

(29) 起源を異にする溶存有機物による不可逆的膜ファウリング

Irreversible membrane fouling caused by organic matters from different origins

○山村 寛*、木村 克輝**、渡辺 義公**

Hiroshi YAMAMURA*, Katsuki KIMURA**, Yoshimasa WATANABE**

ABSTRACT; Membrane filtration has been gaining popularity in the various field. However, membrane fouling is an obstacle for wider application of this technology. Especially, the control of irreversible membrane fouling, which can be defined as fouling requiring chemical reagents to be mitigated, is of importance. The aims of this study were (i) to investigate the degree of irreversible fouling caused by different organic matters and (ii) to characterize the foulants that caused irreversible fouling. In this study, four different organic matters (commercially available humic acid, organic matters isolated from two drinking water sources and a wastewater treatment effluent) and membranes (two microfiltration (MF) membranes and two ultrafiltration (UF) membranes) were used. It was observed that the permeate flux did not decline in the UF membranes while there was a large flux decline in the MF membranes. Especially, a rapid flux decline was observed with the polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane. The extents of fouling in the MF membranes were strongly depended on both the types of organic matters and membrane materials. A series of chemical analyses such as fluorescence excitation-emission matrix (EEM), specific UV adsorbance (SUVA) and ion chromatography (IC) were applied to elucidate which fractions of organic matter caused the irreversible fouling. SUVA of foulants was significantly lower than was determined for the feed water. This implies that the foulants had hydrophilic features. The results with EEM and IC also confirmed that a variety of hydrophilic compounds such as polysaccharide or protein-like compounds contributed to the formation of the irreversible fouling observed in this study.

Keywords; membrane, irreversible fouling, hydrophilic organic matter, material of membrane

1.はじめに

用排水処理における膜ろ過法の導入が様々な方面から検討されている。膜ろ過を用排水処理に適用する利点として維持管理が容易なことや精密な固液分離能力等が挙げられる。一方で、膜ろ過法においては、ろ過の継続に従い膜の透過性能が著しく減少する膜ファウリングの発生が深刻な問題となる。膜ファウリングを最小限度に抑制するために、逆圧洗浄やエアスクラビングのような物理洗浄が実膜処理施設においては定期的に行われる。

*北海道大学大学院工学研究科修士課程(Doctor Course Student at Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

**北海道大学大学院工学研究科(Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

膜ろ過抵抗は以下の式に示すような直列抵抗モデルで解析されることが多い。

$$J = \Delta P / \mu R_t = \Delta P / \mu (R_m + R_i + R_{ir})$$

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_m :膜自体の抵抗 (m^{-1})、 R_i :可逆的膜ろ過抵抗 (m^{-1})、 R_{ir} :不可逆的膜ろ過抵抗 (m^{-1})である。長時間の膜ろ過においては、上記したような物理洗浄を行っても解消されない抵抗が蓄積してくる。このように物理洗浄によって解消されない抵抗を R_{ir} とここでは定義する。より少ない動力で膜ろ過を継続するためには、 R_{ir} の抑制が必要である。 R_{ir} を解消するためには化学薬品により膜を洗浄しなければならない。しかし、頻繁な化学薬品による膜の洗浄は膜に損傷を与える可能性があることに加え膜洗浄後の化学薬品の処分が新たな問題となる。このため、化学薬品による膜洗浄は最小限にとどめる必要がある。これらのことから、 R_{ir} の制御は膜ろ過装置を長期間効率的に運転する上で重要な研究課題であるといえる。 R_{ir} を制御するためには、 R_{ir} を発生させる成分についての情報が不可欠である。膜ファウリングに関する既存の研究ではフミン質に代表されるような自然水中有機物 (Natural Organic Matter, NOM) をファウリング発生の主な原因として指摘している例が多くみられる¹⁾⁻⁹⁾。しかし、NOMは様々な有機物の総称であり、NOMの内どのような成分が不可逆的膜ファウリングを引き起こすのか、またその機構についても未だ十分な知見が得られていない。

本論文では、市販フミン酸及び様々なタイプの水より回収・精製した溶存有機物と性質の異なる4種類の中空糸膜を用いたろ過実験を通じて、溶存有機物・膜の性質と不可逆的膜ファウリングの進行との関係および溶存有機物の内どのような成分が不可逆的膜ファウリングに寄与するかについて検討した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験にはポリフッ化ビニリデン (PVDF) 製 (膜孔径 $0.1\mu\text{m}$) MF膜、ポリエチレン (PE) 製 (膜孔径 $0.1\mu\text{m}$) MF膜、ポリアクリルニトリル (PAN) 製UF膜 (分画分子量 100kDa 及び 80kDa) の4種類の中空糸膜を使用し、膜面積 40cm^2 のミニモジュールを製作した。このミニモジュールをアクリル製の水槽 ($20\text{cm} \times 20\text{cm} \times 45\text{cm}$) に浸漬し、恒温槽による温度制御 (20°C) の下 3m の水位差による定圧ろ過を行った。

2.2 ろ過に使用した有機物

本実験では1種類の市販フミン酸及び3種類の自然水・下水処理水より回収した有機物を用いて実験を行った。市販フミン酸としてはAldrich製 (H16752-100G Batch#:10saHA) のものを用いた。また、自然水として水道原水として用いられている千歳市千歳川表流水 ($\text{DOC}=2.1\text{mg}/\text{L}$) 及び札幌市豊平川表流水 ($\text{DOC}=1.3\text{mg}/\text{L}$) を、下水処理水として札幌市創成川下水処理場の三次処理水 (活性汚泥-砂ろ過) ($\text{DOC}=4.0\text{mg}/\text{L}$) を選定し、 $0.45\mu\text{m}$ のカートリッジフィルターを通過した 800L の試料水から逆浸透膜 (MILLIPORE, Helicon-RO cartridge filter) を用いて有機物を濃縮・回収した¹⁰⁾。
(濃縮後の水量 $\times$ 濃縮後のDOC) / (試料水量 $\times$ 濃縮前のDOC) によって定義する回収率は、千歳川表流水では95%、下水高度処理水では81%、豊平川表流水では91%であった。濃縮後の有機物は電気透析による脱塩処理後に凍結乾燥し、以後の実験に供した。

2.3 実験手順

粉末状の有機物をMilli-Q水に $3\text{mg}/\text{C}/\text{L}$ になるように溶解させた後、pH緩衝剤として Na_2CO_3 を 1mM 加えた水をろ過原水として用いた ($\text{pH}=7$)。23時間ろ過を継続する毎にろ過を中断し、スポンジによるケーキ層の除去および3分間の逆圧洗浄 (50kPa) を行った後にろ過を再開した。この操作を繰り返して、膜透過水フラックス、透過水中のDOC濃度およびUV吸光度の変化を計測した。ろ過実験終了

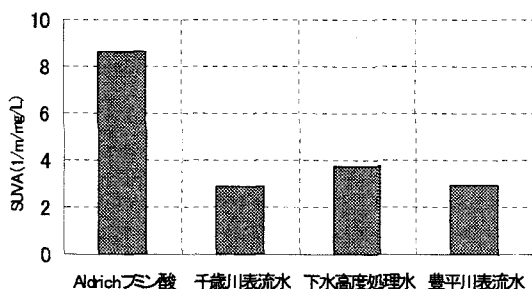


図-1 有機物のSUVA値

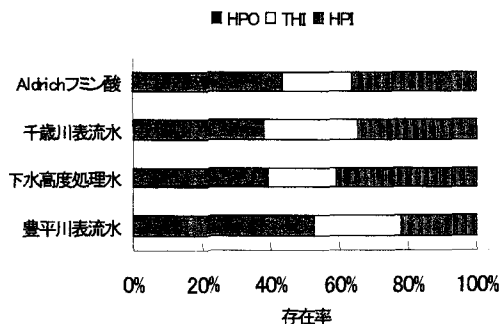


図-2 XAD樹脂による分画

後、ろ過に使用した膜をpH12のNaOH溶液に浸漬し、膜を閉塞させた有機物を抽出した（詳細は後述）。

2.4 分析方法

有機物濃度およびUV吸光度の測定にはそれぞれ全有機炭素計（島津製作所TOC-5000）、分光光度計（日立製作所U-2000）を用いた。3次元励起蛍光スペクトル（EEM）の作成は、サンプルのpHを7に調整後、蛍光光度計（島津製作所RF-5300PC）を用いることにより行った。蛍光強度の測定にあたっては励起、蛍光波長とも5nmピッチで測定を行った。XAD樹脂を用いた有機物の分画はAikenら¹¹⁾の方法によった。回収有機物および閉塞膜から抽出した有機物中に含まれる糖について検討するため、サンプルを加水分解処理後にイオンクロマトグラフ法（DIONEX DX-500, カラム:CarboPac PA10）による分析¹²⁾を行った。

3.結果と考察

3.1 実験に使用した有機物

NOMは多種多様な有機物から構成され、その性質は水域の地域特性などに大きく影響を受けることが知られている¹³⁾。本実験のように異なる水域から回収した有機物はその諸特性がそれぞれ異なるはずである。そこで、まず本実験に使用した4種類の有機物を数種類の分析法により評価し、その特性把握を試みることにした。

図-1に各有機物のSUVA値（単位DOC量あたりのUV吸光度）を示す。SUVA値は有機物の不飽和度の指標¹⁴⁾であり、有機物構造中に芳香族環や2重結合が多く存在するほど高い値を示す。図-1より、Aldrichフミン酸は自然水から回収した他の3種類の有機物と比べるとかなり大きなSUVA値を持ち、有機物構造の点において本実験で回収した有機物とは大きく異なる特性を持つことが示唆される。Aldrichフミン酸をNOMの代替物質として膜ろ過実験で使用している研究例^{4),5),15)}が散見されるが、図-1に示した通りAldrichフミン酸はSUVA値で評価する限り自然水中（下水処理水中）に存在する有機物とは大きく異なった性質を有しており、Aldrichフミン酸を用いた実験では必ずしも実条件を反映した結果が得られないことが予想される。千歳川表流水と豊平川表流水から回収した有機物のSUVA値はほぼ等しかったが、下水高度処理水から回収した有機物は両河川水の場合と比較するとやや高い値を示していた。

XAD-4/8樹脂を用いて有機物を疎水性成分（HPO）、親水性成分（HPI）、親水性と疎水性の中間の性質を持つ成分（THI）に分画した結果を図-2に示す。本分画法におけるHPOがいわゆるフミン質に

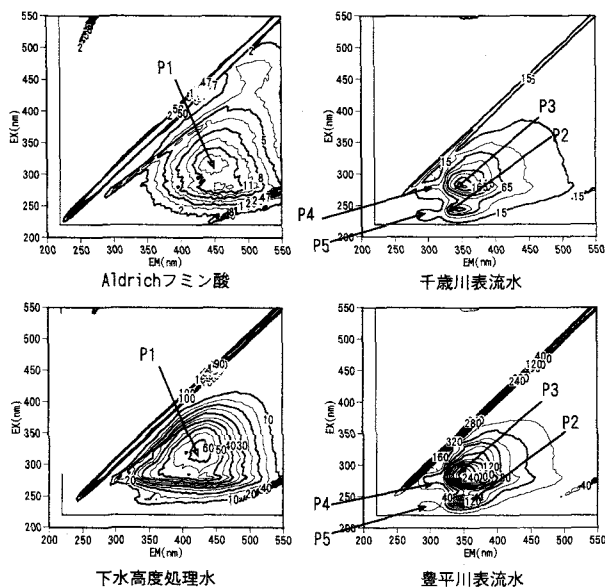


図-3 各有機物のEEM

相当する画分として定義される¹⁶⁾。これまでに多くの研究例においてフミン質と膜ファウリングとの関連が指摘されている^{1)-6), 17)}。図-2より、全有機炭素中に占めるフミン質の割合は本実験で検討したすべての有機物において40~50%であったことがわかる。また、下水高度処理水から回収した有機物は他の有機物に比べて親水性成分の割合が多くなっており、豊平川表流水から回収した有機物は疎水性成分が多くなっていった。千歳川表流水と豊平川表流水から回収した有機物はほぼ等しいSUVA値を示したにも関わらず、XAD樹脂による分画では異なった組成を示していた。

本実験で検討の対象とした有機物の3次元励起蛍光スペクトル(EEM)測定結果を図-3に示す。EEMは感度が高い、簡易な前処理により短時間で測定を行えるなどの長所を有する一方で、検出ピーク位置およびスペクトル形状の違いより有機物構成成分についての情報を得ることができる有効な分析手法である^{18), 19)}。Aldrichフミン酸と下水高度処理水のEEMでは波長430nm/320nm (Em/Ex) (P1)付近に大きなピークが認められるが、この位置のピークは主にフルボ酸に起因するものであることが報告されている^{20), 21)}。一方千歳川表流水と豊平川表流水のEEMでは、フルボ酸に起因するピークとは異なる位置に2つの大きなピーク (340nm/240nm(P2)、340nm/280nm(P3)) が認められる。また、相対的な強度は弱いながらもこの2つの有機物のEEMでは波長300nm/270nm(P4)や300nm/220nm(P5)にもピークが認められる。P2~P5の位置に出現するピークはタンパク質様物質に起因するものであることが報告されている²⁰⁾⁻²²⁾。EEMを用いた分析より、下水高度処理水と河川水とでは含有する有機物の成分構成が大きく異なることが示唆された。なお、Aldrichフミン酸と下水高度処理水にもタンパク質様物質は含まれていたと考えられるが両者のEEMにおいてP2~P5のピークは明確ではない。このことは、Aldrichフミン酸と下水高度処理水中において、タンパク質様物質の量がフルボ酸の量に比較して少なかったことを反映したものと考えられる。

次節以降では、本節において示した4種類の有機物を用いて膜ろ過実験を行った結果について述べる。本節において示した通り、4種類の有機物は相互に異なった性質を有していたことから、膜ファウリングの発現についても何らかの差異が生じるものと予想された。

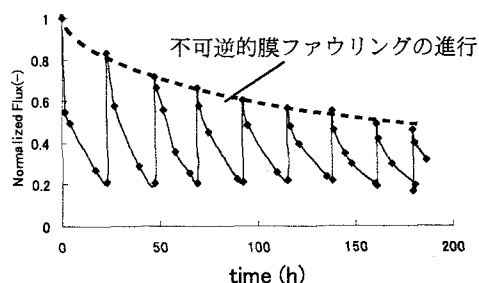
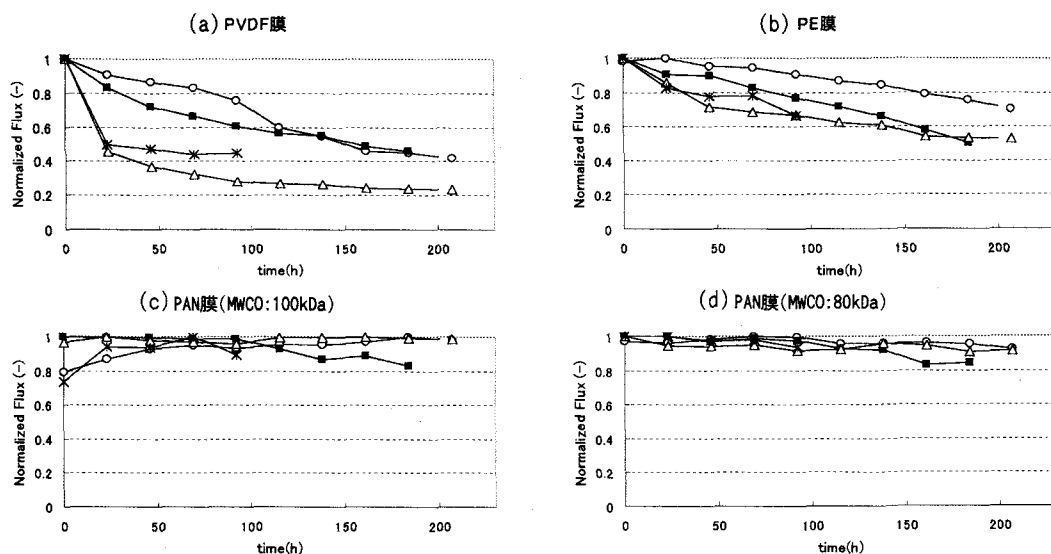


図-4 膜透過水フラックスの経時変化
(千歳川表流水/PVDF膜)



—○—Aldrichフミン酸 —■— 千歳川表流水 —△— 下水高度処理水 —*— 豊平川表流水
図-5 膜透過水フラックスの経時変化

3.2 定圧膜ろ過実験結果

本実験では定圧ろ過方式を採用したため、ろ過の継続に従って膜透過水フラックスは徐々に減少する。膜透過性能が低下した膜は物理洗浄により一部透過水フラックスが回復する一方で、物理洗浄で除去されない成分が膜面（膜内部）に蓄積する。このサイクルを繰り返すことにより膜ファウリングを発生させたデータの一例として、図-4にPVDF膜を使用して千歳川表流水から回収した有機物をろ過した際の膜透過水フラックスの経時変化を示す。図-4中、透過水フラックスのデータは実験開始時フラックスで測定フラックスを除すことにより標準化したものを記載している。以後、本論文で示すデータは全て同様のデータ処理を行ったものである。図-4に示すように時間の経過に伴い徐々に膜透過水フラックスは減少し、物理洗浄によって一部透過性能が回復するという予想通りの傾向が観察された。膜ファウリングは物理洗浄で解消可能な可逆的膜ファウリングと、化学洗浄によってのみ解消されうる不可逆的膜ファウリングに分類される。図-4中、不可逆的膜ファウリングの進行は物理洗浄直後に測定した膜透過水フラックスを結んだ線により表現される。本論文ではこのようにして観察される不可逆的膜ファウリングに着目し、次節以降では不可逆的膜ファウリングを進行させる成分について検討する。

3.3 不可逆的膜ファウリングと有機物特性の関係

Aldrichフミン酸および千歳川表流水、下水高度処理水、豊平川表流水のそれぞれから回収した有機物を用いて調整したろ過原水をPVDF膜、PE膜、PAN膜（分画分子量100kDaおよび80kDa）で10日間ろ過した際の膜透過水フラックスの経時変化を図-5に示す。図-5では不可逆的膜ファウリングの進行に着目するため、物理洗浄直後に測定した膜透過水フラックスのみをプロットした。また、千歳川表流水および豊平川表流水は回収した有機物の総量が少なかったため実験期間が短くなり、それぞれ9日間および4日間の測定データとなっている。図-5より、原水中の有機物濃度が同じであっても有機物と膜の組み合わせによって不可逆的膜ファウリングの進行に違いが生じていたこと

表-1 NaOHによる閉塞膜からの有機物抽出結果

(a)pH10					(b)pH12				
pH10 (NaOH)	DOC(mg/L)		UV(1/cm)		pH12 (NaOH)	DOC(mg/L)		UV(1/cm)	
	PVDF膜	PE膜	PVDF膜	PE膜		PVDF膜	PE膜	PVDF膜	PE膜
Aldrichフミン酸	0.6	0.5	0.011	0.009	Aldrichフミン酸				
千歳川表流水	0.7	0.4	0.016	0.011	千歳川表流水	2.9	0.9	0.021	0.005
下水高度処理水	2.9	1.0	0.019	0.004	下水高度処理水	8.1	1.1	0.028	0.007
豊平川表流水	1.1	0.8	0.011	0.009	豊平川表流水	2.3	1.1	0.017	0.005
未使用膜	0.9	1.0	0.003	0.007	未使用膜	1.4	0.6	0.003	0.004

が明白である。

前述した通り、Aldrichフミン酸は本実験で用いた有機物の中で突出して大きなSUVA値を持っていたが、すべての膜においてAldrichフミン酸を用いた実験でファウリングの発現が最も小さかったことがわかる。UF膜であるPAN膜を用いた実験ではどの有機物をろ過した場合においても不可逆的膜ファウリングがほとんど進行しなかった。一方で、MF膜であるPVDF膜とPE膜はどの有機物をろ過した場合も不可逆的膜ファウリングの進行が顕著であった。本実験で用いた2つのMF膜は同じ公称孔径を有していたが、本実験で用いた有機物についてはPVDF膜を用いた実験においてより速く不可逆的膜ファウリングが進行した。このようなファウリング発現パターンの差異は有機物と膜材質との間の相互作用の違いによるものであると推測される。両MF膜を用いた実験において添加有機物の違いによるファウリング発現の差異に着目すると、下水高度処理水および豊平川表流水は他の有機物と比較して不可逆的膜ファウリングを進行させやすかったことがわかる。特にPVDF膜と下水高度処理水の組み合わせにおいて不可逆的膜ファウリングは急速に進行した。

前述したように、本実験で用いた2つのUF膜はどの有機物をろ過した場合においても不可逆的膜ファウリングがほとんど発生しなかった。同一の操作圧力(本実験の場合29.4kPa)においてUF膜はMF膜よりも処理水量が少なくなるが、この処理水量の少なさ(膜面への有機物負荷の少なさ)がUF膜を用いた実験において不可逆的膜ファウリングが顕著ではなかった理由として考えられる。しかしながら、PVDF膜およびPAN膜(分画分子量100kDa)を用いて下水高度処理水を10日間ろ過した際の全積算流量は大差のないものであった(それぞれ60Lと50L)。これはPAN膜を用いた実験ではほとんど不可逆的膜ファウリングが生じなかったことを反映したものである。このことを考慮すると、UF膜を用いた実験において不可逆的膜ファウリングがほとんど発生しなかった原因としてUF膜の処理水量の少なさを挙げるのは妥当ではない。他に可能性のある理由としては、本実験で用いた2つのUF膜は同じ材質であったことから、PANという材質が今回対象とした有機物についてはファウリングが発生しにくい特性を有していた、あるいはMF膜において内部ファウリングを引き起こしたMF膜細孔径(0.1 μ m)以下の寸法を持つ成分が、より小さな細孔径を持つUF膜細孔内部に進入できなかったこと等が推測される。これらの詳細は現時点では不明であるが、極めて興味深い実験結果であり、今後の検討課題としたい。

図-1、図-3を参照すると、千歳川表流水と豊平川表流水に含まれていた有機物のSUVA値やEEMに顕著な違いは認められないが、図-5に示した通り、両者をろ過した場合のファウリング進行は同一のMF膜を使用した場合でも大きく異なった。これらのことは、有機物のSUVA値およびEEMからはファウリングの進行パターンを予測できないことを示唆している。また、豊平川表流水と下水高度処理水を用いた実験ではファウリングの進行パターンが類似していたがSUVA値あるいはEEMに共通点は見出せない。XAD樹脂を用いた分画の結果(図-2)とファウリングの進行度との関係を検討してみる。PVDF膜を使用した際に最も急速にファウリングを進行させた下水高度処理水有機物

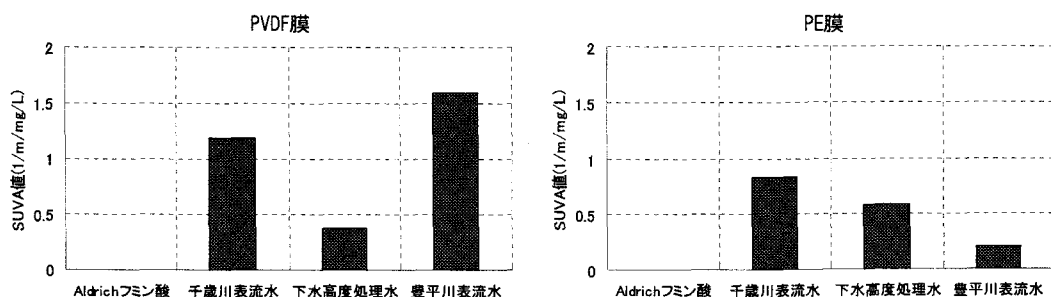


図-6 膜から抽出した有機成分のSUVA値

は、本実験で対象とした有機物中で親水性成分の割合が最も大きかったことが特徴的であったが、豊平川表流水有機物は下水高度処理水と同程度のファウリングを発生させたにも関わらず本実験で対象とした有機物中で親水性成分の割合は最も低かった。これらのことより、XAD樹脂を用いた有機物の分画を行っても膜ろ過におけるファウリングの進行パターンは予測できないことがわかる。

本実験では、SUVA値、EEM、XAD樹脂を用いた分画により有機物の特性を把握し、これらと膜ファウリングの関連性について検討したが、上記した特性解析によりファウリングの進行パターンを推測することは困難であると考えられる。

3.4 不可逆的膜ファウリングを引き起こす成分

前節では、ろ過に使用した有機物の性質およびこれらを膜ろ過した際に発現する不可逆的膜ファウリングの推移に注目し、同じ有機物負荷であっても膜と有機物の組み合わせによって不可逆的膜ファウリングの進行に差異が生じることを明らかにした。本節では、原水中に含まれる有機物に加えてろ過実験終了後の膜から抽出した有機物の特性に注目することで、本実験において不可逆的膜ファウリングを進行させた成分について検討する。なお、本節で取り扱うのは不可逆的膜ファウリングが顕著に進行した2種のMF膜のみとする。

ろ過を終了した膜からのNaOHによる有機物抽出は、膜の分解を避けるためにまずpH10の条件で行った。この条件では膜を詰まらせた有機物を十分に抽出できないことが予想されたため、pH10の条件で抽出を行った後再度pH12のNaOHで抽出することとした。なお、NaOHによる抽出の前に通常行う物理洗浄を行うと共に、膜面に残留した水滴を実験用ティッシュペーパーにより吸い取った。

表-1に実験使用後の膜から有機物を2段階抽出した結果を示す。なお、Aldrichフミン酸をろ過した膜についてはpH12のNaOHによる再抽出を行わなかったため、Aldrichフミン酸をろ過した膜から抽出した成分についての考察は以後割愛する。表-1(a)より、図-5に示した膜透過水フラックス変化の結果を反映して、pH10の条件においても下水高度処理水から回収した有機物をろ過したPVDF膜からは多量のDOCが抽出されたことがわかる。しかしながら、pH10の条件による抽出では、ほとんどの場合未使用膜から抽出されるDOCと同程度、もしくはそれ以下であったことから、pH10の条件では不可逆的膜ファウリングの原因となる有機物を有効に抽出できなかったものと考えられる。なお、この際に未使用膜から検出されたDOCは膜自体の分解あるいは膜保存剤に起因するものであったと考えられる。一方表-1(b)より、さらにpH12で抽出した場合には実験使用後の膜から未使用膜と比較して多くの有機物が抽出されたことがわかる。ここで抽出された有機物は、本実験において発現した不可逆的膜ファウリングに深く関与していた成分であると考えられる。図-6にpH12で抽出した有機物のSUVA値を示す。なお、抽出有機物のSUVA値算出にあたっては膜自体から溶出する

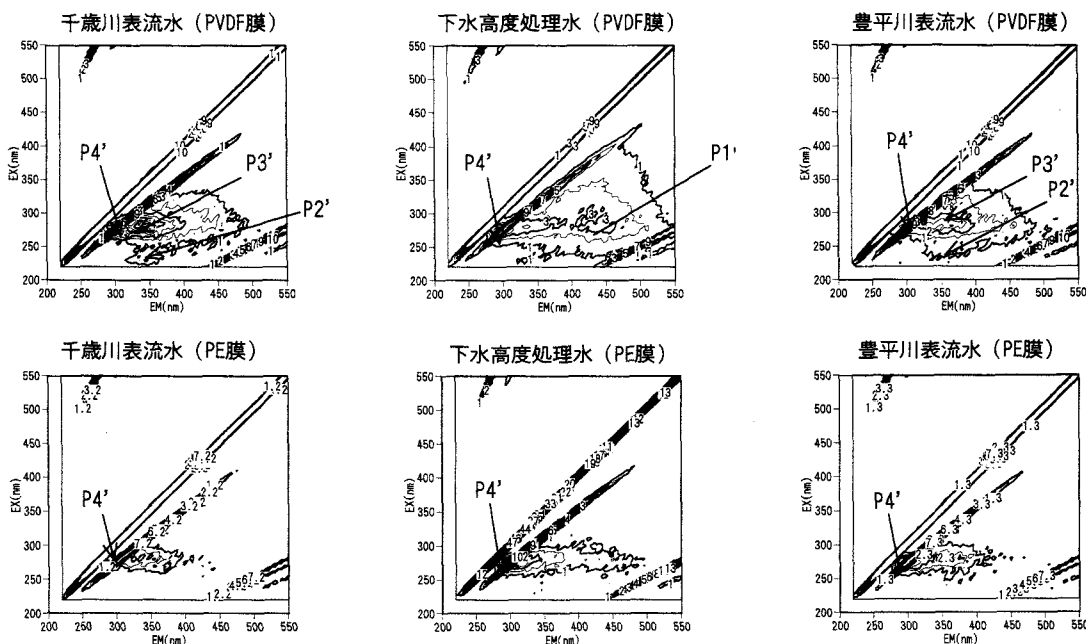


図-7 抽出有機成分のEEM

DOCの影響を除外するために次の式を用いた。

$$SUVA = \frac{\text{ろ過実験終了後の膜から抽出されたUV} - \text{未使用膜から抽出されたUV}}{\text{ろ過実験終了後の膜から抽出されたDOC} - \text{未使用膜から抽出されたDOC}} \times 100$$

図-6と図-1を比較することにより、どの有機物についても原水のSUVA値よりも膜から抽出した成分のSUVA値が低くなっていたことがわかる。このことはそれぞれの有機物に含まれる成分の内、よりSUVA値の低い親水性の成分が不可逆的膜ファウリングに関与していたことを示している。また、PVDF膜とPE膜から抽出した成分のSUVA値を比較すると、同じ有機物を同じ時間ろ過したにも関わらずろ過に使用した膜によって抽出有機物のSUVA値が異なることから、PVDF膜とPE膜では膜を閉塞させていた成分が異なっていたことが示唆される。特に両者の差異は豊平川表流水の場合に顕著であった。

図-7にろ過実験終了後にPVDF膜とPE膜から抽出した有機物のEEMを示す。PVDF膜から抽出した成分はどの実験系列においてもピークが比較的広い分布を有していたことに加えて、ろ過で使用した有機物の変化に伴ってEEMのピーク位置も変化する傾向を示した。一方PE膜から抽出した成分はろ過で使用した有機物に関わらずEEMのピークは狭い領域に集中した類似のピーク分布（図-2中P4に相当）を示した。なお、未使用膜をpH12のNaOHに浸漬させた後に測定したEEMでは、ほとんどピークは検出されなかった。ろ過に使用した有機物のEEMと膜から抽出した成分のEEMを比較すると、千歳川表流水および豊平川表流水を用いた実験では、原水のEEMに存在したピーク（340nm/280nm (P3)、300nm/270nm (P4)）が使用後のPVDF膜から抽出した成分のEEMにも出現した(P3', P4')。また、340nm/240nm (P2)のピークも弱いピーク強度ではあるが出現していることが図-7よりわかる(P2')。一方千歳川表流水および豊平川表流水を用いた実験で使用後のPE膜から抽出した成分のEEMでは、原水のEEMに存在したP2-P5の4種類のピークの内300nm/270nm (P4) 付近のタンパク質様の存在

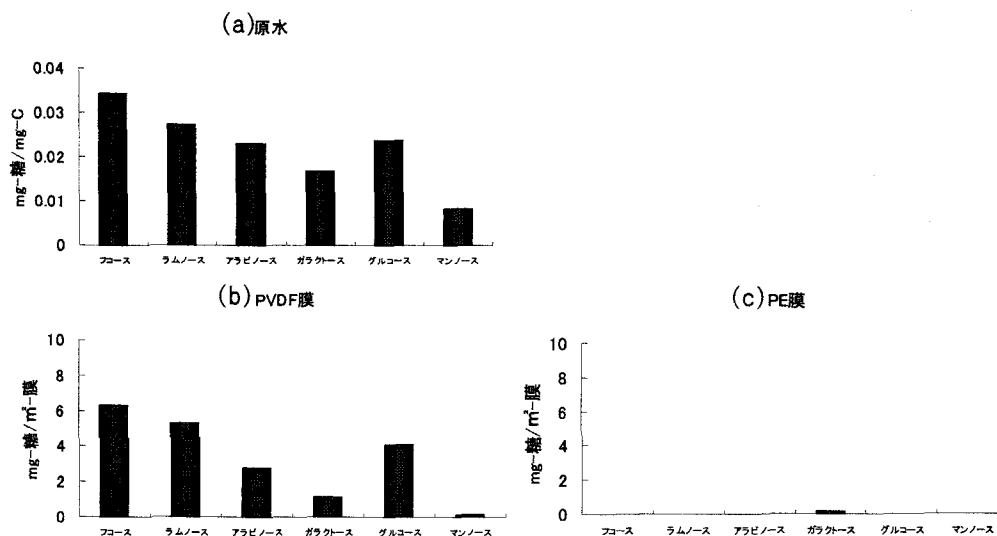


図-8 抽出水の単糖構成（下水高度処理水）

を表すピーク（P4'）が卓越していた。また、下水高度処理水有機物のEEMではフルボ酸に起因する430nm/320nm(P1)のピークが顕著であったのに対し、PE膜を使用して下水高度処理水有機物をろ過した膜から抽出した成分のEEMでは、千歳川表流水や豊平川表流水をろ過した膜から抽出した成分のEEMと同様に、300nm/270nm(P4')付近のタンパク質様の存在を表すピークが卓越していた。これらのことは、PVDF膜の場合それぞれの有機物に含まれる成分の内、多様な成分が膜を閉塞させていた（ピーク分布が広がっていることに表れている）のに対し、PE膜はある似通った性質を持つ成分が主に膜を閉塞させていた（ろ過有機物に関わらず、EEMのピーク位置がほぼ一定であったことに表れている）ことを示唆するものである。

前述してきたように、本実験において不可逆的膜ファウリングを進行させた成分は、それぞれの有機物に含まれる成分の内SUVA値の低い親水性の成分であったと考えられる。ファウリングに寄与したSUVA値が低い成分として、先に指摘したタンパク質の他に糖類を挙げることができる。筆者らが先に実水道原水を用いて行った長期膜ろ過実験においても糖類が主な不可逆的膜ファウリングの原因物質と推測された²³⁾ことから、本研究においてもろ過原水中有機物および膜から抽出した有機物に含まれる糖類について検討した。

図-8に(a)下水高度処理水中有機物、(b)下水高度処理水をろ過後のPVDF膜からの抽出物及び(c)下水高度処理水をろ過後のPE膜からの抽出物について、糖分析を行った結果を示す。PVDF膜抽出物中からは様々な糖が検出されたのに対し、PE膜抽出物中からはほとんど糖が検出されなかった。また、下水高度処理水をろ過したPVDF膜から抽出した成分の単糖構成とろ過に使用した原水の単糖構成を比較したとき、単糖の構成割合に類似性が認められる。今回データは示さなかったが千歳川表流水や豊平川表流水をろ過したPVDF膜から抽出した成分からも様々な糖が検出され、その単糖構成とそれぞれのろ過に使用した原水の単糖構成の比較において図-8と同様の類似性が観察された。PVDF膜を用いた実験において、特に不可逆的膜ファウリングを進行させた下水高度処理水および豊平川表流水をろ過した膜から抽出した成分の単糖構成を比較してみたが、両者の単糖構成間に類似性は確認されなかった。このことは、本実験においてある特定の糖類がPVDF膜の不可逆的膜ファウリングを引き起こしていたわけではなかったことを示している。一方PE膜を使用した実験では、どの有機物をろ過した場合においても、PE膜から抽出した成分からはほとんど単糖が検出さ

れなかったことから、PE膜に関しては糖類の不可逆的膜ファウリング進行への関与は少なかったものと考えられる。

4.まとめ

本研究では、Aldrichフミン酸、千歳川表流水、下水高度処理水および豊平川表流水から回収した4種類の有機物を用いて膜ろ過実験を行った。また、材質、膜細孔径の異なる4種類の膜を用いることにより、有機物の違いおよび膜の違いに起因する不可逆的膜ファウリング発現の差異について検討した。UF膜を使用した実験では上記した4種類の有機物の内、どの有機物をろ過した場合においても不可逆的膜ファウリングがほとんど進行しなかった一方で、MF膜を使用した実験では不可逆的膜ファウリングの進行がどの有機物をろ過した場合においても顕著であった。本実験で用いた2つのMF膜は同じ公称孔径を有していたが、本実験で用いた有機物についてはPVDF膜を用いた実験においてより速くファウリングが進行した。また、MF膜を用いた実験においては添加有機物の違いによりファウリング発現に差異が生じた。これらのことは、膜の材質および有機物特性がMF膜における不可逆的膜ファウリングの進行に影響を及ぼすことを示すものである。PVDF膜のファウリングについては、酸化剤との併用により膜ファウリングの進行を極めて良好に抑制できるという稼働実績が報告されている²⁴⁾。酸化剤の併用によるファウリング抑制機構についても、今後検討の対象にしたいと考えている。

MF膜を使用した際に不可逆的膜ファウリングを引き起こした成分は、ろ過した原水に含まれる有機物中でSUVA値の低い親水性の成分であったことが示されたが、同じ有機物をろ過しても膜によって不可逆的膜ファウリングを引き起こす成分が異なることが明らかになった。使用後のPVDF膜から抽出した成分のEEMピーク分布が広範囲にわたっていたこと及び抽出成分の単糖構成も多岐にわたっていたことから、PVDF膜における不可逆的膜ファウリングには多岐にわたるタンパク質や多糖類といった親水性の高い成分が関与していたと考えられる。一方PE膜から抽出した成分のEEMで300nm/270nm(Em/Ex)付近のタンパク質様の存在を表すピークが卓越していたこと及び抽出成分から糖類がほとんど検出されなかったことから、本実験においてPE膜の不可逆的膜ファウリングを引き起こす成分としてEEMで300nm/270nm付近にピークを持つタンパク質様の物質を推定した。

参考文献

- 1) K. J. Howe and M. M. Clark (2002) Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3571-3576.
- 2) C.-F. Lin, S.-H. Liu and O. J. Hao (2001) Effects of functional group of humic substance on UF performance. *Wat. Res.*, **35**, (10), 2395-2402.
- 3) T. Carroll, S. King, S. R. Gray, B. A. Bolto and N. A. Booker (2000) The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. *Wat. Res.*, **34** (11), 2861-2868.
- 4) W. Yuan and A. L. Zydney (1999) Humic acid fouling during microfiltration. *J. Mem. Sci.*, **157**, 1-12.
- 5) W. Yuan and A. L. Zydney (2000) Humic acid fouling during ultrafiltration. *Environ. Sci. Technol.*, **34** (23), 5043-5050.
- 6) J. Cho, G. Amy and J. Pellegrino (1999) Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Wat. Res.*, **33** (11), 2517-2526.

- 7)AWWA Membrane Technology Reseach Committee, Committee(1998) report: membrane processes (1998) *J. AWWA*, **90**(6), 91-105.
- 8)C. Jucker and M. M. Clark (1994) Adsorption of aquaric humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *J. Mem. Sci.*, **97**, 37-52.
- 9)V. Lahoussine-Turcaud, M. R. Wiesner, Bottero, J.-Y. and Mallevialle, J. (1990) Coagulation pretreatment for ultradilution of a surface water. *J. AWWA*, **82**(12), 76-81.
- 10)L. Sun, E. M. Perdue and J. F. McCarthy (1995) Using reverse osmosis to obtain organic matter from surface and ground waters. *Wat. Res.* **29**(6), 1471-1477.
- 11)G. R. Aiken, D. M. McKnight, K. A. Thorn and E. M. Thurman (1992) Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Org. Geochem.*, **18**(4), 567- 573.
- 12)J. P. Crou  , M. F. Benetti, D. Violleau, and J. A. Leenheer (2003) Characterization and Copper Binding of Humic and Nonhumic Organic Matter Isolated from the South Platte River: Evidence for the Presence of Nitrogenous Binding Site. *Environ. Sci. Technol.* **37**(2), 328-336.
- 13)S. W. Krasner, J-P Crou  , J. Buffle and E. M. Perdue, Three approaches for characterizing NOM, (1996) *J. AWWA*, (6), 66-79.
- 14)J. L. Weishaar, G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii and K. Mopper (2003) Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.* **37**(20), 4702-4708.
- 15)W. Yuan, A. Kocic, A. L. Zydney (2002) Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a apore blockage-cake filtration model. *J. Mem. Sci.* **198**, 51-62.
- 16)E. M. Thurman and R. L. Malcolm (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 463-466.
- 17)W. Yuan, A. L. Zydney (1999) Humic acid fouling during microfiltration. *J. Mem. Sci.* **157**, 1-12.
- 18)A. Baker (2001) Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impact rivers. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 948-953
- 19)P. G. Coble, S. A. Green, N. V. Blough, R. B. Gagosian (1990) Characterization of dissolved organic matter in the Blacj Sea by fluorescence spectroscopy. *Nature*, **348**, 432-435
- 20)P. G. Coble, C.A. Schultz, and K. Mopper (1993) Fluorescence contoring analysis of DOC intercalibration experiment samples: a comparison of techniques. *Marine Chemistry*, **41**, 173-178.
- 21)長尾誠也、鈴木康弘、中口謙、妹尾宗明、平木敬三 (1998) 三次元分光蛍光光度計による淀川水系中の蛍光物質の特徴. 地球科学, **32**, 355-342.
- 22)P. G. Coble (1996) Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectrometry. *Marine Chemistry*, **51**, 325-346.
- 23)K. Kimura, Y. Hane, Y. Watanabe, G. Amy, and N. Ohkuma (2004) Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. *Wat. Res.*, **38**(14-15), 3431-3441.
- 24)水道技術研究センター(2002)高効率浄水技術開発研究(ACT21)成果報告書.