

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：32641

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20448

研究課題名（和文）バイオポリマー詳細情報の把握によるMBR膜ファウリング発生機構の解明

研究課題名（英文）Detailed characterization of biopolymers for unraveling mechanism of membrane fouling in membrane bioreactors

研究代表者

角田 貴之（Kakuda, Takayuki）

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：30963574

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：MBRにおける膜ファウリングの発生にはバイオポリマー（BP）が強く関与する。本研究では、実都市下水を処理するパイロットスケールMBRから性質が異なるBPを回収・精製することに成功した。低分子BPの存在比が高くなることで不可逆的ファウリングが深刻化する可能性を見出した。水晶振動子マイクロバランス法（QCM）により精製BPと膜材質との親和性を評価したところ、親和性の高さやMBRにおける膜ファウリング発生速度の序列が一致していた。BPによるファウリングを回避するための膜材質として、セラミックが有用である可能性が示唆された。BPの中では、細菌の細胞壁由来の多糖類が重要である可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では世界に先駆けて実都市下水を処理するパイロットスケールMBR槽内BPの詳細な特性を検討した。BPの諸特性変化とMBRにおける膜ファウリング発生の関係が明確に示された。また、BPによる深刻な膜ファウリングを回避するための膜材質として、セラミックが有用である可能性を見出した。細菌の細胞壁由来の多糖類はBPの重要な構成成分である可能性が高く、今後従来のBPモデル物質（アルギン酸ナトリウム）に代わる適切なモデルBPを提案できる可能性が示された。

研究成果の概要（英文）：Biopolymers (BP) are key players causing membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs). In this study, BP with different characteristic were successfully isolated from a pilot-scale MBR treating municipal wastewater. It was suggested that BP with low molecular weight caused serious irreversible fouling. Affinity of BP to membrane material determined by quartz crystal microbalance (QCM) analysis was correlated with fouling rates in the MBR. Ceramic membranes might be useful for mitigation of membrane fouling caused by BP. Polysaccharids derived from bacterial cell wall were identified as critical components in BP.

研究分野：環境工学

キーワード：下水処理 膜分離活性汚泥法 膜ファウリング バイオポリマー LC-OCD 水晶振動子マイクロバランス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

下水の再利用を実現する処理技術に、膜分離活性汚泥法 (MBR) がある。MBR では高濃度で保持する微生物集合体 (活性汚泥) による汚濁物の効率的な分解と分離膜を用いた精密な固液分離が行われ、病原微生物の完全な除去と広い範囲の微量有機汚染物質の良好な除去が可能であることがすでに実証されている。MBR を用いた下水処理は実用化されているが、膜の目詰まり・透過性能の劣化 (膜ファウリング) 発生の防止と対応に大きなコストがかかるため、広範な導入が進まない。MBR の膜ファウリングを効率的・効果的に制御できる方法の確立が求められている。このためには、MBR における膜ファウリング発生機構の詳細な解明が必要となる。

上述したような問題認識に基づき、申請者は修士課程および博士課程において一貫して下水処理場に設置したパイロットスケール MBR の連続運転を遂行し、有用性の高いデータを得た。MBR 活性汚泥のファウリングポテンシャルは分子量 2 万 Da 以上の親水性溶存有機物 (バイオポリマーと総称される) の槽内濃度との相関が強いことを見出し、これらの鍵となる有機物濃度の上昇は主に水温の低下が原因となることを室内実験により証明した。一方で、MBR 活性汚泥のファウリングポテンシャル変化は MBR 槽内バイオポリマーの質変化とも何らかの関連性があるはずであるが、これまでは検討対象に含めることができなかった

## 2. 研究の目的

バイオポリマーの質変化に着目して MBR における膜ファウリング発生機構の解明を試みた。また、本研究では新規耐ファウリング膜の開発・製作に不可欠となる「ファウリングの起こりづらい」材質の提示を試みた。

## 3. 研究の方法

実下水処理場に設置したパイロットスケール MBR (有効体積 450 L、水理的滞留時間 (HRT) 6.0 時間、汚泥滞留時間 (SRT) 30 日) を連続運転した。槽内には 2 組の膜モジュールを浸漬し、膜透過水フラックスをそれぞれ 22.3-32.8 LMH (系列 A とする) と 22.3-43.5 LMH (系列 B とする) に設定して運転した。使用した膜は孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のポリフッ化ビニリデン (PVDF) 製平膜である。本研究では、液体クロマトグラフィー-有機炭素測定 (LC-OCD) により汚泥上澄み液中のバイオポリマー (以下、BP とする) の濃度を継続的に測定した。LC-OCD 分析では、有機態窒素濃度測定を同時に行った。膜交換時 (運転時間 26 日目、134 日目、142 日目) には膜ファウリングの可逆性評価 (スポンジを用いた物理洗浄を実施) と膜面堆積物の分析を行った。また、物理洗浄後の閉塞膜を NaOH 水溶液 (pH=12) に浸漬することで、物理的に不可逆的なファウリングを発生させた成分を抽出した。

BP と MBR における膜ファウリングの関係をより詳細に検討するため、槽内水温が異なる時期に MBR 汚泥中 BP の濃縮・精製回収を行った。汚泥を遠心分離して懸濁物質を完全に除去した後、UF 膜 (分画分子量 13,000、ポリアクリロニトリル製) を用いたクロスフローろ過により、汚泥上澄み液中 BP を選択的に濃縮した (濃縮倍率 3.8 倍)。BP 濃縮後、蒸留水を添加しながらろ過を継続することでフミン質を除去し、BP の純度向上を図った。

水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) により BP の PVDF に対する親和性を評価し、膜ファウリングとの関係を考察した。また、PVDF 以外の膜材質についても BP との親和性を評価し、「ファウリングが起こりづらい」材質を検討した。

## 4. 研究成果

### (1) 膜透過水フラックスが MBR 膜ファウリングに及ぼす影響

図 1 にパイロットスケール MBR における膜間差圧 (TMP) の経日変化を示す。図 1 に示すデータは、運転時間 0 日目から 26 日目 (槽内水温  $23 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 、以下期間 1) と運転時間 132 日目から 141 日目 (槽内水温  $12 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 、以下期間 2) のものである。期間 1 では、フラックスを低く設定した系列 A (22.3 LMH) においてほとんど TMP が上昇しなかった。一方で、フラックスを高く設定した系列 B (43.5 LMH) では TMP が上昇したため、運転時間 8 日目と 13 日目に膜の物理洗浄を行い、運転を再開した。運転時間 26 日目の膜交換時に実施した膜ファウリングの可逆性評価より、系列 B において発生した膜ファウリングは物理的洗浄により解消可能な可逆的なファウリングが支配的 (97%) であったことが分かった。また、BP が膜面に緻密なゲル層を形成した可能性が示唆された 2)。期間 2 では、期間 1 と比較して TMP の上昇が顕著になった。運転時間 134 日目に膜を交換し、膜透過水フラックスを 22.3 LMH まで低下させて運転を再開したが、141 日目には TMP が 40 kPa まで上昇した。期間 2 において、汚泥ろ過性が低下していたこ

とが分かる。膜交換時に実施した膜ファウリングの可逆性評価より、高フラックス (43.5 LMH) 条件下では物理洗浄により解消できない不可逆的ファウリングが支配的 (99%) であったことが分かった。一方で、低フラックス (22.3 LMH) 条件下では、可逆的ファウリングが支配的 (99%) であった。不可逆的ファウリングが支配的であった閉塞膜からは、可逆的ファウリングが支配的であった閉塞膜と比較してより多量のバイオポリマーが抽出された。バイオポリマーが不可逆的ファウリングの主要原因物質である可能性が示唆された。

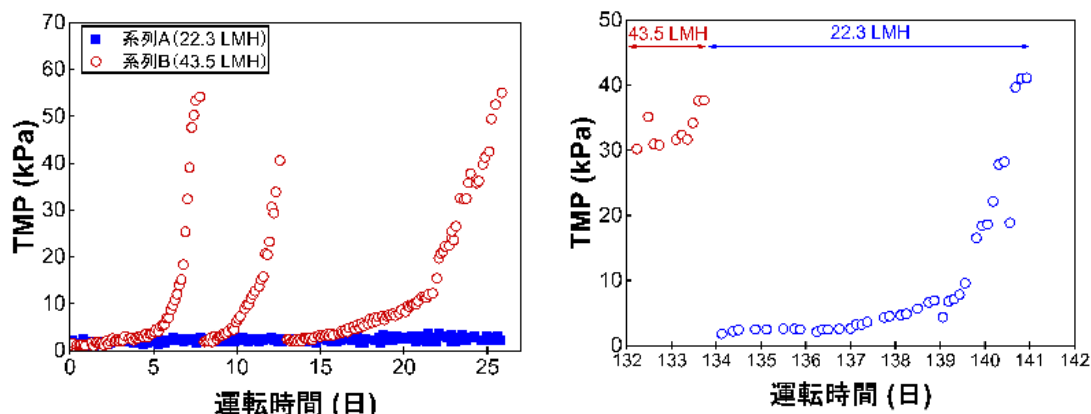


図1 TMPの経日変化 (左) 期間1 (右) 期間2 (系列Bのみ)

(2) バイオポリマーの質変化と MBR 膜ファウリングの関係

図2に期間1 (運転時間13日目) と期間2 (運転時間134日目) に採取したBP精製試料 (以下精製BP) のLC-OCDクロマトグラムを示す。期間1では明らかに高分子バイオポリマー (保持時間62分) のピークが卓越していたのに対して、期間2では低分子バイオポリマー (保持時間76分) のピークも認められた。MBRの連続運転においてBPの特性が変化していたことが分かる。期間2では低分子バイオポリマーの存在比が高くなっていたことが示されているが、このことは図1に示した期間2における不可逆的ファウリングの発生と関連している可能性がある。また、期間2における精製BPのC/N比 (27.7) は、期間1における精製BPのC/N比 (16.5) と比較して高くなっていた。期間2のBPは、主に多糖類から構成されるBPであったことが示唆されている。多糖類がMBRの膜ファウリングに強く関与することは多数報告例があり、本研究においてもファウリングの発生に影響を及ぼした可能性が示唆された。

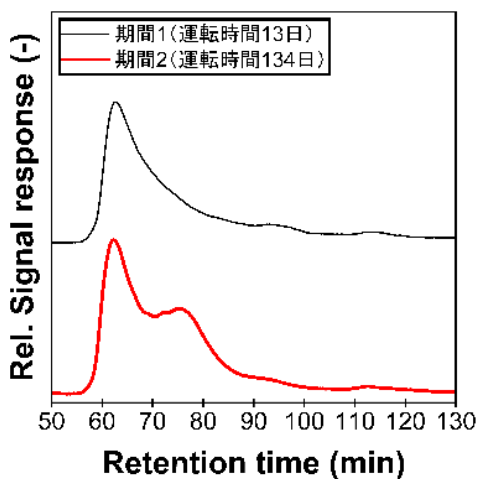


図2 精製BPのLC-OCDクロマトグラム

(3) バイオポリマーによる膜ファウリングを回避するための膜材質

図3に精製BPのQCM分析結果を示す。期間2の精製BPによる振動数変化 ( $\Delta f$ ) が明らかに大きく、期間2の精製BPのPVDFセンサーへの吸着量が期間1の精製BPを上回っていたことがわかる。このことは、期間1の精製BPと比べて期間2の精製BPとPVDFの親和性が高いことを示している。期間2の精製BPのPVDF膜への親和性の高さが、期間2でパイロットスケールMBRにおいて顕著な膜ファウリングを発生させた要因であると考えられる。

本研究ではPVDFセンサー以外にも、フルスケールMBRの膜材質で使用実績があるポリエチ

レン、セラミック、ポリスルフォンなどを被覆したセンサーを用いて精製 BP との親和性を評価した。これらの様々なセンサーの中で、セラミックセンサーには精製 BP がほとんど吸着しないことを確認した。セラミックは、BP によるファウリングが起りづらい有用な膜材質である可能性が示唆された。

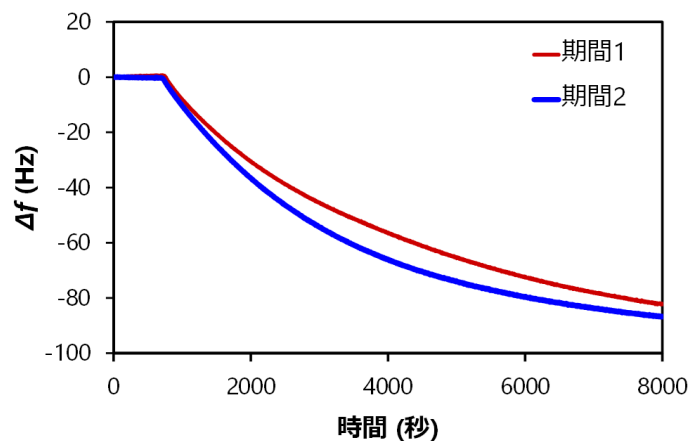


図3 精製 BP の QCM 分析結果 (PVDF との親和性評価)

5. 主な発表論文等

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

|                                                                                                                                                                      |                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Kakuda Takayuki, Naito Rin, Suzuki Ayana, Hafuka Akira, Kimura Katsuki                                                                                     | 4. 巻<br>328                   |
| 2. 論文標題<br>Quantitative and qualitative variations of biopolymers in a pilot-scale membrane bioreactor treating municipal wastewater throughout 3 years of operation | 5. 発行年<br>2023年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Environmental Management                                                                                                                        | 6. 最初と最後の頁<br>116863 ~ 116863 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.jenvman.2022.116863                                                                                                            | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                               | 国際共著<br>-                     |

|                                                                                         |                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 1. 著者名<br>NAKAMURA Takumi, KAKUDA Takayuki, HAFUKA Akira, ONO Masatsugu, KIMURA Katsuki | 4. 巻<br>78                      |
| 2. 論文標題<br>EFFECT OF MEMBRANE PORE SIZE AND MATERIALS ON MEMBRANE FOULING IN MBRS       | 5. 発行年<br>2022年                 |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Japan Society of Civil Engineers, Ser. G (Environmental Research)  | 6. 最初と最後の頁<br>III_135 ~ III_142 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2208/jscej.78.7_iii_135                                  | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                  | 国際共著<br>-                       |

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

|                                                          |
|----------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>角田 貴之, 内藤 りん, 鈴木 綾菜, 羽深 昭, 木村 克輝              |
| 2. 発表標題<br>都市下水処理パイロットスケール MBR の長期運転における槽内バイオポリマーの量・質的变化 |
| 3. 学会等名<br>第26回日本水環境学会シンポジウム (招待講演)                      |
| 4. 発表年<br>2023年                                          |

|                                                                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Takayuki Kakuda, Rin Naito, Akira Hafuka, Hiroshi Yamamura, Katsuki Kimura                                                                 |
| 2. 発表標題<br>Investigation of membrane fouling in a pilot-scale MBR treating municipal wastewater with focus on characteristics of isolated biopolymers |
| 3. 学会等名<br>10th IWA Specialist Conference on Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment (国際学会)                                            |
| 4. 発表年<br>2023年                                                                                                                                       |

|                                                 |
|-------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>角田 貴之, 内藤 りん, 羽深 昭, 山村 寛, 木村 克輝      |
| 2. 発表標題<br>MBRにおけるバイオポリマーの変化に着目した膜ファウリング発生機構の考察 |
| 3. 学会等名<br>第57回日本水環境学会年会                        |
| 4. 発表年<br>2023年                                 |

|                                                           |
|-----------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>角田 貴之, 内藤 りん, 羽深 昭, 山村 寛, 木村 克輝                |
| 2. 発表標題<br>MBRにおけバイオポリマーの変化と設定フラックスの影響に着目した膜ファウリング発生機構の考察 |
| 3. 学会等名<br>第59回環境工学研究フォーラム                                |
| 4. 発表年<br>2022年                                           |

|                                            |
|--------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>中村 拓海, 角田 貴之, 羽深 昭, 小野将嗣, 木村 克輝 |
| 2. 発表標題<br>膜の細孔径と材質がMBR膜ファウリング発生に及ぼす影響     |
| 3. 学会等名<br>第59回環境工学研究フォーラム                 |
| 4. 発表年<br>2022年                            |

|                                                   |
|---------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>角田 貴之, 鈴木 綾菜, 内藤 りん, 羽深 昭, 山村 寛, 木村 克輝 |
| 2. 発表標題<br>都市下水処理MBRから回収したバイオポリマーの膜ファウリング発生ポテンシャル |
| 3. 学会等名<br>膜シンポジウム2022                            |
| 4. 発表年<br>2022年                                   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|