

II-369

前塩素処理による藻類代謝内外有機産物の凝集機構に関する二、三の考察

東北大学工学部 正員○秋葉道宏

東北大学工学部 正員 後藤光亀

東北大学工学部 正員 佐藤敦久

1. はじめに 藻類を含む原水に塩素処理を行う場合、ろ過水へのリークやトリハロメタンの生成など浄水処理に重大な影響を引き起こしている。Bernhardt¹⁾、真柄²⁾らは、藻類から生成される細胞外代謝有機物による凝集阻害機構を明らかにしている。その阻害機構として有機物の懸濁粒子への吸着による負の荷電量の増加などを明らかにしたが、これらに関する研究例は少なく、特に前塩素処理時に及ぼす凝集の影響についての検討例はない。

本研究では、藻類細胞外有機産物(EOM)及び塩素処理後の細胞破壊による細胞内有機物(IOM)の増加がカオリン懸濁粒子の凝集に及ぼす影響について検討した。また、増殖時期の異なる藻類細胞内外有機産物をゲルクロマトグラフィの手法を用いて分画し、各分子量の大小及び塩素処理の有無が懸濁粒子のゼータ電位に及ぼす影響を検討したものである。

2. 実験方法 (a)藻類培養：供試藻類として*Chlorella* sp.を用いて、EDTAを除いた改変M-11培地で培養した。凝集実験に用いた試料は増殖の各段階ごとに培養液を取り出し、塩素処理を行ったものと行わないものに分け、それぞれ0.45 μ mメンブランフィルターでろ過したろ液を用いた。塩素処理は次亜塩素酸ナトリウムを用いて有効塩素濃度50mg/lとなるように添加し、直ちにpH7に調整後、20℃で24時間反応させた。

(b)凝集実験：培養日数39日目の培養液のろ液にカオリンを20mg/lの濃度になるよう懸濁させ、凝集剤として硫酸アルミニウムを用いた。ジャーテストは急速攪拌100rpm、5分、緩速攪拌40rpm、15分、静置沈殿30分の条件で行った。塩素処理の有無による藻類細胞内外有機産物が凝集に及ぼす影響は、培養後のろ液にカオリンを20mg/lの濃度になるよう懸濁させて、硫酸アルミニウム注入率を一定にして、凝集pHを変化(0.1N-H₂SO₄、0.1N-NaOHで調整)させてジャーテストを行った。凝集能力は急速攪拌直後のゼータ電位、沈殿静置後の上澄水濁度及びDOCで評価した。なお、アルカリ度はNaHCO₃溶液で30~50mg/lに調整した。

(c)ゲルクロマトグラフィ：クロロフィル-aの増殖曲線から求めた結果、培養日数24日目を増殖期、81日目を死滅期とし、それぞれ培養液を塩素処理の有無に分け、0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過したろ液500mlを凍結濃縮法により20mlまで濃縮した。ゲルクロマトグラフィはセファデックスG-25(分画範囲M.W.1000~5000)、カラム ϕ 2.6 $\times$ 90cm、展開液として蒸留水を使用し、濃縮液10mlを展開速度75ml/hr.で押し出し、その溶出液を10mlずつフラクションコネクターで採取し、DOC、E-260を測定した。残った溶出液(1フラクション5ml)の2フラクション分(計10ml)にカオリンを用いて懸濁濃度20mg/lになるように添加し、混合攪はん後カオリン粒子のゼータ電位を測定した。

3 結果及び考察 図-1に培養日数39日の塩素処理の有無による凝集マップを示す。藻類細胞内外代謝有機産物の凝集処理において、DOCの除去率が最大となるpHは、未処理、塩素処理共にpH5付近であった。アルミニウム塩は、pHと共にその種類が変化し、pH6以下ではAl₁₃(OH)₃₄⁵⁺やAl₇(OH)₁₇⁴⁺などのポリマーが多く、また、pH6以上ではAl(OH)₃が卓越種と

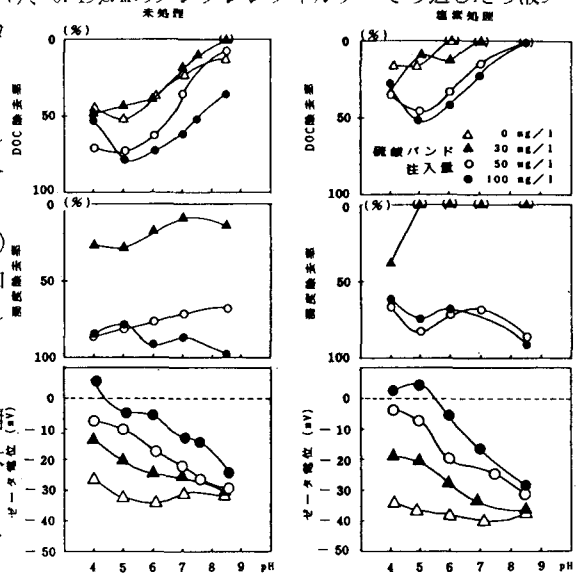


図-1 塩素処理の有無による凝集マップとゼータ電位

なる。Bernhardtらは藻類細胞外代謝有機物は負の荷電状態を呈することを示した。したがって、DOCの最適除去pHは有機物の荷電総量を減少させる荷電ポリマーが多量に存在する5付近であると考えられる。また有機物の除去率を比べると未処理の場合、pH5、バンド注入率100mg/lで約80%除去できたのに対し、塩素処理では約50%であった。塩素処理を行うことにより明らかにDOC除去率が低下する。このことは、塩素処理を行うことにより、細胞内から溶出した有機物質は凝集に対し阻害に働く因子であることがわかった。

一方、濁度除去率は、未処理、塩素処理共に全pH域、バンド注入率50mg/l以上で約50%以上除去される。しかしながら、pH7以上でのゼータ電位は-20mv以上であり、通常、最適に凝集するゼータ電位の範囲が ± 15 mv以内であることと合わせて考えると矛盾している。このことは、BernhardtらがDictyosphaeriumの細胞外代謝有機物が陰イオン凝集助剤的な効果をもつとしている。本実験に用いたChlorella sp.もそのような効果をもつ物質がポリマーとして働き架橋作用を引き起こしてカオリン懸濁液を凝集させ、濁度除去に結びついたと考えられる。

図-2、3に各増殖日数の塩素処理の有無における溶解性有機物のゲルクロマトグラムを示した。各増殖期におけるDOC濃度は異なるが、経日変化をみるために濃縮倍率は一定(25倍)にした。増殖期と死滅期、未処理と塩素処理のDOCのピークの出現位置は変わらないが、塩素処理を行った場合、増殖期のDOCの濃度はフラクション番号38の低分子成分の領域では濃度差が2倍以上になる。死滅期では、未処理と塩素処理のDOC濃度差はほとんど認められない。また、増殖期と死滅期のピークのDOC濃度を比べると、死滅期では高分子成分の占める割合が増加する。本ゲルクロマトグラムでの高分子成分のピークはブルーデキストラン(分子量200万)低分子成分のピークはビタミンB12(分子量1350)出現位置とほぼ一致している。丹保³⁾らの知見より、分子量1500以下は凝集処理では除去しにくい成分である。したがって、本ゲルクロマトグラムにおいて存在比の高い低分子成分は、凝集では処理が困難な成分である。増殖期では塩素処理を行うことにより、低分子成分付近のDOCが増加することから、凝集処理しにくい成分の存在比を増加させることがわかった。

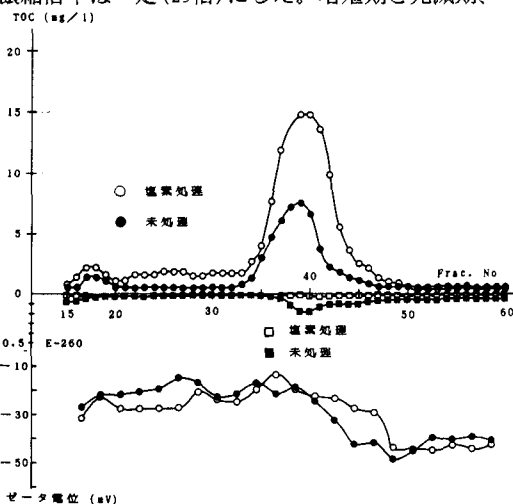


図-2 増殖期における分子量分面に伴うDOC, ゼータ電位

一方、各フラクションのカオリン粒子のゼータ電位をブルーデキストランの出現位置(フラクション番号19)を基準として考えるならば、増殖期、死滅期共に、フラクション番号40付近までカオリン懸濁粒子のゼータ電位を中和させる方向に働きそれ以降低下させる方向に働いている。死滅期では、増殖期に比べて各フラクション共にカオリン懸濁粒子の負の荷電量が増加させる傾向が認められた。また、塩素処理の有無による差はそれほど大きくなく、むしろ有機物の分子量による影響が大きかった。

参考文献 1)Bernhardt, H. et al. (1985) Z. Wassaer-Abwasser-Forsch. 18. 18-30

2)真柄泰基 他:「藻類の生産する有機物の凝集阻害に関する基礎的研究」、水道協会雑誌 No. 619号

3)丹保憲仁 他:「マトリックスによる都市水代謝の水質評価」水道協会雑誌 No. 502号

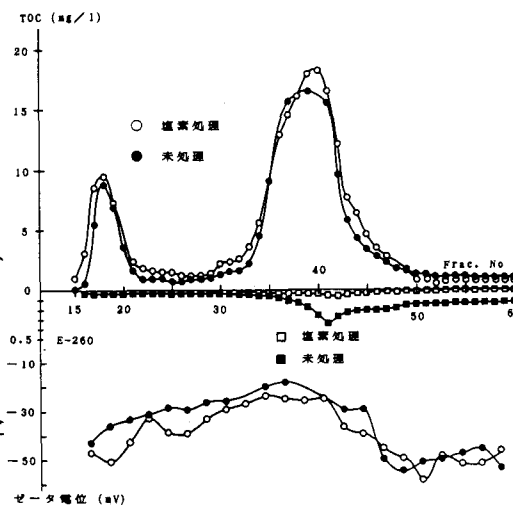


図-3 死滅期における分子量分面に伴うDOC, ゼータ電位