

膜分離活性汚泥法における MPC ポリマー加工が膜細孔内への侵入物質の挙動に与える影響

東京都市大学 学生会員 ○平本 和也

東京都市大学 学生会員 河野 貴之

東京都市大学 正会員 長岡 裕

1. はじめに

膜分離活性汚泥法 (Membrane Bioreactor: MBR) は膜により完全な固液分離が可能であることから、生物反応槽内で高濃度に保持し生物処理効率を高めることができ、安定した処理水を得ることができる。しかし、運転の継続に伴い進行する膜目詰まり (ファウリング) により発生する膜の高コスト、膜寿命低下、処理能力低下といったデメリットがある。ファウリングは、反応層中に存在する菌体外高分子ポリマー (Extra-cellular Polymeric Substance : EPS) が主要因であるとされている。

対策としては薬品洗浄があるが、膜の劣化や、薬品のコストが高いなどの問題点がある。そこで現在注目されているのが膜そのものに加工を施すことでファウリングを抑制する方法である。

S.Akhtar ら¹⁾によって MPC ポリマーを膜に加工することで親水性が上がり、ファウリング発生を抑えられることが示唆されている。MPC ポリマーとは一分子中に生体膜の構成成分であるリン脂質極性基と重合性を有するメタクリロイル基とを併せ持つ 2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン (2-methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine) およびこの重合体である。MPC ポリマーの組成式を図 1 に示す。元々は医療に使用するために開発され、タンパク質の吸着を抑制する。²⁾

ファウリング抑制については S.Akhtar らによって示唆されたが、膜細孔内への侵入物質の挙動に与える影響については検討されていない。よって MPC ポリマーの有無による膜細孔内へ侵入する EPS の挙動の比較を行い、MPC ポリマーの有効性を示すことを目的とする。

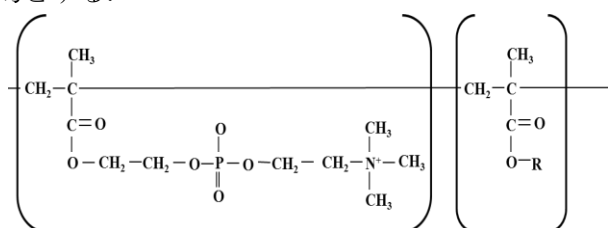


図 1 MPC ポリマーの組成式

2. 実験方法

2.1 吸引ろ過実験

膜は膜孔径 0.3 μ m の PVDF 膜 (ポリフッ化ビニリデン膜) に MPC ポリマーを加工したもの (以下 MPC ポリマー加工膜) と MPC ポリマーを加工をしていないもの (以下未加工膜) を使用し、それぞれ直径 5cm の円形に切り抜いた。

分離膜固有の構成成分とその割合を確認するため、膜固有の構成成分の特定が必要となる。そのため、ブランク膜の定性分析を XRF, FT-IR により行った。ブランク膜とは、純水のみを通水を行い、その後常温の乾燥炉に入れた膜であり、堆積物が何もない状態のものを示す。

膜細孔内への侵入物質の有無を確認するため、ろ過後の膜の構成成分の成分分析を行った。ろ過には吸引ろ過装置を利用し定圧で行った。純水 200ml のろ過を行い、膜洗浄をおこなった。その際ストップウォッチによる測定を行い、膜そのもののろ過抵抗値の算出を行った。

研究室内で稼動している膜分離活性汚泥法リアクターより汚泥を採取し、洗浄後の膜を用いて培養汚泥のろ過を行った。膜分離装置は汚泥反応層 (サイズ 1000mm $\times$ 335mm $\times$ 232mm) に膜を浸漬させるタイプで、人工基質は酢酸を炭素源、塩化アンモニウムを窒素源とした。表 1 に人工基質組成を示す。

表 1 人工基質組成

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

キーワード 膜分離活性汚泥法 MPC ポリマー 膜細孔内侵入物質の挙動

連絡先〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1 東京都市大学 TEL 03-5707-0104 E-mail : g0918077@tcu.ac.jp

汚泥のろ過は 10ml ろ過するごとに毎回終了時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、除去を行い、より多い量の汚泥のろ過を行った。その際に得られる透過水を採取して、TOC 計による比較を行った。

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ふき取り、純水 25ml のろ過を行った。その際にろ過抵抗の算出を行い、ろ過抵抗の上昇の検討を行った。図 2-1 にふき取り前を図 2-2 にふき取り後の写真を示す。

その後常温の乾燥炉で 24 時間乾燥させ、XRF、FT-IR による分析を行った。



図 2-1 ふき取り前



図 2-2 ふき取り後

2.2 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), ΔP : 圧力(Pa), N : Flux(m/s),
 μ : 粘性係数(Pa · 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(μ)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ワッチにより測定したのものを用いた。

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

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

N : Flux(m/s), Q : 透過流量(m³/s), A : 膜面積(m²),
 μ : 粘性係数(Pa · s), θ : 水温(°C)

2.3 分析方法

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

蛍光 X 線分析は、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 といった軽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。

XRF の分析結果は蛍光 X 線のスペクトルピークで検出され、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。よって、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る。

PVDF 膜固有の構成成分は C, F, H であるが、H は XRF だと検出されないため、C, F が成分に含まれていると仮定する。資料の測定結果は wt%で算出されるため、膜固有成分であり、かつ汚泥中に存在しない F(フッ素)を各成分の、質量の変化の指標とし、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%), β : ろ過後各成分量 (mg), $\beta_{wt\%}$: ろ過後各成分含有率 (wt%)

(2) フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR)

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⁻¹)、縦軸が透過率 (%) のグラフで表示される。透過率は式(5)によって算出した。

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

background 強度とは、本研究において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ため、EPS の主成分であるタンパク質、多糖類の官能基に着目する。

3. 分析結果及び考察

3.1 XRF および TOC 検出結果

図 3 に未加工膜と MPC ポリマー加工膜の P の膜細孔内侵入物質成分量の比較を、図 4 に未加工膜と MPC ポリマー加工膜の O の膜細孔内侵入物質成分量の比較を、図 5 に未加工膜と MPC ポリマー加工膜の C の膜細孔内侵入物質成分量の比較を示す。MPC ポリマーは P, O を含んでいることから成分量を求める際に膜自体の P, O の成分量を引いて膜細孔内侵入物質の成分量を求めた。また、ファウリング要因となる有機酸素の算出を行うため基質成分より KH_2PO_4 , MgSO_4 , 水位管理槽による水道水の侵入より SiO_2 を膜細孔内に侵入した無機物と仮定し分析値から差し引いた。これらの図より、MPC ポリマー加工膜のほうが未加工膜より P, O, C の成分量が少ないことが確認できる。これは MPC ポリマーがタンパク質の吸着をおさえるためだと考えられる。

図 6 に未加工膜と MPC ポリマー加工膜の透過水中の TOC を示す。未加工膜の透過水の TOC と比べると、MPC ポリマー加工膜の透過水の方が値が 2 割ほど大きくなっているものの、処理水質が極端に悪化するほどでないことが示されている。以上より、MPC ポリマー加工が、膜細孔内に侵入する有機物質が膜細孔内に蓄積されることを防ぐ効果があることが示唆された。

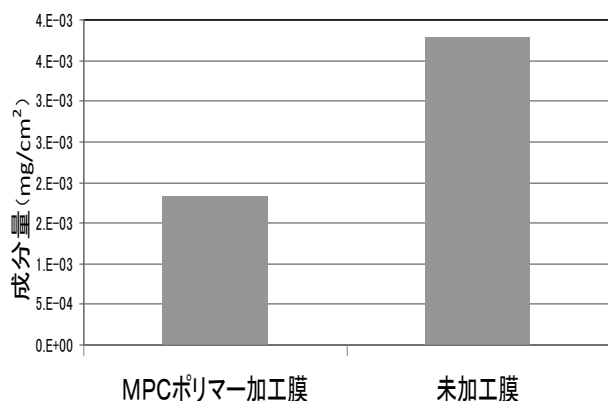


図 3 未加工膜と MPC ポリマー加工膜の P の膜細孔内侵入物質成分量の比較

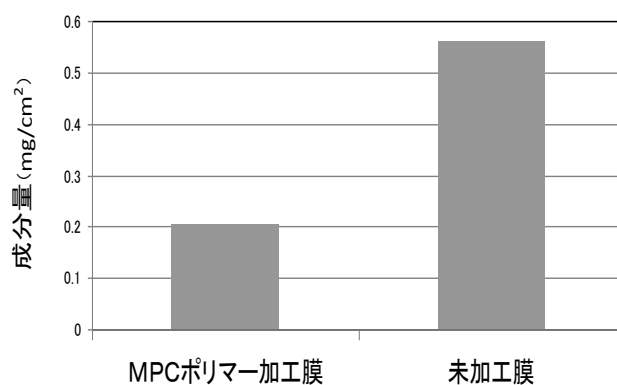


図 4 未加工膜と MPC ポリマー加工膜の O の膜細孔内侵入物質成分量の比較

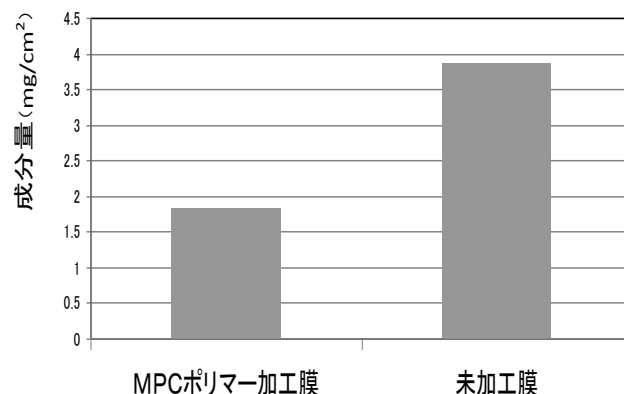


図 5 未加工膜と MPC ポリマー加工膜の C の膜細孔内侵入物質成分量の比較

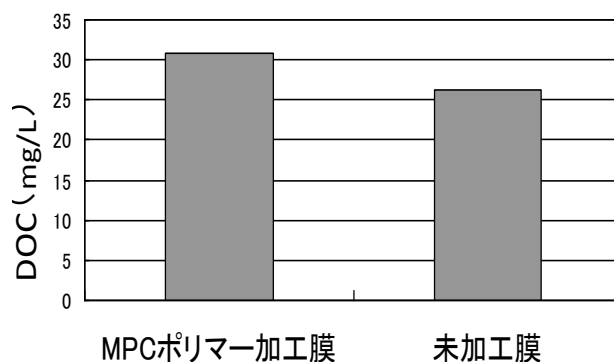


図 6 未加工膜と MPC ポリマー加工膜の透過水中の TOC の関係

3.2 透過抵抗値と各成分量の関係

図 7 に透過抵抗値と MPC ポリマー加工膜, 未加工膜の P の膜細孔内侵入物質成分量の関係を、図 8 に透過抵抗値と MPC ポリマー加工膜, 未加工膜の O の膜細孔内侵入物質成分量の関係を、図 9 に透過抵抗値と MPC ポリマー加工膜, 未加工膜の C の膜細孔内侵入物成分量の関係を示す。これらの図より MPC ポリマー加工膜, 未加工膜共に透過抵抗値が上昇するにつれ P, O, C の成分量が増加した。また、MPC ポリ

マー加工膜に比べて未加工膜のほうがろ過抵抗値が高いことが確認できた。よって MPC ポリマーを加工することでファウリングを抑制できることが化学的成分からも示唆された。

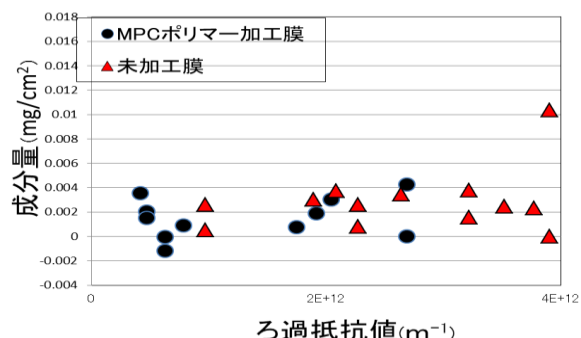


図 7 ろ過抵抗値と MPC ポリマー加工膜, 未加工膜の P の膜細孔内侵入物質成分量の関係

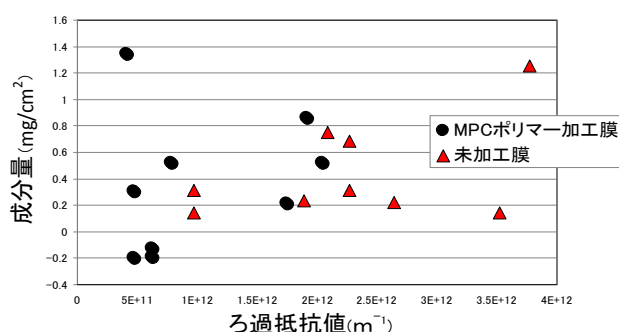


図 8 ろ過抵抗値と MPC ポリマー加工膜, 未加工膜の O の膜細孔内侵入物質成分量の関係

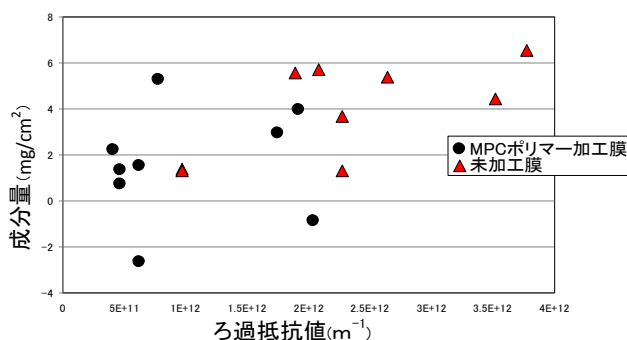


図 9 ろ過抵抗値と MPC ポリマー加工膜, 未加工膜の C の膜細孔内侵入物質成分量の関係

3.3 FT-IR 検出結果

図 10 に MPC ポリマー加工膜と未加工膜の膜細孔内有機物質の結合の比較を示す。未加工膜と MPC ポリマー加工膜の両方からタンパク質第Ⅱ級アミド特有の 1650 cm^{-1} 付近に 2 つのピーク, 多糖類特有の 3300 cm^{-1} に幅広いピークと 1045 cm^{-1} 付近のピークを確認することができた。これらのピークは活性汚泥中に存在する EPS に含まれているものである。よって未加工膜, MPC ポリマー加工膜の膜細孔内に EPS の侵入を確認することができた。

未加工膜は MPC ポリマー加工膜と比べ, 1650 cm^{-1} 付近のピークでは透過率が高いことが確認できた。よって MPC ポリマーを加工することで活性汚泥を通水させた際, 膜細孔内にタンパク質第Ⅱ級アミドの吸着を抑制できることが示唆された。これは MPC ポリマーがタンパク質の吸着をおさえることから, 有機物が膜細孔内に侵入してもそのまま吸着せず, 透過水中に含まれ流れてしまうためではないかと考えられる。

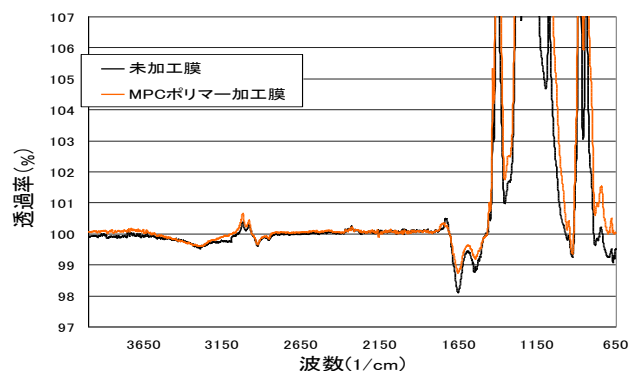


図 10 MPC ポリマー加工膜と未加工膜の膜細孔内有機物質の結合の比較

4. まとめ

MPC ポリマー加工有無による活性汚泥ろ過後の膜内部を XRF, FT-IR, TOC 計で分析したところ, 以下のことが確認できた。

- 1) XRF による成分分析と, TOC 分析結果から MPC ポリマーを PVDF 膜に加工することで膜細孔内に侵入する有機物質が膜細孔内に蓄積されることを防ぐ効果があることが示唆された。
- 2) P, O, C の膜細孔内侵入物質質量とろ過抵抗値の関係から, MPC ポリマーを加工することで膜細孔内に蓄積する有機物質を抑えられることからファウリング抑制の効果があることが確認できた。
- 3) FT-IR 分析結果から MPC ポリマーを加工することで, 膜細孔内にタンパク質第Ⅱ級アミドの滞留を抑えられることが示唆された。

参考文献

- 1) S. Aktar, C. Hawes, L. Dudley, I. Reed, P. Stratford Coatings reduce the fouling of microfiltration membranes : journal of MEMBRANE SCIENCE P209～218
- 2) 森本 展行, 佐藤 育恵, 渡辺 昭彦, 中村 宣男, 岩崎 泰彦, 石原 一彦 リン脂質ポリマーを修飾したステンレス鋼表面安全性と血液適合性: 高分子論文集 (2002) P432～437