

技 術 論 文

酸化チタン光触媒による水槽中の水環境の改善について Improvement of Water Environment for Water Tank with TiO₂ Photocatalyst



技術開発センター
事業化開発室 係長
博士(工学) 裴 銀榮
Eunyoung Bae



技術開発センター
事業化開発室 室長
樋口 友彦
Tomohiko Higuchi



技術開発センター
メカトロニクス開発室 室長
博士(工学) 牟 用煥
Yong-Hwan Mo



技術開発センター
センター長
博士(工学) 永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要 旨

当社は、高速フレーム溶射法によって光触媒(TiO₂)の成膜技術を確立して以来、光触媒抗菌タイルや空気浄化装置など様々な光触媒機能を付与した製品を開発してきた。溶射された光触媒コーティングは有機物分解効果と殺菌効果を示すことがこれまでの報告で知られており、ペット用水槽の水質改善に活用が期待できると考えた。本報では、光触媒を溶射したタイルを粉砕し、水槽用の砂利として用いて、水槽内の水環境への影響を検証した。また、光触媒アルミ繊維フィルターを使用した水処理リアクターと組み合わせを行い効果の検証を行った。その結果、光触媒砂利と光触媒水処理リアクターを使用した水槽は殺菌効果と共に藻発生の抑制効果が確認された。

Synopsis:

FUJICO has developed various photocatalyst (TiO₂) products, such as antibacterial tile and air purifier, since we had established the deposition technology of photocatalyst by using the high velocity oxygen fuel thermal spraying method. TiO₂ coatings by thermal spraying were known to show an organic material decomposition and a sterilization effect. Therefore, it would expect to utilization for the improvement of a water environment in the water tank. In this study, we investigated the influence of the water environment in the water tank with the gravel of coated photocatalyst. In addition, we combined the gravel with a water treatment reactor using the photocatalyst aluminum fiber filter. Our result showed the effect of sterilization and alga growth inhibitor in the water tank using the photocatalyst gravel and the photocatalyst water treatment reactor.

1. 緒言

酸化チタンは光が当たることにより、水分や酸素等から酸化力の高いフリーラジカル等を発生させる光触媒作用がある。その光触媒作用を利用することにより

水や空気中の有害物質を分解することができるため、水処理や空気浄化、抗菌等に多く利用されている。

当社は、高速フレーム溶射法によって光触媒(TiO₂)被膜を成膜する溶射技術を確立して以来、空気清浄機

(商品名：MaSSC クリーン)や抗菌タイル(商品名：MaSSC シールドタイル)など、様々な光触媒製品を商品化してきた。特に、壁材や床材に溶射された光触媒は高い除菌効果を示すことが知られている¹⁾⁵⁾。

本報では、抗菌タイルを水槽用の砂利に利用し、空気清浄機に使用している光触媒を溶射したアルミ繊維フィルターを水処理リアクターの部品として使用した。一般の砂利を使用した時と比較して、観賞魚用水槽中の菌と藻の発生に関して調査を行うことで、実環境における光触媒砂利の除菌、防藻効果について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 光触媒砂利の作製と抗菌特性評価

砂利は酸化チタンを溶射したタイルを利用した。タイル 34 枚 (約 299mm×299mm×10mm) を粉砕し、5~20mm の破片にしたタイルに酸化チタンの溶射を再度行い光触媒砂利を作製した。

抗菌試験は試験前に UV 照射 (10mW/cm²×12h) によるクリーニングとオートクレーブ滅菌 (121°C×20 min) を実施した。光触媒砂利 (2g, 5g, 47g) を φ90mm×20mmH のシャーレに入れ、10⁶cfu/mL に菌数調整した菌懸濁液 (大腸菌: *Escherichia coli* ATCC 8739) を 30mL 注ぎ、浸漬させた。光触媒砂利を菌懸濁液に浸漬したシャーレに白色蛍光灯で 2,000lx の光を照射し、所定の時間 (0min, 30min, 180min) でサンプリングを行い、平板培地に塗抹して、37°C、24 時間培養後の発育コロニー数の変化により生菌数を測定した。

2. 2 光触媒溶射フィルターの光触媒特性評価

有機物分解のため、光触媒フィルターを用いた水処理リアクターを用いた。光触媒フィルターはアルミ繊維フィルターに酸化チタン (アナターゼ型) を溶射して作製した。作製したフィルターの光触媒特性を評価するため、濃度 1.0×10^{-5} M メチレンブルー水溶液 100 mL に TiO₂ 溶射フィルター (50 mm × 50mm × 3mm) を浸したサンプルを準備し、10 mW/cm² のブラックライトランプをサンプルに 7 時間連続照射した。各時間におけるメチレンブルー水溶液を分光光度計 (Digital Colorimeter, AC-114, Optima) で測定し、水溶液中のメチレンブルー濃度を算出した。

2. 3 光触媒砂利と水処理リアクターの抗菌効果評価

本実験では、光触媒砂利が水槽内の殺菌や水槽ガラスに発生する藻の抑制に与える効果と飼育しているメダカの挙動に及ぼす影響を調査した。

通常メダカ 20 匹を飼育した水槽 (1200 mm × 450 mm × 600 mm) を 2 槽用意した。実験中は市販の餌を

両水槽に 0.1g/day ずつ与えた。片方の水槽には光触媒砂利と光触媒水処理フィルターを使用した。対照の水槽には通常の飼育に用いられる水槽用砂利を使用した。水槽内の水分析は、水質測定キット (テトラウオーターテストセットプラス) を使用した。COD の場合、パックテスト (共立理化学研究所) を使用して測定した。また、水槽内の水の菌が殺菌されるかを調べるため、採取した水を CASO 培地 (一般細菌) に塗布し、コロニーカウント法で生菌数を測定してモニタリングを行った。

3. 結果と考察

3. 1 光触媒砂利の抗菌試験

光触媒砂利を用いて大腸菌の殺菌試験を行った。その結果を Fig.1 に示す。

光触媒砂利に関して、試験重量が殺菌性能に依存することが予想されるため、タイルの試験重量が異なる数種類を用意して抗菌試験を行った。タイルの重量が 2g 前後では菌が検出限界以下まで殺菌されておらず、光触媒砂利の殺菌効果が十分得られていないことが分かる。さらに、タイルの試験重量を 5g に増量するとタイルの殺菌効果が検出限界以下を示した。この殺菌試験結果から、光触媒砂利が 180 分間で大腸菌 10⁶cfu/mL を殺菌するのに、菌液 30mL に対して 5g 以上のタイルが必要であるため、200L の水槽では約 20kg のタイルを入れる必要であることが示された。

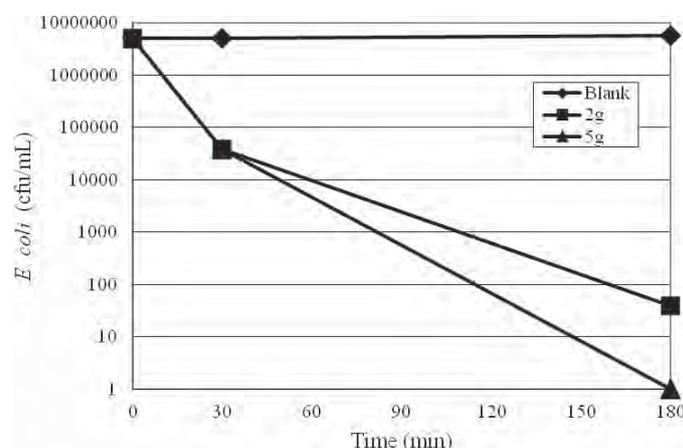


Fig.1 Antibacterial effect according to weight of TiO₂ photocatalyst tile under fluorescent illumination

3. 2 光触媒フィルターによる光触媒特性評価

光触媒コーティングしたアルミ繊維フィルターのメチレンブルーの分解試験結果を Fig.2 に示す。試験結果から、分解活性指数は 19.3 nmol/L/min であり、光触媒工業会の規格・性能基準では、5nmol/L/min 以上であれば光触媒性能を認めることになっているから、分解性能を有していることが確認できた⁶⁾⁷⁾。

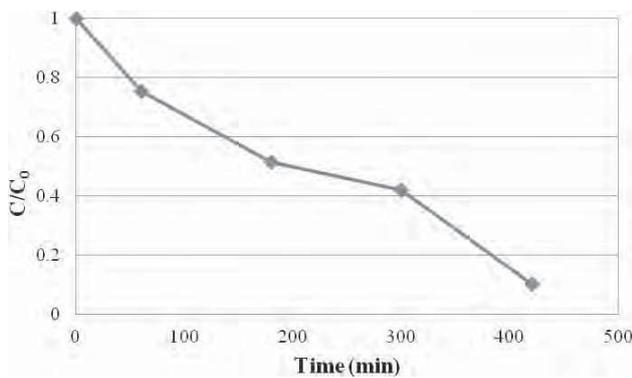


Fig.2 Degradation of methylene blue through the photocatalytic activity of TiO₂ filter under black light illumination

3. 3 光触媒砂利と水処理リアクターによる水槽内の抗菌効果

光触媒砂利を用いて、水槽の水環境に及ぼす影響を調べるため、光触媒砂利と光触媒水処理リアクターを設置した水槽と比較のための一般の砂利を入れた水槽を用意した（メダカを飼育）。

Fig.3 に水槽中の菌数の測定結果を示す。300 日間水槽の菌数のモニタリングを行ったところ、光触媒処理の水槽内の菌数が 30cfu/mL 以下の低い値で維持される結果となった。一方、一般砂利を入れた水槽の菌数は水槽の掃除が行った時には減少しているが、時間が経つことで増加した結果を示し、最高値は 100,000 cfu/mL になった。この結果により、光触媒処理は水槽中の菌の抑制に高い効果があることが確認された。

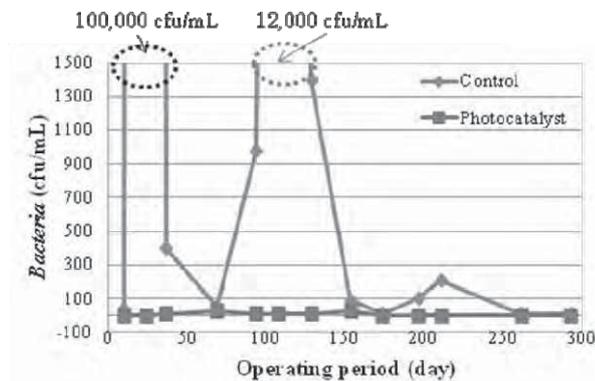


Fig.3 Changes of the number of bacteria at water tank during the monitoring period

Fig. 4 に一般の砂利を使用した場合と光触媒砂利を使用した時の水中の藻の経時変化を示す。その結果、13 日が経過したとき、対照の水槽のガラスに藻が発生し始めたが、光触媒処理を使用した実験水槽では藻の発生が観察されなかった。22 日経過時には、光触媒処理の水槽のガラスにも藻が徐々に発生し始めたものの、対照の水槽では藻が水槽全体に広がって成長し、水槽内が見えなくらい懸濁していた。

懸濁時の COD 分析の結果、対照水槽内の COD がかなり高い数値を示した（対照：13 mg/L、光触媒処理：1 mg/L 未満）。この結果は Fig. 3 で示した水槽内の菌数が高い点と一致している。これらの結果から光触媒処理により、殺菌と水中の有機物の分解に効果があることが確認された。

しかしながら、光触媒処理の水槽も時間が経過することで水槽のガラスが次第に汚れていく傾向が見られた。光触媒処理の効果が長期間持続しない原因として、メダカのフンや餌の食べ残し等が光触媒の表面に付着し、光触媒効果を妨害するためと考えられる。

Control

13days

22days



Photocatalyst

13days

22days



Fig.4 Water plant growth according to time elapsed of gravel without photocatalyst coating (up) and with one (down)

簡易型水質測定キットによりアンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素、pH 等を測定した結果、時間の経過に対し、数値の変動を繰り返しており、光触媒の有無による大きな変化は見られなかった。この結果から、光触媒は水中の環境中の上記の成分に対しては大きな影響を与えないと考えられる。

3. 4 水槽への光触媒砂利と光触媒水処理リアクターによるメダカの生存率

メダカ飼育下で、光触媒処理の影響を確認するために、対照水槽と実験水槽にメダカ 20 匹をそれぞれ飼育し、時間経過によるメダカの生存率を確認した。その結果を Fig. 5 に示す。

光触媒処理を施した水槽は 21 日後 76% のメダカが生存し、約 90 日を経過後は約 30% のメダカが安定して生存し続ける時期が続いた。一方、一般の砂利を設置した水槽では 21 日目に約 53% が生存していたが、

その後減少し続け、330日が経過した時点では10%未満のメダカしか生存できなかつた。実験結果から、光触媒処理によって水槽内のメダカが生存しやすい環境が作られていることが考えられる。

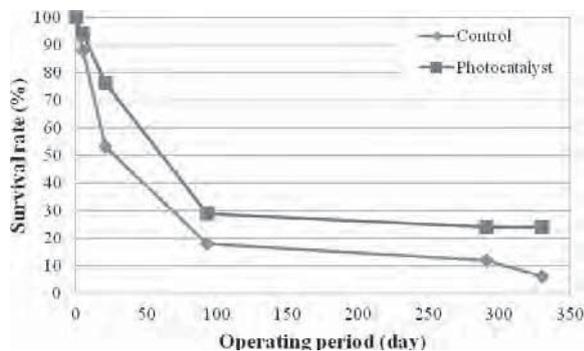


Fig.5 Survival rate of killifish in the each water tanks

4. まとめ

光触媒砂利と光触媒水処理リアクターを使用して、メダカを飼育した水槽の水環境評価を行ったところ、以下の結果が得られた。

- 1) 光触媒砂利による大腸菌の殺菌作用を調べた結果、5gの砂利で30mLの大腸菌 10^6 cfu/mLを180分間で殺菌する効果が確認できた。
- 2) 光触媒溶射フィルターの分解性能を調べた結果、メチレンブルー分解活性指数は19.3 nmol/L/minになり、光触媒分解活性が確認できた。
- 3) 光触媒砂利と光触媒水処理リアクターを導入した水槽の水質を調査した結果、生菌数は30cfu/mL以下で維持され、菌抑制効果が確認された。光触媒なしの状況では100,000cfu/mLまで菌数が上昇し、この時のCODは13 mg/Lまで増加した。
- 4) 光触媒は水槽内のガラスでの藻の発生を抑制する効果が確認でき、水処理技術としての活用が期待できる。しかし、メダカのフンや食べ残った餌が光触媒を覆ってしまうと、光触媒への吸着や光を遮断してしまい、藻の抑制効果は減少した。
- 5) 光触媒砂利と光触媒水処理リアクターを設置した水槽はメダカの生存率が10%未満から約30%に上昇した。その原因については明確に解明できていないため、今後更なる研究が必要である。

参考文献

- 1) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平, 山崎健之: フジコー技報 17 (2009) 49
- 2) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平: フジコー技報 16 (2008) 54
- 3) 樋口友彦, 原賀久人: フジコー技報 15 (2007) 68
- 4) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 裏銀榮, 山本清司: フジコー技報 19 (2011) 49
- 5) 焼山なつみ, 山本清司, 裏銀榮, 樋口友彦: フジコー技報 23 (2015) 31
- 6) 日本工業規格 JIS R 1703-2 (2014)
- 7) 光触媒工業会ウェブサイト
<http://www.piaj.gr.jp/roller/contents/entry/20090121>
 (2016/10/24 アクセス)