

Title	Selective Removal of Cadmium Ion by the Filamentous Cyanobacterium <i>Tolypothrix tenuis</i>
Author(s)	Inthorn, Duangrat
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40133">https://hdl.handle.net/11094/40133</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	イントーン ドゥアングラット Inthorn Duangrat
博士の専攻分野の名称	博士(薬学)
学位記番号	第 13080 号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 薬学研究科環境生物薬学専攻
学位論文名	Selective Removal of Cadmium Ion by the Filamentous Cyanobacterium <i>Tolypothrix tenuis</i> (糸状性ラン藻 <i>Tolypothrix tenuis</i> を用いたカドミウムイオンの選択的除去に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 宮本 和久 (副査) 教授 那須 正夫 教授 田中 慶一 教授 西原 力

## 論文内容の要旨

近年の東南アジア諸国の経済成長はめざましく、それに伴い環境に対する負荷も急増している。これらの地域では実際に重金属による汚染も報告されており、この状態が続けば重金属汚染は益々深刻な問題となる恐れがあり、その対策が急がれる。これまで重金属の除去には物理的・化学的方法がよく用いられてきたが、近年、生物的方法が注目されている。生物的除去には微細藻類、バクテリア、酵母、植物の根などが利用されているが、中でも太陽エネルギーを利用した活発な増殖が可能な微細藻類は、大量の廃水を経済的に処理するのに適していると考えられる。そこで本研究では、環境中に放出された重金属の微細藻類を利用した除去に着目した。重金属の生物的除去を考える場合、プロセス運用のコストを下げるため、重金属を除去した後のバイオマスの水からの分離を容易に行う必要があるため、糸状性のラン藻を生物材料として選んだ。

重金属の中でカドミウムは人の健康や生態系に対して最も危険なものの一つである。そこで、微細藻類による処理システムの対象重金属としてカドミウムを選び、ラン藻による除去について研究を行った。まず初めにカドミウム除去に適したラン藻のスクリーニングを行い、次に得られた株を用いて至適条件を調べ、さらに除去能力を向上させる方法について検討を行った。

タイは東南アジア諸国のなかでも最も急速な経済成長をとげており、有効な重金属処理システムの導入を必要とする国の一つである。これらの地域でラン藻を用いた重金属除去を考えた場合、熱帯気候に適した株を選ぶ必要がある。そこで、タイ国立科学技術研究所 (TISTR) に保存されている国内から採集された株の中からラン藻を10株選び、さらにタイの主要河川であるチャオプラヤ川沿岸と工業地域の運河において糸状性ラン藻7株を採集した。そしてこれら17株の中からカドミウムの除去に適した株の選抜を行った結果、糸状性ラン藻 *Tolypothrix tenuis* を用いてカドミウム除去の検討を進めることにした。生物による重金属の除去については、細胞表面への吸着と、能動的な細胞内への取り込みが主な機構として考えられている。*T. tenuis* の場合、短時間で90%以上のカドミウムが除去されること、また2~45℃の温度範囲でカドミウム除去を調べたところ有意な差は見られなかったことより、細胞内部への取り込みよりも、細胞表面への吸着が主なカドミウムの除去機構であると予想される。また、*T. tenuis* によるカドミウム吸着は、Langmuirの吸着等温式によって表されることがわかった。

実際に環境中でのカドミウム除去を考えた場合には、pHや他の金属イオンの影響は大きな問題となると考えられる。そこでまず、pHのカドミウム吸着に及ぼす影響を調べた結果、pH4~9の広い範囲でカドミウムを良好に除去

できることがわかった。次に、河川水や地下水中に比較的高濃度で存在すると考えられるイオンの影響について調べたところ、ナトリウム、カリウムが存在してもカドミウムの吸着には影響は少ないが、カルシウム、マグネシウムが硬水中の濃度以上存在するとカドミウムの吸着は抑制された。

そこで、この問題点を解決する方法として、細胞に種々の物理的、化学的前処理を行い、カルシウム、マグネシウム存在下でのカドミウムの吸着能力を改善することを試みたところ、水酸化ナトリウムで *T. tenuis* の細胞を前処理することにより、カルシウム、マグネシウム存在下でのカドミウムの吸着能が有意に向上することを見出した。また、他の数種のラン藻についても水酸化ナトリウム処理の効果が見られ、本処理は *T. tenuis* に特有なものではなく、ラン藻のカドミウム除去能力を向上させる一般的な方法であることが分かった。次に、水酸化ナトリウム処理によりカルシウム、マグネシウム存在下でのカドミウムの吸着能が向上する理由を考えるため、Langmuirの吸着等温式を用いて、カドミウム吸着量に関する基礎的検討を行った。その結果、水酸化ナトリウム処理により吸着サイトの数が増加した、あるいは吸着サイトの吸着能が高まったと考えられる。

さてここで、ラン藻へのカドミウムの吸着の仕組みを考えてみると、カドミウムの吸着は高濃度の金属イオンの存在あるいは低いpHで抑制されたので、細胞表面の負に荷電したサイトでのイオン交換によるものと予想される。そのような負のサイトの一つとして、ラン藻細胞のペプチドグリカンや外膜のタンパク質や多糖に存在するカルボキシル基が考えられる。そこで、カルボキシル基をエステル化しカドミウムの吸着を調べた結果、エステル化とカドミウム吸着量の減少にはよい相関が見られた。また、カルシウム存在下におけるカドミウムの選択的吸着にカルボキシル基が関わっていることがわかった。

以上の結果より、*T. tenuis* は無処理の状態が高いカドミウム除去率を示し、さらに水酸化ナトリウムによる前処理を行うことによって、非常に有効なカドミウム選択的バイオアブソorbentとなることがわかった。また、増殖が早い、ポリウレタンなどへの固定化が可能で水溶液からの回収が容易といった性質を持っており、今後、重金属吸着機構を解明していくことによりさらに吸着能力を向上させ、重金属除去に応用することができると期待される。

#### 論文審査の結果の要旨

近年、重金属による環境汚染が多く国において深刻な問題となっている。本研究は、微細藻類のバイオマスを活用して、環境中に放出された重金属を効率的に除去する方法を検討したものである。

糸状性ラン藻のスクリーニングによって、カドミウムの除去に適したタイ国産のラン藻 *Tolypothrix tenuis* を見出し、カドミウム除去に及ぼす種々の環境条件の影響を明らかにした。その主な機構は細胞表面への吸着現象であり、カルボキシル基の寄与が大きいことを明らかにした。また、共存する陽イオンの影響について詳細に検討した結果、カルシウムあるいはマグネシウムが硬水中の濃度以上に共存するとラン藻生細胞によるカドミウムの吸着は抑制された。細胞に種々の物理的、化学的前処理を行い、これらイオンの共存下でのカドミウムの吸着能力を改善することを試み、水酸化ナトリウムで *T. tenuis* の細胞を前処理することにより、吸着能が有意に向上することを見出した。さらに、本処理による効果を、*T. tenuis* 以外の多くのラン藻でも確認し、カドミウム除去能力を向上させる一般的な方法を提示した。

本研究は、太陽エネルギーを利用して増殖し、糸状であるが故に固定化が可能で、環境水からの回収も容易であるなど、多くの優れた性質を持つラン藻バイオマスを、安価な生物材料として実環境中の重金属除去に活用する道を拓くものである。環境生物工学的な意義を有するものであり、学位に値するものと考えられる。