

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：34407

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12390

研究課題名（和文）水銀フリーフィルム型紫外線光源を用いた低透過率排水への適用に関する検討

研究課題名（英文）Application of Mercury-Free Film Type Ultraviolet Light Source to Low Transmittance Wastewater.

研究代表者

高浪 龍平（Takanami, Ryohei）

大阪産業大学・デザイン工学部・准教授

研究者番号：00440933

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、水銀を用いない新たな光源を用いて低透過率排水に対応する紫外線処理の可能性について検討を行った。研究成果から、低透過率排水の殺菌および有機物分解は、排水の透過率から必要な紫外線の照射エネルギーを推定することにより、十分な処理が可能であること。装置の可搬性の向上や導入コスト低減のため、反応装置の通水管を樹脂製にすることが可能であることを確認したが、樹脂管の耐熱性の改善が必要であること。紫外線照射の方法を通水管の外側より外照する全方位照射が有効であること。UVAからVUVへと波長の短い光源に移行する多段階照射の条件は、高分子有機物の低分子化に有効であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本水処理システムは、処理が困難な下・排水の環境リスク低減技術として社会的意義が大きく、排水処理コストの低減につながれば畜産業界等へのインパクトも大きい。さらに水銀フリーであること、塩素の使用を軽減できるなど、安全性が高く、持続可能かつ環境負荷が少ない処理システムとして経済的・社会的価値創出の期待に応えられるものであり、紫外線照射による次世代の高度な下・排水処理技術開発の有益な資料になると考える。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the possibility of UV treatment for low transmittance wastewater using a new light source without mercury. Based on the research results, sterilization and decomposition of organic matter in low-transmittance wastewater can be sufficiently treated by estimating the irradiation energy of ultraviolet rays required from the transmittance of wastewater. Although it was confirmed that the water pipe of the reactor could be made of resin in order to improve the portability of the equipment and to reduce the introduction cost, it is necessary to improve the heat resistance of the resin pipe. The omnidirectional irradiation, in which the ultraviolet irradiation is performed externally from the outside of the water pipe, is effective. It was clarified that the condition of the multistage irradiation which shifts from UVA to VUV to the light source of short wavelength was effective for the molecular weight degradation of polymer organic substance.

研究分野：環境工学

キーワード：紫外線分解 紫外線殺菌 排水処理 水銀フリー 枯草菌 PPCPs 促進酸化 高度処理

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水処理における紫外線消毒では、処理原水に十分に有効な紫外線が照射されることが重要であり、処理原水の濁度や色度等の水質に大きく左右される。紫外線消毒の適用条件として、処理原水の紫外線透過率（液層 1cm）が上水道で 95%、下水道で 70%、農業集落排水で 60%が標準設計値として定められている。これらより低い紫外線透過率原水の適用事例では、温泉や池の 30%程度がみられるものの 30%以下となる低透過率排水に対する紫外線消毒は不可能とされている。低透過率排水の一つに畜産排水が挙げられる。畜産排水には細菌やウイルス、薬剤が含まれ、環境中への汚染防止および水質負荷低減のため高度な処理が求められており、膜分離活性汚泥法（MBR）の普及が進んでいる。しかし、MBR ではウイルスの除去はできないため、塩素殺菌が行われているが、薬剤耐性リスクのため紫外線殺菌に対するニーズがあるものの、低透過率に対応した紫外線処理技術がなく実用には至っていない。

2. 研究の目的

紫外線による水処理は、薬品等を用いないため水質に影響を与えない、副生成物が発生しない、残留性がないという特徴を持つ。クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物に対応できるため近年国内でも水道の消毒方法として紫外線処理が認められ、注目されている処理方法であり、UV-LED 等の水銀フリー光源の研究も進んでいる。一方、紫外線による水処理は処理原水の紫外線透過率によって処理効率が大きく左右され、低透過率の排水は紫外線処理に適さないと考えられてきた。しかし、畜産排水など塩素による消毒では病原性微生物やウイルスの薬剤耐性を助長するリスクが高く、適さないとされる低透過率排水への紫外線処理が可能となれば適用範囲が広がり、排水の環境リスク低減および処理技術の向上に寄与すると考える。

本研究は、水銀を用いない新たな光源を用いて低透過率排水に対応する紫外線処理の可能性について検討する「水銀フリーフィルム型紫外線光源を用いた低透過率排水への適用に関する検討」を行う。具体的には、紫外線照射による枯草菌を用いた不活化および PPCPs の分解を指標とし、(1) 低透過率排水における不活化および分解の挙動、(2) 石英製および樹脂製反応装置による処理の評価、(3) 処理装置の最適化による処理技術の評価に関する知見を得ることで、(4) 紫外線照射による低透過率排水に対応する新たな下・排水の高度処理法の提案することを目的とする。

3. 研究の方法

不活化の評価は、枯草菌 *Bacillus subtilis* (NBRC-3134) の芽胞を用い、 10^9 cell/mL に調整した芽胞懸濁溶液を用いた。

PPCPs の分解は、表 1 に示す動物用医薬品とタイロシンを用いた。表 1 には、分解率の測定に用いた LC/MS/MS の条件を併記している。

反応装置として、紫光技研製のプラズマ発光型水銀フリー光源（SK-BUVC(260)）を用いた。これは、波長が 260nm を中心とする 220nm から 370nm にブロードな発光を有する光源である。対照として、254nm の単波長であるセン特殊光源製の低圧水銀ランプ（UVL10DL-12）を用いた。これらを用いた 1 方位（平面）照射においては照射条件を一定にするため、レオニクス製の紫外線強度計（本体：P-9710、センサー：UV-3718-2）を用いて調整を行った。なお、全方位（円筒）照射においては紫外線強度計による計測が困難であるため、照射時間による比較を行った。

表 1 本研究に用いた動物用医薬品

| 化合物名 | 略称 | 分子量 | 保持時間 (min) | イオン化 | MS1(m/z) | MS2(m/z) |
|-------------------|------|--------|------------|------|----------|----------|
| Sulfadimethoxine | SDMC | 310.33 | 2.06 | ESI+ | 311.1 | 156.1 |
| Thiamphenicol | TP | 356.22 | 1.25 | ESI+ | 354.0 | 185.0 |
| florfenicol | FF | 358.20 | 1.71 | ESI- | 356.0 | 185.0 |
| Ampicillin | AP | 403.45 | 1.19 | ESI+ | 350.2 | 106.2 |
| Lincomycin | LM | 406.54 | 0.89 | ESI+ | 407.2 | 126.2 |
| Chlortetracycline | CTC | 478.87 | 1.78 | ESI+ | 479.2 | 444.2 |
| Tetracycline | TC | 480.90 | 1.43 | ESI- | 445.2 | 410.2 |
| Doxycycline | DC | 493.93 | 1.89 | ESI+ | 445.2 | 428.1 |
| Oxytetracycline | OTC | 496.89 | 1.31 | ESI+ | 461.1 | 426.1 |
| Erythromycin | EM | 733.94 | 2.19 | ESI+ | 734.3 | 158.3 |

4. 研究成果

(1) 低透過率排水における不活化および分解の挙動

低透過率の排水を模擬するために、チオ硫酸ナトリウムとコーヒー粉末を蒸留水に溶かした模擬排水について検討した。波長 254nm における透過率をチオ硫酸ナトリウムおよびコーヒー粉末を用いて 100%、10%、1% に調整し、プラズマ発光型水銀フリー光源（以降、LAF）を用いたタイロシンの分解率を比較したものを図 1 に示す。チオ硫酸ナトリウム溶液は、透過率の低下に伴って分解率が上昇した。これは、チオ硫酸ナトリウムが透明の結晶体であり添加量が多くなるほど溶液内で乱反射が起こり、分解を促進したものと考えられる。一方、コーヒー粉末溶液は、透過率の低下に伴って分解率が低下した。コーヒー粉末は、不透明であり、添加が増えるほど外部からの光を阻害し、分解に影響を与えたと考える。コーヒー粉末は、PPCPs の測定に用いる LC/MS/MS への影響も小さいことから、低透過率排水を模擬する材料として、コーヒー粉末が適当であるとの結論に至った。また、コーヒー粉末によるタイロシンの分解率の低下は、吸光度に比例していた。

LAF を用いた枯草菌の不活化について、LAF の照射量およびコーヒー粉末による異なる透過率により検討した結果を図 2 に示す。コーヒー粉末による枯草菌の不活化は、不活化の低下と吸光度に比例していた。これにより、低透過率排水の紫外線による殺菌および有機物の分解は、紫外線が排水に十分に届く条件であれば、照射量を増やすことで低透過でも対応できることが示された。また、不活化率は光源の照射強度に比例しており、照射強度と照射時間を調整することで低透過率排水の処理が可能であるといえる。

コーヒー粉末による異なる透過率における枯草菌芽胞の不活化について、生残曲線でプロットしたものを図 3 に示す。照射エネルギーは、照射強度に照射時間をかけたものであり、図より 3log の不活化に必要な照射エネルギーは、透過率が 100% の条件で約 50 mJ/cm² であり、透過率が 1log 低下する 10% ではおよそ 2 倍の約 100 mJ/cm²、2log 低下する 1% ではおよそ 3 倍の約 150 mJ/cm² となった。このことから、処理条件を一定にできる場合においては、排水の透過率から必要な紫外線の照射エネルギーを推定することが可能であるといえる。

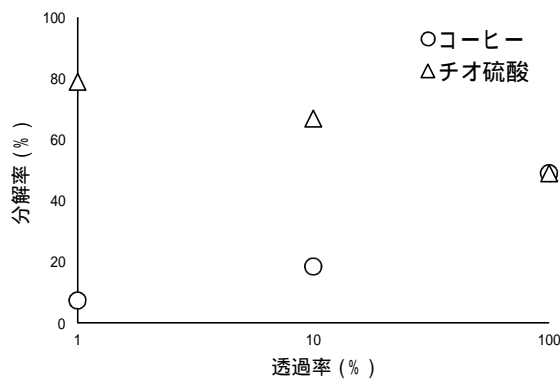


図 1 模擬排水におけるタイロシンの分解率

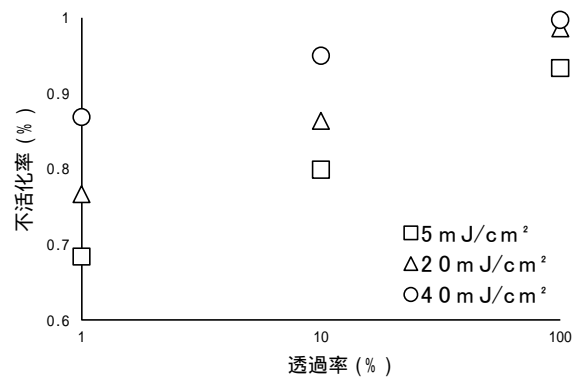


図 2 模擬排水における枯草菌芽胞の不活化

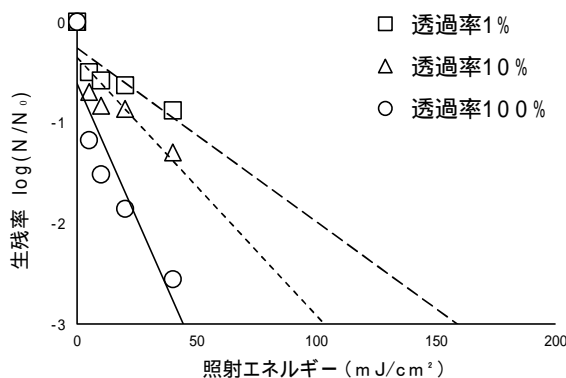


図 3 異なる透過率における枯草菌芽胞の生残曲線

(2) 石英製および樹脂製反応装置による処理の評価

水銀フリーの紫外線光源は、水銀を含まず光源が破損した際の安全性が高く、反応処理装置として可搬性が高いなど、活用が広がるため、汎用性と低コスト化を考慮した樹脂製反応装置の可能性について検討した。光の透過特性が異なる3種類の樹脂を用いたPPCPsの分解について、PPCPs 10種の分解率を平均したものを図4に示す。また、比較として低圧水銀ランプ(以後、LML)の結果を併記している。短波長の透過に優れた石英を用いた反応装置において、PPCPsの分解率が最も高くなった。樹脂製の反応装置は、樹脂A(UV透過アクリル、透過範囲230nm~900nm)、樹脂B(PMMAアクリル、透過範囲280nm~800nm)、樹脂C(ポリスチレン、透過範囲340nm~900nm)の順で分解率が高い結果となった。樹脂Aは石英に劣るものの、分解が可能であることが示され、照射エネルギーの調整により、石英と同程度の処理が可能である。しかし、樹脂製の装置において、連続照射を行った場合、光源から発生する熱によって、材質が軟化することを確認した。耐久性は石英より高いものの、耐熱性が低く、樹脂製反応装置の開発においては、耐熱性の向上が課題である。

(3) 処理装置の最適化による処理技術の評価

紫外線反応処理装置の最適化について、排水処理を仮定した照射方法の検討を行った。まず、反応装置は、排水処理過程における高度処理として、既存する処理施設の後段に追加する場合に対応できるよう、限られた設置場所に追加することを想定し、通水管から外照する連続した通水処理とした。LAFの持つ構造の柔軟性を活かし、通水管から外照する全方位による紫外線照射を行った場合の処理の向上を確認した。LAFを平面に配置した1方位照射とLAFを円筒に配置した全方位照射で比較を行った結果、枯草菌の3log不活化は、3.2倍、PPCPsの分解は、2.6倍向上した。これにより、外照による全方位照射により、1方位照射に比べ処理効率はおよそ3倍向上するといえ、LAFを通水管から外照する連続した通水処理を最適な条件とした。

つぎに、LAFの蛍光剤を変更し、発光波長を変更した3種の光源(VUV:ピーク波長172nm、UVC:ピーク波長260nm、UVA:ピーク波長350nm)を用い、それぞれを100秒間ずつ、VUV、UVC、UVAの順で照射する条件とUVA、UVC、VUVの順で照射する条件におけるPPCPsの分解率を比較した結果を図5に示す。なお、対照実験としてUVCのみを300秒照射した結果を併記している。低分子のPPCPsにおいて照射波長を変更した多段階照射による効果については、大きな差が見られず、対照区との差も見られなかった。一方、テトラサイクリン類(図5の赤枠)において長波長からの多段階照射(UVA→VUV)により、分解率が8%向上し、多段階照射の有効性を確認した。これは濁質のような高分子の物質が長波長紫外線で低分子化されることにより、効率的な分解が起こっていると考えられ、長波長から低波長に移行する条件が有効であることが明らかとなった。また、172nm(VUV)光源において、光源の空冷に用いた後の排ガス中に0.5g/m³のオゾンを検出した。オゾン濃度としては微量であるものの、空冷後の排ガスを反応装置に注入することで促進酸化による分解効率の向上が期待できると考える。なお、枯草菌の不活化については、DNAの吸収波長域と一致するUVC光源のみが有効であり、異なる波長による多段階照射による不活化の向上効果は見られなかった。

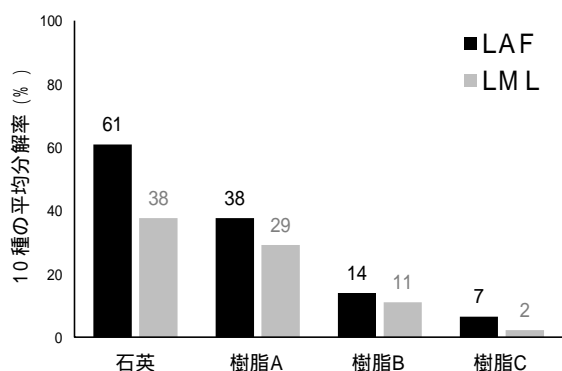


図4 石英および樹脂製反応装置によるPPCPs分解率

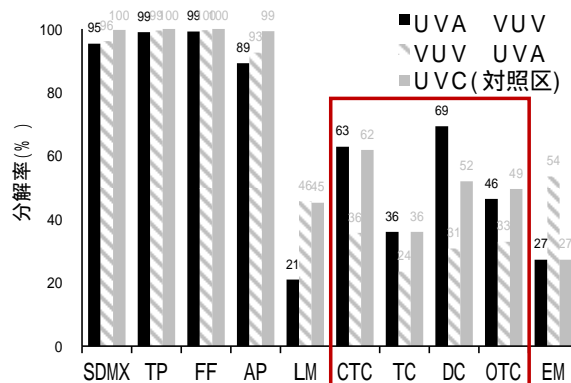


図5 異なる照射条件におけるPPCPs分解率

(4) 紫外線照射による低透過率排水に対応する新たな下・排水の高度処理法の提案

以上の研究成果から、低透過率排水の殺菌および有機物分解は、排水の透過率から必要な紫外線の照射エネルギーを推定することにより、十分な処理が可能であること。装置の可搬性の向上や導入コスト低減のため、反応装置の通水管を樹脂製にすることが可能であることを確認したが、樹脂管の耐熱性の改善が必要であること。紫外線照射の方法を通水管の外側より外照する全方位照射が有効であること。UVAからVUVへと波長の短い光源に移行する多段階照射の条件は、高分子有機物の低分子化に有効であることを明らかにした。これらの最適な条件を活用した、高分子に対応する促進酸化水処理システムを検討したものを図6に示す。

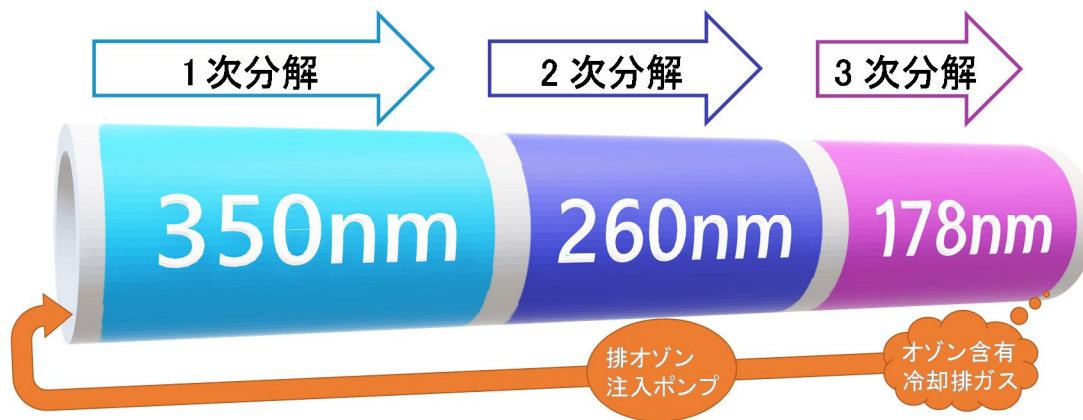


図6 高分子対応促進酸化水処理システム

この水処理システムは、低透過率の排水および下水の高度処理に対応し、処理水の透過率に対応し、処理に必要な紫外線照射量から通水管（反応装置）の長さや流速を調整する。光源を通水管に巻き付けた外照による全方位照射により効率的な処理を行う。残留する濁質や色素成分、高分子有機物は長波長の紫外線により低分子化され、短波長の紫外線より分解される。この際、装置から発生するオゾンを上流部より注入することで、紫外線とオゾンの促進酸化により分解効率が向上する。このように有機物の分解は、装置全体で行われ、殺菌は、DNAの破壊に有効なUVC（260nm）光源で行われる。

本水処理システムは、これまでになく知見によるものを利用したもので、類似する水処理システムはなく、特許を出願済み（特願 2021-093268）である。本水処理システムは、処理が困難な下・排水の環境リスク低減技術として社会的意義が大きく、排水処理コストの低減につながれば畜産業界等へのインパクトも大きい。さらに水銀フリーであること、塩素の使用を軽減できるなど、安全性が高く、持続可能かつ環境負荷が少ない処理システムとして経済的・社会的価値創出の期待に応えられるものであり、紫外線照射による次世代の高度な下・排水処理技術開発の有益な資料になると考える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 岸大輔、古川綾香、森川輝、田部稜也、高浪龍平 |
| 2. 発表標題 照射構造の異なる水銀フリー光源を用いた動物用医薬品の紫外線分解 |
| 3. 学会等名 第56回日本水環境学会年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 田部稜也、古川綾香、森川輝、岸大輔、高浪龍平 |
| 2. 発表標題 長波長紫外線を併用した動物用医薬品の紫外線分解 |
| 3. 学会等名 第56回日本水環境学会年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高浪龍平 |
| 2. 発表標題 異なる発光波長を有する水銀フリー光源を用いた動物用医薬品の紫外線分解 |
| 3. 学会等名 第58回環境工学研究フォーラム |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 森川輝、田部稜也、岸大輔、古川綾香、高浪龍平 |
| 2. 発表標題 紫外線透過率の異なる装置を用いた水銀フリー光源による動物用医薬品の紫外線分解 |
| 3. 学会等名 第21回環境技術学会年次大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 高浪龍平 |
| 2. 発表標題 プラズマ発光型水銀フリー紫外線光源を用いた異なる懸濁溶液における動物用医薬品の分解 |
| 3. 学会等名 第57回環境工学研究フォーラム |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 高浪龍平 |
| 2. 発表標題 プラズマ発光型水銀フリー紫外線光源を用いたテトラサイクリン類の分解 |
| 3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 高浪龍平、雲翔太、谷口省吾、尾崎博明 |
| 2. 発表標題 水銀フリー紫外線光源を用いた医薬品類の分解評価 |
| 3. 学会等名 第22回日本水環境学会シンポジウム |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 西岡亮、三浦暉人、高浪龍平 |
| 2. 発表標題 異なる透過率におけるプラズマ発光型水銀フリー紫外線光源における動物用医薬品の分解 |
| 3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 三浦暉人、西岡亮、高浪龍平 |
| 2. 発表標題 プラズマ発光型水銀フリー紫外線光源を用いた異なる透過率における枯草菌の不活化 |
| 3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

| | | |
|-------------------------------|--------------|---------------|
| 産業財産権の名称 水処理装置および水処理方法 | 発明者 高浪龍平 | 権利者 同左 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、2021-093268 | 出願年 2021年 | 国内・外国の別 国内 |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |