

# 「鉄イオン溶出体」を用いた光触媒による殺菌作用

○鈴木 嘉人・北井 俊和・田中 文太郎・廣川 昂大(神奈川県立海洋科学高等学校)、杉本 幹生(無有産研究所)

## 背景

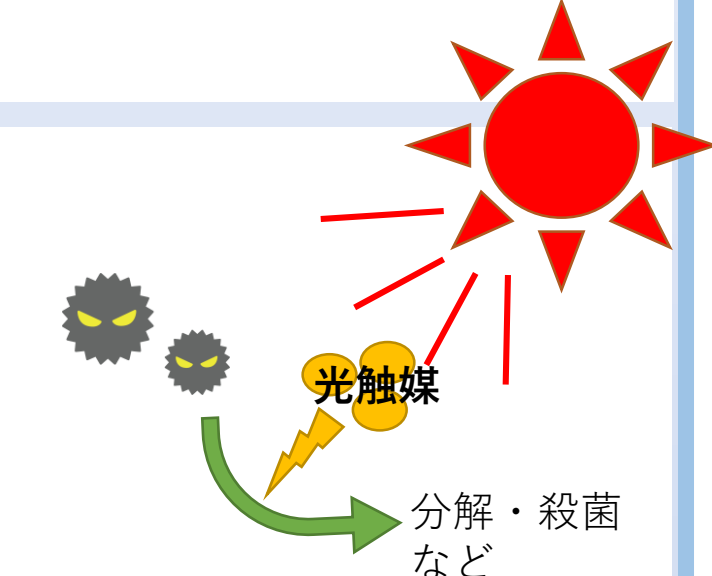
本校周辺の海は「磯焼け」の問題を抱えている。その回復を目指すなか「鉄イオン溶出体」とその開発者である杉本幹生氏に出会った。

## 目的

本研究では、(研)農研機構の技術(WO2015029509A1)を参考に、二価鉄イオンを簡単に溶出できる「鉄イオン溶出体」を用いて、簡単かつ安全で殺菌作用をもつ光触媒をつくること、また二価鉄イオンの働きの更なる可能性を見出すことを目的とした。

## 光触媒

光に当たると触媒作用をもつ物質のことをいう。酸化還元反応を促進し、有機物などを分解する。現在、市販の酸化チタン(光触媒)は紫外線にしか反応しないという大きな欠点がある。



## 研)農研機構の光触媒

鉄化合物と鉄の還元性物質となるポリフェノール類・アスコルビン酸を材料に鉄錯体を合成し可視光線下でも働く光触媒を開発。

## 材料

### 鉄イオン溶出体(PAT.5258171)

ヘドロ分解など海や河川の水質改善を目的に杉本幹生氏が開発したもので、水に入れるだけで二価鉄イオン( $Fe^{2+}$ )が得られる。

### ～仕組み～

鉄イオン溶出体は鉄(Fe)と炭素(C)の密着体で、水に入れると、この2つの原子の電気陰性度の差( $Fe=1.8, C=2.5$ )により、鉄は酸化され、二価鉄イオンが継続的に溶出される。



写真1. 鉄イオン溶出体

### クエン酸

鉄錯体を形成する、かつ身近な材料として市販のクエン酸を使用。

鉄を還元する働きはないため、(研)農研機構の技術では光触媒としての効果は認められなかった。

## 鉄錯体が光触媒であれば「鉄イオン溶出体」を使用する3つの利点

- 鉄化合物が不要。
- 還元性物質に限らず鉄錯体を形成する物質であれば光触媒が作ることが可能。
- 二価鉄イオンを得る工程が容易。

## 合成方法

1. 鉄イオン溶出体を水に入れ、しばらく置き、必要量の二価鉄イオンを溶出させた。
2. 必要量の二価鉄イオンが得られたら、水で溶かしたクエン酸を入れ光触媒を合成した。



写真2. 二価鉄イオンを溶出中

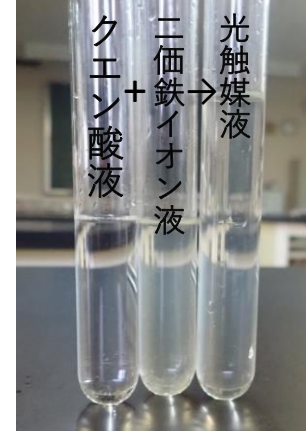


写真3. 合成時の写真

## 二価鉄イオン+クエン酸光触媒による殺菌作用

### 配合比の検討

方法：最適な二価鉄イオンとクエン酸の配合比を調べた。さらに光の照射時間や*E. coli*の濃度を変え、殺菌作用を示すのに有効な条件も調べた。以降の実験も含め、光源は蛍光灯(1500lux)を用い、また光触媒1ml中の殺菌作用を求めた。

### 結果①

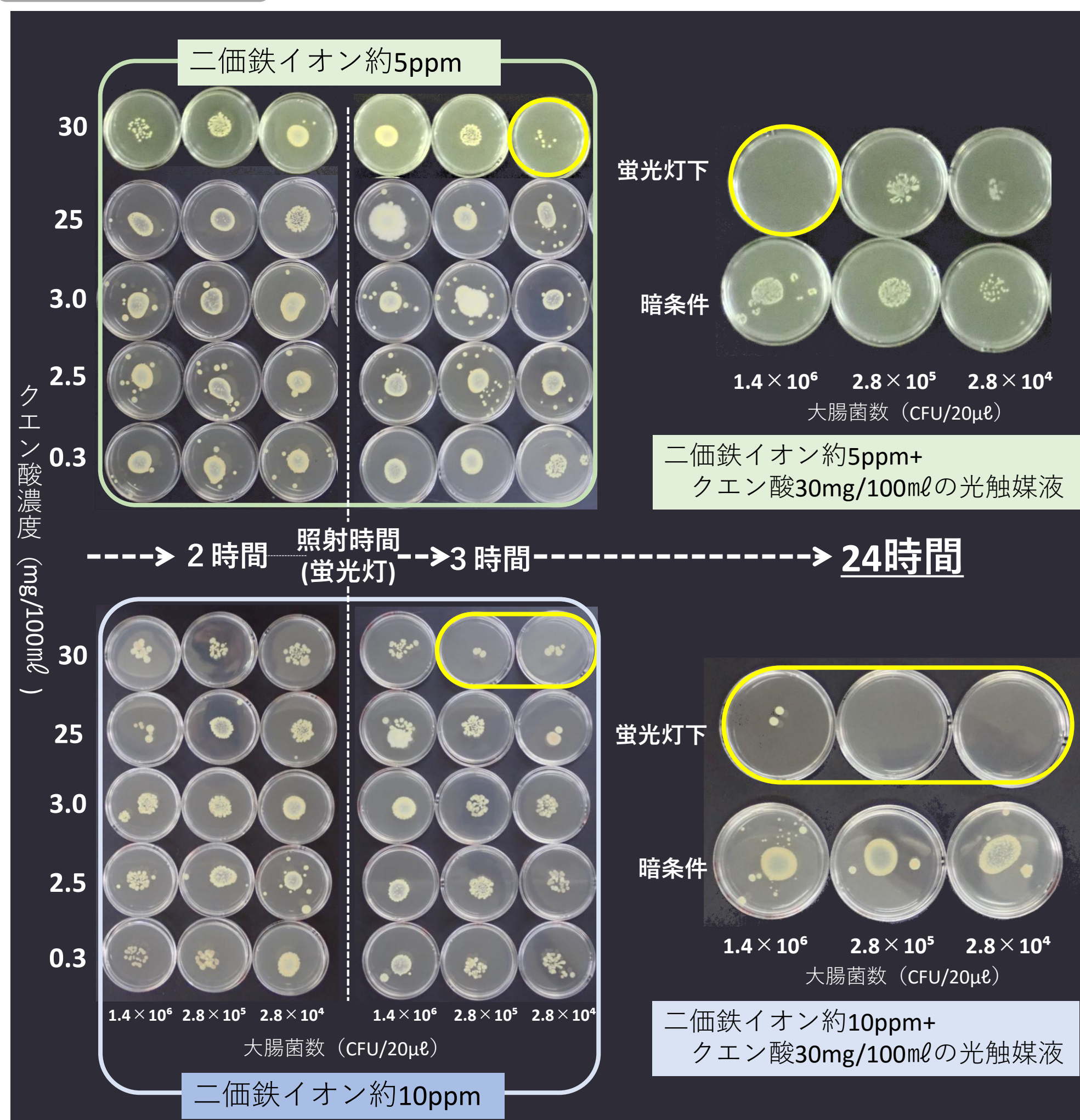


写真7. 異なる配合比・照射時間での殺菌作用

- ・二価鉄イオンはバックテストを用いたため正確さに欠ける。
- ・照射時間24時間、暗条件、二価鉄イオンおよびクエン酸のみは省略した。

### 結果②～結果①を受けて $Fe^{2+}$ 10ppm未満で再検討～

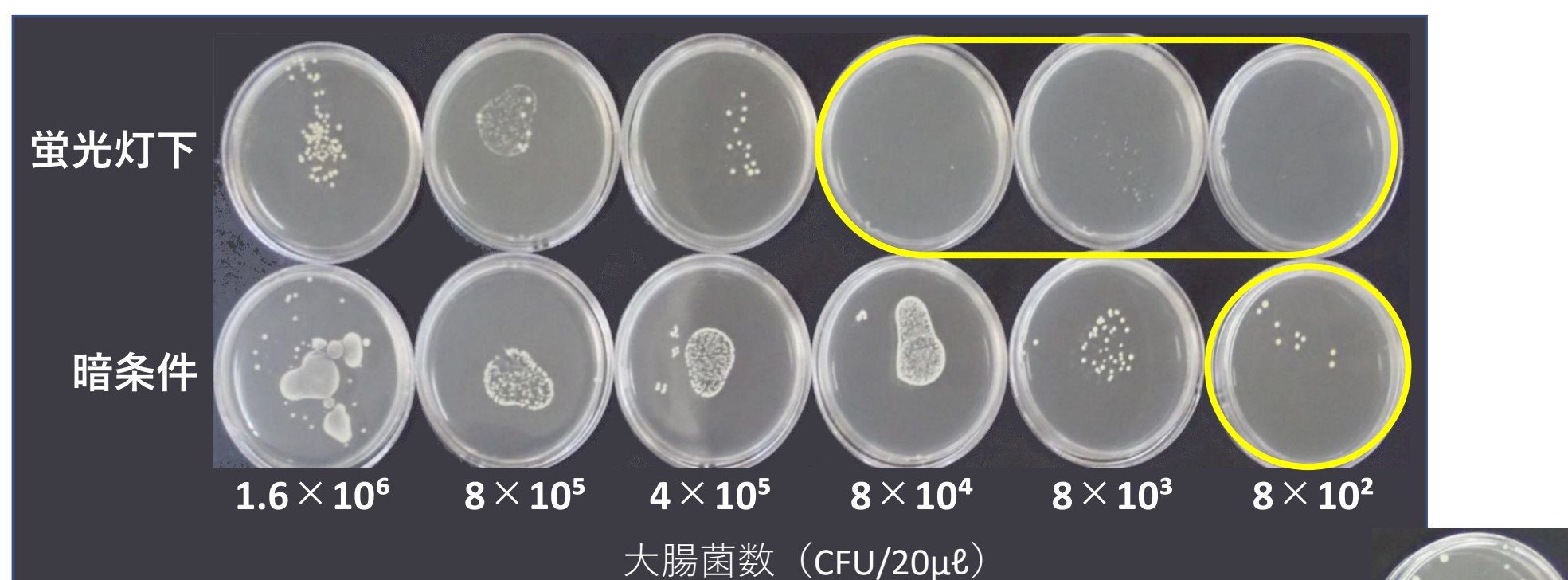


写真8. 二価鉄イオン8ppmとクエン酸30mg/100mlの光触媒の殺菌作用

- ・*E. coli*を入れて24時間光を照射し植菌した。
- ・二価鉄イオンはデジタルバックテスト・マルチSPを使用した。

配合比を検討した結果、二価鉄イオン8ppmとクエン酸30mg/100mlの光触媒には、 $8 \times 10^4$ CFU/20μl以下の*E. coli*を殺菌する作用があった(写真7, 8)。また暗条件の結果から、鉄錯体には僅かだが、光に関係なく殺菌作用があるのではないかと考えられた。

### LED下での殺菌作用

方法：可視光線でも殺菌作用がみられるかを調べるため、二価鉄イオン8ppm+クエン酸30mg/100mlで合成した光触媒にLED(1500lux×2灯)を24時間照射した。

### 結果

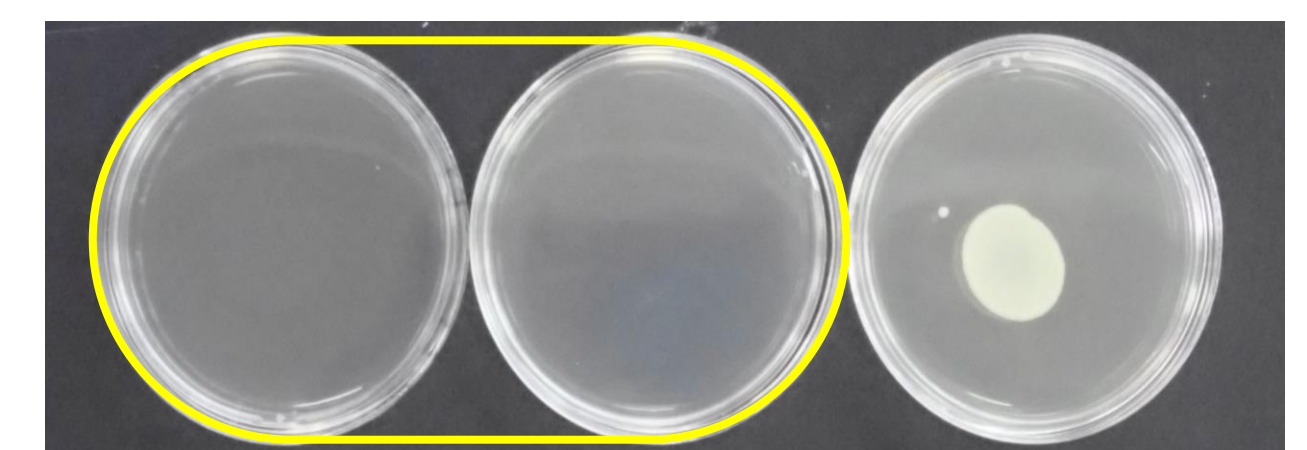


写真9. 光源が異なる環境下での殺菌作用  
・*E. coli*は、 $2.5 \times 10^4$  CFU/20μl

紫外線を含まないLED下でも殺菌作用が確認できた(写真9)。また暗条件では殺菌作用が見られなかったことから、合成した液体が光に当たると触媒作用が促進される(光触媒)であることが再確認でき、さらに可視光線下でも殺菌作用があることが分かった。

### 持続性の検討

方法：光触媒の持続性を調べるため、合成後1日以上経った光触媒に*E. coli*を入れ、24時間蛍光灯を照射した。同時に現在配合比を検討しているアスコルビン酸で合成した光触媒も行った。



写真10. 合成翌日の各光触媒と二価鉄イオン液の状態

### 結果

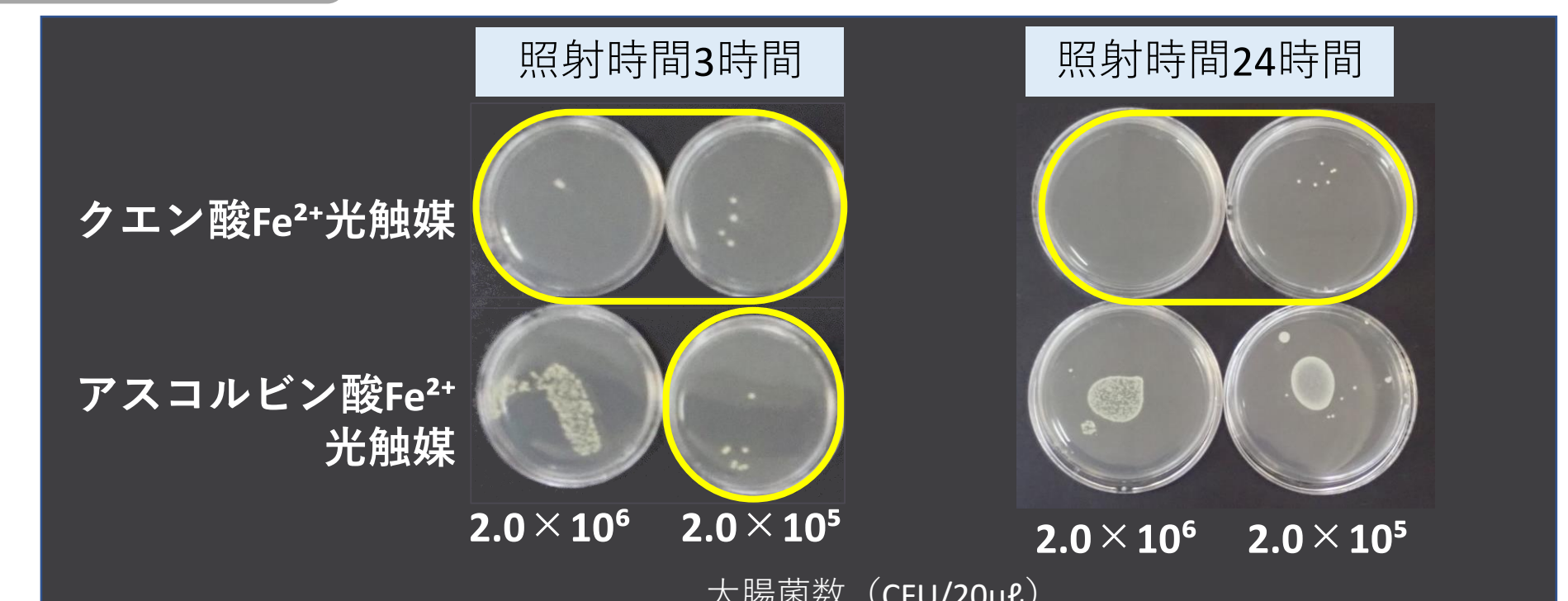


写真11. 光触媒合成翌日の殺菌作用

合成2日目、クエン酸では殺菌作用が確認されたが、もう一方は、殺菌作用に可逆性があるのか24時間照射すると*E. coli*が確認できた(写真11)。今後も継続する。

## 二価鉄イオンとクエン酸の殺菌作用

目的：大腸菌*Escherichia (E.) coli* (K-12株)を用いて、二価鉄イオン、クエン酸単独での殺菌作用を調べた。

方法：異なる濃度の二価鉄イオンおよびクエン酸に、*E. coli*を $8 \times 10^2 \sim 2.4 \times 10^6$ CFU/20μlを入れ、3時間と24時間反応させた後、LB培地へ植菌、繁殖を比較した。  
二価鉄イオンの濃度は、デジタルバックテスト・マルチSP(共立理化学研究所)で測定した。

### 結果：二価鉄イオン

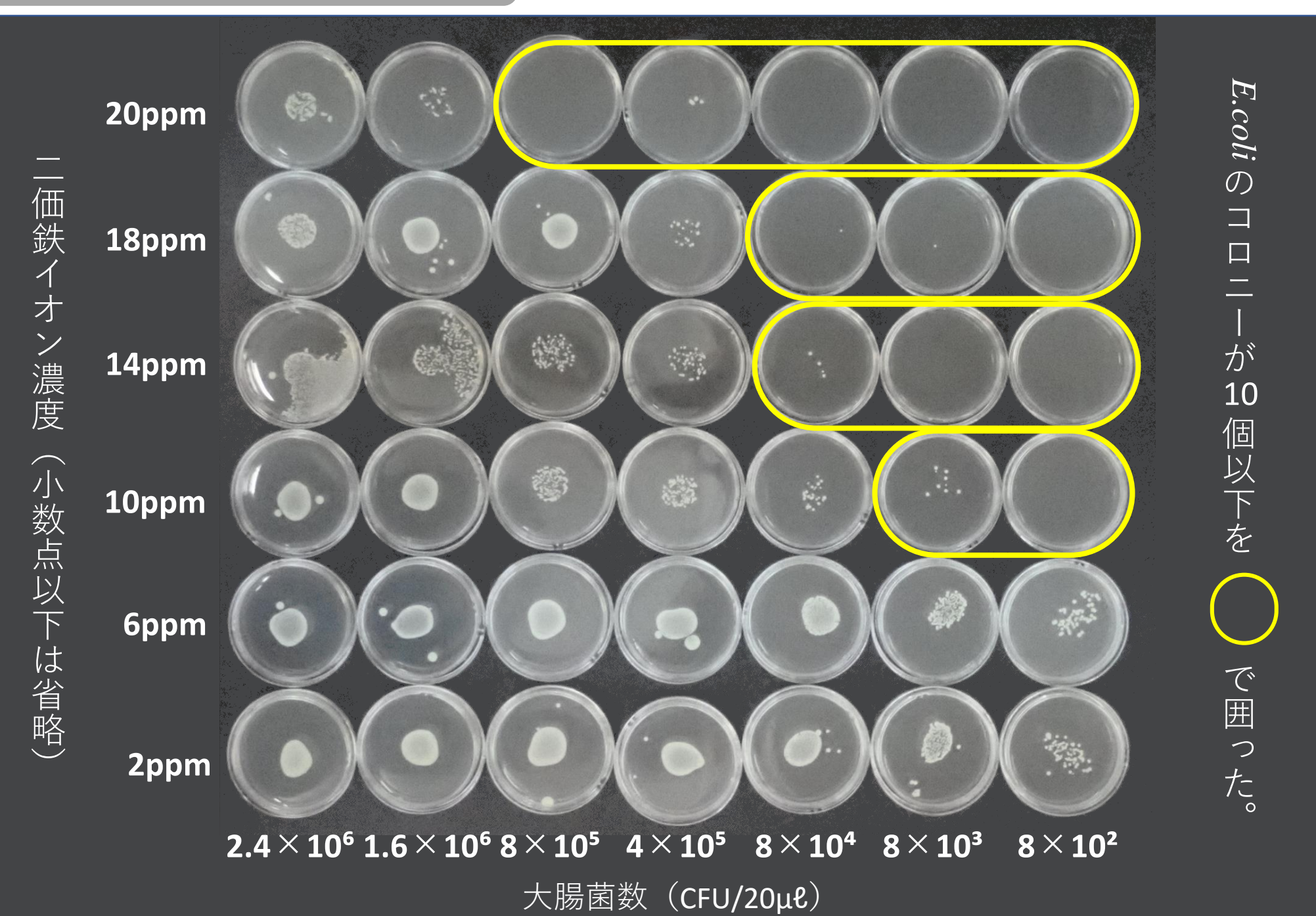


写真4. 3時間後の二価鉄イオンの殺菌作用

3時間反応させた場合では、二価鉄イオン濃度が10ppmで $8 \times 10^3$ CFU/20μl以下の*E. coli*を殺菌することができるが、それ未満ではコロニーが形成され、殺菌作用が弱まること分かった(写真4)。

また24時間では、20ppm下でもコロニーの形成が確認され(写真5)、二価鉄の殺菌が可逆的であるという村田・日高他<sup>1)</sup>の報告と一致した。

### 結果：クエン酸

今回の研究で最も濃度が高かった30mg/100mlのクエン酸でも、 $8 \times 10^2$ CFU/20μl *E. coli*を殺菌することができなかった(写真6)。

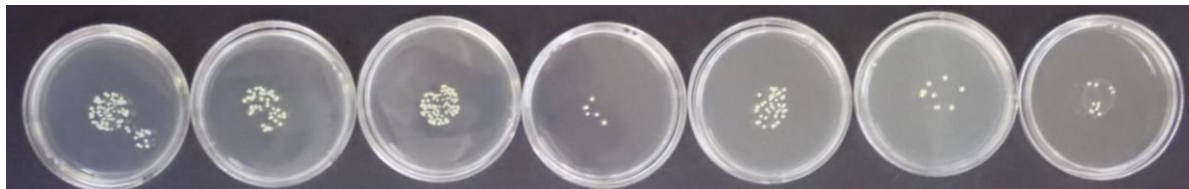


写真5. 24時間後の20ppm濃度の二価鉄イオンの殺菌作用

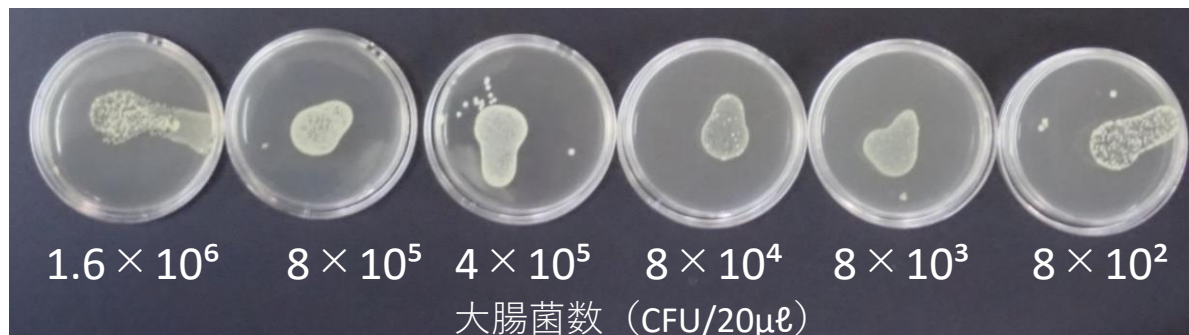


写真6. 30mg/100mlクエン酸の殺菌作用  
・*E. coli*を入れて24時間後に植菌した。

引用文献 1. 村田 兎・日高敏勝・神田康三・加藤富民雄(2008). 二価鉄の殺菌作用と作用機構. 佐賀大農学93, 141~155.

## 【今後の展望】

本研究にて、クエン酸と二価鉄イオンで合成した鉄錯体は光触媒であること、クエン酸や二価鉄イオン単独より強い殺菌作用を持つことが分かった。さらにポリフェノール類に限定されず鉄錯体であれば光触媒の働きをもつ可能性が高まった。これにより、二価鉄イオンがヘドロ中の有機腐植物と鉄錯体をつくり、光触媒の作用によりヘドロが分解、磯焼けの解消へつながることが示唆された。今後は、より完成度の高い光触媒をつくることともに、ヘドロで光触媒が合成できないかなどの実験をし、本来の鉄イオン溶出体の働き(ヘドロ分解・環境再生)に関する実験を実施していきたい。