

凝集阻害機構解明を目的としたアルミニウム錯体の 生成速度計測方法の検討

東北大学	非会員	○八巻哲也
東北大学大学院	学生会員	伊藤絃晃
東北大学大学院	非会員	佐藤有一
東北大学大学院	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⁾。凝集阻害に対する対応策として、現状では主に凝集剤注入率を増加させるという対策がとられている。しかし、この対応策は凝集剤や発生汚泥の処理に係る費用の増加や、処理水中のアルミニウム残留濃度の上昇などの二次的な問題を伴うため、凝集阻害に対する抜本的な対策が求められている。既往の研究では凝集阻害メカニズムとして、AOMの無機懸濁物質への吸着による見かけ上の負電荷の増加やAOMが懸濁物質に対し保護コロイドとしての役割を果たしていることが報告されている^{2,3)}。しかしながら、新規凝集阻害対策を講じるためには凝集阻害メカニズムや凝集阻害誘因物質の詳細な解明が必要であると言える。

凝集阻害がどのような段階で発生しているかを知る手段として、凝集剤と懸濁物質、AOM間での錯形成反応を明らかにすることが有効と考えられる。錯形成により粒子の荷電中和に重要な役割を果たすアルミニウム種が、懸濁物質やAOMと錯形成する速度を比較することで、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できると考えられる。このように凝集剤と懸濁物質、AOMの反応速度論的な関係を明らかにし、凝集阻害メカニズムを詳細に解析することで、凝集補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、アルミニウム系凝集剤と凝集阻害有機物質との反応速度を測定するための手法として、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た。

2 方法

2.1 実験方法

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 錯体の濃度を測定した。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

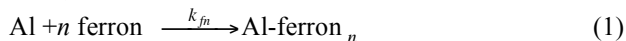
370 nm の吸光度を測定し、Al-ferron 錯体濃度を測定した。Al と ferron の錯形成速度定数の測定は、酢酸ナトリウムバッファ (pH 5.2) を 4 mM, Al ストック溶液 (pH 2.0) を 1 μ M とし、ferron 濃度を 2 から 20 μ M となるように変化させた。波長 370 nm における吸光度を反応開始後 5 分間測定した。

Al-ferron 錯体形成による吸光度を正確に計測するためには、反応前後における pH が 5.0 から 5.4 の範囲に保たれている必要がある⁴⁾。そのため、全ての実験条件で Al ストック溶液添加後の pH が 5.0 から 5.4 の範囲に保持されていることを確認した。

2.2 データ解析

Al と ferron の錯形成反応における化学量論は未知である。よって、Al-ferron 錯体形成速度を求めるに当たり、Al-ferron 錯体形成反応の化学量論を求めていく必要がある。

まず、Al と n 個の ferron の反応は次式で表される。



ここで、 k_f は錯形成速度定数 ($\text{M}^{-n}\text{s}^{-1}$) を表す。反応速度式は次のように表されることが考えられる。

$$\frac{d[\text{Al-ferron}_n]}{dt} = k_f [\text{Al}][\text{ferron}]^n \quad (2)$$

ここで、 $[\text{Al}]_T = [\text{Al}] + [\text{Al-ferron}_n]$ であることに加え、ferron 濃度が Al-ferron 錯体濃度比べて極めて高い条件では $[\text{ferron}]_T = [\text{ferron}] + n[\text{Al-ferron}_n] \approx [\text{ferron}]$ と近似でき、 $[\text{Al}] = [\text{Al-ferron}_n] - [\text{Al}]_T$ 及び $[\text{ferron}] = [\text{ferron}]_T$ が成り立つ。

$$\frac{d[\text{Al-ferron}_n]}{dt} = k_f ([\text{Al}]_T - [\text{Al-ferron}_n])[\text{ferron}]_T^n \quad (3)$$

$t=0$ のとき $[\text{Al-ferron}_n]=0$ とし、また $k_f[\text{ferron}]_T^n = k'$ とする。これを積分することで次式が得られる。

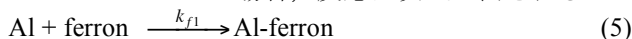
$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{Al}]_T}{([\text{Al}]_T - [\text{Al-ferron}_n])} \quad (4)$$

反応が進行すると Al-ferron 錯体の解離反応が無視できなくなり、式 4 により算出される k' の値が減少していくため、反応初期の k' の変化がほとんど見られないと考えられる短時間に得られた k' の平均値を算出した。

キーワード：凝集阻害, Al, ferron

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

ここで $n = 1$ とした場合、反応は次式で表される。



ここで、 k_{f1} は Al-ferron 錯形の成速度定数 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) を表す。反応速度式は次のように考えられる。

$$\frac{d[\text{Al-ferron}]}{dt} = k_{f1}[\text{Al}][\text{ferron}] \quad (6)$$

ここで、 $[\text{Al}]_T = [\text{Al}] + [\text{Al-ferron}]$ 、 $[\text{ferron}]_T = [\text{ferron}] + [\text{Al-ferron}]$ であることより、 $[\text{Al}] = [\text{Al}]_T - [\text{Al-ferron}]$ 及び $[\text{ferron}] = [\text{ferron}]_T - [\text{Al-ferron}]$ が成り立つことから、次式が得られる。

$$\frac{d[\text{Al-ferron}]}{dt} = k_{f1}([\text{Al}]_T - [\text{Al-ferron}])([\text{ferron}]_T - [\text{Al-ferron}]) \quad (7)$$

また、 $t = 0$ のとき $[\text{Al-ferron}] = 0$ とし、これを積分することで次式が得られる。

$$\frac{\ln \left(\frac{([\text{ferron}]_T - [\text{Al-ferron}])[\text{Al}]_T}{([\text{Al}]_T - [\text{Al-ferron}])[\text{ferron}]_T} \right)}{([\text{ferron}]_T - [\text{Al}]_T)} = k_{f1}t \quad (8)$$

従って、反応初期の Al-ferron 濃度の経時変化について式 8 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_{f1} を求めた。

3 結果及び考察

$k' = k_{f1}[\text{ferron}]_T^n$ より、 k' は $[\text{ferron}]_T^n$ に比例する。図 1 に $n = 1$ とした場合の $[\text{ferron}]_T$ に対する k' の変化について散布図を示した。回帰曲線を算出したところ、 k' は $n = 1.1$ において相関係数が最も高い値を示したが、 $n = 1$ においても相関係数が 0.99 と算出されたため、Al に対して ferron は 1 個配位すると考えてよいとした。

図 2 に反応開始時からの Al-ferron 錯体濃度の時間変化を示した。Al-ferron 錯体の反応速度定数 k_{f1} は、解離反応が形成反応に比べて無視できると考えられる 25 s までの時間 t と $[\text{Al-ferron}]$ の関係を式 8 に適用することにより求めた。このようにして求められた 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 3 に示した。ferron 濃度 2 から 6 μM において算出された k_{f1} は、ferron 濃度 8 から 20 μM において算出された k_{f1} に比べ低い値を示したが、これは 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と考えられる。よって、ferron 濃度が 8 から 20 μM の平均値を Al-ferron 錯体の反応速度定数の算出に用いたところ、 $k_{f1} = 6,800 (\pm 540) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と求められた(括弧内の数値は標準誤差を表す)。

本実験で求められた Al-ferron 錯体の反応速度定数を用いることで、Al モノマーとカオリンや AOM との錯形成速度を測定することが期待される。Al 種と凝集に関わる物質との反応性を知ること、凝集中における凝集剤の挙動を解明することが期待される。

4 まとめ

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。本研究により算出された ferron とアルミニウ

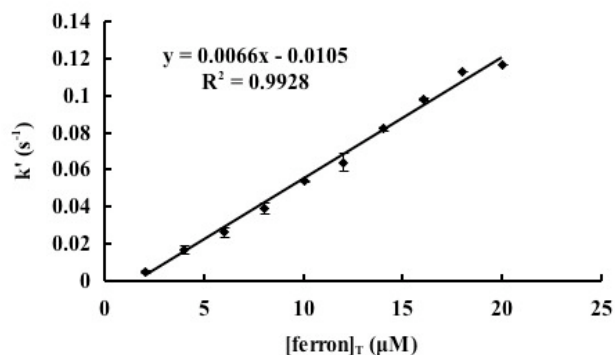


図 1. $[\text{ferron}]_T$ に対する $k[\text{ferron}]_T^n = k'$ の変化

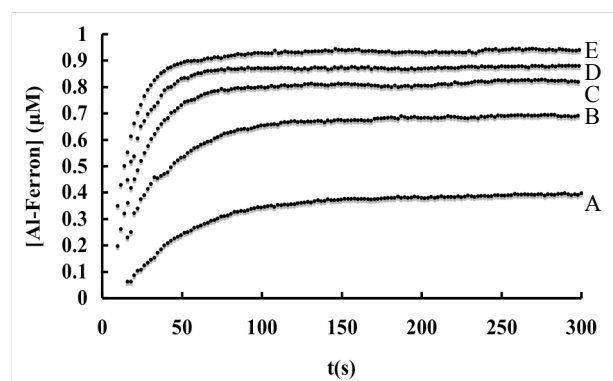


図 2. Al-ferron 錯体濃度の時間経過。

$[\text{ferron}]_T = 2$ (A), 4 (B), 6 (C), 8 (D), 10 (E) μM

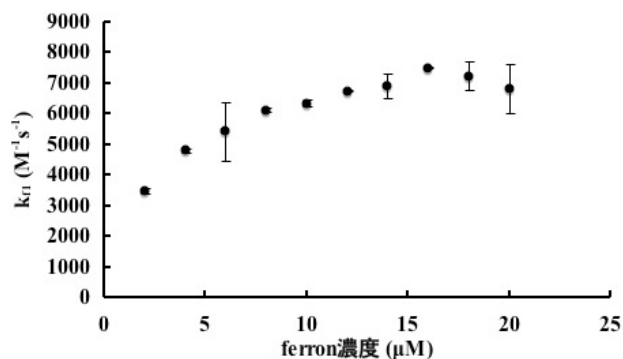


図 1. ferron 濃度毎の錯形成速度

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や AOM との錯形成速度を計測することが期待される。

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) 管原繁ら: 水道協会雑誌, 65(8), 39-50 (1996)
- 3) 管原繁ら: 水道協会雑誌, 66(8), 9-18 (1997)
- 4) Feng et al.: Colloids and Surfaces A, 287, 203-211 (2006)