

(46) 底泥固定化担体および銀含有セラミックスによるアオコ増殖抑制について

Algal growth control with mud gels and silver-contained ceramics

高浪 龍平*, 尾崎 博明**, 林 新太郎**, 山田 修***, 角野 立夫****

Ryohei TAKANAMI*, Hiroaki OZAKI**, Shintarou HAYASHI**

Osamu YAMADA***, Tatsuo SUMINO****

ABSTRACT ; Algal bloom is one of the major environmental problems in closed water bodies. Reduced water currents and high inflow of nutrients to the water bodies are the main reasons behind this problem. Although many researches have been done, effective techniques to minimize the problem are still lacking. The objective of this investigation was to evaluate the effectiveness of mud gels and silver-contained ceramics in growth control of algal bloom. The experimental results showed that use of mud gels and silver-containing ceramics were very effective in controlling algal growth. *Bacillus Megaterium* was primarily affected while using mud gels. Photo catalysis and silver ions were mainly responsible for algal growth control while using silver-contained ceramics. Effectiveness of this technique increased when mud gels and silver-contained ceramics were used together probably due to synergic effects. This technique of controlling algal bloom can be more effective compared to other available methods.

KEYWORDS ; algal bloom, mud gels, silver-contained ceramics

1 はじめに

近年、大切な飲料水を供給する水源である湖沼、特にダム湖のような閉鎖系水域において富栄養化の進行が深刻な問題となっている。富栄養化が進行している閉鎖系水域では、藍藻類の異常増殖、いわゆるアオコの大発生が見られる。アオコはカビ臭の発生、浄水過程でのろ過障害、魚類のへい死といった問題を引き起こすとともに、藍藻の一部は肝臓毒等の有毒化合物を産生することが知られており¹⁾、利水や人への健康影響等で問題となっている。この問題を根本的に解決するためには閉鎖系水域の水質を改善することが必要である。長期的に蓄積した窒素やリン等の削減および流入の制限は早急には困難であり、長期的な計画のもとに達成せざるを得ない。しかし、水利用が先行している現状では緊急の対策が必要であり、そのためにアオコの発生の抑制あるいは安全かつ効率的に処理する新たな方法が望まれている。

今日、試みられているアオコ対策としては、水面を遮光することでアオコの増殖を抑制する浮上式遮光板²⁾の利用や超音波を照射してアオコの細胞内のガス泡を破壊し殺藻する³⁾などの物理的対策、硫酸銅の散布を

*大阪産業大学大学院工学研究科環境開発工学専攻 (Dept. of Environmental Development Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka Sangyo University)

**大阪産業大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka Sangyo Univ.)

***株式会社オーエスユー (OSU Co., Ltd)

****日立プラント建設株式会社 (Hitachi Plant Engineering & Construction Co., Ltd)

はじめとする投棄を中心とした化学的対策、生物捕食や分解微生物類を用いアオコの増殖抑制を目指した生物の対策等が実施されている⁴⁾。

本研究は、湖沼でのアオコの大発生を未然に防ぐために、河川の湖沼流入部にアオコおよび栄養塩類の流入を低減させるバイオリアクターの開発および自然生態系を活用し、環境に配慮したアオコ処理・発生防止プラントの実現を目指すための基礎として、以下の課題について検討を行ったものである。

1) 微生物を用いた生物学的増殖抑制

アオコが大発生した後に急速に消滅する作用として、アオコを分解する微生物や細菌の挙動が注目されていることから、アオコを分解する微生物が存在すると考えられる底泥を用いて自然循環系によるアオコの増殖抑制について検討する。

本研究ではバイオリアクター技術を応用し、採取した底泥をポリエチレングリコールを用いた包括固定化法によって固定化し、底泥固定化担体によるアオコ増殖抑制効果について実験的な検討を行った。

2) 銀イオンを利用した化学的増殖抑制

殺菌・殺藻効果のある銀イオンに着目し、共著者の山田が開発した“定常的に銀イオンを溶解させる高機能セラミック多孔質体”を用いて銀イオンおよび光触媒効果によるアオコ増殖抑制効果について実験的な検討を行った。

2 実験方法

2.1 実験材料

(1) アオコ

アオコは国立環境研究所より分譲された *Microcystis aeruginosa* 株 (NIES-298) を純粋培養したものを用いた。

(2) 底泥固定化担体

底泥の固定化はプラントでの実用性を考慮し、有用微生物の効率的な回収を目的としたものである。本研究では“ポリエチレングリコールによる包括固定化法”^{5), 6)} (以下、固定化担体とする) を用いた。固定化担体の利点は、固定化後の活性が高いこと、安価であること、物性が安定していることなどが挙げられ、劣化速度が遅く、耐用年数が長い。今回用いたポリエチレングリコールによる生物固定には固定化過程に用いる重合剤、NNN' N'-テトラメチルエチレンジアミンによる毒性の影響が考えられ、生物活性の低下が懸念されたが、予備実験においてその影響はほとんどないことを確認している。固定化担体の組成を表1に示し、今回用いた3mm角立方体担体を図1に示す。

表1 固定化担体の組成

物質名	用量
PEG プレポリマ A	17.5 g
PEG プレポリマ B	5.6 g
NNN' N'-テトラメチル エチレンジアミン	0.5 ml
蒸留水	58.5 ml
底泥細菌懸濁液	40 ml
過硫酸カリウム (2.5%)	1 ml

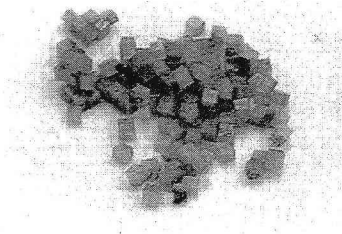


図1 固定化担体

また、実際に固定化を行った琵琶湖およびダム湖の底泥性状を表2、3に示す。底泥は琵琶湖の北湖4点、南湖1点の5地点、および木津川水系の4つのダム湖より採取した。

表2 琵琶湖底泥性状分析結果（2002年8月採取）

試料名 (地点No)	炭素 (%)	水素 (%)	窒素 (%)	TS (%)	VTS (%)
1	2.68	1.04	0.30	12.1	1.05
2	2.70	1.07	0.33	11.5	1.18
3	2.54	0.96	0.30	18.9	1.46
4	2.65	1.18	0.32	10.7	—
5	0.24	0.03	0.05	13.4	1.52

表3 ダム湖底泥性状分析結果（2002年9月採取）

試料名	炭素 (%)	水素 (%)	窒素 (%)	TS (%)	VTS (%)
A ダム	4.65	1.05	0.38	7.6	0.85
B ダム	4.27	1.14	0.33	8.4	1.07
C ダム	1.48	0.59	0.16	5.4	0.98
D ダム	2.35	0.77	0.28	7.0	0.97

(3) 多孔質セラミックス

セラミック多孔質体は、気孔率が50%以上であり、平均細孔径が10～50ミクロンの連続した空孔を有している。製造方法として3000℃におよぶ高温反応を用いるため、高融点セラミックスの一部が熔融して、セラミック同士が融着した特異な3次元網目構造を示す（図2）。このため表面積が大きく金属の融解能は極めて高い。セラミック多孔質体を作成する方法として燃焼合成を用いるため、様々な化合物や金属等を複合したセラミック多孔質体を作成できる⁷⁾。今回はTiCにAgを加え、TiO₂でコーティングし燃焼合成を行った多孔質セラミックス（以下、ペレットとする）を用いた（図3）。その性状を表4に示す。

また、銀含有ペレットは水中で銀イオンを溶出し、投入後すぐに水温25℃における銀イオンの飽和濃度の50ppbに達し、その後も飽和状態を維持する。今回使用した3gの銀含有ペレットで銀イオン飽和溶液を1000L以上作製できる。

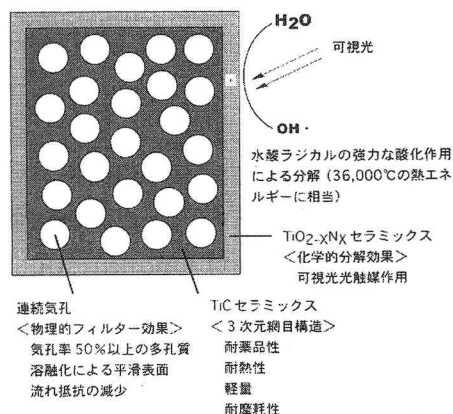


図2 セラミック多孔質体内部構造・特徴

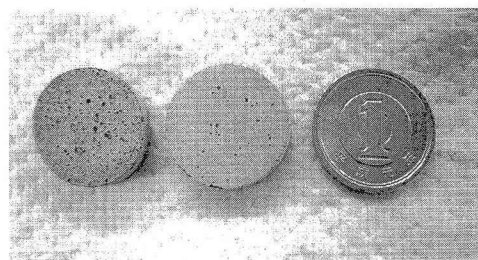


図3 （左）銀含有ペレット
（中央）ブランクペレット

表4 ペレット性状（金属含有率）

分析装置名	EDX-900	
測定範囲	Na — U	
	非含有ペレット	銀含有ペレット
Ti (%)	99.881	91.950
Ag (%)	—	7.990
Fe (%)	0.024	0.059

2.2 実験および分析方法

500ml 三角フラスコを用いた室内回分実験を行った。滅菌処理した MA 培地に後述する担体等とアオコを投入し、培地における初期のクロロフィル a 濃度を $50\sim 100\mu\text{g/l}$ になるように調整した。また、実験環境は毎分 70~80 回転の振盪にてエアレーションを行い、室温 25°C 、2000lux にて 24 時間照射⁸⁾とし、1 週間培養を行った。アオコの増減は実験前後のクロロフィル a を測定し求めた。

目的別に以下の 3 項目に分け実験を行った。

1) 生物学的増殖抑制効果

表 2、3 に示した 9 地点の底泥固定化担体 7.5g をアオコと共に滅菌処理した MA 培地に投入し、1 週間培養を行った。また、対照実験として、蒸留水を固定化したブランク担体およびオートクレーブにて 121°C 、30 分間滅菌を行った滅菌担体の投入実験を実施した。

2) 化学的増殖抑制効果

滅菌処理した MA 培地に、燃焼合成時に銀を加えない銀非含有のブランクペレット、燃焼合成時に銀を添加した銀含有ペレット (3g 成型のもの 1 つ)、実験開始前に 24 時間、銀含有ペレットに浸し、銀イオンをあらかじめ溶出させておいた銀イオン含有 MA 培地、ブランク用に滅菌処理した MA 培地をそれぞれアオコと共に投入し、1 週間培養を行った。また、銀イオン含有 MA 培地作成時には遮光を行い、光触媒効果が発生しないように留意した。銀イオン含有 MA 培地を投入した培地は初期の銀イオン濃度が $10\sim 15\text{ppb}$ になるよう調整した。

3) 複合的増殖抑制効果

生物学的増殖抑制効果と化学的増殖抑制効果の相乗効果を確認するために底泥固定化担体と銀含有ペレットを同時に投入する実験を行った。実験方法は上記と同様である。

3 実験結果および考察

3.1 生物学的抑制効果

実験時に固定化担体を投入せずアオコだけを投入したブランクのクロロフィル a 増加量を 100 とした場合の各サンプルのクロロフィル a 増加比較を図 4、5 に示す。棒グラフは 3 回の実験による結果を平均したものであり、中心の線は最大値と最小値の幅を示している。また、対照実験として底泥を加えずに作成したブランク担体と琵琶湖地点 4 の担体を滅菌したもので同様の実験を行った結果が図 6 である。

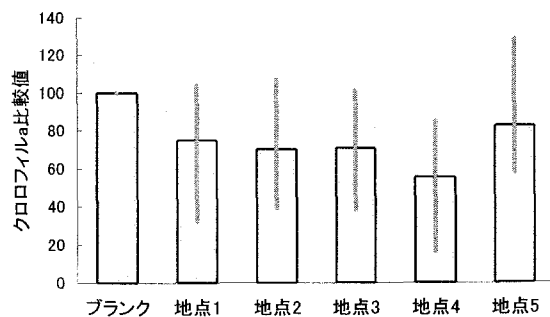


図 4 琵琶湖底泥固定化担体による増殖抑制効果

図 4、5 より全ての底泥固定化担体において、アオコの増殖抑制効果が見られた。各担体によって増殖抑制効果に差があり、琵琶湖では地点 4 が、ダム湖別では B ダムが最もアオコ増殖抑制効果があった。

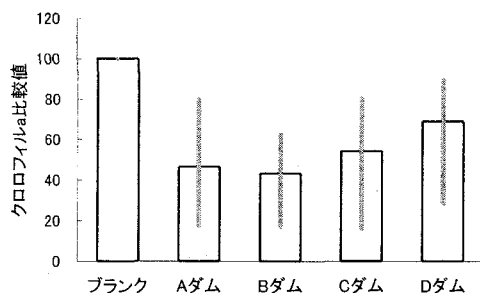


図5 4 ダム湖底泥固定化担体による増殖抑制効果

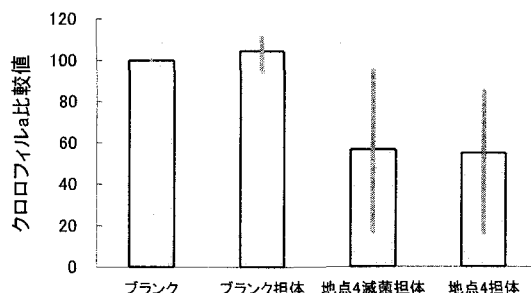


図6 ブランク担体と滅菌担体による増殖抑制効果比較

ブランク担体と滅菌処理を行った担体による対照実験は、図6よりブランク担体には増殖抑制効果がみられず滅菌担体には増殖抑制効果が現れた。これより、固定化に用いる重合剤の毒性によるアオコおよび固定化担体内の生物への影響が認められず、生物活性が低下しないことから、滅菌にも耐えられる細菌がアオコの分解を行っていることが考えられた⁹⁾。

そこで、底泥細菌のスクリーニングを行い、グラム染色試験により陽性反応が出たため、細菌同定キット(アピ社製)による同定を行った結果、底泥中に枯草菌の一種である *Bacillus Megaterium* の存在が確認された。*Bacillus Megaterium* の単離株をペプトン、イースト、グルコースを用いた液体培地にて培養し、培養後の液体培地を投入したアオコ増殖抑制効果について実験を行った結果を図7に示す。アオコ増殖抑制に *Bacillus Megaterium* 菌が大きく寄与することがわかった。

3.2 化学的抑制効果

実験時にペレットを投入せずアオコだけを投入したブランクのクロロフィルa増加量を100とした場合の各サンプルのクロロフィルa増加比較を図8に示す。棒グラフは6回の実験による結果を平均したものであり、中心の線は最大値と最小値の幅を示している。この値が小さいほどアオコの増殖抑制効果があることを示す。

全てのサンプルにおいて、アオコの増殖抑制効果が見られた。各サンプルによって増殖抑制効果に差があり、銀含有ペレットに最も増殖抑制効果がみられ、非含有ペレットと銀イオン含有培地は平均

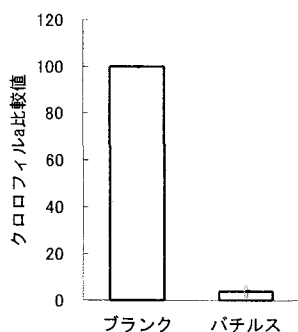


図7 ブランクとパチルス菌による増殖抑制効果比較

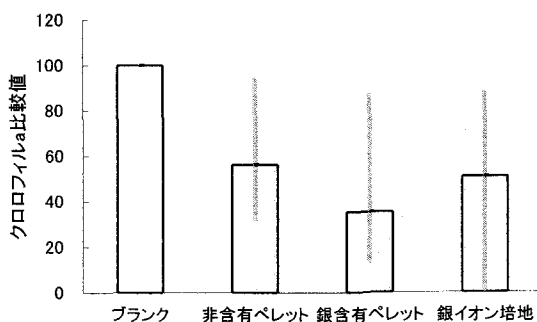


図8 ペレットによるアオコ増殖抑制効果

値ではほぼ同様の増殖抑制効果がみられた。

今回用いたペレットの表面は TiO_2 を主成分とした多孔質セラミックスであるため光触媒効果が期待される。銀を含まない銀非含有ペレットにもアオコ増殖抑制効果が見られたためペレットによる光触媒効果があると考えられた。

また、遮光下で銀含有ペレットを用い銀イオンを溶出させた銀イオン含有 MA 培地のみを添加したものに増殖抑制効果が見られたため、銀イオンによる効果も認められた。

3つのサンプルの比較により、銀含有ペレットには光触媒効果と銀イオン双方による増殖抑制相乗効果が認められ、他と比べ抑制効果が増大する結果が得られた。光触媒効果においては活性酸素やラジカル種が産生されると考えられ、この効果と銀イオンによる効果が互いに影響し合い相殺することなく、双方が増殖抑制に寄与していると推察される。

3.3 複合的抑制効果

実験時に固定化担体およびペレットを投入せずアオコだけを投入したブランクのクロロフィルa増加量を100とした場合の各サンプルのクロロフィルa増加比較を表5に示す。同様の実験を3回行った。

全てのサンプルにおいて、アオコの増殖抑制効果が見られた。実験1回目および3回目では底泥固定化担体の生物活性が良好で銀含有ペレットを同時に投入したものに最大の抑制効果が見られた。これにより、銀含有ペレットと固定化担体の同時投入は固定化担体内生物によるアオコの増殖抑制を阻害することなく相乗効果をもたらすことがわかった。しかし、銀含有ペレットによる増殖抑制効果は溶出する銀イオンによるものか光触媒効果によるものかはこれでは判断できなかった。

表5 実験別クロロフィルa比較値

ブランクを100 とした比較値	ブランク	固定化担体添加	銀含有ペレット 添加	銀含有ペレット +担体
1回目	100.0	19.6	27.7	15.4
2回目	100.0	96.2	21.1	54.7
3回目	100.0	11.6	13.7	8.4

また、2回目の実験では底泥固定化担体の生物活性がほとんど見られず、ブランクとほぼ同様の挙動を示している。この実験における銀含有ペレットと固定化担体の同時投入の結果は、銀含有ペレットのみを添加したものより増殖抑制効果が低いことから、不透明の固定化担体が培地内への光透過を阻害し、ペレット表面において光触媒効果が発生せず、銀含有ペレットは銀イオン溶出による増殖抑制効果しか発揮できなかったものと推測される。以上より、実験1回目および3回目の銀含有ペレットと担体の同時投入による相乗効果はおもに生物分解と銀イオンによるものであると考えられ、実験2より、銀含有ペレットと固定化担体の同時投入時における生物分解による増殖抑制効果は期待できることがわかった。

生物学的対策はプラント化を考えた場合、省エネルギー、省コスト、環境配慮の面でメリットがある一方、生物活性のコントロールが困難で一定の性能を維持することは大きな課題となる。そこで補

完的に化学的対策として銀イオンを用いることで安定したプラント運転が可能であると考えられる。現時点において銀イオンによる環境影響はないと考えられているが不明な点もあり、底泥固定化担体をメインとして補完的に銀含有ペレットを用いることが望ましいと思われる。

4 結論

本研究ではアオコの処理および発生防止を目的に微生物を用いた生物学的増殖抑制と銀イオンを利用した化学的増殖抑制について検討を行い以下の結果が得られた。

- 1) 有用微生物の効率的な回収を目的として底泥を固定化した固定化担体はアオコ (*Microcystis aeruginosa*) の増殖を抑制する。
- 2) 底泥によるアオコの増殖抑制効果には枯草菌の一種である *Bacillus Megaterium* 菌が大きく寄与している。
- 3) 固定化に用いる重合剤 (NNN' N'-テトラメチルエチレンジアミン) による毒性はアオコ、固定化担体内の生物への影響が認められず、生物活性が低下することはなかった。
- 4) 燃焼合成によって作成された銀含有セラミックス存在下ではアオコ増殖抑制効果が認められ、銀イオンによるアオコ増殖抑制効果に加え、光触媒によると見られる効果も確認された。
- 5) 固定化担体と銀含有セラミックスの同時投入によってアオコ増殖抑制効果は増大し、生物分解と銀イオンによる増殖抑制が作用していると考えられる。

5 今後の課題

- 1) 今回の実験により枯草菌の一種である *Bacillus Megaterium* 菌の存在を確認したが、引き続き湖沼底泥の採取を行い、アオコの増殖抑制に有効な細菌のスクリーニングと実証実験を行う。
- 2) 実験時における銀イオンの濃度を正確に把握していないので、銀イオン濃度の経時変化についても調べ、銀イオンによるアオコの増殖抑制効果について更なる検討を行う。
- 3) ペレットがもたらす光触媒効果についてはその挙動が把握できていないため、光触媒効果によって産生されるラジカル種の測定を行い、アオコの増殖抑制効果との関係を明確にする。
- 4) 本研究の実証試験として実際の河川の湖沼流入部におけるアオコ増殖抑制実験を実施し、固定化担体および銀含有セラミックスの最適化および必要量の算出を行い、アオコ処理・発生防止プラントの実現性について検討を行う。

なお、本研究の一部は文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業「産学連携推進事業」“地域産業創生型有害物質新制御システムの開発に関する研究”（平成14年度～平成18年度）の一環として行ったものである。

【参考文献】

- 1) 彼谷邦光 : 環境保全の現状 38 有毒アオコによる飲料水汚染の現状と対策、生物の化学 遺伝、Vol. 58、pp93-97、2004.
- 2) 小島貞男、飯田耕作、滑川明夫 : 湖面の局部遮光による藻類(アオコ)制御の実証実験(第4報) 遮光必要面積の検討、日本水処理生物学会誌 別巻、Vol. 21、pp101、2001.
- 3) 井芹寧、阿南公幸、坂本雅俊 : 超音波を用いた水の華(アオコ)の制御、日本水環境学会年会講演集、Vol. 38、p591、2004.
- 4) 井芹寧、森雅佳、松岡陽子 : 閉鎖性水域保全の全体像 3 閉鎖性水域における内部生産負荷問題の現状と対策の動向 続編 閉鎖性水域における維持用発生藻類の制御技術、資源環境対策、Vol. 38、pp1137-1148、2002.
- 5) EMORI H、NAKAMURA H、SUMINO T、TAKESHITA T、MOTEGI K、TANAKA K : High rate and compact single pre-denitrification process for retrogit、Water Sci Technol、Vol. 30、No. 6、pp31-40、1994.
- 6) 角野立夫 : 包括固定化微生物ゲル担体を用いた環境浄化技術、化学工学秋季大会研究発表講演要旨集、Vol. 34、pp794-795、2001.
- 7) 山田修 : 多層セラミック多孔質体の燃焼合成と環境浄化への展開、シーエムシー出版、月間エコインダストリー7月号 pp13-22、2002.
- 8) 渡部真利代、原田健一、藤木博太 : アオコその出現と毒素一、東京大学出版会、pp101-116、1994.
- 9) 高浪龍平、尾崎博明、林新太郎、中知哉 : 湖沼底泥固定化担体を用いたアオコ増殖抑制効果について、日本水環境学会年会講演集、Vol. 38、p496、2004.