

N-10 天然凝集剤 *Moringa oleifera* による 下水培養藻類の凝集沈殿効果

○桜井 健介^{1*}・津森 ジュン¹・鈴木 穰¹

¹独立行政法人土木研究所 材料資源研究グループ (〒305-8516 茨城県つくば市南原1-6)

* E-mail: k-sakurai@pwri.go.jp

1. はじめに

排水処理の一つに、High Rate Algal Pond (HRAP)がある。HRAPは、滞留日数2-8日、水深0.2-1mで継続的に攪拌されたポンドであり、藻類の光合成による酸素供給によって、排水中の溶解性有機物が従属栄養細菌によって好気分解するのを促進する方法である¹⁾。バイオ燃料への変換のために藻類を生産する技術が世界的に研究されており、HRAPは経済的に実施可能で、かつ、最小の環境影響でできる方法と考えられている²⁾。しかし、藻類は沈殿しにくいいため、藻類の除去効率が悪いことが、HRAPの課題の一つである。

*Moringa oleifera*は、アジア、中東、アフリカの熱帯、亜熱帯地域で広く生育する樹木で、*Moringa oleifera*の種子の水溶液（以下、MO溶液と呼ぶ）が優れた凝集作用を持つ³⁾ことが知られている。MO溶液がHRAPの藻類の凝集沈殿に効果があれば、HRAPの導入が容易になると思われる。また、現在の化学凝集剤の代わりに*Moringa oleifera*の種子が利用されることになれば、化学凝集剤の生産に伴って排出される温室効果ガスの排出抑制になると思われる。

そこで、本研究の目的は、MO溶液によるHRAPの藻類の凝集沈殿処理への適用可能性の評価に向けて、簡易試験により、MO溶液による下水培養藻類の凝集沈殿効果を明らかにすることである。試験にあたり、pHの変化がMO溶液による凝集沈殿効果に与える影響について検討を行った後に、MO溶液の添加量が藻類の凝集沈殿効果に与える影響を検討した。比較対象としてポリ塩化アルミニウム(PAC)による藻類の凝集沈殿効果も併せて試験した。また、Ca²⁺とMg²⁺がMO溶液と共存することで凝集能力が向上することが知られており⁴⁾、それらの下水培養藻類の凝集沈殿への影響も調査した。

2. 方法

(1) 下水による藻類の培養

HRAPの藻類培養液を想定し、模擬的に培養液を作成した。培養液は、静置した流入下水の上澄み5Lを容量5Lの三角フラスコに入れ、回分式で曝気およびマグネチックスターラーで1,000rpmの攪拌を行い、照明付きの恒温機内で水温24°C、照射条件は光量子フラックス150 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、12h/dで2週間培養し作成した。流入下水は、処理区の一部に合流式下水道を採用している実下水処理場から晴天日（採水前の24時間の降雨量が0mm）に採取した。実験は2回に分けて行い、実験毎に流入下水を採取して培養した。

(2) MO溶液の作成

MO溶液は、精製を行わず、作成が比較的容易な既報の方法⁴⁾とした。すなわち、*Moringa oleifera*の種の内部2gを1.0mol/Lの塩化ナトリウム水溶液200mLに加え、30分攪拌したのち、孔径8.0 μm 、0.45 μm のニトロセルロースメンブレンフィルター（ミリポア社）の順にろ過した。MO溶液のTOCを測定し、炭素量で注入量を管理した。TOC濃度は毎回やや異なり、1,300mg/L程度であった。また、MO溶液の二クロム酸カリウムによる酸素要求量（COD_C）も測定した。MO溶液の保管中の劣化が不明であったため、溶液は作成後、2日以内に使用することとした。

(3) 実験方法

pHの変化がMO溶液による凝集沈殿効果に与える影響を評価するため、異なるpHでMO溶液を反応させ、凝集沈殿後の上澄みの水質を分析した。手順は、下水による藻類の培養液400mLを500mLビーカーに入れ、水酸化ナトリウム溶液または希硫酸でpH調整をした後、急速・緩速攪拌しながらMO溶液を終濃度で20mg-C/Lを添加し、pH4と11の間で反応させた。90分間静置した後、上澄み100mLを水面付近からピペットで採取した。採取した上

澄みのクロロフィルa、波長660nmの吸光度 (A_{660})、ゼータ電位、pH、総アルカリ度を測定した。MO溶液を注入しない試料も同様に静置し、上澄みの分析をした。

次に、MO溶液の添加量が藻類の凝集沈殿効果に与える影響を評価するため、凝集剤の添加量を変化させて、凝集沈殿後の上澄みの水質を分析した。手順は、下水による藻類の培養液400mLを500mLビーカーに入れ、急速・緩速攪拌しながら終濃度で0, 5, 10, 20, 40mg-C/Lを添加し、pH調整なしで反応させた。また、PACはpH調整なしまたはpH7の条件下で、終濃度で0, 1.5, 3, 6, 12mg-ALを添加し、同様に試験した。採取した試料のクロロフィルa、全COD_G (TCOD_G)、溶存態COD_G (DCOD_G)を測定した。

また、塩化カルシウムと塩化マグネシウムを添加し、Ca²⁺とMg²⁺濃度をほぼ倍増させて、pH調整無しで20mg-C/LのMO溶液により凝集沈殿させ、同様に試験した。

凝集のための急速・緩速攪拌は、ジャーテスター（宮本理研工業株式会社、JMD-4E）を用い、2分間150rpm (G値: 86 s⁻¹)の後、15分間30rpm (G値: 7.7 s⁻¹)で攪拌した。PACは、酸化アルミニウム濃度10.0~10.6重量%のものを用いた。

(4) 水質分析

実験中の水質の分析の方法は、以下のとおり行った。クロロフィルaの分析は、分光光度計（島津製作所株式会社、Spectrophotometer UV-160）を用い、河川水質試験方法（案）の三波長吸光度法に従った。 A_{660} は分光光度計にて光路長10mmで波長660nmの吸光度を測定した。pHおよび水温の測定にはポータブルpH計（東亜DKK株式会社、HM-30Pと31P）を使用した。ゼータ電位の測定はDelsa Nano HC（ベックマン・コールター社）と低濃度用フローセルを使用した。MO溶液のTOC分析にはTOC-5000（島津製作所株式会社）を使用した。TCOD_G、DCOD_GおよびCa²⁺やMg²⁺濃度の測定は吸光度計DR3900および試薬（ともにハック社）を用いた。DCOD_GおよびCa²⁺とMg²⁺濃度の測定は、ガラス繊維ろ紙（ワットマン社、GF/B）のろ過試料を用いた。総アルカリ度の分析は、下水試験方法に従った。

3. 結果

(1) pHの変化がMO溶液による凝集沈殿効果に与える影響

実験原水として用いた藻類を培養した下水（MO溶液注入前）のpHは9.53、クロロフィルa濃度は3,125 μ g/Lで、その試料の静置後の上澄みは1,281 μ g/Lであった。異なるpH条件下でMO溶液により凝集沈殿した試料の上澄みのクロロフィルa濃度を図-1に示す。図-1のとおり、高いク

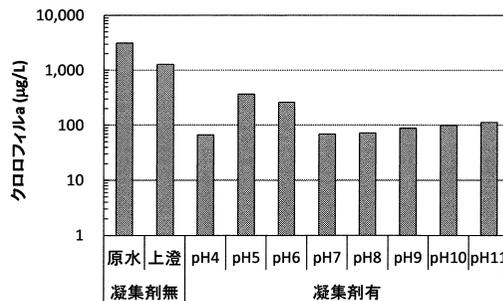


図-1 異なるpH条件下で20mg-C/LのMO溶液により凝集沈殿した試料の上澄みのクロロフィルa濃度

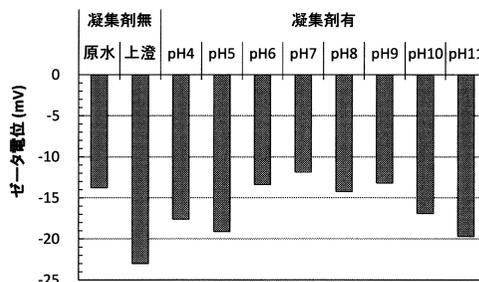


図-2 異なるpH条件下で20mg-C/LのMO溶液により凝集沈殿した試料の上澄みのゼータ電位

ロロフィルa濃度を示したpH5と6で反応した試料の上澄みを除いて、MO溶液により凝集沈殿した試料の上澄みは67 μ g/Lから113 μ g/Lであり、MO溶液が沈殿を促進する効果が確認された。しかしながら、pH5と6は、それぞれ369 μ g/L、259 μ g/Lと高く、凝集沈殿に不適なpHが存在した。pH7と11の間では、pHが高いほどクロロフィルa濃度が高くなる傾向が見られた。HRAPの放流水はpH7より高くなることが多いが、夜間に重点的に凝集させる、凝集前に日陰を設けるなどの運転方法の工夫や薬品によるpH調整などにより、pH7に近付けた方が効率よく沈殿すると考えられた。なお、 A_{660} も同様に、pH5と6が高くなり、pH7と11の間では、pHが高いほど A_{660} も高くなる傾向が見られ（データ非掲載）、藻類だけでなく濁質全体も同様のことが考えられた。

図-2に異なるpH条件下で20mg-C/LのMO溶液により凝集沈殿した試料の上澄みのゼータ電位を示す。pH7では、最も増加し、藻類の凝集に適したと言われるゼータ電位 (-12mV)⁹⁾に達した。

なお、MO溶液の添加によるpHの低下は最大で約0.1であり、大きく変化しなかった。また、原水の総アルカリ度は96CaCO₃-mg/Lであり、MO溶液による凝集後もほとんど変化がなかった。

(2) MO溶液の添加量が藻類の凝集沈殿効果に与える影響

本試験で用いた藻類の培養環境下では、pHは24時間

内に 9.5 と 11 の間で変動し、消灯後 12 時間経過時に pH が 9.5 程度で最低になった。そのため、pH が最も 7 に近づく消灯後 12 時間経過時に実験原水を採取し、試験した。実験原水として用いた藻類を培養した下水の pH は 9.48、クロロフィル a 濃度は 2,119 $\mu\text{g/L}$ であった。その試料の静置後の上澄みは 1,085 $\mu\text{g/L}$ であった。

MO 溶液(pH 調整無し)または PAC(調整無しと pH7)により凝集沈殿した試料の上澄みのクロロフィル a 濃度を図-3 に示す。MO 溶液の添加量が多い時に、クロロフィル a 濃度は低下し、凝集沈殿による処理能力の向上が見られた。5mg-C/L 添加時に、凝集剤添加無しで沈殿させた時よりもさらに 60%を除去し、20mg-C/L 添加時には 94%をさらに除去した。PAC も同様に、添加量が多い時にクロロフィル a 濃度は低下し、pH7 に調整したところ、少ない添加量で効率よく低下した。MO 溶液 8mg-C/L(pH 調整無し)、PAC 5mg-Al/L(pH 調整無し)、PAC 3mg-Al/L(pH7) の添加時、クロロフィル a 濃度が約 400 $\mu\text{g/L}$ に達し、同程度のクロロフィル a の除去効果を示した。

また、MO 溶液(pH調整無し)により凝集沈殿した試料の上澄みのTCOD_GとDCOD_Gを図-4に示す。MO 溶液の添加量を増やすにつれてDCOD_Gが増加していた。これは、MO 溶液自身が持つ有機物が残留するためと思われる。MO 溶液40mg-C/L(DCOD_Gが135mg/L)相当を添加した際、上澄みのDCOD_Gは、MO 溶液を添加しなかった場合と比較して、41mg/L多く、有機物添加量の30%が上澄み中に残留しているものと計算された。そのため、流出する有機物の最小化の観点からは、MO 溶液の過剰な添加に配慮する必要があると思われる。

(3) Ca²⁺とMg²⁺濃度の変化がMO溶液による凝集沈殿効果に与える影響

pH調整無しで20mg-C/LのMO溶液で反応させた試料の上澄み中のクロロフィルa濃度は96.8 $\mu\text{g/L}$ であった(図-1参照)が、Ca²⁺とMg²⁺濃度をほぼ倍増させて、同様に試験したところ、クロロフィルa濃度は65.3 $\mu\text{g/L}$ となり、さらに低下した。本試験で用いた藻類を培養した下水は、Ca²⁺濃度18mg/L、Mg²⁺濃度2.7mg/Lであった。地域によっては、本試験で用いた原水よりCa²⁺とMg²⁺濃度が高い場合があり、その様な場合は、本試験で用いた原水よりも効率的に除去できる可能性があると考えられる。

4. まとめ

MO 溶液による HRAP の藻類の凝集沈殿処理への適用可能性を検討するため、MO 溶液を下水で培養された藻類の凝集沈殿処理に適用し、以下の結果を得た。

- 1) MO 溶液が下水で培養された藻類の沈殿を促進する効果が確認された。

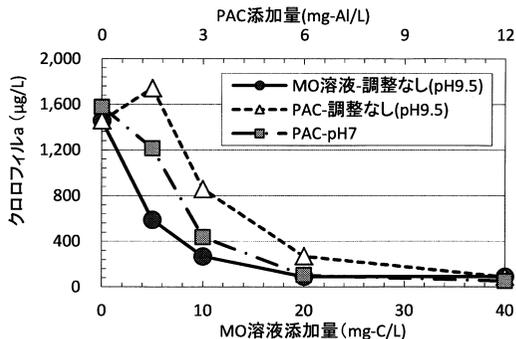


図-3 MO溶液(pH調整無し)またはPAC(調整無しとpH7)により凝集沈殿した試料の上澄みのクロロフィルa濃度

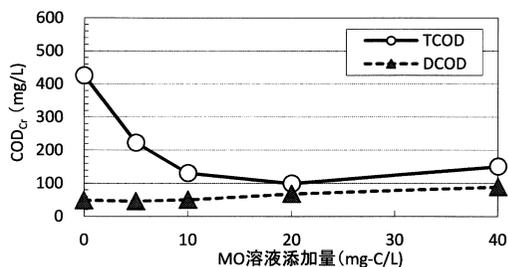


図-4 MO溶液(pH調整無し)により凝集沈殿した試料の上澄みのTCOD_GとDCOD_G

- 2) pH4と11の間で20mg-C/LのMO溶液により藻類を凝集沈殿させたところ、pH5と6は効果が小さく、pH7と11の間では、pHが高いほど効果が小さくなった。
- 3) MO溶液 8mg-C/L(pH調整無し)、PAC 5mg-Al/L(pH調整無し)、PAC 3mg-Al/L(pH7) は同程度のクロロフィルaの凝集沈殿効果を示した。
- 4) pH調整無しの条件下で、添加したMO溶液のDCOD_Gの30%が上澄み中に残留した。
- 5) Ca²⁺とMg²⁺濃度をほぼ倍増させて、MO溶液で藻類を凝集沈殿させたところ、凝集沈殿効果が向上した。

今後は、実際のHRAPへのMO溶液の適用によるの凝集効果の実証が必要である。

参考文献

- 1) Andy Shilton, 2006. Pond treatment technology, IWA publishing.
- 2) J. B. K. Park, R. J. Craggs, A. N. Shilton, 2011. Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production. *Bioresource Technology*, 102(1), 35-42.
- 3) K.A. Yongabi, 2010. Biocoagulants for water and waste water purification: a review, *International review of chemical engineering*, 2(3), 444-458.
- 4) 鈴木祐麻, 新苗正和, 真田靖瑛, 2012. 天然凝集剤 *Moringa oleifera* によるカオリナイト粒子の凝集沈殿に水質が与える影響, *環境資源工学*, 59, 73-80.
- 5) S. A. Parsons and B. Jefferson, 2006. *Introduction to portable water treatment processes*, Blackwell publishing Ltd.