

九州大学 工学部 学生員 ○西澤義彦
 学生員 森山克美
 正員 栗谷陽一

1. はじめに フミン物質は、主として植物質由来の有機物質が分解された結果生じたもので、土壤中、水環境中にも多く存在している。従来、フミン物質については、それがカルボキシ基やフェノール基を有していることから予想されるカチオンとのインターラクシオン¹²⁾について主として土壌関係の分野で研究がなされているが、生物学的な研究は少ないようである。フミン物質は、生物処理においては難分解なものの一つとされ、衛生埋立地からの浸出汚水にもフミン酸状の物質が存在すると云われており、フミン物質の生物活性に及ぼす影響等についても研究の必要性があると思われる。著者らは、市販のフミン酸を用い、生物の増殖因子としての Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{NH}_4\text{-N}$ のフミン酸によるカチオン交換と、その吸着された増殖因子の生物による取り込みについての基礎的な検討を行ってきたので、ここにその実験結果を報告する。

2. 実験方法 実験に使用したフミン酸 HA(和光純業工業株式会社)は、強酸型陽イオン交換樹脂の予備処理方法に準じて⁴⁾ 予備処理、再生、洗浄を行なったものである。

1) フミン酸のカチオン交換について カチオン交換の測定は、試料として CaCl_2 溶液 (Ca^{2+} を 20, 100, 500 mg/l 含むもの)、 MgSO_4 溶液 (Mg^{2+} を 20, 100, 500 mg/l 含むもの)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 ($\text{NH}_4\text{-N}$ を 20, 100, 500 mg/l 含むもの)、及び CaCl_2 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の混合溶液 (各イオンを 20, 100, 500 mg/l 含むもの) の 12 種類を用いた。実験は、フミン酸 0.25 g, 0.5 g, 1.0 g を 200 ml 三角フラスコに秤取してこれに各々の溶液 100 ml を加え、37°C 恒温槽中で振幅 8 cm, 振動数 90 r.p.m で振り混ぜながら所定時間毎に液を抽出し、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過してろ液中の残留イオンの量を測定した。測定方法は、 Ca^{2+} , Mg^{2+} は工場排水試験方法 JIS K 0102 によって検出し、 $\text{NH}_4\text{-N}$ はネスラー法で行なった。

組 成	(g)
グルコース	2
KH_2PO_4	2
K_2HPO_4	7
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1
クエン酸ナトリウム	0.5
蒸留水	1 l

2) 生物増殖に及ぼすフミン酸の影響 実験に用いた菌は、都市下水処理場の返送汚泥を、表-1 に示す組成の Davis の合成培地で約 3 ヶ月間 fill and draw 方式で馴致させた活性汚泥からコロニー分離したものである。実験に用いた培地は、Davis の合成培地、フミン酸混入 (Davis 培地 9 ml, 当り HA 0.1 g) の Davis の合成培地 (HA 混入培地)、Davis 培地から MgSO_4 を欠いたもの (Mg^{2+} 欠損培地)、及び Davis 培地から $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を欠いたもの ($\text{NH}_4\text{-N}$ 欠損培地) の 4 種類である。ただし、フミン酸の一般特性であるアルカリ可溶を考慮して、HA 混入培地と正常な生物増殖のコントロールとなる培地は、pH を 5 と 6 にした Davis の合成培地を使用した。このために、活性汚泥からコロニー分離したものの中から、さらに Davis の酸性培地 (pH 5, pH 6) で増殖可能なものを選び出して、Bio-Assay に供した。 Mg^{2+} 欠損培地と $\text{NH}_4\text{-N}$ 欠損培地は pH 調整せず、pH 7.2 であった。図 1 に Bio-Assay のフローチャートを示す。これにより、フミン酸に吸着された増殖因子の生物による取り込みについて検討した。

3. 実験結果と考察

1) フミン酸のカチオン交換について フミン酸によるカチオン交換実験の結果を図-2 ~ 6 に示す。これにより本実験に用いたフミン酸でもカチオン交換能力が認め

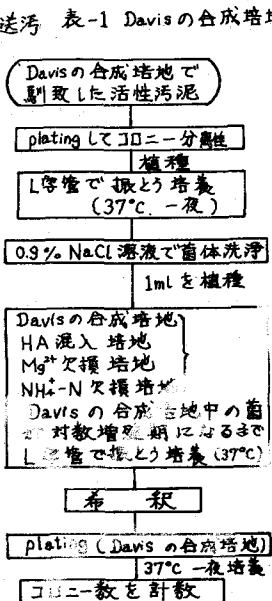


図-1 Bio-Assay のフローチャート

められ、どの試料溶液においても、イオン濃度の高いものほど交換量の大きいことがわかる。これは、フミン酸のイオン交換能に関するこれまでの研究結果と一致した現象である。特に Ca^{2+} の交換量は大きく、 Ca^{2+} 濃度 500 mg/l では約 100 mg/l の交換が行なわれている。濃度が 100 mg/l では、50 mg/l 程度の交換量で、濃度が 20 mg/l では、15 mg/l 程度の交換量である。 Mg^{2+} の交換量は、 Ca^{2+} よりも少く、500 mg/l、100 mg/l、20 mg/l の MgSO_4 溶液では各々 50 mg/l、20 mg/l、7 mg/l の交換量である。図-5、6 に示す混合溶液中の単一カチオン交換量は、単一イオンの溶液中の交換量よりも劣っているようである。これは、数種のイオンを同時に吸着するためによるものと思われるが、その数種の吸着したイオンの全量は、単一イオンの溶液中で吸着した量よりも遥かに多く、同時に多種のカチオンを吸着できることがわかる。また、混合溶液中での吸着性の序列は図-5、6 の定常状態の残存濃度からわかるように $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ の通りであった。フミン酸量による交換量の変化は、開始後3時間、或いは6時間後にはほぼ定常になっている。

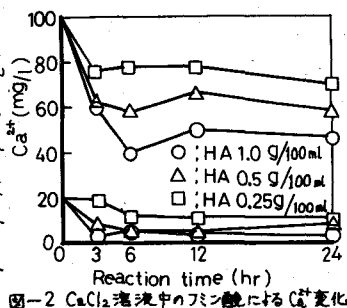


図-2 CaCl_2 溶液中のフミン酸による Ca^{2+} 変化

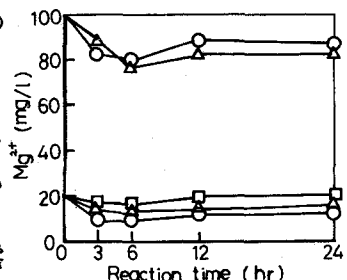


図-3 MgSO_4 溶液中のフミン酸による Mg^{2+} 変化

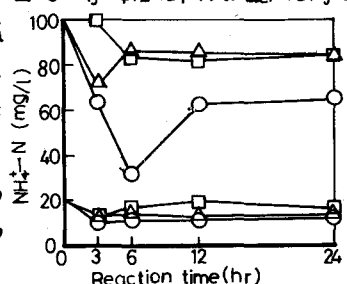


図-4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中のフミン酸による NH_4^+-N 変化

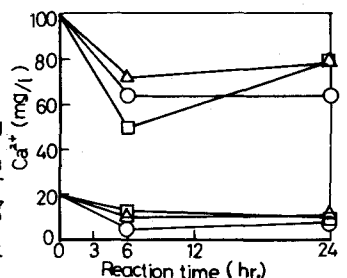


図-5 混合溶液中のフミン酸による Ca^{2+} 変化

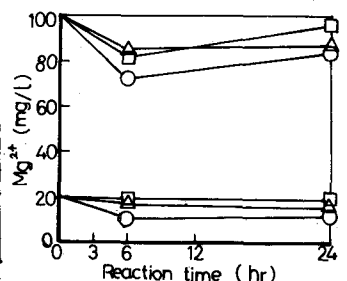


図-6 混合溶液中のフミン酸による Mg^{2+} 変化

2) 生物増殖に及ぼすフミン酸の影響

生物増殖に及ぼすフミン酸の影響を、図-2 のフローチャートに従って測定したコロニー数として求めたもので表-2 に示す。 Mg^{2+} 欠損培地、 NH_4^+-N 欠損培地ではコロニーが形成されるに至らず、 Mg^{2+} 、 NH_4^+-N は生物増殖における増殖因子であることがわかる。HA 混入培地では、pH 7 ではコントロールに対して差がなく、pH 6 の場合その約 1/3 程度の増殖しか出来得ず、pH 5 の場合においては、その増殖が完全に抑制阻止されている。このことは、培地中に増殖因子としての各イオンが存在しているにもかかわらず、フミン酸がそれらを吸着しているため菌体に取り込み得ない状態になっていると推察される。pH の相違による HA 混入培地での生菌数の差については、フミン酸が酸性側でより安定なカチオン交換能を有しているためではないかと思われる。

4. おわりに 今回の実験より、フミン酸のカチオン交換能は認められるものの、 Mg^{2+} 、 NH_4^+-N がまだかなりの量残存していることがわかる。しかしながら、Bio-Assay で pH が低い場合の生物増殖がフミン酸により著しく抑えられていることを考えると、溶液の pH が低い場合のイオン交換容量は更に大きいことも予想されるので、今後検討を加えてゆきたい。また、生物増殖を抑制する Mg^{2+} 、 NH_4^+-N の低限界濃度や多種の生物群に対するフミン酸の影響等についても、今後検討を要すると思われる。

参考文献

- 1) M. Schnitzer: Organo-Metallic Interactions in Soil, Soil Science vol.103 No.4
- 2) 空気酸化炭素およびフミン酸の性状に關する研究, 資源技術試験所報告 70号 (1968)
- 3) Edward S.K. Chian: Sanitary Landfill Leachates and Their Treatment, Journal of The Environmental Engineering Division (April 1976)
- 4) 日本化学会編「実験化学講座 2 基礎技術」丸善
- 5) 西田 清二: フミン酸のカチオン交換能 燃料協会誌 vol.47 no.500 (1968)

	生菌数 ($\times 10^6$ cell/ml)	
	コントロール	HA 混入培地
pH 5	158	0
pH 6	244	97
Mg^{2+} 欠損	0	0
NH_4^+-N 欠損	0	0

表-2 生物増殖に及ぼすフミン酸の影響