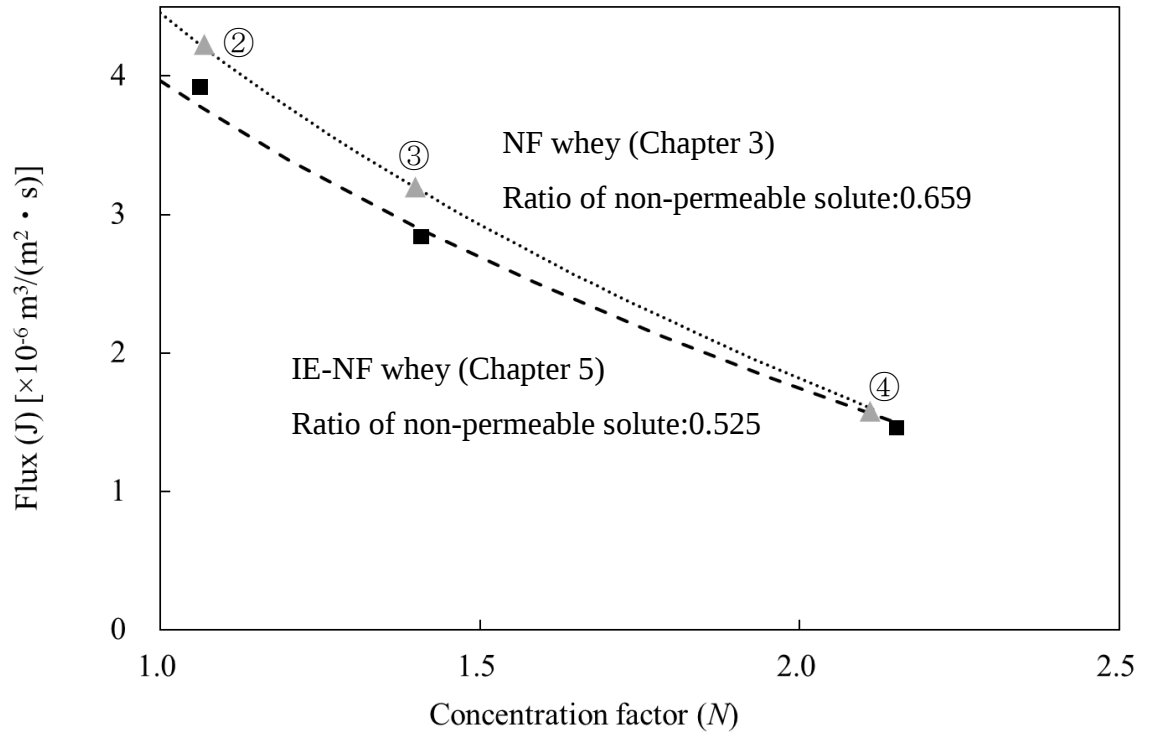


Fig. 5-4 Comparison simulated with measured flux of IE-NF whey and NF whey.
 IE-NF whey (Chapter 5): - - Simulation, ■ Measured value.
 NF whey (Chapter 3, Fig. 3-8(c)): Simulation, ▲ Measured value.
 ②: Total circulation at operating pressure, ③: During concentration, ④: Last stage of concentration, N : Concentration factor, J : Flux.

第6章 結論

本研究は、ホエイのナノろ過（NF）脱塩時における、透過流束の変化を理論的に解析したものである。ホエイは、育児用ミルクの人乳化に大きく貢献するホエイたんぱく質や乳糖を多く含むなど栄養的価値が高い一方、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、塩素（Cl）などの含量が高く、育児用ミルクを含む食品原料として使用する際には脱塩が必要であった。ホエイの脱塩には、NF 膜が広く用いられているが、ホエイは多種多様な成分を含むため、実用的な透過流束変化を予測出来るような理論的解析を行うことは困難であった。本研究では、ホエイの成分を膜を透過する成分（透過溶質）と透過しない成分（非透過溶質）の2成分からなると仮定し、単純化することで、NF 濃縮中の透過流束変化を精度良く予測出来る理論的解析法を構築した。また、従来ホエイを高度に脱塩しようとした場合、NF だけでは高度脱塩が難しく、NF または電気透析装置による脱塩と、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を組み合わせることで高度脱塩を達成することが一般的であったが、一旦塩素型陰イオン交換樹脂に通液し、ホエイ中の一価の陽イオンと陰イオンの比を調整した後、NF 脱塩するという新しい脱塩法も確立した。

第1章では、ホエイの栄養学的価値、ホエイの脱塩法の必要性、NF 脱塩法の乳業における状況など、本研究の背景や目的、意義について論述した。

第2章では、ホエイを循環ループを持たない単純な回分濃縮した際の透過流束の変化の予測を目的とした理論的解析法の構築を試みた。市販ニュージーランド産ホエイ粉末を固形濃度 5.34 %に溶解した還元ホエイ溶液 0.1 t を有効膜面積 7.4 m² のエレメントを装着した NF 装置に供給流量 1.0 m³/h で通液し、操作温度 10°C、操作圧力 1.2 MPa でホエイ重量比で約 2.2 倍まで回分濃縮し透過流束の変化を測定した。透過流束の変化を測定すると共に、分析用サンプルをホエイ、透過液から経時的に採取した。多種多様な成分から成るホエイ中の溶質を NF 膜を透過する成分（透過溶質）と NF 膜を透過しない成分（非透過溶質）の2つの成分だけからなるとして解析を行い、実験結果を用いて透過流束値を理論的に求めた。理論値と実験値は一致し、当該解析が適切であることを確認することが出来た。

第3章では、第2章で構築した理論的解析法を工場での設備に近似した装置、すなわち、得られた保持液の一部を供給タンクに、残りを循環ループを通じて

NF モジュールに戻す、循環ループを持つ回分式の NF 装置においても応用可能な理論的解析法について検討した。市販のフランス産ホエイ粉末を溶解したホエイ溶液 0.1 t を 7.4 m^2 のスパイラルエレメントを持つ NF モジュールに $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$ の流量で通液し、得られた保持液の一部を供給タンクに、残りを循環ループを通して NF モジュールに戻す循環式回分濃縮法にて約 2.2 倍まで濃縮し、透過流束の測定を行った。操作圧力は 1.2 MPa 並びに 1.7 MPa の 2 条件とした。また、循環ループを持たない回分濃縮法にて循環流量 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 、操作圧力 1.2 MPa で濃縮実験を行い、計 3 条件で実験を実施した。循環ループを設置した実験における NF モジュール入口ホエイ溶液の特性値は本解析に必須である。しかしながら、当該入口ホエイ溶液はサンプリングができないため、入口ホエイ溶液の各種測定値を得ることが出来ない。そこで、保持液および供給タンク液の各種測定値、流量、マスバランスなどを基に入口ホエイ溶液の各種測定値を求める新たな方法を導入した。透過流束変化の理論値と実験値は一致し、循環ループを有する場合においても、透過流束変化を予測出来ることを確認することが出来た。更に、3 条件の実験から得られたホエイの特性値である供試ホエイ中の全溶質に占める透過溶質比率は 0.33~0.34 とほぼ一定の値を示し、非透過溶質の物質移動係数は NF モジュール入口流量の 0.7~0.8 乗に比例した。3 実験から得られたホエイの特性値がほぼ同じ値であったため、これらホエイ特性値の平均値を用いて計算して得た透過流束値の理論値と実験より得た実験値とはよく一致した。これらのことから、処理するホエイの特性（透過溶質比率および非透過溶質の物質移動係数）を予め解析することで、運転条件を変更した際の透過流束の変化を予測できることを見出した。

第 4 章では NF による、ホエイの高度脱塩を達成するために、塩素型陰イオン交換樹脂と NF の組み合わせた新たなホエイの脱塩法の構築を試みた。NF 膜を用いた脱塩では、主に一価の陽イオン (Na、K) と一価の陰イオン (Cl) が電気的中性を保って透過する。ホエイにおいては、Na と K の合計 mol 量に対して Cl の mol 量が少ないため、NF 脱塩が進むに従い Cl が不足し、脱塩効率が低下すると考えられる。そこで、塩素型陰イオン交換樹脂に通液することにより、本来除去すべき Cl 量を増加させ、ホエイ中の NF 膜を透過する陽イオン、陰イオンのバランスを整えた後に、NF 脱塩することでイオン交換しない場合に比べて、同じ NF 操作でホエイを高度に脱塩することに成功した。本脱塩法は従来の陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の両方を用いるホエイの高度脱塩法と異

なり、有用な栄養成分であるカルシウムやマグネシウムなどの二価の陽イオンを残すという点で有用である。

第5章では、第2章で構築した理論的解析法が、第4章で構築した新たなNF脱塩にも適用可能かを検討した。すなわち、塩素型陰イオン交換樹脂に通液することで、組成が大きく異なるホエイにおいても、透過流束の変化の理論値は実験値と良く一致していた。本研究において、構築したホエイのNF濃縮における透過流束の解析法は、ホエイ中の成分を膜を透過する透過溶質と膜を透過しない非透過溶質の2つの成分だけからなると仮定した解析法である。そのため、イオン交換をして、非透過溶質に分類されるクエン酸、リン酸などが、透過溶質に分類されるClに置き換わったようなホエイにおいても適用できる方法であることが確認できた。

本研究を通して、多種多様な成分からなる高濃度溶液であるため難しかったホエイのNF脱塩、濃縮過程における透過流束変化に関する理論的解析法をホエイが2つの成分からなるという仮定を導入することにより構築した。本理論的解析法は、循環ループの有無、通常のホエイ、高度脱塩を達成するために組成を大きく変化させたホエイなどに関わらず成立する汎用性の高い解析法であった。但し、本理論的解析法は、あらかじめ予備実験などでホエイや、膜の特性値を得ておく必要があること、濃縮中に非透過溶質の物質移動係数 k_t などが変化しない条件下で成り立つ解析方法である。

今後の展望として、本理論的解析法の他の食品溶液への応用の可能性、解析により得られた透過流束を基にした固形濃度変化、Na、Kの低減率推定などの可能性などがある。また、本理論的解析方法が成り立つ条件を明確化すること課題である。本理論的解析法を工場設備の設計、運転条件の設定に応用することで、従来経験則的に決定していた脱塩設備の形式、必要膜面積、運転条件変更に伴う脱塩効率の変化予測を行うことが可能となり、実設備における応用を進めて行く予定である。また、従来法とはNFとIEの順番が異なり、陽イオン交換樹脂を用いないため、Na、Kを高度に脱塩しながらもCa、Mgを残存させる新規な脱塩法を開発した。本脱塩法を、育児用ミルクの原料としての脱塩ホエイの開発に留まらず、他の食品へ応用することなどが考えられる。

Nomenclature

A	Solute quantity	[mol]
A_p	Permeable solute quantity in whey	[mol]
A_r	Non-permeable solute quantity in whey	[mol]
B	Solid quantity of whey	[kg]
C	Molarity of solute per m ³ -whey	[mol/m ³ _{-whey}]
C_p	Molarity of permeable solute per m ³ -whey	[mol/m ³ _{-whey}]
C_{pp}	Molarity of permeable solute per m ³ -permeate	[mol/m ³ _{-perm}]
C_r	Molarity of non-permeable solute per m ³ -whey	[mol/m ³ _{-whey}]
C'	Molality of solute per t-water	[mol/t _{-water}]
C'_p	Molality of permeable solute per t-water in whey	[mol/t _{-water}]
C'_{pp}	Molality of permeable solute per t-water in permeate	[mol/t _{-water}]
C'_r	Molality of non-permeable solute per t-water in whey	[mol/t _{-water}]
D	Weight of whey	[t](= [ton])
D_{AB}	Diffusion coefficient	[m ² /s]
D_{ABr}	Diffusion coefficient of non-permeable solute	[m ² /s]
D_{ABp}	Diffusion coefficient of permeable solute	[m ² /s]
d	Characteristic length	[m]
E	Permeability coefficient of permeable solute	[-]
F	Feed flow rate	[m ³ /h]
G	Density of water used in membrane separation calculation	[t/m ³ _{-water}]
G_p	Density of water used in static state calculation	[t/m ³ _{-water}]
H	Density of whey	[t/m ³ _{-whey}]
H_p	Density of permeate	[t/m ³ _{-perm}]
i	Characteristic value of whey	[-]
J	Flux by nanofiltration in volume	[m ³ /(m ² · s)]
J_a	Input values of flux	[m ³ /(m ² · s)]
J_{wa}	Water weight flux in the flux J	[t/(m ² · s)]
k	Mass transfer coefficient	[m/s]

L_p	Water permeability coefficient (in this report, this is used as permeate permeability including water and permeable solute volume)	$[\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s})]$
l	Boundary layers	$[\text{m}]$
M	Molar mass of solute	$[\text{kg/mol}]$
N	Concentration factor by weight	$[-]$
P	Weight of permeate	$[\text{kg}]$
ΔP	Operating pressure	$[\text{MPa}]$
Q	Input flow rate to inlet of NF module	$[\text{m}^3/\text{h}]$
R	Gas constant (= 8.3144×10^{-6})	$[\text{m}^3 \cdot \text{MPa}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$
Re	Reynolds number (= $d u \rho / \eta$)	$[-]$
S	Solid concentration	$[\%]$
Sc	Schmidt number (= $\eta / D_{AB} \cdot \rho$)	$[-]$
Sh	Sherwood number (= $d k_r / D_{ABr}$)	$[-]$
S_p	Solid concentration of permeate	$[\%]$
$S_{pN\text{-ave}}$	Solid concentration in total permeate up to N of concentration factor	$[\%]$
T	Operating temperature	$[\text{K}]$
U	Membrane active area	$[\text{m}^2]$
u	Flow velocity	$[\text{m/s}]$
v	Molar volume	$[\text{m}^3/\text{mol}]$
W	Water quantity of whey	$[\text{t}]$ (= $[\text{ton}]$)
Z	Volume of whey	$[\text{m}^3\text{-whey}]$
z_m	Volume of whey per t-water on the membrane surface	$[\text{m}^3\text{-whey}/\text{t-water}]$
π	Osmotic pressure	$[\text{MPa}]$
$\pi_{C'p}$	Osmotic pressure of permeable solute in whey	$[\text{MPa}]$
$\pi_{C'pp}$	Osmotic pressure of permeable solute in permeate	$[\text{MPa}]$
$\Delta \pi$	Osmotic pressure difference by means of both non-permeable and permeable solutes between membrane	$[\text{MPa}]$
$\Delta \pi_{Ap}$	Osmotic pressure difference by permeable solute between membrane	$[\text{MPa}]$

$\Delta\pi_{Ar}$	Osmotic pressure difference by non-permeable solute between membrane	[MPa]
η	Viscosity of whey	[Pa • s]
ρ	Density of solute	[kg/m ³]

Subscripts

1	At start in feed whey
b	Bulk
in	Whey of NF module inlet
m	Membrane surface
N, x, y	Concentration factor by weight
out	Whey of NF module outlet (retentate)
p	Permeable or permeate
r	Non-permeable (retained)
tk	Whey in feed tank

引用文献

第 1 章

- Clark, W. S., Page, J., Meyer, D., Haines, B., Lagrange, V., Kenny, A. and USDEC Staff; “REFERENCE MANUAL FOR U.S.WHEY AND LACTOSE PRODUCTS,” pp.90-91, U. S. Dairy Export Council, (2003)
- Desrosiers, T. and L. Savoie; “Extent of damage to amino acid availability of whey protein heated with sugar,” *Journal of Dairy Research*, **58**, 431-441 (1991)
- FAOSTAT 2015; Livestock Processed, Production 2010 World All Kinds of Cheese
<http://faostat3.fao.org/>
- Gillies, M. T.; “Whey in foods and feeds, Whey processing and utilization,” pp.91-96, Noyes Data Corporation (London), GRB (1974)
- Guadix, A., F. Camacho and E. M. Guadix; “Production of whey protein hydrolysates with reduced allergenicity in a stable membrane reactor,” *Journal of Food Engineering*, **72**, 398-405 (2006)
- Hambraeus, L.; 11 Nutritional aspects of milk proteins, Advanced dairy chemistry-1:proteins, P. F. Fox, pp.457-490, Elsevier applied science (London and New York), (1992)
- Henmi, M., Y. Fusaoka, H. Tomioka and M. Kurihara; “High performance RO membranes for desalination and wastewater reclamation and their operation results,” *Water Science & Technology*, **62**, 2134-2140 (2010)
- 堀井純, 山口弘子; ミルク総合事典, pp.367-372, 朝倉書店, 東京 (1992)
- 金丸義敬; ミルクの事典, pp.11-18, 朝倉書店, 東京 (2009)
- Kosikowski, F. V. and Vikram V. Mistry; Chapter 26 Whey and whey foods, Cheese and fermented milk foods Volume1 Origins and Principles, pp.422-453, Edwards Brothers, Inc., (Michigan), USA (1999)
- Koros, W. J., Y. H. MA and T. Shimidzu; “Terminology For Membranes And Membrane Processes (IUPAC Recommendations 1996),” *Pure and Applied Chemistry*, **68**, 1479-1489 (1996)
- 神武正信; II 乳業における膜の利用, 高度分離技術ハンドブック, pp.265-271, (株)サイエンスフォーラム, 東京 (1987)
- 神武正信; “ナノフィルトレーションの食品製造への応用,” 膜 (MEMBRANE), **21**, 117-127 (1996)
- 久米仁司; “乳業へのナノ濾過技術の応用,” *MRC News*, **15**, 74-81 (1995)

- Kumar, P., N. Shama, R. Ranjan, S. Kumar, Z. F. Bhat and D. K. Jeong; “Perspective of membrane technology in dairy industry: a review,” *Asian Australasian Journal of Animal Sciences*, **26**, 1347-1358 (2013)
- 御子神隆, 岩本洋, 高津善太, 早澤宏紀; “「ニューMA-1」及び「低脂肪 MA-1」の開発,” *アレルギーの臨床*, **19**, 52-55 (1999)
- Minhalma, M., V. Magueijo, D. P. Queiroz and M. Norberta de Pinho; “Optimization of “Serpa” cheese whey nanofiltration for effluent minimization and by-products recovery,” *Journal of Environmental Management*, **82**, 200-206 (2007)
- 溝田輝彦; *ミルク総合事典*, pp.372-378, 朝倉書店, 東京 (1992)
- Montagne, D. H., P. Van Dael, M. Skanderby and W. Hugelshofer; *Dairy powders and concentrated products*, pp.294-331, A John Wiley and Sons, Ltd., Westmorland, UK (2009)
- 守田哲朗; *母乳哺育*, pp.242-252, メディサイエンス社, 東京 (1983)
- 鍋谷浩志; “食品の膜分離特性に関する研究,” *膜 (MEMBRANE)*, **23**, 294-299 (1998)
- 長澤太郎, 小此木成夫, 富田守, 田村吉隆, 溝田輝彦; “イオン交換膜電気透析法による脱脂乳乳溶液の脱塩法について I .限界電流密度と被脱塩液の比電気伝導度の関係について,” *日本畜産学会報*, **44**, 426-431 (1973)
- 小此木成夫; “乳業への膜利用,” *日本食品保蔵科学会誌*, **24**, 63-70 (1998)
- Plom, E. and D. Szaniawski; “Rejection of lactic acid solutions by dynamically formed nanofiltration membranes using a statistical design method,” *Desalination*, **198**, 208-214 (2006)
- Räihä, N. C., A. Fazzolari-Nesci, C. Cajozzo, G. Puccio, A. Monestier, G. Moro, I. Minoli, E. Haschke-Becher, C. Bachmann, M. Van't Hof, A. L. Carrié Fässler and F. Haschke; “Whey predominant, whey modified infant formula with protein/energy ratio of 1.8 g/100 kcal: adequate and safe for term infants from birth to four months,” *Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition*, **35**, 275-281 (2002)
- Roman, A., J. Wang, J. Csanadi, C. Hodur and V. G. Vatai; “Partial demineralization and concentration of acid whey by nanofiltration combined with diafiltration,” *Desalination*, **241**, 288-295 (2009)
- Saboya, L. V. and J. L. Maubois; “Current developments of microfiltration technology in the dairy industry,” *Lait*, **80**, 541-553 (2000)
- 佐藤幾郎, 溝田輝彦, 田村吉隆, 福渡康夫; *食品膜技術 - 膜技術利用の手引き -*, pp.370-379, 株式会社光琳, 東京 (1999)
- 佐藤幾郎, 菊地基和, 桜井一美; “脱脂乳のナノろ過における塩類の阻止率,” *化学工学論文集*, **26**, 816-822 (2000)

- Suarez, E., A. Lobo, S. Alvarez, F.A. Riera and R. Alvarez; “Demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by means of nanofiltration,” *Desalination*, **241**, 272-280 (2009)
- 鈴木隆, 重兼彰夫, 安藤成徳; ミルク総合事典, pp.275-297, 朝倉書店, 東京 (1992)
- 高橋毅; ミルクの事典, pp.176-192, 朝倉書店, 東京 (2009)
- 富田守, 福渡康夫, 田村吉隆, 溝田輝彦, 清澤功, 小此木成夫, 荒井珪, 難波靖尚; “牛乳成分の限外濾過分画に関する理論的解析”, 日本畜産学会報, **54**, 777-787 (1983)
- 富田守, 福渡康夫, 田村吉隆, 溝田輝彦, 堀井純; “イオン交換膜電気透析脱塩によるホエー中の微量金属元素およびその他成分の変化,” 日畜会報, **51**, 723-727 (1980)
- 富田守, 田村吉隆; “乳業における電気透析法利用技術の発展と今後の課題,” 食品工業, **26**, 42-51 (1983)
- Turck, D., C. Grillon, E. Lachambre, P. Robiliard, L. Beck, J. L. Maurin, C. Kempf, J. P. Bernet, J. Marx, F. Lebrun and L. D. Van Egroo; “Adequacy and safety of an infant formula with a protein/energy ratio of 1.8 g/100 kcal and enhanced protein efficiency for term infants during the first 4 months of life,” *Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition*, **43**, 364-371 (2006)
- 和田恒雄; ミルク総合事典, pp.358-362 朝倉書店, 東京 (1992)
- Walstra, P., Jan T. M. Wouters and Tom J. Geurts; Chapter 7 Heat treatment, Dairy science and technology, pp.225-272, Taylor & Francis Group (Boca Raton, London and New York) (2006)
- Yunoki, H., K. Nagata, K. Kokubo, A. Ito and A. Watanabe; “Effects of the Mixture Ratio of Amino Acid and Sodium Chloride on the Rejection of Nanofiltration Membranes under Various Operating Conditions,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **35**, 76-82 (2002)

第2章

- Cuartas-Urbe, B., M. I. Alcaina-Mirande, E. Soriano-Costa and A. Bes-Piá; “Comparison of the Behavior of Two Nanofiltration Membranes for Sweet Whey Demineralization,” *Journal of Dairy Science.*, **90**, 1094-1101 (2007)
- Dec, B. and W. Chojnowski; “Application of Nanofiltration for Demineralization and Deacidification of Twarog Acid Whey,” *Polish Journal of Natural Sciences*, **22**, 320-332 (2007)
- 福渡康夫, 田村吉隆, 溝田輝彦, 富田守, 小此木成夫, 松本耕一, 佐藤幾郎, 遠藤晴雄; “チーズホエーの逆浸透濃縮の解析,” 化学工学論文集, **12**, 179-184 (1986)
- 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; “輸送方程式によるチーズホエー逆浸透濃縮の解析操作条件の影響,” 化学工学論文集, **13**, 273-280 (1987)

- GE Water& Process Technologies; “Dairy Processing Sanitary Nano-filtration DL3840C,”
https://www.google.co.jp/url?url=https://www.gewater.com/kcpguest/salesedge/documents/Fact%2520Sheets_Cust/Americas/English/FSsmDairyDLSeries_EN.pdf&rct=j&frm=1&q=&esrc=s&sa=U&ved=0CB0QFjABahUKEwi5mabIopnIAhUCE5QKHVV_Dlo&usg=AFQjCNHW74-OhCd9ZBxwpGfRZEe4dzyZdA
- Granik, V. T., B. R. Smith, S. C. Lee and M. Ferrari; “Osmotic Pressures for Binary Solutions of Non-electrolytes,” *Biomedical Microdevices*, **4**, 309-321 (2002)
- Grattoni, A., M. Merlo and M. Ferrari; “Osmotic Pressure beyond Concentration Restrictions,” *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 11770-11775 (2007)
- Guu, Y. K. and R. R. Zall; “Nanofiltration concentration effect on the efficacy of lactose crystallization,” *Journal of Food Science*, **57**, 735-739 (1992)
- Hoppe, G. K.; “Reduction of mineral content by “loose” reverse osmosis,” *Annual report of New Zealand Dairy Research Institute*, 25-30 (1991)
- Kelly, P. M., B. S. Horton and H. Burling; “Partial demineralization of whey by nanofiltration,” New application of membrane processes, *International Dairy Federation Special Issue No.9201* edited by Boer, R. de, P. Jelen and Z. Puhán, 130-140 (1992)
- Kimura, S. and S. Sourirajan; “Analysis of Data in Reverse Osmosis with Porous Cellulose Acetate Membranes used,” *AIChE J.*, **13**, 497-503 (1967)
- Kremann, R. and H. Eitel; “Das Ternäre System Zucker-Zitronensäure-Wasser. Ein Beitrag zur Theorie der Speiseeise vom Standpunkt der Phaselehre,” *R Recueil des Travaux Chimiques*, **42**, 539-546 (1923)
- Kuroiwa, T., H. Izuta, H. Nabetani, M. Nakajima, S. Sato, S. Mukataka and S. Ichikawa; “Purification of physiologically active chitosan oligosaccharides by means of nanofiltration membrane,” *Membrane*, **34**, 336-341 (2009)
- Lewis, G. N.; “The Osmotic Pressure of concentrated solutions, and the Laws of the perfect Solution,” *Journal of the American Chemical Society*, **30**, 668-683 (1908)
- Morse, H. N., J. C. W. Frazer and P. B. Dunbar; “The Osmotic Pressure of Cane-Sugar solution in the Vicinity of 50,” *American Chemical Journal*, **38**, 175-226 (1907)
- 鍋谷浩志, 中尾真一; 食品膜技術 - 膜技術利用の手引き -, pp.42-43, 株式会社光琳, 東京 (1999)
- 日本化学会編; 化学便覧 基礎編 第3版 II p.66, 丸善出版, 東京 (1984)
- 日本化学会編; 化学便覧 基礎編 第4版 II p.63, 丸善出版, 東京 (1993)
- 日本膜学会編; 膜分離プロセスの設計法: 問題解決のために p.73, 喜多見書房, 東京 (1985)

- Román, A., J. Wang, J. Csanádi, C.H odúr and G. Vatai; “Partial demineralization and concentration of acid whey by nanofiltration combined with diafiltration,” *Desalination*, **241**, 288-295 (2009)
- 富田守, 福渡康夫, 田村吉隆, 溝田輝彦, 清澤功, 小此木成夫, 荒井珪, 難波靖尚; “牛乳成分の限外濾過分画に関する理論的解析”, 日本畜産学会報, **54**, 777-787 (1983)
- van't Hoff, J. H.; “Die Rolle des osmotischen Drucks in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1**, 481-508 (1887)
- Yunoki, H., K. Nagata, K. Kokubo, A. Ito and A. Watanabe; “Effects of the Mixture Ratio of Amino Acid and Sodium Chloride on the Rejection of Nanofiltration Membranes under Various Operating Conditions,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **35**, 76-82 (2002)

第3章

- 化学工学会編; 改訂六版 化学工学便覧, p.909, 丸善出版, 東京 (1999)
- 川崎睦男; 膜の劣化とファウリング対策, p.51, エヌ・ティー・エス, 東京 (2008)
- 木村尚史, 大矢晴彦, 中尾真一, 仲川勤; 膜学実験シリーズⅢ 人工膜編, p.87, 共立出版, 東京 (1993)
- Nakao, S., T. Nomura and S. Kimura; “Characteristics of Macromolecular Gel Layer Formed on Ultrafiltration Tubular Membrane,” *AIChE J.*, **25**, 615-622 (1979)
- 中尾真一, 木村尚史; “限外濾過法における膜およびゲル層特性の解析,” 生産研究, **34**, 141-148 (1982)
- 日本化学会編; 化学便覧 基礎編 第3版 II, p.66, 丸善出版, 東京 (1984)
- Taniguchi, M., M. Kurihara and S. Kimura; “Behavior of a reverse osmosis plant adopting a brine conversion two-stage process and its computer simulation,” *Journal of Membrane Science*, **183**, 249-257 (2001)
- Taniguchi, M.; “Establishment of analysis method for a seawater desalination plant adopting a brine conversion two-stage RO process,” *Membrane*, **27**, 180-187 (2002)
- 富田守, 福渡康夫, 田村吉隆, 溝田輝彦, 清澤功, 小此木成夫, 荒井珪, 難波靖尚; “牛乳成分の限外濾過分画に関する理論的解析”, 日本畜産学会報, **54**, 777-787 (1983)
- 柚木徹; 食品膜技術, pp.260-271, 株式会社光琳, 東京 (1999)
- Zeman, L. J. and A. L. Zydney; Microfiltration and Ultrafiltration, p.387, Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1996)

第4章

- AOAC International; The Official Methods of Analysis of AOAC International, 19th edn, AOAC International, Gaithersburg, MD, USA (2012)
- Fox, P. F.; Advanced Dairy Chemistry-1: Proteins, pp.624-625. : Elsevier Science Publishers Ltd. London, GBR (1992)
- Hakoda, A., Y. Ii, S. Naito, T. Suzuki and A. Yasui; "Determination of crude protein in macaroni products by the combustion method and comparison with the Kjeldahl method: interlaboratory study," *Food Science and Technology Research*, **17**, 227-232 (2011)
- 平岡康伸, 内田幸生; 食品膜技術 - 膜技術利用の手引き -, pp.84-101, 株式会社光琳, 東京 (1999)
- Ju, Z. Y., N. Hettiarachchy and A. Kilara; "Thermal properties of whey protein aggregates," *Journal of Dairy Science*, **82**, 1882-1889 (1999)
- Levevstein, R., D. Hasson and R. Semiat; "Utilization of the Donnan effect for improving electrolyte separation with nanofiltration membranes," *Journal of Membrane Science*, **116**, 77-92 (1996)
- Luo, J. and Y. Wan; "Effect of highly concentrated salt on retention of organic solutes by nanofiltration polymeric membranes," *Journal of Membrane Science*, **372**, 145-153 (2011)
- Minhalma, M., V. Magueijo, D. P. Queiroz and M. N. De Pinho; "Optimization of "Serpa" cheese whey nanofiltration for effluent minimization and by-products recovery," *Journal of Environmental Management*, **82**, 200-206 (2007)
- 溝田輝彦; ミルク総合事典, pp.372-378, 朝倉書店, 東京 (1992)
- 長澤太郎, 小此木成夫, 富田守, 田村吉隆, 溝田輝彦; "イオン交換膜電気透析法による脱脂乳乳溶液の脱塩法について I. 限界電流密度と被脱塩液の比電気伝導度の関係について," 日本畜産学会報, **44**, 426-431 (1973)
- Rice, G., K. Sandra, A. O'Connor, G. Stevens, N. Lawrence and A. Barber; "Fouling behavior during the nanofiltration of dairy ultrafiltration permeate," *Desalination*, **199**, 239-241 (2006)
- Román, A., J. Wang, J. Csanádi, C. Hodúr and G. Vatai; "Partial demineralization and concentration of acid whey by nanofiltration combined with diafiltration," *Desalination*, **241**, 288-295 (2009)
- 佐藤幾郎, 土井豊彦, 桜井一美; "ナノろ過による脱脂乳の部分脱塩濃縮," 化学工学論文集, **30**, 407-412 (2004)
- Suárez, E., A. Lobo, S. Álvarez, F. A. Riera and R. Álvarez; "Partial demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by nanofiltration at pilot-plant scale," *Desalination*, **198**, 274-281 (2006)

- Suárez, E., A. Lobo, S. Álvarez, F. A. Riera and R. Álvarez; “Demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by means of nanofiltration,” *Desalination*, **241**, 272-280 (2009)
- 田村吉隆; ミルク総合事典, pp.401-404, 朝倉書店, 東京 (1992)
- 富田守, 福渡康夫, 田村吉隆, 溝田輝彦, 堀井純; “イオン交換膜電気透析脱塩によるホエー中の微量金属元素およびその他成分の変化,” 日畜会報, **51**, 723-727 (1980)
- Van der Horst, H. C., J. M. K. Timmer, T. Robbertsen and J. Leenders; “Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry:Model for mass transport,” *Journal of Membrane Science*, **104**, 205-218 (1995)
- Yunoki, H., K. Nagata, K. Kokubo, A. Ito and A. Watanabe; “Effects of the mixture ratio of amino acid and sodium chloride on the rejection of nanofiltration membranes under various operating conditions,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **35**, 76-82 (2002)
- Wada, A., M. Bonoshita, Y. Tanaka and K. Hibi; “A study of a reaction system for organic acid analysis using a pH indicator as post-column reagent,” *Journal of Chromatography A*, **291**, 111-118 (1984)
- Wang, X., R. Zhang, Z. Lv, Y. Wang and T. Jiang; “Determination of glucosamine and lactose in milk-based formulae by high-performance liquid chromatography,” *Journal of Food Composition and Analysis*, **21**, 255-258 (2008)

謝辞

本論文を纏めるに当たり、終始ご懇切なご指導およびご校閲を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科 伊東章教授に深甚の謝意を表します。

本研究を行うに当たり深いご理解と全面的なご援助を与えてくださいました森永乳業株式会社 大野晃名誉会長（前会長）、宮原道夫代表取締役社長、田村吉隆顧問（元栄養科学研究所長）、高瀬光徳顧問（前常務取締役）、稲垣孝二装置開発研究所長、阿部文明素材応用研究所長、武田安弘栄養科学研究所長および実験・分析・解析に多大なる協力を頂きました装置開発研究所 大西正俊主任研究員、素材応用研究所バイオプロセス開発部 関信夫主任研究員および渡井直樹研究員、デイリーマテリアル開発部 牛田吉彦主任研究員および島田昌幸研究員、並びに食品総合研究所、栄養科学研究所、素材応用研究所、分析センターおよび装置開発研究所の関係者のご厚意に感謝いたします。

2016 年 3 月

大川 禎一郎