

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560654

研究課題名(和文) 無水銀紫外線光源の水処理への適用性に関する検討

研究課題名(英文) Investigation on the applicability of mercury-free light sources to water treatment

研究代表者

神子 直之 (KAMIKO, NAOYUKI)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：70251345

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：無水銀紫外線光源の水処理への適用性に関する検討を行った。その結果、照射平均紫外線エネルギーあたりの細菌およびウイルスに対する不活化効果は従来の254nm紫外線よりも222nm紫外線が上回った。また222nm紫外線照射においては細菌の光回復が見られないことから、様々な損傷が不活化に寄与していることが示唆された。促進酸化処理への適用については、過酸化水素量減少が吸収紫外線エネルギーに比例するため、対象物質の除去速度を推定することが可能となった。

研究成果の概要(英文)：Investigation on the applicability of mercury-free light sources to water treatment was conducted. In result, inactivation per average irradiated UV energy by 222nm UV was greater than 254 nm UV. Various injuries seemed to result in inactivation because 222nm UV irradiation did not cause photoreactivation. About application for advanced oxidation processes, removal rate of contaminants came to be able to calculated because decrease of hydrogen peroxide was proportional to absorbed UV energy.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：紫外線 水処理 無水銀光源 病原微生物 不活化 促進酸化処理

### 1. 研究開始当初の背景

水に紫外線を照射する処理法は、上下水道どちらにおいても使用され、一般的な技術となりつつある。しかし、そこで一般的に用いられている光源が低圧水銀ランプであり、封入されている水銀の事故時の流出および使用後の廃棄の問題が懸念されている。しかし、エキシマランプ等の無水銀光源を用いて、従来の光源と同様の効果が得られるのか調べられていない。また、新たに使用できるようになる254nm以外のUVC領域波長の微生物不活化および微量有害物分解に対する効果を調べた基礎的なデータが非常に少ない状況であった。

### 2. 研究の目的

新しい光源からの紫外線を水に照射してどのような効果が得られるのかを実験的に検討することが本研究の目的である。

本研究で用いる光源として、発光波長の種類が豊富なエキシマランプから222nmおよび282nmの波長を選択し、検討に用いる。その理由は、水自体の紫外線吸収が200nmよりも小さい波長域で大きくなり有効な反応が期待できないこと、300nm以上の波長においては核酸による吸収が小さく微生物の不活化反応の改善が期待できないことを踏まえ、入手が容易な低圧紫外線ランプの254nmを考慮してバランスを取るには225nm付近、285nm付近が適切であると考えたからである。

処理対象物質としては微生物および微量有害物を取り上げる。微生物に紫外線を照射することによって期待される反応は不活化であり、その水の衛生状態を改善し人々の飲用への安全性を増大させることである。本研究では、ウイルスの代表としてバクテリオファージ、細菌の代表として大腸菌を主な検討対象とする。微量有害物としては様々な農薬類、家庭用医薬品類、消毒副生成物を含む非意図的生成物等が挙げられるが、ここでは定量が比較的容易な消毒副生成物であるトリハロメタン類を代表としてとり上げる。

そのような光源を処理対象物質に対して照射し、その処理性能について定量的なデータを得ることを目的とする。例えば、222nm波長は、ウイルス不活化とNDMA分解においてそれぞれ、254nm波長と比較して1.5倍、4倍の反応速度であることが予備の実験においてわかっている。このようなデータを他の波長においても整備し、どのような波長がどのような対象物質においてどのような条件で有効であるのか、明らかにする。この検討により、今後のプロセス開発の基礎的なデータが得られ、紫外線処理の有効性が高まることが予想される。

### 3. 研究の方法

本研究の遂行においては、微生物(細菌、ウイルスおよび原虫)の不活化、微量有害

物(NDMA, 塩素処理副生成物であるトリハロメタン類など)の分解について実験的・実証的に検討を行い、光源用途のスクリーニングを行う。2年目以降は、1年目に用いた無水銀ランプ以外に、分光器を光源として用いてさらに細かい波長依存性を調べることに加え、実際の上下水道システムにおいて想定される共存物質や副生成物について、基礎的なテーブル実験から開始し、効果と障害についての検討を定量的に把握する。さらに、実用途への適用に向け、無水銀光源を用いる処理システムについて、微生物不活化と微量有害物分解の二つのシナリオで、設計法の構築を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 微生物の不活化

ウイルスおよび細菌の不活化実験を行った。紫外線による不活化の多くは一次反応的に記述されるため、少なくとも99.9%不活化までの様々な紫外線量で不活化実験を行い、反応速度定数として90%不活化に要する紫外線量を各微生物および各光源において求めた。その結果、3種の大腸菌ファージにおいて、222nmエキシマランプは254nm紫外線の約50%、282nmエキシマランプは約2倍の紫外線量を90%不活化に要することが明らかになった。

さらに、複波長光源に分光器を取り付けて10nm間隔の単一波長を取り出して不活化実験を行った。その結果、紫外線エネルギーあたりの不活化効果は222nm付近において最大で、260nm付近がそれに次ぐという結果になり、単一波長無水銀光源の結果を裏付けるものとなった。

しかし、分光器から得られた単一波長光源による不活化スペクトルのデータを用い、それぞれの波長の不活化効果が独立であると考えて複波長光源である蛍光エキシマランプの不活化効果を算定したところ、実際に照射した場合に得られる不活化効果よりも小さい値が得られた。これは、複波長の照射による不活化において、その原因が波長ごとに異なり、相乗効果が生じている可能性を示唆していると考えられた。

微生物のうち細菌においては、紫外線照射による不活化に続いて可視光を照射されると遺伝子損傷の本体であるピリミジン二量体が開裂して遺伝子の鋳型活性が回復し再活性化が生じることが知られている。これを光回復と呼ぶ。そこで、それぞれの波長において紫外線による不活化の原因の損傷が光回復性のものかどうか大腸菌株を用いて調べた。その結果、254nmの場合に光回復が顕著であるのに比べ、282nmの場合には254nmより少ない光回復が生じ、222nmの場合には光回復が観察されなかった。そのため、DNAによる吸収の小さい222nmにおいては、細菌を不活化している原因は遺伝子ではなくその他のタンパク質等であることが推察され

た。

## (2) 微量有害物の分解

紫外線照射を用いた微量有害物の分解は、対象とする水に過酸化水素を加えて過酸化水素の光分解によるヒドロキシラジカルを生成させ、そのラジカルが対象物質と無差別に反応して分解、無害化することが反応の基本である。また、第一鉄イオンと過酸化水素の反応でもラジカルが生じることが知られている。そのため、分解対象物質がない条件下で水に過酸化水素と第一鉄イオンの片方および両方を添加して紫外線照射を行い、過酸化水素の減少に関する速度式を実験的に導くことを行った。その結果、従来の装置設計の考え方であった照射紫外線量が過酸化水素減少に関係するのではなく、吸収された紫外線エネルギーが過酸化水素減少と比例していることを、222nmと254nmの両紫外線波長において明らかにした。

また、モデル有害物としてトリクロロエチレンを選定した場合、過酸化水素、第一鉄イオン、シュウ酸イオンそれぞれの共存下で254nmおよび222nm紫外線を照射し、有害物濃度の変化を調べた。その結果、222nm紫外線の効果は254nm紫外線の効果を上回り、その有効性が明らかになった。

## (3) 実用途への適用

上水道において紫外線照射をクリプトスポリジウム等耐塩素性生物対策に用いる場合、紫外線照射によって水道水質基準を満たせなくなることはあってはならない。そこで、254nmおよび222nmの紫外線照射を行った場合の、硝酸の還元による亜硝酸の生成についての実験を行った。その結果、同程度の消毒効果が得られる各波長の紫外線量において、亜硝酸の生成量は222nmの場合に254nmの約360倍であった。しかし、現実的な硝酸濃度において水道水質基準超過の心配はまず無いレベルであった。また、残留塩素の紫外線照射による分解においても、222nmが254nmの2倍の分解量であったが、クリプトスポリジウム対策の紫外線量における減少は顕著では無かった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

### [雑誌論文](計 5 件)

著者名：山越裕司、神子直之、論文表題：密閉配管接続型紫外線反応器の消毒性能、雑誌名：用水と排水、査読：有、巻：55、号：5、発行年：2013、ページ：378-386

著者名：山越裕司、神子直之、論文表題：流水式 Annular 型紫外線照射反応器の性能解析、雑誌名：環境技術、査読：有、巻：41、号：10、発行年：2012、ページ：629-635

著者名：高嶋渉、植木茂、神子直之、大瀧雅寛、安藤茂、藤原正弘、論文表題：中小規模水道事業体の濾過池管理の現状と紫外線

処理適用の検討、雑誌名：水道協会雑誌、査読：有、巻：81、号：6、発行年：2012、ページ：2-7

著者名：Yoshinobu Aoyagi, Misaichi Takeuchi, Kaoru Yoshida, Masahito Kurouchi, Nobuhito Yasui, Naoyuki Kamiko, Tsutomu Araki, and Yasushi Nanishi、論文表題：Inactivation of Bacterial Viruses in Water Using Deep Ultraviolet Semiconductor Light-Emitting Diode、雑誌名：Journal of Environmental Engineering、査読：有、巻：137、号：12、発行年：2011、ページ：1215-1218

著者名：小寺翼、神子直之、安井宣仁、論文表題：多波長光源中圧水銀ランプにおける病原微生物の消毒効果の算定方法と感度解析、雑誌名：用水と排水、査読：有、巻：53、号：9、発行年：2011、ページ：52-59

### [学会発表](計 10 件)

発表者名：小尾口達貴、神子直之、発表表題：Fe<sup>2+</sup>を添加した系における H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の 222nmUV 光分解に関する基礎的検討、学会名等：第 16 回日本水環境学会シンポジウム、発表年月日：2013 年 11 月 9 日、発表場所：琉球大学(沖縄県)

発表者名：二階堂敏博、神子直之、発表表題：222nmUV による硝酸の亜硝酸への還元に関する実験的検討、学会名等：第 16 回日本水環境学会シンポジウム、発表年月日：2013 年 11 月 9 日、発表場所：琉球大学(沖縄県)

発表者名：Naoyuki Kamiko and Takanori Jogi、発表表題：Evaluation of Polychromatic Light Sources by Applying Wavelength Dependence of Viral Inactivation Obtained with Monochromator、学会名等：2013 World Congress & Exhibition, IOA & IUVA、発表年月日：2013 年 9 月 23 日、発表場所：ラスヴェガス(アメリカ合衆国)

発表者名：Sanae Anzai, Tatsuki Koguchi and Naoyuki Kamiko、発表表題：Basic Investigation of the Degradation Rate of Hydrogen Peroxide in UV-AOP、学会名等：2013 World Congress & Exhibition, IOA & IUVA、発表年月日：2013 年 9 月 23 日、発表場所：ラスヴェガス(アメリカ合衆国)

発表者名：常喜貴法、神子直之、亀田真二、渡辺英典、発表表題：ウイルス不活化の波長依存性を用いた多波長光源の評価、学会名等：第 47 回日本水環境学会年会、発表年月日：2013 年 3 月 12 日、発表場所：大阪工業大学(大阪府)

発表者名：木下肇、神子直之、発表表題：河川水中に存在する細菌の紫外線による光回復現象、学会名等：第 47 回日本水環境学会年会、発表年月日：2013 年 3 月 12 日、発表場所：大阪工業大学(大阪府)

発表者名：安西咲菜恵、常喜貴法、神子直

之、発表表題：UV - AOPによる微量有害物分解の基礎的検討、学会名等：第15回日本水環境学会シンポジウム、発表年月日：2012年9月10日、発表場所：佐賀大学（佐賀県）

発表者名：常喜貴法、佐々木雄輝、須田和樹、藤井麻子、神子直之、亀田真二、渡辺英典、発表表題：紫外線消毒におけるウイルス不活化の波長依存性、学会名等：第15回日本水環境学会シンポジウム、発表年月日：2012年9月10日、発表場所：佐賀大学（佐賀県）

発表者名：常喜貴法、阿部龍之介、中村祥太、神子直之、森本幸裕、亀田真二、笠木邦雄、発表表題：細菌およびウイルスに対するエキシマUVの不活化効果、学会名等：第46回日本水環境学会年会、発表年月日：2012年3月15日、発表場所：東洋大学（東京都）

発表者名：Takeyoshi Naruse and Naoyuki Kamiko、発表表題：Application of Real-time RT-PCR for Measuring High UV Dose、学会名等：Ozone and UV leading-edge science and technologies、発表年月日：2011年5月23日、発表場所：パリ（フランス）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

神子 直之（KAMIKO NAOYUKI）

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：70251345