

低圧水銀ランプに代わるエキシマランプによる着色溶液の脱色

猶原 順・徳本 翼

岡山理科大学工学部生命医療工学科

(2020年10月26日受付、2020年12月11日受理)

1. 緒言

水銀はその物理的、化学的性質に由来する優れた有用な特性を有することから、古くから人類によって繁用されてきた金属である。しかしながら、一方で水銀は生物に対して強い毒性を持つために、水銀の各種化合物による中毒も古くから知られている。水銀およびその化合物は、主に金属水銀 (Hg^0)、無機水銀 (Hg^{2+})、メチル水銀 ($\text{CH}_3\text{-Hg}$) の形態で存在し、その化学形態により生体内動態や毒性が異なる¹⁾。

水銀は様々な排出源から多様な形態で環境に排出され、分解されず、全世界を循環している。特にメチル水銀は生物に蓄積しやすく、人への毒性が強く、特に発達途上(胎児、新生児、小児)の神経系に有害である。先進国では使用料が減少しているが、途上国では依然利用され、リスクが高い。自然発生減もあるが、人為的排出が大気中の水銀濃度や堆積速度を高めているため、世界的な取り組みにより、人為的な排出の削除・根絶が必要である。水銀は主に電池、スイッチ・リレー、一般照明用蛍光灯ランプ、石鹸、化粧品、殺虫剤、血圧計、体温計等に使用されている²⁾。

水俣病³⁾は、有機水銀(メチル水銀化合物)に汚染された魚介類を、反復、継続して摂食することによって起こる中毒性の神経系疾患である。典型的な症例の神経症状は四肢末梢優位の感覚障害、小脳性運動失調、構音障害、求心性視野狭窄、中枢性平衡障害、振戦などがある。自覚障害としては、手足、口周囲のしびれ感、疲れやすい、物忘れ、めまい、転びやすい、こむら返り、力が入らない、耳鳴り、言葉が出ない、匂いや味がわからない、目が見えにくいなど多様な症状があるが、比較的特異な求心性視野狭窄を除き、水俣病によくみられる運動失調、聴力障害などはいずれもよくみられる神経障害であるため、その症状がメチル水銀によるものかどうかは判断しにくくなっている。治療法としては、水俣病の発症初期には薬剤により体内のメチル水銀の排出を促進させたりするが、水俣病に対する治療法は現在でも確立しておらず、痛みを和らげる対治療法やリハビリ療法が治療の中心となっている。

水銀による環境汚染と健康被害を防止する観点から、2010年からUNEP(国連環境計画)のもと、国際的な水銀規制に関する条約の制定に向けた政府間交渉が行われており、2013年1月にジュネーブで実施された最終交渉の結果、水銀条約の条文ならびに、正式名称を「水銀に関する水俣条約」とすることが決定された。「水銀に関する水俣条約」の主な条約として2020年までに水銀含有製品の製造、輸出、輸入を原則禁止となった³⁾。

低圧水銀ランプ(185nm+254nm)は水銀原子の共鳴線である波長が254nmまたは185nmの紫外線を最も効率よく得るために、定常点灯中の水銀蒸気が1Pa前後となるように設計された放電ランプである⁴⁾。ランプの寿命としては平均で1000時間、ランプが点灯不能になった時、水平放射強度または全光束が70%になったときである⁵⁾。主な使用用途としては洗浄、殺菌、表面改質などである⁶⁾。

エキシマランプ(172nm)は180nm光以下の真空紫外線を効率よく放射できる。また、発光スペクトルはピークを中心に狭い波長範囲で発光できるため、実用上、単一波長といえる⁷⁾。エキシマランプ(172nm)の特徴としては瞬間点灯が可能、点滅しても寿命に及ぼす影響は少ない、比較的低温であるなどがある。主な使用用途としては光CVD、表面改質、クリーンオゾン生成、アッシングなどである⁸⁾。

水銀は様々な排出源から多様な形態で環境に排出されず、分解されず、全世界を循環している。特にメチル水銀は生物に蓄積しやすく、人への毒性が強く、有害であるため、近年、水銀ランプから新光源(水銀フリーランプ)

への転換が急速に進んでいる。そこで本研究では、エキシマランプ（172nm）により着色溶液の脱色能力を従来法の低圧水銀ランプ（185nm+254nm）と比較をした。

2. 実験方法

2・1 低圧水銀ランプ（185nm+254nm）による微量有機物の分解方法

Fig.1 に紫外線反応装置を示した。紫外線反応装置（千代田工販株式会社作成：ステンレス製、二重円筒状、バッチ式、最大回転数…1000rpm、最大溶液量…0.25 L）を用いて実施した。低圧水銀ランプまたはエキシマランプを用いて着色溶液（メチレンブルー溶液）を一定時間処理し、吸光度を測定した。低圧水銀ランプ（185nm+254nm）を Fig.2 に、低圧水銀ランプ（185nm+254nm）の波長を Fig.3 に示した。前準備としてメチレンブルー10mg/L を含む反応溶液を 0.25L（発光部が浸かる部分まで）入れて攪拌シャフトを下げ低圧水銀ランプ（185nm+254nm）をセットした。前準備後、実験条件に応じた攪拌速度をセットし、前攪拌を行った後、点灯スイッチをオンにして実験を始めて、サンプリング時間（0, 10, 20, 30, 60, 120, 240, 480 秒）ごとに数 mg/L 採取し、吸光度計（HITACHI 製）で波長 663.0nm の吸光度を測定した。

2・2 エキシマランプによる微量有機物の分解方法

エキシマランプ（172nm）を Fig.4 に、エキシマランプ（172nm）の波長を Fig.5 に示した。前準備としてメチレンブルー10mg/L を含む反応溶液を 0.25L（発光部が浸かる部分まで）入れて攪拌シャフトを下げエキシマランプ（172nm）をセットした。ランプハウスのランプコードをエキシマランプ（172nm）に接続し点灯電源機をオンにした。前準備後、実験条件に応じた攪拌速度をセットし、前攪拌を行った後、点灯スイッチをオンにして実験を始めて、サンプリング時間（0, 10, 20, 30, 60, 120, 240, 480 秒）ごとに数 mg/L 採取し、吸光度計（HITACHI 製）で波長 663.0nm の吸光度を測定した。

3. 実験結果及び考察

3・1 紫外線反応装置の容量の比較

低圧水銀ランプ（185nm+254nm）とエキシマランプ（172nm）で紫外線反応装置の大きさを変えて実験を行った。その結果を Fig.6 に示した。低圧水銀ランプ（185nm+254nm）とエキシマランプ（172nm）の脱色能力を比較するとエキシマランプ（172nm）は同じ攪拌速度で紫外線反応装置を 0.13L から 0.25L に大きくすると脱色能力が上がるのに対し低圧水銀ランプ（185nm+254nm）は紫外線反応装置を 0.13L から 0.25L に大きくしても脱色能力にあまり大きな差は見られなかった。

この理由としては、0.13L の紫外線反応装置よりも 0.25L

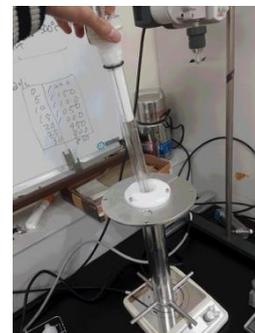


Fig.1 紫外線反応装置



Fig.2 低圧水銀ランプ
(185nm+254nm)

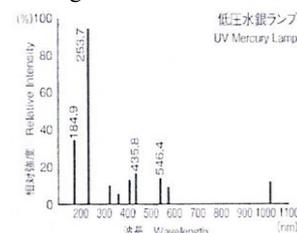


Fig.3 低圧水銀ランプ
(185nm 254 nm) の波長



Fig.4 エキシマランプ
(172nm)

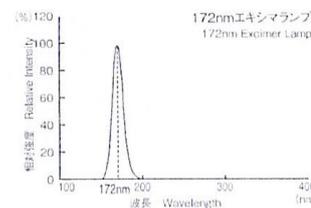


Fig.5 エキシマランプ
(172nm) の波長

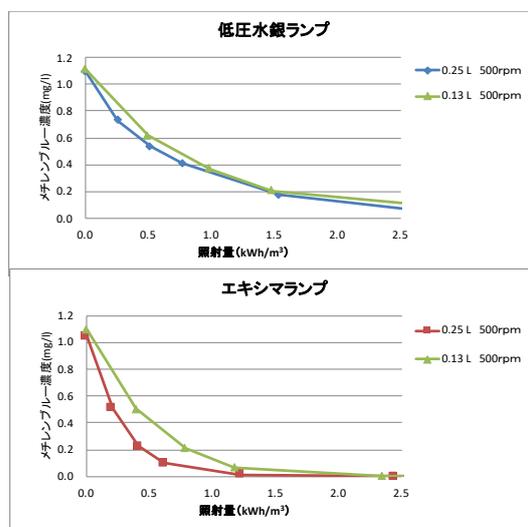


Fig.6 紫外線反応装置の容量の比較

の紫外線反応装置の方が着色溶液の攪拌効率が良かったからと考えられる。

3・2 攪拌速度の比較

低圧水銀ランプ（185nm+254nm）とエキシマランプ（172nm）の攪拌速度を100～500rpmの間で変えて脱色実験を行った結果をFig.7に示した。低圧水銀ランプ（185nm+254nm）の攪拌速度を100～500rpmの間で変えて分解実験を行った結果、攪拌速度を変えても脱色能力に大きな変化はみられなかった。エキシマランプ（172nm）の攪拌速度を100rpm～500rpmの間で変えて分解実験を行った結果、500rpmのときの脱色能力が一番高く攪拌速度が低くなるにつれて脱色能力が低くなっていった。

エキシマランプ（172nm）の攪拌速度が上がるにつれて脱色能力が増大した理由として、エキシマランプ（172nm）の光は10nmの水中をわずか1/1043しか到達しない。攪拌速度が上がることによってエキシマランプ（172nm）の光が多く着色溶液に接触したからだと考えられる。

3・3 着色排水の脱色

実験の応用として、岡山県倉敷市児島で採集したジーンズ工場の着色排水の脱色を行った。低圧水銀ランプ（185nm+254nm）とエキシマランプ（172nm）の攪拌速度500rpm、紫外線反応装置：0.25Lで脱色実験を行い、その結果をFig.8に示した。低圧水銀ランプ（185nm+254nm）とエキシマランプ（172nm）の脱色能力に大きな差は見られなかった。理由としてはヒドロキシラジカルやエキシマランプの波長の持つエネルギーよりもC=Oの分子結合エネルギーの方が高いことが考えられる。それに加え、排水の中にはインディゴ以外の有機物も含まれている。例えば着色に使用される糊などが含まれているため、難分解物質よりも先に糊などの有機物にヒドロキシラジカルが先に消費されたため、低圧水銀ランプ（185nm+254nm）とエキシマランプ（172nm）の脱色能力に大きな差が見られなかったと考えられる。従来方法である低圧水銀ランプによる水中有機物の分解メカニズムとしては185nm光が酸素に吸収することによってオゾンが発生し、254nm光がそのオゾンに吸収することによって活性化された（酸化力が高い、励起状態）一重項酸素を生成する。有機物が185nm+254nm光を吸収することによって紫外線を吸収した有機物ができ、それに一重項酸素を吸収することによって一酸化炭素や二酸化炭素などの無機物になる。一方、エキシマランプによる水中有機物の分解メカニズムとしては172nm光が酸素を吸収すると直接一重項酸素を生成できるメリットがあるため従来方法と比べて速く処理できるのではないかと考えられる。

4. まとめ

低圧水銀ランプに代わるエキシマランプによる着色溶液の脱色を目的に実験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

1. エキシマランプでは装置の容量は0.25L、攪拌速度が500rpmの 때가最も脱色能力が高かった。
2. 最適条件（反応容器容量：0.25L、攪拌速度：500rpm）では低圧水銀ランプよりエキシマランプの方がメチレンブルーの脱色能力が優れていた。
3. 実際の着色排水として、インディゴを含むジーンズ排水の各ランプによる脱色能力の差を調べた。その結果、

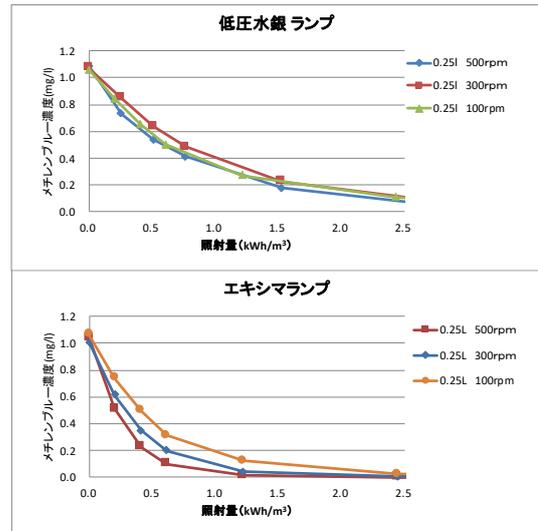


Fig.7 攪拌速度の比較攪拌速度の比較

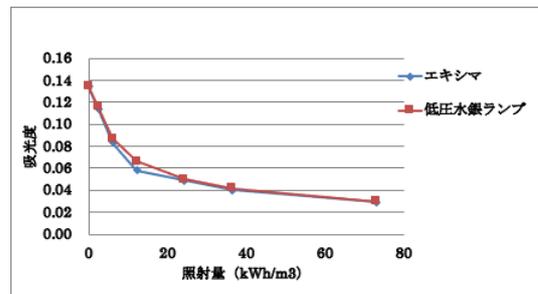


Fig.8 着色排水の脱色

エキシマランプ、低圧水銀ランプともに脱色能力に大きな差は見られなかった。

参考文献

- 1) 坂本峰至、赤木洋勝. 水銀の毒性と健康被害、廃棄物学会誌、Vol. 16、No. 4、p. 185～190、2005
- 2) 環境省、「水銀に関する水俣条約」の概要、p. 2～p. 24、2013
- 3) 新潟県福祉保健部生活課、新潟水俣病のあらまし、新潟県、p. 17、2020
- 4) ウシオ電機株式会社. 放電ランプ、ライトエッジ No. 27、p. 38、2004
- 5) ウシオ電機株式会社. ウシオ放電ランプ総合カタログ、p. 8
- 6) ウシオ電機株式会社. 紫外線源の応用、光技術情報誌「ライトエッジ」No. 32、p. 4、2009
- 7) ウシオ電機株式会社. エキシマランプと光洗浄、光技術情報誌「ライトエッジ」No. 26、p. 4～p. 5、2003
- 8) ウシオ電機株式会社. エキシマランプと紫外線蛍光ランプ「UV-XEFL」、光技術情報誌「ライトエッジ」No. 38、p. 50～. p52、2012
- 9) ウシオ電機株式会社. Xe2 エキシマランプを用いた UV/O3 洗浄の検討、光技術情報誌「ライトエッジ」No. 17、p. 274～p. 276、1999

DECOLORIZATION OF COLORING SOLUTION WITH EXCIMER LAMP INSTEAD OF LOW PRESSURE MERCURY LAMP

Jun NAOHARA and Tsubasa TOKUMOTO

*Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering,
Okayama University of Science,
1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan*

(Received October 26, 2020; accepted December 11, 2020)

As a result of conducting an experiment for the purpose of decolorizing the coloring solution with an excimer lamp instead of the low-pressure mercury lamp, the following was clarified.

1. With the excimer lamp, the capacity of the device was 0.25L, and the decolorization ability was the highest when the stirring speed was 500 rpm.
2. Under the optimum conditions (reaction vessel capacity: 0.25L, stirring speed: 500 rpm), the excimer lamp had a better decolorizing ability of methylene blue than the low-pressure mercury lamp.
3. As the actual colored wastewater, the difference in decolorizing ability of each lamp of jeans drainage including indigo was investigated. As a result, there was no significant difference in decolorization ability between the excimer lamp and the low-pressure mercury lamp.

Keywords : Excimer lamp, low pressure mercury lamp, decolorizing