

光触媒によるミクロシスチンの分解に関する研究

岩手大学 学生会員 ○池田真章 工藤拓也

岩手大学 正 会 員 伊藤 歩 相澤治郎 海田輝之

1. はじめに

アオコを形成する藍藻類の一部は、強力な肝臓毒であるミクロシスチン（以下、MC とする）を生産する。この MC は、生産する藍藻類が死に、細胞が壊れた時に周囲の水中に溶け出す。海外では湖水を飲んだ人が中毒になった事例もある。一方、光触媒は紫外線照射下で酸化力の強い活性酸素を生成し、有機化合物を最終的に水と二酸化炭素まで分解することができる。そのため、光触媒反応を利用した抗菌や脱臭、防汚に関する研究や水処理分野での研究が盛んに行われている。我々の実験結果から、皮膜状 TiO_2 光触媒が藍藻類の不活化に効果があるという知見を得ているが¹⁾、その際に放出すると考えられる MC の挙動についてはまだ明らかになっていない。以上の背景から、本研究では皮膜状光触媒による MC の分解の可能性について検討を行った。

2. 実験方法

MC には、50 種類以上の同族体がある。そのうち日本に生息する *Microcystis* 属の株が生産するものは 7 種類あり、主要なものは MC-YR、MC-LR、MC-RR である。また、最も毒性の高いものは MC-LR である。よって本研究では、MC-YR、MC-LR、MC-RR の 3 種について分解実験を行った。

2.1 光触媒によるMC標準物質の分解実験

MC-YR、MC-LR、MC-RR の各標準物質を用いて実験を行った。ステンレス製のバット (32cm×43cm×深さ 11cm) を反応槽とし、各標準物質を混合して希釈した溶液を水深が約 5cm (約 7.2l) になるように入れた。反応槽に光触媒板 (アナターゼ型の TiO_2 造粒物を高速フレイム溶射によって FRP 製のボード表面に吹き付け皮膜を形成させたもの) を沈めたものを板有りの条件、反応槽に光触媒板を沈めないものを板無しの条件とした。光源はブラックライトと蛍光灯とし、反応槽の上部から連続照射した。なお、MC が光触媒板に吸着される恐れがあるので、反応槽内に光触媒板は存在するがブラックライトを照射せず蛍光灯のみを照射した条件 (以下、ブランクとする) についても同様に検討を行った。また、反応槽に不純物ができるだけ混入しないように、紫外線を通す石英ガラスの板 (厚さ約 3mm) で反応槽の上部を覆った。実験は恒温室内において、水温を 25℃とし、照度を 1900lx、紫外線 (UV-A) 強度を 0.5~1.0mW/cm² に設定して行った。なお、ブランクの条件では紫外線強度は 0.01 mW/cm² 未満であった。

各 MC 濃度の分析は、試料を固相抽出したのち HPLC (高速液体クロマトグラフィー) にて行った。固相ディスクは住友スリーエムの SDB-XD、HPLC のカラムは島津製作所の VP-ODS、検出器は UV 検出器、移動相はメタノール・0.05mol/l リン酸塩緩衝液, pH3.0 (56:44) とした²⁾。

2.2 光触媒による*Microcystis aeruginosa*の不活化とMCの分解実験

Microcystis aeruginosa (以下、*M. aeruginosa* とする) の MC を生産する株 (NIES-1071) を用いて実験を行った。藻体を回収するために、MA 培地で培養した *M. aeruginosa* を遠心分離によって沈降させ、上澄みを捨て 15mg/l NaHCO_3 溶液で 2 度洗浄し、残存する培地成分を可能な限り除去した。その後、藻体の回収液を 15mg/l NaHCO_3 溶液で希釈したもので反応槽を水深が約 5cm となるように満たした。光源は上述のとおりで、照射条件は 12h/12h の明/暗とした。その他の条件は、2.1 と同様である。分析項目は、Chlorophyll *a* 濃度と全 MC 及び溶解性 MC 濃度である。藻体内からの MC の抽出は、55℃程度の加温を 20 分間行う加温法で行った²⁾。

3. 実験結果及び考察

3.1 光触媒によるMC標準物質の分解実験

図-1 に各 MC 濃度の経時変化を示す。初期濃度は 25~35 $\mu\text{g/l}$ であった。MC-YR をでは板有りの条件では濃度が徐々に減少しているが、板なしとブランクの条件ではほとんど変化していない。MC-LR においても同様の挙動を示している。これより MC-YR と MC-LR は本条件下では紫外線だけでは分解されず、光触媒によって分解されることがわかった。MC-RR では、板有りの条件では、3 時間目まで濃度の顕著な減少が見られた。また、ブランクにおいても同様の挙動が見られた。このことから、MC-RR の光触媒板への吸着が示唆される。しかし、板有りとブランクの条件を比較した時、板有りの条件の方が減少速度が速いことから、吸着だけでなく光触媒による分解も起きていると考えられる。板有りの条件での 48 時間目の MC の減少率は、MC-YR で 77%、MC-LR で 84%、MC-RR で 96%

となった。

3.2 光触媒による *M. aeruginosa* の不活化と MC の分解実験

図-2 に Chlorophyll *a* 濃度の経時変化を示す。板無し
の条件では 24 時間まではほぼ一定の濃度を示し、
48 時間後に大幅に減少している。これは洗浄により
培地成分を取り除いたので、栄養塩がないために死
滅したと推察される。板有りとブランクの条件では、
12 時間目まで顕著な減少が見られた。これは藻体の
光触媒板への吸着も一因であると推察される。その
後、ブランクの条件ではほぼ一定の濃度を示してい
るが、板有りの条件では Chlorophyll *a* 濃度はほぼ 0
になっている。このことから、光触媒板により *M.*
aeruginosa が不活化されたことがわかる。

図-3 に全 MC 濃度の経時変化を示す。今回の実験
では、初期の時点で全 MC 濃度と溶解性 MC 濃度が
ほとんど等しくなっていた。これは、藻体を回収す
る際に MC が溶出したためと推察される。

いずれの MC を見ても、板有りの条件では濃度が減
少している。板無しとブランクの条件では濃度の減少
が見られないことから、光触媒によって MC が分解さ
れたといえる。板有りの条件での 72 時間目の MC の
減少率は、MC-YR で 68%、MC-LR で 77%、MC-RR
で 92%となった。

4. まとめ

MC 標準物質の分解実験では、MC-RR については
光触媒板への吸着が示唆されたが、板無しの条件で
はほぼ一定の濃度を示していたのに対し、板有りの
条件では濃度が減少したことから、光触媒によって
MC が分解されることが明らかになった。

M. aeruginosa を用いた MC の分解実験では、板有
りの条件では Chlorophyll *a* はほぼ 0 になり、板有
りの条件では MC 濃度も減少している。光触媒は藻類
を不活化し、藻体が共存するような場合でも MC を
分解することが明らかになった。

<参考文献>

- 1) 伊藤歩ら(2004) 光触媒を用いた淡水性藻類の
増殖抑制に関する研究, 水環境学会誌, Vol.27, No.3,
pp.195-198
- 2) 日本薬学会編 衛生試験法(2005), 金原出版株式
会社, pp794-797
- 3) 西村和之ら(1999) ミクロシスチンの簡易測定
手法に関する研究, 水環境学会誌, Vol.22, No.3,
pp.222-227

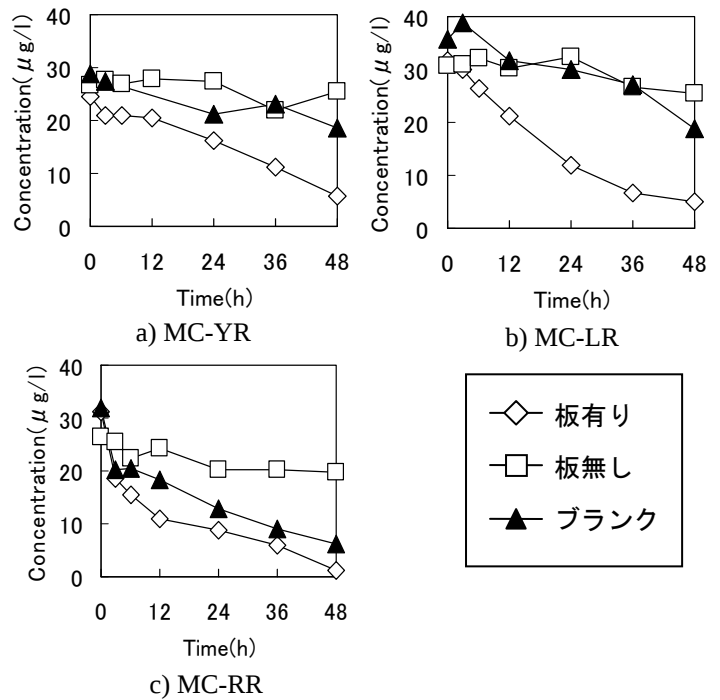


図-1 各 MC 濃度の経時変化

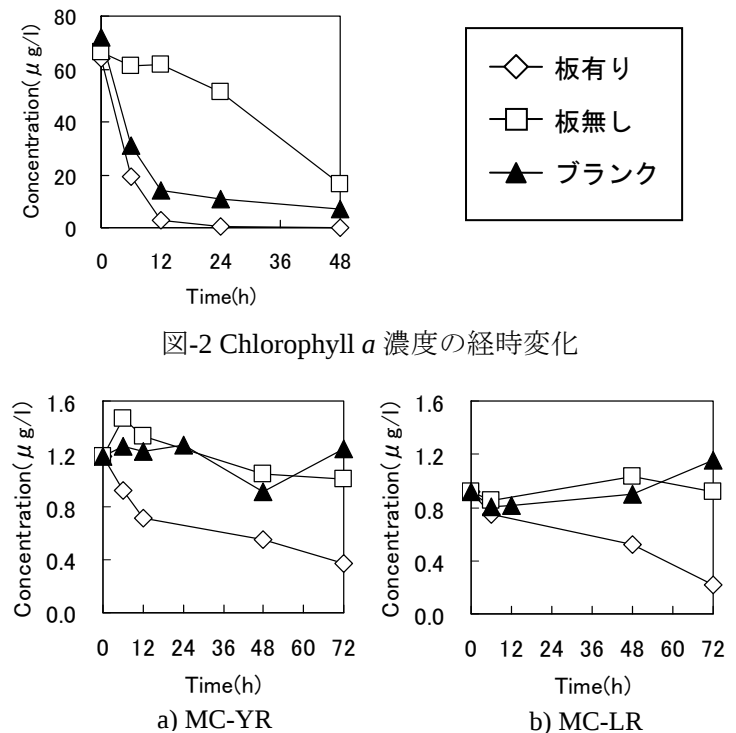


図-2 Chlorophyll *a* 濃度の経時変化

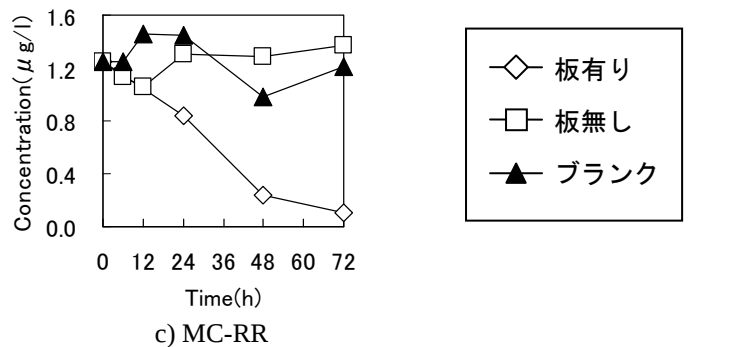


図-3 全 MC 濃度の経時変化