

(32) 低濃度アンモニア性窒素の酸化を行う硝化細菌が膜ろ過抵抗の増加に及ぼす影響

Membrane filtration resistance caused by nitrifiers oxidizing low concentrations of ammonia

○木村 克輝*、渡辺 義公*

Katsuki KIMURA and Yoshimasa WATANABE

ABSTRACT; The authors have proposed a novel membrane process for drinking water treatment in which nitrifiers are fixed on the membrane surface. With this proposed membrane process, strict solid-liquid separation by membrane filtration and oxidation of ammonia can be performed simultaneously. Fixed nitrifiers are supposed to cause membrane filtration resistance to some extent. The magnitude of the filtration resistance caused by the fixed nitrifiers for oxidizing low concentrations of ammonia was evaluated in this study. Experimental results showed that the fixation of the nitrifiers on the membrane surface had a little influence on the increase of the filtration resistance. Most of the resistance was caused by trace inorganic and organic substances contained in the feed water (tap water). The filtration resistance was divided into the cake resistance and the irreversible fouling resistance. The nitrifiers for the oxidation of low concentrations of ammonia seemed to increase the cake resistance a little and hardly cause the irreversible fouling.

Keywords; drinking water treatment, membrane, nitrifiers, filtration resistance

1.はじめに

水道水の安全性、おいしさに対する要望は高まる一方である。今後の浄水処理では、アンモニア性窒素 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) への対応が非常に重要となる。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ は塩素要求量を増加させるため、トリハロメタンに代表される消毒副生成物の生成を促進する可能性がある。また、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ と塩素が反応して生成するクロラミンが水道水のカルキ臭の原因物質であるという報告もなされている¹⁾。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ は通常の急速砂ろ過システムでは十分に除去されないため、現在は不連続点塩素処理や、生物処理によって対応している。不連続点塩素処理には、上述したトリハロメタンやカルキ臭の問題があるため、今後の浄水処理における $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 処理プロセスとしては、生物処理が主流を占めるものと思われる。

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の問題に加えて、クリプトスポリジウム等、塩素消毒に耐性を有する病原微生物の水道原水への混入が問題となってきている。通常の砂ろ過によって、クリプトスポリジウムを十分に制御することは困難であると考えられている²⁾が、膜処理によって処理水中のクリプトスポリジウムを検出限界以下にすることが可能であったことが報告されている³⁾。

このような背景から、筆者らは回転平膜の表面に硝化細菌を固定しながら膜ろ過を行うことで、単一反応槽内でアンモニア性窒素 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) の酸化と、膜分離を同時に達成する水処理プロセス (図-1) を提案している。本処理プロセスは、一種の生物膜処理プロセスとして考えることができる。

生物膜処理プロセスは、硝化細菌のような増殖速度の遅い細菌を滞留時間に関係なく高濃度に保持できること、原水水質の変動に強いことなどの利点がある反面、浄水処理で対象とするような低濃度 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の処理にあたっては、生物膜への $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 移動速度が律速してしまい、十分な処理効率を得ることは困難であることが予想される。しかしながら、筆者らが提案するプロセスにおいては、膜ろ過に伴う移流等による物質移動の促進、生物膜

*) 北海道大学大学院工学研究科都市環境工学専攻

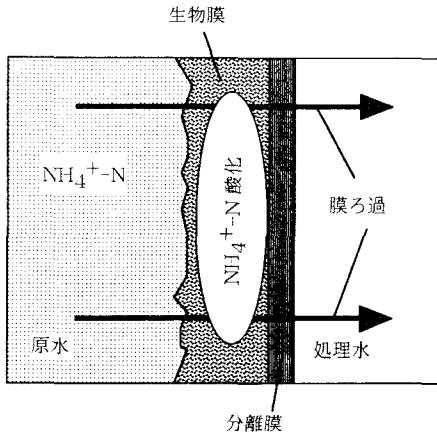


図-1 表面に硝化細菌を固定した膜処理プロセス

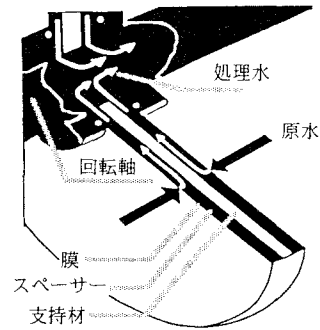


図-2 回転平膜構造図

底部から処理水を得ていることの効果によって、低濃度 NH_4^+-N の酸化が非常に効率的に行われることを既報⁴⁾で示した。

筆者らが提案する膜処理プロセスにおいては、故意に硝化細菌を膜面に固定するため、 NH_4^+-N 酸化を膜ろ過と同時にできるメリットがある反面、硝化細菌に起因する膜ろ過抵抗の増加が懸念される。水道水に NH_4^+-N を混合した水をろ過原水として行った連続ろ過実験結果より、運転開始時に膜面に固定する硝化細菌を適切に選定することで、以後の連続運転における膜ろ過抵抗の増加を制御できることを既報⁵⁾で明らかにしたが、連続運転において増加した膜ろ過抵抗の内、硝化細菌に起因した部分の大小に関する評価は行っていなかった。連続運転において増加するろ過抵抗中、硝化細菌に起因する部分は少なく、ろ過原水中に含まれる成分によって形成されるろ過抵抗が大部分を占めるのであれば、筆者らの提案する膜ろ過方法は有利であるといえる。逆に、連続運転の過程で発生するろ過抵抗の大部分が膜面に固定した硝化細菌に起因するものであるならば、 NH_4^+-N 酸化によるメリットと、硝化細菌による膜ろ過抵抗の増加によるデメリットの間のバランスが、筆者らが提案する膜ろ過方法の使用にあたっては考慮されねばならない。

本報では、筆者らが提案する膜処理プロセスにおいて、膜面に固定した硝化細菌に起因して発生するろ過抵抗の大きさ、低濃度 NH_4^+-N の酸化を行う硝化細菌による膜ろ過抵抗の発現形態について検討した結果を述べる。

2. 実験方法

実験には回転平膜モジュールを用いた。図-2に構造を示す。円板形の支持材の両面に膜を貼り合わせ膜ディスクとし、中央部を軸に固定している。吸引により膜面で分離された水はディスク内を通り軸内に集水される。このモジュールは二軸で一つのモジュールを構成しており、膜ディスクと膜ディスクの間に、他軸の膜ディスクをかみ合わせた構造となっている。実験に用いた回転平膜モジュールは、直径210mmの膜ディスクを6枚装着し（総膜面積 0.3m^2 ）、容積10Lの膜分離槽内に収納したベンチスケールサイズのものである。使用した膜はポリスホン製、分画分子量75万のUF膜である。膜回転数、膜透過水フラックスは任意の値に設定が可能であるが、本論文で示すデータは、全て膜回転数50rpm、膜透過水フラックス $0.8\text{m}^3/\text{d}$ に設定して実験を行った結果得られたものである。膜分離槽内における水理学的滞留時間は60分となった。1000時間前後の連続実験を3回行った。各実験終了後、次亜塩素酸ナトリウムを用いた薬品洗浄を行い、膜透過性能をほぼ完全に回復させた後に次の実験を開始することとした。

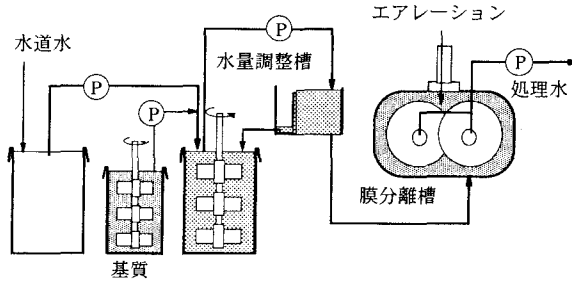


図-3 実験フロー

図-3に実験フローを示す。ろ過原水としては、水道水に塩化アンモニウム、無機炭素を中心とする基質を混合したものを用いた。ろ過原水中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度は、浄水処理への適用を念頭に置いて、0.1-1.0mg/lの範囲内になるようにした。また、水道水中に含まれる有機・無機成分を除去した水をろ過原水として連続実験を行うために、水道水を膜処理した後に無機基質を混合した水を用いた連続実験も試みた（詳細は後述）。水温・pHの調整は行っておらず、膜分離槽内における水温は11.9~27.0℃の範囲で、pHは7.2~7.6の範囲で変動した。膜分離槽内では、コンプレッサーを用いたエアレーションを行っていたため、膜分離槽内のDO濃度は常に飽和濃度に近いものとなった。

水量調整槽を設け、ろ過水量と全く等量の原水が膜分離槽内に流入するようにした。すなわち、膜分離槽内からのオーバーフローが一切発生しない、全量ろ過方式を本実験では採用した。

連続実験に先立ち、膜分離槽内に硝化細菌を投入した。全量ろ過を行ったため、微生物が膜分離槽から流出することはなく、ろ過開始後数時間で膜表面に付着した。膜ろ過抵抗の上昇をできるだけ抑制するためには純粋培養の硝化細菌を用いるのが望ましいが、本実験条件に馴致させた微生物群を用いることで、純粋培養細菌を用いた場合と同等のろ過抵抗抑制効果があることを既報で示した⁵⁾。本論文では、純粋培養硝化細菌と、馴致微生物群の両方を初期植種微生物として用いた実験結果について述べる。純粋培養細菌としては、*Nitrosomonas europaea* (IFO 14298)、*Nitrobactor winogradskyi* (IFO 14297)を用いた。馴致微生物群の調達方法に関しては、既報⁵⁾を参照されたい。

各連続実験終了後、段階的に洗浄を行い、洗浄前後の膜間差圧から付着ケーキに起因する抵抗 (R_c) と膜表面あるいは膜細孔内に不可逆的に結合した成分による抵抗 (R_{ir}) を評価した。まず、膜モジュールを分解して膜ディスクを一枚ずつ取り出し、水道水流水中においてスポンジを用いて軽く膜表面をこすることにより、膜面に付着したケーキをはがし取った。6枚の膜ディスク全てについてこのような洗浄を行った後、再び膜ディスクを膜分離槽内に組み込んで膜ろ過運転を行うと、付着ケーキが除去された分だけ洗浄前に比べて膜間差圧の値が小さくなる。ここで減少した圧力から R_c を求めた。さらに、付着ケーキ除去後に残存するろ過抵抗から新膜時のろ過抵抗を減ずることで R_{ir} を求めた。各抵抗値の算出には次式を用いた。

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_c + R_{ir} + R_m)}$$

ここで、 J : 膜透過水フラックス ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$)、 ΔP : 膜間差圧 (Pa)、 μ : 水の動粘性係数 ($\text{kg}/\text{m}/\text{s}$)、 R_c : 付着ケーキ抵抗 (m^{-1})、 R_{ir} : 不可逆的抵抗 (m^{-1})、 R_m : 膜自体の抵抗 (m^{-1}) である。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の測定にはインドフェノール青法を用いた。また、本研究では膜面に付着したケーキを回収し、ケーキ中のTS (Total Solid)、VS (Volatile Solid)、タンパク質、糖の測定を行った。TSは110℃における乾燥重量、VSは600℃における乾燥重量を測定し求めた。タンパク質はLoery法、糖はフェノール硫酸法により測定した。また、VS測定後の試料を蛍光X線分析 (HORIBA MESA-500) することでケーキ中の無機元素組成を求めた。

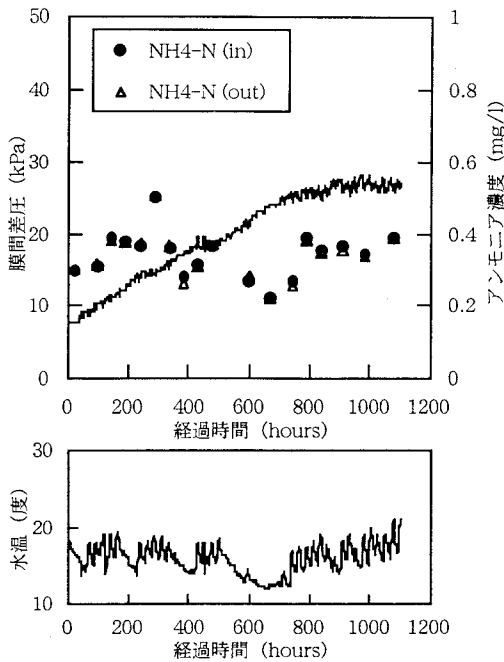


図-4 Run1における膜間差圧・アンモニア濃度・水温経時変化

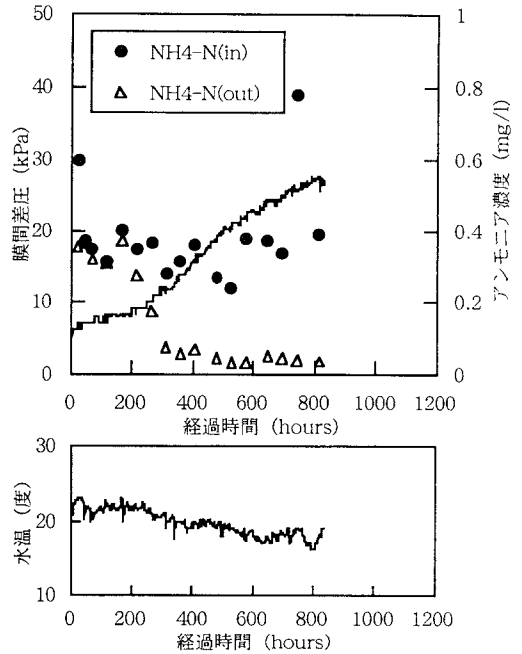


図-5 Run2における膜間差圧・アンモニア濃度・水温経時変化

3.実験結果と考察

3.1 純粋培養細菌を用いた実験

Run1では、植種微生物として純粋培養の硝化細菌を用いた。Run1の開始に先立ち、膜分離槽内の菌体量が 10^5 cells/mlのオーダーになるように植種した。図-4にRun1における膜間差圧と $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度、水温の経時変化を示す。本報で示す膜間差圧の値は 20°C 換算値である。定流量運転を行ったため、運転の継続に伴って膜間差圧は上昇していった。Run1の全期間を通じて、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の酸化は観察されなかった。この原因として、連続運転時の水温がやや低かったことと同時に水温変動が大きかったことから、周囲の環境に敏感であると考えられる純粋培養細菌の活性が低くなったためではないかと推測した。Run1では $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の酸化が起こっていなかったのにも関わらず、膜間差圧は上昇していった。Run1では $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の酸化が起こっていなかったことから、硝化細菌の増殖や代謝産物の放出は極めて少なかったはずである。また、Run1開始時に膜分離槽内に投入した純粋培養細菌量は極めて僅かであったことから（投入直後における膜分離槽内SS濃度はほぼゼロ）、Run1における膜間差圧の上昇は硝化細菌に起因するものではなく、実験に用いたろ過原水（水道水）中に含まれる有機・無機成分によって引き起こされたものであるといえる。

Run1と同様に純粋培養の硝化細菌を植種源として連続実験を行ったのがRun2⁵⁾である。植種した菌体量はRun1と同様であったが、Run2では $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の酸化が観察された。図-5にRun2における膜間差圧と $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度、水温の経時変化を示す。Run2の期間中、一切の膜洗浄操作は行わなかったが、Run2終了時においても膜間差圧の値は27kPaにとどまった。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 酸化の立ち上がりには300時間ほど必要としたが、以後は安定した $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の酸化が観察された。

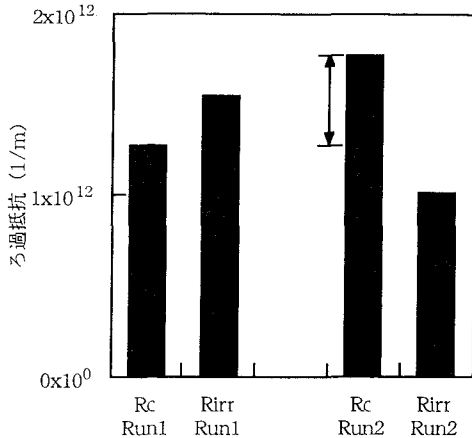


図-6 Run1、2における膜ろ過抵抗の分布

表-1 付着ケーキ成分分析結果

	Run1	Run2
VS	0.745	1.025
TS-VS	1.545	2.145
タンパク質	0.06	
糖	0.03	

※単位は全て g/m²

図-4と図-5を比較することにより、Run2における膜間差圧の上昇は、Run1におけるそれとほぼ同等であったことがわかる。このことは、本実験で扱ったような低濃度NH₄⁺-Nの酸化において、硝化細菌が引き起こしている膜ろ過抵抗の増加は大きなものではなかったことを示唆している。

Runs1、2における膜ろ過抵抗の分布を図-6に示す。前述したように、Run1において生じたる過抵抗は水道水に含まれる成分に起因するものであるが、Run1においても付着ケーキ抵抗がろ過抵抗の半分近くを占めていた。これは、水道水中に含まれていた膜細孔径以上の粒径を持つ有機・無機コロイド成分が膜面に蓄積した結果生じたものである。付着ケーキ成分の分析を行った結果を表-1に示す。Runs1、2とも付着ケーキ中には有機成分(VS)よりも無機成分(TS-VS)の方が多く含まれていたことが分かる。また、Runs1、2で膜面に付着したケーキ中における無機元素組成は非常に類似したものであり、鉄・アルミニウム・ケイ素が全体の約85%を占めていた。特に鉄の占める割合は高く(約70%)、アルミニウム・ケイ素はそれぞれ7-8%を占めていた。これらの元素は他の金属元素に比べて水道水中に多く含まれており、膜ろ過継続に伴って膜表面に蓄積する。Run1終了時には有機成分中の成分内訳を調べるために、タンパク質・糖の分析を行った。Run1ではNH₄⁺-Nの酸化が観察されなかったことに対応して、Run1で形成されたケーキ中からはタンパク質・糖はほとんど検出されなかった。Run1で形成したケーキ中に存在していた有機物の起源は水道水中に含まれていたフミン質であったと考えられる。これらのことから、鉄をはじめとする無機成分、ほとんどがフミン質と考えられる有機成分のどちらがケーキ抵抗の増加に大きな役割を果たしているのかは明白ではないものの、原水中に含まれるこれらの無機・有機成分が膜面に蓄積することにより、硝化細菌の活動に関わらず、付着ケーキ抵抗は増加していたことがわかる。

Run2では付着ケーキに起因する抵抗が卓越していた。また、Run1とRun2におけるケーキ抵抗の値を比較すると、Run2の方が運転期間が短かったのにも関わらず大きな値をとった。Run2ではNH₄⁺-Nの酸化が観察されたことから、このケーキ抵抗の差異(図-6中矢印)は硝化細菌に起因するものであったと考えられる。

Run1におけるケーキ抵抗と不可逆的抵抗の値を比較すると、後者がやや大きなものとなっていた。既報において、本プロセスにおける不可逆的抵抗はフミン質あるいは糖類と考えられる有機成分によって引き起こされると推定した⁵⁾。Run1における不可逆的抵抗は、Run1ではNH₄⁺-Nの酸化が起きなかったことから、水道水に含まれるフミン質が原因であったと考えられる。Run2においては、水道水に含まれるフミン質に加えて、硝化細菌の放出する細胞外代謝産物も不可逆的抵抗の原因物質となっていた可能性がある。ここで、Run2における不可逆的抵抗が主に硝化細菌の放出する代謝産物によって引き起こされていたと仮定したとき、Run1における不可逆的抵抗の値は大きすぎると言える。NH₄⁺-Nの酸化が起らなかったRun1では、代謝産物による増加分

がないため、不可逆的抵抗の値はかなり小さなものとなるはずである。図-6に示したデータはこの仮定を支持しないものとなっている。逆に、Run2における不可逆的抵抗は、主に水道水に含まれるフミン質によって生じていたと考えると、Run1における不可逆的抵抗の大きさは、運転継続時間の長さに見合ったものとして理解できる。これらのことから、本プロセスにおける不可逆的抵抗は、硝化細菌の代謝産物によるものではなく、主にろ過原水（本実験の場合は水道水）に含まれるフミン質によって引き起こされていたと推定した。

3.2 前処理を施したろ過原水を用いて行った実験

前節において、回転平膜表面に低濃度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の酸化のための硝化細菌を固定しながら膜ろ過を行っても、硝化細菌を固定しない場合と比較して膜ろ過抵抗の増加にはほとんど変わりがなかったことを実験的に示した。また、膜面に固定した硝化細菌は、付着ケーキ抵抗を若干増加させるものの、不可逆的抵抗の増加には深く関与していないと推定した。

このことについてより直接的な情報を得るために、膜ろ過による前処理を施した水道水と $\text{NH}_4^+\text{-N}$ を混合した水をろ過原水として連続実験（Run3）を行うこととした。硝化細菌を付着させるために用いた膜（すなわちRuns1,2,3で使用した膜）と同一型式の膜を用いて前処理を行った。このような前処理を施すことで、膜ろ過によって除去される成分は除去された水を用いて連続実験を行うことができる。したがってRun3においては、水道水由来の膜ろ過抵抗の増加はほとんどなくなるはずであり、膜ろ過抵抗の増加は膜面に固定した硝化細菌に起因するものとなる。本実験条件に馴致した微生物群を膜分離槽内におけるSS濃度換算で6mg/l投入後、Run3を開始した。硝化細菌が引き起こす膜ろ過抵抗を最大限に見積もる目的で、Runs1,2よりもやや高めの入流 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度（約1.0mg/l）に保って運転を継続することとした。

図-7に膜間差圧・ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度、水温の経時変化を示す。馴致微生物を植種したのにも関わらず、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の酸化が観察され始めるまでには約500時間を必要とした。これは、Run3開始直前に行った次亜塩素酸ナトリウムを用いた配管内の洗浄後においても、薬品が配管内に残留し、膜分離槽内に流入することで微生物にダメージを与えたためではないかと考えている。前処理によって、水道水中の膜ろ過抵抗増加を引き起こす成分がほとんど除去されたことから、差圧の上昇は極めて緩やかなものとなり、実験終了時に必要な膜間差圧は10kPa未満にとどまった。

図-8にRun3における膜ろ過抵抗の分布を示す。Run1とRun2のケーキ抵抗の値に差があったことから、膜面に付着させた硝化細菌は膜ろ過にあたってケーキ抵抗となっているものと考えていたが、図-8に示したように、Run3で発生したケーキ抵抗は非常に小さなものであった。Run3において膜面に蓄積したケーキの成分分析を行った結果を表-2に示す。Runs1,2と比較すると、付着ケーキの量は有機成分（VS）、無機成分（TS-VS）ともに非常に僅かなものであった。これは、前処理によって水道水中に含まれる膜細孔径以上の寸法を持つ鉄・フミン質等が除去されたためである。ケーキ中に含まれる無機成分の割合は

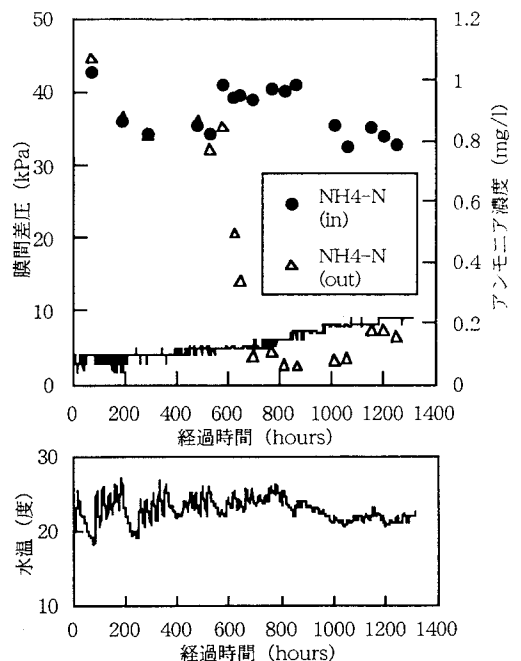


図-7 Run3における膜間差圧・アンモニア濃度・水温経時変化

Runs1,2と比べると大きく減少した。微生物量（タンパク質量）も非常にわずかであったが、低濃度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の酸化にはこの程度の量の微生物が存在していればよく、またこの程度の量の微生物を膜表面に固定しても、わずかなケーキ抵抗の増加しか引き起こさないことが明らかとなった。Run2において推定した硝化細菌起因のケーキ抵抗の大きさ（図-6中矢印）は、Run3において測定されたケーキ抵抗に比べてかなり大きい。このことから、硝化細菌が鉄やフミン質等のケーキ構成物質と共存した場合に、硝化細菌単独で存在する場合に比べて大きなケーキ抵抗を発生することが示唆される。

Run3では不可逆的抵抗が卓越した。同一型式の膜による前処理を行っているので、Run3における不可逆的抵抗は硝化細菌の放出した細胞外代謝産物が原因であったと思われる。ここで、Runs1、2、3における不可逆的抵抗の値を比較してみる。Run3における不可逆的抵抗の値は最も小さなものではあったが、Run1の46%、Run2の70%に相当しており、硝化細菌の代謝産物は不可逆的抵抗の主な原因物質ではない、とする前節で行った推定は正しくないかに見える。

図-9にRun3におけるフミン質濃度の経時変化を示す。ここでは、フミン質濃度を表す指標として、波長260nmにおける吸光度（5cmセル）を用いた。同一の膜を用いた前処理を行ったため、Run3ではほとんどフミン質濃度の低減が起こらないことが予想されたが、Run3においてもフミン質の除去が行われていたことが図-9よりわかる。除去されたフミン質はRun3において、何らかのろ過抵抗を発現したはずである。Run3においてろ過原水中に存在したフミン質中には、膜細孔径以下の低分子フミン質が多く含まれていた。低分子フミン質は、膜ろ過において不可逆的抵抗を引き起こすことが報告されており⁶⁾、Run3においても、不可逆的抵抗の大部分はこれらの低分子フミン質によって引き起こされていたのではないかと考えている。

4.まとめ

筆者らは、回転平膜の表面に硝化細菌を固定しながら膜ろ過を行い、膜分離と同時に低濃度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 酸化を同時に行う膜処理プロセスを提案している。本報では、回転平膜表面に低濃度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 酸化のための硝化細菌を固定

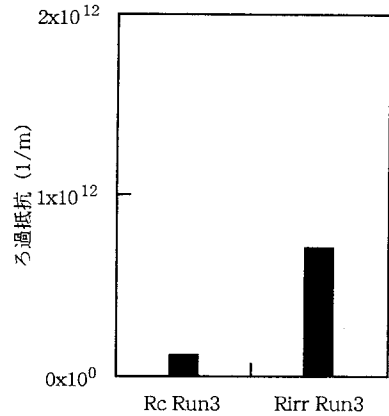


図-8 Run3における膜ろ過抵抗の分布

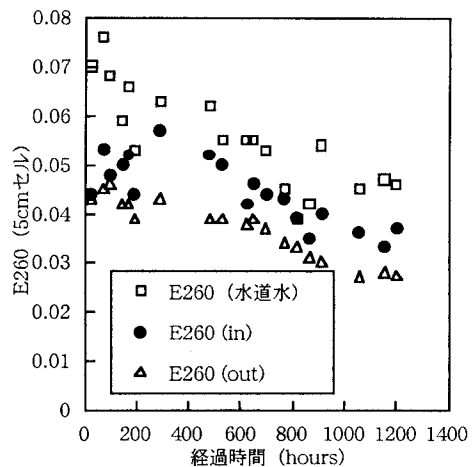


図-9 フミン質濃度経時変化 (Run3)

表-2 付着ケーキ成分分析結果 (Run3)

VS	0.312
TS-VS	0.177
タンパク質	0.148
糖	0.049

※単位は全て g/m2

しながら膜ろ過を行っても、硝化細菌に起因する膜ろ過抵抗の増加は、ろ過原水中に含まれる無機・有機成分に起因して増加するろ過抵抗に比べて小さいことを実験的に示した。また、低濃度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の酸化を行う硝化細菌に起因する膜ろ過抵抗の増加は、ケーキ抵抗の増加によるものであり、不可逆的抵抗の増加はほとんどないことを推定した。

謝辞

本研究は科学技術振興事業団・戦略的基礎研究推進事業（CREST）の助成を受けた。また、回転平膜装置の使用に際しては、日立プラント建設（株）の大熊那夫紀氏に大変お世話になりました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 鍋田好雄、西川真人：カルキ臭の原因物質と低減化、水道協会雑誌、vol. 66, No. 4, pp. 16-23, 1997
- 2) Gordon A. McFeter編（金子光美監訳）：飲料水の微生物学、技報堂出版、1992
- 3) Jacangelo, J.G., Adham, S. S. and Laine, J.-M. : Mechanism of cryptosporidium, giardia and MS2 virus removal by MF and UF, *Jour. AWWA*, vol. 87, No. 9, pp. 107-121, 1995
- 4) 木村克輝、渡辺義公、大熊那夫紀：回転平膜に付着した生物膜による低濃度アンモニア性窒素の硝化特性、土木学会論文集、No. 552/VII-1, pp. 43-52, 1996
- 5) 木村克輝、渡辺義公、大熊那夫紀：回転平膜表面に硝化細菌を固定した膜処理プロセスにおけるろ過抵抗に関する研究、土木学会論文集、No. 608/VII-9, pp. 87-95, 1998
- 6) 卞 如林、渡辺義公、小澤源三、丹保憲仁：UF膜処理に伴う膜ファウリング-河川水の回分膜ろ過実験による評価-、水道協会雑誌、vol. 67, No. 1, pp. 16-24, 1998