

VII-219

フォトクロミックフィルムを用いた光遮蔽による
植物プランクトン過剰増殖の制御

九州大学大学院工学研究科 学生会員 衣川 圭
正会員 久場隆弘 楠田哲也

1. 目的 湖沼やダム湖などの閉鎖性水域において人為的な富栄養化が問題となっている。著者らは、光合成に必要な可視域の光を減じ、植物プランクトンの生産性を低下させることにより、富栄養化に起因する水質悪化を最小限にとどめることを目的としている。そのアプローチとして、太陽光に含まれる紫外光で光着色（フォトクロミズム：図-1の◎部が開環）を示し¹⁾、可視域の光吸収が顕著となるフォトクロミックフィルムを水域に配置する方法を検討している。

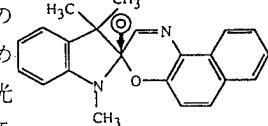


図-1 SNO の構造式

2. 内容 ①フォトクロミック（PC）フィルムの作製及び性状 PC分子を溶媒に溶かし高分子ポリマーでフィルム化した。フィルム形成用型枠にPC分子・ポリマー・溶媒を入れ、110℃で30分間加熱した。その後、暗所で溶媒を乾燥させ、PCフィルムを作製した。本研究ではPC分子としてスピロナフトオキサジン（SNO：図-1）あるいはスピロビラン（SP）を、ポリマーとしてポリメタクリル酸メチル（PMMA）あるいはポリビニルブチラール（PVB）を、溶媒としてトルエン等を用いた。

ポリマー・溶媒の組み合わせによってはフィルム化できないものも存在した（表-1）。大まかな傾向としてポリマーにPMMAを用いたフィルムは高強度・高耐水性を示し、PVBを用いたフィルムは低耐水性であった。また、PC分子にSNOを用いたものには淡青色を、SPを用いたものには淡赤色を呈すフィルムが存在した（初期着色）。

表-1 PC フィルム化に及ぼす
ポリマー・溶媒の影響

| ポリマー | 溶媒 | 成形 | 色(SNO-SP) |
|------|------------|----|-----------|
| PVB | アセトニトリル | × | |
| PVB | ジメチルホルムアミド | × | |
| PVB | アセトン | × | |
| PVB | ヘプタン | × | |
| PMMA | エタノール | × | |
| PMMA | ジメチルホルムアミド | × | |
| PMMA | ヘプタン | × | |
| PVB | エタノール | ○ | 青紫・黄緑 |
| PVB | トルエン | ○ | 無色・橙色 |
| PMMA | アセトニトリル | ○ | 無色・無色 |
| PMMA | アセトン | ○ | 青紫・無色 |
| PMMA | トルエン | ○ | 無色・赤紫 |

②フィルムの光学的性質の定量 PCフィルムに紫外光及び可視光（室内実験）、あるいは太陽光（屋外実験）を透過させ、分光測光システム（PMA-11、浜松ホトニクス）を用いて可視光の透過の様子を測定した（図-2）。室内実験における可視光源はレフ110Vランプ（東芝）、紫外光源としてショートアークUV特殊ランプ（住田光学ガラス）を用いた。PCフィルムのフォトクロミック特性は分光吸収率を用いて評価した。ここでいう分光吸収率とは、基準となるスペクトル（reference）とPCフィルムを透過した光のスペクトルを比較して百分率で表したものである。

SNO:PMMA:トルエン = 1:20:200gの比率で作製したPCフィルムの光学的性質の測定結果を図-3～図-5に示した。可視光をPCフィルムに透過させた結果（reference：可視光スペクトル）を図-3に、紫外光及び可視光をPCフィルムに透過させた結果（reference：可視光スペクトル）を図-4に示した。PCフィルムに太陽光を透過させ、フィルムが十分に青く着色された時点（約5秒）での分光吸収率（reference：太陽光スペクトル）を図-5に示した。図-3より、紫外光照射しない場合、可視域の光はほとんど吸収されず、透過することが分かる。図-4から、紫外光を照射することによって可視光吸収のピークが600nm付近に現れ、70%程度可視光の吸収があることが分かる。ピークはSNOの置換基を変えることにより制御できる

キーワード 光遮蔽 植物プランクトン フォトクロミズム PC分子 スピロナフトオキサジン

連絡先 〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1 tel 092-642-3241 fax 092-642-3322

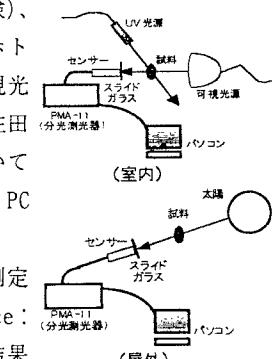


図-2 分光吸収率の測定概略図

可能性がある。図-5から、太陽光（310～400nmの紫外線強度：3300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）によっても室内実験と同様の吸収効果（600nm付近で吸収極大）が得られることが分かる。屋外実験は光強度の弱い冬期に行ったものであり、光強度の強い春・夏期に行った場合にはPCフィルムの吸収効果は更に上がると予想される。

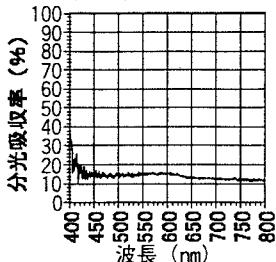


図-3 非紫外線照射のPC
フィルムの分光吸収率

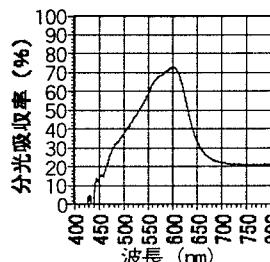


図-4 紫外光照射後のPC
フィルムの分光吸収率

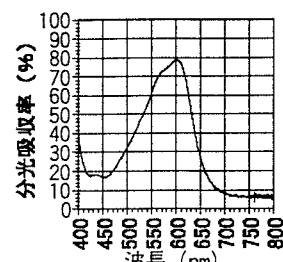


図-5 太陽光下でのPC
フィルムの分光吸収率

③PC分子濃度の影響 SNO濃度をポリマー濃度の3.3、5.0、6.6、10.0%に変化させたPCフィルムを作製した（s1:PVB・エタノール、s2:PVB・トルエン、s3:PMMA・トルエン）。室内実験法により分光吸収率を測定した結果、最も分光吸収率の高いフィルムはPC分子濃度が5.0%あるいは3.3%のものであった（図-6：各フィルムの分光吸収率の最大値をプロット）。PC分子濃度がある値より高くなると、初期着色が見られ、これが光吸収の潜在能力に影響を与えると考えられている¹⁾。

④PC耐久性の検討 着色挙動の繰り返し耐久性を調べるために、PCフィルムを屋外あるいは純水中に放置し、分光吸収率の経日変化を室内実験において計測した。

図-7に繰り返し耐久実験における分光吸収率（600nm）の経日変化を示す。実験に用いた組成はSNO:PVB:エタノール(s4)=SNO:PVB:トルエン(s5)=SNO:PMMA:トルエン(s6)=1:15:150gである。3種類のPCフィルムの繰り返し耐久性は、屋外の激しい天候の移り変わりにもかかわらず良好であった。純水中に静置したときも、これらは良好な耐久性を見せた。ただし、ポリマーにPVBを用いたフィルムに関しては、繰り返し耐久性は良かったものの、フィルム自体の劣化は否めなかった。

⑤AGPテストによるPC光遮蔽効果の検討 作製したPCフィルムが実用に耐えうるかを調べるために、池水中の混合藻類を用いて藻類増殖試験（AGPテスト）を行った²⁾。光源として太陽光を利用した（フィルム着色のため）。また、藻類の増殖量はOD₅₅₀で評価した。PCフィルムを用いたものに藻類増殖を抑える効果があることが示唆された。

3. 結論 PC分子としてSNOを用いたフィルムは、波長600nmにおける日射量の約90%抑制が可能であった（図-4、図-5）。また、PCフィルムは繰り返し耐久性が高いことも実験より検証された（図-7）。更に、AGPテストの結果より、PCフィルムは植物プランクトンの過剰増殖抑制に効果を期待できることが示唆された。閉鎖性水域の水質改善の第一の方法は、窒素やリンなどの栄養塩類の流入をカットすることである。しかし、すでに富栄養化が顕著な湖沼を対象とする場合、あるいは下水処理場が高度処理の能力を有するまでのつなぎの期間には、PCフィルムを水域に配置し水質保全を計ることは有用であろう。

[参考文献]

1) 日本化学会編：有機フォトクロミズムの化学、季刊化学総説N0.28、PP.71～88、1996

2) 須藤久美子ら：北山ダムにおける藻類の挙動について、土木学会西部支部研究発表会、pp.160～161、1987

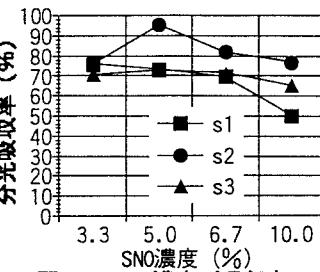


図-6 SNO濃度が吸収率に与える影響

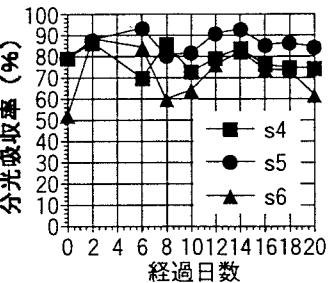


図-7 PC繰り返し耐久性