

(61) 天然有機性高分子凝集剤キトサンによる河川濁水処理の研究

On-site treatment of turbid river water using Chitosan, a natural organic polymer coagulant

武下明義*、小田臨*、関根雅彦*、浮田正夫*、今井 剛*、樋口隆哉*
Akiyoshi TAKESHITA*, Nozomu ODA*, Masahiko SEKINE*, Masao UKITA*, Tsuyoshi IMAI*, Takaya HIGUCHI*

ABSTRACT: Chitosan, acetylated of chitin, is a biodegradable cationic polymer. The objective of this study is to assess the applicability of chitosan for on-site treatment agent of turbid water caused by a river improvement work. The results of jar-tests indicate that flock of chitosan is much larger than that of aluminum sulfate, and turbidity treated by chitosan under moving water condition is much lower than that of aluminum sulfate. Residual turbidity shows good accordance with Reynolds number both in jar tests and in elliptical waterway tests. This means that by using Reynolds number as an indicator, jar test can predict residual turbidity in a river. Acute toxicity tests using *Oryzias latipes* indicate that 48hr-LC50 is about 5mg/L, and 48hr-EC50 is between 5mg/L and 7.5mg/L. Since the estimated optimal dosage of chitosan in a river is lower than 1ppm, chitosan has no acute toxicity in practical use. Applying chitosan to a river causes 1.1 ppm of BOD increase. The cost of chitosan is three times higher than that of aluminum sulfate.

KEYWORDS: chitosan, turbid water, coagulation, Jar-Test, Reynolds number

1. はじめに

アユで有名なA川では、平成11年6月の水害を受けての緊急事業として約6kmの改修を3年間で完成させるため、全面展開により工事を実施せざるを得ない状況にある。このため、A川では河川工事による高濁度の濁水が発生している。A川に生息する水生生物は絶えず濁水に曝されているため、濁水が水生生物へ与える影響が懸念されている。しかし、経済的で簡易な濁水処理方法がなく、新たな濁水処理方法の開発が求められている。

平成13年度の研究¹⁾では、濁水中のアユの行動は300NTU以上という高濃度下で行動抑制が確認され、また底泥の堆積による底生生物の減少が明らかになった。さらに、簡易な濁水処理方法として、堰上げによる沈殿池の造成と硫酸バンドの併用による現地処理の可能性を検討したが、濁度は250NTUから50NTUまで軽減したものの外観が清澄ではなく、また硫酸バンドの主成分であるアルミニウムの生物への影響が明らかでないことから、硫酸バンドの継続的な注入は実施されていない。

河川に凝集剤を使用する際には安全性が求められるため、本研究では天然由来の高分子凝集剤であるキトサンに着目した。キトサンは、ポリカチオンとしての性質から排水処理用の高分子凝集剤として広く実用化されているほか、最近では、健康食品としても販売されている。また、カチオン基が多いことから抗菌性を有することが見いだされており、食品添加物、抗菌性衣料材料、植物成長促進剤としての利用も検討されている²⁾。このように、キトサンは生物体に直接接触あるいは摂取するような利用が既になされており、硫酸

*山口大学大学院理工学研究科(Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University)

バンドに比べ安全性が高いと思われる。

2. キトサンについて

2.1 キチン・キトサンの構造

キトサンとは、キチンを脱アセチル化したものである。キチンはN-アセチル-D-グルコサミンがβ-1, 4結合した直鎖上の高分子多糖であり、キトサンとはキチンの一連のN-脱アセチル化物である。キチン質とはキチンとキトサンを総称する。キトサンは遊離アミノ基を含む数少ない天然由来の塩基性高分子多糖である。キチンやキトサンの化学構造はセルロースのβ-D-グルコース基のC2位にある水酸基をアセトアミド基やアミノ基に置換したものに相当する。³⁾ (図1) キチンは無脊椎動物、特に甲殻類や昆虫などの節足動物に広く分布し、また真菌類(カビ、酵母、キノコ)の細胞壁にも存在している成分であり、炭酸カルシウムを中心とした灰分、およびタンパク質とともにこれらの組織を構成している⁴⁾。

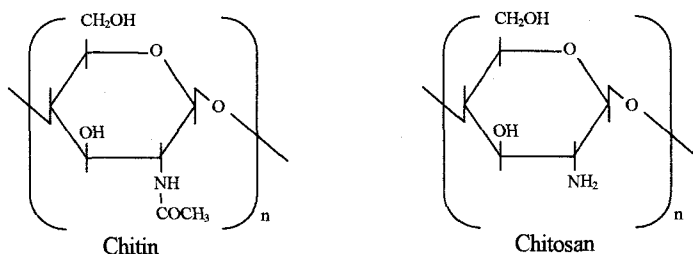


図1 キチンとキトサンの化学構造

2.2 キトサン水溶液の生成方法

キトサンは水には溶けず、塩酸、ギ酸、酢酸、乳酸、クエン酸などの希薄水溶液に溶ける⁵⁾。本研究におけるキトサン水溶液の生成方法は、以下の通りである。まずビーカーに水を張り、かき混ぜながら所定量のキトサン(和光純薬工業一級)を入れて分散させ、次に酢酸をキトサンの同重量加えてマグネチックスターラーでかき混ぜた。また、必要以上に強く攪拌すると分子の切断が起こり低分子化し、凝集能力の低下の恐れがあるため、弱い攪拌で1~2時間ほど攪拌し所定のキトサン水溶液を生成した⁵⁾。

3. ジャーテストによるキトサンの凝集性能評価

3.1 実験装置

本研究で用いたジャーテストの攪拌翼の形状を図2に示す。標準状態では、攪拌翼の長さXは20mmであるが、3.5.2ではX=5、10、20mmの攪拌翼を用いた。なお、攪拌翼の材質はプラスチックである。

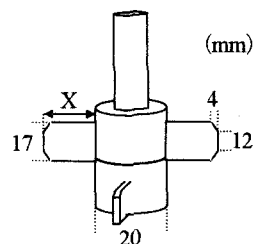


図2 攪拌翼の形状

3.2 凝集剤注入量の決定

ジャーテストを行い、キトサンと硫酸バンドの凝集剤注入量を求めた。

実験方法は、まず濁質を均一にするために120rpmで2分間攪拌し、薬品注入後、急速攪拌を120rpmで3分間、緩速攪拌を50rpmで10分間行い、静置5分後に濁度を測定した。試験水はA川の濁水(210NTU、pH7.6、水温20℃)を使用した。キトサンの注入量は、0、0.2、0.4、1.0、1.4、2.0mg/Lとした。硫酸バンドの注入量は、0、4.1、8.1、20.3、40.5mg-Al₂O₃/Lとした。

キトサンと硫酸バンドの注入量と静置後濁度の関係を図3、4に示す。キトサンは、1.4mg/L注入したとき静置後濁度が26NTUで最も低かったが、コストを考慮して静置後濁度が27NTUであった1.0mg/Lを注入量とした。硫酸バンドは、4.1mg-Al₂O₃/L注入したときの静置後濁度が1NTUと最も低かったので、注入量を

4.1mg-Al₂O₃/Lとした。なお、別に行った159NTUの濁水における実験では、硫酸バンド2.1mg-Al₂O₃/Lの注入時では濁度が1NTU、4.1mg-Al₂O₃/Lの注入時では濁度が0NTUであったため、本実験では、4.1mg-Al₂O₃/L以下の濃度を検討しなかった。以下の実験では、キトサン、硫酸バンドの注入量は、1.0mg/L、4.1mg-Al₂O₃/Lで行った。

3.3 攪拌速度がキトサンの凝集作用に及ぼす影響

急速攪拌と緩速攪拌の区別をつけず攪拌速度を一定にし、攪拌速度がキトサンの凝集作用に及ぼす影響を調べた。これは、河川内での流下に伴う自然攪拌を想定したものである。攪拌時間は、3.2の実験における急速攪拌(3分間)+緩速攪拌(10分間)の合計時間と同じ13分間とし、8分後に攪拌中の濁度を測定した。攪拌速度は50、60、80、100、120、140、160rpmで行った。試験水はA川の濁水(159NTU、pH8.13、水温24.6℃)を使用した。

攪拌速度変化による静置後濁度の変化を図5に示す。静置後の濁度で比較すると、硫酸バンドは攪拌強度の影響は小さく、キトサンは攪拌強度が大きいほど濁度低下が大きいことが判明した。このキトサンの性質は、強い混合状態の河川ほど良好な凝集が得られる可能性を示している。

3.4 A川の滞留時間に合わせたジャーテスト

A川での硫酸バンドによる濁水処理実験時の調査区間の滞留時間が160分間であったことから、ジャーテストの攪拌時間を160分間に設定し、キトサンと硫酸バンドの比較を行った。

攪拌中の濁度変化を調べるために、薬品注入から2、5、10、20、40、80、160分後に駒込ビペットで約20mlずつ水面から2cm(水深12.7cm)の深さから採水した。攪拌条件は、急速攪拌は行わず、50、100、170rpmで行った。試験水は、pH7.7~8.1、水温は20~27℃、底泥を用いてA川の濁水を200、400、800NTUに調整したものを用いた。また、160分間の攪拌終了後、5分間静置した後に、堆積物を採取し、粒度分析機(HORIBA LA-920)で粒度分布を測定した。

初期濁度200NTU、攪拌速度50rpmの時の攪拌中の残存濁度の時系列変化を図6、その時の堆積物の粒度分布を図7、初期濁度200NTUに対する攪拌速度の変化による攪拌中の残存濁度変化を図8に示す。図6に示すように、キトサンは攪拌中の濁度が低く、硫酸バンドは高い。これは図7からも理解されるように、キトサンのフロックは大きく、攪拌中でも沈降するためであり、硫酸バンドはたとえ静置後の濁度が低くとも、フロックが小さく攪拌により巻き上がるためである。また、図6に示すように、硫酸バンドの攪拌中の残存濁度は10分経過後はほぼ横ばいであるが、キトサンの残存濁度は80分後まで低下し続けている。図3において、

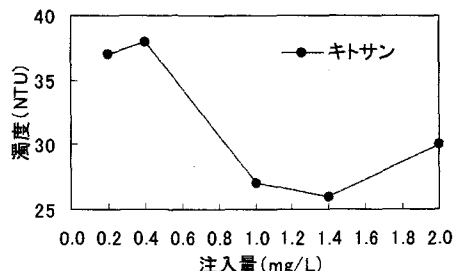


図3 キトサンの注入量と静置後濁度

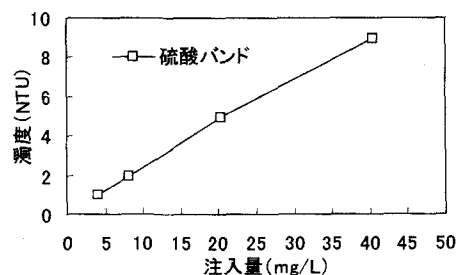


図4 硫酸バンドの注入量と静置後濁度

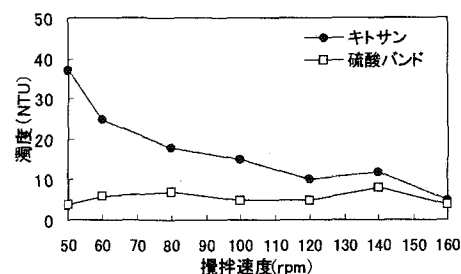


図5 攪拌速度変化による静置後濁度変化

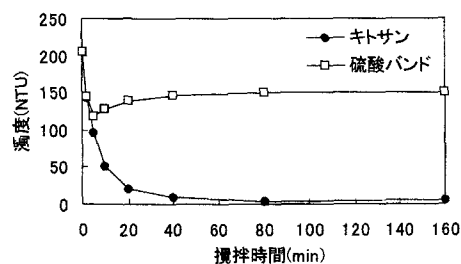


図6 攪拌中の残存濁度の時系列変化

キトサンの処理能力が低いのは攪拌時間が短いためであり、キトサンの攪拌時間は長くする必要がある。また、図8より、高い攪拌速度で凝集が進むキトサンにおいても、攪拌中の濁度を低くするためには、ある程度低い攪拌速度の方が良い事がわかる。つまり、河川においては、強い混合の瀬が凝集を促進する場、おだやかな瀬が沈殿を促進する場として利用できる可能性があると考えられる。キトサンは、A川のように河道外での沈殿池造成が難しく、河道内処理を行う必要がある場合には、攪拌中でも沈降するほど大きなフロックが形成するため硫酸バンドよりも濁度低下が期待できる。

3.5 レイノルズ数を用いた河川攪拌強度の推定

3.5.1 楕円開水路による残存濁度とレイノルズ数との関係

ジャーテストでは、キトサンは硫酸バンドに比べ、河川での濁水処理に有利である可能性が示された。しかし、河川での濁水処理効果を室内実験により予測するためには、河川における攪拌状態を室内実験で再現する必要がある。

水処理では、攪拌強度の指標としてG値^⑥を用いることが多い。

$$G = \sqrt{\frac{C_D \times A_p \times v^3}{2 \times v \times Vol.}} \quad \dots \dots \dots (1)$$

C_D ：攪拌翼の抵抗係数 (1.5)、 A_p ：攪拌翼面積、 v ：攪拌翼端速度、 ν ：動粘性係数、 $Vol.$ ：攪拌槽容積

また、河川のG値は式(2)のように表現されるが、現実には、式(2)を計算するデータを入手することは困難である。

$$G = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 u 、 v 、 w は x 、 y 、 z 方向の流速成分である。

一方、乱流状態を表すレイノルズ数は、以下で表される。

$$Re = \frac{UL}{\nu} \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここに、 U ：流速、 L ：代表長さ、 ν ：動粘性係数である。楕円開水路において U は平均流速、 L は径深、ジャーテストにおいて U は翼端速度、 L は攪拌翼面積の1/2乗と考えられる。

式(1)と式(3)から、式(4)を導き出すことができる。

$$G = \sqrt{\frac{C_D \nu^2}{2 \times A_p \times Vol.}} (Re)^{\frac{3}{2}} \quad \dots \dots \dots (4)$$

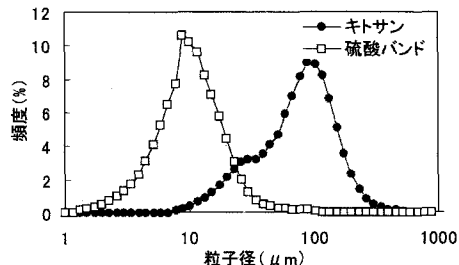


図7 50rpm時の堆積物の粒度分布

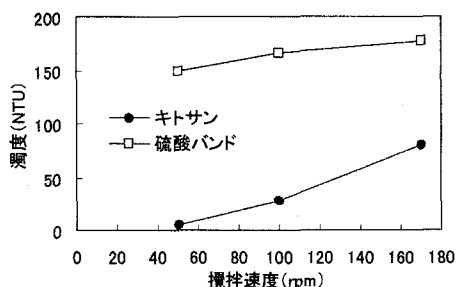


図8 攪拌速度の変化による攪拌中の残存濁度変化 (初期濁度 200NTU)

式 (4) においてレイノルズ数以外の項は、攪拌装置が同じであれば、定数と考えて良いので、 $G=\alpha Re^{3/2}$ とおき、 α が河川やジャーテストなどの攪拌条件の違いを表現する係数であると考えても大きな間違いではないと思われる。レイノルズ数は、河川においても容易に求めることができるパラメータであり、ジャーテストと河川の攪拌条件を関係づけるには適している。

以上の考察により、本研究では攪拌状態を表す指標としてレイノルズ数を利用することとする。ジャーテストと河川では攪拌状態が大きく異なるため、まず河川と類似の流動状態を示すと思われる楕円開水路を用いて、A 川に硫酸バンドを注入することで濁度が 250NTU から 50NTU に低下した現地実験の結果と同様の濁度低下を示す流れを再現し、そこにキトサンを注入することで、キトサンの河川における濁水処理効果を予測する。

実験条件は、A 川で実施した硫酸バンドによる濁水処理実験時の条件に合わせ、pH を 8.8、水温を 30℃ に調整し、攪拌時間を 160 分間とした。試験水は、A 川の底泥で 53 μm のフルイを通過したものを用いて 200NTU に調整した。攪拌中の濁度変化を調べるために、薬品注入から 2、5、10、20、40、80、160 分後に駒込ピペットで約 20ml ずつ水面から 2cm (水深 10.7cm) の深さで採水した。

写真 1 に楕円開水路、図 9 に 160 分後の攪拌中の残存濁度とレイノルズ数の関係を示す。

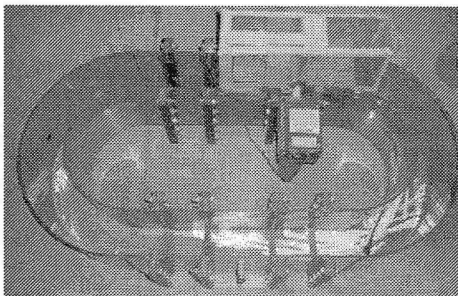


写真 1 楕円開水路

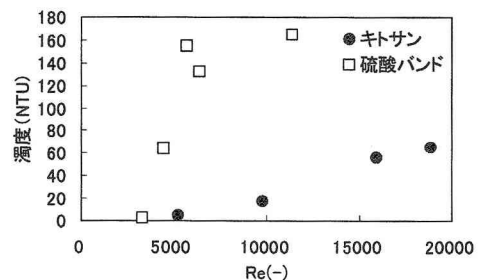


図 9 160 分後の攪拌中の残存濁度とレイノルズ数の関係

硫酸バンドを注入し、濁度が 50NTU まで低下するレイノルズ数は 4400 付近である。この条件下で、キトサンを注入すると残存濁度が 5NTU となり、硫酸バンドよりも効果が高いことが確認された。また、同程度のレイノルズ数では、キトサンは硫酸バンドに比べ、攪拌中の濁度が低い結果が得られた。

3.5.2 ジャーテストによる残存濁度とレイノルズ数との関係

楕円開水路で残存濁度とレイノルズ数の相関が認められたので、ジャーテストについても同様に残存濁度とレイノルズ数の関係を検討する。

実験条件は、3.5.1 と同様である。攪拌中の濁度変化を調べるために、薬品注入から 2、5、10、20、40、80、160 分後に駒込ピペットで約 20ml ずつ水面から 2cm (水深 12.7cm) の深さから採水した。ジャーテストでは、装置の構造上攪拌速度を 35rpm 以下の低速に保つことが難しかったため、レイノルズ数を攪拌翼の長さが異なるものを用いることで調節することとした。硫酸バンドを注入した時の攪拌条件は、急速攪拌を行わない場合は、20mm の攪拌翼の長さで 35、180rpm、5、10mm の攪拌翼の長さで 35、50、70、80、180rpm で行った。また、急速攪拌を行った場合は、20mm の攪拌翼の長さで 35、180rpm、5、10mm の攪拌翼の長さで 35、50、80、100rpm で行った。キトサンを注入した時の攪拌条件は、急速攪拌を行わなかった場合、20mm の攪拌翼の長さで 35、50、100、180rpm、5、10mm の攪拌翼の長さで 50、100、180rpm で行った。急速攪拌を行った場合は、5、10、20mm の攪拌翼の長さで 50、100、180rpm で行った。

図 10 に急速攪拌を行わない場合の 160 分後の攪拌中の残存濁度とレイノルズ数の関係、図 11 に急速攪拌

を行った場合の 160 分後の攪拌中の残存濁度とレイノルズ数の関係を示す。

急速攪拌の有無に関わらず、楕円水路試験と同様に同程度のレイノルズ数では、キトサンは硫酸バンドに比べ、攪拌中の濁度が低い結果が得られた。急速攪拌の影響は、さほど明確ではないが、キトサンでは全般に急速攪拌を行った場合の攪拌中の残存濁度が小さくなる傾向がうかがえる。

現時点では、河川における実測が不足しており、今後さらなる検証が必要であるが、場が異なっても同じ濁度に低下する時の G 値は同じであると仮定すると、A 川の沈殿池におけるレイノルズ数は 23000、楕円開水路においては 4400、ジャーテストにおいては 3800 の時、ほぼ同じ攪拌中の残存濁度となる。ジャーテストにおけるレイノルズ数を $(Re)_j$ 、楕円開水路におけるレイノルズ数を $(Re)_w$ 、河川でのレイノルズ数を $(Re)_r$ と表記すると、これらの関係は以下のように推定される。

$$\frac{G}{K} = (Re)_j^{\frac{3}{2}} = 0.77(Re)_w^{\frac{3}{2}} = 0.07(Re)_r^{\frac{3}{2}} \quad (5)$$

$$K = \sqrt{\frac{C_D \times v^2}{2 \times A_p \times Vol.}}$$

K：攪拌翼 10mm に対する係数

ジャーテスト、楕円開水路、河川で実験条件がほぼ同一のものについて G/K と攪拌中の残存濁度の関係は、図 12 のようになり、本仮定の妥当性を示している。

4. キトサンによる河川生物への影響

4.1 ヒメダカ仔魚を用いた急性毒性試験

ヒメダカ仔魚を用いたキトサンの急性毒性試験を行った。試験条件は、水温 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、光照射時間 16h/d、試験個体数は 10 尾×2 系列とし、試験は止水式で行った。試験水は活性炭処理水を pH7 に調整し、所定のキトサン濃度にしたものをを用いた。供試魚は、孵化後 48 時間程度経過するまでは毒性に対する感受性が時間経過につれて変化するため、48～72 時間経過した仔魚を使用した。暴露時間は 48 時間とした。

測定項目は死亡数、遊泳障害数とし、試験開始から 1、2、3、6、12、24、48 時間後にそれぞれ累積数として記録した。死亡の判定は、心臓の鼓動または胸鰭の動作の静止したものとした。遊泳障害の判定は、動作の緩慢、過敏や反転など対照区と明らかに異なる遊泳をしているものとした。死亡した供試魚は放置すると水質を悪化させるため除去した。評価方法は、死亡数、遊泳障害数とも

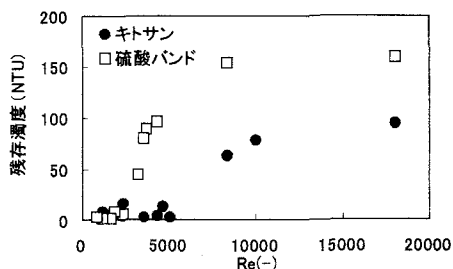


図 10 急速攪拌を行わない場合の 160 分後の攪拌中の残存濁度とレイノルズ数の関係

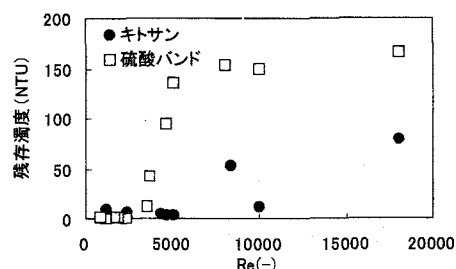


図 11 急速攪拌を行った場合の 160 分後の攪拌中の残存濁度とレイノルズ数の関係

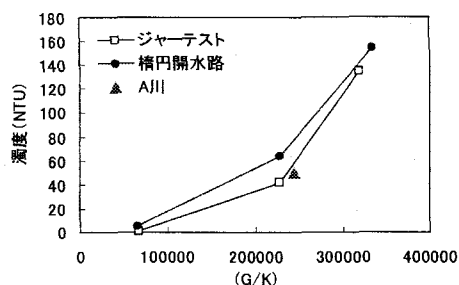


図 12 G/K と攪拌中の残存濁度の関係

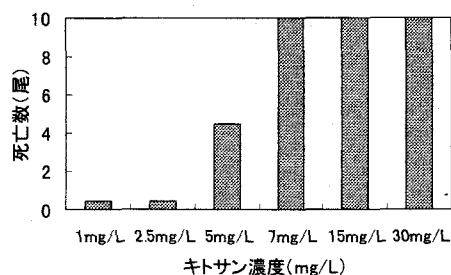


図 13 ヒメダカ仔魚の死亡数

に試験区の平均とした。試験成立条件として、対照区の死亡率が10%を超えないこととした。

図13に各濃度区間における死亡数、図14に各濃度区間における遊泳障害数を示す。半数致死濃度は5~7.5mg/L、半数影響濃度は5~7.5mg/Lの間にあると判断できる。キトサンの最適注入量である1mg/Lでは、5%死亡した。なお、死亡個体や遊泳障害個体の状態を観察すると、尾びれと尾びれの固着や動作の過敏が伺えた。今後の検討が必要ではあるが、毒性というよりもキトサンの凝集作用により障害が現れている可能性がある。

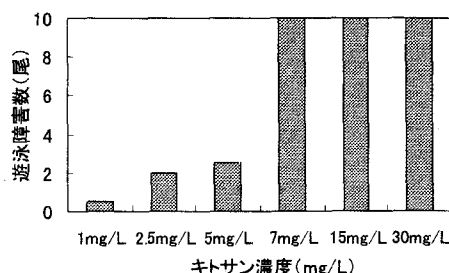


図14 ヒメダカ仔魚の遊泳障害数

4.2 キトサンが河川に与えるBOD 負荷

キトサンは有機物であるため、河川に注入した場合BODが増加すると予想される。本研究で用いた0.4%のキトサン水溶液のBODは4317mg/Lである。このキトサン水溶液を1.0mg/Lで河川に注入した時のBOD負荷を計算する。計算条件は、昨年度に実施した硫酸バンド注入時のA川の流量と同じ0.22m³/sとし、8時間注入したとする。この条件で、河川へのBOD負荷を計算するとキトサン注入により1.1ppmのBOD負荷があることが判明した。BODの負荷の約50%を酢酸が占めているため、溶媒の変更や注入量を減らすなどBOD負荷量の低減をはかる必要がある。

5. キトサンのコストの算出

キトサンと硫酸バンドのコストを比較する。計算条件は4.2のBOD負荷の計算と同様であり、キトサンを1.0mg/L、硫酸バンドを4.1mg-Al₂O₃/L注入したとしてコストを算出した。なお、キトサンは2000円/kg、硫酸バンドの価格は326円/kgで計算した。キトサンの価格は(株)共和テクノスのフローナック#250の価格を用いた。なお、フローナック#250はあらかじめキトサンと酢酸をおおよそ1:1で混合した粉末である。よって、フローナック#250の注入量は2mg/Lで計算した。8時間の処理コストは、キトサンが25344円、硫酸バンドが8466円でありキトサンのコストは硫酸バンドの3倍となったが、図9、10、11から理解されるように、濁度低減効果は硫酸バンドに比べキトサンの方がはるかに優れている。

6. おわりに

本研究で得られた結果を以下に示す。

- 1) キトサンは攪拌中でも沈降するほど大きなフロックを形成するため、静置条件の確保が難しい河川への適用に期待が持てる。
- 2) レイノルズ数を指標として凝集剤を注入した場合の残存濁度をジャーテストで推定できる。
- 3) 現在の最適注入量では、キトサンによる河川へのBOD負荷は1.1ppmである。
- 4) 現在の最適注入量でキトサンを使用すると、5%ではあるが急性毒性が確認された。

参考文献

- 1) 武下 明義, 関根 雅彦, 浮田 正夫, 今井 剛, 樋口 隆哉: 河川工事による濁水が水生生物に与える影響. 第57回土木学会年次学術講演会講演概要集, CDROM II-129, 2002.
- 2) 大橋英治: キチン・キトサン, 季刊化学総説, Vol.33, pp.109-117, 1997
- 3) G.G. Allan, J.R. Fox, and N. Kong: "Pro-ceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan", MIT Sea Grant Report, 64 1978

- 4) 相羽誠一: キチン・キトサンの利用、染色研究、Vol.45、No.4、pp.20-24、2001
- 5) (株) 共和テクノス: フローナック
- 6) Camp.T.R: Velocity gradients and internal work in fluid motion, J. Boston Society of Civil engineers Vol.30, No.4, pp.219-237