

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889019

研究課題名(和文) アジア開発途上国の高濁水源の活用に向けた膜ろ過プロセスにおける膜閉塞機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of membrane fouling mechanism towards potable water production by membrane filtration against highly turbid surface water in Asian developing countries

研究代表者

橋本 崇史 (HASHIMOTO, Takashi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80735712

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、熱帯地域に位置する開発途上国での膜ろ過浄水プロセスの適用に向けて適正前処理技術としての原水貯留の効果を検討した。貯留することで、自然由来のマンガンなどの無機コロイドが析出・沈降する。析出した無機コロイドはその周りに有機物を吸着するため沈降に伴い有機物が除去され、膜ファウリングの低減に有効であることが示された。

また膜内部に存在する膜汚染物質を分子レベルで捉える手法を開発し、使用済み膜の内部を観察した結果、従来の手法では捉えることができなかった膜洗浄後に内部に残留する汚染物質の分布を捉えることが可能であることが示された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the effect of raw water storing as an appropriate pre-treatment for membrane filtration in developing countries. We obtained the result that the raw water storing effectively mitigated membrane fouling by reducing both solids and organic substances for membrane filtration through adsorption and precipitation. It was also found that inorganic colloids such as ferrihydrite in surface water adsorbed organic substances, which lead to membrane fouling mitigation. We developed a novel method for visualizing foulants inside membranes on the molecular scale with the super-resolution microscopy. This method, for the first time, successfully visualized the distribution of trace foulants inside membrane after cleaning procedure that have never been detected by conventional methods.

研究分野：土木工学・土木環境システム

キーワード：膜ろ過 浄水供給 適正処理技術 開発途上国 貯留 膜ファウリング 可視化

1. 研究開始当初の背景

急激な経済発展に伴い水需要が増大している開発途上国は気候変動などの変化に脆弱であることから従来型の水処理システムは飲料水質にリスクをもたらす可能性がある。また多くの開発途上国は熱帯に位置していることから主な水源である地下水は地質由来の鉄やフッ素、ヒ素などに汚染されており健康被害をもたらしている。

人口密度の高い都市域では従来型の砂ろ過プロセスが使われているが、技術者不足に起因する不適切な維持管理が原因で稼働停止、または処理水への濁度、病原微生物の流出という問題を引き起こしている。

そのため安全な飲料水を安定的に供給できるシステムの構築が急務である。膜ろ過プロセスは、安全で清澄な処理水を安定供給可能であること、維持管理が容易であること、などの理由から技術者が不足している開発途上国においてこそ応用が期待されている。特に物理的強度の強い無機膜による膜ろ過は、固形物負荷の高い高濁度原水に対して破断による処理水水質の劣化リスクを低減することが可能であり、豊富に存在する表流水の活用に有効である。

膜ろ過プロセスの持続的な運用のためには膜ファウリングの制御が欠かせない。特に開発途上国が位置する熱帯地域にはラテライト地質に代表される特有の地質由来する水質成分が多く含まれており、それらの膜ファウリングへの影響を明らかにすることが欠かせない。

2. 研究の目的

本研究では、東南アジア地域の高濁度河川表流水への膜ろ過プロセスの適用における、(1) 表流水原水の膜ろ過への影響、および特別な技術を必要としない貯留の膜前処理としての効果、(2) サロゲート物質を用いた酸化鉄と有機物との相互作用の膜ろ過への影響、(3) 膜ファウリングの解析手法の開発し、膜内部に残留するファウリング物質の影響、を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 東南アジア地域の高濁度河川表流水の膜ろ過性、および貯留前処理

東南アジア開発途上国の河川として、タイ国チェンマイ市を流れるピン川水を原水に用いた。採取したピン川水をポリタンクに最大2日間静置保存し貯留前処理とした。

膜ろ過には孔径 0.1 μm のポリフッ化ビニリデン (PVDF, Millipore) 製の平膜 (有効濾過面積: 12.6 cm^2) モジュールには攪拌式セル (Amicon, Millipore) を用い、約 225 rpm で攪拌を行いながら全量定圧 (50 kPa) 濾過を行った。逆洗条件は30分に1回、圧力 200 kPa、RO 水で通水量が 50 mL まで行った。膜濾過 30 分 + 逆流洗浄を 1 サイクルとし、膜濾過を 15 サイクル行った。膜ろ過後、酸とアルカリ

を用いて連続的に薬品洗浄を行うことで、ファウリング物質の無機物と有機物成分を溶出し定量した。洗浄薬品には、実際の膜濾過施設で一般に用いられる塩酸と水酸化ナトリウムを用いた。

(2) サロゲート物質を用いた酸化鉄と有機物との相互作用の膜ろ過への影響

チェンマイ市のピン川には地質由来の鉄が多く含まれており、また抽出されたファウリング物質中でも多くの割合を占めていたことから酸化鉄であるフェリハイドライトを酸化鉄のサロゲート物質として用いた。膜ろ過原水には試験に供した濃度は、ピン川の全鉄濃度 (約 0.88 mgFe/L) に合わせて調整した。天然有機物のサロゲート物質として自然環境中に存在するタンニン酸を用い、ピン川の有機炭素 (TOC) 濃度と同等となるように調整して膜ろ過に供した。いずれも 0.01N NaOH で pH8.0 \pm 0.3 に調整した。

上記サロゲート物質を単独、または混合した原水を前述の方法と同様の方法にて膜ろ過を行い、膜ろ過抵抗の推移、ファウリング物質の解析を行った。

(3) 膜ファウリング解析手法の開発および膜内部に残留するファウリング物質の影響

薬品洗浄後も膜内部にファウリング物質が残留している可能性が示唆されたことから膜内部に微量に残存しているファウリング物質を解析するため、従来用いられている共焦点レーザー顕微鏡 (A1Rsi, Nikon) に加え、20 nm 程の分子サイズレベルの解像度を持つ超解像顕微鏡と呼ばれる確率的光学再構築顕微鏡 (N-STORM, Nikon) を応用する手法の確立を行った。

対象物質には蛍光標識物質である Alexa Fluor 647 で標識されたウシ血清アルブミン (BSA-Alexa Fluor® 647 conjugate, Thermo Fisher Scientific. 以下 Alexa-BSA) を用い、溶媒には pH 7.3 に調整したリン酸緩衝液を用いた。ろ過膜にはポリエーテルスルホン (PES) 製の UF 膜を用い、分画分子量が 50 kDa と 300 kDa の 2 種類を使用した。1 回のろ過実験では 0.1 mg/L の Alexa-BSA 溶液を 250 mL ろ過後、100 kPa の条件で 50 mL の Milli-Q 水を用いて逆洗浄を行った。ろ過操作後の薬品洗浄には、水酸化ナトリウム (pH 12) を用い、1 時間、3 時間、9 時間、18 時間の異なる条件で浸漬を行った。各操作後の膜はマイクロトームを用いて切断し断面の顕微鏡観察に供した。

4. 研究成果

(1) 東南アジア地域の高濁度河川表流水の膜ろ過性、および貯留前処理

タイ国チェンマイ市を流れるピン川は常に高濁度であり、実験を実施した比較的低濁度な乾季においても最大で 60 NTU を超える濁度であった。また地質由来のマンガンを鉄を

比較的高濃度で含んでいた（表 1）。

表 1 ピン川の水質

	2014 Nov	2015 Mar
pH	8.4	7.8 – 8.2
Turbidity [NTU]	16.1	33.3 – 66.6
DOC [mg/L]	2.8	2.4 – 4.5
溶解性 Mn[mg/L]	0.23	0.21
溶解性 Fe [mg/L]	0.01	0.02

膜ろ過実験工程では、貯留処理の有無に関わらず比透過流束 (J/J_0) はサイクルを繰り返すごとに徐々に低下していった。膜ろ過工程終了後の比透過流束は貯留前処理が無い場合は 0.36、貯留した場合は 0.46 となり、貯留処理による膜ファウリングの低減効果が見られた。

膜から溶出されたファウリング物質については鉄およびマンガンが卓越しており、原水中の自然由来の無機物質がファウリングに寄与していることが分かった(図 1)。原水中の鉄は溶存態では存在していないことから精密ろ過膜により阻止され、一部が膜面に堆積してファウリングに寄与しているものと考えられる。一方、その 90%以上が溶解性の形態で存在しているマンガンについては貯留操作において酸化され析出することで膜面で阻止され、逆洗上で除去されやすくなることが考えられる。マンガンが酸化・析出することによりフルボ酸様、微生物由来、またフミン酸様の有機物が膜面に堆積しにくくなっており、有機物による膜ファウリングの低減効果があることが示唆された(図 2)。

これらのことから技術者の不足する開発途上国での膜ろ過の適用において、特別な技術を必要としない貯留前処理が膜ファウリングを軽減する効果があることが示唆された。特に溶存態のマンガンが酸化析出することでマンガンだけでなく有機物によるファウリングの低減効果があることから、無機成分を多く含む熱帯地域の河川表流水に対する簡易的な前処理として効果が期待される。

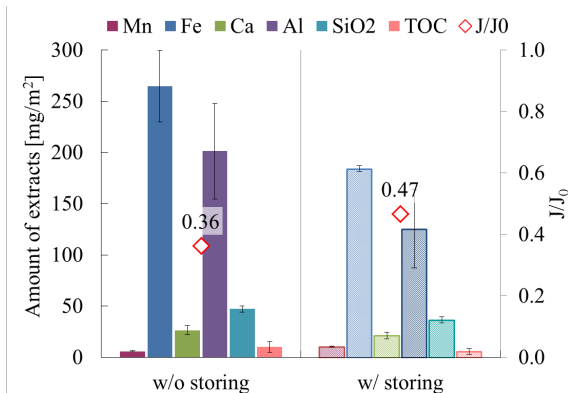


図 2 貯留の有無によるろ過後の膜から溶出されたファウリング物質の比較

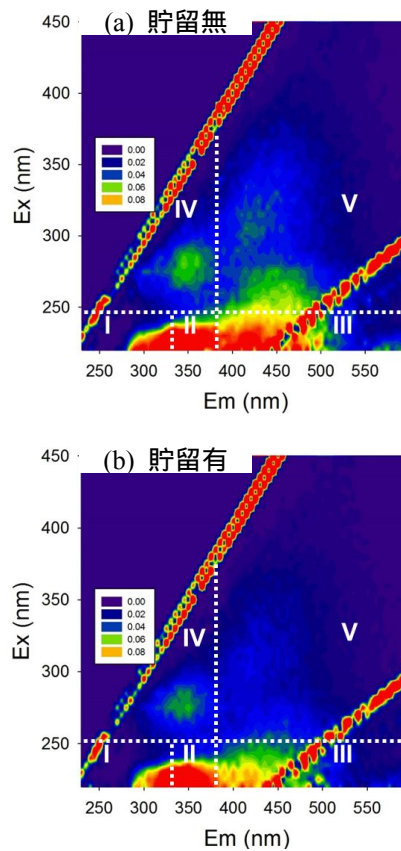


図 2 膜から溶出されたファウリング物質の有機物成分の 3 次元励起蛍光マトリックス (a) 貯留無、(b)貯留有)

(2) サロゲート物質を用いた酸化鉄と有機物との相互作用の膜ろ過への影響

原水中の無機粒子として鉄が卓越していたことより、その膜ろ過への影響を明らかにすることを目的として、酸化鉄であるフェリハイドライト (Fh) およびタンニン酸 (TA) をサロゲート物質として用いて膜ろ過実験を行った。膜ろ過後の比膜抵抗 (R/R_0) はフェリハイドライトのみ(Fh)が最も大きく、続いてフェリハイドライトとタンニン酸の混合(Fh+TA)、タンニン酸のみ(TA)であった(図 3)。タンニン酸がフェリハイドライトと共存することで膜ファウリングを低減する効果があることが示唆された。この要因としてフェリハイドライト粒子にタンニン酸が吸着されることで粒子径が大きくなり阻止されやすくなる、またタンニン酸に覆われることで膜との相互作用においてフェリハイドライトではなくタンニン酸の性質が卓越してくる、という可能性が考えられる。

このことより膜ファウリングを促進すると考えられている表流水中の濁度成分である無機コロイドが膜ファウリングを低減する働きを持つという、高濁度原水への膜ろ過の応用において重要な可能性が示された。他のサロゲート物質との相互作用の影響についても明らかにしていくことが期待される。

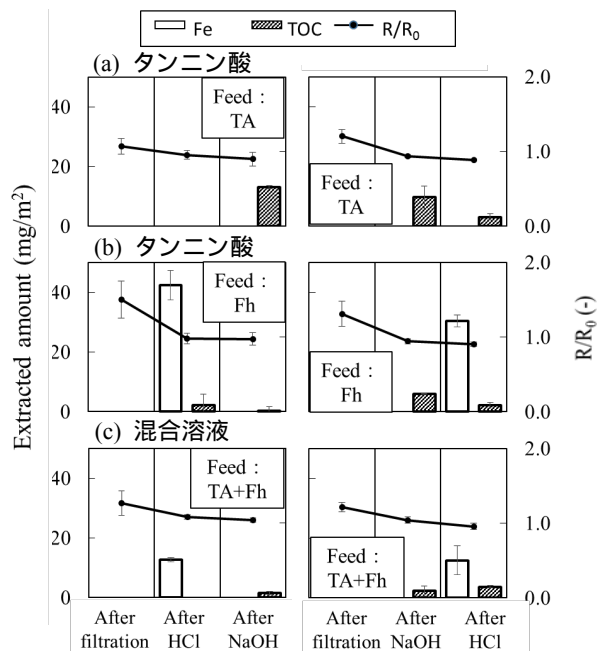


図3 (a)タンニン酸 (TA) (b)フェリハイドライト (Fh) および(c)混合 (TA + Fh) 溶液の膜ろ過における比抵抗(R/R_0)と溶出物量の比較

(3) 膜ファウリングの解析手法の開発および膜内部に残留するファウリング物質の影響

薬品洗浄後も膜内部に残留するファウリング物質が透過性能へ影響していることが示唆されたことから、これまでの方法では解析が困難であった膜内部に微量に残留するファウリング物質に着目し、その解析手法を確立し、限外ろ過膜内部に残留する BSA の解析に適用した。

共焦点レーザー顕微鏡による膜表面および膜内部に残留する BSA の観察、定量結果 (図 4) から、分画分子量 300 kDa の膜の方が 50 kDa の膜に比べ、膜面および膜内部に残留している BSA が多い結果となった。これは細孔径の小さい 50 kDa 膜では BSA 分子は膜面上で阻止され逆洗上で除去されるのに対し、BSA の分子サイズと近い細孔径を持つ 300 kDa 膜の場合は、分子が膜細孔に入り込み、逆洗上でも除去されにくくなっていることが考えられる。薬品浸漬時間を長くすることで膜内部に残留する BSA は低減したが、18 時間浸漬後も検出されない量まで除去することはできなかった。

共焦点レーザー顕微鏡では微量のため検出が困難な薬品洗浄後の膜内部のファウリング物質を解析するため、超解像顕微鏡による観察手法の確立を行い、50 kDa 膜内部に残留したファウリング物質 (BSA) を観察した結果、薬品浸漬前では残留している物質が多く、共焦点レーザー顕微鏡で解析が可能であり、超解像顕微鏡により BSA 分子の膜内部での位置を捉えることが可能となった。薬品浸漬後の膜内部に残留する BSA については

微量のため共焦点レーザー顕微鏡での解析は出来なかった一方で、超解像顕微鏡では膜内部に残留する BSA を検出することが可能であり、薬品洗浄後も支持層に残留していることが明らかになった。

このことより超解像顕微鏡を共焦点レーザー顕微鏡と組み合わせて用いることで、蛍光標識した膜内部のファウリング物質を定量評価できるだけでなく、微量のファウリング物質を観察することが可能であり、またその位置を分子サイズレベル捉えることが可能であることが示された。

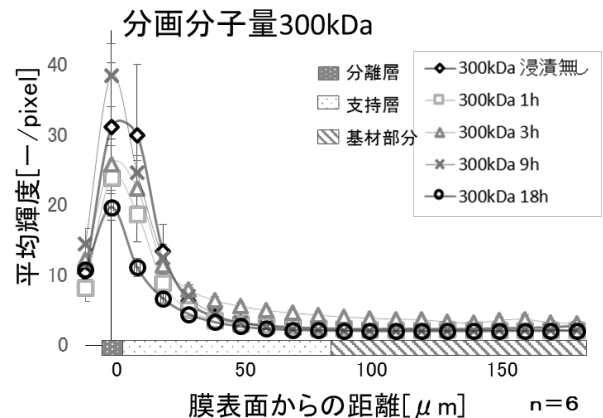
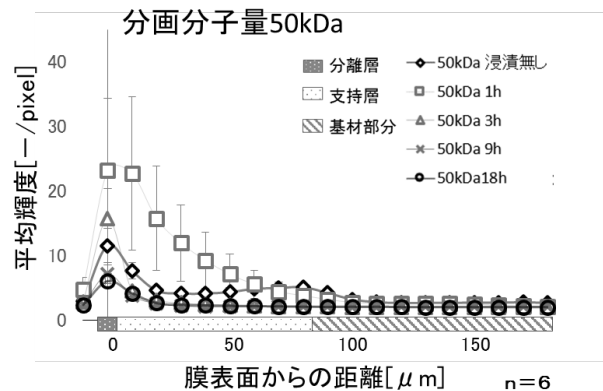


図4 膜表面および膜内部に残留するファウリング物質 (BSA) の定量結果

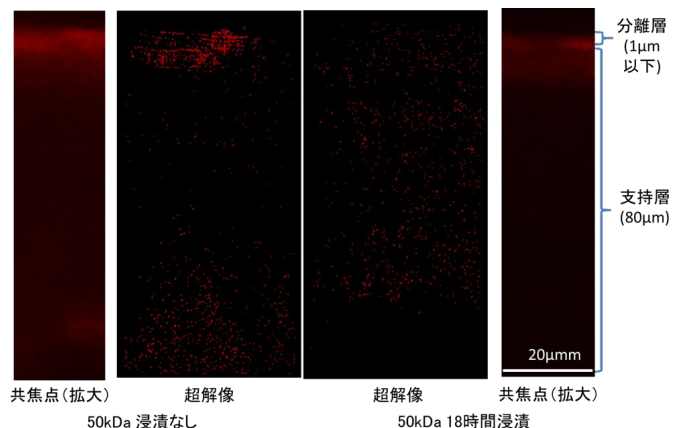


図5 超解像顕微鏡による膜内部の観察結果 (共焦点レーザー顕微鏡との比較)

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

Hashimoto, T., Watanachira, S., and Matsui, Y. Sustainably functional water supply system with gravity driven membrane filtration system in Southeast Asia. The 2015 International Environmental Engineering Conference. Busan, Korea, 28-30 October, 2015.

Gunawan, Patricia Angelina,
滝沢智、橋本崇史、酸化鉄と有機物との相互作用が精密ろ過膜ファウリングへ及ぼす影響. 第 87 回水道研究発表会, 2015.10.21-23, さいたま市.

Hashimoto, T., Gunawan, P.A., Takizawa, S., Watanachira, S., and Wongrueng, A. Control of Membrane Fouling by Naturally Occurring Inorganic Substances in Developing countries. The 6th IWA ASPIRE Conference & Exhibition, Beijing, China. 20-24 September, 2015.

橋本崇史、滝沢智、Yacouba Konate、アフリカの無電化地域での安全な水供給を目的とした太陽光殺菌および水位差利用型膜ろ過処理の現地実験. 第 51 回環境工学研究フォーラム, 2014.12.20-22, 甲府市.

Takashi Hashimoto and Satoshi Takizawa, Development of Ceramic Membrane Filtration Systems for Treatment of Turbid Surface Water. Africa Water Forum 2014, Ouagadougou, Burkina Faso, 12-14 June, 2014.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 崇史 (HASHIMOTO, Takashi)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：80735712

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：