

「ファインバブル技術の応用展開に向けた学術的検討」

有明高専創造工学科 大河平紀司、内田雅也

中島物産株式会社 中島康宏

Tadashi Okobira, Masaya Uchida (National Institute of Technology, Ariake College)

Yasuhiro Nakashima (Nakashima & Co., Ltd.)

1. はじめに

ファインバブルは、気泡の大きさが μm サイズのマイクロバブルと nm サイズのウルトラファインバブル (UFB) の総称であり、 mm サイズ以上の気泡にはないユニークな特性を示すことが報告されている。例えば、大気中の酸素を効率よく溶解させることで生じる「溶存酸素値の上昇効果」、汚れに付着してそのまま浮上または流体中で破裂することによる「洗浄効果」、などが挙げられる。近年、これらの特性を活かした商品も販売され始め、ファインバブルの産業的な価値は益々向上している。このように、ファインバブル自体が有する特性をそのまま利用した技術は着実に商品化段階へ進んでいるが、一方で他の物質との協奏効果に関する応用・研究報告は少なく、未だ開拓されていない分野と言える。そこで本研究では、生体分子であるラッカーゼとファインバブルの協奏効果の発現ならびに機能発現メカニズムの解明を行い、膜プロセスを主とした水処理技術への応用を目的とした。

ラッカーゼは白色腐朽菌に含まれるリグニン分解酵素であり、自然界ではウルシオール¹の酸化重合に関与している。ラッカーゼは他のリグニン分解酵素と異なり、電子受容体として有害な過酸化水素を必要とせず酸素のみを用いて基質に作用する。そのため環境浄化を目的とし、染色工場の排水中に含まれ水質汚濁の原因となるアゾ染料やアントラキノン染料、ポリカーボネート合成における原料となり内分泌攪乱物質であるビスフェノー

ル A の分解等の研究報告がなされている。現在、これら環境汚染物質の除去はオゾン酸化、活性炭吸着などの物理化学的処理によって行われているが、比較的高い処理コストがかかってしまうため、環境適合性に優れ繰り返し使用が可能なラッカーゼによるバイオレメディエーションが注目されている。これまでに研究により、電子線グラフト重合法によりラッカーゼを多孔性中空糸膜へ固定化することで、繰り返し利用可能であり、ビスフェノール A をはじめとする物質を高速分解できることが明らかとなっている。

そこで本研究では、機能化ラッカーゼ反応液にファインバブル水を適用し、通常の水溶液よりも高い溶存酸素濃度の環境とし、ラッカーゼ酸化反応を促進することで、さらに高効率な環境汚染物質の除去が可能になると考えた。

2. 実験方法

基材となるポリエチレン製の多孔性中空糸膜に、総量 200 kGy の電子線を照射してラジカルを発生させた。グラフト重合法にてグリシジルメタクリレート (GMA) を導入した多孔性中空糸膜を、2-アミノエタノール (AE) にて 80°C で処理し、AE 膜を作製した。AE 膜にリン酸緩衝液 (pH 7) にて 0.2 g/L に調製したラッカーゼ溶液を透過することで、ラッカーゼを膜内に吸着させた。その後、グルタルアルデヒド溶液 (GA) にてラッカーゼ間架橋を施し、未架橋のラッカーゼを NaCl 溶液で溶出し、透過液および溶出液の吸光度を測定した。吸

光度変化の結果から、ラッカーゼ固定量を算出し、固定化ラッカーゼ膜を作製した。続いて、2,2'-アジノビス-3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸 (ABTS) を酢酸緩衝液にて pH 5 に調整した超純水 (UPW)、air-UFB (株式会社ナノクス社製) および O₂-UFB (株式会社ナノクス社製) に溶解し、室温にてラッカーゼ固定膜に透過して酵素活性を評価した。また、透過の際に、空間速度の変化に対する圧力損失の遷移を追跡した。

3. 結果と考察

ファインバブルがラッカーゼ活性に与える影響を評価した例がないため、酸化されると変色する試薬 (ABTS) を用いて吸光度測定によるバッチ評価を行ったところ、溶存酸素値が高い酸素ウルトラファインバブル (O₂-UFB) にて最も高い活性が得られ、反応時間が経過するに連れて差は顕著になった (Fig. 1)。つまり、溶存酸素濃度がラッカーゼ活性に影響したと考えられる。

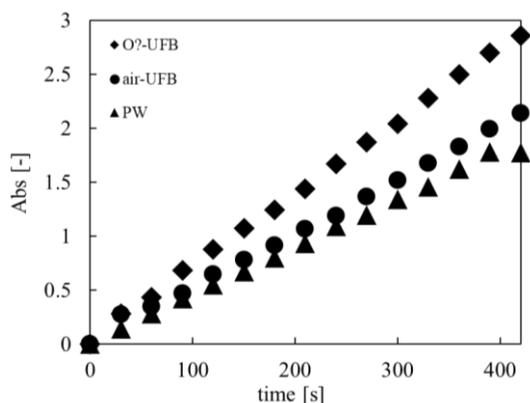


Fig. 1 ファインバブルがラッカーゼ活性に及ぼす効果

Fig. 2 に UPW、air-UFB 及び O₂-UFB の 3 種の溶媒条件下でラッカーゼの固定量を約 80 [g-Lac./kg-membrane] に調整したラッカーゼ固定膜を用いた際の膜活性と空間速度の関係を示す。いずれの系においても、空間速度の上昇に伴い膜活性は向上した。また、どの空間速度領域においても、UPW より air-UFB と O₂-UFB 系の方が高い膜活性を示したが、特に高 SV 領域の方が膜活性の

差は顕著となった。UFB 水中の多量の微小気泡が膜系内でブラウン運動することにより、系内での基質 (ABTS) の拡散と、ラッカーゼを固定したポリマーブラシの自由度の増加が反応性の向上に寄与したと考えられる。

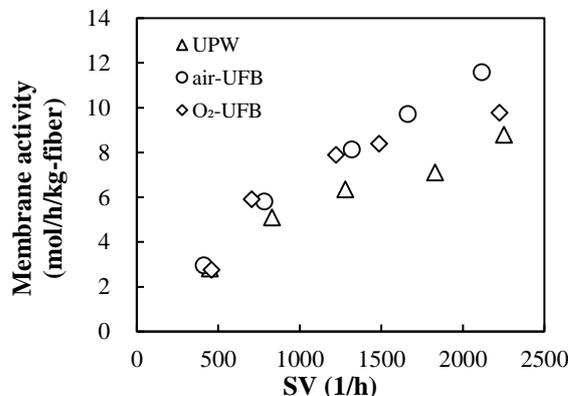


Fig. 2 膜活性と空間速度の関係

本反応系での空間速度の変化が膜の圧力損失に与える影響を Fig. 3 に示す。空間速度全領域において、UPW より UFB 水を溶媒として用いた系の方が著しく低くなった。透過溶液が、膜内から酵素反応を伴い膜外へ排出される際に、膜の細孔付近に高密度で存在する“ラッカーゼが固定化されたポリマーブラシ”に多量のバブル流が衝突することにより、細孔を塞いでいたブラシが分散して低密度化されたため、反応溶液の透過が円滑化されたと推測する。

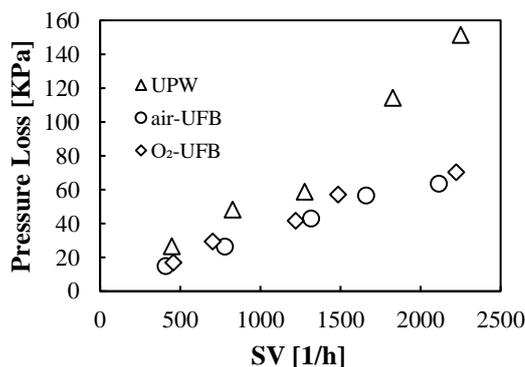


Fig. 2 圧力損失と空間速度の関係

【謝辞】

本研究は、有明広域産業技術振興会平成 31 年度地場産業振興支援研究によりご支援を頂きました。ここに記し深甚なる感謝の意を表します。