

博士号
学位請求論文

熱帯植物を原料とした水処理剤の開発

~ The Development of Coagulant and Anion Exchanger for Water
Treatment from Tropical Plant ~

- 試験委員 -

岡田 光正 教授
浅枝 正司 教授
金子 新 教授
奥山 喜久夫 教授
西嶋 涉 助教授

論文指導教授 岡田 光正

移動現象工学専攻 環境基礎化学講座

奥田 哲士
Tetsuji Okuda

よい指導教官の方々にめぐり合えたことに感謝する

目次

第1章 緒論

.....	6
1.1 背景	6
1.1.1 研究背景	6
1.1.2 凝集沈澱処理と凝集剤	6
1.1.3 <i>Moringa oleifera</i> の種に含まれる凝集活性成分	9
1.1.4 強化凝集 (Enhanced Coagulation)	11
1.1.5 <i>M. oleifera</i> の殻	12
1.2 本研究の目的と流れ	13
1.2.1 本研究の目的	13
1.2.2 本研究の流れ	13
1章の参考文献	15

第2章 抽出溶媒の改良による抽出液の凝集能力の増加

.....	20
2.1 2章の目的	20
2.2 実験装置および実験方法	20
2.2.1 <i>M. oleifera</i> の種	20
2.2.2 凝集活性成分の抽出	21
2.2.3 凝集沈殿	22
2.2.4 分析	22
2.3 実験結果および考察	23
2.3.1 種々の抽出溶媒の比較	23
2.3.2 MOC-DW と MOC-SC の比較	25
2.3.3 塩の種類の違いによる影響	26
2.3.4 抽出時間および抽出液量の影響	28
2.4 結論	30
2章の参考文献	31

第3章 MOC-DW の凝集活性成分の精製と凝集特性

.....	32
3.1 3章の目的	32
3.2 実験方法	32
3.2.1 抽出液(MOC)	32
3.2.2 凝集沈殿処理	33
3.2.3 分析装置および試薬	33

3.3 実験結果および考察	• • •	34
2.3.1 凝集活性成分の精製と単離	• • •	34
2.3.2 精製液 MOC-SC-PC の純度	• • •	36
2.3.3 比活性の変化	• • •	38
2.3.4 MOC-DW と MOC-SC の凝集活性成分の比較	• • •	39
2.3.5 MOC-SC-PC の凝集特性 (凝集 pH)	• • •	39
2.3.6 MOC-SC-PC の凝集特性 (凝集温度)	• • •	41
2.3.7 MOC-SC-PC の凝集特性 (初期濁度)	• • •	41
2.3.8 MOC-SC-PC の凝集特性 (処理後 DOC)	• • •	42
2.3.9 MOC-SC-PC の特性 (活性成分の安定性)	• • •	44
3.4 結論	• • •	46
3章の参考文献	• • •	47

第4章 MOC-SC-AC の凝集機構の調査

	• • • • •	50
4.1 4章の目的	• • • •	50
4.2 実験方法	• • •	50
4.2.1 凝集活性成分の抽出と精製	• • •	50
4.2.2 凝集実験	• • •	50
4.2.3 分析方法	• • •	51
4.3 実験結果および考察	• • •	51
4.3.1 不溶性物質の生成	• • •	51
4.3.2 共存塩が不溶性物質の生成に及ぼす影響	• • •	54
4.3.3 MOC-SC-AC の凝集機構	• • •	57
4.4 結論	• • •	60
4.章の参考文献	• • •	61

第5章 塩抽出された凝集活性成分による溶存有機物質の凝集処理

	• • • • •	62
5.1 5章の目的	• • • •	62
5.2 実験方法	• • •	63
5.2.1 凝集活性成分の抽出と精製	• • • • •	63
5.2.2 凝集実験	• • •	63
5.2.3 強化凝集 : DOM の処理 (Enhanced Coagulation)	• • • •	63
5.2.4 分析方法	• • • •	64
5.3 実験結果および考察	• • • • •	64
5.3.1 各精製段階での処理後 DOC	• • • • •	64
5.3.2 各精製段階における凝集 pH の能力への影響	• • • •	65

5.3.3	各精製段階における強化凝集の能力	...	67
5.3.4	MOC-SC-RC の実用性	...	71
5.3.5	MOC-SC-RC の DOM に対する凝集処理能力	...	74
5.4	結論	...	78
	5.章の参考文献	...	79
第6章 <i>M. oleifera</i> の種の殻を用いたイオン交換樹脂の作成			
		80
6.1	6章の目的	80
6.2	実験方法	80
6.2.1	原料の調整	80
6.2.2	イオン交換樹脂の合成法	81
6.2.3	イオン交換処理能力の測定 (能力評価)	82
6.2.4	分析方法	82
6.3	実験結果および考察	83
6.3.1	ココナッツの皮から作成したイオン交換樹脂	83
6.3.2	<i>M. oreifera</i> の殻から作成したイオン交換樹脂	87
6.4	結論	90
	6.章の参考文献	91
第7章 総論			
		92
6.1	総括	92
6.2	結論	93
	発表論文一覧	94
	関連論文一覧	95
	国際学会一覧	96

第1章 緒論

1.1 背景

1.1.1 研究背景

水処理としては数多くの方法が存在するが、それらは大きく物理・化学的処理方法と生物処理方法とに分類できる。その物理・化学的処理方法としては単に沈降作用によって懸濁物質を除く沈殿処理、活性炭やキレート樹脂などの吸着作用によるものや、陽・陰イオン交換樹脂などのイオン交換による処理方法、篩効果を利用した各種の膜処理、オゾンや UV を用いた促進酸化処理、熱を利用した蒸留や焼却などの処理が挙げられる。これらの処理には通常は水処理剤と呼ばれるものが使用され、活性炭やイオン交換樹脂、膜や過酸化水素、凝集剤などがそれである。水処理剤はポリマー合成のためのナフサなどの石油系原料や、木材、鉱物などを原料として用い、通常合成や加工を行って作成され、利用されている。

しかしながら、これらの原料の埋蔵量や栽培・生産量には限度があり、なかには特定の地域でしか生産・採掘できないものもある。そこで様々な地域で、それぞれの場所で生産可能な水処理剤を得るために、多くの種類の原料をみつけ、効率的な水処理剤の生産方法を開発することが必要かと考える。また現在使用されている水処理剤の中には、その薬品や自体の安全性の他、合成や加工の過程で混入する不純物などの人体への影響が危惧されてきているものもあり、将来それらに替わることのできる能力と有用性をもった水処理剤を開発しておくことも重要である。

さらには水処理材料の作成に廃棄物を原料とするといった研究も多く^{1) 2) 3)}あり、特に種々の廃棄物質から活性炭を作成するという研究^{5) 6) 7)}が多くなされているようである。これらはリサイクルや廃棄物質の有効利用、有用成分の回収といった点から重要であるだけでなく、ゼロエミッション^{8) 9)}という観念に基づく未使用資源の有効利用技術の選択肢を増やすことや、生産コストを削減するための技術としても有用な技術である。

1.1.2 凝集沈殿処理と凝集剤^{10) 11) 12) 13) 14)}

水処理の中でも、凝集と沈殿処理を組み合わせた凝集沈殿法は現在でも浄水処理、排水処理を問わず、懸濁粒子を除去する目的で、広く使用されている水処理の方法である。懸濁粒子でも水中で不安定なものは沈殿のみで処理可能であるが、粒子の大きさが小さく、かつ、電荷をもった粒子やコロイドなどは水中で安定して浮遊しており沈殿処理を行う前に凝集処理、つまり薬品の添加によって強制的に凝集を起こす必要がある。

その凝集の機構には大きく分けて 2 種類ある。一つはペリカイネティックまたは動電的といわれる凝集である。(Fig. 1-1 上) これは、反対電荷のイオンやコロイドの添加によって zeta 電位が van der Waals 引力以下の水準まで低下されるために起こる凝集である。もうひとつはオルソカイネティックな凝集といわれ、コロイド粒子が物理的に繋がり合う事によって群塊を形成するものである。(Fig. 1-1 下)

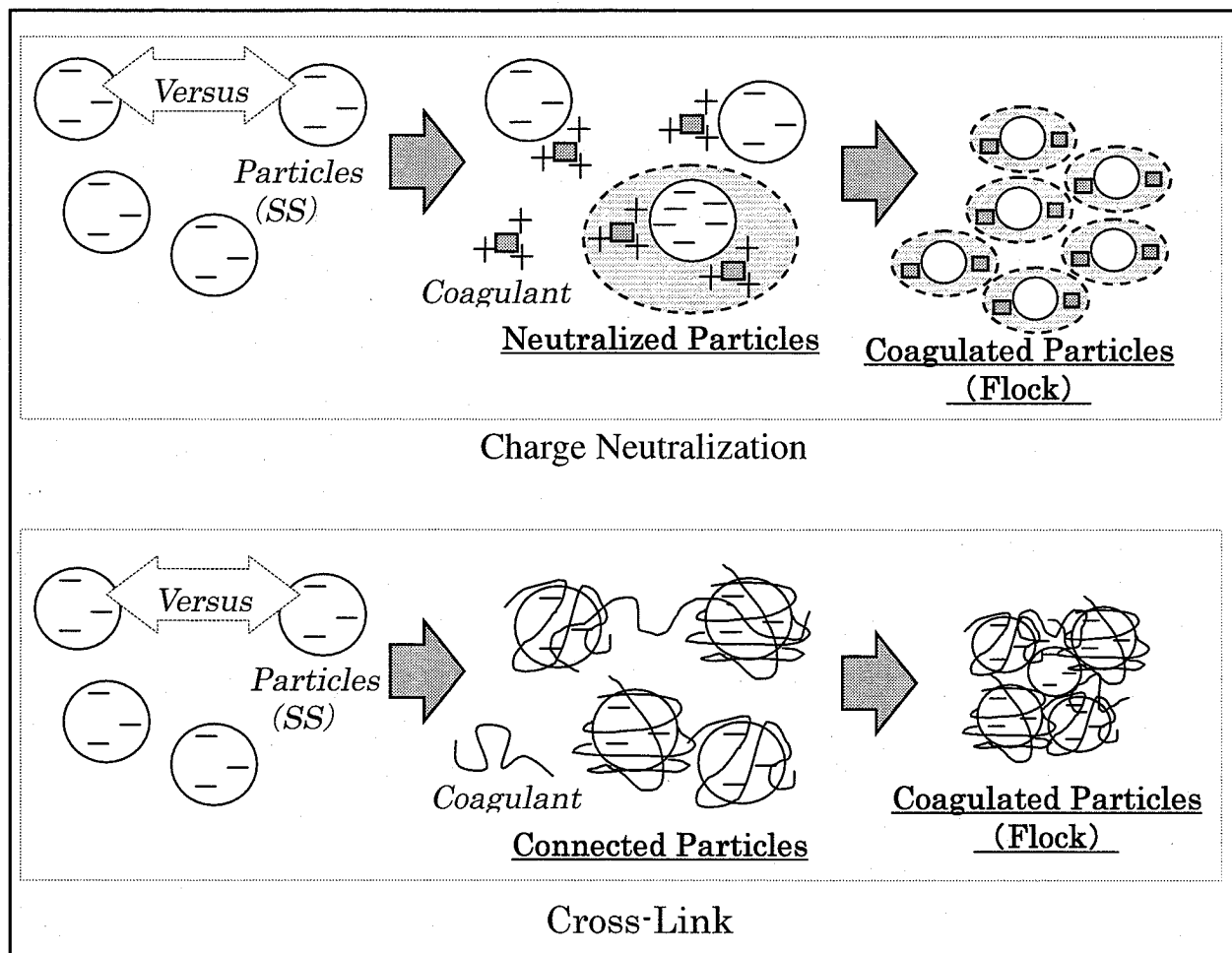


Fig. 1-1 Coagulation mechanism

このような凝集作用を引き起こすため添加される薬品を「凝集剤」といい、現在日本で最も広く使われているのが無機系のアルミニウムの凝集作用を利用したポリ塩化アルミニウム (PAC) である。同じくアルミニウムの凝集作用を利用したもので、古くから用いられていた硫酸アルミニウム $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (alum) は、現在でも特に研究用凝集剤の標準として良く用いられている。これらの凝集機構は主に電化中和であり、ペリカイネチックに分類される。

また、粒子間に架橋を形成する高分子電解質も排水処理の凝集剤として使

われており、数多くの高分子凝集剤が市販されている。その種類としては多糖塩であるアルギン酸ナトリウムのようなものや、セルロース系（セルロース- OCH_2COONa ）のもの、水溶性アニリン樹脂やポリアクリルアミドなどの重合体がある。これらの凝集機構は、主にオルソカイネチックである。

このように凝集は被凝集体の不安定化と粒子搬送、粒子再配列によって起こる現象である。第一段階である粒子の不安定化は、無機凝集剤の場合は反発して安定状態で浮遊している粒子の表面電位を凝集剤の電価により中和することによって起こる。一方、高分子凝集剤の場合は、散乱粒子の吸着可能な表面の一部と接触した高分子凝集剤の残りの長鎖が溶液中に伸び、それが他の散乱粒子と接触することによって起こる。つまり無機凝集剤と高分子凝集剤とは、「電価による集合」か「粒子間架橋」かという大きな違いがある。

凝集剤が直接粒子に作用して働くのに対して、ある化学薬品を凝集剤とともに添加すると、沈降の速い大きなフロックの成長が増進され、それによって凝集が促されることがある。この化学薬品を凝集助剤といい、例としては、アルミニウム系の凝集剤に関して、微細な水酸化アルミニウムの粒子を互いに連結させる働きをする短鎖の重合体である活性珪酸などがそれである。

しかしながら最近では上記の既存凝集剤に関して、PACやalumといったアルミニウム系の凝集剤の主成分であるアルミニウムが処理水中に残った場合、アルツハイマー病やアルミニウム脳症などの原因^{15) 16) 17)}となりうるということがあり、特に浄水処理において問題視されている。これは浄水処理だけに限った話ではなく、排水処理においても環境中にアルミニウムが流出することは避けなければならないし、同様に高分子凝集剤については、高分子凝集剤の合成過程で凝集剤中に残留する可能性のあるモノマーの変異原性や発ガン性が問題となる。^{18) 19)}いずれにせよ凝集剤が処理水中に残留した場合に、その凝集剤自体の安全性が問題となる。

さらに、凝集沈殿後のスラッジの処理方法を考えた場合、既存の凝集剤を使用した場合はアルミニウムや高分子凝集剤が混入するため、産業廃棄物質として処理されているが、もともと天然に存在するもので、人体への影響が少ない凝集剤を使用した場合、スラッジを環境に還元できる可能性や、スラッジ自体を処理するといったことが検討できる可能性もある。

このように凝集剤自体の安全性が高い事は種々のメリットを持つとともに安全性の面から重要視されているが、その解決法の一つに天然凝集剤というものがある。これは天然に存在し、かつ凝集作用を示す物質の中で、人体に無害と考えられる物質を凝集剤として使うという考え方である。この天然凝集剤は、その起源により微生物系、動物系、植物系に大別できる。例えば微生物系の凝集剤としては、微生物生産される成分の中に凝集効果を引き起こす成分が存在し、凝集活性成分を生産する微生物が多く^{20) 21)}見つかっており、その凝集活性成分の構造や凝集特性が調べられている。^{22) 23) 24) 25) 26) 27) 28) 29)}また、動物系の代表としては蟹や海老の殻に含まれるキチンの誘導体である

キトサンがあるが、これらの凝集特性も多く研究^{30) 31) 32) 33)}されている。これら2系に比べ植物系の凝集剤^{34) 35) 36) 37)}は、安定して安価に生産できるという特徴がある。

1.1.3 *Moringa oleifera* の種に含まれる凝集活性成分

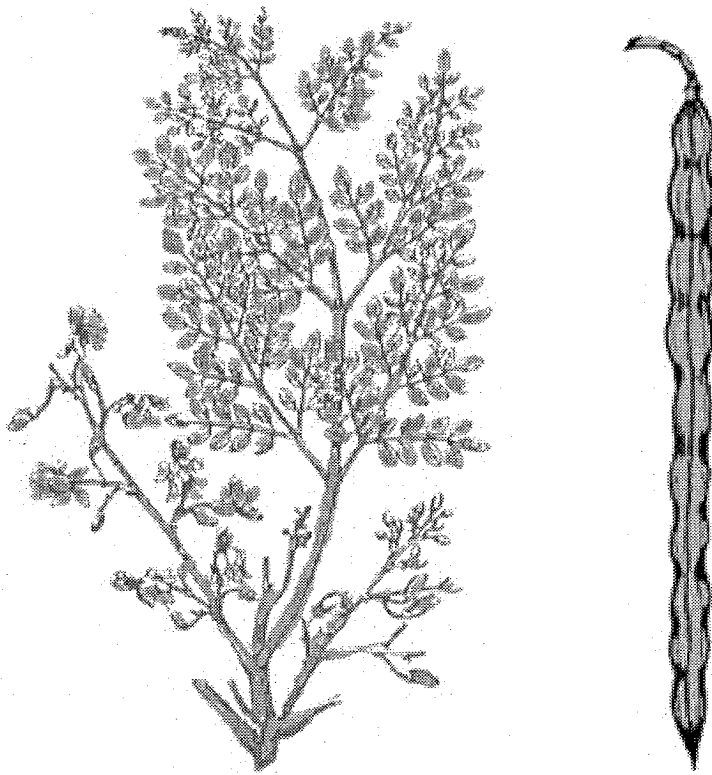
その植物由来の凝集剤の一つに、*Moringa oleifera* という熱帯植物の種に含まれる凝集活性成分を抽出した液がある。*Moringa oleifera* はワサビノキ属ワサビノキ (*Moringaceae*) 科の双子葉植物であり、学名はワサビノキ (*Moringa oleifera* Lam) という。この植物は成長が早いため、特に安価で大量に生産できるという点が長所である。

M. oleifera はインド北部原産で、現在は東南アジアからマレーシア地域、アフリカやアメリカ熱帯域で栽植されている。樹高は 5-10m 程の半落葉性の小高木で、まばらに分岐した枝に羽状に切れ込んだ大きな葉を互生あるいは対生状につける。黄白色の花は葉の大きな円錐花序に多数つき、花弁は 5 枚、径は 2-3cm である。果実は長円柱形で両端がとがり、長さ 30-60cm で熟すと裂開して多数の翼のある種子を放散する。(Fig. 1-2)³⁸⁾

若葉は柔らかく野菜として利用されるが、根は特に辛味が強く、香辛料として利用される。種子からはベン油が搾られ、時計油、絵画材料、あるいは香油原料に使われる。(Fig. 1-3) 熱帯では庭園に観賞樹として植えられることもある。また、種は食用に利用されることもある。

この種の中に含まれている凝集活性成分は、原料が食料に利用されていることから人体に害がないと考えられ、また安価で大量に生産できるという長所の他に、熱帯地方の資源開発および発展途上国での安価な水処理剤の開発という観点から、その種に含まれる凝集効果を実用化しようという研究がなされている。^{39) 40) 41) 42) 43)}

これらの研究で *M. oleifera* の凝集活性成分は種から主に水で抽出されており、この抽出液を *Moringa oleifera* coagulant の頭文字の MOC、そして蒸留水 (distilled water) の頭文字 DW から、ここでは MOC-DW と呼ぶ。この MOC-DW を用いた凝集処理はこれまでに特に高濁度の水に対して効果的で、処理後の pH や重金属等の増加もないことが分かっている。また、凝集活性成分の構造解析 (同定)^{44) 45)} や、凝集機構⁴⁶⁾ なども研究されており、活性成分は分子量 6.5kDa 程度の蛋白質の二量体であることがわかり、アミノ酸配列も明らかにされている。このような過去の研究から MOC-DW は排水処理には十分適応可能な凝集能力を持っていることが証明されている。さらに最近では実際の河川水を対象にした凝集実験^{47) 48)} も試みられており、高濁度の原水を対象にした場合ではあるが、浄水処理での実用性が検討されている。またこの凝集活性成分は溶存イオンに対する吸着作用を持つことから、硬水の軟化にも有効であるとされている。^{49) 50) 51)}



樹木

果実

Fig. 1-2 Tree and fruits of *M. oleifera*

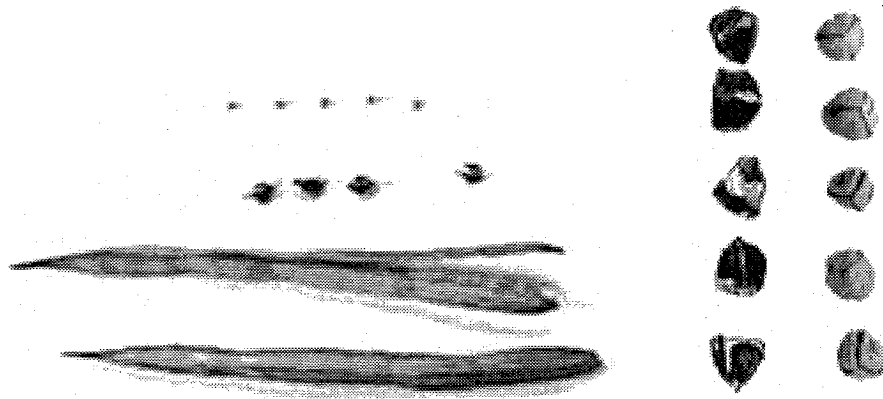


Fig. 1-3 Fruits and seeds of *M. oleifera*

しかしながら *M. oleifera* の種に含まれ、水抽出される凝集活性成分の凝集能力は Suleyman⁴⁸⁾ が示すように、比較的低い濁度の水に対してはそれ程効果的ではない。よって低濁度水の凝集に *M. oleifera* の抽出液を用いる場合は凝集助剤として用い、alum と併用することが必要だともいわれている。また *M. oleifera* の抽出液を用いた場合、不純物である溶存有機物質（以下 DOM）な

どが処理水に残留するといった問題があり、⁵²⁾ これらは特に浄水処理へ用いる場合に大きな障害となる。よってこの *M. oleifera* の抽出液は、現状では高濁度の濁水で処理水に多少の不純物が混入してもよいような処理、つまり排水処理などにしか使用できず、浄水処理への適応は難しい。これらの問題点は不純物を精製によって取り除くことにより解決できる可能性があるが、精製した MOC-DW の凝集特性については Anselme らが凝集活性成分の精製の際に若干言及したのみで、明確な結果は提示されていない。⁵³⁾ さらに、この凝集活性成分は蛋白質である為、精製の際には構造破壊が起こらないように細心の注意をする必要があるほか、精製された物質の保存等にも注意が必要である。^{53) 40)}

このようなことから *M. oleifera* の種から生産される凝集活性成分を浄水処理に適応させるためには、低濁度の原水に対しても有効で、処理後の DOM も増加させない抽出液、もしくは精製液を得る必要がある。また、可能ならば凝集にかかわる部分だけを分離するなどして、単位量あたりの凝集能力を増加させるほか、凝集活性成分を固体として得ることにより保存性にも優れた凝集剤を作成できればなお良い。

このように低濁度水にも有効であり、安全で操作性に優れた凝集剤が *M. oleifera* から得られれば、実際の浄水処理での使用も可能であると考え。特に *M. oleifera* の栽培が可能な熱帯地方に属する発展途上国にとっては、安価な水処理剤を生産できるようになれば、それらの地域で使用可能な凝集剤が増えるほか、熱帯地方の有用資源として輸出産物の一つになる可能性もある。つまり、コーヒー豆や原油などと同様に、広くは発展途上国の外貨獲得手段、経済摩擦の解消の一手段となり得ると期待もある。

1.1.4 強化凝集 (Enhance Coagulation)

現在ではさらに、凝集沈澱処理によって原水中に存在する DOM も除去させるといった強化凝集 (Enhance Coagulation) とよばれる考え方が広まっている。これは浄水処理について、アメリカを中心に広まっている考え方で、トリハロメタンなどの消毒副生成物質の原因である DOM の濃度を減少させようというものである。⁵⁴⁾ この消毒副生成物質は、浄水処理の消毒処理過程で添加される塩素 (次亜塩素酸) と DOM が反応することによって生成される物質である。DOM の代表的なものがフミン質と呼ばれる腐食物質であり、これらは自然界に存在する木の葉などの有機物質が腐食などの変化を受け、溶存体となった物質である。^{55) 56)} 現在用いられている通常の凝集剤と条件でも、比較的分子量の大きなフミン質や吸着性の高いものはある程度除去され、そのメカニズム等も研究されている。^{57) 58) 59) 60) 61) 62)} それをさらに発展させ、処理条件についてフミン質を含む DOM の処理に対して最適化^{63) 64) 65)} するという試みも多く、さらにはオゾン処理と組み合わせることによる影響などを調べた研究や^{66) 67) 68)}、新たな高分子凝集剤を開発するといった研究がされている。

このように DOM の凝集処理に大きな関心もたれているため、特にフミン質の処理に関して、*M. oleifera* の種から生産される凝集剤の DOM に対する凝集能力の評価を行い、PAC との比較を行うことが必要であると考えられる。

1.1.5 *M. oleifera* の殻

上記のように *M. oleifera* の種から凝集剤を作成する場合、その殻は廃棄物となる。そこで最初に述べた、水処理剤を作成するための原料を新たに開発するという目的、および、リサイクルや有用成分の有効利用という考え方から、この廃棄物を用いて水処理剤を作成することは重要な試みであると考えられる。^{8) 9)} 実際、*M. oleifera* の種の殻から活性炭を作成する研究^{70) 71)} がなされており、市販の活性炭と同等の能力を持つという結果も報告されている。

殻から作成可能であると考えられる水処理剤としては、活性炭のほかにはイオン交換樹脂が考えられる。実際に、熱帯地方で処理が困難で問題視されているココナッツの皮から陽イオン交換樹脂を作成するという試みもされている。¹⁾ しかし、同じイオン交換樹脂でも、先ほど述べた強化凝集の対象となっているフミン質などの DOM は負電荷を帯びているほか、地下水汚染で問題となっている硝酸性窒素やクロム、砒素などのイオンは負電荷を持っているため、これらの陰イオンを吸着可能な「陰イオン交換樹脂」は用途が広く、合成する価値が高い。さらにイオン交換樹脂は一般的に高価であるため、廃棄物から作成できれば、安価な樹脂が開発できる可能性が高く、広く使用されることが期待できる。

イオン交換樹脂は、第 4 級のアミノ基 ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3$) をイオン交換基としている強アルカリ性のイオン交換樹脂 (SBA) であることや、ポリスチレン・ジビニルベンゼン (DVB) およびポリアクリル DVB などが骨格であることが、能力の高いイオン交換体である条件で、水処理においてよく使用されている。しかしその様なイオン交換樹脂は一般的に高価 (200-500 円/L 湿潤樹脂) であるため、Jorgensen⁷²⁾ らはセルロースを元にした SBA の交換体 WRL 200A の使用についての知見を発表しており、ポリスチレン DVB やポリアクリル DVB の約 1/3-1/5 の値段で作成できるとしている。また彼らは、クロムイオン (Cr) やその他の有害金属の除去に関しての WRL 200A の能力も評価している。そのような研究を参考に、廃棄物質にアミノ基を導入できれば、原料にコストがかからないと考え、先ほどのセルロースを元にした SBA と比べてもさらに安価なイオン交換樹脂が作成できると考える。

1.2 本研究の目的と流れ

1.2.1 本研究の目的

上記のような背景から本研究では、現在はあまり注目されていない原料、特に食用にされているために安全性が高いと考えられる天然素材を用いて、実際の水処理で使用可能な処理剤を開発すること、および、その過程で排出される廃棄物を原料として水処理剤を作成する試みを最終目標とした。

具体的には、本研究では植物の種を原料とし、水処理で最も一般的な処理方法のひとつである凝集沈殿処理で使用される凝集剤に関する研究を行い、*Moringa oleifera* という熱帯植物の種に含まれる凝集活性成分の有効利用に関する知見を得ることを目的とした。これは *M. oleifera* 抽出液の凝集能力の改善とその凝集特性、凝集機構などの調査であり、*M. oleifera* の種の凝集活性成分に関して、浄水処理で使用可能な安全で凝集能力の高い凝集剤を開発することを目的とした。

そのための個々の目的としては、まず凝集活性成分を効果的に抽出、あるいは異なる形態で抽出することを考え、抽出溶媒の改良を行うことを目的とした。(第2章)

次に、対象となる凝集活性成分の精製方法を検討し凝集活性成分を単離することを目的とし、また、その凝集特性や構造などを調べることも目的とした。(第3章)

その後、凝集機構を検討することを目的とした研究を行い(第4章)、さらには DOM に対する凝集能力等も考慮、実用性を考察することを目的とした検討も行った。(第5章)

最後にその *M. oleifera* から凝集剤を作成した際に廃棄物となる種の殻に着目し、それらを原料にして、同じく水処理剤である陰イオン交換樹脂を作成することで、ゼロエミッションや廃棄物のリサイクルといった考えを実行する試みを行うことも目的とした。(第6章)

1.2.2 本研究の流れ

これらの研究の流れに関するフローチャートを Fig. 1-4 に示した。

上記のような目的のために、まず *M. oleifera* の種からの凝集活性成分の抽出方法、特に抽出溶媒の改善を行うことを考え、低濁度水にも有効な抽出液を作成する事を考えた。(第2章)

次に活性成分を精製、単離し、水抽出液 MOC-DW の活性成分との同一性を検討し、活性成分の凝集特性についての考察を行い、(第3章) その MOC-SC の凝集活性成分の凝集機構(第4章)を検討した。

さらに実際の使用に関して、この MOC-SC にどの程度の精製処理を加える必要があるのかといった実用性を考慮した評価を行った。この検討には、処

理水中に残留する DOC がないことや、凝集 pH、DOM であるフミン質を凝集によって除去するという強化凝集という考え方などを取り入れた。(第 5 章)

最後に、*M. oleifera* から凝集剤を作成する際に発生する廃棄物を原料として陰イオン交換樹脂を作成することを試み、活性炭をはじめ陽イオン交換樹脂なども作成されている原料であり、実際に処理が問題となっているココナツの皮でも同様の合成を行い、それらを市販の陰イオン交換樹脂と比較した。(第 6 章)

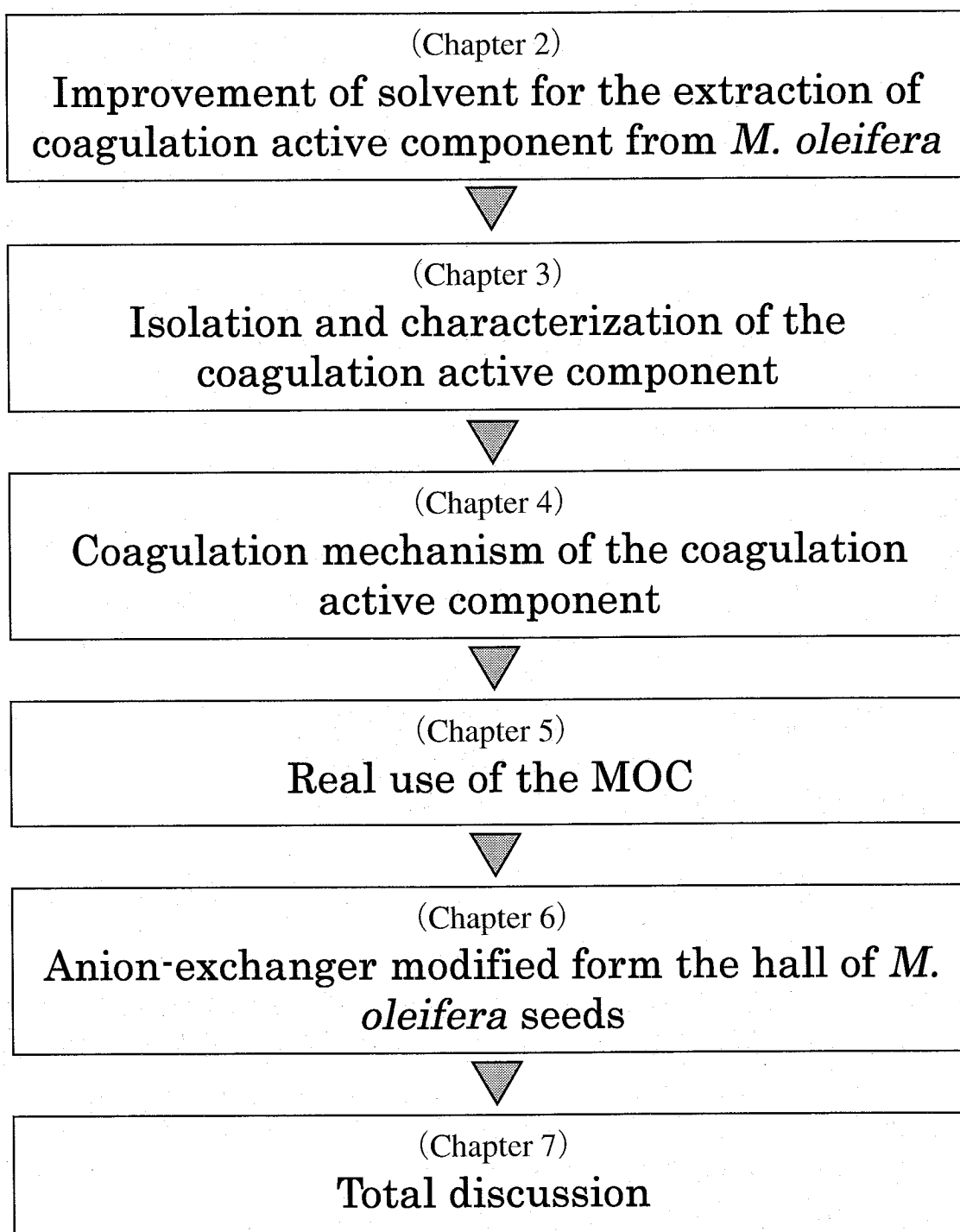


Fig. 1-4 Flowchart of this research

1 章の参考文献

- 1) A. U. Baes, S. J. P. Umali and R. L. Mercado (1996) Ion exchange and adsorption of heavy metals in a modified coconut coir cation exchanger. *Water Quality International '96, Conference Preprint Book 5*, p166-172.
- 2) Mehmet Cici and Yakup Cuci (1997) Production of Some Coagulation Materials, *Waste Management*, **17** (7), p407-410
- 3) I. Ayahan Sengil (1995) The Utilization of Alunite Ore as a Coagulant Aid, *Water Research*, **29** (8), p1988-1992
- 4) Ashinde Demirci, Baki Erdogan and Recep Ozcimder (1998) Waste Treatment at the Petroleum Refinery, Kirikkale, Turkey using Some Coagulants and Turkish Clays as Coagulant Aids, *Water Research*, **32** (11), p3495-3499
- 5) S. K. Srivastava and Renu Tyagi (1995) Competitive Adsorption of Substituted Phenols by Activated Carbon Developed from the Fertilizer Waste Slurry, *Water Research*, **29** (2), p483-488
- 6) S. K. Srivastava, Renu Tyagi and Nalini Pant (1989) Adsorption of Heavy Metal Ions on Carbonaceous Material Developed from the Waste Slurry Generated in Local Fertilizer Plants, *Water Research*, **23** (9), p1161-1165
- 7) M. A. Ferro-Garcfa and J. Rivera-Utrilla, J. Rodrguez-Gordillo and I. Bautista-Toledo (1988) Adsorption of Zinc, Cadmium, and Copper on Activated Carbons Obtained from Agricultural By-Products, *Carbon*, **26** (3), p363-373
- 8) 鈴木基之 (1999) ゼロエミッションが求める工業社会, *化学工学*, **63** (2), p69-72
- 9) 内藤正明 (1999) ゼロエミッションとは何か, *化学工学*, **63** (2), p73-75
- 10) 産業廃水の処理, 昭和 45(1970)年 8 月 5 日, W. Wesley Eckenfelder, Jr. 著, 市川邦介他訳, 恒星社厚生閣発行
- 11) 高分子凝集剤, 昭和 51(1976)年 4 月 15 日, 永澤満他監修, 地書人館発行
- 12) 丹保憲仁 (1965.2) 水処理における凝集機構の基礎的研究 (Ⅲ), *水道協会雑誌*, (365), p25
- 13) 日本粉体工業技術協会編, *凝集工学・基礎と応用*, p139
- 14) 井出哲夫編著, *水処理工学・理論と応用*, p142
- 15) 増山真由美 (1990) アルツハイマー病と飲料水中のアルミニウムの関係, *水道協会雑誌*, **59** (3), p82
- 16) C. N. Martyn, D. J. P. Barker, C. Osmond, E. C. Harris, J. A. Edwardson and R. F. Lacey (1989) Geographical Relation between Alzheimer's Disease Aluminium in Drinking Water, *The Lancet*, **1**, p59
- 17) D. R. Crapper, S. S. Krishnan and A. J. Dalton (1973) Brain Aluminum Distribution in Alzheimer's Disease and Experimental Neurofibrillary Degeneration, *Science*, **4**, p511
- 18) D. D. McCollister, F. Oyen, and V. K. Rowe (1964) Toxixology of Acrylamide, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **6**, p172

- 19) Joel Mallevalle, Auguste Bruchet and Francois Fiessinger (1984) How Safe are Organic Polymers in Water Treatment, *Journal of American Water Works Association*, **76**, p87
- 20) Haruhiko Yokoi, Takashi Yoshida, Jun Hirose, Sachio Hayashi and Yoshiyuki Takasaki (1998) Biopolymer Flocculant Produced by an Pseudomonas sp., *Biotechnology Techniques*, **12** (7, July), p511-514
- 21) Haruhiko Yokoi, Takashi Yoshida, Shingo Mori, Jun Hirose, Sachio Hayashi and Yoshiyuki Takasaki (1997) Biopolymer Flocculant Produced by an Enterobacter sp. , *Biotechnology Letters*, **19** (6), p569-573
- 22) Ryuichiro Kurane , Kiyoshi Takeda and Tomoo Suzuki (1986) Screening for Characteristics of Microbial Flocculant, *Agricultural and Biological Chemistry* , **50** (9), p2301
- 23) Soon Ho Lee, Sang Ok Lee, Kyung Lib Jang and Tae Ho Lee (1995) Microbial Flocculant from Arcuadendron sp TS-49, *Biotechnology Letters*, **17** (1), p95
- 24) 倉根隆一郎 (1992) 微生物のバイオ凝集剤特性, *PPM*, (10), p44
- 25) Minoru Takeda , Ryuichiro Kurane , Jun-ichi Koizumi and Isei Nakamura (1991) A protein Bioflocculant Produced by Rhodococcus erythropolis, *Agricultural and Biological Chemistry*, **55** (10), p2663
- 26) Ryuichiro Kurane, Kazuki Toeda, Kiyoshi Takeda and Tomoo Suzuki (1986) Culture Conditions for Production of Microbial Flocculant by Rhodococcus erythropolis, *Agricultural and Biological Chemistry*, **50** (9), p2309
- 27) Ryuichiro Kurane and Hideaki Matsuyama (1994) Production of a Bioflocculant by Mixed Culture, *Biosciences Biotechnology and Biochemistry*, **58** (9), p1589
- 28) Masanori Fujita, Michihiko Ike, Shinya Tachibana, Go Kitada, Shin Myoung Kim, and Zensuke Inoue (2000) Characterization of a Bioflocculant Produced by *Citrobacter* sp. TKF04 from Acetic and Propionic Acids, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **89** (1), p40-46
- 29) D. K. Ramsden, J. Hughes and S. Weir (1998) Flocculation of Cellular Material in Complex Fermentation Medium with the Flocculant Poly(Diallyldimethylammonium chloride), *Biotechnology Techniques*, **12** (8, August), p599-603
- 30) Susumu Kawamura (1991) Effectiveness of Natural Polyelectrolytes in Water Treatment, *Journal of American Water Works Association*, **83**, p88
- 31) Aloysius U. Baes, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1997) Coagulation of kaolinite Turbidity and Humic Acid Using Chitosan from Shrimp Shell Waste, 6th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference (seoul) , p1303-1309
- 32) Hood, L. F. and Zall, R. R. (1979) Utilization and Treatment of Seafood Processing Wastes, *Biochemistry*, **14** (8), p23-
- 33) H. Ganjidoust, K. Tatsumi, T. Yamagishi and R. N. Gholian (1997) Effect of Synthetic and Natural Coagulant on Lignin Removal from Pulp and Paper Wastewater, *Water Science and Technology*, **35** (2-3), p291-296
- 34) Annette Olsen (1987) Low Technology Water Purification by Bentone Clay and

- Moringa Oleifera* Seed Flocculation as Performed in Sudanese Villages : Effects on Schistosoma Mansoni Cercariae, *Water Research*, **21** (5), p517
- 35) A. Diaz, N. Rincon, A. Escorihuela, N. Fernandez, E. Chacin, C.F. Forster (1999) A preliminary evaluation of turbidity removal by natural coagulant indigenous to Venezuela, *Process Biochemistry*, **35**, p391-395
- 36) Adnan A. Al-Samawi (1996) An Investigation into an Indi Genous Natural Coagulant, *Journal of Environmental Science and Health - Part A - Environmental Science Engineering*, **31** (8), p1881-1897
- 37) Matteo Adinolfi, Maria Michela Corsaro, Rosa Lanzetta, Michelangelo Parrilli, Geoff Folkard, William Grant, John Sutherland (1994) *Carbohydrate Research*, (263), p103-110
- 38) 林 弥荣監修 (昭和 60 年 5 月 31 日) 原色樹木大図鑑, 北隆館
- 39) Olsen A. (1987) Low Technology Water Purification by Bentone Clay and *Moringa Oleifera* Seed Flocculation as Performed in Sudanese Villages : Effects on Schistosoma Mansoni Cercariae, *Water Research*, **21**, p517-522.
- 40) Ndabigengesere A. and Narasiah K. S. (1998) Use of *Moringa oleifera* Seeds as a Primary Coagulant in Wastewater Treatment, *Environmental Technology*, **19**, p789-800.
- 41) Suleyman A. Muyibi and Lilian M. Evison (1995) Optimizing Physical Parameters Affecting Coagulation of Turbid Water With *Moringa Oleifera* Seeds, *Water Research*, **29** (12), p2689-2695
- 42) Christopher R. Schulz and Daniel A. Okun (1983) Treating Surface Water for Communities in Developing Countries, *Journal of American Water Works Association*, **75** (May), p212-223
- 43) Jahn S. A. A. (1988) Using *Moringa* seeds as coagulants in developing countries, *Journal of American Water Works Association*, **80** (6), p43-50
- 44) Ursula Gassenschmidt, Klaus D. Jany, Bernhard Tauscher, Heinz Niebergall (1995) Isolation and Characterization of a flocculating protein from *Moringa oleifera* Lam, *Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects*, **1243** (3), p477-481
- 45) Ursula Gassenschmidt, K-D. Jany, B. Tauscher (1991) Chemical Properties of Flocculant-active Proteins from *Moringa oleifera* lam, *Biological Chemistry - Hoppe Seyler*, **372**, p659
- 46) Anselme Ndabigengesere, K. Subba Narasiah and Brian G. Talbot (1995) Active Agents and Mechanism of Coagulation of Turbid Water using *Moringa Oleifera*, *Water Research*, **29** (2), p703
- 47) A. Diaz, N. Rincon, A. Escorihuela, N. Fernandez, E. Chacin and C. F. Forster (2000) A Preliminary Evaluation of Turbidity Removal by Natural Coagulants Indigenous to Venezuela, *Process Biochemistry*, **35** (3-4), p391-395
- 48) Suleyman A. Muyibi and Charles A. Okuofu (1995) Coagulation of Low Turbidity Surface Water with *Moringa oleifera* Seeds, *International Journal of Environmental Studies*, **48**, p263

- 49) Suleyman A. Muyibi and Lilian M. Evison (1995) *Moringa Oleifera* Seeds for Softening Hardwater, *Water Research*, **29** (4), p1099
- 50) Suleyman A. Muyibi and Charles A. Okuofu (1996) Softening Hard Wellwaters with *Moringa oleifera* Seed Extracts, *International Journal of Environmental Studies*, **50**, p247
- 51) Suleyman A. Muyibi and Lilian M. Evison(1996) Coagulation of Turbid Water and Softening of Hardwater with *Moringa oleifera* Seeds, *International Journal of Environmental Studies*, **49**, p247
- 52) Anselme Ndabigengesere and K. Subba Narasiah (1998) Quality of Water Treated by Coagulation using *Moringa oleifera* Seeds, *Water Research*, **32** (3), p781-791
- 53) A. Ndabigengesere and K. S. Narasiah (1998) Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds, *Water Research*, **32**, p781-791
- 54) 中西順子 (1991) 東海道 水の旅, 岩波書店
- 55) 熊田恭一 (1977) 土壤有機物の化学, 学会出版センター
- 56) D. O. Hessen and L. J. Tranvik (Eds.) (1992) Aquatic Humic Substances -ecology and biogeochemistry-, Ecological Studies 133, Springer
- 57) Thomas R. Hundt and Charles R. O'Melia (1988) Aluminum-Fulvic Acid Interactions : Mechanisms and Applications, *Journal of American Water Works Association*, **80** (April), p176-186
- 58) Robert L. Sinsabaugh III, Robert C. Houehn, William R. Knocke and Arthur E. Linkins III (1986) Removal of Dissolved Organic Carbon by Coagulation with Iron Sulfate, *Journal of American Water Works Association*, **78** (May), p74-82
- 59) Mark C. White, Jeffrey D. Thompson, Gregory W. Harrington and Philip C. Singer (1997) Evaluating Criteria for Enhanced Coagulation Compliance, *Journal of American Water Works Association*, **89** (May), p64-77
- 60) Brian A. Dempsey, Rui M. Ganho and Charles R. O'Melia (1984) The Coagulation of Humic Substances by Means of Aluminum Salts, *Journal of American Water Works Association*, **76** (April), p141-150
- 61) Tai Tseng and Marc Edwards (1999) Predicting full-scale TOC removal, *Journal of American Water Works Association*, April, p159-170
- 62) Marc Edwards (1997) Predicting DOC removal during Enhanced Coagulation, *Journal of American Water Works Association*, **89** (5), p78-89
- 63) Issam Najm, Carol Tate and Douglas Selby (1998) Optimizing Enhanced Coagulation with PAC : a case study, *Journal of American Water Works Association*, **90** (October), p88-95
- 64) J. E. Gregor, C. J. Nokes and E. Fenton (1997) Optimising Natural Organic Matter Removal from Low Turbidity Waters by Controlled pH Adjustment of Aluminium Coagulation, *Water Research*, **31** (12), p2949-2958
- 65) James K. Edzwald and Jhon E. Tobiason (1999) Enhanced Coagulation : US Requirements and A Broader View, *Water Science and Technology*, **9**, pp63-70
- 66) C. R. O'Melia, W. C. Becker and K. -K. Au (1999) Removal of Humic Substances by Coagulation, *Water Science and Technology*, **40** (9), p47-54

- 67) David L. Widrig, Kimberly A. Gray and Kim S. Mcauliffe (1996) Removal of Algal-Derived Organic Material by Preozonation and Coagulation : Monitoring Changes in Organic Quality by Pyrolysis-GC-MS, *Water Research*, **30** (11), p2621-2632
- 68) Stuart W. Krasner and Gary Amy (1995) Jar-Test Evaluations of Enhanced Coagulation, *Journal of American Water Works Association*, **87** (October), p93-107
- 69) Lee S. H., Shin M. C., Choi S.J., Shin J.H. and Park L.S. (1998) Improvement of flocculation efficiency of water treatment by using polymer flocculants, *Environmental Technology*, **19**, p431-436
- 70) A. Michael Warhurst, Gordon L. Maaonnachie and Simon J. T. Pollard (1997) Characterisation and Applications of Activated Carbon Produced from *Moringa oleifera* Seed Husks by Single-Step Steam Pyrolysis, *Water Research*, **31** (4), p759-766
- 71) S. J. T. Pollard, F. E. Thompson and G. L. Mcconnachie (1995) Microporous Carbons from *Moringa oleifera* Husks for Water Purification in Less Developed Countries, *Water Research*, **29** (1), p337-347
- 72) Jorgensen, S. E. (1979) Examination of the Applicability of Cellulose Ion Exchangers for Water and Wastewater Treatment, *Water Research*, **13**, p1239-1247.

第2章 抽出溶媒の改良による抽出液の凝集能力の増加

2.1 2章の目的

日本では通常、浄水に用いるための原水としては比較的低濁度の水を使用することが義務づけられている。しかしながら *M. oleifera* の水抽出液（以下 MOC-DW）を用いた場合、1章の背景で述べたように、このような低濁度の水に対しては凝集沈殿による濁度の低下が期待できない。¹⁾ また廃水処理においても、水質の変動などによって濁度が変化する場合も考えられ、広い原水濁度に対して凝集可能であることは必要である。よってこの章では、低い濁度の濁質に対して凝集能力の低かったこれまでの MOC-DW を改良し、低濁度の水に対しても高い凝集能力を持つ *M. oleifera* 抽出液（MOC）を作成することを目的とした。

この目的のために凝集活性成分の抽出方法を改善することを検討し、抽出される種の前処理（不必要な成分の除去、形状変化など）、抽出溶媒の変更、抽出条件の改良（温度、時間、攪拌強度など）、抽出液の処理（不要成分の除去、濃度調整、添加物など）といった手法のうち、特に抽出溶媒の改良を行うこととした。

具体的には、種々の溶媒を用いて凝集活性成分を抽出することを試み、MOC-DW より濁度低下能力の高い抽出溶媒を選択することを第一の目的とし、その抽出機構に関しての調査を行うことも目的とした。さらに抽出条件のうち、抽出時間と抽出溶媒の量に関して、規格化することも目的として実験を行った。

2.2 実験装置および実験方法

2.2.1 *M. oleifera* の種

今回の実験で用いた *M. oleifera* の種は、フィリピン共和国の Los Baños, 地方における Laguna 湖南部湖畔の周辺に自生していた果実を、1997年の5月上旬に採取した。樹木を Fig. 2-1 に、果実と種を Fig. 2-2 に示す。樹木枝からぶら下がる棒状のものが果実であり、(Fig. 2-1) その三角柱の果実は3つの外皮からなっており、開くと中に堅い殻に覆われた種が並んで入っている。(Fig. 2-2)

今回の実験には、若くて緑色の鞘に入った果実ではなく、熟した茶色の鞘の種を選んで用いた。その場合殻のほとんどが茶色であり、その殻を剥いた種は、直径1cm程度で白色・球状である。

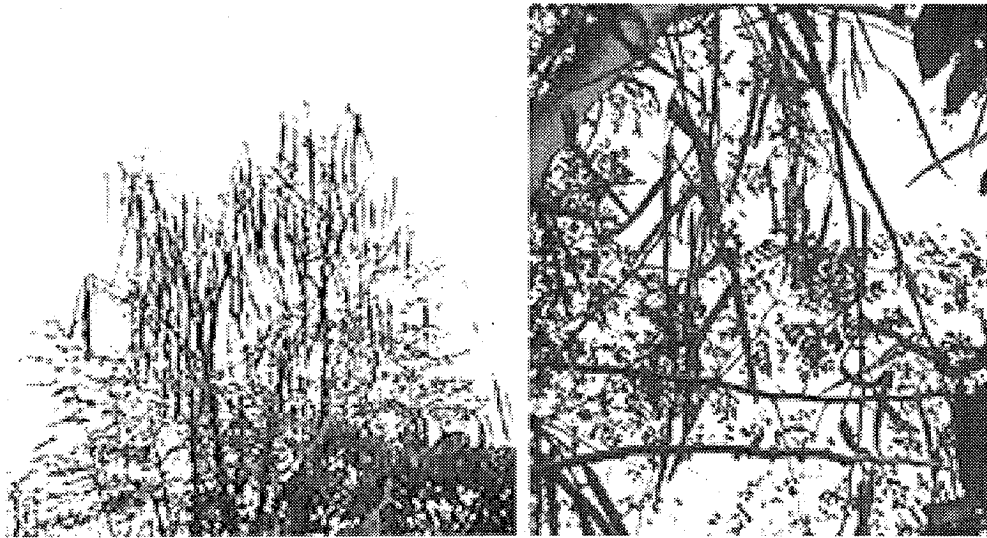


Fig. 2-1 The tree of *M. oleifera*.

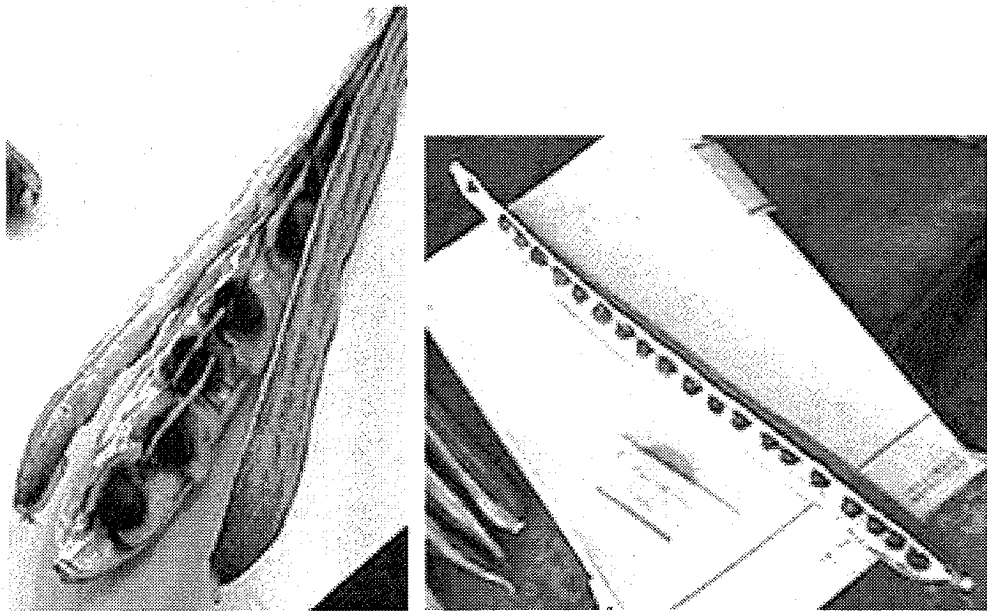


Fig. 2-2 The pod and seeds of *M. oleifera* for this research.

2.2.2 凝集活性成分の抽出

M. oleifera の種中の凝集活性成分を、以下の様な方法によって抽出した液を抽出液とした。この抽出条件^{2) 3)}はMOC-DWの研究^{4) 5) 6) 8) 9) 10) 11)}のそれを参考にして決定した。

まず *M. oleifera* の種の殻（皮）を剥ぎ、抽出しやすくするために種を乳鉢で粉碎・研磨した。凝集活性成分の抽出は、この粉に抽出溶媒を加えて、マグネチックスターラーによって攪拌することによって行った。不溶成分および固形物の除去は濾過によって行った。抽出条件は基準値として、種の粉末と抽出溶媒の量は重量比で1:100、抽出（攪拌）時間は10分間、固形物の除

去のための濾紙は定量濾紙（5A：孔径 7 μm ）で行った。以後、特に記載の無いかぎりこの条件を用いたものとする。

抽出溶媒の改良には、種々の溶媒を使用した。試薬はいずれも特級試薬かそれ以上の純度のものを使用した。

2.2.3 凝集沈殿

凝集能力は、カオリンを水道水に懸濁した人工濁水（試験水）を作成し、凝集実験（凝集試験）による濁度の減少によって判断した。凝集実験は、ジャーテストで行った。実験で用いたジャーテスターは 6 連式の凝集実験装置（杉山元医理器：WT-6）で、背面の照明灯によって目視で容易に凝集が確認できるものを使用した。

実験条件は、500ml の試験水に各抽出液（凝集剤）を添加後、凝集活性成分の分散と被凝集体との接触を促すために 150rpm の急速攪拌を 2 分行った。次にフロックの形成と粗大化を促すために 30rpm の緩速攪拌を 30 分行い、その後、生成したフロックの沈殿のために試験水を 1 時間静置した後、ビーカーの高さの中間地点より分析用のサンプルを採取した。これらの条件は MOC-DW に対して規格化された条件^{5) 11)}を参考にした。また凝集 pH は調整しておらず、全体を通して原水の pH は 7.0 - 7.2 であった。（水抽出液および塩抽出液を使用した場合、凝集実験後の pH は 6 付近）

各抽出液の能力は、試験水に対する抽出液の添加濃度を変化させ、凝集沈殿処理を行った後のサンプルの濁度（残留濁度）によって評価した。また凝集能力の比較対照としては、アルミニウム系の凝集として 1g/5ml/L の alum（硫酸アルミニウム水溶液）を選定し、同様の凝集試験において、alum を凝集剤として用いた場合に対して行い、比較した。

実験には 60mg/L のカオリン懸濁液を用いたが、これは蒸留水中に懸濁させた 10g/L のカオリン懸濁液を、水道水で 6ml/L（もしくは 5ml/L）に希釈して作成した。カオリン懸濁液は、使用前に 24 時間以上水和させた。カオリンは和光純薬株式会社の化学用はくとう土（kaolin）を使用した。

2.2.4 分析

濁度は積分球式デジタル濁度計（東京光電株式会社：ANA-148）で測定し、濁度は標準カオリン溶液を用いて検量し、mg-Kaolin/L という単位で示した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 種々の抽出溶媒の比較

まず種の採取場所や時期の違いが大きく影響していないことを確かめるため、従来用いられている蒸留水を用いて抽出を行い、抽出液の能力を論文の値と比較した。ここでは水抽出液を MOC-DW (*Moringa oleifera* coagulant - distilled water) と表記する。また、種々の抽出溶媒を用いて抽出を行い、抽出液の凝集能力を調べた。

その新規の抽出溶媒としては、主構造と凝集活性成分の結合を切断しやすく、蛋白質の「塩溶 (salting-in) 作用」といった効果もある塩水溶液を試みた。この蛋白質の「塩溶作用」とは、蛋白質の溶解度が低濃度の塩の共存によって増加する作用である。(Fig. 2-3)^{2) 3)} これは物質の溶解度が溶質分子の相互親和性との相対的な関係に従って変化するため、塩の共存によって溶質分子の相互作用が減少すると同時に、溶解度が増加する現象であると考えられている。蛋白質の場合、小さいイオンである中性塩が蛋白質分子のイオン性基に働き、蛋白質同士の相互作用を抑えるため、溶解度が上がると考えられており、この塩用作用は塩の種類にはほとんどよらないとされている。逆に Fig. 2-3 からわかるように、高濃度の塩の共存によって蛋白質の溶解度は減少するが、この現象は「塩析 (salting-out)」と呼ばれ、蛋白質の精製などによく用いられている。

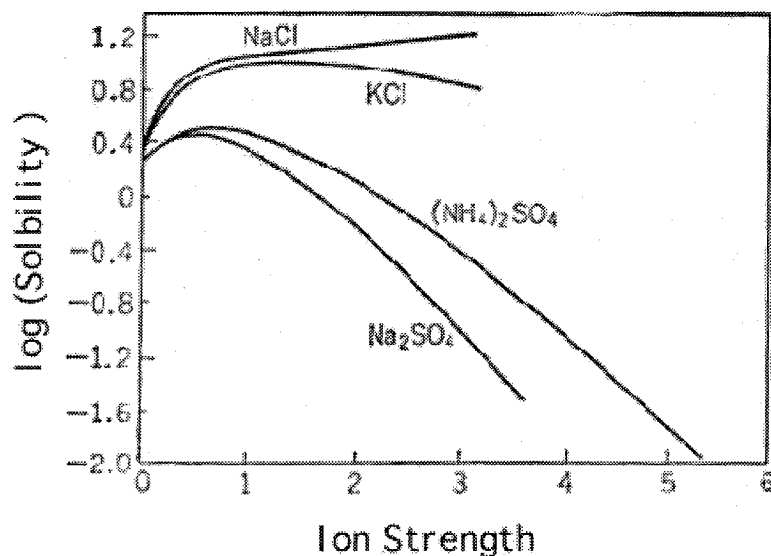


Fig. 2-3 The solubility of hemoglobin in salt solution with several ion strength. (Horse - carbon monoxide)^{3) 12)}

その他の抽出溶媒としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、フェノール水溶液、酢酸緩衝液などの水溶液を対象に調べた。これは過去の研究において、エーテル、ヘキサン、メタノール、アセトンなどの非水系の溶媒での抽出では、凝集活性成分は抽出できないことがわかっており、それらを除いたものの中から選定したものである。⁸⁾ 実際、本研究においてもアルコール（メタノール、エタノール）を用いて抽出を行った場合、凝集能力の高い抽出液が得られたものの、再現性が取れず、不安定な抽出液であった。

上記の抽出溶媒を用いた抽出液の凝集試験の結果を Fig. 2-4 に示す。横軸には各凝集剤（抽出液）の添加量を、試料 1L に対して添加した ml 量で示しており、縦軸には凝集実験後の残留濁度を示している。塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを用いた場合には水抽出液である MOC-DW に比べて非常に低濁度まで残留濁度を低下できており、抽出液の凝集能力の改善が見られた。そこで、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムによる抽出の改善がアルカリによるものなのか、塩濃度によるものなのかを検討するために、pH10 および 12 の水で抽出したところ、それほど凝集能力は持っておらず、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムによる抽出の改善もおそらく塩濃度の増加による影響だと考えた。そこで、ここでは扱いやすさなどの点から塩化ナトリウム水溶液による抽出を基本として取り上げ、以下で詳しく検討することとした。ここでは塩化ナトリウム水溶液による抽出液を *Moringa oleifera* coagulant - sodium chloride の頭文字から MOC-SC と呼ぶ。

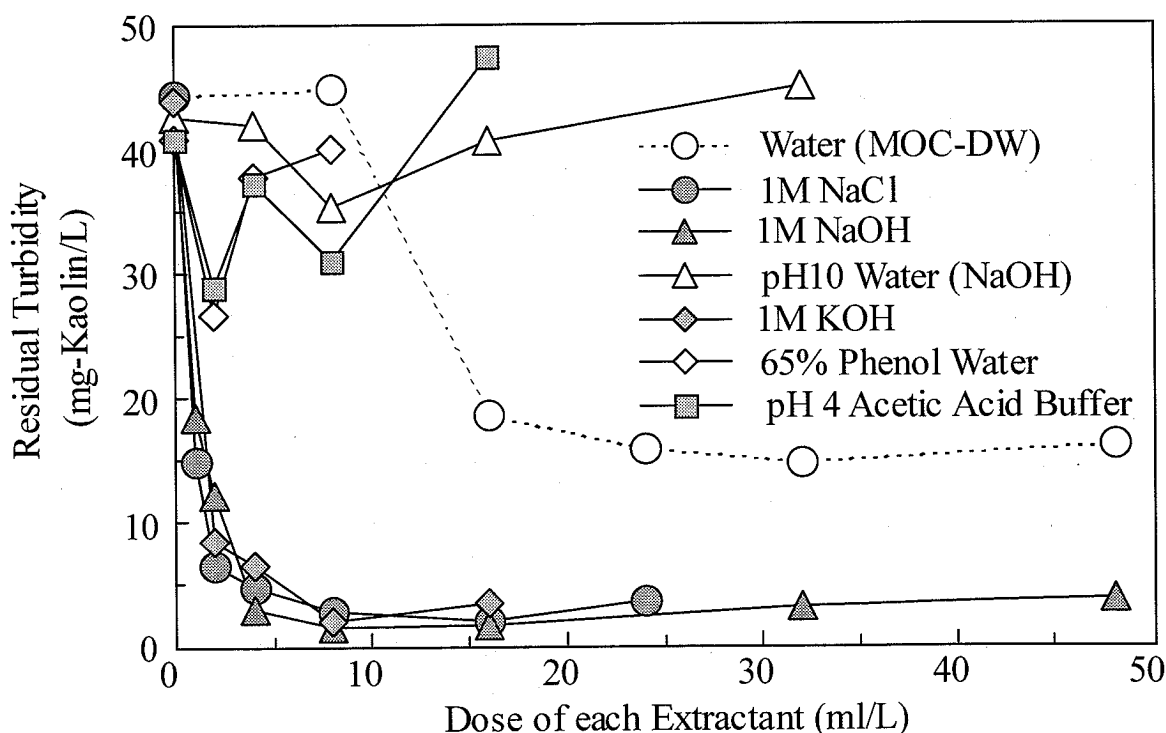


Fig. 2-4 Coagulation of kaolin suspension with extractants by several solvent. (Initial Turbidity : 60 mg-Kaolin/L)

2.3.2 MOC-DW と MOC-SC の比較

Fig. 2-5 に蒸留水で抽出した MOC (MOC-DW) と 1 M (mol/L) の塩化ナトリウム水溶液で抽出した MOC (MOC-SC) の凝集能力の比較を示す。凝集剤の濃度は先ほどと同じく ml/L で示した。MOC-DW の凝集能力は、縦軸の残留濁度で評価した場合、最適添加量である 32ml/L で 17.0mg-Kaolin/L であった。一方 MOC-SC の凝集能力は最適添加量 16ml/L で 2.3mg-Kaolin/L とかなり低くまで処理可能であり、その差は約 7.4 倍であった。

また MOC-DW に比べ、MOC-SC はすべての残留濁度を少ない添加量で達成できており、例えば先ほどの MOC-DW では 32ml/L の添加量が必要であった 17.0mg-Kaolin/L という残留濁度は、MOC-SC ではわずか 1ml/L で到達できた。よって塩抽出は同量の種を用いた場合でも多くの水を処理可能で、経済的にも優れているといえる。

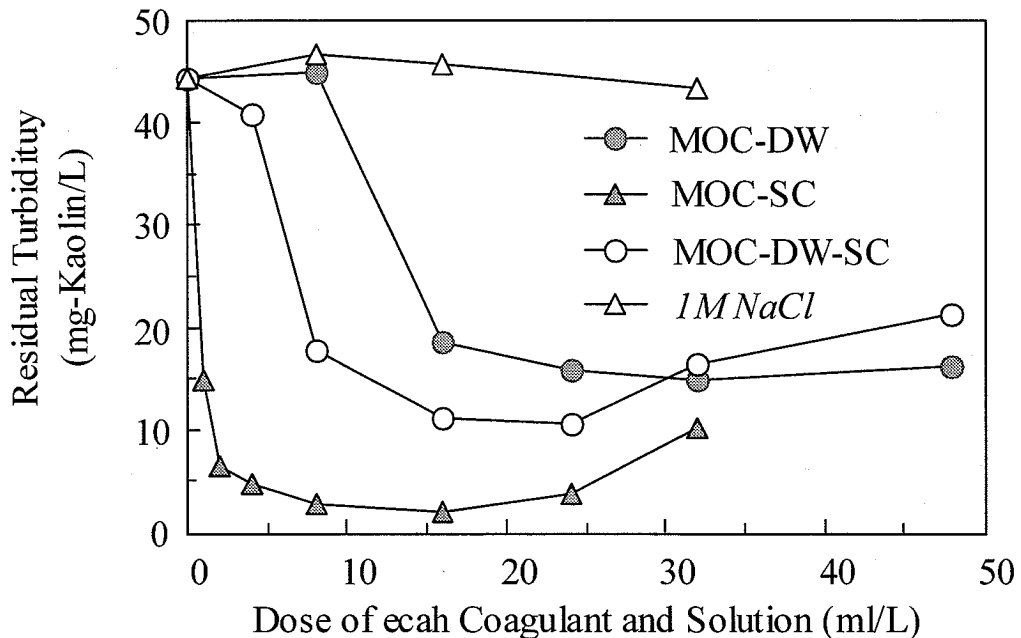


Fig. 2-5 Coagulation of kaolin suspension.

Fig. 2-5 中には参考に、1M の塩化ナトリウム水溶液自体 (1M NaCl) の凝集能力、および、MOC-DW に塩化ナトリウムを添加して 1M にした液 (MOC-DW-SC) の凝集能力も示した。前者は当然ながら全く凝集能力を示さなかったが、MOC-DW-SC は MOC-DW より若干よい処理を示していた。このことは塩化ナトリウムが MOC-DW の凝集能力を改善していることを示しており、この改善は塩化ナトリウムが少量溶存することによって、塩溶作用^{1) 2)}のように、凝集活性成分同士が結合してしまう現象を防いだためと考えられる。この現象は塩化ナトリウムによる凝集能力の改善と同様の機構であると考えられる。しかしながら、MOC-SC は MOC-DW-SC と比べてもかなりのの比

率で凝集能力が改善されており、塩化ナトリウムによる改善は凝集にではなく、抽出に関与するものだと考える。これは MOC-SC の改善は塩化ナトリウムが凝集活性成分の溶解度を増加させるとともに、凝集活性成分と主構造の結合を切るなどの働きをしたのだと考える。

その効果を確認するため、イオン濃度による抽出の改善を調べた。イオン濃度の増加には塩化ナトリウムを用い、各濃度の水溶液で抽出後、抽出液の凝集能力を最適添加量における残留濁度によって比較した。結果を Fig. 2-6 に示すが、残留濁度は抽出溶媒の濃度の増加とともに低下、つまり凝集能力は増加し、1M 付近で最大の凝集能力を示した。3M で再び凝集能力が減少し残留濁度が増加したのは、抽出時に塩濃度が高すぎることによる物質の溶解度が減少する効果である塩析効果 (salting-out) が起こったのか、凝集剤添加後の塩濃度が高くなり、処理水中の凝集活性成分の溶解度が高くなったことが影響したのではないかと考えている。

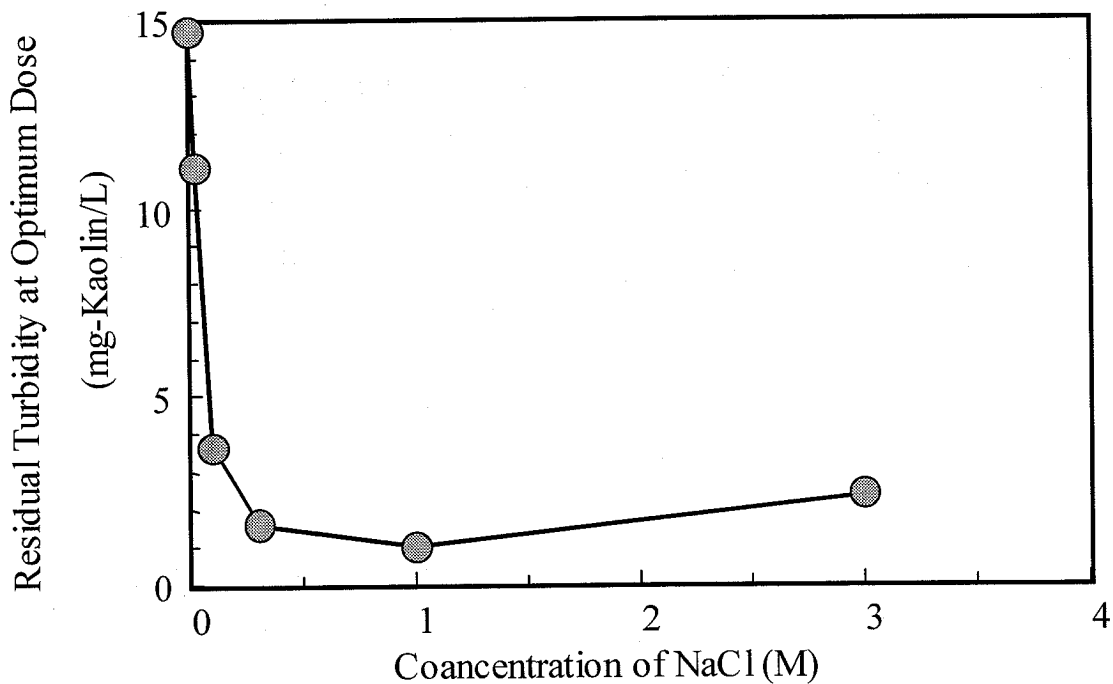


Fig. 2-6 Effect of NaCl concentration on the coagulation activity.

2.3.3 塩の種類の違いによる影響

次に種々の 1:1 の塩水溶液による抽出効果の違いを検討した。塩には硝酸カリウム (KNO_3)、塩化カリウム (KCl)、硝酸ナトリウム (NaNO_3) を用い、塩化ナトリウム (NaCl) の場合と比較した。それぞれの 1M の水溶液による抽出液を MOC-PN、MOC-PC、MOC-SN、MOC-SC と表記し、添加量に伴う

残留濁度の結果を Fig. 2-7 に示す。抽出液の種類が違っても、それほど大きな違いはなく、最適な添加量およびその時の残留濁度に大きな差は無かった。これらの結果より、塩化ナトリウムは特異的な作用を示しているのではなく、抽出の改善にはイオン強度が重要であることが分かった。

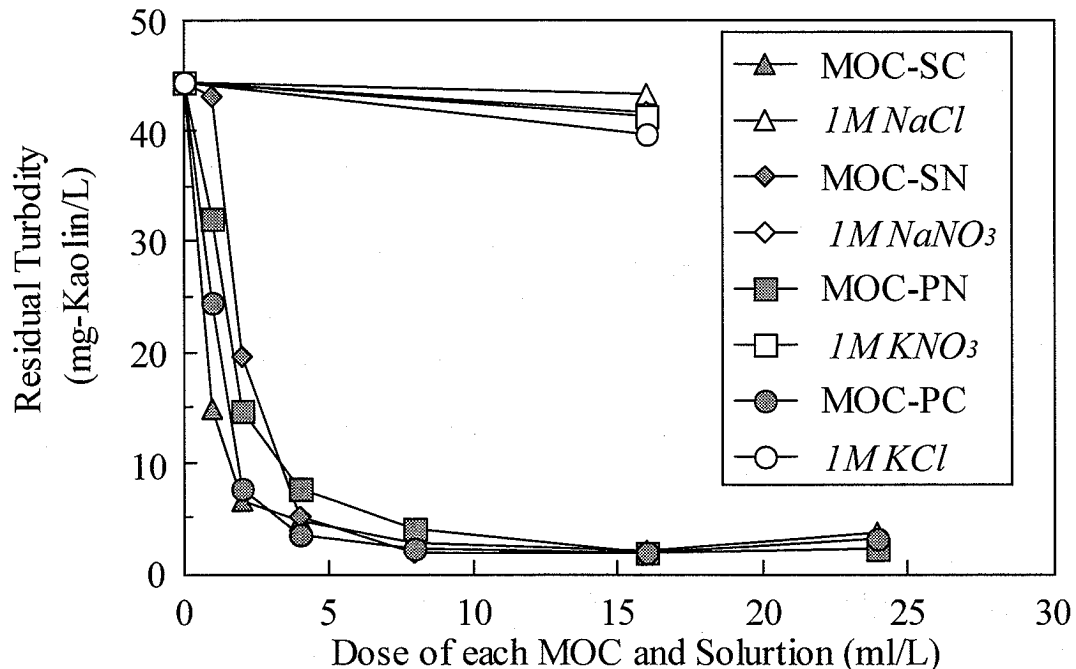


Fig. 2-7 The effect of extraction with other salts on coagulation activity.

イオン強度が抽出の改善、さらにいえば凝集活性成分の溶解に対して大きく影響していることを確認するために、透析膜を用いて、MOC-SC から塩化ナトリウムを除去するという実験を行った。その結果、透析処理後、膜の内部に白色の沈殿物が生成していた。そこでその沈殿物を遠心分離によって取り除いた場合の上澄み液の凝集能力を測定したところ全く凝集能力を示さず、その液に塩化ナトリウムを 1M になるように添加（条件をそろえるため）した液も、Fig. 2-8 に示す Supernatant Solution で表記した結果のように全く凝集能力を示さなかった。しかしながら、その白色の沈殿物を 1M の塩化ナトリウム水溶液に再溶解させた液（Fig. 2-8 : Redissolved Residual）は、MOC-SC と同様の凝集能力を示していた。これらの結果より、塩化ナトリウムが凝集に関与する成分の溶解度を増加させるという以前の結果が確認できた。よって、この溶解度の増加が抽出液の凝集能力の改善を引き起こしたのだと考える。

ここで、透析実験の結果より、今回抽出された凝集活性成分は蒸留水にはほとんど溶解しない物質であることがわかったため、蒸留水で抽出される MOC-DW の凝集活性成分とは異なる成分であることが示唆された。

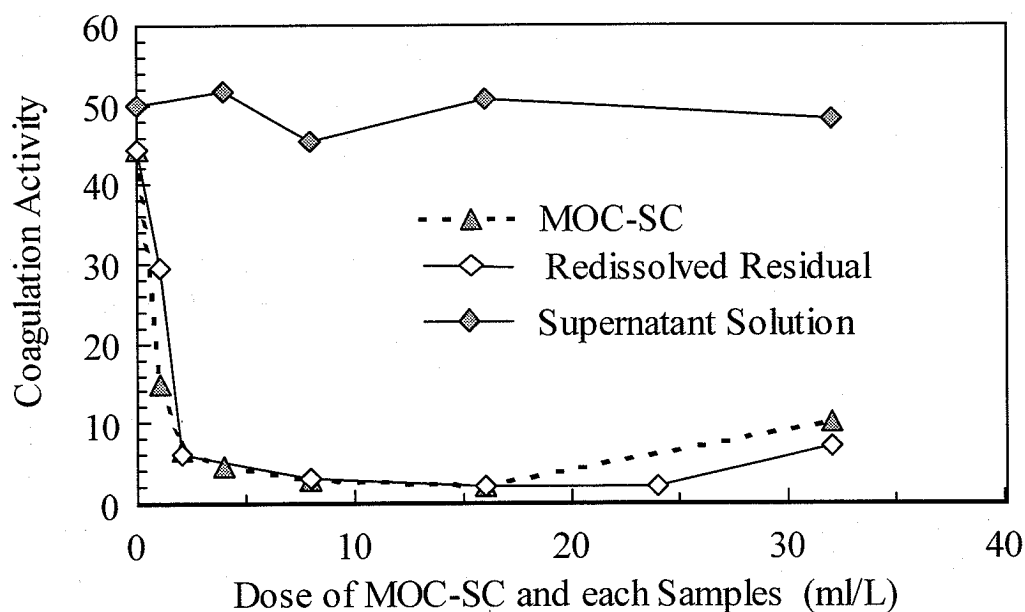


Fig. 2-8 Coagulation using purified extracts of MOC-SC.

2.3.4 抽出時間および抽出液量の影響

以上の結果より、塩化ナトリウム水溶液による抽出液についてその凝集特性や実用性を検討することとしたが、その抽出条件の最適化のため、抽出時間、および抽出液の量について、その凝集能力への影響を調べた。

まず抽出時間であるが、これは 1g の種に 100ml の 1M 塩化ナトリウム水溶液を添加し、濾液の凝集能力を調べた。結果は Fig. 2-9 に示すように、抽出時間 5 分では低い添加量での凝集能力に差が出ていた。しかしながら 10 分以上ではそれほど差はなく、5ml/L 以上での能力はほとんど変わらなかった。これに加え、抽出時間が長い場合はろ過にかかる時間が長くなる傾向があった為、抽出時間は 10 分で行うこととした。

次に抽出溶媒の量の検討結果を Fig. 2-10 に示すが、1g の種に用いる抽出溶媒の量が増加するに従って同じ処理後の濁度を達成するのに必要な添加量は増加していたことと、100ml と 200ml ではそれほど差がなくなっていたので、この点が凝集活性成分の溶解度の限界と判断し、抽出溶媒の量は 100ml/g が最適と判断した。

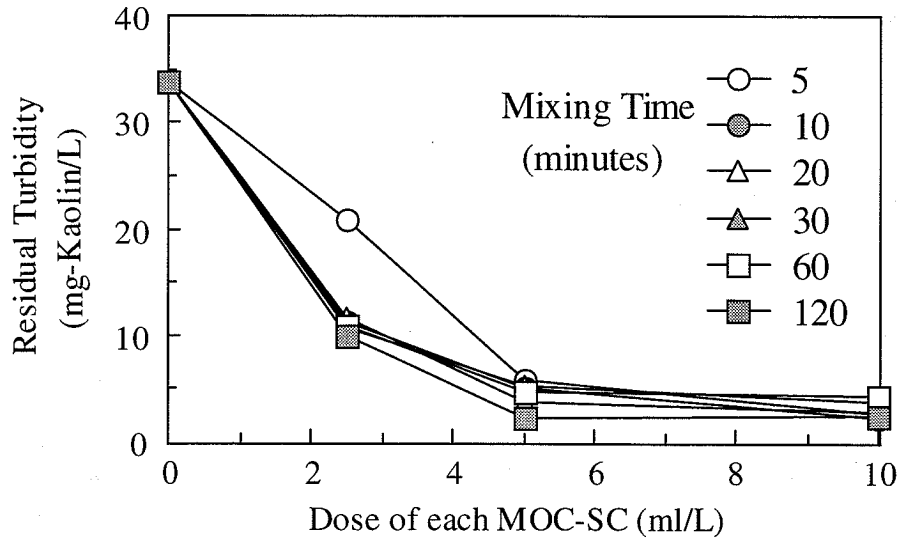


Fig. 2-9 The effect of mixing time on coagulation ability of extractant.

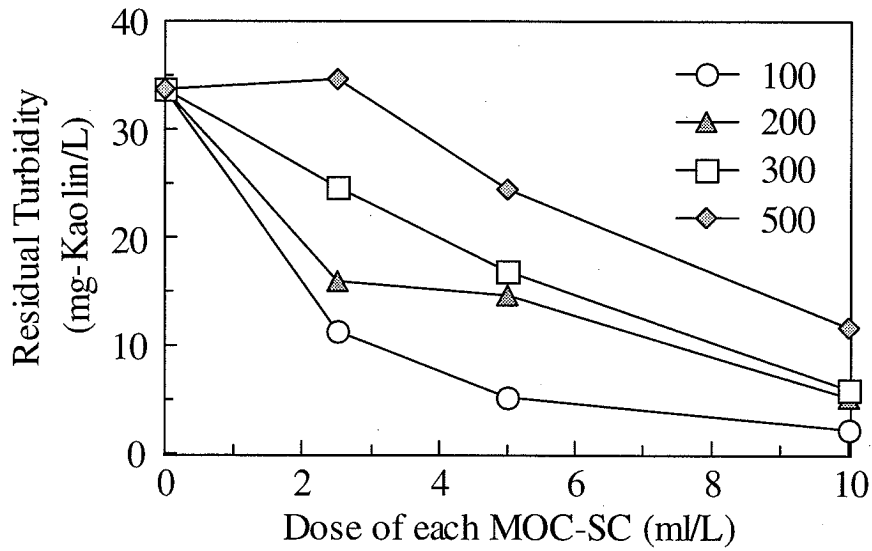


Fig. 2-10 The effect of mixing time on coagulation ability of extractant.

2.4 結論

MOC は抽出溶媒に塩化ナトリウムを使用することによって、能力を改善でき、抽出溶媒の濃度は 1M が最適であった。

この改善は、塩化ナトリウムが凝集活性成分の溶解度を増加させるためであることが確認でき、さらに凝集活性成分と主構造の結合を切るなどの働きがあるとも考えられた。

また、塩化ナトリウムのみがこの作用を示すのではなく、種々の 1:1 の塩でも同様の結果が得られ、抽出の改善にはイオン強度が重要であるということがわかった。

抽出条件は 1 g の種に対して、1M の塩化ナトリウム水溶液を 100ml 用い、10 分間程度の攪拌を行うのが良いと考えた。

2 章の参考文献

- 1) Suleyman A. Muyibi and Charles A. Okuofu (1995) Coagulation of Low Turbidity Surface Water with *Moringa oleifera* Seeds, *International Journal of Environmental Studies*, **48**, p263-273
- 2) A. White, P. Handler and E. L. Smith (1968) *Principles of Biochemistry*, 4th ed. McGraw-Hill, New York.
- 3) D. Voet and J. G. Voet (1990) *Biochemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- 4) U. Gassenschmidt, K. D. Jany, B. Tauscher and H. Niebergall (1995) Isolation and Characterization of a flocculating protein from *Moringa oleifera* Lam, *Biochimica et Biophysica Acta* , (1243), p477-481
- 5) Suleyman A. Muyib and L. M. Evison (1995) Optimizing Physical Parameters Affecting Coagulation of Turbid Water With *Moringa Oleifera* Seeds, *Water Research*, **29**, p2689-2695
- 6) Suleyman A. Muyibi and L. M. Evison (1996) Coagulation of Turbid Water and Softening of Hardwater with *Moringa oleifera* Seeds, *International Journal of Environmental Studies*, **49**, p247-259
- 7) S. A. A. Jahn (1988) Using *Moringa* Seeds as Coagulants in Developing Countries, *Journal of American Water Works Association*, **80**, p43-50
- 8) A. Ndacigengesere, K. S. Narasiah and B. G. Talbot (1995) Active Agents and Mechanism of Coagulation of Turbid Water using *Moringa Oleifera*, *Water Research*, **29**, p703-710
- 9) A. Olsen (1987) Low Technology Water Purification by Bentonite Clay and *Moringa Oleifera* Seed Flocculation as Performed in Sudanese Villages : Effects on *Schistosoma Mansoni Cercariae*, *Water Research*, **21**, p517-522
- 10) Gassenschmidt, U., Jany, K-D. and Tauscher, B. (1991) Chemical Properties of Flocculant - Active Proteins from *Moringa oleifera* lam, *Biological Chemistry - Hoppe Seyler*, **372**, p659
- 11) A. Ndacigengesere and K. S. Narasiah (1996) Influence of Operating Parameters on Turbidity Removal by Coagulation with *Moringa Oleifera* Seeds, *Environmental Technology*, **17**, p1103-1112
- 12) A. A. Green (1932) *Journal of Biological Chemistry*, **95**, p47

第3章 MOC-SC の凝集活性成分の精製と凝集特性

3.1 3章の目的

前章で、塩水溶液によって抽出液の凝集能力が改善されることがわかり、その改善は水に不溶な凝集活性成分の溶解度の増加によるものであることがわかった。一方 MOC-DW の凝集活性成分は蒸留水で抽出されており、透析処理によって塩類等を除去した後も、内部液に溶解しているとされている。^{1) 2)} つまり MOC-DW の凝集活性成分は、透析後の脱塩された水には溶解しない MOC-SC の凝集活性成分とは異なる成分であることが示唆された。

よってこの章では、塩化ナトリウム水溶液で抽出された凝集活性成分と、水抽出のそれとの同一性を確認することを第一の目的とし、そのために MOC-SC の凝集活性成分 (MOC-SC-active component ; MOC-SC-AC) を精製によって単離することを試みた。

ここで、MOC-DW の凝集活性成分はすでに精製方法が確立されており、その凝集活性成分も分子量 13000 程度で、分子量 6500 程度の成分が対になって構成されているということがわかっている。^{1) 2)} また、活性成分は蛋白質であり、そのアミノ酸構造も解析されている。^{3) 4)} そこで MOC-SC-AC の構造解析等も行い、比較することも目的とした。

また過去の研究において、抽出液である MOC-DW の凝集特性はよく調べられているが、凝集活性成分自体の凝集特性についての報告はなく、真にこの凝集活性成分が持つ凝集特性に関する知見は得られていない。これらを調べる事は、凝集活性成分自体の持つ凝集特性を把握することで、この MOC の真の凝集特性がわかり、不純物などの影響によって齎される影響が把握できる。その中には溶存有機物質の増加など、実際の使用にはふさわしくない特性も含まれており、これらが凝集活性成分自体の特性でない場合は、精製等によってそれらの悪影響を取り除くといった事も考えられるため、重要である。よってこの章では、MOC-SC の純粋な凝集活性成分についての凝集特性や物性を詳しく調べる事を第二の目的とした。

3.2 実験方法

3.2.1 抽出液 (MOC)

今回の実験で用いた *M. oleifera* の種も第2章と同じ種を使い、凝集活性成分の抽出も同様の方法で行った。⁵⁾ つまり、まず *M. oleifera* の種の殻を剥ぎ、種子を乳鉢で粉碎・研磨し、粉に重量比で 100 倍量の 1M の塩化ナトリウム水溶液を加えて行い、マグネチックスターラーによって 10 分間攪拌して抽出を

行う。その後、不溶成分を濾過によって除去した濾液を塩抽出液 MOC-SC とした。

3.2.2 凝集沈殿処理

凝集能力の測定も第 2 章で述べたのと同様に、ジャーテスター（杉山元医理器：NT-6）を用いて行う凝集試験により判断した。条件は、300ml のビーカーに入れた 200ml の試験水に凝集剤を添加後、150rpm の急速攪拌を 2 分、30rpm の緩速攪拌を 30 分間行い、1 時間の静置の後、ビーカーの高さの中間地点より分析用のサンプルを採取した。

被凝集水としては、カオリンを水道水に懸濁した人工濁水（50 mg-Kaolin/L）のほかに、自然水も用い、対象水が異なる場合での凝集能力の比較や、自然水に対する能力を調べた。カオリンは和光純薬株式会社の化学用はくとう土を使用した。

また、凝集能力を凝集活性という濁度処理率のような値で表す際には、凝集剤を添加しないブランク実験の結果を基準とし、以下の式より算出した値を使用した。^{5) 6) 7) 8) 9)}

$$\text{凝集活性 (Coagulation Activity)} = \frac{\text{ブランク実験での残留濁度} - \text{各凝集剤添加量での残留濁度}}{\text{ブランク実験での残留濁度}}$$

3.2.3 分析装置および試薬

凝集処理前および処理後の濁度は積分球式デジタル濁度計（東京光電株式会社：ANA-148）で測定し、濁度は標準カオリン溶液を用いて検量し、mg-Kaolin/L という単位で示した。

pH は pH 計（ホリバ科学：F-8）で測定した。

蛋白質は Lowry 法¹⁰⁾、マイクロビュレット法¹¹⁾、バイオラッド・プロテインアッセイ法の 3 種類の方法を用いて測定した。

糖質は、フェノール硫酸法¹²⁾により測定した。

溶存有機物質の炭素濃度（DOC）は、GF/B（1.0 μm）を用いた濾液について、TOC 計（TOC-500 and TOC-5000, Shimadzu）を用いて測定した。

試薬は特に記載がないかぎり、特級もしくはそれ以上の純度のものを使用した。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 凝集活性成分の精製と単離

精製は、まず種々の精製方法を MOC-SC に対して処置し、精製液のカオリンに対する凝集能力を調べた。つまり凝集活性成分をカオリンに対する凝集能力を指標として組み合わせて精製方法を確立した。精製方法としては、透析¹¹⁾、塩析¹³⁾、再溶解¹¹⁾、脱脂^{14) 15)}、希釈、熱処理¹⁶⁾、Sevag 法による除蛋白¹⁷⁾、有機溶媒沈殿、イオン交換処理¹³⁾を試みた。

種々の検討を基に確立された精製手順（組み合わせ）を Fig. 1 に示す。手順としては、まず透析膜（Viskase Sales Corp）を用いてイオン交換水に対して、数回にわたって透析処理を行い、塩化ナトリウムと低分子量の成分の除去を行った。この段階では 2 章で述べたとおり、イオン強度の不足から凝集活性成分を含む沈殿物が生成するので、その沈殿物を遠心分離によって集め、蒸留水で 3 度ほど洗浄した。その後、送風による乾燥を行い、脱脂処理を行ったが、脱脂はアセトンを用いてホモジナイズ（井内：DIGITAL-HOMOGENIZER）することによって行った。脂質成分を除去された粉末は遠心分離で集められ、同様の操作を 3 度繰り返した。次にこの粉末を透析前と同量のアンモニア緩衝液（0.1M、pH 10.5）に再溶解させ（通常 1.4g/L）、不溶成分を遠心分離によって除去した。最後に陰イオン交換処理であるが、これは再溶解させた液を陰イオン交換樹脂（Amberlite：IRA-900）へ通過させ、凝集活性成分を吸着させた後、緩衝液でよく洗浄し、その後、塩化ナトリウムを用いてイオン強度を徐々に上げていき、凝集活性成分を溶出・分画した。このイオン交換処理における凝集活性を持つ画分を精製液とした。これらの精製方法の条件は Table 1 にまとめた。

Fig. 3-2 には精製過程におけるイオン交換処理のクロマトグラフを示す。この図は 100ml の試料をイオン交換樹脂に通過させ、その後 200ml の緩衝液を通過させて洗浄した後、緩衝液中の塩化ナトリウム濃度を 0.1M/50ml の増加率で 1.0M まで直線的に増加させ、成分を溶出させた場合の結果である。有機物質の溶出は各画分の DOC より判断し、凝集活性は各画分を 20ml/L の添加量で凝集処理した結果から算出した。

結果、非吸着（イオン交換）性の物質を除いて、3 つのピークが存在した。このうち 0.5 以上の凝集活性を示したのは、として 0.15-0.25M の塩化ナトリウム濃度で検出された最も大きな DOC のピーク 2 のみであった。この事を確認するために、透過させる精製途中の試料を 500ml に増加し、洗浄を 0.1M の塩化ナトリウムを含む緩衝液 500ml で行い、塩化ナトリウム濃度を約 0.1M/100ml で増加（0.1-0.4M）させた結果を Fig. 3-3 に示す。結果、唯ひとつの DOC の溶出ピークが存在し、凝集活性も DOC 濃度に比例していた。よってこのピークを精製液とし、MOC-SC-PC (MOC-SC-purified coagulant) と呼ぶ。

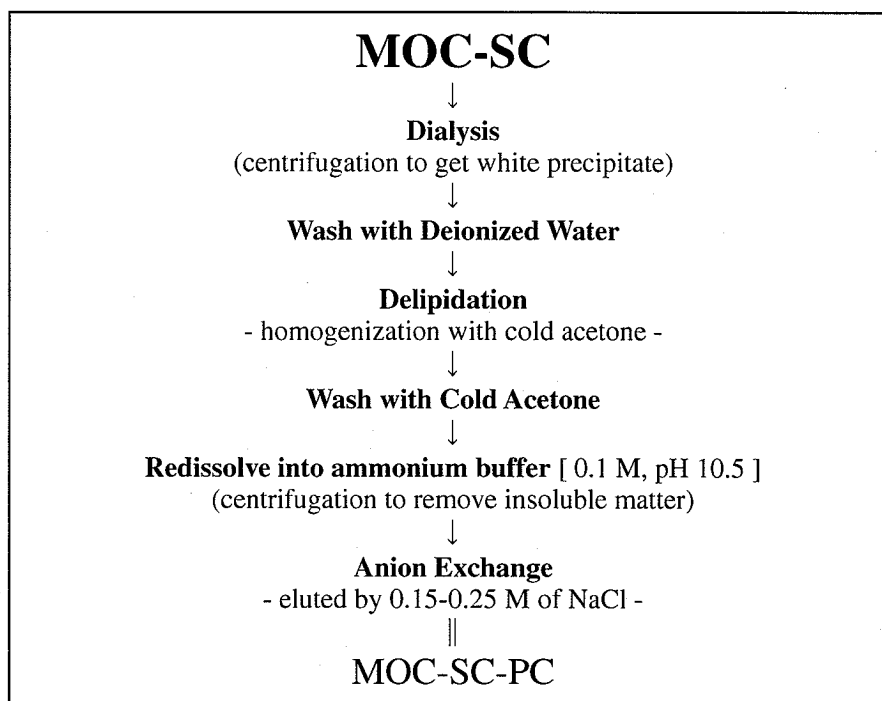


Fig. 3-1 Purification Procedure

Table 3-1 Condition of Purification

Method	Chemicals and Instilments	Conditions
Dialysis (removal of salt)	Cellulose Visking tube* (Viskase Sales Corp, M.W. 12000)	1L-sample / 10L- deionised water Room Temperature
Centrifugation		5,000 rpm, 20min.
Dilapification	Acetone DIGITAL-HOMOGENIZER (Iuchi)	500mL-aceton / sample
Centrifugation		3,500 rpm, 30min.
Re-dissolve	Ammonium buffer (NH ₄ Cl-NH ₄)	0.1M, pH 10.5
Anion Exchange	IRA-900 (Amberlite) (25 mm x 30 mm column)	Solvent/ 0.1M ammonium buffer (pH 10.5) Eluting solution/ solvent + 0-1M NaCl solution (pH 10.5) 3 ml/min Detection : DOC, Coagulation Activity

*The tube was washed well to remove glycerol.

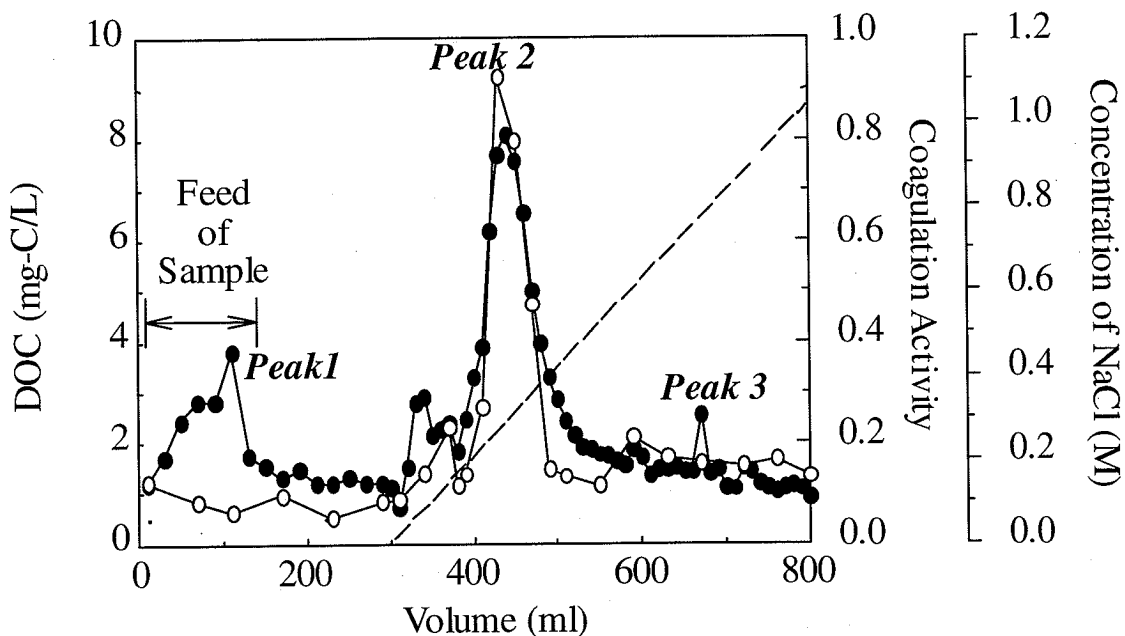


Fig. 3-2 Anion exchange chromatogram of pre-purified MOC. Open circles show coagulation activities, closed circles show DOC concentration and a dashed line shows NaCl gradient.

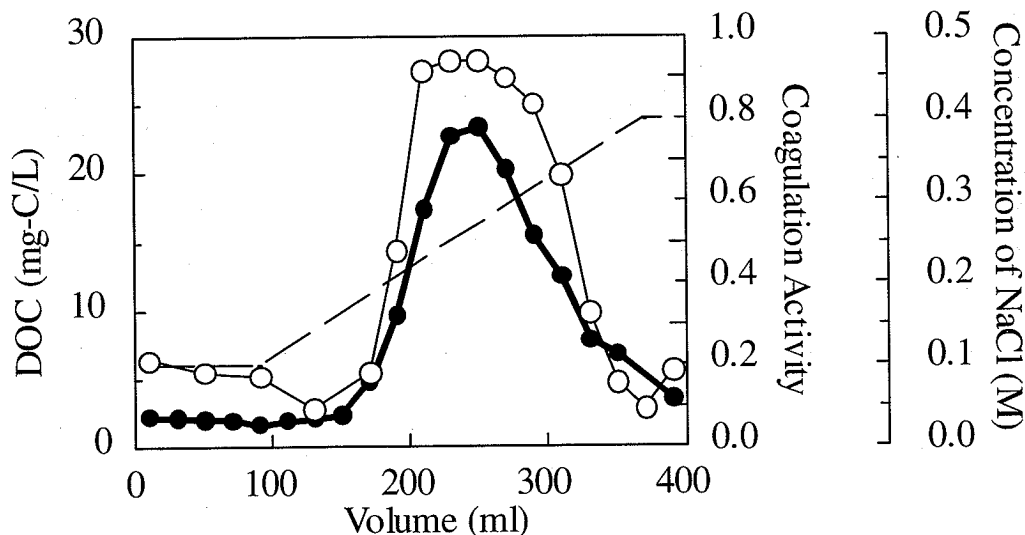


Fig. 3-3 Anion exchange chromatogram of pre-purified MOC for separation. Open circles show coagulation activities, closed circles show DOC concentration and a dashed line shows NaCl gradient.

3.3.2 精製液 MOC-SC-PC の純度

この MOC-SC-PC 中の凝集活性成分 MOC-SC-AC の純度を測定するために、Fig. 3-3 の試料を用い、ゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) による分子量的

な純度検定を行った。GPCはTOSOH社製のTSKgel HW-40を用いて分取カラムを作成し、凝集活性成分を分画、DOCによって検出した。¹⁷⁾ 実験条件はTable 3-2にまとめたが、試料は5ml添加、溶出液を5mlずつ分画しDOCおよび凝集活性（添加量：20ml/L）を測定した。

Table 3-2 Condition of Anion Exchange Treatment

column	31 x 550 mm : grass column
gel	TOSO : TSKgel TOYOPEARL HW-40
solvent · eluting solution	0.1M ammonium buffer (pH 10.5)
flow rate	1.5 ml/min
detection	DOC、Coagulation Activity

結果のクロマトグラフをFig. 3-4に示す。DOCの溶出ピークは1つであり、凝集活性もそのピークにのみ存在した。よってMOC-SC-PC中のMOC-SC-AC（凝集活性成分）はGPC的に単一であるといえる。同時に3種類のポリエチレングリコール（PEG；6000、1000、200）を用いて、分子量を測定したところ、MOC-SC-ACは約3000程度の有機物質であることがわかった。この分子量を種々の孔径を持つ透析膜（Spectra/Por CE；SPECTRUM 0.1~10 kDa）を用いた実験によっても確認した結果、数千であることがわかり、（データ示さず）この結果はGPCの結果である3000を裏付ける。

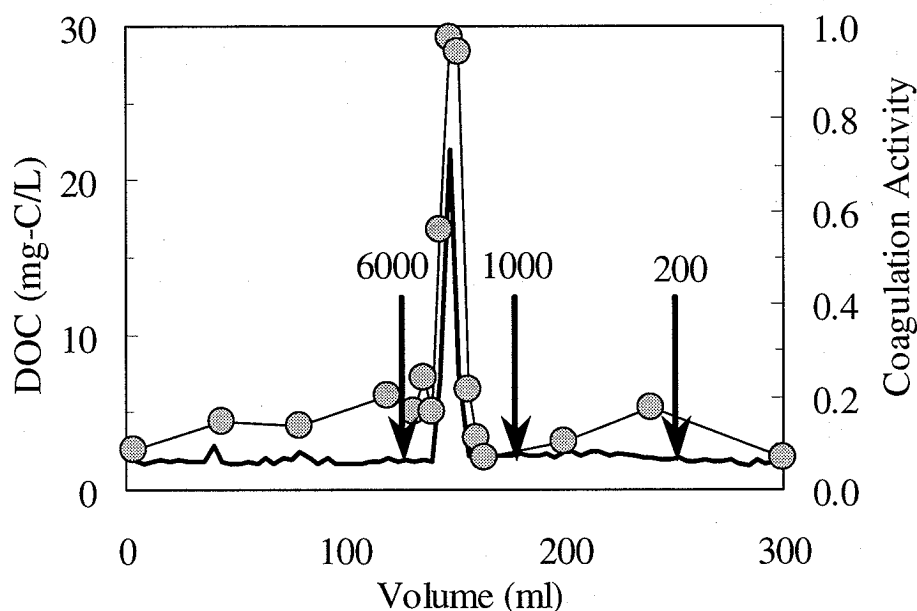


Fig. 3-4 GPC chromatogram of the purified MOC.

Arrows indicate the volume for the three molecular makers.

Open circles show coagulation activities and closed circles show DOC concentration.

3.3.3 比活性の変化

ここでMOC-SCの精製中の各段階でのカオリンに対する凝集能力を Fig. 3-5 に示す。この結果を元に計算した、各段階の比活性を Table 3-3 に示す。比活性 (Specific Activity) の算出のためには、凝集に関する基本活性 (Unit Activity) という値を使用した。これは 1L の 50mg-Kaolin/L カオリン懸濁液 (人工懸濁液) の濁度を、5mg-Kaolin/L まで低下させることのできる各精製段階の MOC-SC の添加量を 1 単位 (unit) とした。添加量および基本活性は DOC を基準として示し、比活性を 1L の MOC-SC に含まれる基本活性の量として計算した。精製途中の凝集活性成分はいずれも固体であるため、MOC-SC-PC の状態と凝集条件にあわせ、各精製段階の全成分を 0.1M のアンモニア緩衝液に再溶解した液を用いて (不溶成分は除去)、凝集 pH9 で凝集実験を行った。

精製液である MOC-SC-PC の比活性は 26.0unit/mg であり、精製前の MOC-SC の比活性 0.265unit/mg と比較して 98.1 倍に増加していた。再溶解を行っていることと、凝集条件が異なるため正確な比較はできないが、透析処理の段階で比活性が 26 倍、そして陰イオン交換の段階で 3.5 倍に増加しており、陰イオン交換の段階、そして透析あるいは再溶解の段階での精製効果が大きいといえる。

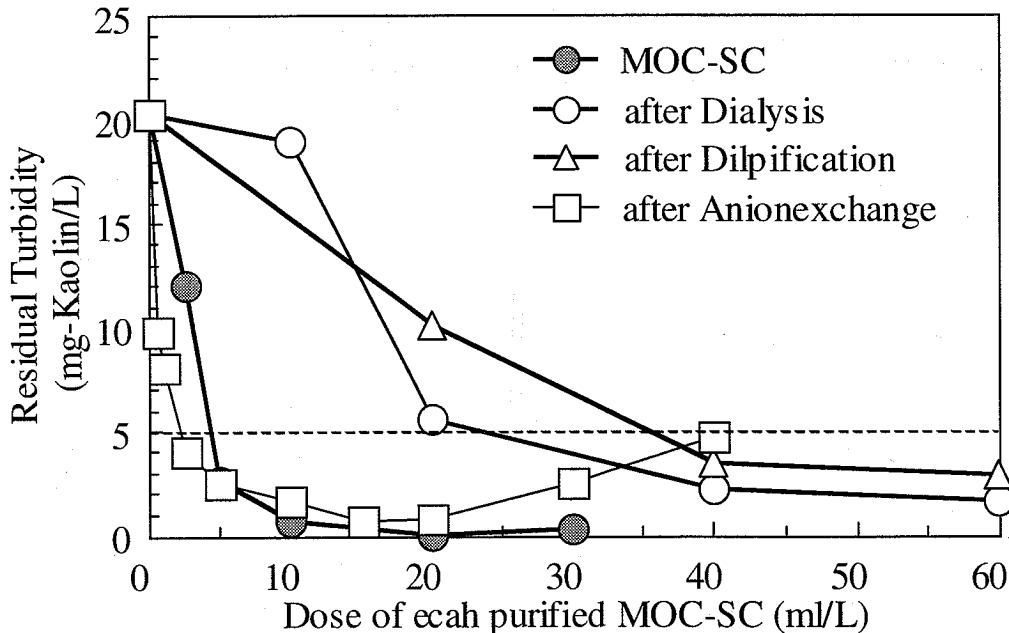


Fig. 3-5 The coagulation ability of each MOC-SC at different purification step. (Kaolin suspension : article turbid water)

Table 3-3 Purification of MOC-SC. (1L sample)

<i>Step</i>	<i>Unit Activity (Unit)</i>	<i>DOC (mg-C)</i>	<i>Specific Activity (Unit mg⁻¹)</i>
Crude Extract	500	1880	0.265
Dialysis	51.3	7.40	6.91
Delipification	50.0	6.80	7.40
Ion Exchange	83.3	3.20	26.0

3.3.4 MOC-DW と MOC-SC の凝集活性成分の比較

第2章で示したように、MOC-SC-ACは蒸留水への溶解度が大変低く、蒸留水で抽出される水抽出の凝集活性成分(MOC-DW-AC)とは異なる成分であることが示唆された。MOC-DW-ACはその成分解析、構造解析がなされており、分子量13,000¹⁾程度の蛋白質^{3) 4)}とされている。よってこの精製液は、蛋白質が吸収をもつ280nmの光に吸光度を持っており、Lowry法などの蛋白質測定によって検出される。しかしながら、MOC-SC-PCはその280nmに吸光度を持たないし、Lowry法およびビュレット法、バイオラッドのプロテインアッセイ法を用いて、この精製液を検査したところ、いずれの方法でも蛋白質を検出できなかった(データ示さず)。さらにMOC-SC-ACの分子量は3000程度であるため、MOC-SC-ACはMOC-DW-ACとは異なる成分であるといえる。

そこでMOC-SC-ACの構造を調べるために、糖質の分析も行ったが、検出できず(データ示さず)、精製段階で脱脂質処理を行っているため、脂質の可能性もない。よってMOC-SC-PCはこれらのどの生体物質でもない、分子量3000の有機物質であることがわかった。

さらにMOC-SC-ACをMOC-SC-PCから透析(M. W. ; 1000)によって沈殿させ、その構造解析を赤外線(IR)スペクトルによって測定した結果(Fig. 3-6)、3414 λ 付近にアミノ基のN-H伸縮、1618にはNH逆対角変動、1000-1300付近に弱いC-N伸縮とおもわれるピークが見られ、3200 λ 付近にはOH伸縮とおもわれるピークが見られた。一方、3520 λ (ヒドロキシル基の伸縮)や1700-1800 λ (C=O伸縮)のカルボキシル基のC=Oにはピークが見られず、カルボキシル基は少なく、アミノ基と水酸基が支配的な物質であることが推察された。^{18) 19)}

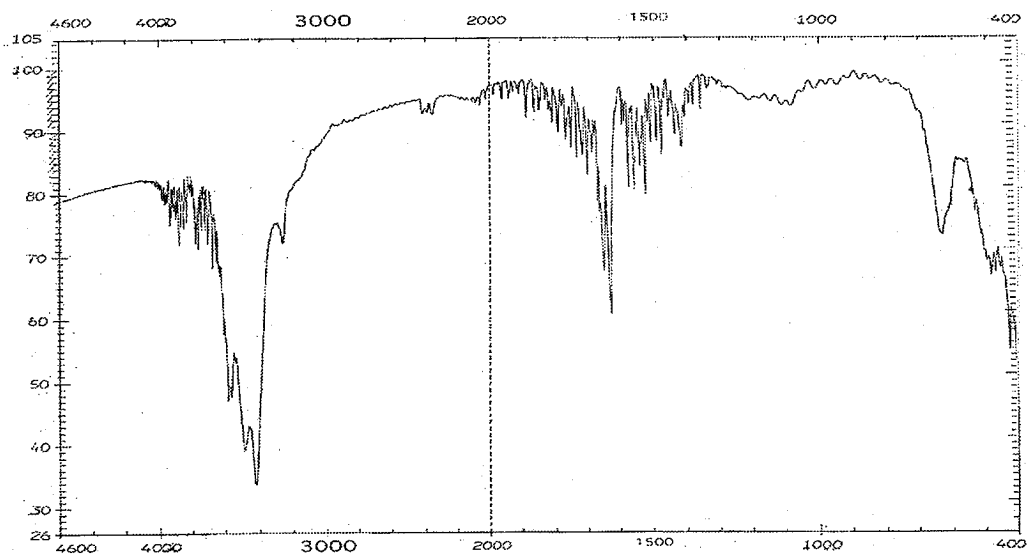


Fig. 3-6 IR spectrum of MOC-SC-AC

3.3.5 MOC-SC-PC の凝集特性 (凝集 pH)

MOC-SC-AC が新規の物質であることがわかったため、その凝集特性を調べる必要がでてきた。また、MOC の純粋な凝集活性成分の性質は水抽出の凝集活性成分に関しても調べられたことがなく、それを調べることは重要である。

まず凝集 pH であるが、これは凝集剤添加直後の pH を 0.1N HCl および 0.1N NH_4OH によって 2~12 に調節し、凝集能力を比較した。実験には MOC-SC-PC を用い、結果を Fig. 3-7 に示すが、MOC-SC-AC は pH7 を境にアルカリ性でのみ凝集能力を示し、特に pH9 以上で高い活性を示していた。

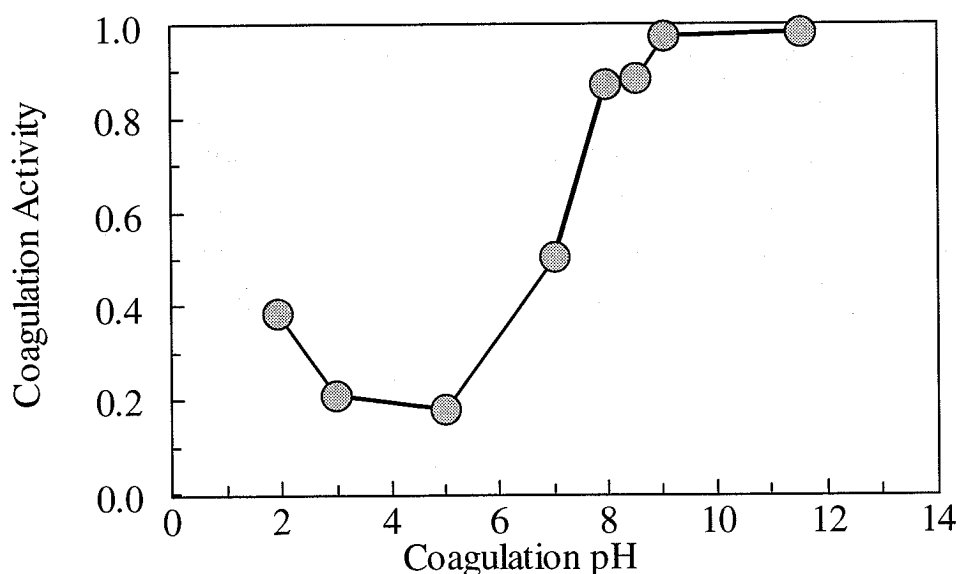


Fig. 3-7 Effects of coagulation pH on coagulation activity of MOC-SC-PC. (Dose of MOC-SC-PC: 0.224 mg-C/L)

3.3.6 MOC-SC-PC の凝集特性（凝集温度）

凝集特性として次に重要なものとしては凝集温度が上げられる。これを調べる為には試験水の温度を 2-80℃に保ち、その条件で凝集行った場合の処理能力を比較した。実験には MOC-SC-PC を用い、添加量は (5ml/L)で行った。沈殿は室温 (25℃前後) で行った。

結果を Fig. 3-8 に示すが、MOC-SC-AC はすべての凝集温度に対して高い活性を示しており、温度の変化が凝集に与える影響は小さいと考える。このことから MOC-SC-AC は凝集処理時の水温にほとんど影響されず能力を発揮できることがわかった。

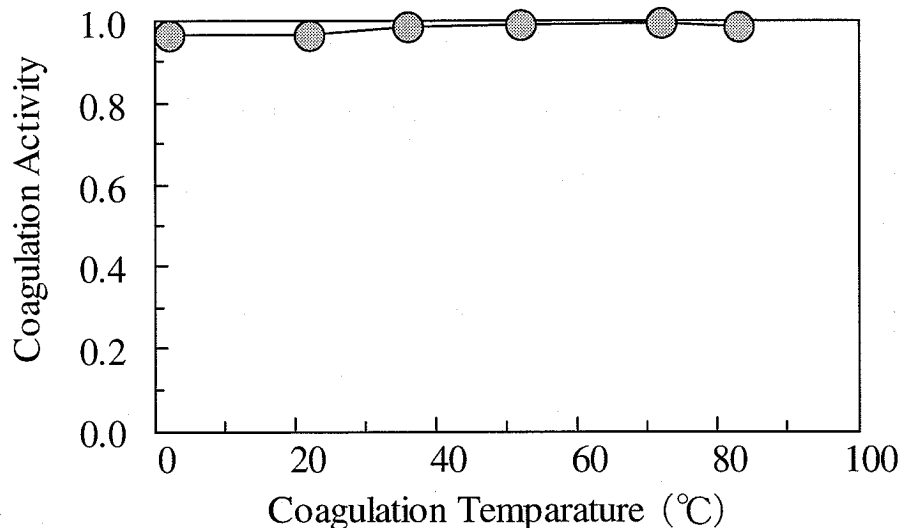


Fig. 3-8 Effects of coagulation temperature on coagulation activity of MOC-SC-PC. (Dose of MOC-SC-PC : 0.12 mg-C/L)

3.3.7 MOC-SC-PC の凝集特性（初期濁度）

Fig. 3-9 には初期濁度の異なる人工懸濁液に対する MOC-SC-PC の処理能力を示す。所期濁度としては、50mg-Kaolin/L 以外に、5、10、25mg-Kaolin/L で行った。先ほど (3.3.4) の結果より、MOC-SC-PC はアルカリ領域のみでの凝集能力を示すことがわかっているので、凝集 pH は 9.5 に調整した。

結果、どの初期濁度においても凝集沈澱処理後は濁度を最適添加量で 0.5mg-Kaolin/L 以下にできていた。よって MOC-SC-AC は初期濁度に影響されず凝集能力を発揮できる凝集活性成分である事がわかった。

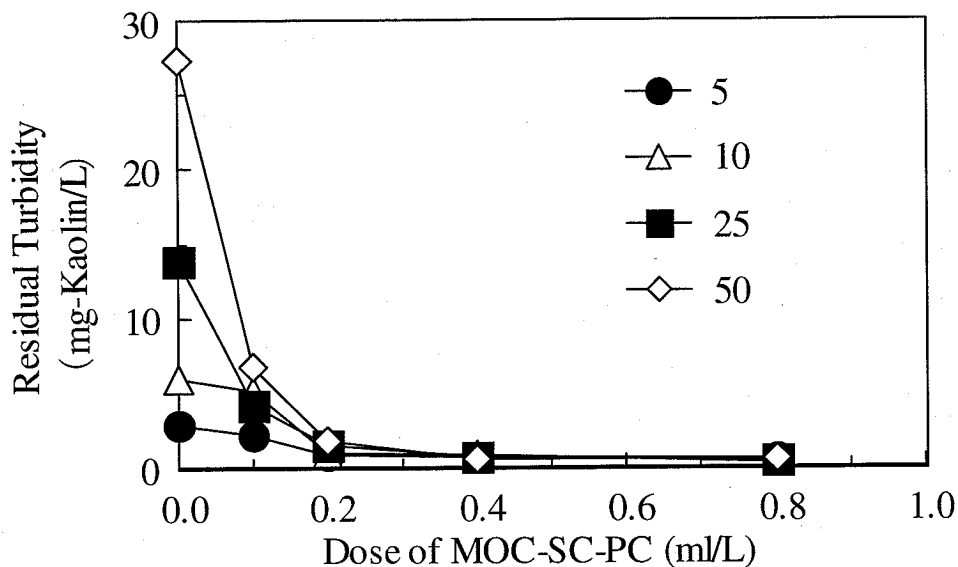


Fig. 3-9 Effects of initial turbidity on residual turbidity after coagulation by MOC-SC-PC.

3.3.8 MOC-SC-PC の凝集特性 (処理後 DOC)

Fig. 3-10 には MOC-SC と MOC-SC-PC を用いた場合の、人工懸濁液の処理における凝集能力とそのときの処理後 DOC の変化を示す。凝集 pH はともに 9 で行い、添加量は添加後の MOC-SC-PC 由来の DOC 濃度で表した。

両凝集剤ともに、添加量の増加に従って濁度は低下し、1mg-Kaolin/L 以外まで濁度を低下させることができていたが、処理後の DOC をみると、MOC-SC のそれは添加量に従って増加していた。この現象は MOC-DW でも観測されるものである。^{2) 19)} しかしながら MOC-SC-PC を用いた場合、この DOC の増加は観測されず、改めてこの処理後 DOC の増加の原因が凝集剤に含まれる不純物の影響であることが窺えた。このことは MOC の凝集活性成分自体には DOC 増加の問題の原因はないということも示しており、この MOC-SC-AC を単離して使用すれば凝集によって DOC が増加するというこれまでの問題を解決できることがわかった。

Fig. 3-11、3-12 には MOC-SC と MOC-SC-PC を用いた場合の、自然水の処理における凝集能力と処理後 DOC の変化を示す。凝集 pH はともに 9 で行い、添加量は 3-10 と同様、DOC で表した。Fig. 3-11 は東広島市の黒瀬川の水であり、Fig. 3-12 も同様に東広島市であるが、富栄養化した湖水 (三永水源地) を対象にした場合の結果を示す。

両凝集剤ともに濁度の処理は良好で、すべての組み合わせで 0.6mg-Kaolin/L 以下を達成できていた。また、処理後の DOC の変化は人工懸濁液を用いた Fig. 3-10 の結果と同様で、MOC-SC を用いた場合は両自然水で増加していたが、

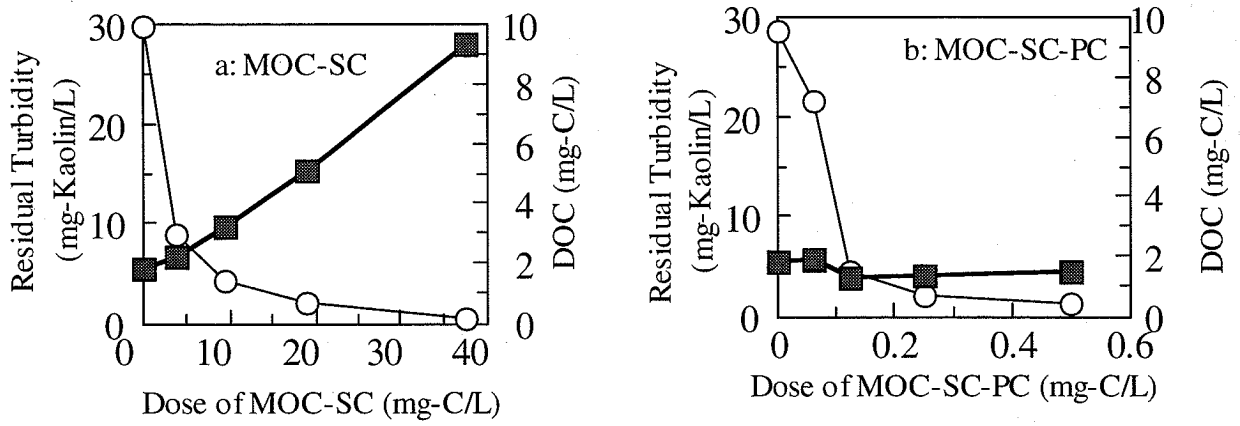


Fig. 3-10 Residual turbidity and DOC of treated water by MOC-SC (a) and MOC-SC-PC (b) as coagulant for synthetic turbid water.
(○ : turbidity, ■ : DOC)

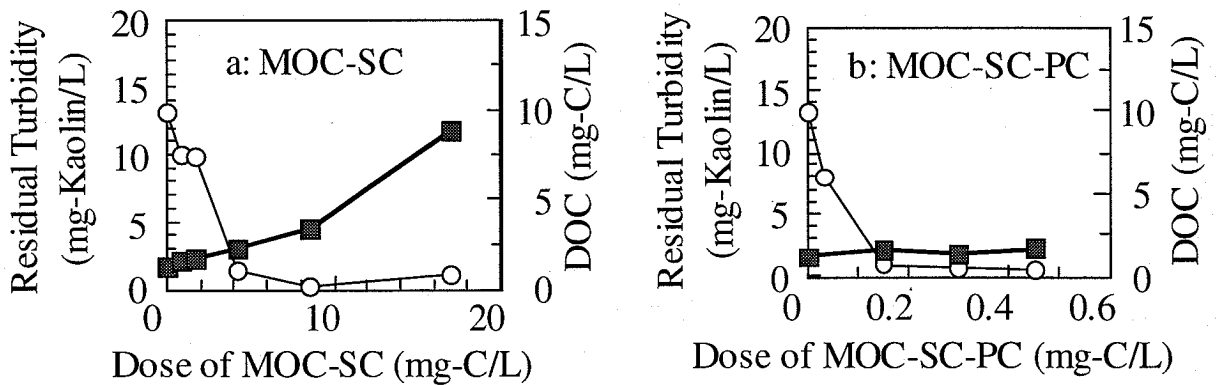


Fig. 3-11 Residual turbidity and DOC by MOC-SC (a) and MOC-SC-PC (b) for a polluted river water (Kurose River, Higashi-Hiroshima, Japan).
(○ : turbidity, ■ : DOC)

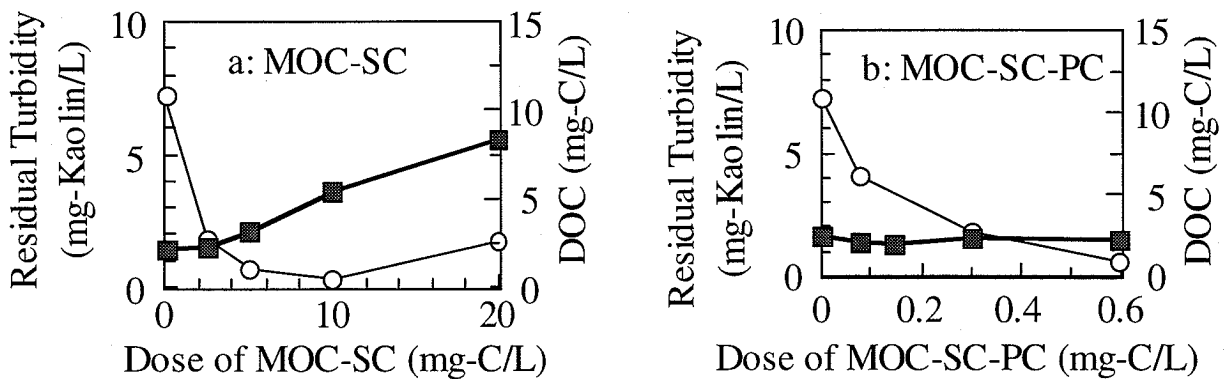


Fig. 3-12 Residual turbidity and DOC by MOC-SC (a) and MOC-SC-PC (b) for an eutrophic lake water (Minaga Reservoir, Higashi-Hiroshima, Japan).
(○ : turbidity, ■ : DOC)

MOC-SC-PC を用いた場合は変化しなかった。これらの結果より、MOC-SC および MOC-SC-PC とともに、濁質の凝集処理に関して実際の使用に有効であるが、処理後の DOC（不純物）の増加を考えると浄水処理においては MOC-SC-PC が好ましく、適切な精製を行う必要があるといえる。

3.3.9 MOC-SC-PC の特性（活性成分の安定性）

最後にこの精製した凝集剤 MOC-SC-PC の分解に対する安定性についての考察であるが、MOC-SC-PC の保存時の pH は 10.5 であるため、この pH を維持する限り微生物などによる生物分解はほとんど受けないと考えられる。

Fig. 3-13 には MOC-SC-PC を 100°C で保存した場合の凝集能力の変化、つまり熱による MOC-SC-PC の分解を示す。凝集 pH は 9 に調節し、添加量は 20ml/L で凝集活性を測定した。結果、5 時間までは凝集活性にほとんど変化がなかった。しかしながら 7 時間付近から徐々に活性が低下し、凝集活性成分が熱分解を受けていることがわかる。しかしながら 100°C で 5 時間安定であることは、熱に対してかなり安定であるといえ、通常の使用において熱による分解はほとんど起こらないと推察される。

同様に、MOC-SC-PC の pH に対する安定性を Fig. 3-14 に示す。この pH 耐性は MOC-SC-PC を所定の pH に調整後、24 時間振倒させることによって行い、その後 pH を 10.5 に戻して凝集能力を凝集 pH9 で測定、凝集活性を算出した。

結果、どの pH においても MOC-SC-PC の能力はほとんど減少しておらず、凝集活性成分が pH に対して安定であることがわかる。このことは、実際の保管中に MOC-SC-PC の pH が変化した場合でも、凝集活性成分は pH によってほとんど影響を受けないことを示す。

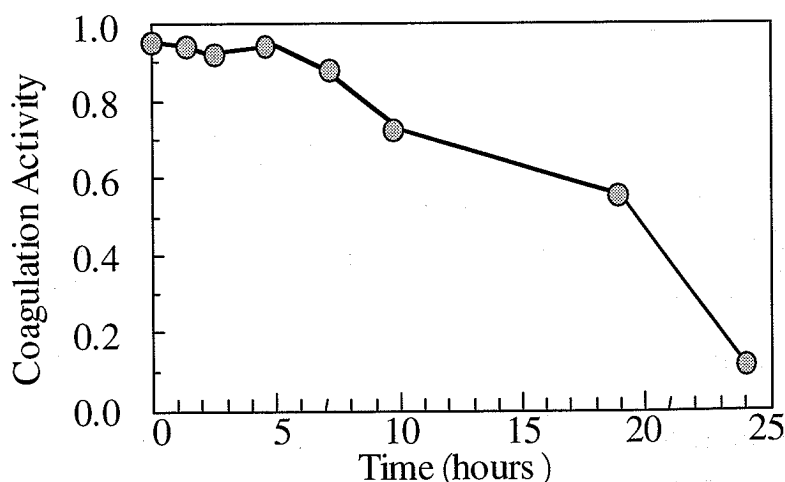


Fig. 3-13 Effects of keeping time at 100°C on coagulation activity of MOC-SC-PC. (pH9, Dose of MOC-SC-PC : 0.224 mg-C/L)

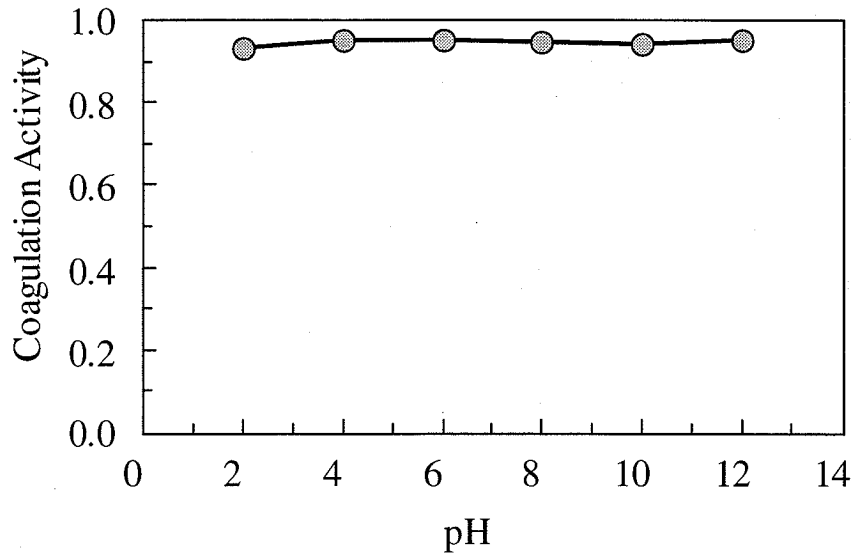


Fig. 3-14 Effects of pH (24 hours) on coagulation activity of MOC-SC-PC.
(pH9, Dose of MOC-SC-PC : 0.14 mg-C/L)

これらの結果に加えて、MOC-SC-PCを室温で6ヶ月間保管し、その後凝集活性を測定する実験も行ったが、凝集能力はほとんど変化しておらず、MOC-SC-PCは保存性に優れた凝集剤であるといえる。

3.4 結論

MOC-SC の凝集活性成分 ; MOC-SC-AC は透析処理、脱脂処理、再溶解、陰イオン交換処理によって精製、単離することができた。

MOC-SC-AC は蛋白質や糖質などの主要な生体成分ではなく、分子量 3000 程度の有機物質であった。

MOC-SC-PC は水抽出液の凝集活性成分とは異なる成分であり、pH8 以上のアルカリ性でのみ凝集能力を示し、5mg-Kaolin/L といった低濁度の人工懸濁液の処理も可能であった。さらに自然水に対する処理能力も高く、精製によって不純物を取り除いた MOC-SC-AC を凝集剤として用いた場合は、処理後の DOC の増加も全くなかった。

また、MOC-SC-PC は熱および pH に対して安定で、実際の室温での保存でもほとんど分解を受けなかった。

3 章の参考文献

- 1) A. Ndabigengesere, K. S. Narasiah and B. G. Talbot (1995) Active agents and mechanism of coagulation of turbid water using *Moringa oleifera*, *Water Research*, **29**, p703-710
- 2) A. Ndabigengesere and K. S. Narasiah (1998) Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds, *Water Research*, **32**, p781-791
- 3) Ursula Gassenschmidt, Klaus D. Jany, Bernhard Tauscher, Heinz Niebergall (1995) Isolation and Characterization of a flocculating protein from *Moringa oleifera* Lam, *Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects*, **1243** (3), p477-481
- 4) U. Gassenschmidt, K. D. Jany and B. Tauscher (1991) Chemical properties of flocculant - active proteins from *Moringa oleifera* lam, *Biological Chemistry - Hoppe Seyler*, **372**, p659
- 5) Tetsuji Okuda, Aloysius U. Baes, Wataru Nishijima and Mitsumasa Okada (1999) Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seed , *Water Research*, **33** (15), p3373-3378
- 6) Minoru Takeda, Ryuichiro Kurane, Jun-ichi Koizumi and Isei Nakamura (1991) A Protein Bioflocculant Produced by *Rhodococcus erythropolis*, *Agricultural and Biological Chemistry*, **55** (10), p2663-2664
- 7) S. H. Lee, S. O. Lee, K. L. Jang and T. H. Lee (1995) Microbial flocculant from arcuadendron SP-49, *Biotechnology Letters*, **17** (1), p95-100
- 8) Ryuichiro Kurane, Toeda Kazuki, Kiyoshi Takeda and Tomoo Suzuki (1986) Culture Conditions for Production of Microbial Flocculant by *Rhodococcus erythropolis*, *Agricultural and Biological Chemistry*, **50** (9), p2309-2313
- 9) A. Ndabigengesere and K. S. Narasiah (1998) Use of *Moringa oleifera* Seeds as a Primary Coagulant in Wastewater Treatment, *Environmental Technology*, **19**, p789-800.
- 10) Clark Jr., J. M. and Switzer R. L. (1977) *Experimental Biochemistry*, 2nd ed. W. H. Freeman and Company, New York
- 11) A. White, P. Handler and E. L. Smith (1968) *Principles of Biochemistry*, 4th ed. McGraw-Hill, New York.
- 12) M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers and F. Smith (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Analytical Chemistry*, **28** (3), p350-356
- 13) 日本生化学会 (植木厚) 新生化学実験講座 1, タンパク質 I-分離・精製・性質- (1990) 東京化学同人
- 14) 日本生化学会 (植木厚) 生化学実験講座, 脂質の化学 I (1974) 東京化学同人
- 15) 日本生化学会 (植木厚) 生化学実験講座 1, タンパク質の化学 I-分離精製- (1976) 東京化学同人
- 16) ロバート K. スコープス; 塚田欣司訳 (1985) タンパク質精製法 -理論と実際, シュプリンガー・フェアラー東京, 東京

- 17) M. G. Sevag (1934) Eine neue physikalische Enteiweißungsmethode zur Darstellung biologisch wirksamer Substanzen, *Biochem. Z.*, (273), p419-429
- 18) 堀口博 (昭和 56 年) 赤外吸光図総覧、三共出版株式会社
- 19) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill / 荒木峻、益子洋一郎、山本修・訳 (1989) 有機化合物のスペクトルによる同定法、東京化学同人

第4章 MOC-SC-AC の凝集機構

4.1 4章の目的

前章で MOC-SC（塩抽出液）の凝集活性成分が、MOC-DW（水抽出液）の凝集活性成分とは異なる成分であることがわかり、その精製された液である MOC-SC-PC を用いた凝集では、これまで問題^{1) 2)}とされてきた処理後水の DOC の増加もないことを証明した。また、その凝集活性成分（MOC-SC-AC）の凝集特性は、凝集温度に凝集能力が影響されず、アルカリ性でのみ凝集能力を示すという特徴的なものであった。³⁾ さらに第3章ではこの新規でかつ特徴的な MOC-SC-AC について、それ自体の物性のいくつかを、MOC-SC-PC を用いて調べられた。

これらの結果より、MOC-SC-AC はその凝集機構に関しても MOC-DW のそれとは異なる可能性が高く、特異的である可能性が高い。よってそれらを調べることは興味深く、さらには MOC-SC-AC を実際に使用する場合において、凝集条件の適正な設定や凝集対象物質の選定などに役立つ重要な知見となる。よってこの章では MOC-SC-AC の濁質に対する凝集に関して、凝集機構を検討することを第一の目的とし、MOC-SC-AC を用いた凝集に必要な条件の検討を行うことを第2の目的とした。ここでは特にカオリンをモデル物質として選定した。

4.2 実験方法

4.2.1 凝集活性成分の抽出と精製

凝集活性成分の抽出は前章までの方法と同様であり、研磨した *M. oleifera* の種に 100 倍量の 1M 塩化ナトリウム水溶液を添加し、マグネティック・スターラーで攪拌しその濾液を MOC-SC とした。

また、凝集活性成分の精製は第3章と同様³⁾に行い、透析、脱脂、再溶解、陰イオン交換処理を行った精製液を MOC-SC-PC とした。

4.2.2 凝集実験

凝集能力はジャーテスター（SUGIYAMAGEN：NT-6）によって測定した。対象水の人工懸濁液としてはカオリン懸濁液を用いたが、これは水道水にカオリンを所定の濃度（50mg-Kaolin/L）になるように添加して作成した。凝集条件は 300ml のビーカーに 200ml の人工懸濁液を入れ、攪拌しながら凝集剤を添加、150rpm の急速攪拌を 2 分行い、30rpm の緩速攪拌を 30 分行った。凝

集 pH を調節する際は、急速攪拌時に HCl および NaOH によって調整したが、3 章で述べたように MOC-SC-PC の凝集 pH はアルカリ性である必要があるので、通常 pH 9 で凝集実験を行った。また、沈殿は 1 時間行い、水高の中間点より処理後の水質測定用のサンプルを採水した。濁質に対する凝集除去能力は以下の式より算出した。⁴⁾

$$\text{凝集活性 (Coagulation Activity)} = \frac{\text{ブランク実験での残留濁度} - \text{各凝集剤添加量での残留濁度}}{\text{ブランク実験での残留濁度}}$$

凝集への無機物質の影響を調べる際には、水道水の代わりに種々の塩を添加した蒸留水（水溶液）を用いて懸濁液等を作成した。実験に用いた塩は、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化マンガン、硫酸亜鉛、硝酸カルシウム、D(+)-パントテン酸カルシウム<それぞれ KCl, NaCl, NH₄Cl, MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂, MnCl₂, ZnSO₄, Ca(NO₃)₂, Ca(C₉H₁₆NO₃)₂>であり、後に説明するがこのうち塩化カルシウムに関しては濃度を変化させてその影響を調べる実験も行った。

4.2.3 分析方法

すべての分析方法は基本法⁵⁾を参考に、それぞれの測定機器や方法を用いて行った。

濁度は濁度計（ANA-148, Tokyo Photoelectric）を用いて測定した。

pH は pH 計（F-8, Horiba）を用いて測定した。

溶存有機物質（DOC）は全有機炭素計（TOC-500 and TOC-5000, Shimadzu）を用いて測定した。

ゼータ電位の測定にはゼータ電位計（mode1 Mark II, Rank Brothers）を用いた。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 不溶性物質の生成

凝集機構を考えるにあたって、まず第 2 章で述べたように凝集活性成分（MOC-SC-AC）の純水への溶解度は低く、MOC-SC-PC を添加した後、MOC-SC-AC は不溶化していることが考えられた。そのことを確認するため、MOC-SC の精製過程において脱脂処理後に生成する白色の固形物の、種々のイオン濃度の水溶液への溶解度を調べた。その結果が Fig. 4-1 であるが、溶解度は、種々の塩化ナトリウム濃度の水溶液によく研磨した白色固体を添加し、

マグネティック・スターラーで約 10 時間攪拌後、遠心分離によって不溶性物質を除去、上澄みの DOC および凝集活性より判断した。

蒸留水に対して再溶解を行ったものは、凝集活性、DOC とともにほとんどゼロであり、塩化ナトリウムの濃度が約 0.15M 付近で DOC、凝集活性ともに大きく増加していた。この結果は、第 2 章で述べた MOC-SC の凝集活性成分が塩化ナトリウムなどの塩が存在しない条件では溶解しないことを裏付ける。MOC-SC-PC 添加後の塩濃度は、最適添加量において 0.6mM 塩化ナトリウムおよび 0.2mM アンモニア緩衝液であり、先ほど示した 0.15M の 20 倍以下であり、この凝集活性成分は凝集沈殿を起こす際には不溶化していると推察された。

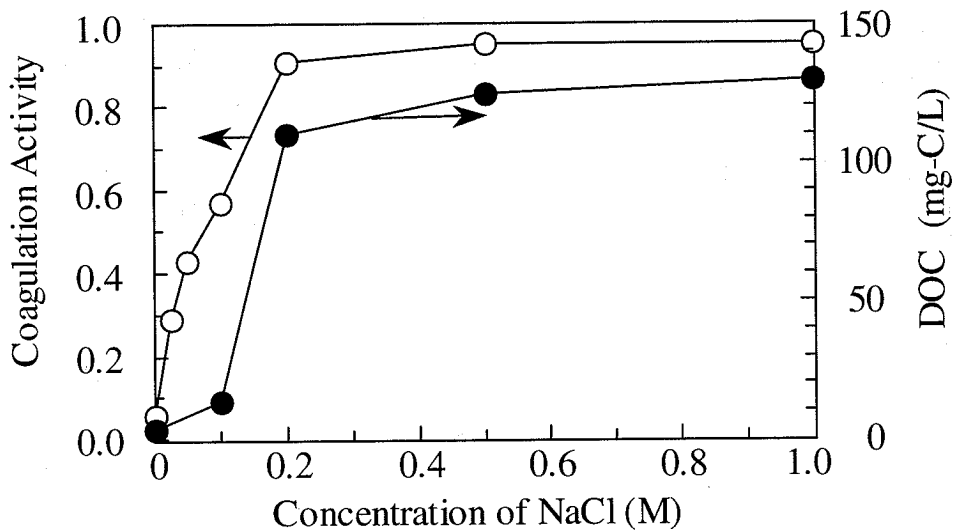


Fig. 4-1 Relationship between concentration of NaCl and solubility (DOC) and coagulation activity of white precipitates after dialysis of MOC-SC.

そこで、その不溶化がどのような形態で起こるのかが問題となるが、実際、MOC-SC-PC を水道水に添加すると目視可能な固形物が浮遊することを確認している。MOC-SC-PC には凝集活性成分 (MOC-SC-AC) 以外の有機物質は含まれていないことと、また先ほど述べたように MOC-SC-AC は低濃度の塩水溶液には不溶であることから、その浮遊物は不溶化した MOC-SC-AC であると考えられる。

Fig. 4-2 には、カオリンなどを含まない濁度 0 の水道水へ MOC-SC-PC を添加した際の、添加量に伴う上記の不溶性物質の生成と、その添加量でのカオリン懸濁液 (50mg-Kaolin/L) に対する MOC-SC-PC の凝集活性を示した。添加量は MOC-SC-AC の炭素量で示し、不溶性物質の量は、生成した不溶性物質に起因する濁度で表した。この不溶性物質の生成量は、ジャーテストにおける通常条件の 1 時間の静置を行わずに測定した。

不溶性物質の生成量は MOC-SC-PC の添加量の増加とともに増加し、不溶性物質が約 0.2mg-Kaolin/L を超えたあたりで、凝集活性も 0.9 (90%) を超えていた。

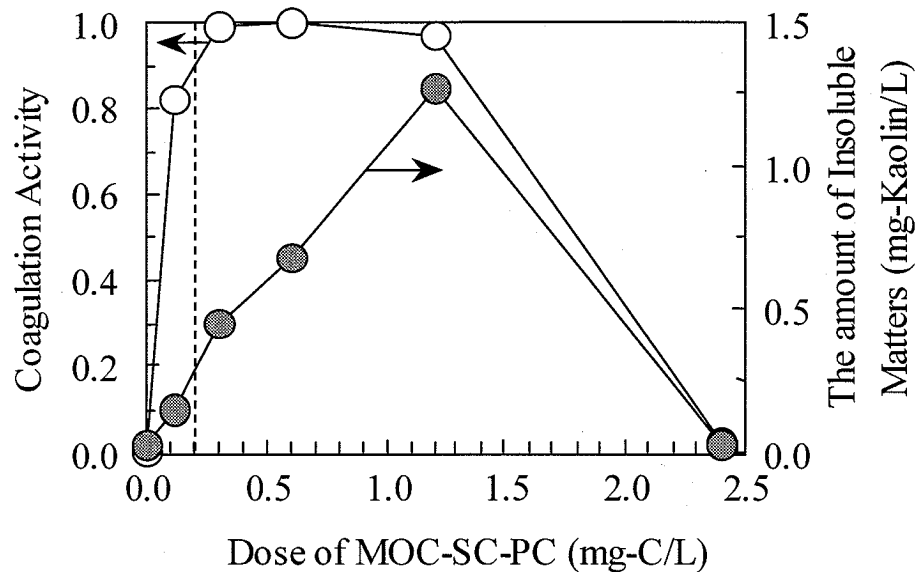


Fig. 4-2 Formation of insoluble matter in tap water and coagulation activity as a function of MOC-SC-PC dose.

ここで不溶性物質と凝集活性の変化を、凝集 pH に対して調べた結果を Fig. 4-3 に示す。MOC-SC-PC の添加量は、先ほどの凝集 pH9 において凝集活性が 0.9 を超えた 0.2mg-C/L で実験を行った。

凝集 pH に対する不溶性物質の生成は、凝集 pH に伴う凝集活性と同様の傾向 (曲線) を示しており、pH8 以上で不溶性物質が生成、凝集活性もそれに伴って増加しており、相関があるようであった。

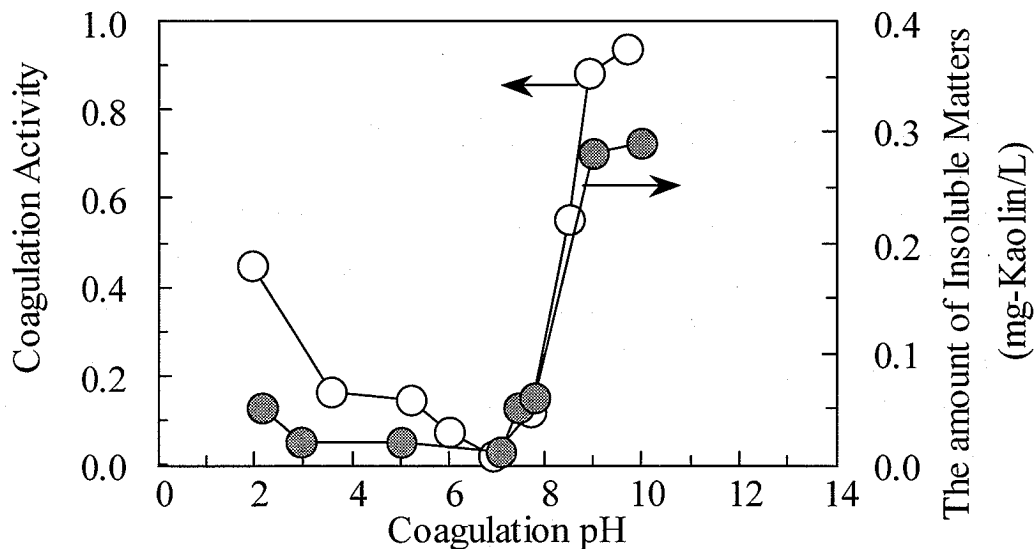


Fig. 4-3 Formation of insoluble matter and coagulation activity of MOC-SC-PC as a function of pH. (Dose of MOC-SC-PC = 0.2 mg-C/L)

これららの凝集活性と不溶性物質の生成量の関係をまとめたものが、Fig. 4-4 である。横軸に不溶性物質の生成量を取り、縦軸に凝集活性を取っている。結果、両者の間には指数関数的な相関が得られた。よって、この不溶性物質の生成が MOC-SC-AC の凝集に関与しているといえるとともに、その関係は指数的で、初期における少量の不溶性物質の増加によって、凝集能力は大きく上昇するが、不溶性物質が一定量存在しフロックに取り込まれていない濁質の量が少ない条件では、衝突確立の減少等に起因して凝集効率が減少し、同量の凝集活性成分の更なる生成が起こっても、少しの濁質しか処理できなくなることがわかる。

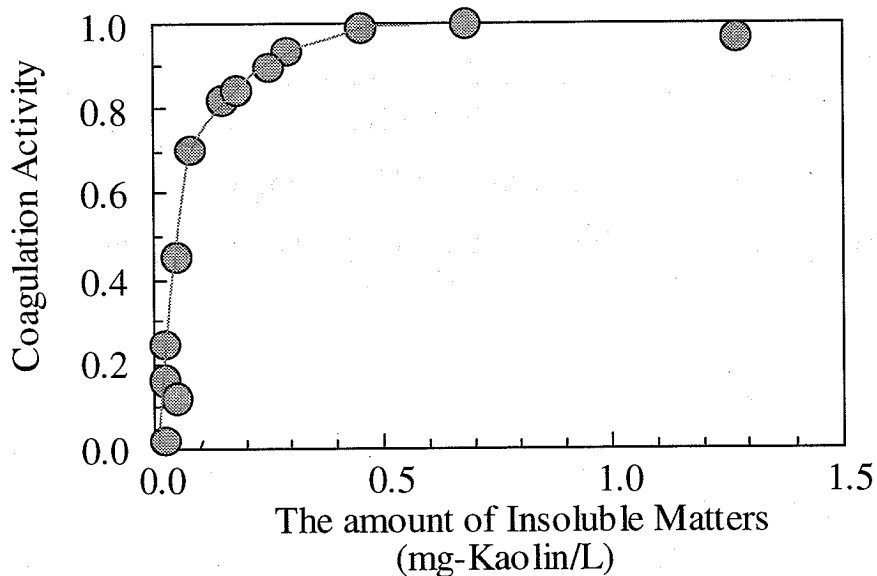


Fig. 4-4 Correlation between coagulation activity and the formation of insoluble matters.

4.3.2 共存塩が不溶性物質の生成に及ぼす影響

前項で MOC-SC-AC を水道水に添加した場合、凝集にかかわっている不溶性物質が生成することが確認されたが、同様の実験を水道水ではなく、蒸留水に対して行った場合、不溶性物質は生成せず、水道水ではなく蒸留水を用いて懸濁液を作成した場合、その懸濁液に対する凝集能力もない。よって、この不溶性物質の生成は水道水中に含まれる何らかのイオンと MOC-SC-AC の結合によるものではないかと考えた。Fig. 4-5 には MOC-SC-PC 添加による人工懸濁水に対する凝集活性に及ぼす種々の塩化物の影響を示すが（陰イオンの影響を統一）、塩化物の影響は、それぞれの塩化物を蒸留水に溶解させた液を用いてカオリン懸濁液を作成した場合の凝集活性によって比較した。

MOC-SC-AC の添加量は 0.3mg-C/L で行い、塩化物は 0.4mM を蒸留水に溶解させた条件で、実験を行った。

MOC-SC-PC の凝集活性は、塩化マンガン ($MgCl_2$)、塩化カルシウム ($CaCl_2$) および塩化バリウム ($BaCl_2$) などの 2 価の陽イオンを含む塩化物が共存する場合にのみ、高い活性を示し、塩化カリウム (KCl)、塩化ナトリウム ($NaCl$)、塩化アンモニウム (NH_4Cl) といった 1 価の陽イオンを含む塩化物の共存下では、凝集活性はほとんど 0 であった。

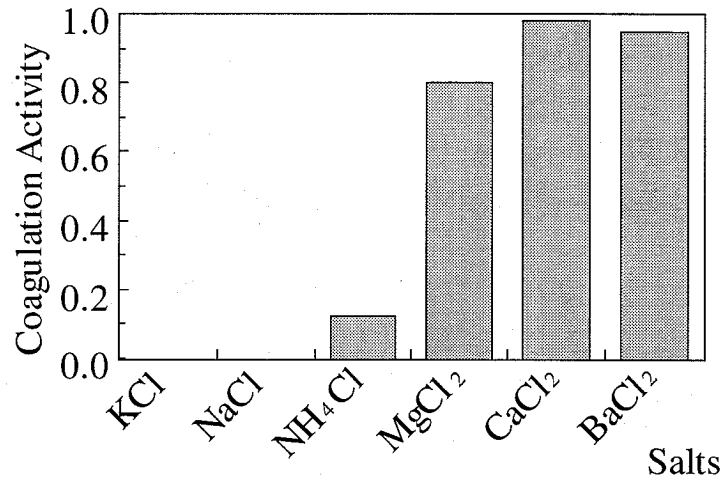


Fig. 4-5 Coagulation activity of MOC-SC-PC with various salts.
(Dose of MOC-SC-PC = 0.3 mg-C/L, salt concentration = 0.4 mM)

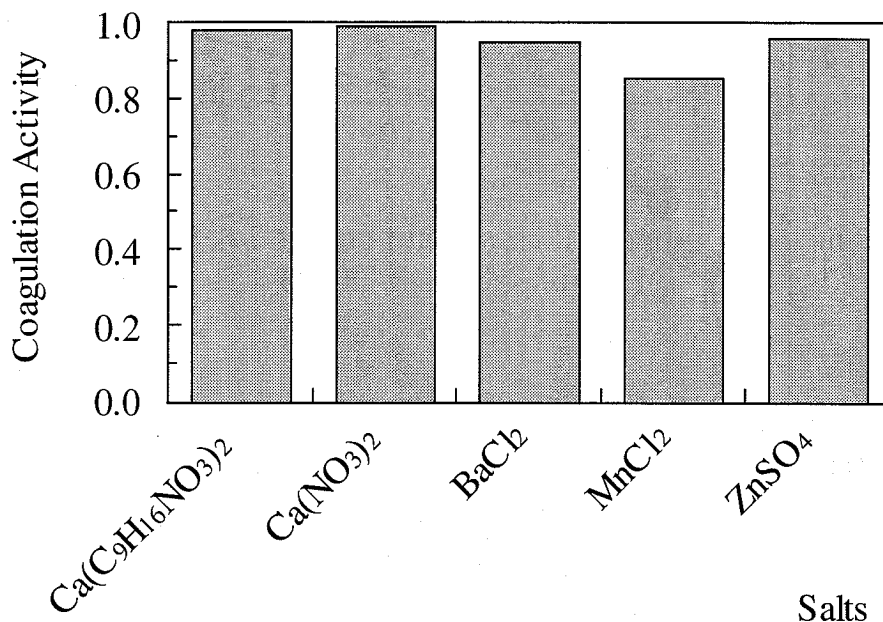


Fig. 4-6 The effects of several divalent cations (II) on the coagulation activity.
(Dose of MOC-SC-PC = 0.3 mg-C/L, salt concentration = 0.4 mM)

さらに各塩水の濃度を変化させた実験や陽イオン種を固定して塩素以外の陰イオン種を対イオンに持つ塩を用いる実験も行った結果、MOC-SC-PCによる濁質の凝集はやはり、 Mg^{2+} や Ca^{2+} 、 Ba^{2+} といった2価の陽イオンの存在によって起こるものであり、 Cl^- などの1価の陰イオンは影響していないことが確認できた。このうち、塩化マンガン、硫酸亜鉛、硝酸カルシウム、パントテン酸カルシウム<それぞれ $MnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Ca(C_9H_{10}NO_3)_2$ >といった種々の陰イオンと2価の陽イオンを含む塩を用いて行った同様の実験結果をFig. 4-6に示すが、どの塩水溶液の実験でも凝集活性は高く、MOC-SC-ACの凝集には陰イオンではなく陽イオンが必要であることが確認できた。

Fig. 4-7には、塩化カルシウム ($CaCl_2$) 濃度の凝集活性および不溶性物質生成量に及ぼす影響を示す。凝集条件は0.3mg-C/LのMOC-SC-AC添加量、凝集pH9である。

不溶性物質の生成は塩化カルシウムの濃度の増加に伴って増加し、凝集活性も同様に増加した。このことは Ca^{2+} (2価の陽イオン) の濃度が、不溶性物質の生成量およびそれに付随する凝集活性の増加に大きく影響していることを示す。また、この結果より、0.3mg-C/LのMOC-SC-AC添加においては、最低でも0.2mM程度の2価の陽イオン (Ca^{2+}) の存在が凝集に必要なことがわかった。この値は通常自然水に十分含まれている量であり、自然水を対象として凝集する場合、特に不足することはないと考えられる。

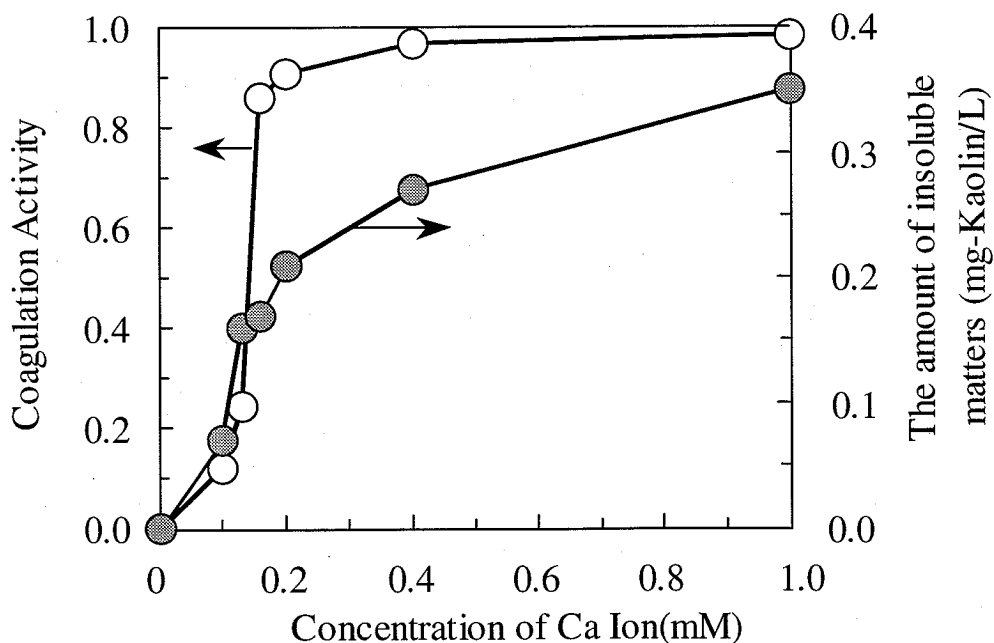


Figure 4-7 The formation of insoluble matter and coagulation activity of MOC-SC-PC as a function of Ca^{2+} concentration.
(Dose of MOC-SC-PC: 0.3 mg-C/L)

Fig. 4-8 には、不溶性物質生成量に及ぼす攪拌時間の影響を示す。MOC-SC-PC を添加した系を「PC/」と表しているが、塩化カルシウムを 1mM 添加している条件における不溶性物質の生成量を、Fig. 4-2 で求めたのと同じ方法で調べた。凝集条件は 1.5mg-C/L の MOC-SC-AC 添加量で、凝集 pH9 であり、攪拌条件は凝集試験と同様、2 分の 150rpm での攪拌と、30 分の 30rpm での攪拌であるが、30rpm の緩速攪拌は長時間の影響を調べるため今回は 1 時間まで行い、不溶性物質の生成量を比較した。

結果、MOC-SC-PC 添加直後（急速攪拌の段階）に不溶性物質の急激な増加が見られ、その後は不溶性物質の量の増加はほとんど見られなかった。しかしながら目視におけるフロックの形成は 10 分を過ぎてからであったので、この生成した不溶性物質は、不溶性物質形成時に濁質を取り込むのではなく、緩速攪拌の段階で網が粒子を掬い取るように濁質を捕集するという凝集機構が考えられる。

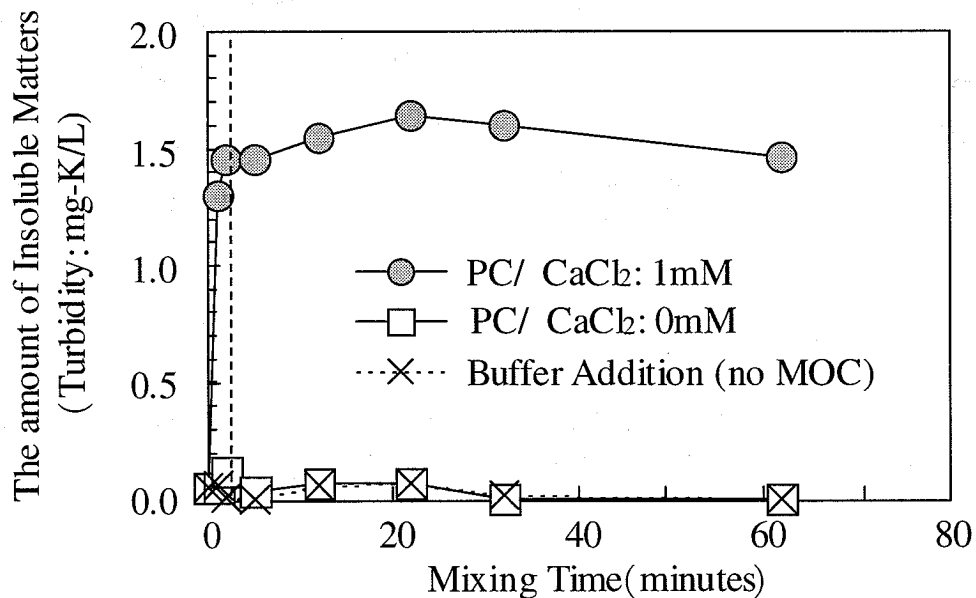


Fig. 4-8 The effects of mixing time on the formation of insoluble matters. (MOC-SC-PC:1.5mg/L)

4.3.3 MOC-SC-AC の凝集機構

以上の結果を総合すると、MOC-SC-AC の凝集は、Fig. 4-9 の b に示すような、生成した網目状の不溶性物質の懸濁物質が示す、捕集作用によるものだと考えられる。つまり、網目状の物質が水中の濁質を網で掬うように集めるという形である。^{6) 7)}

凝集機構としては、先に示した凝集に関与している 2 価の陽イオンが、ア

ルカリ領域で陰性であるため、MOC-SC-AC に電氣的に吸着し、MOC-SC-AC を他の MOC-SC-AC と結合、(Fig. 4-9 の a) これが繰り返して起こり網目構造の不溶性物質が形成され、(Fig. 4-9 の b) その不溶性物質が捕集作用によって凝集を引き起こすというものだと考える。実際、4.3.2 項で生成した不溶性物質のみを構造を壊さないように沈殿後採取し、それをカオリン懸濁液に添加した実験を行ったところ、凝集活性を示した。(データ示さず) また、不溶性物質を生成後、カオリンを添加するといった実験でも凝集活性が確認できた事は、先の仮定を裏付ける。

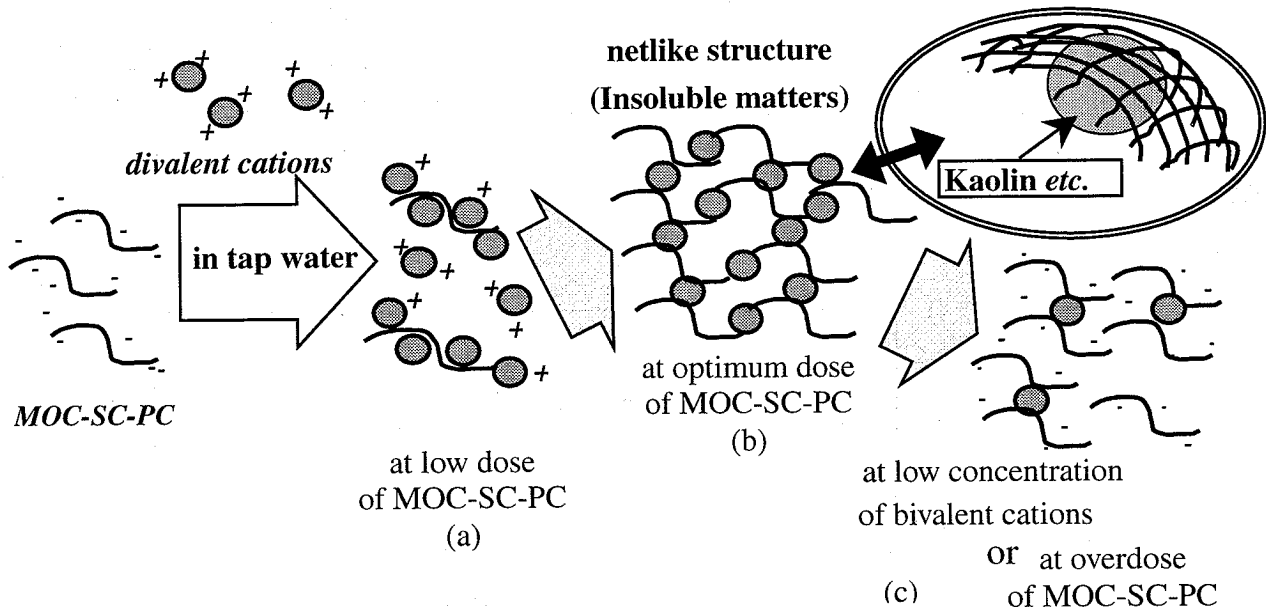


Fig. 4-9 The model for the formation of insoluble matter from coagulation active component (MOC-SC-AC) in MOC-SC-PC.

一方、1価の陽イオンはMOC-SC-AC同士を結合させることができないので、1価の陽イオンしか含まない懸濁液やイオンを含まない懸濁液の凝集は不可能である。また2価のイオンであっても低濃度であったり、Fig. 2の2.4mg-C/LのようにMOC-SC-ACが過剰量存在する場合は、Fig. 4-9のcのように、MOC-SC-AC同士を結合させる事はできず、結果として凝集が起こらなくなる。実際、凝集が起こらなかつたMOC-SC-ACの過剰添加量の点(Fig. 4-2)でも、塩化カルシウムをさらに追加して添加すると凝集を示すようになった。

Fig. 4-10には各MOC-SC-ACの添加量における人工懸濁液(カオリン)に対する凝集活性、および、その添加量でのカオリン粒子のゼータ電位の変化を示す。ゼータ電位は粒子の表面電価を示しており、無機凝集剤などの粒子の電化中和によって粒子を不安定化させ凝集を引き起こす場合は、通常マイ

ナスの値であるカオリンのゼータ電位を 0 またはプラスに変化させる。

MOC-SC-PC を用いた凝集の場合、図に示すように凝集剤の添加に伴って若干のゼータ電位の増加が見られたものの、最高でも -25mV であり、この値は電化中和による凝集が起こるには低すぎる。^{6) 8)} よってこの MOC-SC-AC による凝集は、電化中和作用によるものではないことが確認できた。

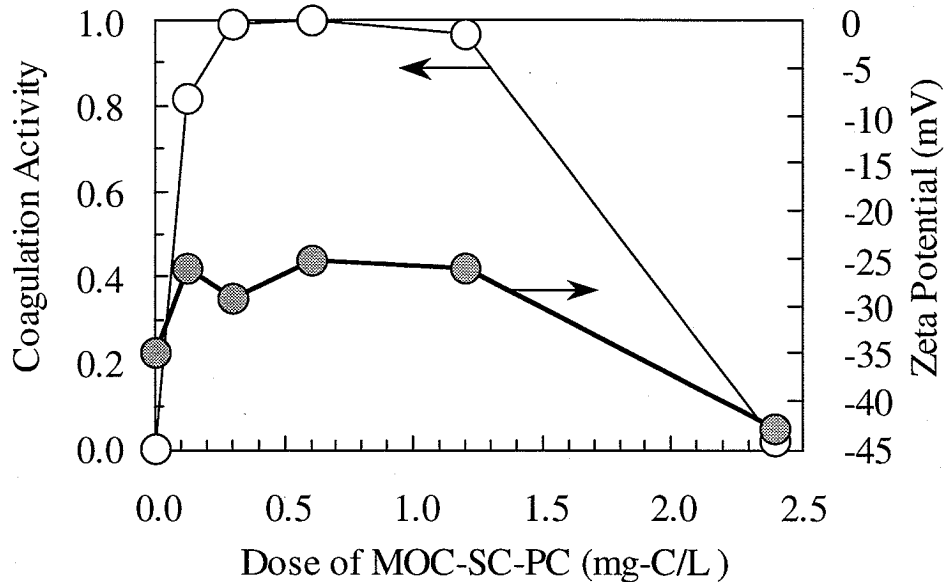


Fig. 4-10 Zeta potential of kaolin particle and coagulation activity as a function of MOC-SC-PC dose.

その他の凝集機構としては、凝集活性成分の濁質（カオリン）への吸着と架橋作用による凝集機構が考えられる。⁹⁾ しかしながら MOC-SC-PC の凝集活性成分である MOC-SC-AC は、凝集可能な pH においてマイナス電荷をもっている（参考：3 章）³⁾ ことから、同様にマイナス電荷を持つカオリンとは電気的には吸着されない。また、物理吸着が起こると考えられる有機物質の分子量は通常 1000kDa 以上と非常に大きいのに対して、GPC より測定された MOC-SC-AC の分子量は約 3kDa と 300 倍以上の差があることから物理的に吸着するという可能性も低い。^{6) 9)} よってこの MOC-SC-AC による凝集は、架橋作用によるものではない。

また、50mg-K/L の初期濁度のカオリン懸濁液において凝集活性が 0.95 を超える添加量は 0.24mg-C/L であるが、これと凝集活性成分の分子量（3000）やおおよその長さ（1nm）、カオリンの密度（2.5）などの条件と、凝集活性成分の分子の 70% が炭素などの仮定条件から、カオリン粒子とネット構造を持つ MOC-SC-AC の物質収支を計算した結果、0.24mg-C/L でもカオリン粒子をすべて捕集するのに十分な量が存在することが確認できた。

これらの考察は、MOC-SC-AC の凝集機構が捕集作用によるものであることを裏付ける。

4.4 結論

MOC-SC の凝集活性成分;MOC-SC-AC の凝集機構は MOC-SC-AC と水中の 2 価 (もしくはそれ以上) の陽イオンとの結合によって生成する不溶性の網目構造をもった物質による、捕集作用によるものであると考えられた。

この不溶性物質の生成には MOC-SC-AC の添加量以外に、MOC-SC-AC の量に合った 2 価の陽イオン量が重要である事がわかり、凝集活性が 0.95 を超える最低の MOC-SC-AC の添加量では、 Ca^{2+} の場合 0.2mM 程度は最低限必要であることが分かった。

4 章の参考文献

- 1) A. Ndabigengesere and K. S. Narasiah (1998) Quality of Water Treated by Coagulation using *Moringa oleifera* Seeds, *Water Research*, **32**, p781-791.
- 2) A. Ndabigengesere and K. S. Narasiah (1998) Use of *Moringa oleifera* Seeds as a Primary Coagulant in Wastewater Treatment, *Environmental Technology*, **19**, p789-800.
- 3) Tetsuji Okuda, Aloysius U. Baes, Wataru Nishijima and Mitsumasa Okada (accepted) Isolation and Characterization of Coagulant Extracted from *Moringa oleifera* Seed by Salt Solution, *Water Research* <scheduled publication: Jan-2001 **35** (2) p405-410>
- 4) Tetsuji Okuda, Aloysius U. Baes, Wataru Nishijima and Mitsumasa Okada (1999) Improvement of Extraction Method of Coagulation Active Components from *Moringa oleifera* Seed , *Water Research*, **33**, p3373-3378.
- 5) American Public Health Association/American Water Works Association / Water Environment Federation (1989) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th edn, Washington DC, USA.
- 6) American Water Works Association (1990) *Water Quality and Treatment : a handbook of community water supplies*, 4th ed. McGraw-Hill Inc. , USA.
- 7) R. F. Packham (1965) Some Studies of the Coagulation of Dispersed Clays with Hydrolyzing Salts, *Journal Colloid Interface Science*, **20**, p81.
- 8) A. Ndabigengesere, K. S. Narasiah and B. G. Talbot (1995) Active Agents and Mechanism of Coagulation of Turbid Water using *Moringa oleifera*, *Water Research*, **29**, p703-710.
- 9) J. Gregory (1978) Effects of Polymers on Colloid Stability, *The Scientific Basis of Flocculation*, Sijthoff, The Netherlands

第5章 MOC-SC-PC による溶存有機物質の凝集処理

5.1 5章の目的

これまでの章では、MOC-SC の凝集活性成分 MOC-SC-AC の凝集能力や凝集特性、凝集機構を調査した。^{1) 2)} その中で MOC-SC-AC の凝集能力は高く、処理後の DOM (溶存有機物質) の濃度も増加させなかったが、アルカリ性のみでしか凝集活性を示さないなどの特長的な性質があることがわかった。しかしながら実際の使用に際しては、アルカリ性のみでしか凝集能力を示さないことは、pH 調整に使用する手間や試薬のコストを考えると好ましくない性質である。さらに完全精製を行うことは精製にかかる費用が増加し、凝集剤自体のコストを上昇させるといった短所を持つ。

一方で MOC-SC を用いた場合、第3章で示したように処理水中の DOC (溶存有機炭素) 濃度を増加させるという問題点もあるが、2章で示したように中性でも凝集能力を持つという長所もある。そこで、MOC-SC を実際に使用する場合、凝集が pH 中性でも起こり、かつ処理水中に DOM が残留しない程度に精製を行う、つまり適正で実用的な精製段階を見極める必要があると考える。

よって、この章では MOC-SC の実際の使用に際して、精製などの処理をどの程度行う必要があるのかといった評価を行うことを第一の目的とした。それにはまず、3章で確立した凝集活性成分の精製方法を元に、人工懸濁液に対する処理について、精製の各段階における凝集 pH の影響と処理後の DOM の増加を検討し、総合的な考察から実際に使用するのに適した MOC-SC の精製段階を検討することとした。その際には DOM を凝集によって除去するという Enhanced Coagulation (アメリカ水道協会 (AWWA) を中心に広がっている新しい観念) という指標も取り入れ、各精製段階での再溶解液の DOM に対する凝集処理能力も指標のひとつとした。

さらにここではその実用に適した精製を行った液を MOC-SC-Refined Coagulant の頭文字をとって MOC-SC-RC と呼ぶが、その MOC-SC-RC の実用性を評価することを第2の目的とした。ここでは自然水に対する処理能力を評価基準の中心としたが、特に DOM に関しても凝集沈澱とそれに続くろ過処理によって除去する先ほど説明した Enhanced Coagulation という指標を用いて評価した。それは、DOM の一部が処理水の色や異臭、味の原因となるばかりでなく、凝集沈殿後の塩素消毒の段階で、一部の DOM と塩素が結合することによってトリハロメタンといった人体に有害な消毒副生成物ができるためである。この章では DOM の中でも、浄水処理においてトリハロメタンの前駆物質として問題とされているフミン質^{3) 4)} を対象として選んだ。

5.2 実験方法

5.2.1 凝集活性成分の抽出と精製

凝集活性成分の抽出は前章までの方法と同様であり、研磨した *M. oleifera* の種に 100 倍量の 1M の塩化ナトリウム水溶液を添加、攪拌した後の濾液を MOC-SC とした。

また、凝集活性成分の精製を行う際には第 3 章と同様²⁾に行い、透析、脱脂、再溶解、陰イオン交換処理を行った精製液を MOC-SC-PC とした。後に説明するが、特に、透析、脱脂を行った後に 0.3M の NaCl で再溶解を行った液を (MOC-SC-refined coagulant) MOC-SC-RC とした。

5.2.2 凝集実験

凝集能力はジャーテスター (SUGIYAMAGEN : NT-6) によって測定した。対象水の人工懸濁液としてはカオリン懸濁液あるいは種々のフミン質水溶液を用いたが、これは水道水に所定の濃度になるようにカオリンまたはフミン質水溶液を添加して作成した。

凝集条件は 300ml のビーカーに 200ml の人工懸濁液 (50 mg-Kaolin/L) を入れ、攪拌しながら凝集剤を添加、150rpm の急速攪拌を 2 分行き、30rpm の緩速攪拌を 30 分行った。凝集 pH を調節する際は、急速攪拌時に HCl および NaOH によって調整した。ここで濁質 (カオリン) の凝集沈殿処理による処理能力の調査は、沈殿を 1 時間おこなった後の、水高の中間点より採水した試料の濁度を元に検討したが、フミン質の処理は実際の砂ろ過工程までに除去されれば良いということ considering、凝集後沈殿を行わず 1 μ m の孔径をもつガラス繊維ろ紙 (watman, GF/B) でろ過し、254nm での吸光度 E254 でフミン質を検出、処理能力を検討した。濁質およびフミン質に対する凝集除去能力のうち凝集活性はこれまで同様、以下の式より算出した。²⁾

$$\text{凝集活性 (Coagulation Activity)} = \frac{\text{ブランク実験での残留濁度} - \text{各凝集剤添加量での残留濁度}}{\text{ブランク実験での残留濁度}}$$

5.2.3 強化凝集 : DOM の処理 (Enhanced Coagulation)

適切な精製を施した MOC-SC を用いた場合の強化凝集としては、その能力を 3 種類のフミン質 (アルドリッチ社製合成フミン酸、IHSS 社製スワニー川土壌フミン酸、IHSS 社製スワニー川土壌フルボ酸) を用いて評価した。一般にフミン酸とフルボ酸は pH1 で沈殿するか、しないかで分けられ、沈殿するものをフミン酸、しないものフルボ酸としている。これらを比較した場合、

フルボ酸は分子量がフミン酸の 1000-10000 に比べて 500-2000 程度と低いものが多く^{15) 16)}、水に対しての溶解度が高いという特徴をもつ。^{3) 4)}

強化凝集の研究では、最適な凝集剤添加量や、凝集 pH を探すといった研究^{5) 6) 7) 8) 9) 10)}もあるが、ここでは MOC-SC の付加能力という観点で調べることとし、pH を調整せずに、最適添加量での処理能力を調べ、PAC と比較した。

5.2.4 分析方法

すべての分析方法は基本法^{11) 12)}を参考に、それぞれの測定機器や方法を用いて行った。

濁度は濁度計 (ANA-148, Tokyo Photoelectric) を用いて測定した。

pH は pH 計 (F-8, Horiba) を用いて測定した。

吸光度は吸光光度計 (島津、UV-1200) を用いて測定した。特にフミン質の測定は 254nm の波長における吸光度で濃度を判断した。

DOC は全有機炭素計 (TOC-500 and TOC-5000, Shimadzu) を用いて測定した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 各精製段階での処理後 DOC

MOC-SC の実用性を検討する際に、まず考えなければならないのは濁質に対する凝集能力であるが、これは第 2 章と第 3 章で示したように、各精製段階で確認している。そこで次に、MOC-DW を用いた凝集において最も問題視されていた処理水中の DOC (DOM) の増加^{13) 14)}について検討する事にした。MOC-SC は 3 章でも述べたとおり、処理後の DOC を増加させていた。Fig. 5-1 にはカオリン懸濁液の凝集処理時における、処理水中の DOC の増加を示したが、MOC-SC は MOC-DW と同様に DOC を増加させていた。(第 2 章の MOC-SC と MOC-DW の比較も参照) そこで、物性測定のために第 3 章で確立した凝集活性成分の精製方法を元に、各精製段階における精製液を用いた場合の、処理水中の DOC の増加を調べた。

その結果も同じく Fig. 5-1 に示すが、透析処理後と脱脂後のものは成分が固体であるため、1M の塩化ナトリウム水溶液に再溶解させ、その水溶液の凝集特性を評価した。結果、横軸に示す添加量の増加に対して、脱脂後および完全精製した MOC-SC-PC は DOC の増加が見られなかった。(再溶解後と MOC-SC-PC の二つの凝集 pH のみが 9 付近である。また別に行った実験より得られた濁質に対する凝集のそれぞれの最適添加量は MOC-SC、透析後、脱脂後、MOC-SC-PC の精製液に関しては 2.5ml/L 付近であり、再溶解後に関しては 50ml/L 付近であった。) この結果より処理水の DOC (DOM) 増加という点から評価した場合、MOC-SC の実際の使用に際してはある程度の精製を行

う必要があることが分かったが、透析のみを行った場合でも若干の DOC の増加しか見られなかった。精製の手間を考えると透析処理のみでも良いかもしれないが、透析のみの処理だと処理後 DOC の増加が若干の見られたので、ここでは脱脂以上の精製が必要と判断した。

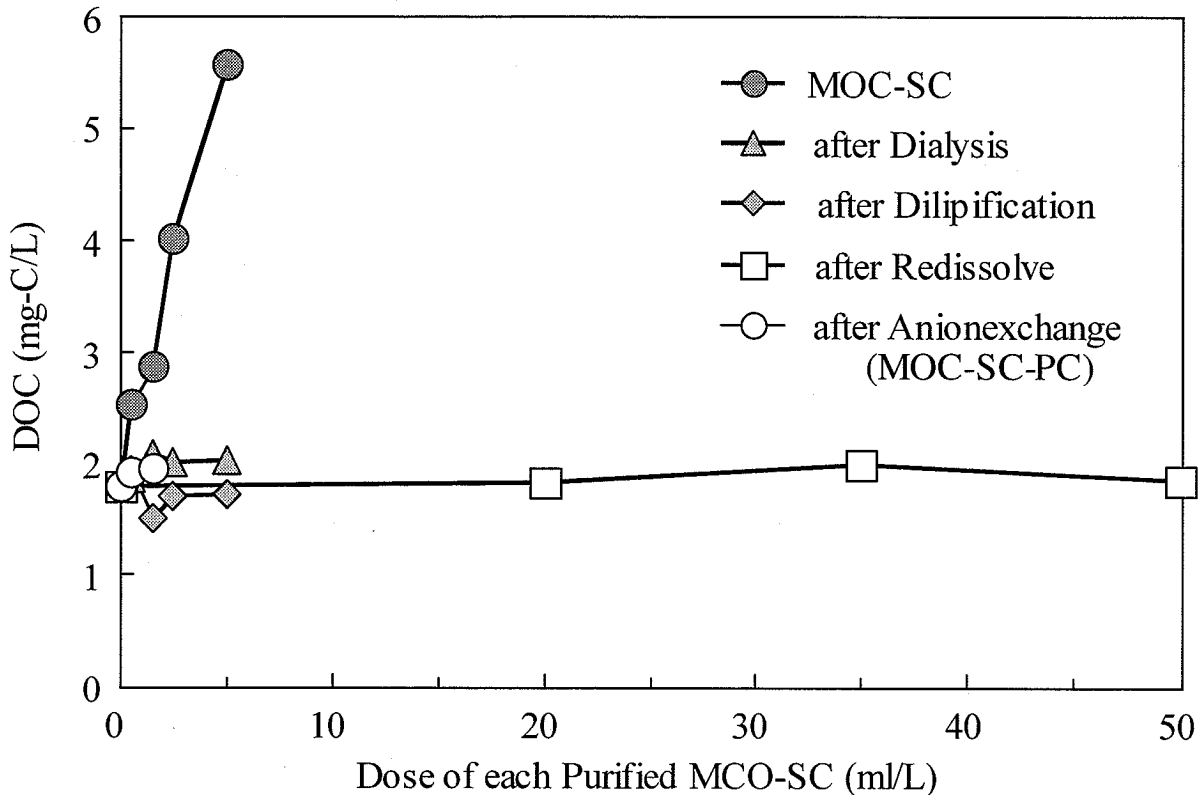


Fig. 5-1 DOC increasing after coagulation treatment of article turbid water (Kaolin) with several MOC-SC at different purification stages, and PAC and MOC-DW. (Coagulation pH : after Redissolve and MOC-SC-PC=9.0, others=around 7-no adjustment-)

5.3.2 各精製段階における凝集 pH の凝集能力への影響

第3章および第4章で示したとおり、完全精製を行った MOC-SC-PC は、アルカリ領域でしか凝集を示さないという特徴を持っている。MOC-SC は中性でも凝集能力を示すため、この凝集 pH が変化する原因は、凝集補助成分や別の凝集活性成分が精製途中で欠落するためだと考える。この性質はこの章の目的の項で述べたように、実際の使用に際しては pH 調整のための装置や試薬、労力などの点で不利益である。

そこで、その各段階での同様の凝集 pH の影響に関する検討を行い、どの段階でこの性質が現れるのかを調べた。その結果を Fig. 5-2 に示す。対象水としてはカオリン懸濁液を用いた。添加量は最適化していないため、各凝集剤間

の比較はできないが、凝集 pH の影響は把握できる。(添加量はすべての精製液に関して 20ml/L で行った。)

この図は横軸に凝集 pH、縦軸に凝集活性をとっているが、やはり MOC-SC-PC は中性から酸性で凝集活性が低く、中性では凝集能力を持たないことが分かる。(四角形の影内に点が存在) また再溶解後のものも中性領域で凝集能力が低かった。その他としては MOC-SC は酸性領域で処理が悪く、MOC-SC および透析処理後のものはアルカリ性領域で処理が若干悪いようであった。

そこで実際の使用には、凝集 pH の影響が少ない、透析、脱脂後のものが良いと考え、この結果と先ほど示した DOC の増加の結果を合わせて評価した結果、透析および脱脂後に塩化ナトリウム水溶液に再溶解させた液が実用性に適していると判断した。また、この実験結果より陰イオン交換処理のための再溶解の段階で、凝集 pH の影響についての変化が起こっていることが示唆された。

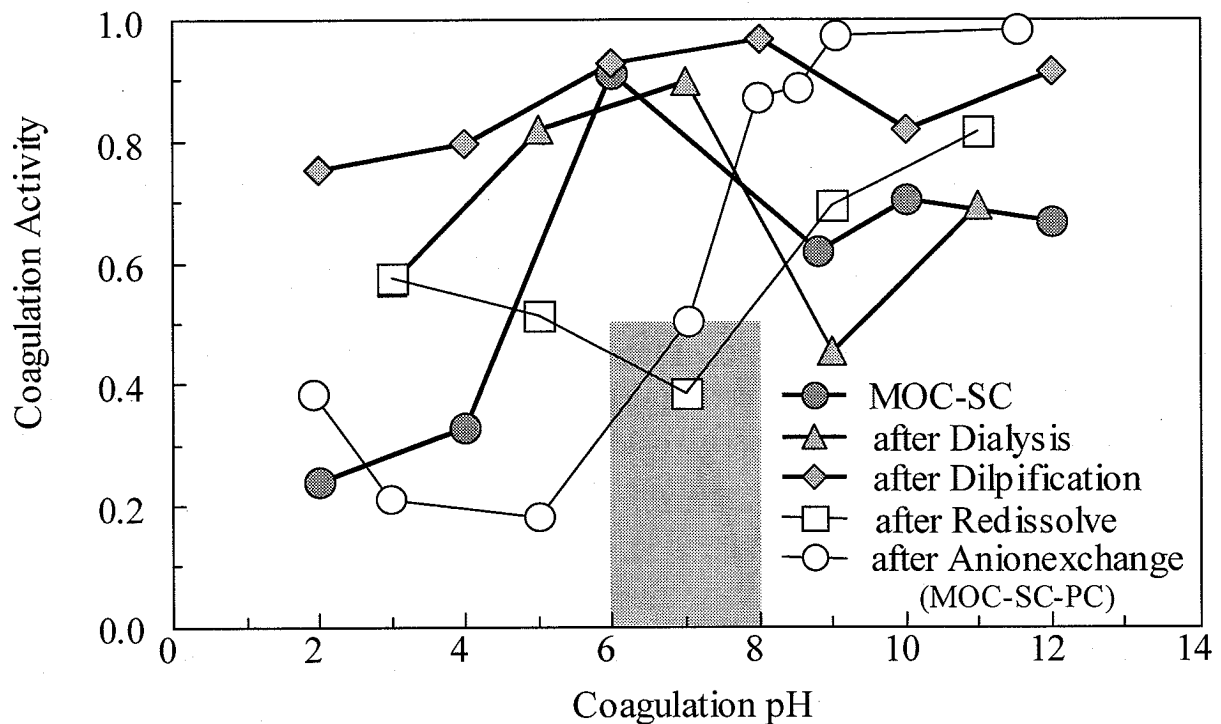


Fig. 5-2 Effects of coagulation pH on the coagulation ability for article turbid water. (Kaolin suspension : Dose 20ml/L) (first three MOC-SC are dissolved into 1M NaCl solution and last two samples are dissolved into 0.1M ammonium buffer)

5.3.3 各精製段階における強化凝集の能力

ここで DOM (溶存有機物質) を凝集沈殿処理によって除去するという強化凝集の観念を、実用性の評価に取り入れることとした。DOM としてはアルドリッチフミン質 (5mg/L) を選び、その水溶液に対する各精製段階の凝集能力を Fig. 5-3 に示した。フミン質の濃度は E254 で測定しており、実験方法の項で述べたように、凝集沈殿での評価ではなく、凝集ろ過処理での評価とした。

MOC-SC は若干凝集能力を示していたが、不純物の影響でその後 E254 をかえって増加させていた。また完全精製した MOC-SC-PC は凝集 pH9 では全く凝集能力を示さなかった。参考までに pH7 で行った実験も行ったが、やはり凝集能力は認められなかった。(データ示さず)

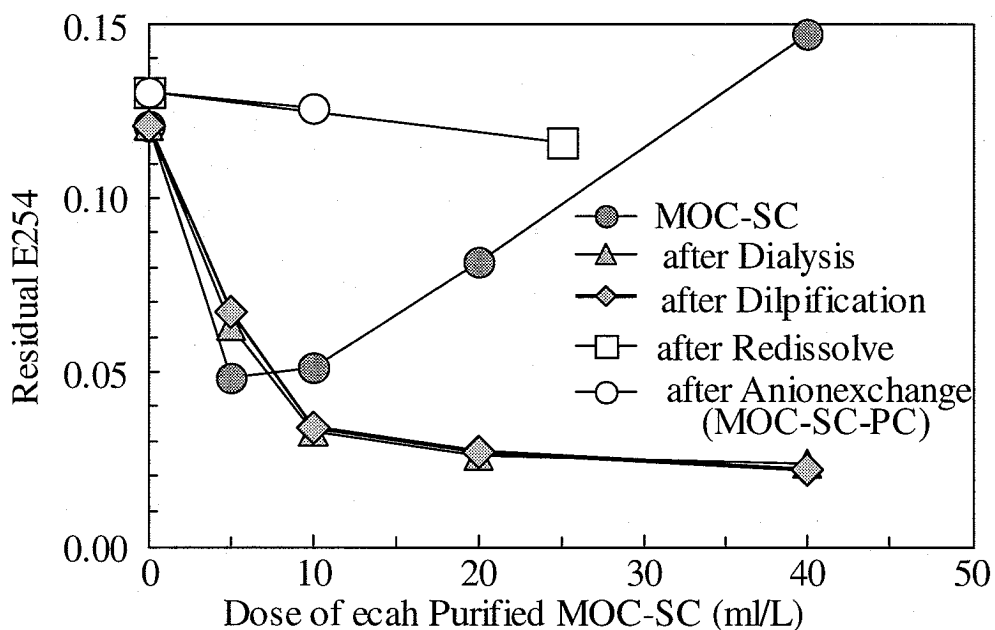


Fig. 5-3 E254 during coagulation experiment with several MOC-SC for Aldrich humic acid. (Coagulation pH for last two coagulants was around 9, others were 7.)

この変化は再溶解を境に起こっているようであり、脱脂後 (after Dilpification) と再溶解 (after Redissolve) の大きな違いは、再溶解の塩濃度の違い (前者は 1M の NaCl、後者は 0.1N のアンモニア緩衝液) であるので、塩濃度が凝集 pH およびフミン酸の凝集に関係する成分の溶解に影響を及ぼしていることが考えられた。

実際、精製の各段階での総基本活性の変化を調べた結果を図 5-4 に示すが、やはり再溶解時に総基本活性は激減しており、抽出液中の DOC 濃度も 100mg-C/L 以上減少していた。この総基本活性は、第 3 章 (3.3.3) において比活性を測定した際の基本活性 (Unit Activity) の 1L 中の総量である。この傾向は、凝集 pH7 と 9 で同様であった。よって再溶解の段階で何らかの成分が欠

如している可能性が高いことが示唆された。

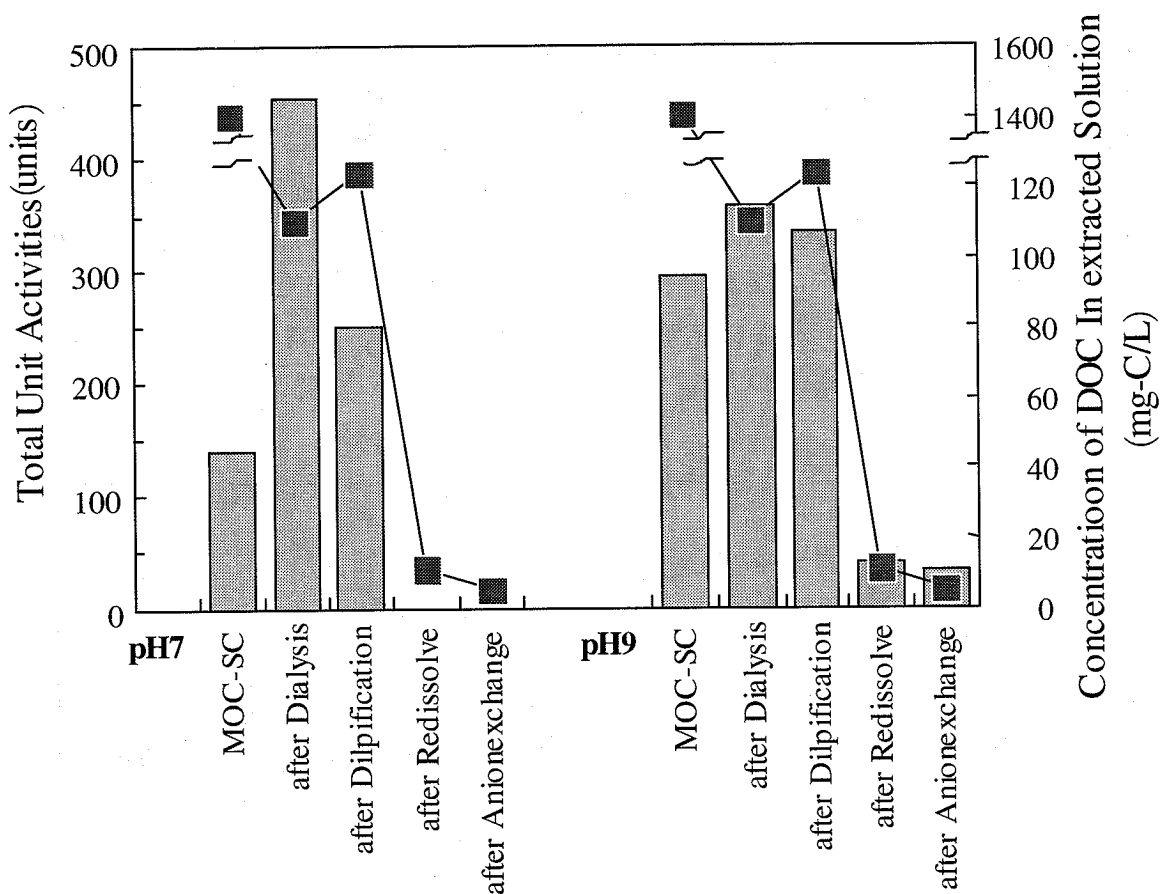


Fig. 5-4 The change of the units of total unit activities and total DOC concentration during purification. (Coagulation pH were 7 and 9 ; in 1 L of each purified solution)

そこで、この脱脂後の固体を、種々のイオン濃度のアンモニア緩衝液で再溶解させ、その段階における抽出溶媒の凝集活性成分の溶解度への影響を、アルドリッチのフミン質 (5mg/L) に対する凝集能力で評価した結果を Fig. 5-5 に示す。横軸には添加量を、縦軸には残留 E254 を取ってある。

0.1M アンモニア緩衝液に再溶解させた液 (= after Redissolve) および、0.2M に再溶解させたものは E254 を低下させることができない、つまりフミン酸を不溶化させることはできなかった。しかしながら、0.3M 以上の緩衝液で再溶解させた液は、多くの添加量を必要としながらもフミン酸の凝集が可能であり、それ以上の濃度ではどの再溶解液も E254 を初期の 0.13 から 0.02 以下まで低下させることができていた。

この結果より凝集 pH、およびフミン酸に対する凝集能力の有無の変化が起こるのは精製段階の再溶解時であることが確認でき、フミン質の凝集に必要な成分 (補助成分) が、イオン濃度の不足により欠落することが考えられた。この結果は塩化ナトリウム水溶液を用いた脱脂後の固体の最溶解液について

も検討しており (Fig. 5-6)、凝集能力を持つようになる濃度は異なるが、同様の傾向が得られた。ちなみに塩化ナトリウム水溶液で再溶解を行う場合は、0.2M 以上でフミン質に対しても凝集能力を持つ精製液を作成できていた。

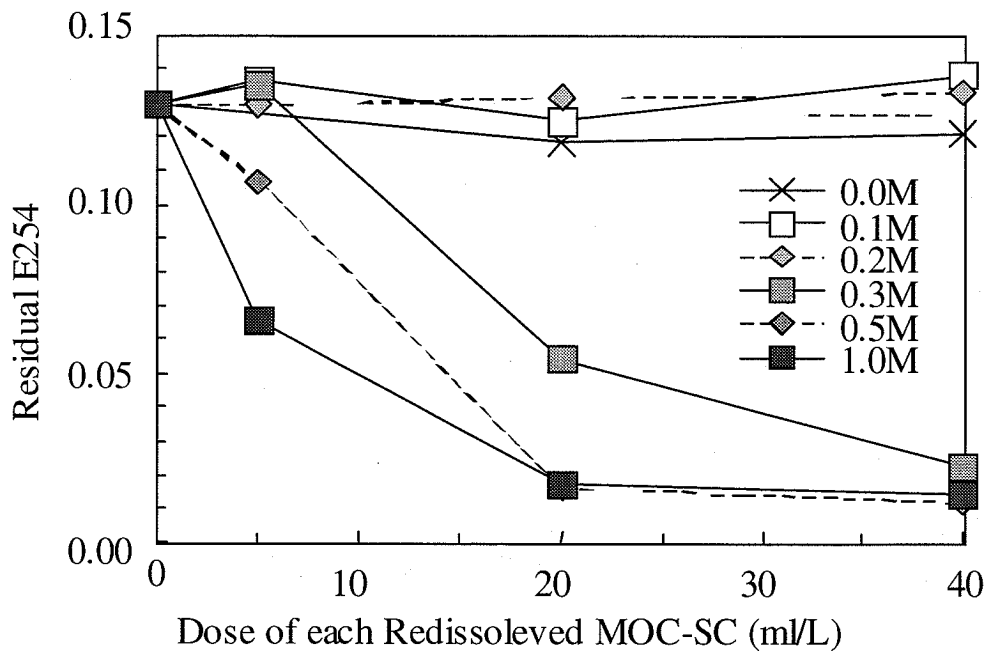


Fig. 5-5 The effect of ammonium buffer concentration on the coagulation ability of MOC-SC-RC for 5mg-C/L Aldrich humic acid. (coagulation pH : around 9)

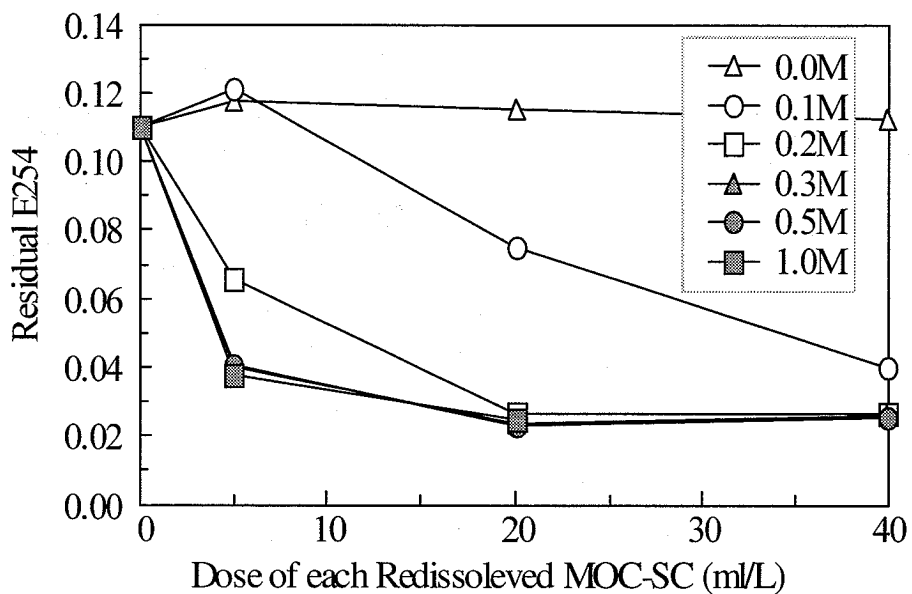


Fig. 5-6 The effect of NaCl concentration on the coagulation ability of MOC-SC-RC for 5mg-C/L Aldrich humic acid. (coagulation pH : around 7)

また最後に、その欠落する成分に関する更なる検討として、MOC-SC に透析と脱脂処理を加えた固形物に関して、最初に低濃度 (0.1M) のアンモニア緩衝液で 10 回洗浄することによって、低濃度の塩水で抽出可能な成分 (つまり第 3 章、第 4 章の凝集活性成分 : MOC-SC-AC) をすべて取り除くという前処理を行った。その後高濃度の (0.3M) のアンモニア緩衝液で抽出した液のカオリンおよび人工フミン酸水溶液 (アルドリッチ社製合成フミン酸) に対する凝集活性を調べた。結果を Fig. 5-7 に示す。この図は横軸に添加量を、縦軸に凝集活性を示し、先ほどの前処理後に抽出したもの (Treated) と、前処理せずに 0.3M のアンモニア緩衝液で抽出したもの (Normal) を比較した図である。凝集 pH は 9 付近で行った。

結果、処理なしの液を用いた場合、カオリンとフミン酸の両方に対して活性が見られたにもかかわらず、前処理したものはフミン質に対する凝集活性は存在するがカオリンに対するそれは消失しており、やはりフミン質の凝集に関する成分が低濃度の再溶解では欠落することが分かった。またデータは示さないが、この前処理したものでも pH7 では濁質に対する凝集活性も存在し、フミン質の凝集に関する成分は別の凝集活性成分である可能性が高いことが示唆された。

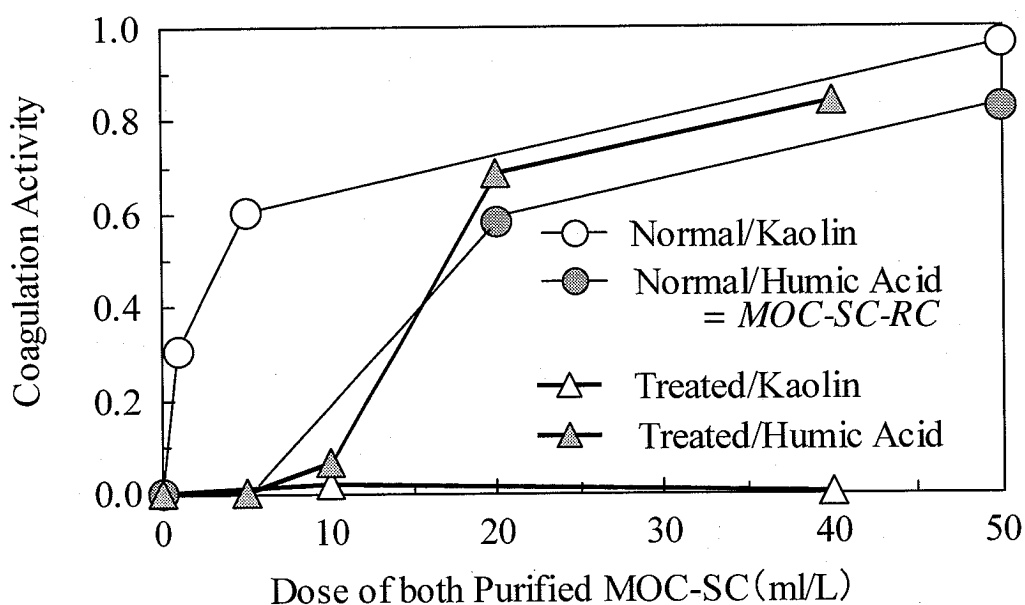


Fig. 5-7 The differences of coagulation activity between the extractable components only by high salt concentration and the extractable components at low concentration. (coagulation pH : around 7)

いずれにせよ以上の結果から、実際の使用に関しては、処理後の DOC の増加も無く、凝集 pH の影響が少なく、フミン質の除去能力も持つ精製液として、MOC-SC を透析、脱脂後 0.3M 以上の塩水溶液に最溶解させた精製液が適していることがわかった。そこでさらに、この再溶解に用いる塩水溶液としては、

処理後の pH が 7 付近であることが望ましく、処理中および処理後に pH を調整する必要は無いほうが良いことから、塩化ナトリウム水溶液に溶解させた液が良いと考えられた。また、実際の使用に際しては、その塩分は凝集沈殿後も処理水に混入するため、無害ではあるものの、少ない方が良いため、0.3M で最溶解する液がよいと考えた。よって、MOC-SC を透析、脱脂後、0.3M の塩化ナトリウムによる再溶解液が実用的だと結論し、以後はこの精製液を MOC-SC-RC (MOC-SC-refined coagulant) と呼ぶ。

5.3.4 MOC-SC-RC の実用性

この実用的と判断した MOC-SC-RC の実用性を、実際の自然水を対象に、濁質の除去、および強化凝集という観点からさらに検討した。

対象にはまず三永水源池の湖水 (1999.02.22 採水) を選び、その水に対する濁質の凝集能力を Fig. 5-8 に示した。

MOC-SC-RC による濁質の除去は、1mg-Kaolin/L 以下まで濁度を低減できていた。ここでもまた、MOC-DW および PAC との比較を行ったが、MOC-SC-RC は PAC には及ばないまでも MOC-DW より数倍良い処理が可能で、PAC と同等の処理が可能であった。

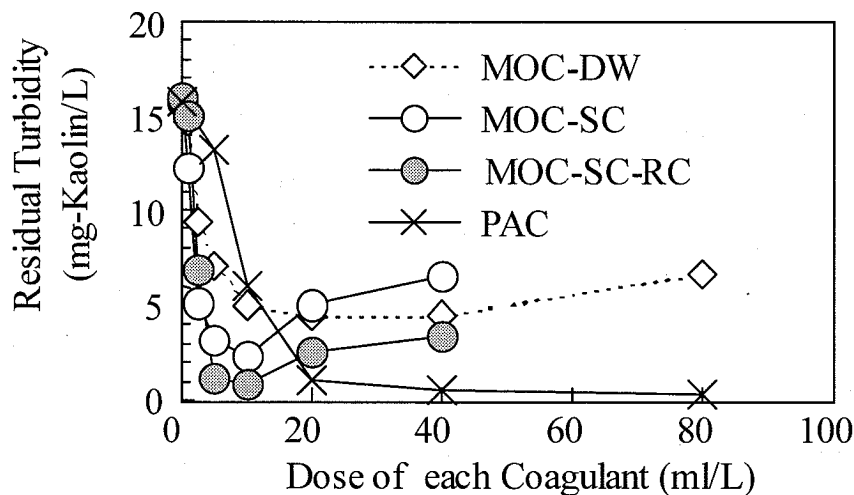


Fig. 5-8 Coagulation abilities of four coagulants for turbidity in Minaga reservoir water.

次に三永水源池の湖水中に含まれる E254 で検出可能な DOM を対象とした凝集による DOM の低減であるが、この結果は Fig. 5-9 に示した。横軸が添加量で、縦軸が E254 の値 (フミン酸の濃度) を示す、残留 E254 の値である。

この図が示すように MOC-SC-RC を用いた処理では、MOC-DW や MOC-SC ではむしろ増加傾向にあって、MOC-SC-PC では処理できなかった E254 の処

理が可能であった。(Fig. 5-3 も参照) その低下 (除去) 率は 37% であり、PAC による処理 (62% = 38% まで減少) に比べて約 6 割程度の能力といえる。

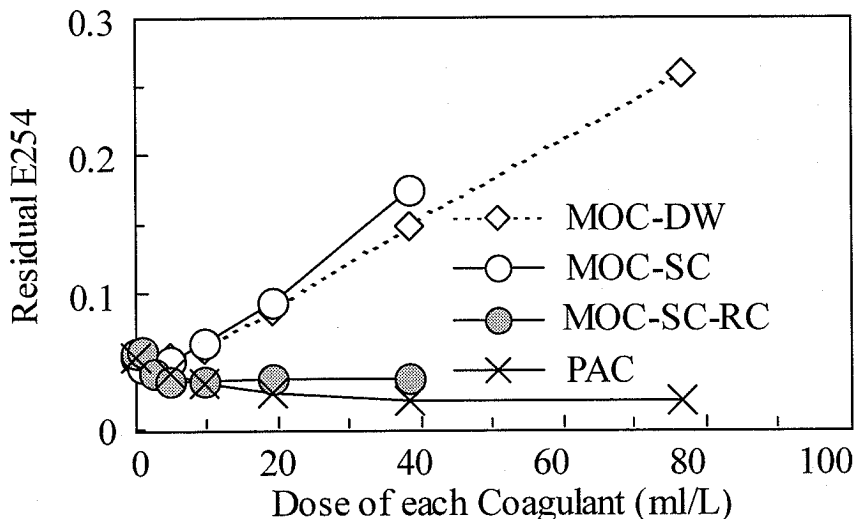


Fig. 5-9 Coagulation abilities of three coagulants for E254 in Minaga reservoir water.

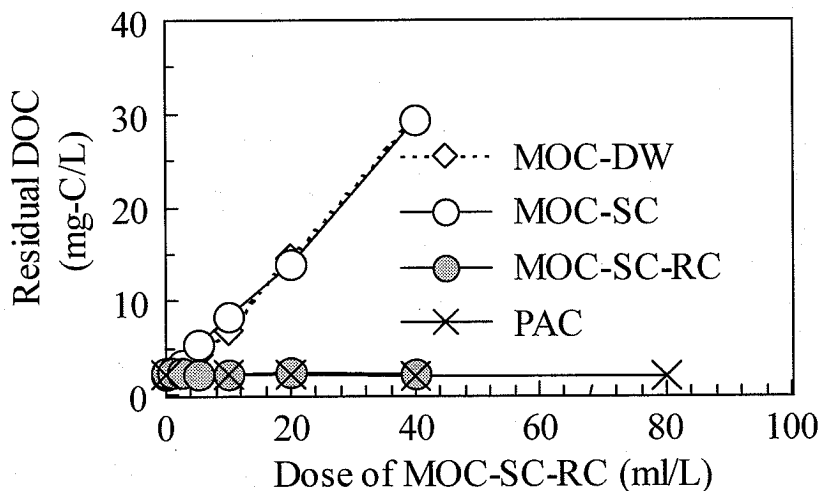


Fig. 5-10 DOC concentration after coagulation treatment with three coagulants for Minaga reservoir water.

また、DOC 濃度の凝集ろ過による処理結果も Fig. 5-10 に示したが、これは E254 に比べて処理が悪いものの、MOC-SC では増加する一方だった DOC を若干減少させることができていた。これらの改善は、不純物の除去によるものだと考えられ、適切な処理を行えば、MOC-SC は強化凝集という見地からも実用性に優れた凝集剤といえる。またこの段階で、MOC-DW でも問題となっていた処理後の DOC の増加という問題も、MOC-SC と適切な処理という組み合わせで解決、むしろ処理ができることを確認した。

この自然水に対する MOC-SC-RC の処理能力および処理の傾向は黒瀬川 (1999.02.22 採水) の水を対象にした場合も同様であった。(Fig. 5-11/濁質、Fig. 5-12/E254、DOC)

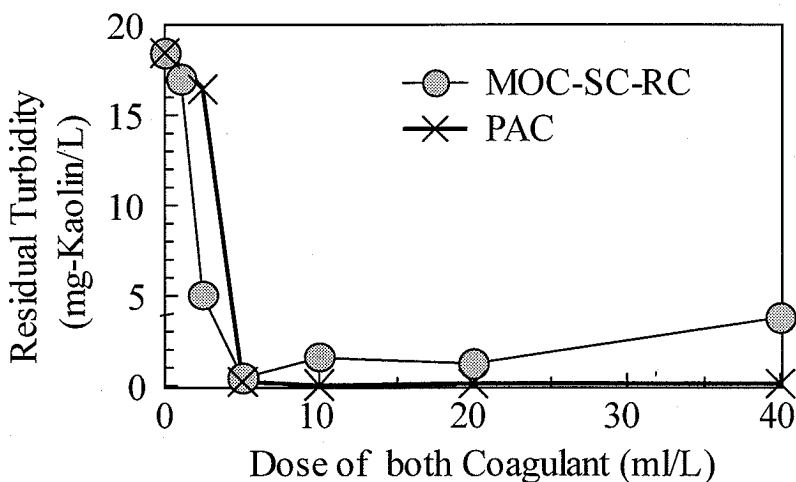


Fig. 5-11 Coagulation of two coagulants for turbidity of Kurose river water.

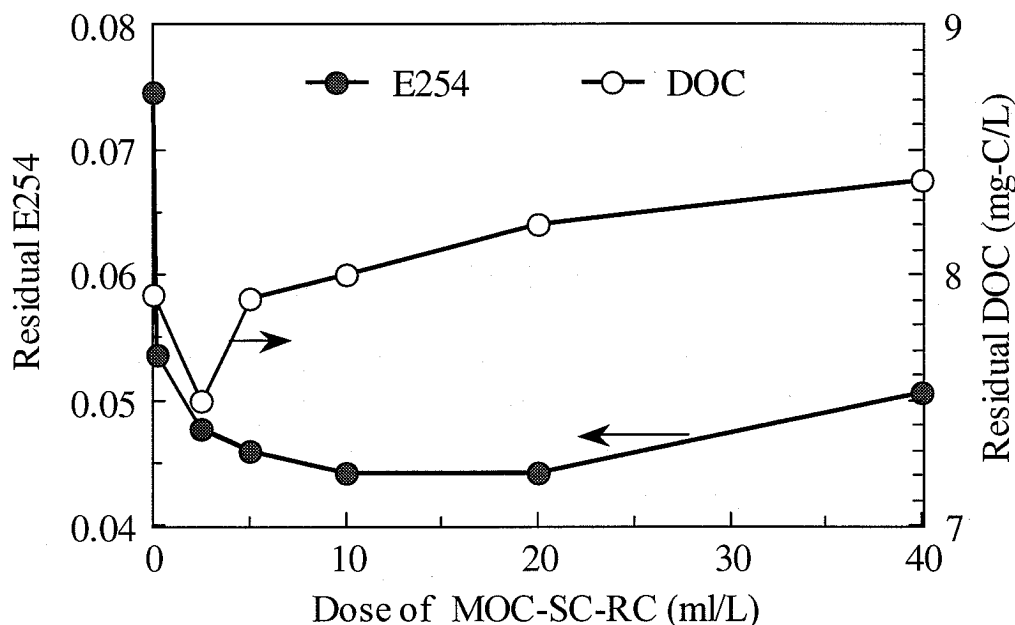


Fig. 5-12 Coagulation abilities of two coagulants for E254, and DOC concentration after coagulation treatment with MOC-SC-RC for Kurose river water.

以上の結果をまとめ、濁質およびフミン質 (E254) で分けて整理したものがそれぞれ Fig. 5-13、14 であるが、MOC-SC-RC においては人工懸濁液、自然水ともにそれほど大きな添加量の変化、処理後濁度は見られなかったが、PAC

は対象水による最適添加量のずれが大きいようであった。よって、濁質処理を目的とした場合、MOC-SC-RC は PAC 以上に凝集剤の添加量の決定が容易であり、処理後の水質も PAC と同程度のレベルを達成できる事が期待できる。

一方、フミン質に対しては、最適添加量の変化は濁質の場合と同じく、MOC-SC-RC は安定していたが、処理後の残留 E254 に関しては PAC、MOC-SC-RC とともに、その水の起源により大きな差が見られた。よって、MOC-SC-RC を用いてフミン質の処理も考える場合は、PAC 同様にフミン質の種類に関する検討が必要であるといえる。

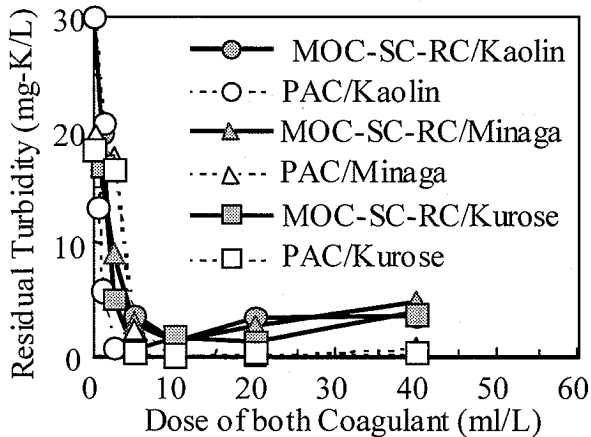


Fig. 5-13 The comparison between three types turbid water. (coagulation pH around 7)

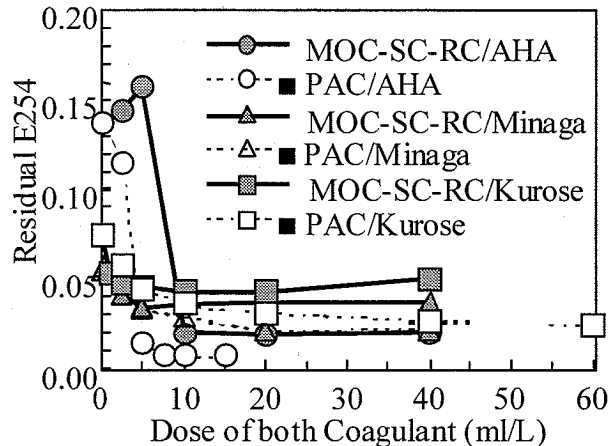


Fig. 5-14 The comparison between three types humic substances. (coagulation pH around 7)

5.3.5 MOC-SC-RC の DOM に対する凝集処理能力

このような MOC-SC-RC を用いた凝集による DOM の除去をさらに検討するために、種々の人工フミン質の水溶液に対する凝集能力を比較した結果を Fig. 5-15、16 に示す。まず Fig. 5-15 は E254 の低下に関する結果であり、添加量に対する残留 E254 で、凝集試験後に $1\mu\text{m}$ でろ過した後の残留 E254 の値を示している。

結果、合成フミン酸(Aldrich)、スワニー川のフミン酸 (IHSS)、スワニーの川フルボ酸 (IHSS)を用いた場合の比較では、合成フミン酸に対する処理能力が一番よく、スワニー川フミン酸がそれに続いていた。しかしながらスワニー川のフルボ酸の処理能力は特に悪く、この原因としてはフルボ酸の分子量が低く、親水性であることが考えられた。

また、DOM を DOC で検出した際の凝集処理による DOC 変化についても同様の手法で調べ、その結果を Fig. 5-16 に示すが、同様の傾向であり、合成フミン酸、スワニーフミン酸、スワニーフルボ酸の順に良い処理がされていた。

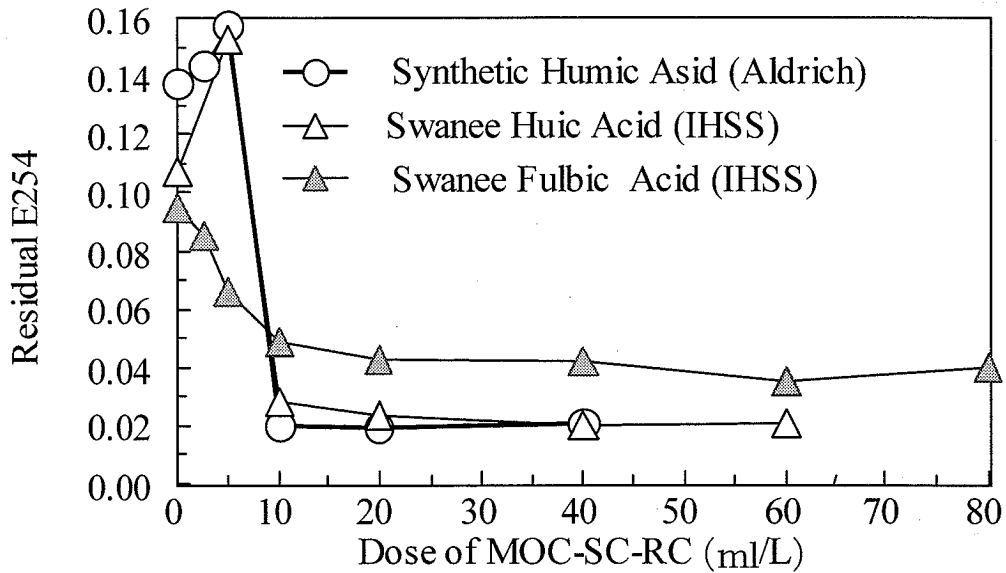


Fig. 5-15 Coagulation efficiency of MOC-SC-RC for E254 of three humic substances.

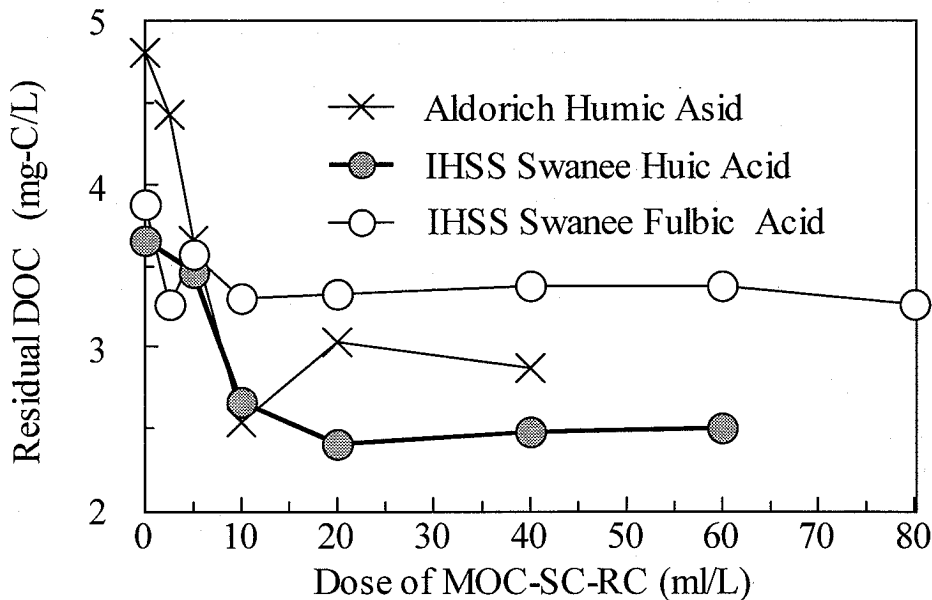


Fig. 5-16 Coagulation efficiency of MOC-SC-RC for DOC of three humic substances.

自然水および人工フミン質水溶液の結果をまとめ、比較したのが Fig. 5-17 および Fig. 5-18 である。ここでは最適な添加量での凝集活性、つまり各対象水の E254 (および DOC : Fig. 5-18) の最大の凝集活性値を棒グラフで表している。上で述べたように、フミン質の中でもフルボ酸の処理は MOC-SC-RC においても、PAC においても悪いことがよくわかる。自然水の E254 除去が MOC-SC-RC において 0.4 程度にとどまっているのは、このようなフルボ酸が多く含まれている他、さらに都市部の下流であるため、人間由来の低分子量

で凝集されにくい DOM が多く存在するためではないかと考える。

また、MOC-SC-RC の処理能力を E254 に対する凝集活性で PAC と比較した場合 (Fig. 5-17)、自然水に対して MOC-SC-RC は PAC の 6 割程度の処理能力、人工フミン質水溶液に対しては 7 割～9 割の能力を持っていることがわかる。

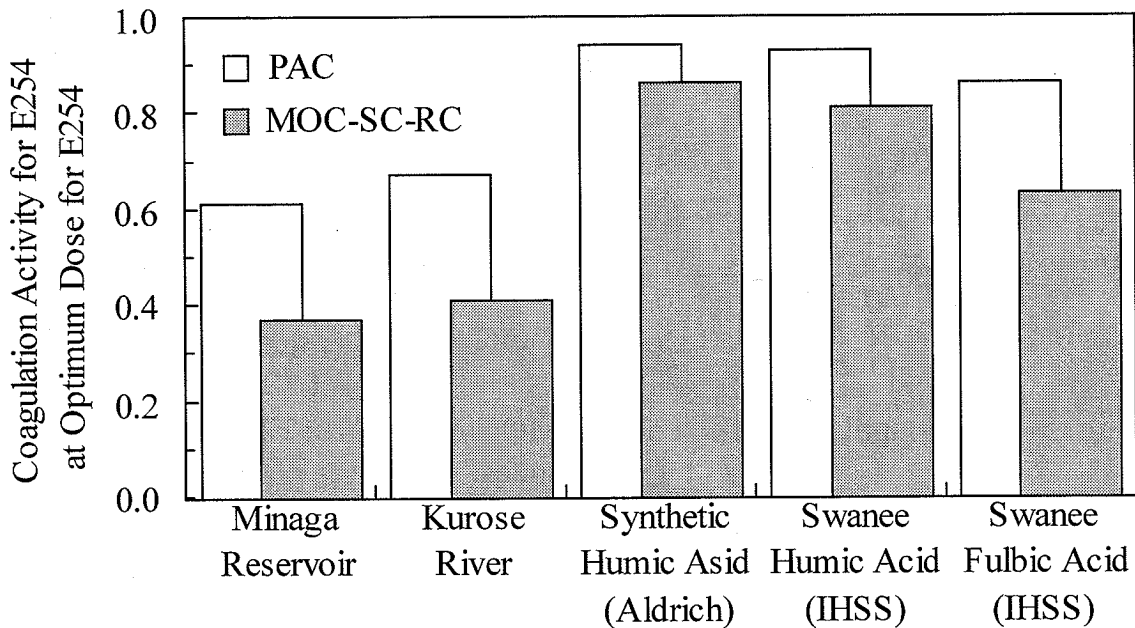


Fig. 5-17 Comparison of the coagulation efficiency MOC-SC-RC and PAC for E254 of five different humic substances. (at optimum dose for each humic substances)

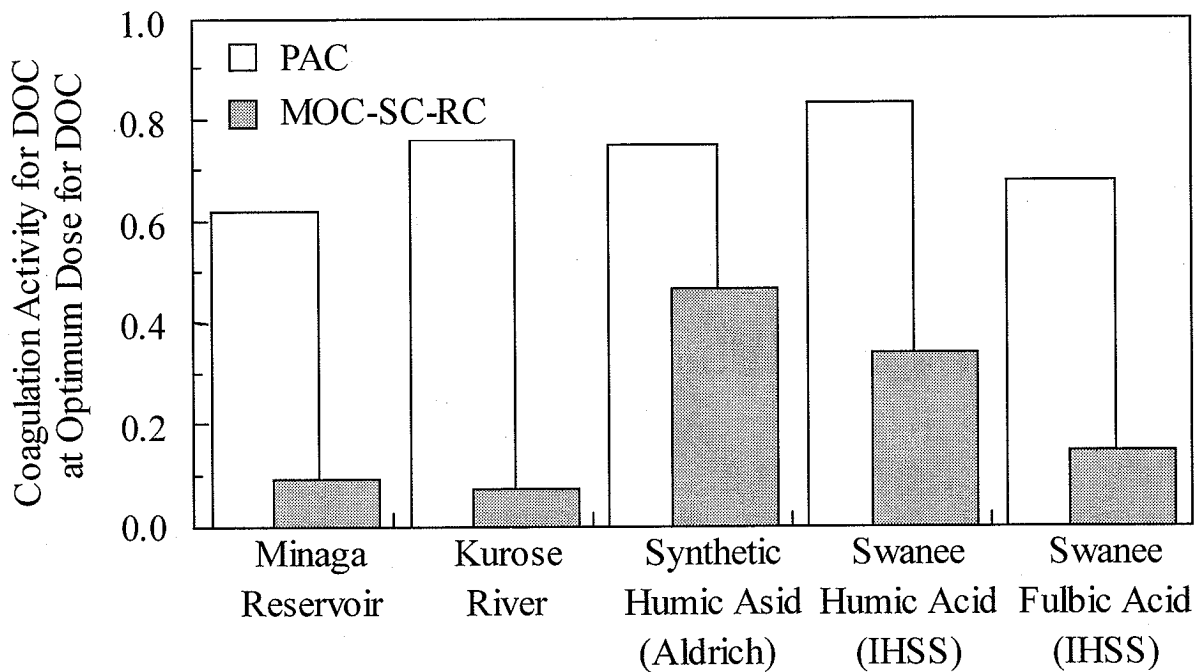


Fig. 5-18 Comparison of coagulation efficiency MOC-SC-RC and PAC for DOC of five different humic substances. (at optimum dose for each humic substances)

先の Fig. 5-17、18 は、DOM 除去についての最適添加量での（最大）処理値を示したが、実際の場合、凝集は濁質の除去が目的であるため、添加量は濁質に対する最適量で決定して添加される。そこで先ほどの種々の対象水に対する DOM の凝集処理能力を、濁質に対する最適添加量における DOM の処理能力で比較することが必要である。その結果を Fig. 5-19 と Fig. 5-20 にまとめた。

DOC の低下に関しては、MOC-SC-RC はかなり低い凝集活性であったが、E254 に対しては 0.4 程度の除去能力 (Fig. 5-20) を持っていた。また、PAC と MOC-SC-RC の差は E254 の処理においては、MOC-SC-RC が PAC の 7 割程度の処理率であり、DOM の最適値で凝集を行う場合に比べてその差は縮まっていた。

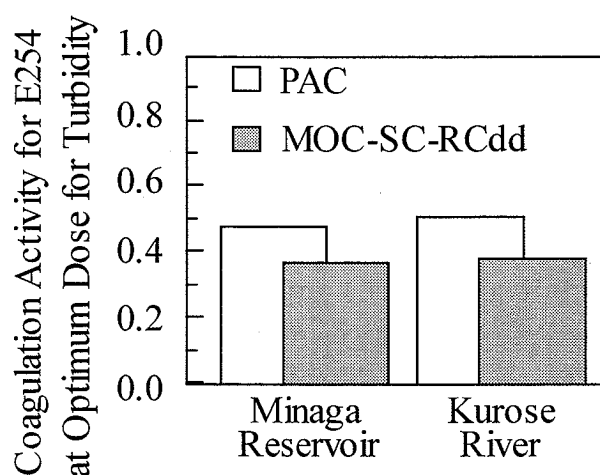


Fig. 5-19 Comparison of coagulation efficiency MOC-SC-RC and PAC for E254 of two humic substances in real water. (at optimum dose for turbidity)

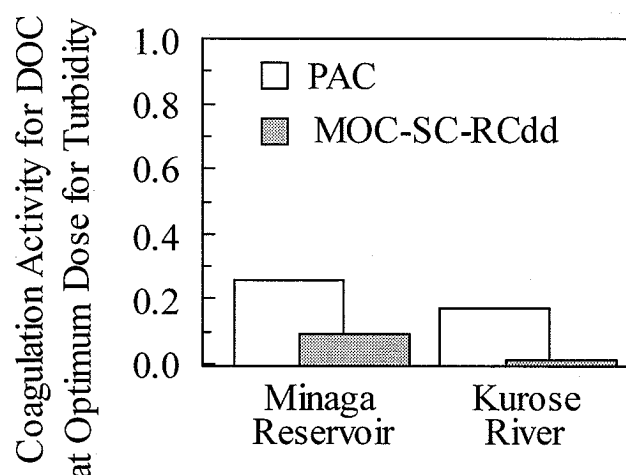


Fig. 5-20 Comparison of coagulation efficiency MOC-SC-RC and PAC for DOM of two humic substances in real water. (at optimum dose for turbidity)

5.4 結論

MOC-SCの実用性を、濁質に対する処理能力、凝集 pH、DOCの残留性、フミン質に対する凝集能力から検討した結果、MOC-SCに透析、脱脂処理を施し、0.3Mの塩化ナトリウムに再溶解させた液(MOC-SC-RC)が最適であると判断した。

このことは、MOC-SCを実用化するためには精製によって不純物を除去する必要がある、透析および脱脂程度の処理が必要であることを示す。そのMOC-SC-RCの凝集能力は、濁質に対してはPACと同等であり、E254やDOCの凝集ろ過による除去に関してはPACの約7割前後であった。

さらにこの検討の中で、完全に凝集活性成分を単離させた場合、補助成分の欠落などにより凝集 pHが変化する上、フミン質に対する凝集能力も消失することがわかった。これは再溶解の段階で起こっているようであり、再溶解の塩濃度に起因するようであった。

5 章の参考文献

- 1) Tetsuji Okuda, Aloysius U. Baes, Wataru Nishijima and Mitsumasa Okada (1999) Improvement of Extraction Method of Coagulation Active Components from *Moringa oleifera* Seed, *Water Research*, **33**, p3373-3378.
- 2) Tetsuji Okuda, Aloysius U. Baes, Wataru Nishijima and Mitsumasa Okada (accepted) Isolation and Characterization of Coagulant Extracted from *Moringa oleifera* Seed by Salt Solution, *Water Research* <scheduled publication: Jan-2001 **35** (2) p405-410>
- 3) D. O. Hessen and L. J. Tranvik(Eds.) (1992) Aquatic Humic Substances -ecology and biogeochemistry-, Ecological Studies 133, Springer
- 4) Characterization of the Dissolved Organic Carbon in Landfill Leachate-Polluted Groundwater
- 5) Stuart W. Krasner and Gary Amy (1995) Har-Test Evaluations of Enhanced Coagulation, *Journal of American Water Works Association*, **87** (October), p93-107
- 6) Tai Tseng and Marc Edwards (1999) Predicting Full-Scale TOC Removal, *Journal of American Water Works Association*, **91**, 4, p159-170
- 7) Mark C. White, Jeffrey D. Thompson, Gregory W. Harrington and Philip C. Singer (1997) Evaluating Criteria for Enhanced Coagulation Compliance, *Journal of American Water Works Association*, **89** (May), p64-77
- 8) Marc Edwards (1997) Predicting DOC removal during enhanced coagulation, *Journal of American Water Works Association*, **89**, 5, p78-89
- 9) Issam Najm, Carol Tate and Douglas Selby (1998) Optimizing Enhanced Coagulation with PAC : a case study, *Journal of American Water Works Association*, **90** (10), p88-95
- 10) J. E. Gregor, C. J. Nokes and E. Fenton (1997) Optimising Natural Organic Matter Removal from Low Turbidity Waters by Controlled pH Adjustment of Aluminium Coagulation, *Water Research*, **30** (12), p2949-2958
- 11) American Public Health Association/American Water Works Association / Water Environment Federation (1989). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th edn, Washington DC, USA.
- 12) 日本水道協会 (1993) 上水試験方法
- 13) Anselme Ndabigengesere and K. Subba Narasiah (1998) Quality of Water Treated by Coagulation using *Moringa oleifera* Seeds, *Water Research*, **32** (3), p781-791
- 14) Ndabigengesere A. and Narasiah K. S. (1998) Use of *Moringa oleifera* Seeds as a Primary Coagulant in Wastewater Treatment, *Environmental Technology*, **19**, p789-800.
- 15) Aiken G. R. and R. L. Malcom (1987) Molecular Weight of Aquatic Fulvic Acids by Vapor Pressure Osmometry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, p2177-
- 16) I. H. Suffet (1989) Aquatic Humic Substances -influence on fate and treatment of pollutants-, *American Chemical Society*

第6章 *Moringa oleifera* の種の殻を用いたイオン交換樹脂の作成

6.1 6章の目的

第5章で MOC-SC、つまり *M. oleifera* の種の塩抽液に含まれる、凝集活性成分の実用性を検討したが、この章ではその実用性に関してさらに別の視点から考察することを目的とした。これは凝集剤の作成時に発生する種の殻を有効利用しようという試みであり、その殻から他の水処理剤である陰イオン交換樹脂を作成し、能力評価を行うことを目的とした。

陰イオン交換樹脂は、地下水に含まれる砒素 (Ar) やクロム (Cr) や硝酸イオン (NO_3^-)、セレン (Se) などのイオンの除去に有効であるとされているにもかかわらず¹⁾、高価であるため現在のところ実際の処理にはあまり利用されていない。もし廃棄物等を原料に用いれば安価に作成できることが考えられるため、広く利用される可能性がある上、廃棄物を原料にすることは、廃棄物の再利用や資源の有効利用、さらにはゼロエミッションにおける資源有効利用技術の新たな選択肢の提供といった視点からも重要であると考えられる。^{4) 5)}

この研究では、まず東南アジアにおいて実際に問題となっている廃棄物であるココナッツの皮を原料として用い、陰イオン交換樹脂の合成方法を選定、特性を評価することとした。ココナッツの皮をまず原料に用いたのは、セルロースとリグニンが多く含まれており、それらはその骨格に反応性に富む多くの水酸基 (OH) を持っているため、アミノ基にも変化させることができると考えたからである。また、過去にココナッツの皮を利用した陽イオンの合成の成功例²⁾が報告されていることも理由の一つである。次に、*M. oleifera* の種の殻を用いて同様の方法で陰イオン交換樹脂を作成し、その能力を評価することとした。

このように本研究の具体的な目的はココナッツの皮および *M. oleifera* の種の殻を用いたイオン交換樹脂の開発と、砒素イオン、クロムイオン、セレンイオン、硝酸イオンに対するイオン交換能力を測定し、市販のイオン交換樹脂と比較することである。

6.2 実験方法

6.2.1 原料の調整

この研究では陰イオン交換樹脂の原料として、*M. oleifera* の種の殻、およびココナッツの皮を用いたが、*M. oleifera* の種の殻はこれまでの章で述べた物と

同じ、フィリピン共和国の Laguna 地方で取れた種の殻を使用した。試料はボールミル (Retsch Centrifugal Ball Mill ; Mitamura Riken Kogyo) を用いて粉碎し、1mm 以下のものを実験に用いた。

ココナッツの皮も同じくフィリピン共和国の Laguna 地方で採取したが、こちらはサンパブロ市の Laguna Multifiber Corporation の廃棄所から採取した。この試料は水で埃などを洗浄し、自然乾燥させ、同じく 1mm 以下のものを実験に用いた。

ココナッツの皮および *M. oleifera* の種の殻にはセルロースとリグニンがおおよそ同量⁶⁾含まれ、それらが 90%以上を占める。

6.2.2 イオン交換樹脂の合成法

陰イオン交換樹脂の合成反応は種々の方法を試み、条件の規格化などを行った結果、2段階の化学反応よりなる方法を選定した。はじめの段階は水酸基やカルボキシル基などの-OH 基を塩化チオニルによって塩素化し、反応性を高める塩素化の段階である。次の段階は、イオン交換基となるアミノ基を持つジメチルアミンを添加することによって、その反応性の高い塩素基にアミノ基を置換するアミノ化の段階である。

合成反応の間、溶媒としては DMF (ジメチルホルムアミド) を用いた。反応条件は予備実験よりココナッツの皮について規格化しており、試料 10g に対して DMF を 120ml 添加し、塩素化は塩化チオニルを 40ml 添加後 80°C で還流しながら 2 時間攪拌することによって行った。これをガラス繊維ろ紙によって溶媒と塩化チオニルを除去、アミノ化を行った。アミノ化はジメチルアミン水溶液 (30%) 100ml を徐々に添加し、ホルマリンを 20ml 添加、90°C で 3 時間還流を行いながら攪拌することによって行った。最後に先ほど同様、ろ過によって陰イオン交換体を得た。

合成されたイオン交換体は 0.1M の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、0.1M の塩酸で洗浄、最後にイオン交換水でよく洗浄したのちさらに 1M の塩化ナトリウム水溶液で陰イオン交換基の水素を塩素に置換し、塩素型のイオン交換体とした。これらを 50°C で 1 晩乾燥させ、200-500 μm の大きさのものを分取して、能力評価に用いた。^{7) 8)}

比較対照の市販のイオン交換樹脂としては Rohm and Haas (USA) 社製の Amberlite IRA-900 を用いた。この IRA-900 は 4 級のアミノ基を持っており、4.2meq/g (1.4 meq/ml : 湿潤) の総イオン交換能力を持つ。この樹脂に関しても、使用前には陰イオン交換水で洗浄後、1M の塩化ナトリウム水溶液でイオン交換基を塩素体に置換し、50°C で 1 晩乾燥、200-500 μm のものを分取して用いた。この生成物 (陰イオン交換樹脂) を、*M. oleifera* の殻を原料とした場合は MMH (Modified *Moringa oleifera* Hall) と表記し、ココナッツの皮を原料とする場合は MCC (Modified Coconut Coir) と表記する。

6.2.3 イオン交換処理能力の測定（能力評価）

イオン交換処理能力の測定には約 200mg の合成した陰イオン交換樹脂（IRA-900 の場合は 100mg）を検量後、活栓付の 50ml の三角フラスコに添加し、種々のイオン濃度に調整した各種のイオン（砒素イオン：As (V)、クロムイオン：Cr (VI)、セレンイオン：Se(VI)、硝酸イオン：NO₃(I)）の水溶液を 50ml の添加し、攪拌した。As (V)、Cr (VI)、Se(VI)、NO₃(I)としてはそれぞれ、Na₂HAsO₄、K₂CrO₄、Na₂SeO₄、NaNO₃ を用いた。イオン交換実験は 48 時間、150rpm でフラスコを攪拌して行った。pH は調整していないが、イオン交換実験中の pH は Table 6-1 のように 4-7 程度であり、Cr (VI)のイオン交換実験の pH が他のものに比べて若干高かった。48 時間の処理後は合成した陰イオン交換樹脂もしくは IRA-900 を GF/C(孔径 1.2 μm) のガラス繊維ろ紙によって除去し、ろ液の各種イオン濃度を測定した。

ここでイオン交換量は、後に説明する Langmuir（ラングミュラー）吸着等温線および Freundlich（フレンドリッヒ）式を用いて解析した。

Table 6-1 Average pH for the different ion exchange systems in MCC and IRA-900.

	<i>MCC</i>	<i>IRA-900</i>
As (V)	4.50	6.02
Cr (VI)	6.65	7.05
Se (VI)	4.27	5.32
NO₃⁻	4.50	5.10

6.2.4 分析方法

種々のイオン濃度は基本法に従って分析した。⁹⁾

As (V)および Se(VI)の濃度は、原子発光吸光光度計（ICAP）によって測定した。

Cr (VI)イオンの濃度はジフェニル・カルバジド発色法によって測定した。

硝酸イオン（NO₃⁻）はブルシン・スルファニル発色法によって測定した。

原料（ココナッツの皮、*M. oleifera* の種の殻）の各主成分は、標準法^{12) 13)}に従って測定した。

6.3 実験結果および考察

6.3.1 ココナッツの皮から作成したイオン交換樹脂

まず、ココナッツの皮からイオン交換樹脂を作成し、その能力を評価した。砒素イオン<As (V)>、クロムイオン<Cr (VI)>、セレンイオン<Se(VI)>、硝酸イオン<NO₃(I)>に対する MCC および IRA-900 の吸着等温線を Fig. 6-1 から 6-4 に示す。これらの図は横軸にイオン交換実験後の溶液の濃度（平衡濃度）を対数で、縦軸には単位重量あたりのイオン交換量を対数で表しており、上にあるほど能力が高い。これらのイオン交換能力の差は、イオンの大きさや電荷、親和性などの種々の要因が複合して起こると考えられる。

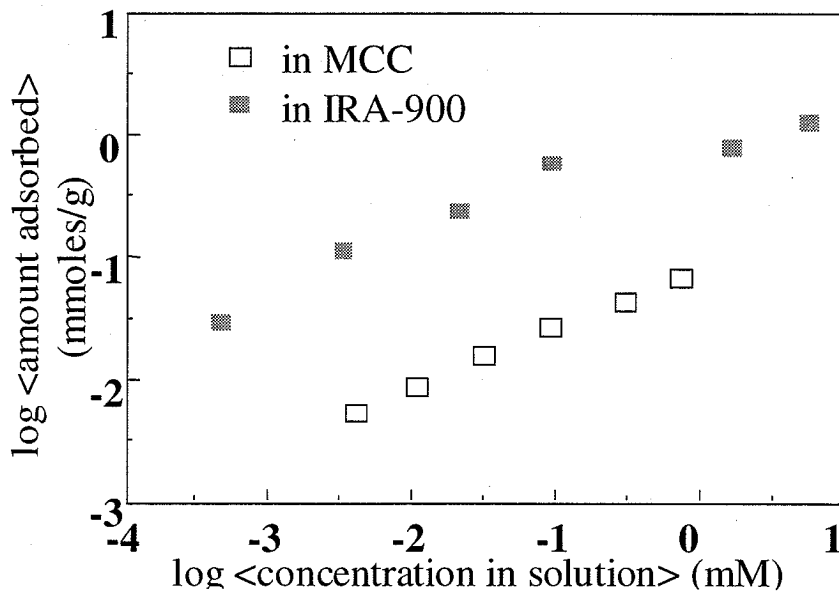


Fig. 6-1 Adsorption of As (V) in MCC and IRA-900.

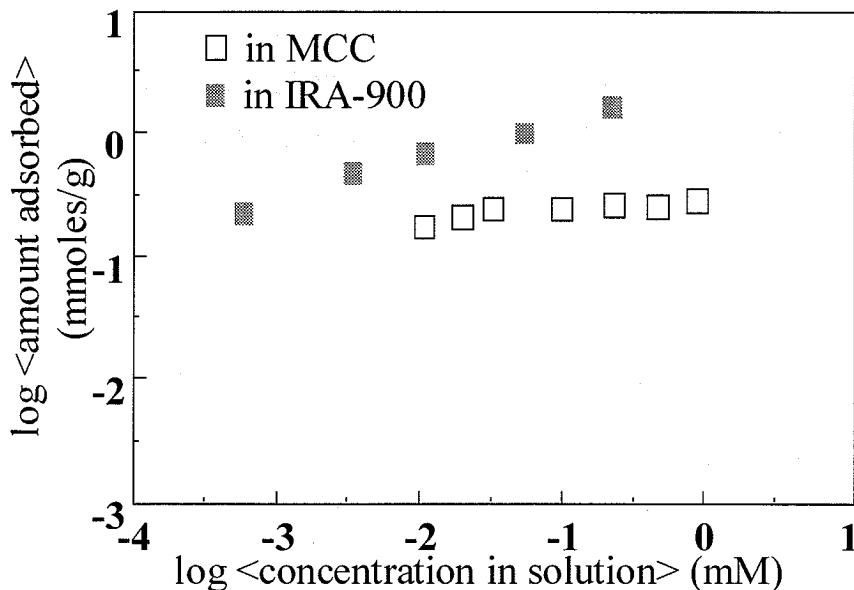


Fig. 6-2 Adsorption of Cr (VI) in MCC and IRA-900.

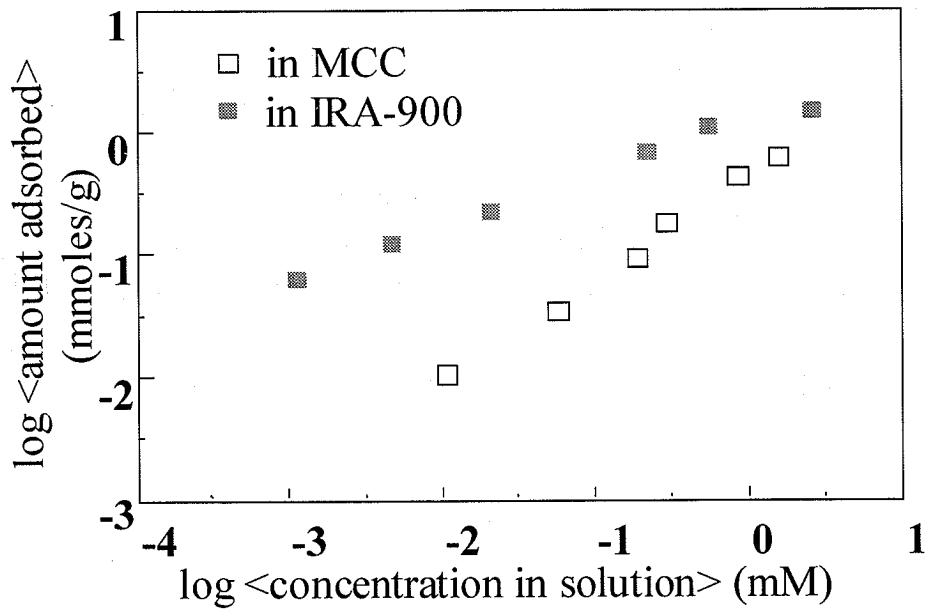


Fig. 6-3 Adsorption of nitrate in MCC and IRA-900.

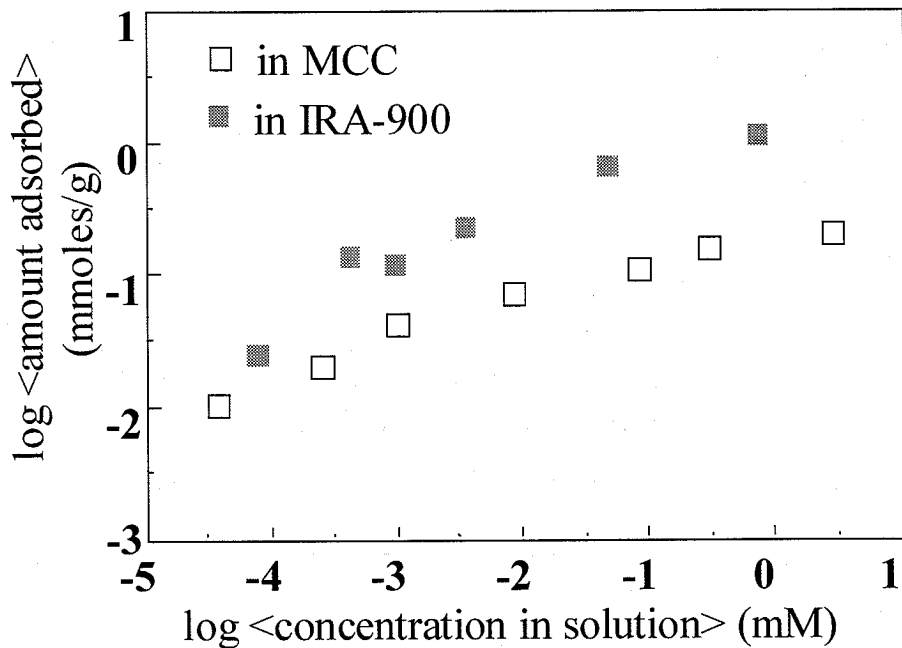


Fig. 6-4 Adsorption of Se (VI) in MCC and IRA-900.

Fig. 6-1 から 6-4 の結果を元に算出したイオン交換能力を Table 6-2 にまとめた。ここでは実際の処理を念頭にしているため、イオン交換量を、処理後の濃度に対応して容易に交換容量が求められるという特徴を持つ Freundlich の吸着等温線 (式 1) による近似により評価した。このうち q_e は平衡濃度 C_e の時のイオン交換 (吸着) 量であり、 k および $1/n$ は定数で、それぞれイオン交換体の能力、イオン交換 (吸着) の強さを表す。

$$\text{式 1} \quad : \quad \log q_e = \log k + 1/n \cdot \log C_e$$

この定数のうちkの値を比較してみると、砒素イオン、クロムイオン、セレンイオンについては、MCCとIRA-900の間に約9-10倍の差が見られた。しかしながら硝酸イオンに対してのそれを比較した場合、その差は約3倍程度であった。

Table 6-2 Freundlich parameters for the adsorption of As (V), Cr (VI), NO₃⁻, and Se (VI) in MCC and IRA-900.

	<i>k</i> (mmoles/g)	<i>1/n</i>
As (V) in MCC	0.086	0.485
Cr (VI) in MCC	0.327	0.089
Se (VI) in MCC	0.222	0.265
NO ₃ ⁻ in MCC	0.459	0.833
As (V) in IRA-900	0.856	0.376
Cr (VI) in IRA-900	2.890	0.319
Se (VI) in IRA-900	1.930	0.391
NO ₃ ⁻ in IRA-900	1.231	0.426

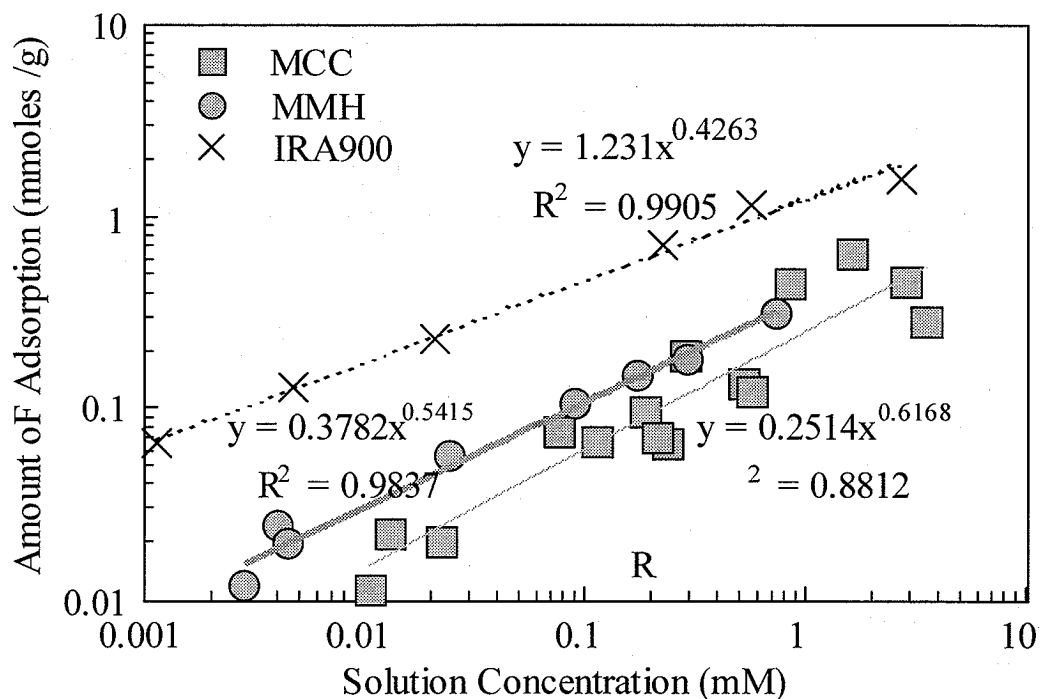
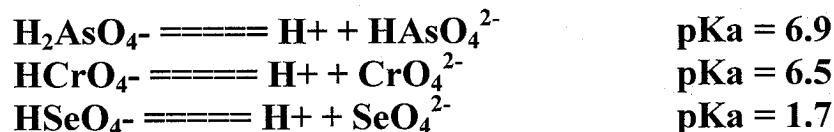


Fig. 6-5 The comparison of Adsorption of Nitrate in MCC, MMH and IRA-900. (Freundlich)

この硝酸イオンに対する吸着等温線の結果は Fig. 6-5 でもまとめ、*M. oreifera* の殻を原料とした MMH (Modified *Moringa oleifera* Hall) とココナツの皮を原料とした MCC (Modified Coconut Coir) を比較した。

これらのイオン交換能力の差は、各イオン交換体のイオン交換のしやすさ、水との親和性などに起因するが、MCC と MMH は合成方法が同じであるため、官能基等は同じであると考えることから、この2つの差はイオン交換基の数、つまり原料の性質に起因すると考える。

Table 6-1 で示したように、今回処理対象に選んだ4種類のイオンの水溶液を作成する際には、塩を使用したため溶液の pH は4から6と若干酸性であった。ここで、以下にはそれぞれのイオンの解離定数を示すが、砒酸、クロム酸、セレン酸はそれぞれ1価から2価には pH6.9、6.5、1.7 で変化する。硝酸イオンについては常に1価で pH の影響を受けない。(pKa の値は Clifford¹⁾ と Greenwood and Earnshaw¹⁰⁾ を参考にした)



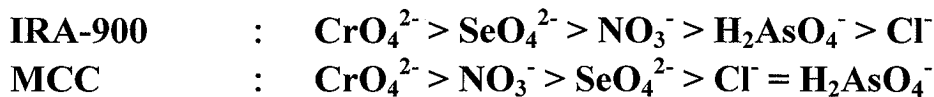
この pKa と Table 6-1 の実験における溶液の pH から考えると、MCC、IRA-900 で処理する場合、ともに砒素イオンは H_2AsO_4^- (砒酸イオン)、クロムイオンは CrO_4^{2-} 、そしてセレンイオンは SeO_4^{2-} の形態で存在していると考えられる。よってクロムイオンとセレンイオンはそれぞれクロム酸イオン、セレン酸イオンといった2価で存在しているイオンの比率が大きく、イオン交換体上の Cl^- イオンと電荷的に引き合いやすく置き換わりやすいと考えられる。しかしながらこれらの2価のイオンはイオン交換のサイト、つまりイオン交換基を2個中和するため、総交換容量は半分になる場合もある。

ここで IRA-900 の総交換容量は 4.2 meq/g (mmoles/g) とされているが、最も能力の高かった CrO_4^{2-} でさえ (Table 6-2) 2.89 mmoles/g と理論値の半分以上であった。上で述べたように通常、イオン交換基が密になって存在している場合、 CrO_4^{2-} のように2価のイオンはイオン交換のサイトを2個埋める可能性が高い。しかし CrO_4^{2-} に対する能力が半分以上であったことから、1価のイオンの状態で存在している Cr (VI) も存在すると考えられる。実際、実験を行った pH は pKa より若干高いだけである。

一方 MCC のなかで k 値が最も高かったのは、 NO_3^- に対するものであり、その k 値は 0.46 mmoles/g であった。ここで2価のイオンの形態でイオン交換されていると考えられるクロム酸イオンやセレン酸イオンについて、k 値を2倍してみると 0.652 と 0.444 mmoles/g とその付近であり、これらの値が似通っ

ていることから MCC の最大能力は約 0.46 mmol/g であると推察する。その場合 MCC の能力は IRA-900 の約 1/8 であることになるが、もともと低濃度で存在すると考えられる地下水の汚染物質の処理には十分な能力だと考える。

ここで、MCC の硫酸イオンに対する交換能が低いのは MCC の選択性によるものだと考える。この選択性の傾向も MCC と IRA-900 では異なっていた。Table 2 の k 値および 1/n 値と実験における pH とそのときの各イオンの存在形態を元にイオン交換されやすい傾向を考えると、以下のようになる。



IRA-900 は 4 種のイオンに対して、常に Cl⁻ よりも高い交換能力を示していた。一方 MCC は IRA-900 に比べると常に低い交換能力を示していたが、傾向としては IRA-900 において交換能力の高いイオンであるクロム酸イオンや硝酸イオンは、MCC においても高いものの、セレン酸イオンと硫酸イオンの選択性は逆であった。この選択性の違いはおそらくイオン交換基の違い、つまり MCC が 2 級か 3 級のアミンであるのに対して、IRA-900 は 4 級のアミンであることが主な原因だと考える。基本的な化学構造から考えると、4 級のアミノ基は窒素原子が官能基によって覆われる構造であるので、電荷が分散している。この電荷の分散については強酸性としてのポリスルホン酸および弱酸性のポリカルボキシル酸を用いて確かめられている。¹¹⁾

最後に、MCC を用いた硫酸イオンの処理能力は低いですが、重量に換算するとその処理能力は 12 mg-As/g-MCC であり、この数字を元に数 kg の MCC のカラムを作成した場合、12g の砒素イオンを処理可能であることになる。これに加え硫酸イオンやクロム酸イオンの処理においては、処理 pH を調整し最適な条件で処理することにより、さらに能力は増加すると考えられ、実際の使用には十分であると言える。

また参考に、このイオン交換能力を、同じくココナッツの皮から作成した陽イオン交換樹脂の交換能力と比較すると、約 1/10 であった。(約 4.62 mmol/g)²⁾ この差は、陽イオン交換樹脂の合成方法が硫酸で有機構造を切断しながらスルホン基を導入するものであるため、多くのイオン交換基を作成可能であるのに対して、水酸基のみに反応する今回の陰イオン交換基の合成反応はそのような無差別の反応に比べて反応効率が悪いからだと考えられる。

6.3.2 *M. oreifera* の殻から作成したイオン交換樹脂

ココナッツの皮から作成したのと同様の方法を用い、*M. oreifera* の殻からイオン交換樹脂を作成した。その MMH の処理能力を、6.3.1 で示したようにイオンの形態が pH に依存しない硝酸イオンに対して、MCC と比較した結果を

Table 6-3 に示す。ここでの交換能力は二つのイオン交換体の能力を比較するため、単層吸着の理論式であり最大吸着容量が計算より求まる Langmuir (式 2) の吸着等温式を用いて MMH と MCC の能力の比較を試みた。この 2 つの Langmuir 吸着等温線は Fig. 6-6 に IRA の結果とあわせて示した。この図では横軸にはイオン交換処理後の平行濃度を示しており、縦軸にはイオン交換量をそれぞれ逆数で示している。この近似曲線の切片より最大吸着容量 (最大イオン交換容量) が求められる。

その最大イオン交換容量 (Q_{max} 値) を元に比較した結果、MMH は MCC よりも約 50% 高い能力を持っていることが分かった。また、収率も高いようであった。

$$\text{式 2} : \quad 1/q_e = 1/Q_{\max} + 1/bQ_{\max} \times 1/C_e$$

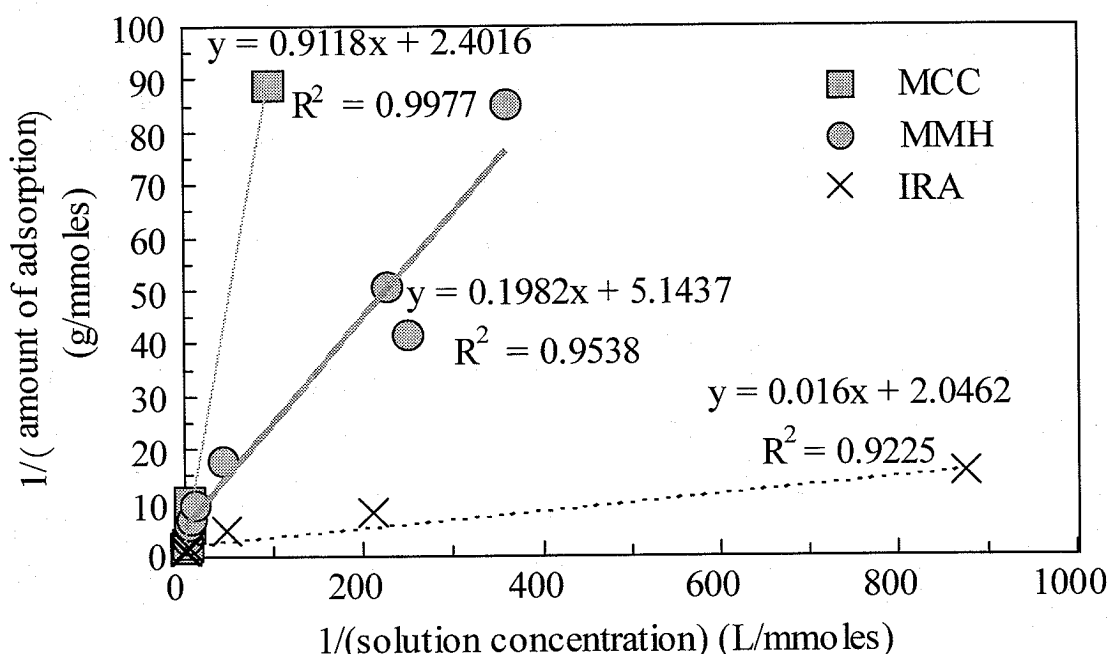


Fig. 6-6 The comparison of Adsorption of Nitrate in MCC, MMH and IRA-900. (Langmuir)

Table 6-3 Q_{max} value and yield of MMH and MCC.

<i>Anion Exchanger</i>	<i>Q_{max} (mmoles/g)</i>	<i>Yield (%)</i>
MMH (<i>M. oleifera</i> hull)	0.19	90.5
MCC (Coconut husk)	0.42	97.7

この 2 つの陰イオン交換体での能力差の原因を調べるために、原料の成分比を調べた。成分比は 500 μ m 以下の *M. oleifera* の殻、およびココナッツの皮を用いて、基本法^{12) 13)}に基づいて測定した。成分としては α セルロース、ヘミセルロース、リグニン、灰分、そして水抽出可能分を測定し、乾燥重量に対する比率で示した。

その結果を Table 6-4 に示すが、ココナッツの皮が *M. oleifera* の殻より多い割合で持つ成分はヘミセルロースであり、よってこの合成反応では、ヘミセルロースが原料となっていると考えられた。

Table 6-4 Composition of two different natural materials.

<i>Natural Materials</i>	α cellulose	Hemicellulose	Lignin	Ash	(Extractive)
<i>M. oleifera</i> hull	45.0	19.0	30.4	3.0	(7.0)
Coconut husk	45.0	30.0	25.5	2.2	(2.2)

また、これまでの結果から、*M. oleifera* の殻からイオン交換樹脂が作成でき、凝集剤を抽出するための種子を取る際の廃棄物質であるの殻も、水処理剤の原料とできることがわかった。

6.4 結論

ゼロエミッションやリサイクルといった観念に基づき、*M. oleifera* の種の殻、および実際に問題となっているココナッツの皮から陰イオン交換樹脂を作成した。

結果、両原料から硝酸イオンに対して 0.19mmoles/g (*M. oleifera* の種の殻)、0.12mmols/g (ココナッツの皮) の交換能力を持つ陰イオン交換樹脂が作成できる事がわかった。

この値は市販の陰イオン交換樹脂の約 1/10 ながらもコスト等を考えた場合、実際の地下水汚染の処理などでの使用が可能な能力値であると判断し、全体として *M. oleifera* の種は水処理剤として総合的に利用可能であると結論付けた。

また、MCC のイオン交換能力は 0.46mmoles/g と推算され、硝酸イオンの除去や、低濃度でのクロム酸イオンやセレン酸イオンの除去に有効であることがわかった。

さらに MCC のイオンに対する処理性能の傾向を調べたところ、今回の方法で作成した陰イオン交換樹脂の選択性は IRA-900 とは異なっており、これは IRA-900 が 4 級のアミノ基を持つのに対して、MCC や MMH が 2 級、あるいは 3 級のアミノ基を持つためだと考えられた。

また、この合成において、イオン交換基の主な原料となっている成分はヘミセルロースであると推察された。

6 章の参考文献

- 1) D. A. Clifford (1990) Ion exchange and inorganic adsorption. In : *Water Quality and Treatment : a handbook of community water supplies*. American Water Works Association, 4th edn, McGraw-Hill, NY. p561-640.
- 2) A. U. Baes, S. J. P. Umali and R. L. Mercado (1996) Ion exchange and adsorption of heavy metals in a modified coconut coir cation exchanger. *Water Quality International '96, Conference Preprint Book 5*. p166-172.
- 3) S. E. Jorgensen (1979) Examination of the applicability of cellulose ion exchangers for water and wastewater treatment. *Water Research*, **13**, p1239-1247.
- 4) 鈴木基之 (1999) ゼロエミッションが求める工業社会, *化学工学*, **63** (2), p69-72
- 5) 内藤正明 (1999) ゼロエミッションとは何か, *化学工学*, *化学工学*, **63** (2), p73-75
- 6) J. A. Banzon and J. R. Velasco (1982) *Coconut Production and Utilization*. PCRDF, Pasig, Philippines.
- 7) Shigeo Goto, Motonobu Goto and Seiichi Uchiyama (1984) Adsorption Equilibria of Phenol on Anion Exchanger Resins in Aqueous Solution, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **17**, p2
- 8) Motonobu Goto, Norio Hayashi and Shigeo Goto (1986). Adsorption and Desorption of Phenol on Anion-Exchanger Resins and Activated Carbon, *Environmental Science and Technology*, **20**, p5
- 9) *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 17th edn.(1989). American Public Health Association.
- 10) Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. (1984). *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Oxford.
- 11) Reichenberg, D. (1966). Ion exchange selectivity. In : Marinsky, J. A. (ed) *Ion Exchange*, **1**, Marcel Dekker, NY. p227-278.
- 12) Brauns E.B. and Brauns D.A (1960) The chemistry of lignin. Supplement volume. Academic Press. New York and London.
- 13) Sjöström E. and Alen R. (1999) Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking, edited by Berlin, Springer

第7章 総括および結論

7.1 総括

この研究では、まず最初に MOC-DW の低濁度の場合、濁度の処理能力が悪く、処理後の DOC を増加させるといった問題点を解決することで、浄水処理で使用可能な凝集剤を開発することが目的であった。

そこで第2章では MOC は抽出溶媒に塩化ナトリウムを使用することによって能力を改善、低濁度の原水に対しても有効な抽出液（凝集剤）を得ることができた。この改善は、塩化ナトリウムに限らず水中のイオン強度が凝集活性成分の溶解度を増加させるためであり、凝集活性成分と主構造の結合を切るなどの働きがあると考えられた。またこの章ではその塩抽出の抽出条件は 1 g の種に対して 100ml の 1M 塩化ナトリウムを用い、10 分間程度の攪拌を行うのが適切であることがわかった。

また 3 章では、その塩抽出される凝集活性成分の一つである MOC-SC-AC を透析処理、脱脂処理、再溶解、陰イオン交換処理によって精製、単離できた。この単離した MOC-SC-AC について簡単な構造解析を行ったところ、MOC-SC-AC は蛋白質や糖質などの主要な生体成分ではなく、分子量 3000 程度の有機物質であり、MOC-DW の凝集活性成分とは異なる物質であった。また、その MOC-SC-AC を含む精製液 MOC-SC-PC の凝集特性としては pH8 以上のアルカリ性でのみ凝集能力を示し、5mg-Kaolin/L といった低濁度の人工懸濁液の処理も可能であることがわかり、自然水に対する処理能力も高く、精製によって不純物を取り除いた MOC-SC-AC を凝集剤として用いた場合は、処理後の DOC の増加も全くないことを確認した。また、MOC-SC-PC の物理特性としては熱および pH に対して安定で、実際の保存ではほとんど分解を受けないことがわかった。

このように MOC-SC-AC は MOC-DW の凝集活性成分とは異なる成分であり、特徴的な凝集特性、物性を示したため、第4章では MOC-SC-AC の凝集機構について詳しい検討を行った。その結果、MOC-SC-AC の凝集機構は MOC-SC-AC と水中の 2 価（もしくはそれ以上）の陽イオンとの結合によって生成する、不溶性の網目構造をもった物質の持つ、捕集作用であると考えられた。この不溶性物質の生成には MOC-SC-AC の量以外に、MOC-SC-AC の量に合った 2 価の陽イオン量が重要である事がわかり、MOC-SC-AC の凝集活性が 0.95 を超える最低の添加量では、Ca²⁺ の場合 0.2mM 程度が必要である事がわかった。

しかしながら実際の使用に際しては、MOC-SC-PC はアルカリ性でしか凝集を示さないため、通常 pH7 の原水を対象とする浄水処理などでは pH 調整を数回繰り返さなければならないことになり、実用的ではない。そこで第5章では MOC-SC の実用的な精製段階について、凝集 pH、DOC の残留性、フミ

ン質に対する凝集能力を考慮した結果、MOC-SC に透析、脱脂処理を施した後の再溶解液 (MOC-SC-RC) が最適であるとした。

その MOC-SC-RC の凝集能力は、濁質に対しては PAC と同等であり、E254 や DOC の凝集による除去に関しては約 70% 前後であった。さらにこの検討の中で、完全に凝集活性成分を単離させた場合、補助成分の欠落などにより凝集 pH が変化する他、フミン質に対する凝集能力も消失し、これは再溶解の段階の塩濃度に起因していた。

これらに加え、この研究の 2 つ目の目的として、ある水処理剤を作成する際に発生する廃棄物を原料として、別の水処理剤を作成することを試みた。具体的には MOC-SC-RC を実用化した場合、廃棄物となる種の殻について、ゼロエミッションやリサイクルといった観念に基づき、陰イオン交換樹脂を作成し、その特性の評価を行った。その際には *M. oleifera* の種の殻以外に、および実際に問題となっており、陽イオン交換樹脂の合成などが検討されているココナッツの皮を比較対照として用い、その処理特性を検討した。その結果、両原料から硝酸イオンに対して 0.19mmoles/g (*M. oleifera* の種の殻)、0.12mmoles/g (ココナッツの皮) の交換能力を持つ陰イオン交換樹脂が作成でき、この値は市販の陰イオン交換樹脂の約 1/10 ながらも実際の地下水汚染の処理などに使用可能な能力であると判断した。もちろん、*M. oleifera* の殻からもイオン交換樹脂を作成することによって水処理剤に変換でき、全体として *M. oleifera* の種は水処理剤として総合的に利用可能であるといえた。

7.2 結論

本研究の目的とした、安全性が高いと考えられる天然素材を用いて、有用な水処理剤を開発すること、および、その過程で排出される廃棄物を別の水処理剤の原料とする試みに対して、

- 塩抽出水溶液を用いることによって、*M. oleifera* の種から低濁度水にも有効な凝集剤が抽出でき、的確な精製方法により単離することで処理後の DOC も増加させることもなく、フミン質等の E254 も凝集除去できる凝集剤を作成できた。

また、

- その抽出の際にでる廃棄物の殻は、塩素化-アミノ化反応により陰イオン交換樹脂に変換可能であり、*M. oleifera* の種を総合的に水処理剤として利用することが可能であった。

発表論文一覧

- 第2章 -

Tetsuji Okuda, Aloysius U. Baes, Wataru Nishijima and Mitsumasa Okada.
Improvement of Extraction Method of Coagulation Active Components from *Moringa oleifera* Seed,
(1999) Water Research, **33** (15), p3373-3378

- 第3章 -

Tetsuji Okuda, Aloysius U. Baes, Wataru Nishijima and Mitsumasa Okada.
Isolation and Characterization of Coagulant Extracted from *Moringa oleifera* Seed by Salt Solution,
Water Research, (submitted at Sep. 1999 / accepted at May 28, 2000)
<scheduled publication: Jan-2001 **35** (2), p 405-410>

- 第4章 -

Tetsuji Okuda, Aloysius U. Baes, Wataru Nishijima and Mitsumasa Okada.
Extraction Characteristics and Coagulation Mechanism of Salt Solution-Extracted Active Component in *Moringa oleifera* Seeds,
Water Research, (submitted at Jan. 2000 / accepted at June 1, 2000)
<scheduled publication: Jan-2001 **35** (3), p163-167>

- 第5章 -

奥田哲士、A.U.バエス、西嶋渉、岡田光正.
***Moringa oleifera* の種に含まれる凝集活性成分** (投稿準備中)

- 第6章 -

Aloysius U. Baes, Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada.
Adsorption and Ion Exchange of Some Groundwater Anion Contaminants in an Amine Modified Coconut Coir,
(1996) Water Science & Technology, **35** (7), p89-95

関連論文

Ugo S. Orlando, Tetsuji Okuda, Aloysius U. Baes, Wataru Nishijima and Mitsumasa Okada.

Chemical Properties of Different Modified Natural Material Anion Exchangers,
(in preparation)

国際学会

Adsorption and Ion Exchange of Some Groundwater Anion Contaminants in an Amine Modified Coconut Coir (Poster Presentation)

Adsorption in Water Environment and Treatment Processes,
5-8 November 1996, Shirahama, Wakayama, Japan

New Extraction Method Enhance Coagulation Efficiency of *Moringa oleifera* Seed Extracts (Poster Presentation)

Water Quality international 1998 - IAWQ 19th Biennial International Conference,
21-26 June 1998, Vancouver, Canada

Characterization of Salt Solution Extracted Active Component from *Moringa oleifera* Seed (Oral Presentation)

Asian Waterqual '99 - 7th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference,
18-20 October 1999, Taipei, Taiwan

謝辞

当研究を進めるにあたり、様々な人々に御指導、御鞭撻をいただいたことは言うまでもありません。

その中でも、指導教官である広島大学工学部 環境基礎化学講座の岡田光正教授には、常に熱心で厳しいご指導を賜り、本研究のために多くの時間と労力をかけてくださったことに、特に感謝を致しております。

さらに、研究手法や理論的考察、その他さまざまな知識と経験を、研究者として未熟で若輩な頃から、今日まで懇切丁寧に御指導いただき、研究に関しても常に鋭く適切な助言や指導をいただきました、広島大学工学部の西嶋渉助教授には表意の言葉が見つからないほど深く感謝しております。

また 1998 年まで広島大学の助手として活躍された Aloysius U. Baes 氏、ならびに 2000 年まで助教授として活躍された現広島工業大学の正藤英司教授には、在職中、この研究の発案や日々の助言に対して惜しみない努力を賜り、研究に関する指導はもとより、公私にわたって寵愛いただきましたことに心から感謝を申し上げます。

さらに、当研究室の教官である滝本和人助教授、向井徹雄助手、ならびに 2000 年まで広島大学で助手として在籍され、現在は近畿大学工学部で活躍されておられます伊藤一明助教授には、常に適切で親身な御指導や御鞭撻を賜った事に、改めて感謝を申し上げます。

Moringa oleifera の種の採取の際にフィリピンを訪れた際には、フィリピン大学のマダンバ教授、エマ助教授以下、多くの研究者の方にお世話になりました。感謝致しております。

実験の際に必要なであった IR スペクトルの測定や真空脱気装置の使用に関しては、広島大学工学部 無機工業化学講座（山中研究室）ならびに有機合成化学講座（大坪研究室）の皆様にお世話になりましたが、特に福岡宏助手と博士課程だった友人の今村氏には大変お世話になりました。改めて感謝を申し上げます。

また、天然物質の精製にあたっては、広島大学理学部分子反応化学講座の平賀良知助手に多くの助言を賜りました。ここで感謝を申し上げます。

中央廃液処理施設での実験、施設内および有機合成化学講座の分析機器等を快く借用させていただきましたことに関して、工学部の教授であり現在の中央廃液処理施設の大坪徹夫施設長に感謝を申し上げます。さらに中施設内での実験に際して、八木万里子技術補佐員、坂下英樹技官、黒神元技官、現在は広島大学の本部にて活躍されている木村技官、ならびに広島大学施設部の方々には大変お世話になりましたので、ここで改めてお礼申し上げます。

その他、研究内容に留まらず、あらゆる面で小生に御激励をくださった広

島大学 環境基礎化学講座の学生の皆様ならびに卒業生の方々、広島大学 環境基礎学講座の事務官の入江邦子様、そして物品や試薬の納入業者の皆様には、日ごろの感謝をここでのお礼に代えさせていただきたく存じます。

最後になりましたが、研究室以外の友人ら、また親族一同にはこの研究を進める間、常に暖かい励ましと安らぎをいただくとともに、環境に関する哲学の成長に関して大いに参考になる御意見等を頂いてまいりました。ここで改めてお礼申し上げます。特に、伯父でもあり、同じ環境工学の大先輩であります仏教大学の溝口教授には、この分野を修学するにあたっての様々な心意気を感化して頂きました事に感謝いたします。

私事ながら妻の様子には、この研究のために婚前より多大な迷惑をかけて参りました。ここで詫びたく思います。 ありがとう。

2000年 秋 奥田 哲士