

懸濁水及び液肥に対する深紫外 LED の減衰特性評価

富村哲也*, 増山和晃**, 谷澤之彦**, 松岡敏生**

Evaluation of Attenuation Characteristic of Deep UV LED for Turbid Water and Nutrient Solution

Tetsuya TOMIMURA, Kazuaki MASUYAMA, Yukihiro TANIZAWA
and Toshio MATSUOKA

Mie Prefecture and Mie University are working on a project for deep ultraviolet LEDs with the support of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology. We are also working to develop applications for deep ultraviolet LEDs such as water sterilization, and investigated an evaluation method of the deep ultraviolet LED. In addition, a water sterilization system with deep ultraviolet LED was designed and manufactured, and the performances in various conditions were evaluated: the radiant intensity can be measured by a UV power meter not only in and the peak intensity with a spectrometer measured only in atmosphere but also in in water and seawater condition. The results are obtained for the deep ultraviolet LEDs as follows. (1) There is a strong correlation between the radiant intensity and the peak intensity of the LEDs in the atmosphere, and the radiant intensity can be estimated from the peak intensity. (2) The radiation intensity of the LEDs was slightly less attenuated in water and seawater than in the atmosphere. (3) Turbidity much affected the intensity of deep UV LED radiation. The UV transmittance of kaolin standard solutions with turbidity 5 and 10 is more than 80 % at a distance of 127 mm. On the other hand, the UV transmittance of the liquid fertilizer and kaolin standard solutions with turbidity 100 and 1000 was significantly lower than these.

Keywords: Water Sterilization, Deep Ultraviolet LED, UVC, Recirculating Nutrient Solution, Sea Water

1. 背景

平成 29 年度から、三重大学が拠点となり、三重県の工業研究所、農業研究所、水産研究所も参画して、文部科学省の支援施策「地域イノベーション・エコシステム形成プログラム」において「地域創生を本気で具現化するための応用展開『深紫外 LED で創生される産業連鎖プロジェクト』¹⁾」をテーマに研究開発を実施している。この事業では、三重大学が確立した「深紫外 LED」の基板作

製などのコア技術を基に、深紫外 LED 製造コストの削減に関する研究開発や地域課題を解決する深紫外 LED 活用の技術開発に取り組んでいる。その中で、昨年度までは深紫外 LED をキーワードに、光利用技術についての情報提供ならびに産学官のネットワークの構築を行ってきた²⁾。一方で、農業研究所、水産研究所、三重大学と共同で、「水の殺菌」モジュールの検討も行っている。紫外線を用いた水の殺菌は古くから実用化されており、飲料水³⁾、水耕栽培における農業用液肥⁴⁻⁶⁾などで広く利用されている。しかし、これらは水銀ランプを用いており、水俣条約により 2021 年

* エネルギー技術研究課

** プロジェクト研究課

以降の製造・輸出・輸入となる一般照明用の高圧水銀ランプに続き、今後利用の制限が設けられる可能性が高い。現在、水銀ランプを代替する新たなデバイスとして深紫外 LED の開発が進行しており、紫外線を用いた水の殺菌に関して一部は商品化されている。今後、水や空気の浄化、医療分野への応用など、多様な分野でのモジュール開発が期待されている⁷⁾。我々は三重県内企業の今後の用途開発に向けて、深紫外 LED およびそのモジュールの基礎的な性能を把握することを目的に、最初に大気中における UV パワーメーターを用いた放射強度と分光器によるピーク強度の関係を求め、放射強度を推定する手法を明らかにし、さらに農業分野や水産分野での懸濁水を含む蒸留水中、海水中、およびトマト栽培用液肥中での紫外線放射強度の距離による減衰の特性を評価したので報告する。

2. 実験方法

『深紫外 LED で創生される産業連鎖プロジェクト』の中で、水殺菌への深紫外 LED の活用を目的に、農業研究所、水産研究所と共同でそれぞれ植物栽培での殺菌、水産養殖での殺菌を検討している。このように深紫外 LED (以下、単に「LED」と記す) を殺菌に用いるにあたり、殺菌に必要な照射量 (mJ/cm^2) (=放射強度×照射時間) を算出する必要がある。そこで、本研究では、溶液中の深紫外 LED の性能を評価するための指標として、放射強度 (mW/cm^2) の測定を行った。

2.1 大気中での放射強度とピーク強度の測定

LED (A 社製、波長 276 nm) を水槽の左側外

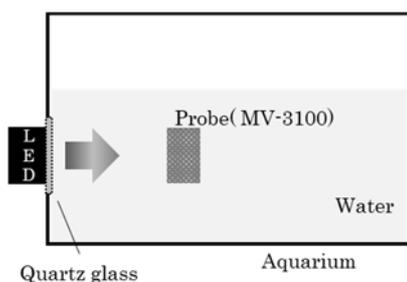


図 1(a) 大気中および水中でのピーク強度測定の概要 (側面)

面に固定したのち、水槽に水を入れない状態で LED からの距離 (L) を 0 mm, 3 mm, 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm, 51 mm, 76 mm, 102 mm, 127 mm, 254 mm に変化させたときの放射強度を UV パワーメーター (OPHIR 社製, PD300RM-UV) を用いて測定した。次に、同様の位置におけるピーク強度を分光器 (日本分光社製, MV-3100) により測定した。その概要を図 1(a) に示す。なお、測定時の露光条件は 80 msec とした。

2.2 海水中および農業用液肥中での放射強度とピーク強度の測定

水産養殖および植物栽培でのモジュール開発のため、海水 (精密ろ過海水) またはトマト栽培用液肥を水槽に入れ、水槽中に分光器の液浸発光プローブを浸し、LED からの距離 (L) を 0 mm, 3 mm, 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm, 51 mm, 76 mm, 102 mm, 127 mm, 254 mm まで変化させ、かつそれぞれの距離に於いて中心軸からの距離 (D) を、0 mm (中心軸), 1 mm, 3 mm, 5 mm, 7 mm, 8 mm, 9 mm, 10 mm, 12 mm, 15 mm, 20 mm に変化させ、各位置における強度を測定した。その測定概要を図 1(b) に示す。その他の条件は、大気中での実施内容と同一とした。なお、海水は精密ろ過済みのもを用いた。また、トマト栽培液は、めぐみ処方を使用し、3 L の蒸留水に対し A 液 ($(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 250.2 g/3 L 蒸留水) を 26 mL, B 液 (KNO_3 180 g + MgSO_4 140.4 g + KH_2PO_3 70.2 g + かんたんぴ (複合肥料(株)誠和製) 12 g/3 L 蒸留水) を 26 mL 加えたものとした。なお、比較のため蒸留水の測定も同様に実施した。

2.3 懸濁水中での放射強度とピーク強度の測定

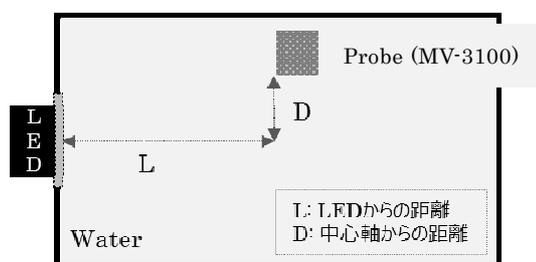


図 1(b) 大気中および水中でのピーク強度測定の概要 (上面)

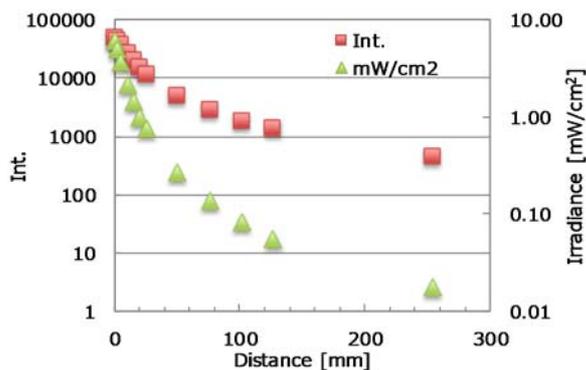


図 2 大気中における LED からの距離と放射強度 Irradiance, ピーク強度 Intensity の関係

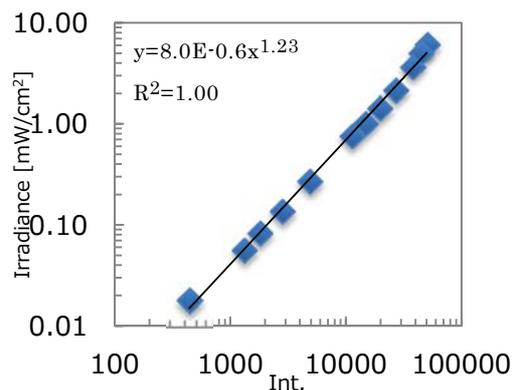


図 3 大気中におけるピーク強度と放射強度の関係

紫外線による殺菌処理を阻害する物質として水中の懸濁粒子がある。懸濁粒子は、紫外線の水中への透過を阻害して殺菌対象菌を紫外線から遮蔽し、殺菌効率を低下させることが報告されている⁸⁻¹¹⁾。水殺菌モジュール開発では、処理水の汚れの影響も検討する必要があるため、JIS0102 工業排水試験方法に濁度の標準液として規定されているカオリンを用い、濁度 5, 10, 100, 1000 (濁度 1000 は精製カオリン 1.00 g を全量フラスコに入れホルムアルデヒド液約 10 mL とともに水を標線まで加えたもの) を調整し測定した。LED および測定位置等の測定条件は海水中の測定と同様とした。

3. 結果と考察

3. 1 大気中での放射強度とピーク強

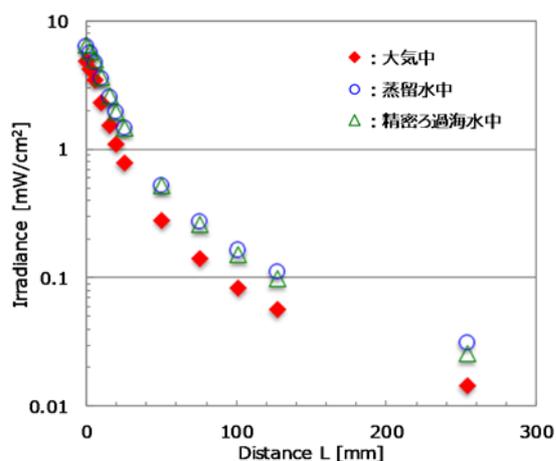


図 4 LED からの距離と放射強度の関係

度の関係

大気中での LED の放射強度 (Intensity) とピーク強度 (Irradiance; mW/cm²) の測定結果を図 2 に示す。また、この測定結果から両者の相関関係を求めた結果を図 3 に示す。放射強度とピーク強度の相関係数は 1.00 となり非常に高い相関があることが分かった。このことにより、分光器によりピーク強度を求めることで放射強度が推定できることが明らかとなった。これらの結果から本実験系でのピーク強度から放射強度を求める推定式を求めたところ、式(1)の通りとなった。

$$y = 8.0 \times 10^{-6} \times x^{1.23} \quad (1)$$

ここで、x : ピーク強度 (露光時間 80 msec)

y : 放射強度 [mW/cm²]

この式(1)を用いて、水系での放射強度を算出した。

3. 2 海水中での放射強度測定

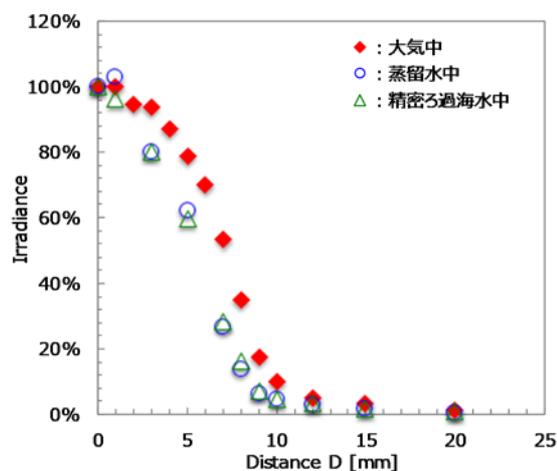


図 5 中心軸からの距離と紫外線透過率の関係

LEDの放射強度は、大気中ではUVパワーメーターを用いて測定できるが、水中ではこのパワーメーターは使用できない。3.1節の大気中での測定結果より、LEDのピーク強度と液体中のLEDの放射強度について上記式(1)が得られたことから、この関係式を用い水中でLEDのピーク強度測定を行った。

蒸留水中および海水(精密ろ過海水)中において、分光器で計測したピーク強度を、3.1節に述べた関係式により換算した放射強度(Irradiance)の推定結果を図4に示す。また、プローブを中心軸から横方向に移動させて測定したピーク強度については、LEDのピーク強度と液体中のLEDの放射強度について得られた式(1)を用い、蒸留水中の距離0mmでの強度を用いて規格化した測定結果を図5に示した。図4より、大気中に比較して、蒸留水中および海水中には中心軸での放射強度はいずれの距離においても高い値を示した。また、図5においては、中心からの距離が3mm以上の場合において蒸留水中および精密ろ過海水中の放射強度が大気中に比較して低い値となった。なお、図4、図5ともに深紫外LEDの放射強度は、照射距離が長くなるにつれ減衰する結果となった。

3.3 懸濁水および農業用液肥中での放射強度測定

懸濁水中および液肥中の放射強度の推定結果を

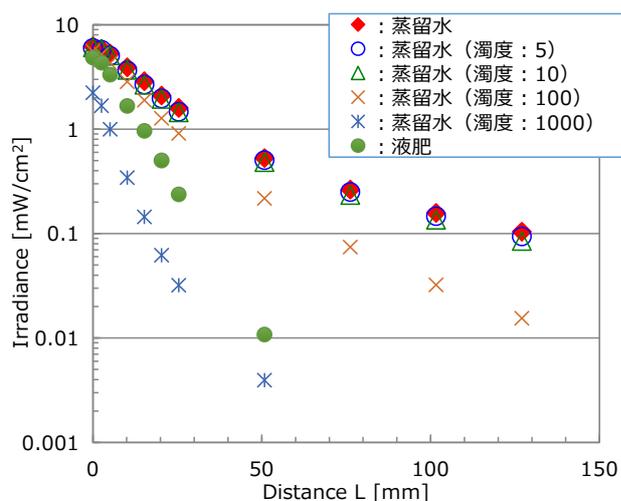


図6 懸濁水中および液肥中でのLED放射強度の推定結果

図6に示す。濁度5、濁度10の条件では、蒸留水と同程度の同様の放射強度と推定された。しかし、水殺菌モジュールで想定される距離50mm以上では、濁度100は濁度10と比較して強度は50%程度低くなった。また、液肥中での放射強度の推定結果は濁度100よりも低い値となり、液肥が濁度100のカオリン標準液よりも紫外線強度が低下することが明らかになった。液肥に数ppm含まれている鉄EDTA錯体は、260nm付近に吸収極大を持つことが示されており¹²⁾、また、紫外線照射により錯体の結合が切れ分解し、鉄化合物の生成と沈殿が起き、培養液中の鉄イオンの濃度が低下する¹³⁾ことが報告されている。今回の結果はこれらの文献の記載内容と一致した。液肥は薄黄色の非懸濁液体であるがそれ自体が紫外線を吸収するため、液肥の水殺菌モジュール設計においては、殺菌効率の低下を考慮する必要性が示された。

図7にLEDのピーク強度と液体中のLEDの放射強度について得られた式(1)を用い、蒸留水中の距離0mmの条件を基準とした、各液の紫外線透過率を示す。濁度5および濁度10のカオリン標準液に対しては127mmの距離であっても紫外線透過率が80%以上であり、この距離の範囲でいずれも2007年3月に通知された「水道におけるクリプトスポリジウム等対策指針」改訂版に記載されている紫外線処理適用の水質要件のうち紫外線透過率の基準(253.7nm付近の紫外線透過率

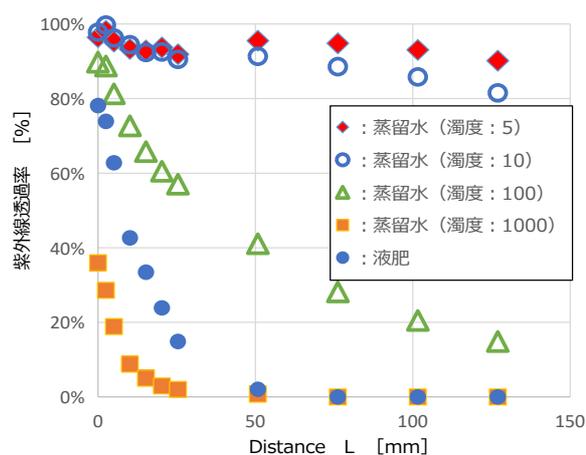


図7 懸濁水中および液肥中での紫外線透過率の関係

が 75 %を超えること) 14)を満たしているが、濁度 100 では 10 mm 以上の距離において、また、液肥及び濁度 1000 では測定したいずれの距離においても紫外線透過率が 80 %以下となり、これらの懸濁水及び液肥を殺菌するにはより長い時間紫外線を照射するなどの対策が必要となることが明らかとなった。今回の実験では、水殺菌モジュールの基本的性能を確認するために、精密ろ過済みの海水、トマト栽培用液肥、カオリンを用いた濁度標準液を用い紫外線放射強度の距離による減衰の特性および紫外線吸収率を評価し、各液の性状の違いが紫外線の減衰や吸収に与える影響を明らかとなった。ただし、本研究では標準的な試料を用い測定を行っており、琵琶湖水に対する紫外線減衰が懸濁物質と溶存有機物により影響されることが報告されており 15)、農業や水産分野で実際に水殺菌モジュールとして利用される場合には農業分野における根の切れ端や水産分野に底質の混入やこれらの季節変動など本研究結果とは異なる可能性もある。今後は本研究の知見をもとにより実使用に近い条件での実験による検討を進めることが望まれる。

4. まとめ

深紫外 LED を用いた水殺菌モジュール等の用途開発に向けて、深紫外 LED およびその水殺菌モジュールの水系での評価手法の構築と各種条件の性能評価を行った。その結果は、次のとおりである。

- (1) 大気中での LED の放射強度とピーク強度には強い相関関係があり、分光器によりピーク強度を求めることで放射強度が推定できることが明らかとなった。
- (2) 深紫外 LED の放射強度は、照射距離が長くなるにつれ減衰したが、その傾向は大気中に対し蒸留水および精密ろ過海水において軽微であった。
- (3) 深紫外 LED の放射強度は、濁度の影響を大きく受け、濁度 5 および濁度 10 のカオリン標準液に対しては 127 mm の距離であっても紫外線透過率が 80 %以上であったが、濁度 100 以上及び液肥において紫外線透過率が著しく低下した。

本研究では、大気中における UV パワーメーターを用いた放射強度と分光器によるピーク強度の関係を求め、放射強度の推定が可能であること

を明らかにした。また、これにより得られた関係式を用い殺菌対象水中の懸濁物質や液肥に含まれる EDTA 鉄錯体が放射強度および紫外線透過率に与える影響を明らかにした。懸濁物質および EDTA 鉄錯体はいずれも殺菌効率に負の影響を与える物質であり、水殺菌モジュールの設計にあたり考慮すべき内容であることが示された。今後は本研究の知見をもとにより実使用に近い条件での検討が望まれる。

謝辞

本事業は、文部科学省「地域イノベーション・エコシステム形成プログラム」の支援を受けて実施した。ここに記して、謝意を表す。

参考文献

- 1) 「深紫外 LED で創生される産業連鎖プロジェクト」サイト：<https://mie-u-eco-sys.jp/>
- 2) 松岡敏生ほか：“平成 30 年度みえ産学官技術連携研究会基盤技術研究会—光利用技術検討会事業報告—”。三重県工業研究所研究報告, 43, p158-159(2019)
- 3) 紫外線照射装置 JWRC 技術審査基準(平成 24 年 7 月) 公益財団法人 水道技術研究センター
- 4) 黒田克利ほか：“紫外線とセラミックスを併用した養液栽培の培養液殺菌システムによるトマト根腐萎ちょう病の制御”。三重県農業研究所研究報告, 24, p7-15(1996)
- 5) 平野哲司：“底面給水鉢花栽培における光触媒・酸化チタンを利用した養液の殺菌技術”。植物防疫, 62(4), p205-208(2008)
- 6) Prommart Koohakan ほか：“二酸化チタン光触媒を利用した殺菌装置による水耕トマト根腐れ病の抑制効果”。園学研, 2(3), p215-219(2003)
- 7) 例えば、『深紫外 LED とは?』サイト：<https://www.nikkiso.co.jp/products/duv-led/about.html> 日機装技研株式会社ホームページ
- 8) Oguma, K ほか：“水中の懸濁粒子が紫外線消毒効率に及ぼす影響”。水環境学会誌 Journal of Japan Society on Water Environment, 40(2), p59-65(2017)

- 9) Örmeci, B ほか：“Comparison of UV and chlorine inactivation of particle and non-particle associated coliform”. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2(5-6), p403-410(2002)
- 10) J Christensen, J. ほか：“How particles affect UV light in the UV disinfection of unfiltered drinking water”. *Journal American Water Works Association*, 95(4), p179-189(2003)
- 11) Mamane, H.：“Impact of particles on UV disinfection of water and waste water effluents: A review”. *Reviews in Chemical Engineering*, 24(2-3), p67-157(2008)
- 12) 田中ほか：“イオン交換樹脂濃縮／紫外吸収検出法による環境水中の微量鉄(Ⅲ)の定量”. *分析化学*, 36, p647-651(1997)
- 13) 洞口公俊ほか：“水耕栽培の培養液流水殺菌システム”. 特許 2543141 号
- 14) 厚生労働省, 2007. 水道水中のクリプトスポリジウム等対策の 実施について【健水発第 0330005 号通知】
<https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/ks-0330005.pdf>
(2020 年 7 月時点).
- 15) 早川ほか：“紫外線環境と溶存有機物および光反応の検討”. 滋賀県琵琶湖環境科学研究センター試験研究報告, 第 3 号, p76-88(2006)