

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03789

研究課題名(和文)水中バイオポリマーの詳細な特性解明に基づく膜目詰まり問題の根本的解決

研究課題名(英文) Fundamental control of membrane fouling based on detailed information on biopolymers in surface water

研究代表者

木村 克輝(Kimura, Katsuki)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：10292054

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,700,000円

研究成果の概要(和文)：浄水膜処理における膜ファウリングの発生において、水中天然有機物(NOM)の中のバイオポリマー(BP)と呼ばれる親水性高分子量画分の重要な関与が指摘されている。本研究では水道原水から高回収率・高純度でBPを回収・精製できる方法を新規に確立し、精製BPの物理化学特性および膜ファウリング発生ポテンシャルを評価した。BPの物理化学的性質は試料を採取する場所と季節により大きく変動することを明らかにした。BPのファウリングポテンシャルを評価する方法として水晶振動子マイクロバランス(QCM)分析を用いる方法を確立し、BPによるファウリングが起こりづらい膜材質を適切に選択できる可能性を提示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自然水中有機物にBPが占める割合は低く、BPの詳細な特性を検討した例は希少である。BPの回収および精製を本研究と同程度のデータ密度で実施した例はおそらく皆無である。BPの入手困難さからモデル物質(アルギン酸が多用される)を用いたファウリング研究が多く実施されてきたが、本研究ではモデル物質とBPの諸特性は大きく異なることが明確に示され、モデル物質を用いたファウリング研究の有用性は低いこともまた明確となった。本研究で提案した方法により得ることができたBPを様々な材質のセンサーを用いたQCM-D分析に供することで、BPによる膜ファウリングが生じにくい膜材質を適切に選定できる可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：In previous studies, the importance of biopolymers (hydrophilic organic macro-molecules) in evolution of fouling of membranes filtering surface water was pointed out. In this study, a new method for isolation of biopolymers from surface water was established. It was found that the new method provided significantly high rates of recovery and purity of biopolymers. Physical-chemical properties and fouling potentials of the biopolymers isolated from various drinking water sources were investigated. It turned out that the properties isolated from natural water were considerably different from those of model biopolymers (e.g., alginate) used often in previous researches. Fouling potentials of the isolated biopolymers were assessed by using QCM. Information obtained by this assessment could be used for efficient selection of materials for new anti-fouling membranes.

研究分野：環境工学

キーワード：膜ファウリング バイオポリマー 浄水処理 LC-OCD QCM-D

1. 研究開始当初の背景

浄水処理における膜処理技術の導入には高度な処理水質、維持管理の容易さや施設規模の縮小などの利点がある一方、大きな問題点として膜ファウリングの発生がある。膜ファウリングは運転コストの増加や膜寿命の短縮に直結する。膜を用いた浄水処理の更なる発展と普及のためには膜ファウリングの抑制が極めて重要である。

水中の天然有機物 (NOM) が浄水膜処理における膜ファウリングの主原因物質とされているが、その中でもバイオポリマーと総称される有機物画分の重要性が指摘されている。バイオポリマーは幅広い分子量分布の様々な成分から構成される親水性高分子量有機物であり、一般的に NOM 中の存在比は非常に小さい。物理洗浄による解消が困難である不可逆的ファウリングは主にバイオポリマーによって引き起こされていることが報告されており、根本的な膜ファウリング抑制のためにはバイオポリマーの詳細についての調査が重要である。しかしながら表流水中バイオポリマーの詳細に着目した研究例は希少である。表流水中の NOM は場所や季節、水源によって構成成分や特性が変化するが、これらの変化に伴う膜ファウリングの違いを検討した研究例も希少となっている。

2. 研究の目的

本研究では複数の水道原水からバイオポリマーを精製回収し、その諸特性を比較すると共に膜ファウリング発生ポテンシャルの違いを説明することを試みた。また、バイオポリマーによる膜ファウリングの発生を抑制できる膜材質を適切に選定するための手法開発を試みた。

3. 研究の方法

まず、水道原水からバイオポリマーを選択的かつ高回収率で回収・精製するための方法の確立を行った。性質変化を伴わずに穏当な条件でバイオポリマーの回収を行うため UF 膜による回収を行うこととした。広い範囲の分画分子量を検討し、十分な回収率とバイオポリマーの純度を両立させられるような分画分子量として 13,000 Da を見出した。遠心分離 (15,000 rpm、4 分) による懸濁成分の除去後、クロスフロー UF 膜ろ過により原水中バイオポリマーの濃縮分離を行った。原水 40L を 5L まで濃縮したのち、蒸留水を添加しながらろ過を 240 分継続することでバイオポリマーの純度向上を図った。

濃縮・精製したバイオポリマーについては、液体クロマトグラフィー-有機炭素測定 (LC-OCD) による分子量分布の測定、FT-IR スペクトル測定、QCM-D 分析による膜材質 (PVDF) との親和性評価を行った。

バイオポリマーが発生させる膜ファウリングを評価するために、濃縮・精製したバイオポリマーを一定有機物濃度 (0.5mg-C/L) に調整した水を供給水とした定流量ろ過実験を行った。ろ過実験に用いた MF/UF 膜はそれぞれ公称孔径 0.1 μ m、分画分子量 150kDa であり、PVDF 製中空糸膜である。膜透過フラックスは 62.5LMH に設定し、膜透過水を用いた逆洗 (フラックス 125LMH) 及びエアースクラビングを 30 分毎に 30 秒間実施した。また、ろ過槽内の有機物濃度上昇を防ぐため、4 時間ごとに排水を行った。膜ファウリングの進行度は膜間差圧 (TMP) により評価した。供給水中の pH を約 7、電気伝導度 (EC) を約 20mS/m に調整して実験を行った。精製回収したバイオポリマーの他に、それぞれ多糖、タンパク質のモデル物質として用いられているアルギン酸ナトリウム (以下 SA)、ウシ血清アルブミン (以下 BSA) についても同様のろ過実験を行った。

4. 研究成果

(1) バイオポリマーの回収・精製方法の確立

図 1 にある水道原水及びこれより濃縮・精製したバイオポリマーの LC-OCD クロマトグラムを示す。原水濃縮後に純粋な蒸留水を添加した場合のバイオポリマー試料 (図 1 中 BP 試料(i)) ではバイオポリマー画分 (図中保持時間 60 分) の濃縮が確認されたものの、フミン質 (図中保持時間 100 分) の残存が顕著でありバイオポリマーの回収率、バイオポリマーの純度ともに 60% 程度に留まった。バイオポリマーの特性を検討するためには、回収率・純度ともに向上させる必要があり、このための諸検討を行った。純粋な蒸留水の代わりに pH および EC を原水と同程度に調整した蒸留水を添加した場合 (BP 試料(ii))、pH、EC に加えて Ca 濃度を調整した蒸留水を添加して精製を行った場合 (BP 試料(iii)) の精製バイオポリマーの LC-OCD クロマトグラムも図 1 に示す。BP 試料(iii)においてはフミン質が良好に除去され、バイオポリマー回収率>85%、

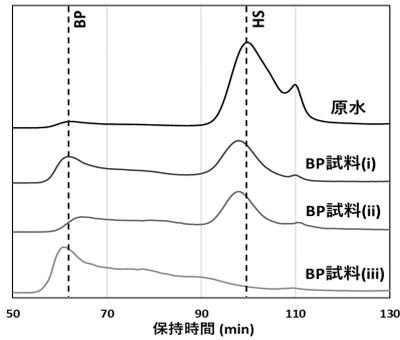


図1 水道原水中有機物および回収バイオポリマーのLC-OCDクロマトグラム

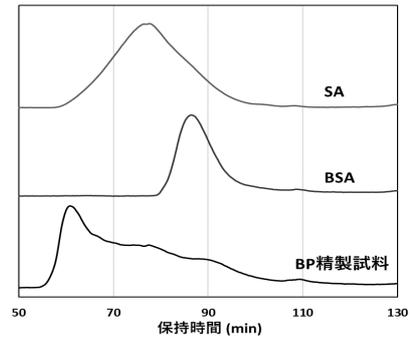


図2 精製バイオポリマーとモデル物質のLC-OCDクロマトグラム

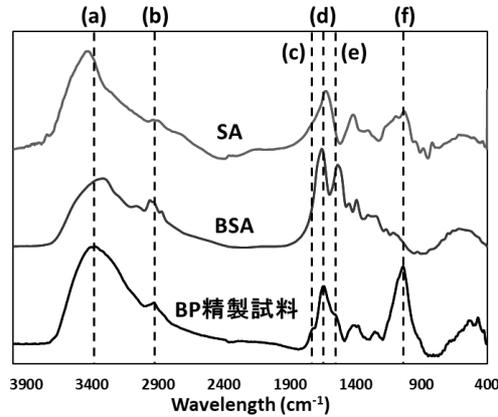


図3 精製バイオポリマーとモデル物質のFT-IRスペクトル

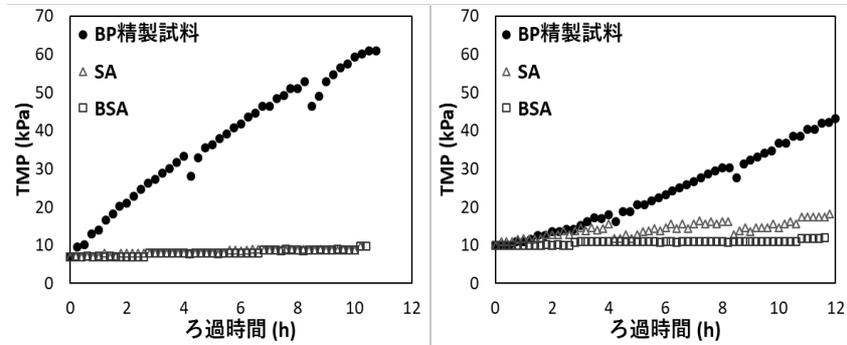


図4 精製バイオポリマーとモデル物質を用いた膜ろ過実験におけるTMPの経時変化(左: MF膜、右: UF膜)

バイオポリマー純度約80%を達成できた。以後の実験では、pH、ECに加えてCa濃度を調整した蒸留水を添加してバイオポリマーの精製を行うこととした。

(2) 自然水から回収するバイオポリマーとモデル物質との違い

前節で述べた方法により精製したバイオポリマー試料および2種類のモデル物質のLC-OCDクロマトグラムを図2に示す。SAおよびBSAのピーク位置はそれぞれ80分および85分付近であり、精製バイオポリマー試料とは大きく異なる位置にピークが出現した。既往の研究で用いられるモデル物質は、実際のバイオポリマーとは性質・特性が異なることが示唆される。FT-IRスペクトルの測定結果(図3)も、実際のバイオポリマーとモデル物質の特性が必ずしも類似してはいないことを示している。図3中に示した(a)~(f)のピークはバイオポリマーに特徴的なピークである。(a)、(f)は多糖、(b)、(c)は脂質、(d)、(e)はタンパク質の存在をそれぞれ示唆するものである。これらの違いは、膜ファウリングの発生度にも大きな影響を及ぼす可能性が高い。

図4にバイオポリマーとSA、BSAを用いた膜ろ過実験におけるTMPの経時変化を表す。MF

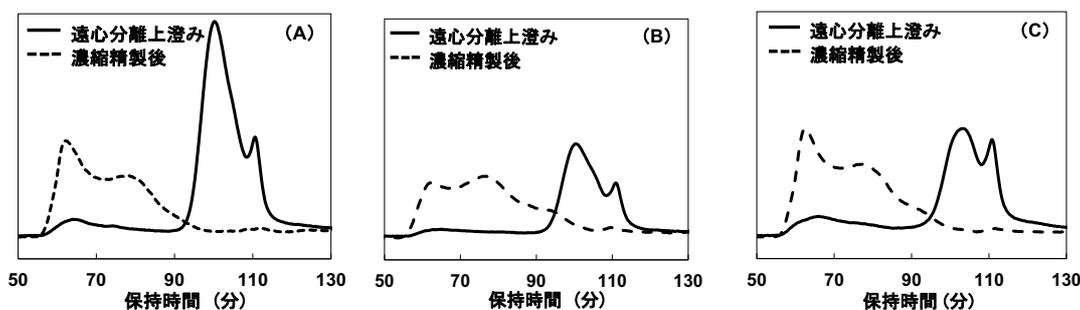


図5 水道水源中有機物および回収精製したバイオポリマーのLC-OCDクロマトグラム

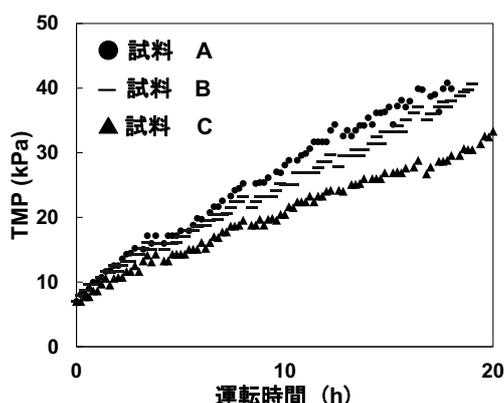


図6 精製バイオポリマーを用いたMF膜ろ過実験におけるTMP経時変化

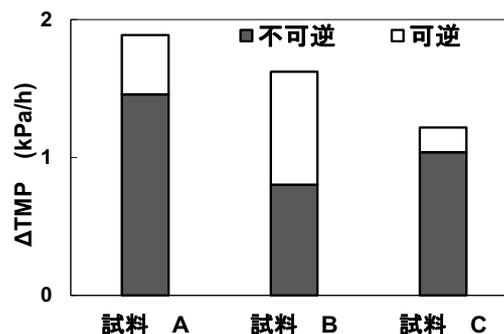


図7 精製バイオポリマーを用いたMF膜ろ過実験における可逆・不可逆的ファウリングの分布

膜、UF膜のどちらの場合でもBPをろ過した場合にTMPの上昇が顕著であった一方で、本研究で設定した条件においてはモデル物質によるTMP上昇はほとんど起こらなかった。これらの実験結果は、モデル物質を用いて行う膜ファウリング研究の実用性は高くないこと、自然水から回収・精製したバイオポリマーを用いた検討を行うことの重要性を明確に示すものである。

(3) 複数の水道水源から回収したバイオポリマーの比較

特徴が大きく異なる国内の水道水源3か所より試料を採取し(以後試料A、B、Cと表記)、これらから前述の方法でバイオポリマーを回収・精製した。試料A、B、C中の溶存有機物と回収精製したバイオポリマーのLC-OCDクロマトグラムを図5に示す。試料A、B、Cより回収精製したバイオポリマー試料ではフミン質の大部分は消失しており、バイオポリマーが選択的に濃縮されていることが確認された。本研究で確立したバイオポリマーの回収・精製方法は広い範囲の自然水試料に適用可能であると考えられる。バイオポリマー回収率はいずれの場合でも70%を超過した。試料A、B、Cに含まれるバイオポリマーは少なくとも2つの分子量成分(保持時間60分と78分のピーク、それぞれ分子量100万Da以上と分子量2万Daから10万Daに相当する)より構成されることが示された。

図6に濃度を一定(0.5 mg-C/L)に調整したバイオポリマー試料を供給水としたベンチスケールMF膜ろ過試験におけるTMP経時変化を示す。試料A、B、Cより回収したバイオポリマーはいずれの試験においても顕著なファウリングを発生させ、バイオポリマーのファウリングポテンシャルが高いことが改めて確認された。試料毎にファウリング進行速度は大きく異なり、試料A、B、Cの順にファウリングの発生は深刻であった。図7に各ろ過試験における可逆的ファウリング進行速度と不可逆的ファウリング進行速度を示す。試料A、Cを用いた試験では不可逆的ファウリングが支配的であったが、試料Bを用いた試験では可逆的ファウリングの割合が全ファウリングの約50%を占めた。これらのことより、バイオポリマーは水源毎にそのファウリングポテンシャルとファウリングの可逆性が異なることが示される。膜ファウリングの差異は水中バイオポリマーの何らかの特性を反映しているはずである。

試料A、B、Cより回収精製した各バイオポリマー試料のFT-IRスペクトルを図8に示す。3つの試料のスペクトル概形は類似しており、多糖類の存在を示唆するピーク(波数3300-3400 cm⁻¹、1000-1100 cm⁻¹)とタンパク質やおよびアミノ糖の存在を示唆するピーク(波数1500-1700

cm⁻¹) が卓越していた。一方で随所に各スペクトル間には差異が確認され、バイオポリマーの特性が水源毎に異なっていたことが示される。図7に示されるように試料Aと試料Cを用いたろ過試験では不可逆的ファウリングの発生度が高かった。試料Aと試料Cに含まれ、試料Bに含まれていない成分が不可逆的ファウリングの発生に関与していたものと考えられる。不可逆的ファウリングの発生に関与する成分を考察するため、図8に示したFT-IRスペクトルを精査した。特徴的なピークとして、①試料Aと試料Cのスペクトルのみに認められ試料Bのスペクトルでは判然としない波数1250 cm⁻¹のピーク、②試料Aのスペクトルのみに認められる波数1380 cm⁻¹のピーク、③試料Cにのみ認められる波数1435 cm⁻¹のピークが挙げられる。これらのピークはそれぞれ①多糖類の存在を示唆するC-O構造②微生物の細胞壁ペプチドグリカンに由来するアミノ糖の存在を示唆するアセチル化されたN末端③セルロース繊維の存在を示唆するC-O-H構造に該当する。多糖類やアミノ糖は微生物が放出する溶解性有機物(SMP)の主な構成成分であり、MBRの膜ファウリングにおける重要性が多数報告されている。浄水膜処理においても細菌や藻類の細胞壁由来の多糖類やアミノ糖が不可逆的ファウリング発生に重大な関与をする可能性が示された。

図9にQCM-D分析により評価したバイオポリマーのPVDFへの吸着を示す。この分析では図中縦軸の周波数減衰(Δf)がセンサへの吸着量増加を表す。どのバイオポリマー試料でもPVDFセンサへの速やかな吸着が確認され、バイオポリマーとPVDFの高い親和性が示された。一方で、試料A、B、C間でPVDFセンサへの吸着量には差異が認められる。図9に示される試料A、B、CのPVDFへの親和性順序が図6に示した膜ろ過試験におけるファウリング発生度の順序と一致していることは極めて興味深い結果である。QCM-D分析によってバイオポリマーと種々の膜素材の親和性を評価すれば、膜ファウリングが起こりづらい膜素材を適切に選択できる可能性がある。前述したようにバイオポリマーの特性は水源毎に変化するが、水源毎に異なるバイオポリマーについて膜ファウリングが発生しにくい膜素材を選択し、これに基づいて耐ファウリング膜を新規開発することが出来れば、浄水膜処理における効率的な膜ファウリングの制御を大きく効率化できる可能性がある。

QCM-D分析によって得られたデータを整理し、横軸に周波数変化(Δf)を、縦軸に周波数変化と同時に測定されるエネルギー散逸(ΔD)をプロットしたものを図10に示す。図10中の直線の傾きはセンサ表面に吸着した成分の粘弾性を表す。 $\Delta D/\Delta f$ プロットの傾きが急峻な程センサ表面に吸着した成分の粘弾性が高く、傾きが緩やかな程センサ表面に吸着した成分の粘弾性が小さいことが表される。試料Aと試料Cでは $\Delta D/\Delta f$ の傾きはほぼ同一であるのに対して試料Bの $\Delta D/\Delta f$ の傾きはやや緩やかであった。試料Bから回収したバイオポリマーは試料AおよびCから回収したバイオポリマーに比べて粘弾性が小さいことが示されている。QCM-D分析により示された粘弾性の差異は図7に示した膜ファウリングの可逆性を説明する可能性がある。粘弾性の高い成分は容易に変形し膜細孔内への侵入性が高く目詰まりを起こしやすいため、試料AおよびCのように粘弾性の高いバイオポリマーのろ過では不可逆的ファウリングの発生度が高まっていたことが考えられる。

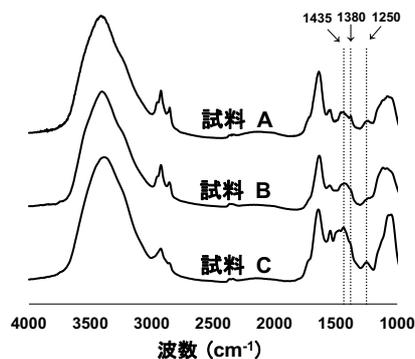


図8 試料A、B、Cより回収精製したバイオポリマーのFT-IRスペクトル

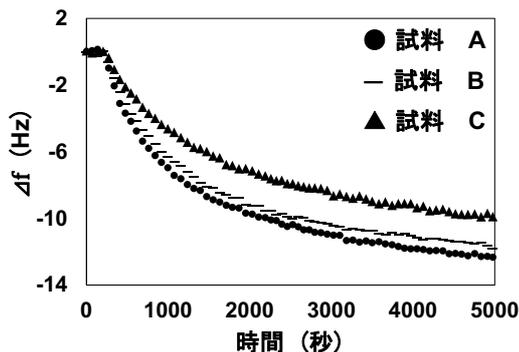


図9 バイオポリマーのQCM-D分析結果 (PVDFとの親和性評価)

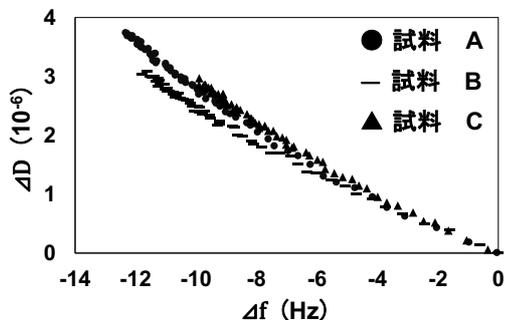


図10 バイオポリマーのQCM-D分析結果 (粘弾性評価)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Katsuki Kimura and Keita Kume	4. 巻 602
2. 論文標題 Irreversible fouling in hollow-fiber PVDF MF/UF membranes filtering surface water: Effects of precoagulation and identification of the foulant	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 117975
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2020.117975	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsuki Kimura, Takayuki Kakuda, Hiroyuki Iwasaki	4. 巻 223
2. 論文標題 Membrane fouling caused by lipopolysaccharides: a suggestion for alternative model polysaccharides for MBR fouling research	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 224-233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.seppur.2019.04.059	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Kanta Tominaga, Keita Kume, Katsuki Kimura
2. 発表標題 Characterization Of Biopolymers Isolated From Multiple Drinking Water Sources
3. 学会等名 NOM7 IWA Specialist Conference on Natural Organic Matter 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideki Sakamoto, Keita Kume, Katsuki Kimura
2. 発表標題 Mitigation Of Membrane Fouling In Flat-sheet Ceramic Membranes Used For Drinking Water Treatment
3. 学会等名 NOM7 IWA Specialist Conference on Natural Organic Matter 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuki Kimura
2. 発表標題 Membrane fouling caused by biopolymers in surface water.
3. 学会等名 European Conference on Fluid-Particle Separation (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 久米啓太、木村克輝
2. 発表標題 凝集処理のUF膜ファウリング抑制効果：MF膜との比較
3. 学会等名 水道研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 富永勘太、久米啓太、木村克輝
2. 発表標題 表流水中バイオポリマーの精製回収とキャラクターゼーション
3. 学会等名 第53回日本水環境学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂本秀樹、久米啓太、木村克輝
2. 発表標題 セラミック平膜を用いた浄水処理における膜ファウリングの抑制
3. 学会等名 第53回日本水環境学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 富永勸太、永井梨奈、羽深昭、木村克輝
2. 発表標題 水道原水中バイオポリマーの精製回収および特性評価
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	西村 紳一郎 (Nishimura Shin-Ichiro) (00183898)	北海道大学・先端生命科学研究院・教授 (10101)	
研究分担者	山村 寛 (Yamamura Hiroshi) (40515334)	中央大学・理工学部・教授 (32641)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------