HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	MBR汚泥ろ過性に影響を及ぼす成分の消長および特性に関する研究
Author(s)	角田, 貴之
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14884号
Issue Date	2022-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14884
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85289
Type	doctoral thesis
File Information	Takayuki_Kakuda.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博士論文

MBR 汚泥ろ過性に影響を及ぼす成分の消長および特性に関する研究

Fate and Characteristics of Components Affecting Filterability of Sludge in Membrane Bioreactors

2022 年 3 月

北海道大学大学院工学院　環境創生工学専攻

角田　貴之

目次

第 1 章　序論 1
1.1　研究背景 1
1.2　活性汚泥法と MBR 2
1.2.1　活性汚泥法の特徴と問題点 2
1.2.2　膜分離活性汚泥法（MBR）の特徴と課題 3
1.3　MBR における膜ファウリング 3
1.3.1　膜ファウリングの形態 3
1.3.2　膜ファウリングの段階的進行 4
1.3.3　膜ファウリングの進行に影響を及ぼす因子 5
1.3.3　膜ファウリングの原因となる槽内成分 6
1.3.3.1　MLSS 6
1.3.3.2　汚泥上澄み液中成分 6
1.4　汚泥ろ過性と膜ファウリング 7
1.4.1　MBR における汚泥ろ過性の変動 7
1.4.2　汚泥ろ過性に影響を及ぼす成分 7
1.4.3　汚泥ろ過性の評価手法 7
1.5　本研究の目的 9
1.6　本論文の構成と概要 10
第 1 章　参考文献 11
第 2 章　実験方法 17
2.1　パイロットスケール MBR 装置および運転条件 17
2.2　ベンチスケール MBR 装置および運転条件 18
2.3　分析方法 19
2.3.1　MLSS、MLVSS 濃度 19
2.3.2　pH 19
2.3.3　酸化還元電位（ORP） 19
2.3.4　電気伝導度 20
2.3.5　全有機炭素（TOC）および溶存有機炭素（DOC）、全窒素（TN）濃度 20
2.3.6　糖濃度 20
2.3.7　タンパク質濃度 20
2.3.8　単糖組成 21
2.3.9　アミノ酸組成 21
2.3.10　リポ多糖（LPS）濃度 21

2.3.11　分子量分布測定 22
2.3.12　バイオポリマー濃度 22
2.3.13　硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素濃度 22
2.3.14　無機物濃度 23
2.3.15　FTIR スペクトル 23
2.3.16　ゼータ電位 23
2.4　汚泥溶解性成分の採取 23
2.5　回分ろ過試験 23
2.6　CST 測定 25
2.7　クリティカルフラックス測定 25
2.8　水晶振動子マイクロバランス法（QCM 法） 26
2.9　MBR 汚泥懸濁液中バイオポリマーの回収・精製 26
第 2 章　参考文献 27
第 3 章　パイロットスケール MBR における汚泥ろ過性の高頻度モニタリングに基づく膜ファウリングの判別 28
3.1　はじめに 28
3.2　実験方法 29
3.2.1　パイロットスケール MBR の連続運転 29
3.2.2　汚泥ろ過性の評価方法 30
3.2.2.1　全量ろ過セルを用いた回分ろ過試験 30
3.2.2.2　CST 測定 31
3.2.3　分析方法 31
3.3　結果と考察 31
3.3.1　パイロットスケール MBR の連続運転 31
3.3.2　TMP と汚泥ろ過性の関係 32
3.3.2.1　パイロットスケール MBR の長期運転における汚泥ろ過性の変化 32
3.3.2.2　コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響の変化 34
3.3.2.3　不可逆的ファウリングに起因する TMP の上昇 35
3.3.3　汚泥ろ過性の低下に影響を及ぼすコロイド成分 37
3.3.3.1　MBR 槽内コロイド成分の変化 37
3.3.3.2　コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響の比較 40
3.5　まとめ 41
第 3 章　参考文献 42
第 4 章　改良 CST 測定による都市下水処理パイロットスケール MBR の汚泥馴致期間における汚泥ろ過性評価 46
4.1　はじめに 46

4.2　実験方法 47
4.2.1　パイロットスケール MBR の連続運転 47
4.2.2　汚泥ろ過性の評価 47
4.2.2.1　CST 測定 47
4.2.2.2　クリティカルフラックス測定 48
4.2.3　分析方法 48
4.3　結果と考察 48
4.3.1　パイロットスケール MBR における膜ファウリング 48
4.3.2　汚泥ろ過性の変化とパイロットスケール MBR における TMP の関係 50
4.3.3　汚泥上澄み液と閉塞膜表面ゲル層の分析 51
4.4　まとめ 52
第 4 章　参考文献 53
第 5 章　MBR 槽内バイオポリマーの濃度および特性の変化が汚泥ろ過性に影響を及ぼす影響 54
5.1　はじめに 54
5.2　実験方法 55
5.2.1　パイロットスケール MBR の連続運転 55
5.2.2　ベンチスケール MBR の連続運転 56
5.2.3　汚泥ろ過性の評価 56
5.2.4　分析方法 57
5.3　結果と考察 57
5.3.1　パイロットスケール MBR における汚泥ろ過性および槽内水温の変化 57
5.3.2　MBR 槽内溶存有機物濃度と汚泥ろ過性の相関 58
5.3.3　バイオポリマーの特性の変化と汚泥ろ過性の関係 62
5.3.4　MBR 槽内水温の低下がバイオポリマー濃度と汚泥ろ過性の変化に及ぼす影響 64
5.4　まとめ 66
第 5 章　参考文献 67
第 6 章　MBR 槽内バイオポリマーの物理化学特性が汚泥ろ過性に及ぼす影響 70
6.1　はじめに 70
6.2　実験方法 71
6.2.1　ベンチスケール MBR の連続運転 71
6.2.2　回分ろ過試験 71
6.2.3　分析方法 72
6.3　結果と考察 72
6.3.1　ベンチスケール MBR における膜ファウリング 72

6.3.2　汚泥ろ過性 73
6.3.3　ベンチスケール MBR 汚泥上澄み液の詳細分析 74
6.3.3.1　汚泥上澄み液中有機物濃度と汚泥ろ過性の関係 74
6.3.3.2　バイオポリマーの分子量分布が汚泥ろ過性に及ぼす影響 75
6.3.3.3　バイオポリマーの化学特性が汚泥ろ過性に及ぼす影響 76
6.4　まとめ 79
第 6 章　参考文献 80
第 7 章　都市下水処理パイロットスケール MBR から回収・精製したバイオポリマーの特性分析 83
7.1　はじめに 83
7.2　実験方法 84
7.2.1　パイロットスケール MBR 槽内バイオポリマーの回収・精製 84
7.2.2　回収・精製したバイオポリマーとの比較に使用したモデル物質 84
7.2.3　回分ろ過実験による膜ファウリングポテンシャル評価 84
7.2.4　PVDF に対する親和性の評価 85
7.2.5　分析方法 85
7.3　結果と考察 86
7.3.1　バイオポリマーの選択的回収 86
7.3.2　バイオポリマーの膜ファウリング発生ポテンシャル 87
7.3.3　PVDF に対するバイオポリマーの親和性 89
7.3.4　精製バイオポリマーとモデル物質の比較 90
7.3.4.1　分子量分布 90
7.3.4.2　FTIR 分析 90
7.3.4.3　膜ファウリング発生ポテンシャル 91
7.4　まとめ 92
第 7 章　参考文献 93
第 8 章　総括 95
8.1　本研究で得られた知見のまとめ 95
8.2　MBR 膜ファウリングの効率的かつ効果的な制御に向けた提言 98
8.3　今後の課題 98
第 8 章　参考文献 100
謝辞 101

用語(略語)

BSA	ウシ血清アルブミン	Bovine Serum Albumin
C/P	糖/タンパク質比	Carbohydrate to Protein (ratio)
CST	毛管吸引時間	Capillary suction time
DOC	溶解性有機炭素	Dissolved Organic Carbon
EPS	細胞外高分子物質(細胞外代謝産物)	Extracellular Polymeric Substances
FT-IR	フーリエ変換赤外分光光度計	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HRT	水理学的滞留時間	Hydraulic Retention Time
ICP	高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法	Inductivity Coupled Plasma
LC-OCD	液体クロマトグラフィー有機炭素測定	Liquid Chromatography with Organic Carbon Detector
LPS	リポ多糖	Lipopolysaccharide
MBR	膜分離活性汚泥法	Membrane Bioreactor
MCE	混合セルロースエステル	Mix Cellulose Ester
MLSS	活性汚泥浮遊物質	Mixed Liquor Suspended Liquid
MLVSS	活性汚泥有機性浮遊物質	Mixed Liquor Volatile Suspended Solid
PTFE	ポリテトラフルオロエチレン	Polytetrafluoroethylene
PVDF	ポリフッ化ビニリデン	Polyvinylidene Fluoride
QCM	水晶振動子マイクロバランス	Quartz Crystal Microbalance
R	ろ過抵抗	
R_f	ファウリングによるろ過抵抗	
R_m	膜ろ過抵抗	
R_t	全ろ過抵抗	
SMP	溶解性微生物代謝産物	Soluble Microbial Products
SRT	汚泥(固形物)滞留時間	Sludge (Solid) Retention Time
T-N	全窒素	Total Nitrogen
TMP	膜間差圧	Trans-Membrane Pressure
TOC	全有機炭素	Total Organic Carbon

第 1 章

序論

1.1　研究背景

水は人の生命維持に不可欠なものであると同時に、農業や工業などの産業の基盤となる物質である。世界的な人口増加、発展途上国の経済発展に伴い水需要は増加し続けており、今後も増加が続くことが予想されている[1]。このまま水需要が増加し続けた場合、2050 年には世界人口の 40%以上もの人々が深刻な水不足に直面する可能性があるとされている [2]。気候変動に伴う干ばつや地下水の減少による絶対的な水不足、水資源をめぐる紛争の発生も懸念されており[2]、新たな水資源の確保が求められている[1]。

新たな水資源としては下水処理水が有望であると考えられている [3]。下水は人口密集地から安定して発生することから、水資源としての処理水を安定して得ることができる。下水処理水を地下水の涵養に用いること、農業および工業用水として再利用することが期待される。さらに水処理技術の進歩により、飲料水として利用可能な水質まで下水を処理することが可能である [1,3]。世界的な水不足を解決するために、今後は下水の再利用を前提とした新たな水供給システムの構築および下水処理技術の導入が必要となる。

世界的な水不足の問題に加え、発展途上国においては汚水処理施設未整備による水資源の汚染や健康被害が問題となっている [2]。また、先進国においても水環境保全のために従来よりも厳しい排水処理水質の規制が導入されており、良好な処理水質を安定して達成できる下水処理技術の需要が高まっている [4–6]。

上述した下水再利用および排水処理に関する問題を解決する手段として、生物処理と膜分離処理を組み合わせた膜分離活性汚泥法（Membrane bioreactor: MBR）の導入が有効であると考えられている[3,7]。

1.2　活性汚泥法と MBR

1.2.1　活性汚泥法の特徴と問題点

活性汚泥法は 1914 年に Arden と Locket により提唱された。活性汚泥法は、微生物による有機物除去と重力沈降による固液分離を組み合わせた下水処理技術といえる。タンク内の下水に空気を吹き込むことで微生物が下水中の有機物を利用して増殖し、混合微生物集団（活性汚泥）ができる。活性汚泥法では下水に含まれる有機物が短時間で活性汚泥の表面に吸着する。吸着した有機物は微生物の体内に取り込まれて分解（酸化）され、酸化によって得たエネルギーをもとに微生物が増殖する（同化）。空気の吹き込みを止め静置すると浮遊していた活性汚泥が沈殿し、清澄な上澄み水が得られる[8]。

下水を連続処理する場合には、**図 1-1** に示すような連続式の活性汚泥法が用いられる。流入下水は最初沈殿池で沈降性の懸濁成分が除去された後、生物反応槽（曝気槽）において活性汚泥と混合される。生物反応槽では下水中の有機物が活性汚泥に吸着され、有機物の分解が行われる。反応タンクから流出した活性汚泥混合液は最終沈殿池で活性汚泥と上澄み水に分離され、処理水が得られる。沈殿分離された活性汚泥の一部は生物反応槽に返送され、再び下水処理に用いられる[8]。

活性汚泥法は世界各地の衛生状態の改善や環境水質の向上に大きく貢献してきた。一方で、重力に依存した固液分離のため、汚泥の沈降性の悪化（バルキングと呼ばれる）が発生した場合、最終沈殿池から汚泥が流出して処理水質が著しく低下し、長期にわたり処理性の回復が見込めなくなる。バルキングの発生機構は明らかではなく、経験則により維持管理が行われている。また、生物反応槽および沈殿池に大きな設置面積が必要となるため設置場所が制限されること、重力沈降では除去しきれない微細な粒子により処理水に対する塩素消毒の効果が低減されてしまうなどの問題点がある[3]。

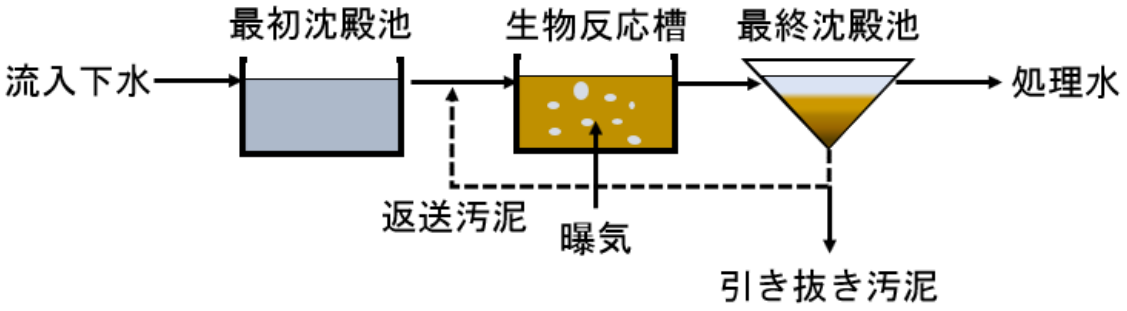

図 1-1　標準活性汚泥法による下水処理のフロー

1.2.2　膜分離活性汚泥法（MBR）の特徴と課題

MBR は Smith ら[9]が 1969 年に活性汚泥の固液分離に限外ろ過膜を用いた研究に始まるとされている。MBR による下水処理のフローを図 1-2 に示す。MBR は活性汚泥による有機物分解と膜による厳密な固液分離とを組み合わせた下水処理技術である。MBR では膜細孔径サイズ以上の粒子を確実に除去できるため、バルキングの影響を受けず、細菌を含まない清澄な処理水を安定して得られる。生物反応槽内には活性汚泥を高濃度で保持できるため、微量汚染物質を含む幅広い有機汚濁物質の除去が期待されることに加え、処理時間の短縮が可能となる。また、最終沈殿池が不要となり設置面積を大幅に縮小できること、操作が簡便で運転の自動化が容易などの長所がある。MBR は設置面積が限られている都市部と下水道が整備されていない地域のいずれにも適用しうる下水処理技術といえる。上記の長所から、排水処理技術として世界中で MBR の導入が進んでいる [4–6]。

上述したように MBR には様々な長所があるが、膜の目詰まり・透水性の低下（膜ファウリング）の防止と対応のために処理コストが増加するという問題がある [4–6,10]。

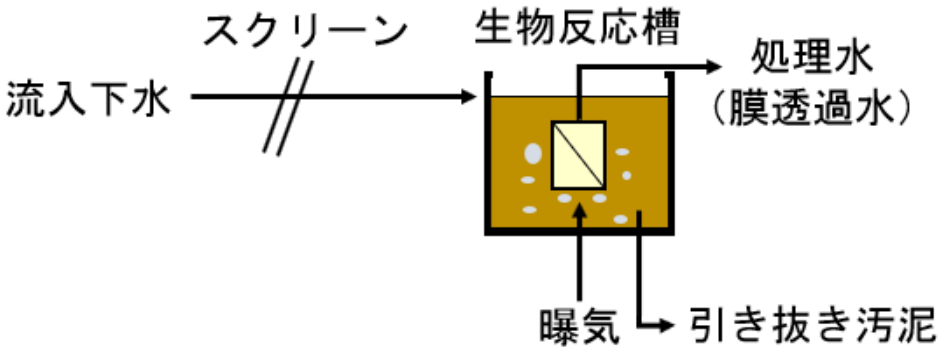

図 1-2　膜分離活性汚泥法（MBR）による下水処理のフロー

1.3　MBR における膜ファウリング

1.3.1　膜ファウリングの形態

MBR における膜ファウリングの形態は膜ファウリングを発生させる物質のサイズにより大きく 3 つに分類できる。活性汚泥フロックなどの膜孔径よりも十分に大きなサイズの成分は、膜表面に堆積しケーキ層を形成する（図 1-3 (a)）。膜孔径とほぼ同じサイズの成分は、膜細孔の入り口や膜細孔内に侵入し、細孔を完全にふさぐ形でファウリングを発生させる（図 1-3 (b)）。膜孔径よりも十分に小さい成分は膜細孔内を通過する際に一部が細孔の壁面に付着・吸着し蓄積することでファウリングを発生させる（図 1-3 (c)）。またコロイド成分や溶解性成分が膜表面に蓄積した場合、ケーキ層の形成と区別してゲル層と称する場合がある [11]。実際の MBR においては、図 1-3 に示した異なる形態のファウリングが同

時に進行する。

膜ファウリングは可逆性という点から分類することもできる。Chang ら[12]は逆圧洗浄やクロスフロー流条件下などの物理的な洗浄で解消できる膜ファウリングを可逆的膜ファウリング、物理洗浄では解消されず薬品洗浄で解消される膜ファウリングを不可逆的膜ファウリングと定義している。膜表面に形成されるケーキ層による膜ファウリングは主に可逆的膜ファウリングに分類され、完全閉塞や標準閉塞などの膜細孔入り口および内部で発生する膜ファウリングは不可逆的膜ファウリングに分類される。しかし、ケーキ層またはゲル層を形成する膜ファウリングであっても、必ずしも物理洗浄により除去されるとは限らないため、**図 1-3** に示した膜ファウリングの形態と可逆・不可逆的な膜ファウリングを完全には結びつけることができない。本論文においては、木村ら[13]の定義を適用し、スポンジによる膜表面のふき取りや加圧水の吹き付けで解消可能な膜ファウリングを可逆的膜ファウリング、解消できない膜ファウリングを不可逆的膜ファウリングとした。

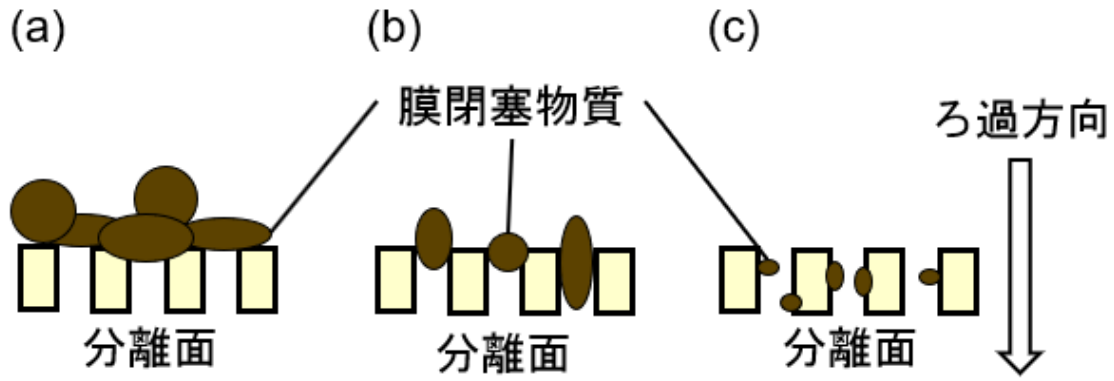

図 1-3　膜ファウリングの模式図
(a) ケーキ形成, (b) 完全閉塞, (c) 標準閉塞

1.3.2　膜ファウリングの段階的進行

定流量ろ過においては、限界フラックスという考え方ある。限界フラックスよりも高いフラックスでは膜ファウリングが進行するが、限界フラックスよりも低いフラックスでは膜ファウリングの進行が認められないとされている。しかしながら、MBR においては、限界フラックスよりも低い膜透過水フラックスで運転した場合でも徐々に膜ファウリングが進行する。また長期間連続運転した場合、安定していた膜間差圧（TMP）がある時点で急激に上昇し始める現象（TMP jump と呼ばれる）が観察される [14,15]。Ognier ら[15]はこれを局所限界フラックスの概念により説明している（**図 1-4**）。この概念では、ろ過の継続に伴い膜細孔の閉塞や細孔内吸着が進行していき、ろ過に利用できる細孔数が減少する（**図 1-4 First period**）。一方で、膜透過水フラックスは一定であるため、一細孔あたりのフラックス（局所フラックス）が増加する。局所フラックスが限界フラックスを上回った場合に

膜面に汚泥が急速に堆積し、ろ過抵抗が急激に上昇する（**図 1-4 Second period**）。また局所フラックスの上昇は不可逆的ファウリングに起因するため、膜の物理洗浄後にろ過を再開すると短期間で再び TMP jump が発生することが報告されている。

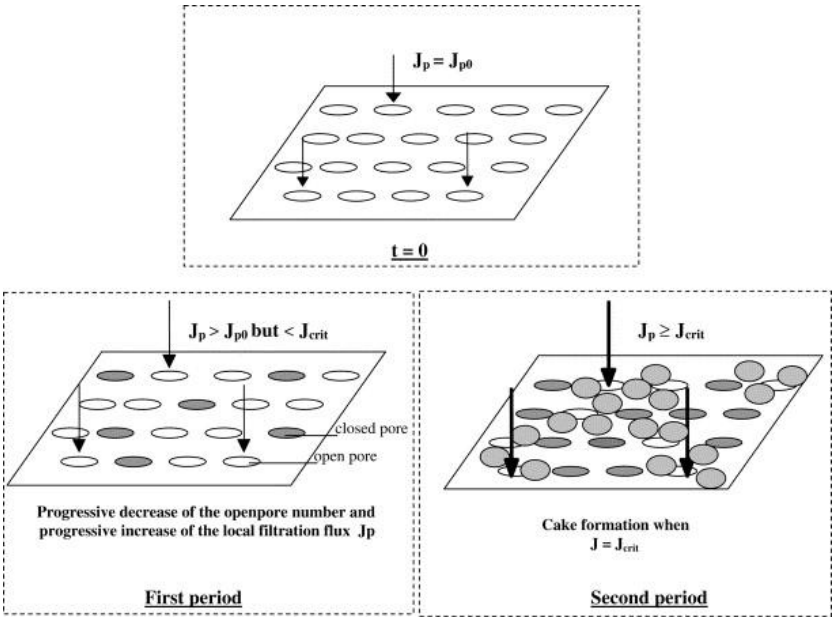

図 1-4　局所フラックスの概念図（Ognier ら[15]より引用）

1.3.3　膜ファウリングの進行に影響を及ぼす因子

MBR における膜ファウリング進行に影響を及ぼす因子についてはこれまでに多くの研究が行われてきた。Le-Clech ら[10]は膜特性、運転条件、槽内水質の 3 つの因子が膜ファウリングの進行に影響を及ぼすと述べている。膜ファウリングの進行に影響を及ぼす因子の関係を**図 1-5** に示す。膜特性と MBR 槽内活性汚泥の性状は膜ファウリングの進行に直接的な影響を及ぼす。一方で運転条件については、ろ過方法、曝気風量、膜透過水フラックス、洗浄方法などが膜ファウリングの進行に直接的な影響を及ぼす。原水水質、水理学的滞留

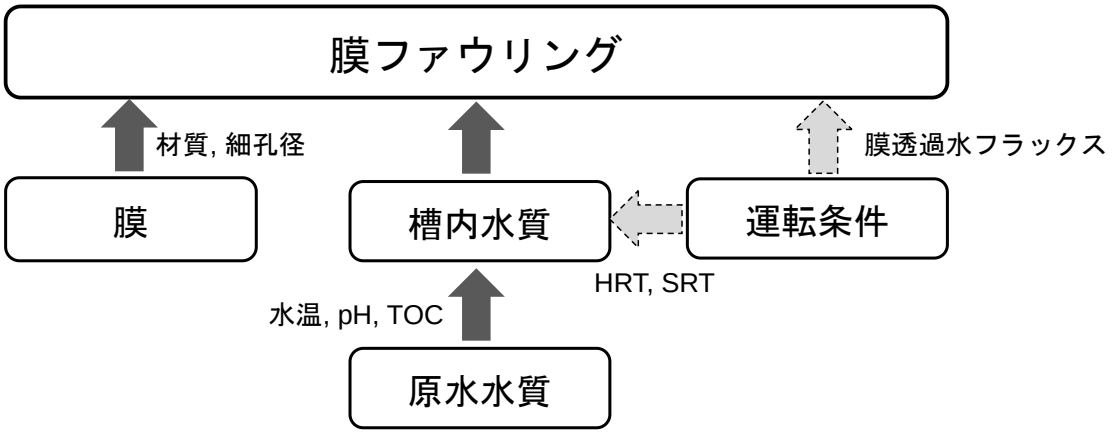

図 1-5　膜ファウリングの進行に影響を及ぼす因子

時間（HRT）ならびに汚泥滞留時間（SRT）などは活性汚泥の性状に影響を及ぼし、間接的に膜ファウリングの進行に影響を及ぼす因子であると考えられる。

1.3.3　膜ファウリングの原因となる槽内成分

1.3.3.1　MLSS

MBR が開発された当初から膜ファウリングの主原因は反応槽内に高濃度で保持した MLSS であると考えられていた[10,16]。SS 成分は膜面に付着してケーキ層を形成し、圧密化することで大きな抵抗を発生させる。一方で、膜洗浄のエアレーション強度を適切に設定することで、MLSS は膜ファウリングの主原因とはならないことが報告されている[11]。

1.3.3.2　汚泥上澄み液中成分

MBR における膜ファウリングの発生には、生物反応槽内に保持する活性汚泥が放出する代謝産物が重大な寄与をすることについて幅広い合意がある[4]。代謝産物は汚泥懸濁液の上澄み液に含まれ、主に多糖類とタンパク質から構成されるが、脂質や核酸、フミン質等も重要な構成要素となっている。この中でも、糖およびタンパク質は膜ファウリングの発生に強く関与する成分として着目されてきた[4]。Rosenberger ら[16]は汚泥上澄み液中の全糖濃度と汚泥懸濁液が発生させる膜ろ過抵抗との間に相関があることを報告している。一方で、糖濃度よりもタンパク質濃度の方が膜ファウリングとの関連性が認められたという報告もある[17]。しかしながら、糖およびタンパク質濃度と膜ファウリングの進行には相関が認められないという報告もある。研究者間で一貫した結果が得られない原因の一つに、糖およびタンパク質の定量方法の問題点が挙げられる。MBR 膜ファウリング研究においてはフェノール硫酸法[18]や Lowry 法[19]などの比色法を用いて糖およびタンパク質濃度が測定されている。Le と Stucky[20,21]は、比色法を用いた定量法は下水中のフミン質等の阻害を受けるため、濃度の過大評価や過小評価が起こることを報告している。また原因の二つ目として、全糖または全タンパク質が膜ファウリングの発生に強く関与するとは限らない[22]ことが挙げられる。木村ら[23]は、MBR 汚泥上澄み液中の特定の多糖類が高い膜ファウリング発生ポテンシャルを有していたことを報告している。さらに木村ら[24]は、グラム陰性菌外膜の構成成分であるリポ多糖（Lipopolysaccharides; LPS）が MBR における膜ファウリング発生の主原因物質となる可能性も示唆している。また三好ら[25]は、*Pseudomonas* 属の外膜に由来する特定のタンパク質が膜ファウリングの発生に強く関与する可能性があることを報告している。比色法により包括的に定量した糖およびタンパク質濃度と膜ファウリングの関係については、検討の余地があると考えられる。

汚泥上澄み液中有機物のサイズも膜ファウリングの発生に影響を及ぼす重要な要因であると考えられている[26–28]。汚泥上澄み液にはコロイド成分と溶解性成分が含まれ、この両者が膜ファウリングの発生に関与する[28]。Bouhabila ら[29]は汚泥懸濁液が発生させるろ過抵抗の 50%はコロイド成分が発現させ、26%は溶解性成分が発現させていたことを報

告している。一方で、Pan ら[30]はコロイド成分に起因するろ過抵抗は 25%で、溶解性成分がろ過抵抗の 75%を発現させたことを報告している。また、Christensen ら[28]はコロイド成分が膜表面に形成する層により、溶解性成分に起因する不可逆的ファウリングの進行が抑制されることを報告している。

溶解性成分については、液体クロマトグラフィー-有機炭素測定（LC-OCD）によるサイズ分画に基づいた検討も行われている[4,31,32]。LC-OCD では溶存有機炭素（DOC）を分子量の大きい順にバイオポリマー、フミン質、ビルディングブロック、低分子量物質に分画・定量することが可能である[33]。バイオポリマーは分子量 10,000 Da 以上の高分子量成分として定義され、親水性の多糖類ならびにタンパク質により構成される[33]。河川水および下水の二次処理水を用いた膜ろ過においては、バイオポリマー濃度と膜ファウリング進行度の間に極めて高い相関が認められたことが報告されている[34,35]。また、Zhang ら[36]はバイオポリマーの特性が水源ごとに異なり、膜ファウリング発生ポテンシャルに影響を及ぼすことを報告している。MBR の膜ファウリングにおいてもバイオポリマーの重要性は指摘されている[4,37]が、実下水を処理する MBR におけるバイオポリマー濃度と特性の変化についてはこれまでに十分な検討例がない。

1.4 汚泥ろ過性と膜ファウリング

1.4.1 MBR における汚泥ろ過性の変動

MBR を用いた下水処理の実際では、活性汚泥のろ過性（膜ファウリングの起こりやすさ）が変化する[5,6,38–46]。定流量ろ過を行う MBR において連続運転の最中に汚泥ろ過性が低下した場合、急激な TMP の上昇が発生することが報告されている[46]。汚泥ろ過性が低下した場合には、膜の洗浄頻度を増加させる、膜洗浄用曝気風量を増加させる、膜透過水フラックスを下げるなど、運転条件の調整により膜ファウリングの進行を抑制する必要がある[5,46]。また、凝集剤や粉末活性炭を添加して汚泥ろ過性を向上させる検討も行われている[47–50]。

1.4.2 汚泥ろ過性に影響を及ぼす成分

1.3.3.2 で述べた活性汚泥が放出する代謝産物で構成される汚泥上澄み液は、汚泥ろ過性に強い影響を及ぼすと考えられている[16,38,49,51]。また、MBR 槽内水温が高い夏期と比較して、槽内水温が低下する冬期に汚泥ろ過性が低下したという報告が多数ある[5,38,39,52]。このことは、低水温下で汚泥上澄み液中の有機物濃度が増加することと関連付けられている[53]。一方で、汚泥上澄み液中有機物の特性が汚泥ろ過性に及ぼす影響については十分な知見が得られていないと言える。

1.4.3 汚泥ろ過性の評価手法

1.3.2 において述べたように、MBR の連続運転では汚泥ろ過性が低下しない場合でも不可逆的ファウリングの蓄積により TMP が急激に上昇することがある。この場合、膜を薬品洗浄することで不可逆的ファウリングを解消する必要がある[43,46]。MBR における膜ファウリングを効果的に制御するためには、TMP 上昇の原因に応じた適切な対処をすることが重要である[44,46]。しかしながら、TMP の挙動から可逆的ファウリングと不可逆的ファウリングのどちらが TMP 上昇の原因となっているのかを判別することは困難である。したがって、MBR の運転管理においては汚泥ろ過性を把握する必要がある[44,46]。

MBR における汚泥ろ過性の評価手法は、膜ろ過装置を用いた回分ろ過試験とろ紙を用いる手法に大別される。Rosenberger ら[16]はクロスフローろ過セルを用いて定圧条件下で MBR から採取した汚泥をろ過し、汚泥ろ過性の評価を行っている。また、全量ろ過セルを用いた回分ろ過試験による汚泥ろ過性の評価も検討されている [17]。より精巧な膜ろ過装置を用いた回分ろ過試験としては、DFC_m (Delft Filtration Characterization Method)が提案されており、ヨーロッパ各国の MBR 実稼働施設において検討がなされている[14]。この手法では MBR 槽外に汚泥を搬出してクロスフロー条件下でチューブラー膜を用いて定流量ろ過を行い、膜面積当たりの膜透過水量が一定の値に達した時点の膜ろ過抵抗値から汚泥ろ過性を評価する。その他には MBR 槽内にろ過セルを浸漬させて膜ろ過を行う VFM (VITO Fouling Measurement)[54,55]と BFM (Berlin Filtration Method)[46]が提案されている。前者においては定圧ろ過、後者においては定流量ろ過によりクリティカルフラックス測定が行われる。

ろ紙を用いる汚泥ろ過性評価手法としては、5C ろ紙を折りたたんで用いるろ紙ろ過試験[44,56]、CST(Capillary suction time)測定[57]、SFI (Sludge filtration index)[44]などが提案されている。いずれも膜ろ過装置を用いた回分ろ過試験と比較して簡便な手法であるという特長が挙げられる。

上述のように MBR 汚泥ろ過性の評価については様々な手法が提案されているが、定まった手法はない[38,44]。膜ろ過装置を用いた回分ろ過試験はろ紙を用いる手法と比較してより高精度な汚泥ろ過性の評価が可能である。しかし、装置の取り扱いに専門的な知識および技術を要すること、測定に時間がかかることなどから、MBR 実稼働施設における実用的な汚泥ろ過性評価手法とはなりえないとされている[44]。MBR 実稼働施設への導入が容易な、簡便な汚泥ろ過性評価手法の検討が必要である。

膜ろ過装置を用いた回分ろ過試験以外の汚泥ろ過性評価手法としては CST 測定が有力視されている[57]。CST 測定においては小型の装置と所定のろ紙（図 1-4）を用い、少量の汚泥（約 10 mL）に含まれる水分がろ紙の一定面積を満たすまでの時間を測定する。CST は測定が簡便かつ迅速であること、従来の活性汚泥法において汚泥脱水性の指標として用いられてきたことなどから、実際の下水処理場に導入するのは比較的容易であると言える。MBR において CST 測定を行った先行研究では、CST とクリティカルフラックスとの間に相関があること[43,58]、MBR 膜ファウリングの原因物質と考えられている微生物代謝産物

（Soluble microbial products: SMP）ならびにコロイド成分と CST との間に相関があることなどが報告されている[30,59]。

1.5 本研究の目的

これまで述べてきたように、MBR を用いた下水処理の実際では汚泥ろ過性が変動し、膜ファウリングの進行に影響を及ぼす。MBR の処理コストを低減するためには、汚泥ろ過性が低い場合でも膜ファウリングを効果的かつ効率的に制御する必要がある。MBR 汚泥懸濁液の上澄み液中有機物は、汚泥ろ過性の変化と MBR における膜ファウリングの発生に強く関与することが確実視されている。一方で、汚泥上澄み液中有機物どのような特性が汚泥ろ過性に影響を及ぼすのかについては、これまでに十分な検討が行われていない。汚泥ろ過性に影響を及ぼす成分の MBR 槽内での消長および特性を明らかにできれば、真に効果的かつ効率的な膜ファウリング制御手法の開発や最適な運転条件の選定が可能となることが期待される。また汚泥ろ過性に影響を及ぼす成分の消長には、槽内水温の変化が関与していると考えられる。しかしながら、実下水を処理する MBR で得た実験結果を制御条件下での実験により相互補完的に検討した例はほとんど存在しない。このように、汚泥ろ過性に影響を及ぼす成分の消長と特性については、検討の余地が残されている。また、汚泥ろ過性の評価手法についても MBR の長期運転における膜ファウリングの発生と照合させた検討は十分に行われていない。

本研究では MBR 汚泥上澄み液中有機物濃度と特性の変化に着目し、どのような成分の消長および特性が汚泥ろ過性に影響を及ぼすのかを明らかにすることを目的とした。実都市下水を処理するパイロットスケール MBR を長期間運転し、汚泥ろ過性の評価と汚泥上澄み液中有機物の分析を高頻度で実施した。汚泥ろ過性の評価においては、CST 測定の有用性と改良についても検討した。パイロットスケール実験の結果を踏まえ、実験室内におけるベンチスケール実験により、槽内水温の差異が汚泥上澄み液中有機物の特性に及ぼす影響についても検討した。また、パイロットスケール MBR からバイオポリマーを選択的に回収し、バイオポリマーの特性を直接的に分析した。以下に本研究における主な検討項目を示す。

- 汚泥ろ過性の評価に基づいた可逆的ファウリングと不可逆的ファウリングの判別
- 膜を用いた回分ろ過試験と CST 測定の比較
- 汚泥上澄み液中のコロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響の検討
- バイオポリマーの濃度と特性の変化が汚泥ろ過性に及ぼす影響の検討
- バイオポリマーの物理化学特性が汚泥ろ過性に及ぼす影響の検討
- MBR から選択的に回収したバイオポリマーの特性分析

1.6 本論文の構成と概要

本論文は第 1 章「序論」、第 2 章「実験方法」、第 3 章「パイロットスケール MBR における汚泥ろ過性の高頻度モニタリングに基づく膜ファウリングの判別」、第 4 章「改良 CST 測定による都市下水処理パイロットスケール MBR の汚泥馴致期間における汚泥ろ過性評価」、第 5 章「MBR 槽内バイオポリマーの濃度および特性の変化が汚泥ろ過性に影響を及ぼす影響」、第 6 章「MBR 槽内バイオポリマーの物理化学特性が汚泥ろ過性に及ぼす影響」、第 7 章「都市下水処理パイロットスケール MBR から回収・精製したバイオポリマーの特性分析」、第 8 章「総括」によって構成されている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、MBR の特徴と課題について要約するとともに、本研究の背景と目的を述べた。

第 2 章では、本研究で用いた実験方法を詳細に記載した。

第 3 章では、実都市下水を処理するパイロットスケール MBR において汚泥ろ過性の評価と汚泥上澄み液中有機物濃度の測定を継続的に実施し、MBR における TMP 上昇の原因を検討した。また、汚泥ろ過性の評価における回分ろ過試験と CST 測定の比較、CST 測定の改良についても検討した。

第 4 章では、実都市下水を処理するパイロットスケール MBR の汚泥馴致期間において、第 3 章で提案した改良 CST 測定の有用性を検証した。また、汚泥ろ過性の低下を引き起こしたコロイド成分の特性と膜ファウリングへの寄与についても検討した。

第 5 章では、実都市下水を処理するパイロットスケール MBR を約 3 年間連続運転し、バイオポリマーの濃度と特性の変化が汚泥ろ過性に及ぼす影響を検討した。LC-OCD を用いて汚泥上澄み液中バイオポリマー濃度を継続的測定するとともに、フーリエ変換赤外分光法により汚泥溶解性成分の特性を分析した。またベンチスケール MBR 実験により、槽内水温が汚泥ろ過性とバイオポリマー濃度の変化に及ぼす影響を別途検討した。

第 6 章では、人工下水を処理する 2 台のベンチスケール MBR を異なる槽内水温で並列運転し、バイオポリマーの物理化学特性が汚泥ろ過性に及ぼす影響を検討した。バイオポリマーの分子量分布と汚泥ろ過性の関係について検討するとともに、バイオポリマーの単糖組成ならびにアミノ酸組成についても調査した。

第 7 章では、実都市下水を処理するパイロットスケール MBR 汚泥懸濁液から選択的に回収した精製バイオポリマーの特性を分析した。MBR 槽内におけるバイオポリマーの膜ファウリング発生ポテンシャルを評価するとともに、精製バイオポリマーとモデル物質の物理化学特性を比較した。

第 8 章では本研究で得られた MBR 汚泥ろ過性に影響を及ぼす成分の消長および特性に関する知見を総括し、MBR における効率的かつ効果的な膜ファウリング制御に向けた提案を行った。また、今後の検討課題についても指摘した。

第1章 参考文献

[1] 丹保憲仁, 都市・地域水代謝システムの歴史と技術, Kajima Shuppankai, 2012.

[2] 国土交通省, https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/mizukokudo_mizsei_tk2_000021.html.

[3] T. Asano, F. Burton, H. Leverenz, Water reuse: issues, technologies, and applications, McGraw-Hill Education, 2007.

[4] F. Meng, S. Zhang, Y. Oh, Z. Zhou, H.S. Shin, S.R. Chae, Fouling in membrane bioreactors: An updated review, Water Res. 114 (2017) 151–180. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.006.

[5] K. Xiao, S. Liang, X. Wang, C. Chen, X. Huang, Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review, Bioresour. Technol. 271 (2019) 473–481. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.061.

[6] P. Krzeminski, L. Leverette, S. Malamis, E. Katsou, Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects, J. Memb. Sci. 527 (2017) 207–227. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.010.

[7] G.T. Daigger, B.E. Rittmann, S. Adham, G. Andreottola, Are membrane bioreactors ready for widespread application?, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 399A-406A.

[8] 松尾友矩, 田中修三, 神子直之, 斎藤利晃, 長岡裕, 大学土木 水環境工学（改定3版）, オーム社, 2014.

[9] C. V Smith Jr, The use of ultrafiltration membrane for activated sludge separation., in: Proc. 24th Annu. Purdue Ind. Waste Conf., 1968: pp. 1300–1310.

[10] P. Le-Clech, V. Chen, T.A.G. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, J. Memb. Sci. 284 (2006) 17–53. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019.

[11] Z. Wang, Z. Wu, X. Yin, L. Tian, Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: Membrane foulant and gel layer characterization, J. Memb. Sci. 325 (2008) 238–244. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2008.07.035.

[12] I.-S. Chang, P. Le Clech, B. Jefferson, S. Judd, Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment, J. Environ. Eng. 128 (2002) 1018–1029.

[13] K. Kimura, Y. Hane, Y. Watanabe, G. Amy, N. Ohkuma, Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water, Water Res. 38 (2004) 3431–3441.

[14] B.D. Cho, A.G. Fane, Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor, J. Memb. Sci. 209 (2002) 391–403. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00321-6.

[15] S. Ognier, C. Wisniewski, A. Grasmick, Membrane bioreactor fouling in sub-critical

filtration conditions: A local critical flux concept, J. Memb. Sci. 229 (2004) 171–177. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.10.026.

[16] S. Rosenberger, H. Evenblij, S. Te Poele, T. Wintgens, C. Laabs, The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes - Six case studies of different European research groups, J. Memb. Sci. 263 (2005) 113–126. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.010.

[17] F. Delrue, A.E. Stricker, M. Mietton-Peuchot, Y. Racault, Relationships between mixed liquor properties, operating conditions and fouling on two full-scale MBR plants, Desalination. 272 (2011) 9–19. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.056.

[18] M. DuBois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith, Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, Anal. Chem. 28 (1956) 350–356. https://doi.org/10.1021/ac60111a017.

[19] O.H. LOWRY, N.J. ROSEBROUGH, A.L. FARR, R.J. RANDALL, Protein measurement with the Folin phenol reagent., J. Biol. Chem. 193 (1951) 265–275. https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)52451-6.

[20] C. Le, D.C. Stuckey, Colorimetric measurement of carbohydrates in biological wastewater treatment systems: A critical evaluation, Water Res. 94 (2016) 280–287. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.008.

[21] C. Le, C. Kunacheva, D.C. Stuckey, “protein” Measurement in Biological Wastewater Treatment Systems: A Critical Evaluation, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 3074–3081. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05261.

[22] K. Kimura, T. Naruse, Y. Watanabe, Changes in characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactors associated with different solid retention times: Relation to membrane fouling, Water Res. 43 (2009) 1033–1039. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.024.

[23] K. Kimura, I. Tanaka, S.I. Nishimura, R. Miyoshi, T. Miyoshi, Y. Watanabe, Further examination of polysaccharides causing membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs): Application of lectin affinity chromatography and MALDI-TOF/MS, Water Res. 46 (2012) 5725–5734. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.004.

[24] K. Kimura, S.I. Nishimura, R. Miyoshi, A. Hoque, T. Miyoshi, Y. Watanabe, Application of glyco-blotting for identification of structures of polysaccharides causing membrane fouling in a pilot-scale membrane bioreactor treating municipal wastewater, Bioresour. Technol. 179 (2015) 180–186. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.12.017.

[25] T. Miyoshi, T. Aizawa, K. Kimura, Y. Watanabe, Identification of proteins involved in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater, Int. Biodeterior. Biodegrad. 75 (2012) 15–22. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.08.003.

[26] F. Meng, Z. Zhou, B.J. Ni, X. Zheng, G. Huang, X. Jia, S. Li, Y. Xiong, M. Kraume, Characterization of the size-fractionated biomacromolecules: Tracking their role and fate in a membrane bioreactor, Water Res. 45 (2011) 4661–4671. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.026.

[27] K. Kimura, R. Ogyu, T. Miyoshi, Y. Watanabe, Transition of major components in irreversible fouling of MBRs treating municipal wastewater, Sep. Purif. Technol. 142 (2015) 326–331. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.12.030.

[28] M.L. Christensen, W. Niessen, N.B. Sørensen, S.H. Hansen, M.K. Jørgensen, P.H. Nielsen, Sludge fractionation as a method to study and predict fouling in MBR systems, Sep. Purif. Technol. 194 (2018) 329–337. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.11.055.

[29] E.H. Bouhabila, R. Ben Aïm, H. Buisson, Fouling characterisation in membrane bioreactors, Sep. Purif. Technol. 22–23 (2001) 123–132. https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00156-8.

[30] J.R. Pan, Y.C. Su, C. Huang, H.C. Lee, Effect of sludge characteristics on membrane fouling in membrane bioreactors, J. Memb. Sci. 349 (2010) 287–294. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.055.

[31] F. Meng, A. Drews, R. Mehrez, V. Iversen, M. Ernst, F. Yang, M. Jekel, M. Kraume, Occurrence, source, and fate of dissolved organic matter (DOM) in a pilot-scale membrane bioreactor, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 8821–8826. https://doi.org/10.1021/es9019996.

[32] T. Jiang, M.D. Kennedy, V. De Schepper, S.N. Nam, I. Nopens, P.A. Vanrolleghem, G. Amy, Characterization of soluble microbial products and their fouling impacts in membrane bioreactors, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 6642–6648. https://doi.org/10.1021/es100442g.

[33] S.A. Huber, A. Balz, M. Abert, W. Pronk, Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), Water Res. 45 (2011) 879–885. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.09.023.

[34] K. Kimura, K. Shikato, Y. Oki, K. Kume, S.A. Huber, Surface water biopolymer fractionation for fouling mitigation in low-pressure membranes, J. Memb. Sci. 554 (2018) 83–89. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.02.024.

[35] J. yu Tian, M. Ernst, F. Cui, M. Jekel, Correlations of relevant membrane foulants with UF membrane fouling in different waters, Water Res. 47 (2013) 1218–1228. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2012.11.043.

[36] X. Zheng, M.T. Khan, X. Cao, J.P. Croue, Importance of origin and characteristics of biopolymers in reversible and irreversible fouling of ultrafiltration membranes, Sci. Total Environ. 784 (2021) 147157. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.147157.

[37] Y. Ninomiya, K. Kimura, T. Sato, T. Kakuda, M. Kaneda, A. Hafuka, T. Tsuchiya, High-flux

operation of MBRs with ceramic flat-sheet membranes made possible by intensive membrane cleaning: Tests with real domestic wastewater under low-temperature conditions, Water Res. 181 (2020) 115881. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115881.

[38] P. Krzeminski, A. Iglesias-Obelleiro, G. Madebo, J.M. Garrido, J.H.J.M. van der Graaf, J.B. van Lier, Impact of temperature on raw wastewater composition and activated sludge filterability in full-scale MBR systems for municipal sewage treatment, J. Memb. Sci. 423–424 (2012) 348–361. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.032.

[39] S. Lyko, T. Wintgens, D. Al-Halbouni, S. Baumgarten, D. Tacke, K. Drensla, A. Janot, W. Dott, J. Pinnekamp, T. Melin, Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor-Characterisation of foulants and operational performance, J. Memb. Sci. 317 (2008) 78–87. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.07.008.

[40] A. Pollice, G. Laera, D. Saturno, C. Giordano, Effects of sludge retention time on the performance of a membrane bioreactor treating municipal sewage, J. Memb. Sci. 317 (2008) 65–70. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2007.08.051.

[41] H. Evenblij, S. Geilvoet, J.H.J.M. van der Graaf, H.F. van der Roest, Filtration characterisation for assessing MBR performance: Three cases compared, Desalination. 178 (2005) 115–124. https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.005.

[42] F. Fan, H. Zhou, H. Husain, Identification of wastewater sludge characteristics to predict critical flux for membrane bioreactor processes, Water Res. 40 (2006) 205–212. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.10.037.

[43] G. Sabia, M. Ferraris, A. Spagni, Effect of solid retention time on sludge filterability and biomass activity: Long-term experiment on a pilot-scale membrane bioreactor treating municipal wastewater, Chem. Eng. J. 221 (2013) 176–184. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.094.

[44] C. Thiemig, The importance of measuring the sludge filterability at an MBR - Introduction of a new method, Water Sci. Technol. 66 (2012) 9–14. https://doi.org/10.2166/wst.2012.170.

[45] R. Van den Broeck, P. Krzeminski, J. Van Dierdonck, G. Gins, M. Lousada-Ferreira, J.F.M. Van Impe, J.H.J.M. van der Graaf, I.Y. Smets, J.B. van Lier, Activated sludge characteristics affecting sludge filterability in municipal and industrial MBRs: Unraveling correlations using multi-component regression analysis, J. Memb. Sci. 378 (2011) 330–338. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.010.

[46] T. De La Torre, M. Mottschall, B. Lesjean, A. Drews, A. Iheanaetu, M. Kraume, Filterability assessment in membrane bioreactors using an in-situ filtration test cell, Water Sci. Technol. 61 (2010) 2809–2816. https://doi.org/10.2166/wst.2010.084.

[47] H. Koseoglu, N.O. Yigit, V. Iversen, A. Drews, M. Kitis, B. Lesjean, M. Kraume, Effects of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane

bioreactor (MBR) mixed liquors, J. Memb. Sci. 320 (2008) 57–64. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2008.03.053.

[48] M. Remy, H. Temmink, P. van den Brink, W. Rulkens, Low powdered activated carbon concentrations to improve MBR sludge filterability at high salinity and low temperature, Desalination. 276 (2011) 403–407. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.080.

[49] S. Zhang, J. Xiong, X. Zuo, W. Liao, C. Ma, J. He, Z. Chen, Characteristics of the sludge filterability and microbial composition in PAC hybrid MBR: Effect of PAC replenishment ratio, Biochem. Eng. J. 145 (2019) 10–17. https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2019.02.001.

[50] M. Remy, V. Potier, H. Temmink, W. Rulkens, Why low powdered activated carbon addition reduces membrane fouling in MBRs, Water Res. 44 (2010) 861–867. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2009.09.046.

[51] S. Rosenberger, C. Laabs, B. Lesjean, R. Gnirss, G. Amy, M. Jekel, J.C. Schrotter, Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment, Water Res. 40 (2006) 710–720. https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.028.

[52] K. Gurung, M.C. Ncibi, M. Sillanpää, Assessing membrane fouling and the performance of pilot-scale membrane bioreactor (MBR) to treat real municipal wastewater during winter season in Nordic regions, Sci. Total Environ. 579 (2017) 1289–1297. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.11.122.

[53] P. van den Brink, O.A. Satpradit, A. van Bentem, A. Zwijnenburg, H. Temmink, M. van Loosdrecht, Effect of temperature shocks on membrane fouling in membrane bioreactors, Water Res. 45 (2011) 4491–4500. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.046.

[54] C. Huyskens, E. Brauns, E. Van Hoof, H. De Wever, A new method for the evaluation of the reversible and irreversible fouling propensity of MBR mixed liquor, J. Memb. Sci. 323 (2008) 185–192. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.021.

[55] C. Huyskens, S. Lenaerts, E. Brauns, L. Diels, H. De Wever, Study of (ir)reversible fouling in MBRs under various operating conditions using new on-line fouling sensor, Sep. Purif. Technol. 81 (2011) 208–215. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.031.

[56] A.R. Alkmim, P.R. da Costa, M.C.S. Amaral, L.S.F. Neta, B.C. Ricci, S.M.A.C. Oliveira, A.C. Cerqueira, V.M.J. Santiago, The application of filterability as a parameter to evaluate the biological sludge quality in an MBR treating refinery effluent, Desalin. Water Treat. 53 (2015) 1440–1449. https://doi.org/10.1080/19443994.2014.943055.

[57] E. Scholes, V. Verheyen, P. Brook-Carter, A review of practical tools for rapid monitoring of membrane bioreactors, Water Res. 102 (2016) 252–262. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.031.

[58] Z. Wang, Z. Wu, G. Yu, J. Liu, Z. Zhou, Relationship between sludge characteristics and

membrane flux determination in submerged membrane bioreactors, J. Memb. Sci. 284 (2006) 87–94. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.006.

[59] E. Scholes, P.. Brook Carter, T.. Verheyen, Colloidal carbon interference in the treatability of pulp and paper wastewater by MBR, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 102943. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.102943.

第 2 章

実験方法

2.1　パイロットスケール MBR 装置および運転条件

本研究で用いたパイロットスケール MBR 装置（有効体積 450 L）の模式図を**図 2-1** に示す。本研究では、仕切り板挿入型 MBR（Baffled membrane bioreactor; BMBR[1]を用いた。BMBR では、槽内水位を制御することにより単一槽内で硝化・脱窒を行うことが可能である。BMBR では仕切り板の内側に曝気装置と膜モジュールが設置されており、以下の①から⑤のサイクルで運転が行われる[2]。

① 流入原水が供給されない状態において、膜ろ過により槽内水位が低下する。
② 水位が仕切り板よりも低くなると、仕切り板内側は曝気により好気状態となるのに対し、仕切り板外側は無酸素状態となる。仕切り板内側では硝化細菌によりアンモニア態窒素が硝酸態窒素へと硝化される。
③ 槽内の水位が設定した最低水位に達すると、仕切り板外側に流入原水の供給が始まる。仕切り板外側では流入原水中有機物を利用して脱窒菌による脱窒反応が進む。膜ろ過流量よりも原水供給流量を大きく設定することで、槽内の水位が上昇する。
④ 槽内水位が仕切り板上端を超えることで、仕切り板内側で生じた硝酸態窒素が仕切り板外側に流れ込む。
⑤ 槽内水位が設定した最高水位に達すると流入原水の供給が止まる。

一連のサイクルが繰り返されることで、単一生物反応槽内における硝化・脱窒反応の進行が可能となる。

パイロットスケール MBR 装置は札幌市創成川水再生プラザに設置した。本論文の第 3 章、

第 5 章および第 7 章では、同処理場の最初沈殿池流入水を目幅 1 mm の自動スクリーンにより夾雑物を除去した後、MBR 流入原水とした。本論文の第 4 章のみ、同処理場の最初沈殿池流出水を MBR 流入原水とした。

本論文の第 3 章、第 5 章および第 7 章では、HRT6.2 時間、SRT30 日の条件下で 90 日間連続運転を行い、槽内汚泥を馴致した。有機物およびアンモニアの除去性能が十分であることを確認した後、実験を開始した。MBR には膜面積 0.68 m^2 の PVDF 平膜（東レ製、公称孔径 0.1 μm）を 8 枚装着し、総膜面積を 5.44 m^2 としてろ過を行った。膜透過水フラックス（0.34 m/d)、HRT（6.2 時間)、SRT（30 日）は機械トラブルと流入原水供給停止期間を除き、実験期間を通して一定とした。運転と停止を繰り返す間欠ろ過（15 分ろ過、1 分停止）を行い、逆洗工程は含まなかった。槽内への DO 供給と膜面への汚泥堆積防止を目的として、膜モジュール下部から 7200 L/h の常時曝気を行った。

MBR における膜ファウリングの進行は、膜間差圧（TMP）を測定することで評価した。TMP は水温補正を行ったものを用いた。

TMP が 25 kPa を超えた際に反応槽からすべての膜を引き上げ、加圧水の吹き付けによる物理洗浄を実施した。物理洗浄による膜透水性能回復が十分ではないと判断した場合、物理洗浄後に薬液への浸漬洗浄を実施した。薬品洗浄は 2 日間行い、1 日目はシュウ酸溶液（1000 ppm, pH3）への浸漬、2 日目は次亜塩素酸ナトリウム溶液（1000 ppm, pH10）への浸漬を行った。

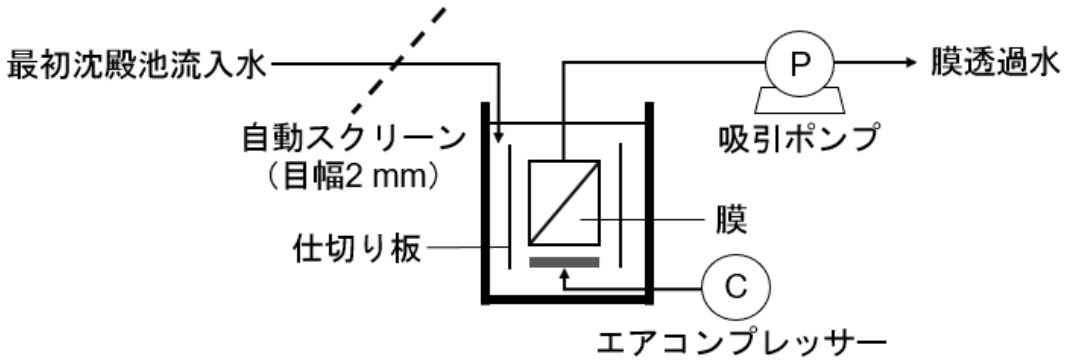

図 2-1　パイロットスケール MBR 装置の概要

2.2　ベンチスケール MBR 装置および運転条件

本研究で用いたベンチスケール MBR 装置（有効体積 7.5 L）の外観写真を図 2-2 に示す。本研究では好気槽のみをもつ単一槽型の MBR を用いた。恒温装置を用いて生物反応槽の外周に設置したジャケット内に一定温度の水を循環させ、槽内水温を制御した。

本論文の第 5 章では、札幌市創成川水再生プラザにベンチスケール MBR 装置を 1 台設置し連続運転を行った。本論文の第 6 章では、実験室内にベンチスケール MBR 装置を 2 台設置し、人工下水を原水とする並列運転を行った。実験では公称孔径 0.1 μm の PVDF 製の平膜（Toray, Japan）を用いた。各実験の詳細な運転条件については、第 5 章および第 6 章にそれぞれ記載する。

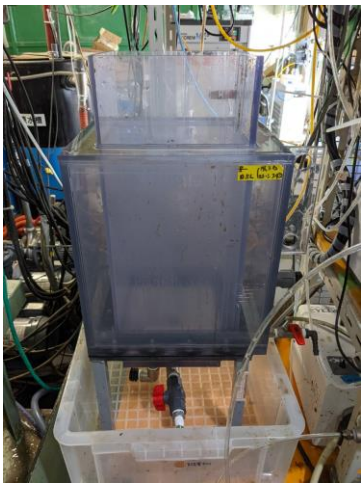

図 2-2　ベンチスケール MBR 装置の外観

2.3　分析方法

2.3.1　MLSS、MLVSS 濃度

Standard method[3]に従い測定した。MBR 槽内汚泥懸濁液 40 mL を採取し、遠心分離機（himac CR 21E, Hitachi-koki, Japan）を用いて遠心分離（5000 rpm, 10 分）後に上澄み液を捨て、元の体積と等容量となるように蒸留水を加えて混合する。混合後に再び同じ条件で遠心分離し、上澄みを捨てる。あらかじめ 105℃でよく乾燥させ冷却後に重量を測定した磁皿に、遠心分離後の沈殿物を取り出す。取り出した沈殿物を 105℃で 20 時間以上乾燥させ、冷却後に重量を測定した。乾燥後の重量から磁皿の重量を引き、濃度換算を行うことで MLSS 濃度を算出した。MLSS 測定後のサンプルを 550℃の電気炉で 1 時間以上加熱し、冷却後の重量を測定した。105℃乾燥後の重量と 550℃加熱後の重量の差から MLVSS 濃度を算出した。

2.3.2　pH

pH 計（DKK-TOA, HM-20P, Japan）を用いて測定した。

2.3.3　酸化還元電位（ORP）

ORP 計（DKK-TOA, RM-20P, Japan）を用いて測定した。

2.3.4　電気伝導度

電気伝導度計（HORIBA, DS-12, Japan または DKK-TOA, CM-31P, Japan）を用いて測定した。

2.3.5　全有機炭素（TOC）および溶存有機炭素（DOC）、全窒素（TN）濃度

TOC 計（TOC-VCSH および TOC-LCSN, Shimadzu, Japan）を用いて測定した。懸濁成分を伴うサンプルは 3 分間の超音波破砕処理後に分析した。T-N 濃度についても TOC 計を用いて測定した。

2.3.6　糖濃度

グルコースを標準物質として、フェノール硫酸法[4]により糖濃度を測定した。測定手順を以下に示す。

測定手順

1. 試料 1 mL を 15 mL の試験管にとり、超純水を 2 mL 加える（同一試料について試験管を 3 本ずつ用意する）。
2. 5%フェノールを 1 mL 加える。
3. 硫酸（95%濃硫酸）をオートビュレットで 5 mL 加え、直後に 3 秒間の強撹拌を行う。
4. すべての試験管に硫酸を加えた後、100℃のお湯に入れて 5 分間加熱する
5. お湯から取り出してから 30 分以降に吸光度（490 nm）を測定する。
6. 同一試料の 3 本のうち、異常値があれば除外して平均値を求める検量線から糖濃度を算出する。

検量線

1. グルコース濃度が 0、5、10、25、50 mg/L となるように標準溶液を調整する。
2. 作成した標準溶液を「測定手順」に従って測定する（標準溶液も各濃度で 3 本ずつ測定する）。

2.3.7　タンパク質濃度

ウシ血清アルブミン（BSA）を標準物質とした Lowry 法[5]によりタンパク質濃度を測定した。測定手順を以下に示す。

測定手順

1. 試料 0.6 mL を試験管にとり、C 試薬を 3 mL 加えて 10 分以上放置する（同一試料について試験管を 3 本ずつ用意する）。
2. フォーリン-チオカルト試薬（Folin & Ciocalte’s phenol reagent, Sigma-Aldrich, USA）を超

純水で 2 倍希釈したものを 0.3 mL 加え、直後に 3 秒間の強撹拌を行う。

3. 2 時間以上静置し、吸光度（750 nm）を測定する。
4. 同一試料の 3 本のうち、異常値があれば除外して平均値を求める検量線からタンパク質濃度を算出する。

検量線

1. タンパク質濃度が 0、5、10、25、50 mg/L となるように標準溶液を調整する。
2. 作成した標準溶液を「測定手順」に従って測定する（標準溶液も各濃度で 3 本ずつ測定する）。

試薬の調整

①A 試薬

水酸化ナトリウム（NaOH）4.0 g を 1000 mL メスフラスコに入れ、超純水を約 500 mL 加える。NaOH が溶解した後、炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）を 20 g 加え、溶解後にメスアップする。

②B 試薬

酒石酸ナトリウム 0.250 g を 25 mL メスフラスコに入れ、超純水を約 20 mL 加え、完全に溶解させる。硫酸銅 5 水和物 0.125 g を加え溶解させた後、25 mL までメスアップする。

③C 試薬

A 試薬と B 試薬を体積比で 50：1 となるように混合する。

2.3.8　単糖組成

測定試料は凍結乾燥により濃縮した後、超純水を用いて 2.5 mg/mL となるよう可溶化した。可溶化したうち 10 μL を加水分解し、ラベル化処理を行った。UPLC（ACQUTTY UPLC H-Class, Waters）に接続した蛍光検出器を用いて単糖濃度を測定した。0.7 mL/min の流速でカラム（ACQUITY UPLC BEH C18-1.7 mm）に通液した。カラムの温度は 50℃に設定した。

2.3.9　アミノ酸組成

日立用ニンヒドリン発色溶液を用いて測定した。測定試料は凍結乾燥により濃縮した後、塩酸を用いて 110℃で 24 時間の加水分解処理を行った。その後、日立用ニンヒドリン発色溶液を用いた誘導体化処理を行い、アミノ酸分析装置（Amino Acid Analyzer L-8900, 日立ハイテクノロジーズ製）を用いた分析に供した。

2.3.10　リポ多糖（LPS）濃度

簡易型エンドトキシン測定システム（Endosafe®-PTS™, Charles River Laboratories, USA）

を用いて測定したエンドトキシン活性（EU/mL）を LPS 濃度の指標とした。測定手順を以下に示す。

測定手順

1. 試料 3-20 mL を 5 mL 滅菌済みバイアルにとり、注射用蒸留水（OTSUKA DISTILLED WATER, Japan）を用いて濃度が 0.1-10 EU/mL となるよう 500-50000 倍希釈する。
2. PTS カートリッジ（Charles River Laboratories, USA）に 25 μL ずつ希釈した試料を滴下して測定する。（PTS カートリッジは 1 試料につき 1 枚使用）
3. CV が 0-25%、添加回収率が 50-200％であることを確認して測定値を採用する。

なお、測定にはバイオクリーンチップ（Wako Pure Chemical Industries, Japan）を使用した。

2.3.11　分子量分布測定

液体クロマトグラフィー-有機炭素測定（LC-OCD）（Model 8, DOC-LABOR Dr. Huber, Germany）を用いて測定した。分離カラムは HW-50s（Tosoh, Japan）単独カラム（Method A とする）[6]または HW-50s と HW-65s（Tosoh, Japan）の連結カラム（Method B とする）[7]を用いた。第 4 章、5 章および 6 章では Method B を用いた。第 7 章では Method A と Method B を用いた。Method B では分子量の基準物質としてプルランを用い、保持時間に対応した見かけの分子量を算出した[7]。移動相にはリン酸緩衝液（pH7）を用い、1 mL/min の流速でカラムに通水した。懸濁成分含む試料は孔径 0.45 μm の PTFE 製メンブレンフィルターでろ過し、透過水を測定に供した。また、測定試料の DOC が 5.0 mg/L 以下となるよう超純水を用いて希釈した。

2.3.12　バイオポリマー濃度

液体クロマトグラフィー-有機炭素測定（LC-OCD）（Model 8, DOC-LABOR Dr. Huber, Germany）を用いて測定した。分離カラムは HW-50s と HW-65s（Tosoh, Japan）の連結カラムを用いた[7]。保持時間 56 分から 90 分までに検出されるピークをバイオポリマーとし、ピーク面積から濃度を計算した。懸濁成分を含む試料は孔径 0.45 μm の PTFE 製メンブレンフィルターでろ過し、透過水を測定に供した。また、測定試料の DOC は 5.0 mg/L 以下となるよう超純水を用いて希釈した。

2.3.13　硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素濃度

イオンクロマトグラフィー（ICS-90, DIONEX, USA）を用いて測定した。MBR 処理水はそのまま測定に供した。MBR 処理水以外の試料は前処理として膜孔径 0.45 μm の MCE 膜でろ過し、透過水を測定に供した。

2.3.14　無機物濃度

ICP 発光分光分析装置（ICPE-9000, Shimadzu, Japan）を用いて測定した。懸濁成分を含む試料については DOC 測定の場合と同様の前処理を行った。分析を行った無機物は Na, K, Ca, Mn, Mg, Fe, Al, P, Si の 9 成分である。

2.3.15　FTIR スペクトル

フーリエ変換赤外分光計を用いて分析した。第 4 章、5 章および 7 章では FTIR-8400S（Shimadzu, Japan）を用い、KBr（臭化カリウム）錠剤法により測定した。試料を 0.5%含む KBr ペレットを作成し、解像度 4 cm^{-1} で測定した。第 6 章では IRAffinity-1S（Shimadzu, Japan）を用い、解像度 4 cm^{-1} で全反射吸収法（ATR 法）により測定した。

2.3.16　ゼータ電位

動的光散乱（DLS）を利用したゼータ電位測定システム（ELSZ-2000ZS, Otsuka Electronics, Japan）を用いて測定した。

2.4　汚泥溶解性成分の採取

汚泥懸濁液を遠心分離機（CT6E, Hitachi-koki, Japan）を用いて遠心分離（3000 g, 5 分）し、上澄み液を孔径 0.45 μm の膜でろ過した際の透過水に含まれる成分を汚泥溶解性成分とした。第 3 章から第 5 章までの実験では混合セルロースエステル（MCE）膜（Advantec, Tokyo, Japan）を用いた。第 6 章および第 7 章の実験では、PTFE 膜（Advantec, Tokyo, Japan）を用いた。

2.5　回分ろ過試験

本研究では加圧型全量ろ過セル（Advantec, Tokyo, Japan）を用いた回分ろ過試験により MBR の汚泥ろ過性と各種懸濁液の膜ファウリング発生ポテンシャルを評価した。使用した回分ろ過装置の装置構成を**図 2-3** に示す。膜透過水量を電子天秤により測定し、Darcy の式を用いて膜ろ過抵抗値を算出した。

$$R = \frac{\Delta P}{J \cdot \mu} \tag{1}$$

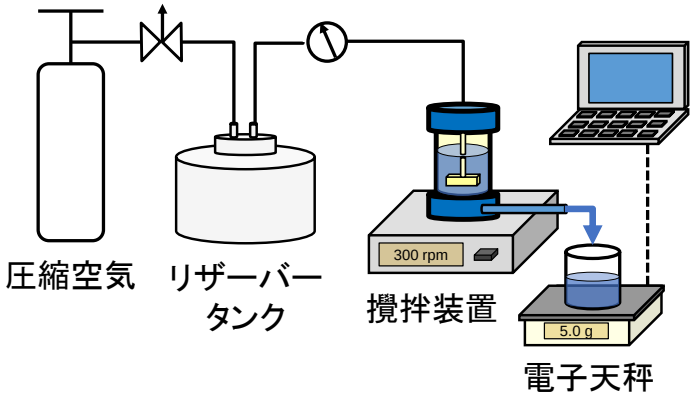

図 2-3　回分ろ過装置の構成（汚泥ろ過性の評価時にはリザーバーなし）

ここで、R は膜ろ過抵抗値(m^{-1})、J は膜透過水フラックス($m^3/m^2/s$)、ΔP は TMP (Pa)、μ は膜透過水の粘性係数(Pa･s)である。全ろ過抵抗 R は以下の式に分けられる。

$$R = R_m + R_f \tag{2}$$

ここで、R_m は膜自体のろ過抵抗値(m^{-1})、R_f は試料が発生させたろ過抵抗値(m^{-1})を示す。本研究では R_f を指標として各試料水が発生させた膜ろ過抵抗を評価した。

各実験において回分ろ過試験の条件が異なるため、以下に測定条件をそれぞれ示す。

［汚泥ろ過性の評価］

MBR 汚泥懸濁液が発生させた膜ろ過抵抗値に基づき、汚泥ろ過性を評価した。すべての回分ろ過試験において未使用の新膜を使用した。第 3 章および 5 章におけるパイロットスケール MBR の汚泥ろ過性評価では、撹拌子付き全量ろ過セル（UHP76-K, Advantec, Tokyo, Japan）内に 300 mL の汚泥懸濁液を満たし、加圧空気による一定圧力下（15 kPa）で撹拌（300 rpm）を伴うろ過を行った。有効膜面積は 37.4 cm^2 である。ろ過時間 30 分における膜透過水フラックスから膜ろ過抵抗値を算出し、汚泥ろ過性の指標とした。30 分のろ過を継続できなかった場合は、膜透過水量が 150 mL に達した点における膜透過水フラックスから膜ろ過抵抗値を算出した。

第 5 章および 6 章におけるベンチスケール MBR の汚泥ろ過性評価では、拌子付き全量ろ過セル（UHP43-K, Advantec, Tokyo, Japan）内に 50 mL の汚泥懸濁液を満たし、加圧空気または加圧窒素による一定圧力下（15 kPa）で撹拌（300 rpm）を伴うろ過を行った。有効膜面積は 10.4 cm^2 である。第 5 章ではろ過時間 30 分における膜透過水フラックスから膜ろ過抵抗値を算出した。第 6 章では膜透過水量が 15 mL に達した時点の膜透過水フラックスから膜ろ過抵抗値を算出した。また、第 6 章では汚泥懸濁液と同条件で汚泥上澄み液の回分ろ過試験を実施した。

［各種試料水の膜ファウリング発生ポテンシャルの評価］

第 7 章では各種溶存有機物（DOM）を含む試料水が発生させた膜ろ過抵抗値に基づき、膜ファウリング発生ポテンシャルを評価した。撹拌子付き全量ろ過セル（UHP13-K, Advantec, Tokyo, Japan）内に 10 mL の試料水を満たし、加圧窒素による一定圧力下（15 kPa）で撹拌（300 rpm）を伴うろ過を行った。試料水をリザーバータンクから供給することで、全量ろ過セル内の試料水体積を一定に保った。有効膜面積は 3.5 cm^2 である。ろ過時間 120 分における膜透過水フラックスから膜ろ過抵抗値を算出した。

2.6　CST 測定

CST 測定装置（Model 304B, Triton, UK）および CST 測定用のろ紙（Triton, UK）を用いて測定した[3]。迅速ろ過漏斗に MBR 汚泥懸濁液を約 10 mL 投入した。

コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響を評価するため、以下の改良 CST 測定を実施した。測定手順を以下に示す。

測定手順

1. MBR 汚泥懸濁液を遠心分離機（CT6E, Hitachi-Koki, Japan）を用いて遠心分離（3000 g, 5 分）した後、上澄み液を除去する。
2. 除去した上澄み液と等量のパイロットスケール MBR 処理水を沈殿物に添加する。
3. ボルテックスミキサーを用いて 2 分間強撹拌し、再懸濁させる。
4. CST 測定装置および CST 測定用のろ紙を用いて汚泥懸濁液の CST を測定する（以下、P-CST とする）。

上記の前処理を実施せずに測定した通常 CST と P-CST の差をもとに、コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響を評価した。

2.7　クリティカルフラックス測定

フラックスステップ法[8]を用いてクリティカルフラックスを算出した。測定には、MBR に装着した膜と同じ膜を用いた。パイロットスケール MBR の汚泥懸濁液をベンチスケール MBR（有効体積 7.5 L）に移送し、有効膜面積 0.02 m^2 の平板型膜エレメントを槽内に浸漬した。膜モジュール下部から常時曝気（曝気風量：17 L/min）を行い、測定を実施した。膜透過水フラックスは 5.0 LMH から 2.5 LMH 間隔で増加させた。各フラックスで 15 分間の連続ろ過を行い、各フラックスの間は 5 分間ろ過を休止した。なお、各測定では同一の膜エレメントを使用した。各測定前に膜エレメントを 0.1%次亜塩素酸ナトリウム溶液に 24 時間浸漬し、浸漬洗浄後の膜ろ過抵抗値が未使用の新膜と同等であることを確認した。

2.8　水晶振動子マイクロバランス法（QCM 法）

Qsence E4 システム（Biolin Scientific, Sweden）を用いて分析した。実験で用いたのは表面に PVDF を塗布した AT カット金メッキ水晶子センサー（QCX-999, Biolin Scientific, Sweden）である。センサーの基本周波数は 4.95 MHz である。センサーは超純水で表面を洗浄した後、窒素ガスにより乾燥させて実験に用いた。流量 50 μL/min で超純水を供給しながらセンサーの周波数変化量のゼロ点校正を行った後、同流量で試料水をセンサー表面に供給した。測定中の温度は 20℃に保ち、センサーの周波数の変化を QSoft401 ver. 2.8.2（Biolin Scientific, Sweden）により連続的に記録した。

センサー表面に吸着した物質の質量変化は、Suerbrey の式により算出される。

$$\Delta m = -C\frac{\Delta f}{n} \tag{1}$$

ここで、Δm はセンサー単位面積あたりに吸着した物質の質量 （ng/cm^2）、C は質量感度定数（基本周波数 4.95 MHz では 17.7 ng/cm^2/Hz）、Δf はセンサーの振動数変化量（Hz）、n はオーバートーン次数（n=7）を示す。本研究では Δf をセンサー表面への物質の吸着量を表す指標とした。

2.9　MBR 汚泥懸濁液中バイオポリマーの回収・精製

MBR 汚泥懸濁液の遠心分離上澄み液（3000 g, 5 分）をさらに遠心分離（15000 rpm, 4 分）して微細な懸濁質を完全に除去した後、限外ろ過膜（分画分子量 13000 Da, 0.65 m^2, ポリアクリルニトリル製）を用いたクロスフローろ過によりバイオポリマーを選択的に濃縮した（濃縮倍率：4 倍）。本研究では冨永ら[9]の方法に従い、濃縮したバイオポリマーの精製を行った。濃縮水中にはバイオポリマーよりもサイズが小さいフミン質等が残存したため、蒸留水を添加しながらろ過を継続することでバイオポリマーの純度向上を図った。この際、バイオポリマーの回収率低下を防止するため、蒸留水のカルシウム濃度、pH、および電気伝導度を MBR 汚泥懸濁液の値とほぼ等しく調整した。

第 2 章　参考文献

[1] K. Kimura, R. Nishisako, T. Miyoshi, R. Shimada, Y. Watanabe, Baffled membrane bioreactor (BMBR) for efficient nutrient removal from municipal wastewater, Water Res. 42 (2008) 625–632. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.012.

[2] T. Miyoshi, T. Tsuyuhara, R. Ogyu, K. Kimura, Y. Watanabe, Seasonal variation in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater, Water Res. 43 (2009) 5109–5118.

[3] R.B. Baird, A.D. Eaton, E.W. Rice, L. Bridgewater, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association Washington, DC, 2017.

[4] M. DuBois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith, Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, Anal. Chem. 28 (1956) 350–356. https://doi.org/10.1021/ac60111a017.

[5] O.H. LOWRY, N.J. ROSEBROUGH, A.L. FARR, R.J. RANDALL, Protein measurement with the Folin phenol reagent., J. Biol. Chem. 193 (1951) 265–275. https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)52451-6.

[6] S.A. Huber, A. Balz, M. Abert, W. Pronk, Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), Water Res. 45 (2011) 879–885. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.09.023.

[7] K. Kimura, K. Shikato, Y. Oki, K. Kume, S.A. Huber, Surface water biopolymer fractionation for fouling mitigation in low-pressure membranes, J. Memb. Sci. 554 (2018) 83–89. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.02.024.

[8] P. Le Clech, B. Jefferson, I.S. Chang, S.J. Judd, Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, J. Memb. Sci. 227 (2003) 81–93. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.021.

[9] 冨永勘太, 永井梨奈, 羽深昭, 木村克輝, 水道原水中バイオポリマーの精製回収およびファウリングポテンシャル評価, 第55回 日本水環境学会年会 講演集, 2021: p. 171.

第 3 章

パイロットスケール MBR における汚泥ろ過性の高頻度モニタリングに基づく膜ファウリングの判別

3.1　はじめに

膜分離活性汚泥法（MBR）は従来の活性汚泥法と比較して、高度な処理水質を達成できること、設置面積が小さいこと、運転管理が容易であるなどの長所がある[1–3]。近年ではマイクロプラスチックや医薬品などの環境汚染物質の除去にも MBR が有効であると考えられており[4,5]、中国をはじめとして世界各地で導入が拡大している[3,6]。しかし、膜の目詰まり（膜ファウリング）の発生に伴う運転管理コストの増加は依然として問題となっている[2,3,6]。一般的に MBR には定流量ろ過が適用されるため、膜ファウリングの進行度は膜間差圧（Trans-membrane pressure: TMP）により表される。膜ファウリングは物理洗浄で解消可能な可逆的ファウリングと薬品洗浄でのみ解消可能な不可逆的ファウリングに分けられ、TMP の上昇はこれら 2 種類の膜ファウリングに起因すると考えられる[7]。MBR の効率的な運転のためには、可逆的ファウリングと不可逆的ファウリングのどちらが TMP 上昇の原因となっているのかを区別して適切な対策をとることが重要である。

MBR の連続運転においては生物反応槽内活性汚泥のろ過性が変動し、膜ファウリングの進行に影響を及ぼす。汚泥ろ過性が低い場合、膜表面への急激な汚泥の堆積（可逆的ファウリング）が発生しやすくなる[8,9]。一方で汚泥ろ過性が高い場合でも、TMP の急激な上昇（TMP jump と言われる）が発生することが知られている。汚泥ろ過性に関わらず発生する TMP の上昇は、膜細孔への有機物の吸着によって引き起こされる不可逆的なファウリングに起因すると考えられている。不可逆的ファウリングの進行により膜細孔が閉塞して有

効膜面積が減少した結果、局所的なフラックスが限界フラックスを超過するために TMP の急激な上昇が起こると考えられている[10,11]。TMP の急激な上昇が汚泥ろ過性の低下による可逆的ファウリングに起因する場合、曝気風量や逆洗頻度の増加など運転条件の調整が有効である[6,12]。一方で TMP の急激な上昇が不可逆的ファウリングに起因する場合、膜の薬品洗浄が必要である[11]。可逆的ファウリングと不可逆的ファウリングを判別して適切なファウリング対策を講じるためには、継続的な汚泥ろ過性のモニタリングが重要である。Huyskens ら[13]は人工下水を処理するベンチスケール MBR において TMP 上昇の原因を判別するための実験を実施している。一方で、実下水を処理するパイロットスケール/フルスケール MBR において汚泥ろ過性の継続的な評価に基づいて TMP 上昇の原因を判別するための検討は十分に行われていない。

汚泥ろ過性を評価する場合には、用いる手法にも留意する必要がある。MBR における汚泥ろ過性評価手法は定まっていないが[14,15]、多くの場合は全量ろ過セルまたは小型のクロスフローろ過装置を用いた評価が行われる[16–18]。このため、各研究で得られた汚泥ろ過性に関する情報を直接的に比較できないという問題が生じている。また、膜ろ過装置は高コストで運用に専門的な知識を要することから、MBR の実運転においては必ずしも有用な汚泥ろ過性評価手法とは言えない[14]。5C ろ紙を折りたたんで用いるろ紙ろ過法は簡便に汚泥ろ過性を評価できる方法であり現場では広く用いられているが、測定者ごとのデータが大きく変動するという欠点が明らかになっている[14,19]。上述した問題の解決には、毛管吸引時間（Capillary suction time; CST）を用いた汚泥ろ過性評価が有力視されている[9,20,21]。CST 測定は簡便で手順が標準化されている[22]ことから、現場での汚泥ろ過性評価に適していると考えられる。しかし、CST 測定により膜ろ過装置を用いた汚泥ろ過性評価と同等の情報を得られるのかは明らかではない。

本章では実都市下水を処理するパイロットスケール MBR において汚泥ろ過性の評価と槽内水質分析を継続的に実施し、TMP 上昇の原因を区別した。汚泥ろ過性の評価は回分ろ過試験と CST 測定により実施し、これら 2 つの手法を比較した。また、汚泥ろ過性に影響を及ぼした成分についても検討した。

3.2　実験方法

3.2.1　パイロットスケール MBR の連続運転

札幌市の創成川水再生プラザに設置したパイロットスケール MBR（有効体積 450 L）を 600 日以上連続運転した。同処理場の最初沈殿池流入水を MBR の流入原水とした。MBR には公称孔径 0.1 mm の PVDF 製平膜（Toray, Japan）を使用し、総膜面積 5.44 m2 のモジュールを浸漬した。膜モジュールの下部から曝気風量 7.2 m^3/h で常時曝気を行った。膜透過水フラックス、汚泥滞留時間（SRT）、水理学的滞留時間（HRT）はそれぞれ 13.6 LMH（0.33

$m^3/m^2/d$)、30 日、6.1 時間に設定し、運転期間を通して一定にした。膜ろ過は 15 分ろ過、1 分停止の間欠ろ過を実施した。TMP が 30 kPa に達した際に全ての膜を反応槽から引き上げ、加圧水の吹き付けとスポンジを用いた膜表面のふき取りによる物理洗浄を実施した。物理洗浄による膜透水性の回復が十分ではないと判断した場合、物理洗浄後に薬液への浸漬洗浄を実施した。薬品洗浄は 2 日間行い、1 日目はシュウ酸（1000 ppm、pH=2.0）への浸漬、2 日目は次亜塩素酸ナトリウム（1000 ppm, pH=10）への浸漬を行った。

本研究に用いた MBR は仕切り板挿入型 MBR（Baffled membrane bioreactor; BMBR）[23] であったため、汚泥懸濁液は仕切り板内側から採取した。また、汚泥ろ過性の評価と汚泥上澄み液中有機物濃度の分析に関する概略を**図 3-1** に示す。実験に先立ち、同処理場に設置した別のパイロットスケール MBR の余剰汚泥を種汚泥とした馴致を上述した SRT および HRT の条件下で 90 日間行った。

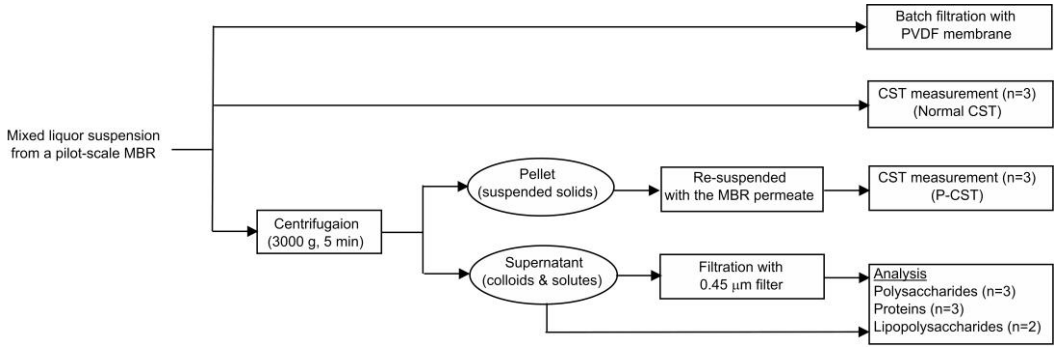

図 3-1　サンプリングと分析の概略

3.2.2　汚泥ろ過性の評価方法

3.2.2.1　全量ろ過セルを用いた回分ろ過試験

加圧型の全量ろ過セル（UHP-76K, Advantec, Tokyo, Japan）を用いた回分ろ過試験により、MBR 汚泥ろ過性の評価を行った。試験には公称孔径 0.1 μm の PVDF 膜（VVLP, Millipore, USA）を使用した。有効膜面積は 37.4 cm^2 である。加圧空気を用いて一定圧力下（15 kPa）で撹拌（300 rpm）を行いながら、300 mL の汚泥懸濁液をろ過した。電子天秤により膜透過水量を測定し、以下の式を用いて膜ろ過抵抗値を算出した。

$$R = \frac{\Delta P}{J \cdot \mu} \tag{1}$$

ここで、J は膜透過水フラックス($m^3/m^2/s$)、ΔP は TMP(Pa)、μ は膜透過水の粘性係数(Pa･s)、R は全ろ過抵抗値(m^{-1})を示す。ろ過時間 30 分における膜透過水フラックスから膜ろ過抵抗値を算出した。30 分間のろ過が困難であった場合は、膜透過水量が 150 mL を超えた時点の膜透過水フラックスから膜ろ過抵抗値を算出した。全ろ過抵抗 R は以下の式に分けられ

る。

$$R = R_m + R_f \quad (2)$$

ここで、R_m は膜自体のろ過抵抗値(m^{-1})、R_f は汚泥が発生させたろ過抵抗値(m^{-1})を示す。本章では R_f を汚泥ろ過性の指標とした。

3.2.2.2　CST 測定

CST 測定装置（304B CST, Triton, UK）を用いて測定した[22]。コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響を評価するための CST 測定を別途実施した。遠心分離により上澄み液を分離・除去した汚泥に除去した上澄み液と等量の MBR 処理水を添加した。ボルテックスミキサーによる再懸濁後に CST 測定を実施し、これを P-CST とした。前処理を行わない通常の CST と P-CST を比較することで、コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響を評価した。各 CST はそれぞれ 3 回測定した。

3.2.3　分析方法

全有機炭素(TOC)および溶解性有機炭素(DOC)濃度は TOC 計(TOC-VCSH & TOC-L, Shimadzu, Japan)を用いて測定した。懸濁成分を含むサンプルは超音波破砕処理を 3 分間行った後に TOC 濃度を測定した。汚泥遠心分離上澄み液(4000 rpm, 5 分)にはコロイド成分と溶解性成分が含まれる。汚泥遠心分離上澄み液を膜孔径 0.45 μm の混合セルロースエステル膜(Advantec Tokyo, Japan)でろ過し、透過水に含まれる成分を汚泥溶解性成分とした[21,24]。糖およびタンパク質の分析にはフェノール硫酸法[25]、Lowry 法[26]を使用した。標準試料にはグルコース、牛血清アルブミン(BSA)をそれぞれ使用した。LPS 濃度は Endosafe®-PTS™（Charles River Laboratories, USA）を用いて、エンドトキシン活性（EU/mL）として測定した。MBR 流入原水中の無機物濃度は発光分光分析計（ICPE-9000, Shimadzu, Japan）を用いて測定した。前処理として原水遠心分離上澄み液 (4000 rpm, 5 分)を膜孔径 0.45 μm の混合セルロースエステル膜(Advantec Tokyo, Japan)でろ過し、透過水を測定に供した。

3.3　結果と考察

3.3.1　パイロットスケール MBR の連続運転

運転期間を通して処理水中の TOC 濃度は 3-5 mg/L で推移し、アンモニア性窒素は検出されなかった。**図 3-2** に TMP の経日変化を示す。水温は 20℃に補正して TMP を算出した。図中の黒い矢印と白い矢印はそれぞれ膜の物理洗浄と薬品洗浄を実施したことを示している。汚泥の馴致後、膜の洗浄を行わずに連続運転を開始した。運転開始から 20 日で TMP が 30 kPa に到達したため、膜を反応槽から引き上げて薬品洗浄を実施したところ、TMP は

4 kPa まで低下した。その後、TMP は約 80 日間 10 kPa 以下で推移した。運転時間 104 日目から 106 日目に TMP の急激な上昇が発生した。ろ過の継続が困難となったため、膜を反応槽から引き上げて物理洗浄を実施した。膜の物理洗浄後、TMP は 10 kPa まで低下し、以降は約 100 日間膜の洗浄を実施しなくても安定したろ過を継続することができた。運転時間 104 日目から 106 日目の TMP の急激な上昇は、膜表面へのケーキ/ゲル層の形成による可逆的ファウリングに起因していたと考えられる。Gurung ら[27]はパイロットスケール MBR の連続運転において TMP の急激な上昇が発注した際、膜の物理洗浄後に曝気風量を増加させることで TMP の上昇を抑制できたことを報告している。本研究では運転条件の変更は行わなかったが、膜の物理洗浄後の TMP は 10 kPa 以下で推移した。

運転時間 200 日目に機械トラブルにより常時曝気が停止したことに伴い TMP が急激に上昇したため、膜の物理洗浄を実施した。物理洗浄後も TMP が高い値を示したため、膜の薬品洗浄を実施した。薬品洗浄後、TMP は 3 kPa まで低下した。運転 355 日目において TMP が 30 kPa に達したため、膜の物理洗浄を実施した。物理洗浄後 TMP は 5 kPa まで低下したが、運転再開後 40 日間で再び 30 kPa に達したため、薬品洗浄を実施した。薬品洗浄後 TMP は 4 kPa まで低下し、以後は安定した運転を継続することができた。運転時間 448 日目から 457 日目の間は創成川水再生プラザ最初沈殿池の工事に伴い、MBR 流入原水の供給が停止した。パイロットスケール MBR は常時曝気のみを維持して運転を停止した。流入原水の供給再開に伴い MBR の運転を再開したが、TMP の上昇は認められなかった。

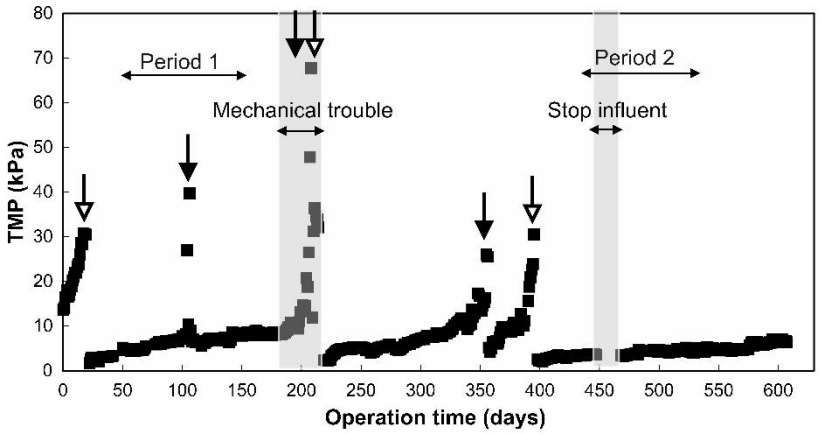

図 3-2　TMP の経日変化（Period 1 と Period 2 はそれぞれ運転時間 50 日目から 154 日目と運転時間 440 日目から 550 日目に該当する。）

3.3.2　TMP と汚泥ろ過性の関係

3.3.2.1　パイロットスケール MBR の長期運転における汚泥ろ過性の変化

図 3-3 に汚泥懸濁液の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗の経日変化を示す。運

転期間を通して膜ろ過抵抗の値が変化していたことから、汚泥ろ過性が変動していたことがわかる。Period 1 と Period 2 では膜ろ過抵抗が他の期間と比べて高く、汚泥ろ過性が低下していたことが明らかである。**図 3-1** と**図 3-2** より、運時間転 104 日目から 106 日目における TMP の急激な上昇は、汚泥ろ過性の低下に伴う可逆的ファウリングの発生に起因していたことが示唆される。

図 3-4 に CST の経日変化を示す。CST の値はパイロットスケール MBR の運転期間を通して 10 秒から 70 秒まで変化した。実都市下水を処理するパイロットスケール/フルスケール MBR の汚泥懸濁液は CST の値が 10 秒から 140 秒であったことが報告されており[8,9,28]、本研究においても同様の結果が得られた。**図 3-3** と**図 3-4** を比べると、汚泥懸濁液の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗と CST が同様の傾向を示していたことが分かる。CST は回分ろ過試験と比べて簡便かつ迅速な測定が可能であり、より有用な汚泥ろ過性評価手法であるといえる。Period 1 では汚泥ろ過性が低く TMP の急激な上昇が発生した。しかし、Period 2 では再び汚泥ろ過性が低下したにもかかわらず、TMP の急激な上昇は起こらなかった。回分ろ過試験と CST 測定いずれについても、MBR における急激な TMP の上

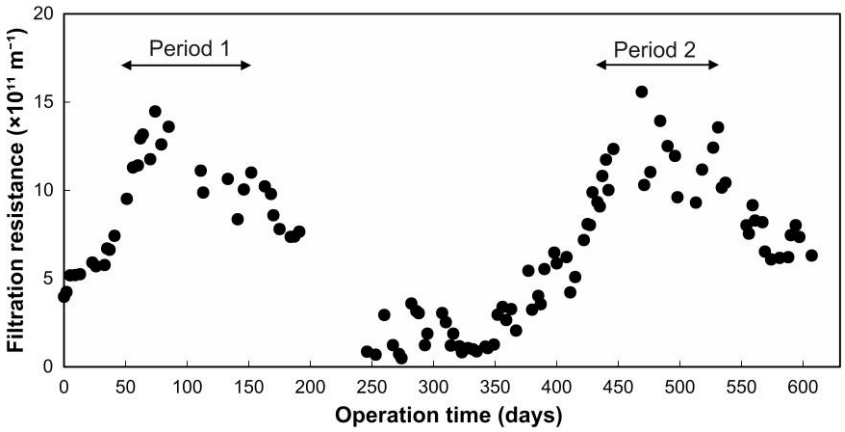

図 3-3　汚泥懸濁液の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗の経日変化

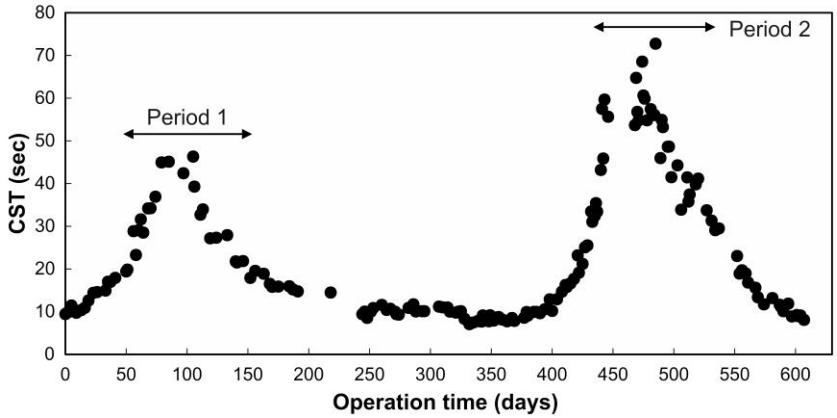

図 3-4　CST の経日変化

昇との関係が明らかとはいえなかった。

3.3.2.2　コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響の変化

本研究では、汚泥ろ過性に対するコロイド成分の影響を P-CST 測定により別途評価した。通常の CST と P-CST の差は、汚泥ろ過性に対するコロイド成分の影響を反映していると考えられる。**図 3-5** に通常の CST と P-CST の差の経日変化を示す。運転時間 150 日目から 440 日目をはじめ、多くの試料で通常の CST と P-CST 差は認められなかった。これは、コロイド成分が汚泥ろ過性に影響を及ぼさなかったこと示唆している。一方で運転時間 80 日目には通常の CST と P-CST の差が顕著になり、コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響が大きかったことが示唆されている。運転時間 440 日目から 540 日目においても、通常の CST と P-CST の差が確認された。コロイド成分が汚泥ろ過性に強い影響を及ぼすことはこれまでにも報告されているが[29,30]、汚泥ろ過性の変化と TMP の関係は検討されていない。本研究では、汚泥ろ過性の変化とパイロットスケール MBR における TMP の関係を検討した。

3.3.2.1 で述べたように、**図 3-3** および**図 3-4** で示した汚泥ろ過性の低下は**図 3-2** に示した TMP の挙動と直接的に関連づけることができなかった。一方で、**図 3-5** に示した通常の CST と P-CST の差は、TMP の挙動と関連づけられる可能性がある。Period 2 においては、Period 1 とは異なり通常の CST と P-CST の差が継続的には認められなかった。可逆的ファウリング（膜面へのゲル/ケーキの蓄積）の発生に伴う急激な TMP の上昇は、通常の CST と P-CST の差が継続的かつ顕著である場合に起こる可能性がある。一方で、通常の CST と P-CST の差が Period 2 のように変動する場合、TMP の急激な上昇は起こらない可能性がある。Period 1 では通常の CST と P-CST には t 検定の優位水準 95%で統計的な差異が認められた（$p<0.01$）が、Period 2 では同優位水準で統計的な差異が認められなかった（$p=0.84$）。汚泥ろ過性に対するコロイド成分の影響は、Period 1 でより顕著であったことが示唆されている。

可逆的ファウリング起因する TMP の急激な上昇は、MBR の運転時に設定する膜透過水

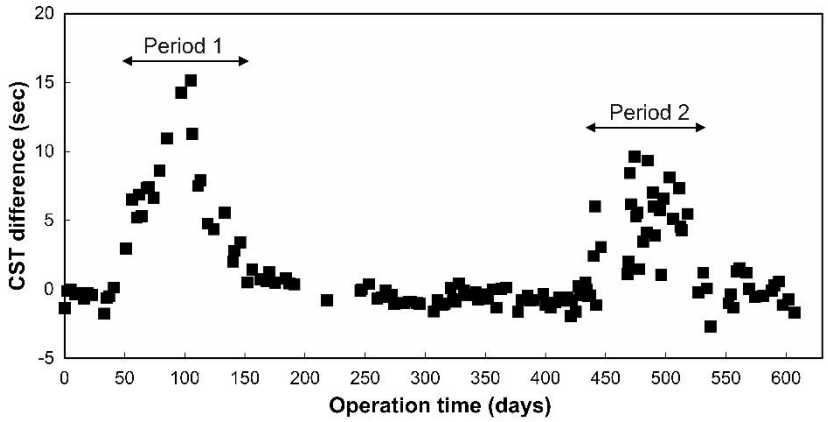

図 3-5　通常の CST と P-CST の差の経日変化

フラックスの値にも強く依存することに留意する必要がある。膜透過水フラックスを高い値に設定した場合、TMP の急激な上昇はより容易に発生すると考えられる[9]。また、膜透過水フラックスを低い値に設定した場合、汚泥ろ過性が低くても TMP が急激に上昇しない安定した運転が可能であることが報告されている[27]。Wang ら[9]は CST の値が 40 秒以上となる低い汚泥ろ過性の状況下では、膜透過水フラックスを 20 LMH よりも低い値に設定する必要があることを示唆している。本研究で設定した膜透過水フラックス（13.6 LMH）は限界フラックスに対して十分に低かったため、汚泥ろ過性の低下に伴う TMP の上昇が起こらなかったと考えられる。膜透過水フラックスが 20 LMH よりも高い値に設定された場合、Period 2 でも可逆的ファウリングに起因する TMP の急激な上昇が発生した可能性がある。

3.3.2.3　不可逆的ファウリングに起因する TMP の上昇

運転時間 214 日目の膜の薬品洗浄後、TMP の急激な上昇が 2 回確認された（**図 3-2**）。**図 3-3** と**図 3-4** より、この期間に発生した TMP の急激な上昇は、汚泥ろ過性の低下によるものではないと考えられる。薬品洗浄後には TMP の急激な上昇が起こらなかったことから、運転時間 300 日目から 400 日目に発生した TMP の急激な上昇は、不可逆的ファウリングに起因していたことが示唆されている。膜細孔の閉塞や細孔内吸着の進行に伴いろ過に利用できる膜細孔の数が減少した結果、局所的なフラックスが限界フラックスを超過して膜面への汚泥の蓄積が急激に進行したと考えられる[10,11]。

図 3-6 に汚泥懸濁液中の溶解性糖濃度と溶解性タンパク質濃度の経日変化を示す。不可逆的ファウリングは溶存微生物代謝産物（Soluble microbial products; SMP）および菌体外高分子量物質（Extracellular polymeric substances; EPS）中の糖およびタンパク質により発生すると考えられている[7,31]。しかし本研究では、不可逆的ファウリングの進行と溶解性糖濃度および溶解性タンパク質濃度の変化を関連づけることはできなかった。三好ら[31]は溶解性糖濃度およびタンパク質濃度ではなく、溶存有機物の特性の変化が不可逆的ファウリングの原因となることを示唆している。また、MBR の連続運転により膜の表面荷電状態や疎水性の度合いが変化し、不可逆的ファウリングが進行した可能性もある[32,33]。本研究では不可逆的ファウリングの発生が溶存有機物の特性変化と膜特性変化のいずれに起因するのか明らかにすることはできなかった。この点に関しては、今後さらなる検討が必要である。

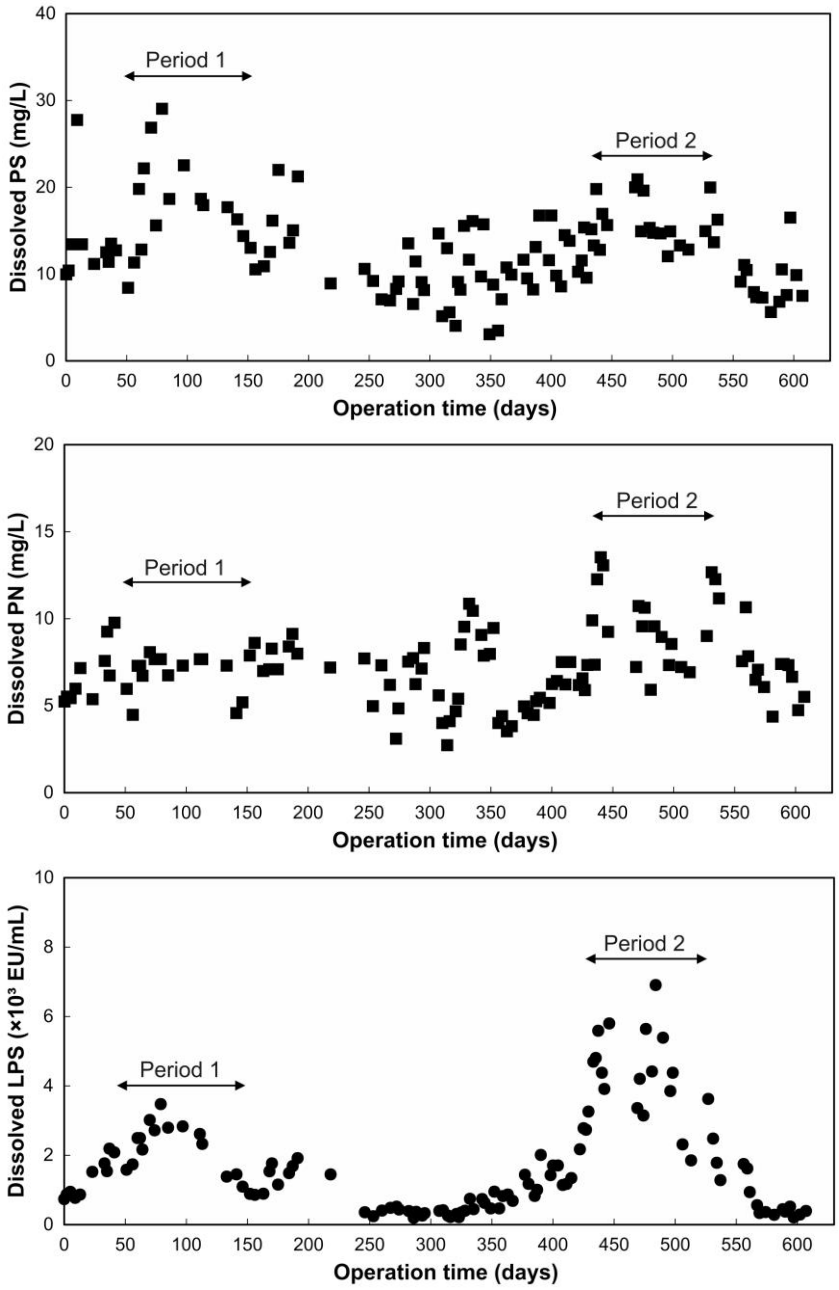

図 3-6　汚泥溶解性成分中有機物濃度の経日変化

(a) 糖, (b) タンパク質, (c) LPS

3.3.3　汚泥ろ過性の低下に影響を及ぼすコロイド成分

3.3.3.1　MBR 槽内コロイド成分の変化

3.3.2 で述べたように、本研究ではコロイド成分が MBR 汚泥ろ過性に強い影響を及ぼしていた。また、通常の CST と P-CST の差が大きく汚泥ろ過性に対するコロイド成分の影響が顕著である場合に、可逆的ファウリングに起因する TMP の急激な上昇が発生する可能性が示唆された。パイロットスケール MBR 槽内コロイド画分の糖、タンパク質および LPS 濃度の経日変化を**図 3-7** に示す。**図 3-5** と**図 3-7** を比べると、コロイド成分の影響が顕著で汚泥ろ過性が低かった期間にはコロイド成分の濃度が高かったことが分かる。

本研究ではコロイド成分の濃度が上昇した原因についても検討を行った。パイロットスケール MBR 槽内水温の経日変化を**図 3-8** に示す。槽内水温が 15℃を下回る低水温下においてコロイド成分の濃度が上昇していたことが明らかである。低水温下で活性汚泥がより多量の有機物を放出したことで、MBR 槽内コロイド成分の濃度が増加した可能性がある[31,34–36]。また、低水温下では活性汚泥による有機物分解力が低下することが報告されている[15]。生物活性の低下によりコロイド成分が分解されにくくなり、MBR 槽内に蓄積した可能性も考えられる。

コロイド成分の濃度を上昇させる原因としては、原水中 Na^+と Ca^{2+}の比率（以下、イオンバランスとする）が変化したことも指摘できる。MBR 流入原水中の Na^+および Ca^{2+}濃度の経日変化を**図 3-9** に示す。Na^+濃度が大きく変動したのに対して、Ca^{2+}濃度は実験期間を通じてほぼ一定の値（約 20 mg/L）であった。槽内コロイド成分の濃度が上昇し始めた運転時間 50 日付近および 420 日付近において、Na^+が比較的高濃度であった。Period 1 と Period 2 における Na+の平均濃度は 50.3 mg/L であり、他の期間における平均濃度（37.3 mg/L）より高かった（$p<0.01$）。Van der Brink ら[37]は流入原水中の高濃度 Na^+によりイオンバランスが変動した際に活性汚泥フロックが崩壊し、コロイド成分が放出されたことを報告している。本実験においても高濃度 Na^+の影響により活性汚泥からコロイド成分が放出され、MBR 槽内コロイド成分の濃度が増加した可能性がある。

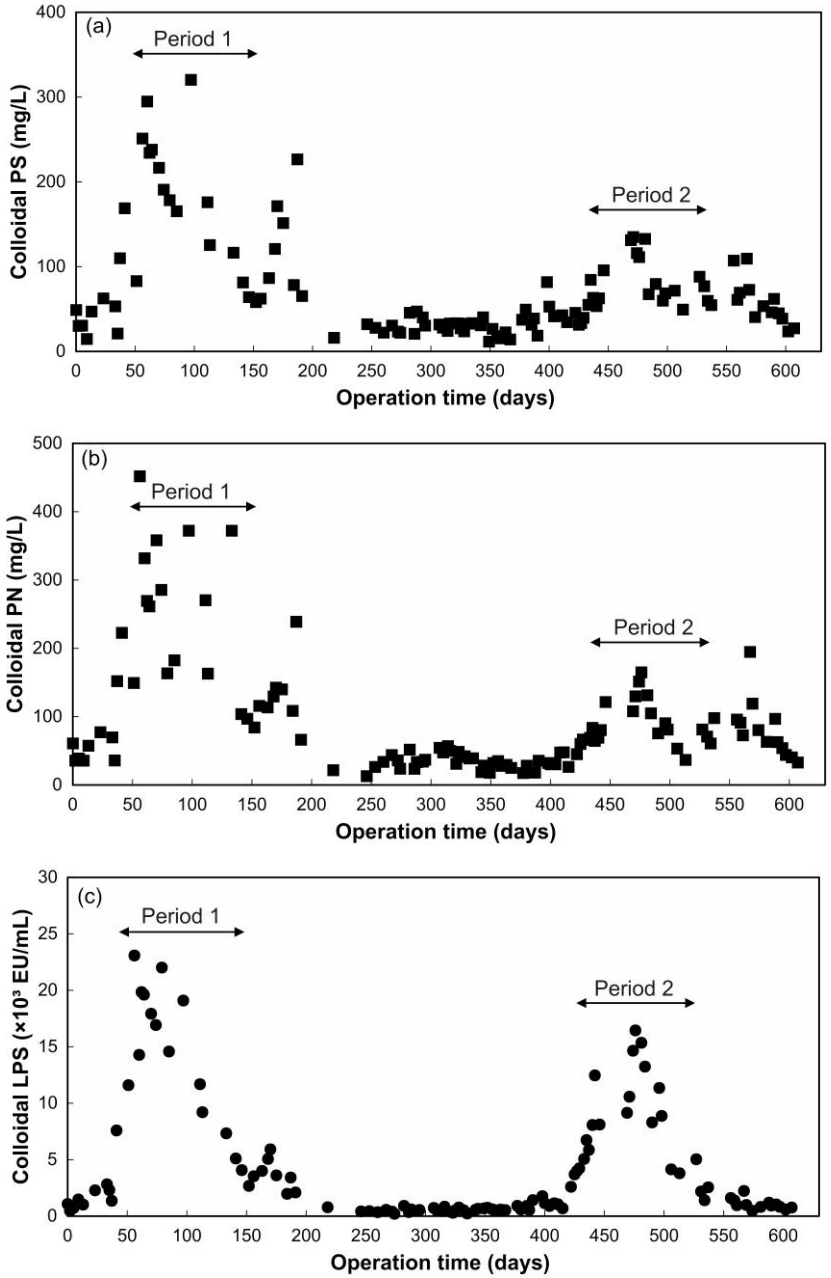

図 3-7　コロイド画分の有機物濃度の経日変化

(a) 糖, (b)タンパク質, (c) LPS

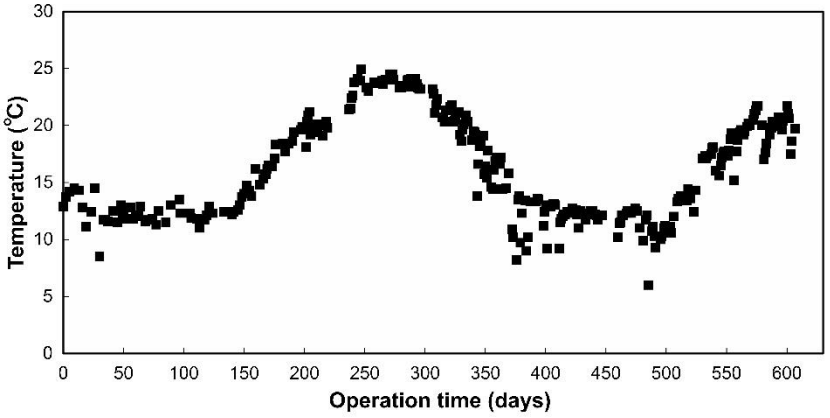

図 3-8　MBR 槽内水温の経日変化

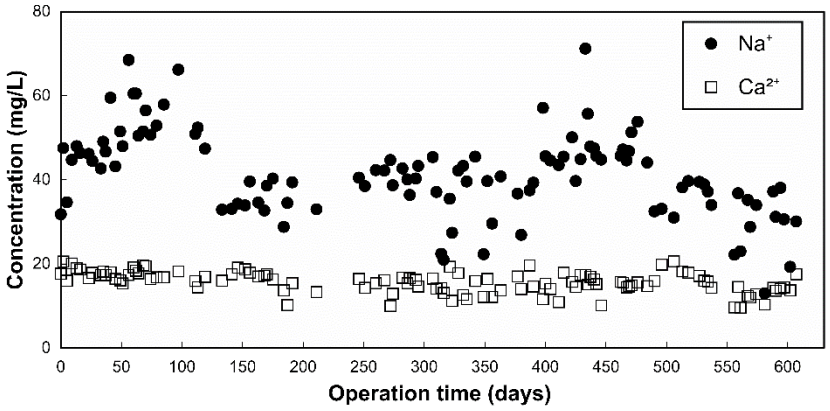

図 3-9　MBR 流入原水中のナトリウムとカルシウム濃度の経日変化

3.3.3.2　コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響の比較

3.3.3.1 で述べたように、コロイド画分の糖、タンパク質、LPS などが汚泥ろ過性の低下に強い影響を及ぼしていた可能性がある。本研究では、コロイド成分の濃度とコロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響（通常の CST と P-CST の差、以下 CST 差とする）の相関関係を調べ、各有機物の影響度を比較した。**図 3-10** にコロイド成分の濃度と CST 差の相関関係を示す。MBR 膜ファウリング研究においては、フェノール硫酸法やローリー法などの比色法を用いて糖およびタンパク質濃度を算出した研究が多数報告されている[38]。Rosenberger ら[17]は MBR 汚泥上澄み液中の糖濃度と汚泥ろ過性との間に顕著な相関がみとめられたことを報告している。一方で、糖よりもタンパク質が膜ファウリングにより影響を及ぼすという報告もある[16]。**図 3-10** に示すように、本研究においてもコロイド画分の糖およびタンパク質濃度と汚泥ろ過性との間に有意な相関が認められた。また、本研究ではコロイド画分の LPS 濃度と CST 差との間により強い相関が認められた。LPS は汚泥ろ過性に強い影響を及ぼす可能性がある。MBR 膜ファウリングにおいては特定の糖またはタンパク質に着目することの重要性が指摘されている[39,40]。本研究の結果は、既往の研究における指摘と一致するものである。本研究で用いた LPS 測定キットは簡便かつ迅速な測定が可能という利点がある。LPS が MBR 膜ファウリングにおいて重要であると仮定すると、LPS 濃度の測定は MBR 汚泥ろ過性の評価に有用となる可能性がある。

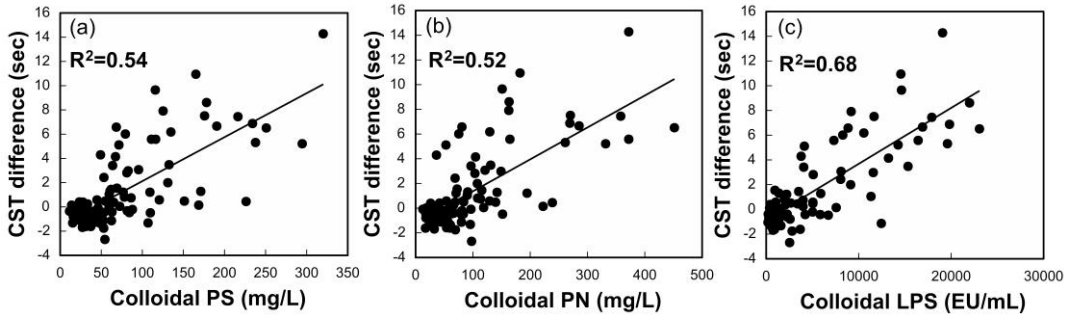

図 3-10　コロイド画分の有機物濃度と CST 差の相関関係

3.5　まとめ

本実験では実都市下水処理場に設置したパイロットスケール MBR を約 600 日間連続運転した。MBR 汚泥ろ過性の高頻度モニタリングを実施し、パイロットスケール MBR において発生した膜ファウリングとの関係を検討した。本章で得られた知見を以下にまとめる。

(1) MBR 汚泥の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗の経日変化と CST の経日変化に同様の傾向が認められた。CST は回分ろ過試験よりも簡便な手法であり、汚泥ろ過性の高頻度モニタリングへの適用可能性が高い。

(2) 汚泥ろ過性に対するコロイド成分の影響を別途評価することの重要性が示唆された。

(3) 改良 CST 測定により、コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響を迅速かつ簡便に評価できる可能性がある。

(4) MBR 槽内水温と流入原水のイオンバランスがコロイド成分の濃度に影響を及ぼすことが示唆された。

(5) LPS が汚泥ろ過性に強い影響を及ぼす可能性が示唆された。

第 3 章　参考文献

[1] P. Le-Clech, V. Chen, T.A.G. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, J. Memb. Sci. 284 (2006) 17–53. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019.

[2] P. Krzeminski, L. Leverette, S. Malamis, E. Katsou, Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects, J. Memb. Sci. 527 (2017) 207–227. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.010.

[3] F. Meng, S. Zhang, Y. Oh, Z. Zhou, H.S. Shin, S.R. Chae, Fouling in membrane bioreactors: An updated review, Water Res. 114 (2017) 151–180. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.006.

[4] D. Sol, A. Laca, A. Laca, M. Díaz, Approaching the environmental problem of microplastics: Importance of WWTP treatments, Sci. Total Environ. 740 (2020) 140016. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140016.

[5] M.B. Asif, B. Ren, C. Li, T. Maqbool, X. Zhang, Z. Zhang, Powdered activated carbon – Membrane bioreactor (PAC-MBR): Impacts of high PAC concentration on micropollutant removal and microbial communities, Sci. Total Environ. 745 (2020) 141090. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141090.

[6] K. Xiao, S. Liang, X. Wang, C. Chen, X. Huang, Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review, Bioresour. Technol. 271 (2019) 473–481. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.061.

[7] K. Kimura, N. Yamato, H. Yamamura, Y. Watanabe, Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 6293–6299. https://doi.org/10.1021/es0502425.

[8] G. Sabia, M. Ferraris, A. Spagni, Effect of solid retention time on sludge filterability and biomass activity: Long-term experiment on a pilot-scale membrane bioreactor treating municipal wastewater, Chem. Eng. J. 221 (2013) 176–184. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.094.

[9] Z. Wang, Z. Wu, G. Yu, J. Liu, Z. Zhou, Relationship between sludge characteristics and membrane flux determination in submerged membrane bioreactors, J. Memb. Sci. 284 (2006) 87–94. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.006.

[10] B.D. Cho, A.G. Fane, Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor, J. Memb. Sci. 209 (2002) 391–403. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00321-6.

[11] S. Ognier, C. Wisniewski, A. Grasmick, Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: A local critical flux concept, J. Memb. Sci. 229 (2004) 171–177.

https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.10.026.

[12] T. De La Torre, M. Mottschall, B. Lesjean, A. Drews, A. Iheanaetu, M. Kraume, Filterability assessment in membrane bioreactors using an in-situ filtration test cell, Water Sci. Technol. 61 (2010) 2809–2816. https://doi.org/10.2166/wst.2010.084.

[13] C. Huyskens, E. Brauns, E. Van Hoof, H. De Wever, A new method for the evaluation of the reversible and irreversible fouling propensity of MBR mixed liquor, J. Memb. Sci. 323 (2008) 185–192. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.021.

[14] C. Thiemig, The importance of measuring the sludge filterability at an MBR - Introduction of a new method, Water Sci. Technol. 66 (2012) 9–14. https://doi.org/10.2166/wst.2012.170.

[15] P. Krzeminski, A. Iglesias-Obelleiro, G. Madebo, J.M. Garrido, J.H.J.M. van der Graaf, J.B. van Lier, Impact of temperature on raw wastewater composition and activated sludge filterability in full-scale MBR systems for municipal sewage treatment, J. Memb. Sci. 423–424 (2012) 348–361. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.032.

[16] F. Delrue, A.E. Stricker, M. Mietton-Peuchot, Y. Racault, Relationships between mixed liquor properties, operating conditions and fouling on two full-scale MBR plants, Desalination. 272 (2011) 9–19. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.056.

[17] S. Rosenberger, H. Evenblij, S. Te Poele, T. Wintgens, C. Laabs, The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes - Six case studies of different European research groups, J. Memb. Sci. 263 (2005) 113–126. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.010.

[18] H. Evenblij, S. Geilvoet, J.H.J.M. van der Graaf, H.F. van der Roest, Filtration characterisation for assessing MBR performance: Three cases compared, Desalination. 178 (2005) 115–124. https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.005.

[19] A.R. Alkmim, P.R. da Costa, M.C.S. Amaral, L.S.F. Neta, B.C. Ricci, S.M.A.C. Oliveira, A.C. Cerqueira, V.M.J. Santiago, The application of filterability as a parameter to evaluate the biological sludge quality in an MBR treating refinery effluent, Desalin. Water Treat. 53 (2015) 1440–1449. https://doi.org/10.1080/19443994.2014.943055.

[20] E. Scholes, V. Verheyen, P. Brook-Carter, A review of practical tools for rapid monitoring of membrane bioreactors, Water Res. 102 (2016) 252–262. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.031.

[21] J.R. Pan, Y.C. Su, C. Huang, H.C. Lee, Effect of sludge characteristics on membrane fouling in membrane bioreactors, J. Memb. Sci. 349 (2010) 287–294. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.055.

[22] R.B. Baird, A.D. Eaton, E.W. Rice, L. Bridgewater, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association Washington, DC, 2017.

[23] K. Kimura, R. Nishisako, T. Miyoshi, R. Shimada, Y. Watanabe, Baffled membrane

bioreactor (BMBR) for efficient nutrient removal from municipal wastewater, Water Res. 42 (2008) 625–632. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.012.

[24] M.L. Christensen, W. Niessen, N.B. Sørensen, S.H. Hansen, M.K. Jørgensen, P.H. Nielsen, Sludge fractionation as a method to study and predict fouling in MBR systems, Sep. Purif. Technol. 194 (2018) 329–337. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.11.055.

[25] M. DuBois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith, Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, Anal. Chem. 28 (1956) 350–356. https://doi.org/10.1021/ac60111a017.

[26] O.H. LOWRY, N.J. ROSEBROUGH, A.L. FARR, R.J. RANDALL, Protein measurement with the Folin phenol reagent., J. Biol. Chem. 193 (1951) 265–275. https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)52451-6.

[27] K. Gurung, M.C. Ncibi, M. Sillanpää, Assessing membrane fouling and the performance of pilot-scale membrane bioreactor (MBR) to treat real municipal wastewater during winter season in Nordic regions, Sci. Total Environ. 579 (2017) 1289–1297. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.11.122.

[28] S. Lyko, T. Wintgens, D. Al-Halbouni, S. Baumgarten, D. Tacke, K. Drensla, A. Janot, W. Dott, J. Pinnekamp, T. Melin, Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor-Characterisation of foulants and operational performance, J. Memb. Sci. 317 (2008) 78–87. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.07.008.

[29] F. Fan, H. Zhou, H. Husain, Identification of wastewater sludge characteristics to predict critical flux for membrane bioreactor processes, Water Res. 40 (2006) 205–212. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.10.037.

[30] E. Scholes, P.. Brook Carter, T.. Verheyen, Colloidal carbon interference in the treatability of pulp and paper wastewater by MBR, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 102943. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.102943.

[31] T. Miyoshi, T. Tsuyuhara, R. Ogyu, K. Kimura, Y. Watanabe, Seasonal variation in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater, Water Res. 43 (2009) 5109–5118.

[32] K. Kimura, R. Ogyu, T. Miyoshi, Y. Watanabe, Transition of major components in irreversible fouling of MBRs treating municipal wastewater, Sep. Purif. Technol. 142 (2015) 326–331. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.12.030.

[33] J. Zhang, H.C. Chua, J. Zhou, A.G. Fane, Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors, J. Memb. Sci. 284 (2006) 54–66. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2006.06.022.

[34] J. Sun, K. Xiao, Y. Mo, P. Liang, Y. Shen, N. Zhu, X. Huang, Seasonal characteristics of supernatant organics and its effect on membrane fouling in a full-scale membrane bioreactor,

J. Memb. Sci. 453 (2014) 168–174.

[35] Z. Ma, X. Wen, F. Zhao, Y. Xia, X. Huang, D. Waite, J. Guan, Effect of temperature variation on membrane fouling and microbial community structure in membrane bioreactor, Bioresour. Technol. 133 (2013) 462–468. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.023.

[36] P. van den Brink, O.A. Satpradit, A. van Bentem, A. Zwijnenburg, H. Temmink, M. van Loosdrecht, Effect of temperature shocks on membrane fouling in membrane bioreactors, Water Res. 45 (2011) 4491–4500. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.046.

[37] R. Van den Broeck, J. Van Dierdonck, B. Caerts, I. Bisson, B. Kregersman, P. Nijskens, C. Dotremont, J.F. Van Impe, I.Y. Smets, The impact of deflocculation-reflocculation on fouling in membrane bioreactors, Sep. Purif. Technol. 71 (2010) 279–284. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.12.006.

[38] A. Drews, M. Vocks, U. Bracklow, V. Iversen, M. Kraume, Does fouling in MBRs depend on SMP?, Desalination. 231 (2008) 141–149. https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2007.11.042.

[39] T. Miyoshi, T. Aizawa, K. Kimura, Y. Watanabe, Identification of proteins involved in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater, Int. Biodeterior. Biodegrad. 75 (2012) 15–22. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.08.003.

[40] K. Kimura, I. Tanaka, S.I. Nishimura, R. Miyoshi, T. Miyoshi, Y. Watanabe, Further examination of polysaccharides causing membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs): Application of lectin affinity chromatography and MALDI-TOF/MS, Water Res. 46 (2012) 5725–5734. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.004.

第 4 章

改良 CST 測定による都市下水処理パイロットスケール MBR の汚泥馴致期間における汚泥ろ過性の評価

4.1　はじめに

膜分離活性汚泥法（MBR）は標準活性汚泥法と比べて高品質な処理水、省スペース、容易な維持管理などの長所があるが、膜ファウリングによる処理コスト増加が問題となる[1–3]。一般的に MBR では定流量ろ過が行われ、TMP の急激な上昇を防止するために膜透過水フラックスはクリティカルフラックスよりも低い値に設定される[3]。しかし、MBR の連続運転においては汚泥ろ過性が変化するため、膜ファウリングを効率的に制御するためには汚泥ろ過性を把握する必要がある[3,4]。第 3 章の検討から、コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響を CST により別途評価すること（以下、改良 CST 測定とする）の有用性が示唆された。一方で、改良 CST 測定の有用性については様々な運転条件下での検討が必要である。

汚泥ろ過性の評価は MBR 汚泥の馴致期間においても重要となる。Gil ら[5]は様々な運転条件で MBR 汚泥の馴致を行い、汚泥ろ過性に応じて膜ファウリングに対応することの重要性を報告している。本章では MBR 汚泥ろ過性評価における改良 CST 測定の有用性を検証した。実都市下水を処理するパイロットスケール MBR の汚泥馴致期間において改良 CST 測定を継続して実施し、本手法の有用性を検討した。

4.2　実験方法

4.2.1　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に設置したパイロットスケール MBR（有効体積 450 L）を連続運転した。本実験では同処理場の最初沈殿池流出水を MBR 流入原水とした。パイロットスケール MBR に装着した膜は公称孔径 0.1 μm の PVDF 製平膜（Toray, Japan）である。運転条件の詳細を**表 4-1** に示す。運転期間を通して膜モジュール下部から常時曝気（7.2 m^3/h）を行い、間欠ろ過（15 分ろ過、1 分停止）運転を実施した。TMP が 40 kPa に達した際に全ての膜を反応槽から引き上げ、加圧水の吹き付けとスポンジを用いた膜表面のふき取りによる物理洗浄を実施した。物理洗浄による膜透水性の回復が十分ではないと判断した場合、物理洗浄後に薬液への浸漬洗浄を実施した。薬品洗浄は 2 日間行い、1 日目はシュウ酸（1000 ppm、pH=2.0）への浸漬、2 日目は次亜塩素酸ナトリウム（1000 ppm, pH=10）への浸漬を行った。

本研究に用いた MBR は仕切り板挿入型 MBR（BMBR）[6]であったため、汚泥懸濁液は仕切り板内側から採取した。実験開始に先立ち、同処理場の生物反応槽（曝気槽）からの返送汚泥をパイロットスケール MBR 槽内に投入して MLSS 濃度を 5000 mg/L とした。

表 4-1　各期間における MBR の運転条件

運転時間（日）	Flux (LMH)	HRT (時間)	SRT (日)	MLSS (mg/L)	水温 (℃)
0-15	9.0	12.3	-	5700±400	9.6±1.5
15-18	7.2	12.3	60	5600	9.6±0.7
18-24	9.0	15.4	60	5200±200	10.3±0.3
24-25	9.0	12.3	60		
25-29	7.2	15.4	60	4600	10.6±0.2
29-46	8.6	15.4	60	3900±200	13.5±1.3
46-65	10.8	10.3	60	4400±200	14.9±0.8

4.2.2　汚泥ろ過性の評価

4.2.2.1　CST 測定

CST 測定装置（304B CST, Triton, UK）を用いて測定した[7]。コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響を別途評価するため、改良 CST 測定を実施した。遠心分離により上澄み液を分離・除去した後、沈殿した懸濁成分に除去した上澄み液と等量の MBR 処理水を添加した。ボルテックスミキサーによる再懸濁後に CST 測定を実施し、これを P-CST とした。前処理を行わない通常の CST と P-CST を比較することで、コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響を評価した。各 CST はそれぞれ 3 回測定した。

4.2.2.2　クリティカルフラックス測定

フラックスステップ法[8]を用いてクリティカルフラックスを算出した。測定には、MBR に装着した膜と同じ膜を用いた。パイロットスケール MBR の汚泥懸濁液をベンチスケール MBR（有効体積 7.5 L）に移送し、有効膜面積 0.02 m^2 の平板型膜エレメントを槽内に浸漬した。膜モジュール下部から常時曝気（曝気風量：17 L/min）を行い、測定を実施した。膜透過水フラックスは 5.0 LMH から 2.5 LMH 間隔で増加させた。各フラックスで 15 分間の連続ろ過を行い、各フラックスの間は 5 分間ろ過を休止した。なお、各測定では同一の膜エレメントを使用した。各測定前に膜エレメントを 0.1%次亜塩素酸ナトリウム溶液に 24 時間浸漬し、浸漬洗浄後の膜ろ過抵値が未使用の新膜と同等であることを確認した。

4.2.3　分析方法

全有機炭素(TOC)および溶解性有機炭素(DOC)濃度は TOC 計(TOC-VCSH & TOC-L, Shimadzu, Japan)を用いて測定した。懸濁成分を含むサンプルは超音波破砕処理を 3 分間行った後に TOC 濃度を測定した。汚泥遠心分離上澄み液(3000 g, 5 分)にはコロイド成分と溶解性成分が含まれる。汚泥遠心分離上澄み液を 0.45 μm の MCE 膜(Advantec Tokyo, Japan)でろ過し、透過水を汚泥溶解性成分とした[9,10]。また、MCE 膜堆積物をコロイド成分として採取し、凍結乾燥後に後述する FTIR 分析に供した。フーリエ変換赤外分光計（FTIR-8400S, Shimadzu, Japan）を用いて MBR 膜面堆積物、コロイド成分および汚泥溶解性成分の赤外線スペクトルを取得した。凍結乾燥した試料を 0.5%含む KBr ペレットを作成し、解像度 4 cm^{-1} で測定した。

4.3　結果と考察

4.3.1　パイロットスケール MBR における膜ファウリング

パイロットスケール MBR における TMP の経日変化を**図 4-1** に示す。運転時間 7 日目まで TMP は 10 kPa 以下で推移したが、運転時間 10 日目に TMP が急激に上昇した。ろ過の継続が困難となったため、すべての膜を反応槽から引き上げて加圧水の吹きつけとスポンジを用いた物理洗浄を実施した。膜の物理洗浄後に TMP は 4 kPa まで低下したが、運転時間 13 日目に再び TMP が 40 kPa を超過した。以降の運転でも TMP の急激な上昇が複数回発生したため、運転時間 21 日目に膜の薬品洗浄を行った。しかし、薬品洗浄後の運転においても運転再開から 1 日で TMP が 40 kPa を超過し、以降も運転時間 36 日目まで TMP の急激な上昇が複数回発生した。一方で運転時間 36 日目の物理洗浄後は TMP の急激な上昇が発生せず、運転時間 46 日目まで TMP40 kPa 以下で安定した運転を継続することができた。運転時間 46 日目に膜の物理洗浄を実施したが、TMP の上昇を抑制できなかったため、運転時間 52 日目に膜の薬品洗浄を実施した。膜の薬品洗浄後は TMP 5 kPa 以下で安定した運転を行うことができた。運転時間 36 日目の前後では、TMP の挙動が明らかに異なっていたことが

分かる。

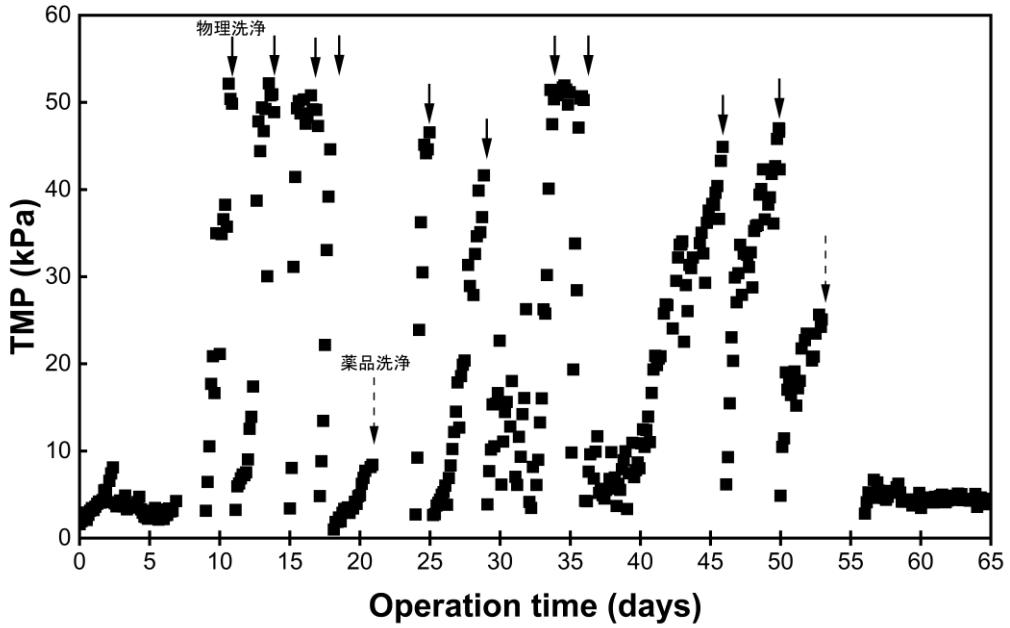

図 4-1　TMP の経日変化

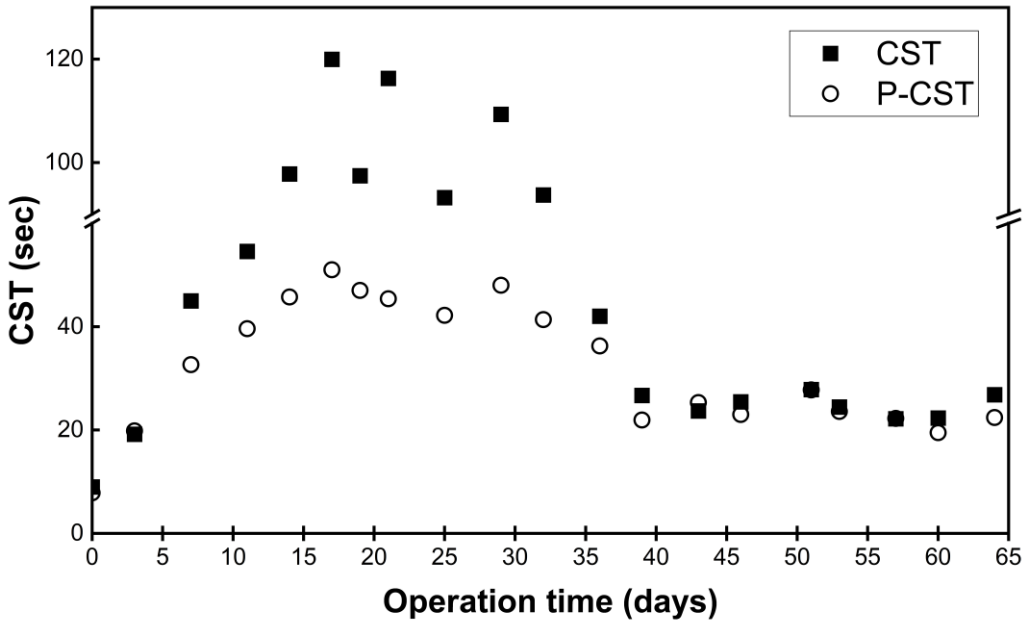

図 4-2　通常の CST と P-CST の経日変化

4.3.2　汚泥ろ過性の変化とパイロットスケール MBR における TMP の関係

CST と P-CST の経日変化を図 4-2 に示す。運転時間 7 日目までに CST は 45 秒まで上昇し、汚泥ろ過性が低下したことが分かる。運転時間 14 日目から 32 日目までは CST が 90 秒以上を示し、汚泥ろ過性が著しく低下していたと考えられる。図 4-1 と図 4-2 より、運転時間 7 日目、11 日目と 36 日目の CST はほぼ同等であったが、それぞれの時点で TMP の挙動が明らかに異なっていたことが分かる。運転時間 7 日目には P-CST と通常の CST の差が顕著になっていた。これは汚泥上澄み液中コロイド成分が汚泥ろ過性の低下に大きく寄与していたことを示している。通常の CST と P-CST に顕著な差が生じていた運転時間 7 日目から 32 日目までは、TMP の急激な上昇が発生した期間と一致している。一方で、運転時間 36 日目以降は通常の CST と P-CST に差が認められなくなった。これは汚泥上澄み液中コロイド成分が汚泥ろ過性に影響を及ぼさなかったことを示している。運転時間 36 日目以降は TMP の急激な上昇が発生せず、TMP40 kPa 以下で 10 日間運転を継続することができた。また、運転時間 53 日目の薬品洗浄後には TMP の上昇が認められなかったことから、運転時間 36 日目以降の TMP の上昇は不可逆的ファウリングに起因していたと考えられる[4,11]。

図 4-3 にクリティカルフラックス測定時の各膜透過水フラックスにおける TMP を示す。水の粘度が膜ろ過性に及ぼす影響を考慮し、粘度は水温 20℃における値に補正した。通常の CST と P-CST に顕著な差が生じていた運転時間 18 日目では、膜透過水フラックスが 15 LMH を超えた時点で TMP 上昇速度が増加した。一方で、通常の CST と P-CST の差がわずかであった運転時間 39 日目と 53 日目では、膜透過水フラックスが 20 LMH を超えるまでは TMP 上昇速度が増加しなかった。コロイド成分が汚泥ろ過性に影響を及ぼしていた期間と汚泥ろ過性が極めて低かった期間が一致していたことが分かる。通常の CST と P-CST の差に着目し、汚泥ろ過性に対するコロイド成分の寄与を評価することで、MBR における膜ファウリングをより効果的に制御できる可能性がある。

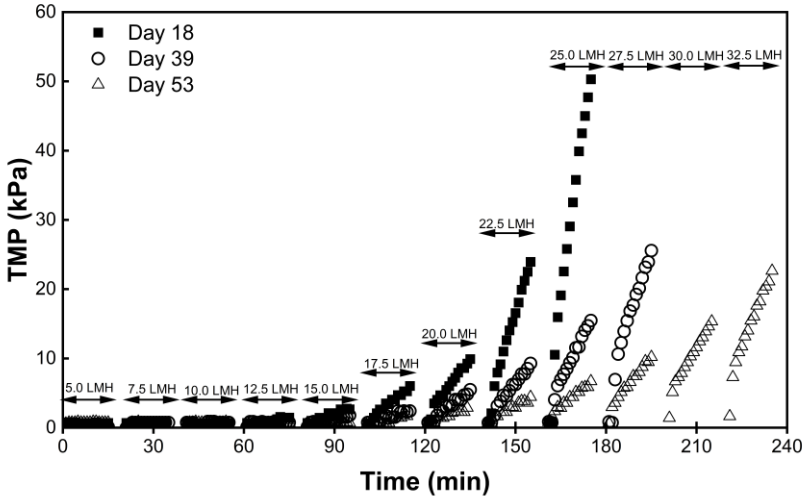

図 4-3　限界フラックス測定時の各膜透過水フラックスにおける TMP

4.3.3　汚泥上澄み液と閉塞膜表面ゲル層の分析

汚泥上澄み液の TOC 濃度を**図 4-4** に示す。汚泥上澄み液にはコロイド成分と溶解性成分が含まれる。本研究では汚泥上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、透過水に含まれる成分を汚泥溶解性成分とした[9,10]。**図 4-4** には通常の CST と P-CST の差が顕著であった運転時間 7 日目から 32 日目までの平均値と、通常の CST と P-CST に差が認められなかった運転時間 36 日目から 65 日目までの平均値を示している。溶解性成分については有意差が認められなかった。一方で運転時間 7 日目から 32 日目のコロイド画分 TOC 濃度は、運転時間 36 日目から 65 日目よりも明らかに高かった。コロイド画分の有機物が運転時間 7 日目から 32 日目における汚泥ろ過性の低下に寄与していた可能性が高いと言える。

TMP の急激な上昇が発生した運転時間 18 日目の汚泥上澄み液および MBR 膜面堆積物のフーリエ変換赤外分光法（FTIR）分析の結果を**図 4-5** に示す。膜面堆積物と汚泥上澄み液中コロイド成分のスペクトル形状に類似性が認められる。一方で汚泥溶解性成分には膜面

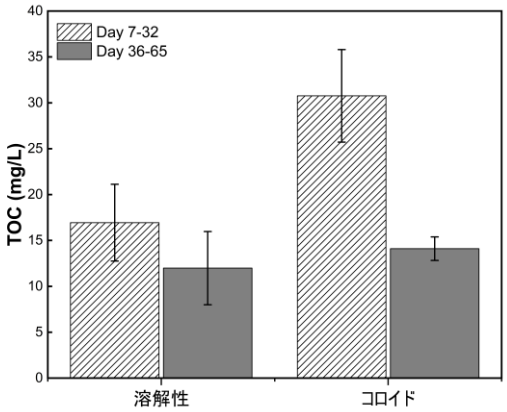

図 4-4　汚泥上澄み液の TOC 濃度

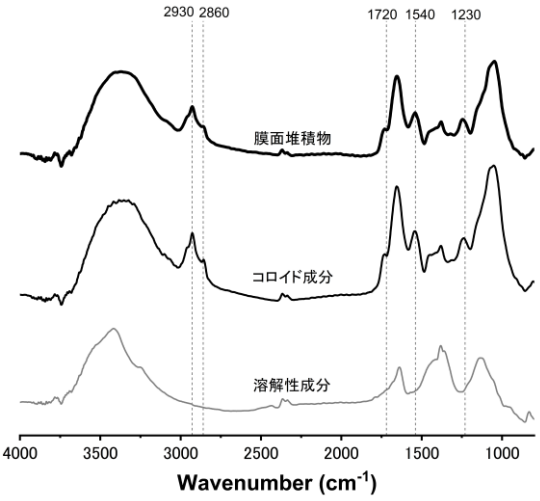

図 4-5　汚泥上澄み液およびゲル層の FTIR スペクトル

堆積物とコロイド成分に特徴的な波数 2920 cm^{-1}、2850 cm^{-1}、1720 cm^{-1}、1530 cm^{-1} および 1230 cm^{-1} 付近にピークが認められなかった。このことは、汚泥上澄み液中コロイド成分がゲル層の形成と急激な TMP の上昇に寄与していたことを強く示唆するものである。

4.4 まとめ

本章では実都市下水を処理するパイロットスケール MBR の汚泥馴致期間において、改良 CST 測定による汚泥ろ過性評価の有用性を検討した。本章で得た知見を以下にまとめる。

(1) 汚泥ろ過性に対するコロイド成分の影響が改良 CST 測定により検出された期間では、可逆的ファウリングに起因する TMP の急激な上昇が発生した。

(2) 改良 CST 測定は MBR 汚泥の馴致期間において有用な汚泥ろ過性評価手法となる可能性がある。

(3) 閉塞膜表面のゲル層と汚泥上澄み液中コロイド成分の FTIR スペクトルに類似性が認められ、汚泥ろ過性を低下させたコロイド成分が TMP の急激な上昇に関与したことが強く示唆された。

第 4 章　参考文献

[1] P. Le-Clech, V. Chen, T.A.G. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, J. Memb. Sci. 284 (2006) 17–53. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019.

[2] F. Meng, S. Zhang, Y. Oh, Z. Zhou, H.S. Shin, S.R. Chae, Fouling in membrane bioreactors: An updated review, Water Res. 114 (2017) 151–180. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.006.

[3] P. Krzeminski, L. Leverette, S. Malamis, E. Katsou, Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects, J. Memb. Sci. 527 (2017) 207–227. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.010.

[4] T. De La Torre, M. Mottschall, B. Lesjean, A. Drews, A. Iheanaetu, M. Kraume, Filterability assessment in membrane bioreactors using an in-situ filtration test cell, Water Sci. Technol. 61 (2010) 2809–2816. https://doi.org/10.2166/wst.2010.084.

[5] J.A. Gil, E. Dorgeloh, J.B. van Lier, J.H.J.M. van der Graaf, D. Prats, Start-up of decentralized MBRs: Part I: The influence of operational parameters, Desalination. 285 (2012) 324–335. https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.10.022.

[6] K. Kimura, R. Nishisako, T. Miyoshi, R. Shimada, Y. Watanabe, Baffled membrane bioreactor (BMBR) for efficient nutrient removal from municipal wastewater, Water Res. 42 (2008) 625–632. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.012.

[7] R.B. Baird, A.D. Eaton, E.W. Rice, L. Bridgewater, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association Washington, DC, 2017.

[8] P. Le Clech, B. Jefferson, I.S. Chang, S.J. Judd, Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, J. Memb. Sci. 227 (2003) 81–93. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.021.

[9] J.R. Pan, Y.C. Su, C. Huang, H.C. Lee, Effect of sludge characteristics on membrane fouling in membrane bioreactors, J. Memb. Sci. 349 (2010) 287–294. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.055.

[10] M.L. Christensen, W. Niessen, N.B. Sørensen, S.H. Hansen, M.K. Jørgensen, P.H. Nielsen, Sludge fractionation as a method to study and predict fouling in MBR systems, Sep. Purif. Technol. 194 (2018) 329–337. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.11.055.

[11] G. Sabia, M. Ferraris, A. Spagni, Effect of solid retention time on sludge filterability and biomass activity: Long-term experiment on a pilot-scale membrane bioreactor treating municipal wastewater, Chem. Eng. J. 221 (2013) 176–184. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.094.

第 5 章

MBR 槽内バイオポリマーの濃度および特性の変化が汚泥ろ過性に及ぼす影響

5.1　はじめに

膜分離活性汚泥法（MBR）は高品質な処理水、設置面積の小ささ、容易な運転管理など優れた特徴を持つ下水処理技術である[1–3]。近年では、マイクロプラスチックなど新たな環境汚染物質の除去にも MBR は有効であるとされている[4]。一方で、膜ファウリングによる処理コストの増加は依然として MBR 導入の障害となっている[2,3]。

MBR の連続運転では、槽内汚泥ろ過性が変動して膜ファウリングの発生に影響を及ぼす[5,6]。一般的に MBR では定流量ろ過が適用されるが、急激な膜間差圧（TMP）の上昇を回避するために膜透過水フラックスは限界フラックスを下回るように設定されている[2]。汚泥ろ過性が低い場合には有効膜面積を増やして膜透過水フラックスを下げる必要があるが、これは MBR のコスト増加の一因となる。汚泥ろ過性が低い MBR においても膜ファウリングを効果的に制御するためには、汚泥ろ過性が低下する原因を明らかにする必要がある。

MBR 膜ファウリングには、活性汚泥が生成する微生物代謝産物（Soluble microbial products: SMP）が強く関与する[3]。SMP は多糖類、タンパク質、脂質、フミン質など様々な溶存有機物（DOM）で構成されるが、糖およびタンパク質濃度測定を SMP の定量に用いることが多い[7]。既往の研究では汚泥懸濁液中の溶解性の糖濃度およびタンパク質濃度それぞれと汚泥ろ過性の相関が報告されている[8,9]。一方で、溶解性の糖およびタンパク質濃度と汚泥ろ過性には相関がないという報告もある[7]。MBR膜ファウリング研究においてはフェノール硫酸法[10]やローリー法[11]などの比色法を用いた糖タンパク質の定量がされてきたが、これらの定量法は下水中の妨害物質の影響で濃度の過小評価や過大評価を引き起こすことが明らかになっている[12,13]。研究者間で異なる結果が得られているのは、

糖およびタンパク質濃度の定量方法が不適切であることが一因であると考えられる。また、木村ら[14,15]は MBR 膜ファウリングの発生には特定の多糖類が重要な寄与をし、全糖濃度は必ずしも有効な指標とはならないことを示唆している。このように、フェノール硫酸法やローリー法など比色法による包括的な定量から汚泥ろ過性の変化に関する有益な知見を得られるのかについては、検討の余地があると言える。

有機物のサイズも膜ファウリングに影響を及ぼす重要な要因であり[16–18]、サイズ分画に基づく有機物の定量は MBR 汚泥ろ過性の変化の原因を明らかにするために有益となる可能性がある。液体クロマトグラフィー-有機炭素測定（LC-OCD）は溶存有機炭素（DOC）をサイズ分画してバイオポリマー、フミン質、ビルディングブロック、低分子量酸などを定量する。バイオポリマーは分子量 10,000 Da 以上の高分子量成分として定義され、親水性の多糖類ならびにタンパク質により構成される[19]。河川水および下水の二次処理水を用いた膜ろ過においては、バイオポリマー濃度と膜ファウリング進行度の間に極めて高い相関が認められたことが報告されている[20,21]。また、Zhang ら[22]はバイオポリマーの特性が水源ごとに異なり、膜ファウリング発生ポテンシャルに影響を及ぼすことを報告している。MBR 膜ファウリング研究においてもバイオポリマーの重要性は指摘されているが[3,23,24]、MBR 槽内バイオポリマー濃度と特性の変化が汚泥ろ過性に及ぼす影響についてはこれまでに十分な検討例がない。

第 3 章および第 4 章ではコロイド成分の重要性を指摘したが、上述したように溶解性成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響についても検討の余地がある。本章では、MBR 槽内バイオポリマーの濃度および特性の変化が汚泥ろ過性に及ぼす影響を検討した。実都市下水を処理するパイロットスケール MBR を約 3 年間連続運転し、汚泥ろ過性およびバイオポリマーの濃度と特性の変化を継続的に追跡した。また、ベンチスケール MBR を用いて槽内水温がバイオポリマー濃度の変化に及ぼす影響を別途検討した。

5.2　実験方法

5.2.1　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に設置したパイロットスケール MBR（有効体積 450 L）を連続運転した。同処理場の最初沈殿池流入水を目幅 1 mm の細目スクリーンに通した後、MBR 流入原水とした。パイロットスケール MBR に装着した膜は公称孔径 0.1 μm の PVDF 製平膜（Toray, Japan）である。有効膜面積および膜透過水フラックスを**表 5-1** に示す。運転時間 1112 日目から 1207 日目は槽内に膜面積が異なる膜モジュールを 2 組（Module-A ならびに Module-B とする）浸漬し、各モジュールで異なる膜透過水フラックスを適用した。水理学的滞留時間（Hydraulic retention time; HRT）および汚泥滞留時間（Solid retention time; SRT）はそれぞれ 6.2 時間、30 日に設定し、運転期間を通して一定にした。膜モジュール下部から常時曝気（7.2 m^3/h）を行い、間欠ろ過（15 分ろ過、1 分停止）運転を実施した。本

研究では仕切り板挿入型 MBR（Baffled membrane bioreactor; BMBR）[25]を用いたため、槽内汚泥は仕切り板内側から採取した。実験開始に先立ち、同処理場に併設したパイロットスケール MBR の余剰汚泥を種汚泥とし、上述した HRT および SRT の条件下で 90 日以上連続運転することで汚泥を馴致した。

表 5-1　パイロットスケール MBR の運転条件（HRT が一定になるよう流量調整）

運転時間（日）	Module-A		Module-B	
	Flux (LMH)	膜面積 (m^2)	Flux (LMH)	膜面積 (m^2)
0-1111	13.6	5.44	-	-
1112-1207	13.6	2.72	27.2	1.36

5.2.2　ベンチスケール MBR の連続運転

上述したパイロットスケール MBR の余剰汚泥をベンチスケール MBR（有効体積 7.5 L）に移し、同処理場にて連続運転を行った。MBR には公称孔径 0.1 μm の PVDF 製平膜（Toray, Japan）を使用し、膜モジュール（有効膜面積：0.08 m^2）下部から常時曝気（流量：17 L/min）を行った。膜透過水フラックスは 15.4 LMH に設定し、間欠運転（9 分間ろ過、1 分間休止）を実施した。HRT は 6.2 時間に設定した。SRT が 30 日となるように、毎日 250 mL の汚泥を引き抜いた。TMP が上昇し 30 kPa を超過した時点で反応槽内からすべての膜を引き上げ、加圧水の吹き付けとスポンジによる膜表面のふき取りを組み合わせた物理洗浄を実施した。恒温装置を用いて MBR 外周のウォータージャケット内に一定水温の水を循環させることで、槽内水温を制御した。運転時間 7 日目までは槽内水温を 18℃に制御し、運転時間 7 日目に 11℃まで低下させた。実験開始に先立ち、上述した運転条件で 3 週間の馴致を行った。

5.2.3　汚泥ろ過性の評価

加圧型の全量ろ過セル（UHP-76K & UHP-43K, Advantec, Tokyo, Japan）を用いた回分ろ過試験により、MBR 汚泥ろ過性の評価を行った。パイロットスケール MBR に装着したものと同じ公称孔径 0.1 μm の PVDF 膜（Toray, Japan）を使用した。有効膜面積は 37.4 cm^2 である。加圧空気を用いて一定圧力下（15 kPa）で撹拌（300 rpm）を行いながら、300 mL の汚泥懸濁液をろ過した。電子天秤により膜透過水量を測定し、以下の式を用いて膜ろ過抵抗値を算出した。

$$R = \frac{\Delta P}{J \cdot \mu} \quad (1)$$

ここで、R は膜ろ過抵抗値(m^{-1})、J は膜透過水フラックス($m^3/m^2/s$)、ΔP は TMP(Pa)、μ は膜透過水の粘性係数(Pa･s)である。一連の回分ろ過実験ではろ過時間 30 分における膜透過水フラックスから膜ろ過抵抗値（R_{30}）を算出し、汚泥ろ過性の評価を行った。30 分間のろ過が困難であった場合は、膜透過水量が 150 mL を超えた時点の膜透過水フラックスから膜ろ過抵抗値を算出した。全ろ過抵抗 R は以下の式に分けられる。

$$R = R_m + R_f \quad (2)$$

ここで、R_m は膜自体のろ過抵抗値(m^{-1})、R_f は汚泥が発生させたろ過抵抗値(m^{-1})を示す。本章では R_f を汚泥ろ過性の指標とした。

5.2.4　分析方法

汚泥遠心分離上澄み液(3000 g, 5 分)を膜孔径 0.45 μm の混合セルロースエステル膜(Advantec Tokyo, Japan)でろ過し、透過水を汚泥溶解性成分とした。全有機炭素(TOC)および溶解性有機炭素(DOC)濃度は TOC 計(TOC-VCSH & TOC-L, Shimadzu, Japan)を用いて測定を行った。懸濁成分を含むサンプルは超音波破砕処理を 3 分間行った後に TOC 濃度を測定した。糖およびタンパク質濃度の測定にはそれぞれフェノール硫酸法[10]と Lowry 法[11]を使用した。標準試料として、糖濃度測定にはグルコース、タンパク質濃度測定には牛血清アルブミン(BSA)を使用した。液体クロマトグラフィー-有機炭素測定（LC-OCD）(Model 8, DOC-LABOR Dr. Huber, Germany）を用いて汚泥溶解性成分中のバイオポリマー濃度を測定した[19]。汚泥溶解性成分の DOC 濃度が 5.0 mg/L 以下になるように超純水で希釈して測定に供した。分離カラムは HW-50s（Tosoh, Japan）と HW-65s（Tosoh, Japan）の連結カラムを用いた[20]。フーリエ変換赤外分光計（FTIR-8400S, Shimadzu, Japan）を用いて汚泥溶解性成分の赤外線スペクトルを取得した。凍結乾燥した試料を 0.5%含む KBr ペレットを作成し、解像度 4 cm^{-1} で測定した。

5.3　結果と考察

5.3.1　パイロットスケール MBR における汚泥ろ過性および槽内水温の変化

図 5-1 にパイロットスケール MBR 汚泥懸濁液の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗の経日変化を示す。膜ろ過抵抗の値が変化していたことから、汚泥ろ過性が変動していたことがわかる。また、汚泥ろ過性は周期的に変動していたことが明らかである。**図 5-2** に MBR 槽内水温の経日変化を示す。回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗と同様に、

槽内水温が周期的に変動していた。槽内水温が低下した期間に汚泥懸濁液の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗が高い値を示していたことが分かる。Krzeminski ら[5]は都市下水を処理するフルスケール MBR において、槽内水温が低下する冬期に汚泥ろ過性が低下したことを報告している。本研究においても、槽内水温低下時に汚泥ろ過性が低下していたことが示された。なお、本研究では汚泥ろ過性が低下した期間に TMP の急激な上昇は認められなかった。これは設定した膜透過水フラックスが限界フラックスよりも十分に低かったためであると考えられる[26]。

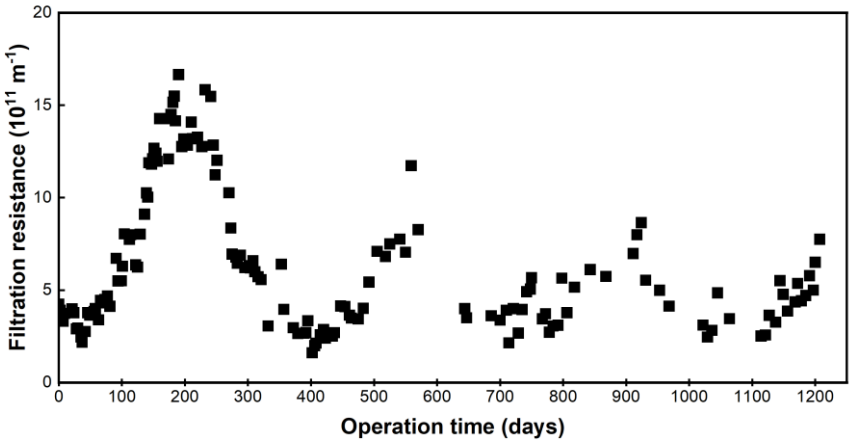

図 5-1　汚泥懸濁液の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗の経日変化

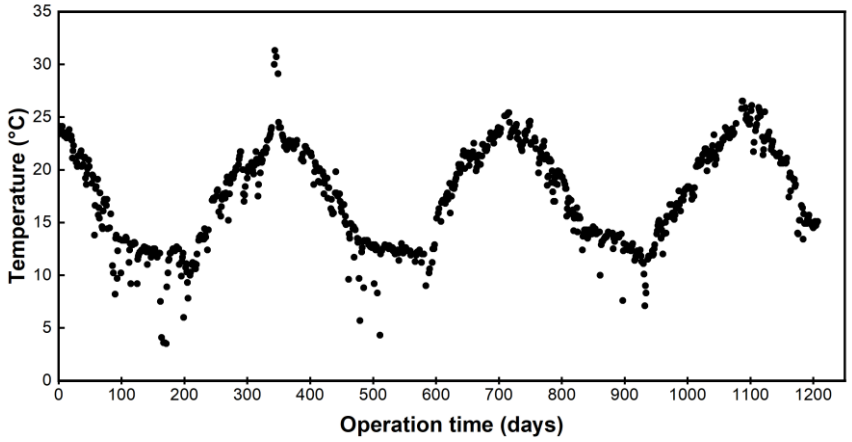

図 5-2　MBR 槽内水温の経日変化

5.3.2　MBR 槽内溶存有機物濃度と汚泥ろ過性の相関

図 5-3 に汚泥溶解性成分中の有機物濃度を示す。糖、タンパクおよびバイオポリマー濃度は運転期間を通していずれも変動が認められた。一方で、図 5-1 および図 5-2 に示したような周期的な変動はバイオポリマー濃度にのみ認められた。Tao ら[27]は低水温下で活性

汚泥がより多くのバイオポリマーを生成することを報告している。また、Krzeminski ら[5]は活性汚泥の有機物分解能力が低水温下で低下すること報告している。槽内水温の低下に伴い活性汚泥によるバイオポリマーの分解が抑制されたこともバイオポリマー濃度増加の原因となっていた可能性がある。

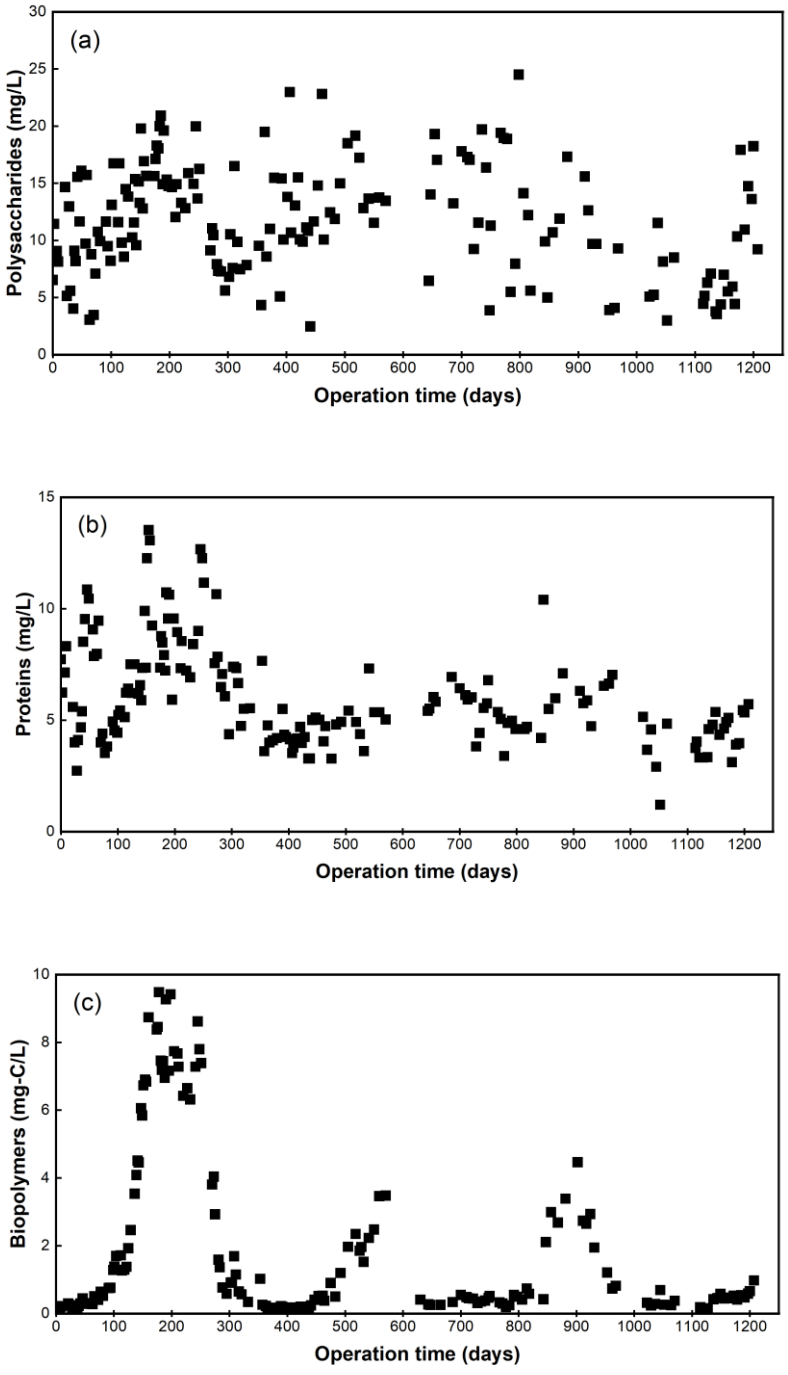

図 5-3　汚泥溶解性成分中の有機物濃度の経日変化
(a) 糖, (b) タンパク質, (c) バイオポリマー

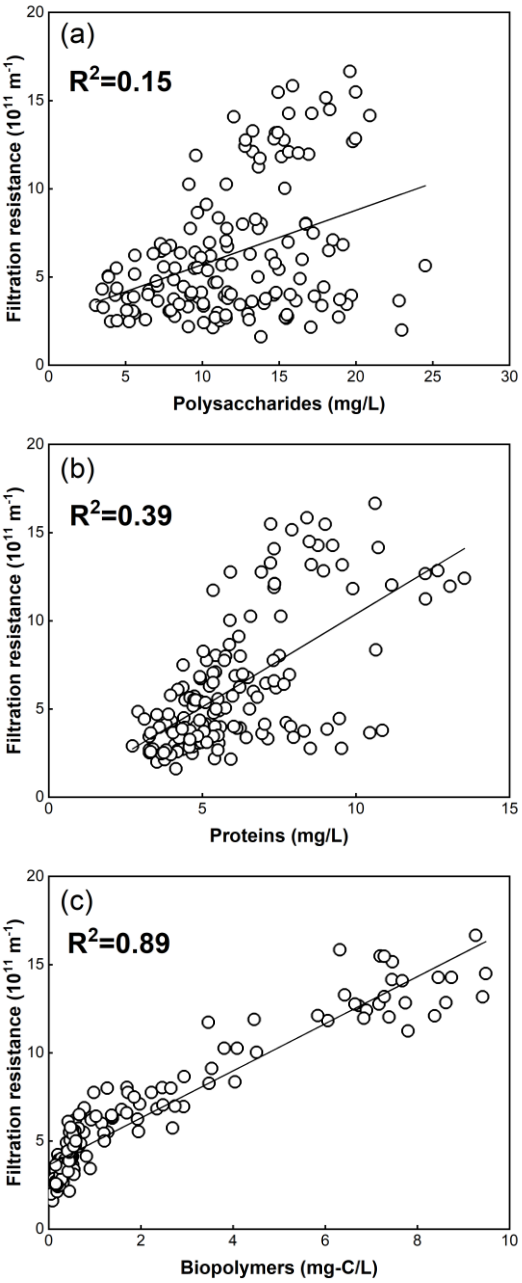

図 5-4　汚泥溶解性成分中の有機物濃度と汚泥懸濁液の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗の相関関係

(a) 糖, (b) タンパク質, (c) バイオポリマー

図 5-4 に汚泥懸濁液中の溶解性有機物濃度と回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗の相関関係を示す。回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗はバイオポリマー濃度と強い相関があった。一方で、糖濃度およびタンパク質濃度は回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗との相関が弱かった。糖またはタンパク質濃度と汚泥ろ過性の相関については、異なる研究結果が複数報告されている[7]。Le と Stucky ら[12,13]はフェノール硫酸法やロー

リー法などの従来から用いられている比色法では、下水中の妨害物質の影響で濃度が正確に定量できないことを示している。また、従来の比色法による定量分析は重要な糖・タンパク質を定量できていない可能性がある[14]。一方で、LC-OCD では DOC をサイズに基づいてバイオポリマーに分画・定量するため、汚泥ろ過性に影響を及ぼす糖およびタンパク質の濃度をより正確に反映していたと考えられる。

5.3.3　バイオポリマーの特性の変化と汚泥ろ過性の関係

図 5-5 にパイロットスケール MBR 汚泥溶解性成分の LC-OCD クロマトグラムを示す。低水温下では分子量 100 万 Da 以上のバイオポリマーの濃度が増加し、支配的な画分となっていた。木村ら[20]は分子量 100 万 Da 以上のバイオポリマーが高い膜ファウリングポテンシャルを有する可能性を報告している。また、二宮ら[24]は実都市下水を処理するベンチスケール MBR を高い膜透過水フラックスで運転し、高分子バイオポリマーの濃度が顕著に増加した低水温下では膜ファウリングの制御がより困難になったことを報告している。MBR においては分子量 100 万 Da 以上の高分子量バイオポリマーが汚泥ろ過性低下の原因となる可能性がある。

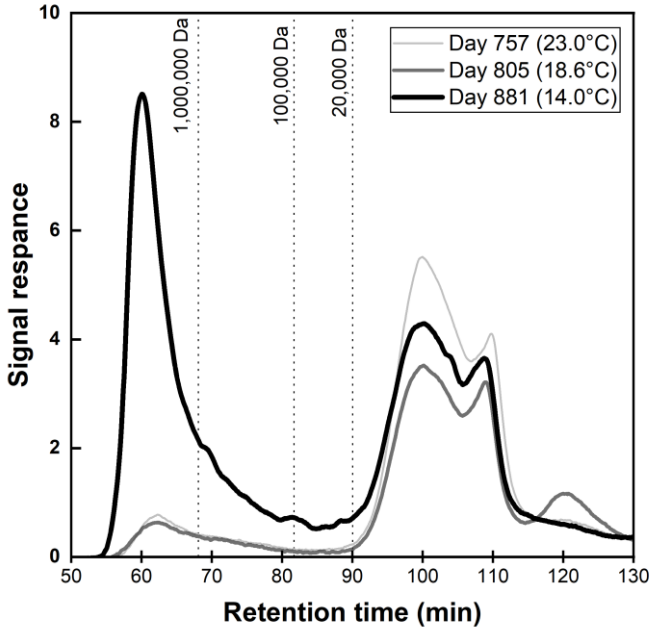

図 5-5　汚泥溶解性成分の LC-OCD クロマトグラム

図 5-6 にパイロットスケール MBR 汚泥溶解性成分の FTIR スペクトルを示す。いずれのスペクトルにおいても波数 3400 cm^{-1}、1650 cm^{-1}、1400 cm^{-1}、1100 cm^{-1} に位置するピークが認められた。波数 3400 cm^{-1} と 1100 cm^{-1} のピークは糖の存在を示唆している[28]。波数 1650 cm^{-1} のピークは、タンパク質に特徴的なピークである[28]。波数 1400 cm^{-1} のピークはフミン質に起因していると考えられる[29]。槽内水温の違いによるピーク位置の差は認められなかったが、スペクトル形状には差異があった。槽内水温が 15℃以上となる高水温下では、波数 3400 cm^{-1} と 1400 cm^{-1} に位置するピークが相対的に顕著であった。一方で、槽内水温が 15℃以下となる低水温下では波数 1100 cm^{-1} に位置するピークが相対的に顕著になった。汚泥溶解性成分中の糖の特性が変化したことが示唆されている。糖とタンパク質の特性の変化はバイオポリマーの特性の変化と関連づけることができる。上述した結果は、バイオポリマーの特性が高水温下と低水温下では異なっていたことを示唆している。また、糖は MBR膜ファウリングの主原因物質であることが報告されている[3]。バイオポリマーの特性の変化が汚泥ろ過性に影響を及ぼしていた可能性が示唆されている。

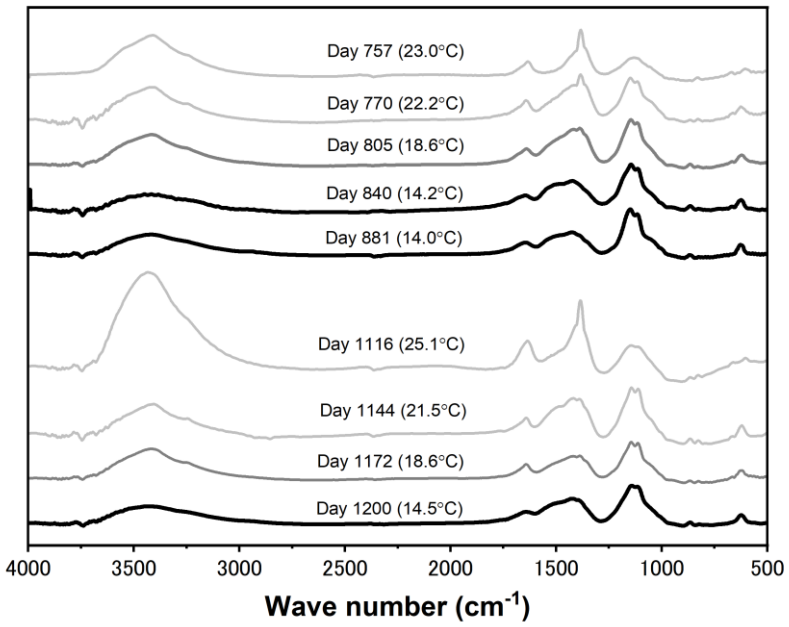

図 5-6　汚泥溶解性成分の FTIR スペクトル

5.3.4　MBR 槽内水温の低下がバイオポリマー濃度と汚泥ろ過性の変化に及ぼす影響

パイロットスケール MBR の連続運転では槽内水温が低下した期間に槽内バイオポリマー濃度の増加と汚泥ろ過性の低下が認められた。槽内水温の低下がバイオポリマー濃度と汚泥ろ過性に及ぼす影響を調査するため、本研究では槽内水温制御下でベンチスケール MBR の連続運転を行った。**図** 5-7 にベンチスケール MBR の槽内水温、汚泥懸濁液の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗ならびに汚泥溶解性成分中バイオポリマー濃度の経日変化を示す。槽内水温は運転時間 6 日目までは 18℃に維持し、運転時間 7 日目に 11℃まで低下させた。槽内水温を低下させた直後の運転時間 8 日目には汚泥ろ過性は変化しなかったが、運転時間 20 日目には汚泥ろ過性の低下が認められた。このことは、パイロットスケール MBR の連続運転においても槽内水温の低下直後には汚泥ろ過性が低下しなかったことと一致している（**図 5-1** と**図 5-2**）。Van den Brink ら[30]は都市下水処理パイロットスケール MBR の汚泥に低水温ショックを与えた際に汚泥ろ過性が低下したことを報告している。槽内水温の低下が汚泥ろ過性の低下を引き起こす重要な要因であることが示された。

汚泥ろ過性の変化と同様に、槽内水温低下直後にバイオポリマー濃度は増加しなかった。このことは、パイロットスケール MBR の実験結果（**図 5-1** と **5-3**）とも類似している。ベンチスケール MBR 実験では、運転時間 20 日目以降にバイオポリマー濃度が増加した。**図 5-8** 汚泥溶解性成分の LC-OCD クロマトグラムを示す。パイロットスケール MBR と同様に、低水温下では分子量 100 万 Da 以上の高分子量バイオポリマーが増加していた。低水温下で高分子量バイオポリマーの濃度が増加するメカニズムは本研究では明らかにすることができなかったが、今後の研究で当該画分について詳細な検討を行うことで汚泥ろ過性の変化に関する重要な知見が得られると考えられる。

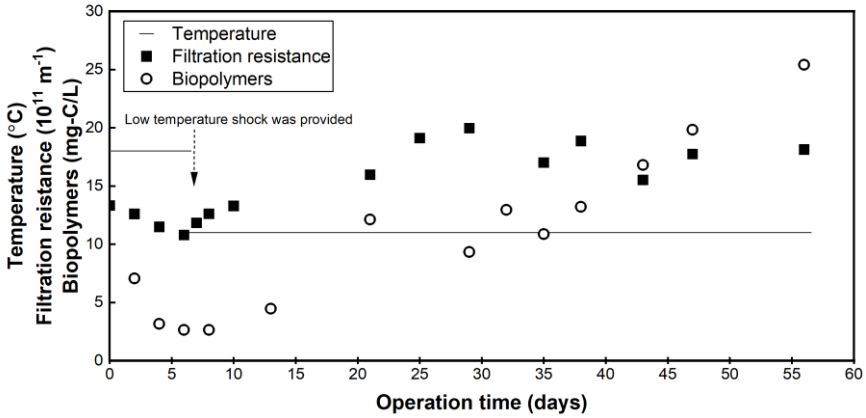

図 5-7　ベンチスケール MBR における槽内水温、汚泥懸濁液の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗ならびに汚泥溶解性成分中バイオポリマー濃度の経日変化

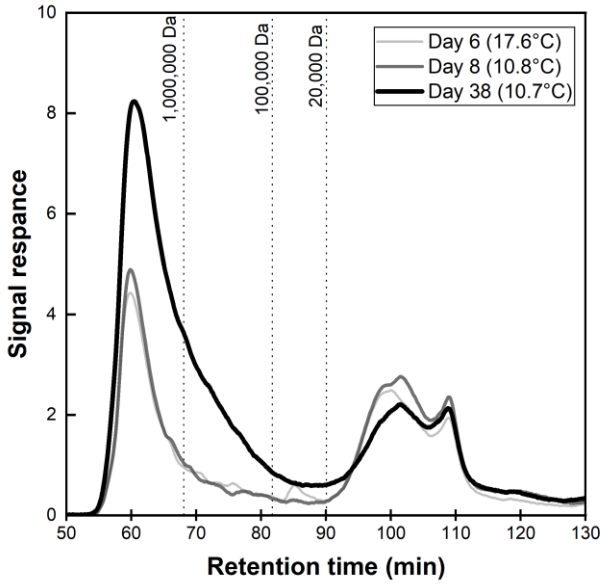

図 5-8　ベンチスケール MBR 汚泥溶解性成分の LC-OCD クロマトグラム

5.4　まとめ

本章では実都市下水を処理するパイロットスケール MBR を約 3 年間連続運転し、槽内バイオポリマーの濃度および特性の変化が汚泥ろ過性に及ぼす影響を検討した。また、槽内水温を制御したベンチスケール MBR 実験により、槽内水温の低下がバイオポリマー濃度と汚泥ろ過性の変化に及ぼす影響を別途調査した。本章で得た知見を以下にまとめる。

(1) 約 3 年間の連続運転において、槽内水温の変化に伴い汚泥ろ過性と汚泥溶解性成分中のバイオポリマー濃度が周期的に変動した。

(2) LC-OCD を用いて測定した汚泥溶解性成分中のバイオポリマー濃度と汚泥ろ過性との間に極めて高い相関が認められた。

(3) 従来の比色法により測定した汚泥溶解性成分中の糖ならびにタンパク質濃度と汚泥ろ過性との間には顕著な相関が認められなかった。

(4) 低水温時に分子量 100 万 Da 以上の高分子量バイオポリマーの濃度が顕著に増加したことにより、汚泥ろ過性が低下した可能性が示唆された。

(5) 多糖類の変化に起因してバイオポリマーの化学特性が変化したことが示唆された。

(6) 槽内水温を制御したベンチスケール MBR 実験により、汚泥ろ過性の低下とバイオポリマー濃度の増加は槽内水温の低下により引き起こされることが示された。

第 5 章　参考文献

[1] P. Le-Clech, V. Chen, T.A.G. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, J. Memb. Sci. 284 (2006) 17–53. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019.

[2] P. Krzeminski, L. Leverette, S. Malamis, E. Katsou, Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects, J. Memb. Sci. 527 (2017) 207–227. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.010.

[3] F. Meng, S. Zhang, Y. Oh, Z. Zhou, H.S. Shin, S.R. Chae, Fouling in membrane bioreactors: An updated review, Water Res. 114 (2017) 151–180. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.006.

[4] D. Sol, A. Laca, A. Laca, M. Díaz, Approaching the environmental problem of microplastics: Importance of WWTP treatments, Sci. Total Environ. 740 (2020) 140016. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140016.

[5] P. Krzeminski, A. Iglesias-Obelleiro, G. Madebo, J.M. Garrido, J.H.J.M. van der Graaf, J.B. van Lier, Impact of temperature on raw wastewater composition and activated sludge filterability in full-scale MBR systems for municipal sewage treatment, J. Memb. Sci. 423–424 (2012) 348–361. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.032.

[6] T. De La Torre, M. Mottschall, B. Lesjean, A. Drews, A. Iheanaetu, M. Kraume, Filterability assessment in membrane bioreactors using an in-situ filtration test cell, Water Sci. Technol. 61 (2010) 2809–2816. https://doi.org/10.2166/wst.2010.084.

[7] A. Drews, M. Vocks, U. Bracklow, V. Iversen, M. Kraume, Does fouling in MBRs depend on SMP?, Desalination. 231 (2008) 141–149. https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2007.11.042.

[8] S. Rosenberger, H. Evenblij, S. Te Poele, T. Wintgens, C. Laabs, The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes - Six case studies of different European research groups, J. Memb. Sci. 263 (2005) 113–126. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.010.

[9] F. Delrue, A.E. Stricker, M. Mietton-Peuchot, Y. Racault, Relationships between mixed liquor properties, operating conditions and fouling on two full-scale MBR plants, Desalination. 272 (2011) 9–19. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.056.

[10] M. DuBois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith, Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, Anal. Chem. 28 (1956) 350–356. https://doi.org/10.1021/ac60111a017.

[11] O.H. LOWRY, N.J. ROSEBROUGH, A.L. FARR, R.J. RANDALL, Protein measurement with the Folin phenol reagent., J. Biol. Chem. 193 (1951) 265–275. https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)52451-6.

[12] C. Le, D.C. Stuckey, Colorimetric measurement of carbohydrates in biological wastewater treatment systems: A critical evaluation, Water Res. 94 (2016) 280–287. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.008.

[13] C. Le, C. Kunacheva, D.C. Stuckey, “protein” Measurement in Biological Wastewater Treatment Systems: A Critical Evaluation, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 3074–3081. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05261.

[14] K. Kimura, I. Tanaka, S.I. Nishimura, R. Miyoshi, T. Miyoshi, Y. Watanabe, Further examination of polysaccharides causing membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs): Application of lectin affinity chromatography and MALDI-TOF/MS, Water Res. 46 (2012) 5725–5734. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.004.

[15] K. Kimura, S.I. Nishimura, R. Miyoshi, A. Hoque, T. Miyoshi, Y. Watanabe, Application of glyco-blotting for identification of structures of polysaccharides causing membrane fouling in a pilot-scale membrane bioreactor treating municipal wastewater, Bioresour. Technol. 179 (2015) 180–186. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.12.017.

[16] F. Meng, Z. Zhou, B.J. Ni, X. Zheng, G. Huang, X. Jia, S. Li, Y. Xiong, M. Kraume, Characterization of the size-fractionated biomacromolecules: Tracking their role and fate in a membrane bioreactor, Water Res. 45 (2011) 4661–4671. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.026.

[17] K. Kimura, R. Ogyu, T. Miyoshi, Y. Watanabe, Transition of major components in irreversible fouling of MBRs treating municipal wastewater, Sep. Purif. Technol. 142 (2015) 326–331. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.12.030.

[18] M.L. Christensen, W. Niessen, N.B. Sørensen, S.H. Hansen, M.K. Jørgensen, P.H. Nielsen, Sludge fractionation as a method to study and predict fouling in MBR systems, Sep. Purif. Technol. 194 (2018) 329–337. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.11.055.

[19] S.A. Huber, A. Balz, M. Abert, W. Pronk, Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), Water Res. 45 (2011) 879–885. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.09.023.

[20] K. Kimura, K. Shikato, Y. Oki, K. Kume, S.A. Huber, Surface water biopolymer fractionation for fouling mitigation in low-pressure membranes, J. Memb. Sci. 554 (2018) 83–89. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.02.024.

[21] J. yu Tian, M. Ernst, F. Cui, M. Jekel, Correlations of relevant membrane foulants with UF membrane fouling in different waters, Water Res. 47 (2013) 1218–1228. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2012.11.043.

[22] X. Zheng, M.T. Khan, X. Cao, J.P. Croue, Importance of origin and characteristics of biopolymers in reversible and irreversible fouling of ultrafiltration membranes, Sci. Total

Environ. 784 (2021) 147157. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.147157.

[23] F. Chen, X. Bi, H.Y. Ng, Effects of bio-carriers on membrane fouling mitigation in moving bed membrane bioreactor, J. Memb. Sci. 499 (2016) 134–142. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2015.10.052.

[24] Y. Ninomiya, K. Kimura, T. Sato, T. Kakuda, M. Kaneda, A. Hafuka, T. Tsuchiya, High-flux operation of MBRs with ceramic flat-sheet membranes made possible by intensive membrane cleaning: Tests with real domestic wastewater under low-temperature conditions, Water Res. 181 (2020) 115881. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115881.

[25] K. Kimura, R. Nishisako, T. Miyoshi, R. Shimada, Y. Watanabe, Baffled membrane bioreactor (BMBR) for efficient nutrient removal from municipal wastewater, Water Res. 42 (2008) 625–632. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.012.

[26] Z. Wang, Z. Wu, G. Yu, J. Liu, Z. Zhou, Relationship between sludge characteristics and membrane flux determination in submerged membrane bioreactors, J. Memb. Sci. 284 (2006) 87–94. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.006.

[27] C. Tao, W. Parker, P. Bérubé, Science of the Total Environment Characterization and modelling of soluble microbial products in activated sludge systems treating municipal wastewater with special emphasis on temperature effect, Sci. Total Environ. 779 (2021) 146471. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146471.

[28] J.A. Leenheer, Systematic approaches to comprehensive analyses of natural organic matter., Ann. Environ. Sci. 3 (2009) 1–130.

[29] J. Chen, B. Gu, E.J. LeBoeuf, H. Pan, S. Dai, Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions, Chemosphere. 48 (2002) 59–68. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00041-3.

[30] P. van den Brink, O.A. Satpradit, A. van Bentem, A. Zwijnenburg, H. Temmink, M. van Loosdrecht, Effect of temperature shocks on membrane fouling in membrane bioreactors, Water Res. 45 (2011) 4491–4500. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.046.

第 6 章

MBR 槽内バイオポリマーの物理化学特性が汚泥ろ過性に及ぼす影響

6.1　はじめに

膜分離活性汚泥法（MBR）は従来の活性汚泥法による下水処理と比べて高品質な処理水、省スペース、運転管理が容易などの長所を持つ[1–3]。一方で MBR の連続運転においては汚泥ろ過性の低下による膜ファウリングが問題となる[4,5]。汚泥ろ過性が低い場合でも膜ファウリングを効果的に制御するために、汚泥ろ過性が低下する原因を明らかにする必要がある。

MBR 槽内の溶存有機物濃度の増加は、汚泥ろ過性低下の原因となることが報告されている[6,7]。第 5 章の研究により、MBR 槽内バイオポリマーの濃度および特性の変化が汚泥ろ過性に影響を及ぼす可能性が示唆された。また、槽内水温の低下がバイオポリマー濃度の増加と汚泥ろ過性低下を誘引することが示された。

槽内水温は汚泥中の有機物濃度および特性に強い影響を及ぼすことが報告されている[7–12]。本章では低水温下で生成するバイオポリマーの特性が汚泥ろ過性に及ぼす影響を検討した。異なる槽内水温に制御したベンチスケール MBR を並列運転し、人工下水の連続処理を行った。ベンチスケール MBR では、実下水処理場に設置したパイロットスケール MBR の夏季の槽内水温と冬季の槽内水温を模擬した。各 MBR の汚泥ろ過性を評価するとともに、バイオポリマーの物理化学特性を比較した。

6.2　実験方法

6.2.1　ベンチスケール MBR の連続運転

人工下水を流入原水とする 2 台のベンチスケール MBR（有効体積 7.5 L）を並列運転した。1 台の MBR は恒温装置を用いて槽内水温を 13±0.5℃に制御し（以下、MBR-A とする）、もう一方の MBR（以下、MBR-B とする）は室温（23±0.5℃）で運転した。MBR-A と MBR-B に適用した槽内水温は、それぞれ実下水処理場に設置したパイロットスケール MBR の冬と冬季と夏季の槽内水温を模擬したものである。MBR には公称孔径 0.1 μm の PVDF 製平膜（Toray, Japan）を使用し、膜モジュール（有効膜面積：0.08 m^2）下部から常時曝気（流量：17 L/min）を行った。膜透過水フラックスは 11.4 LMH に設定し、間欠運転（9 分間ろ過、1 分間休止）を実施した。水理学的滞留時間（HRT）は 8.0 時間に設定した。汚泥滞留時間（SRT）が 30 日となるように、各 MBR から毎日 250 mL の汚泥を引き抜いた。膜間差圧（TMP）が上昇し 30 kPa を超過した時点で反応槽内からすべての膜を引き上げ、加圧水の吹き付けとスポンジによる膜表面のふき取りを組み合わせた物理洗浄を実施した。実験開始に先立ち、札幌市の創成川水再生プラザに設置したパイロットスケール MBR から汚泥を採取し、ベンチスケール MBR の種汚泥とした。上述した運転条件下で、ペプトンおよび肉抽出液を主成分とする人工下水への馴致を 180 日間実施した。人工下水の組成は OECD ガイドライン[13]に従った。**表 6-1** に本研究で使用した人工下水の組成を示す。

表 6-1　人工下水の組成

成分	濃度 (mg/L)
ペプトン	112
肉抽出液	77
尿素	21
K_2HPO_4	19.6
NaCl	4.9
$CaCl_2・2H_2O$	2.8
$Mg_2SO_4・7H_2O$	1.4
$NaHCO_3$	167

6.2.2　回分ろ過試験

加圧型の全量ろ過セル（UHP-43K, Advantec, Tokyo, Japan）を用いた回分ろ過試験により、

MBR 汚泥ろ過性を評価した。ベンチスケール MBR に装着したものと同じ公称孔径 0.1 μm の PVDF 膜（Toray, Japan）を使用した。有効膜面積は 10.4 cm^2 であり、全ての実験で未使用の新膜を使用した。加圧窒素ガスを用いて一定圧力下（15 kPa）で撹拌（300 rpm）を行いながら、50 mL の汚泥懸濁液をろ過した。電子天秤により膜透過水量を測定し、以下の式を用いて膜ろ過抵抗値を算出した。

$$R_t = \frac{\Delta P}{J \cdot \mu} \tag{1}$$

$$R_t = R_m + R_f \tag{2}$$

ここで、J は膜透過水フラックス($m^3/m^2/s$)、ΔP は TMP(Pa)、μ は膜透過水の粘性係数(Pa･s)、R_t は全ろ過抵抗値(m^{-1})、R_m は膜自体のろ過抵抗値(m^{-1})、R_f は膜ファウリングによるろ過抵抗値(m^{-1})を示す。一連のろ過実験では膜透過水量が 15 mL に達した時点における膜透過水フラックスから膜ろ過抵抗を算出した。また汚泥懸濁液中の溶解性成分の汚泥ろ過性への寄与を評価するため、汚泥懸濁液の遠心分離上澄み液（3000 g, 5 分）も上記の条件でろ過実験に供した。

6.2.3　分析方法

汚泥遠心分離上澄み液(3000 g, 5 分)を膜孔径 0.45 μm の PTFE 膜(Advantec Tokyo, Japan)でろ過し、透過水を汚泥溶解性成分とした。全有機炭素(TOC)および溶解性有機炭素(DOC)濃度は TOC 計(TOC-VCSH, Shimadzu, Japan)を用いて測定した。懸濁成分を含むサンプルは超音波破砕処理を 3 分間行った後に TOC 濃度を測定した。糖およびタンパク質濃度の測定にはそれぞれフェノール硫酸法[14]と Lowry 法[15]を使用した。標準試料にはグルコースと牛血清アルブミン(BSA)をそれぞれ使用した。液体クロマトグラフィー-有機炭素測定（LC-OCD）(Model 8, DOC-LABOR Dr. Huber, Germany）を用いて汚泥溶解性成分中のバイオポリマー濃度を測定した[16]。DOC 濃度が 5.0 mg/L 以下になるように超純水で希釈して測定に供した。分離カラムは HW-50s（Tosoh, Japan）と HW-65s（Tosoh, Japan）の連結カラムを用いた[17]。フーリエ変換赤外分光計（IRAffinity-1S, Shimadzu, Japan）を用いて汚泥上澄み液の赤外線スペクトルを取得した。凍結乾燥後の試料を解像度 4 cm^{-1} で全反射吸収法（ATR 法）により測定した。UPLC（ACQUTTY UPLC H-Class, Waters）に接続した蛍光検出器を用いて単糖濃度を測定した。アミノ酸分析装置（Amino Acid Analyzer L-8900, 日立ハイテクノロジーズ製）を用いてアミノ酸濃度を測定した。

6.3　結果と考察

6.3.1　ベンチスケール MBR における膜ファウリング

図 6-1 に MBR-A と MBR-B の連続運転における TMP の経日変化を示す。水の粘度が膜ろ過性に及ぼす影響を考慮して、水温を 20℃に補正して TMP を算出した。図中の矢印は

膜の物理洗浄を実施したことを示している。槽内水温 13℃で運転した MBR-A では、運転時間 2 日目から TMP の上昇が認められ、運転時間 5 日目には TMP が 30 kPa に到達した。膜の物理洗浄後、TMP は運転開始時と同等まで低下した。このことは、MBR-A で発生した膜ファウリングが可逆的ファウリングであったことを示している。MBR-A では運転時間 10 日目には再び TMP が 30 kPa に到達した。一方で、槽内水温 23℃で運転した MBR-B では運転時間 7 日目まで TMP は 2 kPa 以下で推移した。運転時間 8 日目以降に MBR-B の TMP も上昇したが、運転終了まで 5 kPa 以下で推移した。MBR-B と比較して MBR-A の膜ファウリング進行速度が極めて大きかったことが明らかである。低水温下で MBR の膜ファウリングがより深刻化することについては複数の報告例[8,10,18–22]があり、本研究においても同様の結果が得られた。

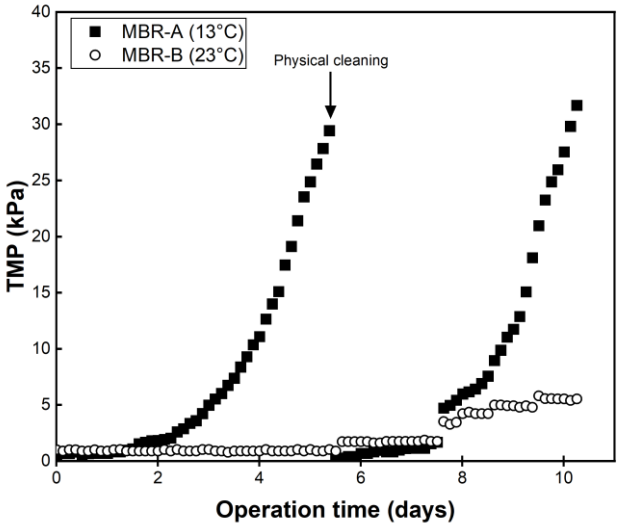

図 6-1　TMP の経日変化

6.3.2　汚泥ろ過性

汚泥懸濁液および汚泥上澄み液の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗を**図** 6-2 に示す。運転時間 4 日目（**図** 6-2（a））と 8 日目（**図** 6-2（b））いずれにおいても、MBR-A の汚泥懸濁液は MBR-B の汚泥懸濁液よりも高い膜ろ過抵抗を発生させた。MBR-A では、汚泥ろ過性が MBR-B よりも低かったことが明らかである。汚泥上澄み液の回分ろ過試験を行うことで、懸濁成分（SS 成分）と上澄み液中成分（コロイド成分と溶解性成分）に起因するろ過抵抗を測定した。汚泥懸濁液が発生させた膜ろ過抵抗と汚泥上澄み液が発生させた膜ろ過の差は、SS 成分により発生していると考えられる[23–25]。どちらの MBR の汚泥懸濁液についても SS 成分のろ過抵抗へ寄与が小さく、ろ過抵抗の 90%以上が上澄み液に起因していたことが分かる。汚泥上澄み液中成分が SS 成分よりも汚泥ろ過性に強い影響を及ぼすことは、複数の研究者により報告されている[6,23–25]。本研究においても汚泥上澄み

液中成分が汚泥ろ過性の差異を生じたさせたと考えられる。

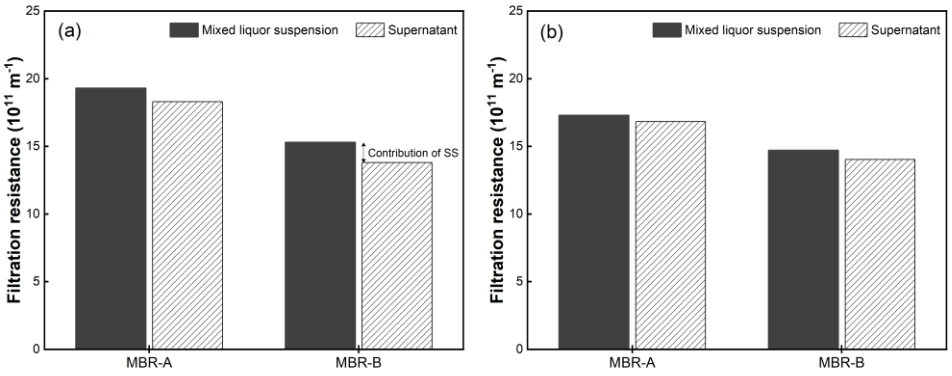

図 6-2　汚泥懸濁液と汚泥上澄み液の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗
(a) 運転時間 4 日目, (b) 運転時間 8 日目

6.3.3　ベンチスケール MBR 汚泥上澄み液の詳細分析

6.3.3.1　汚泥上澄み液中有機物濃度と汚泥ろ過性の関係

表 6-2 に各 MBR の汚泥上澄み液の TOC、糖、タンパク質濃度を示す。MBR-A の汚泥上澄み液中 TOC 濃度は MBR-B よりも低く、**図 6-2** に示した回分ろ過試験の結果とは一致していないことが分かる。低水温下では汚泥上澄み液中の有機物濃度が高いため膜ファウリングが深刻化することが報告されている[8]が、活性汚泥の代謝産物量は高水温下でより多くなることも報告されている[26]。MBR-A の汚泥上澄み液中には、MBR-B よりも膜ファウリング発生ポテンシャルが高い有機物が存在していたと考えられる。汚泥上澄み液の糖タンパク質の比（C/P）に着目すると、MBR-A の汚泥上澄み液は糖の比が MBR-B よりも大きく、両 MBR の汚泥上澄み液中有機物の特性に差異が認められる。低水温下では汚泥上澄み液の糖の割合が大きくなり膜ファウリングの進行に影響を及ぼすことが報告されている[11]。また、木村ら[27]と三好ら[18]は有機物の特性が MBR の膜ファウリング進行に影響を及ぼすことを報告している。本研究では汚泥上澄み液中有機物の特性が異なることにより、

表 6-2　汚泥上澄み液中の有機物濃度（n=3）

	TOC (mg/L)	糖 (mg/L)	タンパク質 (mg/L)	C/P
MBR-A	16.4±1.3	38.3±0.9	11.4±0.1	3.4
MBR-B	22.2±0.9	36.4±1.7	17.3±0.1	2.1

汚泥ろ過性に差が生じたと考えられる。

6.3.3.2　バイオポリマーの分子量分布が汚泥ろ過性に及ぼす影響

図 6-3 に汚泥上澄み液の LC-OCD クロマトグラムを示す。MBR-A と MBR-B の両者で分子量 100 万 Da 以上の高分子量バイオポリマーのピーク（保持時間 56 分から 90 分）が検出された。また、DOC に占めるバイオポリマーの割合は両者とも約 80%であり、汚泥上澄み液中 DOC の主成分がバイオポリマーであったことが明らかである。バイオポリマーのピーク位置は MBR-A では保持時間 62 分、MBR-B では保持時間 63 分であった。これは、MBR-A には MBR-B よりも分子量が大きいバイオポリマーが存在していたことを示唆している。**図 6-4** に汚泥上澄み液中のバイオポリマー濃度を示す。バイオポリマー濃度は MBR-B の方が MBR-A よりも高い値であった。一方でサイズ画分ごとのバイオポリマー濃度を比較すると、分子量 100 万 Da 以上のバイオポリマー濃度は MBR-A の方が高い値であったことが分かる。木村ら[17]は分子量 100 万 Da 以上の高分子量バイオポリマーが極めて高い膜ファウリング発生ポテンシャルを有する可能性が高いことを報告している。また Zhu ら[28]は、分子量 50 万 Da 以上の高分子量バイオポリマー濃度の低下により、汚泥ろ過性が改善されたことを報告している。分子量 100 万 Da 以上の高分子バイオポリマーがより高濃度であったため、MBR-A の汚泥ろ過性が低かった可能性がある。

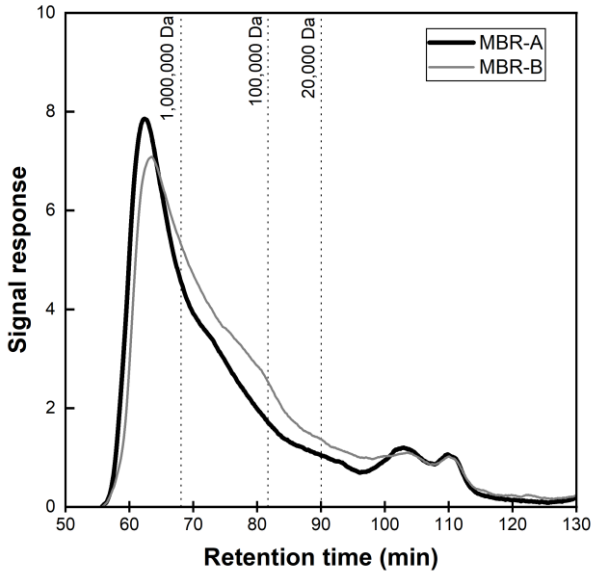

図 6-3　ベンチスケール MBR 汚泥上澄み液の LC-OCD クロマトグラム

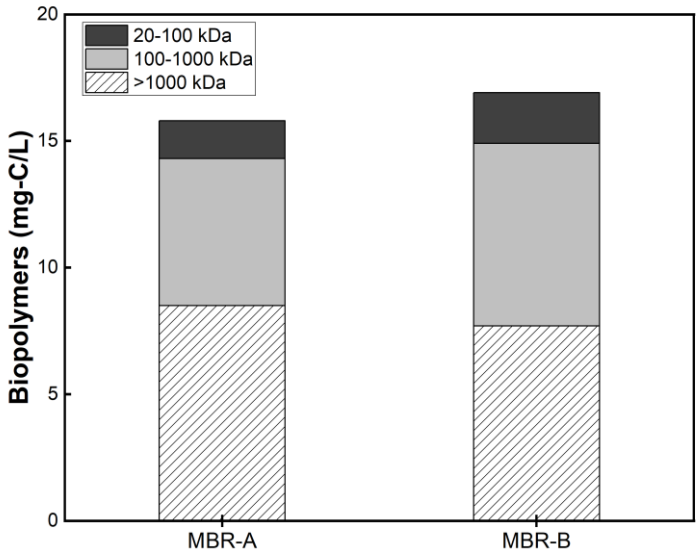

図 6-4　ベンチスケール MBR 汚泥上澄み液中のバイオポリマー濃度

6.3.3.3　バイオポリマーの化学特性が汚泥ろ過性に及ぼす影響

図 6-5 に両 MBR 汚泥上澄み液の FTIR スペクトルを示す。FTIR スペクトルの差異は、バイオポリマーの特性の差異を反映すると考えられる。両 MBR において波数 1000-1100 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 伸縮に起因すると考えられ、糖類の存在と関連づけることができる[29]。また、波数 1380 cm^{-1} に位置するピークも両 MBR において共通して顕著であった。このピークは、amido-III結合に起因するピークであると考えられる。波数 1600 cm^{-1} と 3300 cm^{-1} に位置するピークはそれぞれ amido-I結合と O-H 伸縮に起因するピークであると考えられ、それぞれタンパク質と糖類の存在を示唆している[30]。これら 2 つのピークは MBR-B の汚泥上澄み液の FTIR スペクトルにおいては顕著であった。両 MBR の波数 1000-1100 cm^{-1} に位置するピークの詳細に着目すると、MBR-A では波数 1100 cm^{-1} に位置するピークが顕著であり、MBR-B では波数 1020 cm^{-1} に位置するピークが顕著であった。MBR-A と MBR-B ではバイオポリマーの特性が異なることが示されている。

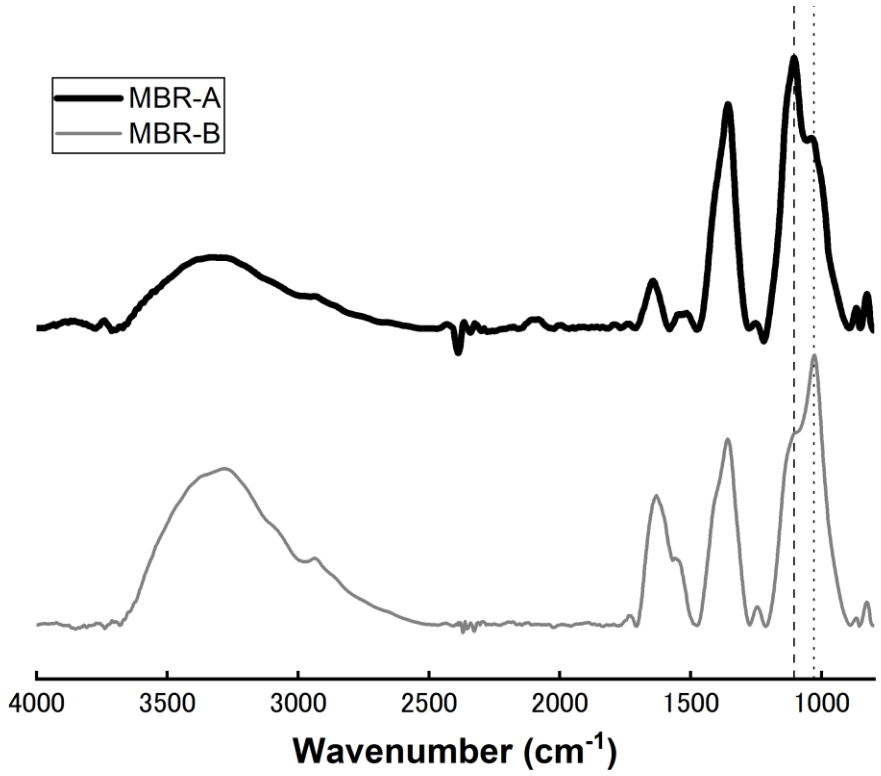

図 6-5　ベンチスケール MBR 汚泥上澄み液の FTIR スペクトル

図 6-6 および**図 6-7** それぞれに汚泥上澄み液中の単糖組成およびアミノ酸組成を示す。MBR-A ではマンノース（Man）とラムノース（Rha）割合が MBR-B と比較して 5%以上高く、ガラクトサミン（GalA）とガラクトース(Gal)の割合は MBR-B よりも 5%以上低かった。単糖組成について、両 MBR の汚泥上澄み液には明確な差異が認められた。一方で、アミノ酸構成については両 MBR で明確な差異が認められなかった。MBR-A と MBR-B ではバイオポリマーに特徴的な糖に差異があり、タンパク質には差異がないことが示唆されている。これらは FTIR 分析の結果とも類似しており、バイオポリマーの特性の差異は糖類に起因していたと考えられる。低水温下で生成するバイオポリマーに特徴的な多糖類が汚泥ろ過性の低下に関与した可能性がある。

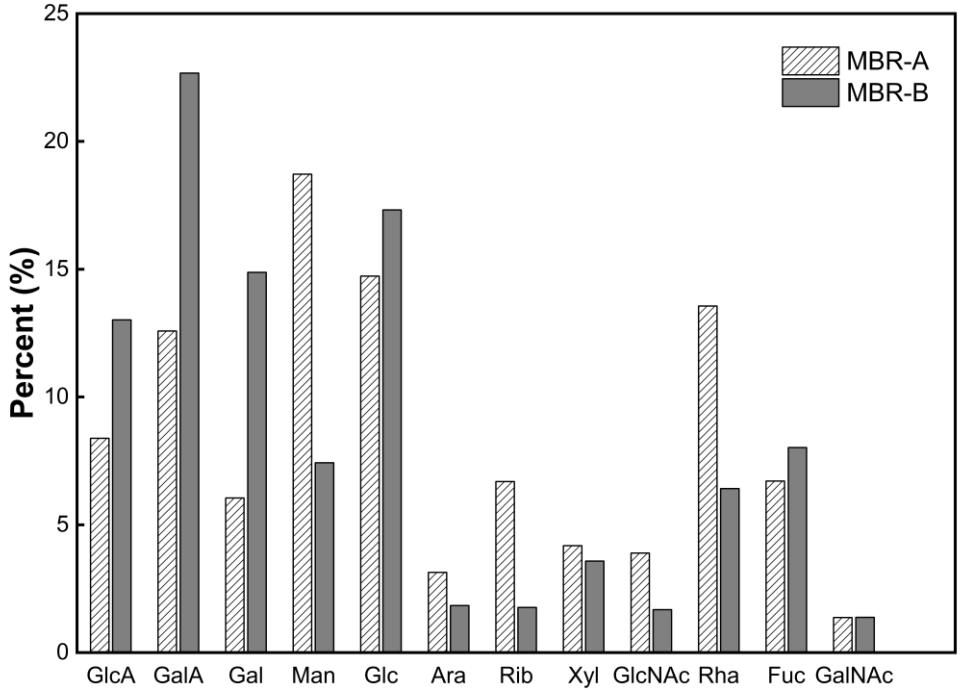

図 6-6　ベンチスケール MBR 汚泥上澄み液の単糖組成

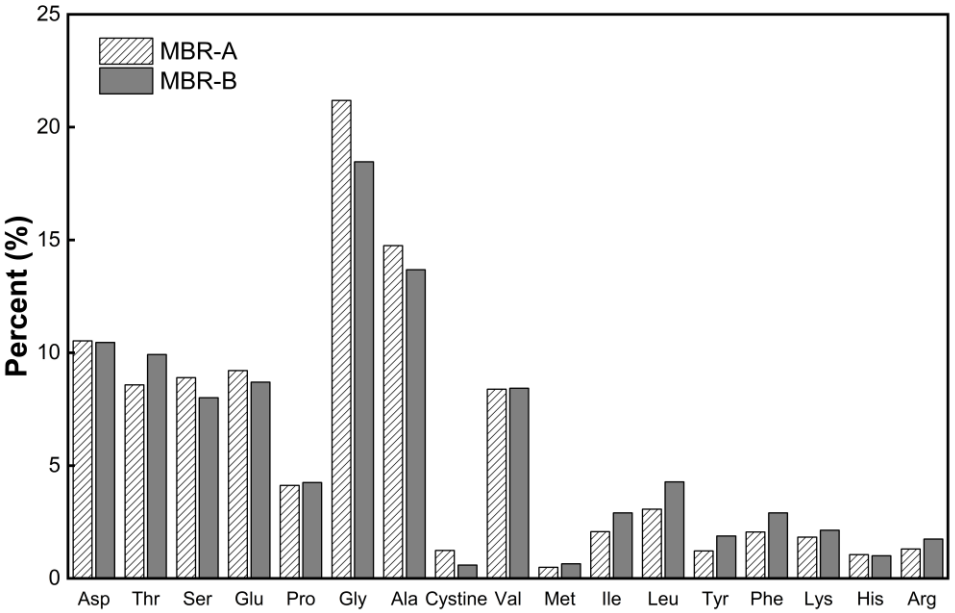

図 6-7　ベンチスケール MBR 汚泥上澄み液のアミノ酸組成

6.4　まとめ

本章では人工下水を原水としたベンチスケール MBR を槽内水温制御条件下で連続運転し、バイオポリマーの物理化学特性が汚泥ろ過性に及ぼす影響を検討した。本実験の結果得られた知見を以下にまとめる。

(1) MBR 槽内水温の違いにより汚泥ろ過性に差が生じた。

(2) 汚泥懸濁液が発生させる膜ろ過抵抗は主として汚泥上澄み液中成分により生じており、SS 成分に起因するろ過抵抗はわずかであった。

(3) 低水温 MBR では汚泥上澄み液中に膜ファウリング発生ポテンシャルが大きい有機物が生成することが明らかになった。

(4) 低水温下で生成した分子量 100 万 Da 以上のバイオポリマーが汚泥ろ過性を低下させた可能性が示唆された。

(5) 低水温下で生成するバイオポリマーに特徴的な多糖類が汚泥ろ過性の低下に関与した可能性がある。

第 6 章　参考文献

[1] P. Le-Clech, V. Chen, T.A.G. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, J. Memb. Sci. 284 (2006) 17–53. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019.

[2] P. Krzeminski, L. Leverette, S. Malamis, E. Katsou, Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects, J. Memb. Sci. 527 (2017) 207–227. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.010.

[3] F. Meng, S. Zhang, Y. Oh, Z. Zhou, H.S. Shin, S.R. Chae, Fouling in membrane bioreactors: An updated review, Water Res. 114 (2017) 151–180. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.006.

[4] T. De La Torre, M. Mottschall, B. Lesjean, A. Drews, A. Iheanaetu, M. Kraume, Filterability assessment in membrane bioreactors using an in-situ filtration test cell, Water Sci. Technol. 61 (2010) 2809–2816. https://doi.org/10.2166/wst.2010.084.

[5] P. Krzeminski, A. Iglesias-Obelleiro, G. Madebo, J.M. Garrido, J.H.J.M. van der Graaf, J.B. van Lier, Impact of temperature on raw wastewater composition and activated sludge filterability in full-scale MBR systems for municipal sewage treatment, J. Memb. Sci. 423–424 (2012) 348–361. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.032.

[6] S. Rosenberger, H. Evenblij, S. Te Poele, T. Wintgens, C. Laabs, The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes - Six case studies of different European research groups, J. Memb. Sci. 263 (2005) 113–126. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.010.

[7] S. Lyko, T. Wintgens, D. Al-Halbouni, S. Baumgarten, D. Tacke, K. Drensla, A. Janot, W. Dott, J. Pinnekamp, T. Melin, Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor-Characterisation of foulants and operational performance, J. Memb. Sci. 317 (2008) 78–87. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.07.008.

[8] J. Sun, K. Xiao, Y. Mo, P. Liang, Y. Shen, N. Zhu, X. Huang, Seasonal characteristics of supernatant organics and its effect on membrane fouling in a full-scale membrane bioreactor, J. Memb. Sci. 453 (2014) 168–174.

[9] Y.X. Shen, K. Xiao, P. Liang, J.Y. Sun, S.J. Sai, X. Huang, Characterization of soluble microbial products in 10 large-scale membrane bioreactors for municipal wastewater treatment in China, J. Memb. Sci. 415–416 (2012) 336–345. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.017.

[10] P. van den Brink, O.A. Satpradit, A. van Bentem, A. Zwijnenburg, H. Temmink, M. van Loosdrecht, Effect of temperature shocks on membrane fouling in membrane bioreactors, Water Res. 45 (2011) 4491–4500. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.046.

[11] C. Ma, S. Yu, W. Shi, S.G.J. Heijman, L.C. Rietveld, Effect of different temperatures on performance and membrane fouling in high concentration PAC–MBR system treating micro-polluted surface water, Bioresour. Technol. 141 (2013) 19–24. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.02.025.

[12] C. Tao, W. Parker, P. Bérubé, Science of the Total Environment Characterization and modelling of soluble microbial products in activated sludge systems treating municipal wastewater with special emphasis on temperature effect, Sci. Total Environ. 779 (2021) 146471. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146471.

[13] O. Oecd, Guidelines for the Testing of Chemicals, Section. 1 (2004) 10–1787.

[14] M. DuBois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith, Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, Anal. Chem. 28 (1956) 350–356. https://doi.org/10.1021/ac60111a017.

[15] O.H. LOWRY, N.J. ROSEBROUGH, A.L. FARR, R.J. RANDALL, Protein measurement with the Folin phenol reagent., J. Biol. Chem. 193 (1951) 265–275. https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)52451-6.

[16] S.A. Huber, A. Balz, M. Abert, W. Pronk, Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), Water Res. 45 (2011) 879–885. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.09.023.

[17] K. Kimura, K. Shikato, Y. Oki, K. Kume, S.A. Huber, Surface water biopolymer fractionation for fouling mitigation in low-pressure membranes, J. Memb. Sci. 554 (2018) 83–89. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.02.024.

[18] T. Miyoshi, T. Tsuyuhara, R. Ogyu, K. Kimura, Y. Watanabe, Seasonal variation in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater, Water Res. 43 (2009) 5109–5118.

[19] K. Xiao, S. Liang, X. Wang, C. Chen, X. Huang, Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review, Bioresour. Technol. 271 (2019) 473–481. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.061.

[20] K. Gurung, M.C. Ncibi, M. Sillanpää, Assessing membrane fouling and the performance of pilot-scale membrane bioreactor (MBR) to treat real municipal wastewater during winter season in Nordic regions, Sci. Total Environ. 579 (2017) 1289–1297. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.11.122.

[21] Z. Ma, X. Wen, F. Zhao, Y. Xia, X. Huang, D. Waite, J. Guan, Effect of temperature variation on membrane fouling and microbial community structure in membrane bioreactor, Bioresour. Technol. 133 (2013) 462–468. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.023.

[22] Z. Wang, Z. Wu, G. Yu, J. Liu, Z. Zhou, Relationship between sludge characteristics and

membrane flux determination in submerged membrane bioreactors, J. Memb. Sci. 284 (2006) 87–94. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.006.

[23] E.H. Bouhabila, R. Ben Aïm, H. Buisson, Fouling characterisation in membrane bioreactors, Sep. Purif. Technol. 22–23 (2001) 123–132. https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00156-8.

[24] M.L. Christensen, W. Niessen, N.B. Sørensen, S.H. Hansen, M.K. Jørgensen, P.H. Nielsen, Sludge fractionation as a method to study and predict fouling in MBR systems, Sep. Purif. Technol. 194 (2018) 329–337. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.11.055.

[25] J.R. Pan, Y.C. Su, C. Huang, H.C. Lee, Effect of sludge characteristics on membrane fouling in membrane bioreactors, J. Memb. Sci. 349 (2010) 287–294. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.055.

[26] T. Liu, X. Zheng, G. Tang, X. Yang, H. Zhi, X. Qiu, X. Li, Z. Wang, Effects of temperature shocks on the formation and characteristics of soluble microbial products in an aerobic activated sludge system, Process Saf. Environ. Prot. 158 (2022) 231–241. https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2021.12.010.

[27] K. Kimura, T. Naruse, Y. Watanabe, Changes in characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactors associated with different solid retention times: Relation to membrane fouling, Water Res. 43 (2009) 1033–1039. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.024.

[28] J. Zhu, H. You, Z. Li, Y. Ding, F. Liu, C. Zhang, S. Wang, Y. Gu, F. Chen, B. Ma, Impacts of bio-carriers on the characteristics of soluble microbial products in a hybrid membrane bioreactor for treating mariculture wastewater, Sci. Total Environ. 737 (2020) 140287. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.140287.

[29] J.A. Leenheer, Systematic approaches to comprehensive analyses of natural organic matter., Ann. Environ. Sci. 3 (2009) 1–130.

[30] Y. Tian, L. Chen, T. Jiang, Characterization and modeling of the soluble microbial products in membrane bioreactor, Sep. Purif. Technol. 76 (2011) 316–324. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2010.10.022.

第 7 章

都市下水処理パイロットスケール MBR から回収・精製したバイオポリマーの特性分析

7.1　はじめに

膜分離活性汚泥法（MBR）は高度な処理水、設置面積の小ささ、容易な運転管理などの長所があり、下水処理の高度化を実現する処理技術である[1–4]。一方で、膜ファウリングによる処理コストの増加は依然として MBR 導入の障害となっている[2,3]。MBR の連続運転においては汚泥ろ過性の変動も問題となる[2,5]。汚泥ろ過性を低下させる成分の特性を明らかにできれば、より効果的な膜ファウリング制御手法を確立できる可能性がある。

本論文第 5 章の検討から、MBR 槽内バイオポリマー濃度と汚泥ろ過性に極めて高い相関があることが示された。また、本論文第 6 章の検討から、バイオポリマーの特性が汚泥ろ過性に影響を及ぼすことが示された。実下水を処理する MBR 槽内においても、バイオポリマーの特性の変化が汚泥ろ過性に影響を及ぼしていると考えられる。

MBR 膜ファウリング研究においては、バイオポリマーのモデル物質としてアルギン酸ナトリウムとウシ血清アルブミンが多用されている[3]。一方で、これらのモデル物質は MBR 槽内 SMP とは異なる性質を持ち、モデル物質として不適切であるという指摘もされている[6,7]。Yin ら[8]は海水からバイオポリマーを回収し、バイオポリマーの膜ファウリング発生ポテンシャルが他の DOC 画分と比較して極めて高いことを報告している。また Zheng ら[9]は河川水と二次処理水それぞれからバイオポリマーを回収し、バイオポリマーの特性の違いが膜ファウリング発生ポテンシャルに影響を及ぼすことを報告している。実下水を処理する MBR からバイオポリマーを選択的に回収できれば、実際のバイオポリマー

の特性を直接的に分析することが可能となる。

本章では都市下水パイロットスケール MBR からバイオポリマーを選択的に回収し、膜ファウリング発生ポテンシャルや物理化学特性についてモデル物質との比較を行った。

7.2　実験方法

7.2.1　パイロットスケール MBR 槽内バイオポリマーの回収・精製

札幌市の創成川水再生プラザに設置したパイロットスケール MBR（有効体積：450 L, HRT: 6.2 時間、SRT: 30 日、MLSS 濃度: 7.2 g/L）から汚泥懸濁液を採取し、バイオポリマーの回収・精製に用いた。遠心分離（3000 g, 5 分）により粗大な懸濁質を除去した後、上澄み液をさらに遠心分離（15,000 rpm, 5 分）して微細な懸濁質を完全に除去した。限外ろ過膜（分画分子量 13000 Da, 0.65 m^2, ポリアクリルニトリル製）を用いたクロスフローろ過により、汚泥上澄み液中のバイオポリマーを選択的に濃縮した（濃縮倍率：4 倍）。本研究では冨永ら[10]の方法に従い、濃縮したバイオポリマーの精製を行った。濃縮水中にはバイオポリマーよりもサイズが小さいフミン質等が残存したため、蒸留水を添加しながらろ過を継続することでバイオポリマーの純度向上を図った。この際、バイオポリマーの回収率低下を防止するため、蒸留水のカルシウム濃度、pH、および電気伝導度を MBR 汚泥懸濁液の値とほぼ等しく調整した。

7.2.2　回収・精製したバイオポリマーとの比較に使用したモデル物質

アルギン酸ナトリウム（以下、SA とする）、ウシ血清アルブミン（以下、BSA とする）ならびに *Pseudomonas aureginosa* から抽出したリポ多糖（以下、LPS とする）はいずれも Sigma Aldrich 製のものを用いた。SA および BSA はそれぞれ糖とタンパク質のモデル物質として多用されている[3]。また、LPS は MBR における膜ファウリングの主原因物質となる可能性が示唆されている[11]。後述する回分ろ過試験においては、各溶液の TOC 濃度を 2 mg/L に調整した。また、溶液のカルシウム濃度、pH および電気伝導度はバイオポリマー精製試料と同等になるよう調整した。

7.2.3　回分ろ過実験による膜ファウリングポテンシャル評価

加圧型の全量ろ過セル（UHP-13K, Advantec Tokyo, Japan）を用いた回分ろ過試験により、試料水が発生させた膜ファウリングを評価した。試料のろ過に先立って超純水をろ過し、膜自体が有するろ過抵抗を算出した。実験には公称孔径 0.1 μm の PVDF 膜（Toray, Japan）を使用した。有効膜面積は 3.5 cm^2 である。また、全ての実験で未使用の新膜を使用した。セル内に 10 mL の試料水を満たし、加圧空気を用いて一定圧力下（15 kPa）で撹拌（300 rpm）を行いながらろ過した。本研究では試料水をリザーバーで供給することで、ろ過セル内の試料水体積を一定に保った。電子天秤により膜透過水量を測定し、以下の式を用い

て膜ろ過抵抗値を算出した。

$$R_t = \frac{\Delta P}{J \cdot \mu} \quad (1)$$

ここで、J は膜透過水フラックス($m^3/m^2/s$)、ΔP は TMP(Pa)、μ は膜透過水の粘性係数(Pa･s)、R_t は全ろ過抵抗値(m^{-1})を示す。また、R_t は以下の式で表される。

$$R_t = R_m + R_f \quad (2)$$

ここで、R_m は膜自体のろ過抵抗値(m^{-1})、R_f は膜ファウリングによるろ過抵抗値(m^{-1})を示す。一連のろ過実験ではろ過時間が 2 時間に達した時点での膜透過水フラックスから膜ろ過抵抗を算出し、R_fを指標として膜ファウリング発生ポテンシャルの評価を行った。

7.2.4　PVDF に対する親和性の評価

MBR 汚泥懸濁液から分離・回収したバイオポリマーとフミン質の TOC 濃度を 2 mg/L に調整し、Qsence E4 システム（Biolin Scientific, Sweden）を用いた QCM 分析に供した。実験で用いたのは表面に PVDF を塗布した AT カット金メッキ水晶子センサー（QCX-999, Biolin Scientific, Sweden）である。センサーの基本周波数は 4.95 MHz である。センサーは超純水で表面を洗浄した後、窒素ガスにより乾燥させて実験に用いた。流量 50 μL/min で超純水を供給しながらセンサーの周波数変化量のゼロ点校正を行った後、同流量で試料水をセンサー表面に供給した。測定中の温度は 20℃に保ち、センサーの周波数の変化を QSoft401 ver. 2.8.2（Biolin Scientific, Sweden）により連続的に記録した。

センサー表面に吸着した物質の質量変化は、Suerbrey の式により算出される。

$$\Delta m = -C\frac{\Delta f}{n} \quad (3)$$

ここで、Δm はセンサー単位面積あたりに吸着した物質の質量 （ng/cm^2）、C は質量感度定数（基本周波数 4.95 MHz では 17.7 $ng/cm^2/Hz$）、Δf はセンサーの振動数変化量（Hz）、n はオーバートーン次数（n=7）を示す。本研究では Δf をセンサー表面への物質の吸着量を表す指標とした。

7.2.5　分析方法

全有機炭素(TOC)および溶解性有機炭素(DOC)濃度は TOC 計(TOC-VCSH, Shimadzu, Japan)を用いて測定した。懸濁成分を含むサンプルは超音波破砕処理を 3 分間行った後に TOC 濃度を測定した。糖およびタンパク質濃度の測定にはそれぞれフェノール硫酸法[12]と Lowry 法[13]を使用した。標準試料にはグルコース、牛血清アルブミン(BSA)をそれぞれ使用した。液体クロマトグラフィー-有機炭素測定（LC-OCD）(Model 8, DOC-LABOR Dr. Huber, Germany）を用いて試料の分子量分布を測定した。測定前に孔径 0.45 μm の PTFE 膜を用い

てろ過し、懸濁物質を除去した。分離カラムは HW-50s（Tosoh, Japan）[14]と HW-65s（Tosoh, Japan）を用いた。HW-50s を単独で用いた場合を Method-A とし、HW-50s と HW65s の連結カラムを用いた場合[15]を Method-B とした。フーリエ変換赤外分光計（FTIR-8400S, Shimadzu, Japan）を用いてバイオポリマー精製試料とモデル物質の赤外線吸収スペクトルを取得した。試料を 0.5%含む KBr ペレットを作成し、解像度 4 cm^{-1} で測定した。精製バイオポリマーは透析バッグ（Thermo Fisher Scientific, USA） を用いて脱塩を行い、凍結乾燥後の試料を測定に供した。

7.3　結果と考察

7.3.1　バイオポリマーの選択的回収

図 7-1 に MBR 汚泥上澄み液と精製バイオポリマー試料の LC-OCD クロマトグラム（Method-B）を示す。連結カラムを用いた分子量分布測定では、保持時間 56 分から 90 分に存在するピークがバイオポリマー、90 分から 110 分に存在するピークがフミン質に相当する[15]。上澄み液では保持時間 100 分付近にフミン質のピークが顕著であった。一方で、精製バイオポリマー試料にはフミン質のピークが認められず、保持時間 61 分に顕著なピークが認められた。精製バイオポリマーが分子量 100 万 Da 以上の高分子量成分を多く含むことが明らかである。また、精製バイオポリマー試料では保持時間 72 分、75 分および 80 分にも微小なピークが認められた。これらはバイオポリマー濃縮前の汚泥上澄み液では認められなかったピークである。分子量 100 万 Da 以下のバイオポリマーは分子量の異なる様々な低濃度の有機物により構成されていると考えられる[8]。**表 7-1** に汚泥上澄み液と精製バイオポリマー試料の有機物濃度を示す。汚泥上澄み液中ではバイオポリマーが DOC に占める割合は 26.9%であった。一方で、精製バイオポリマー試料ではバイオポリマーが DOC に占める割合は 85%であった。本研究では、汚泥上澄み液中バイオポリマーの回収率は 70%であった。また、精製バイオポリマーの糖タンパク質比は 0.75 であった。

表 7-1　汚泥上澄み液と精製バイオポリマー中の有機物濃度

	DOC (mg/L)	バイオポリマー (mg/L)	糖 (mg/L)	タンパク質 (mg/L)
汚泥上澄み液	5.2	1.4	N.D.	6.1
精製バイオポリマー	4.7	4.0	3.9	5.2

N.D. 不検出

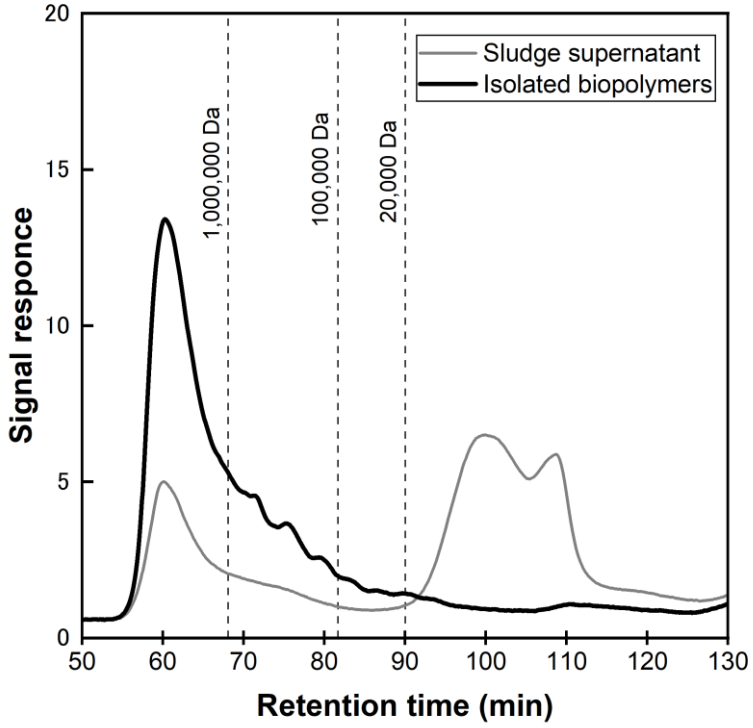

図 7-1　MBR 汚泥上澄み液と精製バイオポリマーの LC-OCD クロマトグラム

7.3.2　バイオポリマーの膜ファウリング発生ポテンシャル

図 7-2 に汚泥上澄み液と濃度調整を実施したバイオポリマーの LC-OCD クロマトグラムを示す。精製バイオポリマー濃度を汚泥上澄み液のバイオポリマー濃度と等しくしてろ過実験を行い、バイオポリマーの膜ファウリング発生ポテンシャルを評価した。**図 7-3** に上述した試料水を用いた回分ろ過実験の結果を示す。精製バイオポリマーは汚泥上澄み液と同等の膜ろ過抵抗を発生させた。汚泥上澄み液が発生させた膜ろ過抵抗は、バイオポリマーに起因していたことが示されている。バイオポリマーの膜ファウリング発生ポテンシャルが極めて高いことが明らかである。汚泥上澄み液中成分は汚泥懸濁液が発生させる膜ろ過抵抗に大きく寄与することが報告されている[16]。MBR 汚泥懸濁液中においても、バイオポリマーは高い膜ファウリング発生ポテンシャルを有する可能性が示唆された。

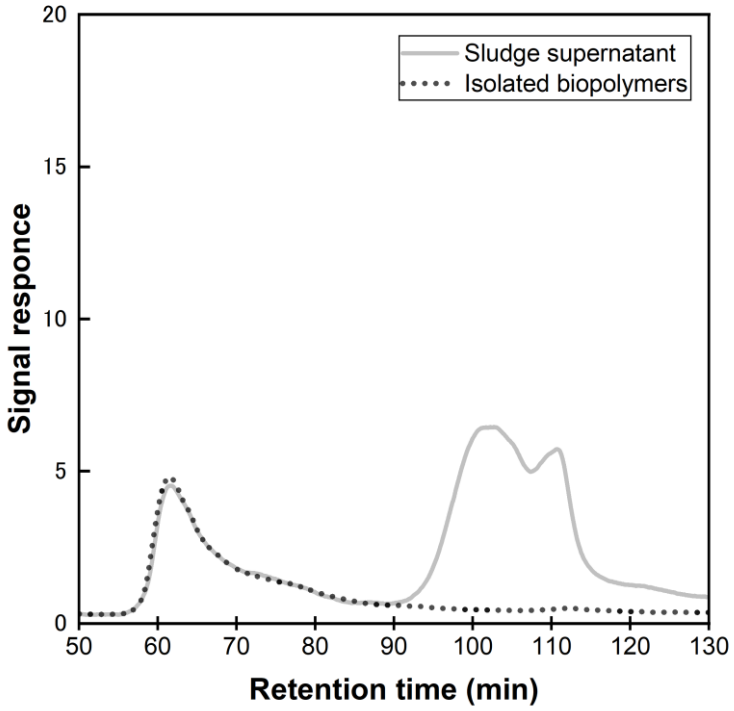

図 7-2　MBR 汚泥上澄み液と濃度を同等に調整した精製バイオポリマーの LC-OCD クロマトグラム（図 7-3 に示した回分ろ過試験に使用）

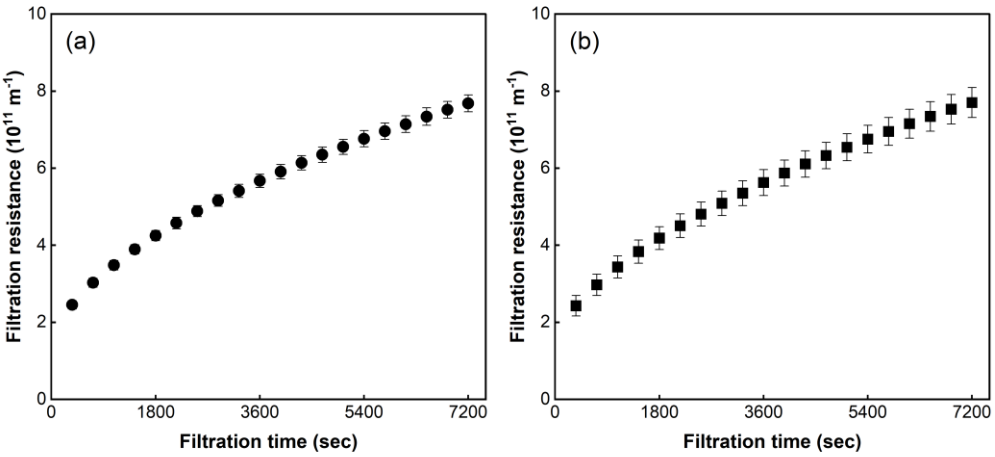

図 7-3　回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗（n=3）
(a) MBR 汚泥上澄み液 (b) 精製バイオポリマー

7.3.3　PVDF に対するバイオポリマーの親和性

図 7-4 にバイオポリマーとフミン質の QCM 分析におけるセンサー振動数変化量（ΔF）の経時変化を示す。図中の矢印はバイオポリマーとフミン質の注入を開始した点を示している。バイオポリマーによる振動数変化が明らかに大きく、バイオポリマーの PVDF センサーへの吸着量がフミン質を上回っていたことが分かる。このことは、フミン質と比べてバイオポリマーと PVDF の親和性が極めて高いことを示している。バイオポリマーと PVDF 膜の親和性が高いことが、バイオポリマーの高い膜ファウリングポテンシャルの要因であると考えられる。山村ら[17]は原子間力顕微鏡（AFM）のカンチレバー先端に多糖類とフミン質を模擬したビーズを固定して PVDF 膜との親和性を評価し、多糖類を模擬したビーズが明らかに高い親和性を示したことを報告している。**表 7-1** に示したように、本研究において多糖類は精製バイオポリマーの構成成分であることが明らかである。精製バイオポリマー中の多糖類が PVDF との高い親和性に寄与していた可能性がある。また、本研究の分析時間では精製バイオポリマーの評価に用いたセンサーの ΔF は平衡に達していなかった。Yin ら[8]は AFM のカンチレバー先端にバイオポリマーおよびフミン質で被覆したビーズを固定し、バイオポリマー同士の付着力がフミン質同士の付着力よりも大きかったことを報告している。センサーに吸着したバイオポリマー上にさらにバイオポリマーが付着し続けた結果、ΔF が大きくなった可能性も指摘できる。

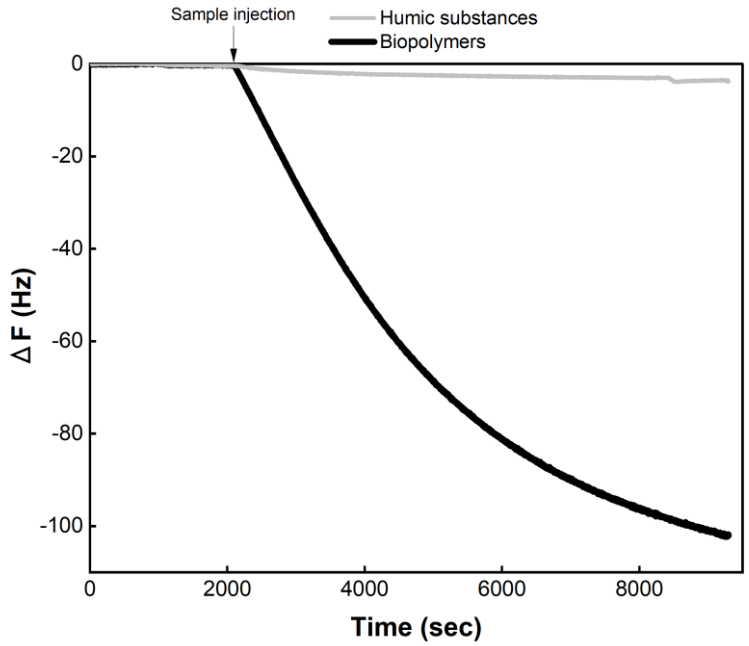

図 7-4　バイオポリマーとフミン質の QCM 分析におけるセンサー振動数の経時変化

7.3.4　精製バイオポリマーとモデル物質の比較

7.3.4.1　分子量分布

図 7-5 に精製バイオポリマーとモデル物質の LC-OCD クロマトグラムを示す。図 7-5（a）と図 7-5（b）はそれぞれ Method-A を用いた場合と Method-B を用いた場合を示す。Method-A を用いた場合、精製バイオポリマー（保持時間：29 分）、LPS（保持時間：30 分）、SA（保持時間：32 分）、BSA（保持時間：36 分）の順にピークが認められた。これは、バイオポリマーがモデル物質よりも分子量が大きかったことを示している。

Method-B を用いた分析の結果（図 7-5（b））は、上述した分子量の差異をより顕著に示していると考えられる。精製バイオポリマーのピークは保持時間 60 分に認められたが、SA および BSA のピークはそれぞれ保持時間 80 分と 90 分に認められた。7.3.1 でも述べたように、精製バイオポリマーには分子量 100 万 Da 以上の顕著なピークが認められた。MBR 槽内バイオポリマーの分子量は SA および BSA よりも極めて大きいことが明らかであり、両モデル物質が MBR 膜ファウリング研究におけるバイオポリマーのモデル物質としては不適切である可能性を示している。一方で LPS は保持時間 62 分にピークが認められ、バイオポリマーとの分子量の差異は SA および BSA よりも小さいと考えられる。

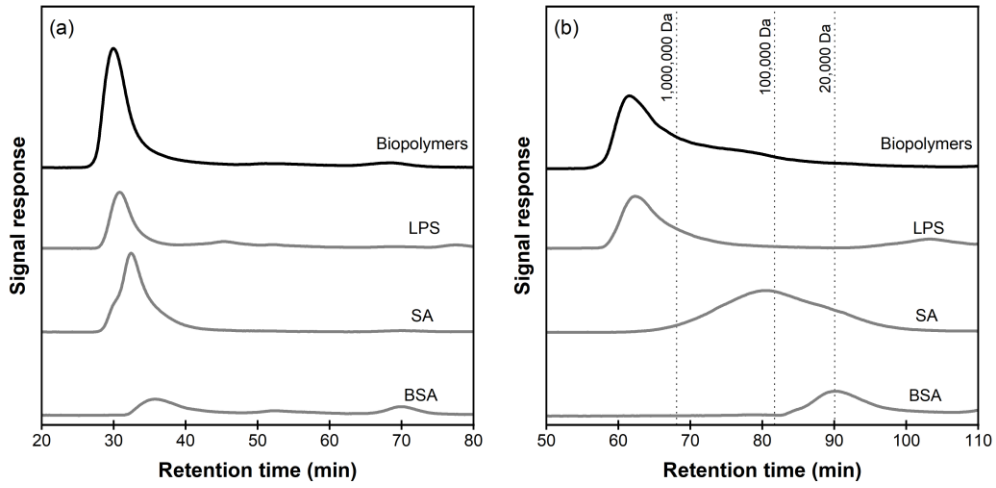

図 7-5　精製バイオポリマーとモデル物質の LC-OCD クロマトグラム
(a) Method-A, (b) Method-B

7.3.4.2　FTIR 分析

図 7-6 に精製バイオポリマーおよびモデル物質の FTIR スペクトルを示す。図中の(a)~(h)は精製バイオポリマーに特徴的なピークである。(a) 波数 3400 cm^{-1} と (h) 波数 1000-1000 cm^{-1} に認められるピークは、それぞれ-OH と C-O に起因すると考えられ、これらは多糖類の存在を示唆するものである[18]。波数 1650 cm^{-1} と波数 1540 cm^{-1} 付近に認められるピークは、それぞれ amide-1 と amido-2 に起因すると考えられ、タンパク質の存在を示唆するものであ

る[18]。また、波数 2950 cm^{-1}、1720 cm^{-1}、1380 cm^{-1} に認められるピークは、脂質の存在と関連づけることができる[18]。精製バイオポリマーは多糖類、タンパク質および脂質により構成されていると考えられる。一方で、SA、BSA ならびに LPS の FTIR スペクトルはバイオポリマーとは異なっていた。実際のバイオポリマーはモデル物質とは特性が異なる有機物質から構成されていることが明らかである。

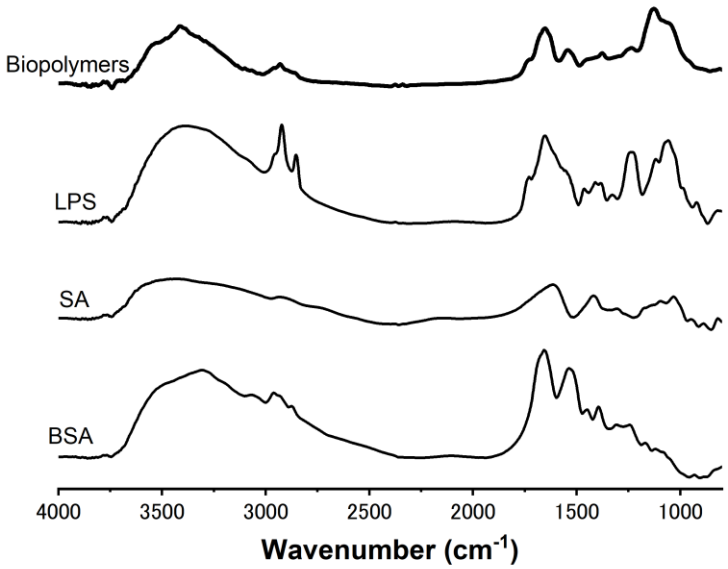

図 7-6　精製バイオポリマーとモデル物質の FTIR スペクトル

7.3.4.3　膜ファウリング発生ポテンシャル

図 7-7 に精製バイオポリマー、SA、BSA、LPS を用いた回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗の経時変化を示す。精製バイオポリマーをろ過した場合に膜ろ過抵抗の上昇が最も顕著であった。精製バイオポリマーが発生させた膜ろ過抵抗は SA の 2.1 倍、LPS の 1.6 倍であった。また BSA をろ過した場合には、膜ろ過抵抗の上昇はほとんど起こらなかった。モデル物質と比較してバイオポリマーの膜ファウリング発生ポテンシャルが高いことが明らかである。7.3.4.1 で述べたように精製バイオポリマーと LPS の分子量分布は類似していたが、膜ファウリング発生ポテンシャルは精製バイオポリマーが明らかに高かった。分子量分布以外の特性も膜ファウリング発生ポテンシャルに影響を及ぼすことが明らかである。7.3.4.2 で述べたように、バイオポリマーとモデル物質の化学特性の差異が膜ファウリング発生ポテンシャルに影響を及ぼすと考えられる。

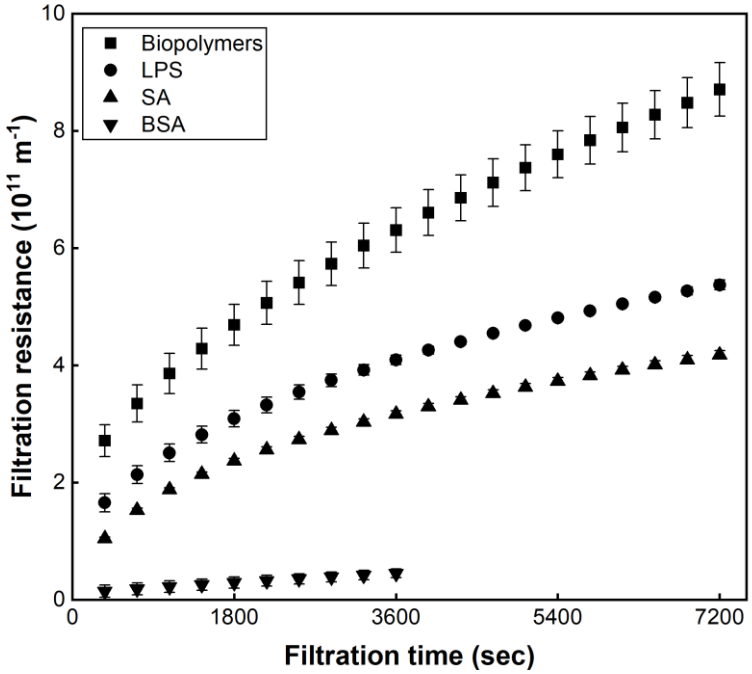

図 7-7　精製バイオポリマーとモデル物質の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗（n=3）

7.4　まとめ

本章では実都市下水を処理するパイロットスケール MBR の汚泥懸濁液からバイオポリマーを選択的に回収・精製し、膜ファウリング発生ポテンシャルの評価および物理化学特性の分析を行った。本実験の結果得られた知見を以下にまとめる。

(1) MBR 汚泥懸濁液から回収率 70%でバイオポリマーを選択的に回収することに成功した。

(2) MBR 槽内においてバイオポリマーの膜ファウリング発生ポテンシャルが高いことが示唆された。

(3) フミン質と比較して、バイオポリマーと PVDF の親和性が極めて高いことが明らかになった。

(4) MBR 膜ファウリング研究においてモデル物質として多用されてきた SA および BSA は、実際のバイオポリマーとは特性が大きく異なることが示された。また、バイオポリマーはモデル物質よりも高い膜ファウリング発生ポテンシャルを示した。

(5) 実際のバイオポリマーと LPS には従来モデル物質よりも類似性が認められた。

第 7 章　参考文献

[1] P. Le-Clech, V. Chen, T.A.G. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, J. Memb. Sci. 284 (2006) 17–53. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019.

[2] P. Krzeminski, L. Leverette, S. Malamis, E. Katsou, Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects, J. Memb. Sci. 527 (2017) 207–227. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.010.

[3] F. Meng, S. Zhang, Y. Oh, Z. Zhou, H.S. Shin, S.R. Chae, Fouling in membrane bioreactors: An updated review, Water Res. 114 (2017) 151–180. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.006.

[4] K. Xiao, S. Liang, X. Wang, C. Chen, X. Huang, Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review, Bioresour. Technol. 271 (2019) 473–481. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.061.

[5] T. De La Torre, M. Mottschall, B. Lesjean, A. Drews, A. Iheanaetu, M. Kraume, Filterability assessment in membrane bioreactors using an in-situ filtration test cell, Water Sci. Technol. 61 (2010) 2809–2816. https://doi.org/10.2166/wst.2010.084.

[6] K. Kimura, T. Kakuda, H. Iwasaki, Membrane fouling caused by lipopolysaccharides: A suggestion for alternative model polysaccharides for MBR fouling research, Sep. Purif. Technol. 223 (2019) 224–233. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.059.

[7] J.K. Jiang, Y. Mu, H.Q. Yu, Differences in the colloid properties of sodium alginate and polysaccharides in extracellular polymeric substances with regard to membrane fouling, J. Colloid Interface Sci. 535 (2019) 318–324. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2018.10.002.

[8] W. Yin, X. Li, S.R. Suwarno, E.R. Cornelissen, T.H. Chong, Fouling behavior of isolated dissolved organic fractions from seawater in reverse osmosis (RO) desalination process, Water Res. 159 (2019) 385–396. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.038.

[9] X. Zheng, M.T. Khan, X. Cao, J.P. Croue, Importance of origin and characteristics of biopolymers in reversible and irreversible fouling of ultrafiltration membranes, Sci. Total Environ. 784 (2021) 147157. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.147157.

[10] 冨永勘太, 永井梨奈, 羽深昭木村克輝, 水道原水中バイオポリマーの精製回収およびファウリングポテンシャル評価, 第55回 日本水環境学会年会 講演集, 2021: p. 171.

[11] K. Kimura, S.I. Nishimura, R. Miyoshi, A. Hoque, T. Miyoshi, Y. Watanabe, Application of glyco-blotting for identification of structures of polysaccharides causing membrane fouling in a pilot-scale membrane bioreactor treating municipal wastewater, Bioresour. Technol. 179 (2015) 180–186. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.12.017.

[12] M. DuBois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith, Colorimetric Method for

Determination of Sugars and Related Substances, Anal. Chem. 28 (1956) 350–356. https://doi.org/10.1021/ac60111a017.

[13] O.H. LOWRY, N.J. ROSEBROUGH, A.L. FARR, R.J. RANDALL, Protein measurement with the Folin phenol reagent., J. Biol. Chem. 193 (1951) 265–275. https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)52451-6.

[14] S.A. Huber, A. Balz, M. Abert, W. Pronk, Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), Water Res. 45 (2011) 879–885. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.09.023.

[15] K. Kimura, K. Shikato, Y. Oki, K. Kume, S.A. Huber, Surface water biopolymer fractionation for fouling mitigation in low-pressure membranes, J. Memb. Sci. 554 (2018) 83–89. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.02.024.

[16] M.L. Christensen, W. Niessen, N.B. Sørensen, S.H. Hansen, M.K. Jørgensen, P.H. Nielsen, Sludge fractionation as a method to study and predict fouling in MBR systems, Sep. Purif. Technol. 194 (2018) 329–337. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.11.055.

[17] H. Yamamura, K. Kimura, T. Okajima, H. Tokumoto, Y. Watanabe, Affinity of functional groups for membrane surfaces: implications for physically irreversible fouling, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 5310–5315.

[18] J.A. Leenheer, Systematic approaches to comprehensive analyses of natural organic matter., Ann. Environ. Sci. 3 (2009) 1–130.

第 8 章

総括

8.1　本研究で得られた知見のまとめ

本研究では MBR 汚泥ろ過性に影響を及ぼす成分の消長および特性について検討した。パイロットスケール実験における汚泥中成分の継続的な測定ならびに汚泥ろ過性評価手法の検討、汚泥ろ過性に影響を及ぼす成分の分離・回収による特性分析などを実施した。各章で得られた知見について以下にまとめる。

第 3 章「都市下水処理パイロットスケール MBR における汚泥ろ過性の高頻度モニタリングに基づく膜ファウリングの判別」では、実都市下水を処理するパイロットスケール MBR における継続的な汚泥ろ過性評価に基づいて TMP 上昇の原因を判別した。また、CST 測定を改良し、コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響も検討した。汚泥の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗と CST に相関が認められた。コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響が顕著であった期間に、可逆的ファウリングの発生に伴い TMP が急激に上昇した。一方で、コロイド成分が汚泥ろ過性に影響を及ぼさない期間の TMP の急激な上昇は、不可逆的ファウリングの蓄積が原因であることが示唆された。改良 CST 測定により汚泥ろ過性を評価することで、MBR の運転管理を効率化できる可能性があると考えられる。コロイド成分の濃度と汚泥ろ過性の相関関係について検討した結果、LPS と汚泥ろ過性との間に高い相関が認められた。MBR 槽内水温の低下または流入原水中イオンバランスの変動により、コロイド成分の濃度が増加した可能性が示唆された。

第 4 章「改良 CST 測定による都市下水処理パイロットスケール MBR の汚泥馴致期間における汚泥ろ過性の評価」では、実都市下水を処理するパイロットスケール MBR の汚泥馴致期間において第 3 章で提案した改良 CST 測定の有用性を検証した。コロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響が顕著であった期間では、極めて低い膜透過水フラックスに設定したにもかかわらず TMP が急激に上昇した。クリティカルフラックス測定を実施した場合

でも、同期間では汚泥ろ過性が極めて低かったことが示された。コロイド成分が汚泥ろ過性に影響を及ぼさなかった期間では TMP が上昇せず、安定運転が可能であった。閉塞膜表面のゲル層と汚泥上澄み液中成分を詳細に分析した結果、汚泥ろ過性を低下させたコロイド成分が可逆的ファウリングに伴う TMP の急激な上昇の原因であったことが強く示唆された。

第 5 章「MBR 槽内バイオポリマー濃度および特性の変化が汚泥ろ過性に及ぼす影響」では、実都市下水を処理するパイロットスケール MBR を約 3 年間連続運転し、MBR 槽内バイオポリマーの濃度および特性の変化が汚泥ろ過性に及ぼす影響を検討した。また、槽内水温を制御したベンチスケール MBR を連続運転し、槽内水温の低下がバイオポリマー濃度と汚泥ろ過性の変化に及ぼす影響を別途検討した。回分ろ過試験により汚泥ろ過性を継続的に評価した。また、汚泥溶解性成分中の有機物濃度と特性についても継続的に分析した。MBR 槽内水温の変化に伴い、汚泥ろ過性が周期的に変動した。また、LC-OCD を用いて測定した汚泥溶解性成分中のバイオポリマー濃度にも同様の周期的な変動が認められた。従来の比色法を用いて定量した汚泥溶解性成分中の糖ならびにタンパク質濃度と汚泥ろ過性には相関が認められなかった。一方で、バイオポリマー濃度と汚泥ろ過性との間には極めて高い相関が認められた。低水温下で分子量 100 万 Da 以上の高分子量バイオポリマーの濃度が増加したことで、汚泥ろ過性が低下した可能性が示唆された。また、汚泥溶解性成分の FTIR 分析により、糖類の変化に起因してバイオポリマーの特性が変化したことが示唆された。槽内水温を制御したベンチスケール MBR 実験において、槽内水温低下後に分子量 100 万 Da 以上の高分子量バイオポリマー濃度の増加と汚泥ろ過性の低下が認められた。パイロットスケール MBR 実験と同様に、槽内水温の低下直後には変化が認められなかった。槽内水温の低下がバイオポリマー濃度の増加と汚泥ろ過性の低下の要因となることが示された。

第 6 章「MBR 槽内バイオポリマーの物理化学特性が汚泥ろ過性に及ぼす影響」では、人工下水を処理する 2 台のベンチスケール MBR をそれぞれ異なる槽内水温に制御して並列運転した。槽内水温 13℃で運転した MBR において、槽内水温 23℃で運転した MBR と比較して膜ファウリング進行速度が顕著に大きかった。両 MBR 汚泥懸濁液の回分ろ過試験においても、低水温で運転した MBR の汚泥ろ過性が低いことが示された。汚泥上澄み液中有機物濃度は低水温 MBR においてより低く、有機物特性が汚泥ろ過性の差異を生じさせた可能性が示唆された。両 MBR の汚泥上澄み液において、バイオポリマーが DOC の 80%を占める主成分であった。低水温 MBR では分子量 100 万 Da 以上の高分子量バイオポリマーの濃度が高かったことが、低い汚泥ろ過性の要因であったと考えられる。汚泥上澄み液の FTIR 分析の結果、汚泥上澄み液中の糖の特性に差異がある可能性が示唆された。汚泥上澄み液の単糖およびアミノ酸組成分析の結果、単糖組成については両 MBR で明確な差異が認められた。一方で、アミノ酸組成については両 MBR で差異は認められなかっ

た。低水温下で生成するバイオポリマーに特徴的な多糖類が汚泥ろ過性の低下に関与した可能性が示唆された。

第 7 章「都市下水処理パイロットスケール槽内バイオポリマーの選択的回収・精製と特性分析」では、実都市下水を処理するパイロットスケール MBR の汚泥懸濁液から選択的回収したバイオポリマーの特性を分析した。また、MBR 膜ファウリング研究において用いられるアルギン酸ナトリウム、BSA、LPS などのモデル物質と精製バイオポリマーの物理化学特性を比較した。UF 膜を用いたクロスフローろ過により、汚泥上澄み液中バイオポリマーを回収率 70%で選択的に回収することに成功した。バイオポリマーは分子量 100 万 Da 以上の高分子量成分を多く含むことが示された。汚泥上澄み液中バイオポリマー濃度と精製バイオポリマーの濃度を同等にした回分ろ過試験では、汚泥上澄み液が発生させた膜ろ過抵抗と精製バイオポリマーが発生させた膜ろ過抵抗がほぼ一致した。バイオポリマーが MBR 槽内で高い膜ファウリング発生ポテンシャルを有する可能性が示唆された。精製バイオポリマーとフミン質を用いた QCM 分析では、フミン質と比較してバイオポリマーと PVDF の親和性が極めて高いことが示された。このことが、バイオポリマーの高い膜ファウリング発生ポテンシャルの要因であったと考えられる。MBR 槽内バイオポリマーはアルギン酸ナトリウムならびに BSA と比較して分子量が極めて大きいことが明らかになった。また FTIR 分析により、実際のバイオポリマーとモデル物質の特性が大きく異なることが示された。実際のバイオポリマーはモデル物質よりも極めて高い膜ファウリング発生ポテンシャルを示した。一方で、LPS と実際のバイオポリマーには一定の類似性が認められた。

本研究で得られた知見は以下のように総括される。

[汚泥ろ過性の評価手法]

汚泥懸濁液の回分ろ過試験において発生した膜ろ過抵抗と CST の間に相関が認められた。回分ろ過試験と比較して CST は簡便かつ迅速な汚泥ろ過性評価を可能とするため、MBR の実運転において有用な汚泥ろ過性評価手法であると考えられる。また、CST の測定方法は標準化されている[1]ため、CST を用いることで異なる MBR 間での汚泥ろ過性の比較も可能になると考えられる。

[汚泥ろ過性に影響を及ぼす成分の消長と特性]

- コロイド成分が汚泥ろ過性に強い影響を及ぼした際に、可逆的ファウリングの発生に伴い TMP が急激に上昇した。汚泥ろ過性の低下を引き起こしたコロイド成分が TMP の急激な上昇にも関与していたと考えられる。槽内水温または流入原水中イオンバランスがコロイド成分の変化に影響を及ぼす要因であると考えられる。
- 汚泥上澄み液中のバイオポリマー濃度と汚泥ろ過性に極めて高い相関が認められた。低水温下で分子量 100 万 Da 以上の高分子量バイオポリマーの濃度が増加したため、

汚泥ろ過性が低下したと考えられる。バイオポリマーの特性の変化も汚泥ろ過性に影響を及ぼした可能性が示唆された。

- 槽内水温の差異により、バイオポリマーの特性にも差異が生じることが明らかになった。
- バイオポリマーの特性の差異が汚泥ろ過性に影響を及ぼしていた。
- 汚泥上澄み液が発生させる膜ろ過抵抗は、バイオポリマーにより発現していた。
- フミン質と比較して、バイオポリマーと PVDF の親和性が極めて高いことが明らかになった。
- 実際のバイオポリマーはモデル物質とは特性が大きく異なることが明らかになった。

8.2　MBR 膜ファウリングの効率的かつ効果的な制御に向けた提言

本研究で得られた知見をもとに、MBR における膜ファウリングを効率的かつ効果的に制御するための方法を以下に提案する。

- 改良 CST 測定によりコロイド成分が汚泥ろ過性に影響を及ぼしていることが認められた場合には、曝気風量を増加させて可逆的ファウリングを抑制する。逆洗が可能であれば、逆洗頻度を増加させる[2]。また、生物反応槽に凝集剤を投入することでコロイド成分の濃度を低下させる[3]などの対応が有効であると考えられる。
- CST の変化が認められないにもかかわらず TMP が上昇している場合、不可逆的ファウリングの蓄積により局所的なフラックスが上昇している[4,5]と考えられる。この場合は、膜の薬品洗浄を実施して不可逆的ファウリングを解消することで TMP の急激な上昇を回避できると考えられる。
- QCM 分析により実際のバイオポリマーと親和性が低い膜材質を選定することで、耐ファウリング膜を開発できる可能性がある。
- バイオポリマーの詳細を明らかにすることで、MBR 膜ファウリング研究により適したモデル物質の選定が可能になる。実際のバイオポリマーと類似したより適切なモデル物質の選定により、真に有効な耐ファウリング膜の開発、膜洗浄方法の開発などが加速すると考えられる。

8.3　今後の課題

本研究を通して明らかになった課題および検討が及ばなかった点について以下に示す。

- 改良 CST 測定によりコロイド成分が汚泥ろ過性に及ぼす影響を評価することの有用性が示唆された。一方で、本手法の有用性については運転条件が異なる MBR においても検証する必要がある。

- 本研究では MBR 槽内水質と不可逆的ファウリングの蓄積に起因する TMP の急激な上昇を関連づけることができなかった。MBR 槽内溶存有機物の特性ならびに膜特性の変化と不可逆的ファウリングの関係をより詳細に検討する必要がある。
- 本研究では主に汚泥中成分の濃度および特性と汚泥ろ過性の関係について検討したが、パイロットスケール MBR においては汚泥ろ過性が低下した際に TMP の上昇が認められない場合があった。これは設定した膜透過水フラックスがクリティカルフラックスに対して十分に低かったためであると考えられる。汚泥ろ過性と TMP の関係は設定する膜透過水フラックスにより異なる[6]。本研究よりも高い膜透過水フラックスに設定した MBR においても検討を行う必要がある。
- 本研究では実下水を処理する MBR において汚泥ろ過性が低下した期間のバイオポリマーを精製・回収することができなかった。汚泥ろ過性が低下している期間に実際のバイオポリマーを精製・回収し、特性分析を行う必要がある。

第 8 章　参考文献

[1] R.B. Baird, A.D. Eaton, E.W. Rice, L. Bridgewater, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association Washington, DC, 2017.

[2] K. Xiao, S. Liang, X. Wang, C. Chen, X. Huang, Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review, Bioresour. Technol. 271 (2019) 473–481. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.061.

[3] H. Koseoglu, N.O. Yigit, V. Iversen, A. Drews, M. Kitis, B. Lesjean, M. Kraume, Effects of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane bioreactor (MBR) mixed liquors, J. Memb. Sci. 320 (2008) 57–64. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2008.03.053.

[4] S. Ognier, C. Wisniewski, A. Grasmick, Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: A local critical flux concept, J. Memb. Sci. 229 (2004) 171–177. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.10.026.

[5] T. De La Torre, M. Mottschall, B. Lesjean, A. Drews, A. Iheanaetu, M. Kraume, Filterability assessment in membrane bioreactors using an in-situ filtration test cell, Water Sci. Technol. 61 (2010) 2809–2816. https://doi.org/10.2166/wst.2010.084.

[6] Z. Wang, Z. Wu, G. Yu, J. Liu, Z. Zhou, Relationship between sludge characteristics and membrane flux determination in submerged membrane bioreactors, J. Memb. Sci. 284 (2006) 87–94. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.006.

謝辞

筆を置くにあたり、本研究の指導助言を賜った木村克輝教授に心から拝謝する。また、実験に際し多くの援助を与えられた工藤憲三研究員ならびに札幌市創成川水再生プラザ職員の皆様に深く謝意を表したい。そして、有益なご助言をいただいた羽深昭助教に厚く敬意を表する。本研究に関して貴重なご指導をいただいた清華大学 Xia Huang 教授、ノルウェー生活科学大学 Harsha Ratnaweera 教授に謝意を表したい。最後に、本研究の実験遂行に際し多大なご協力をいただいた内藤りんさん、鈴木綾菜さん、ならびに岩崎裕之さんには心より感謝申し上げる。

本研究は JSPS 科研費 20J10371 の助成を受けたものである。