

光触媒を用いた藻類の増殖抑制に関する研究 Research on 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. はじめに

水環境修復が強く要望されている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。藍藻類の一部にはミクロキスチンのような強い毒性物質を生成する藻類もあり、藻類増殖とともに臭気を発生し、深刻な水質汚染の問題が起こった。また、汚濁湖沼水を水源に利用している浄水場では、昭和40年代始め頃から藻類が原因となるトラブルが現れ、最近では凝集阻害、ろ過閉塞、低部付近の酸素欠乏に伴う嫌気状態を発生し、溶出マンガン、鉄による着色障害等の問題が生じている。浄水場の対策としては、薬品注入(塩素剤、硫酸銅等)、多層ろ過、生物処理、遮光など方法が採用されているが、いずれの方法も欠点がある。例えば、塩素、銅イオンに強い藻類の繁殖を誘発したり、壁面に付着する藻類に対して消毒剤の効果が薄いという点である。これまで、種々の藻類除去策や殺藻処理の改良法が試みられているが、まだ不十分である。近年、光触媒を利用する方法が提案されている。

2. 光触媒の原理と殺藻効果について

酸化チタン光触媒は、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、その固体内の電子は価電子帯から伝導帯へ励起され、価電子帯に正孔(h^+)を、伝導帯に電子(e^-)を生成する。酸素が溶存する水中では、正孔は、固体表面に吸着した H_2O または OH^- から電子を捕獲し、 $OH\cdot$ (OH ラジカル)を生成する。同時に溶存酸素は伝導帯より電子を受け取り $O_2^{\cdot-}$ (スーパーオキシド)となる。これらの反応活性種は強い酸化・還元力を持ち、特に OH ラジカルは多くの反応物質に対して非選択的に反応する。正孔も強力な酸化剤であるため直接対象物質を酸化分解できることも知られている。

酸化チタン表面における酸化・還元反応が連

続的に行われるため、正孔-電子対の再結合による反応収率の低下を最小限まで抑えなければならない。そのため、正孔の酸化反応に対し、対になる還元反応が行われなければならない。そこで、周辺に存在する電子受容体が還元反応を担うことが重要なわけだが、水中では酸素分子と水素イオンが主な電子受容体となる[1]。酸素分子と水素イオンが十分にあれば、光触媒による酸化・還元反応効率が向上できる。

光触媒を用いた藻類の増殖抑制には、強力な活性種が藻類に作用して死滅に至らせることが主に寄与していると考えられる。これらの活性酸素種の攻撃はランダムなので、反応生成物を特定するのは難しいが、ほとんどの生体分子は活性酸素種で酸化のダメージを受ける。細胞内の多不飽和脂質が酸化されれば生体膜の構造が壊れるし、DNAが酸化の損傷を受ければ増殖阻害や変異を生じるかもしれない[2]。

藻類は光合成する代表的な微生物であり、光を当てると水中の CO_2 を還元し糖を合成する過程で O_2 を発生する。発生する O_2 は、光触媒反応において電子受容体として酸化・還元反応を促進させる。すなわち、藻類が自分に対して負の効果をもつと考えられる。

光触媒を用いた藻類の制御手段は従来の藻類対策に比べて、以下の利点があると思われる：1) 薬品の添加が不要である。2) 太陽光の持つ近紫外線が利用可能。3) 光触媒固定法により処理装置が比較的簡単に組むことが可能である。4) 酸化チタンは安価であり、生態毒性もない。5) 藻類の制御とともに水の浄化が行える。

3. 光触媒を用いた藻類の制御の研究現状

光触媒を利用した藻類の制御技術の開発は、時代の要求に応じた大きな研究課題として、現在、様々な研究が進められている。ただし、詳細な評価の報告は少ないのが現状である。光触

媒による殺藻・防藻効果は確認できているが、詳しいメカニズムはまだ明らかになっていない。

大島ら[3]は光触媒による藻類の増殖抑止効果を確認するための室内実験を行い、著しい効果を見出した。以下に、簡潔に紹介する。室内実験において、反応温度を 30 °C に設定し、疑似太陽光（蛍光ケミカルランプおよびネオオルミスーパー、紫外線強度 1.5 - 2.5 mW/cm²; 明暗周期 12 h : 12 h) を光源として利用した。藍藻 (*Microcystis Aeruginosa*) の初期濃度を 10⁴、10⁵ cells/mL 付近に設定した試験水 22 mL をパイレックス製の試験管に分取し、光触媒用酸化チタン (DN-1-0) を固定化したガラス棒を試験水の中央に設置した。光触媒を使用しないガラス棒を比較サンプルとし、8 日後、14 日後に各 3 本の試験管から試験水 0.5 mL をサンプリングして、顕微鏡下で細胞数をカウントした。結果は、光触媒なしの場合では藻類濃度 (cells/mL) が初期の 1.08×10⁵ から 1.76×10⁶ に (8 日後)、5.26×10⁶ (14 日後) に増えた。一方で光触媒ある場合では、藻類濃度が初期の 1.08×10⁵ から 9.5×10³ (8 日後)、3.4×10³ (14 日後) に減った。よって、光触媒による殺藻・防藻効果がよく見られた。

光触媒による藻類の増殖制御の機構についての報告は少ないが、光触媒による抗菌性の作用機構についてはいろいろな報告がされている。特に大腸菌を対象物質としている例があり[4]、以下にそれについて紹介する。

光触媒による抗菌性の特徴は大腸菌を死に至らしめるのと同時に、細胞壁にあるエンドトキシンという毒素も分解する点である。大腸菌の生存率とともにエンドトキシンの濃度も減少した。このことから、光触媒は大腸菌を殺すだけでなく、その細胞の一部を破壊していることが分かった。

活性酸素種の一つ・OH 捕捉剤であるマンニトールを加えて実験した場合では、マンニトールを加えない系に比べて、殺菌は抑制されたことから、・OH が何からかの形で寄与していることが示唆される。しかし、寿命が非常に短く、反応性に富む・OH が直接大腸菌に作用して死滅にいたらせるとは考えにくいという説もある。また、光触媒反応による大腸菌細胞残存変化の実験により、Sunada らは二段階の反応機構を提案

した[5]。まず、光触媒反応により産生する活性酸素種は大腸菌の細胞外膜を部分的に分解してから、活性酸素種が細胞内膜に侵入できる。その後、細胞内膜を破壊し、細胞を殺すという機構である。

以上の様な説があるが、光触媒を用いた藻類の増殖制御の場合には、光触媒が藻類にどのような影響を与えるかは、まだ不明である。抗菌性実験の結果より、光触媒反応により産生する活性酸素種が藻類細胞に同じような影響をもたらすと考えられる。

4. 本研究室における研究

本研究室では光触媒を用いた藻類付着防止の効果が見出された。今度、可視光応答型の光触媒を利用し、藻類に増殖制御の効果があるかを確認する。

従来型の光触媒は 380 nm 以下波長 (バンドギャップエネルギー 約 3.2 eV) を持っている紫外線しか使えないが、可視光応答型光触媒とは可視光(400 - 800 nm)が利用でき、従来型光触媒と同様に光触媒作用を持つ。従来型光触媒も太陽光 (3 - 4%の紫外線が含まれる) を利用できるが、太陽光の利用効率という点から、可視光応答型は従来型より優れる。浄水場の藻類対策に可視光応答型光触媒が利用できれば、付加光源を使わないという大きな長所をもつ。

本研究ではこれまでに可視光応答型光触媒のガラス板へ固定化に関する問題を解決した。今後はそれを用いた藻類の増殖抑制について検討を進める。

参考文献

- 1) 阿部俊彦; 薄膜状固定化光触媒による水処理における最適反応条件に関する研究(東京大学修士論文, 2000)
- 2) ヴォート「基礎生化学」, p353(東京化学同人, 2002)
- 3) 岩本正和; 環境触媒ハンドブック, p903(エヌ・ティー・エス(株), 2001)
- 4) 「酸化チタン光触媒のすべて」, p190-191(シーエムシー)
- 5) Kayano SUNADA; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 227(2003)