藻類由来有機物に起因するセラミック膜 ファウリングの前塩素処理による抑制効果

八巻 哲也^{1*}・Jae-Lim LIM²・吉原 康德³・米川 均³・大村 達夫¹

¹東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-06)

²Korea Water Resources Corporation (462-1 Jeonmin-Dong, Yuseong-Gu Daejeon, Korea 305-730)

³メタウォーター株式会社 (〒105-6029 東京都港区虎ノ門4-3-1)

* E-mail: yamaki-tt@n-koei.jp

藻類由来有機物による膜ファウリングに対して、前塩素処理の有効性を検討するため、セラミック膜を用いた膜ろ過実験を行うとともに、塩素処理前後の化学特性及び分子量分布の測定を行った。その結果、全ての塩素処理条件下で溶存有機炭素及び中性糖の濃度が上昇することが示された。一方で、たんぱく質については、 $4\text{--}8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ の塩素処理濃度でその濃度が減少する結果となった。さらに、分子量分布については、塩素処理により主要な分子量のピークが低分子に移動したことが示された。また、膜ろ過実験においては、全ての塩素処理条件下で不可逆的膜ファウリングが抑制されたことから、前塩素処理を行うことで有機物が変性し、凝集フロックの形成に影響を与えたことで膜ファウリングが抑制されたと考えられた。

Key Words : *algal organic matter, pre-chlorination, microfiltration, fouling, ceramic membrane*

1. はじめに

私たちの生活を成り立たせるために、安全で衛生的な水を得ることは必要不可欠である。そして、そのような水を得るために必要な水源や浄水処理施設は、社会基盤として重要な役割を果たしている。近年、数ある浄水処理方法の中でも、従来の砂ろ過法に代わる浄水技術として、膜ろ過処理による浄水処理法が注目されている。その理由として、膜処理は原水中の濁質を確実に除去することが可能であること、塩素処理に対して耐性を持つ病原性原虫（クリプトスポリジウムなど）に対しても厳密な除去が可能であること¹⁾が挙げられる。また、施設運転上の観点から、膜処理施設は自動運転が可能であること、従来の手法に比べて必要な用地が少ないことが挙げられる²⁾。

一方で、膜を長期的に用いることによって生じる膜の透過性能劣化（膜ファウリング）は動力費・薬品洗浄費など膜処理施設の稼働コストを押し上げている。ファウリング解消のため、膜処理の前段で何らかの前処理を行うことは非常に有効なファウリング抑制方法であり、特に凝集処理はフロックを形成させることによって、ファウリングの発生を抑制することができる。膜の種類によ

っては、大きなフロックを形成する必要が無く、インライン凝集を用いたマイクロフロックの形成で十分効果を得られることが報告されている³⁾。しかしながら、凝集条件には注意が必要で、不適当な条件で凝集を行うと、逆にファウリングが促進されてしまう場合がある⁴⁾。また、逆圧洗浄やエアバブリングといった物理的膜洗浄方法が一定時間間隔で行われているが、物理的洗浄を定期的に行っていても解消されないファウリングが発生してくる。これを不可逆的膜ファウリングという。不可逆的膜ファウリングは酸（クエン酸、硫酸など）やアルカリ（水酸化ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウムなど）といった薬品洗浄によって緩和され、運転コストに大きな影響を与える。さらに、薬品洗浄は、膜に損傷を与える可能性があることに加えて、洗浄に利用した薬品廃液の処理が問題となることから、不可逆的膜ファウリングを抑制することは、膜ろ過処理を長期的に運転する上で重要な観点となる。

高分子膜ファウリングを引き起こす物質としては、親水性物質の関与が指摘されており^{5,6)}、多糖類様及びタンパク質様の有機物質が推定されている⁷⁾。特に多糖類様有機物質は、膜ろ過処理と併用される凝集沈殿処理によって除去されにくいことが知られており⁸⁾、膜ファウリ

ングへの影響が多数報告されている^{9,10}。このように、親水性物質による膜ファウリングへの影響が報告されている中で、特に閉鎖性水域を水源とした場合、藻類による膜ファウリングへの影響が課題になると考えられる。藻類は代謝活動によって糖やタンパク質等の有機物を産生^{12,13}、水中に放出するだけでなく、藻類細胞自体もタンパク質や脂質で構成されており、藻類が膜ファウリングへ与える影響は大きいと考えられる^{14,17}。

よって、本研究では、膜ファウリングを引き起こす物質として、藻類由来有機物 (Algal Organic Matter: AOM) に着目した。従来の急速ろ過処理においては、藻類対策として前塩素処理を施すことで藻類を死滅させ凝集効率を改善していたが、膜ろ過処理において前塩素処理を用いた場合、藻類を死滅させる一方で、藻類細胞内の有機物を水中に放出させることになり、膜ファウリングへの影響を単純には評価できない^{18,20}。そこで、本研究では藻類含有水に対して前塩素処理を行った場合の有機物組成の変化と、前塩素処理による膜ファウリングへの影響を検討することとした。

塩素処理前後の有機物の分析については、中性糖・タンパク質等といった有機物の測定に加え、中高速液体クロマトグラフィーによる分子量分布の測定を行った。また、塩素処理による膜ファウリングへの影響を検討するため、藻類含有水に対して塩素処理を行った試料水を用いて、小型膜ろ過器による膜ろ過実験を行った。

2. 実験方法

(1) 現地実験

a) 試料の調製

本研究に用いる試料水として、2011年11月に韓国Aダム中層より採水した湖沼水 (原水) を用いた。採水時の湖沼水中の全藻類細胞数は $1787 \text{ cell} \cdot \text{mL}^{-1}$ であった。採水した原水は 400°C で4時間加熱処理した孔径 $0.7 \mu\text{m}$ ガラス繊維ろ紙 (GF/F, WHATMAN) を用いてろ過した。また、採水した湖沼水に次亜塩素酸ナトリウムを1, 2, 4, 6, 8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ となるように添加し、塩素処理水を作製した。これら塩素処理水は15分間静置後、孔径 $0.7 \mu\text{m}$ ガラス繊維ろ紙を用いてろ過した。15分静置後の塩素濃度は、1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 塩素処理水で0.2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 塩素処理水で1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、4-8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 塩素処理水で2.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上であった。上記試料水は凍結後、実験室に輸送した。凍結乾燥を行うためには試料の濃縮を行う必要があったため、試料水は自然解凍させ、ロータリーエバポレーター (RE111, SHIBATA) で濃縮を行った後、凍結乾燥機 (DC800, Yamato) を用いて乾燥試料とした。

b) 水質分析

原水水質の把握のため、採水時に濁度、UV254、全Fe、全Mnの測定を行った。濁度は携帯濁度計 (2100P, HACH) を用いて測定を行った。UV254は $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて試料水のろ過を行った後、水質分析計 (DR5000, HACH) を用いて測定を行った¹⁹。全Feは1,10-phenanthroline法^{22,23}、全Mnは1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol法²⁴により測定を行った。濁度・UV254・全Fe・全Mnの測定は全て3回行い、母集団偏差を算出した。

(2) 組成分析

a) 組成分析

原水及び1-8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の塩素処理水の成分特性を評価するため、糖質 (中性糖)・タンパク質・脂質・DOCの測定を行った。乾燥試料は超純水に溶解させ測定に用いたが、乾燥試料は超純水に一部不溶であったため、乾燥試料を超純水に懸濁させ超音波処理 (50W, 1分) を行った後、分析に供した²⁵。糖質 (中性糖) はフェノール-硫酸法^{26,27}、タンパク質はDc Protein Assayキット (BIO-RAD) を用いたLowry法²⁸、脂質はLab Assay Triglyceride kit (Wako) を用いたGPO-DAOS法²⁹により測定した。また、DOCは全有機炭素計 (TOC-5000A, SHIMADZU) を用いて測定を行った。

b) 分子量分画

試料水の分子量分布を把握するため、分子量分画をゲルろ過クロマトグラフィーにより行った。分析には、中高速液体クロマトグラフィー (ÅKTApurifier, GE Healthcare) 及びゲルろ過クロマトグラフィーカラム (Superdex75 10/300 GL, $\Phi 1.0 \times 30 \text{ cm}$, GE Healthcare) を用い、示差屈折率検出器 (RI-8020, TOSOH) 及び紫外線吸光度 (280 nm) で検出した。乾燥試料は緩衝溶液である50 mM 重炭酸アンモニウム水溶液 (pH 8.0 ± 0.05 , 関東化学) に溶解させ、分析に供したが、乾燥試料は緩衝溶液に不溶であったため、乾燥試料を緩衝溶液に懸濁させ超音波処理 (50W, 1分) を行った後、分析に供した。

(3) 膜ろ過実験

a) 実験装置概要

膜ろ過実験装置は、急速攪拌槽と緩速攪拌槽を持つ凝集槽と、膜ろ過を行う膜ろ過装置から構成される。凝集槽では、外部ポンプを用いて塩素及び凝集剤を添加することが可能である。膜ろ過装置の運転方式は定流量デットエンド方式であり、定期的に自動で逆洗が可能となっている。ろ過圧力は、膜モジュールの上流側に設置したろ過前圧力計と下流側に設置したろ過後圧力計で計測された圧力差として求められる。膜には、小型実験用の膜面積 0.0346 m^2 、膜細孔径 $0.1 \mu\text{m}$ のセラミック製エレメン

トを用いた。また、運転工程は次の工程により構成される。(i) 原水供給ポンプが作動して膜エレメント内に原水が充填される。(ii) 定流量ろ過が開始される。(iii) ろ過の停止後、逆圧洗浄水による洗浄が行われる。(iv) エアフラッシュによる洗浄が行われる。以上の運転を1サイクルとして、膜ろ過装置の運転が繰り返される。

b) 膜ろ過実験

実験に用いる試料水として、2011年11月に大韓民国Aダム中層から取水した湖沼水を用いた。この湖沼水に対して、凝集槽流入前に次亜塩素酸ナトリウムを添加し、前塩素処理を行った。添加量は塩素処理の効果を明確にするために、塩素濃度が0, 1, 2, 4, 6, 8 mg・L⁻¹となるように添加し、それぞれの試料水名を原水(次亜塩素酸ナトリウム添加無し)、1 mg・L⁻¹塩素処理水、2 mg・L⁻¹塩素処理水、4 mg・L⁻¹塩素処理水、6 mg・L⁻¹塩素処理水、8 mg・L⁻¹塩素処理水とした。

凝集槽における攪拌条件として、G値123 s⁻¹の急速攪拌槽における滞留時間を5分、G値43 s⁻¹の緩速攪拌槽における滞留時間を10分とした。原水のpHは7.7-7.8であった。また、膜ろ過装置の実験条件として流量を5.0 m³・m⁻²・day⁻¹とし、凝集剤(PACl)が1.5 mg-Al・L⁻¹となるように添加した。定流量ろ過の継続時間は3分とし、逆洗時間は20秒とした。

3. 結果と考察

(1) 組成分析結果

サンプリング時に測定した試料水中の濁度・UV254・全Fe・全Mnの測定結果を表-1に示す。塩素処理を行ったことにより、全ての塩素処理水において濁度・UV254が1様に減少したことが示された。波長254 nmの紫外線は不飽和結合を有する有機物により特異的に吸光されるため、UV254は水中の有機性汚濁や浄水処理過程の処理性評価に用いられている。塩素処理によってUV254の測定値が減少したことから、試料水中に溶存している不飽和結合を有する有機物が減少したこと、すなわち塩素処理により不飽和結合が分解されたことが考えられた。一方、UV254の測定結果は塩素処理濃度によって変化がな

いことから、塩素によって切断される不飽和結合の種類が限られていたと考えられた。また、塩素処理によって濁度も減少したが、この点については、塩素処理による酸化分解や二重結合の開裂が生じ、その結果、光散乱領域の粒子サイズが低下したり、対象物の屈折率が変化して濁度減少につながったと推測された。全Fe及び全Mn濃度に関しては、ダム中層から採水したため顕著に高い値は示さず、数時間程度の短期的な膜ファウリングに影響を及ぼす濃度ではないと考えられた。また、塩素処理により全Mnの濃度が1様に減少しているが、これは自然水中に存在する溶解性Mnが塩素と錯形成反応することで、1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol法による錯形成反応を阻害したためと考えられる。

次に化学組成の分析結果(DOC・糖類・タンパク質)を図-1に示した。まずDOCについては、全ての塩素処理水のDOC濃度が原水のDOC濃度を上回った。その理由としては、塩素処理が藻類及び微生物の細胞に影響を与え、細胞表面もしくは細胞内部の有機物が水中に放出されたためと考えられる。同時に、0.7 µmのフィルターを透過することが出来なかった原水中の藻類及び微生物由来有機物が、塩素処理によってサイズ低下及び低分子化されたことでフィルターを透過し、DOCの増加をもたらしたとも考えられる。中性糖濃度に関しては、測定結果にばらつきがあり、塩素処理による影響は見られなかった。しかし、塩素処理によりDOCが増加していることから、塩素処理が原水中の藻類や微生物に影響を与えたことが考えられ、細胞内・表面に存在する糖が水中に溶出したことが考えられる。一方で、塩素濃度が4 mg・L⁻¹以上であった場合、タンパク質濃度が減少した。タンパク質濃度の測定に用いたLowry法は、酒石酸塩を含むアルカリ条件下でCu²⁺がタンパク質のペプチド結合と結合することでCu⁺となり、次に銅とタンパク質の結合物がFolin phenol試薬と反応することで青色に発色する(750 nm)。すなわち、Lowry法によるタンパク質の定量はペプチド結合によるものであるため、塩素濃度が4 mg・L⁻¹以上である場合にタンパク質濃度が減少したことは、試料水中のタンパク質が高濃度の塩素によってペプチド結合が切断されたためと考えられる。また、タンパク質のペプチド結合が切断されたことで、その分子量も小さな物質に分解されたものと推測される。一方、ペ

表-1 水質分析結果

試料水	濁度(NTU)		UV254(cm ⁻¹)		全Fe(mg・L ⁻¹)		全Mn(mg・L ⁻¹)	
	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
原水	3.04	0.02	0.049	0.001	0.04	0.01	0.071	0.004
1 mg/L 塩素	2.06	0.02	0.027	0.001	0.07	0.01	0.047	0.002
2 mg/L 塩素	2.14	0.02	0.025	0.001	0.03	0.00	0.051	0.006
4 mg/L 塩素	2.29	0.07	0.024	0.001	0.04	0.01	0.045	0.003
6 mg/L 塩素	2.35	0.04	0.030	0.003	0.05	0.01	0.048	0.002
8 mg/L 塩素	2.29	0.02	0.028	0.002	0.04	0.01	0.045	0.001

ペプチド結合が切断され、細分化されたアミノ酸が試料水中に増加したことになるが、Lowry法の発色はペプチド結合だけでなく、チロシンやトリプトファンといったアミノ酸残基によって発色することが知られている。しかしながら、塩素処理濃度が高くなるにつれて、タンパク質の濃度が減少、すなわちローリー法の発色が弱まっていることから、アミノ酸残基による影響はないと考えられる。なお、脂質は定量下限値以下であった。

図-1 有機物組成分析結果

(2) 分子量分画結果

試料水中の分子量分布を把握するために行った分子量分画結果を図-2に示した。全ての分子量分画結果において、7.5 kDa付近、5.2 kDa付近及び、それ以下の分子量においてUV (280 nm) 及び示差屈折率のピークを示した。UVは280 nmの波長で観測しており、タンパク質中の芳香族アミノ酸（ベンゼン環）に由来する紫外吸収を測定している。一方で、示差屈折率は、UV検出器において検出できない糖、アルコール、無機イオンなど試料水中に溶存している全ての物質に対し反応する。図-2より、原水においては、7.5 kDa付近でUVが大きなピークを示した。塩素処理量14 mg·L⁻¹では、塩素濃度に応じて7.5 kDa付近のピークが増大したことにに対し、塩素処理量4.8 mg·L⁻¹では、塩素濃度に応じて7.5 kDa付近のピークが減少した。これは、塩素処理により藻類や微生物が影響を受け、有機物が水中に放出された一方で、タンパク質のペプチド結合が切断されたためと考えられる。逆に、5.2 kDa付近では、塩素処理水において新たなUVのピークが出現しており、塩素処理によって一部のタンパク質の分子量が7.5 kDaから5.2 kDa付近へ変化したと考えられる。これは、前節の組成分析結果において、高濃度の塩

図-2 分子量分布結果

素処理によってタンパク質濃度が減少していること、すなわちタンパク質のペプチド結合が切断され細分化されたとする考察を後押しする結果である。一方で、示差屈折率に着目すると、5.2 kDa付近のピークが非常に大きくなっていることが示された。この示差屈折率のピークの上昇は5.2 kDa付近のタンパク質が増加したことによると考えられる。また、UVと示差屈折率の測定値は芳香族アミノ酸の種類や試料水の組成によって異なるため一概には言えないが、5.2 kDa付近のUVの上昇に対して、示差屈折率は非常に大きく上昇していることから、タンパク質だけでなく、糖類やその他の有機物も増加していると考えられる。

(3) 膜ろ過実験結果

小型膜ろ過器を用いて計測した、原水及び1, 2, 4, 6, 8 mg・L⁻¹塩素処理水の膜ろ過実験結果に関して、原水及び1, 2, 6 mg・L⁻¹塩素処理水を用いた結果を抜粋して図-3に示した。ろ過後の残留塩素濃度は1 mg・L⁻¹塩素処理水で0.1 mg・L⁻¹、2 mg・L⁻¹塩素処理水で0.5 mg・L⁻¹、6 mg・L⁻¹塩素処理水で2.0 mg・L⁻¹以上であった。図-3より、原水を用いた場合の膜間差圧がおおよそ250 minで100 kPaに達したのに対して、塩素処理水を用いた場合では、膜間差圧は

図-3 膜ろ過実験結果

図-4 ろ過サイクル当りの可逆的膜間差圧上昇値の推移

40-60 kPa程度にとどまったことから、前塩素処理によって不可逆的膜ファウリングが抑制されたことが示された。

また、原水及び1, 2, 6 mg・L⁻¹塩素処理水に対するろ過サイクル当りの可逆的膜間差圧上昇値の推移を図-4に示した。図-4より、原水を用いた場合に比べて、前塩素処理を行うことで可逆的膜ファウリングが進展していることが示された。一般に、膜孔径よりも小さな粒子は膜孔の奥に侵入するため不可逆的膜ファウリングを招き、一方、膜孔径よりも大きな微粒子は膜面上に堆積するので逆洗などで排除しやすく、可逆的膜ファウリングを引き起す。本実験の前塩素処理により、不可逆的膜ファウリングが抑制され、可逆的膜ファウリングが増加したことは、懸濁物質の粒子サイズが膜孔径よりも小さなサイズから大きなサイズに変化したためと考えられる。本実験では膜ろ過前段に凝集を行っていることから、前塩素処理によりフロックの形成状況が変化したことが推測される。

前節の化学組成分析結果より、塩素処理を行うことで不飽和結合を有する有機物が減少した一方で、DOC濃度及び中性糖濃度が増加することが示された。これは、塩素処理により藻類が何らかの影響を受けたことで、有機物の性状が変化したと考えられる。すなわち、前塩素処理による有機物の性状の変化が、凝集段階でのフロックの形成に影響を与えたことで、不可逆的膜ファウリングから可逆的膜ファウリングへ変移したと考えられる。

また、分子量分画結果より、塩素処理が有機物を低分子化していることが示されたが、分子量分画により測定された5.2 kDa及び7.5 kDa程度の分子量は、精密ろ過膜の孔径 (0.1 μm程度) 以下であり、フロックに取り込まれなければいずれも膜細孔に蓄積することとなる。

一方、残留塩素が確保されることにより、膜自体への洗浄効果によって膜ファウリングが抑制されたとも考えられる。既往の研究においても、前塩素処理を行うことにより膜ファウリングが抑制され、塩素による抑制効果が働いたことが報告されている³⁰⁾。

以上の結果より、塩素添加による有機物の変性や不飽和結合の解消、タンパク質の低分子化が、フロック粒径の増大につながる考察として、次の3つの要因が考えられる。

1つ目の要因としては、高分子量の藻類由来有機物質による凝集フロックへの保護コロイド作用が、塩素処理による低分子化の影響により抑制され、結果として凝集効率が上昇したことが考えられる。菅原ら³⁰⁾は*M. aeruginosa*の細胞外有機物質 (EOM) について検討を行い、低分子量画分は除去されずに残留するが但しカオリンの凝集を阻害はしないこと、高分子量画分は凝集剤により生じた微小フロックの粒子表面に吸着することで保

護コロイド作用を及ぼし、微小フロック間の架橋作用が阻害されることを報告している。高分子画分の方が凝集阻害に寄与する程度が高いという知見は、Bernhardtら³²⁾が*Dictyosphaerium* sp.のEOMを用いて行った実験においても同様の結果が得られている。

2つ目の要因としては、藻類含有水への塩素添加によるゼータ電位低下の影響が考えられる。福島ら³³⁾は*Nitzschia* sp.と*Phormidium* sp.に対して、塩素処理前後の藻類細胞のゼータ電位を測定し、藻類によっては塩素処理によってゼータ電位の絶対値が低下したことを報告している。

3つ目の要因としては、塩素による殺藻効果による凝集改善効果である。藻類種によっては、気泡を持つことで細胞密度が低く、フロックを形成しても沈殿しないため、殺藻により細胞を破壊することで、凝集効率が改善することが知られている。また、藻類細胞表面に保持される物質は凝集剤と接することになり、フロック形成へ影響すると考えられるが、塩素により細胞が破壊されることで、凝集効率に影響すると考えられる。

よって、以上の考察から、本研究において前塩素処理により不可逆的膜ファウリングが抑制されたことは、前塩素処理によって有機物の性状が変化したこと及び低分子化したことで、凝集フロックの形成に影響を与えたためと推測された。

4. おわりに

AOM由来の膜ファウリングに対する前塩素処理の影響を検討するため、本研究では塩素処理前後の有機物変化に着目した。有機物組成分析の結果、塩素処理後にDOCや糖類が増加していることから、塩素処理が藻類や微生物に影響を与え、有機物の性状を変化させたことが考えられた。一方で、高濃度の塩素処理によってタンパク質のペプチド結合が切断されたことが示唆され、分子量分画結果からも、タンパク質が塩素処理により低分子化されたことが示された。膜ろ過実験の結果から、前塩素処理によって膜ファウリングが抑制されたことが示されたが、その主要因として、塩素処理により有機物の性状が変化することで凝集フロックの形成に影響を与え、不可逆的膜ファウリングが抑制された可能性が示唆された。

参考文献

1) Jacangelo J. G., Adham S. S. and Laine J. M.: MECHANISM OF CRYPTOSPORIDIUM, GIARDIA, AND MS2 VIRUS REMOVAL BY MF AND UF, *Journal American Water Works Association*, Vol. 87,

No. 9, pp. 107-121, 1995.

- 2) Cleveland C. T.: Big advantages in membrane filtration, *Journal American Water Works Association*, Vol. 91, No. 6, pp. 10-10, 1999.
- 3) Lerch A., Panglisch S., Buchta P., Tomita Y., Yonekawa H., Hattori K. and Gimbel R.: Direct river water treatment using coagulation/ceramic membrane microfiltration. *Desalination*, Vol. 179, No. 1-3, pp. 41-50, 2005.
- 4) Kimura K., Maeda T., Yamamura H. and Watanabe Y.: Irreversible membrane fouling in microfiltration membranes filtering coagulated surface water, *Journal of Membrane Science*, Vol. 320, No. 1-2, pp. 356-362, 2008.
- 5) Yamamura H., Kimura K. and Watanabe Y.: Mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes used for drinking water treatment, *Environmental Science & Technology*, Vol. 41, No. 19, pp. 6789-6794, 2007.
- 6) Lee N. H., Amy G., Croue J. P. and Buisson H.: Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM), *Water Research*, Vol. 38, No. 20, pp. 4511-4523, 2004.
- 7) 木村克輝, 羽根康史, 渡部義公: 河川水 UF 膜ろ過における不可逆的膜ファウリングに及ぼす前凝集沈殿の影響, 土木学会第 58 回年次学術講演会講演集, 2003.
- 8) Tambo N. and Kamei T.: TREATABILITY EVALUATION OF GENERAL ORGANIC-MATTER - MATRIX CONCEPTION AND ITS APPLICATION FOR A REGIONAL WATER AND WASTE-WATER SYSTEM, *Water Research*, Vol. 12, No. 11, pp. 931-950, 1978.
- 9) 木村克輝, 羽根康史, 渡部義公: 河川水 UF 膜ろ過における不可逆的膜ファウリングに及ぼす前凝集沈殿の影響, 土木学会第 58 回年次学術講演会講演集, 2003.
- 10) Kimura K., Yamamura H. and Watanabe Y.: Irreversible fouling in MF/UF membranes caused by natural organic matters (NOMs) isolated from different origins, *Separation Science and Technology*, Vol. 41, No. 7, pp. 1331-1344, 2006.
- 11) Kimura K., Hane Y., Watanabe Y., Amy G. and Ohkuma N.: Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water, *Water Research*, Vol. 38, No. 14-15, pp. 3431-3441, 2004.
- 12) Henderson R. K., Baker A., Parsons S. A. and Jefferson B.: Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms, *Water Research*, Vol. 42, No. 13, pp. 3435-3445, 2008.
- 13) Pereira S., Zille A., Micheletti E., Moradas-Ferreira P., De Philippis R. and Tamagnini P.: Complexity of cyanobacterial exopolysaccharides: composition, structures, inducing factors and putative genes involved in their biosynthesis and assembly, *Fems Microbiology Reviews*, Vol. 33, No. 5, pp. 917-941, 2009.
- 14) Chiou Y. T., Hsieh M. L. and Yeh H. H.: Effect of algal extracellular polymer substances on UF membrane fouling, *Desalination*, Vol. 250, No. 2, pp. 648-652, 2010.
- 15) Babel S. and Takizawa S.: Microfiltration membrane fouling and cake

- behavior during algal filtration, *Desalination*, Vol. 261, No. 1-2, pp. 46-51, 2010.
- 16) Her N., Amy G., Park H. R. and Song M.: Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling, *Water Research*, Vol. 38, No. 6, pp. 1427-1438, 2004.
- 17) Lee N., Amy G. and Croue J. P.: Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter, *Water Research*, Vol. 40, No. 12, pp. 2357-2368, 2006.
- 18) Campinas M. and Rosa M. J.: Evaluation of cyanobacterial cells removal and lysis by ultrafiltration, *Separation and Purification Technology*, Vol. 70, No. 3, pp. 345-353, 2010.
- 19) Plummer J. D. and Edzwald J. K.: Effects of chlorine and ozone on algal cell properties and removal of algae by coagulation, *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*, Vol. 51, No. 6, pp. 307-318, 2002.
- 20) Henderson R., Parsons S. A. and Jefferson B.: The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae, *Water Research*, Vol. 42, No. 8-9, pp. 1827-1845, 2008.
- 21) Lenore S. C., Arnold E. G., Andrew D. E.: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th edition, *American Public Health Association*, Method 5910, 1999.
- 22) Wilson A. D.: THE MICRO-DETERMINATION OF FERROUS IRON IN SILICATE - MINERALS BY A VOLUMETRIC AND A COLORIMETRIC METHOD, *Analyst*, Vol. 85, No. 1016, pp. 823-827, 1960.
- 23) Lenore, S. C., Arnold, E. G., Andrew, D. E.: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th edition, *American Public Health Association*, Method 3500, 1999.
- 24) Goto, K., Taguchi, S., Fukue, Y., Ohta, K. and Watanabe, H.: SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MANGANESE WITH 1-(2-PYRIDYLazo)-2-NAPHTHOL AND A NONIONIC SURFACTANT, *Talanta*, Vol. 24, No. 12, pp. 752-753, 1977.
- 25) 雨宮由美子, 中山大樹: 藍藻 *Microcystis* より単離した粘質鞘物質の化学的性質と金属類に対する吸着特性, 日本陸水学会雑誌, Vol. 45, No. 3, pp. 187-193, 1984.
- 26) 福井作蔵: 生物化学実験法 1 還元糖の定量法, 学会出版センター, 1969.
- 27) Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A. and Smith F.: COLORIMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF SUGARS AND RELATED SUBSTANCES, *Analytical Chemistry*, Vol. 28, No. 3, pp. 350-356, 1956.
- 28) Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L. and Randall R. J.: PROTEIN MEASUREMENT WITH THE FOLIN PHENOL REAGENT, *Journal of Biological Chemistry*, Vol. 193, No. 1, pp. 265-275, 1951.
- 29) Spayd R.W., Bruschi B., Burdick B. A., Dappen G. M., Eikenberry J. N., Esders T. W., Figueras J., Goodhue C. T., Larossa D. D., Nelson R. W., Rand R. N. and Wu T. W.: MULTILAYER FILM ELEMENTS FOR CLINICAL ANALYSIS - APPLICATIONS TO REPRESENTATIVE CHEMICAL DETERMINATIONS, *Clinical Chemistry*, Vol. 24, No. 8, pp. 1343-1350, 1978.
- 30) 貝谷吉英, 伊藤義一, 滝沢智, 藤田賢二, 多川正: 浄水処理に使用した膜の汚染物質に関する研究 (3) 前塩素処理の膜汚染抑制効果, 水道協会雑誌, Vol. 68, No. 10, pp. 15-20, 1999.
- 31) 菅原繁, 黒川眞弓, 胡建英, 眞柄泰基: カオリン人工濁水の凝集沈殿に与える藻類由来有機物質の分子量の影響, 水道協会雑誌, Vol. 66, No. 8, pp. 9-18, 1997.
- 32) O. Hoyer O. L., Huse H. Bernhardt and H. Schell: INFLUENCE OF ALGOGENIC ORGANIC SUBSTANCES ON FLOCCULATION AND FILTRATION. *WISA*, Vol. 1, pp. 175-182, 1991.
- 33) 福島健市, 今野 弘, 鶯出 貴: 藍藻類と珪藻類への塩素処理による影響の比較, 第 59 回土木学会全国大会, 2004.

(2012.5.25 受付)

Effect of Pre-chlorination on Ceramic Membrane Fouling Caused by Algal Organic Matter

Tetsuya YAMAKI¹, Jae-Lim LIM², Yasunori YOSHIHARA³, Hitoshi YONEKAWA³
and Tatsuo OMURA¹

¹Dept. of Civil and Environmental Engineering, Tohoku University

²Korea Water Resources Corporation

³METAWATER Co., Ltd.

Algal organic matter (AOM) is one of the factors causing membrane fouling in microfiltration, and pre-chlorination can control membrane fouling by AOM. To evaluate effect of pre-chlorination on membrane fouling by AOM in ceramic membrane treatment, chemical characterization and molecular weight distribution before and after pre-chlorine treatment ($1-8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) were analyzed. As a result, concentrations of DOC and neutral sugar increased in all chlorination conditions, while those of protein after chlorination at $4-8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ decreased. Moreover, molecular weight distribution showed that main

peak shifted from 7.5 kDa to 5.2 kDa after chlorination. In microfiltration test, all chlorine treatment ($1-8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) reduced the membrane fouling. From these results, it is suggested that membrane fouling by AOM was controlled by chlorination because it denatured AOM and varied flock size.