

## 28 有害藻類発生湖沼の有機物、栄養塩類、生物群集の動態解析と修復効果の評価に関する研究

環境省独立行政法人国立環境研究所

循環型社会形成推進・廃棄物研究センター バイオエコエンジニアリング研究室

稲森悠平 水落元之

水圏環境研究領域 湖沼保全研究室

今井章雄 松重一夫

経済産業省独立行政法人産業技術総合研究所中部センター

セラミックス研究部生体機能性セラミックス研究グループ

亀山哲也 横川善之

西澤かおり 永田夫久江

穂積篤 寺岡啓

重点強化事項 地域密着

研究期間 平成 12 年度～平成 14 年度

研究予算総額 68,866 千円

### 背景および目的

水環境修復が強く要望されている富栄養化湖沼における水質悪化の原因は藍藻類の異常増殖によるものである。これらのいわゆるアオコの増殖原因および有機物濃度の上昇要因は発生源からの流入負荷、底泥からの溶出負荷に由来する有機物、栄養塩類としての窒素、リン等が重要な要因として挙げられ、これらの要因が密接に関連して湖内生態系の群集構造が大きく変化することが指摘されている。しかしながら、そのメカニズムについては現在のところ解明されておらず、富栄養化制限因子、湖沼環境基準評価因子等と湖内生態系構成生物の群集構造変化との関係を明らかにすることが必要不可欠と考えられている。

また、WHO（世界保健機関）において富栄養化湖沼で発生する有害藻類の産生する毒性物質ミクロキスチンに対し、 $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  というガイドライン設定されたことから毒性物質に着目した藻類の増殖抑制と分解機構に関する研究を推進する必要がある。

このような研究を必要としている対象有害藻類発生湖沼としては、茨城県霞ヶ浦、福井県三方五湖、神奈川県相模湖、岡山県児島湖、石川県河北潟、東京都内池沼等が挙げられることから、地方公設試験研究機関との連携により上記研究課題の解決に資する研究が推進可能と考えられる。

これらの湖沼の不健全な生態系への遷移をくい止め、かつ修復していく上では、湖内における溶存有機物の分画パターンとの相違性、窒素、リン濃度、生物群集構造等と発生源等からの負荷削減効果との比較解析が極めて重要と考えられる。

本研究では上記の点を鑑み、健全な湖沼生態系への修復を目的に位置づけ、有害藻類発生湖沼の有機物、栄養塩類、生物群集の動態解析と修復効果の評価に関する研究を行った。

### 研究の成果

湖沼内有機物の発生源である下水処理水、埋立地浸出水および湖内流入有機物、藍藻類由来有機物の疎水性・親水性、酸性・塩基性、異分解性・難分解性に基づき 3 種類の樹脂を用いて DOM をフミン物質、疎水性中性物質、親水性酸、塩基物質、親水性中性物質の 5 つに分画する樹脂吸着分画法を適用し、各画分の物理化学的特性および季節変動を把握することにより、湖水で増加・蓄積する有機物の実態と動態を解明し、この各画分の存在特性を評価し、湖

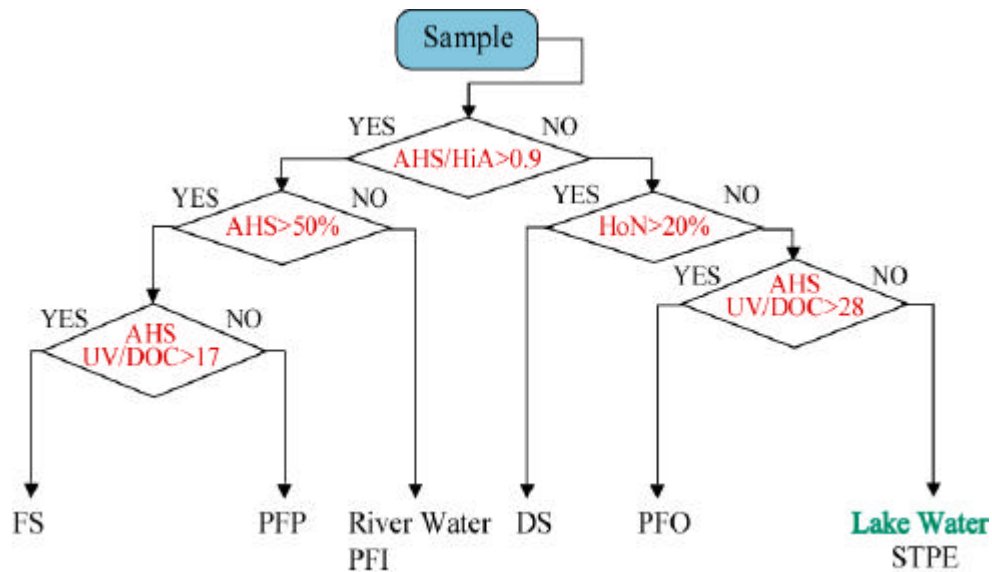


図1 DOM 分画分布と UV:DOC 比によるサンプルの類別化. AHS：フミン物質, HiA：親水性酸, HoN：疎水性中性物質. FS：森林渓流水, PFP：畑地浸透水, PFI：田面流入水, PFO：田面流出水, DS：生活雑排水, STPE：下水処理水.

沼内有機物の起源の推定を行った(図1)。その結果、まず有機物の発生源ごとの有機物の特性を調べたところ、各発生源に由来する試料ごとにその特性は大きく変化しており、生活排水中には中性疎水性物質、また湖沼河川水にはフミン物質が多く存在することが明らかとなった。排水処理水の場合、フミン物質と親水性酸が優占しており、DOMの55%以上を占めていた。親水性酸の存在比は分画成分中最大で(32% - 74%)はフミン物質のそれ(3% - 28%)よりも大きかった。疎水性中性物質の存在比は0% - 21%とサンプル間での差が大きかったが、塩基物質や親水性中性物質は比較的一定で、それぞれ10% - 16%、10%以下を占めた。フミン物質、疎水性中性物質および親水性酸の存在が排水の種類や処理プロセスの種類によって大きく変動する傾向を示した。湖水への主要な外来性DOMである河川水DOMではフミン物質が優占する傾向にあるため、湖への排水処理水の放流量が増大すれば、湖水DOMの組成がより親水性へと変化するのではと示唆された。

湖水DOMの代表的な内部生産性DOMである植物プランクトン由来DOMの特性を評価するために、植物プランクトンとしてラン藻類 *Microcystis aeruginosa*, *Anabaena flos-aquae*, *Oscillatoria agardhii* を選択し、無菌培養した後、培地ろ液をDOM分画に供した。ラン藻由来DOMのほとんどは親水性DOM(親水性酸+塩基物質+親水性中性物質)であった。また、同じラン藻類でも種によってDOM分画分布は顕著に異なった。*M. aeruginosa* や *A. flos-aquae* 由来DOMでは親水性酸が、*O. agardhii* 由来DOMでは塩基物質の存在比が顕著に高かった。ラン藻類由来DOMにおいてフミン物質は極めて少ないことが判明した。湖水中にはラン藻由来のフミン物質はほとんど存在しないことが示唆された。

また、有害藻類の増殖特性と藻類産生性有毒物質マイクロシスチンおよび異臭味物質2-MIBの生分解機構解明について、微小動物および細菌類の役割とその分解特性について解明した。まず、浄水場の生物膜処理施設から採取した生物膜構成生物群集により有害藻類であるマイクロシスティス属やフォルミデ

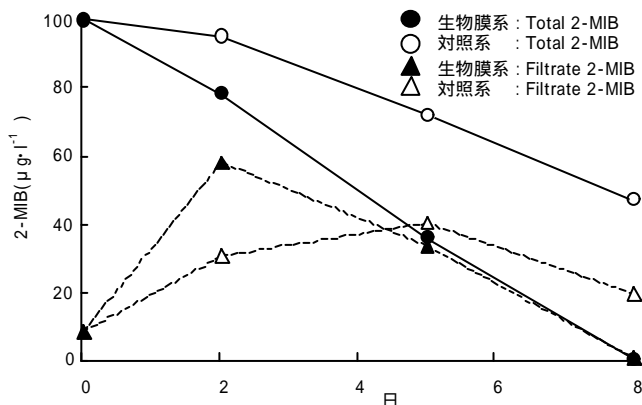


図2 2-MIBの対照系および生物膜系での減少パターンの比較

イウム属が高效率に分解除去されることが明らかとなった。またこのとき同時に、ミクロシスチンや2

MIBも速やかに分解されていることが確認された(図2)。さらに、これら有害藻類の分解に貢献している生物の探索を行ったところ、糸状体摂食者のトリシグモストマ属およびろ過摂食者のスタイロニチア属、テトラヒメナ属によって有害糸状藻類フォルミディウム属、オシラトリア属の分解が促進され、カビ臭物質2-メチルイソボルネオールの分解についても微小動物と細菌の共存が効率的な分解除去に大きな役割を果たしていることが明らかとなった(図3)。また、有毒藻類ミクロシスティス属の分解には捕食分解する原生動物モナス属が働いていることが明らかとなり、捕食作用と同時に有毒物質ミクロシスチンも同時に分解されていることが観察された。さらに、溶存性ミクロシスチンの分解に貢献する生物の探索を行い、ミクロシスチン分解菌として新種のスフィンゴモナス属の単離に成功した(図4)。この細菌は、細胞内酵素によりミクロシスチンを高效率に分解し、複数の種類のミクロシスチン(RR態、YR態、LR態)を分解する能力を有していた(図4)。また、この細菌からミクロシスチン分解酵素遺伝子の検出を行い既存のミクロシスチン分解酵素遺伝子と相同の遺伝子を検出することができた。これらの結果を踏まえ、藻類産生性の有害物質の生物学的除去のための現場型の生物ろ過装置の開発を行い、その試作機を作成することができた。さらに、有害藻類の発生機構について、特に藻類間の競争関係に注

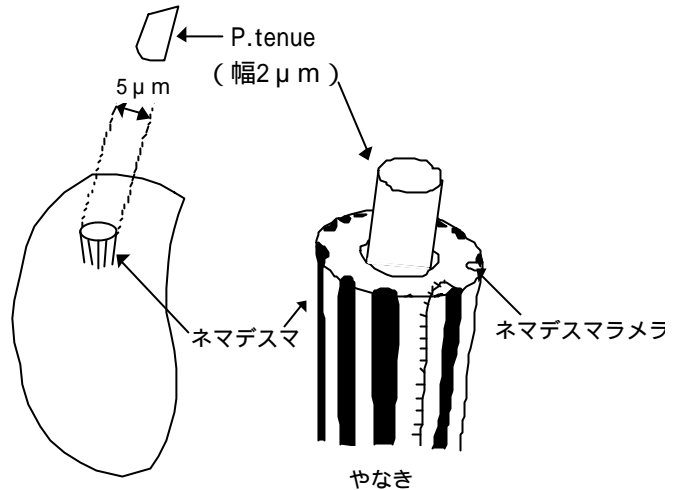


図3 トリシグモストマ属の捕食機構

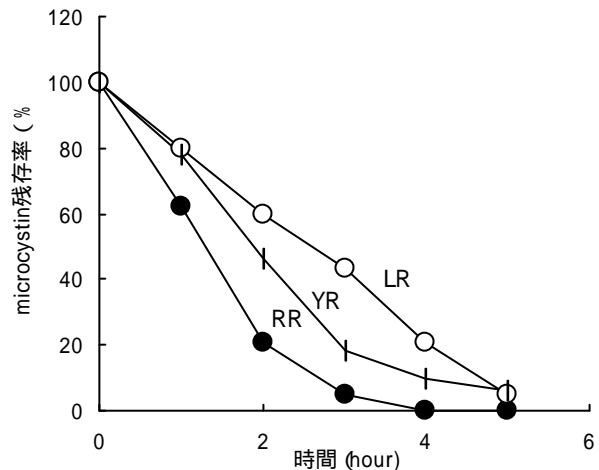


図4 単離されたスフィンゴモナス属による3種類のミクロシスチンの分解

目し湖沼モデルシミュレーターを用いて解析を行ったところ、糸状性藍藻類オシラトリア属は、10℃という低温においても十分に増殖活性を示し、ミクロシスティス属などの他の藻類との競争に有利な特性を有していることが明らかとなった。

物理化学的手法を導入し発生源及び湖内蓄積有機物に対する除去システムの高度化については、試作した物理化学的処理装置を新たに考案し、これを用いて有機酸の削減効果について検討した。種々の有機酸を含むモデル水のCOD値は、紫外線あるいはオゾンを用いると次第に低下し、紫外線とオゾン両方を用いるとさらに低減化できることが明らかとなった(図5)。一方、イオンクロマトグラフの強度から、種々の有機酸がオゾン、紫外線により分解され、次第に他の有機酸へ転化していく様子が確認された。この装置を用いて種々の有機酸を含むモデル水と名古屋市内の河川から採水した水について、紫外線、オゾン、光触媒を併用した分解実験を行ったところ、紫外線照射量、オゾン添加量を多くすると削減効果が向上することが明らかとなった。河川水では、CODとして20ppm程度の汚濁した水でも、分解効果はあるものの、溶存する化学種により紫外線よりオゾンの方が効果的なものもあり、溶存有機物に応じた光酸化分解法を選択することが必要であることが示唆された。

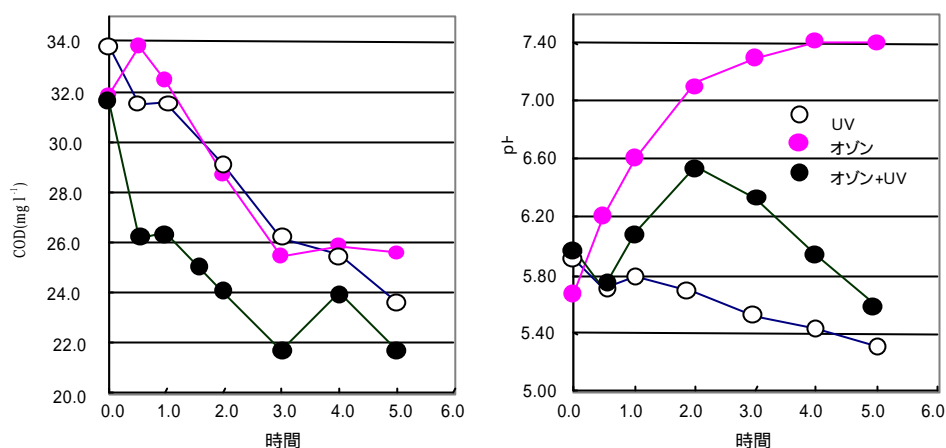


図5 物理化学的処理法によるモデル水の処理時間とCOD値、pHの変化値

一方、水処理に適した繊維状チタニアをゾル - ゲル法で作製することに成功しさらに、安価に水処理用チタニアボールを製造できる手法を新規に開発した(図6)。この光触媒は、紫外線の受光と攪拌により効果が大きく異なることが明らかとなり、比重の小さな比較的直径の大きなポリマービーズ(比重 1.05、径 8mm)表面に二酸化チタンをコーティングしたものが少量で最も効果的な削減効果が得られることが明らかとなった。

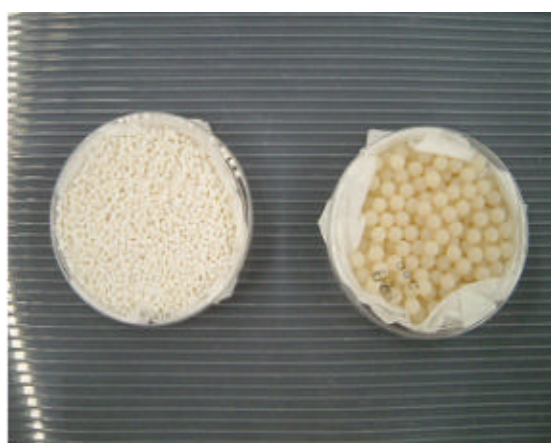


図6：開発されたチタニアボールの写真  
ハイリッド1(左)、ハイリッド2(右)

### 3. 研究のまとめ

以上のように本研究において湖内有機物の起源とその特性を把握することができた。また、藻類由来有害物質の分解に貢献する生物種を特定し、それらを用いた生物ろ過装置を開発した。さらに、湖沼中に蓄積する有機物の物理化学的除去を目的としたオゾン・UVによる除去装置を考案し、その処理性能を実証することができ、また光触媒として、チタニウムを適用した担体を考案し有機物の物理化学的分解の可能性を見出すことができた。今後、これらの知見をもとに、湖沼内での有機物の動態を把握するとともに、生物学的有機物除去法および物理化学的有機物除去法を組み合わせることにより、湖沼の水質の健全化が実現できる。

## 研究発表

### ( 1 ) 口頭発表

- 1 ) Saito, T., Itayama, T. and Inamori, Y. "Isolation of microcystin degrading bacteria and detection mlrA gene." 2nd International Toxic Algae Control Symposium, 2002. 30-31 Oct., Tsukuba
- 2 ) 斎藤猛、板山朋聡、稲森悠平 “ 藍藻毒ミクロシチン分解酵素の性状とその遺伝子 ” 第 1 8 回微生物生態学会シンポジウム, 2002.11.18, 三重
- 3 ) Ouchiya, T. "The Development of a System for Eliminating filamentous Blue-Green Algae using Beneficial Micro-animals" 2nd International Toxic Algae Control Symposium, 2002.10.30-31 Oct., Tsukuba
- 4 ) Yokogawa, Y., Nagata, F., Kameyama, T. and Suzuki, T. "Development of Porous Materials as Carriers Immobilizing a Microorganism for Water Purification Prepared by Using Waste materials , 4th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials, 2002. 5-9 Jul, Jena, Germany.
- 5 ) 横川善之, 斎藤隆雄, 加藤且也, 永田夫久江, 酒井美穂, “ 溶存有機物の光酸化分解用セラミックス ”, 日本セラミックス協会第 15 回秋季シンポジウム, 2002.9.23, 秋田
- 6 ) 横川善之, 斎藤隆雄, 加藤且也, 永田夫久江, 酒井美穂, “ オゾン、紫外線、光触媒を併用した溶存有機物の分解 ”, 第 37 回日本水環境学会年会, 2003.3.4, 熊本.

### ( 2 ) 論文発表

- 1 ) Imai A., Fukushima K., Matsushige K. and Kim Y.H. (2001). "Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources" Water Research 35, 4019-4028.
- 2 ) Choi K., Imai A., Kim B. and Matsushige K. (2001). "Properties of dissolved organic carbon (DOC) released by three species of blue-green algae" Korean Journal of Limnology, 34 (1), 20-29.
- 3 ) Imai A., Fukushima K., Matsushige K., Kim Y.H. and Choi K. (2002). "Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants" Water Research 36, 859-870.
- 4 ) Kim Y.H., Lee, S. H., Imai A. and Matsushige K. (2002). "Characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake and inflowing waters" Korean Society of Environmental Engineers, Environ. Eng. Res. 7(2), 93-101.
- 5 ) 今井章雄 (2002) . “湖沼における難分解性溶存有機物の蓄積” 海洋と生物 140, 203-208.
- 6 ) Saito, T., Sugiura, N., Itayama, T., Inamori, Y. and Matsumura, M. (2003) "Degradation Characteristics of Microcystins by Isolated Bacteria from Lake Kasumigaura" J Water SRT - Aqua 52, 13-18.
- 7 ) Saito, T., Sugiura, N., Itayama, T., Inamori, Y. and Matsumura, M. (2003) "Assesment of Biodegradability of Microcystin in Environmental Water by the River-Die-Away Method" Jpn. J Wat. Tret, Biol 39, 1-8.
- 8 ) Yokogawa, Y., Nagata, F., Kameyama, T. and Suzuki, T. (2002) " Development of Porous Materials as Carriers Immobilizing a Microorganism for Water Purification Prepared by Using Waste Materials " Phos. Res. Bull. 13, 265-270.
- 9 ) Hozumi, T., Yokogawa, Y. and Kameyama, T. (2002) "Hollow Anatase TiO<sub>2</sub> Fibers Using Unidirectionally Aligned Organic Short Fibers as Templates" J. Mater. Sci. Lett., 897-900.

## 工業所有権

工業所有権に関しては特になし。