

(14) アルミニウムと藻類由来有機物の反応速度論

八巻 哲也^{1*}・伊藤 紘晃¹・藤井 学²・真砂 佳史¹・大村 達夫¹

¹東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-06)

²ニューサウスウェールズ大学土木環境工学科 (Sydney, NSW 2052, Australia)

* E-mail: tetsuya@water.civil.tohoku.ac.jp

競合リガンド法により、アルミニウム加水分解生成物 $\text{Al}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ ($n=0-4$)と*Microcystis aeruginosa*由来藻類有機物、エチレンジアミン四酢酸、カオリンの錯形成速度定数を決定した。pH 5.2において、細胞内有機物 (COM) と $\text{Al}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ の錯形成速度定数は細胞表面有機物 (SOM) と比較して約30倍高い値を有しており、凝集阻害にCOMが大きく関与していることが示された。外・内圏錯体形成理論を導入することで、原水pHが5.2から7.0の範囲でSOMとカオリンのAl錯体形成速度定数を算出した。この速度定数はカオリンの荷電中和反応をSOMが妨害することで生じる凝集阻害を定量するのに有用である。

Key Words : Aluminum, Algal organic matter, Coagulation inhibition, *Microcystis aeruginosa*, Competing ligand method

1. はじめに

我が国の水供給システムは、安定した水供給を実現するために、供給量の47.2%をダムや湖沼といった閉鎖性水域に頼っている¹⁾。しかしながら、閉鎖性水域は富栄養状態に陥りやすく、水温が上昇する夏季に、藻類が大量発生することが多い。浄水システム内に流入した藻類は、凝集効率の低下 (凝集阻害)、ろ過閉塞、処理水の異臭問題、消毒プロセスにおけるトリハロメタンの生成など多くの問題を引き起こす²⁾。特に、凝集処理は急速ろ過処理法の根幹であるため、凝集阻害はシステム全体としての浄水処理効率に大きく影響を与える。凝集阻害の原因となる藻類は藍藻類の*Microcystis*や*Anabaena*、珪藻類の*Synedra*や*Melosira*などが代表的であるが³⁾、この中でも*Microcystis*に起因する凝集阻害が多数報告されている^{3,4)}。現在、凝集阻害が発生した場合には、取水量の制限、凝集剤注入率の増加、前塩素および後塩素処理の調節などの対応がとられている。このうち、最もよく用いられる処置法は凝集剤注入量の調整であるが、これは凝集剤や発生活泥処理に係る費用の増加や、凝集剤が浄水中に残留するなどの二次的な問題を伴う⁵⁾。したがって、将来にわたって安全な水道水を供給していくためには、凝集剤注入率の調整に代わる凝集処理対策を講じることが望まれる。

通常の凝集処理では、負に帯電したコロイド粒子表面

を、正に帯電した凝集剤の加水分解生成物により荷電中和することで、分子間力等を利用して凝集体を形成させる。形成された集塊は、凝集剤のさらなる作用 (架橋作用) によりフロックへと成長し、沈殿除去される。硫酸アルミニウムなどのAlモノマー系凝集剤を原水に添加すると、高濃度でアニオンが存在しない限り、溶解性の加水分解生成物 $\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n+}$ ($n=0-4$, n は溶液pHに依存する) を拡散律速で瞬時に生成する。溶解度の低い $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ はpH 7付近で卓越し、粘土等の懸濁コロイド粒子の架橋・フロック生成に重要な役割を果たす。一方、泥炭地由来の有機酸など負電荷の強い微小コロイドを除去する場合、荷電中和が特に重要なステップとなり、 AlOH^{2+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、または正に帯電したAlポリマー (eg. $\text{AlO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{H}_2\text{O}^{7+}$) 等が存在するpH 5-6付近で最適凝集が得られることもある。ポリ塩化アルミニウム凝集剤においては正電荷Alポリマーが予め含まれており、より効率的な凝集が可能となる⁶⁾。

藻類による凝集阻害に関する先行研究では、藻類由来有機物 (algal organic matter: AOM) が凝集剤と錯形成してコロイド荷電中和に有効な金属水和物濃度を減少させることや⁶⁾、保護コロイド作用によってフロックの成長を妨げること⁷⁾が指摘されている。また、Alと親和性を持つAOMの分離・同定も行われており、特定のタンパク質や糖類、核酸が凝集を妨げることが明らかになっている^{8,9,10)}。凝集プロセスは複数のAl種が関与し、複合的で不

可逆的な逐次反応により成立しているが、特定のAOMはAlと高い結合能を有しており、逐次反応の初期段階でAl加水分解物と錯体を形成し、以降の凝集反応を阻害している可能性が示されている^{8,9)}。すなわち、AOMが存在することで、対象除去物質の荷電中和カチオンとして働くAl加水分解物、および粒子間を架橋可能な水酸化物ポリマーの生成が阻害されていることが予想される。しかしながら、AlとAOMの錯形成に関する物理化学的知見は乏しく、錯形成による凝集阻害を定量的に評価するには至っていない。

本研究では、反応速度論的手法を用いてAl加水分解生成物とAOMを含む有機リガンドの錯形成反応機構を調べた。Alと有機リガンドの反応速度は、競合リガンド法により決定した。この手法では、Alに結合し吸光を示すferonを競合リガンドとして用い、feronとその他のリガンドがAlとの錯形成反応において競合する性質を利用している。有機リガンドとして、藻類表面保持有機物 (surface retained organic matter: SOM)、細胞由来有機物 (cellular organic matter: COM) を使用した。また比較として、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) とモデル懸濁粒子であるカオリンの速度定数も算出した。得られた速度定数の妥当性を検証し、さらに詳細な錯形成機構を調べるため内圏・外圏錯体を考慮した理論的考察を行った。

2. 実験方法

(1) 試薬およびストック溶液の作成

1000 mg $\cdot$ L⁻¹硝酸アルミニウム標準溶液 (HNO₃ = 0.1 M, 関東化学) を超純水装置 (Millipore) で処理した精製水 (超純水) に加え、0.1 mM Alストック溶液を作成した。0.1 mM Alストック溶液のpHは2.0 $\pm$ 0.05に調整し、アルミニウム種の平衡化のため、使用前に1日静置した。feron (8-hydroxy-7-iodo-quinolinesulfonic acid, 関東化学)、酢酸ナトリウム (Sodium Acetate: NaAc, 関東化学)、EDTA (関東化学) を超純水中に溶解させ、1.0 mM feronストック溶液、0.4 M NaAcストック溶液、1.0 mM EDTAストック溶液をそれぞれ作成した。また、超純水中に標準カオリン物質を加え、4.0 g $\cdot$ L⁻¹ カオリンストック溶液を作成した。feronストック溶液、NaAcストック溶液、EDTAストック溶液、カオリンストック溶液のpHは5.2 $\pm$ 0.05に調整した。

本実験では、すべて使用前に酸洗浄を行ったポリエチレン製の容器を用い、pHの測定にはMH-20pHメーター (TOA DKK) を使用した。また、pHの調整には超純水で希釈した0.01, 0.1, 1 M水酸化ナトリウム (関東化学) または塩酸 (関東化学) を使用した。実験に用いたストック溶液は全て25℃で保存及び使用した。

(2) *Microcystis aeruginosa* の SOM・COM回収と定量

本研究では凝集阻害の主な原因藻類の一種である *Microcystis aeruginosa* (NIES-87) を用いた。培養はMA培地¹⁰⁾を400 mLにて温度30℃、照度4,000 Lux (12 h明暗) の条件下で行い、定常期に達した藻体を使用した。室内培養した *M. aeruginosa* を遠心分離し (4,000 $\times$ g, 20℃, 10 min)、上澄み水を取り除くことで培地成分を除去した。ペレットに超純水を注いで藻体を懸濁させ、その後再び遠心分離 (4,000 $\times$ g, 20℃, 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分間超音波破砕し細胞内有機物を溶出させた後に、遠心分離 (4,000 $\times$ g, 20℃, 10 min) した。上澄みを0.45 μ mメンブレンフィルター (ADVANTEC) を用いてろ過し、ろ液をCOM試料とした。SOM試料を顕微鏡にて観察したところ、著しい細胞の溶菌は認められなかったため、SOM試料を用いた場合、細胞表面の有機物のみがリガンドとして機能したと考えられる。一方、COM試料は細胞内の有機物と細胞表面の有機物がリガンドとして機能したと考えられる。

速度定数を比較するため、供試した培養液中の細胞数観察とCOM試料の全有機炭素 (TOC) 濃度の測定を行った。血球計測盤を用いて顕微鏡観察を行った結果、SOMおよびCOMとして用いた試料の細胞濃度は1.33 $\times$ 10¹¹ (cell $\cdot$ L⁻¹) であった。同一の試料に対して超音波処理を行い、濾液の全有機炭素量をTOC計 (島津製作所) により測定した結果、110 (mg $\cdot$ C $\cdot$ L⁻¹) であった。従って、細胞あたりのCOM量は8.2 $\times$ 10⁻¹⁰ (mg $\cdot$ C $\cdot$ cell⁻¹) と算出された。

(3) Al-feron錯体濃度の測定

FeronはpH 5.2付近においてAlと錯形成することで、波長370 nmにおいて最大吸光を示す¹²⁾。本研究では、比色分析法と10 cmセル分光器システム (Ocean Optics) を組み合わせることで、分光学的手法によりAl-feron錯体の濃度を測定した。分光器システムは、光源である重水素タングステンハロゲンランプ (DH-2000, 波長範囲: 200 nm - 2,000 nm)、分光光度計 (USB 2000 UV-VIS, 測定可能波長: 200 nm - 850 nm)、10cm石英シリジキュベット (容量: 30 ml) 及びキュベットホルダー (CUV-UV-10) から構成される。また、モニタリングプログラムとしてOOIBase 32を使用した。ベースライン補正にはAl-feron錯体が吸光を示さない波長700 nmを用いた。Al標準液を用いた検量線より、Al-feron錯体のモル吸光度は ϵ_{370} = 5,100 M⁻¹ $\cdot$ cm⁻¹と算出された。

Al-feron錯体が安定な吸光を示すのは、ジプロトン酸としてのAl-feron錯体化学的形態のうちAl(feron)(H)²⁺が優

先するpH 5.2付近のみであることが報告されている¹⁹⁾。そのため、Al-feron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 - 5.4の範囲に保たれている必要がある¹⁹⁾。そのため、全ての実験条件で反応中のpHが5.0 - 5.4の範囲に保持されていることを確認した。

(4) Alとferonの錯形成速度の測定

Feronを含む溶液にAlストック溶液を添加し、形成されたAl-feron錯体濃度の時間変化から反応速度定数を算出した。キューベット内で超純水とNaAcストック溶液、feronストック溶液を混合し、吸光度をゼロに設定した。続いてAlストック溶液を加え、ピペッティングによる攪拌後、波長370 nmにおける吸光度を5分間観測した。濃度条件は、Alストック添加後のサンプル溶液中において、NaAcを4 mM、全Al濃度を1 μ M、全feron濃度を10から20 μ Mとした。

(5) Alとリガンドの錯形成速度の測定

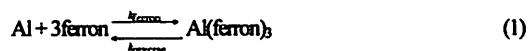
Alとリガンド(EDTA, カオリン, SOM, COM)の錯形成速度定数の測定は、feronとリガンドが存在する溶液にAlを添加した直後に観測されるAl-feron錯体の濃度から算出した。まず、キューベット内で超純水とNaAcストック溶液、feronストック溶液、各種リガンドを混合し、吸光度をゼロに設定した。その後、Alストック溶液を添加し、ピペッティングによる攪拌後、直後に観測される波長370 nmにおける吸光度を解析に用いた。濃度条件は、Alストック添加後のサンプル溶液中において、NaAcを4 mM、全Al濃度を1 μ M、全feron濃度を50 μ Mとした。それぞれのリガンドについては、全EDTA濃度を10-50 μ M、全カオリン濃度を0.4-1.6 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、全SOM濃度を5.0-25 $\text{mg} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ 、全COM濃度を1.1-4.4 $\text{mg} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ とした。

(6) データ解析

a) Alとferonの錯形成速度定数の算出

本研究では、競合リガンドにferonを用いているため、他のリガンドとAlの錯形成反応を定量するためには、feronとAlの反応速度定数を予め算出する必要がある。

feronはAl 1原子に対し3分子まで配位することが報告されている¹⁹⁾。Alとferonによる錯体の安定度定数($\log K_{\text{Al(feron)}} = 7.6$, $\log K_{\text{Al(feron)}_2} = 14.7$, $\log K_{\text{Al(feron)}_3} = 20.3$ ¹⁹⁾)から、pH 5.2においてはAl(feron)₃が主要な形態と考えられるため、本研究におけるAlとferonの錯形成反応は次のように表すことができると考えられる。



ここで、 k_{form} はAl(feron)₃の錯形成速度定数を表す。

k_{form} はAl(feron)₃の解離速度定数($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)を表す。反応速度式は次式で表されると考えられる。

$$\frac{d[\text{Al(feron)}_3]}{dt} = k_{\text{feron}}[\text{Al}][\text{feron}]^3 - k_{\text{reverse}}[\text{Al} - \text{feron}] \quad (2)$$

ここでferonの反応次数は、本研究において検証するためn次として表した。Alの反応次数は1次を仮定した。反応の初期段階や高feron濃度条件においては、Al-feron錯体の解離反応は無視できる。よって式2は次のように表される。

$$\frac{d[\text{Al(feron)}_3]}{dt} = k_{\text{feron}}[\text{Al}][\text{feron}]^n \quad (3)$$

また、 $[\text{Al}]_{\text{T}} = [\text{Al}] + [\text{Al(feron)}_3]$ であることに加え、feron濃度がAl(feron)₃濃度に比べて極めて高い条件では $[\text{feron}]_{\text{T}} = [\text{feron}] + [\text{Al(feron)}_3] \approx [\text{feron}]$ と近似でき、Al(feron)₃の形成は擬一次反応で表されると考えられる。すなわち、 $k' = k_{\text{feron}}[\text{feron}]^n$ とすることで式3は次のように表される。

$$\frac{d[\text{Al(feron)}_3]}{dt} = k'[\text{Al}] \quad (4)$$

$t = 0$ のとき $[\text{Al(feron)}_3] = 0$ とする。 $[\text{Al}] = [\text{Al(feron)}_3] - [\text{Al}]_{\text{T}}$ であることを考慮し、式4を積分することで次式が得られる。

$$\ln \frac{[\text{Al}]_{\text{T}}}{([\text{Al}]_{\text{T}} - [\text{Al(feron)}_3])} = k't \quad (5)$$

各時間*t*において、観測された $[\text{Al(feron)}_3]$ を代入することで式5の左辺の値を求め、この値と*t*との回帰直線を描くことにより、傾きを*k'*として得た。また、複数の $[\text{feron}]_{\text{T}}$ の条件において*k'*を測定することにより、 $k' = k_{\text{feron}}[\text{feron}]^n$ の関係式中の k_{feron} と*n*を求めた。

b) Alとリガンドの錯形成速度定数の算出

本研究においては、feronとその他のリガンド(EDTA, カオリン, SOMまたはCOM, 以降これら4種のリガンドをLと表記する)が存在する溶液にAlを添加した。この系において、feronとLは双方がAlと錯形成するという競合関係にあり、feronとLに対するAlの錯形成量は、それぞれの濃度とAl錯体形成速度にしたがう。このことから、Al-feron錯体形成量を測定することで、AlとLの錯形成速度定数を求めることができる。

AlとLによる錯形成の反応速度式は次式で表される。

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

ここで、 k_{L} (単位はリガンドにより異なる)はAl-L錯体の錯形成速度定数を表す。 $[\text{feron}]_{\text{T}}, [\text{L}]_{\text{T}} \gg [\text{Al}]_{\text{T}}$ の場合、常に $[\text{feron}] = [\text{feron}]_{\text{T}}, [\text{L}] = [\text{L}]_{\text{T}}$ が成り立ち、Alの錯形成反応が終極した状態、 $t = \infty$ を考えると次式が得られる(付録1

参照).

$$k_L = \frac{1}{[L]_T} \left(\frac{k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_T[\text{Al}]_T}{[\text{Al-ferron}]_{\text{final}}} - k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_T \right) \quad (7)$$

ここで添え字 final は終局状態の濃度を表す。式6におけるリガンド濃度 $[L]$ に、各実験条件における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。Rose and WaiteやFujii *et al.*^{16,17)}は同様の手法によって鉄錯体の錯形成速度定数を算出している。

3. 結果と考察

(1) Alとferronの錯形成

Alとferronの錯形成実験において観察された $\text{Al}(\text{ferron})_3$ 濃度の時間変化を図-1に示した。Al-ferron錯体が形成される様子は反応開始後およそ25sまで良好に観察された。300sにおけるAl-ferron錯体濃度は10 μM で0.94 μM 、20 μM で0.97 μM であった。Alのほとんどがferronと錯形成したことから、 $\text{Al}(\text{ferron})_3$ 濃度が低い反応初期においては錯形成速度と比較して解離速度は無視できるほど低かったものと考えられる。

各時間 t における式5の左辺の値を求め、 t に対してプロットした(図-2)。 t の変化にしたがって式5の左辺の値が直線的に変化する範囲のデータを用い、その回帰直線の傾きを求めることで k を算出した。 $\text{Al}(\text{ferron})_3$ 形成反応におけるferronの反応次数を検討するため、 $[\text{ferron}]_T^n$ の n を変化させて $k' (= k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_T^n)$ をプロットした(図-3)。その結果、 k は $n=12$ において相関係数が0.99と最も有意であった。一方で、 $n=1.0$ においても相関係数が0.97と算出された。したがって、ferronの反応次数を1次とすることで $\text{Al}(\text{ferron})_3$ 形成反応が表されると考えられる。 $\text{Al}(\text{ferron})_3$ の錯形成がAlとferronの2次反応で表される理由としては、Alとferron一分子が結合するステップが律速になっている等の要因が考えられる。 $n=3.0$ においては、 k と $[\text{ferron}]_T^3$ との間に明確な直線関係は認められず、また回帰直線が原点を大きくはずれていることから、 $n=3.0$ を用いるのは不適切であった。

Al-ferron 錯体の反応速度定数 k_{ferron} は、 $k' = k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_T^n$ の関係から求めた。すなわち図-3、Aの傾きから $k_{\text{ferron}} = 7,000$ (± 490) $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ を得た(括弧内の数値は標準誤差を表す)。

(2) AlとAOMの錯形成

FerronとLの競合下において形成される $\text{Al}(\text{ferron})_3$ 錯体の濃度を測定したところ(図-4)、Al添加後即座に錯形成反応が終極状態となったことが確認された。測定された終局状態の $\text{Al}(\text{ferron})_3$ 濃度 ($[\text{Al}(\text{ferron})_3]_{\text{eq}}$)、実験条件として設定した $[\text{Al}]_T$ 、 $[\text{ferron}]_T$ 及び $[L]_T$ 、前節で算出した k_{ferron} を式6に

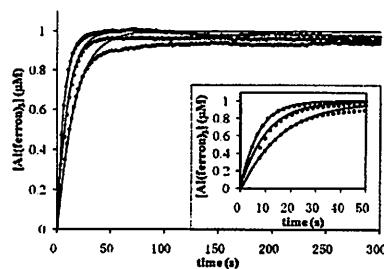


図-1 Al-ferron 錯体濃度の時間変化。プロットは $[\text{ferron}]_T = 10, 14, 20 \mu\text{M}$ における実測値を、曲線は得られた k を用いて擬一次反応を再現した理論値を示す。

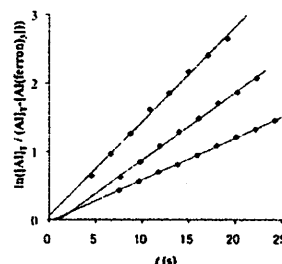


図-2 k の算出。縦軸に式5の左辺を、横軸に時間 t をとり、その傾きを k として得た。 $[\text{Al}]_T = 1 \mu\text{M}$ 、 $[\text{ferron}]_T = 10$ (A), 14 (B), 20 (C) μM

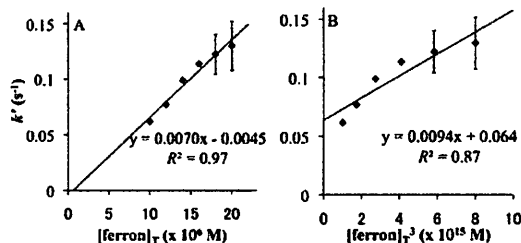


図-3 k と $[\text{ferron}]_T$ の反応次数の関係。A: 反応次数を1と仮定した場合、B: 反応次数を3と仮定した場合

代入することにより、Alとリガンドの反応速度定数 k_L を求めた。図-4より、Al添加後、即座に $\text{Al}(\text{ferron})_3$ が形成され、錯形成反応が終局状態となることが確認された。算出された k_L の平均値と標準誤差を表-1に示す。カオリン及びSOM、COMは1分子あたり複数のAlと結合すると考えられるため、1つのAl結合サイトを1モルと考えて、モルへの単位変換を行った。カオリンのAlに対する結合容量は、イオン交換容量0.023 $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$ ¹⁸⁾を $\text{Al}(\text{III})$ 酸化数である3で除し、0.008 $\text{meq} \cdot \text{Al} \cdot \text{g}^{-1}$ と仮定することで、速度定数を $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ に換算した。SOMのAlに対する結合容量は、*Microcystis aeruginosa*細胞表面に存在する官能基量0.0016 $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ¹⁹⁾を用い、また、藻類の炭素含有量が50%、1分子

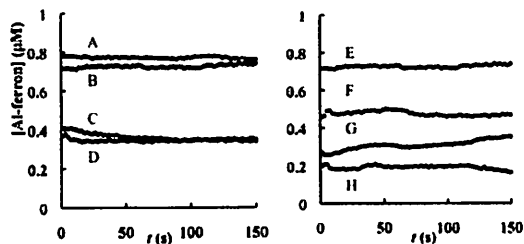


図4 競合リガンド法における Al-feron 錯体濃度の時間変化。

[feron]_T = 50 μM, [Al]_T = 1.0 μM, [カオリン]_T = 0.4 g·L⁻¹ (A), [SOM]_T = 5.0 mg·C·L⁻¹ (B), [SOM]_T = 25 mg·C·L⁻¹ (C), [カオリン]_T = 12 g·L⁻¹ (D), [COM]_T = 1.1 mg·C·L⁻¹ (E), [EDTA]_T = 10 μM (F), [COM]_T = 4.4 mg·C·L⁻¹ (G), [EDTA]_T = 40 μM (H).

表-1 各リガンドと Al の錯形成速度定数 k_1

リガンド		k_1	
		pH 5.2 における 測定値 ^{a)}	pH 7.0 における 推定値
EDTA	(M ⁻¹ ·s ⁻¹)	4.0 (± 0.6) × 10 ⁴	1.9 × 10 ⁴
COM	(g·C ⁻¹ ·L·s ⁻¹)	140 (± 30)	
	(cell ⁻¹ ·L·s ⁻¹)	1.2 (± 0.2) × 10 ¹⁰	
SOM	(g·C ⁻¹ ·L·s ⁻¹)	4.6 (± 0.3)	16.4
	(cell ⁻¹ ·L·s ⁻¹)	3.8 (± 0.2) × 10 ¹²	1.4 × 10 ¹¹
カオリン	(M ⁻¹ ·s ⁻¹)	4.2 (± 0.1) × 10 ³	1.5 × 10 ⁴
	(g ⁻¹ ·L·s ⁻¹)	0.29 (± 0.03)	0.42
	(M ⁻¹ ·s ⁻¹)	3.8 (± 0.4) × 10 ⁴	5.5 × 10 ⁴

a) 括弧内の数字は標準誤差を表す。

の Al に対して 3 つの官能基が消費されると考えることで、 1.1×10^3 meq·Al·mg·C⁻¹ と仮定した。この仮定の下では、実験に用いたカオリン濃度と SOM 濃度はそれぞれ 32-128 μM, 55-275 μM 程度であったと考えられる。COM についてはイオン結合容量等の知見がないため、速度定数の M⁻¹·s⁻¹ への換算は行わなかった。表-1 より、COM は SOM に比べて単位有機炭素もしくは細胞あたり 30 倍高い速度で Al 水和物種と錯形成することが分かった。これは、Takaara *et al.*⁹⁾ の細胞内有機物 (COM) と藻類の光合成などの代謝活動に伴って細胞外に放出される有機物 (細胞外有機物質, extracellular organic matter: EOM) 存在下でのジャーテスト結果と一致する。Takaara *et al.* の研究では、EOM と比較して COM が強力にカオリンの凝集を阻害することを観察している。しかしながら、COM による阻害が、凝集のどの段階で生じているかについては、推測にとどまっていた。COM と Al 加水分解物の錯形成速度が SOM と比較して数十倍速いという結果は、凝集の初期段階で COM が Al と錯形成し、後続の凝集プロセスが阻害されることを支持する結果である。

凝集阻害に関与する COM 成分の一つは、タンパク質である。石藤ら¹⁰⁾ はファージディスプレイ法により、*M.*

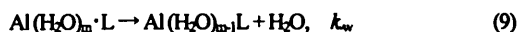
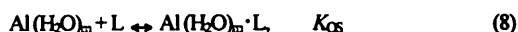
aeruginosa 由来の凝集阻害タンパク質を分離・同定し、分子内に金属親和性のあるセリンやチロシンなどを複数含むことを示している。また、藍藻細胞内には金属酵素や金属貯蔵タンパク質をはじめとした多価金属イオンに親和性を有するタンパク質が存在する^{21, 22)}。一方、核酸や細胞壁を構成するリポ多糖 (LPS) も凝集阻害を示すことが明らかとされている⁹⁾。本研究では、AOM の同定は行わなかったが、上記した特定のもしくは多数の有機成分が Al と配位能を示すことが推測された。

(3) Al の錯形成に関する速度論的考察

AOM もしくはその他リガンドと Al の錯形成機構および反応を支配する因子を調べることは、凝集反応もしくは凝集阻害機構の根底を理解する上で有益である。特に溶液 pH は、Al 加水分解物組成やリガンドの電荷密度など、錯形成反応において重要なパラメータに影響を及ぼすと考えられる。本節では、Al 錯形成反応の理論的洞察を行い、Al 錯形成と支配パラメータの関係を明らかにする。

a) 錯形成速度の理論

錯形成は、(i) 金属とリガンドが水分子を介して接触することによる対イオン (外圏錯体) の形成と、(ii) 続いて生じる Al からの水分子の解離と空軌道へのリガンドの配位 (内圏錯体の生成) により達成される^{22, 23)}。その過程は次式により記述される。



ここで、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_m$ は Al の加水分解生成物 (電荷および水酸化物イオンの表記は省略した)、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{m-1}\text{L}$ と $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{m-1}\text{L}$ はそれぞれ Al とリガンドの外圏および内圏錯体、添え字 m は Al に配位している水分子の数を示す。 K_{OS} (M⁻¹) は外圏錯体の安定度定数、 k_w (s⁻¹) は $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_m$ からの水分子の解離速度定数を表す。一般に、金属からの水分子の解離が錯形成反応の律速段階であるため、その後生じるリガンドの閉環反応は省略した。また、負に帯電するリガンドからの水分子の解離は Al の水分子の解離に比べて非常に速いため無視できる。

式 9, 10 より、内圏錯体の形成反応速度式、すなわち錯形成反応全体の反応速度式は次式で表される。

$$\frac{d[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{m-1}\text{L}]}{dt} = K_{\text{OS}} k_w [\text{L}][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_m] \quad (10)$$

Al と競合する金属が特に無い場合、内圏錯体形成速度定数は次式で表される。

$$k_1 = K_{\text{OS}} k_w \quad (11)$$

外圏錯体の安定度は、分子間の静電的相互作用に依存し、その安定度定数は次式に従う^{17, 22, 23)}。

$$K_{OS(i,j)} = \frac{4000\pi Na^3 f_{\pm}^2}{3} \exp \left[\frac{-Z_{M(i)}Z_{L(j)}e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kTa} \right] \quad (12)$$

ここで、 e は電気素量 (1.6×10^{-19} C), N はアボガドロ定数 (6.0×10^{23} mol⁻¹), k はボルツマン定数 (1.4×10^{-23} J·K⁻¹), T は絶対温度 (298 K), ϵ_0 は真空での誘電率 (8.85×10^{-12} C), ϵ は25℃における水の比誘電率, a は外圏錯体におけるリガンドと金属イオンについてそれぞれ中心間の距離 (5.0×10^{-10} m), $Z_{M(i)}$ と $Z_{L(j)}$ はそれぞれ*i*番目の金属種と*j*番目のリガンド種の電荷, $f_{\pm}$ はイオン活動度係数を表す。本研究でのイオン強度範囲では、イオン活動度係数の補正にDavis式が適用可能である。

$$\log f_{\pm} = A Z_{M(i)}Z_{L(j)} \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right) \quad (13)$$

ここで、 I はイオン強度 (M) を表す。AとbはDavis式における定数を表しており、本研究ではA = 0.5, b = 0.24としてDavis式を用いた。

また、金属水酸化物が多種存在する際には、平均化した外圏錯体速度定数を次式で算定できる。

$$K_{OS} = \sum_i \sum_j X_{L(i)} X_{M(j)} K_{OS(i,j)} \quad (14)$$

錯形成反応は、存在する全てのAl種とリガンド種同士の反応による錯形成反応の足し合わせであるため、 k_L は次式により近似した。

$$k_L = \sum_i \sum_j X_{L(i)} X_{M(j)} K_{OS(i,j)} k_{-w(j)} \quad (15)$$

ここで、 p と q はそれぞれ金属とリガンドが取り得る化学種の数を表し、 $X_{M(i)}$ と $X_{L(j)}$ はそれぞれ*i*番目の金属種と*j*番目のリガンド種のフラクションを、 $K_{OS(i,j)}$ は*i*番目の金属種と*j*番目のリガンド種の反応における外圏錯体の安定度定数を、 $k_{w(j)}$ は*j*番目の金属種からの水の解離速度定数を表す。

b) パラメータの決定

金属イオンの k_w は電荷数をイオン半径で除した値に支配される。また、Fe³⁺の k_w はAl³⁺の k_w より10²程度大きい。このことから、Jones *et al.*²⁰⁾は、電荷数が対応するFeとAlの加水分解物種 (i.g., Fe(OH)₃とAl(OH)₃) の k_w には2オーダーの差異があると仮定した。そして、得られたAl種の k_w を用いて、錯形成実験結果を良好に推定できたと報告している。本研究でも、Al³⁺, AlOH²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₃⁰及びAl(OH)₄⁻に対して、対応するFe種よりも2オーダー低い k_w を用いた(表-2)。一方、Al³⁺及びAlOH²⁺の k_w に関しては、実測に基づき、それぞれ1.3 s⁻¹と3.1×10⁴ s⁻¹という値も報告されている^{20, 21)}。従って、計算では、すべてのAl種についてJones *et al.* の k_w を用いた場合と、Al³⁺とAlOH²⁺についてだけは実測 k_w を用いた場合の二通りについて、速度定数を算出した。

表-2にAl, ferron, EDTAがとり得る化学種の安定度定数を用いて算出された、各化学種のフラクションをpHごとにそれぞれ示した。これらの値と各化学種の電荷及び各Al種の k_w を式14と15に適用することで、Al-ferron錯体とAl-EDTA錯体の錯形成速度定数を理論的に算出した。

表-2 各化学種の安定度定数と pH 5.2, 6.0, 6.5, 7.0 におけるフラクション、電荷及び各 Al 種の k_w

化学種	安定度定数 (log β) ^{a)}	電荷 (Z _{M(i)} またはZ _{L(j)})	k _w (s ⁻¹)	フラクション (X _{M(i)} またはX _{L(j)})(%)			
				pH 5.2	pH 6.0	pH 6.5	pH 7.0
Al ³⁺	-	+3	2 ²⁰⁾ 13 ²¹⁾	33.1	1.6	0.1	0.0
AlOH ²⁺	-5.19 ^{b)}	+2	1.0 × 10 ³ ²⁰⁾ 3.1 × 10 ⁴ ^{b)}	33.9	10.6	1.4	0.1
Al(OH) ₂ ⁺	-10.42 ^{b)}	+1	1.0 × 10 ⁴ ²⁰⁾	31.9	63.1	26.5	4.1
Al(OH) ₃ ⁰	-17.18 ^{b)}	0	6.3 × 10 ⁵ ²⁰⁾	0.9	10.9	14.5	7.1
Al(OH) ₄ ⁻	-23.08 ^{b)}	-1	1.0 × 10 ⁴ ²⁰⁾	0.2	13.7	57.6	88.8
ferron ²⁻	-	-2	-	0.5	3.3	9.8	25.6
Hferron ⁻	7.46 ⁹⁾	-1	-	99.2	96.6	90.2	74.4
H ₂ ferron ⁰	10.14 ⁹⁾	0	-	0.3	0.0	0.0	0.0
EDTA ⁴⁻	-	-4	-	0.0	0.0	0.0	0.0
HEDTA ³⁻	10.87 ^{d)}	-3	-	4.8	24.4	50.5	76.4
H ₂ EDTA ²⁻	17.36 ^{d)}	-2	-	94.4	75.5	49.4	23.6
H ₃ EDTA ⁻	20.47 ^{d)}	-1	-	0.8	0.1	0.0	0.0
H ₄ EDTA ⁰	23.13 ^{d)}	0	-	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₅ EDTA ⁺	24.13 ^{d)}	+1	-	0.0	0.0	0.0	0.0

a) I = 4 mM として Davis 式により補正した値。Al に関して $\beta = \frac{[M(OH)_h][H^+]^h}{[M]}$, リガンドに関して $\beta = \frac{[LH_h]}{[L][H^+]^h}$.

b) Gustafsson *et al.* (1998)¹⁵⁾, c) Langmyhr *et al.* (1961)²⁰⁾, d) Fujii *et al.* (2008)¹⁷⁾, e) Al 種の k_w について Fe 種の k_w よりも 2 オーダー低い値を仮定した, f) Morel and Hering (1993)²³⁾, g) Hugy-Clary *et al.* (1985)²⁰⁾, h) Nordin *et al.* (1998)²¹⁾, i) Pham *et al.* (2006)²⁰⁾.

その結果, Jones *et al.* の k_w を用いた場合, $k_{\text{ferron}} = 9,200 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{EDTA}} = 44,000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と算出され, EDTA については実測値 ($40,000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) と極めて近い値が得られた。一方 ferron に関しても, 実験値 $7,000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と近い値を示したことから, 錯形成速度定数の理論値は実際の現象を少なくともオーダーレベルで良好に表現できた。 Al^{3+} の k_w に Jones *et al.* の k_w (2.0 s^{-1}) でなく実測に基づき報告されている k_w (13 s^{-1}) を用いて算出された k_{ferron} と k_{EDTA} の値は, Jones *et al.* の k_w を用いて算出された値と比較して有効数字内での違いが見られなかった。しかし, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ について k_w 実測値を適用した場合, EDTA と ferron で 1 オーダー高い速度定数が見積もられた。 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ の k_w 実測値は, k_w が電荷数をイオン半径で除した値に支配されるという事実から Jones *et al.* が採用した値とも矛盾するため, 実験値と理論値の相違は今後の重要な検討課題である。

AOM と本研究に用いたカオリンに関しては, 化学種の組成に関する知見が十分に得られていないため, 単一化学種 (i.e., $q = 1$) を仮定し, 各 Al 種の電荷, フラクシオン, Jones *et al.* の k_w 値, 本研究で測定から得られた k_f を式 11 から 15 に適用することで, SOM, カオリンの平均的な電荷を算出した。電荷密度は, それぞれ -0.45 , $-1.7 \text{ eq} \cdot \text{mol}^{-1}$ と算出された。 Chorover and Sposito²⁹⁾ は, 複数のカオリンの荷電ゼロ点が pH 3.4 から 6.0 の間に現れたことを報告している。このことから, 本研究に用いたカオリンは, pH 5.2 において負の電荷を示したことから, 比較的低い pH 領域に荷電ゼロ点を有していたと考えられる。

c) 錯形成へ与える pH の影響

本研究では, 競合リガンドとして用いた ferron の化学的特性のため, pH 5.2 においてのみ安定して錯形成速度定数が観察可能であった。しかしながら, 通常の凝集処理は中性 pH (6 から 7) において行われており, このように pH が異なる際には, Al 及びリガンドの化学種組成が変化し, 結果として錯形成速度に影響を及ぼすと考えられる。表-2 には, pH 6.0 および 7.0 における Al 種および ferron 種, EDTA 種の組成の計算結果が示してある。これらの合成リガンドについて, pH 6.0, 6.5, 7.0 における Al との錯形成速度定数を算出した (図-5)。

一方, AOM に関しては, pH 変化がどの程度電荷密度に影響を及ぼすのかは現在のところ分かっていない。一般的に自然有機リガンドの電荷密度は pH に依存し, 分子内官能基の平均的な酸解離程度によって決定づけられる。例えば, フミン物質に関しては, Caberiss (1991)³⁰⁾ による滴定曲線から, pH が 5.0 から 6.0, 6.5, 7.0 に変化することで, それぞれ電荷密度は 0.7, 0.9, 1.1 程度減少すると考えられる。従って, pH 5.2 では電荷密度が理論的に算出されているので, AOM の平均電荷がフミン物質と同様に減少すると仮定し, pH が 6.0, 6.5, 7.0 における SOM

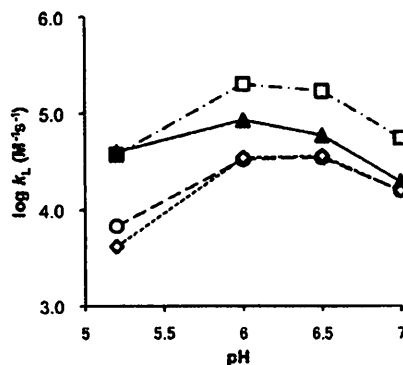


図-5 pH と Al 錯体形成速度定数 k_f の関係。○: ferron, ▲: EDTA, ◇: SOM, □: カオリン。

と Al の錯形成速度定数を推定した。また, Chorover and Sposito²⁹⁾ によるカオリンの滴定曲線においては, pH 6 付近において, pH が 1 上昇するに従い表面電荷がおおよそ $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 減少していた。研究では $0.008 \text{ meq} \cdot \text{Al} \cdot \text{g}^{-1}$ によりカオリン質量のモル換算を行ったことから, pH が 1 上昇するに従い, カオリンの電荷密度が 1.0 減少すると仮定し, pH が 6.0, 6.5, 7.0 におけるカオリンと Al の錯形成速度定数を推定した。ただし, カオリンが産地・精製方法によって粒径が一定ではないため, 荷電密度の仮定には若干の誤差が生じると考えられる。

図-5 示したように, 本研究で対象とした全てのリガンドに対して, Al 錯体形成速度定数 (k_f) は pH 6 付近において最大値をとることが示された。表-2 に見られるように, pH 5.2 では, Al^{3+} や $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ の比較的高い電荷を有する Al 種が存在するが, pH が 6 や 7 に上昇すると, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ や $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ といった, 電荷の低い Al 種が優先ようになる。また, リガンドに関しては, pH が上昇するに従い電荷が大きい化学種が優位となる。このような電荷密度の pH 依存性は, Al とリガンドとの静電的相互作用に影響を及ぼし, 外圏錯体の安定度定数 (K_{os}) を変化させる。一方, Al からの水の解離速度は水酸化物イオンの配位数に依存し, 表-2 のように, k_w は $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ において最大となる。 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ は pH 6 から 7 の間にいて卓越し, この pH 範囲において k_w は最大になり, 錯形成速度を増加させる因子の 1 つとなる。

SOM とカオリンについて比較すると, SOM の速度定数は, pH 5.2 から 6.0 にかけて 0.8 オーダー増加するのに対し, pH 6.0 から 7.0 にかけて 0.4 オーダー減少した。一方, カオリンについては, pH 5.2 から 6.0 にかけて 0.7 オーダー増加し, pH 6.0 から 7.0 にかけて 0.6 オーダー減少した。錯形成理論による計算から, 例えば pH 7.0 における Al とカオリン及び SOM の錯形成速度定数はそれぞれ $0.42 \text{ g}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 及び $16.4 \text{ g} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ と推定された。この値から算出され

る凝集処理中におけるカオリンとSOMのAlとの錯形成速度を比較することで、荷電中和反応の妨害による凝集阻害効果を見積もることができると考えられる。すなわち、カオリンの濃度が $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の場合、カオリンとAlとの錯形成速度は $4.2 \times 10^3 \times [\text{Al}] \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と推定される。この条件に対し、SOMが $0.1 \text{ mg} \cdot \text{C} \cdot \text{L}^{-1}$ 存在する場合にはSOMとAlとの錯形成速度は $1.64 \times 10^3 \times [\text{Al}] \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ という低い値が推定され、SOMによる荷電中和反応の妨害はほとんど生じないと考えられる。一方でSOMが $0.25 \text{ mg} \cdot \text{C} \cdot \text{L}^{-1}$ 存在する場合にはSOMとAlとの錯形成速度は $4.1 \times 10^3 \times [\text{Al}] \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ というカオリンによる錯形成速度と同程度の値が推定され、SOMが荷電中和反応を妨害することによって凝集阻害を引き起こすと考えられる。COMに関しては、Alとの結合等量に関する知見が不足していたことから、錯形成理論による速度定数の推定を行うことはできなかった。しかしながら、本研究においてpH 5.2における測定からは、COMはSOMに比べて単位有機炭素あたり30倍高い速度でAl水和物種と錯形成すること示されたことから、実際の凝集処理におけるpHの下でも、SOMよりも高い速度でAlと錯形成し、凝集処理の荷電中和プロセスに影響することが予想される。

本研究においてはAlモノマーとカオリン及びSOM、COMとの錯形成速度定数が算出された。しかしながら浄水処理場においては凝集剤として高分子Al凝集剤(ポリ塩化アルミニウム：PAC)が用いられているため、Alモノマーを対象とした本計算結果が必ずしも現実に即しているとはいえない。一般に、PAC溶液の主成分はAlポリマーがであることが知られているため、荷電中和による凝集阻害の影響を適切に評価するためには、今後AlポリマーとAOMとの錯形成反応を定量していく必要がある。一方で、佐野ら³⁰⁾の²⁷Al-NMR分析によれば、PAC溶液にはAlポリマーだけでなく、相当量のAlモノマーが存在すること、及び凝集に重要なAl₃などのAlポリマーは、AOM存在下で錯形成によりモノマー化されることが報告されている。従って、Alポリマーのみならず、本研究で扱ったようなAlモノマーとAOMの錯形成に関する知見は、凝集阻害機構を理解する上で欠かすことができない。

4. おわりに

本研究では、ferronを用いた競合リガンド法により、pH 5.2におけるアルミニウム加水分解物種(主な形態はAl³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺)と由来細胞内有機物(COM)、細胞表面有機物(SOM)およびカオリンの錯形成速度定数を算出した。単位有機炭素で標準化された速度定数を比較した結果、COMとアルミニウム加水分解物種の錯形成

速度定数はSOMと比較して約30倍高い値を有しており、凝集阻害にCOMが大きく関与していることが示された。錯形成反応の理論式から、実際の凝集処理が行われるpH6-7の条件においても、SOM及びカオリンのAlとの錯形成速度定数が算出された。本研究で算出された速度定数を用いることで、AOMの荷電中和反応の妨害によって生じる凝集阻害の程度を定量的に評価することができると考えられる。

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ことを記して謝意を表する。

付録

付録1. 式の算出

Alの消費速度について式3,6より、

$$-\frac{d[\text{Al}]}{dt} = k_{\text{ferron}}[\text{Al}][\text{ferron}] + k_{\text{L}}[\text{Al}][\text{L}]$$

$$= (k_{\text{ferron}}[\text{Al}][\text{ferron}] + k_{\text{L}}[\text{Al}][\text{L}])$$

ここで、実験条件 $[\text{ferron}]_{\text{T}}$, $[\text{L}]_{\text{T}} \gg [\text{Al}]_{\text{T}}$ より、 $[\text{ferron}] = [\text{ferron}]_{\text{T}}$, $[\text{L}] = [\text{L}]_{\text{T}}$ より、

$$-\frac{d[\text{Al}]}{dt} = (k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}} + k_{\text{L}}[\text{L}]_{\text{T}})[\text{Al}]$$

$$\frac{1}{[\text{Al}]} d[\text{Al}] = -(k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}} + k_{\text{L}}[\text{L}]_{\text{T}})dt$$

この式を積分して、

$$\ln[\text{Al}] = -(k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}} + k_{\text{L}}[\text{L}]_{\text{T}})t + C'$$

$$[\text{Al}] = C \exp[-(k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}} + k_{\text{L}}[\text{L}]_{\text{T}})t]$$

$t=0$ において $[\text{Al}] = [\text{Al}]_{\text{T}}$ より $C = [\text{Al}]_{\text{T}}$ であるから、

$$[\text{Al}] = [\text{Al}]_{\text{T}} \exp[-(k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}} + k_{\text{L}}[\text{L}]_{\text{T}})t]$$

Al-ferronの生成速度について、

$$\frac{d[\text{Al} - \text{ferron}]}{dt} = k_{\text{ferron}}[\text{Al}][\text{ferron}]$$

$$= k_{\text{ferron}}[\text{ferron}][\text{Al}]_{\text{T}} \exp[-(k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}} + k_{\text{L}}[\text{L}]_{\text{T}})t]$$

積分して、

$$[\text{Al} - \text{ferron}] = k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}}[\text{Al}]_{\text{T}} \frac{1}{-(k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}} + k_{\text{L}}[\text{L}]_{\text{T}})}$$

$$\{\exp[-(k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}} + k_{\text{L}}[\text{L}]_{\text{T}})t] + C''\}$$

$t=0$ において $[\text{Al} - \text{ferron}] = 0$ より、 $C'' = -1$ なので、

$$[\text{Al} - \text{ferron}] = \frac{k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}}[\text{Al}]_{\text{T}}}{k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}} + k_{\text{L}}[\text{L}]_{\text{T}}}$$

$$\{1 - \exp[-(k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}} + k_{\text{L}}[\text{L}]_{\text{T}})t]\}$$

$t \rightarrow \infty$ において、 $[\text{Al} - \text{ferron}] = [\text{Al} - \text{L}]_{\text{max}}$ とすると、

$$[\text{Al} - \text{ferron}]_{\text{final}} = \frac{k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}}[\text{Al}]_{\text{T}}}{k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_{\text{T}} + k_{\text{L}}[\text{L}]_{\text{T}}}$$

$$k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_T[\text{Al} - \text{ferron}]_{\text{final}} + k_L[\text{L}]_T[\text{Al} - \text{ferron}]_{\text{final}} = k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_T[\text{Al}]_T$$

$$k_L = \frac{k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_T[\text{Al}]_T - k_{\text{ferron}}[\text{ferron}]_T[\text{Al} - \text{ferron}]_{\text{final}}}{[\text{L}]_T[\text{Al} - \text{ferron}]_{\text{final}}}$$

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

参考文献

- 1) 社会法人日本水道協会出版：平成 18 年度水道統計 施設 業務編, 87(1), 2008.
- 2) 佐藤敦久, 眞柄泰基：上水道における藻類障害, 技報堂出版, 1996.
- 3) 菅原繁, 黒川眞弓, 眞柄泰基, 胡建英：Microcystis spp. コロニーの細胞由来有機物 (AOM) が凝集沈殿処理に与える影響 - AOM 中に含まれる有機物の除去特性とその化学的属性 -, 水道協会雑誌, 68(8), 39-50, 1996.
- 4) 眞柄泰基, 国包章一, 相沢貞子：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, 55(4), 33-39, 1986.
- 5) Lu, G. J., Qu, J. H., and Tang, H. X.: The electrochemical production of highly effective polyaluminumchloride, *Water Research*, 33, 807-813, 1999.
- 6) Pivokonsky, M., Kloucek, O., and Pivokonska, L.: Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algal organic matter, *Water Research*, 40, 3045-3052, 2006.
- 7) 菅原繁, 黒川眞弓, 胡建英, 眞柄泰基：カオリン人工懸濁水の凝集沈殿に与える藻類由来有機物質の分子量の影響, 水道協会雑誌, 66(8), 9-18, 1997.
- 8) Takaara, T., Sano, D., Kono, H. and Omura, T.: Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride, *Water Research*, 41, 1653-1658, 2007.
- 9) Takaara, T., Sano, D., Masago, Y. and Omura, T.: Surface-retained organic matter of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride in drinking water treatment, *Water Research*, 44(13), 3781-3786, 2010.
- 10) 石藤慎吾, 佐藤有一, 今江泰貴, 高荒智子, 佐野大輔, 眞砂佳史, 大村達夫：Microcystis aeruginosa 由来凝集阻害誘因タンパク質の同定, 水環境学会誌, 33(6), 73-79, 2010.
- 11) 西沢一俊, 千原光男：藻類研究法, 共立出版, 294-305, 1979.
- 12) Garrison Sposito: *The Environmental Chemistry of Aluminum*, Lewis Pub, 1995.
- 13) Hsu, P. H. and Cao, D.: Effects of acidity and hydroxylamine on the determination of Aluminum with ferron, *Soil Science*, 152(3), 210-219, 1991.
- 14) Feng, C. H., Shi, B. Y., Wang, D. S., Li, G. H., and Tang, H. X.: Characteristics of simplified ferron colorimetric solution and its application in hydroxy-aluminum speciation, *Colloids and Surfaces A*, 287, 203-211, 2006.
- 15) Gustafsson, J. P., Lumsdon, D. G., and Simonsson, M.: Aluminum solubility characteristics of spodic B horizons containing imogolite-type materials, *Clay Minerals*, 33, 77-86, 1998.
- 16) Rose, A. L. and Waite, T. D.: Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters, *Marine Chemistry*, 84, 85-103, 2003.
- 17) Fujii, M., Rose, A. L., Waite, T. D., Omura, T.: Effect of divalent cation on the kinetics of Fe(III) complexation by organic ligand in natural waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1335-1349, 2008.
- 18) Stumm, W. and Morgan, J.: *Aquatic Chemistry (3rd Ed.)*, Wiley, New York, 1996.
- 19) Hadjoudja, S., Deluchat, V., and Baudu, M.: Cell surface characterisation of *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella vulgaris*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 342, 293-299, 2010.
- 20) 菅原繁, 黒川眞弓, 眞柄泰基：Microcystis spp. 群体から得られた有機物質が凝集沈殿処理に与える影響, 水道協会雑誌, 64(5), 2-11, 1994.
- 21) Cavet, J. S., Borrelly, G. P. M., and Robinson, N. J.: Zn, Cu and Co in cyanobacteria: selective control of metal availability, *Fems Microbiology Reviews*, 27, 165-181, 2003.
- 22) Lin, C. and Rorabacher, D. B.: Electrostatic Effects in Coordination Kinetics. Reaction of Nickel(II) ion with a cationic unidentate ligand as a function of solvent dielectric, *Inorganic Chemistry*, 12, 2402-2410, 1973.
- 23) Morel, F. M. M. and Hering, J. G.: *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 1993.
- 24) Jones, A. M., Pham, A. N., Collins, R. N., Waite, T. D.: Dissociation kinetics of Fe(III)- and Al(III)-natural organic matter complexes at pH 6.0 and 8.0 and 25 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 2875-2887, 2009.
- 25) Langmyhr, F. J., and A. R. Storm: Complex formation of aluminum with 7-iodo-8-hydroxy-quinoline-5-sulphonic acid (ferron), *Acta Chemica Scandinavica*, 15, 1461-1466, 1961.
- 26) Hugli-Cleary, D., Helm, L., and Merbach, A. E.: Variable temperature and variable pressure ¹⁷O-NMR study of water exchange of hexaquaaluminum(III), *Helvetica Chimica Acta*, 68, 508-521, 1985.
- 27) Nordin, J. P., Sullivan, D. J., Phillips, B. L., and Casey W. H.: An ¹⁷O-NMR study of the exchange of water on AlOH(H₂O)₅²⁺(aq), *Inorganic Chemistry*, 37, 4760-4763, 1998.
- 28) Pham, A. N., Rose, A. L., Feitz, A. J. and Waite, T. D.: Kinetics of Fe(III) precipitation in aqueous solutions at pH 6.0-9.5 and 25°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 640-650, 2006.
- 29) Chorover, J. and Sposito, G.: Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 875-884, 1995.
- 30) Cabaniss, S. E.: Carboxylic acid content of a fulvic acid determined by potentiometry and aqueous Fourier transform infrared spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 255, 23-30, 1991.

- 31) 佐野大輔, 高荒智子, 鈴木孝佳, 大村達夫: フェージディ
スプレイ法を用いた凝集阻害誘因タンパク質をコードする
藻類遺伝子の分離, 環境工学研究論文集, 43, 127-133,
2006.

(2010. 5. 21 受付)

Kinetics of Aluminum Complexation by Algal Organic Matters

Tetsuya YAMAKI¹, Hiroaki ITO¹, Manabu FUJII², Yoshifumi MASAGO¹ and Tatsuo OMURA¹

¹Dept. of Civil and Environmental Engineering, Tohoku University

² Dept. of Civil and Environmental Engineering, The University of New South Wales

Rates of aluminum hydrolysis species ($\text{Al}(\text{OH})_n^{(3+n)+}$, $n=0-4$) complexation by algal organic matters (AOM) originated from *Microcystis aeruginosa*, ethylenediaminetetracetic acid and kaolinite were determined by use of competitive ligand method with spectrophotometric detection of formed ferron complex. At pH 5.2, the hydrated Al were complexed by cellular organic matters (COM) at thirty times higher rate constant than that for surface-retained organic matters (SOM), indicating COM is an important factor for coagulation inhibition. We estimated rate constants for Al complexation with SOM and kaolinite in the range of pH 5.2-7.2 based on outer- and inner-sphere coordination theory. The estimated rate constants are useful for quantifying kaolinite coagulation induced by the inhibition of charge neutralization process due to SOM.