

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K04748

研究課題名（和文）水処理汚泥の発生抑制に向けた超微細気泡に内包させたオゾンの活用と作用機序の解明

研究課題名（英文）Application and elucidation of mechanisms of ozone ultra-fine bubbles for waste sludge reduction

研究代表者

橋本 くるみ（Hashimoto, Kurumi）

福岡大学・工学部・助教

研究者番号：40821012

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：気泡サイズの違いによる汚泥へのUFBの浸透の影響を検討し、直径10-20 nmのUFBは汚泥内部に浸透しうるが、マイクロバブルは汚泥内部に浸透できないことがわかった。また、UFB発生装置による攪拌は、汚泥表面を崩壊させてオゾンUFBとの反応性を高めるが、フロック中心部の固く締まった部分には攪拌によるオゾンUFBの浸透は生じ無いことが明らかになった。また、汚泥やUFBの表面電荷による浸透への影響は確認されなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

UFBの応用を発展させていくためには、基礎的なオゾンUFBの作用機序の解明が非常に重要である。UFBは洗浄や生理活性効果などが多数報告されているが、目に見えないため、作用機構の詳細は不明確である。オゾンUFBの汚泥への作用機構を明らかにすることは、余剰汚泥の処理だけではなく、UFBを利用する他分野にも大きな影響を与えると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The effect of bubble sizes on the penetration of UFBs into sludge was examined, and it was found that UFBs of 10-20 nm in diameter can penetrate into the sludge. In contrast, microbubbles cannot penetrate into the sludge. It was also found that agitation by the UFB generator disintegrates the sludge surface and increases its reactivity with ozone UFBs. However, that agitation does not cause penetration of ozone UFBs into the hard and compacted central part of the floc. The effect of the surface charge of the sludge and UFB was not observed.

研究分野：環境工学

キーワード：ウルトラファインバブル 微細気泡 余剰汚泥 減容化 オゾン

1. 研究開始当初の背景

生活排水を処理する下水処理場では、活性汚泥と呼ばれる微生物群集を用いて下水中の有機汚濁を分解させ、水を浄化している。活性汚泥は有機物分解により増殖するが、汚水処理に必要な汚泥量は決まっており、過剰分は“余剰汚泥”として廃棄される。余剰汚泥量は日本の全産業廃棄物の約2割をも占めるため、廃棄物量の削減が求められる。余剰汚泥の9割以上は水分であり、脱水や焼却には大きなエネルギーやコストを要する。余剰汚泥を減容しつつ、エネルギー回収が可能なメタン発酵も注目されているが、採算性から下水処理場の9割以上を占める中小規模施設にはほぼ導入されていない。発酵残渣である消化汚泥も結局、産業廃棄物となる。エネルギーやコストをかけた後処理でなく、余剰汚泥を発生させないことが重要である。余剰汚泥の発生抑制技術として、安井らにより、オゾンを用いた方法が報告されている。汚泥をオゾン殺菌し、生分解可能な形に改質した後、微生物分解する方法である。改質した汚泥も活性汚泥のエサとして微生物体を増殖させるが、半分は呼吸により無機化されるため、オゾン処理と生分解のプロセスを循環するうちに余剰汚泥は減量される。この方法では、オゾンの設備や運転のコストが問題であり、オゾン供給や汚泥処理効率の向上が重要である。従来のオゾン処理では、散気管を用いてミリサイズの気泡としてオゾンを供給していたが、ミリ気泡は速やかに浮上し、系外に排出される割合が高い。また、活性汚泥は、微生物同士が高分子物質により数十 μm ～数 mm の集合体(フロック)を形成したものである。フロックは気泡と同等サイズであるため、接触しても表面と反応するのみである。また、オゾンは、殺菌時に発生する溶存有機物によって速やかに消費され、ほとんどがフロック内部の微生物の死滅には用いられない。よって、従来のミリ気泡としてのオゾン供給ではオゾンの供給効率も、フロック内部との反応効率も低い。申請者は微細気泡に着目した。微細気泡は比表面積が大きく、また、浮力を受けにくく、液中での滞留時間が長い。特に直径1 μm 未満であるウルトラファインバブル(UFB)を用いると、従来の3分の1程度のオゾン供給量で余剰汚泥が削減できる。UFBの応用を進展させていくためには、基礎的なオゾンUFBの作用機序の解明が非常に重要である。UFBは洗浄や生理活性効果などが多数報告されているが、目に見えないため、作用機構の詳細は不明確である。オゾンUFBの汚泥への作用機構を明らかにすることは、余剰汚泥の処理だけではなく、UFBを利用する他分野にも大きな影響を与えると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、余剰汚泥のオゾンUFB処理における作用機序の解明である。UFBの作用機構の仮説としては、UFBのフロックへの浸透効果、UFB化によるスカベンジャーのオゾン消費の抑制効果、汚泥フロックの微細化による比表面積の増加、UFB発生時の物理的な破砕による死滅効果、微細気泡が崩壊する際に放出するというフリーラジカルの影響などが考えられるが、このうち、これまで検討していないUFBのフロックへの浸透性や、スカベンジャー存在下でのUFB化によるオゾンの保持性について本研究で検討する。

3. 研究の方法

本研究では、下水処理施設の余剰汚泥(活性汚泥)を研究対象とした。

(1)UFBの汚泥への浸透性評価手法の開発

UFB発生装置によって生成される100～200 nm 以下のUFBは可視光線の回折限界波長(約360 nm)を下回り、目視で確認できないことが作用機序の解明を困難にしている。そこで、Caiら¹⁾が生体内でのUFBの挙動を腫瘍の造影剤としてUFBの生体内での挙動を観察するために開発した蛍光標識ナノリポソームを用いる方法を汚泥内でのUFBの挙動の観察用に手法の修正を行った。Caiらの方法では、生体内でUFBを造影剤として用いるための研究であったため、UFBを模したナノリポソームの作製に、非常に強力な温室効果ガスであり高価な C_3F_8 ガスを使用していた。本研究では、汚泥内でのUFBの挙動を確認するのみであるため、蛍光標識されたリン脂質と空気から超音波処理を用いてリポソームを作製する方法を開発した。この方法で作成されたリポソームはサイズにばらつきがあるため気泡サイズの影響の検討のみに用いた。汚泥と混合後、共焦点レーザー顕微鏡で観察し、浸透の様子を確認した。

汚泥へのUFBの浸透に対するその他の因子の影響の検討にあたっては粒子のサイズにばらつきがあると評価が困難になるため、既製品で粒子サイズが均一な蛍光ポリスチレン粒子をUFBを模した粒子として用いた。

(2)オゾンUFBの汚泥フロックへの浸透に影響を及ぼす作用因子の解明

気泡サイズの違いによるフロック内へのUFBの浸透への影響についてマイクロ/ナノリポソームの汚泥への浸透性を元に評価した。また、汚泥をオゾンUFB処理する際、直接UFB発生装置内に汚泥を通すため、装置の運転時に汚泥が激しく攪拌される。この攪拌がUFBを汚泥内に送り込むドライビングフォースになっていることも考えられたため、汚泥と蛍光ナノ粒子をUFB発生装置に通した後の粒子の様子についても検討した。さらに、水中の粒子はゼータ電位

と呼ばれる電荷を帯びており、粒子同士のゼータ電位の±の強弱によって静電的な吸着や反発等の影響を受けると考えられる。ゼータ電位の影響については、ゼータ電位計測装置を用いてUFB や汚泥フロックを対象に測定を行った。また、UFB を模した粒子のゼータ電位を pH 調整や layer-by-layer assembly 法²⁾を用いて変化させて汚泥と混合した時の浸透性について評価した。

スカベンジャー存在下での UFB によるオゾンの保持性については、汚泥フロックをスカベンジャーになる有機物や無機物濃度をさまざまに変えた液の中に入れ、オゾン UFB 水と混合前後のフロック内の酸素濃度をマイクロ酸素センサーを用いて測定することによって評価することとした。

4. 研究成果

(1)UFB の汚泥への浸透性評価手法の開発

UFB とマイクロバブルを模したナノリポソーム、マイクロリポソームを作製した(図1)。マイクロリポソームは平均直径 $5.4 \pm 3.1 \mu\text{m}$ のサイズを有していた。マイクロバブル発生装置でナノリポソームは顕微鏡では明確に観察できなかったが、粒径分布測定装置によると平均粒径 $204 \pm 343 \text{ nm}$ 、最頻径は $10\sim 20 \text{ nm}$ であった。UFB の気泡分布の最頻径は $100\sim 200 \text{ nm}$ と言われており、ナノリポソームは代表的な UFB のサイズよりも $1/10$ 程度小さかった。

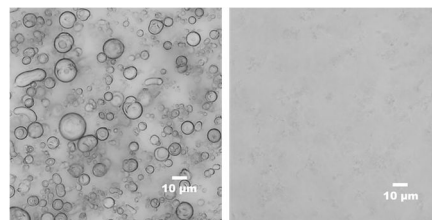


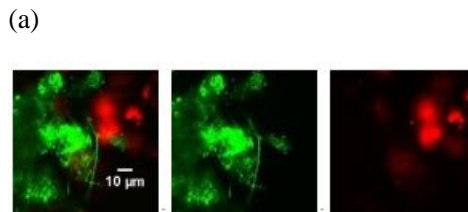
図1 顕鏡画像

(左)マイクロリポソーム、(右)ナノリポソーム

(2)オゾン UFB の汚泥フロックへの浸透に影響を及ぼす作用因子の解明

i)気泡サイズの影響

気泡サイズによる汚泥内部への浸透の影響を調査するために、(1)で作製したリポソームと汚泥を混合した際の様子を共焦点レーザー顕微鏡で観察した(図2)。マイクロリポソームは汚泥の外側に存在しており、内部への浸透は確認されなかった(図2(a))。ナノリポソームでは、汚泥フロック表層への浸透が確認された(図2(b))。これらのことから、マイクロサイズの気泡はそのままではフロック内部に浸透できないことが確認されたが、UFB については、 $10\sim 20 \text{ nm}$ の UFB がフロック表面に浸透しうることが明らかとなった。UFB で代表的な $100\sim 200 \text{ nm}$ のサイズの気泡の浸透性についてはさらなる検討が必要であることが分かった。



(a)

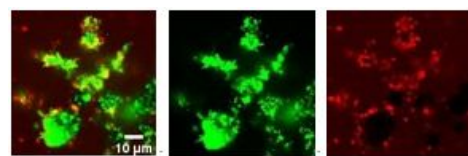


図2 活性汚泥フロック(緑)とリポソーム

(赤)混合後の様子³⁾、(a)マイクロリポソーム、(b)ナノリポソーム、(左)重ね合わせ、(中央)活性汚泥、(右)リポソーム

ii)攪拌による影響

UFB 装置の攪拌による浸透への影響について検討した結果、UFB 装置による攪拌によって汚泥の表層の結合が緩い部分は崩壊し、蛍光ナノ粒子が内外に付着しているのが確認された。一方で、フロック中心部の UFB 装置の攪拌を受けても崩壊しない固く締まった部分は、粒子の浸透も確認されなかった。汚泥齢や運転条件により汚泥の締まり具合は異なり、オゾン UFB の浸透に影響を与えることが明らかとなった。

iii)ゼータ電位の影響

UFB および UFB を模した蛍光ポリスチレン粒子は中性付近でいずれも負のゼータ電位を示すが、汚泥のフロックは中性付近で正電荷を有しており、静電的な吸着効果が影響を与えているものと考えられた。静電的な吸着によりフロック表面付近のみに吸着されてしまい、フロック深部まで浸透が生じないのでは無いかと考え、汚泥フロック、蛍光粒子の電荷を調整して試験を行ったが、粒子の浸透性に変化は確認できず、ii)と同様、汚泥中心部の固く締まった部分への粒子の浸透は確認できなかった。

iv)スカベンジャー存在下での UFB へのオゾンの保持性

リアクターにオゾン水や試料溶液を添加した際の汚泥の巻き上がりによって解析が困難になる問題が生じ、既往研究を参考にニードルやストッキングを用いたフロックの固定を検討したが、検討中に汚泥が崩壊してしまう課題があった。リアクターのサイズが大きく、添加する液量が多いことなどにより、フロック周囲に強い流れが生じてしまうことが課題の一つと考えられ、リアクターのサイズを絞ったが、課題の解決には至らなかった。オゾンによるフロックの酸

化がフロックを脆くすることも原因の一つとも考えられ、本検討を行うには異なる手法を用いて検討する必要があるのではないかと考えられた。

当初計画では、こうした複数の要因の影響を基にオゾン UFB 処理時の最適条件を導出するためのモデル作製予定であったが、異動に伴う研究の遅れやスカベンジャー存在下でのオゾン UFB の浸透性についての測定上の課題があり、モデルの完成までには至らなかった。しかし、今後につながる課題の洗い出しができた。また、気泡サイズや UFB 発生装置による攪拌、ゼータ電位が UFB の汚泥への浸透におよぼす影響について評価し、研究の目的である作用機序の一端の解明につながった。

参考文献

- 1) Cai, W. Bin *et al.* (2015). *Sci. Rep.*, 5, 13725.
- 2) Santos *et al.* (2015) *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 7(22), 11972-11983.
- 3) 橋本ら(2022) 第 56 回日本水環境学会年会講演要旨集

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 橋本くるみ, 西嶋渉, 中井智司, 友村圭祐
2. 発表標題 蛍光ナノ粒子を用いた活性汚泥へのウルトラファインバブルの浸透性の評価
3. 学会等名 第56回日本水環境学会年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	西嶋 渉 (Nishijima Wataru) (20243602)	広島大学・環境安全センター・教授 (15401)	

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
---------	---------