

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 14 日現在

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560541

研究課題名（和文） 蛍光分析と光触媒反応を利用した通水式紫外線照射装置の照射量測定ツールの開発

研究課題名（英文） Development of UV dosimeter for UV flow device using fluorescent analysis and photocatalytic reaction.

研究代表者

大瀧 雅寛 (OTAKI MASAHIRO)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授

研究者番号：70272367

研究成果の概要（和文）：通水式紫外線照射装置の照射量測定を迅速かつ簡便に測定する化学線量計を検討した。水道水と同レベルの高透過率条件下で行うため蛍光強度測定と蛍光増白剤を利用した。光触媒を利用した反応促進や多波長ランプへの適用を考え消毒効果の波長依存性についても検討した。蛍光増白剤 FBA-1 は濃度依存性、紫外線強度依存性が無く、不活性部分を持つ一次反応性物質であった。光触媒剤添加は高透過率条件下では効果が確認されなかった。さらに流水式装置内の拡散光モデルと層流モデルを仮定した照射量分布のシミュレーションを実施し、このシミュレーション結果と、生物線量計および FBA-1 の実験結果とを比較した結果、3 つの異なる滞留時間において照射量は誤差 2 割程度で把握できた。また消毒効果の波長依存性は短波長域の効果が高いことがわかったが、紫外線ランプの波長別照射強度を考慮すると影響が少ないことから、今回の蛍光強度化学線量計は、多波長光のランプにも適用できると考えられた。

研究成果の概要（英文）：The chemical dosimeter that measures the UV irradiation dose promptly and handily for UV flow device was examined. The fluorescent measurement and the optical whitening agent were used to do under the high transparency condition similar as drinking water. The reaction promotion using the photocatalyst and the wavelength dependency of disinfection efficiency assuming to apply the polychromatic lamp were examined. It was observed that Optical whitening agent FBA-1 were neither the concentration nor the UV intensity dependency, and first order reaction material with no active moiety, and enhancement by photocatalyst wasn't confirmed in high transparent condition. In addition, the simulation of the UV dose distribution that assumed the diffusion light model and the laminar flow model in the flow device was implemented. And the results of simulation and the outcome of an experimental results of the bio dosimeter and FBA-1 dosimeter were within about 20 percent in error margin. Moreover, it was observed that the disinfection efficiency of short wavelength light was higher. However, it was thought to be able to apply this fluorescent-chemical dosimeter also to the polychromatic lamp because the influence of short wavelength was a little considering output spectrum of the lamp.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2010年度 | 2,300,000 | 690,000 | 2,990,000 |
| 2011年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2012年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：土木工学

科研費の分科・細目：土木環境システム

キーワード：蛍光強度，蛍光増白剤，紫外線照射両測定，高透過率，波長依存性

1. 研究開始当初の背景

紫外線水処理装置の上下水への導入が進んでいるが、通水式装置の照射量測定は性能評価でも最も重要な項目である。この評価に一般的に使われている生物線量計（USEPA Guideline(2004), など）は、1) 生物の紫外線感受性が不安定であること（低信頼性）、2) 測定に数日かかること（非迅速性）、3) 生物試験が猥雑なこと（非汎用性）が問題点である。一方で化学線量計は信頼性、迅速性、汎用性は高い（Rahn R. O. ら(2000)など）が、用いる化学物質濃度を高くしないと使えず用いる線量計溶液の紫外透過率が1%未満と非常に低い。そのため紫外線装置の処理対象水（一般に透過率70%以上）とは、装置内での光強度分布が大きく異なり、通水式装置内の照射量測定には適用はできないとされている。かといって溶液の紫外光透過率を高くするためには、用いる化学物質濃度を低くする必要があるが、その場合は低濃度の物質変化を高感度に検出する工夫が必要であった。

2. 研究の目的

通水式の紫外線水処理装置の照射量測定法として、蛍光分析と二酸化チタンを利用した化学線量計の開発が目的である。

低濃度の化学物質の変化の検出に蛍光分析を応用することを提案し、かつ低濃度でも高い蛍光強度を持つ物質として蛍光増白剤を用いる。また更なる工夫として、光反応を促進させるため、光触媒剤を紫外透過率に影響を与えない程度に添加し反応効率を向上させる方法を試みる。

この様な工夫により、処理対象水と同等の紫外透過率をもつ溶液によって、通水式の紫外線照射装置に適用することが可能となると考えた。

3. 研究の方法

(1) 回分式実験による反応性評価

蛍光増白剤であるFBA-1 (Disodium 4,4'-bis(2-sulfonatostyryl)biphenyl) の紫外線反応性を評価した。光源として低圧紫外ランプを用いた。濃度は1, 1.5, 2 mg/Lとした。FBA-1の濃度変化は蛍光強度で評価した。蛍光光度計(島津製作所製, RF-5300PC)を用いて0.1 N 硫酸キニーネ溶液の蛍光強度値との相対値を算定し、相対蛍光強度値で評価した。

さらに反応を促進させるため光触媒(酸化チタン(IV)アナターゼ型, 粒径5 μm, 和光純薬工業製)を添加した。濃度は1, 5 mg/Lとした。

(2) 流通式装置による反応実験

小型の流通式装置による実験を行った。高透過率条件の下、大腸菌ファージQβによる生物線量計とFBA-1を化学線量計として使用し、生物線量計と化学線量計による実験結果を比較した。流量は3段階を設定し、いずれも層流条件を仮定した。

(3) 分光器を用いた消毒効果の波長依存性

分光器(Shimadzu社製, SPG-120UV)を用いて、210~290 nmの紫外域において20 nm間隔で、各波長光の照射を行い、大腸菌ファージQβを対象として不活化実験を行った。いずれも99%~99.9%不活化率となる程度の照射量を設定し、不活化率を測定した。

4. 研究成果

(1) 回分式実験による反応性評価

FBA-1水溶液(1, 1.5, 2 mg/L)による回分式実験データから初期濃度による蛍光強度を基準とした相対蛍光強度を算出した。Fig. 1に示す実験結果のように、蛍光強度はある一定値以下にはならないことが確認された。このことから、FBA-1の分子内の蛍光発現箇所のうち紫外線による変化が起きる部位と起きない部位が存在すると推定した。

そこで変化の起きない部位の示す相対強度の割合を実験結果から 0.83 と仮定し下式①に従って整理し、Fig.2 にプロットした。

この結果、プロットには直線関係が認められたため、一次反応が仮定できた。この時の傾きの逆数を速度定数値[mJ/cm²]として評価することとした。

$$\text{反応部位の残存率} = \frac{I - 0.83I_0}{I_0 - 0.83I_0} \quad \dots \text{①}$$

I : 相対蛍光強度 I_0 : 初期相対蛍光強度

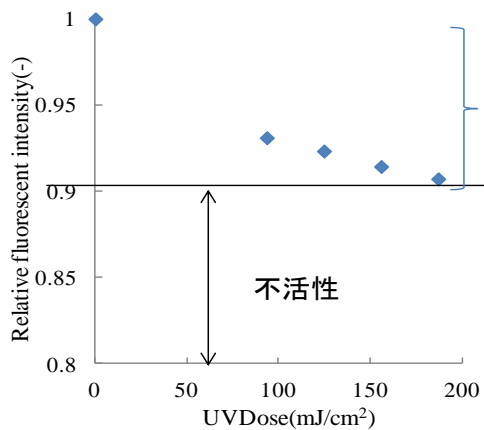


Fig.1 Change of relative FBA-1 (1 mg/L) fluorescence intensity depending on UV irradiation

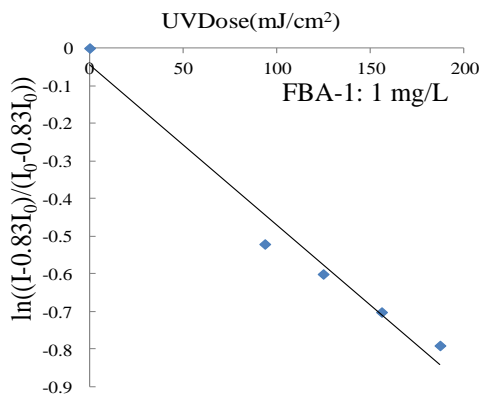


Fig.2 Change in Fluorescence intensity of FBA-1 in batch experiment according to equation ①

異なる FBA-1 濃度での実験結果から得た傾きを Fig.3 にプロットした。この図に示されるように有意な差が見られなかったことから濃度依存性がないことが確認できた。

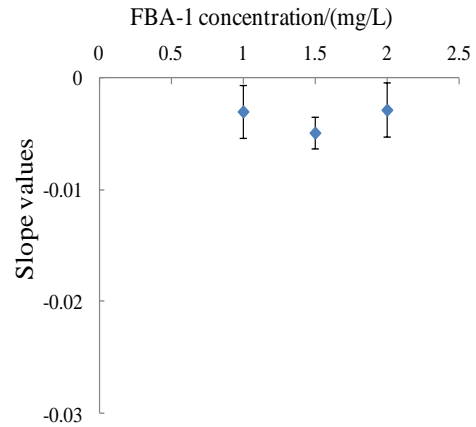


Fig.3 Slope values in difference FBA-1 concentration

また同様に、UV 照射強度を 0.3~3 mW/cm² で異なる設定とした実験によっても Fig.3 と同様に傾きに優位な差が見られなかった。このことから、紫外線強度依存性はないことが分かった。

以上のことから流通式装置内の任意の部分における FBA-1 反応性は一定であり、どの部分においても式①および一定の速度定数値を用いることができることが分かった。

すなわち FBA-1 においては速度定数値 107 mJ/cm² を用いれば良いことがわかった。

(2) 流通式装置による反応実験

流通式実験結果から、各実験条件における FBA-1 による反応率を求めた。この反応率と①式を用いることにより、流通装置内の平均的な照射量として換算照射量 RED 値が算出できる(換算照射量とは、装置流入前後の濃度変化から換算される紫外線照射量のことである)。各滞留時間における換算照射量 RED 値を Fig.4 に示す。

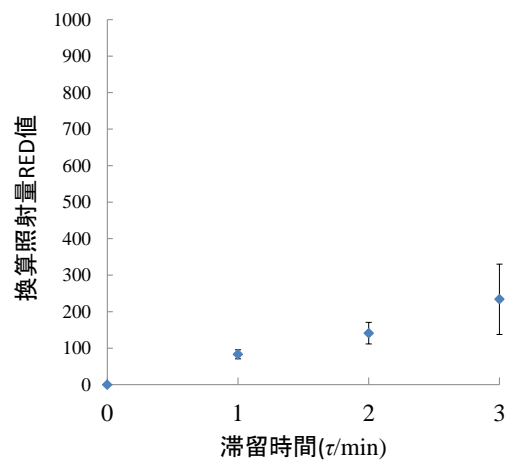


Fig.4 RED of FBA-1 in flow experiment

回分式実験では、均一な照射強度で照射されるため、用いる線量計が持つ速度定数が異なっても同じ換算照射量 RED 値が得られる。しかし、流通式実験では、装置内の照射量分布があり、その場合では線量計の持つ速度定数により RED 値も変わる。

そこで実験で用いた装置内の照射量分布をシミュレーションにより求めた。拡散光モデルを用いた装置内照射強度分布の算定結果を Fig. 5 に示す。

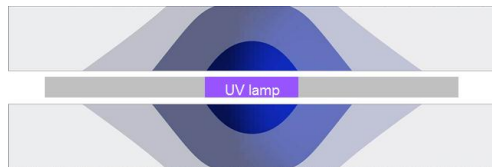


Fig. 5 UV intensity distribution simulated assuming diffusion light model

このシミュレーション結果を元にして、各滞留時間での FBA-1 および $Q\beta$ (生物線量計) による RED 値のシミュレーション値を求めた。

このシミュレーション結果と実験から得られた実測値と比較し、Fig. 6 に示した。なお速度定数は FBA-1 と $Q\beta$ で大きく異なる (それぞれ、107 および 5.9 mJ/cm^2) ため、同じ照射量分布であっても RED 値の推定値も実測値も異なっている。

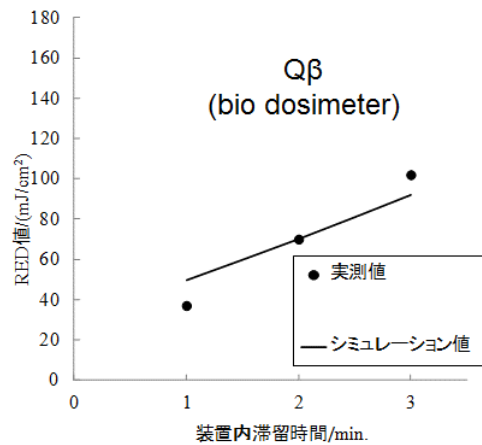
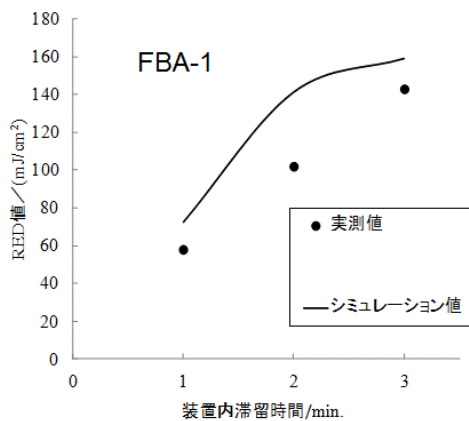


Fig. 6 Calculated and experimental RED value of FBA-1 and $Q\beta$ in different retention time conditions of same UV equipment.

シミュレーション値は実測値の傾向をほぼ示しており、FBA-1 を流通式装置に適用しても、装置内照射量を RED 値として求められることが確認できた。

結果として、 $Q\beta$ のように不活化速度定数が小さい場合と異なり、FBA-1 のように速度定数が大きい場合は、流通式実験結果による換算照射量 RED 値が装置内の平均照射量に近似できることがシミュレーションによって推定された。

(3) 分光器を用いた消毒効果の波長依存性

大腸菌ファージ $Q\beta$ についての各波長における不活化効果を 254 nm の効果との比率としたものを Fig. 7 に示す。

この図に示されるように短い波長域の効果は 254 nm 付近の効果とあまり変わらないことがわかった。270 nm の効果が高いが、この波長域は 254 nm に近く、これまで 254 nm ベースで得られた結果と異なるものではないと考えられる。

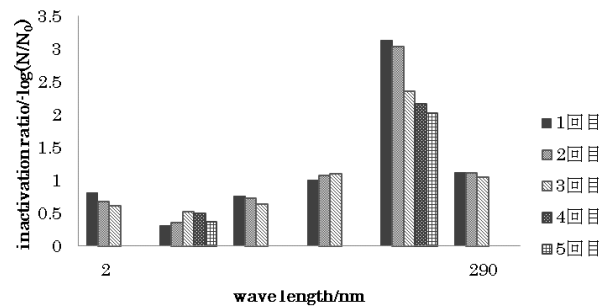


Fig. 1 各波長照射時の $Q\beta$ 不活化効果

Fig. 7 Wavelength dependency of $Q\beta$ inactivation

以上のことから、多波長域のランプによる

消毒装置を用いる場合においても、今回検討したFBA-1を用いた蛍光強度化学線量計が適用できると考えられた。

(4)まとめ

日本のUV装置の基準評価は換算照射量RED値ではなく、照射量分布を把握する必要があることから、装置内の照射量分布を把握することが非常に重要であり、今回の結果は照射量分布を実験的に確認する方法として活用できる可能性が示すものであると考えている。

今後の課題として、反応性が高く安定した測定が可能な化学物質を探索し低照射量測定への適用を考えることである。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計4件)

①藤崎みほ, 大瀧雅寛, 高透過率化学線量計による流通UV装置の線量測定, 第15回日本水環境学会シンポジウム講演集, p.91, 2012年9月10日~11日(佐賀大学,)

② Mizuno K. Otaki M., Wavelength dependency of coliphage inactivation by polychromatic UV lamp, Proc. of Water and Environment Technology Conference 2012年6月29日~30日, p.11, 2012(東京,)

③色川聡子, 大瀧雅寛, 蛍光強度を利用したUV線量計の開発, 第45回日本水環境学会年会講演集, p.174, 2011(学会中止, 講演集のみ)

④Fuzisaki M. Irokawa S. and Otaki M., Development of chemical dosimetry for UV flow reactor using fluorescence analysis, Proc. of the 4th IWA-ASPIRE conference, p.479, Tokyo, 10月, 2011年10月3日

6. 研究組織

(1)研究代表者

大瀧 雅寛 (OTAKI MASAHIRO)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授

研究者番号: 70272367

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし