

1. イオン交換膜電気透析における赤潮の動態について (No.8906)

小 暮 誠 (昭和薬科大学)

1. 目的 近年、瀬戸内海などの内水域の水質汚染に伴い赤潮の大量発生が頻発し、その被害は漁業等の水産関係業種だけに留らず工業関係業種にも及んでいる。特に製塩プラントではイオン交換法電気透析を採用しているため、取水海水に赤潮プランクトンが混入すると濃度分極による水分解を起こすなど、運転に種々障害を来しその被害は甚大である。この問題を解決するためには、電気透析槽内における赤潮成分の動態と交換膜に与える影響を明らかにする必要がある。本報告は、7室の電解槽を用い赤潮成分を含む食塩水を試料水として電気透析を行ない、赤潮成分の交換膜への付着性および交換膜の限界電流密度に与える影響を検討したものである。

2. 実験 主要な赤潮種である *C. antiqua* を $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ 水溶液に懸濁させ超音波破壊し、さらに希釈して調製した赤潮成分濃度が異なる試料液を流速脱塩室に $3\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で循環させつつ種々電流密度を変えて30分間透析を行ない、透析終了後脱塩室の交換膜を採取し限界電流密度の測定及び付着した成分の分析を行なった。

3. 結果および考察 付着物を分析した結果、陽膜には多糖類が陰膜には色素タンパク複合体の付着が見られた。陰膜では限界電流密度の著しい低下が見られたが、色素及びタンパク質の付着量と限界電流密度低下率にはリニアな関係は認めらず、付着量が少ないほど限界電流密度は低下する傾向が見られた。また試料液中の赤潮成分濃度を高くすると色素及びタンパク質の付着量も増加するが、電流密度を上げて付着量は増加せずほぼ一定であり、色素タンパク複合体はかなり微量で陰膜の限界電流密度を著明に低下させることが明らかとなった。陽膜では限界電流密度の変化はほとんど見られなかったが、糖の付着が水解を助長している可能性が示唆された。

1. イオン交換膜電気透析における赤潮の動態について (No.8906)

小暮 誠 (昭和薬科大学)

1. 目的

近年、瀬戸内海などの内湾における水質汚染や富栄養化の進行に伴い赤潮の大量発生が頻発し、漁業などの水産関係業種が甚大な被害を受け社会問題化している。一方この赤潮の被害は水産関係業種だけに留らず海水を利用する工業関係業種にも及び、特に瀬戸内海沿岸に集中している製塩プラントでは被害が増加する一方であり、今後この製塩プラントにおける赤潮問題はますます深刻化すると考えられる。すなわち我が国の塩はほとんどが海水を原料としたイオン交換膜電気透析法により製造しているため、赤潮発生時には赤潮の内容物を含んだ海水が電気透析装置内に供給され、この内容物がイオン交換膜に付着してスケールを形成し、濃度分極による水分解や膜破損など種々トラブルを引起し装置の運転が不可能となるからである。現在製塩プラントでは、原料となる海水の懸濁物を除くため砂ろ過等による前処理を行なっているがこの方法では25 μ m以上の懸濁物しか除去できず、赤潮の内容物はこれより小さいため電気透析装置内に流入してしまいこの赤潮の内容物を交換膜や装置内から取り除くために多大な労力を要するために赤潮の発生時には操業を停止しているのが現状である。これらの問題を解決するためにはまず電気透析槽内における赤潮内容物の動態と交換膜に付着した場合の影響を知る必要がある。著者らは内湾に発生する赤潮の主要な構成種として問題視されている鞭毛藻類の*Chattonella antiqua* (以下 *C.antiqua* と略す) の内容物を試料とし、7室の電解槽を使用した基礎実験の結果から赤潮成分が電気透析に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料及び材料

2.1.1 供試藻類

瀬戸内海に発生する赤潮を構成する主要な植物プランクトンであるラフィド藻類の *Chattonella antiqua* (無菌クローン株) を使用した。*C. antiqua* は、短径50 μm 、長径約130 μm のわずかに扁平した紡錐形の形状をし、2本の遊走鞭毛を持つ黄褐色の鞭毛藻類である¹⁾。*C. antiqua* の培養はGuillard-F培地を使用し²⁾、これに*C. antiqua* の細胞を無菌的に接種し、培養温度22.5 $^{\circ}\text{C}$ 、3000Lux、12-12時間明暗サイクルで培養を行った。

2.1.2 電気透析に供した試料の調整

実験2.1.1に示した条件で約1ヵ月間培養し、培養液の細胞密度をコールターカウンター(粒子径:10.00~20.01 μm)により測定した後、遠心(3000rpm,10min.)にて集し、これを0.05mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl溶液に懸濁させ超音波(20KHz,200W,5min.)にて細胞を破壊し内容物を漏出させたものを試料原液とした。

実験にあたっては、この試料原液をそのまま、あるいは0.05mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl溶液にて適宜希釈して使用した。(以下試料液と略す)

2.1.3 イオン交換膜

実験に使用したイオン交換膜はセレミオンCMV(強酸性陽イオン交換膜)およびAMV(強塩基性イオン交換膜)であり、いずれも同符号のイオン選択性のない一般的な炭化水素系の交換膜である(いずれも旭硝子製)。

2.2 イオン交換膜電気透析

実験に使用した電気透析装置をFig.1に示す。塩化ビニル製の厚さ1.5cmの中空セルを用い電極室の影響を防ぐため7室の電解槽を組み、各室の隔膜として陰極側よりAMVとCMVを交互にセットした。有効膜面積は4 cm^2 、電極は銀-塩化銀電極を使

用した。この電解槽において電極室及び I, V 室は、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ 溶液を流速 $3\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で下方から上方へ流し、濃縮室となる II, IV 室には $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ 溶液 6ml を満たし固定した。脱塩室となる III 室は、試料溶液 20ml を下方から上方へ流速 $3\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で連続的に循環させつつ、 $2.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $5.0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $12.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流密度条件で30分間透析を行なった。また、III 室から流出する電気透析処理液(以下処理液と略す)を流通型の pH 電極に導入し連続的に pH を測定した。

2.3 イオン交換膜の限界電流密度測定

限界電流密度の測定に使用した電解槽を Fig.2 に示す。Cellophane 膜で電極室と溶液室に区切られたセルを2つ組合せて4室の電解槽を組み、中央の隔壁となる2枚の壁のイオンが流入する側に $\phi 2\text{mm}$ 、流出側に $\phi 4\text{mm}$ の円形の穴を設ける。測定するイオン交換膜を穴に合わせてはさみ、各室に $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ 溶液を満たし恒温槽中で温度を 20°C に保持しつつ電極間にかかる電圧を段階的に上げ、そのときの電流値を記録して電流電圧曲線を作成し、その変曲点から(1)式により限界電流密度を求めた。

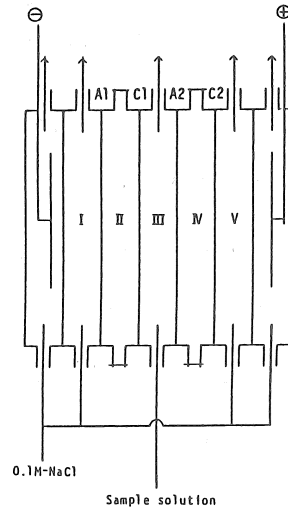


Fig.1 Schematic diagram of the electro dialysis apparatus
 C1, C2 : Cation exchange membrane
 A1, A2 : Anion exchange membrane
 I, V chamber : Passed through $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ sol. at a flow rate of $3\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
 III chamber : $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ sol., or sample solution was circulated at a flow rate of $3\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
 II, IV chamber : Fixed $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ sol.
 ⊕ : Anode
 ⊖ : Cathode
 Area of membrane was 4cm^2 .

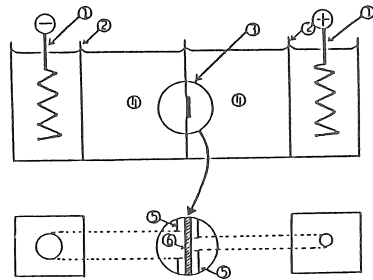


Fig.2 Cell apparatus for measuring limiting current
 1 : Ag-AgCl electrode
 2 : Cellophane
 3 : Ion exchange and holder
 4 : Sample solution ($0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$)
 5 : Ion exchange holder (Vinyl chloride plate, 1mm thick)
 6 : Ion exchange membranes (C1, A2)
 Inlet area of the membranes (C1, A2) was 0.0314cm^2 .
 Outlet area of the membranes was 0.1256cm^2 .

$$\frac{\text{変曲点の電流値 [mA]}}{\text{有効膜面積 [cm}^2\text{]}} = \text{限界電流密度 [mA} \cdot \text{cm}^{-2}\text{]} \quad (1)$$

2. 4 試料液及び処理液中の色素, タンパク質及び糖の定量法

2. 4. 1 色素の抽出及び定量法

C.antiquaが持つ主な色素はクロロフィル a, c₁, c₂、フコキサンチン、ピオラキサンチン、β-カロチンであるが最も多いのはクロロフィル a である。そこでクロロフィル a と透析により生成されると考えられるクロロフィル a の酸変性物であるフェオフィチン a について抽出定量を行なった。試料液または処理液 20ml をメンブランフィルター(Advantec東洋製 PTFE 0.5 μm)にて減圧ろ過し、このフィルターを 90%アセトン 20ml 中に入れ 24 時間冷暗所で放置し色素を抽出した。色素の定量は Jeffrey & Humphrey 法及び Lorenzen 法³⁾に従い行なった。

2. 4. 2 タンパク質の抽出及び定量法

色素を抽出した残差をエタノール:エーテル (1:1) 5ml 中に入れ 40°C, 10 分間加温して脂質を除去し、これを氷冷した 1 規定過塩素酸 5ml、エタノール 5ml 及びエーテル 5ml 中において順次攪拌した後風乾させ、さらに 1 規定水酸化ナトリウム 4ml 中で 37°C, 18 時間加水分解し上清に溶出したタンパク質を定量した。なおタンパク質の定量は Bensadoun & Weinstein の改良法⁴⁾及び Hartree の改良法により定量した。

2. 4. 3 糖の定量

糖量の定量はフェノール・硫酸反応を利用した Dubios 原法の改良法⁵⁾を用いて行なった。試料液及び処理液をメンブランフィルターでろ過し、そのろ液 2.0ml に 5% フェノールを 1.0ml 加え均一に攪拌し、さらに濃硫酸 5ml を加え直ちに再度攪拌した後、水浴中で 80°C, 10 分加温し反応させる。この反応液を 30 分間冷却した後 490nm における吸光度を測定し、還元糖であるグルコースを用いて作成した検量線に当てはめ糖量を算出した。従ってこの糖量はグルコース量の換算値となる。

3. 結果及び考察

3. 1 7室の電解槽を用いた電気透析における濃度分極現象

一般に両側を電極とした電解質溶液中にイオン交換膜をおき電流を流すと、溶液中と交換膜内でのイオンの移動量に差があるため、境膜内イオン濃度 (C_w) が変化する。Fig.3はそのモデルを示したものであるが、電流密度 (I) が増加すると境膜内イオン濃度は減少し、限界電流密度 (I_{lim}) からそれ以上の電流密度ではほぼ $C_w = 0$ に近づく。このため脱塩側の膜面では溶媒である水の解離が起き、電流の一部はこの水分解によって生じた H^+ イオンと OH^- イオンにより運ばれるようになる。

まず、実験に使用した7室の電解層における脱塩室の水分解反応を検討した。Fig.4は $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液を用い、電流密度を種々変えて透析を行なった後の処理液の pH を電流密度に対してプロットしたものである。この場合 Cl^- に比べ Na^+ の方がイオンの移動度 (輸率) が低いため、陽膜である CMV の方が膜の両側の電位差が大きくなり早く限界電流密度に達するは

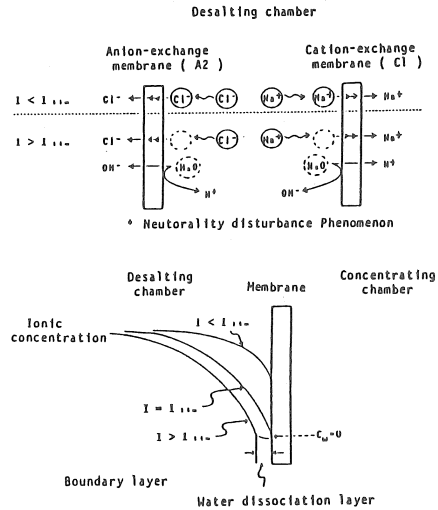


Fig.3 The illustrations of neutrality disturbance phenomenon and water dissociation layer

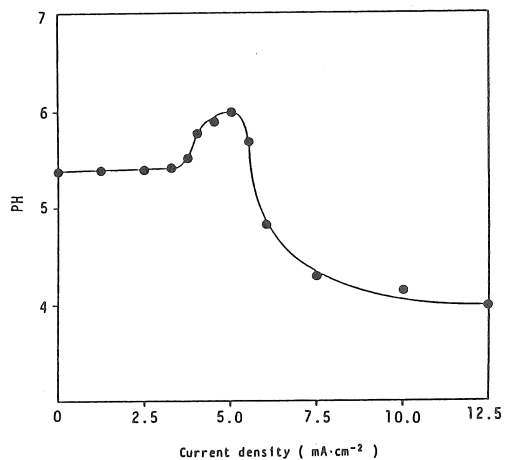


Fig.4 Relationship between pH values of desalting chamber and current density (Desalting chamber was $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ aqueous solution without Red Tide components.)

ずである。図から明らかなように、 $3.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 付近から $5.0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ まではpHの上昇が見られるが、 $5.0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上となると逆に低下し、予測どおり水の解離はまず陽膜であるC1の膜面上で起こり、次いで陰膜であるA2の膜面上で起きていることがわかる。すなわち、まず陽膜面の水分解により発生された H^+ イオンと OH^- イオンのうち膜を通過できず残留した OH^- イオンによりpHが上昇し、その後陰膜面での水分解が起き同様に残留した H^+ イオンによりpHが低下したわけである。

次に、赤潮成分が水分解に及ぼす影響を検討するため、試料液を用いて同様な実験を行なった。Fig.5は電流密度 $2.5, 5.0, 12.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の条件で透析を行なった場合の処理液の経時的なpH変化を示したものである。比較のため $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ 溶液を用いた場合の結果と併記した。図から明らかなように、 $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ 溶液では全くpH変化が認められなかった $2.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の条件でも、試料液では電析開始直後から処理液のpHの低下が認められ、さらにこのpH低下現象は電流密度を高くな

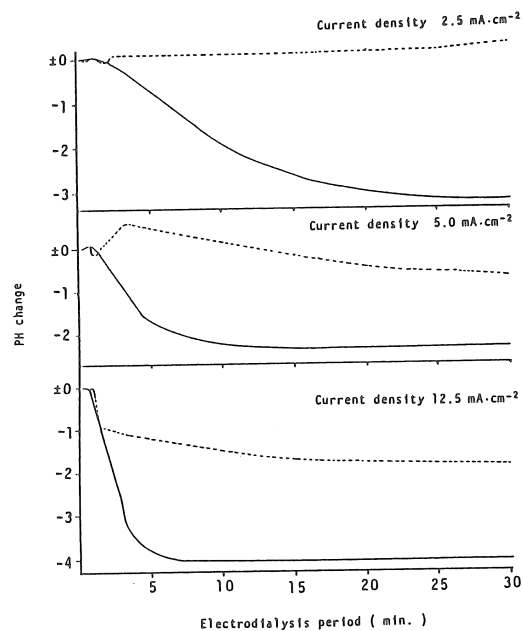


Fig.5 The elapse pH change of desalting chamber on electro dialysis at various current densities
 : Blank ($0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ solution)
 — : Sample suspension

るに従い激しくなり、 $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ 溶液を用いた場合よりも遙かに大きいことがわかる。この結果から、赤潮成分が脱塩室に流入すると低電流密度でも水分解を起こし、また同一電流密度条件では流入しない場合よりも激しい水分解を起こすことは明らかである。そこでこの水分解についてさらに詳細に検討するため、各電流密度条件において透析終了後のII, IV室(濃縮室)のpHを測定した。

Fig.6は各電流密度条件における各室のpHと電流密度との関係を示したものである。図から明らかなように、低電流密度である $2.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ からIII室と共にII室のpHも低下し H^+ イオンがII室に流入していることがわかる。またIV室では逆にpHが上昇した。この結果は、赤潮成分が特に陰膜の限界電流密度を低下させ

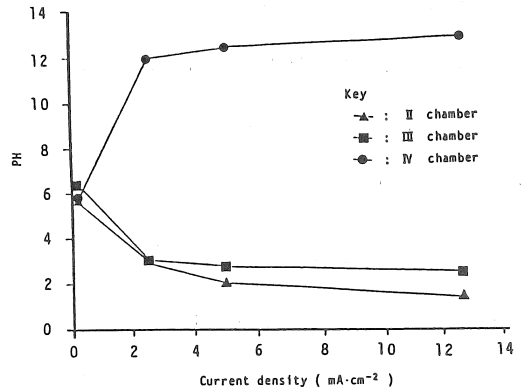


Fig.6 PH values of II, III and IV chambers under the condition of various current densities
(The comparison is made by using data 30 minutes after beginning the electro dialysis.)

低電流密度でも水分分解を引き起こしていることを示唆している。そこで、これを確認するため電気透析終了後に装置を解体し脱塩室の隔膜であるイオン交換膜を観察した。その結果、陰膜に緑褐色の付着物が明らかに見られたが陽膜には赤潮成分の付着は見られず、また陰膜に付着した成分はその色調から赤潮中に最も多く含有されるクロロフィルaであり、通常赤潮中の色素は色素-タンパク質複合体として存在されていることから、この付着物はクロロフィルaのタンパク複合体である可能性が高い。

3. 2 色素, タンパク質及び糖の泳動性と電気透析にあたる影響

3. 1における脱塩室の交換膜の観察結果から、陰膜に泳動し付着する物質はクロロフィルa-タンパク複合体である可能性が高い。しかし、このクロロフィルaは容易に酸変性しフェオフィチンaに変わる性質を持ち、本実験では処理液のpHが低下することから陰膜に付着する色素はクロロフィルaではなくフェオフィチンaの様態となっている可能性が高い。そこで色素及びタンパク質の陰膜への付着量の検討に先立ち、色素の濃度が種々異なる試料液について電流密度を変えて透析を行ない、試料液と処理液のクロロフィルa及びフェオフィチンaを定量し比較することにより色素がどのような様態で泳動し陰膜へ付着しているか検討した。Fig.7は各電流密度条件で

30分間透析行なった後の処理液中のクロロフィルa及びフェオフィチンa濃度と電流

密度の関係を示したものである。図から明らかなように、処理液中のクロロフィルa量は試料液中のクロロフィルa量にかかわらず低電流密度である $2.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の条件で透析を行なうと約1/2に減少していることがわかる。

これに対しフェオフィチンaは試料液中ではほとんど存在しなかったにもかかわらず処理液中の量は急激に増加することから、クロロフィルaがpH低下により酸変性を受けフェオフィチンaとなっていることは明らかである。また電流密度を上げ $5.0, 12.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

の条件で透析を行なっても処理液中のクロロフィルaの濃度は電流密度に比例して減少せず、また処理液中のフェオフィチンa量も増加しないことから、色素の膜付着量

は試料液の色素濃度により一定であると考えられる。Fig.8は各試料液中のクロロフィルa量及びフェオフィチンa量から処理液中のクロロフィルa量及びフェオフィチンa量を減じた値を電流密度に対してプロットしたものであるが、これを陰膜への付着量とすると試料液のクロロフィルa量が高くな

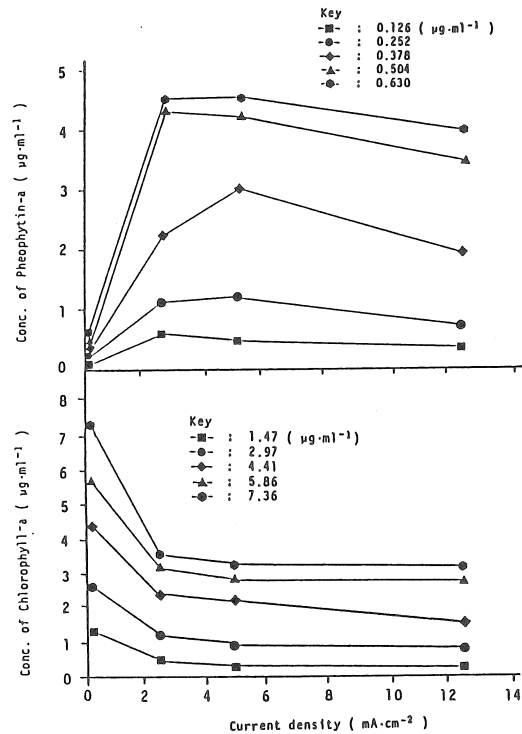


Fig.7 Relationship between concentration of Pigment (Chlorophyll-a, Pheophytin-a) and current density

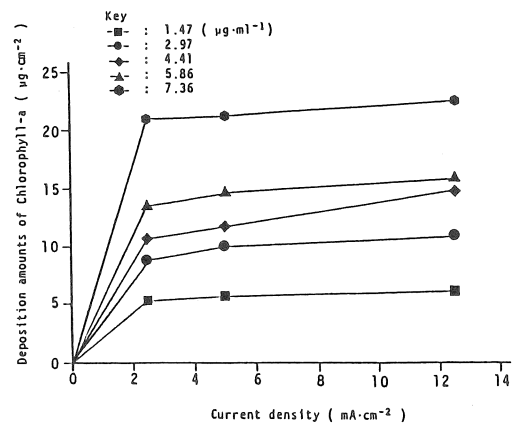


Fig.8 Relationship between deposition amounts of Chlorophyll-a and current density

ると付着量も多くなるが、電流密度を上げて付着量は増加しないことがよくわかる。しかし、Fig.5に示した実験では色素濃度が一定でも電流密度を上げると処理液のpH低下現象は激しくなったわけであり、膜付着量が電流密度に左右されないという本実験の結果と矛盾する。この点について著者らは次のように考察した。

まず、荷電物質の泳動力は電場の強さによって決まる。従って、電流密度によって付着量に変化しなくても低電流密度より高電流密度の方が強い電場がかかっているため当然電気泳動力も強くなる。すなわち、Fig.5の結果において高電流密度条件となるほど処理液のpH低下が激しかったのは、低電流密度より高電流密度の方がクロロフィルaの泳動が速く短時間に一定量が陰膜に付着し、さらに泳動力が強いため膜の圧密化が起こり、水分解を早期に引き起こしたためと考えられる。

以上の結果から、色素は陰膜へ泳動し付着し、その付着量は試料液の色素濃度に左右されるが電流密度には左右されず一定であること、色素は一定量が膜に付着すれば水分解が起こること、また高電流密度条件では泳動力が強いため膜への付着状態が変化し(圧密化)、早期に水分解が起こることが明らかとなったわけである。

次にタンパク質について同様に検討した結果を示す。Fig.9はタンパク質濃度が異なる試料液について、種々電流密度を変えて透析をした場合における処理液中のタンパク質濃度と電流密度の関係を示したものである。図から明らかなように、タンパク質の場合も色素と非常に類似した傾向を示した。すなわち低電流密度である $2.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の条件でも処理液のタンパク質量は顕著に減少したが、電流密度を上げて減少量は変わらずほぼ一定であった。

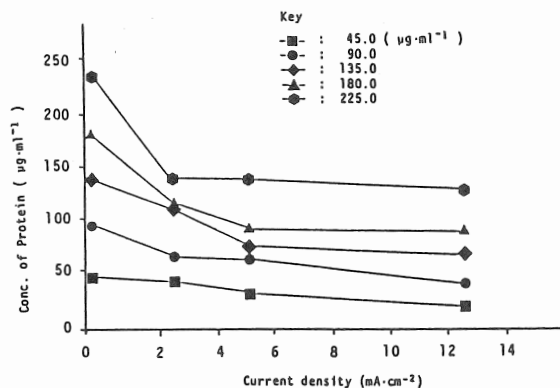


Fig.9 Relationship between concentration of Protein and current density

この結果からクロロフィルaとタンパク質が複合体となっていることは明らかであり pHによりクロロフィルaがフェオフィチンaに変わることから、陰膜の水分解に影響を与えている物質はフェオフィチンaとタンパク質の複合体である可能性が極めて高い。

次に、色素及びタンパク質とならび赤潮の主要な構成成分である糖についても同様な検討を行なった結果を示す。Fig.10は全糖量が $4.0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ~ $20.0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 含む試料液について種々電流密度を変えて透析した場合における処理液中の全糖量と電流密度の関係を示したものである。

図から明らかなように、糖はクロロフィルa及びタンパク質と全く異なる減少傾向を示し、高電流密度条件よりも低電流密度条件で透析した場合に大きく減少していることがわかる。さらにクロロフィルa及びタンパク質の場合は、試料液の濃度にかかわらず約1/2程度の減少が見られた

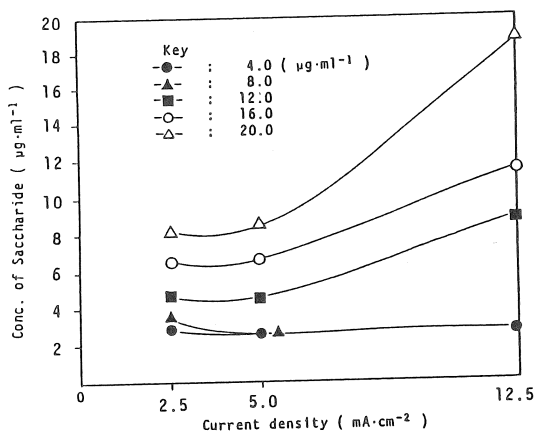


Fig.10 The succharide concentration after electrodiolysis at various current densities

が、糖の場合は試料液の濃度により減少量に差が見られた。

またFig.11は全糖量 $20.0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ の試料液について種々電流密度条件を変えて透析した場合における処理液の経時的なpH変化を示したものである。図から明らかなように低電流密度である $2.5 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の条件ではpH変化は見られないが、 $5.0 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の条件では明らかにpHが上昇し陽膜の水分解が顕著に現われた。しかし $12.5 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の条件で透析した場合は、逆に透析開始直後からpHは急激に低下し陰膜の水分解が強くなったことがわかる。以上の結果と色素の結果を比較すると、特に $5.0 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ においてpHが上昇した点、すなわち、陽膜の水分解が著明に現れた点が異なるわけで

あり、この結果から糖は脱塩室内において色素及びタンパク質とは異なる挙動を示し陽膜に影響を与えると考えられる。しかし、一般的に糖は非イオン性有機物であり泳動しないので特異的に陽膜に影響を与えとは考えられない。この点について著者らは次のように推論した。糖は赤潮細胞中では色素と同様に糖とタンパク質の複合体で存在すると考えられ、この複合体を形成するタンパク質の種類が色素と異なれば当然pH

による荷電状態も異なるわけであり、正(+)に荷電し陽膜面に向かって泳動することも十分考えられる。そこでこの推論を確かめるため、実験に使用した陽膜について糖及びタンパク質の定性反応を行なったところ、糖及びタンパク質も陽性であり、やはり糖はタンパク複合体として陽膜に付着していることが明らかとなった。以上の結果から赤潮中の糖はタンパク複合体として存在し、電気透析においてpHが酸性に傾く高電流密度条件では荷電が弱いため泳動が抑制されるが、pHが変化せず中性域のままである低電流密度条件では正(+)に荷電し陽膜に向かって泳動し、付着して陽膜の水分解を助長していることは明らかである。

3.3 膜面に付着した赤潮成分がイオン交換膜の性能に与える影響

膜に付着した色素及びタンパク質が、特に膜の限界電流密度に対しどのような影響を与えるか検討した。Fig.12は実験に使用した陰膜の限界電流密度を実測し、その低

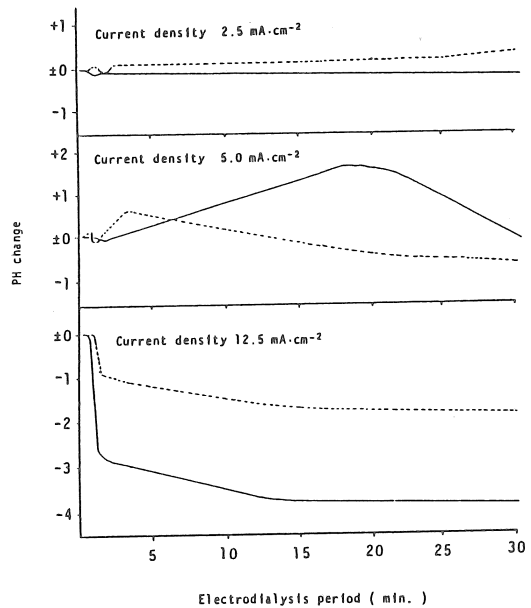


Fig.11 The elapse pH change of desalting chamber on electro dialysis at various current densities
 : Blank (0.05 mol·dm⁻³ NaCl solution)
 — : Sample suspension

下率(%)をクロロフィルaの陰膜付着量(Fig.8に示した)に対してプロットしたものである。図から明らかなように、クロロフィルaの膜付着量と限界電流密度の間にはリニアな関係はなく、逆に付着量が少ないほど限界電流密度は低下した。限界電流密度が最も低下したとき(約80%低下)のクロロフィルaの付着量は約 $5\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ で

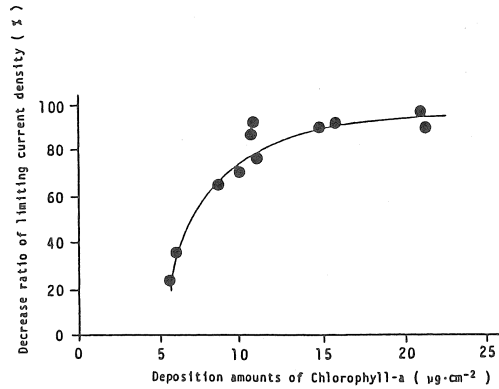


Fig.12 Relationship between deposition amounts of Chlorophyll-a and decrease ratio of limiting current density

あり、この結果から色素タンパク複合体はかなり微量でも陰膜の限界電流密度を著しく低下させることが明らかとなった。また、クロロフィルaの付着量が少ない方が限界電流密度の低下率が大きく、多くなるに従い低下率が小さくなる理由について著者らは次のように推論した。

まずFig.5に示したように、低電流密度から高電流密度のいずれの条件で透析した場合も脱塩室内のpHは中～酸性域にあり、この液性で色素およびタンパク質とも陰膜に付着したことから、中～酸性域では色素タンパク複合体は負(-)に荷電していることは明らかである。また実験に使用した陰膜の交換基は4級アンモニウム基($-\text{NH}_3^+$)であり膜面は正(+)に帯電してため、電荷的にも色素タンパク複合体は陰膜に付着しやすい。

ここで一般的に汚れのない膜のモデルを考えると、限界電流密度は(2)式で表すことができる。

$$I_{lim} = \frac{FDC_0}{\delta(t_m^- - t_a^-)} \quad (2)$$

Fはファラデー定数、Dは溶質の溶液相の拡散係数、 t_m^- は膜相でのアニオンの輸率、

t_a^- は液相でのアニオンの輸率、 δ は境膜層の厚さである。この式から本実験における膜面付着量と限界電流密度の低下率の関係を考えると、まず付着量が少ない方が限界電流密度の低下率が大きい理由は、色素タンパク複合体が泳動し膜の細孔に入り込み物理的な目づまりが起こり、次いで膜面にごく薄い付着層が形成される。その結果、 t_m^- 値は小さくなるが境膜層の厚さ(δ)は増大し、(2)式の分母の項が大きくなるため急激に限界電流密度が低下したと考えられ、この場合の限界電流密度の急激な低下は δ の変化に依存していると考えられる。

次に、付着量が増加すると付着量が少ない場合より限界電流密度が上昇した理由であるが、付着量が増加すると δ は大きくなるはずであるが、色素タンパク複合体はコロイド状であるため圧密化が起こり易く、実験で定量した色素およびタンパク質量に比例して実際の δ はそれほど大きくなる。それよりも負電荷の色素タンパク複合体が膜面に多量に付着し膜面の電荷が逆転して負(-)になるため、膜内の対立イオンである Cl^- イオンの輸率(t_m^-)が減少し($t_m^- - t_a^-$)値が小さくなり限界電流密度が上昇したと考えられ(一種のfouling現象)、すなわち、この場合は δ の変化よりも($t_m^- - t_a^-$)の変化のほうが大きくなるため、限界電流密度は徐々に上昇したと考えられる。

上記したような現象が起こる付着量をFig.12に示した実験結果から推定すると、 δ が変化し限界電流密度が急激に低下するのは、付着量が約 $5 \mu g \cdot cm^{-2}$ 程度までであり、($t_m^- - t_a^-$)の変化による限界電流密度の上昇が起こるのはそれ以上であると推定される。また付着量が約 $15 \mu g \cdot cm^{-2}$ 程度になると限界電流密度の顕著な上昇は見られなくなるが、これはFig.8に示したように電流密度を上げ泳動力を増大させてもクロフィルaはほぼ一定量(約 $20 \mu g \cdot cm^{-2}$ が最大)しか付着せず、最大付着量に近くなると圧密化された付着層の厚さもほぼ定常状態になり、このため限界電流密度にも大きな変化が見られなくなったと考える。

しかし、Grossmanら⁶⁾の研究によれば付着層の厚さやその層内の拡散係数も限界電流密度を決定する大きなパラメーターとなると報告しており、付着層内部及び付着層と陰膜の界面における段階的な濃度低下や色素タンパク複合体の固定電荷等の要因も複雑に絡み合っていると推定される。

5. 今後の課題

今報告では、赤潮の主な成分である色素、タンパク質、糖についてその泳動性及び交換膜に与える影響について検討する予定であったが、糖については詳細な検討はできなかった。これは *Chattonella antiqua* の大量培養がまだ難しい段階であり、実験系に供するのに必要な細胞数を集めるの時間がかかったためである。

しかし、糖が陽膜の水分解に影響を与えることは明らかであり、糖の付着量と限界電流密度の関係が検討できれば、陰膜における色素とタンパク質の検討結果と合わせて赤潮成分が電気透析にどのような影響を与えるかより明確になると考える。

今後は糖の膜付着について定量的な検討を行なうとともに、膜付着物が濃縮特性や膜抵抗に与える影響も含めて検討して行くつもりである。

6. 参考文献

- 1) 岡市友利編, “赤潮の科学”, 恒星社厚生閣
- 2) R.R.L.Guillard and J.H.Ryther, Studies of marine planktonic diatoms, Canadian J. of Microbiology, 8, 229 (1962)
- 3) 西沢一俊, 千原光雄 共編, “藻類研究法”, 共立出版
- 4) 西原 潔, 福島正美著, “蛋白質の定量法 第2版”, 学会出版センター
- 5) 田村善蔵, 田岐英剛, “生化学分析法”, 南江堂
- 6) G.Grossman and A.A.Sonin, Membrane fouling in electrodialysis, Desalination, 12, 107 (1973)

The movement of Red tide components in electro dialysis using
ion exchange membranes

Makoto Kogure, Toshio Sato, Tatsuo Tanaka

Department of Analytical Chemistry,

Showa college of Pharmaceutical sciences

Summary

The movement of Red tide components in electro dialysis and deposition to the ion exchange membranes have been investigated.

Red tide cell (Chattonella antiqua) suspended in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl aqueous solution were passed through the desalting chamber in the experimental apparatus at a flow rate of $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, changing factor such as cell concentrations and current densities.

The cation and anion-exchange membrane consisting desalting chamber collected after 30 minutes beginning of the electro dialysis, limiting current density of each membrane was measured and classification of deposition matter was carried out.

It was clear that the deposition matter of cation-exchange membrane was mainly Polysaccharide and that of anion-exchange membrane was pigment and protein, and that the limiting current density of cation-exchange membrane was not affected very much, but that of anion-exchange membrane was clearly decreased. Especially, the limiting current density of anion-exchange membrane has been remarkable influenced by deposition of pigment, was decreased by a little deposition.

These result suggested that the decreased of limiting current density in the electro dialysis system when the Red tide component inflow was due to decrease of limiting current density of anion-exchange membrane i.e., deposition of pigment and protein.