

単量体アルミニウムと懸濁粒子及び藻類由来有機物の反応速度定数の算出

東北大学大学院 学生会員 ○八巻哲也

東北大学大学院 学生会員 伊藤紘晃

ニューサウスウェールズ大学 正会員 藤井学

東北大学大学院 正会員 真砂佳史

東北大学大学院 フェロー会員 大村達夫

1. はじめに

ダムや湖沼などの閉鎖性水域における富栄養化は藻類の季節的な大量発生を招き、これらの水域から取水している浄水処理場では藻類由来有機物(Algal Organic Matter: AOM) による凝集阻害が発生している¹⁾。凝集阻害に対して、水道事業体では凝集剤注入率の増加などといった暫定的な対応がなされている。しかし、これらの対策は処理水中のアルミニウム残留濃度の上昇や凝集剤コストの増大などの副次的な問題を抱えており、より効果的な新規凝集阻害対策が切望されている。

凝集を大きく阻害している AOM 種や、阻害が生じている過程を特定する手段として、凝集剤と懸濁物質や AOM との錯形成反応を明らかにすることが有効と考えられる。すなわち、アルミニウムなどの凝集剤に対する懸濁物質や AOM の錯形成速度を比較することで、凝集処理過程において荷電中和や架橋作用を妨害する AOM 種とその阻害の程度を判断できると考えられる。凝集阻害メカニズムを詳細に解析することで、凝集助剤に必要な機能を設計することが期待される。

本研究では、アルミニウムと凝集阻害有機物質との反応速度を測定するため、まずアルミニウム種の分析試薬である ferron とアルミニウムのモノマーの錯形成速度定数を算出し、続いて競合リガンド法により Al と EDTA・カオリン・藻類表面保持有機物 (Surface retained Organic Matters: SOM)・Cellular Organic Matter (COM) との錯形成速度定数を算出した。

2. 実験方法

2.1 *Microcystis aeruginosa* の SOM・COM 回収

室内培養した *M. aeruginosa* を遠心分離し (4,000×g, 20 °C, 10 min), 上澄み水を取り除くことで培地成分を除去した。ペレットに Milli-Q を注いで藻体を懸濁させ、その後再び遠心分離 (4,000×g, 20 °C, 10 min) を行うことによる藻体の洗浄を 2 回行った。2 回目の藻体洗浄後に藻体細胞を回収し、これを SOM 試料とした。また、藻体懸濁水を 15 分間超音波破碎し COM 成分を溶出させ、COM 成分を含む藻体懸濁水を遠心分離 (4000×g, 20 °C, 10 min) した。上澄みを 0.45 μm メンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液を COM 試料とした。

2.2 Al と ferron の反応速度の計測

ferron (8-hydroxy-7-iodo-quinolinesulfonic acid) が存在

する溶液に硝酸アルミニウム溶液 (以下 Al ストック溶液) を添加し、形成された Al-ferron 錯体濃度の時間変化から反応速度定数を算出した。比色分析法と 10 cm セル分光器システムを組み合わせることで、Al-ferron 錯体の最大吸光波長である 370 nm の吸光度を測定し、Al-ferron 錯体濃度を求めた。Al と ferron の錯形成速度定数の測定は、酢酸ナトリウムバッファー (pH 5.2) を 4 mM, Al ストック溶液 (pH 2.0) を 1 μM とし、ferron 濃度を 2 から 20 μM となるように変化させて行った。

2.3 Al とリガンドの反応速度の計測

Al とリガンド (EDTA・カオリン・SOM・COM) の錯形成速度定数の測定は、ferron とリガンドが存在する溶液に Al を添加し、形成された Al-ferron 錯体の濃度を分光光度法を用いて観察することにより行った。まず、Milli-Q と酢酸ナトリウムバッファー、ferron、リガンドを混合し、この時点で吸光度をゼロに設定した。その後、Al を添加し、波長 370 nm における吸光度を測定した。濃度条件は、酢酸ナトリウムバッファー (pH 5.2) を 4 mM, ferron 濃度を 50 μM, Al ストック溶液 (pH 2.0) を 1 μM とし、リガンド濃度を変化させた。

2.4 データ解析

2.4.1 Al と ferron の錯形成速度定数の算出方法

Al と ferron の反応速度式は次式で表される。

$$\frac{d[\text{Al-ferron}]}{dt} = k_{\text{ferron}}[\text{Al}][\text{ferron}] \quad (1)$$

ここで k_{ferron} は Al-ferron 錯形成速度定数 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) を表す。反応の初期段階や、高 ferron 濃度条件においては、Al-ferron 錯体の解離反応は無視できると考えられる。 $[\text{Al}]_{\text{T}} = [\text{Al}] + [\text{Al-ferron}]$, $[\text{ferron}]_{\text{T}} = [\text{ferron}] + [\text{Al-ferron}]$ であること、及び $t = 0$ のとき $[\text{Al-ferron}] = 0$ であることを考慮し、式 1 を積分することで次式が得られる。

$$\frac{\ln \frac{([\text{ferron}]_{\text{T}} - [\text{Al-ferron}])[\text{Al}]_{\text{T}}}{([\text{Al}]_{\text{T}} - [\text{Al-ferron}])[\text{ferron}]_{\text{T}}}}{([\text{ferron}]_{\text{T}} - [\text{Al}]_{\text{T}})} = k_{\text{ferron}} t \quad (2)$$

従って、反応初期の Al-ferron 濃度の経時変化について式 2 の左辺と時間 t の散布図を描き、回帰直線の傾きを求めることにより k_{ferron} を求めた。

2.4.2 競合リガンド法を用いた速度定数の算出方法

Al と ferron の速度定数を用いて、Al とリガンド L

キーワード: *Microcystis aeruginosa*, 凝集阻害, Al, ferron 法, 藻類由来有機物

連絡先: 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06, TEL: 022-795-7483, E-mail: tetsuya@water.civil.tohoku.ac.jp

(EDTA・カオリン・SOM・COM) の速度定数 k_L を算出した。算出式は競合リガンド法²⁾を用いて求められる。まず、Al とリガンドの反応速度式は次式で表される。

$$\frac{d[Al-L]}{dt} = k_L [Al][L] \quad (3)$$

式 (1), (3) を連立し、ベクトル表記することで次式が得られる。

$$\left[\frac{[Al-ferron]}{[Al-L]} \right] = \left[\frac{k_{ferron}[ferron]_T}{k_L[L]_T} \right] \times \frac{[Al]_T}{(k_{ferron}[ferron] + k_L[L])} \times (1 - e^{-(k_{ferron}[ferron] + k_L[L])t}) \quad (4)$$

ここで Al と ferron またはリガンドの反応が終極した状態、 $t = \infty$ を考えると次式が得られる。

$$k_f = \frac{1}{[L]_T} \left(\frac{k_{ferron}[ferron]_T [Al]_T}{[Al-ferron]_{final}} - k_{ferron}[ferron]_T \right) \quad (5)$$

ここで添え字 final は終局状態の濃度を表す。式 5 に対し、リガンド濃度 $[L]$ に EDTA・カオリン・SOM・COM の濃度を適用し、Al と各物質間の速度定数を算出した。

3. 実験結果

3.1 Alとferronの錯形成速度定数の算出結果

Al-ferron 錯体の反応速度定数 k_{ferron} を、時間 t と $[Al-ferron]$ の関係を式 2 に適用することにより求めた。ferron 濃度が 2 から 20 μM における Al-ferron 錯体の反応速度定数を算出した結果を図 1 に示した。ferron 濃度 2 から 6 μM において算出された k_{ferron} は、Al-ferron 錯体の解離速度が錯形成速度に対して無視できなくなったため低い値を示したと考えられる。従って、ferron 濃度 8 から 20 μM における測定から、 $k_{ferron} = 6,800 (\pm 540) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と求められた。

3.2 競合リガンド法を用いた速度定数の算出結果

Al とリガンドの反応速度定数 k_L は、Al-ferron 錯体の反応速度定数 k_{ferron} 及び初期濃度条件を式 5 に適用することにより求めた。速度定数の算出を行った結果、Al と EDTA・カオリン・SOM・COM の速度定数は表 1 のように求められた。表 1 より、COM は SOM に比べて 30 倍の速度で Al 単量体と錯形成することが示された。また、カオリンと COM・SOM の錯形成速度の比較を行うため、管原ら³⁾のジャーテストの実験において凝集阻害が生じた条件におけるカオリン、SOM、COM 濃度を想定した場合の初期反応速度を図 2 に示した。図 2 より、管原らの実験条件において、カオリンは SOM と同程度の速度で Al 単量体と錯形成することが、また、COM はカオリンに比べて約 35 倍の速度で Al 単量体と錯形成することが示された。

更に、管原らは Al 濃度が一定の条件の下で COM 量を変化させると、COM 濃度の上昇に伴い凝集阻害が発生することを報告している。これは高い COM 濃度添加時に凝集剤を原水に添加した場合、迅速に COM と Al が錯形成することで Al が消費され、カオリンと反応する Al が非常に少なくなり、荷電中和が起きにくくなるためであると考えられる。

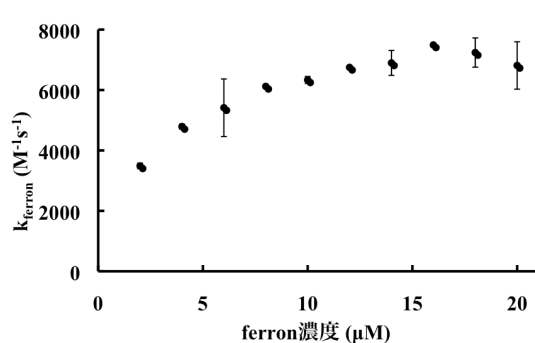


図 1. ferron 濃度毎の Al-ferron 錯体形成速度

表 1 各リガンドと Al の錯形成速度定数 k_L

リガンド		k_L	
		平均	標準誤差
EDTA	($\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	40,000	5,800
カオリン	($\text{g}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$)	0.590	0.065
SOM	($\text{mg}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$)	0.0046	0.0003
COM	($\text{mg}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$)	0.140	0.026

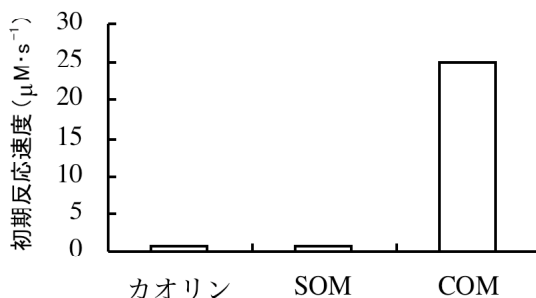


図 2 凝集実験時における初期速度定数
(管原繁らの実験条件 Al 濃度: 30 μM , カオリン濃度: 40 mg/L , SOM・COM 濃度: 6 mg/C/L)

4. おわりに

本研究では、アルミニウム種の分析試薬である ferron とアルミニウムのモノマーの錯形成速度定数の算出を行った。算出された ferron とアルミニウムのモノマー種の錯形成速度定数を用いることにより、アルミニウムのモノマー種とカオリン・SOM・COM との速度定数を計測した。その結果、SOM はカオリンと同程度の速度で Al と反応することが示された。一方で COM はカオリンや SOM に比べて非常に速い速度で Al のモノマー種と錯形成することが示された。

謝辞

本研究は科学研究費補助金（挑戦的萌芽研究，課題番号 21656130）の補助を受けて行われた。

参考文献

- 1) 佐藤 敦久, 真柄 泰基: 上水道における藻類障害, 技報堂出版 (1996).
- 2) Rose and Waite: *Marine Chemistry*, **84**, 85-103 (2003)
- 3) 管原繁ら: 水道協会雑誌, **64(5)**, 2-11 (1994)