

—戦略プロジェクト研究—

海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発

—海水の浄化効率向上のための技術開発—

(その1：光触媒を用いた水槽モジュールの開発：光触媒による次亜塩素酸イオンの還元)

環境・機能材料科 阿部久雄・木須一正・増元秀子

要約

活魚水槽においてアンモニアを酸化するために供給される過剰の次亜塩素酸イオンを、光触媒を用いて還元することを目的として、種々の条件のもとに光触媒の効果を調べた。淡水、海水いずれの場合にも、次亜塩素酸イオンとアンモニウムイオンの反応は速く、特に光触媒と紫外線照射は必要ではなかった。アンモニウムイオンがなく光触媒が存在し紫外線が照射されると、次亜塩素酸イオンはある程度減少したが、その効果はあまり顕著ではなく、次亜塩素酸イオンの半減期は淡水で45min、海水で75minであった。一方、次亜塩素酸イオンとグルコースの反応は本来遅く、光触媒が存在し紫外線照射を受けることによって、次亜塩素酸イオンの減少は大幅に加速された(海水での半減期40min)。実際の活魚水槽において過剰に供給される次亜塩素酸イオンを還元するには、グルコースなど微量に存在する有機物を、光触媒の存在下で効率よく反応させ達成できるものと考えられる。

キーワード 活魚水槽、光触媒 次亜塩素酸、還元、グルコース

1. はじめに

魚介類の国内消費量が減少しマーケットが縮小する一方、水産物の輸出は増加傾向にある。水産県である本県では高品質な水産物を、特に経済成長の著しい東アジアに対して輸出することが期待されている。県産鮮魚の中国市場への輸出は20年前から行われているが、航空便のため輸出量に限界がある。より多くの水産物を輸出するためには海上における輸送が必要であり、そのための鮮度保持技術の開発が求められている。中国市場へ活魚を輸送するには、活魚を3～7日間生存させる必要があることから、輸送期間の長期化への対応が必要となる。したがって、本研究では活魚水槽に光触媒ユニットを付設し、現行の海水浄化装置の能力を向上させることを目指している。既に光触媒による有機物や病原性微生物の抑制効果を確認したが¹⁾、酸化剤として用いられている次亜塩素酸イオンが過剰に存在した場合に、その還元光触媒の効果があるとの報告²⁾があった

ので、今回はその確認を行った。

2. 実験方法

2.1 次亜塩素酸イオンの定量

(1)アクアテスターによる次亜塩素酸イオン(遊離塩素)測定

笠原理化工業製の残留塩素測定器を用いて、次亜塩素酸イオン標準液、水道水中の残留塩素濃度を測定した。測定は、5%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を希釈して、1.0ppm、0.5ppm水溶液を調製し、それぞれの次亜塩素酸イオン濃度をアクアテスター付属の色票と比較し濃度を決定した。

(2)分光光度計による次亜塩素酸イオン濃度測定

試験管にDPD*試薬(F-1)をとり、これに次亜塩素酸イオン1mg/L水溶液を加えて10mlとし、その吸光度を分光光度計により450～650nmの範囲で測定した(*DPD：N,N-ジエチルパラフェニレンジアミン。吸収波長は513nm、553nm)。

次に、次亜塩素酸イオン1mg/L水溶液を希釈して、

0.5mg/L、0.2mg/L、0.1mg/L、0.05mg/L水溶液を調製した。試験管にDPD試薬をとり、これに上記の水溶液及び水道水を加えて10mlとした後、その次亜塩素酸イオン濃度を測定した。発色から測定までの時間が長いと次亜塩素酸イオンが消失するので、発色試薬へ水溶液を加えてすぐに吸光度測定を行った。以上により次亜塩素酸イオンの検量線を作成した。

2.2 種々の条件下における次亜塩素酸イオン濃度の測定

(1)光触媒による次亜塩素酸イオンの還元の評価

光触媒被膜を形成したガラス板(60mm×90mm×3mm)¹⁾をポリスチレン製角形容器(70mm×100mm×30mm)の底に沈め、これに10mg/Lの次亜塩素酸イオン水溶液80mlを注いだ。これを紫外線照射装置に設置し、波長365nmのブラックライトにより紫外線を照射するとともに、60rpmで往復運動を加えて震盪し、光触媒被膜と次亜塩素酸イオン水溶液を接触させた。紫外線照射開始から所定時間毎に次亜塩素酸イオン水溶液を採取し、吸光度法により濃度変化を調べ、光触媒被膜による次亜塩素酸イオンの還元効果を評価した。



図1 次亜塩素酸イオン濃度の測定

(2)水溶液中の共存化学種の影響評価

次亜塩素酸イオン水溶液に、10mg/Lの塩化アンモニウムまたはグルコースを共存させ、次亜塩素酸イオンの還元における光触媒の効果を調べた。測定は、塩化ナトリウム(3.5mass%：海水と表記)、光触媒、紫外線照射の有無により種々の条件を設定し、これらとの関係について調べた。

3. 結果及び考察

3.1 次亜塩素酸イオンの測定

次亜塩素酸イオンは0~2mg/Lの濃度範囲では濃度と吸光度の間に直線関係が示されたが(図2(a))、0~13mg/Lの濃度範囲では吸光度が次第に抑制される傾向にあった(図2(b))。したがって、高濃度側では内挿により次亜塩素酸イオン濃度を求めた。

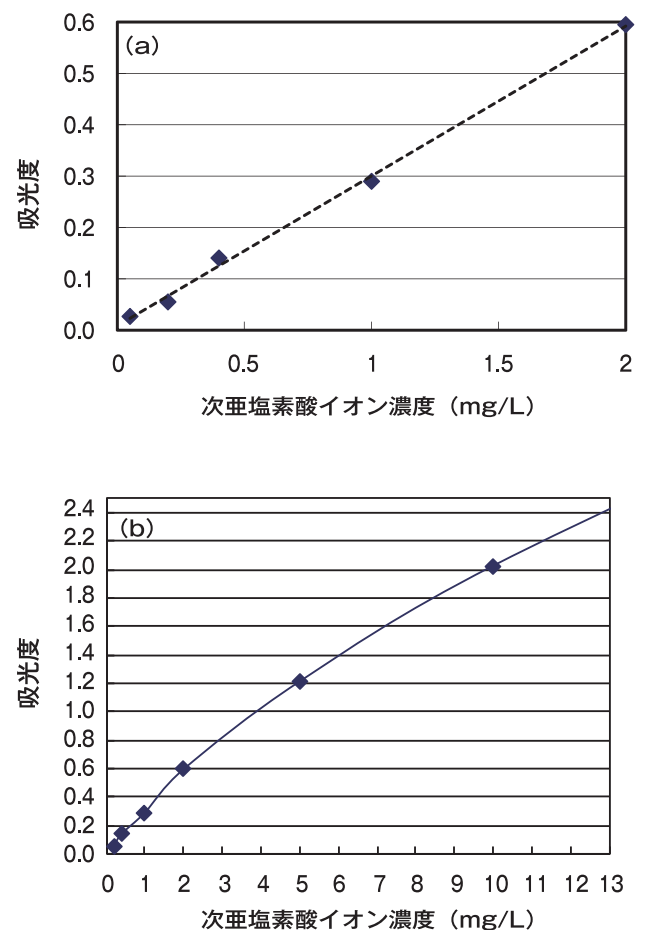


図2 次亜塩素酸イオンの検量線
(a)低濃度 (b)高濃度

3.2 次亜塩素酸イオンの還元

(1) 淡水における次亜塩素酸イオン濃度の減少

次亜塩素酸イオンの初期濃度を10~12mg/Lとし、60rpmで振盪しつつ次亜塩素酸イオン濃度を測定した。測定条件と次亜塩素酸イオン濃度の関係を以下に示す。

① 淡水中で光触媒を加えないとき

次亜塩素酸イオンを淡水中に溶解させ、溶液中に光触媒を存在させないときの次亜塩素酸イオン濃度の変化を表1に示す。次亜塩素酸イオン濃度は、溶液の振盪によっても若干減少し、次亜塩素酸イオン濃度の半減期(以下半減期)は170minであったが、紫外線を照射すると次亜塩素酸イオン濃度の減少はさらに速くなった(半減期130min)。塩化アンモ

ニウムを10mg/L添加すると、次亜塩素酸イオン濃度の減少は紫外線照射の有無に拘わらず加速し、紫外線照射(半減期<5min)。次亜塩素酸ナトリウム水溶液にグルコースを加えても両者はほとんど反応しなかった(半減期>240min)、紫外線を照射すると分解が大幅に速くなった(半減期130min)。

② 淡水で光触媒を加えたとき

次亜塩素酸イオンを淡水中に溶解させ、溶液中に光触媒を共存させたときの次亜塩素酸イオン濃度の変化を表2に示す。光触媒が存在しても、次亜塩素酸イオン濃度の減少は遅かったが(半減期200min)、紫外線を照射すると次亜塩素酸イオンの減少は大幅に速くなった(半減期45min)。

また、グルコースを加えたとき、紫外線照射がな

表1 種々の条件下における次亜塩素酸イオン濃度の減少(光触媒無し・淡水の場合)

測定条件	光触媒の有無	無					
	淡水・海水	淡水					
	紫外線照射	無	有	無	有	無	有
	塩化アンモニウム 10mg/L	無	無	有	有	無	無
	グルコース10mg/L	無	無	無	無	有	有
次亜塩素酸イオン	0min (mg/L)	11.7	11.5	11	10.5	11	10.5
	5min (mg/L)	11.5	10.5	2	1.5	10.5	9.5
	240min (mg/L)	2.5	0.5	0.2	0.1	6	0.5
	T _{1/2} (半減期、min)	170	130	<5	<5	>240	130

表2 種々の条件下における次亜塩素酸イオン濃度の減少(光触媒有り・淡水の場合)

測定条件	光触媒	有					
	淡水・海水	淡水					
	紫外線照射	無	有	無	有	無	有
	塩化アンモニウム 10mg/L	無	無	無	無	有	有
	グルコース10mg/L	無	無	有	有	無	無
次亜塩素酸イオン	0min (mg/L)	11.5	11	10	10	10.5	10
	5min (mg/L)	11	10.5	9.5	10	2	1.5
	240min (mg/L)	4	0	5.5	0	0	0
	T _{1/2} (半減期、min)	200	45	>240	40	<5	<5

ければ次亜塩素酸イオンの減少は非常に遅かったが(半減期>240min)、紫外線を照射すると次亜塩素酸イオンの減少は大幅に加速された(半減期40min)。次亜塩素酸イオンと塩化アンモニウムの反応が、紫外線照射の有無に関係なく早い点は、光触媒が共存しないときと同様であった。

(2)海水における次亜塩素酸イオンの減少

①海水で光触媒を加えないとき

次亜塩素酸イオンを海水中に溶解させ、溶液中に光触媒を加えないときの次亜塩素酸イオン濃度の変化を表3に示す。海水中の次亜塩素酸イオンは、振盪によっても若干の濃度減少が進行した(半減期

180min)。また、これに紫外線を照射すると次亜塩素酸イオン濃度の減少は若干加速したが、(半減期160min)、濃度減少への寄与はいずれも小さかった。

次亜塩素酸イオンにグルコースを共存させると、両者の反応はほとんど起こらなかったが(半減期>240min)、紫外線を照射すると次亜塩素酸イオン濃度の減少は若干加速した(半減期170min)。グルコース添加と紫外線照射の併用効果は淡水のときほど顕著ではない。次亜塩素酸イオンと塩化アンモニウムの反応は、既述の条件と同様に速く、紫外線照射によりさらに加速された。

表3 種々の条件下における次亜塩素酸ナトリウム濃度の減少(光触媒無し・海水の場合)

測定条件	光触媒	無					
	淡水・海水	海水					
測定条件	紫外線照射	無	有	無	有	無	有
	塩化アンモニウム 10mg/L	無	無	有	有	無	無
	グルコース10mg/L	無	無	無	無	有	有
次亜塩素酸イオン	0min (mg/L)	9.5	8.5	11	9	9	10
	5min (mg/L)	9.5	8	2.5	1.5	8.5	8.5
	240min (mg/L)	2.5	1.5	0	0	4	3
	T _{1/2} (半減期、min)	180	160	<5	<5 [*]	>240	170

※紫外線照射しないとき、30分後の次亜塩素酸イオン濃度は2mg/Lであったが、紫外線照射すると30分後の次亜塩素酸イオン濃度は0mg/Lとなった

表4 種々の条件下における次亜塩素酸ナトリウム濃度の減少(光触媒有り・海水の場合)

測定条件	光触媒	有					
	淡水・海水	海水					
測定条件	紫外線照射	無	有	無	有	無	有
	塩化アンモニウム 10mg/L	無	無	有	有	無	無
	グルコース10mg/L	無	無	無	無	有	有
次亜塩素酸イオン	0min (mg/L)	10	10	10	10	10	10.5
	5min (mg/L)	9	9	4	3.5	9	9
	240min (mg/L)	4	0	0	0	4	0
	T _{1/2} (半減期、min)	150	75	<5 ^{**}	<5 ^{**}	190	40

※※紫外線照射の有無に依らず、30分後の次亜塩素酸イオン濃度は0mg/L

②海水で光触媒を加えたとき

次亜塩素酸イオンを海水中に溶解させ、溶液中に光触媒を共存させたときの次亜塩素酸イオン濃度の変化を表4に示す。光触媒が存在すると、次亜塩素酸イオン濃度の減少は若干早い(半減期150min)、これに紫外線を照射すると次亜塩素酸イオンの濃度減少は大幅に加速された(半減期70min)。ただし、淡水で同条件のときと比較すると加速は緩慢である。

海水中の次亜塩素酸イオンとグルコースの反応は緩慢であったが(半減期190min)、紫外線照射が行われると、次亜塩素酸イオンの減少は大幅に加速された(半減期40min)。この結果は、光触媒がなくグルコースが存在するときの半減期170minと比べて明らかに速い。次亜塩素酸イオンと塩化アンモニウムの反応は、紫外線照射に依らず速く、次亜塩素酸イオン濃度は30分後にほぼ0mg/Lに達した。

4. まとめ

活魚水槽内でアンモニア酸化のために過剰に供給される次亜塩素酸イオンを、光触媒を用いて還元することを想定し、種々の条件下で次亜塩素酸イオン減少への光触媒の効果を調べた。結果をまとめると次のとおりである。

(1) 淡水中、海水中、いずれの場合にも、光触媒が

存在し紫外線が照射されると、次亜塩素酸イオンはある程度減少したが、その効果はあまり顕著ではなかった(半減期は淡水45分、海水75分)。

- (2) 淡水中、海水中、いずれの場合にも、次亜塩素酸イオンとアンモニウムイオンの反応は速く、特に光触媒と紫外線照射は必要ではなかった。
- (3) 一方、次亜塩素酸イオンとグルコースの反応は本来遅く、光触媒が存在し紫外線照射を受けることによって、次亜塩素酸イオンの減少は大幅に速くなった(海水での半減期40分)。
- (4) 以上のことから、実際の活魚水槽中においてアンモニアに対して過剰に供給される次亜塩素酸イオンを還元は、グルコースなど微量に存在する有機物を、光触媒の存在下で次亜塩素酸イオンと反応させることによって達成できるものと考えられる。今後は実際の活魚水槽における検証が必要である。

参考文献

- 1) 阿部久雄、永石雅基、平成24年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.9-13(2013).
- 2) 下野次男、「光触媒を用いた残留塩素の還元技術開発」、未発表論文