

## 膜による海水淡水化システムにおけるファウリング機構の 解明と防止プロセスの開発

中尾真一(東京大学工学部 化学システム工学科)

膜を用いた海水淡水化システムを運転する上で必ず問題となるのはファウリングによる膜性能の低下である。特に、微生物が膜面に繁殖することによって引き起こされるバイオフィウリングは、もっとも深刻な問題となっている。本研究の目的は、酸および熱ショックがファウリングの防止にどのように寄与するかについて、ATP測定法などを駆使することによって、その機構を明らかにし、膜による海水淡水化システムの長期連続運転を可能とするためのプロセスを開発することである。

海水中には、FreeのATPと微生物中のATPが存在するため、ATP量から微生物量を求めるためには、これらを区別して測定する必要がある。微生物を膜で捕集してATPの抽出を行うことによって微生物中のATPを測定する方法と、海水中のATPを直接測定し、抽出を行う場合とそうでない場合で微生物中のATP量を求める方法の二通りについて、その有効性の検討を行った。また、膜面の微生物からのATPの抽出に関する条件検討も行った。そして、ATPを抽出、定量することによって、海中や膜面に付着している微生物量を測定することが可能であることが分かった。Cell ATP、Free ATP、Membrane ATPなどと、海水水質を表すSDIや濁度、あるいは有機物質の指標となるE260との関係について、季節的な因子を考慮した検討を行い、他の因子を併用することで海水のキャラクタリゼーションや膜の汚染状態の把握を迅速かつ詳細に行うことができた。このような解析は海水淡水化システムの運転管理にも役立てることができると考えられる。SDIは単分散球状粒子の懸濁液では理論上6以上にはならないが、SDIが6を超える海水の場合、E260値も高くなる傾向にある。これは有機物質が膜細孔に吸着して膜透過流束の低下に寄与することを意味している。

ファウリング防止手段として、酸ショックと熱ショックを中心に検討した。酸ショックによる殺菌の効果を確かめるための予備試験として、海水に酸添加することによって、pHを変化させた際のATP量や、全濾過方式で酸ショックを行うことによる膜面ATP量について検討したところ、いずれの場合も大きく減少することが分かった。次に、原海水を供給水として、精密濾過膜を用いたクロスフロー方式の濾過試験を行った。濾過時間は3週間とし、その間の透過流束、海水の水質、および膜面のATP量を測定した。酸ショックは膜面のATP量、即ち、微生物量の減少と透過流束の増加をもたらし、7日経過してもその影響が残ることが分かった。熱ショックに関しては、海水を加熱し、高温海水のまま膜に供給する方法と、熱交換器を使用して常温に戻した後に供給する方法の効果を、ナノ濾過膜を用いたクロスフロー濾過を3週間継続することで検討した。NF膜処理に対する熱ショックの効果は、冬季と春季・夏季で異なることが分かった。冬季は微生物活動が盛んでなく、常温でも膜面ATP量は少ないため、熱ショックの必要はないと考えられる。微生物活動が盛んになる春季・夏季においては、熱ショックによって、膜面のATP量が常温の場合より抑制されることが分かった。しかし、NF膜が熱でダメージを受けるため、透過流束の面からはファウリング抑制の効果を確かめることができなかった。熱交換器を用いて熱ショックを行うことによって、膜にダメージを与えることなくファウリングを抑制することができた。



## 11

助成番号 0211

膜による海水淡水化システムにおけるファウリング機構の  
解明と防止プロセスの開発

中尾真一（東京大学工学部 化学システム工学科）

## 1. 研究目的

膜を用いた海水淡水化システムを運転する上で必ず問題となるのはファウリングによる膜性能の低下である。特に、微生物が膜面に繁殖することによって引き起こされるバイオフィウリングは、もっとも深刻な問題となっている。殺菌・洗浄の一般的な方法として、次亜塩素酸ナトリウムやアルカリ溶液を用いる方法が従来から用いられてきたが、これらの薬品に対して膜の耐性が十分でないことや、トリハロメタンなどの有機塩素の生成といった環境への負荷の問題から使用が制限されているのが実情である。その結果、定期的な膜洗浄が余儀なくされており、環境負荷、膜へのダメージ、そして当然のことながらコストを抑えつつ、ファウリングを抑制し、システムの長期運転を可能とするプロセスが求められ続けているわけである。ところで、海水のpHを酸性側にシフトさせて炭酸カルシウムの析出を防ぐ処理は海水淡水化システムで一般的に行われているが、この酸添加プロセスを有効に活用し、酸ショックによって微生物数を減少させることができれば、非常に合理的なファウリング防止手法となる。また、高温殺菌は食品分野では一般的な手法であるが、海水淡水化システムでは、全く用いられていない。その大きな原因は、製品の価格に対する加熱処理のためのコスト高の問題であるが、熱交換器や廃熱を有効に利用することができれば、十分検討の余地があると考えられる。そして重要なことは、これら、酸ショックや熱ショックが、海水中、あるいは膜面の微生物量にどの程度影響を与え、それが膜面におけるファウリングと透過流束にどのように寄与するかを解明することであり、そのことによって、ファウリングを防止するための最適なプロセスを見いだすことが可能となるわけである。微生物量を評価する手法として、ATP量を測定する方法が有効であると考えられる。そして、微生物量に関する情報と、従来から水質の指標として用いられて来た濁度やSDIなどとの関係を総合的に評価することによって、海水や膜面の状態のキャラクタリゼーションが可能となると言える。

以上のことを踏まえ、本研究では、酸および熱ショックがファウリングの防止にどのように寄与するかについて、ATP測定法などを駆使することによって、その機構を明らかにし、膜による海水淡水化システムの長期連続運転を可能とするためのプロセスを開発することを目的とする。

## 2. 研究方法

## 2. 1 微生物量の測定

海水中には、FreeのATPと微生物中のATPが存在するため、ATP量から微生物量を求めるためには、これらを区別して測定する必要がある。微生物を膜で捕集してATPの抽出を行うことによって微生物中のATPを測定する方法と、海水中のATPを直接測定し、抽出を行う場合とそうでない場合で微生物中のATP量を求める方法の二通りについて、その有効性の検討を行い、微生物量の迅速測定手法としての確立を目指した。膜面の微生物からのATPの抽出に関しては、抽出条件についても検討した。

## 2. 2 水質を表す諸因子の相互関係と膜汚染への影響の検討

海水中の微生物量と、SDIや濁度、あるいは有機物質の指標となるE260との関係について、季節的な因子を考慮した検討を行った。特にSDIに関しては、濾過試験によって得られる水質の情報であるため、懸濁物質の膜面への堆積と溶存有機物質の膜内部へ付着の影響について理論的な検討を行った。

## 2. 3 ファウリング防止の基礎試験

ファウリング防止手段として、酸ショックと熱ショックを中心に検討した。酸ショックによる殺菌の効果を確認するための予備試験として、海水に酸添加することによって、pHを変化させた際の微生物量の変化や、全濾過方式で酸ショックを行うことによる膜面微生物量の変化について検討した。熱ショックに関しては、海水を加熱し、高温海水のまま膜に供給する方法と、熱交換器を使用して常温に戻した後に供給する方法を検討する。そして、好熱菌の存在や、熱による膜のダメージ、熱交換器の効果について考察した。

## 2. 4 連続試験

最終的に原海水を供給水として、精密濾過膜、ナノ濾過膜などの各種膜を用いたクロスフロー方式の濾過試験を行う。濾過時間は2週間以上とし、その間の透過流束、海水の水質、および膜面の微生物量を測定した。そして、透過流束や膜面微生物量と水質との関係について、酸ショックや熱ショックを行った場合とそうでない場合を比較し、ファウリングの機構の解明とファウリングを防止するためのプロセスの開発を行った。

## 3. 研究結果

### 3. 1 微生物量の測定

#### 3. 1. 1 ATP法の意義

逆浸透海水淡水化プロセスにおいて、供給海水、生産水、膜面、あるいは装置のその他の部分の微生物量をいち早く知ることは、運転の計画立案や修正を行い、継続・停止を決定する上で重要である。しかし、旧来の顕鏡法やコロニー計数法では結果がでるまでに時間がかかるのが実情であった。ところが、近年、微生物を含む試料からATP(アデノシン三リン酸)を抽出し、その量を迅速測定することによって、微生物量を求める方法が注目されて来ている<sup>1)</sup>。ATPは全ての生物に含まれているエネルギー代謝物質であり、微生物からATPを抽出するのに要する時間はごくわずか(数十秒)である。そして、微生物1個体が有するATP量は種によってほぼ決まっており、グラム陰性菌の場合1~2 fg/cell、グラム陽性菌の場合1~30 fg/cell、真菌の場合50~1000 fg/cellである<sup>2,3)</sup>。自然界の微生物が単一種で占められているわけではないことを考えると、単純にATP量イコール微生物数ではないが、ATPはエネルギー代謝物質であり、その量は系内に存在する微生物の総合的な活性を表している。微生物活動が活発であればATP量は増加し、微生物活動が衰退すればATP量は減少する。即ち、ATP量が多いということは、微生物活動によって、その系が人間にとって望ましくないものに変質している、あるいは変質する可能性が高いことを意味しているわけである。その観点においては、多種多様な微生物を個体数で表すよりも有意な情報と見なすことができる。

### 3. 1. 2 測定原理と測定方法

ルシフェラーゼを触媒、ATPをエネルギー源として、ルシフェリンはオキシルシフェリンへと変わり、光を発する。これは、蛍の光の原理となっている反応で、発光量はATP量に比例して起こるため、発光量からATP量を求めることができる。

下水道試験方法の記述<sup>9)</sup>を参考にして、測定条件に関する詳細な検討を行い、海水中の微生物に含まれるATPの測定方法を決定した。ATPを抽出するための試薬はトリクロロ酢酸とし、抽出の際の濃度は2.5%、抽出時間は20秒とした。そして、ルシフェラーゼを反応させる際のpHは、トリス緩衝液で8.7に調整した。抽出操作を行うと海水中に存在する全てのATP量(Total ATP)を測定することになる。抽出操作を行わないことで、海水中にフリーに存在するATP量(Free ATP)が求められるため、全ATP量から除くことで微生物に含まれるATP量(Cell ATP)を求めることができる。また、膜面に付着している微生物のATP量については、2.5%トリクロロ酢酸に浸漬、抽出操作を行うことにより求めた。特に、50 mLの海水を孔径0.45 μmのセルロース混合エステル精密濾過膜(HAWP、13 mm φ、ミリポア社製)で吸引濾過(450 mmHg)し、濾過後の膜を2.5%トリクロロ酢酸に浸漬して抽出されたATP量を、膜に捕捉された微生物のATPとしてMembrane ATPとした。

### 3. 1. 3 海水中のATP量

神奈川県茅ヶ崎海水中のTotal ATP、Cell ATP、Free ATP、およびMembrane ATPを調べ、それぞれの関係について検討を行った結果をFig. 1に示す。Total ATPに対するCell ATPの比率は50~60%、Cell ATPに対するMembrane ATPの比率は20~40%であった。ATP量は2月中旬にピークが見られるが、比率自体は平均値(Cell ATP/Total ATP=58%、Membrane ATP/Cell ATP=19%)を中心に時期とは無関係に増減していると言える。

茅ヶ崎と東京都晴海の海水中の微生物数とMembrane ATPとの関係をFig. 2に示す。茅ヶ崎海水中の微生物に関しては、Membrane ATP量 $C_{ATP}$  [pg/mL]と微生物数 $N_{M0}$  [-]の間に以下の式が成り立つことが分かった。

$$N_{M0} = 25070 \exp(0.0636 C_{ATP}) \quad (1)$$

(1)式が比例関係ではなく、検出されたATP量が100 pg/mL以上となる晴海のデータを説明しきれないのは、微生物が膜から漏出するためと考えられるが、Membrane ATP量が4~40 pg/mLとなる微生物数の領域では、グラム陰性菌である大腸菌を基準として、ATP量と微生物数の関係を線形近似できる。例えば、大腸菌1個体当たりのCell ATPは、0.7 fg/cellであるが、 $3.0 \times 10^4$  cell/mL存在した場合、Cell ATPは21 pg/mLである。従って、Membrane ATPは、Cell ATPの19%であるとするとなら4 pg/mLとなる。ここで(1)式を用いて微生物数を計算すると $3.2 \times 10^4$  cell/mLが得られ、最初に設定した大腸菌数の $3.0 \times 10^4$  cell/mLとほぼ一致する。同様に、大腸菌数を $3.0 \times 10^5$  cell/mLと仮定した場合のCell ATPは210 pg/mL、Membrane ATPは40 pg/mLであるが、(1)式による微生物数の計算値の $3.2 \times 10^5$  cell/mLとほぼ一致する。

### 3. 2 水質を表す諸因子の相互関係と膜汚染への影響の検討

Fig. 3~5に茅ヶ崎海水のMembrane ATP、水温、MF、SDI、濁度、およびE260を示す。ATP量は、春の始めに増加するが、一度減少して、夏の始めに再びピークに達する。ピークが二度に分かれる原因は不明であるが、例えば微生物を捕食する生物が遅れて増加するなど、他の海洋生物の増減も影響していることが考えられる。春の初めのピークは水温が上昇し始めるころに当たり、MF

の変動と比較的一致している。MFは濾過初期における堆積物質の抵抗の大きさを表しており、微生物量が多ければ、当然濾過抵抗は大きくなると考えられる。SDI、濁度、およびE260は夏季から秋季にかけて増加する。濁度は海水中の濁質全体の量、E260は海水中の有機物を表していると考えられるが、水温が低下し始め、微生物の活動が鈍ると、これら濁質や有機物の分解速度が遅くなり、その結果、海水の富栄養化が起こるためではないかと考えられる。海水中の有機物の濃度が高くなると、SDI測定において、膜内部へのファウリングの寄与が大きくなると予測される。その結果、T0に対してT15が大きくなるため、SDIは増加し、6以上の値を取るようになると考えられる。Fig. 6に単分散粒子懸濁液の濃度がSDIに及ぼす影響をケーキ濾過モデルでシミュレートした結果を示す。この計算では空隙率を0.35としているが、空隙率を仮に細密充填の0.26、あるいはそれ以下としても、SDIが6を超えることはなかった。従って、実液系で6を超えるのは、有機物が膜細孔に付着するためと考えられる。

### 3. 3 酸と熱によるファウリング防止方法の基礎検討

#### 3. 3. 1 酸ショック

##### 3. 3. 1. 1 酸ショックの意義

逆浸透海水淡水化システムにおけるRO膜へのファウリング対策として、pH 3程度の酸ショックが効果的であることが報告されている<sup>5,6)</sup>。膜へのダメージが少ないこと、取り扱い上の安全性、低価格性、さらには生産水の安全性を考慮すると、硫酸のファウリング抑制試薬としての有用性は極めて高く、海水前処理の段階から適用できると考えられる。そして、Fig. 7のように、MF膜に対して酸ショックを行った後に透過した酸添加水によるRO膜の酸ショックを行い、RO膜の酸ショックを行わない場合はスケール発生防止のためのpH調整にも使用するという、効率的なファウリング抑制スキームを提案することができる。

##### 3. 3. 1. 2 酸ショックの効果

海水500 mLに硫酸を加え、pHを変化させ、30 min静置した後のMembrane ATPの変化を調べた。結果をFig. 8に示す。pH 6.35ではかなりのATP量が残存したが、pHを3以下にするとほとんど除かれることが分かった。また、Membrane ATPを求める際の抽出操作の前に各ショック液に30 min浸漬させる操作を入れ、ATP量の変化に及ぼす影響について検討を行った結果をFig. 9に示す。海水に浸漬しただけでは75%が残存したが、pH 6.5 3% NaCl水溶液の場合は、30~45%の残存率だった。pH 7.1の中性水における残存率は、pH 3以下の酸性水での残存率とほとんど差がなく、10%以下である。微生物を殺すという点に関しては、浸透圧だけでも効果があると解釈される。ただし、死んだ微生物が膜面からはがれなければ濾過抵抗は増加するため、中性水の場合、酸性水と比較して、死んだ微生物や無機粒子（酸化鉄など）の分解除去効果は期待できないと考えられる。

孔径0.22 μmのセルロース混合エステル膜(GSWP、47mm φ、ミリポア社製)を使用し、操作圧力(ポンプ加圧) 82.5 kPa、全濾過方式で、2 h原海水の濾過を行った。透過流束と最終的な膜面ATP量を測定し、その後、同じ操作圧力で30 min、pH 3の酸添加海水の濾過を行った場合と比較した。酸ショックの直後、透過流束は僅かに増加(1.5倍)したが、1 min後にはもとの値に戻った。これは、微生物がダメージを受けたとしても、全濾過では膜面から除去されないためと考えられる。しかし、原海水を2 h濾過した膜と、さらに30 min酸添加海水を濾過した膜の膜面ATP量を測定したところ、14498から2456 pg/cm<sup>2</sup>と、1/6に減少しており、微生物量が大きく減少していることが

認められた。逆洗を行うことによって、透過流束を高く維持することが可能であると期待される。また、酸ショック後、透過水中のE260値が上昇したが、これは、膜面の微生物から有機物が溶出したためと考えられる。

### 3. 3. 2 熱ショック

#### 3. 3. 2. 1 熱ショックの意義

海水淡水化に高温プロセスを導入することの利点として、微生物の熱殺菌によるファウリングの抑制と海水の粘性の低下による透過流束の増加と送水コストの軽減などが挙げられる<sup>7,8)</sup>。熱源には工場や発電所の廃熱が利用でき、得られた高温海水も暖房等の熱源として二次利用することが可能であるため、熱ショックは、薬品を用いない経済的かつクリーンなファウリング抑制手法として有望である。熱ショックによってファウリングを抑制し、ナノ濾過膜を前処理膜として直接海水に対して用いることができれば、スケール成分の除去と部分脱塩の効果によって、逆浸透膜における回収率を上げることも可能になる。

#### 3. 3. 2. 2 熱ショックの効果

熱ショックによるナノ濾過膜ファウリング抑制実験装置をFig. 10、海水供給タンク内のATP量の変化をFig. 11に示す。常温タンク内のATP量は、変動はあるものの、配管におけるATP量に等しい。高温タンクの水温は60°Cで、ATP量は低く維持されているが、高温60°Cから常温に温度を変化させた後のタンクでは、初期の状態ではATP量は低いが徐々に常温タンク並みの状態に変化することが分かる。僅かに微生物が生存しているとその微生物が元になって増殖が起こることが考えられる。従って、熱交換器を用いたシステムにおいても、長期的には、水の流れる方向を逆にしたり、塩素殺菌を行ったりする必要があると言える。

### 3. 4 連続試験

#### 3. 4. 1 酸ショック

流通式セル(日東電工, C70-F)を用いてクロスフロー濾過方式で7日間原海水を濾過し、pH 3の酸添加海水を30 min濾過した後、さらに14日間原海水の濾過を行った。実験条件は、操作圧力(ポンプ加圧) 50~70 kPa、原液流量2 L/minとし、RUN1では0.22 μmの酢酸セルロース(CA)膜(富士写真フィルム, FM22, 2001/8/7~8/28)、RUN2では0.22 μmのポリビニリデンフロライド(PVdF)膜(ミリポアリミテッド, GVWP, 2001/9/11~10/2)を用いた。CA膜(RUN 1)、PVdF膜(RUN 2)、いずれの場合も、酸ショック直後に透過流束は向上し、24 h後以降も、PVdF膜の場合は僅かに高い値が維持された。Fig. 12に示すように、CA膜の場合、酸ショックを行っていない膜の透過流束が、240 h経過した頃から異常増加した。21日(504 h)経過後に膜の状態を調べると、既に形骸を留めておらず、微生物によって資化されたためと考えられる。一方、CA膜でも、酸ショックを行った場合は、微生物による資化は抑制されており、21日経過後も膜の形状が保たれていた。

膜面ATP量と生菌数をFig. 13、14に示す。酸ショック後は膜面ATP量は約1/4になっている。生菌数で見るとさらに低く、RUN 1の場合、1/50になっている。ATP量変化と比べて大きい理由としては、酸ショックでダメージを受けて増殖能を持たない菌も、ATPを保持しているためと考えられる。酸ショックから7日経過しても、生菌数は、Controlより少ない。これは、微生物に与える酸ショックの効果が長期的に維持される可能性を示している。

CA膜(RUN 1)とPVdF膜(RUN 2)について、7日目と21日目の膜面に存在する微生物を単離し、特性

を調べたところ、セルロースの資化性と耐酸性、および60°Cの耐熱性を持つ微生物が見つかった。芽胞を有することと、遺伝子情報(16S rDNA-500塩基配列)を解析した結果から、*Bacillus* sp.であることが分かった。

### 3. 4. 2 熱ショック

Fig. 10に示した実験装置を用いて、流通式セル(日東電工, C70-F)にNF膜はNTR-7250(日東電工、直径:75 mm、有効膜面積:35 cm<sup>2</sup>)を取り付け、クロスフロー方式で海水の濾過を行った。流通式セルは3連とし、膜を適宜交換することによって濾過時間の異なる膜を得た。実験は12~21日間連続で行い、高温海水と常温海水を供給する方式、あるいは60°Cまで昇温してから、熱交換器で常温まで温度を下げてNF膜に供給する方式について検討した。操作圧力は、常温が2~1 MPa、高温が0.85~0.4 MPa、原液流量は2~1 L/minとした。冬季(2001. 1. 15~2. 5)、春季(2001. 3. 12~4. 2)、夏季(2001. 6. 25~7. 16)、秋季(2001. 10. 23~11. 13)における水質をFig. 15~17にまとめる。ATP量は春季に大きなピークがあり、夏季にも高くなる傾向がある。水温は、夏季に高く、秋季になると次第に低くなる。一方、SDIや濁度は夏季と秋季に高くなっており、微生物活動以外にその他の高等生物や気象条件等の影響が考えられる。

Fig. 18~21にNF膜面ATP量の変化、Fig. 22~25に透過流束の変化を示す。冬季の実験では、常温における微生物の繁殖力が小さく、膜面ATP量は低く維持された。一方、高温海水を供給した場合は、高温に対して耐性を持つ菌が繁殖するため、膜面ATP量が常温の場合より高くなる傾向があった。春季、および夏季になると、水温の上昇や日照時間の増加など、微生物が繁殖しやすい環境になるため、常温海水の方が高温海水より膜面ATP量が多くなり、熱ショックの効果を確認することができた。秋季に、常温海水、高温海水、高温から常温まで温度変化させた海水を供給した場合について比較実験を行った。高温から常温まで下げた場合は、常温の場合より、膜面ATP量が少なくなり、透過流束も高くなった。水温を加熱・冷却することで、常温・高温いずれの菌も繁殖が抑制されたと考えられる。高温の場合は、膜面ATP量が増加しているにも関わらず、透過流束が増加の傾向を示しており、膜の変性が起こっていることを再確認することができた。

## 4. 考察

ATPを抽出、定量することによって、海水中や膜面に付着している微生物量を測定することが可能であり、Cell ATP、Free ATP、Membrane ATPなどと、海水水質を表す他の因子を併用することで海水のキャラクタリゼーションが迅速かつ詳細に行えるようになり、海水淡水化システムの運転管理に役立てることができると言える。

酸ショックは膜面の微生物量の減少と透過流束の増加をもたらし、7日経過してもその影響が残ることが分かった。長期フィールド試験においても、酸ショックを適宜行うことにより、ファウリングの抑制、即ち、運転差圧の上昇抑制による薬洗間隔の延長が期待される。本研究と平行して、造水促進センターでは、外圧型精密濾過装置(孔径0.2 μm、メムテック)による約5ヶ月間の長期試験を行っている<sup>9)</sup>。硫酸を添加してpH 3に調整した海水を一週間間隔、一回につき30 min通水することにより、薬洗間隔を通常のはぼ2倍にできることを実証している。

NF膜処理に対する熱ショックの効果は、冬季と春季・夏季で異なることが分かった。冬季は微生物活動が盛んでなく、常温でも膜面微生物は少ないため、熱ショックの必要はないと考えられる。微生物活動が盛んになる春季・夏季においては、熱ショックによって、膜面の微生物量が常



温の場合より抑制されることが分かった。しかし、NF膜が熱でダメージを受けるため、透過流束の面からはファウリング抑制の効果を確認することができなかった。熱交換器を用いて熱ショックを行うことによって、膜にダメージを与えることなくファウリングを抑制できることができた。

#### 5. 今後の課題

Membrane ATPを求める際、どのような微生物がどのような状態で漏出しているかについて、今後も検討を行う必要がある。また、海水を実際に処理する膜の表面に付着した微生物のATP量は、ポンチで膜を抜き取ることで抽出、測定したが、今後は拭き取りや洗浄液の使用などによる非破壊測定法が必要になると考えられる。

酸ショック後、一時的に透過水中のE260値が上昇する。この酸性水を使用した場合に、増加した有機物がファウリング物質や微生物の養分として下流のRO膜に影響を及ぼす可能性について検討を行う必要がある。

熱ショックの場合、耐熱菌が出現するため、水温変化を与えて海水供給タンク微生物汚染を抑える必要がある。膜の耐熱性を向上させることもプロセスのフレキシビリティを上げる上で重要である。最終的には海水を加熱するために必要なエネルギーの確保が課題と言える。

#### 6. 文献

- 1) 本間茂, HACCPにおけるATP利用技術の将来性, 食品と開発, 32(11), 7-10 (1997)
- 2) 小高秀正, 福田佳子, 水落慎吾, 堀米一己, 食品の変敗に関わる微生物中のATP含量, 日本食品微生物学会雑誌, 13(1), 29-34 (1996)
- 3) 本間茂, 清浄度管理指標としてのATPの利用, 食品と開発, 31(1), 22-25 (1996)
- 4) 日本下水道協会, 下水道試験方法 上巻, 756-760 (1997)
- 5) 仲宗根正雄, 山内健司, 逆浸透膜ファウリングに対する硫酸ショック処理, 全国水道研究発表会, 236 (1999)
- 6) 東レ株式会社, 膜の殺菌方法, 特許公報, 特許第3087750号 (2000)
- 7) 高羽洋充, 中尾真一, 未利用エネルギーを利用した高温淡水化プロセス, 日本海水学会誌, 54, 37 (2000)
- 8) 高羽洋充, 布施正憲, 石川徹, 木村尚史, 中尾真一, ナノ濾過膜を用いた高温海水からのスケール成分除去, 膜, 25, 189 (2000)
- 9) 平井光芳, 斉藤 博, 谷口良雄, 海水の精密ろ過における酸ショックがファウリング抑制に及ぼす影響—II. フィールド試験, 日本海水学会第53年会研究技術発表会講演要旨集, 5-6 (2002)

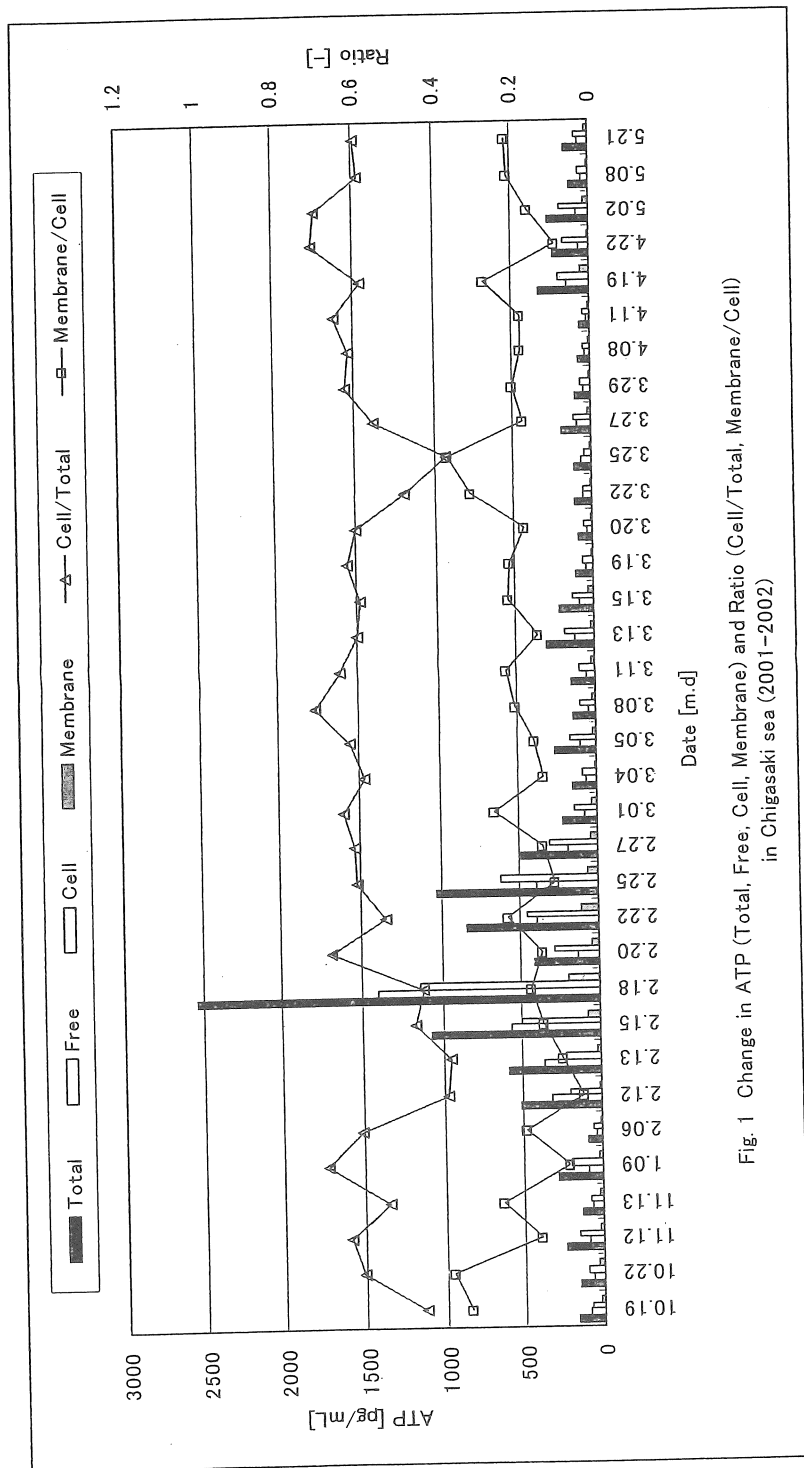


Fig. 1 Change in ATP (Total, Free, Cell, Membrane) and Ratio (Cell/Total, Membrane/Cell) in Chigasaki sea (2001-2002)

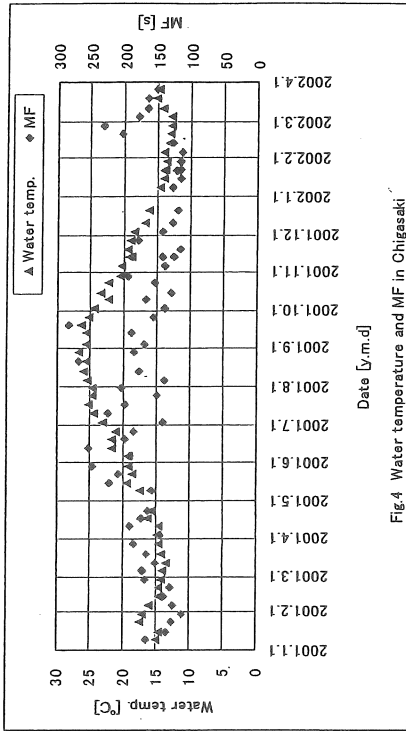


Fig.4 Water temperature and MF in Chigasaki

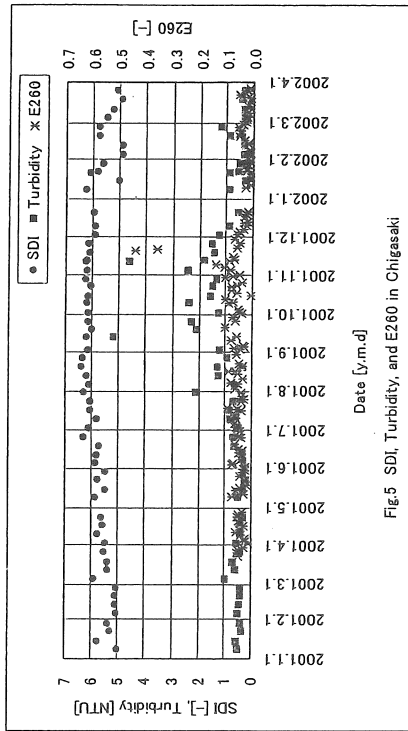


Fig.5 SDI, Turbidity, and E260 in Chigasaki

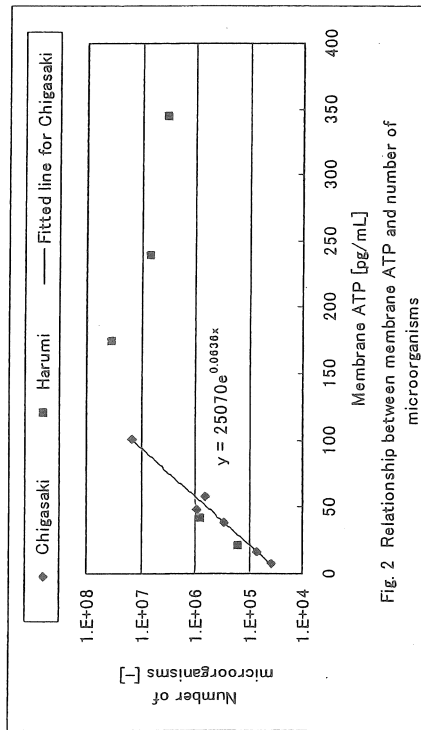


Fig.2 Relationship between membrane ATP and number of microorganisms

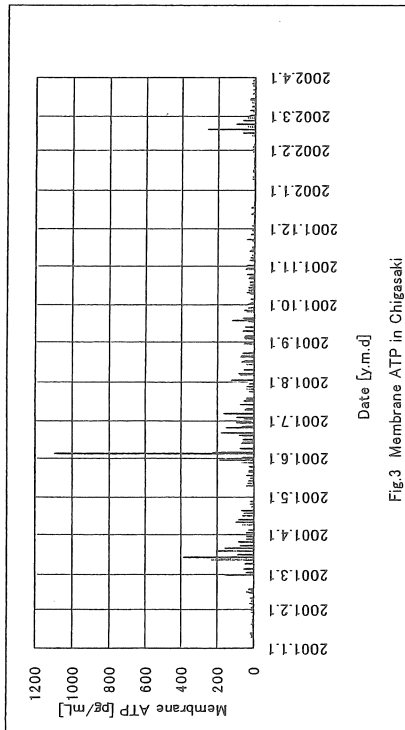


Fig.3 Membrane ATP in Chigasaki

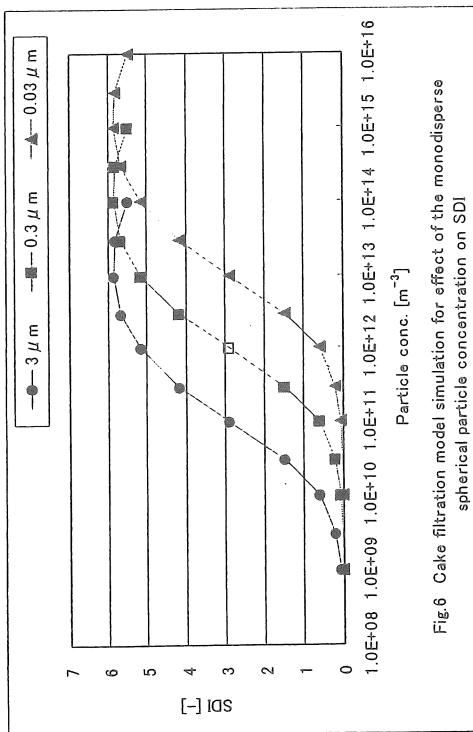


Fig.6 Cake filtration model simulation for effect of the monodisperse spherical particle concentration on SDI

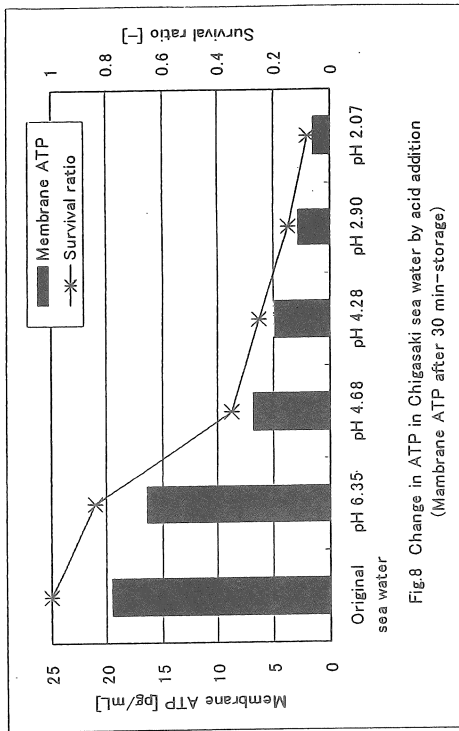


Fig.8 Change in ATP in Chigasaki sea water by acid addition (Membrane ATP after 30 min-storage)

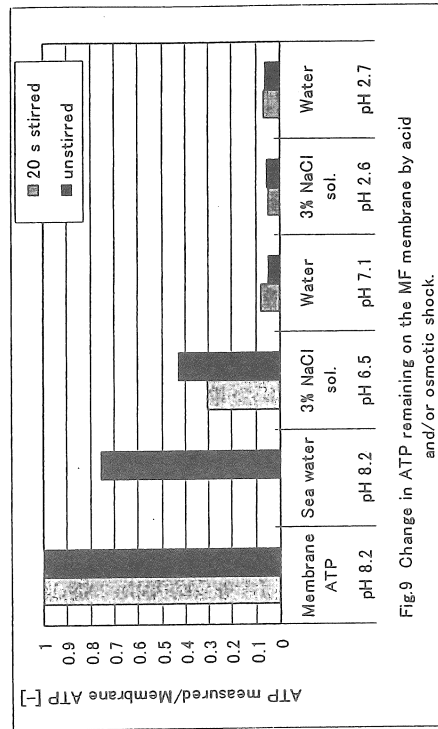


Fig.9 Change in ATP remaining on the MF membrane by acid and/or osmotic shock.

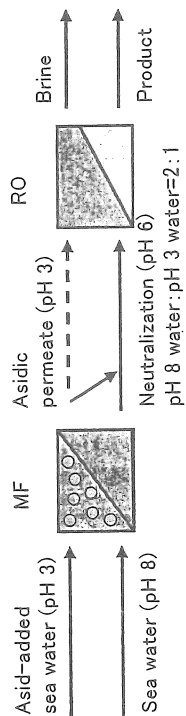


Fig.7 Concept of acid shock in MF-RO desalination system

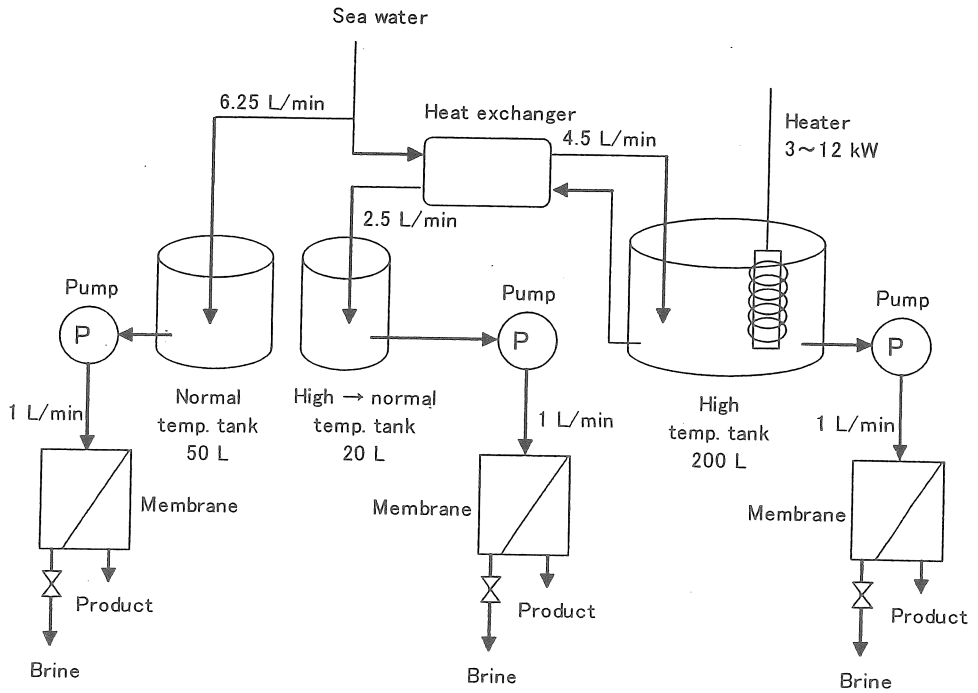
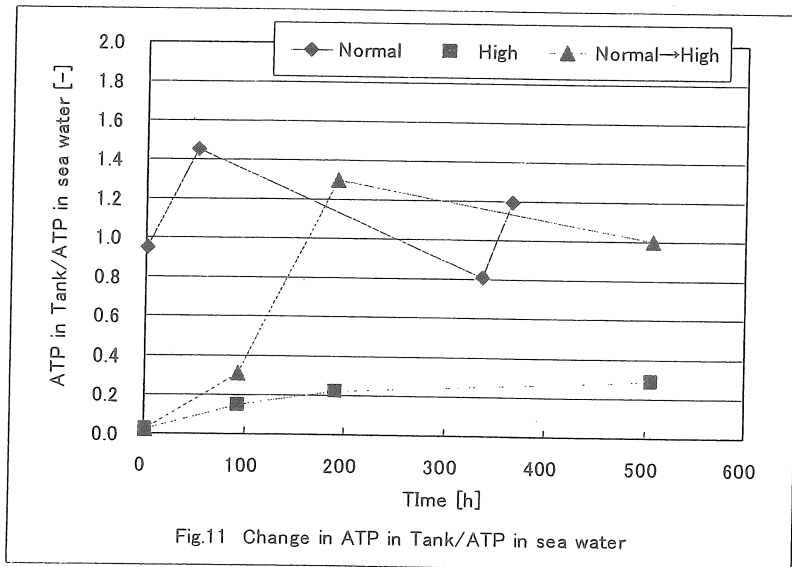
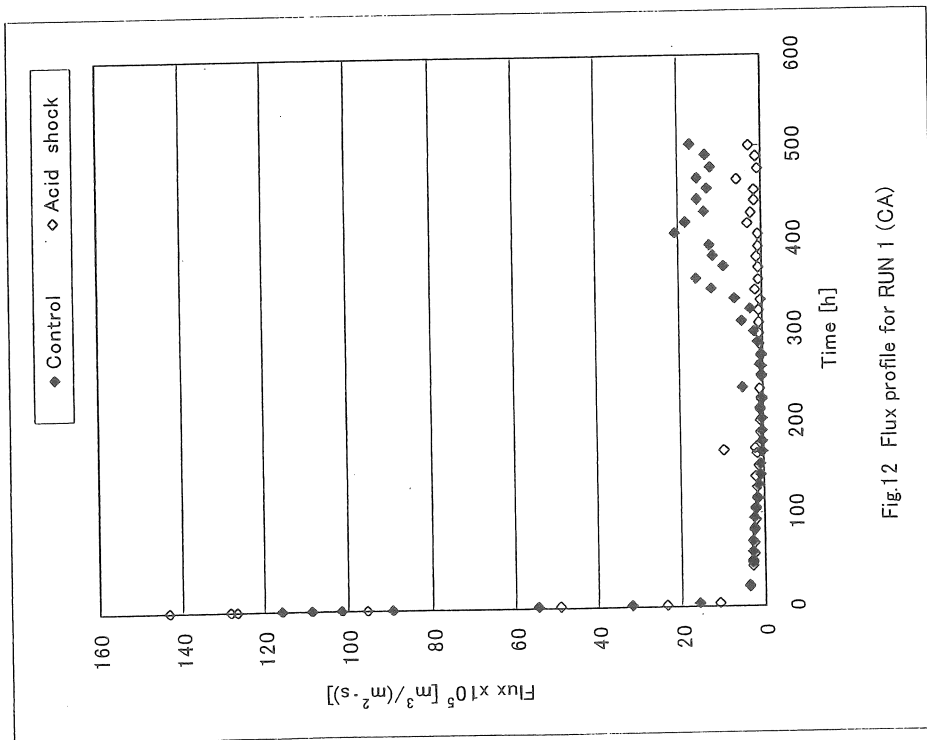
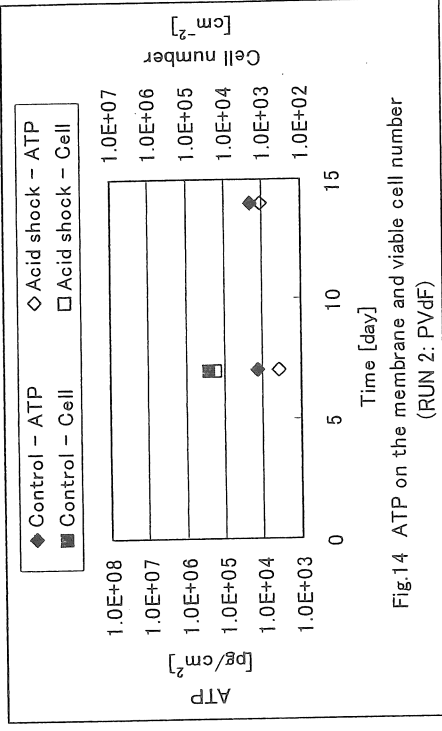
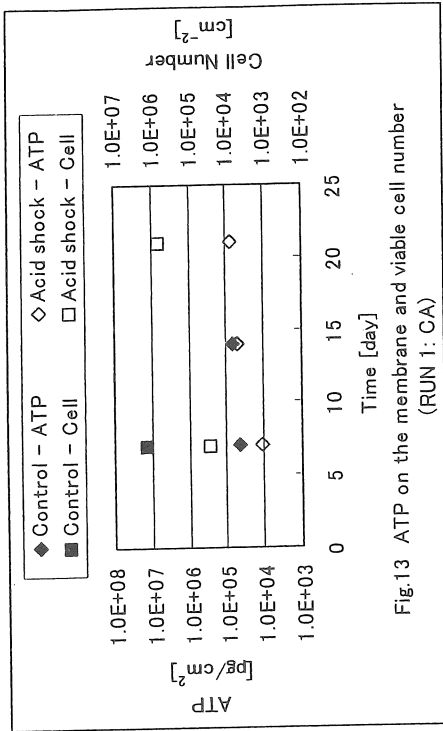
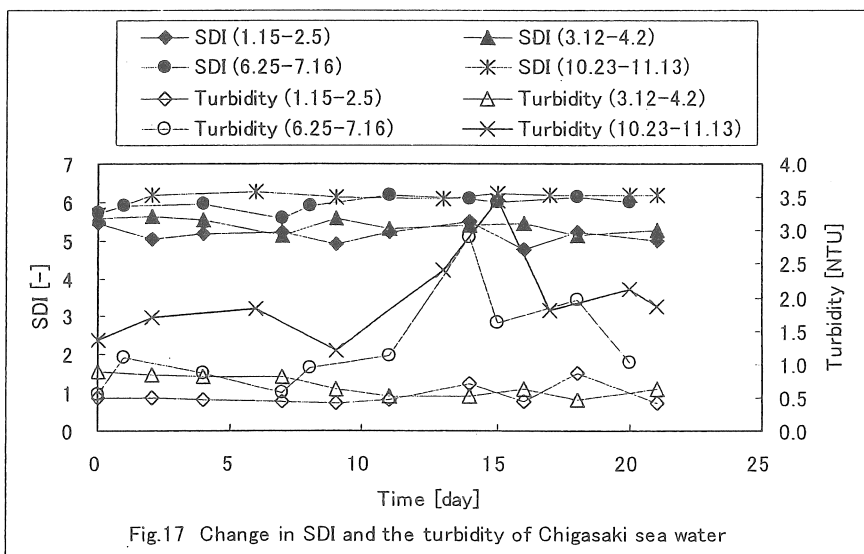
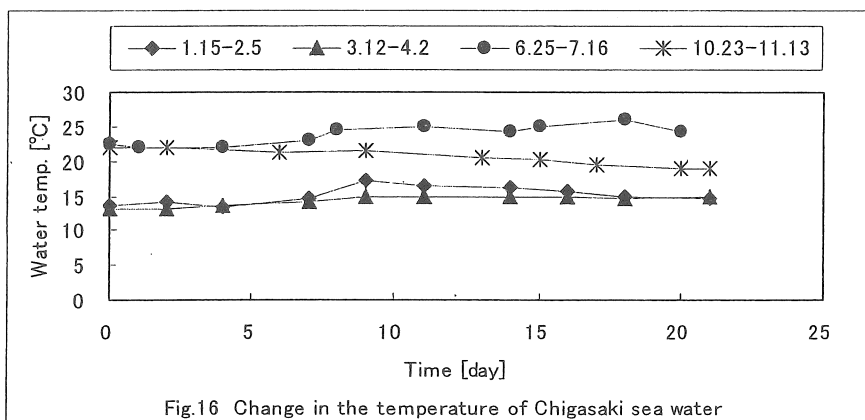
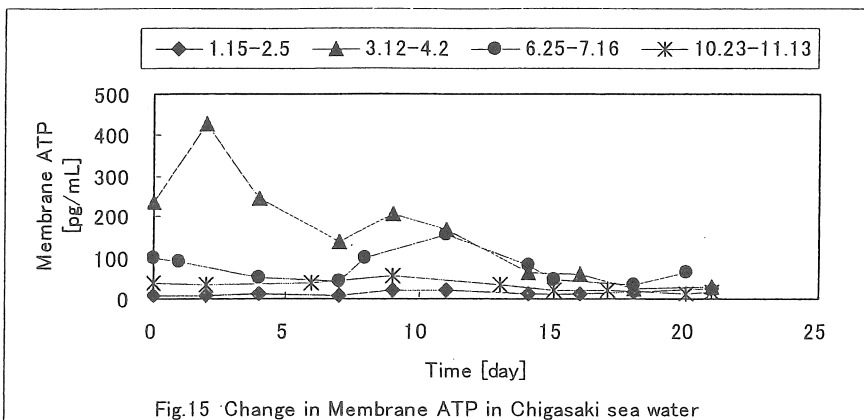


Fig.10 Experimental apparatus for heat shock experiment







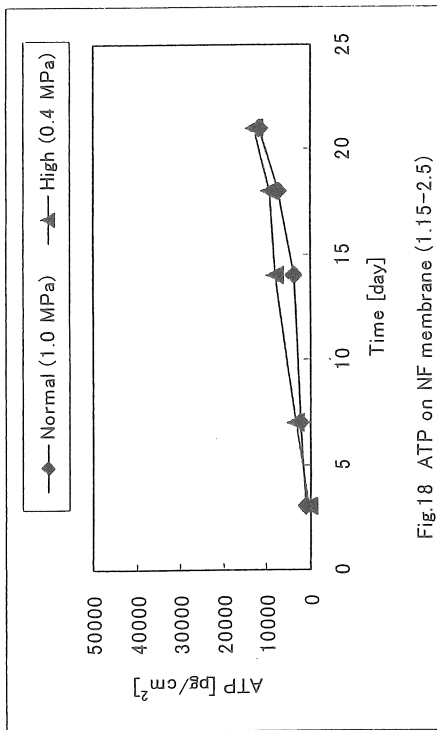


Fig.18 ATP on NF membrane (1.15-2.5)

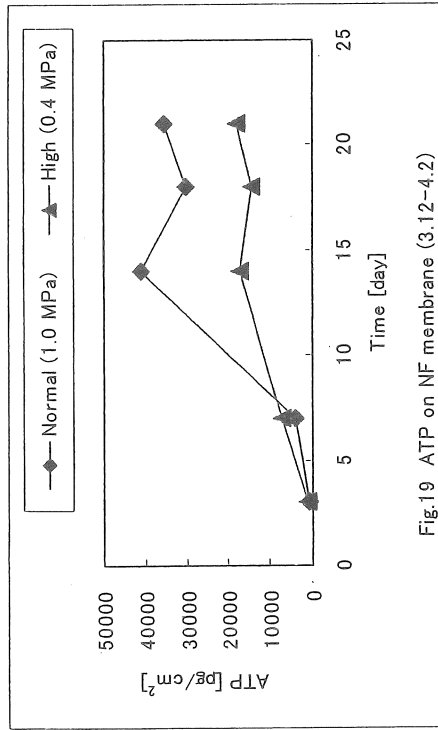


Fig.19 ATP on NF membrane (3.12-4.2)

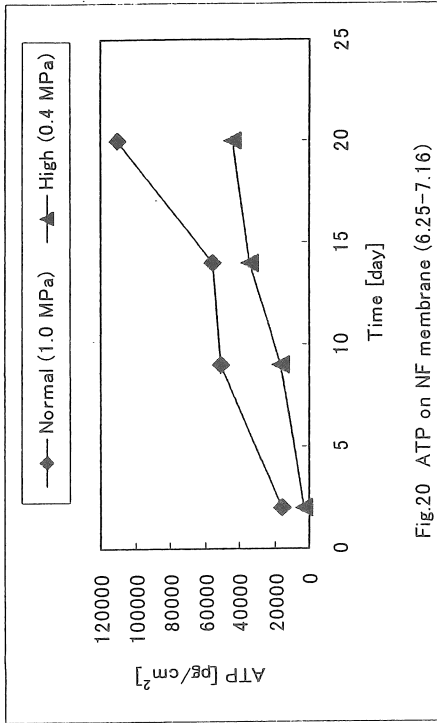


Fig.20 ATP on NF membrane (6.25-7.16)

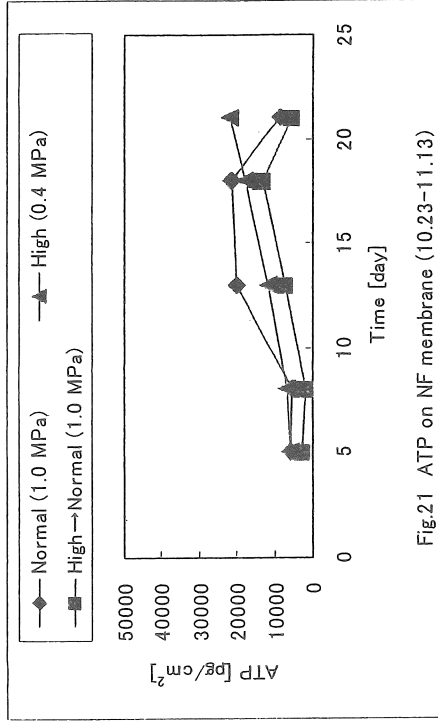
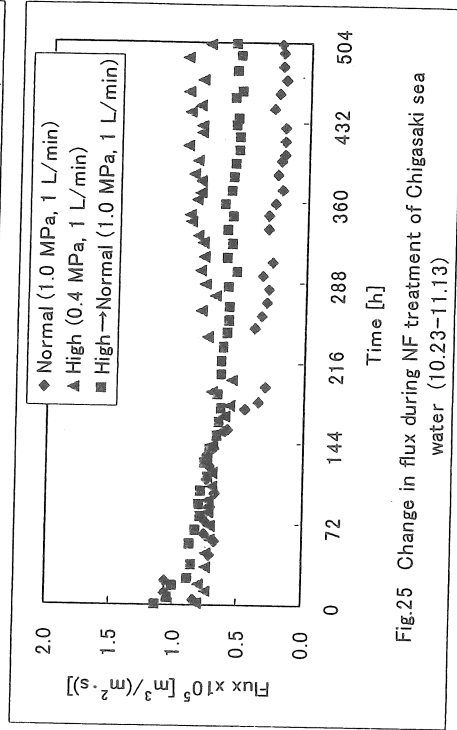
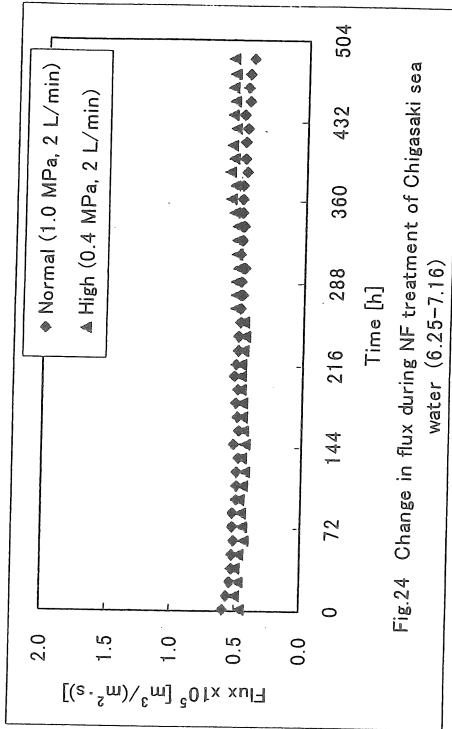
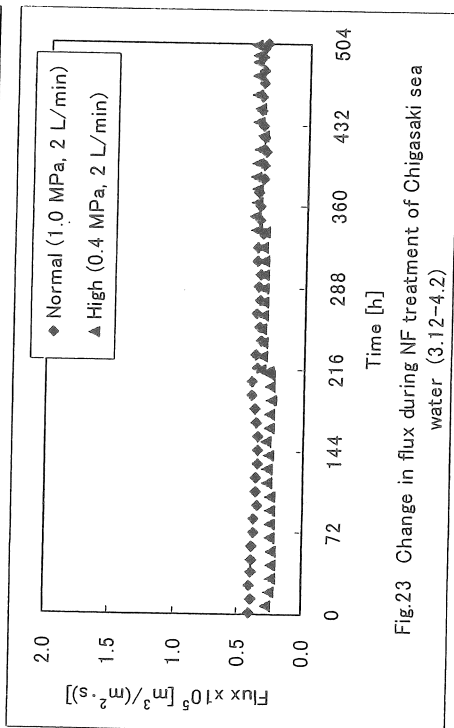
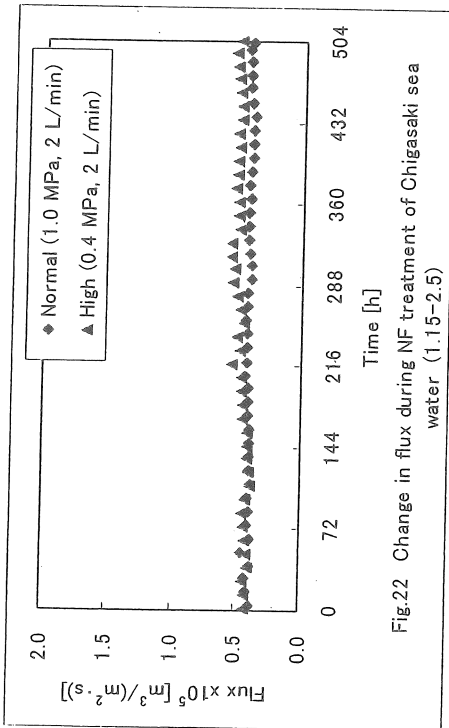


Fig.21 ATP on NF membrane (10.23-11.13)





## Investigation of Fouling Mechanism and Development of Anti-fouling Processes in Membrane Desalination System

Shin-ichi Nakao

(Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo)

Membrane fouling always degrades its performance in membrane desalination system, and biofouling due to growth of microorganisms on the membrane surface is the most serious problem. The aims of this study is to elucidate acid-shock and heat-shock effects on anti-biofouling using ATP measurement and other analysis methods for sea water characterization and to develop long term operation processes in membrane desalination system.

The ATP in microorganisms should be distinguished from ATP which exists outside in sea water (Free ATP) in order to get information of microorganism population. Two methods are proposed to measure the ATP in microorganisms in sea water, one is extraction of ATP from membrane-entrapped microorganisms (Membrane ATP) and the other is Cell ATP, which is subtraction of directly-measured ATP by mixing sea water and luciferase reagent without extraction (Free ATP) from directly-measured ATP with extraction (Total ATP), and utility of the methods were investigated. Conditions of ATP-extraction for microorganisms which grow on a membrane surface during membrane desalination process were also investigated. These ATP analysis allowed quick information on the microorganism population, and enabled characterization of sea water and membrane condition in combination with SDI, the turbidity, E260 and seasonal factors. This analysis is effective to control a membrane desalination system. Simulation studies based on the cake-filtration model clarified that SDI of monodisperse spherical particle suspension can not exceed 6. In fact, SDI of sea water sometimes exceeds 6, and then E260 is usually high. This indicates that organic compounds affect MF flux decline by adsorption on membrane pore surface.

Acid-shock and heat-shock were examined as anti-biofouling methods. Sterilization effects of acid-shock were preliminarily examined by ATP extraction from acid-added sea water and acid-treated MF membrane after dead-end filtration of sea water, and in both cases the ATP was largely decreased. Continuous crossflow MF of sea water was also carried out. The acid-shock decreased ATP on the membrane and increased the flux, whose influence still remained after one week. Heat-shock experiments were performed for 2-3 weeks to supply heated sea water directly to NF crossflow membrane cell. The heat-shock was effective to decrease ATP on NF membrane surfaces especially in spring and summer. It was not effective in winter because of low activity of microorganisms. The heat-shock effect on anti-biofouling was clearly proved with use of a heat exchanger in front of a NF membrane cell to cool down the heated sea water to eliminate heat-deterioration of the membrane.