

－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)

環境・機能材料科 阿部 久雄・永石 雅基  
(連携機関)  
長崎県総合水産試験場 養殖技術科 山本 純弘  
加工科 岡本 昭  
工業技術センター 食品・環境科 大脇 博樹

### 要 約

活魚の遠隔輸送に用いる海水浄化装置の能力を向上させることを目的として、光触媒を固定化したガラス管を組み込んだ光触媒モジュールを開発した。市販の光触媒粉末を転写法によりガラス表面に焼き付け、紫外線(365nm)を照射しつつチレンブルー水溶液の分解速度 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ) を調べると、淡水中で1.2、海水中では0.8であった。ガラス板に固定化した光触媒の抗菌力をフィルム密着法で評価すると、抗菌力(対数増減値差：2以上で陽性)は大腸菌で2.2、黄色ブドウ球菌で2.4、腸炎ビブリオ菌で2.2といずれも陽性であった。また、光触媒をガラス管に焼き付けて、そのメチレンブルー分解速度を測定すると0.6 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ) であった。この光触媒固定ガラス管を海水循環用のモジュールに充填し、病原性微生物を接種した循環水(初期濃度約 $1.5 \sim 2.0 \times 10^4 \text{cfu}/\text{ml}$ )における抗菌力を調べたところ、大腸菌は1日後に菌数が0に、黄色ブドウ球菌及び腸炎ビブリオ菌は3日後までに1/10000まで抑制されることがわかった。

キーワード：活魚、輸出、海水浄化、ゼオライト、光触媒

## 1. はじめに

魚介類の国内消費量が減少し市場が縮小する一方、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、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、航空便による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輸送が求められ、そのための鮮度保持技術の開発が必要とされている。本県では国内消費地への活魚輸送は既に実績があり、また、総合水産試験場と工業技術センターが活イカを国内消費地へ高密度輸送する技術も開発している<sup>1)</sup>。一方、中国市場への輸送には活魚を3～7日間生存させる必要があることから、輸送期間延長への対応が必要となる。そこで本研究では、現行の海水浄化

装置の能力をさらに高めるために、水中の有機物や病原性微生物等を抑制する、光触媒技術の開発を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 光触媒のガラス上への被覆

光触媒(酸化チタン)は光により励起され、有機化合物に対して強い酸化力を示すことから、抗菌、防カビ、シックハウス対策、外壁の防汚など幅広く応用されている<sup>2)</sup>。本研究では、A社製(以下光触媒A)及びB社製(以下光触媒B)の酸化チタン光触媒粉末を用いた。これらの光触媒粉末を、低融点のガラス粉末に対して30、50mass%、メトローズを0.5mass%を加えて調製した懸濁液を、90mm<sup>L</sup>×60mm<sup>W</sup>×3mm<sup>T</sup>のガラス板上に塗布し、105℃で乾燥した後、600～700℃で1h熱処理

を施し、ガラス板に光触媒被膜を形成した。また、上記の光触媒粉末とガラス粉末を上記と同比率で配合し、これに転写用のバインダを配合し、光触媒転写紙を作製した。転写紙をガラス板上に貼付し600~700℃で1h熱処理し、ガラス板上に光触媒被膜を形成した。

## 2.2 光触媒被膜による有機化合物の分解評価

光触媒被膜を形成したガラスをポリスチレン製角形容器の底に沈め、これに10mg/Lのメチレンブルー（以下MB）水溶液80mLを注いだ。これを図1に示す紫外線照射装置に設置し、365nm-10W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MB水溶液を接触させた。紫外線照射開始から所定時間毎にMB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MB分解活性を評価した。

## 2.3 光触媒による病原性細菌抑制効果の評価

### (1) フィルム密着法による評価

光触媒被膜による病原性細菌の抑制効果を調べるために、50mm×50mm×3mm<sup>T</sup>のガラス板に光触媒A及び光触媒Bの光触媒被膜を形成し試料と



図1 メチレンブルー分解活性評価装置

した。この試料の大腸菌、黄色ブドウ球菌及び腸炎ビブリオ菌に対する抗菌力をフィルム密着法 (JIS R 1702)<sup>3)</sup>に準じて評価した。

### (2) 流通法による評価

光触媒ガラス被膜による実用的な細菌抑制効果の評価するために、流通式の評価装置による評価を行った。装置の構成を図2に示す。紫外線ランプを内蔵する流通試験モジュールに光触媒被覆ガラス管を充填し、病原性細菌を $1.5\sim 2.1\times 10^4$ cfu/mLの濃度に接種した試験水（海水または淡水）の水槽に接続し、試験水を20℃、800mL/minで循環し光触媒被膜と接触させた。試験水中の病原性細菌数を所定時間毎に計測し、流通試験モジュールの抗菌力を評価した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 光触媒被膜によるMBの分解と活性評価

図3にガラス板の光触媒被膜による吸光度変化の例を示す。紫外線照射なしの場合にも吸光度は少し

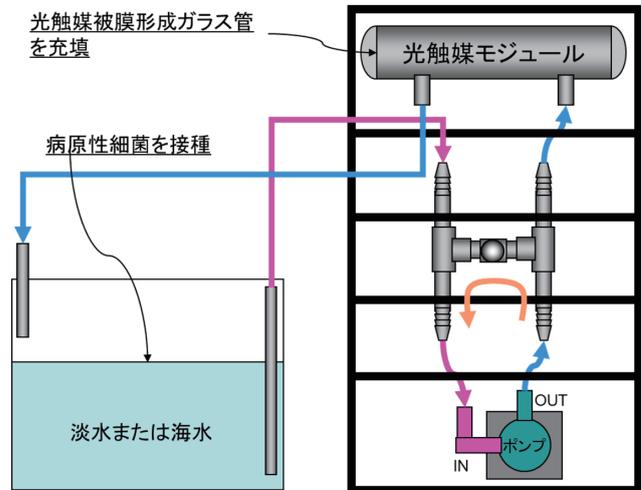


図2 流通法による病原性細菌の抑制評価装置

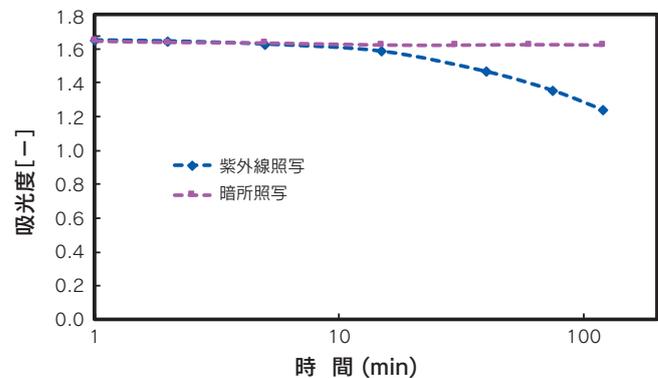


図3 光触媒によるメチレンブルー分解

ずつ減少し、MB濃度の減少が見られるが、これは光触媒被膜へのMBの吸着による。紫外線を照射するといずれも吸光度の減少が著しく、光触媒によるMB分解が起こることが分かる。吸光度の変化から次式により光触媒被膜のMB分解活性を算出した。

$$\text{MB分解活性} = \frac{(\text{MB 初期濃度} - \text{MB 濃度}) \times (\text{MB 水溶液量})}{(\text{光触媒被膜の面積}) \times (\text{紫外線照射時間})}$$

ガラス板に光触媒を塗布して被膜形成を行った試料の、淡水及び海水中でのMB分解活性を表1に示す。600℃で被膜形成した同一試料を、淡水中及び海水中でMBと接触させると、淡水中での活性がより高くなった。光触媒被覆試料をMB水溶液中に置くと、光触媒被膜は水中のMBをすぐに吸着し青色を呈する。光触媒皮膜上へのMB吸着を、淡水と海水で比較すると、淡水中のMB吸着が、海水の中のMB吸着よりも著しく、光触媒被膜に吸着したMBが紫外線の照射により分解すると考えると、淡水中のMB分解活性がより高かった結果を説明できる。海水中では高濃度の溶解性塩類が、光触媒被膜上へ

のMBの吸着を阻害することが考えられる。ブラックライトを2灯にすると、MB分解活性も高くなったが、消費電力に見合ったMB分解活性には及ばないことが分かった。なお、ガラス板へ700℃で光触媒被覆を行うとガラスの変形を起こすため、670℃付近が製作上の最高温度となる。

次に光触媒Bに加え光触媒Aを、上記と同様にガラス板へ塗布して光触媒被膜を作製し、MB分解活性を測定した結果を表2に示す。光触媒Aを10mass%配合し650℃で被覆処理した試料は、MB分解活性0.51を示したが、光触媒の配合量を30mass%に増やすとMB分解活性が低下し、熱処理温度を675℃に上げると失活した。一方、光触媒Bは熱処理温度を625℃にすると活性は高くなったが被膜が脆弱で剥がれやすかった。配合量を50mass%に増やし熱処理温度を650℃及び675℃に上げると、被膜が強固になり、活性も1.28、1.19と安定化した。

光触媒被膜を再現性良く製作するために、転写法により被膜形成を行ったときの結果を表3に示す。光触媒を30mass%配合し転写法でガラス板に形成

表1 塗布によって作製した光触媒被膜のMB分解活性(その1)

光触媒 [配合%]	製膜方法	形態	熱処理(℃)	1灯/2灯	活性値 [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ]	海水/淡水
B(30)	塗布	板	600	1	1.2	淡水
B(30)	塗布	板	600	1	0.84	海水
B(30)	塗布	板	670	1	0.83	海水
B(30)	塗布	板	700	2	1.3	海水

表2 塗布によって作製した光触媒被膜のMB分解活性(その2)

光触媒 [配合%]	製膜方法	形態	熱処理(℃)	1灯/2灯	活性値 [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ]	海水/淡水
A(10)	塗布	板	650	1	0.51	海水
A(30)	塗布	板	650	1	0.31	海水
A(30)	塗布	板	675	1	0	海水
B(30)	塗布	板	625	1	1.39	海水
B(50)	塗布	板	650	1	1.28	海水
B(50)	塗布	板	675	1	1.19	海水

した光触媒Bの活性は0.75であったが、これは塗布による試料の約1/2に相当する。光触媒Bの配合量を50mass%とし熱処理温度を675℃まで高くするとMB分解活性は0.68で安定化した。また、直径10mmのガラス管に転写法により形成した光触媒被膜のMB分解活性は0.53と更に低下したが、これは管状試料では紫外線の回り込みが起こり難いことによるものと考えられる。この試料のMB分解活性は淡水においても同様の結果となった。

以上のように、転写法によって作製した光触媒被膜は塗布による被膜と比べて活性が若干低下したが、膜状態が均質なことから、以後の評価試験においては転写法による試料（板状及び管状）を用いた。

### 3.2 光触媒被膜による病原性細菌の抑制

#### (1) フィルム密着法による細菌抑制評価

ガラス板に転写法で形成した光触媒被膜の病原性細菌に対する抑制効果をフィルム密着法により評価した。その結果を表4に示す。光触媒Aによる抗菌活性値は供試病原性細菌のいずれに対しても対数増減値差が2未満であり、抗菌活性は陰性となった。一方、光触媒Bによる抗菌活性値はいずれも2以上となり、抗菌活性は陽性であった。この結果はMB分解活性の結果ともよく対応している。

#### (2) 流通装置における病原性細菌の抑制

光触媒被膜を形成したガラス管を充填した光触媒モジュールに、病原性細菌を接種した淡水（大腸菌、黄色ブドウ球菌）、海水（腸炎ビブリオ菌）を循環したときの、循環水中の菌数の変化を表5に示

表3 転写法によって作製した光触媒被膜のMB分解活性

光触媒 [配合%]	製膜方法	形態	熱処理(℃)	1灯/2灯	活性値 [μg/cm <sup>2</sup> ·h]	海水/淡水
B(30)	転写	板	625	1	0.75	海水
B(50)	転写	板	650	1	0.68	海水
B(50)	転写	板	675	1	0.67	海水
B(50)	転写	(管)	650	1	0.53	海水
B(50)	転写	(管)	650	1	0.55	淡水

表4 光触媒被膜による病原性細菌の抑制(フィルム密着法)

試料	処理	試験菌液の生菌数(菌数:cfu/mL)		
		大腸菌	黄色ブドウ球菌	腸炎ビブリオ菌
光触媒A	菌接種直後	1.2×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>
	blank <sup>注1</sup>	8.5×10 <sup>4</sup>	2.1×10 <sup>4</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>
	光触媒被膜	2.5×10 <sup>3</sup>	1.5×10 <sup>3</sup>	6.2×10 <sup>3</sup>
	抗菌活性値 <sup>注2</sup>	0.9	0.2	0.6
光触媒B	菌接種直後	1.2×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>
	blank <sup>注1</sup>	3.6×10 <sup>4</sup>	2.1×10 <sup>4</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>
	光触媒被膜	2.0×10 <sup>2</sup>	7.3×10 <sup>1</sup>	2.0×10 <sup>2</sup>
	抗菌活性値 <sup>注2</sup>	2.2	2.4	2.2

注1：blankは光触媒被膜なし 注2：抗菌活性値は対数増減値差（暗所補正後）

表5 光触媒モジュールにおける病原性細菌数の変化

(菌数:cfu/ml)

菌種	試料名	0日後	1日後	3日後	5日後
大腸菌	対照 <sup>注3</sup>	$1.5 \times 10^4$	$1.0 \times 10^1$	$3.4 \times 10^1$	$1.2 \times 10^2$
	光触媒A	$1.4 \times 10^4$	$1.0 \times 10^1$	$1.0 \times 10^0$	$3.0 \times 10^0$
	光触媒B	$1.5 \times 10^4$	$1.4 \times 10^1$	0	0
黄色ブドウ球菌	対照 <sup>注3</sup>	$1.7 \times 10^4$	$1.6 \times 10^2$	$1.0 \times 10^1$	$5.0 \times 10^2$
	光触媒A	$1.7 \times 10^4$	$1.0 \times 10^2$	$5.0 \times 10^0$	$1.0 \times 10^1$
	光触媒B	$1.8 \times 10^4$	$7.9 \times 10^1$	$1.4 \times 10^0$	$1.0 \times 10^1$
腸炎ビブリオ菌	対照 <sup>注3</sup>	$2.0 \times 10^4$	$8.9 \times 10^1$	$2.0 \times 10^4$	$3.5 \times 10^2$
	光触媒A	$1.9 \times 10^4$	$5.6 \times 10^1$	$7.0 \times 10^0$	$1.0 \times 10^1$
	光触媒B	$2.1 \times 10^4$	$1.5 \times 10^2$	$3.0 \times 10^0$	$1.5 \times 10^1$

注3:対照は光触媒被覆ガラス管を充填しないモジュールでの実験

す。3種の病原性細菌はいずれも時間の経過とともに菌数が大幅に減少した。この実験では対照においても紫外線照射を行っており、そのために対照においても菌数の減少が起こっている。ただし、光触媒Bを被膜したガラス管を充填した場合は、どの菌種に対しても、対照より菌数が少なく推移しており、これが光触媒による抑制効果と考えられる。光触媒Aを被覆したガラス管充填の場合も、対照よりも菌数は低いが、その差は光触媒Bと比べると小さく、細菌の抑制効果は比較的に小さいと言える。この結果もフィルム密着法の結果と対応したものとと言える。

#### 4. まとめ

本研究で得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 光触媒粉体にガラスフリットを配合し、これを転写法によりガラス板に焼き付け、光触媒被覆試料を作製した。
- (2) 紫外線(365nm)を照射しつつメチレンブルー水溶液の分解速度( $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ )を調べると、淡水では1.2であったが、海水中では0.8と低下した。
- (3) ガラス板上に固定化した光触媒の抗菌力をフィルム密着法(対数増減値差:2以上で陽性)で評価したところ、大腸菌で2.2、黄色ブドウ球菌で2.4、腸炎ビブリオ菌で2.2と、いずれも抑制可能なことが分かった。

- (4) 光触媒層を転写法でガラス管に焼き付けた試料(光触媒ガラス管)の、メチレンブルー分解速度は $0.6 (\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ と、ガラス板の場合よりわずかに低下した。

- (5) 光触媒被覆ガラス管を水循環用のモジュールに充填し、初期濃度約 $1.5 \sim 2.0 \times 10^4$ (cfu/ml)で病原性微生物を接種し、流通法によりその抑制効果を調べると、大腸菌は1日後に菌数が0に、黄色ブドウ球菌及び腸炎ビブリオ菌は3日後までに1/10000まで抑制されることが分かった。光触媒ユニットは今後、活魚輸送装置に装着し実用性を評価する。

付記:本研究は長崎県産業労働部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」(平成24~26年度)の中で行われたことを付記する。

#### 参考文献

- 1) 大脇博樹、山本純弘、岡本昭、黒川由美、海水魚の閉鎖循環型大規模陸上飼育システムの構築、長崎県工業技術センター研究報告、2010、40、p. 52-55
- 2) 藤島昭、光触媒開発の最前線、工業材料、2000、48(6)、p. 17-21、2000
- 3) JIS R 1702:2012. ファインセラミックス—光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果