都市下水処理を行うMBRにおける膜ファウリング物質の起源

三好太郎* 成瀬拓朗* 大給理江*
木村克輝* 渡辺義公**

Origin of Foulants in Membrane Bioreactors (MBRs) Treating Municipal Wastewater

Taro MIYOSHI*, Takuro NARUSE*, Rie OGYU*,
Katsuki KIMURA* and Yoshimasa WATANABE**

* Division of Built Environment, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N13 W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628 Japan

** Center for Environmental Nano & Bio Engineering in Hokkaido University, N13 W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628 Japan

Abstract

The origin of foulants that causes physically irreversible fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating real municipal wastewater was investigated. Utilization-associated products (UAP), biomass-associated products (BAP), and organic matter contained in the raw wastewater could be considered as potential sources of foulants in MBRs. Organic matter contained in the raw wastewater and BAP were characterized to assess their contributions to the evolution of physically irreversible fouling. Fourier transform infrared (FTIR) analysis, fluorescence excitation-emission matrices (EEM), and monosaccharide/amino acid composition analysis were used to characterize the organic matter. The results revealed that the organic matter contained in the raw wastewater was minor among the foulants regardless of the SRT. The characteristics of the foulant of the MBR operated with a long SRT were relatively similar to those of BAP, while no obvious similarity was observed between the characteristics of BAP and that of the foulant in the MBR operated with a short SRT. It was suggested that the contribution of UAP to the physically irreversible fouling increases as the SRT is shortened. The foulant of the MBR operated with a short SRT exhibited a higher specific filtration resistance than that of the MBR operated with long SRT. UAP causes severe physically irreversible fouling and it is important to minimize the accumulation of UAP in the mixed liquor of MBRs.

Key words : Membrane Bioreactor (MBR), physically irreversible fouling, origin of foulant

1. はじめに

膜分離活性汚泥法(Membrane Bioreactor; MBR)は、標準活性汚泥法に代表される既存の下水処理システムと比較して、高度な処理水質を安定して達成できること、設置面積が小さいこと、自動化を含めた運転管理が容易であること、細菌を全く含まない処理水が得られることといった利点を有しており、今後より広範な利用が期待されている¹⁻⁴⁾。しかし、MBRは運転の継続に伴い膜の閉塞(膜ファウリング)の発生によって膜透過性能が低下するという問題を抱えている。膜透過性能が低下することによって所要動力の増加や膜の洗浄にかかる費用の増加など、運転及び維持管理コストが増加するため、膜ファウリングの進行を抑制することが重要である。

膜ファウリングは逆流洗浄に代表される物理洗浄によって解消できる物理的に可逆的な膜ファウリングと、物理洗浄では解消できず、薬品洗浄を行うことによってのみ解消できる物理的に不可逆的な膜ファウリングの2種類に大きく分類することができる⁵⁾。物理的に可逆的な膜ファウ

リングは、運転サイクルに適切な物理洗浄を組み込むことでかなり抑制することが可能であるが、物理的に不可逆的な膜ファウリングは定期的に物理洗浄を行っていても長期運転においては徐々に進行することから、MBRの運転コストを下げるためには物理的に不可逆的な膜ファウリングを抑制することが必要となる。

既往の研究において、MBRにおける膜ファウリングの進行に影響を及ぼす運転条件に関連した因子として、ばっ気流量^{6,7)}、逆流洗浄方法^{8,9)}、膜透過水flux^{7,10)}等が指摘されている。また、使用する膜の材質を変えることによって膜ファウリングの進行速度が大きく変化することも明らかとなっている¹¹⁾。単位微生物量当たりの有機物負荷(food-to-microorganism ratio; F/M比)¹²⁾、汚泥滞留時間(sludge retention time; SRT)^{8,13,14)}、汚泥濃度^{7,15)}も活性汚泥性状を変化させることで膜ファウリングの進行に影響を及ぼしていると考えられる。膜ファウリングの進行と関連性が高い汚泥性状の指標としては糖及びタンパク質濃度、粘性、粒径分布等が指摘されている¹⁶⁻²⁰⁾。しかし、これらの先行研究例の多くにおいて生物分解性の高い有機物源を主体と

* 北海道大学大学院工学研究科環境創生工学専攻 〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目

** 北海道大学環境ナノ・バイオ工学研究センター 〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目

する人工下水が流入原水として用いられているか、もしくは実験期間が非常に短いため、これらの研究で得られた知見が実際のMBRの運転に直接適用できるかどうかは必ずしも定かではない。Rosenbergerらは実下水を流入原水とするMBRの長期連続運転を行い、活性汚泥懸濁液中の非沈降性画分に含まれる全糖濃度の増減と膜ファウリング進行速度の間に関連性があると報告している²¹⁾。また、Ngらも実下水を流入原水とするMBRにおいてSRTを短く設定することによって増加した非沈降性画分の全有機炭素(total organic carbon; TOC)濃度が膜ファウリング進行速度に影響を及ぼすと結論付けている²²⁾。しかし、これらの研究では物理的に可逆的な膜ファウリングと物理的に不可逆的な膜ファウリングの区別がなされていない。筆者らは、物理的に可逆的な膜ファウリングと物理的に不可逆的な膜ファウリングを明確に区別し、それぞれのタイプの膜ファウリングに影響を及ぼす因子について実下水を用いた長期実験により検討を行ったところ、物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行速度と反応槽内のTOC濃度や全糖濃度といった包括的指標との間に関連性は観察されず²³⁾、特定の有機成分が物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行に寄与していたことが示唆された^{11,23)}。また、運転条件を変化させることによって膜ファウリングの原因となる物質(膜ファウリング物質)の特性が変化することも明らかとなっている²³⁾。

MBRにおける膜ファウリングの発生機構を理解するには、膜ファウリングに寄与する成分の反応槽内における挙動及びその起源に関する情報が重要である。実下水処理を行うMBRにおける膜ファウリング物質の起源としては、微生物の死滅に伴って放出される有機物(biomass-associated products; BAP)に加えて、微生物の基質代謝に伴って放出される有機物(utilization-associated products; UAP)及び流入原水中に含まれる有機物が考えられる²⁴⁾。本研究では、実下水を流入原水として運転条件の異なるMBRの長期連続運転を行い、運転条件と膜ファウリング物質特性の関連性を調査すると同時に、流入原水中に含まれる有機物及び各MBR反応槽内の活性汚泥より生成したBAPの特性解析を行うことで、各運転条件における膜ファウリング物質の起源に関して検討を行った。

2. 実験方法

2.1 パイロットスケールMBRの連続運転

札幌市創成川水再生プラザ内に設置したパイロットスケールMBRを用いて、同処理場の最初沈殿池流入水を流入原水とするMBRの連続ろ過運転を75日間行った。実験に用いたMBRは生物反応槽に中空糸膜モジュールを直接浸漬させた単一槽型MBRである。本実験では2系列のMBRを用い、SRTを変化させて実験を行った。各MBRの運転条件をTable 1に示す。MBR1においては、有効容積175 lの生物反応槽に総膜面積1.3 m²の膜モジュールを浸漬させてろ過を行った。MBR2においては、有効容積350 lの生物反応槽にMBR1で使用していたものと全く同一の膜モジュールを2組浸漬させて同時にろ過を行った。MBR2の反応槽に浸漬させていた2組の膜モジュールは膜透過水fluxを変化させて(0.4 m³・m⁻²・day⁻¹と0.8 m³・m⁻²・day⁻¹)ろ過を行っていたが、本論文では、膜透過水fluxを0.8 m³・m⁻²・day⁻¹に設定した系列のデータのみを使用している。両MBRに

Table 1 Operating conditions of MBRs.

	MBR1	MBR2
Permeate flux (m ³ ・m ⁻² ・day ⁻¹)	0.8	0.8
HRT (h)	5	7
SRT (day)	15	67

おけるSRTを設定値に調整するため、反応槽からの汚泥の引き抜きを週末を除き毎日行った。汚泥の引き抜きは反応槽下部に取り付けられたドレンから行った。両MBRにおけるSRTをTable 1に示した値に設定した結果、MLSS濃度はMBR1においては3~6 g・l⁻¹、MBR2においては11~15 g・l⁻¹の間で変動し、平均値はMBR1及びMBR2においてそれぞれ5 g・l⁻¹及び13 g・l⁻¹であった。本実験で用いた膜(三菱レイヨン製)は公称孔径0.4 µmのポリフッ化ビニリデン(polyvinylidene fluoride; PVDF)膜である。ろ過方式は膜透過水fluxを0.8 m³・m⁻²・day⁻¹に固定した定流量ろ過とし、運転/停止を組み合わせた間欠運転(12分吸引ろ過—3分ろ過停止)を行った。運転期間中、ろ過の運転/停止に関わらず膜モジュール下部からのエアレーションを常時行った。

膜ファウリングが進行してろ過の継続が困難となった場合には、膜モジュールを反応槽から引き上げて加圧水の吹きつけ及びスポンジを用いた膜表面の拭き取りによる物理洗浄を行った。物理洗浄による膜透過性能の回復が十分でなかった場合には、引き続き膜モジュールを洗浄液に約24時間浸漬させて薬品洗浄を行った。薬品洗浄には、塩酸(pH 2)及び次亜塩素酸ナトリウム(500 ppm)を用いた。

膜ファウリングの進行は以下の式から算出した全ろ過抵抗を用いて評価した。

$$J = \frac{\Delta P}{\eta R_t} = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_f)}$$

ここで、 J は膜透過水flux(m³・m⁻²・s⁻¹)、 ΔP は膜間差圧(Pa)、 η は膜透過水の粘性係数(Pa・s)、 R_t は全ろ過抵抗(m⁻¹)、 R_m 及び R_f はそれぞれ膜自体が有するろ過抵抗(m⁻¹)及び膜ファウリングによって発生するろ過抵抗(m⁻¹)である。また、物理洗浄では解消できない物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行は、物理洗浄直後の全ろ過抵抗値によって評価した。

2.2 連続運転終了後の閉塞膜からの膜ファウリング物質の抽出

物理的に不可逆的な膜ファウリングを引き起こしていた成分に関する情報を取得するため、連続運転終了後に閉塞膜からの膜ファウリング物質の抽出を行った。連続運転終了後、膜を膜モジュールより切り離し、膜表面をスポンジで拭き取った後、抽出処理に供した。抽出はpH 11のNaOH水溶液に24時間攪拌しながら浸漬することによって行った。抽出時のNaOH水溶液の水温は30°Cに設定した。なお、本抽出処理を行った結果、膜ファウリングに起因する全ろ過抵抗が50%程度減少することを確認している。24時間経過後のNaOH水溶液についてTOC、全糖、全タンパク質及び三次元励起蛍光スペクトル(excitation emission matrices; EEM)の測定を行った。抽出溶液の一部は電気透析による脱塩を行った後、凍結乾燥を施しフーリエ変換赤外(Fourier transform infrared; FTIR)スペクトル分析に供した。また、膜ファウリング物質の単糖及びアミノ酸構成を測定した。

2.3 膜ファウリング物質の起源の推定

都市下水処理を行う MBR における膜ファウリング物質の起源としては、BAP、UAP 及び原水中有機物が考えられる。本研究では、このうち、BAP と原水中有機物を回収し特性解析を行った。なお、UAP については、BAP 及び原水中有機物の特性と膜ファウリング物質の特性を比較し、BAP 及び原水中有機物以外の起源を有する有機物として推定することとした。本研究では、汚泥を好氣的に分解し、微生物を死滅させる過程において生成する有機物を BAP と定義した。汚泥の分解は、容積 500 ml の三角フラスコ内に連続運転を行っている MBR から採取した汚泥を約 300 ml 採取し、散気球を用いてエアレーションを長期間継続することにより行った。実験中、水位を維持するために添加した超純水を除いては外部基質の添加を一切行わなかった。汚泥懸濁液中の溶存酸素濃度は実験期間中を通じて $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上であり、好氣的な状態が維持されていた。また、汚泥の分解を行っている三角フラスコは恒温槽の中に設置し、水温を一定に保った。本研究では、冬季間に MBR の連続運転を行ったため、汚泥分解時の水温は代表的な冬季間の水温である 10°C に設定した。各 MBR の SRT に相当する 15 日及び 60 日経過時に汚泥懸濁液を孔径 $0.5 \mu\text{m}$ の PTFE 膜 (ADVANTEC 製) でろ過し、各種分析に供することで BAP の特性解析を行った。

原水中有機物の特性を検討するため、MBR の流入原水として用いた下水処理場の最初沈澱地流入水をコンポジット方式で採水した。本実験では、物理的に不可逆的な膜ファウリングに関与する膜ファウリング物質の起源を検討対象としていることから、流入原水中に含まれる有機物のうち物理的に不可逆的な膜ファウリングを直接引き起こす可能性のある溶解性成分について特性解析を行うため、採取した流入原水を $0.5 \mu\text{m}$ の PTFE 膜 (ADVANTEC 製) でろ過した後、各種分析に供した。BAP 及び原水中有機物それぞれについて、前述した膜ファウリング物質と同様の分析を行った。

2.4 分析手法

TOC 濃度は TOC 計 (TOC-V; Shimadzu) を用いて測定した。活性汚泥懸濁液中の溶存性有機炭素 (dissolved organic carbon; DOC) 濃度の測定においては、前処理として試料を $0.5 \mu\text{m}$ の PTFE 膜 (ADVANTEC 製) でろ過した後、TOC 計による測定に供した。MLSS 濃度の測定は下水道試験法に準拠して行った²⁵⁾。全糖濃度はグルコースを標準物質としたフェノール硫酸法²⁶⁾、全タンパク質濃度はアルブミンを標準物質とした Lowry 法²⁷⁾によってそれぞれ測定した。FTIR スペクトル分析においては、試料を 0.25 % 含む KBr ペレットを作成し、FTIR 分光計 (FTIR-8400S; Shimadzu) を用いて解像度 4 cm^{-1} 、反復回数 360 回で測定した。EEM は 150 W のキセノンランプを装着した蛍光分光計 (RF-5300PC; Shimadzu) を用いて測定した。EEM 測定においては、試料を孔径 $0.5 \mu\text{m}$ の膜でろ過した後、超純水を用いて試料を波長 300 nm における吸光度が 0.02 以下となるように希釈した²⁸⁾。

単糖構成の分析は、パルスドアンペロメトリ検出器を装着した HPLC (DX 500; Dionex) を用いて行った。HPLC による分析に先立ち、試料 5 mL に $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ を 1.5 mL 添加し、 100°C で 5 時間加熱することによって加水分解を行った。加水分解後の試料に対し、 BaCO_3 を 1 g 添加することで溶液中

に残存した硫酸イオンを除去したのち、HPLC による分析に供した。使用したカラムは、陰イオン交換カラムである Dionex Carbopac PA1 であり、移動相としては 18 mM NaOH 水溶液を使用した。また、測定時のカラムの温度は 30°C に設定し、移動相は流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ でカラムに通水した。Waters 社から市販されている AccQ-Tag 試薬を用いた「AccQ-Tag アミノ酸分析法」に従い各種有機物のアミノ酸構成を測定した。測定試料はあらかじめ凍結乾燥により乾燥させたのち、塩酸を用いて低圧下 100°C で 20 時間の加水分解処理を行った。その後、AccQ-Tag 試薬を用いた誘導体化処理を行い、AccQ-Tag カラム (Waters) 及び蛍光検出器 (L-7480; HITACHI) を装着した HPLC を用いて分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 パイロットスケール MBR における全ろ過抵抗の変化

Fig. 1 に MBR の連続運転における全ろ過抵抗の経日変化を示す。図中の細い矢印は物理洗浄、太い矢印は薬品洗浄の実施時期を、破線は物理洗浄では解消できない物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行をそれぞれ示す。SRT を短く設定した MBR1 においては、運転開始から運転 15 日目付近までは膜ファウリングの進行は比較的緩やかであったが、運転 15 日目以降において全ろ過抵抗が急激に増加した。運転 19 日目には MBR1 における膜ファウリングが著しく進行し、運転の継続が困難となったため、膜モジュールを反応槽より引き上げて物理洗浄を行った。物理洗浄によって膜透過性能は回復したが、運転開始当初の値までは回復しなかった。運転 19 日目の物理洗浄実施後においても、急激な膜ファウリングが繰り返し観察され、物理洗浄を繰り返し実施した後、運転 31 日目には物理洗浄による膜透過性能の回復程度が十分ではなかったことから薬品洗浄を実施した。薬品洗浄によって、膜透過性能は運転開始当初とほぼ同等程度まで回復した。薬品洗浄実施後においても、MBR1 においては急激な膜ファウリングが繰り返し観察され、連続運転終了までの間にさらに 6 度の物理洗浄を実施した。Fig. 1 中の破線の傾きより算出した MBR1 における

Fig. 1 Changes in total filtration resistances during continuous operation of MBRs.

物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行速度は、運転31日目実施した薬品洗浄前後においてそれぞれ $7.3 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 及び $6.4 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ day}^{-1}$ であった。MBR1では、連続運転期間を通じて物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行速度に大きな変動はなかったことが示されている。

SRTを長く設定したMBR2においては、運転開始から運転30日目付近まで非常に安定した運転が可能であったが、運転30日目から運転40日目の期間において急激に膜ファウリングが進行した。運転38日目及び運転40日目に実施した物理洗浄の結果、膜透過性能が大きく回復したことから、この時期にMBR2において発現していた膜ファウリングは物理的に可逆的な膜ファウリングによるものであったことが明らかである。MBR2においては連続運転期間中に計4回の物理洗浄を実施したが、物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行を表すFig. 1中の破線の傾きは連続運転期間中を通じてほぼ一定であったと判断される。MBR1と同様に、MBR2においても連続運転期間中を通じて物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行速度に大きな変動はなかったものと考えられる。Fig. 1中の破線の傾きから算出されるMBR2における物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行速度($2.8 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ day}^{-1}$)はMBR1の2分の1以下であった。実都市下水処理を行うMBRにおいては、SRTを短く設定することによって物理的に不可逆的な膜ファウリングが進行しやすくなることをすでに報告しているが²³⁾、本研究においても同様の結果が得られた。

3.2 膜ファウリング物質の抽出

Table 2に連続運転終了後の閉塞膜からのTOC、糖、タンパク質の抽出量を示す。連続運転終了時における物理的に不可逆的な過抵抗はMBR1においてより大きかったにも関わらず、MBR2に使用していた膜からはMBR1に使用していたものと比較してより多量の有機物が抽出された。また、両MBRに使用していた膜からの全糖及び全タンパク質抽出量の測定を行ったところ、MBR1の膜ファウリング物質におけるTOC中に占める糖及びタンパク質の割合はMBR2の膜ファウリング物質と比較して高く、両MBRから抽出された膜ファウリング物質の特性の間に差異が認められる。MBRにおける物理的に不可逆的な膜ファウリングの発生においては、膜への有機物の吸着量ではなく膜ファウリングに関与する有機物の特性が重要であり、膜ファウリング物質の特性が異なることにより膜ファウリング物質が単位吸着量当たり発現させるる過抵抗が異なっていた可能性が示唆される。

3.3 膜ファウリング物質の起源の探索

上述したように、SRTを変化させた2つのMBRでは特性の異なる有機物が膜ファウリングに関与しており、それぞれの膜ファウリング物質が単位吸着量当たり発現させるる過抵抗が異なっていた可能性が考えられた。そこで、膜ファウリング物質の特性に差異が生じた原因について検討を行うため、膜ファウリング物質のより詳細な特性を

Fig. 2 Fluorescence EEM of foulants, BAPs and organic matter contained in the raw wastewater

調べるとともに、これらをBAP及び原水中有機物の特性と比較することで、それぞれのMBRにおける膜ファウリング物質の起源に関して検討を行った。

3.3.1 膜ファウリング物質、BAP、原水中有機物のEEM

Fig. 2に両MBRの膜ファウリング物質、BAP及び原水中有機物について測定したEEMを示す。EEMにおける340 nm/425 nm(Ex/Em; 以下も同様)及び275 nm/425 nmに位置するピークはともにフミン質様物質に起因するピークであり、275 nm/350 nmに位置するピークはタンパク質様物質に起因するピークである²⁹⁾。275 nm/425 nm及び275 nm/350 nmに位置するピークは、両MBRの膜ファウリング物質のEEMにおいて共通して顕著であった。一方で、340 nm/425 nmに位置するピークについてはMBR1の膜ファウリング物質のEEMにおいては顕著であったが、MBR2の膜ファウリング物質のEEMではほとんど認められない。この結果は、両MBRの膜ファウリング物質の特性が異なっていたことを示すものであり、MBR1の膜ファウリング物質中におけるフミン質様物質の存在割合はMBR2と比較して高かったことを示唆するものである。

BAPについて測定したEEMでは、いずれのEEMにおいてもフミン質様物質に起因するピークが顕著であった。BAPにはフミン質様物質と特性が類似した有機物が含まれているものと考えられる。原水中有機成分については、タンパク質様物質に起因する275 nm/350 nmのピークが卓越していた。この傾向は、連続運転期間中に行ったすべて

Table 2 Characteristics of foulants desorbed from the fouled membranes.

	TOC (mg-C·m ⁻²)	Carbohydrate (mg-C·m ⁻²)	Protein (mg-C·m ⁻²)
MBR1	17.9	9.3	7.6
MBR2	36.2	12.7	13.3

の測定で一貫していた($n=4$)。

両MBRの膜ファウリング物質とBAP及び原水中有機物のEEMを比較すると、BAPに特徴的であったフミン質様物質に起因するピークは、両MBRの膜ファウリング物質の場合でも認められる。しかし、MBR1の膜ファウリング物質について測定したEEMではフミン質様物質に起因する2つのピークが明確に分離されていたのに対し、BAPのEEMにおいては340 nm/425 nm付近の大きなピークが認められるのみである。MBR1の膜ファウリング物質に含まれるフミン質様物質は、BAPに含まれるフミン質様物質とは特性が異なるものであった可能性が考えられる。原水中有機物について測定したEEMにおいてはフミン質様物質に起因するピークがほとんど認められないことから、MBR1の膜ファウリング物質に含まれるフミン質様物質はUAPに起因するものであったと判断される。一方、MBR2の膜ファウリング物質について測定したEEMにおいては、フミン質様物質に起因する2つのピークが完全に分離されておらず、BAPのEEMとの間に一定の類似性が認められる。MBR2においてはBAPに由来する有機物の膜ファウリングへの寄与度が高かった可能性が示唆される。タンパク質様物質に起因するピークは、両MBRの膜ファウリング物質について測定したEEMに共通して顕著であった。このピークは、原水中有機物のEEMにおいても顕著であった一方で、BAPについて測定したすべてのEEMにおいて明確なピークとはなっていないことから、膜ファウリング物質のEEMにおいて認められるタンパク質様物質に起因するピークがBAPに由来するものであった可能性は低いと考えられる。両MBRにおいて膜ファウリングに関与していたタンパク質様物質の起源として原水中有機物もしくはUAPが考えられるが、この点に関しては、後述する各種有機物のアミノ酸構成を踏まえたうえで検討を行う。

3.3.2 膜ファウリング物質、BAP、原水中有機物のFTIRスペクトル

Fig. 3に両MBRより抽出した膜ファウリング物質、BAP及び原水中有機物について測定したFTIRスペクトルを示す。原水中有機物のFTIRスペクトルに関しては、EEMの場合と同様に測定したすべてのスペクトルに類似性が認められた($n=3$)。膜ファウリング物質のFTIRスペクトルに着目すると、いずれのスペクトルにおいても1,000-1,100 cm^{-1} に位置するピークが顕著であった。このピークはC-O伸縮に起因するピークであり^{30,31)}、膜ファウリング物質中に含まれる成分では、多糖類様物質と関連付けることができる。また、1,660 cm^{-1} 及び1,540 cm^{-1} 付近のピークも、両MBRから抽出した膜ファウリング物質のFTIRスペクトルにおいて共通して顕著であった。これらのピークはそれぞれamide-1結合及びamide-2結合に起因するピークであることから^{30,31)}、タンパク質様物質の存在を示すピークである。これらの結果は、多糖類様物質及びタンパク質様物質が連続運転におけるSRTに関わらず膜ファウリングの進行に寄与していたことを示している。一方で、両MBRから抽出した膜ファウリング物質のFTIRスペクトルにおける、1,300-1,500 cm^{-1} に位置するピークには大きな差異が認められた。このピークはフミン質様物質において特徴的に観察されるピークであり³²⁾、MBR1の膜ファウリング物質においてフミン質様物質の存在割合が高かったことを示唆するものである。この結果は、上述したEEMの結果とも

Fig. 3 FTIR spectra of foulants, BAPs and organic matter contained in the raw wastewater

符合するものであり、連続運転におけるSRTを変化させることによって、膜ファウリング物質の特性が変化することが明らかである。BAPのFTIRスペクトルにおいては、1,380 cm^{-1} 付近に鋭いピークが認められるが、このピークは汚泥の分解中に生成した硝酸性窒素に起因するものである。各BAPについて測定したFTIRスペクトルについては、いずれのスペクトルにおいても多糖類様物質に起因する1,000-1,100 cm^{-1} に位置するピークが他のピークに対して卓越しており、BAPは多糖類様の特性を強く示すことが明らかとなった。

両MBRの膜ファウリング物質とBAP及び原水中有機物のFTIRスペクトルを比較すると、原水中有機物のFTIRスペクトルは膜ファウリング物質のものと明らかに形状が異なっており、原水中有機物の膜ファウリングへの関与度は低いものと考えられる。タンパク質様物質に起因する1,540 cm^{-1} 付近のピークは両MBRから抽出した膜ファウリング物質のFTIRスペクトルにおいて共通して顕著であったが、BAPについて測定したFTIRスペクトルにおいてはこの部分に明確なピークが認められなかった。この結果は、いずれのMBRにおいてもBAP以外の成分に由来するタンパク質様物質が膜ファウリングに関与していたことを示唆しており、EEMの結果と符合するものである。MBR2については、上述したタンパク質様物質に起因するピークの大きさに差異が認められたものの、膜ファウリング物質とBAPのFTIRスペクトルの間に一定の類似性が認められる。MBR2においては、BAPの膜ファウリングへの寄与度が大きかった可能性が考えられる。一方、MBR1に関しては、膜ファウリング物質とBAPのFTIRスペクトルの間にMBR2の場合のような類似性は認められず、MBR1の膜ファウリング物質中に占めるBAPに由来する有機物の割合は低かったものと推察される。さらに、MBR1の膜ファウリング物質においてのみ顕著であった1,300-1,500 cm^{-1} に

Fig. 4 Monosaccharide compositions of foulants, BAPs and organic matter contained in the raw wastewater

Fig. 5 Amino-acid compositions of foulants, BAPs and organic matter contained in the raw wastewater

位置するピークに関しても、BAP及び原水中有機物のFTIRスペクトルにおいて類似したピークは観察されなかったことから、このピークはUAPに由来する有機物に起因するものであると考えられる。MBR1においては、UAPが膜ファウリングの進行に大きく寄与していた可能性が示唆される。

3.3.3 膜ファウリング物質、BAP、原水中有機物の単糖及びアミノ酸構成

Fig. 4及びFig. 5に膜ファウリング物質、BAP及び原水中有機物の単糖及びアミノ酸構成を示す。原水中有機物と膜ファウリング物質の単糖構成を比較すると、グルコースの存在割合が原水中有機物において明らかに高くなっており、両者に類似性は認められない。流入原水に含まれる糖が直接膜ファウリングへ寄与する割合は大きくなかったものと考えられる。膜ファウリング物質とBAPの単糖構成の比較においては、いずれのMBRにおいても膜ファウリング物質中でグルコースの存在割合が高くなっていたが、両MBRとも膜ファウリング物質とBAPの単糖構成に明確な差異は認められない。両MBRにおいてBAPに由来する糖の膜ファウリングへの寄与度が高かった可能性が考えられるが、UAP及びBAPの単糖構成にも明確な差異がなく、結果としていずれのMBRにおいても膜ファウリング物質とBAPの単糖構成が類似したものとなっていた可能性も否定することができない。本研究の結果からは両MBRの膜ファウリング物質に含まれる糖がUAPもしくはBAPのどちらに由来しているのかを判断するのは困難である。

各種有機物のアミノ酸構成については、いずれのMBRにおいてもBAPと膜ファウリング物質のアミノ酸構成は大きく異なっていたが、この結果はBAP以外の成分に由来

するタンパク質が膜ファウリングの進行に関与していたとする上述のEEM及びFTIRスペクトル分析に基づく検討結果を支持するものである。一方で、EEM分析においては流入原水に含まれるタンパク質が膜ファウリングに関与していた可能性が示唆されたが、膜ファウリング物質と原水中有機物のアミノ酸構成を比較したところ、両者に類似性は認められなかった。原水中有機物に由来するタンパク質が直接膜ファウリングに関与した可能性は低いと考えられる。両MBRから抽出した膜ファウリング物質のEEMにおいて認められたタンパク質様物質に起因するピークがBAPのEEMにおいて認められなかったことから、このピークはUAPに由来する成分に起因していたものと判断される。膜ファウリングに関与していたタンパク質については、いずれのMBRにおいてもUAPに由来する成分の寄与度が大きかったものと推察される。

3.3.4 両MBRにおける膜ファウリング物質の起源

MBR1においては、膜ファウリング物質のEEM及びFTIRスペクトルの形状がBAP及び原水中有機物と大きく異なっており、UAPが物理的に不可逆的な膜ファウリング進行へ支配的に寄与していたものと考えられる。一方、MBR2においては、前節で述べた通りUAPに由来するタンパク質が物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行に寄与していた可能性が考えられたものの、MBR2の膜ファウリング物質とBAPのEEM及びFTIRスペクトルには一定の類似性が認められた。MBR2においてはBAPの物理的に不可逆的な膜ファウリングへの寄与度がMBR1と比較して大きかったものと考えられる。本研究では、SRTの異なる2系列のMBRを運転したが、Table 1に示したように、SRTを長く設定したMBR2において汚泥濃度が高くなった。Barkerらによると、BAPの生成速度は反応槽内の菌体濃度に比例することから³³⁾、MBR2においてBAPがより多量に存在していたものと考えられる。しかし、MBR1及びMBR2の活性汚泥懸濁液中に含まれるDOCの連続運転期間中の平均濃度はそれぞれ7.3 mg-C・l⁻¹及び4.3 mg-C・l⁻¹であり、MBR1において高くなっていた。MBRにおける有機物の起源としては、BAP、UAP及び原水中有機物が考えられるが、本研究では、両MBRに同一の流入原水を導入していたことから、両MBR間における反応槽内DOC濃度の差異が流入原水に起因していた可能性は排除することができる。また、BAPについても上述したように汚泥濃度が高かったMBR2においてより存在量が多かったものと考えられる。以上のことを勘案すると、MBR1における反応槽内DOC濃度の増加はUAPの蓄積に起因しているものと考えられる。このことは、MBRの連続運転においては、SRTを短く設定することによってUAPが蓄積しやすくなる可能性を示唆するものである。

本研究では、活性汚泥懸濁液中におけるUAPの蓄積量が多く、UAPが膜ファウリングの進行に支配的に寄与していたと考えられたMBR1において物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行が速く、同時に膜ファウリング物質が単位吸着量あたりに発現させるろ過抵抗値も大きかった。一方、活性汚泥懸濁液中におけるUAPの蓄積が顕著ではなく、膜ファウリング物質中に占めるUAPの割合がMBR1と比較して低かったと考えられるMBR2においては、物理的に不可逆的な膜ファウリングがMBR1と比較して軽微であり、また、膜ファウリング物質が単位吸着量あたりに発現

させるる過抵抗値もMBR1と比較して小さかった。これらの結果から、UAPが膜ファウリングの進行に関与することで、大きな過抵抗を発現させていたと考えられる。都市下水を処理するMBRにおける物理的に不可逆的な膜ファウリングを抑制するためには、反応槽内における過剰なUAPの蓄積を抑制することが肝要であり、UAPの蓄積を助長する可能性のあるSRTの短い条件は避けるべきである。

4. 結 論

本研究では、都市下水処理を行うMBRの運転条件と膜ファウリング物質特性の関連及びそれぞれの運転条件における膜ファウリング物質の起源に関して検討を行った。実都市下水を流入原水とするMBRにおいては、SRTを短縮することによって物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行が速くなった。また、膜ファウリング物質の単位吸着量当たりの過抵抗値はSRTの短い条件では高くなった。それぞれの運転条件における膜ファウリング物質の起源について検討を行ったところ、流入原水中に含まれる有機物に関しては、有機物特性が膜ファウリング物質のものと大きく異なっており、流入原水中に含まれる有機物が直接膜を閉塞させていた可能性は低いものと判断された。物理的に不可逆的な膜ファウリングが顕著であり、膜ファウリング物質が単位吸着量当たりに発現させるる過抵抗値が大きかったSRTの短い条件では、UAPが物理的に不可逆的な膜ファウリングへ支配的に寄与していたと考えられた。物理的に不可逆的な膜ファウリングが軽微で、膜ファウリング物質が単位吸着量当たりに発現させるる過抵抗値が小さかったSRTの長い条件では、UAPの物理的に不可逆的な膜ファウリングへの寄与率が低くなり、BAPの物理的に不可逆的な膜ファウリングへの寄与がかなりあったものと考えられた。本研究の結果から、UAPはBAP及び原水中有機物と比較してMBRにおける物理的に不可逆的な膜ファウリングを引き起こしやすい特性を有している可能性が示唆され、MBRの運転においてはUAPの蓄積を助長するSRTの短い条件は避けるべきであると考えられる。

(原稿受付 2008年2月25日)

(原稿受理 2008年6月23日)

参 考 文 献

- Stephenson, T., Judd, S., Jefferson, B. and Brindle, K. (2000) Membrane bioreactors for wastewater treatment, IWA publishing, London.
- Rosenberger, S., Kruger, U., Witzig, R., Manz, W., Szewzyk, U. and Kraume, M. (2002) Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater, *Water Res.*, **36**, 413-420.
- Yamamoto, K., Hiasa, M., Mahood, T. and Matsuo, T. (1989) Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank, *Wat. Sci. Tech.*, **21** (4-5), 43-54.
- Kimura, K., Hara, H. and Watanabe, Y. (2005) Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs), *Desalination*, **178**, 135-140.
- Chang, I., S., Clech, P., L., Jefferson, B. and Judd, S. (2002) Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment, *J. Environ. Eng.*, **128**, 1018-1029.
- Howell, J., A., Chua, H., C. and Arnot, T., C. (2002) In situ manipulation of critical flux in a submerged membrane bioreactor using variable aeration rates and effects of membrane history, *J. Mem. Sci.*, **242**, 13-19.
- Germain, E., Stephenson, T. and Pearce, P. (2005) Biomass characteristics and membrane aeration: toward a better understanding of membrane fouling in submerged membrane bioreactors (MBRs), *Biotech. and Bioeng.*, **90**, 316-322.
- Bouhabila, E., H., Aim, R., B. and Buisson, H. (2001) Fouling characterization in membrane bioreactors, *Sep. Purif. Tech.*, **51**, 95-103.
- Psoch, C. and Schiewer, S. (2005) Critical flux aspect of air sparging and backflushing on membrane bioreactors, *Desalination*, **175**, 61-71.
- Guglielmi, G., Chiarani, D., Judd, S., J. And Andreottola, G. (2007) Flux criticality and sustainability in a hollow fibre submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment, *J. Mem. Sci.*, **289**, 241-248.
- Yamato, N., Kimura, K., Miyoshi, T. and Watanabe, Y. (2006) Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials, *J. Mem. Sci.*, **280**, 911-919.
- Trussell, R., S., Merlo, R., P., Hermanowicz, S., W. and Jenkins, D. (2006) The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater, *Water Res.*, **40**, 2675-2683.
- Grelier, P., Rosenberger, S. and Pain, A., T. (2006) Influence of sludge retention time on membrane bioreactor hydraulic performance, *Desalination*, **192**, 10-17.
- Liang, S., Liu, C. and Song, L. (2007) Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: behaviors, characteristics, and fouling potential, *Water Res.*, **41**, 95-101.
- Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Zhang, S., Li Y. and Zhang, X. (2006) Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors, *Sep. Purif. Tech.*, **51**, 95-103.
- Rosenberger, S., Evenblij, H., te Poele, S., Wintgens, T. and Laabs, C. (2005) The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes – six case studies of different European research groups, *J. Mem. Sci.*, **263**, 113-126.
- Drew, A., Vocks, M., Iverson, V., Lesjean, B. and Kraume, M. (2006) Influence of unsteady membrane bioreactor operation on EPS formation and filtration resistance, *Desalination*, **192**, 1-9.
- Nagaoka, H., Ueda, S. and Miya, A. (1996) Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process, *Wat. Sci. Tech.*, **34** (9), 165-172.
- Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Zhang, S., Li, Y. and Zhang, X. (2006) Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors, *Sep. Purif. Tech.*, **51**, 95-103.
- Watanabe, Y., Kimura, K. and Itonaga, T. (2006) Influence of dissolved organic carbon and suspension viscosity on membrane fouling in submerged membrane bioreactor, *Sep. Sci. Tech.*, **41** (7), 1371-1382.
- Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M. and Schrotter, J. -C. (2006) Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment, *Water Res.*, **40**, 710-720.
- Ng, H., Y., Tan, T., W. and Ong, S., L. (2006) Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: impact of mean cell residence time and the contributing factors, *Environ. Sci. Tech.*, **40**, 2706-2713.
- Kimura, K., Yamato, N., Yamamura, H. and Watanabe, Y. (2005) Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater, *Environ. Sci. Tech.*, **39**, 6293-6299.
- Laspidou, C., S. and Rittmann, B., E. (2002) A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass, *Water Res.*, **36**, 2711-2720.
- 建設省都市局下水道部・厚生省生活衛生局水道環境部監修 (1997) 下水試験方法(上巻), 社団法人日本下水道協会, 東京.
- Dubois, M., Gilles, K., A., Hamilton, J., K., Rebers, P., A. and Smith, F. (1956) Colorimetric determination of sugars and related substances, *Anal. Chem.*, **28**, 350-356.
- Lowry, O., H., Rosebrough, N., J., Farr, A., L. and Randall, R., J. (1951)

- Protein measurement with the Folin phenol reagent, *J. Biol. Chem.*, **193**, 265-275.
- 28) Green, S., A. and Blough, N., V. (1994) Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters, *Limnol. Oceanogr.*, **39** (8), 1903-1916.
- 29) Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J., A. and Booksh, K. (2003) Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter, *Environ. Sci. Tech.*, **37**, 5701-5710.
- 30) Barber, L., B., Leenheer, J., A., Noyes, T., I. and Stiles, E., A. (2001) Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands, *Environ. Sci. Tech.*, **35**, 4805-4816.
- 31) Croue, J., P., Benedetti, M., F., Violleau, D. and Leenheer, J., A. (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. Tech.*, **37**, 328-336.
- 32) Stevenson, F., J. and Goh, K., M. (1971) Infrared spectra of humic acids and related substances, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 471-488.
- 33) Barker, D., J. and Stuckey, D., C. (1999) A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems, *Water Res.*, **33**, 3063-3082.