

再使用酸処理液のアカグサレ菌に及ぼす影響と再利用

秋月 晃*¹・久野勝利*²・吉田幸史*²・川村嘉応・田端正明*¹

Effect of Reused Acid Treatment on *Pythium Porphyrae* and Recycling of Acid Treatment

Akira AKIZUKI, Katsutoshi KUNO, Yukifumi YOSHIDA, Yoshio KAWAMURA and Masaaki TABATA

Acid treatment in nori culture has significantly developed nori cultivation and increased the nori production. But the use of the acids as small as possible is desired for nori-production from an environmental point of view. In this paper we studied effects of turbidity, pH and salinity of the used acids on *Pythium porphyrae* and measured the times taken to kill *Pythium porphyrae* and normal nori after the treatments of the used acid by addition of NaCl or the acids and by removing the turbidity by filtration with or without charcoal. Furthermore, we added coagulation agents like PAC (polyaluminium chloride) and PAA (polyacrylamide). Addition of NaCl improved the activity of acids, but the turbidity did not affect the activities. The charcoal treatment increased the pH, decreasing the activity. Therefore, we recommended the reuse of the acids after addition of NaCl or after retaining as such for one day. We also observed a possibility of final treatment for the waste of the acids by addition of PAC that is used in conventional water-treatment.

はじめに

ノリ養殖において、pH2.0~3.0に調整された有機酸類を主成分とする溶液にノリ網を浸漬する、通称、酸処理（活性処理）が行われている¹⁾。本法は1977年に千葉県漁業者がpHによるアオノリとアマノリの致死時間に差があることを発見したことにより、アオノリ対策として開発された^{2,3)}。その後アカグサレ病やスミノリ病などの病害が防除でき^{4~6)}、品質向上にもなること⁷⁾が判明し全国に普及した。1984年には水産庁次長通達により処理方法、処理後の取扱いが規定されて、1993年に佐賀県が使用を開始して全国に定着した。

この酸処理液は、酸処理剤を海水で低pHに希釈したものを繰り返し使用するために、使用中に浮泥・葉体細片・その他有機物などが混入して汚れる（濁る）*³⁾ことから、効果が低減するといわれているが明らかでない。いっぽう、酸処理液の繰り返し使用は、酸処理剤の使用量を減らし、環境負荷とならない方法としても有効であ

ると考えられる。

そこで、再使用酸処理液のアカグサレ菌に対する致死効果やpH、汚れ（濁り）の指標となる吸光度および有機酸含量の推移の変化を調べ、環境に負荷を与えない再利用について検討したので報告する。

材料および方法

実験1. 再使用酸処理液のアカグサレ菌に及ぼすpHの影響

実験に供したアカグサレ菌は、2006年11月に佐賀県有明海において養殖されていたスサビノリ (*Porphyra yezoensis*) 葉体から純粋分離し、トウモロコシ半海水寒天培地に植え継ぎ1週間以上培養して用いた。ノリ葉体は2006年10月に同漁場からのノリ養殖場で適宜採集し、アカグサレ菌に感染していないことを確認した後、約1cm²に細切した。このノリとアカグサレ菌を入れ、18℃で約30時間通気培養し、アカグサレ菌に感染させた（以下、感染ノリ）。また、本実験で使用した海水の塩

*1: 佐賀大学理工学部

*2: 現在、水産課

*3: ここでは、このような液を再使用酸処理液と称する。

分濃度は 28~30 PSU とした。

再使用酸処理液としては、酸処理剤 A を 10 日間繰り返し使用された液を供した。

再使用酸処理剤の効果について次の種々の条件で検討した。①再使用酸処理液に NaCl が 1 mol/L になるように添加し、1、3 時間静置したのち上澄み液を採取した区（以下、NaCl 1 時間区、NaCl 3 時間区）、②1 個あたりの重さ平均 51mg の顆粒状活性炭を 8% になるように添加し、顆粒が壊れないように 1、3 時間攪拌したのち綿でろ過した区（以下、活性炭素 1 時間ろ過区、活性炭素 3 時間ろ過区）、③活性炭を 1 時間攪拌し、1 時間静置したのち上澄み液を採取した区（以下、活性炭素 1 時間静置区）、④綿と活性炭 200 g を詰めた管を流速 12 ml/分で通過させた区（以下、活性炭素通過区）、⑤同様に綿でろ過した区（以下、綿ろ過区）。

実験は、恒温室内で $18.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の一定条件のもとに行った。アカグサレ菌への影響は、各実験区液に 3 本の感染ノリと健康ノリを浸漬し、2 分間から 30 分間の範囲で 2 分毎に取り上げて、直ちに滅菌海水に戻した。その後、感染ノリは、2 日間静置培養した後に顕微鏡による観察を行い、3 本とも菌体の伸長が見られないものを死滅と判定し、アカグサレ菌が死亡するまでに要した時間、即ち致死時間で示した。ノリ葉体への障害度は、同様にノリ葉体 3 本を実験区に浸漬後、蛍光顕微鏡下で観察し全生存細胞数に対する障害を受けている細胞の割合 (%) で示した。それぞれの実験区については、pH および、分光光度計 (Jasco 社製、V-650 型) で吸光度 ($\lambda = 800\text{ nm}$) を測定した。吸光度が高ければ汚れ (濁り) が多いことを示すことになる。

実験 2. 再使用酸処理液のアカグサレ菌に及ぼす汚れの影響

再使用酸処理液はそのまま使用すると、約 2 分でアカグサレ菌が死滅し、NaCl 添加処理を施してどの程度死滅時間が短縮されたかの効果が確認しにくい。ため、再使用酸処理液をろ過海水で 6 倍程度に希釈し、実験の判定が鮮明になるように実験に供した。実験条件は、6 倍希釈液に NaCl を 1、0.5、0.25 mol/L となるように添加し、1、3 時間静置したのち上澄み液を採取した区（以下、NaCl 1M-1 時間区、NaCl 1M-3 時間区、NaCl 0.5 M-1 時間区、NaCl 0.5 M-3 時間区、NaCl 0.25 M-1 時間区、NaCl 0.25 M-3 時間区と略す）を設定した。

実験は各実験区液に対し、2~20 分間の範囲で 2 分毎に取り上げて実験に供したこと以外の実験方法は実験 1

と同じである。各実験区については、pH、吸光度を測定した。

実験 3. 再使用酸処理液のアカグサレ菌に及ぼす自然沈降の影響

実験条件は、再使用酸処理液を 20、40 分、1、3、6、8、24 時間静置したのち、上澄み液を採取した区を設定した。実験は各実験区液に対し、160~320 秒間の範囲で 20 秒毎に取り上げて実験に供したこと以外の実験方法は実験 1 と同じである。各実験区液は、pH、吸光度、高速液体クロマトグラフを用いたポストカラム法により有機酸含量を測定した。

実験 4. 再使用酸処理液の汚れ除去試験

汚れを除去する方法として凝集沈殿と活性炭による処理を検討した。各々の材料は、前者にはポリ塩化アルミニウム（以下、PAC と略す）、ポリアクリルアミド（同、PAA）、酸処理剤 B（同、剤 B）、塩化ナトリウム（同、NaCl）、剤 B と NaCl の混合（同、剤 B + NaCl）、後者には実験 1 と同じ活性炭を用いた。実験条件は、凝集沈殿では、PAC と剤 B では 0.1、0.5、1、5% 濃度、PAA では 0.1、0.5、1、10% 濃度、NaCl では 0.05、0.1、0.5、1 mol/L、剤 B + NaCl 区では剤 B が 0.1、0.5、1、5% 濃度、NaCl が 0.05、0.1、0.5、1 mol/L となるように再使用酸処理液に添加した 5 区（以下、PAC 区、PAA 区、剤 B 区、NaCl 区、剤 B + NaCl 区と略す）を設定した。活性炭による処理では、活性炭を 100 mL に 1、2、4、8 g 添加し、活性炭顆粒が壊れないように一定時間攪拌し、1 時間静置した区、同様に添加して静置した区、100、200 g の活性炭を充填した管に 100 ml/分の速度で 500 mL を通過させた後最初の 200 ml は廃棄し、残り 300 mL を静置した区、200 g の活性炭を充填した管に 12、24、63 mL/分の速度で 500 mL を通過させたのち、最初の 200 mL は廃棄し、残り 300 mL を静置した区の 4 区（以下、攪拌区、静置区、流速一定区、重量一定区と略す）を設定した。なお、対照区は再使用酸処理液をそのまま静置した実験区とした。

海水中に残された汚れの量は、実験を開始して、1、3、6、8、24 時間後に上澄み液を採取し、吸光度を測定し表示した。また、pH は 24 時間区を測定した。

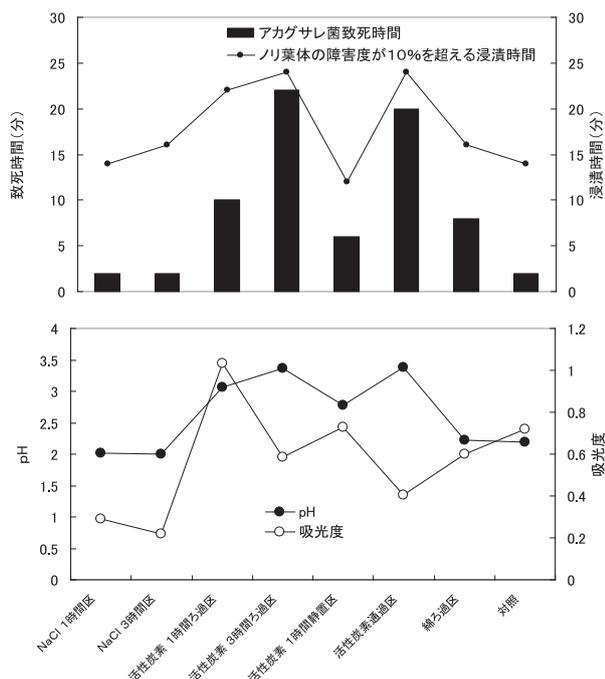


図1 再使用酸処理液を処理した後のアカグサレ菌、ノリ葉体、pH、吸光度に及ぼす影響

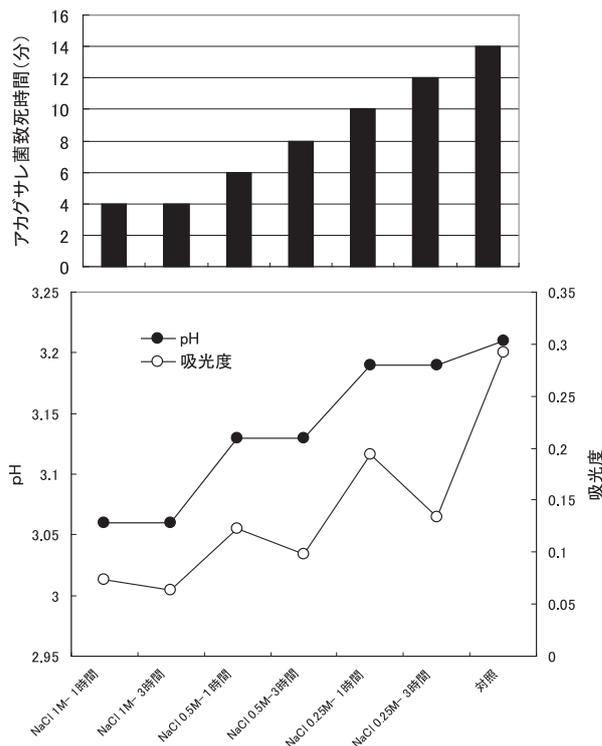


図2 再使用酸処理液を NaCl 処理後のアカグサレ菌、pH、吸光度に及ぼす影響

結 果

実験1. 再使用酸処理液のアカグサレ菌に及ぼす pH の影響

各実験におけるアカグサレ菌に対する致死時間、ノリ葉体の障害度が10%を超えるのに要した浸漬時間、pH、吸光度の結果は図1に示すとおりである。アカグサレ菌感染葉体を、それぞれの再使用酸処理液に浸漬し、致死時間を調べた結果、NaCl 1時間区、NaCl 3時間区の NaCl を用いた区では、pH が2.0と低く、致死時間は2分間と最も速くアカグサレ菌を死滅させることができた。次に pH がそれぞれ 2.78、2.23、3.06 を示した活性炭1時間静置区、綿ろ過区、活性炭1時間濾過区の順番で速く死滅するという結果が得られ、pH によってアカグサレ菌の生死が影響されているものと考えられた。なお、アカグサレ菌が死滅した時にはそれぞれの実験区において、ノリ葉体の障害度は認められず、傷害が顕在化するまでには更に時間が必要であった。いっぽう、再使用酸処理液(対照)では、pH が2.19、吸光度は0.720を示しており、これよりも吸光度が低かった活性炭3時間ろ過区、活性炭通過区では pH が3.37、3.38 と高くなり、病菌に対する致死時間も20、22分と長くなっていた。

実験2. 再使用酸処理液のアカグサレ菌に及ぼす汚れの影響

各実験におけるアカグサレ菌に対する致死時間、pH、吸光度の結果は図2に示すとおりである。NaCl 濃度の

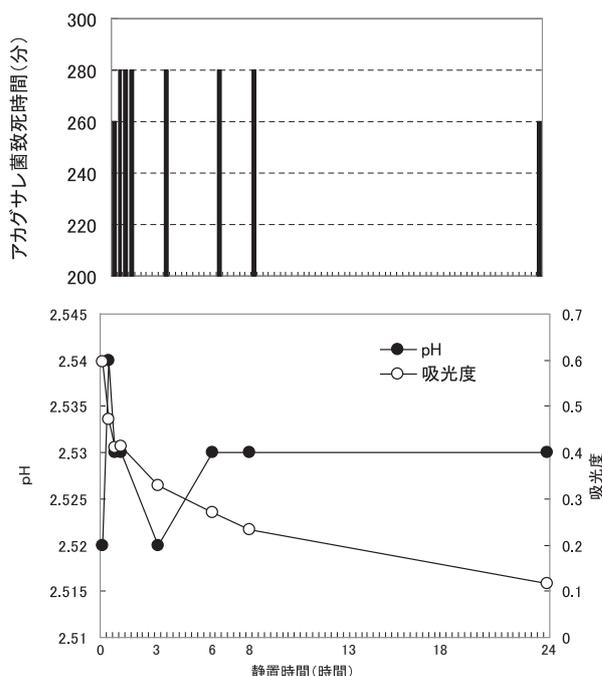


図3 再使用酸処理液の自然沈降によるアカグサレ菌、pH、吸光度への影響

表1 凝集沈殿による再使用酸処理液の汚れ除去後の pH

実験区	条件	pH
PAC 区	5.0%	3.36
	1.0%	2.10
	0.5%	1.95
	0.1%	1.90
	0.0%	1.84
PAA 区	10.0%	1.93
	1.0%	1.88
	0.5%	1.89
	0.1%	1.88
	0.0%	1.84
GI 区	5.0%	0.88
	1.0%	1.42
	0.5%	1.57
	0.1%	1.76
	0.0%	1.84
NaCl 区	1.00 mol/l	1.59
	0.50 mol/l	1.69
	0.10 mol/l	1.77
	0.05 mol/l	1.76
	0.00 mol/l	1.84
GI + NaCl 区	5.00% + 1.00mol/l	0.89
	1.00% + 0.50mol/l	1.52
	0.50% + 0.10mol/l	1.79
	0.10% + 0.05mol/l	1.99
	0.00% + 0.00mol/l	2.03

高い区ほど pH および吸光度は低く、アカグサレ菌の致死時間は速かった。いっぽう、同一濃度で比較すると静置時間が長い区において、吸光度は低くなり、汚れがなくなったが、pH が若干高くアカグサレ菌の致死時間は遅くなった。

実験3. 再使用酸処理液のアカグサレ菌に及ぼす自然沈降の影響

各実験におけるアカグサレ菌に対する致死時間、pH、吸光度の結果は図3に示すとおりである。

再使用酸処理液を長時間静置すると、pH は 2.52~2.54 と変化しないものの、吸光度は徐々に低下し見た目にも透明感が出てくる。pH2.5 レベルであった再使用酸処理液では、8時間経過すると吸光度は 0.234 まで低下するがアカグサレ菌に対する致死時間は 280 秒で当初の実験区と 20 秒の差であり、大差ないと考えられた。24 時間後の実験区では、吸光度が 0.118 と低くなったが、アカグサレ菌に対する致死時間は、280 秒と差は認められなかった。24 時間の実験中において、再使用酸処理液中の有機酸量は 0.13~0.15% でほぼ同量であり、また pH がほぼ一定を示したことから、再使用酸処理液を自然に静置させることによって有機酸の沈降は

なく、pH の変化も少ないと考えられ、酸処理液としての効果の減退はないということが示唆された。

実験4. 再使用酸処理液の汚れ除去試験

凝集沈殿による PAC 区、PAA 区、剤 B 区、NaCl 区、剤 B + NaCl 区の 1, 3, 6, 8, 24 時間後の吸光度は図 4、pH は表 1 に示すとおりである。吸光度は、いずれの区も実験開始時の 1.161 から 1 時間後には半減し、それ以降は徐々に減少して、24 時間後には 0.150 以下となる傾向は同じであった。24 時間後の値で最も小さくなるのは、5%濃度の PAC 区で 0.511、それに近い値を示した区は、5%濃度の NaCl 区、剤 B 区でそれぞれ 0.058, 0.062 で NaCl 区が最も効果が認められた。

しかし、表 1 に示すように pH は、5%濃度 PAC 区では 24 時間後に 3.36 と高く、5%濃度剤 B 区、1.00 mol/L 濃度 NaCl 区でそれぞれ 0.88, 1.59 を示し、特に剤 B 区が pH を低下させていた。また、剤 B + NaCl 区では、24 時間後の結果は、pH が 0.89 吸光度が 0.09、で組み合わせの効果は認められなかった。

活性炭を用いた攪拌区、静置区、流速一定区、重量一定区の 1, 3, 6, 8, 24 時間後の吸光度は図 5、pH は表 2 に示すとおりである。吸光度は、静置区、流速一定区では、再使用酸処理液を静置した対照区と同じような傾向がみられ、徐々に低下したが、対照区との差が明確であった区は流速一定区の活性炭添加区であった。攪拌区では、1 時間後には急激に減少するが 24 時間後には対照区よりも高くなり、添加することによって汚れ（濁

表2 活性炭素による再使用酸処理液の汚れ除去後の pH

実験区	条件	pH
攪拌区	8 g	4.37
	4 g	3.12
	2 g	2.28
	1 g	1.96
	0 g	1.84
静置区	8 g	3.66
	4 g	2.93
	2 g	2.56
	1 g	2.40
	0 g	2.03
流速一定区	0 g	1.86
	100 g	2.04
	200 g	2.45
重量一定区	Cont.	1.88
	12ml/min	2.84
	24ml/min	2.81
	63ml/min	2.53
	Cont.	1.88

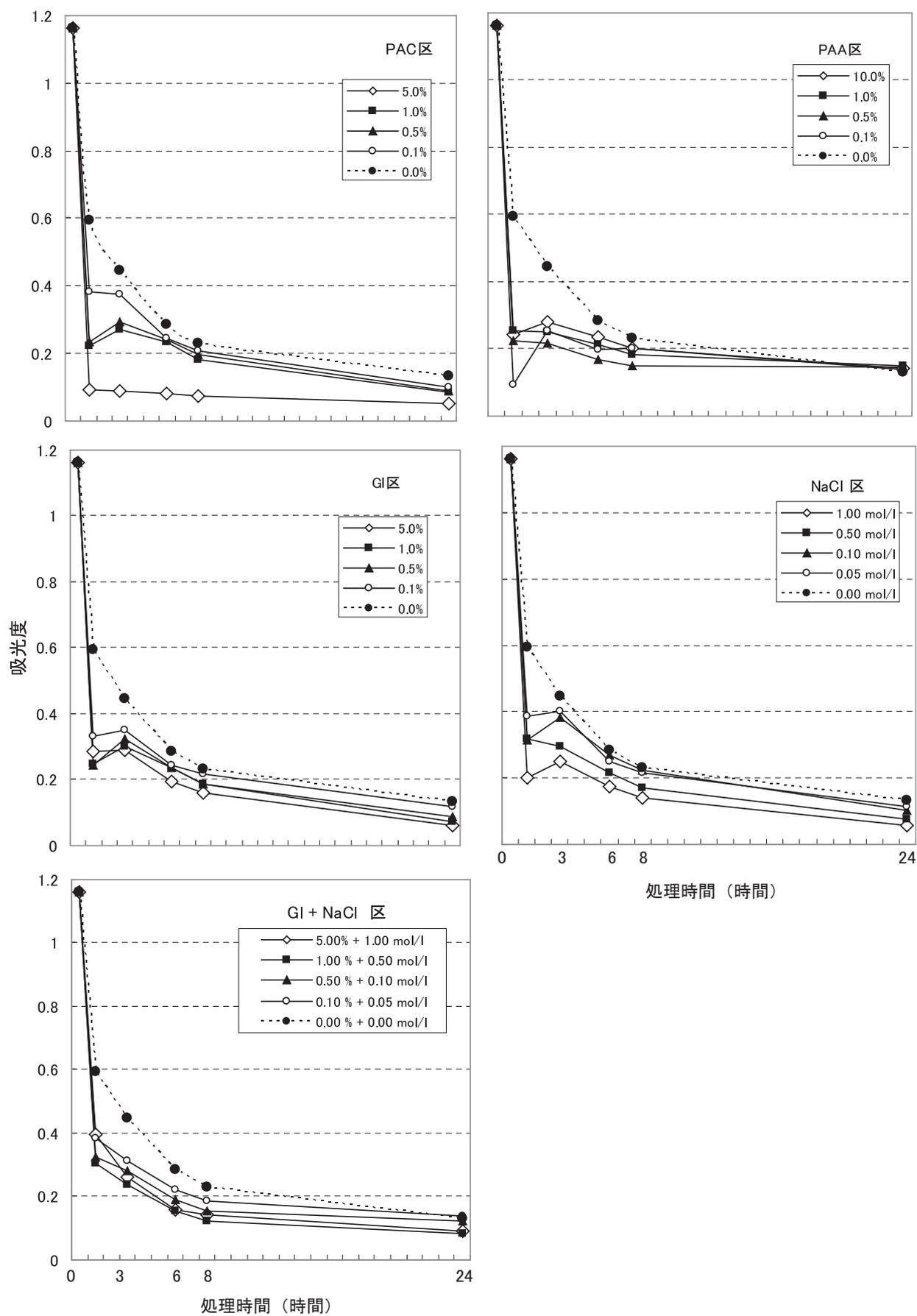


図4 凝集沈殿による再利用酸処理液の汚れ除去に及ぼす影響

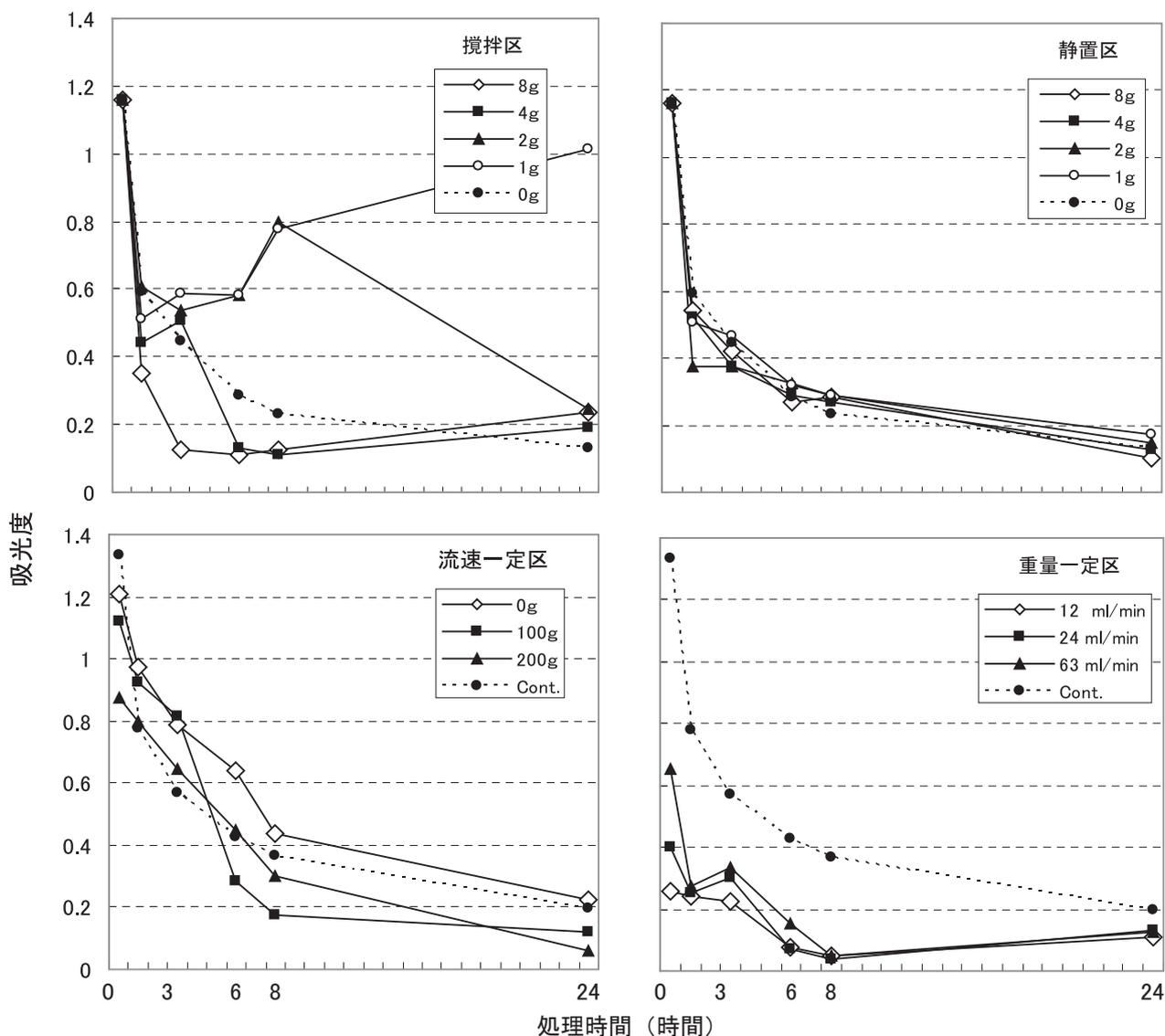


図5 活性炭素による再使用酸処理液の汚れ除去に及ぼす影響

り)が生じていた。重量一定区では、1時間後に急激に減少し8時間後に最低値0.05前後を示し、活性炭による処理の中では最も効果が認められた。

表2に示すようにpHについては、活性炭を用いたいずれの区も対照区よりも高く、pHを高めることから活性炭の使用は再使用酸処理液の再利用に当たっては有効でないことが明らかとなった。しかし、使用済み酸処理剤の回収、廃棄にあたってはpHが高い方が効率的な処分ができるのでPACや活性炭の活用を更に検討することは重要であると考えられる。なお、活性炭を用いた区では、活性炭による有機酸の吸着現象が起これ、pHが高くなったとも考えられ、今後検討する必要がある。

考 察

ノリ養殖における酸処理は、佐賀県では、1993年に使用を開始した。アオノリ対策として始まった酸処理技術は、今ではアカグサレ病・スミノリ病対策、付着珪藻対策、品質向上対策、生理活性向上対策など多種多様の目的で使用されるようになり、現在のノリ養殖に欠かせない技術にまで進歩している。一方では、酸処理剤の使用は酸処理にリンが含まれていることから環境負荷や他の生物に及ぼす影響もあるのではないかと危惧する報告もある⁸⁾。従って、酸処理剤の使用を軽減し、量を減らすことが今後の課題として残っている。

再使用酸処理液の再利用を更に進めるために、再使用酸処理液を用いてアカグサレ菌への影響を調べた。pH

が3以上の範囲で実施された実験1, 2において, 汚れ(濁り)があっても, pHが少しでも低い方でアカグサレ菌の致死効果がみられた。また, pH 2.5レベルの再使用酸処理液を用いた実験3においても, pHが低いとアカグサレ菌を効率よく死滅させるとの結果が得られた。実際の養殖場における再使用酸処理液は, pH 2.1~2.5を示していることから, このpH値であれば汚れ(濁り)との関係はなく, pHの効力でアカグサレ菌を死滅させているものと考えられた。この結果はこれまでの酸処理剤に関する知見と同じであった^{9,10)}。つまり, 再使用にあたっては, 汚れ(濁り)を余り気にせずpHに注意して使用すれば効果の面で問題はないと考えられた。特にNaClは, pHを下げる効果もあり, 再使用酸処理液の汚れを除去するためにも効率がよく, NaClを使った再利用は汚れ除去, pH低下を相乗的に向上させることになり, 良い方法であることがわかった。この方法は現在実際に塩を用いた処理方法として一部では使用されており¹⁰⁾, 普及していく技術と考えられる。つまり, 使用済み酸処理剤を使用するにあたっては, アカグサレ菌への効果に対しては, 汚れの影響はなく, 処理剤を追加しpHを調整することで, 何度でも再使用をすることができ, その際にNaClを添加することで, さらに効果が期待できることが示唆された。

以上のことから, 実際の養殖場において再使用酸処理液を再利用するにあたっては, 再使用酸処理液を船倉などに一晩入れて保管し, 使用直前にNaClや新しい酸処理剤を添加し調整すれば, アカグサレ菌を殺すことに対する効果は維持できるものと考えられた。今後, 沈殿後に, 残る汚れを効率よく処分する方法を検討する必要がある。

酸処理剤は繰り返し使用した後, 残液を回収し陸上において廃棄するように定められている。本研究では使用済み酸処理液の残液の効果的な処分方法に言及するため, 再使用酸処理液に入っている汚れおよび有機酸を除去する方法として, 浄水処理に一般的に使用されるPACや活性炭を使用して実験を行った。その結果から, PACや活性炭の使用は汚れおよび有機酸を吸着・沈降させる効果があることが認められた。また, 前者ではpHが高くなること, 後者では液が汚れたり(濁ったり)するが, PAC同様pHが高くなることから, 廃棄する際

のpHの問題を解決できる技術として期待できることが示唆された。本研究で得られた知見を更に検討し, 環境負荷のない酸処理液の回収から廃棄できる方法を開発していく必要がある。

謝 辞

本研究は文部科学省の都市エリア産学官連携促進事業「有明海における環境調和型ノリ養殖体系の確立とゼロエミッション型ノリ産業の創出」(平成17~19年度)の一環として行われた。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 川村嘉応(2005):ノリ. 貝類・甲殻類・ウニ類・藻類 水産増養殖システム3. 恒星社厚生閣, 東京, 1-22.
- 2) 石川祐司・吉武 肇(1981):グリーンカットに関する試験-I アオノリに対する駆除効果. 大分県浅海漁業試験場事業報告, 5-8.
- 3) 高山繁昭・吉岡貞範・山本 翠(1983):海苔網に着生したアオノリの酸処理による駆除. 山口県内海水産試験場報告, (12), 58-68.
- 4) 伏屋 満・高尾允英・日比野光(1980):クエン酸等によるノリ赤腐病防除試験. 愛知県水産試験場業務報告, 47-49.
- 5) 石川祐司・吉武 肇(1981):グリーンカットに関する試験-II 各種水産動物に対する影響. 大分県浅海漁業試験場事業報告, 9-14.
- 6) 川村嘉応・馬場裕文・山下康夫・楠田理一(1992):ノリ葉体付着細菌に及ぼす酸処理の影響. 水産増殖, 40(1), 105-110.
- 7) 馬場裕文・川村嘉応(1990):水素イオン濃度変化を利用した生産技術の開発に関する研究. 平成元年度地域重要新技術開発促進事業報告書, 1-37.
- 8) 佐々木克之(2005):有明海の生態系再生をめざして. 日本海洋学会編. 恒星社厚生閣, 東京, pp.211.
- 9) 秋月 晃・田端正明・川村嘉応(2007):酸処理剤としての乳酸のアカグサレ菌に対する致死効果. 水産増殖, 55(3), 325-330.
- 10) 坂口研一・C.S.Park・柿沼 誠・天野秀臣(2001):高塩分処理を利用したアマノリ赤腐れ病抑制手法の検討. 水産増殖, 49(1), 77-83.