

VII-45

光触媒を用いた藻類の増殖抑制に関する研究

岩手大学工学部 学生会員 ○阿部和幸, 小杉剛

岩手大学工学部 正会員 伊藤歩, 相澤治郎, 海田輝之

1.はじめに

近年、閉鎖性水域における富栄養化が深刻な問題となっている。富栄養化は藻類の異常増殖を引き起こし、上水道でのろ過障害や異臭などの利水障害、景観の悪化などの要因となる。本研究では、自然エネルギーである太陽光と、人体に無害で化学的・物理的に極めて安定した物質である TiO_2 を用いた光触媒による藻類の増殖抑制法の開発を目的とし、蛍光灯とブラックライトを併用した人工太陽光を光源とした、粉末状 TiO_2 による *Maeruginosa* の増殖抑制について種々の栄養塩類濃度で検討した。

2.実験方法

本研究では、アオコを形成する藻類の代表種である *Maeruginosa*（国立環境研究所より入手）を試験種とした。その培養は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温室内において、ブラックライト（三共電気製、最大波長：369nm）と蛍光灯を併用した人工太陽光を光源とし、明：暗＝12h：12h で、AAP 培地を用いて行った。照度は 2200～3300lx、紫外線強度（UV-A）は自然太陽光と同程度となるように $0.7 \sim 0.8 \text{ mW/cm}^2$ とした。 TiO_2 による藻類の増殖抑制実験は、ガラス製の反応槽（6l 容）を AAP 培地（5l）で満たし、前培養を行った藻類を接種し、マグネティックスターラーを用いて撹拌を行い、 TiO_2 （MERCK 社製、アナターゼ型）は粉末状で添加し、表-1 に示す実験条件で行った。比較対照試料として、光無照射、 TiO_2 無添加、カオリン添加も検討した。

カオリン添加の目的は濁質成分としての TiO_2 による藻類への光遮断の影響を評価するためであり、 TiO_2 100mg/l の濁度（透過光測定法：波長 660nm での吸光度）相当のカオリン 570mg/l を添加した。なお、栄養塩類濃度の影響を検討するために、AAP 培地を 0.2 倍、等倍、5 倍に調整し実験を行った。ただし、5 倍培地においては光無照射、光触媒無添加、光触媒 100mg/l 添加の条件でのみ検討を行った。分析項目は pH、Chl-a、DOC（溶解性有機炭素）、実験初期・終期での溶解性 N、P 濃度とし、DOC、溶解性 N、P 濃度の分析は、 TiO_2 を除去するために $0.1 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過したろ液を用い、これらの分析は河川水質試験方法¹⁾に基づいて行った。初期 pH は AAP 等倍培地を 8.5、AAP5 倍培地を 9.0 とした。また、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は中性や酸性では TiO_2 に強く吸着する傾向がある²⁾と報告されており、0.2 倍培地は栄養塩濃度が低く、藻類が増殖するうえで溶解性リンの不足が考えられたために pH を常に 8 とした。

3.実験結果及び考察

図-1 に等倍培地を用いた場合での Chl-a 濃度の経時変化を示す。まず、光無照射では Chl-a 濃度の増加が全くみられず、一方 TiO_2 無添加では著しい Chl-a 濃度の増加がみられたことから、本実験の培養方法では藻類の増殖が十分可能であると言える。カオリン添加の場合においても Chl-a 濃度の顕著な増加がみられることから、本実験条件では、濁質成分としての TiO_2 の添加による藻類の増殖抑制はないことがわかる。また、カオリン添加の条件では TiO_2 無添加の条件と比較して Chl-a 濃度の増加がより顕著である。これは、カオリンの添加により粒子に藻類が吸着し、カオリンが担体の役割を果たし、藻類がより増殖しやすい環境が形成されたと考えられる。培養 24 日目において TiO_2 の添加量が 0, 50, 100mg/l では、Chl-a 濃度はそれぞれ 500, 185, 100 $\mu\text{g/l}$ であり、 TiO_2 の添加量が 50, 100mg/l では藻類の増殖を抑制できることが分かった。一方、 TiO_2 添加量が 10mg/l と少ない場合では、 TiO_2 無添加と比較して実験中期での Chl-a 濃度の増加速度は遅いが、実験終期では同程度の Chl-a 濃度となった。この原因としては、少ない TiO_2 の量では、大量に藻類が増殖することによって TiO_2 の粒子のほとんどに藻類が吸着を起こし、光触媒作用が低減したか、あるいは藻類の増殖量が TiO_2 による藻類の抑制効果を上回ったことが考えられる。なお、実験初期での $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は全ての試料で 4.3mg/l、0.2mg/l 程度であった。ここに数値は示さないが、実験終期濃度は実験初期濃度と比較して、光触媒無添加、カオリン添加、光触媒 10mg/l 添加の条件で著しい減少がみられた。これは図-1 の Chl-a 濃度の増加から判断すると藻類の摂取によるものといえる。

図-2 に pH の経時変化を示す。実験開始後すぐに全てのサンプルにおいて、初期 pH8.5 から pH7.5 付近に低下した。これは、藻類の呼吸量が光合成量を上回り、水中への CO_2 放出量が多く、なおかつ AAP 培地の緩衝作用が小さいことにより pH の低下を招いたと考えられる。実験開始後 10 日目前後に急激な pH の増加がみられた。これは、図-1 の Chl-a 濃度の増加を考慮すると、

表-1 実験条件

条件	TiO_2 (mg/l)	カオリン (mg/l)	光照射
光無照射	0	0	無し
光触媒無添加		0	
カオリン添加		570	
光触媒 10mg/l	10	0	有り
光触媒 50mg/l	50		
光触媒 100mg/l	100		

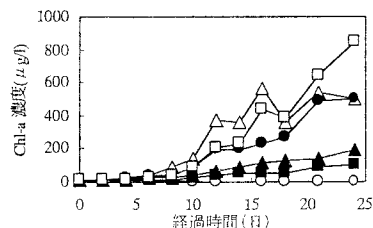


図-1 Chl-a 濃度の経時変化（等倍培地）

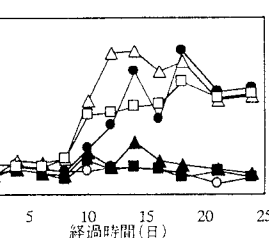
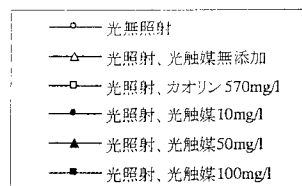


図-2 pH の経時変化（等倍培地）

藻類の光合成によるものと推測ができる。

図には示さないが、DOC 濃度は実験期間を通じて 5mg/l 以下であり、藻類による代謝物の量が少なく、TiO₂ 添加による DOC 濃度の明確な違いはみられなかった。

図-3 に 5 倍培地を用いた場合での Chl-a 濃度の経時変化を示す。等倍培地の場合と同様に Chl-a 量は光無照射では増加せず、TiO₂ 無添加の条件では増加した。TiO₂ 添加、TiO₂ 無添加の条件では最大 Chl-a 増加量はそれぞれ約 1800 μ g/l、1600 μ g/l と明確な違いはみられなかった。この原因としては本条件では栄養塩類濃度が非常に高いため、等倍培地の場合の TiO₂ 添加量が少ない条件と同様な理由が挙げられる。なお、実験初期での NO₃-N、PO₄-P 濃度は全ての試料で 20.0mg/l、0.80mg/l 程度であった。ここに数値は示さないが、実験終期濃度は実験初期濃度と比較して光触媒無添加、光触媒 100mg/l では著しい減少がみられた。

図-4 に pH の経時変化を示す。pH は全てのサンプルにおいて、実験開始後すぐに初期 pH9.0 から pH8 前後まで低下した。実験開始後 6 日目頃から TiO₂ 無添加と TiO₂ 添加の条件では pH の上昇がみられ、それぞれ最終的に 9.5 前後まで上昇した。これも図-3 の Chl-a 濃度の増加を考慮すると、藻類の光合成によるものと言える。

図-5 に 0.2 倍培地を用いた場合での Chl-a 濃度の経時変化を示す。光無照射、TiO₂ 無添加、カオリン添加の条件では、等倍培地の場合と同様な傾向を示した。TiO₂ 添加においても、等倍培地の場合と同様に Chl-a 濃度の増加量は TiO₂ 添加量に依存していると言える。TiO₂ 添加量 0、10、50mg/l での Chl-a 濃度は実験終期には 40、85、50 μ g/l となり、50mg/l 以下の TiO₂ を添加することで藻類の増殖が促進した。この原因としては、TiO₂ 粒子に藻類が吸着することにより TiO₂ が担体としての役割を果たし、光触媒作用効果を上回ってしまったということが考えられる。また、TiO₂ が不純物として PO₄-P を含有 (0.038%) し、また本条件での培地は低栄養塩濃度であることから、この TiO₂ 中の PO₄-P が以下に記すように TiO₂ 50mg/l、100mg/l では大きく栄養塩濃度に影響し、光触媒 50mg/l の場合では藻類の増殖へも影響を与えていると考えられる。実験初期での NO₃-N 濃度は全ての試料において 1.20mg/l 程度で PO₄-P 濃度は光無照射で 0.020mg/l 光触媒無添加で 0.019mg/l、カオリン添加で 0.008mg/l、光触媒 10mg/l で 0.020mg/l、光触媒 50mg/l で 0.034mg/l、光触媒 100mg/l で 0.056mg/l であった。一方、100mg/l の TiO₂ 添加では TiO₂ 中の PO₄-P が栄養塩濃度に大きく影響しているにもかかわらず、Chl-a 濃度は実験終期で 20 μ g/l 程度となり、藻類増殖を抑制した。これは、先に述べた藻類増殖の原因として栄養塩濃度の影響より TiO₂ 粉末の担体としての役割の影響が大きく左右しているということが言えるかもしれない。この結果から、実際の湖沼において光触媒により Chl-a 濃度を 20 μ g/l 程度に抑えられる可能性が示された。なお、実験終期での NO₃-N、PO₄-P 濃度は光無照射、光触媒 100mg/l の条件以外は NO₃-N、PO₄-P 濃度がほぼ 0 となった。

図-6 に DOC 濃度の経時変化を示す。全ての試料において、実験開始から 10 日目にかけて DOC 濃度は増加したが、TiO₂ を添加することによって DOC 濃度の増加を抑制でき、その TiO₂ の抑制効果は添加量に依存することが言える。これは、TiO₂ により藻類の増殖が抑制されたことによる代謝物の低下、または藻類の代謝物が無機物へ分解されたことが推測できる。一方、10 日目ごろからは DOC 濃度が減少した。この原因としては、無菌状態で実験を行っていないため、細菌による試料の汚染が進行し、その細菌によって溶解性有機物が消費されたと考えられる。よって、10 日目以降のデータからは藻類の代謝物の分解に及ぼす TiO₂ の効果を明らかにすることはできなかった。この点については、今後さらに検討する予定である。

4. おわりに

本研究では、栄養塩類の濃度により違いが生じるが、人工太陽光を用いて、粉末状の TiO₂ を添加することにより藻類の増殖を抑制できることがわかった。今後は、実用化のため他の材料へ固定した TiO₂ を用いて同様な検討を行い、さらに藻類により生成される溶解性有機物の TiO₂ による分解についても検討する予定である。

<参考文献>

- 1) 河川水質試験方法—試験方法編：建設省河川局監修、技法堂出版、1997
- 2) 光触媒の水浄化への応用：田中啓一、水処理技術 Vol.42 No.1 p.1~p.9, 2001

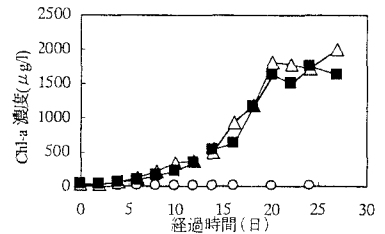


図-3 Chl-a 濃度の経時変化 (5 倍培地)

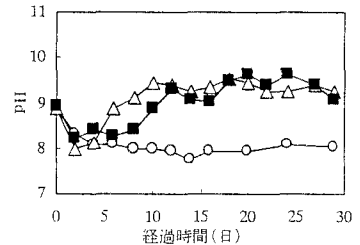


図-4 pH の経時変化 (5 倍培地)

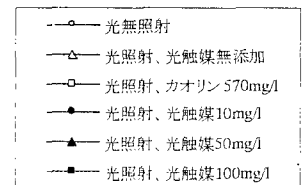


図-5 Chl-a 濃度の経時変化 (0.2 倍培地)

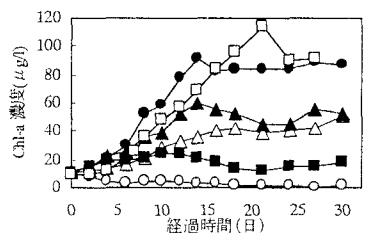


図-6 DOC 濃度の経時変化 (0.2 倍培地)