銅材料の殺藻効果とその応用に関する研究

Studies on Effect of Copper Algacide and Its Application

橋 本 奨・岩 堀 恵 祐
(大阪大学工学部環境工学科)

Susumu HASHIMOTO and Keisuke IWAHORI

(Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University)

Abstract

The algacide effects of various copper materials were experimentally investigated. The elution rate of copper was approximately expressed by the Langmuir type for copper-plated media and by the Freundlich type for copper chip and granular copper, respectively.

These materials were effective based on the experimental results, viz. algae SS concentration, pH and growth rate constant. The practical utilization methods of these materials were presented and considered.

緒 言

近年、湖沼やダム湖、閉鎖水域における富栄養化現象は、赤潮・水の華に代表される藻類の異常増殖を誘発し、大きな社会問題となってきた。この現象は、水域の美観を損なうことはもとより、上水道の異臭味、浄水場での急速濾過池障害、魚類のへい死、周辺住民に直接異臭を感じさせるなど、多くの被害をもたらしている。

このため、富栄養化の発生機構およびその防除法がこれまで数多く調査・研究され、その発生状況、栄養要求性、増殖促進物質、生態学的特性などが明らかにされてきた^{1)~4)}。また、富栄養化防除法として、化学薬品法、超音波法、海面回収法、高分子凝集法、粘土吸着法などが検討されてきた¹⁾が、まだ実用化されるに至っていない。

一方、下水処理場最終沈殿池では、光、栄養塩類などにより越流堰に藻類が付着するので、その防除のため、

維持管理の上で多くの労力を必要としている。このため、各種金属板の据え付け⁵⁾あるいは船舶用防汚塗料(Cu_2O あるいは有機スズ化合物含有)の塗布^{5)~7)}を越流堰に行い、殺藻効果を検討したところ、銅板が実用上優れているという報告例⁵⁾もある。

ここでは、上記の銅の殺藻効果に着目し、プラスチック材表面に銅メッキした担体(以下、銅メッキ粒と称す)、市販の銅線ならびに粒状銅、片状銅の殺藻効果を実験的に検討し、これらの成績をもとに、その実際的な利用方法について種々考察したので、その概要を報告する。

1. 実験材料と方法

1-1 実験材料

(1) 供試材料

供試材料として銅メッキ粒、銅線、粒状銅、片状銅を用いた。

銅メッキ粒は図1に示した形状で、楕円柱のプラスチック材表面に銅メッキを施したものである。銅メッキ粒の長径を D_1 (mm)、短径を D_2 (mm)、高さを H (mm)とすると、無作為に抽出した35個の銅メッキ粒の D_1 、 D_2 、 H の各値を測定し、表1の値を得た。これより、銅メッキ粒の D_1 、 D_2 、 H の各平均値はそれぞれ3.030mm、2.314mm、3.056mmで、また1個当りの表面積と体積の平均値は、それぞれ36.7823mm²、16.8286mm³である。

次に、銅線は市販品(KYOWA DENSEN, UEW 0.6, No.10)を用い、その直径は0.6mmである。また、粒状銅は純度99.85%、8~16mesh、片状銅は純度99.85%

図1 銅メッキ粒の形状

表1 銅メッキ粒の測定値

項目	長径 D_1 (mm)	短径 D_2 (mm)	高さ H (mm)
統計値			
最大値	3.5	2.7	3.2
最小値	2.6	1.9	2.9
平均値	3.03	2.314	3.056
標準偏差	0.2064	0.1955	0.0809
変動係数	6.812	8.448	2.647

測定個数：35個

1個当りの平均表面積：36.7823mm²

1個当りの平均体積：16.8286mm³

のものを用了。

(2) 供試藻類

表2の合成培地により継代培養した *Oscillatoria* sp. を、また表3のCT培地により継代培養した *Phormidium* sp. をそれぞれ供試藻類とした。

1-2 実験方法

(1) 銅メッキ粒による殺藻効果

○ 実験Ⅰの方法

表2の合成培地200mℓを三角フラスコ(500mℓ容)に入れ、表4の条件で銅メッキ粒をそれぞれ投入し、120℃、15分で高圧蒸気滅菌し、これらに予め継代培養した *Oscillatoria* sp. の培養液(藻体SS濃度：160mg/ℓ)を無菌的に1V/V%添加し、2個の電球(100V、60W)点灯下の照度1500~2000lux、温度25~30℃で静置培養した。実験開始後、適宜無菌的に培養液10mℓを採

表2 合成培地の組成

NaHCO ₃	16.8	(g)
K ₂ HPO ₄	0.5	
NaNO ₃	2.5	
K ₂ SO ₄	1.0	
NaCl	1.0	
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.2	
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.04	
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.01	
EDTA	0.08	
A ₅ solution	1	(mℓ)
B ₆ solution	1	
イオン交換水	1	(ℓ)
pH	8.3	

A₅ solution

H ₃ BO ₃	2.85	(g/ℓ)
MnCl ₂ ·4H ₂ O	1.81	
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.22	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.08	
MoO ₃	0.015	

B₆ solution

NH ₄ VO ₃	230 × 10 ⁻⁴	(g/ℓ)
K ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₄ ·24H ₂ O	960 × 10 ⁻⁴	
NiSO ₄ ·7H ₂ O	478.5 × 10 ⁻⁴	
Na ₂ WO ₄ ·4H ₂ O	179.4 × 10 ⁻⁴	
Ti ₂ (SO ₄) ₃	600 × 10 ⁻⁴	
Co(NO ₃) ₄ ·6H ₂ O	440 × 10 ⁻⁴	

取し、藻体濃度(SS濃度)、pHを、また実験終了時には、培養液の遠心上澄液(10000rpm、10分)あるいは濾紙法による濾液の銅濃度を測定した。なお、対照として、*Oscillatoria* sp. を添加しない同一実験条件での三角フラスコを用意し、これより前同様に適宜培養液を採取して銅濃度の経日変化を測定した。

○ 実験Ⅱの方法

表3のCT培地200mℓを三角フラスコ(500mℓ容)に入れ、表5の条件で銅メッキ粒をそれぞれ投入し、高圧蒸気滅菌してから、これらに予め継代培養した *Phormidium* sp. の培養液(藻体SS濃度：400mg/ℓ)を無菌的に1V/V%添加し、前同様に照度1500~3000lux、温度25~30℃で静置培養した。実験開始後、実験Ⅰと同様に培養液を適宜採取し、藻体濃度(SS濃度)、pHおよび銅濃度を測定した。なお、対照として、*Phormidium* sp. を添加しない同一条件での三角フラス

表3 CT 培地の組成

Ca(NO ₃) ₂ ・4H ₂ O	150	(mg)
KNO ₃	100	(mg)
MgSO ₄ ・7H ₂ O	40	(mg)
β グリセリン酸 Na	50	(mg)
Vitamine soln.	1.0	(mℓ)
P N metal	3.0	(mℓ)
TAPS	400	(mg)
イオン交換水	1	(ℓ)
pH	8.2	

Vitamine soln. の成分含量

Vitamine B ₁	10	(mg/ℓ)
Vitamine B ₁₂	0.1	
Biotine	0.1	

P N metal

FeCl ₃ ・6H ₂ O	19.4	(mg)
MnCl ₂ ・7H ₂ O	8.2	(mg)
ZnCl ₂	1.0	(mg)
CoCl ₂ ・6H ₂ O	400	(μg)
Na ₂ MoO ₄	800	(μg)
Na ₂ EDTA・2H ₂	150	(mg)
イオン交換水	100	(mℓ)

表4 実験Ⅰの条件

項目 実験番号	投入個数 (個)	重 量 (g)	全表面積 (mm ²)	備 考
I-1	0	0	0	Control
I-2	2	0.0433	80.03	
I-3	5	0.1013	187.24	
I-4	10	0.1990	367.82	
I-5	110	2.0014	4046.05	
I-6	536	10.0007	19715.31	

注：供試体（銅メッキ粒），試験生物（Oscillatoria sp.）

表5 実験Ⅱの条件

項目 実験番号	投入個数 (個)	重 量 (g)	全表面積 (mm ²)	備 考
Ⅱ-1	0	0	0	Control
Ⅱ-2	5	0.1052	183.91	
Ⅱ-3	10	0.1889	367.82	
Ⅱ-4	50	0.9998	1839.12	

注：供試体（銅メッキ粒），試験生物（Phormidium sp.）

コを用意し，前同様適宜培養液を採取して銅濃度の経日変化を測定した。

(2) 銅線，粒状銅，片状銅による殺藻効果

○ 実験Ⅲ，実験Ⅳの方法

合成培地 200mℓ を三角フラスコ（500mℓ 容）に入れ，表6の条件で銅線を，また表7の条件で粒状銅，片状銅をそれぞれ投入し，実験Ⅰと同様に高圧蒸気滅菌してから，これらに予め継代培養した Oscillatoria sp. の培養液を無菌的に 1V/V% 添加し，実験Ⅰと同様に，照度 1500～3000lux，温度 25～30℃ で静置培養した（実験Ⅲ，実験Ⅳ）。実験開始後，実験Ⅰと同様に培養液を適宜採取し，藻体濃度（SS濃度），pHおよび銅濃度を測定した。なお，継代培養した Oscillatoria sp. の藻体 SS 濃度は，実験Ⅲの場合 205mg/ℓ，実験Ⅳの場合 1761mg/ℓ であった。

表6 実験Ⅲの条件

項目 実験番号	投入個数 (個)	重 量 (g)	全表面積 (mm ²)	備 考
Ⅲ-1	0	0	0	Control
Ⅲ-2	1	0.1001	73.56	
Ⅲ-3	1	0.2508	183.91	
Ⅲ-4	1	0.4999	367.82	

注：供試体（コイル状銅線），試験生物（Oscillatoria sp.）

表7 実験Ⅳの条件

項目 実験番号	投入個数 (個)	重 量 (g)	全表面積 (mm ²)	備 考
Ⅳ-1	0	0	0	Control
Ⅳ-2	23	1.3010	363.95	
Ⅳ-3	1	1.0901	511.10	

注：試験生物（Oscillatoria sp.）

1-3 測定方法

藻体濃度は，濾紙法⁸⁾により SS 濃度で評価した。また，pHはガラス電極法⁸⁾で，銅濃度は原子吸光度法⁸⁾でそれぞれ測定した。

2. 実験成績

2-1 銅メッキ粒による実験成績

(1) 実験Ⅰの成績

○ 銅メッキ粒からの銅溶出

銅メッキ粒 5個，10個，110個における単位表面積当りの銅濃度の経日変化を図2に示した。銅メッキ粒 5

図2 単位表面積当りの銅濃度の経日変化
(実験Ⅰの場合)

個, 10個の場合, 実験開始4日目以降, 単位表面積当りの銅濃度は約 $0.47 \text{ mg/l} \cdot \text{cm}^2$ の一定値となり, また銅メッキ粒110個のそれは, 実験開始10日目以降, 約 $0.30 \text{ mg/l} \cdot \text{cm}^2$ の一定値となった。前者の場合には, 4日目まで供試体表面から銅がすべて溶出したが, 後者の場合には, 実験終了時にも供試体表面に銅が一部残存していることが観察された。このことから, 銅メッキ粒から銅がすべて溶出するのではなく, 培養液の成分と投入個数により, 銅が培養液中で錯塩をつくり, 銅の溶出が極めて遅くなったものと推定できる。また, 実験終了時の *Oscillatoria* 培養濾液の銅濃度は, この対照実験のそれとはほぼ一致していたことから, *Oscillatoria* 培養液における銅溶出状態も図2と同様であると考えてよい。

一方, 単位表面積当りの銅濃度 (y) と経過日数 (x) の関係は, 図2の成績から, 吸着現象と同様の取り扱いが可能であり, 次の Langmuir 型の式が成り立つはずである。

$$y = \frac{x}{a + b x} \quad (1)$$

ただし, a : 恒数 ($\text{l} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{日} / \text{mg}$),

b : 恒数 ($\text{l} \cdot \text{cm}^2 / \text{mg}$)

式(1)は次式のように変形できる。

$$\frac{x}{y} = a + b x \quad (2)$$

式(2)より, 縦軸に x/y , 横軸に x をとれば直線関係が得られ, 切片から a , 傾きから b をそれぞれ求めることができる。

図3 Langmuir 型のパラメーター a , b 値の算出
(実験Ⅰの場合)

図2の成績をもとに, 図3に x と x/y の関係を示した。これより, 銅メッキ粒5個と10個の場合は同一の直線に適合し, 銅メッキ粒110個の場合はこれとは異なる直線であることがわかる。式(2)に従い, Langmuir 型のパラメーター a , b 値を求め, 表8にそれぞれ示した。また, 得られた値を式(1)に代入し, Langmuir 型による理論曲線を図2の実線で示した。

先に述べたように, 銅メッキ粒からの銅溶出は極めて迅速であるので, 培養初期の銅溶出速度が重要である。そこで, 単位時間, 単位表面積当りの初期溶出銅濃度(以下, 初期銅溶出速度と称す)により銅メッキ粒からの銅溶出を検討した。この初期銅溶出速度は, 式(1)の両辺を x で微分し, $x = 0$ とおいた時の値即ち $1/a$ で表され, 表8に示したように, 銅メッキ粒5個, 10個の場合には $3.444 \text{ mg/l} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{日}$, 銅メッキ粒110個の場合には $1.421 \text{ mg/l} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{日}$ となった。これは, 銅メッキ粒の投入個数が多いほど, 投入直後ただちに錯塩がつくれ, 銅の溶出が遅くなるためであると考えられる。

○ 銅メッキ粒の殺菌効果

実験Ⅰにおける藻体 SS 濃度の経日変化を図4に示した。なお, 実験Ⅰ-6では藻体 SS はまったく増加しなかった。図示しなかった。実験Ⅰ-1では, 藻体 SS は10日目まで急激に増加し, 1840 mg/l に達した後, 徐々に減少した。実験Ⅰ-2～実験Ⅰ-5では, 藻体 SS の増加は認められたが, 実験Ⅰ-1ほど著しい増加量を示さず, また投入個数が多いほど藻体 SS は増加しなかった。

一方, 図4から明らかなように, 培養開始4～5日目までは, 藻体 SS は対数増殖で増えていると考えられるので, 次式が成り立つ。

表 8 Langmuir 型のパラメーター a, b 値と初期銅溶出速度の一覧表

項目 実験番号	試験生物	投入個数 (個)	パラメーター		初期銅溶出速度 (mg/ℓ・cm ² ・日)
			a (ℓ・cm ² ・日/mg)	b (ℓ・cm ² ・日/mg)	
I	Oscillatoria	5	0.290	2.070	3.444
		10			
		110	0.704	3.284	1.421
II	Phormidium	5	35.807	3.022	0.028
		10	42.662	5.134	0.023
		50	101.78	18.99	0.010

注：供試体（銅メッキ粒）

図 4 藻体 SS 濃度の経日変化（実験 I の場合）

$$\frac{1}{S} \frac{dS}{dt} = k \quad (3)$$

ただし、S：藻体 SS 濃度 (mg/ℓ)，dS/dt：藻体の増殖速度 (mg/ℓ・日)，k：増殖速度恒数 (1/日)，t：時間 (日)

式 (3) を t = 0，S = S₀ から t = t，S = S まで積分すると次式となる。

$$S = S_0 e^{kt} \quad (4)$$

ただし、S₀：初発藻体 SS 濃度 (mg/ℓ)

式 (4) の両辺の自然対数をとると次式が得られる。

$$\ln S = k \cdot t + \ln S_0 \quad (5)$$

したがって、縦軸に ln S，横軸に t をとれば直線関係が得られ、傾きから k を求めることができる。

いま、式 (5) から、実験 I における増殖速度恒数 k を算出し、表 9 に一括表示した。実験 I-1 と実験 I-2 の k は同じ値であったが、対数増殖期以降、実験 I-2 では実験 I-1 ほど藻体 SS 濃度は高い値を示さなかった。また、銅メッキ粒の投入個数が多くなるほど k は低い値を示した。

次に、培養液 pH の変化について述べる。実験 I-1 では、藻体 SS 濃度の変化と同様に、初発培養液の pH 8.3 から上昇し、10 日目では 11.83 に達してから、その後徐々に減少した。しかし、実験 I-2～実験 I-6 では、実験 I-1 とは異なり、pH は徐々に上昇し、実験終了時には、実験 I-2，実験 I-3 で約 10.35，実験 I-4～実験 I-6 で約 10.0 であった。

以上のことから、銅メッキ粒は Oscillatoria sp. に対して殺藻効果を期待できることが明らかとなった。しかし、投入個数が 10 個以上、即ち培養液 200 ml に対して 3.6782 cm² 以上の表面積をもつ銅メッキ粒を投入すれば、顕著な殺藻効果を期待できることが図 4 から明らかであり、この時の培養液銅濃度は約 1.6 mg/ℓ であった。

(2) 実験 II の成績

○ 銅メッキ粒からの銅溶出

単位表面積当りの銅濃度の経日変化を図 5 に示した。実験 I と同一仕様の銅メッキ粒を使用したにもかかわらず、単位表面積当りの銅濃度は徐々に上昇し、しかも投入個数が多いほど、その濃度は小さな値を示した。また、先と同様に Langmuir 型のパラメーター a, b 値を求め、表 8 に一括表示した。初期銅溶出速度は、実験 I

表9 各種銅材料による増殖速度恒数kの一覧表

項目 実験番号	供試体	試験生物	投入個数 (個)	増殖速度恒数 k (1/日)	備 考
I	銅メッキ数	Oscillatoria	0	1.109	Control
			2	1.109	
			5	0.906	
			10	0.880	
			110	0.725	
II		Phormidium	0	0.805	Control
			5	0.576	
			10	0.402	
III	銅 線	Oscillatoria	0	1.247	Control
			1	1.089	
			1	1.132	
			1	1.119	
IV	粒 状 銅 および 片 状 銅		0	0.882	Control 粒状銅 片状銅
			23	0.326	
			1	0.486

図5 単位表面積当りの銅濃度の経日変化
(実験Ⅱの場合)

と比較すると極めて小さな値であることがわかる。実験終了後、銅メッキ粒表面に銅がかなり残存していたことから、Phormidium 培養液中で錯塩がつくられ、これが銅の溶出を遅くしたものと考えられる。したがって、培養液中の成分により、銅メッキ粒からの銅溶出状態が異なるといえる。

図6 藻体SS濃度の経日変化(実験Ⅱの場合)

○ 銅メッキ粒の殺藻効果

実験Ⅱにおける藻体SS濃度の経日変化を図6に示した。なお、実験Ⅱ-4では藻体SSはまったく増加しなかったため、図示しなかった。実験Ⅱ-1では、藻体SS濃度は11日目まで急激に増加し、その後急激に減少した。実験Ⅱ-2では、実験Ⅱ-1と同様の変化を示し

たが、その値は小さく、実験Ⅱ－3では、11日目以降、ほぼ一定値を示した。また、先と同様に、増殖速度恒数 k を求め、表9に一括表示した。これより、銅メッキ粒の投入個数が多いほど k は低い値をとることがわかる。

実験Ⅱ－1のpHは、実験開始から徐々に上昇し、18日目で9.81となったが、25日目には8.75に低下した。実験Ⅱ－2と実験Ⅱ－3のpHは、実験Ⅱ－1と同様の变化を示したが、最大pH値は18日目で約9.0であった。また、実験Ⅱ－4では、実験期間中はほぼ一定値7.8を示した。

以上のことから、銅メッキ粒はPhormidium sp.に対して殺藻効果を期待できることが明らかとなった。

2-2 銅線による実験成績

銅線を供試体とした実験Ⅲでは、実験期間中、初発培養液とはほぼ同じ銅濃度の約0.04mg/ℓであった。本実験で用いた市販の銅線は、何らかの加工・処理が施されていたため、銅が溶出しなかったものと考えられる。また、実験Ⅲの藻体SS濃度とpHは、すべての実験で、先に述べた実験Ⅰ－1とはほぼ同じ経日变化を示し、また表9に一括表示した増殖速度恒数 k もほぼ同一の値が得られた。したがって、銅線による殺藻効果は期待できないといえる。

2-3 粒状銅、片状銅による実験成績

○ 粒状銅、片状銅からの銅溶出

実験Ⅳにおける単位表面積当りの銅濃度の経日变化を図7に示した。単位表面積当りの銅濃度は、粒状銅の場合には指数関数的に、また片状銅の場合にはほぼ直線的に増加していることがわかる。したがって、単位表面積当りの銅濃度 (y) と経過日数 (x) の関係は、次のFreundlich型の式で近似できるはずである。

$$y = p \cdot x^{1/n} \tag{6}$$

ただし、 p ：恒数、 n ：恒数（指数）
式（6）の両辺の対数をとると次式となる。

$$\ln y = \frac{1}{n} \ln x + \ln p \tag{7}$$

したがって、縦軸に $\ln y$ 、横軸に $\ln x$ をとれば直線関係が得られ、切片から p 、傾きから n をそれぞれ求めることができる。

図7の成績をもとに、式（7）に従って p 、 n を求め、表10に一括表示した。また、先と同様に初期銅溶出速度を求め、表10に示した。これより、片状銅の初期銅

図7 単位表面積当りの銅濃度の経日変化（実験Ⅳの場合）

表10 Freundlich 型のパラメーター p 、 n 値と初期銅溶出速度の一覧表

項目 実験番号	供試体	パラメーター		初期銅溶出速度 (mg/ℓ・cm²・日)
		p	n	
N-2	粒状銅	0.0407	0.7006	0.0581
N-3	片状銅	0.0964	0.9585	0.1006

注：試験生物（Oscillatoria sp.）

溶出速度は粒状銅のその約2倍であるが、得られた p 、 n 値から約4日目以降は粒状銅の銅溶出速度が片状銅のそれよりも高くなることわかる。

秋葉ら⁵⁾は、下水処理場処理水に銅板を浸漬させ、銅板からの初期銅溶出量を測定し、0.019mg/cm²・日の値を報告している。本実験では、初発培養液が200mℓであるので、片状銅の初期銅溶出量は0.0201mg/cm²・日となり、秋葉らの報告とはほぼ一致した。

○ 粒状銅、片状銅の殺藻効果

実験Ⅳにおける藻体SS濃度の経日变化を図8に示した。実験Ⅳ－1では、藻体SS濃度は13日目で5780mg/ℓに達するまで急激に増加し、その後急激に減少した。実験Ⅳ－2、実験Ⅳ－3では、藻体SS濃度はあまり増加せず、前者の場合、20日目で260mg/ℓ、後者の場合、13日目で420mg/ℓで最大となった。しかし、実験

図8 藻体SS濃度の経日変化(実験Ⅳの場合)

Ⅳ-2では9日目に、また実験Ⅳ-3では11日目に培養液がそれぞれ白濁したので、前述の最大藻体SS濃度はOscillatoria sp.の正味の藻体濃度ではないといえる。また、式(5)から増殖速度恒数 k をそれぞれ求め、表9に示した。粒状銅、片状銅の k 値は、実験Ⅳ-1のそれよりもかなり低い値である。これより、粒状銅、片状銅とも殺藻効果を期待できることが明らかとなった。

先に述べたように、粒状銅の初発銅溶出速度は片状銅のそれよりも小さな値で、また5日目の銅濃度は、粒状銅の場合約1.5mg/ℓ、片状銅の場合約2.6mg/ℓであり、片状銅の方が殺藻効果が大きいものと考えられる。しかし、増殖速度恒数 k 値を比較すると、粒状銅は片状銅よりも低い値を示し、粒状銅の方が殺藻効果は大きかった。これは、銅材料からの銅溶出と培養液の銅濃度以外にも、銅材料と藻体の接触が多いほど殺藻効果を期待できることを示唆している。したがって、同一表面積の銅材料であるならば、できる限り投入個数を多くし、銅材料と藻体を接触させた方がより効果的であると考えられる。

3. 考察

先の実験成績から、銅メッキ粒、粒状銅、片状銅は殺藻効果をもつことが明らかとなった。しかし、銅メッキ

粒は、銅溶出が終了すれば、プラスチック材だけが残るので、実用化の際には、この回収方法を考慮する必要がある。

ここでは、上記銅材料の実験的な利用方法について種々提示し、若干の考察を加えた。

3-1 赤潮生物の防除方法

湖沼、閉鎖水域では、底泥は沈積したまま動かず、酸素供給もないので嫌気状態である。このため、底泥から窒素・リンが溶出し、また有機物も微量だが底泥中に沈積しており、底泥表層部およびその周辺には、赤潮生物の餌が豊富に存在している。ほとんどの赤潮生物は走光性、浮上・沈降性を持ち、また冬季でも底泥中にそのコロニーが多数みられるという報告⁴⁾もあり、赤潮生物はこれらを摂取して大量発生する可能性を秘めている。赤潮生物は、気象条件、湖象条件、栄養塩類などの水質条件、赤潮生物の生態学的特性など多くの要因が複雑に関与し合い、大量発生するといわれている⁴⁾。しかし、先に述べたように、嫌気状態による底泥からの窒素・リンの溶出をできる限り抑制し、この窒素・リンを食物連鎖により、赤潮生物以外の生物に移行させることができれば、赤潮生物の大量発生を防除できるはずである。このためには、一定時間間隔、例えば1週間に1回か1か月に数回の頻度で、底泥表層部を攪拌・混合すなわち耕耘し、水中の溶存酸素を底泥表層部に供給すればよい。勿論この場合、底泥表層の上層水中に溶存酸素が殆どない時には、底泥耕耘の効果は殆どないと考えられるから、底泥表層の上層水中の溶存酸素濃度がこの方法の鍵になるものと考えられ、したがって耕耘時の酸素補填の方法に留意せねばならない。これにより、底泥表層部は好気状態となり、底泥からの窒素・リンの溶出を抑制でき、また底棲性生物(ベントス)の生育可能な条件をつくり出すことができる。底泥表層部でベントスが繁殖すれば、魚類が集まり、これを摂食して増えるので、自然生態系のなかで養殖と同じ効果を期待できる。さらに、底泥中の窒素・リンは、食物連鎖により魚類に移行するので、赤潮を誘発する可能性も極めて低くなる。また、底泥表層部付近が汚れている場所ほど、赤潮生物の大量発生が生じやすいので、このような底泥を耕耘することが重要である。一方、赤潮生物は夜間に底泥周辺に集まることから、先に述べた粒状銅を底泥に散布し、夜間底泥耕耘を行えば、粒状銅が赤潮生物と接触するので、粒状銅の殺藻効果は尚一層高まるものと考えられる。さらに、何らかの方法で粒状銅を水面に浮遊させれば、昼間水面に移動した赤潮生物に対し殺藻効果を期待できる。なお、赤潮発

図9 赤潮発生とその防除法の概念図

生とその防除法の概念図を図9に示した。

いま、100m四方、水深5mの水域を想定する。先に述べた粒状銅におけるFreundlich型の式から、30日後の単位表面積当りの銅濃度を求めると $5.2235\text{mg}/\ell\cdot\text{cm}^2$ となる。この値を用いて、上記水域の平均銅濃度が $1\text{mg}/\ell$ となるには、粒状銅を約17ton即ち 1m^2 当り約1.7kg投入すればよいことになる。これは、この水域平面積の約12%に相当する。

3-2 浴槽水の再利用

住宅団地の浴槽は約200ℓで、浴槽水の水質はBODで $1\sim 3\text{mg}/\ell$ 、SSで $0.6\sim 4\text{mg}/\ell$ 、T-Nで $1.8\sim 2.8\text{mg}/\ell$ 程度である⁹⁾。これら水質からみると、この浴槽水を雑排水として排出するより、再利用することができれば極めて効率的である。そこで、この浴槽水のSS成分をフィルター等で濾過し、生物処理（例えば包括固定化微生物による処理¹⁰⁾）でBOD成分、T-N成分を低減させた後、銅メッキ粒を投入すれば、再利用も可能となる。銅メッキ粒は粒状銅等に比べて、銅溶出が迅速であるので、浴槽水の再利用には効果的であり、浴槽水200ℓの銅濃度を $1\text{mg}/\ell$ 程度にするための銅メッキ粒の投入個数は、先のLangmuir型の式から約5600個と試算できる。

3-3 貯水槽における殺菌・殺藻効果

住宅団地では、水道水を貯水槽に一度貯留してから、各家庭に配水している。この貯水槽は、長年使用すると壁面に粘性物質が付着し、また密閉構造であるが、何らかの原因で光が入れば、藻類が発生することもある。このため、貯水槽の清掃、点検を頻繁に行う必要があるが、実際にはそれほど行われていないのが現状である。これらの状況は、細菌、藻類などの微生物由来のことが多く、銅材料を用いれば、殺菌、殺藻効果を期待できるはずである。しかし、水道水は人間が飲料水その他に利用し、また水道水中の銅濃度基準値が $1\text{mg}/\ell$ 以下であることから、銅材料を直接貯水槽に投入しないほうがよい。そこで、貯水槽への水道水供給ポンプの出口に、銅メッキ粒充填塔を設け、貯水槽流入時に水道水と銅メッキ粒をたえず接触させれば、殺菌、殺藻効果を期待できるはずである。

以上、実験成績をもとに、銅メッキ粒と粒状銅の実際的な利用方法を提示し、若干の考察を加えた。ここで述べた方法以外にも、まだ数多くの利用方法が考えられ、今後これらについてさらに検討していきたい。

要約

銅メッキ粒、市販の銅線ならびに粒状銅、片状銅の殺藻効果を実験的に検討し、次の知見が得られた。

1) 銅メッキ粒からの銅溶出はLangmuir型で、また粒

状銅、片状銅からの銅溶出はFreundlich型でそれぞれ近似できることがわかった。市販の銅線は、何らかの加工・処理が施されており、銅は溶出しなかった。

- 2) 銅メッキ粒は培養液の成分と投入個数により、培養液中で錯塩をつくることもあり、銅溶出速度に大きな影響を及ぼすことが示唆された。
- 3) 藻体SS濃度、pHおよび増殖速度恒数 k 値から、銅メッキ粒および粒状銅、片状銅は殺藻効果を期待できることが明らかとなった。
- 4) 同一表面積の銅材料であれば、その体積を小さく、投入個数を多くして、藻体と銅材料を接触させることにより殺藻効果が高まることが示唆された。
- 5) 得られた実験成績をもとに、銅メッキ粒、粒状銅の実際的な利用方法を提示した。

参考文献

- 1) 日本水産学会編：赤潮——発生機構と対策，恒星社厚生閣（昭和61年9月10日再版）
- 2) C・M・パーマ著，桑原訳，小島補訂：用廃水藻類学，産業用水調査会（昭和49年5月11日発行）
- 3) 生嶋功編：水の華の発生機構とその制御，東海大学出版会（1987年2月25日発行）
- 4) 門田元編：淡水赤潮，恒星社厚生閣（1987年9月25日発行）
- 5) 秋葉誠，富田雅昭：最終沈殿池越流樋部への銅板張付による防藻対策について，第21回下水道研究発表会講演集，19（1984）
- 6) 清水理恵子，黒崎清：処理施設の殺藻塗料の効果，第13回下水道研究発表会講演集，5（1976）
- 7) 原田良識，進士一男，鈴木政弘：防藻塗料の最終沈殿池における藻類付着抑制効果，月刊下水道，6（3），97（1983）
- 8) 日本下水道協会編：下水試験方法（1974）
- 9) 小川雄比古，高橋一三，桜井敏郎，竹田茂，田所正晴，野間紀之，大野茂：用途別建築物の排水量・水質および負荷量（第10報）——旅館・ホテル排水の水量・水質および負荷量——，用水と廃水，22（11），75（1980）
- 10) 橋本奨，古川憲治，濱宏：活性汚泥の固定化とその浄化機能に関する研究——PVA-ホウ酸法について——，下水道協会誌，23（262），41（1986）