

消毒への適応を考慮した化学線量計の研究事例

Current Research Review of Chemical Actinometry for Disinfection Purpose

鈴木尚子

大瀧雅寛

Hisako Suzuki

Mashiro Otaki

(お茶の水女子大学 大学院 ライフサイエンス専攻)

1. 序論

水処理の紫外線処理において、微生物線量計はある一定量の光量を照射すれば、ほぼ一定数の微生物が死滅するという関係から、水中のウイルスや菌の死滅指数から消毒に有効な線量を測定する方法として重要な役割を果たしている。しかし、この微生物線量計は、微生物測定の煩しさを即日解析の不可などの短所を持っている。このため微生物に替わるような化学物質を用いるような方法を検討する必要がある。ただし、この物質は光照射した時、微生物線量計と同じような特性を示す必要がある。また、物質を用いてどのように水処理技術に応用可能であるかも検討する必要がある。

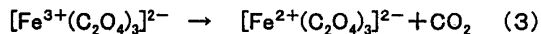
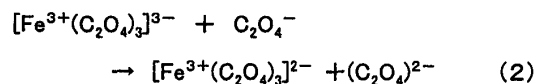
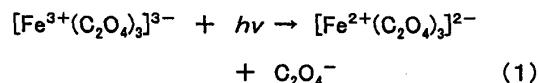
2. 化学線量計の原理

可視、紫外線領域の光が物質を通過する時、光のエネルギーにより物性の電子状態に変化(電子遷移)を生じさせることで、光のエネルギーの一部が失われる現象を吸収という。光が失うエネルギーは、その物質の電子状態に対応する。また、吸収された光エネルギーは、その一部が物質の化学変化に使われる。その比率(量子収率)は一定であるので、物質の変化量から、光エネルギー率(線量率)を求めることができる。

3. 主な化学線量計

3. 1 Ferrioxalate Actinometry¹⁾

Ferrioxalate Actinometry は、光照射による化学プロセスを用いて正確な量子収率を求める手段として Hatchard と Parker²⁾ によって開発された。この方法では、トリエステル鉄(III)酸塩カリウムと 10-フェナントレンラインの混合溶液に、UV-light ($\lambda=254$ nm) を照射する。その時、以下のような化学反応が起こる。

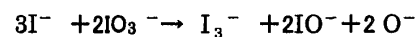


この反応は、200-300 nm の波長光を照射すると、 Fe^{3+} イオンが Fe^{2+} イオンに変換されることによって、510 nm で強い吸収スペクトルを示すようになる。また、この機構を利用し、より量子効率を上げるための様々な改良が行われている。その1つ Photoelectro-chemical Ferrioxalate actinometry がある。この原理は、硫酸溶液にトリエステル鉄(III)酸塩カリウムを溶解した溶液中に、陽極に銀棒、陰極に白金コイル、そして、その間に電極として働くガラスカーボン挿入する。これに水銀ランプ ($\lambda=420$ nm) を照射する。これにより従来の Ferrioxalate Actinometry より、量子収率が向上し、照射時間は短縮された。

3. 2 Iodide/iodate chemical actinometry³⁾

この化学線量計は、近年、Ferrioxalate Actinometry よりも盛んに研究が行われるようになってきたものである。その背景には、Iodide/iodate 試料が簡単に蒸留水に溶解でき簡単に調製できる、試料に危険薬品を使用しないでよい、そして、暗室での作業が必要ない(蛍光灯での光吸収が行われない)といった長所がある。

Iodide/iodate 試料の調製法は、ヨウ化カリウム、ヨウ素酸カリウムを混合し、緩衝剤として四ホウ酸ナトリウム十水和物を溶解させ、PH を 9.2 に調整させる。この試料に UV-light ($\lambda=254$ nm) を照射させると次のような反応が起こる。



この反応は、290-330 nm の光を照射した時、Iodide/iodate 混合溶液のヨウ化イオンが光を吸収し、ラジカルとなり、このラジカルとヨウ素酸イオンが反応して、次亜ヨウ素酸を生成する。この次亜ヨウ素酸が新たに 350 nm の吸光を持つので測定が容易に行える。

また、アラバマ大の Ronald Rahn³⁾ らのグループでは、UV-light (254 nm)、中圧水銀ランプ (214-280 nm)、

キセノンランプ (234-284 nm) の三種類のライトを用いて、各波長光の吸光度及び物質変化から量子収率を求め対象比較を行った。Table.1 にその結果を示す。

Table.1 Quantum yield in various wavelength using three types of lamps

使用ライト	入射波長 λ (nm)	量子収率
UV-light	254	0.6
中圧水銀ランプ	214	0.78
	255	0.6
	280	0.3
キセノンランプ	234	0.75
	254	0.73
	284	0.3

微生物線量計では、微生物の不活性化効率は、波長 200 nm では、小さく、約 260 nm でピークを示し、そこから再び減少する。しかし、この線量計の量子収率は、波長 200 nm 付近で大きく、そこから、減少するという結果になり、微生物線量計との違いが鮮明に現れているおり、これが課題となる。

3. 3 Uridine-based chemical actinometry⁴⁾

ウリジンを用いた化学線量計は、水にウジリンを溶かした溶液であり、DNA や RNA の構成塩基となっているアデニン、チミン、シトシン、グラニン、そしてウラシルの光吸収波長 200-300 nm とほぼ同じ、200-290 nm の吸光を持つことが確認されている。

ウリジンは水溶液中で、この波長光照射によりウリジン光水和物に化学変化する。この化学線量計は、試料の溶液調製が簡単であるが、量子収率が 0.034 と極めて小さいため大きな照射量の測定しかできないという欠点を持っている。

3. 4 Polycrystalline urasil thin-layer dosimeter

この線量計は、UV-light を照射した時の DNA 損傷となる光化学反応とよく似た反応を示すことから、DNA 損傷による微生物不活性化を測定できる方法として研究されている。また、従来のウラシル溶液では、UV 照射に対する光感度が低いという問題点があった。

R. Horvath⁵⁾ らは、チップにウラシルを結晶化させ、厚さ 1 mm にしたものに、殺菌ランプを照射させた。この場合、ウラシルに二量体を形成し、その量子収率は溶液

に比べ非常に高い。なお、結晶化されたウラシルの吸光度を測定するためには特別な分光光度計 (optical waveguide lightmode spectroscopy (OWLS)) を使用する必要があるなど制限がある。なお、この物質での吸収スペクトルは微生物の吸収スペクトルとほぼ同じ波長である。

4. まとめ

様々な光吸収物質を用いた化学線量計が開発研究されてきている。消毒効果の測定技術として、化学線量計を微生物線量計の代わりに水処理に適用させるには、DNA や RNA の構成塩基と同じ吸収波長を示す化学物が都合がよい。そこで、Iodide/iodate 混合溶液やウジリンを用いた化学線量計が使われるが、まだ、実用段階に至っていない。ウラシルの結晶化などの改良により、限られた箇所の実用化は可能となっているが、そのような処理なしに簡単に使用できる物質があれば、水処理における殺菌ランプの正確な光量を測定することが可能となる。今後の研究としては、このような条件に合うような光応答物質の検索及び新たな応用技術の開発が必要となる。

(参考文献)

- 1) Samina Ahmed (2004) "Photoelectrochemical study of ferrioxalate actinometry at carbon electrode" *Journal Photochemistry and Photobiology A: chemistry* 161 151-154
- 2) Ronald O. Rahn, Mihaela I. Stefan, James R. Bolton, Evan Goren, Ping-Shine Shaw, and Keith R Lykke (2003) "Quantum yield of the iodide/iodate chemical actinometry dependence on wavelength and concentration" Published by the American Society for Photobiology
- 3) Ronald O. Rahn, Mihaela I. Stefan (2000) "The Iodide/Iodate Actinometry in UV Disinfection: Characteristics and Use in the Determination of fluence rate distribution in UV reactors". American Water Works Association. Water Quality Technology conference proceedings
- 4) Jun-Ying Zhang (1997) "UV intensity measurement for a novel 222 nm excimer lamp using chemical actinometer" *Applied Surface Science* 109/110 482-486
- 5) R. Horvath, T. Kerekyarto, G. Csucs, S. Gaspar and E Papp (2001) "The effect of UV irradiation on uracil thin layer measured by optical waveguide lightmode spectroscopy" *Biosensors & Bioelectronics* 16 17-21