

# 水溶性ガラスが藻類を増殖させる

## Marine Algae Propagation by Using Water Soluble Glass

(株) テトラ 課長 綿貫 啓 Akira Watanuki

同上 顧問 斎木正道 Masamichi Saiki

東洋ガラス (株) R & D 部 先納靖陸 Yasunori Sennou

### 1 はじめに

海水中の藻類は、海水に溶存している窒素、リン等の栄養塩や炭酸ガス等の無機物を吸収し、太陽エネルギーを利用して有機物生産を行うので、海洋生態系では「基礎生産者」に位置付けられている。海洋に分布する藻類は、植物プランクトンのような数  $\mu\text{m}$  の単細胞の微細藻類とコンブやワカメのような大型の多細胞の藻類（海藻類）が主なものである。藻類は、魚介類の餌料になることと、海水中の栄養塩を固定することから海水浄化の役割も果たすので、沿岸域では海藻類の群落（藻場）の造成が注目されている。また、海水中の炭酸ガスを吸収することから、地球温暖化対策として植物プランクトンによる炭酸ガス固定が検討されている<sup>1)</sup>。

海水中の栄養塩濃度は海域による差が大きく、内湾域では富栄養傾向が強く、外洋では貧栄養である。また、海洋深層水は栄養塩濃度が高く、地形や海流の影響で深層水が海面付近まで湧昇する海域では、藻類も増殖し豊かな生態系が形成され好漁場になっている。藻類の増殖を制限する大きな要因に、光、栄養、水温、溶存酸素などがあげられ、このうち窒素 (N)、リン (P)、あるいはケイ素 (Si) 等の海水に溶存する栄養塩が、最適な比で存在すれば藻類は増殖するが、偏った比率では藻類は増殖できない。また、鉄、マンガンなどの微量元素が不足しても藻類は増殖できない。

広大な海洋の化学組成を人為的に制御することは不可能である。しかし、著者らは、非常に限定された局所的な範囲、あるいは人間の管理下の範囲において栄養塩濃度を最適な比に制御したり、不足しがちな成分を供給することで藻類の増殖を促進させることは可能であると考えた。これを実現するには溶存態の栄養塩が含まれる水溶液（液体培地）では容積が大きく、濃度を一定に保つためのメンテナンスが必要で高価でもある。そこで、長期間にわたり必要な成分を安定的に供給できる素材の開発に取り組み、その答えとして海水中に

ミネラルをイオンの形で溶出し、溶出速度を制御できる水溶性ガラスを開発した。ここでは、水溶性ガラスの開発とその用途開発の概要について紹介する。

### 2 海の生物生産を担う藻類増殖のニーズと課題

以下に藻類増殖の重要性と課題を概括する。

#### 2.1 海藻類による藻場造成

コンブ、ワカメ等の岩礁上の大型藻類（海藻類）は太陽光が差し込む浅場に分布し、その群落（藻場）は、魚介類に生息場、餌料場を提供する。ところが、これまで沿岸域の埋立等によって、浅場が喪失し、我が国沿岸から藻場や干潟が大幅に減少した。そこで、近年、港湾等の沿岸域開発や海岸保全施設等の設置にあたって、藻場の回復や修復、創造等、海洋生物との共生が配慮されるようになった。

藻場の成立には、波や漂砂等の物理的外力、栄養塩等の化学的条件、捕食、競合等の生物的条件が影響する。一般的には、物理的外力に対して安定な基盤による藻場造成が実施されているが、藻類の光合成には微量元素の鉄分が必要であり、海域によっては、窒素、リン濃度に比較して、藻類に利用できる二価鉄が不足するとの指摘もある<sup>2)</sup>。そのような海域では、物理的、生物的環境条件を整備し、かつ、二価鉄イオンを供給することで、海藻類の増殖をさらに促進させる可能性がある。

#### 2.2 つくる漁業における付着珪藻の増殖

水産生物の安定供給のため、アワビやウニなどの種苗を陸上生産し、実海域に放流し天然の環境で増殖させる「つくる漁業」が行われている。大量に種苗を生産するには、餌料となる付着珪藻が大量に必要である。多くの種苗生産施設では

付着珪藻の増殖を行っているが、ケイ素を含む栄養塩濃度が低い時期は、効率的な付着珪藻の増殖ができずに餌料不足となり、種苗の生産効率が悪い。

従来、無機栄養塩を海水に溶かし、点滴状態で各水槽に添加する方法が採られているが、ケイ素等は海水に溶解しにくく、常にメンテナンスが必要であるという課題があり、バランスのとれた栄養塩の安定した供給が望まれている。

### 2.3 微細藻類増殖による炭酸ガス固定

藻類を利用して地球温暖化の原因とされる炭酸ガスの固定が考えられている。海洋では深層水の湧昇流が発生し、栄養塩濃度は高いものの、大陸から離れているために、鉄が不足し、植物プランクトンが増殖できない海域 (HNLC 海域; High-Nutrients, Low-Chlorophyll) が存在する。南極海や太平洋北東域 (アラスカ湾)、赤道域などで鉄分を供給すると、珪藻を主体とした植物プランクトンが大量に増殖することがわかっており、海水中に二価の鉄イオンを長期間にわたって安定して供給し続ける技術開発が望まれている。

## 3 藻類の増殖に必要な微量元素

前述したように、藻類の増殖には窒素やリンあるいは珪藻類ではケイ素も必要となる。この他、微量元素としては、鉄、マンガン、亜鉛、コバルト等が必要とされ、通常、藻類の培養では、これらの金属混液を調合し栄養強化海水とともに海水に加えている。このうち、実海域で不足しがちな元素として鉄が上げられる。鉄は種々の金属タンパク質や酵素に含まれ、すべての生物に必須である。藻類では、光合成、呼吸、窒素代謝、活性酸素の分解等に大きな役割を担っている。鉄は溶存酸素濃度の高い海水中では三価鉄イオンとして存在し、溶解度が低いために溶存態の鉄の濃度は極めて少ない。藻類に利用できる鉄の状態は二価鉄イオンに還元される必要があるが、海水中の粒状鉄がイオン化されるのに極めて長い時間がかかり、鉄の供給源が少ない海域では鉄が不足しがちになる<sup>2)</sup>。

## 4 水溶性ガラスの開発に至った経緯

### 4.1 水に溶ける材料の探索

藻類の増殖には、「必要とする元素を長期間安定して溶出し、かつ他の生態系に悪影響を及ぼさない材料」が必要と考え、まず天然鉱物を探索した。その一例を表1に示す。天然鉱物は種々のミネラルを含んでいるが、結晶質であり、水に対する溶解度が極めて低く、何らかの成分制御を行わないと溶出速度を制御できない。そこで、著者らは以下に示す理由

表1 天然鉱物の溶解性

物質	化学組成	溶解性
石英	SiO <sub>2</sub>	フッ化水素酸にのみ可溶
カンラン石	(Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	水に不溶、塩酸に可溶
クロムテッ鉱	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	水、酸に不溶
オウテッ鉱	FeS <sub>2</sub>	硝酸により分解

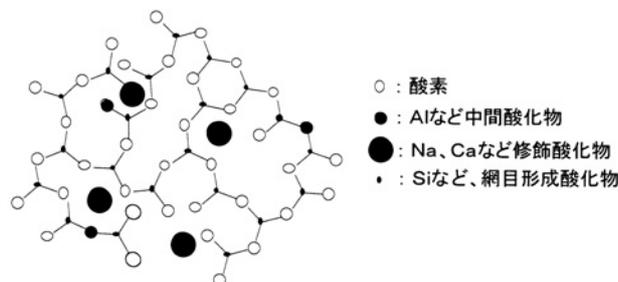


図1 ガラスの構造模式図

から“ガラス”に着目した。

ガラスの起源は紀元前7,000年頃といわれ、紀元前3,000年頃のエジプトには既に装飾品や小さな容器が作られ、若干の曇りがあるものの色や形をそのままに残している。現代では、コップ、窓、光ファイバーやパソコンのハードディスクにもガラスは使用され、われわれの生活に密着し、安全かつ安定な物質として“ガラス”が認識されている。

さらに、ガラスの構造の模式図を図1に示すが、ガラスは「固体なのに液体の構造を持つ材料」と言われ、ミクロな部分はランダムな網目構造をしている。構造の骨格となる網目形成酸化物（ケイ素など）、網目の中に入り込む網目修飾酸化物（ナトリウム、カルシウムなど）、各々が平衡状態で共存する中間酸化物（アルミニウムなど）で形成されており、これらの元素と酸素原子とがイオン結合、もしくは共有結合している。一般に、ガラスは水に溶けない材料とされているが、実は目に見えないミクロなところでナトリウムやカルシウムが溶けだしている。ガラスは結晶質ではないので、水に浸食されれば徐々にイオン状で金属イオンが溶出される。

### 4.2 ガラスの水に対する溶出メカニズム

ガラスが水に溶ける反応モデルを図2に示す。ガラス表面が水が浸食し、ガラス中の成分が陽イオンとして溶出する。ただし、この反応は進行が極めて遅いので、肉眼で観察できるまでには長い年月を必要とする。先に述べた古代の装飾品が曇っているのは、大気中の水分との反応による溶解が起きているからであり、長い年月を経なければ確認できないほど溶解しにくい。

「水に溶ける性質」は、ガラス中に含まれる元素の種類や含有率に依存する。身近にあるガラス製品は、意図的に“水

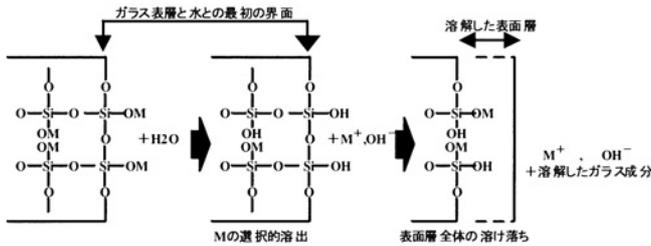


図2 ガラスの水に対する溶出反応モデル

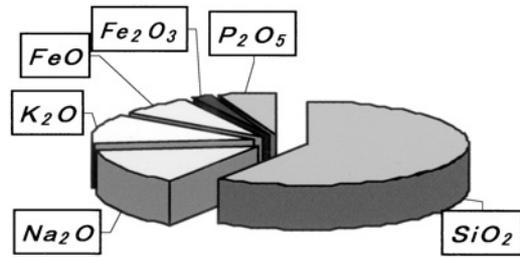


図3 大型藻類用の増殖ガラスの化学組成

表2 金属元素によるガラスの着色例

イオン種	着色
Cr <sup>3+</sup>	緑
Cu <sup>2+</sup>	黄 or 青
Cu <sup>+</sup>	褐色
Co <sup>2+</sup>	青 or ピンク
Ni <sup>2+</sup>	紫 or 黄
Fe <sup>2+</sup>	緑
Fe <sup>3+</sup>	褐色
V <sup>5+</sup>	黄

に溶けにくいガラス”としているが、ナトリウムを増やす、リンを含有する等により、溶解度は大きくなるので、藻類の増殖に必要な速度で溶出させられる可能性がある。

### 4.3 ガラスへの金属元素の含有

一般のガラスはケイ素やナトリウム、カルシウムなどの元素から形成されているが、これらの元素のみの場合、ガラスは無色透明である。ガラスを着色するには、鉄やクロムといった金属元素を極微量に含有させている(表2)。この技術を利用することが考えられたが、ここでは、さらに大量な金属の含有が必要となる。

## 5 水溶性ガラス「藻類増殖材」の開発

### 5.1 藻類増殖材として必要な機能

藻類増殖材として必要な機能には以下のものが挙げられる。

1. 増殖に有効な元素をイオンの状態で徐々に溶出するものでなければならない
  2. 鉄は二価の状態で溶出しなければならない
  3. 生態系に悪影響を及ぼさないよう、クリーンなものではないなければならない
- 更に、使用する場所や目的に応じて
4. 溶出期間を制御できるようなものでなければならない
  5. 溶出する成分比を変えられるようになってはならない

以上のことを踏まえ、「金属元素を含有する技術」、「成分や組成を制御して水に溶けるようにする技術」とを融合し、

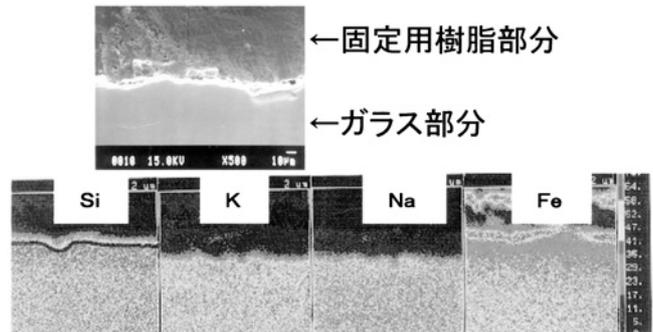


図4 大型藻類用の増殖ガラスのEPMA調査  
—促進試験(100℃×2h)後の組成像—

「水溶性ガラス」の開発を進めることにした。

### 5.2 大型藻類用の増殖材

#### 5.2.1 ガラス組成の開発

開発にあたって、まず、コンブ、ワカメ等の大型の海藻類の増殖を促進させることを第一の目標とした。大型海藻の寿命は、1~5年であるので、開発する藻類増殖材は少なくとも10年程度は溶出し続けるものでなければならない。また、溶出する成分には二価鉄のほか、微量のリンも必要である。

この要求を満足するガラス組成を探索するため、多品種のガラスを試作し、その中から最も適していると考えられるケイ酸リン酸塩系のガラス組成を選定した(図3)。このガラスは、ケイ素とリンを網目構造の骨格とし、構造を和らげる働きでナトリウムとカリウムを含む。そして重要な成分である二価鉄を10%近く含有している。ガラスはナトリウムやカリウムによって徐々に溶解が起り、含有している二価鉄を溶出する。さらに、網目構造の一部であるリン自体も結合力の弱さから溶出し、残ったケイ素が追隨して溶出する。これらの反応がマイクロな部分で徐々に、かつ長期間安定して起こることを確認した。

図4は、ガラスを一定期間蒸留水中に浸漬させ、溶解が進んだ状態での電子顕微鏡観察を行った結果と、同じ位置での組成像を示している。組成像から読みとれる溶出深さを計算すると各元素間でほとんど差がなく、均一に溶解が進んでいるのが確認できる。

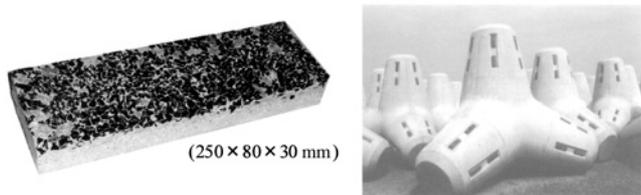


図5 増殖材プレートとテトラポッドへの装着事例  
消波ブロック等に装着すると、このプレート周辺の海藻の生長が促進される

### 5.2.2 増殖材プレートの開発

ガラスをテトラポッド等の消波ブロック構造物に装着する場合、直接ガラス粒を埋め込む方法や、微粉にしてスプレーで塗布する方法などが考えられる。しかし、ガラスの溶出性能と施工性を考えるとどれも得策ではない。そこで、モルタルプレートの表面に粒径約5 mmのガラス粒を埋め込み、モルタルの硬化前に水で表層のモルタル分を洗い出し、ガラス粒が表面に露出する増殖材プレート「イオンカルチャープレート」を開発した(図5)。

この増殖材プレートを海中に沈設して約2年後、プレート上面の5、10、50 cm、及び10 m離れた同水深の位置から採水した海水の二価鉄とリンの水質分析を行った<sup>4)</sup>(図6)。プレートから10 cm以上離れると希釈され濃度が低くなるが、数cmの海藻の幼体が付着するプレート表面では、十分な量の二価鉄とリンが検出されており、幼体期の生長が促進されると推察された。

### 5.2.3 藻場造成事例

増殖材プレートの効果を把握するため、栄養塩濃度が比較的低い北海道日本海側の乙部(オトベ)地区で実証試験を実施した<sup>3)</sup>。水深3~4 mに4t型のブロック(エクスブロック)を沈設し、5年間の継続調査を行った。ブロックには増殖材プレートを設置した試験区と無加工の対照区を設けている。設置後1年でホソメコンブが優占し、着生量は年変動があるものの、試験区の海藻の着生量は対照区の1~3倍であり、増殖効果が確認できた(図7)。また、採取したコンブの葉体中の鉄濃度の平均値は試験区で14.3 μg/gdry、対照区で9.0 μg/gdryであり、増殖材から溶出した鉄がコンブに吸収されていることが判明した。

### 5.3 微細藻類用の増殖材

次に、付着珪藻を増殖するための増殖材の開発に取り組んだ。付着珪藻はアワビ、サザエ、ウニの種苗生産において、稚貝期の餌料となるもので、各地の栽培漁業センターの陸上水槽で大量に生産・消費されている。しかしながら、その生産性は天然海水を利用しているため、海域や季節による変動

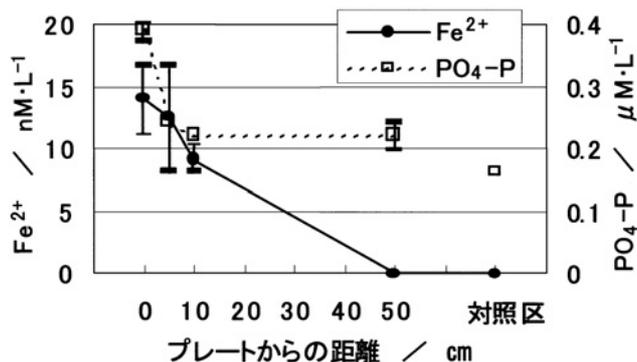


図6 増殖材プレートからの距離と溶出濃度

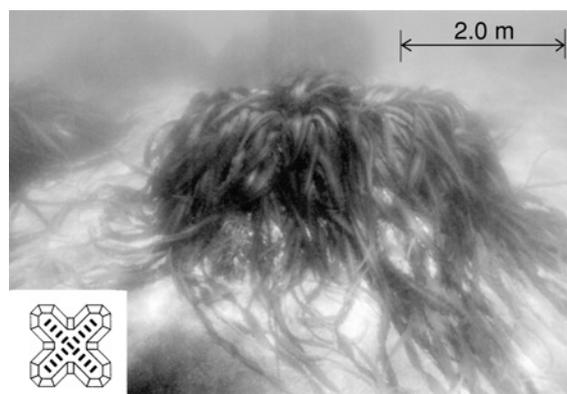


図7 北海道乙部地区のコンクリートブロックに付着したホソメコンブ  
ブロックの上面には増殖材プレートが装着されている

が大きく、安定した生産が求められていた。

付着珪藻での飼育は約3ヶ月程度なので、溶出期間を3ヶ月とし、短期間で有効成分(ケイ素、鉄、リン)を溶出するガラスが必要とされた。また、他の微細藻類の増殖への応用を考慮すると、この3元素の必要量が異なることが想定されたので、各元素の溶出量の多い3種のガラスを個別に開発した。

### 5.3.1 ケイ素強化ガラス

ケイ素溶出ガラスとして、ケイ素とナトリウムの2成分系ガラスの開発から着手した。2成分系なので極めてシンプルであったが、溶出液が強アルカリ性を示し、ケイ素の溶出が過剰になりやすくゲル状のケイ素を析出する場合があります、目標の性能を発揮できなかった。

そこで、ガラス組成にホウ素を加えた3成分系ガラスとし、その組成比を調整して耐久性をコントロールし、常温で高濃度のケイ素を溶出するガラスが得られる組成を見いだした。このガラスの場合、溶出液のpHは中性ないし弱酸性を示し環境負荷も全く問題がなく、ケイ素は単調に溶出することを確認した。(図8)

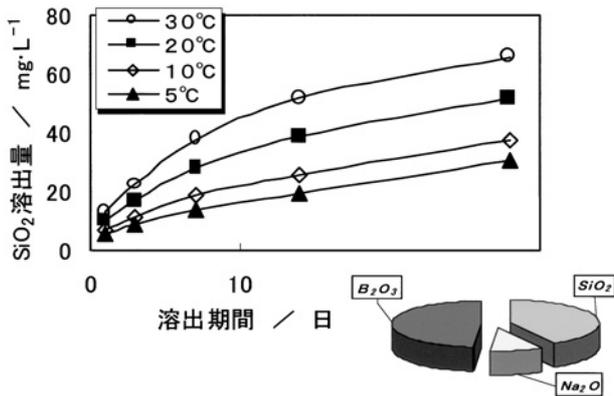


図8 ケイ素強化ガラスの組成と溶出性能

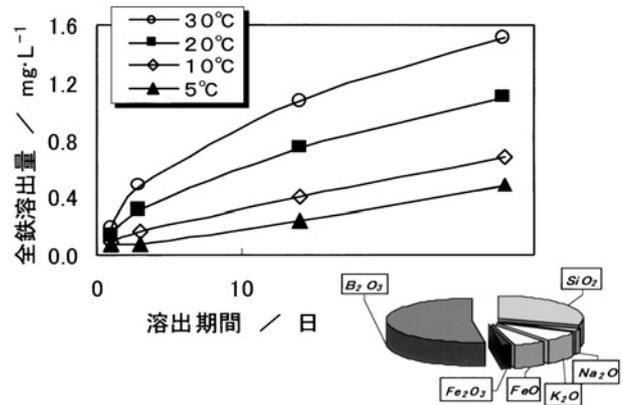


図9 鉄強化ガラスの組成と溶出性能

### 5.3.2 鉄強化ガラス

ケイ素強化ガラスで加えたホウ素は、ガラスの水溶性を左右する成分として非常に重要である。このホウ素は、ガラス中では三配位もしくは四配位のどちらかを示し、どちらを選択するかはガラス組成中のアルカリ成分の量に依存する。そして、三配位を示す時に水に溶けやすくなる。よって、ガラス組成中のホウ素とアルカリ成分の比をコントロールして三配位ホウ素を増やし、その中に二価鉄を含有させて鉄強化ガラスを完成させた(図9)。

### 5.3.3 リン強化ガラス

リン強化ガラスではホウ素の含有を必要としない。これは、ガラス中のリンが5価でありながら4配位を取るため、どのような組成でも非架橋酸素が存在する一風変わった元素だからである。つまり、ガラス中のリン元素が網目として有効に作用するのは三本の手だけであり、この意味でホウ素と同じような働きがあり水に溶けやすい(図10)。

完成したリン強化ガラスは、高濃度のリンを溶出する性能を持ち合わせているものの、大気中の水分と反応する場合があります。保管上の注意が必要となる。今後この点を改良した新しいリン強化ガラスの開発を進めて行く予定である。

### 5.3.4 付着珪藻用増殖材「イオンカルチャーパック」の開発

粒径1.5~11mmの上記の3種類のガラスと粒状の緩効性窒素肥料を加え、栽培漁業センターの掛け流し水槽に設置し、水槽内の付着板に着生する付着珪藻のクロロフィルa量を測定することで、付着珪藻の増殖速度の最も早い3種のガラスの混合割合を決めた<sup>5,6)</sup>。その後、多少の改善を行い、安定して必要な成分を溶出し続ける付着珪藻用増殖材「イオンカルチャーパック」を開発した。これは3種のガラス粒と窒素肥料をパック化し、所定量を水槽に入れておくだけで、3ヶ月間にわたりメンテナンスフリーで付着珪藻を増殖するもので、各地の栽培漁業センターで使用され普及されつつある。

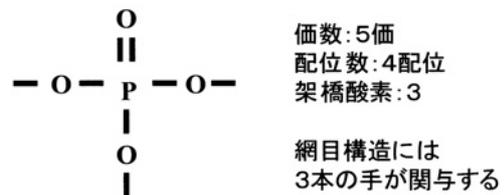


図10 リン酸ガラス中のリンの構造

### 5.4 多孔質浮遊性の鉄強化ガラス増殖材の開発

HNLC海域(亜寒帯太平洋、太平洋赤道域、アラスカ湾、南太平洋等)に人為的に鉄を散布することで植物プランクトンを増殖させ、海水中の炭酸ガスを固定させて地球温暖化の対策とするアイデアがある。この場合、実験的には塩化鉄の液体を散布したり、鉄の微粉を散布することが提案されているが、これらは拡散や沈降により鉄イオン濃度が希釈され、長期間にわたって海面近くで二価鉄イオンを供給するには問題がある。

そこで、前述の鉄強化ガラスを独立気泡の多孔質状にして水に浮かせることを考えた。鉄強化ガラスのバルクを一旦粉状に粉碎し、発泡剤を加えて熱処理を施す方法にて、多孔質浮遊性の鉄強化ガラスが完成した(図11)<sup>7,8)</sup>。比重は、熱処理の温度と発泡剤の添加率を変えることで、0.1~1.0の範囲で調整することができる。また、多孔質化により、ガラスが海水に接触する面積も増加し、二価鉄イオンの溶出量も結果的に大きくなった。

溶出期間は気孔の大きさや粒径によって変化するが、気孔1mm弱で粒径1~3cm程度の多孔質ガラスでは、静置条件で数ヶ月間浮きながら鉄イオンを溶出することができる。実際には、波や流れ等の激しい海象条件での検討をしなければならないが、鉄が律則で珪藻類が増殖できない海域における珪藻増殖の可能性が見いだされた。

### 5.5 その他の用途開発

平成8年以降、愛媛県を初めとしてアコヤガイ(真珠)養

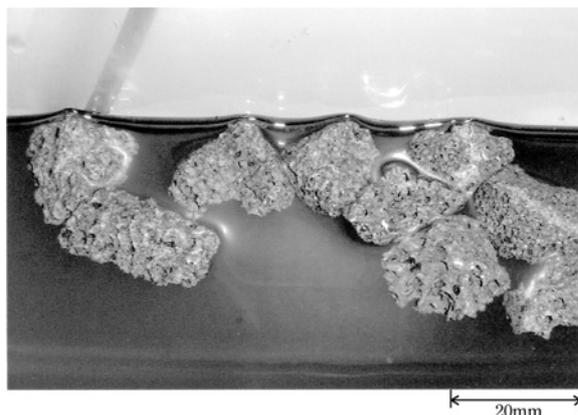


図11 多孔質浮遊性鉄強化ガラス  
水に浮きながら二価鉄イオンを溶出する

殖の生産現場では感染症による大量への死が継続し、社会問題になっている。感染症の発症は毎年夏の高水温期を過ぎた頃であり、この時期は海域の栄養塩のうち、特にケイ素が不足しアコヤガイの良好な餌料である浮遊珪藻が増殖せず、飢餓状態でもある。

そこで、著者らは高水温期に人為的に珪藻を供給し、貝の体力を増すことで発症後のへの死率を低減させる試みを行っている<sup>9)</sup>。ここでは、微細藻類増殖用の増殖材を浮遊珪藻のスケルトネマやキートセラスの増殖に応用した。ゆっくりと安定して栄養塩を溶出する増殖材の特性を利用し、高濃度で珪藻の連続培養が可能なシステムを開発した。このシステムで増殖した珪藻をアコヤガイに給餌し、への死率が低減できることを見いだしている。なお、この珪藻の連続培養システムは他の用途も考えられ、現在、その応用を検討中である。

## 6 おわりに

海洋の基礎生産を支える藻類の増殖を促進する技術として、緩効性の水溶性ガラスによるミネラル供給について述べた。ガラスは水に溶けにくいという固定観念を持つ人が多いであろうが、ガラスは化学組成や粒度で溶出速度を制御できる理想的な物質である。また、ガラスには不純物は含まれないので、クリーンな素材であり、海藻、付着珪藻、浮遊珪藻の高濃度培養にも利用ができることが判明した。ミネラルの溶出速度を制御できるメリットは藻類の利用のみにとどまらず、多方面への応用が可能であろう。様々なアイデアを提供

していただければ幸いです。

なお、紙面の制約で藻場造成の写真やその他の用途開発について載せることができなかった。水中写真等は以下のホームページを参照していただければ幸いです。

<http://www.tetra.co.jp>

### 参考文献

- 1) Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean, Martin, J.H. et.al., Nature, 371 (1994) 8, 123.
- 2) 松永勝彦：森が消えれば海も死ぬ，講談社ブルーバックスB-977, (1993), 190.
- 3) 廣瀬紀一，綿貫啓，川嶋昭二，斎木正道，北尾修二：北海道日本海側磯焼け海域における藻場造成—ウニの食害を排除した藻場造成—，海洋開発論文集，15(1999)，165.
- 4) 綿貫啓，北尾修二：水溶性ガラスを用いた藻場造成事例と海域環境制御の可能性，日本沿岸域学会論文集，11 (1999)，131.
- 5) 綿貫啓，北尾修二，井出直之，下山信克：緩効性藻類増殖材を用いた付着珪藻の増殖，平成8年度日本水産工学会学術講演会論文集，(1996)，157.
- 6) 廣瀬紀一，綿貫啓，北尾修二，井出直之，下山信克：緩効性藻類増殖材を用いた付着珪藻の増殖（その2），平成9年度日本水産工学会学術講演会講演論文集，(1997)，65.
- 7) N.Hirose, A.Watanuki, S.Kitao and Y.Sennou: Glass for Use in Phytoplankton Propagation -New material for supplying ferrous ions into the sea, Proc. of the 2nd International Symposium CO<sub>2</sub> in the Oceans, Tsukuba, CGER-1037-'99, CGER/NIES, (1999), 465.
- 8) 綿貫啓，廣瀬紀一，北尾修二，先納靖陸：水溶性藻類増殖材を用いた珪藻の増殖，平成11年度日本水産工学会学術講演会講演論文集，(1999)，17.
- 9) 門谷茂，吉田克己，綿貫啓，廣瀬紀一，佐野隆三：給餌によるアコヤガイのリハビリ基礎実験，テクノオーシャン2000, proc., Vol.Ⅲ, (2000), 599.

(2001年11月26日受付)