

## 膜分離活性汚泥法における膜細孔内 EPS の挙動の検討

東京都市大学 学生会員 ○林 達也  
 東京都市大学 正会員 長岡 裕

### 1. 研究背景及び目的

膜分離活性汚泥法においてファウリングと呼ばれる膜目詰まりが問題となっている。ファウリングは菌体外高分子ポリマー (Extra-cellular-Polymeric Substances : EPS) が、重大な影響力を有するということが示唆されている。<sup>1)</sup> ファウリングの改善策としては、物理洗浄と薬品洗浄が挙げられるが、薬品洗浄は、コストがかかり膜の劣化を早めてしまう。一方物理洗浄では、橋本等<sup>2)</sup>により膜分離活性汚泥法において、経過時間に伴い物理洗浄後のろ過抵抗が改善されにくくなっており、膜細孔内にファウリング物質が侵入していることが示唆されている。

本研究では、膜細孔内へ侵入していると考えられている EPS に着目した。また、EPS の抽出操作には、EPS の回収率や組成変化といった問題が懸念される。よって本研究では、膜細孔内 EPS の挙動を検討するにあたり、活性汚泥のろ過前後の分離膜の構成元素を測定し、その構成元素の割合比較を行くことで、膜細孔内への EPS の侵入の確認、ろ過抵抗の上昇とファウリング物質の関係の確認のため、ろ過抵抗に伴う挙動の変化を、蛍光 X 線分析 (XRF)、EPS の主成分であるタンパク質の官能基の挙動を赤外分光装置 (FT-IR) により検討、解明することを目的とする。

### 2. 吸引ろ過実験方法

#### 2.1 実験方法

膜細孔内への侵入物質の有無を確認するため、ろ過後の膜で成分分析を行った。PTFE 膜をエタノールに1分間浸漬後、純水 250ml のろ過を行い、膜洗浄を行った。その際に膜そのもののろ過抵抗を算出した。

洗浄後の膜を用いて培養汚泥のろ過を行った。一度に 20ml 以上の汚泥のろ過はケーキ層が形成されてしまい、ろ過が不可能であるため、汚泥のろ過は 10ml ろ過するごとにキムワイプで膜表面に形成された汚泥ケーキ層の除去を行い、より多い量の汚泥のろ過を行

った。

汚泥ろ過後、膜表面の堆積物を純水を垂らしながらキムワイプにより全面を一定の力で擦るようにつき取り、純水 25ml のろ過を行った。その際にろ過抵抗の算出を行った。その後、110℃で24時間乾燥させ XRF、FT-IR による分析を行った。図 1-(a)に汚泥ろ過後の膜を図 1-(b)にキムワイプつき取り後の膜を示す。

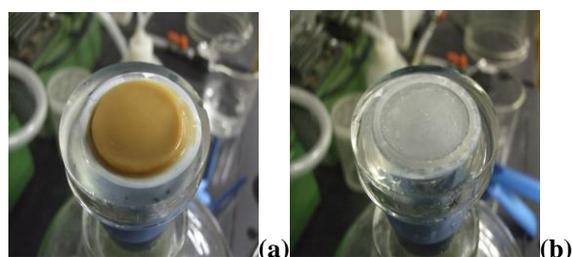


図 1 汚泥ろ過後膜(a)拭き取り前(b)拭き取り後

図 1-(b)に示すように、汚泥のろ過後、膜表面をキムワイプで擦り取り膜表面上には堆積物はない状態であり、得られた結果は膜細孔内における侵入物質を示している。

また膜細孔内における、ファウリングは、有機物が関係していることが示唆されている。<sup>3)</sup>そのため実験で使用する PTFE 膜が分析時 O の検出が容易であるため、O を基準として有機物、無機物の場合分けを行った。人工基質の組成を表 1 に示す。基質成分より膜細孔内に侵入が考えられる、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub> 水位管理槽による、水道水の侵入より、SiO<sub>2</sub>を膜細孔内に侵入した無機物と仮定し、有機物、無機物の算出を行った。

表 1 人工基質組成

基質成分表(gL <sup>-1</sup> )	
CH <sub>3</sub> COONa	30.8
Peptone	8.12
NH <sub>4</sub> Cl	4.32
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.25
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.09
CaCl <sub>2</sub>	0.18
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.368
KCl	0.18
NaCl	0.18

## 2. 2 吸引ろ過実験装置

活性汚泥のろ過には、吸引ろ過装置を利用し定圧で行う。図2に吸引ろ過装置を示す。

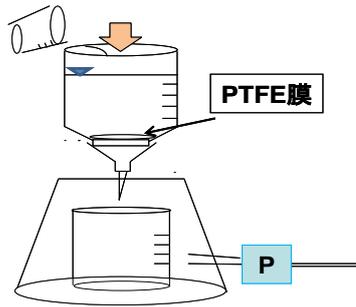


図2 吸引ろ過装置概略図

ろ過膜には、フッ素原子と炭素原子のみ構成されているため、分析が容易であり濁質中の有機物指標である酸素の捕集に適していることから、PTFE膜（ポリテトラフルオロエチレン製膜）を使用した。使用したPTFE膜の孔径は0.5 $\mu$ m、有効ろ過面積は10.2cm<sup>2</sup>である。

## 2. 3 ろ過抵抗

吸引圧力は、ろ過瓶と吸引ポンプの間に設置されている圧力ゲージにより測定を行い、測定した吸引圧力よりろ過抵抗を算出し、ろ過前後のろ過抵抗を比較する。その際のろ過抵抗算出式を式(1)に示す。

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

R:ろ過抵抗(1/m),  $\Delta P$ :圧力(Pa), N:Flux(m/s),  $\mu$ :粘性係数(Pa $\cdot$ s)

式(1)において圧力は、吸引ろ過装置に設置されている圧力ゲージより読み取ったものを用いた。ろ過抵抗を算出するにあたり、膜透過流束(Flux)及び純粋の粘性係数( $\mu$ )の算出を行った。算出式を式(2), (3)に示す。膜透過流量は、純粋 25ml のろ過にかかる時間をストウオッチにより測定したものを用いた。

$$N = \frac{Q}{A} \quad (2)$$

$$\mu = \frac{0.001779}{1 + 0.0337\theta + 0.000221\theta^2} \quad (3)$$

N: Flux(m/s), Q: 透過流量(m<sup>3</sup>/s), A: 膜面積(m<sup>2</sup>),  $\mu$ : 粘性係数(Pa $\cdot$ s),  $\theta$ : 水温( $^{\circ}$ C)

## 3. 分析方法

### 3. 1 蛍光 X 線分析 (X-Ray Fluorescence analysis: XRF)

蛍光 X 線分析 (X-Ray Fluorescence analysis : XRF) は、X 線 (一次 X 線) を試料に照射し、励起した固有 X 線 (蛍光 X 線) を分光測定する分析方法である。特徴としては H, He といった低元素を除くほぼ全元素の分析が可能であること、短期間で正確な非破壊分析を行うことができ、試料が必要最小限ですむことが挙げられる。蛍光 X 線スペクトルは試料の化学的結合状態には無関係である。

また、分析を行う際、蛍光 X 線スペクトルのピークが小さい元素は、ノイズとして検出されないことがある。本分析では、ノイズとして除外されてしまったと思われる元素をスペクトルピークより判断し、補正を行い分析結果に加えた。図 3 にろ過前の PTFE 膜の組成を示す。

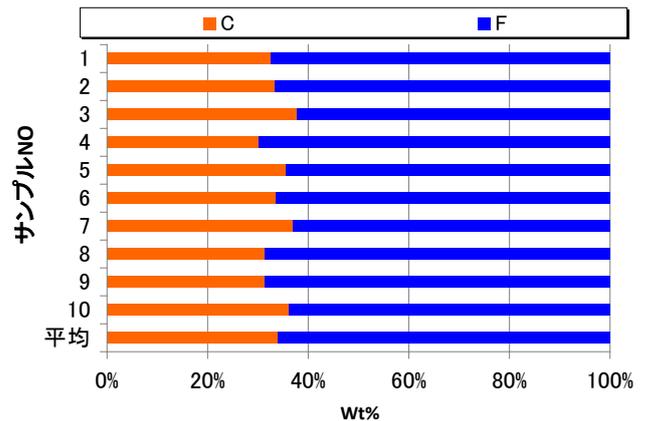


図 3 PTFE 膜組成

図 3 に示すとおり、PTFE 膜固有の構成成分は C, F であることがわかる。また膜の組成にはばらつきが生じてしまうことが確認される。

試料の測定結果は wt% で算出されるため、膜固有成分であり、汚泥中に存在しない F を各成分の、質量の変化の指標として使い、F を基準に式(4)を用いて各成分の算出を行う。

$$F \times \frac{\beta_{wt\%}}{F_{wt\%}} = \beta \quad (4)$$

F: ろ過膜に含まれる F 量 (mg),  $F_{wt\%}$ : ろ過後ろ過膜の F 含有率 (wt%),  $\beta$ : ろ過後各成分量 (mg),  $\beta_{wt\%}$ : ろ過後各成分含有率 (wt%)

### 3. 2 フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)<sup>6)</sup>

FT-IR は、化合物の赤外線吸収スペクトルを測定し、有機化合物の構造を決定する有機物の構造解析法の 1 つである。そして、有機化合物の構造解析法の中では最も迅速に且つ測定が容易であるといったことが特徴として挙げられる。また試料の測定結果におけるスペクトル波形は、横軸が波数 (cm<sup>-1</sup>)、縦軸が透過率 (%) のグラフで表示される。透過率の算出式を式(5)に示す。

$$\frac{\text{sample強度}}{\text{background強度}} \times 100 = \text{透過率(\%)} \quad (5)$$

本研究では上記の式における background 強度とは、堆積物の付着していない膜のスペクトルを測定したものである。また EPS は、大部分がタンパク質や多糖類といった有機物で構成されている。そのため FT-IR では EPS の主成分であるタンパク質の官能基に着目する。

## 4. 分析結果

### 4. 1 吸引ろ過実験 XRF 分析結果

図 4, 5 に本研究における XRF より検出された膜細孔内侵入物質の平均をとったものを示す。

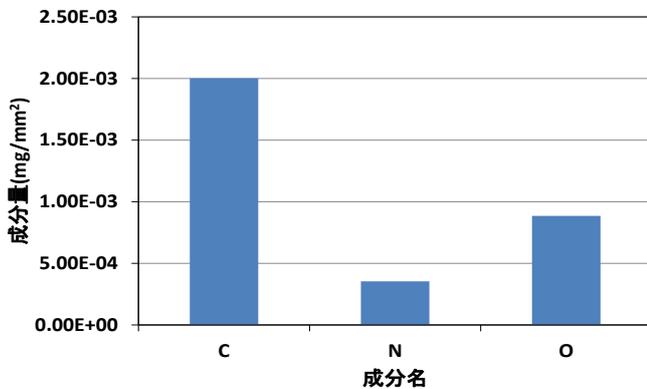


図 4 吸引ろ過実験 XRF 検出成分

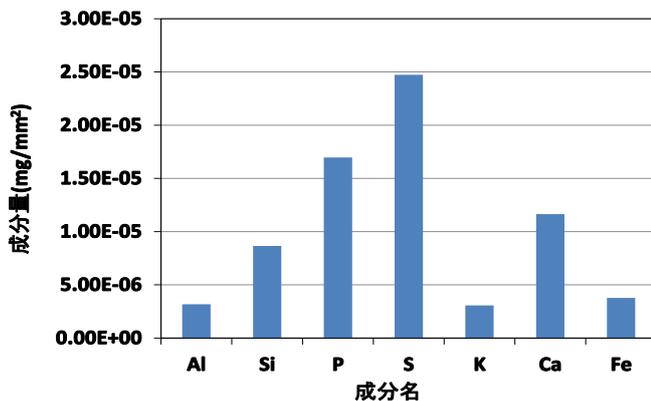


図 5 吸引ろ過実験 XRF 検出成分

図 4, 5 よりブランク膜で確認された構成成分以外の成分が検出された。これより、膜細孔内へファウリング物質が侵入し手いることが示唆され、膜細孔内ファウリング物質は C O N Al Si P S K Ca Fe が含まれていることが示唆された。

ろ過抵抗の上昇とファウリング物質の関係の確認のため、ろ過抵抗に伴う挙動の変化を EPS の主成分であるタンパク質の構成成分でありアミノ酸の構成成分である S、膜面上のケーキ層の構成要素の 1 つである <sup>3</sup>Ca、EPS の主成分である C、実験で使用した PTFE 膜が濁質中の有機物指標である酸素の捕集に容易である事から O とろ過抵抗に伴う挙動を図 6, 7, 8, 9 に示す。また O に関しては検出された O 全体と有機物と無機物を場合分けをおこなったものろ過抵抗に伴う挙動を示す。

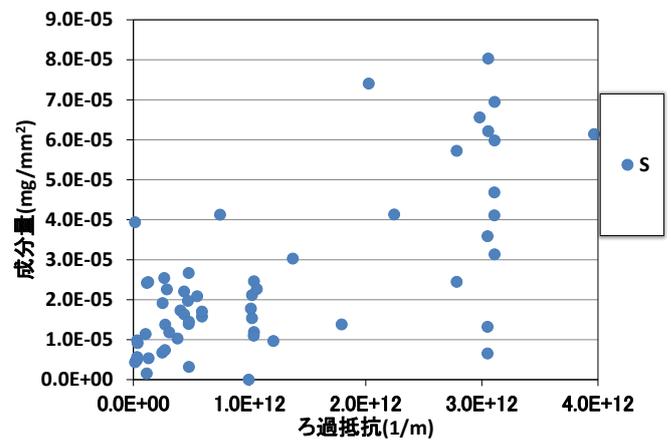


図 6 ろ過抵抗成分量(S)関係式

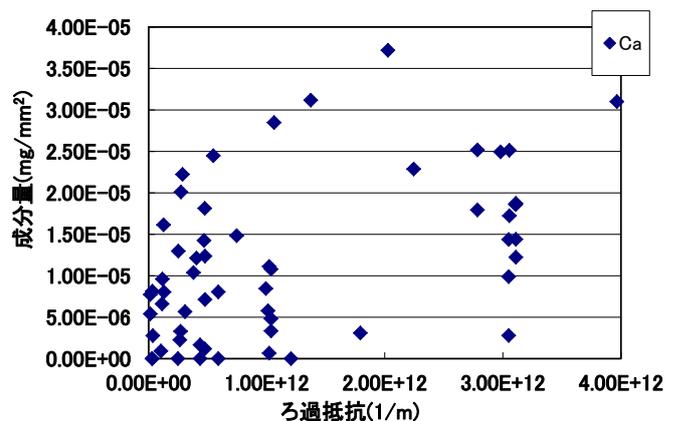


図 7 ろ過抵抗成分量(Ca)関係式

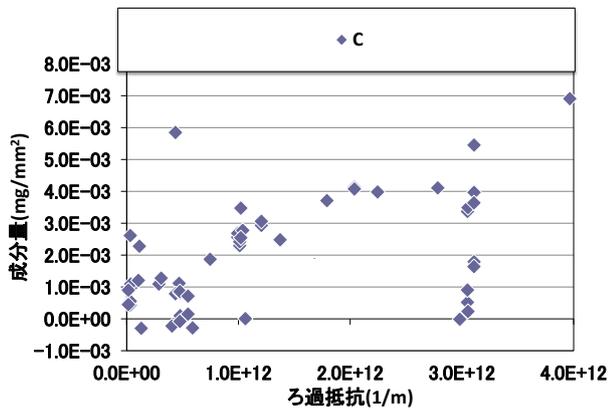


図 8 ろ過抵抗成分量(C)関係式

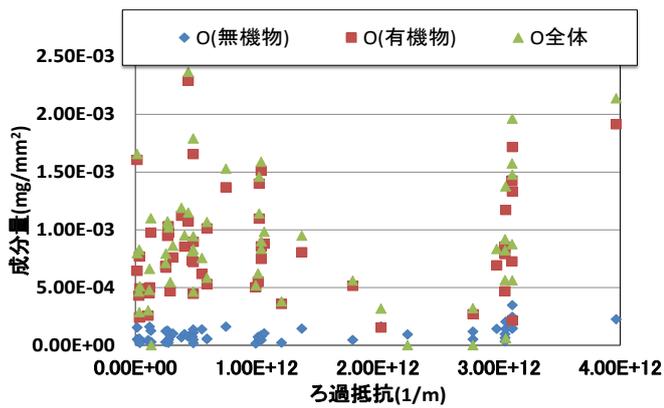


図 9 ろ過抵抗成分量(O)関係式

図 6, 7, 8, より S, Ca, C に関してはばらつきはあるが増加傾向が示唆された. 図 9 より, O に関して, 有機物, 無機物どちらにおいても, 増減の確認をすることはできなかったが, 膜細孔内において, ファウリング要因物質 O は, 有機物が関係していることが示唆された.

4. 2 吸引ろ過実験 FT-IR 分析結果

図 10 に本研究における FT-IR 分析結果の平均を示す.

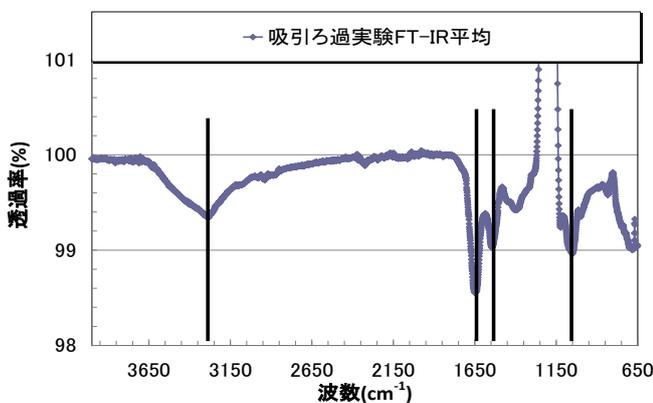


図 10 吸引ろ過実験 FT-IR 分析結果

図 10 よりタンパク質第 II 級アミドに特有の波数 3300cm<sup>-1</sup> 前後及び 1650cm<sup>-1</sup> 前後, 1540cm<sup>-1</sup> 前後, 糖類多糖類に

特有のピークである 1045cm<sup>-1</sup> 前後にピークを確認することができた. これより膜細孔内への EPS の侵入が示唆された.

5. 考察及びまとめ

以下に本研究における吸引ろ過実験より得られた知見を示す.

- (1) 汚泥のろ過により, 膜細孔内への侵入物質は, C O N Al Si P S K Ca Fe が含まれていることが示唆された.
- (2) 汚泥のろ過により, ばらつきはあるが S, Ca, C の増加傾向が示された. S はタンパク質の構成成分であるアミノ酸の構成成分であるため, 膜細孔内においてろ過抵抗の上昇に伴い EPS の増加傾向が示唆された. Ca は膜面上のケーキ層の構成要素の 1 つである<sup>9)</sup>と結論付けられており, 膜細孔内にも影響を与えていることが示唆された. C は EPS の主成分であるため, 膜細孔内においてろ過抵抗の上昇に伴い EPS の増加傾向が示唆された.
- (3) 膜細孔内において, ファウリング要因物質 O は, 有機物が関係していることが示唆された.
- (4) 汚泥のろ過により, 膜細孔内にてタンパク質第 II 級アミド特有のピークを確認することができ, 膜細孔内へ EPS の侵入が示唆された.

-参考文献-

- 1) Simons Malamis \*, Andreas Andreadakis: Fractionation of proteins and carbohydrates of extracellular polymeric substances in a membrane bioreactor system water research 43(2009) 2504-2512)
- 2) 橋本 祥子: 『MBR における膜細孔内 EPS の分析手法の検討』 土木学会全国大会第 65 回年次学術講演会 2010 年
- 3) Ying An, Zhiwei Wang\*, Zhichao Wu, Dianhai Yang, Qi Zhou: Characterization of membrane foulants in an anaerobic non-woven fabric membrane bioreactor for municipal wastewater treatment, p709-715, 2009
- 4) 理学電気工業株式会社: 蛍光 X 線分析の手引 1982 年 P1~8
- 5) 加藤 誠軌: X 線分光分析 1998 年 P391
- 6) 新津 隆志: 有機スペクトル解析 P92~104