

研究成果報告書

所属機関

都城工業高等専門学校 物質工学科

職名

准教授

氏名

高橋 利幸

研究テーマ

微細藻類含有ビーズを利用した重金属等のカチオン吸着とその脱離制御

研究報告

1. 研究の背景と目的

無機系排水中の重金属類は、下水道処理設備では処理できず、個別の処理を要する。従来の排水処理では、凝集沈殿剤を用いて重金属類を沈殿させ、資源として再利用困難なスラッジとして廃棄してきた。しかし、広い設置面積、厳格化する排水規制値など、既存設備は時代の要望に対応できていない。

微細藻類は、食品、化学製品、環境浄化やバイオ燃料など広い分野で活用できる生物資源として近年注目が高い(図1)。本研究では、化学的な凝集沈殿法に替わる重金属類の新規重金属処理・回収法として、微細藻類を用いた生物吸着に基づく方法の開発を目的にした。特に、本研究では、その名の通り、微細過ぎて使いづらい微細藻類を使いやすくした「微細藻類含有担体(図2)」を使うことを特徴とする。本助成期間では、微細藻類を含有した不溶性担体の作製とその吸着金属イオン種の解析【実験①】、また、処理環境に依存した藻類細胞の吸着イオン種・量の変化【実験②】を行った。

これらを通して、凝集沈殿剤の添加や極端な pH 調整が不要で、微細藻類を重金属イオンなどのカチオン吸着材として活用するとともに、当該藻類による金属イオン吸着機構とその制御技術の検討を行うこととした。

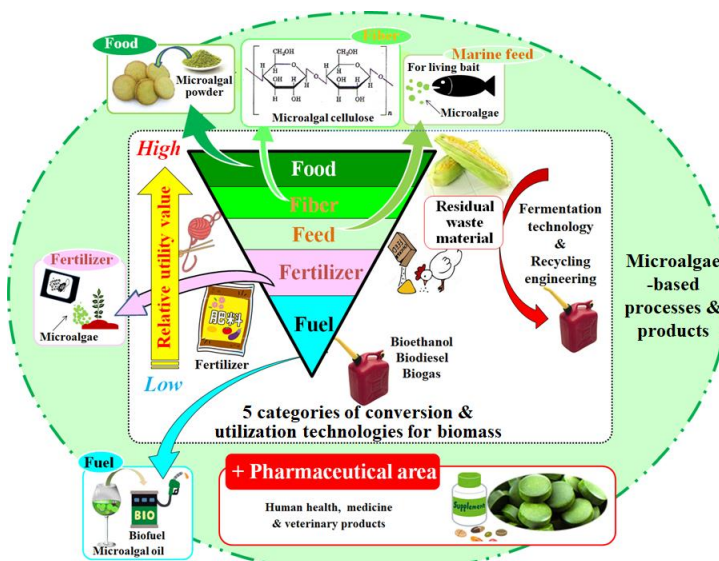
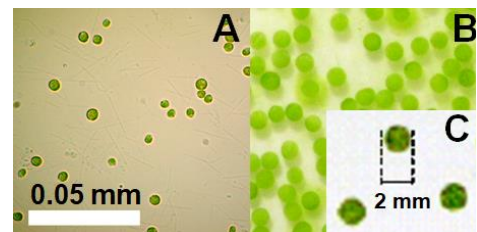


図1：従来バイオマスと微細藻類バイオマスの活用用途

図2：サイズ調整した微細藻類担体
A) 自然状態の微細藻類, B&C) 微細藻類含有担体

2. 研究成果および考察

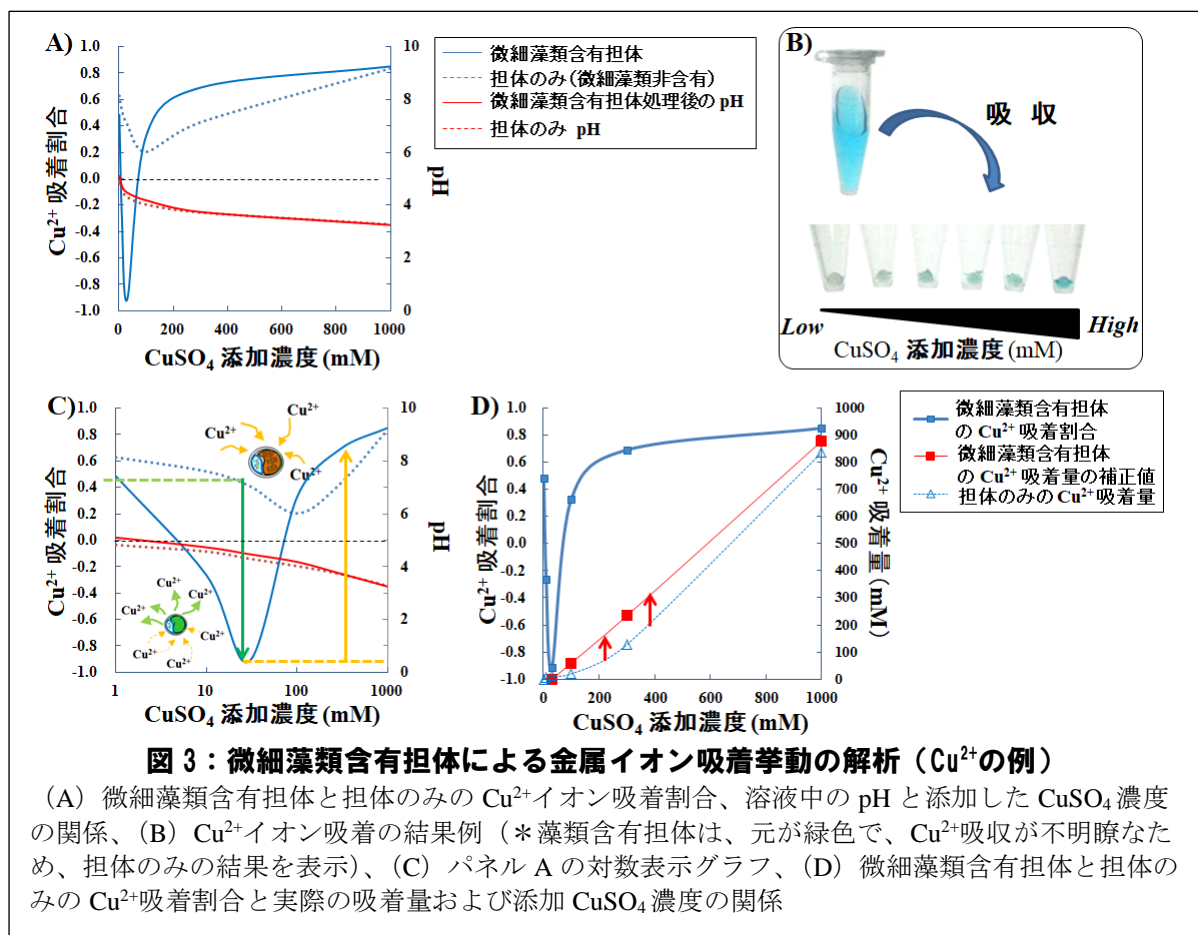
2. 1 微細藻類含有担体による金属イオンの吸着挙動

重金属の主要な排出源はめっき業である。主要なめっき液には、銅めっき(主成分：硫酸銅溶液)、ニッケルめっき(主成分：硫酸ニッケル 他)、クロムめっき(主成分：無水クロム酸)、亜鉛めっき(主成分：酸化亜鉛、塩化亜鉛など)、金めっき(主成分：シアン化金カリウム)、シアン化銀めっき(主成分：シアン化銀 他)、硫酸スズめっき(主成分：硫酸第一スズ 他)、無電解ニッケルめっき(主成分：硫酸ニッケル 他)、無電解銅めっき(主成分：硫酸銅 他)等がある(土井, ぶんせき, 2006)。今回、実験では、金属イオン溶液として、硫酸銅溶液と硫酸亜鉛溶液を用いた。ここで、亜鉛めっき液の本来の主成分は酸化亜鉛である。しかし、反応溶液中のイオン種の相違は、細

胞表面電位への影響を通して、吸着挙動に影響する可能性がある。そこで、今回は、実験系から、金属イオンの以外の影響を排除するため、対イオンには同じ硫酸イオンを持つ化合物を用いた。

本研究では、微細藻類を包括固定（アルギン酸ゲル包括法）した微細藻類含有担体を作製した（図2）（Takahashi, *Nature's 150th Anniversary Symposium*, 2019）。この藻類含有担体に、金属吸着能があるか、金属イオン溶液と24時間反応させ、藻類担体の金属吸着量を元素分析で、各試験溶液のpHをpHメーターで評価した。なお、元素分析は、各種金属元素用の比色法を用いた。図3は実験結果の例として、 Cu^{2+} の結果を示している。各金属イオン溶液は蒸留水よりも酸性のため、金属イオン濃度に依存してpHは下がったが、微細藻類の有無はpH変動には大きく影響しなかった（図3A）。ここで、添加した金属イオン溶液の濃度と吸着量から、各金属イオンに対する吸着割合を評価した。金属イオンの吸着において、金属イオン濃度が高いほど、吸着量と割合ともに増加したが、ある時点までの低濃度領域において、吸着とは逆に、溶液中の金属元素濃度が増える現象を確認した。この現象は、微細藻類含有担体を使用した条件の方が大きかった（図3A）。なお、微細藻類包括剤として使用した物質（アルギン酸）自体も、元素種によっては高い金属吸収能を示した（図3B）。

高濃度の金属イオンは、生物に対して、急性または慢性毒性を発揮する。今回、生死判別は行っていないが、毒性が低い低濃度では、微細藻類は生存していたと考えられる。一方、高濃度領域は、毒性が高く、死滅している微細藻類が増えたと考えられる。そのため、金属イオン溶液の濃度により異なる現象が起きた原因は、微細藻類の生理活性に起因すると考えられる。すなわち、低濃度領域で、微細藻類が生存している間は、細胞外から入る金属イオンを積極的に排出し、恒常性を維持しようと作用した（図3Cの緑色矢印）。なお、この際、溶液中の金属イオン濃度が、処理濃度よりも高くなった事実から、細胞内に元々含まれる当該金属イオンも同時に排出されたと想定される。それに対し、金属イオン濃度が高く、微細藻類が死滅すると、微細藻類は吸着のみに作用したと考えられる（図3Cのオレンジ色矢印）。



包括剤のみの場合、低濃度領域で若干の不安定さはあるが、試験した全濃度範囲で吸着挙動を示した（図3A&B）のに対して、微細藻類含有担体を用いた場合は、初期（低濃度領域または高濃度領域の反応初期の時点）の段階で、細胞内に含まれる金属イオンの排出が起きた。そのため、金属イオンの吸着フェーズでは、一度排出した金属イオンの再吸収も含まれると考えられる。そこで、添加処理濃度に、排出した分の再吸収量を加算し、微細藻類含有担体による金属イオン吸収量を再計算した（図3D）。補正の結果、包括剤自体（図3D 青点線）にも金属吸着能があるが、微細藻類を含有した方が（図3D 赤

線)、高い吸着能を示した。吸着量の程度は異なるが、この傾向は、今回検討した Cu^{2+} と Zn^{2+} で同様の傾向を示した。

2. 2 微細藻類含有担体による金属イオンの吸着と pH 調整の効果

金属イオンなどのカチオン性物質に対する生物の吸着メカニズムは、細胞表面電位と関係がある。細胞表面電位は、一般に pH との関連がある。そこで、一定濃度の金属イオン溶液に対して、様々な pH 環境下で、微細藻類含有担体の金属吸着能を評価した。その結果、pH を上げることで金属吸着量は上昇した。しかし、中性付近から弱アルカリ領域の pH では、金属水酸化物の沈殿が生じ、実験には使用できなかった。そのため、事実上の pH 制御できる幅は限られていた。また、吸着フェーズの微細藻類含有担体に対して、pH を制御すると、包括剤のみを制御した場合と差がなくなった。したがって、pH 制御は、微細藻類の吸着能というよりは、包括剤の吸着能力向上に寄与した。

3. 将来展望

本研究を通して、微細藻類は、担体のみで使用する場合よりも、金属吸着量を増やすことが分かり、微細藻類の有用性を確認できた。一方、使用する微細藻類の状態により、吸着とは逆の反応の現象を起こすことが分かった。金属イオンの吸着に着目すれば、微細藻類細胞を吸着フェーズの状態にする、そのための前処理条件の確立が必要である。また、微細藻類細胞数と金属吸着能力の関係も残された課題である。そして、微細藻類が、どの金属元素種に対しても同様に機能するのかについては、現在の設備で評価できる元素種の制限と時間の都合から、限られた元素種しか評価できていない。そのため、この点も継続課題として残されている。上記に加え、当初の目的として、微細藻類含有担体による金属イオンの吸着にとどまらず、その先の段階として、吸着した金属イオンの脱離・回収を目指している。一旦吸着した金属イオンの脱離条件の確立も、今後の評価すべき課題である。

これらの残された課題の解決を通して、微細藻類を用いて、金属含有排水から金属資源として金属元素を回収し、循環型社会に貢献できる技術を確立したい。

4. 研究発表 (* 微細藻類関係の関連研究の成果を含む)

学会発表や学術誌等として発表済みの成果は、以下の (1) ~ (7) の通りである。その他として、現在、ELSEVIER 社出版の学術誌に、微細藻類関係の査読付論文を論文投稿し (1件)、先日、1回目の査読に対する Revised manuscript を返却したところである (2020年6月中旬時点)。また、2020年度に微細藻類関係として、1件の学会発表を予定しており、現在、発表要旨を作成中である。

- (1) **T. Takahashi** : Technology, Development for An Environmental Improvement and An Organic Material Production Using Non-edible Microalgae., *Nature's 150th Anniversary Symposium, POSTER SESSION FINALISTS*, 2019年4月 (国際会議発表)
- (2) 東森悠斗, **高橋利幸**, 小林高臣 : 植物ホルモン処理した微細藻類の凝集・増殖挙動, 日本化学会秋季事業 第9回 CSJ 化学フェスタ 2019, 2019年10月15日 (国内学会発表)
- (3) **高橋利幸**, 小林高臣 : 微細藻類バイオマスの増殖技術へのセルロースの活用, 第29回日本 MRS 年次大会, 2019年11月27日 (国内学会発表)
- (4) **T. Takahashi** : Routine Management of Microalgae Using Autofluorescence from Chlorophyll., *Molecules*, vol. 24 (24), Article No. 4441, 2019 (査読付学術誌)
- (5) **T. Takahashi** : Relationship between Algal Blooms and Marine-Ecosystem Services., *In: Monitoring Artificial Materials and Microbes in Marine Ecosystems: Interactions and Assessment Methods.* (Ed. **T. Takahashi**, vol. 2, pp. 30-40, **Bentham Science Publishers** (2020) (Editor & Chapter author) (英文書籍)
- (6) **T. Takahashi** : Effects of Eluate Compounds from Steelmaking Slag on Microalgae., *In: Monitoring Artificial Materials and Microbes in Marine Ecosystems: Interactions and Assessment Methods.* (Ed. **T. Takahashi**, vol. 2, pp. 255-266, **Bentham Science Publishers** (2020) (Editor & Chapter author) (英文書籍)
- (7) **高橋利幸** : バイオマスの 5F (食物・繊維・飼料・肥料・燃料) に貢献する微細藻類の簡易な管理と取り扱い法の開発, 社団法人霧島工業クラブ 令和元年9月度例会, 2019年9月24日 (招待講演)