

## 光触媒による藻類増殖抑制への光合成作用の影響

### Influence of Photosynthesis on the Inhibition of Algae Growth using Photocatalyst

馬 華・大瀧 雅寛

Hua MA and Masahiro OTAKI

(お茶の水女子大学 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

#### 1. 背景と目的

富栄養化湖沼における水質悪化の原因は藍藻類の異常増殖によるものである。そのような湖沼水を水源に利用する浄水場では、藻類が原因となる様々な問題が生じており、藻類の抑制対策が必要となる。近年、光触媒を利用する方法が提案されており、多くの研究から光触媒による殺藻・防藻効果が確認されている。この効果は別の応用法も考えられる。例えば、光照射条件下で光依存性生物を用いて処理するリアクターへの応用である。光触媒を利用したところ、壁面への藻類付着および増殖が著しく抑制され、反応効率を高める効果が見られた。蛍光灯（以下FL）とUVランプを同時に用いた場合で藻類の増殖が著しく抑制されたが、その他の共存細菌は光触媒の影響を受けず増殖する現象が観察された。この原因として、藻類の光合成作用によって生成した酸素が光触媒作用を促進し、藻類のみに著しい効果が表われたと考えられる。

本研究では、この仮説を詳しく検討して、光触媒による藻類の増殖抑制機構、特に光合成により生じる酸素の光触媒作用への促進効果について考察した。なお、UVとFLを併用する場合では、光強度のもたらす影響も検討した。

#### 2. 実験材料および方法

##### 2.1 実験装置と材料

実験装置は、同じ反応条件で異なる光源の効果を見ることができる様にして、四つのリアクターを同時に運転した。光源は遮光、FL、UV、FL+UVとした。実験中に使用した光源は低圧UVランプ（東芝製殺菌ランプ、20W）と蛍光灯ランプ（日立製、20W）であった。反応容器は円筒形のガラス枠をガラス板と光触媒コーティングされた石英板で挟んだものを使用した。リアクター上面の光触媒コーティング石英板の触媒面が容器内の溶液と接触するように蓋をして、リアクター上部から光を照射した。実験中は、溶液を攪拌させた。光触媒酸化チタン・コーティング剤は日本曹達株式会社製接着層塗布液（NRC-300A）と光触媒層塗布液（NRC-300C）を採用した。藍藻は純株 *Chroococcus sp.* (ATCC 27269) を用い、616 Medium BG-11 培地で初期濃度を  $10^6$  (cells/ml) 付近に設定し、最後に塩酸で pH7.1 に調節した。

##### 2.2 測定方法

吸光スペクトルは、分光光度計（日立製 U-3210）で藻類の懸濁液及びろ過液の吸光スペクトルを測定した。ろ過液とは藻類懸濁液を孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のセルロースアセテート製フィルターでろ過し、藻類細胞を除去したものである。

藻類細胞濃度は、十分攪拌して均一化した藻類懸濁液の  $0.2 \text{ ml}$  を取り、カウンティング・チャンバに入れ、生物顕微鏡（OLYMPUS BX51）を用いて明視野観察

法で 200 倍下において細胞数をカウントした。

#### 3. 実験結果および考察

##### 3.1 光合成作用の検討

遮光、UV、FL+UV と FL の照射条件下で、二日間光触媒反応を行なった。Fig.1 に、反応後懸濁液の吸光スペクトルの変化を示す。UV と UV+FL の場合には、光触媒反応後の吸光スペクトルの形が顕著に変わった。Fig.2 に、それぞれのろ過液の吸光スペクトル変化を示した。いずれのスペクトル形もほとんど変化しなかった。しかし、反応後では、溶液の緑色がなくなったことが見られた。以上の結果より、UV 照射によって励起される光触媒反応により藻類が損傷され、細胞内の特に藻類に含まれる色素に何らかの変化が表われたと考えられる。

Fig.3 に藻類の濃度変化の結果を示す。初期或いは遮光に比べると、UV と FL+UV の場合では藻類の濃度が低下した。さらに、FL+UV の方が UV のみの場合より減少程度が大きかった。これは FL 照射により光合成が生じ、藻類の周りに酸素が生じたためと考えられる。光触媒反応では溶存酸素が存在する場合、伝導帯から電子を受け取り、 $\text{O}_2^-$ （スーパーオキサイド）などの反応活性種が生じたり、電子受容体として正孔—電子対の再結合を抑え、光触媒反応効率を向上させることが分かっている。従って、光合成によって生成した酸素は光触媒反応を促進し、藻類への損傷効果を強くしたためと考えられる。

##### 3.2 UV と FL 併用における UV 強度の影響

UV 強度の影響を検討するために、FL 強度を  $2000 \text{ lx}$  と一定にして、行った。UV 強度は、 $1.1, 0.5, 0.2 (\text{mW/cm}^2)$  をとした。Fig.4 は二日間反応後の藻類濃度の変化を示す。図のように、UV 強度の減少に伴い反応後の藻類濃度が増大した。しかし、UV 強度が  $0.5 \text{ mW/cm}^2$  の場合は、FL と併用することによって  $1.1 \text{ mW/cm}^2$  の UV のみの場合よりも藻類抑制の効果があることが分かった。UV 強度を減少させて、ある程度を超えると、FL 照射を併用しても藻類への抑制効果は悪くなつた。

藻類の減少速度は光触媒による抑制効果と藻類増殖効果の差となって表れる。光触媒による抑制効果は物質の分解速度として提案されている。式(1)に従うと仮定すると、以下のようになる。

$$\text{抑制速度} = k_1 I_{UV}^\theta \frac{k_2 [O_2]}{1 + k_2 [O_2]} \frac{k_3 C}{1 + k_3 C} \quad \text{式(1)}$$

$k_1, k_2, k_3, \theta$ : 定数  $I_{UV}$ : UV 強度  $[O_2]$ : 光触媒近傍の溶存酸素濃度  $C$ : 藻類濃度

また  $[O_2]$  は光合成によって増加するとし、 $I_{FL}$  に比例すると仮定し、藻類の増殖の項を加えると藻類の減少速度は次式として表させる。

$$\text{減少速度} = k_1 I_{UV}^\theta \frac{k'_2 I_{FL} + k'}{1 + k'_2 I_{FL} + k'} \frac{k_3 C}{1 + k_3 C} - k_4 I_{FL} \quad \text{式(2)}$$

$k_2$ ,  $k'$ : 定数

Fig.4 の場合  $I_{FL}$  が一定である。減少速度は式(2)の  $I_{UV}$  に依存すると考えられる。既存の研究 (Okamoto, 1985) より UV 弱～UV 中では  $\theta=1$  であるが、UV 中～UV 強では  $\theta=1/2$  となり、減少効果が UV 弱～UV 中よりも UV 中～UV 強の方が小さくなると考えられ、実験結果を説明できる。従って、これ以上  $I_{UV}$  を増加しても効果は大きくならない。

### 3.3 UV と FL 併用における FL 照度の影響

UV 強度を一定にして、FL 照度の影響を検討した。UV の強度を平均  $1.25 \text{ mW/cm}^2$  として、FL 照度を  $1000$ ,  $3000$ ,  $5000 \text{ lx}$  とした。二日間反応した後の藻類の濃度変化を Fig.5 に示した。FL 照度の増加とともに光触媒反応による藻類濃度が増加していく傾向が見られた。UV+FL1000 と UV+FL3000 の場合は UV のみと比べて藻類の濃度が大幅に低下した。しかし、光照度が増加した  $5000 \text{ lx}$  に至ると、UV のみの場合より藻類増殖の抑制効果が劣ることが分かった。

Fig.5 の場合  $I_{UV}$  が一定である。減少速度は式(2)の  $I_{FL}$  に依存すると考えられる。 $I_{FL}$  が増加するに従って減少速度は減ることが分かり、実験結果を説明できる。この場合更に  $I_{FL}$  を増加すると急激に藻類濃度の増加分が増えると予想される。

## 4. まとめ

光触媒作用による藻類の増殖抑制へ異なる光源の影響を検討した。光触媒作用による藻類の増殖への抑制効果は UV 照射に FL を併用することにより、藻類の光合成により生成した酸素が光触媒反応を促進することが確かめられた。また、それぞれの効果を簡単なモデルによって説明することができた。

## [参考文献]

- 佐藤敦久・眞柄泰基：上水道における藻類障害—安全で良質な水道水を求めて—、技報堂出版 (1996)
- 洪静蘭：膜光触媒導入型リアクターを用いた光合成細菌による染色排水処理の高効率化、お茶の水女子大学大学院人間文化研究科博士論文 (2004)
- Okamoto K. et al.: Kinetics of hetero geneous photocatalytic degradation of phenol over anatase TiO<sub>2</sub> powder, Bull. Chem. Soc. Jpn. **158**, 2023-2028 (1985)

## [発表状況]

- 可視光応答型光触媒のメカニズム、生活工学研究, Vol.5, No.2, p260-261, 2003.
- 光触媒を用いた藻類の増殖抑制に関する研究、生活工学研究, Vol.6, No.1, p90-91, 2004.
- 光触媒を用いた藻類の増殖抑制、生活工学研究, Vol.6, No.2, p222-223, 2004.
- 光触媒による藻類増殖抑制への光合成作用の影響、第41回環境工学研究フォーラム講演集, B13, p77-79, 2004.
- 紫外線ランプと蛍光灯照射下での光触媒の藻類抑制効果の経時変化、生活工学研究, Vol.7, No.1, 2005 (掲載予定)

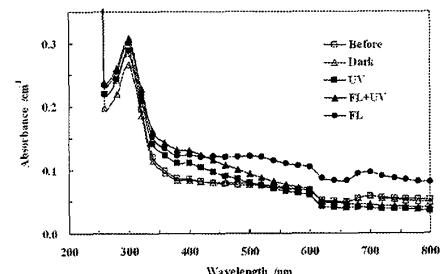


Fig.1 Spectrum of algae solution after two days illuminated by different light sources

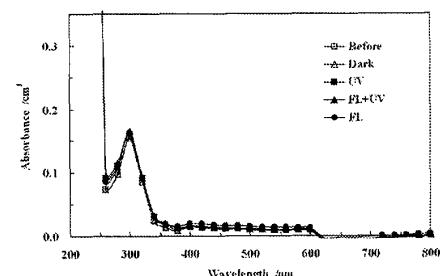


Fig.2 Spectrum of filtered solution after two days illuminated by different light sources

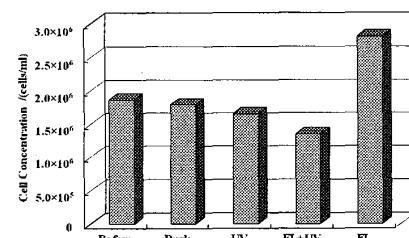


Fig.3 Algae cell concentration after two days illuminated by different light sources

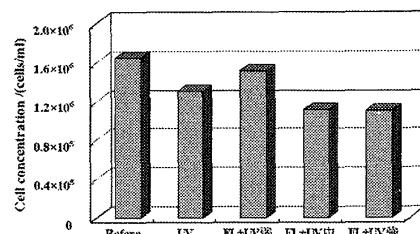


Fig.4 Algae cell concentration after two days illuminated by different light sources

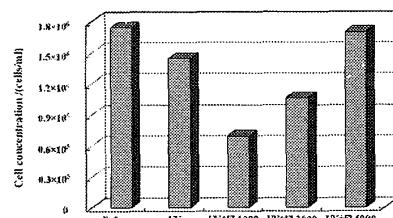


Fig.5 Algae cell concentration after two days illuminated by different light sources