

# 無電極放電プラズマ光による 次世代水殺菌処理システムの研究開発

富士工業技術センター

渡辺 誠・橋本 卓也・尾形 正岐・佐藤 幸治\*

## Research and Development of Water Sterilize System by Electrodeless Discharge Plasma Emission

Fuji Industrial Technology Center

Makoto WATANABE, Takuya HASHIMOTO,

Masaki OGATA and Koji SATO\*

### 要 約

既存の水殺菌法にかわる新規殺菌法として、無電極放電プラズマ光の実用化の可能性を検討するため、無限長マイクロ波線路構造により、従来のマイクロ波利用の装置に比べシンプルな構成と操作性を実現した実用型の水殺菌用のマイクロ波励起空気プラズマ光照射装置を製作し、その基本性能について検討した。製作した水殺菌装置は、マイクロ波出力450W、真空度100Pa、流速2L/minの処理条件で $10^7$ オーダーの大腸菌懸濁液を>99.99%殺菌可能であった(プラズマ光照射時間4.5s)。また、本装置により発生するプラズマ光は、空気中の酸素をオゾン化可能であることや、光触媒反応に利用可能であることが示された。

### Abstract

The water sterilization device that used electrodeless discharge plasma emission was manufactured. The manufactured device had a simple structure and operativeness. Suspension of *E.coli* at the level  $10^7$ cfu/mL was sterilized by >99.99% (power output of micro wave:450W, vacuum of plasma chamber: 100Pa, irradiation time of plasma emission: 4.5s). Plasma emission by this device was able to generate ozone from oxygen in air. It was possible to use it for the photocatalyst.

## 1. 緒 言

多くの産業分野や生活施設において、微生物汚染のない良質な水が求められている。しかしながら、従来型の殺菌法(加熱、酸化薬剤など)は、コスト面、環境汚染、耐性菌などに課題があることから、新規の水殺菌処理システムが切望されている。これまでに無電極放電方式のマイクロ波励起による空気プラズマ光を、大腸菌の懸濁液に照射することで殺菌が可能であることが示されている<sup>1)</sup>。そこで今回、本方式による新規水殺菌装置の実用化を目指した装置の製作を行い、その基本的な殺菌性能について検討を行った。また、プラズマ光の直接的な殺菌効果以外の併用技術(光触媒の利用など)についても、その可能性を検討した。

## 2. 実験方法

### 2-1 殺菌装置の製作

従来のマイクロ波プラズマ発生装置は、導波管や整合器からなる立体回路から形成され、操作も煩雑なものであった。今回製作した装置は、無限長線路構造により、プラズマチャンバー部にマグネトロンを直結し、電源も一体化したシンプルな構成と操作性を有する装置である(図1、表1参照)。処理管構造は、プラズマチャンバー内での処理を効果的に行うことを目的に、内径12mm、全長500mmのU字管(合成石英製)を2本クロスさせそれぞれの一端を連結する構造(U字管クロス構造)と、内径8mm、全長500mmのストレート管(合成石英製)を6本並列に配した構造(ストレート多管構造)の2種類を採用した。

\*:(株)クリスタルコート

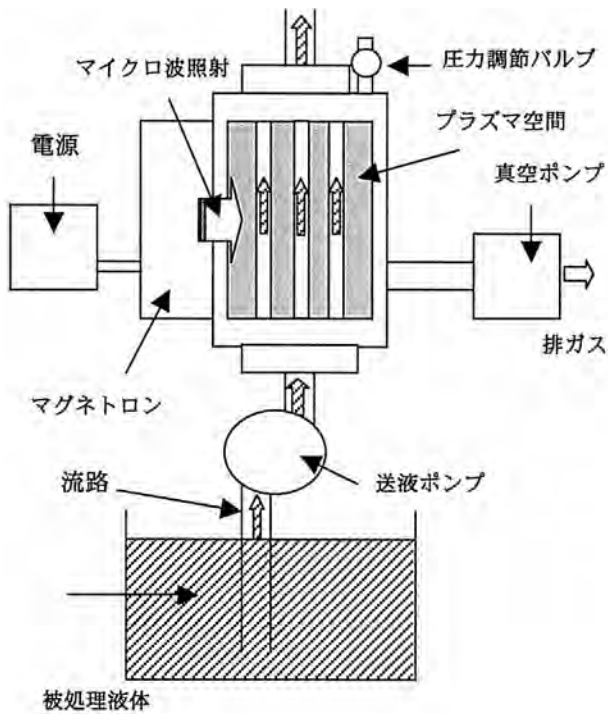


図1 製作した殺菌装置の概念図

処理管：ストレート多管構造

表1 製作した装置の仕様一覧

所要入力電圧	単相100V ±5%
所要入力電流	10A以下
消費電力	700W以下
周波数	50~60Hz
接地	D種(第三種接地)
マイクロ波周波数	2.45GHz
マイクロ波出力範囲	170~450W
冷却	空冷、水冷
負荷整合方式	無限長等価回路による無反射
液体処理管	U字管クロス構造 合成石英製 内φ12mm, L=500mm 2本
	ストレート多管構造 合成石英製 内φ8mm, L=500mm 6本
液体処理部シール構造	オーリングシール(シリコン、バイトン)
液体配管規格(処理部外部)	VPI3塩ビ配管(HV仕様)
真空ポンプ	100VAC仕様 到達圧20Pa以下
真空排気ポート	NWT6
真空配管	1/4inch(SUS及びPTFE)

## 2-2 殺菌性能の検討

殺菌性能の評価には、大腸菌NBRC3972, 黄色ブドウ球菌NBRC12732を用いた。試験菌は、30℃の培養液 [polypepton (1 g/L), yeast extract (2 g/L), MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (1 g/L)] で振とう培養し、滅菌水で適宜希釈して実験に用いた。殺菌試験は、一定濃度の調製した試験菌液を、マイクロ波出力、真空度、流速などの装置条件を変えながら1パス処理し、処理前後の生菌数を測定することで行った。なお、生菌数の測定は、先の培養液組成に2%の寒天を加えた平板培地上でのプレート計測法を用いた。

## 2-3 プラズマ光併用技術の検討

本装置による空気プラズマ光のオゾン生成能の有無を

確認するため、U字管クロス構造の製作装置を用いて、マイクロ波出力450W、真空度100Paの条件で、処理管内に1L/minの流速で空気を導入し、出口側から流れ出てきた空気を3%のヨウ化カリウム水溶液250ml中に1時間吹き込み、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定する確認試験を行った。

光触媒反応の光源としての確認は、アナターゼ型の酸化チタン粉末PMT-600(テイカ株式会社製)を0.1%添加した0.01mMメチレンブルー水溶液1Lをマイクロ波出力200W、真空度100Paの条件で一定時間処理したときのメチレンブルーの分解(吸光度の減少)を指標として評価した。

本殺菌法への光触媒反応の適応を想定した酸化チタンコーティング法の検討については、5cm×5cm、厚さ1mmの合成石英板に対して、株式会社クリスタルコートでの水溶液法<sup>2)</sup>により製膜したサンプル及び市販の光触媒用コーティング剤PTAsol(株式会社鯉コーポレーション)で製膜したサンプルを用いた。製膜したサンプルに対しては、分光光度計による透過率測定と、光触媒活性性能の評価を行った。光触媒活性性能の評価は、サンプル上に円筒形のセル(φ40mm)を乗せ0.01mMのメチレンブルー水溶液35mlを入れ、カバーガラスをした後に、ブラックライトを用いて紫外線強度1.0mW/cm<sup>2</sup>の強度で照射を行ったときの色素の分解活性示数(照射時間に対する色素濃度の減少の傾き: nmol/L/min)を求めて評価した。

## 3. 結果

### 3-1 製作装置の基本性能

製作した殺菌装置の写真を図2に示した。無限長線路構造によるマイクロ波の伝送を実現するためには、プラズマチャンバーの形状や容積には一定の制限がある。限られたスペースで効率的に殺菌処理を行うには、処理管のパスを長くする必要のあることから、U字管クロス構造の装置を製作したが、内部の処理管構造が複雑化したことにより、プラズマの安定性には問題が生じた(長時間運転の途中でプラズマ光が消灯してしまうことなど)。そこで、ストレート多管構造の処理管を製作した結果、処理の安定化が図られた(2週間以上の連続稼働が可能であった)。

本装置による殺菌処理では、処理管内を通過した水の温度は上昇する。今回、殺菌試験を行った流速条件では、処理後の水の温度が40℃を越えることはなかったため、加熱による殺菌の影響は無視できるものであるが、マグネトロンから照射されたマイクロ波のエネルギーが、最終的に処理管内の水の熱エネルギーとしてどの程度変換されているかを測定した。表2は、ストレート多管装置に、流速250ml/minで水を連続的に流し

ながら、マイクロ波出力及び真空度を変化させたときの処理前後の水温を計測し、その差ΔTから投入したマイクロ波エネルギーに対する水の温度上昇に消費されたエネルギーの割合を算出した結果である。その結果、マイクロ波が高出力、真空度が高真空となるに連れて、処理液体である水への熱変換効率が高くなる傾向が示された。最も高い変換効率は、マイクロ波出力450W、真空度100Paの条件における71.6%であった。

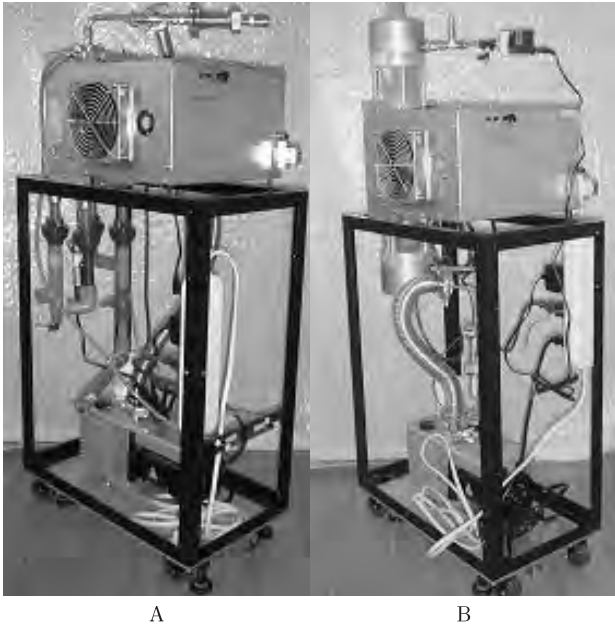


図2 製作した殺菌装置

A: U字管クロス構造装置 (300×450×1000mm)

B: ストレート多管構造装置 (300×450×1150mm)

表2 マイクロ波出力エネルギーから処理液体への熱エネルギー変換効率の測定結果 (ストレート多管構造装置)

マイクロ波出力(W)	真空度 (Pa)	処理水の温度変化			負荷消費電力 (W)	液室部へ消費されたエネルギー(%)
		入口(°C)	出口(°C)	ΔT(°C)		
450	100	11.2	29.6	18.4	322.0	71.6
	200	11.7	28.3	16.6	290.5	64.6
	300	10.0	22.0	12.0	210.0	46.7
	400	9.4	16.3	6.9	120.8	26.8
400	100	11.5	28.0	14.5	253.8	63.4
	200	11.3	20.4	9.1	159.3	39.8
	300	11.4	18.4	7.0	122.5	30.6
	400	11.4	15.5	4.1	71.8	17.9
300	100	11.7	20.8	9.1	159.3	53.1
	200	12.8	17.7	4.9	85.8	28.8
	300	12.8	16.5	3.7	64.8	21.6
	400	11.8	14.5	2.7	47.3	15.8
200	100	12.8	16.6	3.8	66.5	33.3
	200	12.8	15.2	2.4	42.0	21.0
	300	12.3	14.6	2.3	40.3	20.1
	400	11.7	13.3	1.6	28.0	14.0
150	100	12.0	14.9	2.9	50.8	33.8
	200	12.3	13.7	1.4	24.5	16.3
	300	11.9	13.0	1.1	19.3	12.8
	400	12.2	13.3	1.1	19.3	12.8

ストレート多管構造の殺菌装置を用いて大腸菌の懸濁液を流速 2 L/min で 1 バス処理したときの、プラズマチャンパー部の真空度及びマイクロ波出力の影響を検討した結果を、表 3、表 4 にそれぞれ示した。殺菌効率は、マ

イクロ波が高出力、真空度が高真空となるに連れて高くなった。真空度については、100Paより高真空な条件でのプラズマ点灯が困難であったため、これ以上の高真空条件については検討できなかった。本装置で最も安定して効率的に殺菌処理可能な条件は、真空度100Pa、マイクロ波出力450Wであり、この条件における10<sup>7</sup>オーダーの大腸菌懸濁液 (流速 2 L/min) に対する殺菌効率は> 99.99%であった (プラズマ照射時間4.5s)。また、黄色ブドウ球菌は、大腸菌と同程度の殺菌効果を得るためには、約 2 倍の処理時間を必要とした。

表3 大腸菌に対する殺菌効果と真空度の関係

マイクロ波出力: 450W, ストレート多管構造装置

真空度 (Pa)	処理前菌濃度 (cfu/mL)	処理後菌濃度 (cfu/mL)	殺菌効率 (%)
300	2.4×10 <sup>7</sup>	3.6×10 <sup>5</sup>	98.50
200	2.9×10 <sup>7</sup>	2.8×10 <sup>4</sup>	99.90
100	2.6×10 <sup>7</sup>	9.4×10 <sup>2</sup>	>99.99

表4 大腸菌に対する殺菌効果とマイクロ波出力の関係

真空度: 100Pa, ストレート多管構造装置

マイクロ波出力 (W)	処理前菌濃度 (cfu/mL)	処理後菌濃度 (cfu/mL)	殺菌効率 (%)
0	2.8×10 <sup>7</sup>	2.8×10 <sup>7</sup>	0
200	2.9×10 <sup>7</sup>	1.2×10 <sup>7</sup>	58.62
300	3.3×10 <sup>7</sup>	3.8×10 <sup>5</sup>	98.85
450	2.7×10 <sup>7</sup>	2.8×10 <sup>2</sup>	>99.99

### 3-2 プラズマ光併用技術の検討

殺菌灯は254nmにシャープな発光スペクトルを有し、これが核酸に直接作用 (二量体の形成) して殺菌性を示す<sup>3)</sup>。一方、本法で用いている空気プラズマ光の波長は、紫外から可視領域に渡って幅広い多数のピークを有している<sup>4)</sup>。そこで、本法で放射される光の直接作用による殺菌に加え、間接的な殺菌法の併用について検討した。

本法により放射される光によって空気中の酸素がオゾン化されるか検討した結果、マイクロ波出力450W、真空度100Paの条件で空気を処理管 (U字管クロス構造) に 1 L/minの流速で導入したとき、7.0×10<sup>-3</sup>mg/Lのオゾンが生成していることを確認した。そこで、処理管内に気泡を挿入し、オゾン殺菌の効果との相性が示されるか検討したが、気泡挿入による殺菌効果の上昇は認められなかった。

通常の酸化チタンによる光触媒反応は、380nm以下の紫外光によって触媒能を示す<sup>5)</sup>。そこで、本法により発生する光の光触媒利用の可能性について検討した。図3は、メチレンブルー溶液を真空度100Pa、マイクロ波出力200Wで処理したときの処理時間と吸光度の関係をプロットしたものであるが、酸化チタン粉末を混入する



ことで色素の分解速度が速くなることが示されたことより、本装置によるプラズマ光が光触媒の光源として利用可能であることが確認された。水溶液法及び市販の酸化チタンコーティング剤 (PTA sol) によりコーティング処理を行った合成石英板の透過率測定の結果を図4に、また、光触媒性能の評価結果を表5にそれぞれ示した。水溶液法により製作した酸化チタン薄膜は、380nm付近の紫外光に対して比較的高い透過率を示したが、300nm以下の波長では、ほとんど透過性がなくなった。光触媒

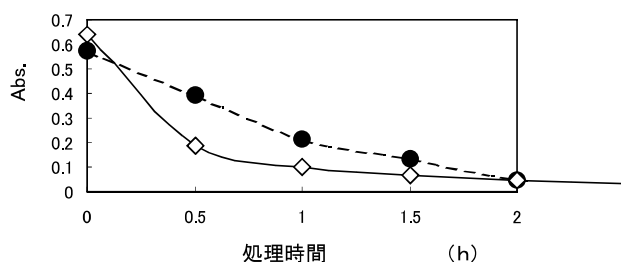


図3 メチレンブルー溶液のプラズマ光処理時間と吸光度の関係

●：プラズマ光単独処理、◇：プラズマ光+酸化チタン粉末混入処理、マイクロ波出力：200W、真空度：100Pa

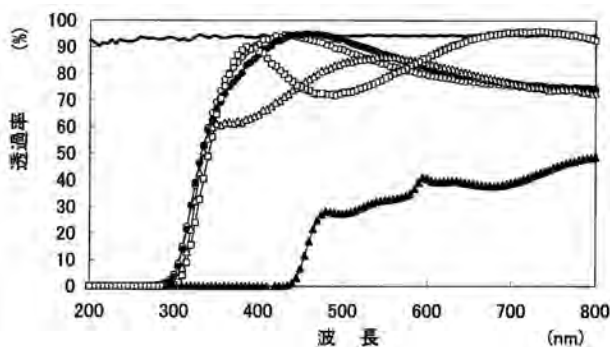


図4 酸化チタン薄膜コート合成石英板の透過率測定

—：未処理、○：水溶液法 (膜厚0.15 μm以下)、●：水溶液法 (膜厚0.15~0.2 μm)、△：水溶液法 (膜厚0.2 μm)、□：水溶液法 (膜厚0.25 μm)、▲：市販コート剤 (PTA sol)

表5 酸化チタン薄膜コート合成石英板の光触媒活性試験

Sample	製膜法	分解活性示数 (nmol/l/min)
石英ガラス	—	6.3
膜厚	0.2 μm	7.9
	0.15~0.2 μm	6.6
	0.25 μm	6.7
	0.15 μm未満	6.7
PTA sol	ディップコート	22.6

媒能はほとんど認められなかったが、市販のコーティング剤で処理したサンプルでは、明らかな活性が認められた。

#### 4. 考察

今回、処理管構造の異なる2タイプの殺菌装置を製作したが、U字管クロス構造では、プラズマの安定性に問題が残った。チャンバー内に発生するプラズマの状態は、均一に安定することが望ましい。プラズマ空間内に配される処理管及びその内部を通過する水は、マイクロ波エネルギーを吸収する負荷部分に相当するため、処理管内での気泡の移動などが起こると、負荷の変化が生じ、均一性に乱れが生じる。U字管クロス構造は、ストレート多管構造に比べ配管構造の対称性が劣ることから、こうした負荷の変動に影響されやすいものと考えられる。しかしながら、U字管クロス構造は、プラズマチャンバーと処理管との接合箇所を少なくできるなどの利点も有していることから、マイクロ波出力の向上や、プラズマ点火装置の改良などによる装置の安定化を引き続き検討する必要があるものと考えられる。一方、ストレート多管構造は、プラズマ空間を多数の管が貫く構造であるため、プラズマチャンバーと配管との接合箇所が増大する構成ではあるが、プラズマの安定性から優れた構造であり、更に、表面積の拡大による処理効率の向上や、管径の縮小による処理管中心部での処理効率低下の抑制にも有効であると考えられる。

本法での殺菌効率は、マイクロ波出力及び真空度が増すに連れて上昇する傾向を示した。殺菌効率が高い条件では、肉眼でのプラズマ光強度の増大が認められている。また、殺菌効果の高い条件では、処理される液体に与えられる熱エネルギーへの変換効率も高くなっている。従って、殺菌に有効な波長の光の強度や、液体加熱に有効な光の強度も、可視光と連動して増減しているものと予想されるが、これについては、今後分光器による波長及び絶対強度の測定を行って確認する必要がある。なお、プラズマ光と同時に処理管内の水に照射されているマイクロ波の影響については、十分な知見がないのが現状であるが、これについては今後本法の殺菌原理の解明を含めて検討を行う予定である。

10<sup>7</sup>オーダーの大腸菌懸濁液を、本法で4.5s処理することで、>99.99%殺菌することが可能であったが、黄色ブドウ球菌では、同様の殺菌効果を得るのに約2倍の処理時間を必要とした。この結果は、紫外線ランプによる殺菌効果を検討した報告<sup>3)</sup>と同様な結果であった (同程度の殺菌効果を得るのに黄色ブドウ球菌の方が大腸菌より1.5倍強の処理時間を要する)。従って、本法における殺菌において、殺菌灯と同じ領域の光 (254nm付近) が果たす役割は大きいものと予想される。今後は、試験菌の種類を増やして確認を行う予定である。

本装置により発生する空気プラズマ光を、処理管内を通過する空気に照射することで、オゾンが生成することが確認できた。200nm以下の真空紫外光を酸素ガスに照射することでオゾンは生成可能である。市販のオゾンランプは、185nmの光の照射によってオゾンを生成しているが、本法により発生するプラズマ光にも、オゾン生成が可能な短波長の真空紫外光が含まれていると考えられる。但し、真空紫外光は、液体中で急速に減衰することから、本法での殺菌に果たす役割は大きくないと予想される。そこで、処理管内の液体に気泡を導入することでオゾン水を生成させ、それを殺菌に利用する併用処理の可能性を検討したが、その効果を確認することは出来なかった。これは、発生するオゾンの量が少ないことや、それを効果的に水中に溶存化出来なかったことが原因と思われる。また、気泡の挿入によってプラズマ光が散乱することで、光の直接的な殺菌作用が阻害されてしまう可能性もある。従って、現状ではこの現象を殺菌装置に応用することは難しいと考えられた。

本法により発生する空気プラズマ光には、光照射による直接的な殺菌作用の効果が小さい300~380nmの紫外光も多く含まれている<sup>4)</sup>。この波長の光は、酸化チタンによる光触媒反応の光源として利用可能なものである(実際の試験結果からも確認された)。300~380nmの光を利用して光触媒性能を発生し、300nm以下の光を透過するような酸化チタンコート処理管に施すことが出来れば、本法の殺菌効果を高めることが可能と考えられたが、酸化チタンのコーティングによって300nm以下の波長の光はほとんど透過しなくなった。従って、処理管への酸化チタンコートは、光の直接的な殺菌作用を阻害することから利用出来ないものと考えられる。光触媒の併用には、処理管内部へ、触媒担持材を挿入する方法が適当と思われるため、今後はこの方法を検討する予定である。なお、水溶液法により製膜した酸化チタンの光触媒活性は膜厚に関係なく総じて低いものであったことから、現状ではコーティング方法として不向きであった。

## 5. 結 言

無限長マイクロ波線路構造により、従来のマイクロ波利用の装置に比べシンプルな構成と操作性を実現したマイクロ波励起空気プラズマ光照射装置を製作した。制作した装置は、実用化を念頭に、電源やマグネトロン、コントロール部をプラズマチャンバー部と一体化したコンパクトな仕様とすると同時に、水殺菌効率を高めるため、プラズマチャンバー内の処理管形状を工夫した。本装置の基本的な殺菌性能を検討した結果、マイクロ波出力450W、真空度100Pa、流速2L/minの処理条件で10<sup>7</sup>オーダーの大腸菌懸濁液を>99.99%殺菌可能であった(プラズマ光照射時間4.5s)。また、黄色ブドウ球菌は、

大腸菌の約2倍の処理時間で同程度の殺菌が可能であった。本法により発生するプラズマ光が、空気中の酸素をオゾン化可能であることや、光触媒反応に利用可能であることが示されたが、オゾン生成を併用処理として利用することは出来なかった。一方、光触媒の併用については、処理管へのコーティングや水溶液法による製膜には有効な結果を得られなかったが、処理管内部へ触媒担持材を挿入することで殺菌性能を向上できる可能性があるため、今後引き続き検討する予定である。

## 参考文献

- 1) 渡辺誠・橋本卓也：山梨県富士工業技術センター研究報告, P.17-18 (2005)
- 2) Naoshi Ozawa・Yoichiro Kumazawa・Takeshi Yao : Thin Solid Films, Vol.418, P.102-111 (2002)
- 3) 金子光美：講座・消毒, 月刊浄化槽, Vol.28, No.220, P.35-41 (1994)
- 4) 高尾清利：山梨県富士工業技術センター研究報告, P.19-23 (2005)
- 5) 上塚洋・藤嶋昭：Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.11, P.347-353 (2004)