

紫外線—光触媒処理による水中細菌の不活化

【水質環境科】

田中卓実・相沢貴子*¹・浅見真理*¹

Inactivation of Bacteria in Water by Ultraviolet Irradiation and Photocatalyst

Takumi TANAKA, Takako AIZAWA*¹ and Mari ASAMI*¹

Abstract

Inactivation of bacteria in water by the photocatalytic oxidation and repression of the photoreactivation were studied.

By counting bacteria with Standard Plate Count (SPC) method and heterotrophic bacteria in the river water, the inactivation and photoreactivation effects under the condition of 254nm-ultraviolet irradiation and that of the black light (peak:352nm) irradiation was examined. The inactivation effect by 254nm-ultraviolet irradiation was particularly remarkable than the black light irradiation, while the oxidative degradation potential was almost equivalent. And it was proved that the photoreactivation of bacteria could be suppressed by using the photocatalyst with 254nm-ultraviolet irradiation. Generation of aldehydes was confirmed in the 254nm-ultraviolet irradiation with photocatalyst of tap water, river water, and groundwater, however, their amount were very limited in typical reaction time for inactivation.

1 はじめに

浄水過程での殺菌紫外線処理は装置が単純であり、薬剤を添加しないため、副生成物が生成し難いという長所を持っており、塩素代替消毒技術として最近、諸外国で普及し始めている^{1,2)}。しかし、殺菌紫外線により不活化された細菌等は近紫外線、あるいは可視光線により再活化(光回復)することが知られており³⁾、実プラントへの適用に当たっては重要な課題となる。そのため、光回復抑制技術として紫外線—光触媒処理が検討されている⁴⁾。

光触媒処理は、二酸化チタンなどの光触媒表面

に400nm以下の波長を含む光を照射し表面上に生じる酸化力及び還元力を利用して様々な物質を分解する処理である。水系における光触媒反応による酸化・還元反応は、光触媒表面で発生する電子と正孔が水分子や酸素分子等に補足され、OHラジカル($\cdot\text{OH}$)、スーパーオキシドラジカル($\cdot\text{O}_2^-$)等が生成することにより引き起こされると考えられている^{5,6)}。これらのフリーラジカルは強い酸化力を持っているため、光触媒処理により病原微生物の不活化と難分解性物質の分解を同時に達成できる可能性がある。

このうち光触媒処理による細菌不活化のメカニズムについては、十分に解明されているわけでは

*1 国立公衆衛生院水道工学部

ないが、砂田らの研究⁷⁾によると、これは光触媒反応により生成したフリーラジカルが細胞壁をまず分解し、続いて細胞内部まで侵入して呼吸系酵素の活性をはじめとする細胞膜の機能低下や構造変化をもたらすことにより起こると推測されており、Pin-Ching Manessらの研究⁸⁾でも光触媒作用で細胞膜の多不飽和リン脂質の過酸化が起こり細胞膜の機能がマヒすることによると結論づけている。

また、光触媒処理による水系微生物の不活化効果についてはこれまでも大腸菌、バクテリオファージ、クリプトスポリジウム等を対象にした報告^{9, 10)}はあるが、消毒効果指標細菌¹¹⁾として評価の高い一般細菌、従属栄養細菌を対象にした報告はまだ無い。

今回、指標細菌を含む河川水や地下水等を二酸化チタンを用いて紫外線-光触媒処理した時の、①消毒効果指標細菌に対する不活化効果及び光回復抑制効果、②副生成物(アルデヒド類)の2テーマについて実験を行い、これらの水の飲用水や生活用水等への利用を検討するうえで必要と思われる幾つかの基礎的なデータを収集した。

2 実験方法

1) 実験装置

2テーマともFig. 1に示すシャーレ型平板光触媒実験装置を使用し、Table 1, Table 2の条件で実験を行った。

光触媒はチタンイソプロポキシドより調製したチタンアルコキシド((株)光触媒研究所製PSA-

02)をシャーレの底面にディップコーティングし焼結した二酸化チタン(テーマ①で使用、以後「光触媒A」と言う)とチタンアルコキシド((株)光触媒研究所製PSA-01)をガラス板(10cm×10cm)にディップコーティングし焼結した二酸化チタン(テーマ②で使用、以後「光触媒B」と言う)を用いた。

試料を光触媒の入ったシャーレの中に入れ、マグネチックスターラーにより攪拌を行いながら、上部より殺菌紫外線(UV: $\lambda=254\text{nm}$)およびブラックライト(BL: peak 352nm)を照射し実験を行った。なお、実験は温度条件をなるべく一定とするため、20℃に設定した恒温槽の中で行った。

2) 光触媒の性能(酸化力)評価

光触媒(光触媒A, 光触媒B)の酸化力は、インジゴに対する活性で評価¹²⁾を行った。

$2.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ のインジゴトリスルホン酸カリウム溶液(リン酸でpH2に調整)100mlを光触媒の入ったシャーレに入れ、UVおよびBLを照射した後、分光光度計により波長600nmの吸光度を5cmセルを用いて測定し、その減少量からインジゴに対する活性量を求めた。(残留オゾンの測定法¹³⁾)

また、対照実験として光触媒の入っていないシャーレを用いて同様の実験を行った。

これらの実験は、光触媒AがTable 1の装置条件1(但し試料水量は50ml)、BがTable 2の装置条件2で反応時間を段階的に変えて行った。(Table 3)

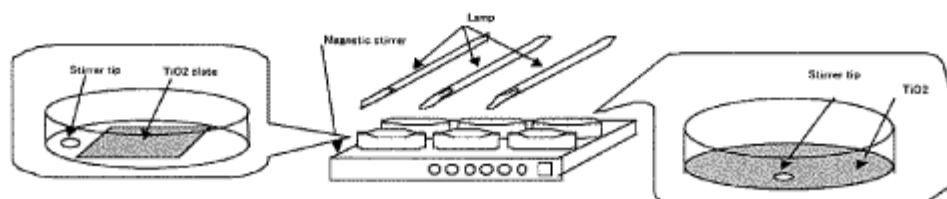


Fig. 1 Plate reactor—ultraviolet irradiation

Table 1 Reactor condition 1
(Section 2.2, 2.3, 2.4 Experiment)

Water volume	50ml
Area of TiO ₂	Catalyst A 167.4cm ²
Base area	167.4cm ²
Water thickness	3 mm
Ultraviolet (UV)	15W
Wave length	254nm
Irradiation	0.3mW·cm ⁻²
Black light (BL)	15W
Wave length	352nm (peak)
Irradiation	1.4~1.6mW·cm ⁻²

Table 2 Reactor condition 2
(Section 2.2, 2.5 Experiment)

Water volume	100ml
Area of TiO ₂	Catalyst B 100cm ²
Base area	167.4cm ²
Water thickness	4.8~7.8mm
Ultraviolet (UV)	15W
Wave length	254nm
Irradiation	0.4~0.5mW·cm ⁻²
Black light (BL)	15W
Wave length	352nm (peak)
Irradiation	1.0~1.2mW·cm ⁻²

Table 3 Condition parameters
(Section 2.2 Experiment)

Treatment	[UV+TiO ₂] [UV] [BL+TiO ₂] [BL] [Raw water] (TiO ₂ : photocatalyst A, B)
Reaction time	0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 min

3) 紫外線-光触媒処理による細菌の不活化

鳥取市の住宅地域を流れる都市河川(孤川)の水とそれを10倍に希釈した水50mlを試料水として光触媒Aをコーティングしたシャーレに入れ、石英ガラスでふたをし、UVおよびBLを照射した。河川水は採水後静置し、ろ過しないで上澄みの部分をそのまま使用した。また、対照実験とし

て光触媒の入っていないシャーレを用いても同様の実験を行った。

今回、一般細菌、従属栄養細菌を対象に実験を行ったが、採水が冬季であったため、比較的細菌数が少なく、一般細菌で $10^3 \sim 10^4$ CFU·ml⁻¹程度、従属栄養細菌が $10^4 \sim 10^5$ CFU·ml⁻¹程度であった。これをTable 4の組み合わせで反応させた後、細菌別の培養法¹⁴⁾(Table 5)により培養し、コロニーをカウントした。実験器具のうち石英ガラス、シャーレは滅菌のため事前に4時間程度の紫外線照射、その他の器具は180℃で30分以上乾熱滅菌してから使用した。

4) 可視光照射による細菌の再活化(光回復)

UV処理における独特の事項として、いったん不活化された微生物が可視光等によって再活化される光回復があるため、光触媒処理の併用による光回復の抑制効果を見るための実験を行った。

3)の実験で使用したのと同じ河川水を10倍に希釈し、3)の実験と同様の不活化操作で対象の細菌が検出されなくなるまでUVを照射し実験試料とした。この試料を滅菌済みシャーレに入れ23℃で1~2日間、Table 6の条件で可視光を照射した後、Table 7のとおり培養して、コロニーをカウントした。また、対照実験として可視光を照射しない条件(暗所)でも同様の操作を行った。

条件パラメータとして、細菌の種類、不活化方法、不活化時間、不活化後の処理、不活化後の時間をTable 8のとおり設定し、それらを組み合わせた条件で実験を行った。

5) 紫外線-光触媒処理水の水質評価実験

光触媒反応は酸化電位が高く、アルデヒドのような有害副生成物の生成についても報告されている¹⁵⁾。浄水処理に利用した場合を想定し試料水をTable 9の条件の組み合わせで反応させ、アルデヒド類の生成濃度を調べた。水道水は鳥取市上水、河川水はその原水の一級河川水、地下水は飲用適ではあるが色度のやや高い浅井戸水を使用した。なお、分析は上水試験方法に基づき行った。

Table 4 Condition parameters
(Section 2.3 Experiment)

Bacteria	Standard plate count, Heterotrophic bacteria
Sample water	River water (Non-dilution, 10 times dilution)
Treatment	[UV+TiO ₂] [UV] [BL+TiO ₂] [BL]
Reaction time	UV irradiation : 0, 10, 20, 30, 60, 120 s BL irradiation : 0, 15, 30, 60, 120, 180 min

Table 5 Cultivation method
(Section 2.3 Experiment)

Standard plate count	Standard agar medium pour plate Cultivated at 36±1 °C for 24±2 hours.
Heterotrophic bacteria	R2A agar medium pour plate Cultivated at 25±1 °C for 5 days.

Table 6 Treatment condition for reactivation
(Section 2.4 Experiment)

Light source	Fluorescent-light (with UV-ray prevention film) 20W
Illumination intensity	3,000 (Lux)
Water volume	20ml
Base area	56.7cm ²
Water thickness	3.5mm

Table 7 Cultivation method
(Section 2.4 Experiment)

Standard plate count	Standard agar medium pour plate Cultivated at 36±1 °C for 48±3 hours.
Heterotrophic bacteria	R2A agar medium pour plate Cultivated at 25±1 °C for 5 days.

3 結果および考察

1) 光触媒の性能 (酸化力)

今回使用した光触媒 A、B 各 6 枚のインジゴに対する活性を測定し 6 枚ともほぼ同等の性能であることを確認した。

Table 8 Condition parameters
(Section 2.4 Experiment)

Bacteria	Standard plate count, Heterotrophic bacteria
Treatment for inactivation	[UV+TiO ₂] [UV]
Inactivation time	5 min, 1 h
Treatment after inactivation	Exposed to visible light, Kept in the dark
Time after inactivation	1 day, 2 days

Table 9 Condition parameters
(Section 2.5 Experiment)

Analysis item	Aldehyde (Form-, Aceto-, Propion-)
Sample water	Tap water, River water, Groundwater
Treatment	[UV+TiO ₂] [UV] [BL+TiO ₂] [BL] [Raw Water]
Reaction time	0, 15, 30, 60, 90, 120 min

光触媒 A は Fig. 2 のとおり処理条件が UV + TiO₂、UV 単独、BL + TiO₂、BL 単独の時、光触媒 B は Fig. 3 のとおり処理条件が UV + TiO₂、UV 単独、BL + TiO₂ の時、インジゴに対する活性が見られ、反応時間とインジゴ分解に伴う吸光度減少量の関係は吸光度がおよそ 0.05 以上ではほぼ直線関係となった。

インジゴに対する活性を

インジゴに対する活性 = (インジゴ濃度 [mol・l⁻¹]) × (試料量 [l]) / (光触媒面積 [cm²]) / (反応時間 [min]) × (吸光度減少率) と表すと

① 光触媒 A のインジゴに対する活性 (装置条件 1 の時) は

[UV + TiO₂] の場合 :

$$5.00 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$$

[UV 単独] の場合 :

$$3.97 \times 10^{-12} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$$

[BL + TiO₂] の場合 :

$$4.05 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$$

[BL単独]の場合:

$$7.94 \times 10^{-13} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$$

となり、そのうち光触媒併用の場合の光触媒の酸化力による寄与分は

[UV+TiO₂]の場合:

$$4.60 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$$

[BL+TiO₂]の場合:

$$3.97 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$$

となった。

②同様に光触媒Bのインジゴに対する活性(装置条件2の時)は

[UV+TiO₂]の場合:

$$4.66 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$$

[UV単独]の場合:

$$1.94 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$$

[BL+TiO₂]の場合:

$$3.14 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$$

[BL単独]の場合:

$$0 \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$$

となり、そのうち光触媒併用の場合の光触媒の酸化力による寄与分は

[UV+TiO₂]の場合:

$$2.72 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$$

[BL+TiO₂]の場合:

$$3.14 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$$

となった。

インジゴ溶液による評価方法では、オゾン1 mg・l⁻¹当たり波長600nmの吸光度は0.42±0.01 cm⁻¹減少する¹³⁾ことから今回の光触媒実験で得られた吸光度を単純にオゾン濃度に換算すると、光触媒Aの酸化力はUV照射(0.3mW・cm⁻²)の条件では反応時間30分で0.08mg・l⁻¹、BL照射(1.4~1.6mW・cm⁻²)では、0.07mg・l⁻¹のオゾンの酸化反応に相当する。同様に光触媒Bの酸化力はUV照射(0.4~0.5mW・cm⁻²)の条件では反応時間30分で0.03mg・l⁻¹、BL照射(1.0~1.2mW・cm⁻²)では、0.04mg・l⁻¹のオゾンの酸化反応に相当する。

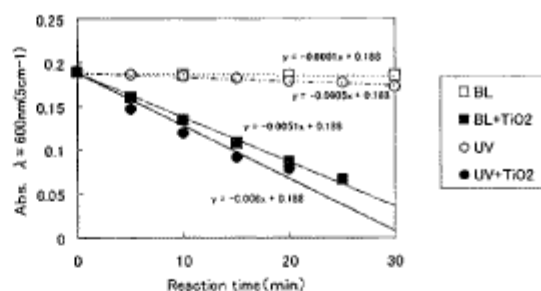


Fig. 2 Time course of 600nm absorbance of indigo solution in case of reactor condition 1.

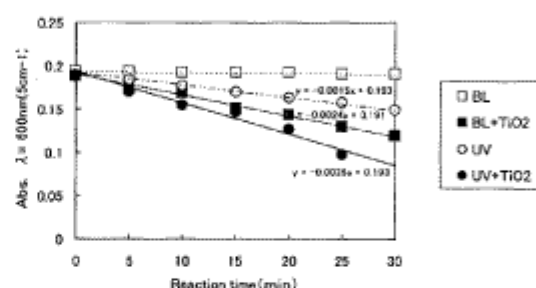


Fig. 3 Time course of 600nm absorbance of indigo solution in case of reactor condition 2.

2) 細菌に対する不活化効果

UV照射の条件で河川原水(TOC=2~3mg・l⁻¹、濁度=8~10度程度)、および10倍希釈水を処理した時の一般細菌数、従属栄養細菌数の経時変化をFig. 4、Fig. 5、BL照射の条件で10倍希釈水を処理した時の両細菌数の経時変化をFig. 7に示す。また、試料水中の溶存有機物等の細菌不活化への影響を見るため、UV照射の条件で原水と10倍希釈水を処理した時の従属栄養細菌の生存率の経時変化をFig. 6に示す。

UV照射の条件で原水を処理した場合は、一般細菌、従属栄養細菌とも光触媒の有無に関わらず120秒(照射量36mW・s・cm⁻²)でほぼ99%の不活化を達成していたが、光触媒を併用した場合の方が不活化率が高く、最大で0.5log程度の相違(従属栄養細菌、反応時間120秒)が見られた。

一方、飲用水程度までTOC濃度、濁度を下げた10倍希釈水を同様に処理した場合、従属栄養細菌は、光触媒の有無に関わらず60秒で(照射量18 mW・s・cm⁻²)99%の不活化を達成しており、原

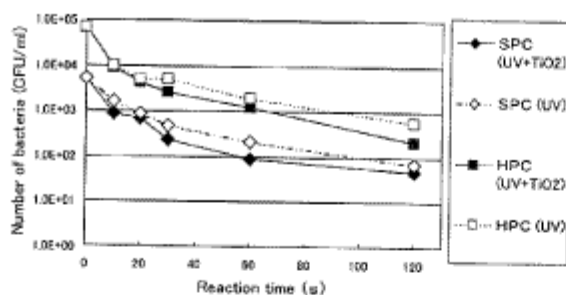


Fig. 4 Inactivation of bacteria by UV ($0.3\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) irradiation (Non-dilution water)
S P C : Standard Plate Count
H P C : Heterotrophic bacteria

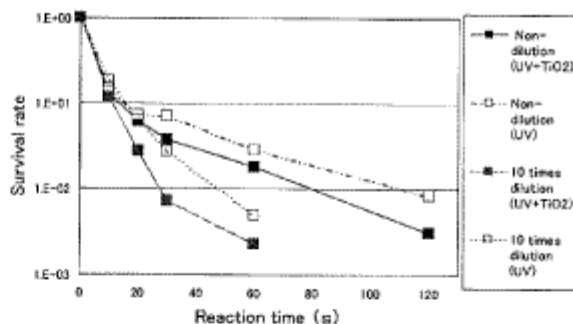


Fig. 6 The effect of the dissolution organic substance on the inactivation effect of heterotrophic bacteria. (Condition of UV irradiation)

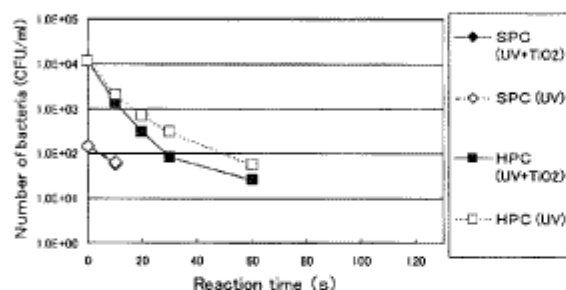


Fig. 5 Inactivation of bacteria by UV ($0.3\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) irradiation (10 times dilution water)

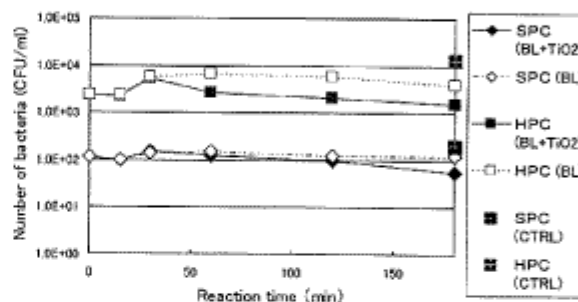


Fig. 7 Inactivation of bacteria by BL ($1.4\sim 1.6\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) irradiation (10 times dilution water)

水の場合と同様、光触媒を併用した場合の方がUV単独の場合より不活化率が高い結果となった。なお、一般細菌は20秒で既に $3.0 \times 10^2 \text{CFU}\cdot\text{ml}^{-1}$ 未満となり20秒以降は定量しなかった。

不活化効果はUV照射直後が特に大きく10秒（照射量 $3\text{mW}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）で一般細菌、従属栄養細菌を問わず50%~80%以上が不活化された。

また、UV照射の条件で原水と10倍希釈水を処理した時の従属栄養細菌の生存率を比較するとUV照射直後10~20秒（照射量 $3\sim 6\text{mW}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）では両者に大きな違いはなかったが60秒後（ $18\text{mW}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）でみると10倍希釈水の方が1 log程度、より不活化されており、清澄な水ほど不活化効果が期待できることがわかる。UV処理での試料水の濁度による影響は一般細菌、従属栄養細菌についてはあまりないとの報告もあり¹⁶⁾、主に溶解有機物の影響が考えられる。有機物によるUVの吸収や有機物がスカベンジャーとして働き、光触媒反応により生成したフリーラジカルを消費

してしまうことが一つの原因として考えられる。

BL照射の条件で10倍希釈水を処理した場合はUV照射の場合のような即効性はなかったが、3時間の処理（照射量 $16.2\text{W}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）で光触媒併用の場合、コントロール試料に対し一般細菌で74%、従属栄養細菌で88%程度の不活化を達成していた。BL単独の場合は、従属栄養細菌で70%程度の不活化を達成していたが、一般細菌についてははっきりとした効果を見いだせなかった。

これらの結果からUV照射の条件での処理がBL照射の条件での処理よりも格段に効果があることがわかる。さらに3.1の結果のようにUV照射の条件とBL照射の条件でのインジゴに対する活性（光触媒の酸化力）が同程度であるにもかかわらず光触媒による処理効果（Fig. 4~Fig. 6の実線と点線の差に相当）に大きな差がでてくることもわかった。この原因については今のところ明らかではないが、仮説として以下のようなこと

が考えられる。光触媒処理による細菌不活化の主因がフリーラジカルによる細胞壁の破壊と細胞膜の多不飽和リン脂質の過酸化であるとする研究結果^{7,8)}及び細菌等に対する不活化効果と細胞壁の厚さやその組成の複雑さとの間に負の相関があることを示唆する研究結果¹⁷⁾からフリーラジカルによる細胞壁破壊とそれに続く細胞内部侵入の過程が不活化速度の決定に大きく関わっているものと推測される。UV照射の場合、BLに比べ光化学作用が著しく大きいため、細胞壁を構成するリン脂質やペプチドグリカン等の分子の一部を励起することで光触媒反応により生成したフリーラジカルが、BL照射の場合より容易に細胞壁を破壊し、短時間で細胞内部に侵入することがこの原因として推測される。

一方、太陽光利用の可能性を探るため、太陽光の紫外線強度を紫外線強度計 (TOPCON, UVR-2) と受光器 (UD-25, UD-36) を用いて夏季と冬季の2回測定した。310~400nmの波長域の場合、夏季 (H11.8.8, 11:00, 晴れ) が $4.6\sim 4.7\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、冬季 (H12.2.2, 13:00, 晴れ) が $2.6\sim 2.7\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ であり、今回の実験での光強度以上であった。また、波長が290nm以下の紫外線は地表に届かないとされている¹⁸⁾が220~300nmの波長域についても測定したところ、夏季 (H11.8.8, 11:00, 晴れ) が $0.6\sim 0.7\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、冬季 (H12.2.2, 13:00, 晴れ) が $0.2\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。このことから300nm付近の殺菌効果の

ある紫外線も若干含まれているものと思われる。したがって太陽光照射の条件でも紫外線-光触媒処理により、水中の細菌を比較的効率よく不活化する可能性があると思われる。

3) 細菌再活化の抑制効果

UV処理では細胞のDNAに損傷を与え、複製能を失わせて微生物を不活化するが、いったん不活化した微生物が可視光等によって再び活性化 (光回復) することが知られている。光触媒処理ではUV処理とは違う機構で細菌を不活化すると考えられており^{7,8)}光触媒処理を併用すれば光回復は軽減するはずである。また、光回復酵素の分解等により光回復を防止する可能性も考えられる。そこで光触媒処理の併用による光回復の抑制効果について検討した。

UV照射の条件で河川水の10倍希釈水 (TOC = $0.2\sim 0.3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、濁度 = $0.8\sim 1$ 程度) を2.4のとおり不活化処理 (反応時間5分, 1時間) したところ、一般細菌は光触媒の有無に関わらず、反応時間が5分 (照射量 $90\text{mW}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$)、1時間 (照射量 $1,080\text{mW}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$) の場合とも検出されなかった。一方、従属栄養細菌は光触媒の有無に関わらず反応時間が1時間の場合は検出されなかったが反応時間5分では検出されたため、1時間の場合のみ採用した。

実験結果を一般細菌と従属栄養細菌に分けてTable10, Table11に示す。

Table10 Photoreactivation experimental result of Standard plate count (Unit: CFU/ml)

Inactivation time	Treatment for inactivatin	1 day after inactivation		2 days after inactivation	
		Visible light	In the dark	Visible light	In the dark
5 min	UV + TiO ₂	3	0	$>3.0\times 10^2$	7
	UV	$>3.0\times 10^2$	5	$>3.0\times 10^2$	$>3.0\times 10^2$
1 h	UV + TiO ₂	0	0	4.2×10	0
	UV	0	0	1.5×10^2	0

Table 11 Photoreactivation experimental result of Heterotrophic bacteria (Unit : CFU/ml)

Inactivation time	Treatment for inactivation	1 day after inactivation		2 days after inactivation	
		Visible light	In the dark	Visible light	In the dark
1 h	UV + TiO ₂	1	0	8	0
	UV	1.5×10^2	2.9×10	$>3.0 \times 10^2$	$>3.0 \times 10^2$

一般細菌の場合、不活化時間が5分ではDNAの損傷が軽いためか、光触媒の有無、可視光照射の有無（照射量の多少）に関わらず不活化後1～2日間で既に再活化が起きていた。この場合、UV処理に光触媒処理を併用した場合の方がUV処理単独の場合より明らかに再活化は起きていなかった。不活化時間が1時間の場合は可視光を照射しない条件（暗所）では2日間、再活化は起きていなかった。しかし、可視光照射の条件では1日の照射の場合、再活化は起きなかったが、2日間の照射では再活化が起きていた。この場合もUV処理に光触媒処理を併用した場合の方がUV処理単独の場合より再活化が起きていなかった。

一方、従属栄養細菌の場合も同様にUV処理に光触媒処理を併用した場合の方がUV処理単独の場合より明らかに再活化は起きていなかった。この場合は光回復以外の修復も起きている可能性がうかがえるが、光触媒処理を併用することにより同様に再活化を抑制していた。

これらの結果からUV処理に光触媒処理を併用することにより、UV処理で特に問題となる光回復をかなり抑制できることがわかった。

4) 紫外線-光触媒処理によるアルデヒドの生成

水道水 (PH=7.6, TOC=0.5mg・l⁻¹)、河川水 (PH=7.1, TOC=1.3mg・l⁻¹)、地下水 (PH=6.8, TOC=1.0mg・l⁻¹) とともにUV照射、BL照射の条件で光触媒の有無に関わらずホルムアルデヒド (Fig. 8, Fig. 9)、アセトアルデヒド (Fig.10, Fig.11)、プロピオンアルデヒドの生成が確認された。生成したアルデヒドはホルムア

ルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドの順に多く、今回の結果では処理条件がUV + TiO₂の場合、用いた試料では地下水を処理した場合が特に多く、120分の処理でホルムアルデヒドが最高70ppb、アセトアルデヒドが25ppb、プロピオンアルデヒドが1ppb程度であった。これらの処理における経時変化のパターンは各試料水、処理条件により大きく異なり、試料水に含まれる有機物質の種類や量の相違によるものと思われる。

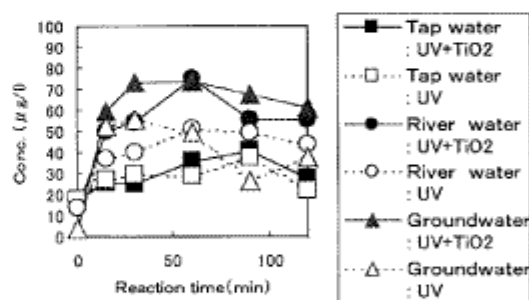


Fig. 8 Generation of Formaldehyde by UV irradiation

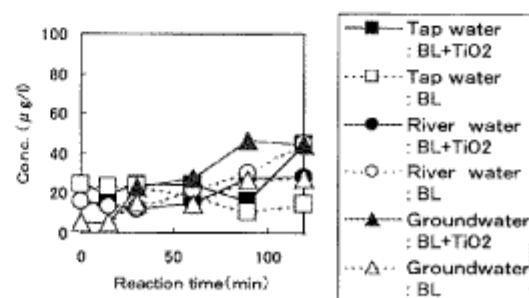


Fig. 9 Generation of Formaldehyde by BL irradiation

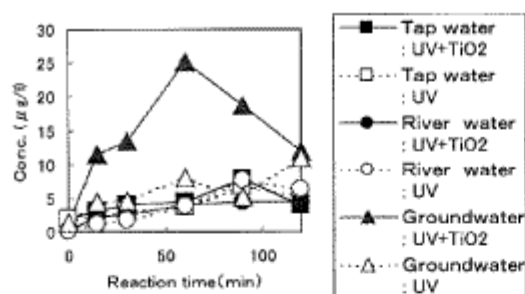


Fig. 10 Generation of Acetaldehyde by UV irradiation

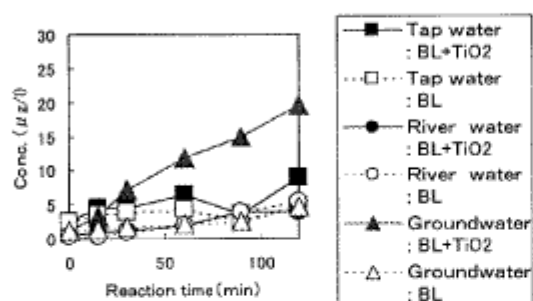


Fig. 11 Generation of Acetaldehyde by BL irradiation

4 まとめ

紫外線-光触媒処理を水質浄化に利用した場合の消毒効果指標細菌（一般細菌、従属栄養細菌）に対する不活化効果及び副生成物を調べるため実験を行った結果、各反応条件の影響について以下のような知見を得ることができた。

- 1) UV照射、BL照射のどちらの条件でも光触媒処理を併用した場合の方が併用しない場合より指標細菌の不活化率が高く、光触媒処理の細菌に対する不活化効果が認められた。
- 2) 光触媒の酸化力が同程度の設定にもかかわらずUV照射の条件の方がBL照射の条件よりも光触媒による細菌の不活化効果が格段に大きいことがわかった。
- 3) UV照射の条件で光触媒処理を併用して行ったところ、明らかにUV処理単独の場合より光回復が抑制されることがわかった。
- 4) UV照射の条件では、光触媒の有無に関係なく弱い光強度 ($0.3\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) でも、かなり

汚濁した河川水中の一般細菌、従属栄養細菌を120秒で99%程度不活化しており、元々、細菌数が少なく清澄な水に対しては、さらに大きな不活化効果が期待できるものと思われる。

- 5) 飲用水として供される水道水、地下水および水道原水としての河川水を実験試料として紫外線-光触媒処理したところ、水道水、河川水、地下水とも光触媒の有無に関わらずアルデヒド類の生成が確認された。但し、UV照射の条件では細菌の不活化は比較的短時間の処理で済むため、健康影響上の指針値等に比べ十分低い生成濃度であることが確認された。
- 6) 以上の結果から殺菌紫外線-光触媒処理は飲用水等に利用される比較的清澄な水の消毒に非常に有効な水処理法であることが確認できた。

参考文献

- 1) 大垣真一郎 (1998) 塩素代替消毒技術の現状と今後の課題, 水環境学会誌, 21, 560-565.
- 2) 相沢貴子 (1998) 浄水処理における塩素代替消毒技術, 水環境学会誌, 21, 571-576.
- 3) 鹿島田浩二, 神子直之, 山本和夫, 大垣真一郎 (1995) 紫外線照射水処理における光回復の評価, 水環境学会誌, 18, 45-50.
- 4) 大瀧雅寛, 鹿島田浩二, 石渡淳, 赤井田悟史, 大垣真一郎 (1997) 紫外線照射処理および紫外線-光触媒処理における細菌の光回復, 環境工学研究論文集, 34, 75-82.
- 5) 橋本和仁, 藤嶋昭 (1998) 酸化チタン薄膜光触媒のすべて, シーエムシー.
- 6) 藤嶋昭 (1997) 酸化チタン光触媒による水処理, 資源環境対策, 33(3), 241-245.
- 7) 砂田香矢乃, 橋本和仁, 藤嶋昭 (1998) 酸化チタン薄膜光触媒による抗菌効果のメカニズム, 第5回光触媒シンポジウム, 146, 東京.
- 8) Pin-Ching Maness, Sharon Smdinski, Daniel M. Blake, Zheng Huang, Edward J. Wolfrum, and William A. Jacoby (1999), Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO_2 Reaction : toward an Understanding of Its killing

- Mechanism, *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 4094–4098.
- 9) S. Lee, K. Nishida, M. Otaki and S. Ohgaki (1997), Photocatalytic inactivation of phage Q β by immobilized titanium dioxide mediated photocatalyst, *Water Science and Technology*, 35, 101–106.
 - 10) 科学技術庁研究開発局 (1998) 「清浄で安心な生活環境の創造：環境低負荷型浄化技術の開発と応用」 成果報告書, 107–116.
 - 11) 日本水道協会 (1994) 塩素代替消毒剤の導入に関する研究平成5年度研究報告書, 10–14.
 - 12) 雨宮潤治, 相沢貴子, 浅見真理 (1998) インジゴによる光触媒酸化力の評価方法, 第5回光触媒シンポジウム, 150–151, 東京.
 - 13) 日本水道協会 (1993) 上水試験方法, pp. 221–223.
 - 14) 日本水道協会 (1993) 上水試験方法, pp. 483–485.
 - 15) 浅見真理, 雨宮潤治, 比嘉悟, 相沢貴子, 眞柄泰基 (1998) 光触媒処理による有機副生成物の生成, 第32回日本水環境学会講演要旨集, 351, 千葉.
 - 16) 日本水道協会 (1994) 塩素代替消毒剤の導入に関する研究平成5年度研究報告書, 3–9.
 - 17) T. Matsunaga, R. Tomada, T. Nakajima and H. Wake (1985), Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS microbiol. Lett.*, 29, 211–214.
 - 18) 地球環境工学ハンドブック編集委員会 (1991) 地球環境工学ハンドブック, pp568–569.