

博士論文

下水処理水の再利用を目的とした統合的膜処理システムにおける
バイオポリマーの挙動と逆浸透膜のファウリングに関する研究
(Behavior of Biopolymers and Fouling of Reverse Osmosis Membrane in the Integrated
Membrane System for Reclamation of Municipal Wastewater Effluent)

2021年9月

原田 美冬

山口大学大学院創成科学研究科

目次

第1章 序論

1.1 下水処理水を再利用する必要性/有効性と逆浸透膜を用いた高度処理	1
1.2 下水処理水の高度処理を行った際の逆浸透膜のファウリング	2
1.3 本研究の目的と構成	4
参考文献	6

第2章 下水の再利用を目的とした統合的膜処理システムにおける逆浸透膜のアルギン酸によるファウリングとカルシウムイオンの役割

1 はじめに	12
2 実験方法	14
2.1 使用したRO膜とアルギン酸ナトリウム	14
2.2 原液の作製と分析	15
2.3 ファウリング実験	16
2.4 ファウリングしたRO膜の分析	19
3 結果および考察	20
3.1 ファウリング実験	20
3.2 ファウリングしたRO膜の分析	24
3.3 メンブレンフィルターにより分画した原液に含まれるアルギン酸の Ca ²⁺ 濃度	28
4 考察	31
5 まとめ	36
参考文献	36

第3章 下水処理水に含まれるバイオポリマーの構成成分の評価と統合的膜処理システムにおける挙動

1 はじめに	42
2 実験方法	43
2.1 使用した下水処理水	44
2.2 下水処理水に含まれるバイオポリマーの濃度、大きさ、および構成成 分の評価	46
2.3 下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類の構成ブロック	47
3 結果および考察	49
3.1 3次元蛍光スペクトルを用いた下水処理水の特徴および大きさの評価	49
3.2 DOC濃度とバイオポリマーの濃度およびバイオポリマーの N/C 比に	

MF 膜の孔径が与える影響	52
3.3 Ca ²⁺ 濃度が下水処理水中のアルギン酸の集合体の大きさに与える影響	55
3.4 下水処理水と活性汚泥に含まれるアルギン酸様多糖類の構成ブロックの割合	58
4 まとめと今後の課題	60
参考文献	61
第4章 下水処理水に含まれる溶存有機物による逆浸透膜のファウリングを抑制するための電解凝集/浮上-精密ろ過膜前処理プロセスの構築	
1 はじめに	67
2 電解凝集/浮上分離の概要	68
3 実験方法	70
3.1 使用した下水処理水	70
3.2 電解凝集/浮上処理	72
3.3 前処理を行った下水処理水による RO 膜のファウリング実験	75
3.4 測定方法	78
4 結果および考察	79
4.1 下水処理水の電解凝集/浮上処理	80
4.1.1 pH,濁度,電気凝集,イオン濃度	80
4.1.2 大腸菌群	82
4.1.3 NPOC, LC-OCD, UV ₂₅₄	83
4.2 RO 膜のファウリング	88
5 まとめ	95
参考文献	95
第5章 結言	101
謝辞	105

1 章 序論

1.1 下水処理水を再利用する必要性/有効性と逆浸透膜を用いた高度処理

地球は水の惑星といわれ、表面の 70%は水に覆われており、14 億 km³ もの水が存在する。しかし、人類が直接利用できる淡水はその 1%に満たず¹⁾、さらに 20 世紀後半以降の急激な人口増加や地球温暖化による降水日数の減少によって、世界的な水不足および汚染による水質の低下が進行している²⁾。2000 年時点の世界の水需要は約 4,000 km³/年であったのに対して、2025 年には約 5,200 km³/年となることが予測されている³⁾。この需要の増加に対し、従来の河川水などの表面水の浄化に頼ることは困難になってきており、逆浸透膜 (RO 膜) を用いた海水淡水化による飲料水製造が積極的に推進されてきた⁴⁾。RO 膜とは、オングストロームオーダーの孔径を有する膜⁵⁾であり、RO 膜を挟んで浸透圧以上の圧力をかけることにより飲用利用する際には除去が必要となる塩分や細菌・ウイルスに対して高い除去率を示すのはもちろんのこと、医薬品⁶⁻⁸⁾、硝酸イオン⁹⁻¹¹⁾、そして消毒副生成物の原因物質であるフミン物質^{12,13)}などの溶存物質も除去可能^{6),14-18)}である。この RO 膜を用いた海水淡水化は、無尽蔵に存在する海水を利用するために水資源の調達に困らないという長所がある。一方で、海沿いにしか設置できないことや、飲用水を造るためには海水の浸透圧である約 3Mpa 以上の圧力をかける必要があり、エネルギーコストは高いといった問題もある。

RO 膜を利用して飲料水を製造するその他の方法としては下水処理水の再利用が挙げられるが、下水処理水の直接/間接飲用再利用はシンガポール¹⁹⁾やアメリカ合衆国のテキサス州^{20,21)}などで既に行われている。RO 膜を用いて下水処理水を高度処理する際には対象水の水質に合わせて 2 種類以上の膜を組み合わせる統合的膜処理システム (IMS) が用いられるが、多くの場合は孔径

が 0.1-0.2 μm の精密ろ過膜 (MF 膜) あるいは 0.02-0.04 μm の限外ろ過膜 (UF 膜) が前処理として導入されている²²⁾。また、我が国における下水処理水の再利用目的は工業用水や景観灌漑用水などが主であるが²³⁾、2015 年に国際連合が定めた持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals, SDGs) においても、SDG6「水・衛生」にて水資源の確保の観点から下水処理水の再利用を推奨している^{24,25)}こともあり、近年ではより高い水質を得るために MF 膜で濁質成分を除去した後に RO 膜で処理する IMS が導入された例も報告されている²⁶⁾。海水淡水化に比した下水処理水再利用の長所としては、下水処理水の浸透圧は海水よりも低いため、飲用水を造る際の印可圧力が低いことが挙げられる。実際、精密ろ過膜 (MF 膜) あるいは限外ろ過膜 (UF 膜) を前処理とした MF/UF-RO 膜を用いた下水処理水の再利用に要するエネルギーは 0.8-2.3 kWh/m³ と算出²²⁾されており、これは海水淡水化の 25-70%に相当する²²⁾。このように世界各地で深刻化する水不足に対応する手段として、海水へのアクセスがない内陸部の都市でも安定的に確保できる下水処理水を貴重な水資源として再利用する必要性が認知されつつあり、IMS はその処理方法として今後ますます普及することが予想される。

1.2 下水処理水の高度処理を行った際の逆浸透膜のファウリング

1.1 節で述べたように IMS を用いた下水処理水の処理はこれからますます普及することが予想されるが、その際の大きな懸念事項の一つが RO 膜のファウリングである。ファウリングは原水に含まれる濁質成分や溶存物質が膜の表面に堆積して透水性および汚染物質の除去率の低下を引き起こす現象である。MF 膜を前処理とした IMS で下水処理水の処理を行った場合、MF 膜により粒子状の濁

質成分は除去可能であるが溶存物質は除去できないため、RO膜のファウリングを引き起こす主なファウラントは CaSO_4 や $\text{CaHPO}_4/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ などの無機物質^{27,28)}、フミン酸などの有機物質²⁹⁾、多糖類やタンパク質を含むバイオポリマー^{30,31)}、そして微生物・コロイド³²⁾である。そして、これらの中でもバイオポリマーは薬品洗浄では除去が困難^{33,34)}なためにRO膜のファウリングの主な原因物質となっている。さらに、酸性多糖類のモデルファウラントであるアルギン酸は、タンパク質のモデルファウラントであるウシ血清アルブミン (BSA) よりも急激なファウリングを引き起こすことが知られている^{35,36)}。アルギン酸を用いて酸性多糖類によるRO膜のファウリングメカニズムの解明を試みた研究^{31,35,37-39)}は数多く存在し、 Ca^{2+} 濃度が比較的低い場合は膜に堆積するゲル状のアルギン酸カルシウムの量および比抵抗が増加するために Ca^{2+} 濃度の増加に伴いファウリングが促進することが報告されている^{35,37-39)}。その一方で、 Ca^{2+} 濃度が比較的高い場合は、バルクの水中で一部のアルギン酸がアルギン酸カルシウムの集合体を形成するため、RO膜のファウリングのメカニズムは低濃度領域に比べてより複雑である³⁸⁻⁴⁰⁾。既存研究^{38,39)}では、集合体の形成がファウリング層に取り込まれるアルギン酸の量³⁸⁾あるいはファウリング層の比抵抗³⁹⁾に影響を与えることなどが指摘されているが、RO膜のファウリングのメカニズムは完全には解明されていない。さらに、精製されたアルギン酸ナトリウムやBSAを溶かした処理原水が実際の下水处理水の水質を模擬していないことは言うまでもないにも関わらず、実際の下水处理水に含まれる多糖類やタンパク質のIMSにおける挙動についての知見は不十分である。その結果、例えば下水处理水の飲用再利用の場合では、透過流束を $22 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ と高く設定した場合にファウリングが急激に進行した事例⁴¹⁾も踏まえて、 $17\text{-}20 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ 程度⁴²⁾の透過流束に設定するのが一般的である。つまり、比較的低い透過流束で運転することでファウ

リングの進行を抑制し、薬品洗浄の頻度を2カ月～6ヶ月に一回程度²²⁾に抑え、薬品洗浄によるRO膜の劣化や運転を停止する期間、そして環境負荷を最小限に抑えている。もし実際の下水处理水に含まれるバイオポリマーのIMSにおける挙動に関する理解が深まり、例えば前処理に用いるMF膜の最適化を通してバイオポリマーによるRO膜のファウリングを更に抑制することができれば、洗浄頻度を減らすことでRO膜の劣化や環境負荷を更に低減することができると同時に、より高い透過流束で操業を行うことでRO膜エレメントの数を減らすことができるなど様々なメリットが得られる。

1.3 本研究の目的と構成

これらの背景を踏まえて、本研究では、下水处理水の再利用を目的としたIMSにおけるバイオポリマーの挙動の観点からRO膜のファウリングメカニズムに関する理解を深めると共に、バイオポリマーを効率的に除去する前処理システムを構築することを最終目的とした。そしてこの最終目的を達成するために第2章から第4章にて記述する3つの実験を行った。

第2章では、バイオポリマーのモデルファウラントとしてアルギン酸を用いて、アルギン酸によるRO膜のファウリングおよびIMSにおけるアルギン酸の挙動に Ca^{2+} が与える影響について理解を深めることを目的とした。具体的には、アルギン酸を構成する2種類のウロン酸の量比と構成ブロックに着目した。アルギン酸の Ca^{2+} との錯形成能はその構成ブロックにより異なるにもかかわらず、アルギン酸の構成ブロックに着目してRO膜のファウリングメカニズムを考察した研究は筆者が知る限り報告されていない。そして、RO膜のファウリングを引き起こしているアルギン酸の形態を明らかにするためにMF膜による前処理

を行わずに Ca^{2+} 濃度が異なる条件下で RO 膜のファウリング実験を行い、ファウリングした RO 膜表面の Ca^{2+} 濃度、堆積したアルギン酸の構成ブロックの割合、および、 Ca^{2+} 濃度がアルギン酸の集合体（多量体）の大きさに与える影響を測定した。そして、これらの知見と MF 膜による前処理を行った場合の RO 膜のファウリング実験の結果を踏まえて、IMS におけるアルギン酸の挙動および RO 膜のファウリングにおける Ca^{2+} の役割に関する考察を行った。

第 3 章では、第 2 章の結果を踏まえて、下水処理場から採水した実際の下水処理水に含まれるバイオポリマーの構成成分、そして IMS におけるそれぞれの成分の挙動の評価を行うことを目的とした。具体的には、処理方式および Ca^{2+} が異なる 4 か所の下水処理場から採水した下水処理水を対象として、液体クロマトグラフィー-有機炭素-有機窒素測定（Liquid Chromatography - Organic Carbon - Organic Nitrogen Detection, LC-OCD-OND）により下水処理水を分析することで下水処理水の中に含まれているバイオポリマーの主成分を明らかにした。さらに、 $0.1\ \mu\text{m}$ の MF 膜を用いたろ過実験を行うことで IMS におけるバイオポリマーの挙動を評価し、これらの実験から得られた知見をもとに、IMS における RO 膜のファウリングメカニズムについて考察を行った。

第 4 章ではアルミニウムを陽極とした電解凝集/浮上処理と MF 膜から構成される前処理プロセスを構築して、下水処理水に含まれる溶存有機物による RO 膜のファウリングの抑制を試みた。具体的には、効果的な RO 膜のファウリングを抑制するためには、バイオポリマーとバイオポリマーを架橋することで RO 膜のファウリングを促進する Ca^{2+} の同時除去が必要であると考えられる。しかし、凝集剤の添加⁴³⁾や活性炭⁴⁴⁾による溶存有機物の除去に関する報告はあるものの、 Ca^{2+} との同時除去を可能とする前処理プロセスは報告されていない。そこで、消費電力量と電流密度がバイオポリマーを含む溶存有機物および Ca^{2+} の濃度を含

む種々の性質に与える影響を評価したうえで、RO膜のファウリングの抑制効果を実証した。そして第5章では、本研究で得られた知見をまとめ、今後の研究課題について述べた。

参考文献

- 1) 那須光彦, 那須淑子, “地球の化学と環境”, 三共出版, p. 93, 東京 (1994)
- 2) Shiklomanov, I. A., *Assessment of Water Resources and Water Availability in the World*, WMO, 1996
- 3) 環境省 平成22年度 環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書 第4章 水の星地球－美しい水を将来へ－
<https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/zu/h22/html/hj10010401.html>
(令和3年5月4日閲覧)
- 4) 谷口雅英, 2009, RO膜を使った海水淡水化技術の現状と今後の展望. 日本海水学会誌 63(4), 214-220.
- 5) Baker, R. W. *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: West Sussex, England, 2004.
- 6) Thurman, E.M., 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Kluwer Academic, Boston, MA, USA.
- 7) Michael, I., Rizzo, L., McArdeell, C.S., Merlin, C., Maniaia, C.M., Schwartz, T., Dagot, C., Fatta-Kassinos, D., 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research* 47(3), 957-995.
- 8) Kostich, M.S., Batt, A.L., Lazorchak, J.M., 2014. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and

implications for risk estimation. *Environmental Pollution* 184, 354-359.

9) Zayed, G., Winter, J., 1998. Removal of organic pollutants and of nitrate from wastewater from dairy industry by denitrification. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 49, 469-474

10) Peyton, B.M., Mormile, M.R., Petersen, J.N., 2001. Nitrate reduction with *Halomonas campisalis*: kinetics of denitrification at pH9 and 12.5% NaCl. *Water Research* 35, 4237-4242.

11) Shah, A., Shah, M., 2020. Characterization and bioremediation of wastewater: A review exploring bioremediation as a sustainable technique for pharmaceutical wastewater. *Groundwater for Sustainable Development* 11, 100383.

12) Ma, H., Allen, H.E., Yin, Y., 2001. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research* 35(4), 985-996.

13) 原田美冬, 高尾祐平, 山口緋加里, 鈴木祐麻, 新苗正和, 2019. 下水処理水に含まれる溶存有機物による逆浸透膜のファウリングを抑制するための電解凝集/浮上-精密ろ過膜前処理プロセスの構築. *水環境学会誌* 42(5), 185-194.

14) Al-Rifai, J.H., Khabbaz, H., Schäfer, A.I., 2011. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. *Separation and Purification Technology* 77, 60-67.

15) Bohdziewicz, J., Bodzek, M., Wąsik, E., 1999. The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater. *Desalination* 121(2), 139-147.

16) Tepus, B., Simonic, M., Petrinic, I., 2009. Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using adsorbents and NF and RO membranes. *Journal of*

Hazardous Materials 170(2-3), 1210-1217.

17) Ødegaard, H., Koottatep, S., 1982. Removal of humic substances from natural waters by reverse osmosis. *Water Research* 16, 613-620.

18) Serkiz, S.M., Perdue, E.M., 1990. Isolation of dissolved organic matter from the suwannee river using reverse osmosis. *Water Research* 24(7), 911-916.

19) Tang, C.Y., Yang, Z., Guo, H., Nghiem, L.D., Cornelissen, E., 2018. Potable water reuse through advanced membrane technology. *Environmental Science & Technology* 52(18), 10215-10223.

20) Drewes, J.E., Horstmeyer, N., 2015. Recent Developments in Potable Water Reuse. In: Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D. D., Kümmerer, K. (Eds.) . *Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse, The Handbook of Environmental Chemistry, Series Volume 45*, Springer, Cham, Switzerland, pp.269-290.

21) Burgess, J., Meeker, M., Minton, J., O'Donohue, M., 2015. International research agency perspectives on potable water reuse. *Environmental Science Water Research & Technology* 1, 563.

22) B. Angelo, C. Catherine: *Integrated Membrane Systems and Processes*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, U.S.A., 2016

23) 社団法人日本下水道協会, 2010. 平成 22 年下水道白書 日本の下水道, 社団法人日本下水道協会, 東京, pp. 58-61.

24) United Nations: *The sustainable development goals report*, 2018, p7.

25) 環境工学委員会 : 下水再利用の再利用における環境工学の役割, 土木学会平成 29 年度全国大会 研究討論会, 2017, 1-14.

26) 一般社団法人 膜分離技術振興協会 膜に関する再利用事例集

URL : <http://www.amst.gr.jp/reusecase/reusecasecollection.html>

(令和3年5月4日閲覧)

- 27) Raffin, M., Germain-Cripps, E., Judd, S., 2012. Assessment of fouling of an RO process dedicated to indirect potable reuse. *Desalination and Water Treatment* 40, 302-308.
- 28) Khan, M.T., Busch, M., Molina, V.G., Emwas, A.-H., Aubry, C., Croue, J.-P., 2014. How different is the composition of the fouling layer of wastewater reuse and seawater desalination RO membranes? *Water Research* 59, 271-282.
- 29) Tang, C.Y., Kwon, Y.-N., Leckie, J.O., 2007. Characterization of humic acid fouled reverse osmosis and nanofiltration membranes by transmission electron microscopy and streaming potential measurements. *Environmental science technology* 41(3), 942-949.
- 30) Herzberg, M., Elimelech, M., 2007. Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure. *Journal of Membrane Science* 295(1-2), 11-20.
- 31) Li, Q., Xu, Z., Pinnau, I., 2007. Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: Role of membrane surface properties and initial permeate flux. *Journal of Membrane Science*. 290(1-2), 173-181.
- 32) Vrijenhoek, E. M., Hong, S., Elimelech, M., 2001. Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 188(1), 115-128.
- 33) Zhang, J., Northcott, K., Duke, M., Scales, P., Gray, S.R., 2016. Influence of pre-treatment combinations on RO membrane fouling. *Desalination* 393, 120-126.
- 34) Durham, B., Bourbigot, M.M., Pankratz, T., 2001. Membranes as pretreatment to desalination in wastewater reuse: operating experience in the municipal and industrial sectors. *Desalination* 138(1-3), 83-90.
- 35) Lee, S., Ang, W.S., Elimelech, M., 2006. Fouling of reverse osmosis membranes by

hydrophilic organic matter: implications for water reuse. *Desalination* 187, 313-321.

36) Wang, Y.-N., Tang, C.Y., 2011. Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes-The role of hydrodynamic conditions, solution chemistry, and membrane properties. *Journal of Membrane Science* 376(1-2),275-282.

37) van den Brink, P., Zwijnenburg, A., Smith, G., Temmink, H., van Loosdrecht, M., 2009. Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in cross-flow membrane filtration. *Journal of Membrane Science* 345(1-2), 207-216.

38) Mo, Y., Xiao, K., Shen, Y., Huang, X., 2011. A new perspective on the effect of complexation between calcium and alginate on fouling during nanofiltration. *Separation and Purification Technology* 82(1), 121-127.

39) Listiarini, K., Chun, W., Sun, D.D., Leckie, J.O., 2009. Fouling mechanism and resistance analyses of systems containing sodium alginate, calcium, alum and their combination in dead-end fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 344, 244-251.

40) Listiarini, K., Tan, L., Sun, D.D., Leckie, J.O., 2011. Systematic study on calcium-alginate interaction in a hybrid coagulation-nanofiltration system. *Journal of Membrane Science* 370(1-2), 109-115.

41) Franks R., Papukchiev U., and Murkute P., (2004). MF/RO membrane system for treatment of municipal secondary effluent wastewater”, *Proceedings of the Annual Water Reuse Conference, Phoenix, AZ, USA.*

42) Bartels, O.P.C., Franks, R., Andes, K., *Operational Performance and Optimization of RO Wastewater Treatment Plants*

URL:<https://membranes.com/wp-content/uploads/Documents/Technical-Papers/Application/Mini/Operational-Performance-and-Optimization-of-RO-Wastewater-Treatment-Pl>

ants.pdf (令和3年5月4日閲覧)

43) Chon, K., Kim, S. J., Moon, J., Cho, J., 2012. Combined coagulation-disk filtration process as a pretreatment of ultrafiltration and reverse osmosis membrane for wastewater reclamation: An autopsy study of a pilot plant. *Water Research* 46(6), 1803-1816.

44) Gur-Reznik, S., Katz, I., Dosoretz, C.G., 2008. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents. *Water Research* 42(6-7), 1595-1605.

2章 下水の再利用を目的とした統合的膜処理システムにおける逆浸透膜のアルギン酸によるファウリングとカルシウムイオンの役割

1. はじめに

近年では異常気象と人口増加により世界各地で水不足が深刻化しており、安定的に得られる持続可能な水資源である下水処理水の再利用はこれから大幅に普及すると考えられる¹⁾。現在、我が国において下水処理水は主に農業用水、景観灌漑用水、工業用水、レクリエーション用水、地下水かん養などに再利用されているが²⁾、飲用再利用は行われていない。一方、シンガポールでは下水処理水を処理後、一旦貯水池に戻して再度浄水処理を行った後に飲用水として用いる間接飲用再利用が行われており³⁾、さらに南アフリカ共和国の西ケープ州やアメリカ合衆国のテキサス州では下水処理水を処理した後に貯水池に戻さずにそのまま飲用水として用いる直接飲用再利用も行われている^{4,5)}。これらの飲用再利用を含め、下水の高度処理には逆浸透膜（RO膜）が用いられていることが多い。RO膜はÅオーダーの小さい孔を有するため、下水処理水に含まれており高度処理を行う際に除去が必要となる医薬品⁶⁻⁸⁾、硝酸イオン⁹⁻¹¹⁾、そして消毒副生成物の原因物質であるフミン物質^{12,13)}なども除去可能^{6,14-18)}である。しかし、下水処理水をRO膜で直接処理すると下水処理水に含まれる濁質成分によりRO膜がファウリングする。そのため、精密濾過膜（MF膜）や限外濾過膜（UF膜）で前処理を行った後にRO膜で処理する統合的膜処理システムが一般的に用いられている³⁻⁵⁾が、 CaSO_4 や $\text{CaHPO}_4/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ などの無機物質^{19,20)}、フミン酸などの有機物質²¹⁾、多糖類やタンパク質を含むバイオポリマー^{22,23)}、そして微生物・コロイド²⁴⁾などによるファウリングが報告されている。そして、これらの中でもバイオポリマーは薬品洗浄では除去が困難^{25,26)}なためにRO膜のファウリングの主な原因物質となっている。さらに、酸性多糖類のモデルファウラントであるアル

ギン酸は、タンパク質のモデルファウラントであるウシ血清アルブミン (BSA) よりも急激なファウリングを引き起こすことが知られている^{27,28)}。アルギン酸を用いて酸性多糖類によるRO膜のファウリングメカニズムの解明を試みた研究^{23,27,29-31)}は数多く存在し、 Ca^{2+} 濃度が比較的低い場合は膜に堆積するゲル状のアルギン酸カルシウムの量および比抵抗が増加するために Ca^{2+} 濃度の増加に伴いファウリングが促進することが報告されている^{27,29-31)}。その一方で、 Ca^{2+} 濃度が比較的高い場合は、バルクの水中で一部のアルギン酸がアルギン酸カルシウムの集合体を形成するため、RO膜のファウリングのメカニズムは低濃度領域に比べてより複雑である³⁰⁻³²⁾。既存研究^{30,31)}では、集合体の形成がファウリング層に取り込まれるアルギン酸の量³⁰⁾あるいはファウリング層の比抵抗³¹⁾に影響を与えることなどが指摘されているが、RO膜のファウリングのメカニズムは完全には解明されていない。もしメカニズムを解明できれば、前処理として用いるMF/UF膜の適切な選定を通してRO膜のファウリングをより効果的に抑制・制御することができ、洗浄間隔の延長、洗浄コストの削減、そして統合的膜処理システム全体を通じた環境負荷低減などのメリットが得られる。

これらの背景を踏まえて、本研究ではアルギン酸を構成する2種類のウロン酸の量比と組み合わせの観点から、統合的膜処理システムにおけるアルギン酸の挙動およびRO膜のファウリングにおける Ca^{2+} の役割に関する理解を深めることを目的とした。アルギン酸は、 β -D-マンヌロン酸(M)と α -L-グルロン酸(G)がランダムに共重合した多糖類^{33,34)}であり、その構成はMとGの組み合わせよりMMブロック、GGブロック、MGブロックに分類される。そして、これらの3種類の組み合わせのうちGGブロックは安定なエッグボックス構造となるために Ca^{2+} とのキレート錯体形成能が高いことが知られている³⁵⁻³⁷⁾。このように、アルギン酸の Ca^{2+} との錯形成能はその構成ブロックにより異なるにもかかわらず、アルギン酸

の構成ブロックに着目してRO膜のファウリングメカニズムを考察した研究は筆者が知る限り報告されていない。そこで本研究では、まず、RO膜のファウリングを引き起こしているアルギン酸の形態を明らかにするためにMF膜による前処理を行わずにCa²⁺濃度が異なる条件下でRO膜のファウリング実験を行い、ファウリングしたRO膜表面のCa²⁺濃度、堆積したアルギン酸の構成ブロックの割合、および、Ca²⁺濃度がアルギン酸の集合体（多量体）の大きさに与える影響を測定した。そして、これらの知見とMF膜による前処理を行った場合のRO膜のファウリング実験の結果を踏まえて、統合的膜処理システムにおけるアルギン酸の挙動およびRO膜のファウリングにおけるCa²⁺の役割に関する考察を行った。

2. 実験方法

実験は室温（24±1℃）で行い、水溶液の調製には比抵抗18.2 MΩ・cm以上の超純水（Direct-Q UV,メルク（株））を用いた。特に明記しない限り、使用した試薬はナカライテスク（株）あるいは富士フィルム和光純薬（株）の特級試薬である。

2.1 使用したRO膜とアルギン酸ナトリウム

本研究で使用したRO膜は日東電工（株）が製造するLFC3-LD膜である。LFC3-LD膜はポリアミド複合逆浸透膜であるがその表面は親水性のポリビニルアルコールでコーティングされており、低ファウリングのRO膜として多くの文献^{13,23,38)}で使用されている。LFC3-LD-4040エレメントを解体することで得た平膜を超純水で洗浄して保存剤を除去したうえで、実験に使用するまで4℃で冷蔵保存した。

本実験では富士フィルム和光純薬（株）のアルギン酸ナトリウムを使用した。

このアルギン酸ナトリウムの分子量をプルランを標準物質としてゲルろ過クロマトグラフ (LC-2000Plus, 日本分光 (株)) で分析した結果、数平均分子量 (Mn) と重量平均分子量 (Mw) はそれぞれ 1.6×10^5 と 1.3×10^6 であり、分散度 (Mw/Mn) は7.8であった。また、Haugら³⁹⁾が用いた手順に基づいてGGブロック、MMブロック、MGブロックに分画した後に、それぞれの画分に含まれるアルギン酸の濃度をフェノール-硫酸法で測定することで算出したそれぞれのブロックの割合は18%、46%、37%であった。アルギン酸ナトリウムはだまとなり溶解に時間を要するため、2 g/Lのストック水溶液を作製して必要に応じて希釈して使用した。

2.2 原液の作製と分析

ファウリング実験に用いた原液に含まれるアルギン酸ナトリウム濃度は20 mg/Lで一定とし、 Ca^{2+} 濃度は CaCl_2 を添加することにより0 – 2.0 mmol/Lとした。そして、イオン強度が10 mmol/LとなるようにNaClを添加し、HClあるいはNaOHで $\text{pH} = 6.0 \pm 0.1$ に調整した。

2.2.1 原液に含まれるアルギン酸と錯体を形成している Ca^{2+} 濃度

原液に含まれるアルギン酸と錯体を形成している Ca^{2+} 濃度は、水溶液全体の Ca^{2+} 濃度からフリーで存在している Ca^{2+} 濃度を引くことで算出した。フリーで存在している Ca^{2+} 濃度は複合形 Ca^{2+} 選択性電極 (6583S-10C, (株) 堀場製作所) で測定した。 Ca^{2+} 選択性電極はアルギン酸と錯体を形成している Ca^{2+} は検出しないため、フリーで存在している Ca^{2+} のみを測定することが可能である。そして、アルギン酸ナトリウムの濃度および化学式 $(\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6)_n$ を考慮して、アルギン酸と錯体を形成している Ca^{2+} 濃度を原液中のアルギン酸に含まれるOとアルギン酸と錯体を形成している Ca^{2+} の濃度比 (Ca/O_w) として算出した。

2.2.2 Ca²⁺濃度がアルギン酸の多量体の大きさに及ぼす影響

孔径が0.1あるいは1.0 μm の親水性ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) メンブレンフィルター (アドバンテック東洋 (株)) をSterlitech社の攪拌セルH4750に取り付け、Ca²⁺濃度が異なる原液100 mLを0.5 MPaで全量ろ過した。その際、セル内部に取り付けられたフロート攪拌子を1,000 rpmで攪拌した。そして、透過液の不揮発性有機炭素 (NPOC, TOC-VCPN, (株) 島津製作所) から、0.1 μm 以下、0.1 – 1.0 μm 、そして1.0 μm 以上の3分画に含まれるアルギン酸の濃度をそれぞれ算出した。また、分画したアルギン酸に含まれるCa²⁺濃度を算出するために、ろ過後のメンブレンフィルターをNaOHによりpH10に調整した0.5 mol/LのNaCl水溶液50 mLに浸して膜面に堆積したアルギン酸を溶出し、溶出液に含まれるCa²⁺濃度を原子吸光光度計 (AA-6200, (株) 島津製作所) で測定した。ここで、溶出液として高濃度のNaCl水溶液を用いた目的は、アルギン酸とCa²⁺の安定なエッグボックス構造をNa⁺により崩すことでアルギン酸の水溶性を高めるためである。その後、NPOCの値とCa²⁺濃度からCa/O_wを求めた。

2.3 ファウリング実験

再現性を確認すると同時に2.4節に記述する種々の分析に必要な膜面積を確保するために、ファウリング実験は同条件で3回行った。ファウリング実験に用いた装置の概要図をFig. 1(a)に、クロスフロー型平膜試験セル (有効膜面積7.5 cm²) の構造をFig. 1 (b)に示す。セラミック製の透過液キャリアーとRO膜をセルにセットし、デュアルポンプ (KP-22-33S, (株) フロム) を用いて40 mL/minの流量でフィードタンクから原液をセルに供給した。セル内の体積は約8 mLであり、長さ1 cmの攪拌子を100 rpmで回転させることによりセル内を混合した。システム内の水の体積を一定にするために透過水および濃縮水はフィードタンク

に戻し、pH滴定装置でHClあるいはNaOHを滴下することにより $\text{pH} = 6.0 \pm 0.1$ に保った。

RO膜は使用の初期段階にてポリアミド層および支持層の圧密化および水溶液に含まれるイオンにより透過流束が低下する。従って、アルギン酸ナトリウムを添加してファウリング実験を開始する前に、 CaCl_2 と NaCl のみを含む水溶液を4 MPaで24時間透水してRO膜の流束安定化を行った。透過流束が安定したことを確認した後に圧力を1 MPaに下げ、初期透過流束を測定した後にアルギン酸ナトリウムのストック水溶液を20 mg/Lとなるように添加してファウリング実験を開始した。そして、設定時間が経過した後の透過流束を測定した。また、統合的膜処理システムにおけるMF膜の役割を評価するために、原液を孔径が $0.1 \mu\text{m}$ あるいは $1.0 \mu\text{m}$ のMF膜（1BS-1SEあるいは1PF-1SA, オルガノ（株））でろ過した場合でも同様のファウリング実験を行った。

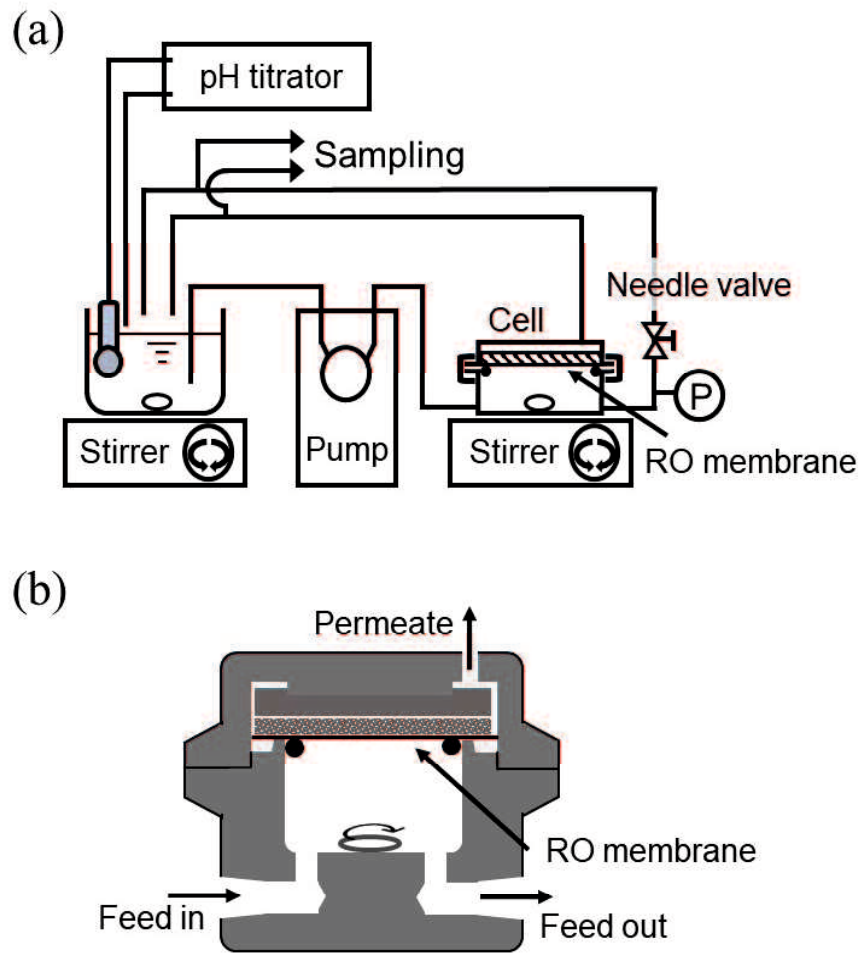


Fig. 1 (a) Schematic view of membrane filtration system and (b) detailed structure of the cell

2.4 ファウリングしたRO膜の分析

2.4.1 堆積したアルギン酸に含まれるCa²⁺濃度

堆積したアルギン酸に含まれるCa²⁺濃度は、乾燥したRO膜の表面をX線光電分光法（XPS, K-AlphaTM XPSシステム, Thermo Fisher Scientific社）で分析することで得られた元素組成から算出したCa/Oを指標(Ca/O_m)として評価した。このCa/O_mにおいては、アルギン酸をCではなくOで表現しているが、これはRO膜の表面に吸着したコンタミの影響を極力避けるためである。なお、ファウリングしていないRO膜からは、ポリアミドあるいはその一部をコーティングしているPVAに由来するOおよびNが検出されたが、ファウリングしたRO膜からはNは検出されなかった。つまり、ファウリングしたRO膜から検出されたCaおよびOはRO膜ではなくアルギン酸に由来するものである。

2.4.2 堆積したアルギン酸の量および比抵抗

ファウリング実験後のRO膜をNaOHによりpH10に調整した0.5 mol/LのNaCl水溶液50 mLに浸して膜に堆積したアルギン酸を溶出し、溶出液のNPOCを測定することで膜に堆積したアルギン酸の量*M* (mgC)を炭素基準で算出した。そして、*M*およびファウリング実験の結果を用いて、式(1)³⁰⁾に基づき比抵抗 (cm²/(m・mg))を算出した。

$$\text{比抵抗} = \left(\frac{(\Delta P - \Delta \pi)}{\mu \times J_v} - \frac{(\Delta P - \Delta \pi)}{\mu \times J_{mi}} \right) / \left(\frac{M}{A} \right) \quad (1)$$

ここで、 $\Delta P = P_f - P_p \approx P_f$ (Pa)は原液側(P_f)と透過液側(P_p)の水圧の差であり本研究では 1×10^6 Pa、 $\Delta \pi = \pi_f - \pi_p \approx \pi_f$ (Pa)は原液側(π_f)と透過液側(π_p)の浸透圧の差である。 μ は25°Cにおける水の粘度であり0.89 mPa・s、 J_{mi} (m³/m²・s)と J_v (m³/m²・s)は

それぞれアルギン酸ナトリウムを添加する前とファウリング実験を開始して24時間後の透過流束、 A はRO膜の有効膜面積であり本研究では 7.5 cm^2 である。

2.4.3 堆積したアルギン酸の構成ブロックの割合

2.4.2項と同様の手順で膜に堆積したアルギン酸を溶出した。ただし、2.4.2項ではRO膜 : NaCl水溶液 = $7.5 \text{ cm}^2 : 50 \text{ mL}$ で溶出を行ったのに対して、この実験ではRO膜 : NaCl水溶液 = $3.75 \text{ cm}^2 : 10 \text{ mL}$ と少量の溶出液で溶出を行った。その目的は、溶出液に含まれるアルギン酸の濃度を高くして測定精度を高めるためである。溶出したアルギン酸をHaugら³⁹⁾が用いた手順に従ってGGブロック、MMブロック、そしてMGブロックに分画した後に、それぞれの画分に含まれるアルギン酸の濃度をフェノール-硫酸法で測定した。ただし、アルギン酸の溶出液にはNaClが 0.5 mol/L 含まれていることを踏まえ、標準物質として用いたグルコース水溶液にもNaClを 0.5 mol/L になるように加えた。

3. 結果および考察

3.1 ファウリング実験

3.1.1 24時間後の透過流束

ファウリング実験を開始して24時間後の透過流束と原液に含まれる Ca^{2+} 濃度 ($C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$) の関係をFig. 2(a)に示す。まず、MF膜で前処理を行わずにファウリング実験を行った場合に着目する。 $C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}} = 0 \text{ mmol/L}$ の場合では透過流束はほぼ減少しなかったが $C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$ の増加に伴い徐々に減少して、 0.25 mmol/L では約40%減少した。これは、 $C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$ の増加に伴ってRO膜に堆積したアルギン酸の量および比抵抗が増加したことが要因である。具体的には、RO膜に堆積したア

ルギン酸の量は、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}} = 0 \text{ mmol/L}$ の場合では 0.016 mg/cm^2 であったが、 0.1 mmol/L では 0.52 mg/cm^2 に、そして 0.25 mmol/L では 0.66 mg/cm^2 に増加した。同様に比抵抗も、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}} = 0.1 \text{ mmol/L}$ では $70 \times 10^{11} \text{ cm}^2/(\text{m} \cdot \text{mg})$ であったが、 0.25 mmol/L では $120 \times 10^{11} \text{ cm}^2/(\text{m} \cdot \text{mg})$ に増加した。その一方で、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が $0.25\text{-}2.0 \text{ mmol/L}$ の領域では $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が増加しても透過流束は減少せずほぼ一定であった。また、このときのRO膜に堆積したアルギン酸の量は約 0.70 mg/cm^2 で一定となり、比抵抗も約 $120 \times 10^{11} \text{ cm}^2/(\text{m} \cdot \text{mg})$ で一定であった。次に、 $1.0 \mu\text{m}$ のMF膜でろ過した原液を用いてファウリング実験を行った場合に着目すると、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}} = 0.15 \text{ mmol/L}$ では透過流束が約25%減少してMF膜でろ過を行わなかった場合とほぼ同等の透過流束を示した。しかし、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が $0.5\text{-}2.0 \text{ mmol/L}$ の領域では予想に反して $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ の増加に伴いファウリングが抑制され、 2.0 mmol/L ではほぼファウリングしなかった。この傾向は $0.1 \mu\text{m}$ のMF膜でろ過した原液を用いてファウリング実験を行った場合でも得られ、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}} = 0.15 \text{ mmol/L}$ では透過流束が約10%減少したが、 0.5 mmol/L 以上ではほぼファウリングしなかった。

3.1.2 透過流束の経時変化

MF膜で前処理を行わなかった場合に $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が $0.25\text{-}2.0 \text{ mmol/L}$ の領域では $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が増加しても24時間後の透過流束は減少せずほぼ一定であったこと (Fig. 2(a)) を踏まえ、MF膜で前処理を行わずに $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が 0.50 および 2.0 mmol/L の場合で透過流束の経時変化を測定した。得られた結果をFig. 2(b)に示す。Fig. 2(a)にも示したようにこれらの $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ では24時間後の透過流束はほぼ同じであったが、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が高くなるにつれてより速くファウリングが進行した。具体的には、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}} = 2.0 \text{ mmol/L}$ の場合は6時間後の透過流束は既に24時間後の透過流束とほぼ同じである約62%に減少していた一方で、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}} = 0.50 \text{ mmol/L}$ の場合は5時間後の透過流束は約76%であり、12時間後は約72%に、そして24時

間後には約61%と少しずつ透過流束が減少した。

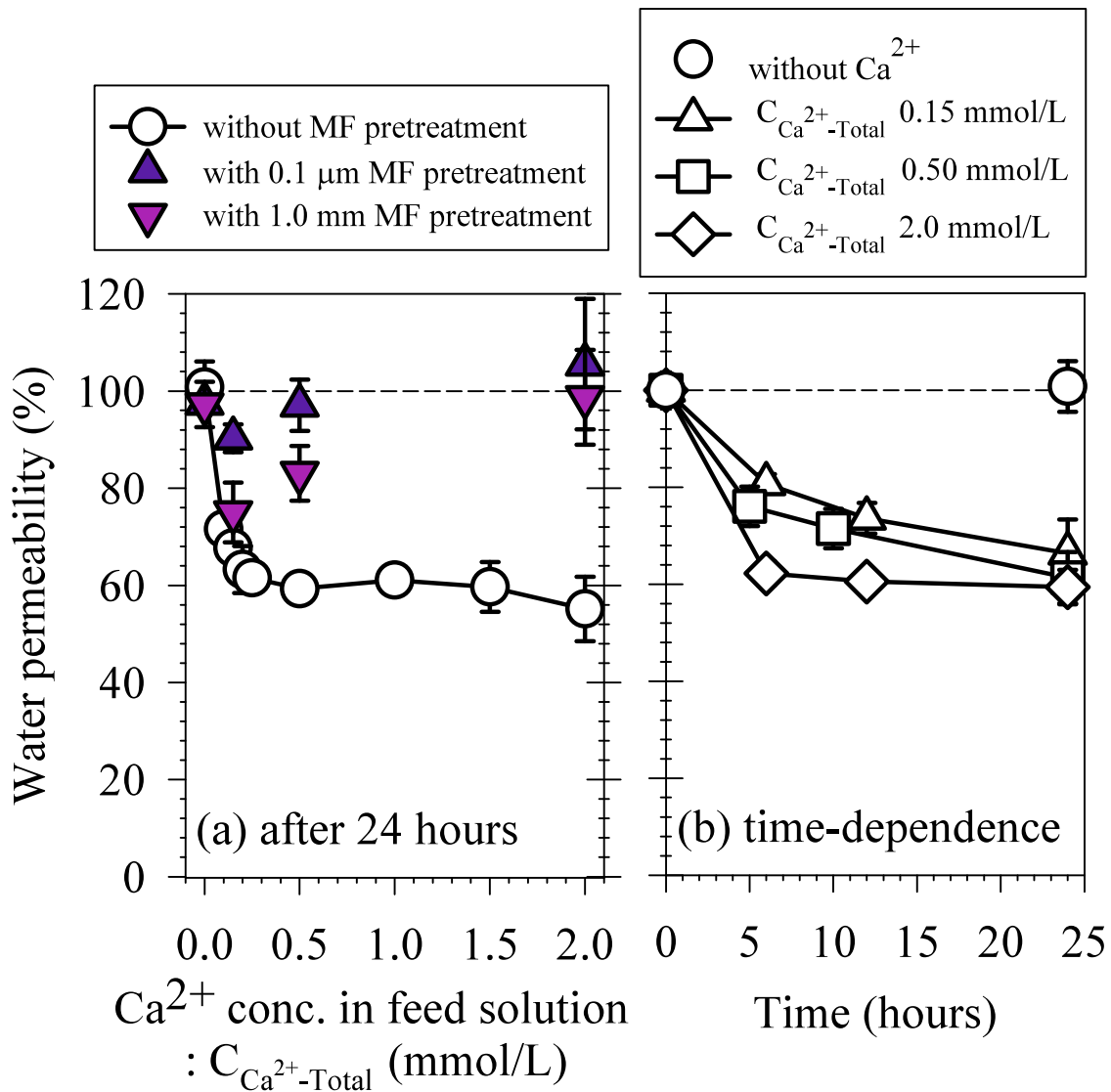


Fig. 2 The results of fouling experiments. (a) Influence of the Ca^{2+} concentration in feed solution ($C_{Ca^{2+}-Total}$) on the normalized water permeabilities of RO membranes after 24-hour fouling experiments. Open circles and closed triangles represent data obtained without and with MF pretreatment, respectively. (b) Time-dependence of normalized water permeabilities of RO membranes without MF pretreatment at different $C_{Ca^{2+}-Total}$.

3.2 ファウリングしたRO膜の分析

3.2.1 RO膜に堆積したアルギン酸に含まれるCa²⁺濃度

24時間のファウリング実験を行ったRO膜に堆積したアルギン酸に含まれるCa²⁺濃度 (Ca/O_m) とC_{Ca2+-Total}の関係をFig. 3に示す。C_{Ca2+-Total}が0 - 0.25 mmol/Lの領域ではCa²⁺濃度が増加するにつれてCa/O_mは増加したが、C_{Ca2+-Total}が0.25 - 2.0 mmol/Lの領域ではC_{Ca2+-Total}に依存せずCa/O_mは約0.065であった。また、Fig. 3には、原液中でアルギン酸と錯体を形成しているCa²⁺濃度 (Ca/O_w) とC_{Ca2+-Total}の関係も比較として示した。ただし、Ca/O_wはC_{Ca2+-Total}が0 - 0.25 mmol/Lでのみ測定を行い、0.25 mmol/L以上は測定しなかった。この理由は、C_{Ca2+-Total}が高い領域ではフリーのCa²⁺濃度の測定誤差が大きくなるため、C_{Ca2+-Total}とフリーのCa²⁺濃度の差から算出するCa/O_wに大きな誤差を生じるためである。Fig. 3より、C_{Ca2+-Total}が0 - 0.25 mmol/Lの領域ではCa/O_mはCa/O_wよりも高いことがわかる。この結果は、原液に含まれるアルギン酸のCa/Oには分布があり、Ca/Oの高いアルギン酸が選択的に膜に堆積したことを示している。

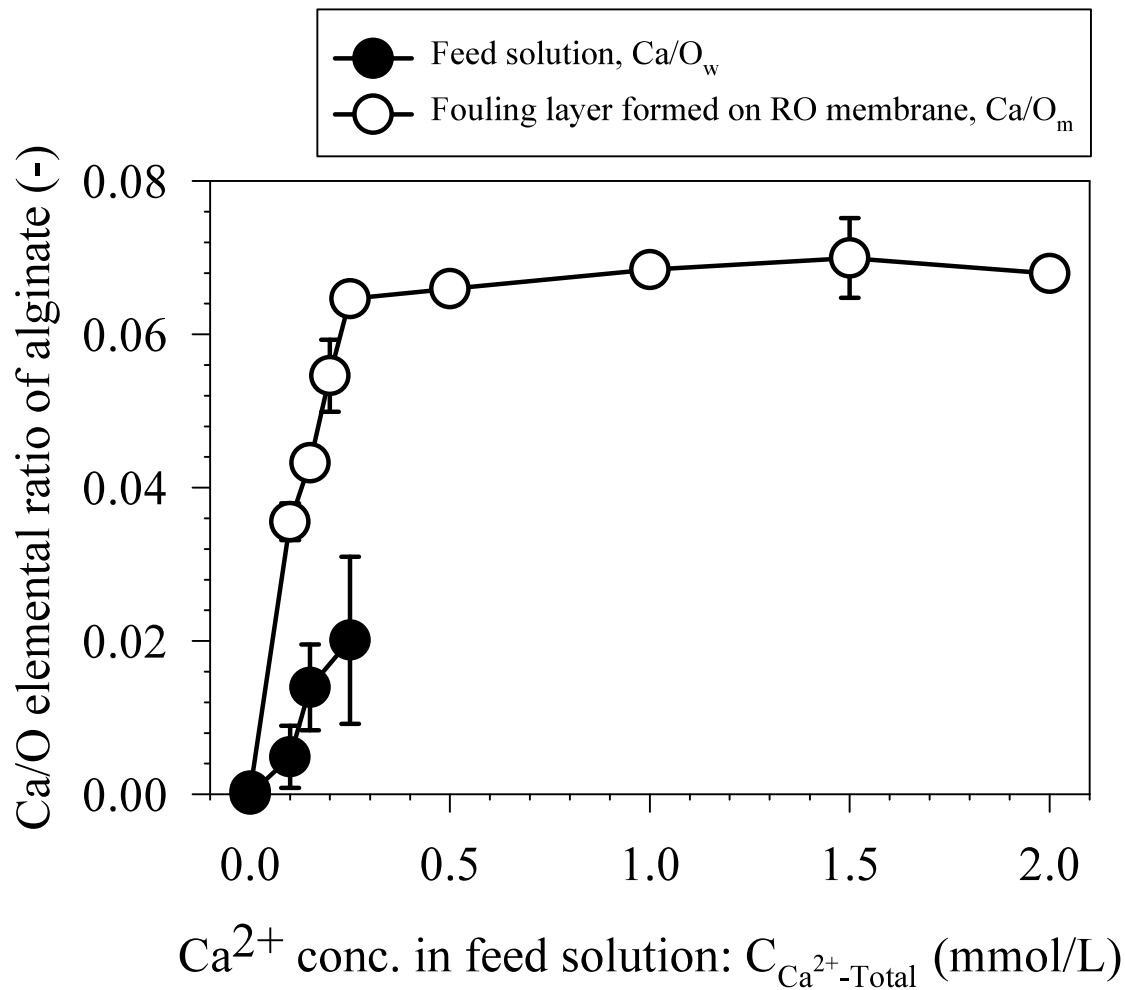


Fig. 3 Ca content (expressed as Ca/O) of the alginate in feed solution (closed circles, Ca/O_w) and in foulant layer formed on RO membranes (open circles, Ca/O_m) as a function of the Ca^{2+} concentration in feed solution ($C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$)

3.2.2 RO膜に堆積したアルギン酸の構成ブロックの割合

RO膜に堆積したアルギン酸の構成ブロックの割合と $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ の関係をFig. 4に示す。まず、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}} = 0$ mmol/Lの場合は、RO膜に堆積したアルギン酸の構成ブロックの割合はGGブロック/MGブロック/MMブロック = 16%/43%/40%であり、本実験で用いたアルギン酸の構成ブロック (GG/MG/MM = 18%/37%/46%) と近い割合を示した。この結果は、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}} = 0$ mmol/Lの場合は、アルギン酸が構成ブロックに依らず非選択的にRO膜に堆積したことを意味している。それに対し、 Ca^{2+} が含まれる場合は、RO膜に堆積したアルギン酸の構成ブロックの割合はMMブロック<MGブロック<GGブロックの順に高くなり、GGブロックが最も選択的にRO膜に堆積していた。また、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が増加するにつれてMGブロックの割合は増加する一方でMMブロックの割合は低く保たれていた。文献³⁵⁻³⁷⁾により、GGブロックは Ca^{2+} との配位結合によりエッグボックス構造を有する安定な多量体を形成すること、GGブロックより安定性は低いもののMGブロックも Ca^{2+} との配位結合により多量体を形成すること、そしてMMブロックは Ca^{2+} に対して立体特異性を示さずに配位結合能が低いことが報告されている。このように、RO膜に堆積したアルギン酸の構成ブロックの割合の順番は、 Ca^{2+} との配位結合能の順番と一致していることから、 Ca^{2+} との配位結合により形成されたアルギン酸 (特にGGブロック) の多量体がRO膜に堆積していると考えられる。この予想を踏まえて、次節では多量体の大きさおよびCa/O_wの観点に着目して実験を行った。

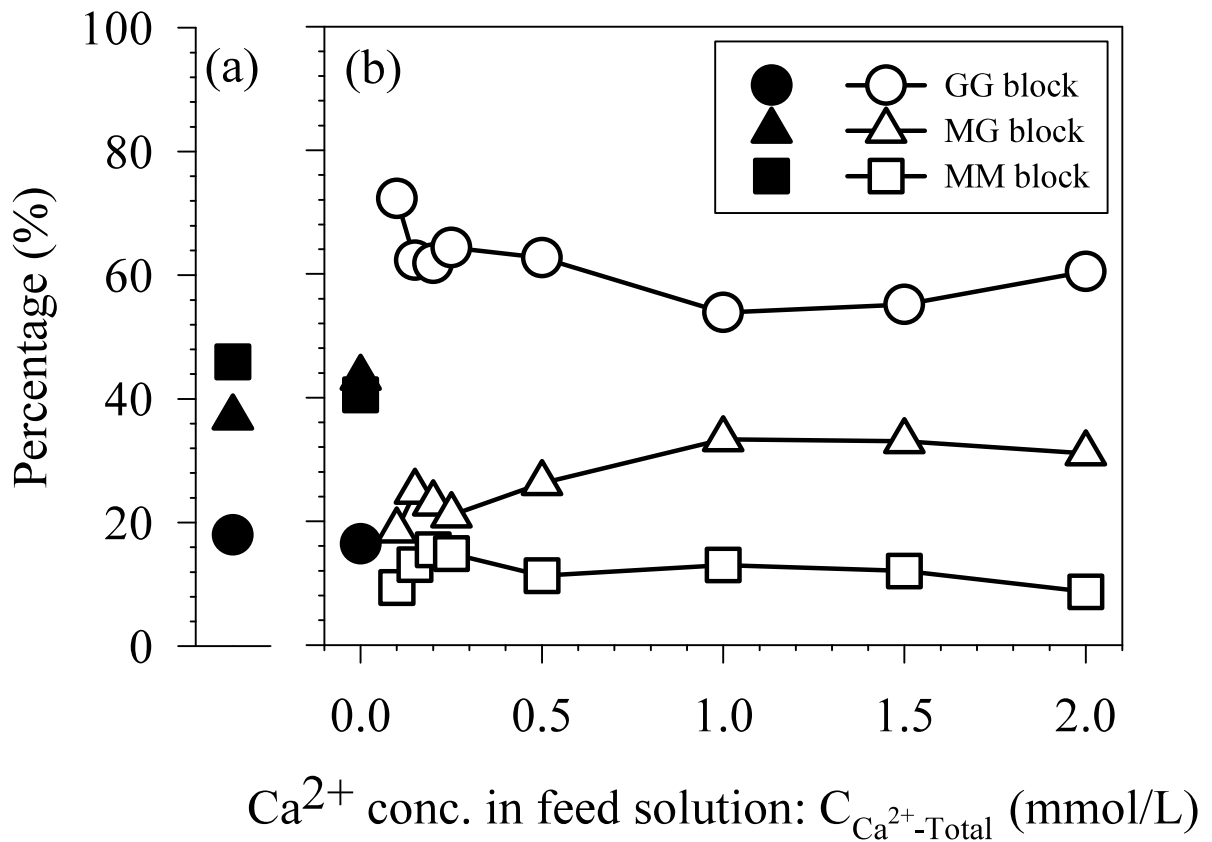


Fig. 4 Percentages of GG/MG/MM blocks in the alginate in (a) the feed solution and (b) the fouling layer formed on RO membranes. Closed and open symbols represent data obtained in the absence and presence of Ca²⁺, respectively.

3.3 メンブレンフィルターにより分画した原液に含まれるアルギン酸のCa²⁺濃度

原液に含まれるアルギン酸の多量体の大きさとC_{Ca2+-Total}の関係をFig. 5に示す。C_{Ca2+-Total} = 0 mmol/Lの場合では全てのアルギン酸が0.1 μm以下であるのに対して、Ca²⁺が含まれる場合ではアルギン酸とCa²⁺がエッグボックス構造を有する多量体³⁵⁻³⁷⁾を形成して、その大きさはC_{Ca2+-Total}が増加するにつれて大きくなった。例えば、C_{Ca2+-Total} = 2.0 mmol/Lの場合では、約90%のアルギン酸が1.0 μm以上の多量体を形成していた。

0.15 - 2.0 mmol/LのC_{Ca2+-Total}におけるCa/O_wとアルギン酸の多量体の大きさの関係をFig. 6に示す。まず、多量体の大きさがCa/O_wに与える影響に着目すると、多量体が大きくなるにつれてCa/O_wは高くなった。先程と同じようにC_{Ca2+-Total} = 2.0 mmol/Lを例にすると、0.1 μm以下のCa/O_wは0.011であり、0.1 - 1.0 μmでは0.033、そして1.0 μm以上では0.050であった。次に、C_{Ca2+-Total}がCa/O_wに与える影響を画分ごとに着目すると、多量体を形成している0.1 - 1.0 μmおよび1.0 μm以上の画分では、特に0.1 - 1.0 μmの画分においてC_{Ca2+-Total}の増加に伴いCa/O_wは顕著に高くなった。これは、C_{Ca2+-Total}の増加に伴い多量体が全体的に大きくなったことが要因である。また、半分以上のアルギン酸が多量体を形成しているC_{Ca2+-Total} = 0.5 mmol/L以上の領域 (Fig. 5) でCa/O_m (Fig. 3) とCa/O_w (Fig. 6) を比較すると、若干Ca/O_mの方が高いものの、1.0 μm以上のアルギン酸のCa/O_wと大きくは異ならなかった。これらの結果および3.2.2項に既述した結果を踏まえると、アルギン酸に含まれるGGブロックおよびMGブロックが選択的にCa²⁺と配位結合して1.0 μm以上の多量体を形成し、拡散係数が小さく逆拡散速度が遅いこの1.0 μm以上の多量体が選択的にRO膜に堆積したと考えられる。

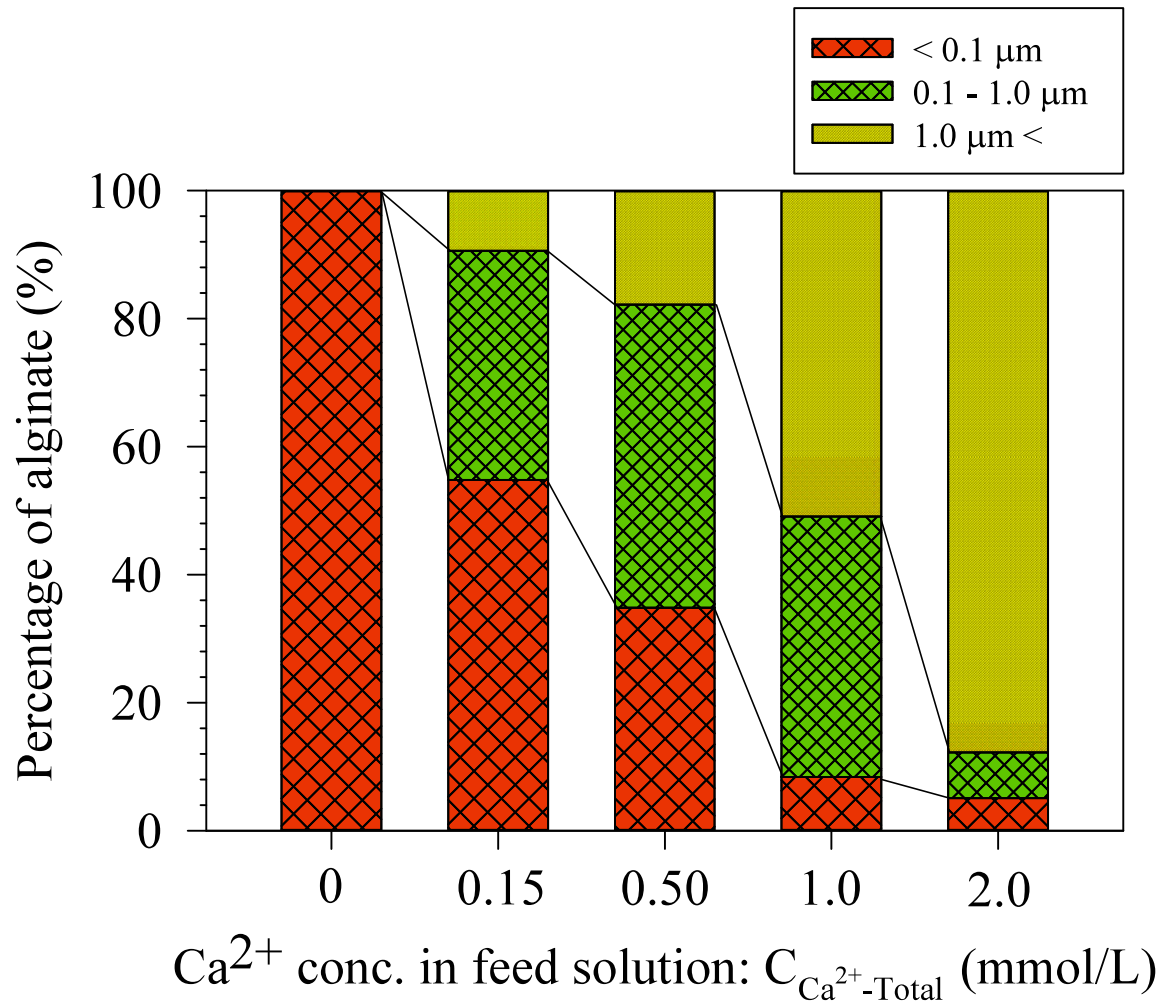


Fig. 5 Size distribution of alginate in feed solution as a function of the Ca^{2+} concentration in feed solution ($C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$)

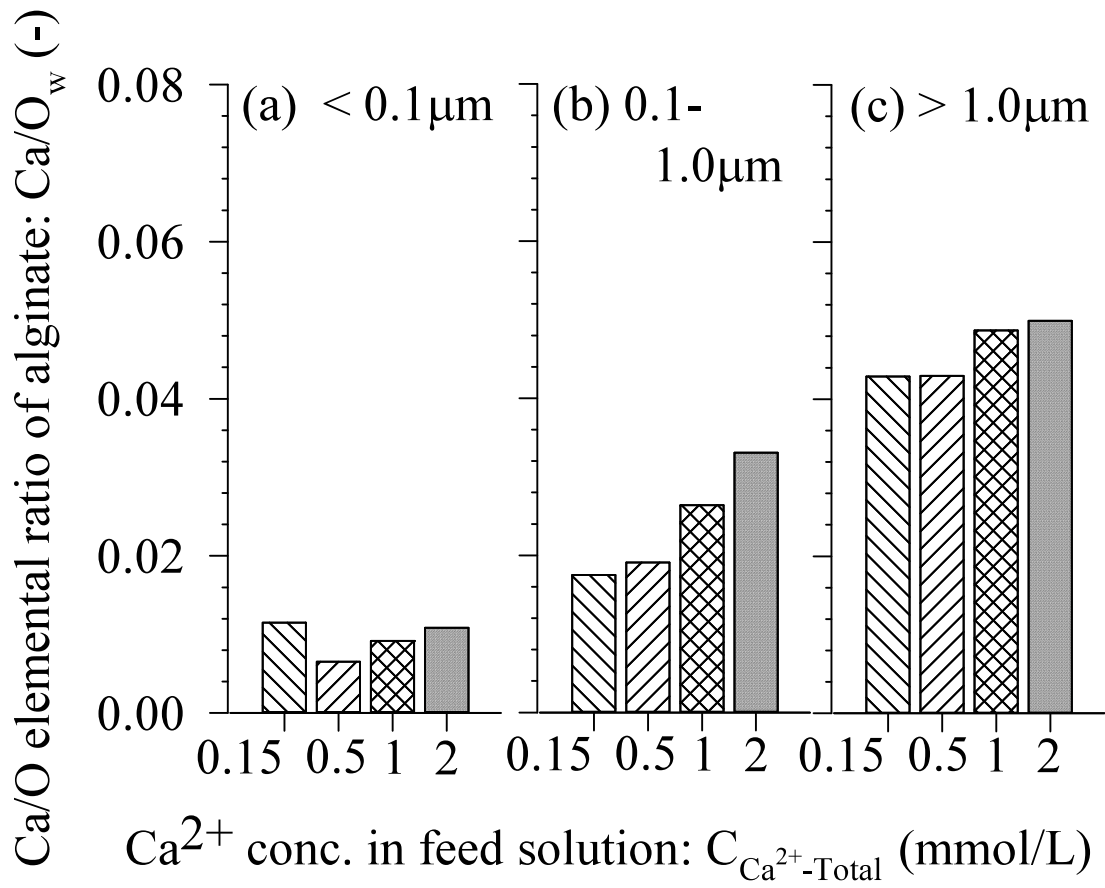


Fig. 6 Size and Ca^{2+} concentration in feed solution ($C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$) dependence of Ca/O elemental ratio of alginate in feed solution

4. 考察

Fig. 2(a)に示したように、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が0.25 mmol/L以上の比較的高濃度の領域では、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が増加しても24時間後の透過流束は減少せずにはほぼ一定であった。同様の傾向は文献^{30,31)}にも報告されており、Moら³⁰⁾はRO膜に堆積したアルギン酸の量および比抵抗を測定・算出した結果からその要因を以下の様に結論付けている。まず、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ の増加に伴い、ファウリング層に含まれるアルギン酸がより密になり比抵抗は増加する。これは、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が低濃度の場合と同様であり、ファウリングの促進に寄与する。しかし、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が高濃度の場合では、配位結合した Ca^{2+} を介したアルギン酸同士の結合点が増えるために多量体はフレキシビリティが低下して自由に形を変えることができなくなる。その結果、多量体とファウリング層表面のアルギン酸との結合点が十分に確保されなくなり、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が低濃度の場合と比べて多量体がファウリング層に取り込まれにくくなる。この取り込まれにくくなる現象はファウリングの抑制に寄与しており、これら2つの相反する効果により透過流束は一定になったと述べている。その一方でListiariniら³¹⁾はMoら³⁰⁾とは異なるメカニズムを提案しており、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ の増加に伴いフレキシビリティが低い多量体がファウリング層を形成するため、ファウリング層の比抵抗が減少するためと結論づけている。しかし、本研究の実験条件下では、3.1.1項にて既述したように、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が0.25 mmol/L以上の領域ではRO膜に堆積したアルギン酸の量および比抵抗は共に減少せずにはほぼ一定であった。このことから、上述した文献にて提案されている2つのメカニズムは、いずれも本研究で24時間後の透過流束が一定になった理由としては当てはまらない。また、Fig. 2(b)に示したように、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が高いほどファウリングが速く進行することが確認できている。これらのことを踏まえると、0.25 mmol/L以上の $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ で24時間後の透過流束がほぼ一定になった要因は、セル内の原液が攪

拌子により攪拌されているためにRO膜に堆積できるアルギン酸の量に上限があるためと考えられる。つまり、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が0.25 mmol/L以上の領域では $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が増加するにつれてファウリングは促進するものの、透過流束を測定した24時間後では0.25 mmol/L以上の $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ では全ての濃度においてアルギン酸の堆積量が上限にまで達していたために24時間後の透過流束は一定になったと考えられる。

次に、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が0.25 - 2.0 mmol/Lの領域において、 Ca/O_m は $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ に関わらず約0.065で一定となった (Fig. 3) 理由を考察する。3.2節および3.3節より、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が0.5 - 2.0 mmol/Lの領域ではアルギン酸に含まれるGGブロックおよびMGブロックが選択的に Ca^{2+} とキレート錯体を形成して1.0 μm 以上の多量体を形成し、この1.0 μm 以上の多量体が選択的に膜表面に堆積することが分かった。 Ca^{2+} が含まれる条件下でアルギン酸が多量体を形成する過程は次の3ステップに分かれる³⁹⁾。まず、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が低い領域 (0 - 約0.15 mmol/L) ではアルギン酸のカルボキシ基に Ca^{2+} がイオン結合する。このイオン結合によりアルギン酸分子同士の電氣的反発が弱まり、さらに Ca^{2+} がイオン結合を形成した箇所は局所的に正電荷となるため (電荷反転)、アルギン酸分子が互いに引きつけられる (ステップ1)。そして、 $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が増加するにつれて (約0.15 mmol/L以上) アルギン酸が2量体を形成するが、この2量体では4つのアルギン酸の構成ユニットで形成されるジャンクションゾーンの中に1つの Ca^{2+} が配位結合により安定して存在している (ステップ2)。さらに $C_{Ca^{2+}\text{-Total}}$ が増加すると、複数の2量体が平行に重なり合うことで形成される新たなジャンクションゾーンに Ca^{2+} が配位することにより多量体となる (ステップ3)。これらのステップにおいて全てのジャンクションゾーンに Ca^{2+} が配位していると仮定すると、2量体を形成している場合はアルギン酸の構成ユニット ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$) と Ca^{2+} の比は4:1であるため、 Ca/O は1/24

(0.042)となる。その一方で、多量体を形成している場合はアルギン酸の構成ユニットと Ca^{2+} の比は2:1となり、 Ca/O は1/12 (0.083)となる。さらに、RO膜に堆積したアルギン酸のうち、 Ca^{2+} と立体特異性を示さないMMブロック³⁵⁻³⁷⁾は約10%であり、GGブロックとMGブロックの合計の割合は約90%であること (Fig. 4) を踏まえると、 Ca/O_m は $0.083 \times 0.9 = 0.075$ と算出される。この値は実験で得られた0.065と大きくは異ならない。このことから、 $C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}} = 0.25 \text{ mmol/L}$ で既に多量体に存在するジャンクションゾーンのほぼ全てに Ca^{2+} が配位していると考えられる。つまり、 $C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$ が増加しても Ca^{2+} が配位していないジャンクションゾーンが無い場合、 $C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$ が0.25 - 2.0 mmol/Lの領域において Ca/O_m はほぼ一定の値を示したと考えられる。

最後に、本研究で得られた知見に基づき、1.0 μm の孔径を有するMF膜を前処理として用いた統合的膜処理システムにおけるアルギン酸の挙動およびRO膜のファウリングにおける Ca^{2+} の役割をFig. 7にまとめる。まず、 $C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$ が比較的低い領域 (0 - 約0.15 mmol/L) では、多くのアルギン酸は上記のステップ1 (単量体) あるいはステップ2 (2量体) として存在しており多量体を形成していない。そのため、大部分のアルギン酸はMF膜を透過して、RO膜のファウリングの原因物質となりうる。そして、 Ca^{2+} との配位結合能が高いGGブロックおよびMGブロックが選択的にファウリング層に取り込まれることによりファウリングが進行する。また、 $C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$ が増加するにつれて、取り込まれるGGブロックおよびMGブロックの量およびファウリング層の比抵抗が共に増加するためにファウリングが促進される。その一方で、 $C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$ が比較的高い領域 (約0.15 mmol/L以上) では、アルギン酸は0.1 μm 以上の多量体 (ステップ3) を形成し始め、この多量体はMF膜により除去されるためにRO膜のファウリングには関与しない。つまり、 $C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$ が高い領域では、アルギン酸をMF膜で除去可能な大きさの多

量体にすることで、 Ca^{2+} はむしろRO膜のファウリングを抑制する役割を担っている。実際、一般的な下水に含まれる Ca^{2+} 濃度は $0.5 - 3.0 \text{ mmol/L}$ であり⁴⁰⁾、これは本研究で行った実験の条件においては Ca^{2+} がRO膜のファウリングを抑制している領域であるため、実際の下水処理水を対象とした統合的膜処理システムにおいても Ca^{2+} がバイオポリマーによるRO膜のファウリングの抑制に寄与している可能性がある。この知見は、下水処理水に含まれる Ca^{2+} やバイオポリマーの濃度、そしてバイオポリマーの大きさを考慮してMF/UF膜の孔径を選定することで、最低限のエネルギーで高いRO膜のファウリング抑制効果が得られることを意味しており、既設あるいは新設の施設のMF/UF膜を選定する際に考慮すべき重要な情報である。例えばFig. 2(a)の場合、下水処理水に含まれる Ca^{2+} 濃度が 2.0 mmol/L の時には孔径が $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ のMF膜でRO膜のファウリングを抑制する効果が十分に得られるため、 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ 以下の孔径を有する膜を選定してもエネルギー消費が増加するのみである。しかし、本研究はアルギン酸のみを含む原液で実験を行っており、実際の下水処理水に含まれる他のバイオポリマーやフミン物質などの影響を考慮していないため、これらの様々なファウラントの影響を含めた評価が今後の課題である。

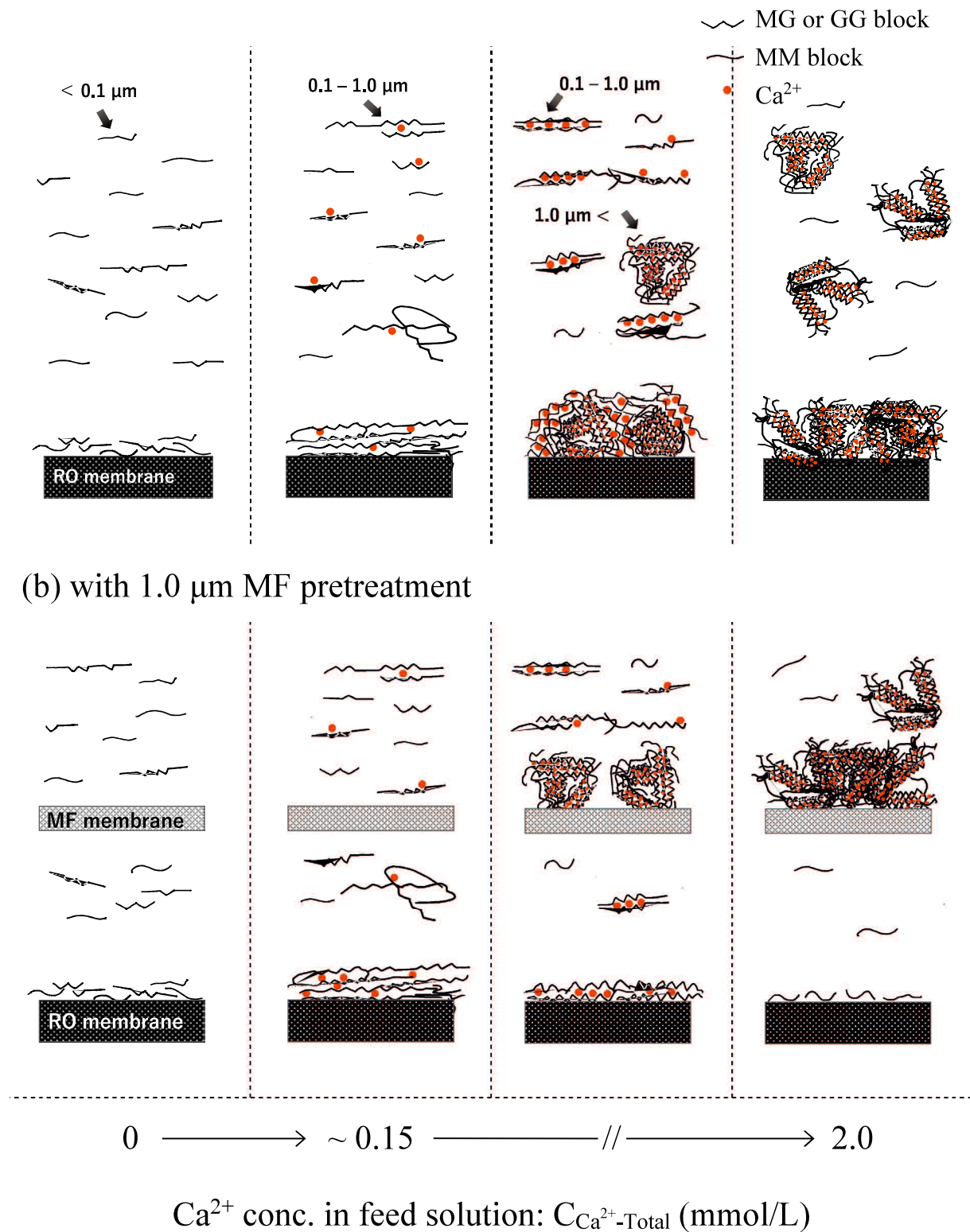


Fig. 7 Schematic representation for mechanisms of RO membrane fouling by alginate under different Ca^{2+} concentrations in feed solution ($C_{\text{Ca}^{2+}\text{-Total}}$) (a) without MF membrane pretreatment and (b) with $1.0 \mu\text{m}$ MF membrane pretreatment. Note that the drawings are not to scale.

5. まとめ

本研究では下水処理水の飲用再利用を目的とした統合的膜処理システムにおけるRO膜のアルギン酸によるファウリングのメカニズムとCa²⁺の役割を解明するために、アルギン酸の構成ブロックの観点からCa²⁺濃度がアルギン酸の多量体の形成およびRO膜のファウリングに与える影響を評価した。その結果、Ca²⁺が含まれる条件下ではアルギン酸に含まれるGGブロックおよびMGブロックが多量体を形成し、この多量体が選択的に膜に堆積することが明らかになった。また、この多量体はMF膜により除去される大きさであるため、大部分のアルギン酸が多量体を形成する比較的Ca²⁺濃度が高い領域では、むしろCa²⁺によりRO膜のファウリングが抑制されることが示唆された。

参考文献

- 1) Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Marinas, B.J., Mayes, A.M., 2008. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* 452(7185), 301-310.
- 2) 社団法人日本下水道協会, 2010. 平成 22 年下水道白書 日本の下水道, 社団法人日本下水道協会, 東京, pp. 58-61.
- 3) Tang, C.Y., Yang, Z., Guo, H., Nghiem, L.D., Cornelissen, E., 2018. Potable water reuse through advanced membrane technology. *Environmental Science & Technology* 52(18), 10215-10223.
- 4) Drewes, J.E., Horstmeyer, N., 2015. Recent Developments in Potable Water Reuse. In: Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D. D., Kümmerer, K. (Eds.) . *Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse, The Handbook of Environmental Chemistry,*

Series Volume 45, Springer, Cham, Switzerland, pp.269-290.

5) Burgess, J., Meeker, M., Minton, J., O'Donohue, M., 2015. International research agency perspectives on potable water reuse. *Environmental Science Water Research & Technology* 1, 563.

6) Thurman, E.M., 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Kluwer Academic, Boston, MA, USA.

7) Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C.S., Merlin, C., Manaia, C.M., Schwartz, T., Dagot, C., Fatta-Kassinos, D., 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research* 47(3), 957-995.

8) Kostich, M.S., Batt, A.L., Lazorchak, J.M., 2014. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. *Environmental Pollution* 184, 354-359.

9) Zayed, G., Winter, J., 1998. Removal of organic pollutants and of nitrate from wastewater from dairy industry by denitrification. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 49, 469-474

10) Peyton, B.M., Mormile, M.R., Petersen, J.N., 2001. Nitrate reduction with *Halomonas campisalis*: kinetics of denitrification at pH9 and 12.5% NaCl. *Water Research* 35, 4237-4242.

11) Shah, A., Shah, M., 2020. Characterization and bioremediation of wastewater: A review exploring bioremediation as a sustainable technique for pharmaceutical wastewater. *Groundwater for Sustainable Development* 11, 100383.

12) Ma, H., Allen, H.E., Yin, Y., 2001. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research* 35(4), 985-996.

- 13) 原田美冬, 高尾祐平, 山口緋加里, 鈴木祐麻, 新苗正和, 2019. 下水処理水に含まれる溶存有機物による逆浸透膜のファウリングを抑制するための電解凝集/浮上-精密ろ過膜前処理プロセスの構築. 水環境学会誌 42(5), 185-194.
- 14) Al-Rifai, J.H., Khabbaz, H., Schäfer, A.I., 2011. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. *Separation and Purification Technology* 77, 60-67.
- 15) Bohdziewicz, J., Bodzek, M., Wąsik, E., 1999. The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater. *Desalination* 121(2), 139-147.
- 16) Tepus, B., Simonic, M., Petrinic, I., 2009. Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using adsorbents and NF and RO membranes. *Journal of Hazardous Materials* 170(2-3), 1210-1217.
- 17) Ødegaard, H., Koottatep, S., 1982. Removal of humic substances from natural waters by reverse osmosis. *Water Research* 16, 613-620.
- 18) Serkiz, S.M., Perdue, E.M., 1990. Isolation of dissolved organic matter from the suwannee river using reverse osmosis. *Water Research* 24(7), 911-916.
- 19) Raffin, M., Germain-Cripps, E., Judd, S., 2012. Assessment of fouling of an RO process dedicated to indirect potable reuse. *Desalination and Water Treatment* 40, 302-308.
- 20) Khan, M.T., Busch, M., Molina, V.G., Emwas, A.-H., Aubry, C., Croue, J.-P., 2014. How different is the composition of the fouling layer of wastewater reuse and seawater desalination RO membranes? *Water Research* 59, 271-282.
- 21) Tang, C.Y., Kwon, Y.-N., Leckie, J.O., 2007. Characterization of humic acid fouled reverse osmosis and nanofiltration membranes by transmission electron microscopy and

streaming potential measurements. *Environmental Science & Technology* 41(3), 942-949.

22) Herzberg, M., Elimelech, M., 2007. Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure. *Journal of Membrane Science* 295(1-2), 11-20.

23) Li, Q., Xu, Z., Pinnau, I., 2007. Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: Role of membrane surface properties and initial permeate flux. *Journal of Membrane Science*. 290(1-2), 173-181.

24) Vrijenhoek, E. M., Hong, S., Elimelech, M., 2001. Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 188(1), 115-128.

25) Zhang, J., Northcott, K., Duke, M., Scales, P., Gray, S.R., 2016. Influence of pre-treatment combinations on RO membrane fouling. *Desalination* 393, 120-126.

26) Durham, B., Bourbigot, M.M., Pankratz, T., 2001. Membranes as pretreatment to desalination in wastewater reuse: operating experience in the municipal and industrial sectors. *Desalination* 138(1-3), 83-90.

27) Lee, S., Ang, W.S., Elimelech, M., 2006. Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse. *Desalination* 187, 313-321.

28) Wang, Y.-N., Tang, C.Y., 2011. Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes-The role of hydrodynamic conditions, solution chemistry, and membrane properties. *Journal of Membrane Science* 376(1-2), 275-282.

29) van den Brink, P., Zwijnenburg, A., Smith, G., Temmink, H., van Loosdrecht, M., 2009. Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in cross-flow membrane filtration. *Journal of Membrane Science* 345(1-2), 207-216.

- 30) Mo, Y., Xiao, K., Shen, Y., Huang, X., 2011. A new perspective on the effect of complexation between calcium and alginate on fouling during nanofiltration. *Separation and Purification Technology* 82(1), 121-127.
- 31) Listiarini, K., Chun, W., Sun, D.D., Leckie, J.O., 2009. Fouling mechanism and resistance analyses of systems containing sodium alginate, calcium, alum and their combination in dead-end fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 344, 244-251.
- 32) Listiarini, K., Tan, L., Sun, D.D., Leckie, J.O., 2011. Systematic study on calcium-alginate interaction in a hybrid coagulation-nanofiltration system. *Journal of Membrane Science* 370(1-2), 109-115.
- 33) 受田造之, 飯田倫子, 沢村正義, 楠瀬博三, 1996. 各種褐藻から抽出されたアルギン酸の化学的性質とナトリウム結合能. *日本食品科学工学会誌* 43(5), 569-574.
- 34) 川井正弘, 松本孝芳, 升田利史朗, 1993, アルギン酸水溶液の Mg^{2+} イオンによるゲル化に及ぼすマンヌロン酸/グルロン酸比の影響. *日本化学学会誌* (8), 978-981.
- 35) Braccini, I., Grasso, R.P., Pérez, S., 1999. Conformational and configurational features of acidic polysaccharides and their interactions with calcium ions: a molecular modeling investigation. *Carbohydrate Research* 317, 119-130.
- 36) Braccini, I., Pérez, S., 2001. Molecular Basis of Ca^{2+} -Induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-Box Model Revisited. *Biomacromolecules* 2, 1089-1096.
- 37) Fang, Y., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Nishinari, K., Funami, T., Williams, P. A., Li, L., 2007. Multiple steps and critical behaviors of the binding of calcium to alginate. *The Journal of Physical Chemistry B* 111(10), 2456-2462.

- 38) Tang, C.Y., Kwon, Y.-N., Leckie, J.O., 2007. Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid-Effects of solution composition and hydrodynamic conditions. *Journal of Membrane Science* 290, 86-94.
- 39) Haug, A., Larsen, B., Smidsrød, O., 1974. Uronic acid sequence in alginate from different sources. *Carbohydrate Research* 32(2), 217-225.
- 40) Arabi, S., Nakhla, G., 2008. Impact of calcium on the membrane fouling in membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science* 314, 134-142.

3 章 下水処理水に含まれるバイオポリマーの構成成分の評価と統合的膜処理システムにおける挙動

1. はじめに

近年の異常気象と人口増加により今後さらに世界各地で水不足が深刻化すると考えられる¹⁾。深刻化する水不足を解決するための方法として、逆浸透膜 (RO 膜) を用いた下水処理水の高度処理がある。下水処理水は海水よりも浸透圧が低く、RO 膜で処理する際の印加圧力は海水を用いた場合よりも低いため、海水淡水化よりコストを抑えることが可能である。また、海水淡水化は海沿いのみにしか導入できないのに対して、下水処理水の高度処理であれば内陸の都市でも安定した供給が可能である。RO 膜はÅレベルの孔径を有しており²⁾、飲用水を造水する際に除去が必要な硝酸イオンなどの1価のイオン³⁻⁵⁾や医薬品などの低分子量の有機物⁶⁻⁸⁾、そして消毒副生成物の原因物質であるフミン物質^{9,10)}などを除去することが可能^{3,11-15)}な膜であるが、下水処理水に含まれるバイオポリマーがRO膜表面に堆積して透水性が減少(ファウリング)すること^{16,17)}が問題になっている。さらに、ポリアミド系のRO膜は有機物の分解に効果的な塩素に対する耐性が弱いため、NaOHなどを用いた化学的洗浄ではファウラントを完全には除去できず、不可逆的なファウリングを引き起こす^{18,19)}。そのため、RO膜のファウリングを抑制する新たな技術の開発やファウリングメカニズムの解明が必要である。また、一般的な下水処理水の高度処理は前処理として精密濾過膜(MF膜)や限外濾過膜で濁質成分を除去した後にRO膜で処理するシステム(統合的膜処理システム)が導入されている²⁰⁻²²⁾。そのため、RO膜のみならずMF-RO膜システムにおけるバイオポリマーの挙動を解明することは重要である。過去の研究²³⁾にて、筆者らは、多糖類のモデルファウラントとしてアルギン酸を用いて統合的膜処理システムにおけるアルギン酸の挙動を明らかにすることを試

みた。その結果、下水処理水に含まれている $0.5\text{-}3\text{ mmol/L}^{24)}$ の Ca^{2+} 濃度領域において、アルギン酸は Ca^{2+} と $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の集合体を形成して MF 膜で除去されたため、RO 膜のファウリングは抑制された。しかし、実験に用いたアルギン酸水溶液と実際の下水処理水では水質が大きく異なる。具体的には、実験に用いたアルギン酸水溶液はアルギン酸のみを含み、濃度は 20 mg/L であるのに対して、実際の下水処理水はアルギン酸以外の多糖類やタンパク質も含み、濃度は $52\text{-}1350\text{ }\mu\text{gC/L}^{10,25-27)}$ と低い。また、実際の下水処理水はバイオポリマーのみならず、フミン物質や低分子量の有機物も含んでいる。そのため、モデルファウラントとしてアルギン酸を用いて行った実験結果がどこまで実際の下水処理システムに適用できるかは疑問である。そこで本研究では、下水処理水のバイオポリマーの大きさ、タンパク質と多糖類の割合、およびアルギン酸様多糖類に含まれる構成ブロックの割合を評価することにより、試薬のアルギン酸と実際の下水処理水に含まれるバイオポリマーの特徴の違いを把握すると共に、統合的膜処理システムにおける実際の下水処理水のバイオポリマーの挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

実験は室温 ($24\pm 1^\circ\text{C}$) で行い、水溶液の調整には比抵抗 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の超純水 (Direct-Q UV, メルク (株)) を用いた。特に明記しない限り、使用した試薬はナカライテスク (株) あるいは富士フイルム和光純薬 (株) の特級試薬である。

2.1 使用した下水処理水

下水処理水（2次処理水、塩素消毒前）は2020年12月から2021年3月にかけて、国内の下水処理場A-Dから採水した。処理場Aはオキシデーションディッチ法を採用している。処理場Bはステップ流入式多段消化脱窒法を採用している。処理場CおよびDは標準活性汚泥法を採用している。それぞれの処理場の1年を通じた平均の水質をTable 1に示す。そして、実験に用いた下水処理水の硬度とCa²⁺濃度を測定した結果をTable 2に示す。採水した下水処理水は実験に用いるまで4℃で冷蔵した。また、下水処理水は採水日により水質が変動する。そのため、採水した日ごとに硬度とCa²⁺濃度を測定して（#1）のように番号を付けて区別する。

Table 1 Secondary wastewater effluent quality at municipal WWTPs investigated in this study. Numbers outside of parentheses mean average values (n > 24 for WWTPs A-C, n = 3 for WWTP D), and numbers in parentheses mean minimum-maximum values.

	A	B	C	D
pH	7.5 (7.5 - 7.7)	6.8 (6.6 - 7.2)	6.9 (6.5 - 7.1)	6.7 (6.5-7.0)
Suspended solid (mg/L)	2 (1 - 4)	2 (1 - 3)	3 (2 - 9)	5 (3 - 6)
Biochemical oxygen demand (mg/L)	< 0.8	2.1 (N.D - 6.3)	2.0 (N.D - 4.7)	< 10
Chemical oxygen demand (mg/L)	7 (6 - 8)	8 (5 - 13)	9.0 (6.5 - 11)	9.7 (7.1 -11.6)
Total N (mg/L)	3.1 (1.6 - 6.4)	7.5 (4.2 - 12.2)	7.9 (3.6 - 10)	8.1 (7.2 - 9.0)
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	0.2 (0.2 - 0.3)	1.1 (0.1 - 4.8)	0.6 (0.2 - 1.7)	0.9 (0.6 - 1.0)
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	1.8 (0.5 - 5.2)	2.8 (1.0 - 5.9)	6.4 (2.9 - 8.8)	6.7 (5.8 -7.4)
Total P (mg/L)	1.6 (0.8 - 2.3)	2.2 (1.1 - 3.0)	0.2 (0.1 - 0.8)	2.5 (2.2 - 2.8)

Table 2 Ca²⁺ concentrations and hardness of secondary wastewater effluent used in this study.

	Hardness (mgCaCO ₃ /L)	Ca ²⁺ (mmol/L)
A(#1)	72	1.0
A(#2)	70	1.0
B(#1)	121	1.3
B(#2)	129	1.4
B(#3)	118	1.3
C(#1)	234	1.4
C(#2)	247	1.4
C(#3)	250	1.5
D(#1)	256	2.7

2.2 下水処理水に含まれるバイオポリマーの濃度、大きさ、および構成成分の評価

孔径が 0.1 μm あるいは 0.5 μm の親水性ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) メンブレンフィルター (アドバンテック東洋 (株)) を Sterlitech 社の攪拌セル H4750 に取り付け、下水処理水 250 mL を 0.5 MPa で全量ろ過した。その際、セル内部に取り付けられたフロート攪拌子を 400 rpm で攪拌した。そして、透過液を分光蛍光光度計 (日本分光(株), FP8200) および LC-OCD-OND (Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection – Organic Nitrogen Detection, DOC-Labor 社, Model 8) で測定することで、DOC 濃度 (Dissolved organic carbon) とバイオポリマーの濃度、そしてバイオポリマーの N/C 比を分析した。ここで分光蛍光光度計により 3 次元蛍光スペクトルを測定することで得られた蛍光強度は、50 $\mu\text{g/L}$ の硫酸キニーネを含む 1.0 mol/L の硫酸溶液の励起波長(λ_{ex})350 nm/蛍光波長(λ_{em})455 nm における蛍光強度を 1 QSU とした相対強度で表した。また、 Ca^{2+} 濃度が下水処理水に含まれるバイオポリマーの大きさに与える影響を評価するために、処理場 A (#2)の下水処理水に CaCl_2 を 1 - 10 mmol/L 添加することにより Ca^{2+} 濃度を変化させた下水処理水を作成して LC-OCD-OND により DOC 濃度とバイオポリマーの濃度、バイオポリマーの N/C 比を測定した。ここで処理場 A を用いた理由は、4 つの下水処理水の中で最も Ca^{2+} 濃度が低いため、実際の下水処理水の Ca^{2+} 濃度である 0.5 - 3.0 mmol/L の範囲で Ca^{2+} 濃度を幅広く変化させることが可能であると考えたためである。この際、イオン強度の影響を検証するために、 CaCl_2 を添加した場合と同じイオン強度となるように NaCl を添加した下水処理水も同様に測定を行った。また、本研究では CaCl_2 を 10 mmol/L 添加した場合についても実験を行った。下水処理水の Ca^{2+} 濃度は 0.5-3 mmol/L である

ことをふまえると、 Ca^{2+} 濃度が 11 mmol/L は高すぎるが、これは濃縮された下水処理水を想定しているためである。下水処理水を RO 膜で処理する際の回収率は 70%²⁸⁾ 程度である。そのため、RO 膜処理後の濃縮水は約 3.3 倍に濃縮されることを考えると、 Ca^{2+} 濃度が 10 mmol/L 程度に濃縮されることも十分に考えられる。

2.3 下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類の構成ブロック

活性汚泥とグラニュール汚泥のアルギン酸様多糖類の構成ブロックの割合を測定した既存研究²⁹⁾より、グラニュール汚泥に含まれるアルギン酸様多糖類は活性汚泥に含まれるアルギン酸様多糖類よりも GG ブロックが多いため、ゲル状の粒子状物質を形成しやすいことが明らかになっている。そこで、アルギン酸様多糖類の構成ブロックの割合が異なることが集合体の形成能力にも影響を与えていると考えて下水処理水と汚泥のアルギン酸様多糖類の構成ブロックを測定・比較した。

2.3.1 下水処理水に含まれるバイオポリマーの濃縮

下水処理水に含まれるバイオポリマーの濃縮は処理場 B と処理場 C の下水処理水を用いてそれぞれ 2 回ずつ行った。下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類を 3 つの構成ブロック (GG ブロック、MM ブロック、MG ブロック) に分画したアルギン酸様多糖類の濃度はフェノール-硫酸法を用いて測定したが、下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類の濃度は低くそのままでは測定できないため、下水処理水に含まれるバイオポリマーのみを 200 倍に濃縮した後に構成ブロックを分画・測定した。まず、下水処理水を 0.45 μm の MF 膜 (オルガノ

(株), 4BS-1SE) でろ過することで濁質成分を除去した後に、分画分子量が 10 kDa のペリコン 3 カセット (メルク (株)) でろ過することで分子量が 10 kDa 以上³⁰⁾とされているバイオポリマーを選択的に濃縮した。濃縮後に膜に付着したバイオポリマーを回収するために、NaOH により pH 11 に調整した 0.5 mol/L の NaCl 水溶液でカセットを洗浄した。そして、洗浄後の NaCl 水溶液と濃縮液を合わせることで最終的には 200 倍に濃縮した。

2.3.2 活性汚泥に含まれるアルギン酸様多糖類の抽出

下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類の特徴を明らかにするために、活性汚泥に含まれるアルギン酸様多糖類の構成ブロックも測定した。活性汚泥は 2020 年 12 月から 2021 年 3 月にかけて、処理場 B と処理場 C の返送ラインから採取した。採取した汚泥は目開き 32 μm のボルディングクロスで絞ることにより脱水して、凍結乾燥を行った後に、実験まで 4°C で冷蔵した。

活性汚泥からのアルギン酸様多糖類の抽出・精製は Lin ら³¹⁾が用いた手順を一部変更して行った。まず、すり鉢を用いて細かく砕いた 0.25 g の乾燥汚泥を 0.2 mol/L の Na_2CO_3 水溶液 40 ml と混合した後に、超音波 (ブランソニック社, 2510) に 30 分かけた。そして 80 °C で 1 時間保ち汚泥に含まれるアルギン酸様多糖類を抽出した。5980 $\times\text{g}$ で 60 分遠心分離にかけて抽出液から固形成分 (汚泥) を除去した後に、0.1 mol/L の HCl で pH 2 にすることで沈殿した沈殿物を遠心分離により分離・回収した。回収物は pH 5 になるまで超純水で洗浄した後に、0.1 mol/L の NaOH によりアルギン酸様多糖類を溶出して、冷却した無水エタノールを溶液全体の 80% となるように加えてアルギン酸様多糖類を沈殿させた。沈殿したアルギン酸様多糖類は遠心分離により回収した後に超純水で洗浄した。

2.3.3 アルギン酸様多糖類の構成ブロックの割合

下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類と汚泥から抽出したアルギン酸様多糖類は Haug ら³²⁾の方法に従い MM ブロック、MG ブロック、GG ブロックに分画した後に、フェノール-硫酸法で測定した。その後、各構成ブロックの割合を算出した。

3. 結果および考察

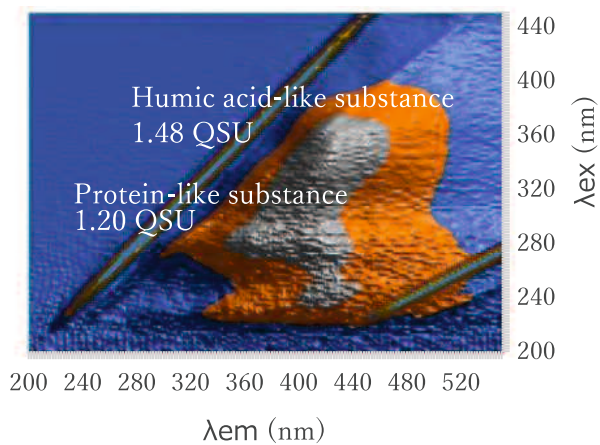
3.1 3次元蛍光スペクトルを用いた下水処理水の特徴および大きさの評価

下水処理水を 0.1 μm と 0.5 μm の MF 膜でろ過した下水処理水の 3 次元蛍光スペクトルの例として処理場 C の結果を Fig.1 に示す。ピーク 1 (λ_{ex} 342 nm/ λ_{em} 493 nm 付近) はフミン酸様物質のピークを示しており、ピーク 2 (λ_{ex} 280 nm/ λ_{em} 376 nm 付近) はタンパク質様物質のピークを示している^{33,34)}。短波長領域 (λ_{ex} 200~226 nm/ λ_{em} 200~340 nm) は下水処理水に含まれている硝酸イオンによる内部遮蔽効果の影響により評価に用いることができなかった。

タンパク質様物質を示すピーク 2 に着目すると、0.5 μm の MF 膜でろ過した場合の蛍光強度と 0.1 μm の MF 膜でろ過した場合の蛍光強度はほぼ変わらなかった。具体的には、0.5 μm の MF 膜でろ過した場合は 1.20 QSU であり、0.1 μm の MF 膜でろ過した場合は 1.16 QSU であった。この結果より、下水処理水に含まれるタンパク質様物質は 0.1 μm 以上の集合体を形成せずに MF 膜を透過したことが分かった。また、全ての処理場における下水処理水のタンパク質様物質とフミン酸様物質のピークの位置はほぼ同じであったことから、4 つの処理場から採水した下水処理水に含まれるフミン酸様物質およびタンパク質様物質は同様の特徴を持っていると考えられる。しかし、3 次元蛍光スペクトルは蛍光を発す

るタンパク質様物質は測定可能であるが、蛍光を発しない多糖類などの溶存有機物は測定できない³⁵⁾。そこで、多糖類も含めたより詳細な測定を行うために、LC-OCD-ONDを用いて下水処理水に含まれるバイオポリマー濃度および構成成分の分析を行った。

(a) WWTP C (#1), 0.5 μm



(b) WWTR C (#1), 0.1 μm

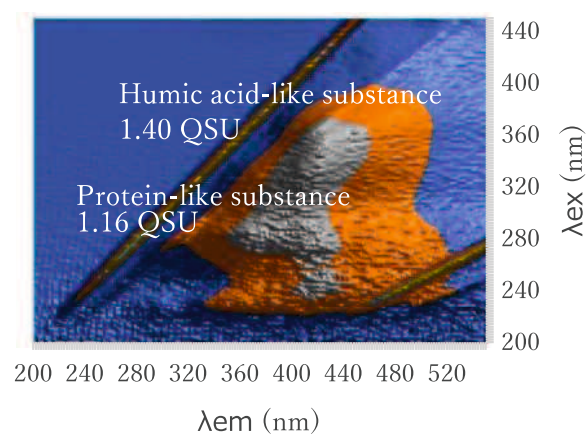


Fig. 1 Fluorescence excitation-emission matrices (EEMs) of WWTP C after filtering through a membrane filter with a pore size of 0.5 μm or 0.1 μm

3.2 DOC 濃度とバイオポリマーの濃度およびバイオポリマーの N/C 比に MF 膜の孔径が与える影響

LC-OCD-OND を用いて下水処理水に含まれる DOC 濃度とバイオポリマーの濃度およびバイオポリマーの N/C 比を測定する事で、MF 膜の孔径がこれらの指標に与える影響を評価した結果を Fig.2 に示す。まず、上のグラフに着目すると、DOC 濃度は全ての処理場で約 3000-4000 $\mu\text{gC/L}$ であり処理場により大きくは異ならなかった。一方で、バイオポリマー濃度は処理場により異なり、処理場 C と処理場 D は処理場 A と処理場 B よりも約 2-3 倍高かった。この処理場によるバイオポリマー濃度の違いは、下水の処理方法の違いが影響していると考えられる。細菌類の大半は下水処理水に含まれる溶存有機物を酸化還元反応により分解する際にエネルギーを得ることで増殖しているが、嫌気性条件下で得られるエネルギーは、好気性条件下で酸素を用いて有機物を酸化した場合に得られるエネルギーの約 20 分の 1 である³⁶⁾。その結果、嫌気性処理は好気性処理よりも汚泥の増殖に使えるエネルギーが著しく少ない³⁶⁾。そのため、生産するバイオポリマー量は好気性処理よりも少なくなると考えられる。このことから、好気性処理と嫌気性処理を組み合わせた処理方法を導入している処理場 A と処理場 B は好気性処理のみを採用している処理場 C と処理場 D よりもバイオポリマー濃度が低くなったと考えられる。また、全ての処理場のバイオポリマー濃度は 0.5 μm の MF 膜でろ過した場合と 0.1 μm の MF 膜でろ過した場合でほぼ変化しなかった。この結果より、LC-OCD-OND で測定した場合においても 3 次元蛍光スペクトルの結果(Fig.1)と同様に、バイオポリマーは 0.1 μm 以上の集合体を形成していないことが分かった。つまり、実際の下水処理水においては、タンパク質と多糖類のどちらも 0.1 μm 以上の集合体は形成せずに MF 膜を透過した。次

に、下のグラフに着目すると、各処理場の下水処理水の N/C 比を示しているが、N/C 比とはバイオポリマーに含まれる N と C の比を示している。下水処理水のバイオポリマーに含まれる N はほぼ全てがタンパク質に由来するものであり、C はタンパク質と多糖類の両方に含まれている。また、下水処理水に含まれるタンパク質の N と C の比は 1:3 である³⁰⁾と仮定すると、バイオポリマーの濃度と N/C 比から下水処理水に含まれるタンパク質と多糖類の濃度を算出することが可能である。本研究では、N/C 比は約 0.1 であったため、下水処理水に含まれるバイオポリマーのうち約 70 %が多糖類であることが分かった。筆者らの既存研究²³⁾では、アルギン酸水溶液の Ca^{2+} 濃度が 1 mmol/L 以上である場合に 0.1 μm 以上の集合体を形成した。それに対して、本研究で実際の下水処理水を用いた場合は、 Ca^{2+} 濃度が 1 mmol/L 以上であったにも関わらず、アルギン酸とは異なり集合体を形成しなかった。そこで、次節では、 Ca^{2+} 濃度が集合体の形成に与える影響について検証した。

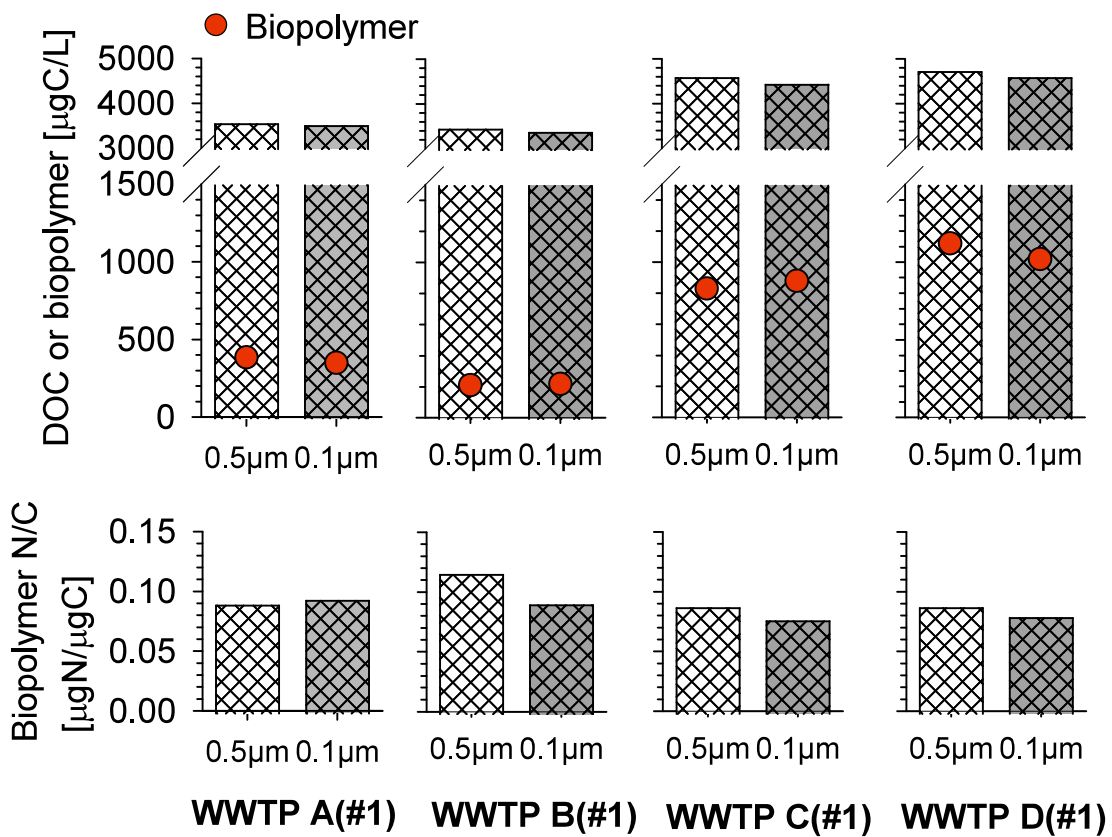


Fig. 2 (Upper figure) Concentrations of dissolved organic carbon (DOC) and biopolymer in secondary wastewater effluents taken from 4 WWTPs after filtering through a membrane filter with a pore size of 0.5 μm or 0.1 μm . (Lower figure) N/C weight ratio of biopolymer

3.3 Ca²⁺濃度が下水処理水中のバイオポリマーの集合体の大きさに与える影響

Ca²⁺濃度が下水処理水中のバイオポリマーの集合体の大きさに与える影響を Fig. 3 に示す。まず、Ca²⁺濃度が 1-3 mmol/L の場合に注目すると、バイオポリマー濃度は Ca²⁺濃度に関係なくほぼ一定だった。この結果より、Ca²⁺が 1-3 mmol/L の場合は 0.1 μm 以上のバイオポリマーの集合体は形成しないことが分かった。

次に、Ca²⁺が濃縮された下水処理水を想定した 11 mmol/L の場合に注目すると、0.1 μm の MF 膜でろ過した場合のバイオポリマー濃度は Ca²⁺を添加していない場合と比較して約 30%減少した。また、Ca²⁺濃度が 11 mmol/L の場合と同じイオン強度となるように NaCl を添加した場合のバイオポリマー濃度は Ca²⁺を添加していない場合のバイオポリマー濃度と変わらなかった。この結果より、Ca²⁺が 11 mmol/L の場合にバイオポリマー濃度が減少した理由は、イオン強度が高くなり電気二重層が薄くなったことで分子間の反発力が弱まりバイオポリマーが凝集して集合体を形成したためではなく、バイオポリマー同士を Ca²⁺が架橋することにより 0.1 μm 以上の集合体を形成したためと考えられる。また、Ca²⁺濃度が 11 mmol/L の場合はバイオポリマー濃度の減少と共に N/C 比も減少したことから、バイオポリマーの中でもタンパク質が選択的に Ca²⁺と集合体を形成して MF 膜により除去されたことが分かった。つまり、実際の処理プラントで運転する場合を考えると、MF 膜で処理を行った後の下水処理水の Ca²⁺濃度は低く、バイオポリマーと Ca²⁺は集合体を形成しないが、RO 膜による処理が進行するにつれて下水処理水が濃縮して Ca²⁺濃度が高くなり、バイオポリマーと Ca²⁺が集合体を形成して RO 膜表面に堆積する可能性が考えられる。

上述したこれらの多糖類の特徴は、既存研究^{23,37)}でモデルファウラントとしてアルギン酸を用いた場合に得られる特徴とは大きく異なった。具体的には、本研究では Ca²⁺濃度が下水処理水に含まれている濃度領域である 0.5-3 mmol/L の

場合では、下水処理水に含まれる多糖類は $0.1 \mu\text{m}$ 以上の集合体を形成しなかったのに対して、多糖類のモデルファウラントとしてアルギン酸試薬を用いた場合は $0.1 \mu\text{m}$ 以上の集合体を形成した²³⁾。また、本研究では下水処理水に含まれるバイオポリマーは多糖類よりもタンパク質の方が Ca^{2+} と集合体を形成しやすかった。その一方で、モデル物質を用いた場合はタンパク質である BSA よりも多糖類であるアルギン酸の方が集合体を形成しやすいことが報告されている³⁷⁾。具体的には、アルギン酸と BSA を含む水溶液に Ca^{2+} を添加することでアルギン酸とタンパク質の分離を試みた結果、 Ca^{2+} が 8 mmol/L の場合にアルギン酸は集合体を形成したがタンパク質は集合体を形成しなかったという報告がある³⁷⁾。本研究で得られた結果と既存研究のこれらの乖離を踏まえると、実際の下水処理水に含まれる多糖類とアルギン酸は異なる特徴を持つことが分かる。この原因の一つとして、アルギン酸様多糖類の構成ブロックに違いがあると仮説を立てその妥当性の検証を次節で行った。

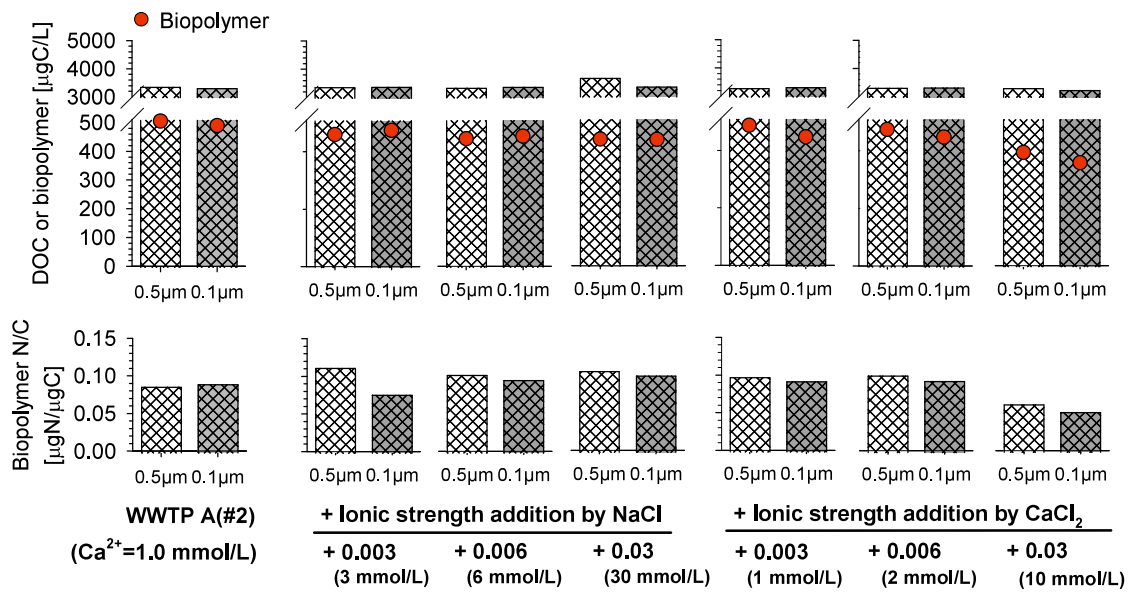


Fig. 3 Influence of ionic strength addition by either NaCl or CaCl₂ on the concentrations of dissolved organic carbon (DOC), biopolymer, and N/C weight ratio of biopolymer after filtering through a membrane filter with a pore size of 0.5 µm or 0.1 µm.

3.4 下水処理水と活性汚泥に含まれるアルギン酸様多糖類の構成ブロックの割合

アルギン酸は β -D-マンヌロン酸(M)と α -L-グルロン酸(G)がランダムに共重合した多糖類^{38,39)}であり、その構成は M と G の組み合わせより MM ブロック、GG ブロック、MG ブロックに分類される。処理場 B の下水処理水および活性汚泥に含まれるアルギン酸様多糖類の構成ブロックの割合を Fig. 4 に示す。まず処理場 B に着目すると、アルギン酸様多糖類に含まれる MM ブロックの割合は、下水処理水の場合は 3 つの構成ブロックの中で最も高い約 70%であったのに対して、汚泥の場合は最も低い 10%以下であった。アルギン酸を構成する 3 つの構成ブロックのうち、GG ブロックは安定なエッグボックス構造となるために Ca^{2+} とのキレート錯体形成能が高いのに対して、MM ブロックは Ca^{2+} との錯体形成能が最も低いことが知られている⁴⁰⁻⁴²⁾。このことから、 Ca^{2+} との錯体形成能が高い GG ブロックは下水処理水中の Ca^{2+} と錯体を形成して集合体となり、汚泥中に粒子状物質として存在するために下水処理水中に溶出しないが、 Ca^{2+} との錯体形成能が低い MM ブロックは集合体を形成せずに下水処理水中に溶出したと考えられる。この下水処理水の構成ブロックの割合は、処理場 C でもほぼ同じであった。この結果より、下水の処理方式の違いはアルギン酸様多糖類の構成ブロックの割合に影響しないことが分かった。また、下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類の MM ブロックの割合は、試薬のアルギン酸よりも高かった。これらの結果から、Fig. 2 および Fig. 3 で実際の下水処理水の Ca^{2+} 濃度領域である 0.5-3 mmol/L の領域でバイオポリマーが 0.1 μm の集合体を形成しなかった理由は、下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類は Ca^{2+} との錯体形成能力の低い MM ブロックが多く含まれていたためであると結論付けることができる。

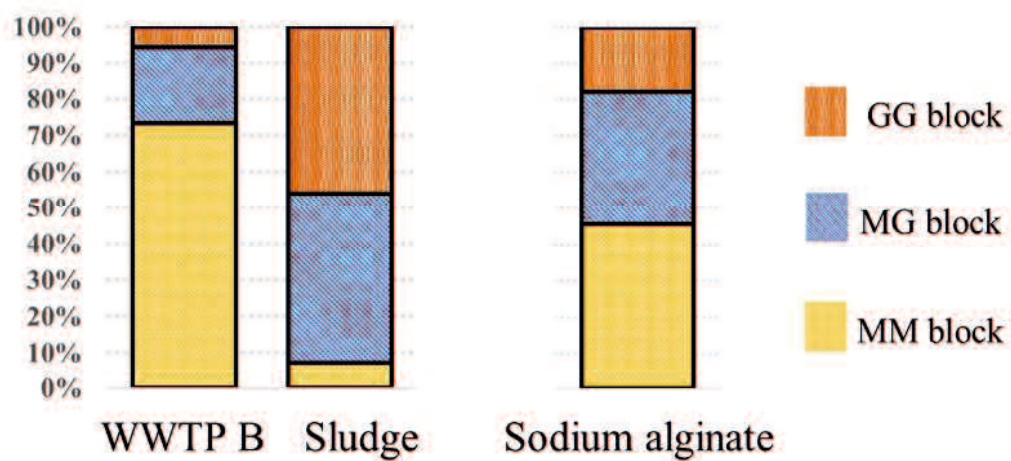


Fig. 4 Fraction of building blocks of alginate-like polysaccharide in wastewater effluent and sludge obtained from WWTP B For comparison, fraction of building blocks of sodium alginate is also shown.

4. まとめと今後の課題

本研究の目的は、下水処理水のバイオポリマーの大きさ、タンパク質と多糖類の割合、およびアルギン酸様多糖類に含まれる構成ブロックの割合を評価することにより、試薬のアルギン酸と実際の下水処理水に含まれるバイオポリマーの特徴の違いを把握すると共に、統合的膜処理システムにおける実際の下水処理水のバイオポリマーの挙動を明らかにすることである。本研究で得られた知見を以下に記述する。

- ・下水処理水に含まれるバイオポリマーの約 70%が多糖類であった。
- ・下水処理水に含まれる Ca^{2+} 濃度が 1-3 mmol/L の場合、バイオポリマーは 0.1 μm 以上の集合体を形成しなかった。そのため、実際の下水処理水においては、バイオポリマーは MF 膜を透過することが分かった。
- ・実際の下水処理水においては、多糖類よりもタンパク質の方が Ca^{2+} と集合体を形成しやすかった。
- ・下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類の構成ブロックを測定した結果、下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類は、 Ca^{2+} と錯体形成能力の低い MM ブロックの割合が高く Ca^{2+} と錯体形成能力の高い GG ブロックの割合が低いため集合体を形成しにくいことが分かった。

今後の課題としては、RO 膜のファウリングに寄与している重要な因子であるバイオポリマー濃度について、より詳細な知見を得る必要があると考えられる。具体的には、本研究より処理方法が下水処理水に含まれるバイオポリマー濃度に影響を与えていることが示唆されたが、処理方法と下水処理水に含まれるバ

イオポリマー濃度の関係について今後様々な処理場を対象とすることで、知見を蓄積する必要がある。

参考文献

- 1) Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Marinas, B.J., Mayes, A.M., 2008. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* 452(7185), 301-310.
- 2) Baker, R. W. *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: West Sussex, England, 2004.
- 3) Zayed, G., Winter, J., 1998. Removal of organic pollutants and of nitrate from wastewater from dairy industry by denitrification. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 49, 469-474
- 4) Peyton, B.M., Mormile, M.R., Petersen, J.N., 2001. Nitrate reduction with *Halomonas campisalis*: kinetics of denitrification at pH9 and 12.5% NaCl. *Water Research* 35, 4237-4242.
- 5) Shah, A., Shah, M., 2020. Characterization and bioremediation of wastewater: A review exploring bioremediation as a sustainable technique for pharmaceutical wastewater. *Groundwater for Sustainable Development* 11, 100383.
- 6) Thurman, E.M., 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Kluwer Academic, Boston, MA, USA.
- 7) Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C.S., Merlin. C., Manaia, C.M., Schwartz, T., Dagot, C., Fatta-Kassinos, D., 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research* 47(3), 957-995.

- 8) Kostich, M.S., Batt, A.L., Lazorchak, J.M., 2014. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. *Environmental Pollution* 184, 354-359.
- 9) Ma, H., Allen, H.E., Yin, Y., 2001. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research* 35(4), 985-996.
- 10) 原田美冬, 高尾祐平, 山口緋加里, 鈴木祐麻, 新苗正和, 2019. 下水処理水に含まれる溶存有機物による逆浸透膜のファウリングを抑制するための電解凝集/浮上-精密ろ過膜前処理プロセスの構築. *水環境学会誌* 42(5), 185-194.
- 11) Al-Rifai, J.H., Khabbaz, H., Schäfer, A.I., 2011. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. *Separation and Purification Technology* 77, 60-67.
- 12) Bohdziewicz, J., Bodzek, M., Wąsik, E., 1999. The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater. *Desalination* 121(2), 139-147.
- 13) Tepus, B., Simonic, M., Petrinic, I., 2009. Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using adsorbents and NF and RO membranes. *Journal of Hazardous Materials* 170(2-3), 1210-1217.
- 14) Ødegaard, H., Koottatep, S., 1982. Removal of humic substances from natural waters by reverse osmosis. *Water Research* 16, 613-620.
- 15) Serkiz, S.M., Perdue, E.M., 1990. Isolation of dissolved organic matter from the suwannee river using reverse osmosis. *Water Research* 24(7), 911-916.
- 16) Dreszer, C., Vrouwenvelder, J.S., Paulitsch-Fuchs, A.H., Zwijnenburg, A., Kruithof, J.C., Flemming, H.-C., 2013. Hydraulic resistance of biofilms. *Journal of Membrane*

Science 429,436-447.

17) Martin, K.J., Bolster, D., Derlon, N., Morgenroth, E., Nerenberg, R., 2014. Effect of fouling layer spatial distribution on permeate flux: A theoretical and experimental study. *Journal of Membrane Science* 471, 130-137.

18) Huertas, E., Herzberg, M., Oron, G., Elimelech, M., 2008. Influence of biofouling on boron removal by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 318, 264-270.

19) Herzberg, M., Kang, S., Elimelech, M., 2009. Role of Extracellular Polymeric Substances (EPS) in Biofouling of Reverse Osmosis Membranes. *Environmental Science & Technology* 43, 4393-4398.

20) Tang, C.Y., Yang, Z., Guo, H., Nghiem, L.D., Cornelissen, E., 2018. Potable water reuse through advanced membrane technology. *Environmental Science & Technology* 52(18), 10215-10223.

21) Drewes, J.E., Horstmeyer, N., 2015. Recent Developments in Potable Water Reuse. In: Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D. D., Kümmerer, K. (Eds.) . *Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse, The Handbook of Environmental Chemistry, Series Volume 45*, Springer, Cham, Switzerland, pp.269-290.

22) Burgess, J., Meeker, M., Minton, J., O'Donohue, M., 2015. International research agency perspectives on potable water reuse. *Environmental Science Water Research & Technology* 1, 563.

23) 原田美冬, 古沢和輝, 鈴木祐麻, 新苗正和, 和田善成, 市村重俊 2020. 下水の再利用を目的とした統合的膜処理システムにおける逆浸透膜のアルギン酸によるファウリングとカルシウムイオンの役割. *水環境学会誌* 43(6), 165-173.

24) Arabi, S., Nakhla, G., 2008. Impact of calcium on the membrane fouling in membrane

bioreactors. *Journal of Membrane Science* 314, 134-142.

25) Zheng, X., Mehrez, R., Jekel, M., Ernst, M., 2009. Effect of slow sand filtration of treated wastewater as pre-treatment to UF. *Desalination* 249, 592-595.

26) Tian, J-Y., Ernst, M., Cui, F., Jekel, M., 2013. Correlations of relevant membrane foulants with UF membrane fouling in different waters. *Water Research* 47, 1218-1228.

27) Guillosoou, R., Roux, J.L., Mailler, R., Pereira-Derome, C.S., Varrault, G., Bressy, A., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Rocher, V., Gasperi, J., 2020. Influence of dissolved organic matter on the removal of 12 organic micropollutants from wastewater effluent by powdered activated carbon adsorption. *Water Research* 172, 115487.

28) Khan, M.T., Busch, M., Molina, V.G., Emwas, A-H., Aubry, C., Croue, J-P., 2014. How different is the composition of the fouling layer of wastewater reuse and seawater desalination RO membranes? *Water Research* 59, 271-282.

29) Lin, Y.M., Sharma, P.K., van Loosdrecht, M.C.M., 2013. The chemical and mechanical differences between alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic flocculent sludge and aerobic granular sludge. *Water Research* 47, 57-65.

30) Huber, S.A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W., 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography e organic carbon detection e organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Research* 45, 879-885.

31) Lin, Y., de Kreuk, M., van Loosdrecht, M.C.M., Adin, A., 2010. Characterization of alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic granular sludge in pilot-plant. *Water Research* 44, 3355-3364.

32) Haug, A., Larsen, B., Smidsrød, O., 1974. Uronic acid sequence in alginate from different sources. *Carbohydrate Research* 32(2), 217-225.

33) Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., 2003. Fluorescence Excitation-

Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 37, 5701-5710.

34) Saadi, I., Borisover, M., Armon., R., Laor, Y., 2006. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. *Chemosphere* 63, 530-539.

35) Lee, Y-G., Kim, S., Shin, J., Rho, H., Lee, Y., Kim, Y.M., Park, Y., Oh, S-E., Cho, J., Chon, K., 2020. Fouling behavior of marine organic matter in reverse osmosis membranes of a real-scale seawater desalination plant in South Korea. *Desalination* 485, 114305.

36) 井出哲夫, 1990. 水処理工学 -理論と応用-. 技報堂出版株式会社.

37) Cao, D-Q., Song, X., Hao, X-D., Yang, W-Y., Iritani, E., Katagiri, N., 2018. Ca²⁺-aided separation of polysaccharides and proteins by microfiltration: Implications for sludge processing. *Separation and Purification Technology* 202, 318-325.

38) 受田造之, 飯田倫子, 沢村正義, 楠瀬博三, 1996. 各種褐藻から抽出されたアルギン酸の化学的性質とナトリウム結合能. *日本食品科学工学会誌* 43(5), 569-574.

39) 川井正弘, 松本孝芳, 升田利史朗, 1993, アルギン酸水溶液の Mg²⁺イオンによるゲル化に及ぼすマンヌロン酸/グルロン酸比の影響. *日本化学学会誌* (8), 978-981.

40) Braccini, I., Grasso, R.P., Pérez, S., 1999. Conformational and configurational features of acidic polysaccharides and their interactions with calcium ions: a molecular modeling investigation. *Carbohydrate Research* 317, 119-130.

41) Braccini, I., Pérez, S., 2001. Molecular Basis of Ca²⁺-Induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-Box Model Revisited. *Biomacromolecules* 2, 1089-1096.

42) Fang, Y., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Nishinari, K., Funami, T., Williams, P. A., Li,

L., 2007. Multiple steps and critical behaviors of the binding of calcium to alginate. *The Journal of Physical Chemistry B* 111(10), 2456-2462.

4章 下水処理水に含まれる溶存有機物による逆浸透膜のファウリングを抑制するための電解凝集/浮上-精密ろ過膜前処理プロセスの構築

1. はじめに

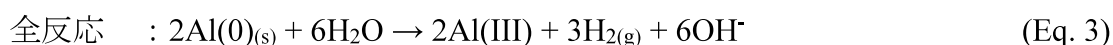
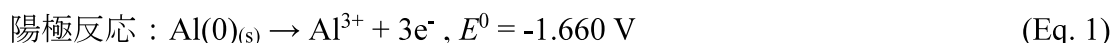
1978年に福岡で起こった異常濁水を契機として、我が国においても下水処理水を再利用する必要性が認識されるようになった。下水処理水の再生利用率は全国平均で見れば現在でも1.3%¹⁾であり決して高いとは言えない。しかし、東京や福岡などの大都市では水資源の確保が大きな課題となっており、安定した水量を供給できる下水処理水の再利用が推進されている。我が国における再生水の利用方法は主に修景用水、河川維持用水、そして融雪用水であるが²⁾、海外では下水処理水を飲料水レベルの水質まで処理する下水処理水再利用システムが既に稼働しており、ナミビアのヴィントフック市やアメリカのテキサス州では下水処理水の直接飲用再利用も行われている²⁾。これらの処理プロセスにおいては、下水処理水と活性汚泥との分離あるいは逆浸透膜（RO膜）の前処理に精密ろ過膜（MF膜）が用いられており、MF膜の孔径は0.1-0.4 μmが選択されることが多い³⁾。そして、このMF膜により粒子状物質や微生物によるRO膜のファウリングを効果的に抑制することができる。しかし、MF膜では溶存性物質の大部分は除去できないため、MF膜を透過した溶存有機物によりRO膜がファウリング^{4,5)}して頻繁な薬品洗浄が必要となることが課題となっている。

本研究では下水処理水に含まれる溶存有機物によるRO膜のファウリングを抑制することを目的として、アルミニウムを陽極とした電解凝集/浮上（electrocoagulation/flotation）処理とMF膜を組み合わせた「電解凝集/浮上-MF膜」前処理プロセスの有効性を評価した。電解凝集/浮上処理は重金属^{6,7)}、フッ素⁸⁻¹⁰⁾、微生物およびウイルス¹¹⁻¹³⁾を含む種々の汚染物質を効果的に除去することが報告されており、廃棄物処分場からの浸出水^{7,14,15)}、海水^{12,13)}、そして表流

水^{11,16)}に含まれる溶存有機物の除去にも有効であることが報告されている。さらに、電解凝集/浮上処理は比較的安価なアルミニウムや鉄を陽極電極として低い電流密度で処理を行うため、硫酸アルミニウムなどの薬品凝集剤を用いた処理に比べて低コストであるとされている¹⁷⁾。しかし、下水処理水に含まれる溶存有機物の除去、そしてそれに伴う RO 膜のファウリングの抑制を検討した研究は筆者が知る限り報告されていない。本報では実際の下水処理水を対象処理水として電解凝集/浮上処理を行う際の電流密度および処理時間が種々の水質に及ぼす影響を評価し、さらに市販のポリアミド系複合 RO 膜を用いたファウリング実験を行うことで「電解凝集/浮上-MF 膜」前処理プロセスの有効性を評価した。

2. 電解凝集/浮上分離の概要

陽極および陰極にそれぞれアルミニウムとステンレスを用いた場合の電解反応は Eqs. 1-3 により表される。



なお、陽極では水の電気分解 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^{+} + 4e^{-}$, $E^0 = 1.230 \text{ V}$)、塩化物イオンからの塩素生成反応 ($2\text{Cl}^{-} \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2e^{-}$, $E^0 = 1.390 \text{ V}$)、そして塩化物イオンによる孔食も起こりうる。しかし前者の 2 つの反応は理論電解電圧が高く高電流を流した場合や海水など塩分濃度が高い場合にのみ進行する^{11,18,19)}ため、本研究で行った実験条件では進行しないと考えられる。実際、本研究では陽極からのガスの発生は観察されず、ジエチル-p-フェニレンジアミン法で測定した残留塩

素濃度も増加していなかった。また、塩化物イオンによる孔食については、本研究と同じ程度の電流密度で表流水の処理を行った既存研究^{11,18,19)}により反応が進行しないことが報告されており、さらに上述したように本研究では陽極からのガスの発生は観察されなかったため、本研究においても孔食は起こっていないと考えられる。しかし、孔食の進行速度には水中に微量に含まれる重金属などのイオン組成などが大きな影響を与えることが知られているため、他の下水処理水を対象とする際には注意が必要である。陽極から溶出した Al^{3+} は $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ や $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ などのモノマー化学種、そしてモノマー化学種が重合した $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ や $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ などのポリマー化学種の形となり凝集剤として機能すると同時に、中性領域では最終的には大部分が $\text{Al}(\text{OH})_3$ のスイープブロックとなって溶存有機物や粒子状物質を取り込む^{11,12,17)}。そして、陰極で発生した水素ガスを含むことで浮上性を持ち、反応槽の上部に濃縮される。

電解凝集/浮上処理で溶出する Al^{3+} の量は Eq. 4 に示すファラデーの法則により計算できる。

$$m_{\text{Al}} = \phi \frac{26.98It}{ZF} \quad (\text{Eq. 4})$$

ここで m_{Al} は溶出したアルミニウムの量 [g]、 ϕ はファラデー効率、 I は電流 [A]、 t は時間 [s]、26.98 はアルミニウムの原子量、 Z は溶出するイオンの価数でありアルミニウムの場合は 3、 F はファラデー定数 [96,485 C/mol] である。そして、陽極で進行する反応が Eq. 1 のみと仮定すると ϕ は 1 とみなすことができる。例えば本研究で電流 2A（電極面積を考慮すると 2A は電流密度 13 mA/cm² に相当する）で 5 分間電解凝集/浮上処理を行った場合、1L の処理水の中に溶出した Al^{3+} の量は 56 mg と計算される。

3. 実験方法

実験は室温 (24 ± 1 °C) で行い、水溶液の調整には比抵抗 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の超純水 (Direct-Q UV, メルク (株)) を用いた。特に明記しない限り、使用した試薬はナカライテスク (株) あるいは富士フイルム和光純薬 (株) の特級試薬である。

3.1 使用した下水処理水

下水処理水は 2018 年から 2019 年にかけて、山口県宇部市にある宇部市東部浄化センターから採水した。当センターでは標準活性汚泥法とステップ流入式多段硝化脱窒法 (必要に応じて凝集剤を添加することも可能) を採用しているが、本研究で使用した下水処理水はステップ流入式多段硝化脱窒法を採用した処理系列の最終沈殿池の上澄みである。採水した下水処理水は直ちに水質分析を行い、残りは 4°C で冷蔵した。そして、水質の変化を避けるために実験に使用する期限は 1 週間とした。本研究で使用した下水処理水の水質を Table 1 にまとめる。水質には大きな変動はなく安定した処理が行われているが、電気伝導度など一部の水質は比較的大きく変動することが分かる。電気伝導度は電解凝集/浮上処理を行う際の水の電気抵抗を支配する因子であり、その結果、電解凝集/浮上処理の消費電力に直接影響を及ぼす。そのため、本研究では異なる日に採水した下水処理水を同一として扱わず、実験結果を示す際には Table 1 に示す下水処理水番号 (例: #1) を合わせて示すことにする。

Table 1 Water quality parameters of the treated sewage effluent used for this study ^a

Treated sewage effluent (TSE) #	pH (-)	Electric conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Ca^{2+} (mg/L)	Turbidity (NTU)	NPOC ^b (mgC/L)	UV ₂₅₄ (1/m)	Coliform bacteria ^c (CFU/mL)
1	7.1	930	85	0.56	3.2	7.3	368
2	6.9	1,183	90	0.72	4.0	7.9	-
3	6.9	1,007	88	0.48	3.8	7.4	174
4	7.2	820	-	0.73	3.9	7.3	48
5	7.1	918	96	0.62	4.2	8.0	56
6	6.2	925	80	0.33	3.8	7.5	114
7	6.7	1,178	88	0.36	-	8.6	114

^aFor all TSE, analysis of fluorescence excitation-emission matrix (EEM) showed that the two strong peaks are shown at around Ex = 285 nm / Em = 415 nm and Ex = 335 nm / Em = 420 nm, which belong to humic-like organic matters ^{20,21}.

^bNon-purgeable organic carbon was measured after filtering aqueous solutions using a membrane with a pore size of 0.2 μm .

^cColiform bacteria was measured after filtering aqueous solutions using a membrane with a pore size of 5 μm .

3.2 電解凝集/浮上処理

電解凝集/浮上処理に用いた装置の概要を Fig. 1 に示す。内径 12.6 cm のポリカーボネート製の円筒容器に下水処理水を 1L 入れ、さらに 0.01 mol/L の硝酸水溶液に浸漬することで表面の酸化皮膜を除去した 3 枚のアルミニウム陽極およびステンレス陰極を電極間隔 1.5 cm となるように交互に配置した。なお、陽極として使用したアルミニウムは純度 99.5%以上の A1050 規格であり、陰極として使用したステンレスは SUS316 規格である。そして、直径 8 mm 長さ 40 mm のシリンダー型攪拌子を 200 rpm で回転させながら、ソースメジャーユニット (GS610, 横河電機 (株)) を用いて所定の電流密度となるように電流を流すことで電解凝集/浮上処理を行うと同時に、所定の電流密度を保つために必要な電圧値をモニタリングした。所定の時間通電を行った後に攪拌を止め、5 分静置することによりアルミニウムフロックの浮上分離を進行させた。そして、円筒容器の側面に取り付けられたコックを静かに開くことで、上部に濃縮したフロックが混入しないように中部の 300 ml を採水して処理後のサンプルとした。

電解凝集/浮上処理の処理効率を評価するために用いた項目は、pH、電気伝導度、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、濁度、不揮発性有機炭素 (NPOC)、UV₂₅₄、そして大腸菌群数である。また、一部のサンプルは溶存有機体炭素分離測定装置 (LC-OCD) による分析も行った。しかし、予備実験を行った際にコロニーカウント法で大腸菌群数を計測した結果、処理条件によっては電解凝集/浮上処理により大腸菌群数が数倍増加する傾向が得られた。この要因は明らかではないが、複数の大腸菌群を含むフロックが電解凝集/浮上処理により破壊されて大腸菌群が分散したことが原因と考えられる。そのため、コロニーカウント法で電解凝集/浮上処理による大腸菌群の除去効率を正しく評価することを目的として、下水処理水を事前に 5 μ m の孔径を有するセルロース混合エステル MF 膜

(メルク (株)) でろ過することでフロックを除去し、シングルセルのみを残した下水処理水を対象として同様の電解凝集/浮上処理を行った。なお、この事前ろ過を行った下水処理水を用いた実験では、大腸菌群のみならず他の水質(例: NPOC、UV₂₅₄)も測定したが、事前ろ過は電解凝集/浮上処理による他の水質項目の処理効率に大きな影響を与えなかった。そのため、特に明記しない限り、本報告で示すデータは下水処理水をそのまま電解凝集/浮上処理した場合のデータであり、大腸菌群のデータのみ孔径 5 μm の MF 膜で事前ろ過を行った下水処理水を電解凝集/浮上処理した場合のデータである。

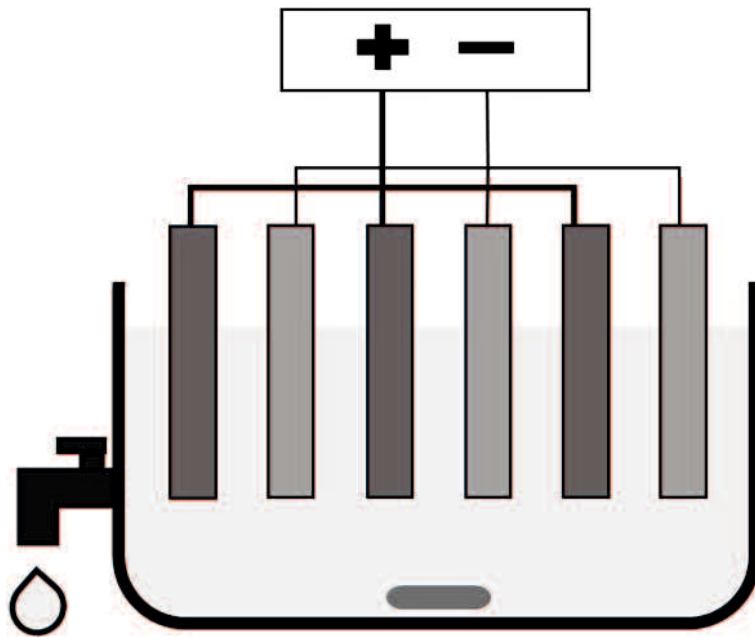


Fig. 1 A schematic view of the electrocoagulation/flotation system.

3.3 前処理を行った下水処理水による RO 膜のファウリング実験

電解凝集/浮上および MF 膜により前処理を行った下水処理水（RO 膜処理の原液）による RO 膜のファウリング実験は、日東電工（株）の ESPA4 膜を用いて行った。この RO 膜の活性層は芳香族ポリアミドであり、ポリビニルアルコールなどの親水性高分子によるコーティングはされていない。Fig.2 に構造を示すクロスフロー型平膜試験セル（有効膜面積 7.5 cm²）に RO 膜をセットし、デュアルポンプ（KP-22-33S, (株) フロム）を用いて 10 mL/min の流量および 2 MPa の水圧で原液をセルに供給した。セル内の体積は約 8 mL であり、マグネティックスターラーでゆっくりと攪拌することによりセル内の原液を混合した。そして、未透過液および透過液が原液タンクに戻るようには水流路を設計することにより、原液の体積が保たれるようにした。なお、本研究で行ったファウリング実験ではフィードスペーサーを使用していないことに加えてマグネティックスターラーでゆっくりと攪拌する程度にしかセル内を攪拌しておらず、実際の RO 膜エレメントとは原液の攪拌状況が大きく異なる。そのため、この実験はファウリング加速実験として認識すべきである。

RO 膜は使用の初期段階にてポリアミド層および支持層の圧密化が起これ、それに伴って膜性能が変化する。よって、ファウリング実験を評価する前に、超純水を用いて 2 MPa の水圧で RO 膜の圧密化を行った。数日後に水流束が安定したことを確認した後に超純水を 500 mL の原液に切り替え、2 日間のファウリング実験を開始して水流束のモニタリングを行った。原液の pH は必要に応じて HCl を添加することで 6.2-6.5 の範囲に収まるように調節した。なお、pH 調節のために添加した HCl に起因する原液の電気伝導度の増加は無視できる程度であることを確認している。

ファウリング実験で検討した前処理（電解凝集/浮上および MF 膜）条件は下

記の通りである。まず、電解凝集/浮上処理については、全ての条件で電流密度は 13 mA/cm^2 とし、電解凝集/浮上処理の時間は 5 分、10 分、そして 30 分のいずれかとした。電解凝集/浮上処理を行った後の静置時間などの他条件は 3.2 節と同様である。電解凝集/浮上処理を行った 300 mL の下水処理水は $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ の孔径を有するセルロース混合エステル MF 膜（東洋濾紙（株））でろ過を行った。そして、このプロセスを 2 回繰り返すことで得た合計 600 mL の処理水から 100 mL を廃棄し、残りの 500 mL を RO 膜のファウリング実験に用いた。

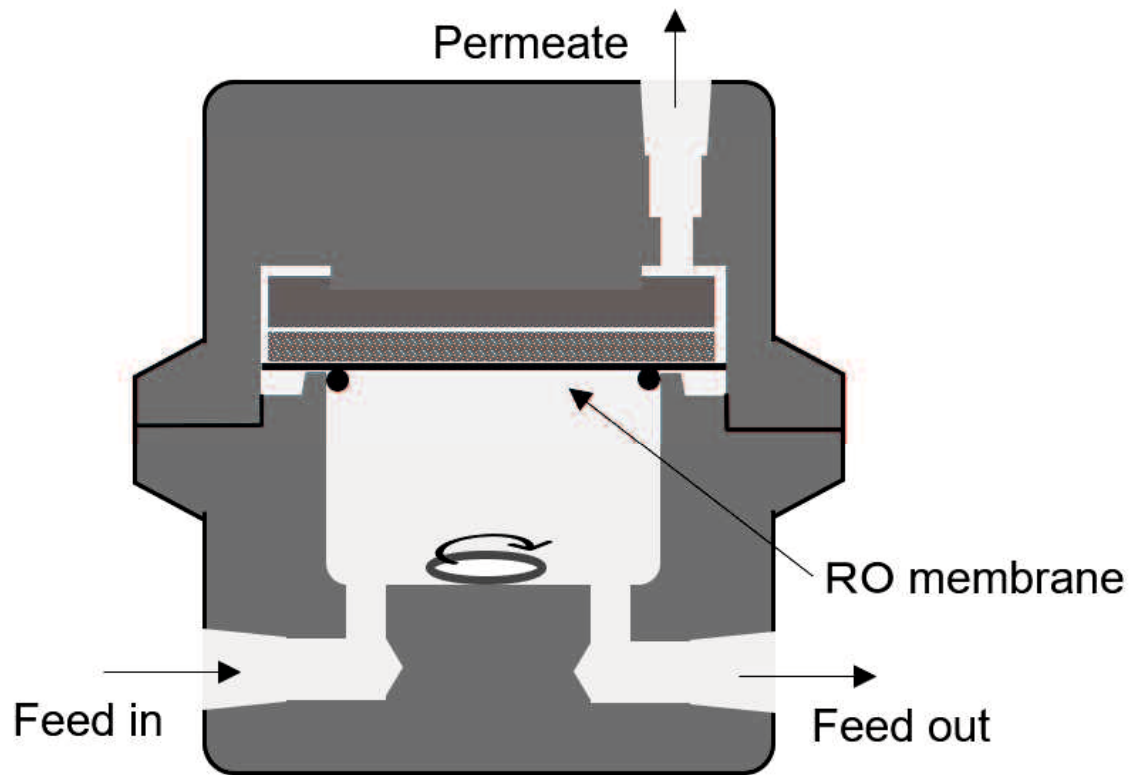


Fig. 2 A schematic view of the cell system for RO fouling experiment.

3.4 測定方法

水溶液の pH はポータブル pH 計 (HM-30P, 東亜ディーケーケー (株)) を用いて測定した。電気伝導度はポータブル電気伝導率計 (HQ30d, HACH 社) を用いて測定した。濁度はポータブル濁度計 (TN-100, HACH 社) を用いて測定した。水溶液中のナトリウムイオンおよびカルシウムイオンはイオンメーター (LAQUAtwin, (株) 堀場製作所) により測定し、NPOC は、0.2 μm の孔径を有する MF 膜でろ過を行ったのちに、全有機態炭素分析計 (TOC-VCPN, (株) 島津製作所) を用いて測定した。また、溶存物質の紫外・可視吸収スペクトルおよび三次元蛍光スペクトルは紫外可視分光光度計 (UV-2550, (株) 島津製作所) および分光蛍光光度計 (FP-8200, 日本分光 (株)) を用いて測定した。電解凝集/浮上処理を行った後の大腸菌群数は、粒子保持能 6 μm の定性濾紙 No.1 (東洋濾紙 (株)) でろ過を行ったのちに、CHROMagarTMECC 培地 (CHROMagar 社) を用いたコロニーカウント法を用いて測定した。なお、この培地では大腸菌のコロニーは青色に発色し、大腸菌以外の大腸菌群のコロニーは赤色に発色する。そのため、青色と赤色のコロニーの合計を大腸菌群数として算出した。さらに、電解凝集/浮上処理により凝集した大腸菌群を分散させてシングルセルにするために、細胞剥離用酵素として細胞凝集体の分散に用いられている AccumaxTMを 50 vol.%となるように添加した。LC-OCD 分析は DOC-LABOR 社製の装置を用いて行った。ファウリング実験後の RO 膜の表面観察は、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法 (JSM-7600F, 日本電子 (株)) を用いて行い、ファウラントの分析はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-4600, 日本電子 (株)) を用いて行った。

4. 結果および考察

4.1 下水処理水の電解凝集/浮上処理

4.1.1 pH、濁度、電気伝導度、イオン濃度

電解凝集/浮上処理の電流密度および消費電力が pH、濁度、電気伝導度、そしてナトリウムおよびカルシウムイオン濃度に与える影響を Fig. 3 に示す。Fig. 3 では電解凝集/浮上処理が各水質に与える影響を消費電力を変数として比較しているが、これは異なる水質を有する下水処理水を異なる電流密度で処理した際の効果を比較するためであり、各データセットの 3 つのデータは電流密度が 6.5 mA/cm² では 10 分、20 分、60 分、そして電流密度が 13 mA/cm² では 5 分、10 分、30 分電解凝集/浮上処理を行った間に消費した電力を示している。まず、Fig. 3(a) に示すように、電解凝集/浮上処理により pH は上昇し、15 Wh 以上の消費電力では 8.5 程度まで上昇した。この pH の上昇は、ステンレス陰極で起こる水の電気分解 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-$) によるものである。次に濁度についてであるが、Fig. 3(b)に示すように消費電力が 6 Wh を超えると濁度が大きく上昇する傾向が得られた。これは、消費電力が大きくなり（陽極から多くのアルミニウムが溶出して）フロックの量が増加した結果、水素ガスによるフロックの浮上をフロック同士が妨げあって固液分離効率が低下したことが要因である。また、電解凝集/浮上処理により pH が上昇した結果、アルミニウムイオンの加水分解生成物の一部が $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ などの負電荷を有する化学種となり凝集効率が低下したことも他の要因として挙げられる。そして最後に電気伝導度についてであるが、Fig. 3(c)に示すように消費電力の増加に伴い電気伝導度は減少する傾向が得られた。これは、水の電気分解により pH が上昇し、炭酸カルシウムなどの塩が析出・沈殿したことが要因と考えられる。実際、Fig. 3(d)および Fig. 3(e)に示すように電

解凝集/浮上処理によりナトリウムイオン濃度はほぼ変化しなかったのに対してカルシウムイオン濃度は最大 60%程度減少した。

本研究では下水処理水の水質の変動が処理効率に及ぼす影響を評価するために、異なる日に採水した 3 つの下水処理水を同条件で処理を行った。さらに、電流密度の影響を評価するために、 6.5 mA/cm^2 と 13 mA/cm^2 の二種類の電流密度で処理を行った。その結果、Fig. 3 に示すように、処理前の水質はやや変動があるものの、いずれの下水処理水の場合も大きくは異なる処理効率が得られた。また、 6.5 mA/cm^2 と 13 mA/cm^2 とでは処理効率に顕著な差はなかった。

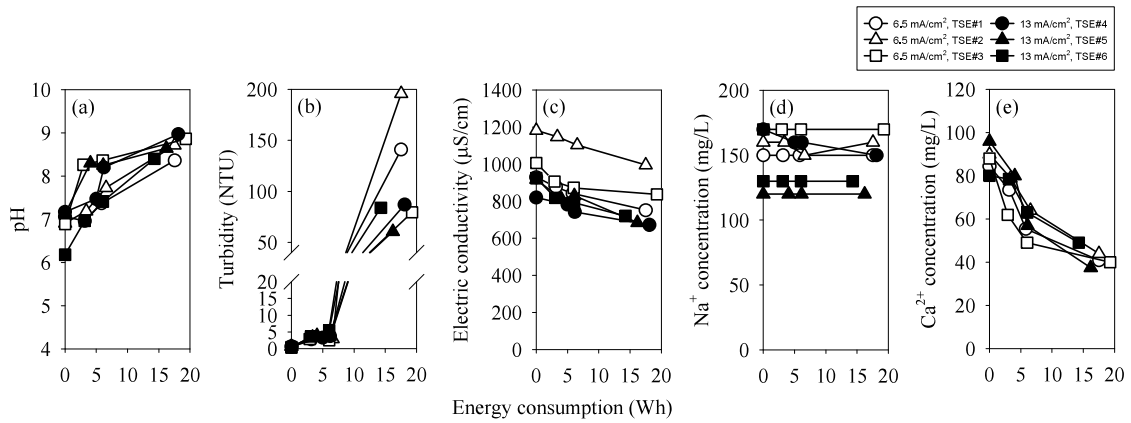


Fig. 3 Influences of current density and energy consumption on the changes in (a) pH, (b) turbidity, (c) electric conductivity, (d) Na^+ concentration, and (e) Ca^{2+} concentration during electrocoagulation/flotation treatment. See Table 1 for the information on water qualities of each treated sewage effluent (TSE).

4.1.2 大腸菌群

電解凝集/浮上処理による大腸菌群の除去効率を評価するために、下水処理水 #1, 3, 7 は電流密度 6.5 mA/cm^2 で、下水処理水 #4, 5, 6 は電流密度 13 mA/cm^2 で処理を行った。電解凝集/浮上処理は大腸菌群の除去に有効であり、最も短い処理時間で 3 Wh 程度の消費電力の場合（電流密度 6.5 mA/cm^2 では 10 分、 13 mA/cm^2 では 5 分）でも、数個のコロニーが検出された場合が一部あったものの殆どの場合においてコロニーは検出されなかった。処理時間を長くした 6 Wh 程度の消費電力の場合では、全ての場合においてコロニーは検出されなかった。電解凝集/浮上処理後のコロニー数が検出限界以下であるために除去率を定量的に算出することはできないが、これらの結果は電解凝集/浮上処理により生きた大腸菌群が効果的に除去されることを示している。その一方で、処理時間を最も長くした 15 Wh 以上の消費電力では、一部のデータセットにおいて検出限界以上のコロニーが検出された。例えば電流密度が 6.5 mA/cm^2 の場合では、処理前が 368 CFU/mL だった下水処理水 #1 からは 62 CFU/mL の、そして処理前が 174 CFU/mL だった下水処理水 #3 では 46 CFU/mL のコロニーが検出された。4.1.1 節に述べたように、処理時間を長くするとフロックの固液分離効率が低くなり残存濁度が高くなる。これらの結果を照らし合わせると、本実験条件においては、電圧印加による細胞膜の損傷^{12,17)} や pH の変化に伴う化学的な殺菌よりも大腸菌群を含むフロックの物理的除去が重要な大腸菌群除去メカニズムであり、15 Wh 以上の大きい消費電力ではフロックの固液分離効率の低下に伴い大腸菌群の物理的除去効率も低下したと結論づけることができる。

4.1.3 NPOC、LC-OCD、UV₂₅₄

電解凝集/浮上処理の電流密度および消費電力が NPOC および UV₂₅₄ に与える影響を Fig. 4 に示す。まず Fig. 4(a)に示した NPOC について考察すると、消費電力がおおよそ 6 Wh 以下の範囲では使用した下水処理水および電流密度によらずおおよそ同じ除去効率を示し、6 Wh では 10 - 20%の除去率が得られた。しかし、より大きな消費電力では一部のデータセットの除き NPOC が増加する傾向が得られた。この要因の一つとして、電解凝集/浮上処理により pH が上昇した結果 (Fig. 3(a))、アルミニウムイオンの加水分解生成物が Al(OH)₄⁻などの負電荷を有する化学種となり、同じく負電荷を有するフミン物質などの溶存有機物の除去効率が低下したことが挙げられる。しかし、Fig. 4(a)では過度の電解凝集/浮上処理により処理前より高い NPOC を示すデータセットもあることから明らかなように、溶存有機物の除去効率の低下だけでは全てを説明することができない。そこで電解凝集/浮上処理により NPOC が増加する要因として、下水処理水に含まれる微生物の細胞構造が損傷^{12, 17, 22)}して内部から溶存有機物が溶出した可能性を考えた。しかし、電解凝集/浮上処理を行う前に 0.2 μm の MF 膜で微生物を除去した後に電解凝集/浮上処理を行っても同様に NPOC は増加した。この結果は、細胞構造の損傷による溶存有機物の溶出は NPOC の増加に寄与していないことを意味している。そこで次の可能性として、本研究で測定した NPOC は 0.2 μm の孔径を有する MF 膜でろ過を行ったろ液を測定して得られた値であることを踏まえ、電解凝集/浮上処理により溶存有機物が低分子化（親水化）されてより多くの溶存有機物が MF 膜に吸着せずに透過したと予想した。そして、0.2 μm の MF 膜でろ過を行った下水処理水#6 および 13 mA/cm² の電流密度で電解凝集/浮上処理を行った後に 0.2 μm の MF 膜を透過したサンプルを LC-OCD で分析して溶存有機物の分子サイズに関する知見を得た。LC-OCD の結果を Fig. 5

に示す。予想した通り、電解凝集/浮上処理により LC の保持時間は全体的に長くなり、電解凝集/浮上処理を行う前は保持時間が 40-46 分のフミン物質 (Humics, 分子量 500-1,000 Da^{23,24)}) および保持時間が 46-53 分のその分解物質 (Building blocks, 分子量 300-500 Da^{23,24)}) を示すピークが最大であったのに対して、30 分の電解凝集/浮上処理を行った後は保持時間が 53-67 分の低分子有機酸 (LMW acids, 分子量 350 Da 以下^{23,24)}) を示すピークが最大となっていることが分かる。さらに、それぞれの溶存有機物の濃度を反映しているピーク面積に着目すると、電解凝集/浮上処理によりフミン物質やその分解物質のピーク面積が徐々に小さくなっていく一方で低分子有機酸のピーク面積は大きくなっており、電解凝集/浮上処理により溶存有機物が低分子化することが確認できた。最後に Fig. 4(b) に示した UV₂₅₄ に着目すると、UV₂₅₄ は NPOC とは異なり消費電力の増加に伴い減少の一途をたどり、15 Wh 以上では 50% 程度の除去率が得られた。電解凝集/浮上処理により UV₂₅₄ が効果的に除去されることは文献^{例: 11)}にも報告されている。しかし、既存の議論はアルミニウムフロックによる物理的な除去を念頭に置いたものであり、溶存有機物が電氣的に低分子化される過程における UV₂₅₄ の化学的な除去については議論が十分に示されていない。よって、現段階では、アルミニウムフロックによる物理的な除去と溶存有機物の低分子化における化学的な除去を UV₂₅₄ の除去メカニズムとして提案するに留める。

電解凝集/浮上処理および 0.2 μm の MF 膜を用いたろ過により溶存有機物が除去されることは Fig. 4 および Fig. 5 に示した通りであるが、除去される有機物の選択性を議論することは重要である。LC-OCD を測定した下水処理水#6 を例にとると、6 Wh (電流密度 13 mA/cm²) の消費電力により NPOC は 3.8 mgC/L から 3.3 mgC/L に減少しており、除去率は 13% に過ぎない。それに対して UV₂₅₄ は 7.5 m⁻¹ から 4.3 m⁻¹ に減少しており (除去率 43%)、RO 膜のファウラントとしての

重要性が文献^{25, 26)}で指摘されているバイオポリマー（分子量 20 kDa 以上^{23,24)}は 0.052 mgC/L から 0.020 mgC/L にまで減少していた（除去率 62%）。この結果から、電解凝集/浮上処理では他の溶存有機物に比べて芳香族系の有機物、そして特に高分子のバイオポリマーを効果的に除去できると結論づけることができる。

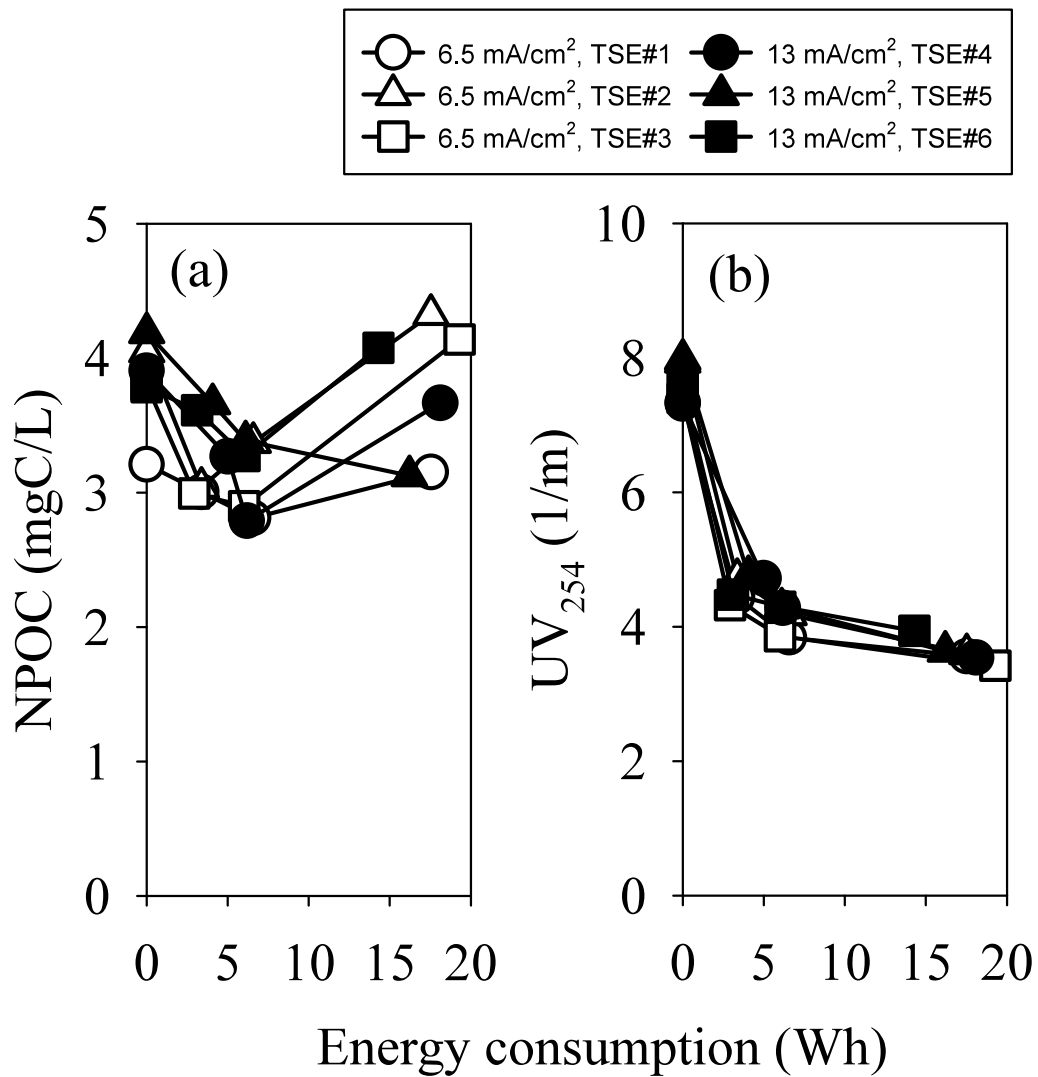


Fig. 4 Influences of current density and energy consumption on the changes in (a) NPOC and (b) UV₂₅₄ during electrocoagulation/flotation treatment. See Table 1 for the information on water qualities of each treated sewage effluent (TSE).

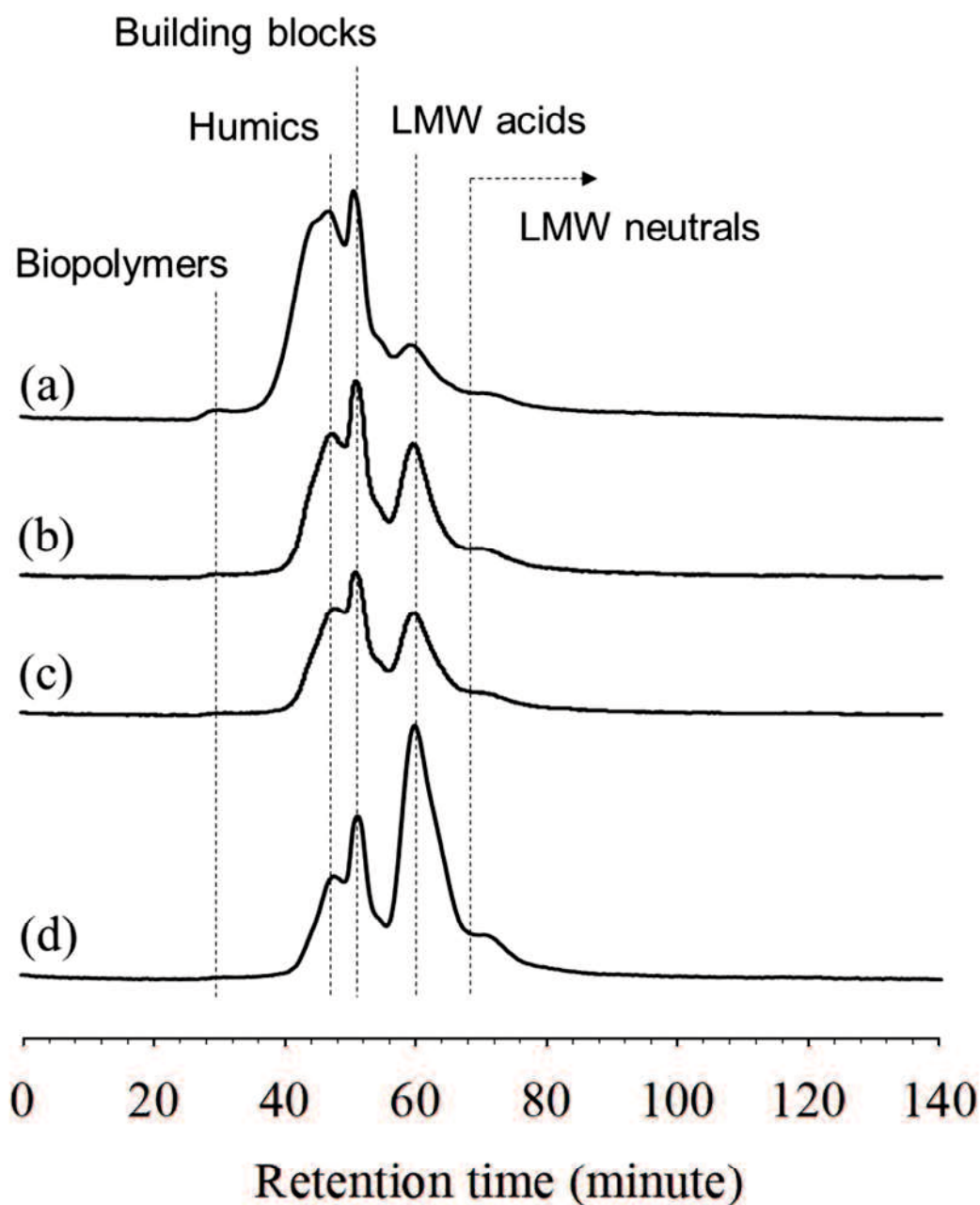


Fig. 5 LC-OCD chromatograms of TSE#6 (a) without electrocoagulation/floitation treatment, (b) after electrocoagulation/floitation treatment with the energy consumption of 3 Wh, (c) 6 Wh, and (d) 14 Wh. All samples were prepared with the current density of 13 mA/cm² and filtered through a 0.2 μm membrane before LC-OCD measurement.

4.2 RO 膜のファウリング

異なる日時に採水した下水処理水を用いて電解凝集/浮上処理を行っているためにデータにはややばらつきがあるものの、4.1 節に示した結果は電解凝集/浮上処理の効果が電流密度に大きくは依存しないことを示している。実際の装置設計を考えると、電流密度を高くして電解凝集/浮上槽における水理滞留時間（処理時間）を短くすることで電解凝集/浮上槽をコンパクトにすることができる。そこで、本研究では電流密度を 13 mA/cm^2 とし、電解凝集/浮上処理後のろ過には孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の MF 膜を用いて RO 膜のファウリング実験を行った。電解凝集/浮上処理の時間が RO 膜のファウリングに与える影響を評価した結果を Fig. 6 に示す。電解凝集/浮上処理を行わずに孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の MF 膜によるろ過のみを行った場合は水流束が 50 時間で約 50%減少し、下水処理水による RO 膜の著しいファウリングが確認できた。その一方で、電解凝集/浮上処理を 5 分（消費電力 3 Wh）行うことで水流速の減少を約 20%にまで抑制でき、さらに電解凝集/浮上処理の時間を 10 分（消費電力 6 Wh）に延ばすことで若干ではあるが更なるファウリングの抑制効果が得られた。しかし、電解凝集/浮上時間を 30 分（消費電力 14 Wh）に延ばすと逆にファウリングが加速され、電解凝集/浮上処理が負の影響を与えることが分かった。4.1.1 節に記述したように、電解凝集/浮上処理を 30 分行った場合は 5 分あるいは 10 分行った場合に比べて電解凝集/浮上処理後の下水処理水は高い濁度を示す。このことから、電解凝集/浮上処理を 30 分行った場合は $0.2 \mu\text{m}$ の MF 膜では除去しきれないアルミニウムのポリマー化学種や微粒子が RO 膜のファウリングを促進していると予想された。そこで、ファウリングした RO 膜の表面を SEM/EDX で分析した結果、予想した通り電解凝集/浮上処理を 30 分行った場合は RO 膜の表面から高濃度のアルミニウムが検出された。

Fig. 6 に示した結果は、処理条件を適切に選択すれば、電解凝集/浮上処理によ

り溶存有機物による RO 膜のファウリングを大幅に抑制することができることを意味している。そこで次のステップとして、ファウリングの抑制メカニズムに関する知見を得ることを目的として、Fig. 6 に結果を示したファウリング実験後の RO 膜を FT-IR で分析を行い主なファウラントの特定を行った。その結果を Fig. 7 に示す。ただし、電解凝集/浮上処理を 30 分行った場合は上述したように膜表面をアルミニウムの微粒子が膜表面を覆っており高い精度で分析できなかったため、Fig. 7 には結果を掲載していない。未使用の RO 膜 (Fig. 7(a)) と電解凝集/浮上処理を行わずに 0.2 μm の MF 膜のみで前処理を行った RO 膜 (Fig. 7(b)) のスペクトルを比較すると、2 つの波数領域で透過率が大きく異なることが分かる。まず一つ目の波数領域は 900-1,200 cm^{-1} である。この領域では多糖類に含まれる C-O-C や C-O-P の伸縮振動、細胞壁に含まれるタンパク質や N-アセチルアミノ糖、そして核酸に含まれる P=O の伸縮振動など、種々のバイオポリマーが吸収を示す^{16,27)}。次に二つ目の波長領域は 1,600-1,700 cm^{-1} であるが、これはタンパク質に含まれる C=O の伸縮振動 (Amide I) を示している^{16,27)}。つまり、Fig. 7 に示した結果は本研究における主なファウラントが多糖類やタンパク質などのバイオポリマーであることを一貫して示しており、Fig. 7(c)および Fig. 7(d)が示すように電解凝集/浮上処理によりこれらのバイオポリマーの存在を示す吸収ピークが減少することもこの結論を支持する結果である。

Fig. 6 および Fig. 7 に示した結果は、電解凝集/浮上処理により RO 膜の主なファウラントであるバイオポリマーが除去されてファウリングが抑制されたことを意味している。しかし、4.1.3 節に示したように、下水処理水#6 の場合、電流密度が 13 mA/cm^2 で 10 分間電解凝集/浮上処理 (Fig. 3 では 6 Wh の消費電力に相当) を行った場合のバイオポリマーの除去率は 62%であり、Fig. 6 に示したような著しいファウリングの抑制効果がバイオポリマー濃度の変化だけで説明で

きるとは考えにくい。つまり、ファウリング抑制メカニズムをバイオポリマーの除去のみと結論付けるのは拙速である。そこで、バイオポリマーの減少以外にもカルシウムイオンの減少 (Fig. 3(e)) がファウリングの抑制に寄与していると予想して下記の検討を行った。RO 膜のポリアミド活性層にはカルボキシ基 (R-COOH) が存在し、その一部が解離 (R-COO⁻) してポリアミド活性層に負の電荷を与えていることが知られている^{28,29)}。そして、カルシウムイオンは、ポリアミド活性層表面の R-COO⁻ とバイオポリマーの一種である多糖類に含まれる R-COO⁻、あるいは多糖類に含まれる R-COO⁻ 同士を架橋することにより RO 膜のファウリングを加速させることが知られている²⁵⁾。つまり、Fig. 3(e) に示すように電解凝集/浮上処理によりカルシウムイオンが除去された結果、カルシウムイオンによる R-COO⁻ の架橋効果が低減されてファウリングが抑制された可能性がある。そこで、電流密度を 13 mA/cm²、電解凝集/浮上処理時間を 10 分、そして孔径 0.2 μm の MF 膜で処理を行った下水処理水#3 に炭酸水素カルシウムを添加することでカルシウムの濃度が電解凝集/浮上処理を行う前と同じになるように調整して同様のファウリング実験を行った。その結果を Fig. 8 に示す。電解凝集/浮上処理を行うことでカルシウムイオンが 88 mg/L から 52 mg/L に減少したために 36 mg/L 分のカルシウムイオンを炭酸水素カルシウムで補充することでカルシウムイオンがファウリングに与える影響を評価したが、カルシウムイオンを補充することでファウリングの抑制効果が減少し、電解凝集/浮上処理を行わなかった場合と行った場合の中間の挙動を示した。この結果は、電解凝集/浮上処理による RO 膜のファウリング抑制効果は、バイオポリマーの除去とカルシウムイオンの除去の両方に起因することを示している。

本研究で示したように、「電解凝集/浮上-MF 膜」前処理プロセスにより溶存有機物による RO 膜のファウリングを効果的に抑制することができる。さらに、文献^{30,31,32)}では電解凝集/浮上処理によりリン酸イオンを効果的に除去できること

が報告されており、本研究で示したカルシウムイオンの除去も含めて下水処理水を RO 膜で処理した際にスケールを引き起こす磷酸カルシウム^{33,34,35)}の生成も抑制できると予想される。その一方で、浮上分離で回収したアルミニウムフロックの処理や回収しきれなかったアルミニウムフロックによる MF 膜のファウリングなど、プロセス全体のコスト増加につながるマイナス面も複数存在する。つまり、本研究では検討しなかった電極配置の最適化や水素ガスによるフロックの浮上効率がより高まるような反応槽の設計を行った上で、RO 膜のファウリングの抑制効果のみならずこれらのプラス面とマイナス面を含めて総合的に「電解凝集/浮上-MF 膜」前処理プロセスのコスト評価を行うことが今後の課題である。

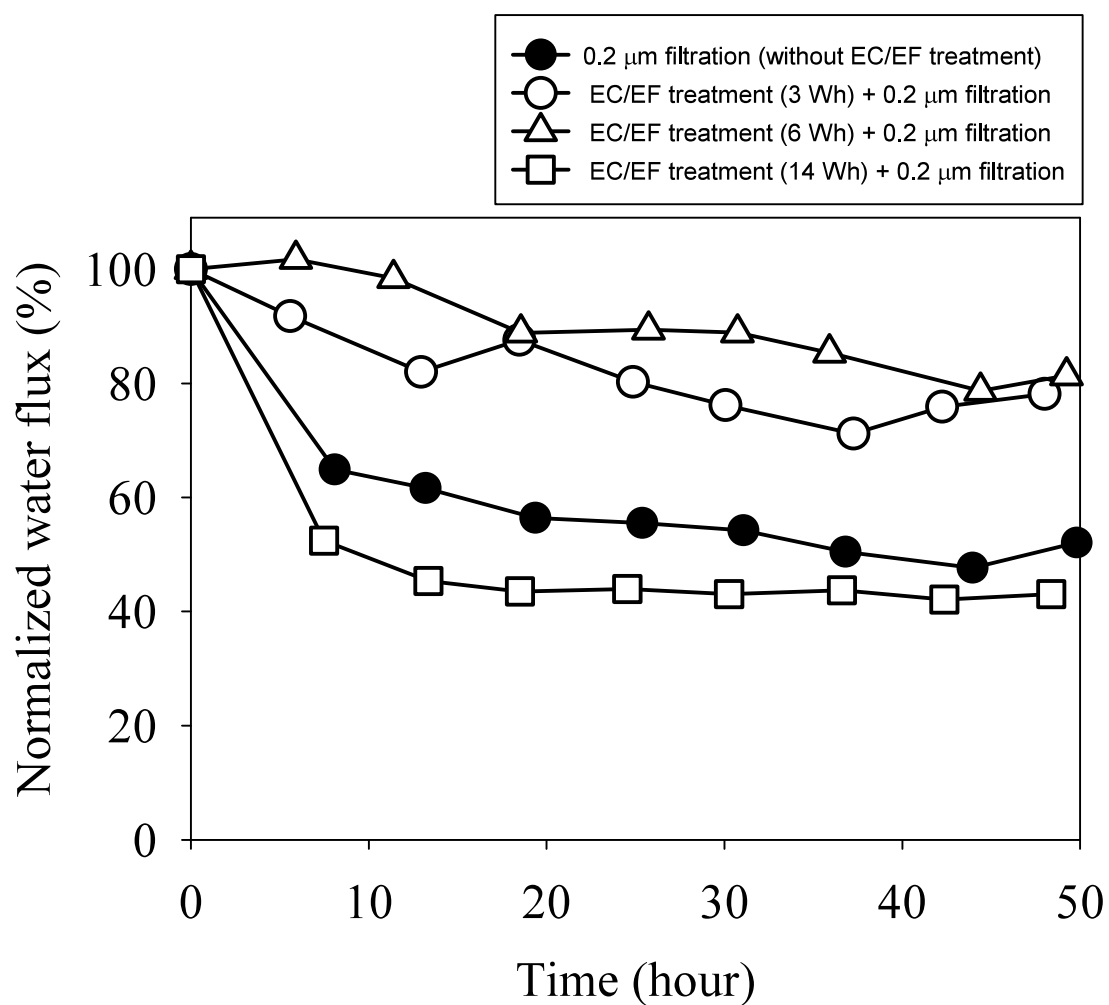


Fig. 6 Comparative flux decline of polyamide RO membranes by TSE#6 with/without electrocoagulation/flotation treatment with different energy consumption. All samples were prepared with the current density of 13 mA/cm² and filtered through a 0.2 μm membrane before RO fouling experiments. The pH of the solutions was controlled in a range between 6.2 - 6.5 by adding HCl.

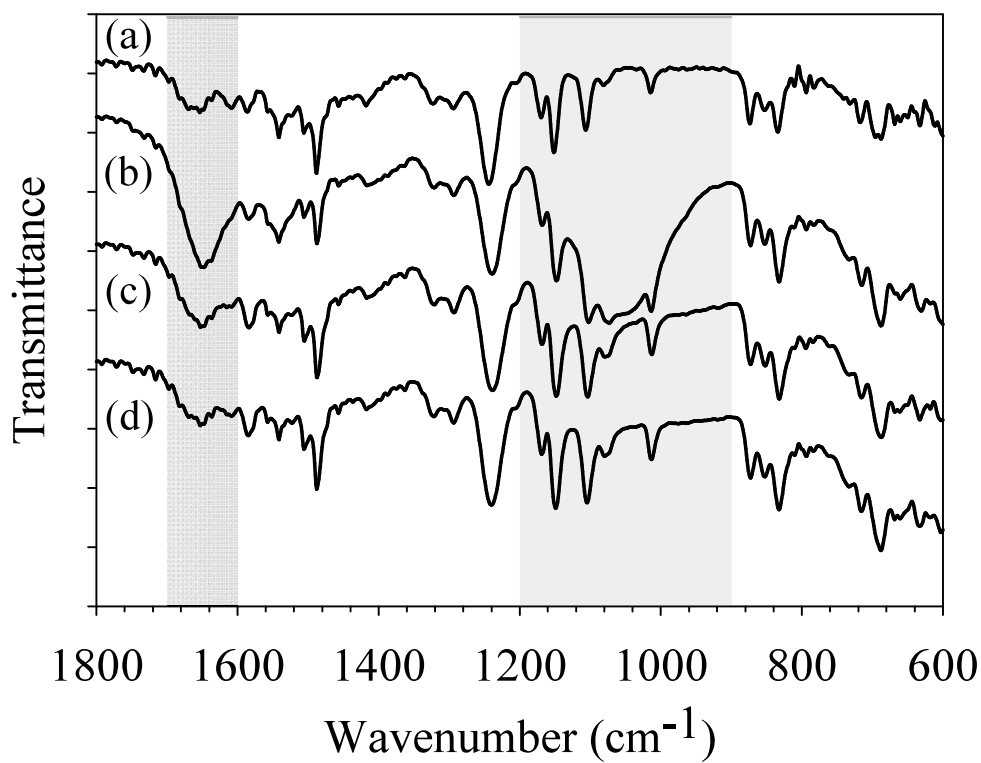


Fig. 7 FT-IR spectra of virgin and fouled membranes. See Fig. 6 for the fouling experimental conditions. (a) virgin RO membrane, (b) 0.2 μm filtration (without EC/EF treatment), (c) EC/EF treatment (3 Wh) + 0.2 μm filtration, (d) EC/EF treatment (6 Wh) + 0.2 μm filtration.

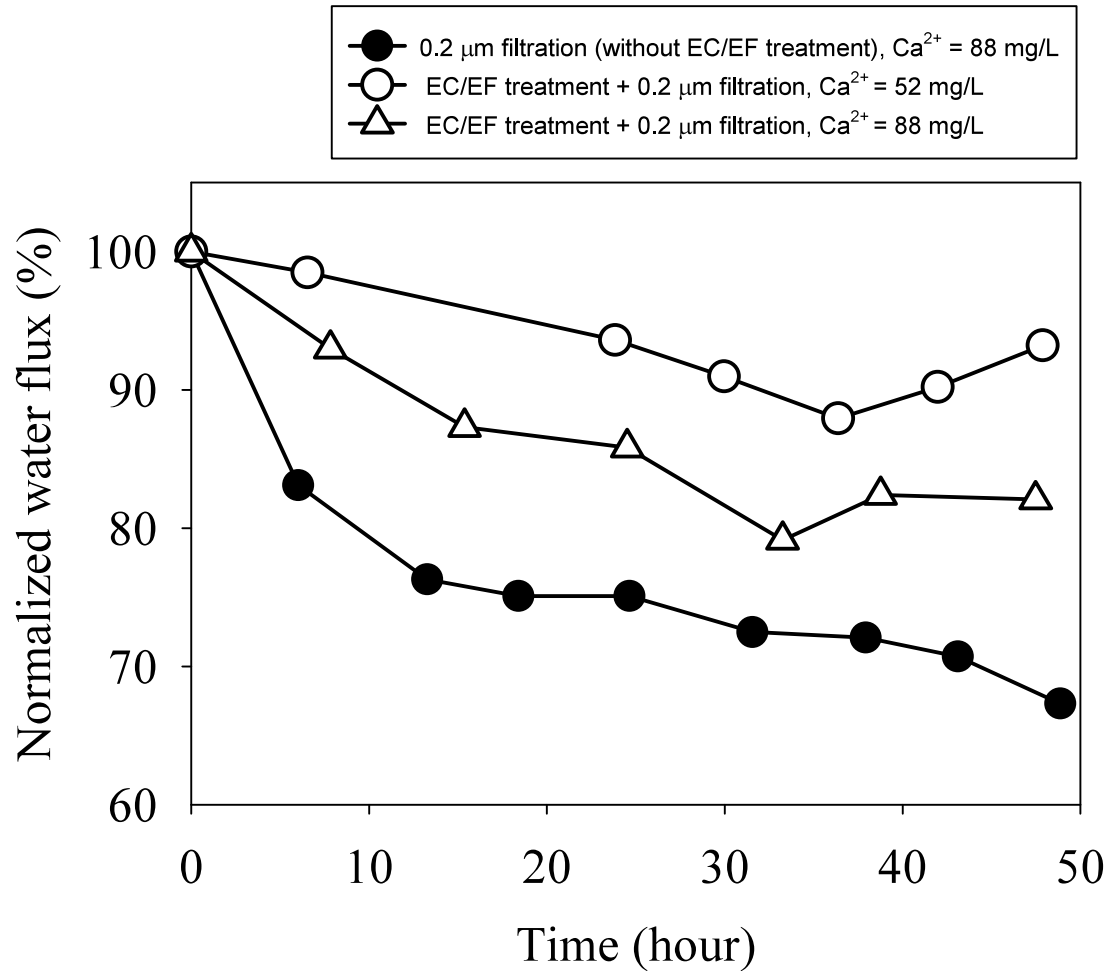


Fig. 8 Comparative flux decline of polyamide RO membranes by TSE#3 with/without electrocoagulation/flotation treatment and adjustment of the concentration of Ca²⁺ by adding Ca(HCO₃)₂. All samples were prepared with the current density of 13 mA/cm² and filtered through a 0.2 μm membrane before RO fouling experiments. The pH of the solutions was controlled in a range between 6.2 - 6.5 by adding HCl.

5. まとめ

本研究では下水処理水に含まれる溶存有機物による RO 膜のファウリングを抑制するために「電解凝集/浮上-MF 膜」前処理プロセスの有効性を評価した。本研究で得られた主な知見を下記にまとめる。

- ・電解凝集/浮上処理により大腸菌群を効果的に除去することができた。そして主な除去メカニズムは大腸菌群を含むフロックの固液分離による物理的除去であった。
- ・電解凝集/浮上処理によりカルシウムイオン濃度は減少した。これは、カルシウムイオンが難溶性の塩を形成したことが要因である。
- ・電解凝集/浮上処理により溶存有機物濃度は低下したが、過度の処理は溶存有機物の低分子化を引き起こして 0.2 μm の MF 膜を透過する溶存有機物濃度が増加した。また、電解凝集/浮上処理により芳香族系の有機物、そして特に分子量が大きいバイオポリマーが効果的に除去された。
- ・下水処理水の中に含まれるファウラントは主にバイオポリマーであった。電解凝集/浮上処理によりバイオポリマーは効果的に除去され、さらにファウリングを助長するカルシウムイオンも除去された結果、「電解凝集/浮上処理-MF 膜」プロセスを前処理として導入することで RO 膜のファウリングは大幅に抑制された。

参考文献

- 1) 国土交通省水管理・国土保全局下水道部, 2018. 渇水時等における下水再生水利用 事例集. URL. <http://www.mlit.go.jp/common/001199251.pdf> (2021 年 5 月 5 日 閲覧)

- 2) Drewes, J.E., Horstmeyer, N., 2015. Recent Developments in Potable Water Reuse. In: Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D. D., Kümmerer, K. (Eds.) . Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse, The Handbook of Environmental Chemistry, Series Volume 45, Springer International Publishing, Switzerland, pp.269-290.
- 3) 下水道膜処理技術会議, 2011. 下水道への膜処理技術導入のためのガイドライン[第2版]. URL. www.mlit.go.jp/common/000146906.pdf (2021年5月5日閲覧)
- 4) Zhao, Y., Song, L., Ong, S. L., 2010. Fouling behavior and foulant characteristics of reverse osmosis membranes for treated secondary effluent reclamation. *Journal of Membrane Science* 349(1-2), 65-74.
- 5) Tang, F., Hu, H., Sun, L., Sun, Y., Shi, N., Crittenden, J. H., 2016. Fouling characteristics of reverse osmosis membranes at different positions of a full-scale plant for municipal wastewater reclamation. *Water Research* 90(1), 329-336.
- 6) Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. R., Alkasrawi, M., 2015. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal* 260, 749-756.
- 7) Elabbas, S., Ouazzani, N., Mandi, L., Berrekhis, F., Perdicakis, M., Pontvianne, S., Pons, M-N., Lopicque, F., Leclerc, J-P., 2016. Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode. *Journal of Hazardous Materials* 319, 69-77.
- 8) Hu, C. Y., Lo, S. L., Kuan, W. H., Lee, Y. D., 2005. Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation. *Water Research* 39(5), 895-901.
- 9) Khatibikamal, V., Torabian, A., Janpoor, F., Hoshyaripour, G., 2010. Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics. *Journal*

of Hazardous Materials 179(1-3), 276-280.

10) Un, U. T., Koparal, A. S., Ogutveren, U. B., 2013. Fluoride removal from water and wastewater with a batch cylindrical electrode using electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal* 223, 110-115.

11) Chellam, S., Sari, M. A., 2016. Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control. *Journal of Hazardous Materials* 304, 490-501.

12) Hakizimana, J. N., Gourich, B., Vial, C., Drogui, P., Oumani, A., Naja, J., Hilali, L., 2016. Assessment of hardness, microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis. *Desalination* 393, 90-101.

13) Hakizimana, J. N., Najid, N., Gourich, B., Vial, C., Stiriba, Y., Naja, J., 2017. Hybrid electrocoagulation/electroflotation/electrodisinfection process as a pretreatment for seawater desalination. *Chemical Engineering Science* 170, 530-541.

14) Labanowski, J., Pallier, V., Feuillade-Cathalifaud, G., 2010. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 179(1-3), 166-172.

15) Dia, O., Drogui, P., Buelna, G., Dubé, R., Ihsen, B. S., 2017. Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials. *Chemosphere* 168, 1136-1141.

16) Sari, M. A., Chellam, S., 2013. Surface water nanofiltration incorporating (electro) coagulation–microfiltration pretreatment: Fouling control and membrane characterization. *Journal of Membrane Science* 437, 249-256.

17) Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., Naja, J.,

2017. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination* 404, 1-21.
- 18) Cañizares, P., Jiménez, C., Martínez, F., Sáez, C., Rodrigo, M. A., 2007. Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(19), 6189–6195.
- 19) Gao, S., Du, M., Tian, J., Yang, J., Yang, J., Ma, F., Nan, J., 2010. Effects of chloride ions on electro-coagulation-flotation process with aluminum electrodes for algae removal. *Journal of Hazardous Materials* 182(1-3), 827-834.
- 20) Chen, W., Westerhoff, P., Leenhear, J. A., Booksh, K., 2003. Fluorescence Excitation–Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 37(24), 5701–5710
- 21) Tang, F., Hu, H-Y., Sun, L-J., Sun, Y-X., Shi, N., Crittenden, J. C., 2016. Fouling characteristics of reverse osmosis membranes at different positions of a full-scale plant for municipal wastewater reclamation. *Water Research* 90, 329- 336.
- 22) Boudjema, N., Drouiche, N., Abdi, N., Grib, H., Lounici, H., Pauss, A., Mameri, N., 2014. Treatment of Oued El Harrach river water by electrocoagulation noting the effect of the electric field on microorganisms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(4), 1654-1660.
- 23) Huber, S. A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W., 2011. Characterization of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Research* 45, 879-885.
- 24) Wei, C-H., Amy Gary., 2012. Membrane fouling potential of secondary effluent organic matter (EfOM) from conventional activated sludge process. *Journal of Membrane and Separation Technology* 1, 129-136.

- 25) Qilin, Li., Zhihua, Xu., Ingo, P., 2007. Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: Role of membrane surface properties and initial permeate flux. *Journal of Membrane Science* 290(1-2), 173-181.
- 26) 竹内和久, 2009. RO 海水淡水化の前処理とファウリング. *日本海水学会誌* 63(6), 367-371.
- 27) Granato, D., Ares, G., 2014. *Mathematical and statistical methods in food science and technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 385-418
- 28) Coronell, O., Mariñas, B. J., Cahill, D. G., 2011, Depth heterogeneity of fully aromatic polyamide active layers in reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Environmental Science & Technology* 45, 4513-4520
- 29) Suzuki, T., Tanaka, R., Tahara, M., Isamu, Y., Niinae, M., Liu, L., Wang, J., Luh, J., Coronell, O., 2016, Relationship between performance deterioration of a polyamide reverse osmosis membrane used in a seawater desalination plant and changes in its physicochemical properties. *Water Research* 100, 326-336
- 30) Vasudevan, S., Lakshmi, J., Jayaraj. J., Sozhan, G., 2009, Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes. *Journal of Hazardous Materials* 164(2-3), 1480-1486
- 31) Lacasa, E., Cañizares, P., Sáez., C., Fernández, J., Rodrigo, M., 2011, Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes. *Chemical Engineering Journal* 172(1), 137-143
- 32) Omwene, P. I., Kobya, M., 2018, Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: A comparative study. *Process Safety and Environmental Protection* 116, 34-51
- 33) Greenberg, G., Hasson, D., Semiat, R., 2005, Limits of RO recovery imposed by

calcium phosphate precipitation. *Desalination* 183(1-3), 273-288

34) Ning, R. Y., Troyer, T. L., 2007, Colloidal fouling of RO membranes following MF/UF in the reclamation of municipal wastewater. *Desalination* 208(1-3), 232-237

35) Rathinam, K., Oren, Y., Petry, W., Schwahn, D., Kasher, R., 2018, Calcium phosphate scaling during wastewater desalination on oligoamide surfaces mimicking reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Water Research* 128, 217-225

5章 結言

下水処理水は飲用水の需要が多い都市においても安定した供給が可能な貴重な水資源である。そのため、2015年に国際連合が定めた持続可能な開発目標（Sustainable Development Goals, SDGs）においてもSDG6「水・衛生」で下水処理水の再利用が推奨されている。我が国における下水処理水の再利用目的は工業用水や景観灌漑用水などが主であるが、より高い水質を得るために精密濾過膜（MF膜）で濁質成分を除去した後に逆浸透膜（RO膜）で処理する統合的膜処理システム（IMS）の導入が普及しつつある。また、国内では飲用再利用は行われていないものの、シンガポールやアメリカ合衆国のテキサス州などではMF膜/限外濾過膜（UF膜）→RO膜を用いた下水処理水の直接/間接飲用再利用が行われている。RO膜は様々な物質を一度に除去できる優れた水処理技術であるが、下水処理水に含まれるバイオポリマーがRO膜表面に堆積して透水性が低下するファウリングが問題となっている。その結果、比較的低い透過流束で運転することでファウリングの進行を抑制し、薬品洗浄の頻度を6カ月に一回程度に抑え、薬品洗浄によるRO膜の劣化や運転停止期間、そして環境負荷を最小限に抑えている。もし実際の下水処理水に含まれるバイオポリマーのIMSにおける挙動に関する理解が深まり、前処理技術の最適化を通してバイオポリマーによるRO膜のファウリングを更に抑制することができれば、洗浄頻度を減らすことでRO膜の劣化や環境負荷を更に低減することができると同時に、より高い透過流束で操作を行うことでRO膜エレメントの数を減らすことができるなど様々なメリットが得られる。そこで本研究では、下水処理水の再利用を目的としたIMSにおけるバイオポリマーの挙動の観点からRO膜のファウリングメカニズムに関する理解を深めると共に、バイオポリマーを効率的に除去する前処理システムの構築を目的とした。

第2章では、バイオポリマーのモデルファウラントとしてアルギン酸を用い

て、アルギン酸による RO 膜のファウリングおよび統合的膜処理システムにおけるアルギン酸の挙動に Ca^{2+} が与える影響について理解を深めることを目的とした。実験の結果、MF 膜による前処理を行わない場合は、 Ca^{2+} との安定な配位結合により多量体を形成する GG ブロックおよび MG ブロックが選択的に RO 膜上に堆積するために、 Ca^{2+} により RO 膜のファウリングが促進することが明らかになった。その一方で、MF 膜による前処理を行った場合は、多量体を形成した GG ブロックおよび MG ブロックが MF 膜により除去されるため、むしろ Ca^{2+} により RO 膜のファウリングが抑制されることが明らかになった。この結果は、 Ca^{2+} により RO 膜のファウリングが促進されるという通説を覆し、IMS においては Ca^{2+} によりむしろ RO 膜のファウリングが抑制されていることを示唆するものであった。

第 3 章では、第 2 章の結果を踏まえ、4 か所の下水処理場から採水した下水処理水に含まれるバイオポリマーの構成成分、そして IMS におけるそれぞれの成分の挙動の評価を行った。実験の結果、下水処理水に含まれるバイオポリマーはタンパク質より多糖類が多いことが分かった。また、 $0.1\ \mu\text{m}$ の MF 膜でもろ過してもバイオポリマーの濃度は大きくは減少せず、下水処理水の中ではバイオポリマーは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の集合体を形成していないことが明らかになった。また、その要因を明らかにするために、バイオポリマーに含まれるアルギン酸多糖類の構成ブロックの割合を測定した結果、下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類の約 70% が Ca^{2+} との安定な配位結合を形成しない MM ブロックであり、GG ブロックは 10% 以下と少ないことがわかった。

第 4 章では、アルミニウムを陽極とした電解凝集/浮上処理と MF 膜から構成される前処理プロセスを構築して、下水処理水に含まれる溶存有機物による RO 膜のファウリングの抑制を試みた。その結果、電解凝集/浮上処理はバイオポリマーおよび芳香族系の有機物を選択的に除去すること、そして溶存有機物を低

分子化することが分かった。また、「電解凝集/浮上-MF膜」前処理プロセスはRO膜のファウリングの抑制に効果的であり、その抑制メカニズムは主なファウラントであるバイオポリマーおよびバイオポリマーの架橋を促進するカルシウムイオンの除去であることが示唆された。

最後に、今後取り組むべき研究課題を挙げる。

・本論文では4か所の下水処理場から採水した下水処理水を対象として研究を行ったが、標準活性汚泥法を採用している処理場のバイオポリマー濃度は嫌気性処理も組み込んだプロセスを採用している処理場より数倍高かった。この結果は、下水処理水に含まれるバイオポリマーの濃度が処理方式により異なり、IMSにより下水の高度処理を行う際には好気性処理と嫌気性処理を組み合わせた処理プロセスを採用している下水処理場に導入することが好ましいことを示唆するものである。そこで、実際の下水処理水を対象とした実験データを蓄積して、処理方式と処理水に含まれるバイオポリマー濃度の関係を明らかにすることが必要である。

・本論文では下水処理水に含まれるバイオポリマーの主成分である多糖類に着目して研究を行ったため、多糖類より濃度は低いものの主成分の一つであるタンパク質の詳細については検討を行っていない。そのため、IMSにおけるタンパク質の挙動およびRO膜のファウリングメカニズムについてより詳細な検討が必要である。

・本論文ではRO膜のファウリングに着目して研究を行ったため、前処理として用いたMF膜のファウリングは考慮していない。例えば、第4章で前処理として構築した電解凝集/浮上処理では、浮上処理により除去しきれなかったアルミニウムがMF膜のファウリングを促進することが予想される。よって、IMS全体を通した、つまりMF膜とRO膜の両方を考慮した電解凝集/浮上処理条件

の最適化が必要である。

謝辞

本研究を行うにあたって、適切な指導をしてくださった新苗正和教授、鈴木祐麻准教授、並びに当研究室の学友の皆様に深く感謝申し上げます。