

TOP ページへ戻る <http://www.ozon-uv.com/>

## 工業調査会寄稿原稿

月刊技術雑誌 「化学装置」 2009.3

題名：オゾンと紫外線を用いた殺菌脱臭技術と導入事例

執筆：Y u j i w a k i

## 1 はじめに

鳥インフルエンザをはじめ、次々新種が現れるウイルスの脅威、そして食品偽装などに端を発した食への不安。これらの対策としてさまざまな薬品、薬剤が用いられてきており、その信頼性と実績も高い。しかし、その半面で残留による環境への懸念や副産物の生成による健康への懸念、耐性菌などの問題も指摘されている。そんな中、オゾンや紫外線などの薬品に頼らない脱臭分解、殺菌技術が再度見直されるようになってきている。オゾンは1835年ドイツの科学者によって発見され、1906年には初めてフランスのニース浄水場でオゾン処理による施設が稼動し衛生面で大きな貢献を為した<sup>1)</sup>。日本では1985年に取水源である霞ヶ浦で夏季にアオコが異常発生し、オゾンガスによる脱臭殺菌処理の試みが始まり、これが浄水におけるオゾン利用の端緒となった。これら工業的な利用に始まり、現在ではようやく個々の日常生活レベルでの導入・活用が始まりつつある。

## 2 生成方式

### 2.1 オゾン

#### 2.1.1 紫外線による生成

紫外線によるオゾン生成は空気に対して低圧水銀ランプ照射を行う(図1参照のこと)。太陽からの紫外線を受けて成層圏近くにオゾン層が生成される地球のミニチュア版である。オゾンの生成効率が最も良いとされる184.9nm<sup>2)</sup>の波長に発光強度のピークを持つ低圧水銀ランプを使用する。空気中の酸素分子を照射エネルギーにより解離させ単原子の酸素を作ると他の酸素分子と速やかに反応しオゾンを生産する。1g/h以下の低濃度オゾン生成に向いている。

紫外線によるオゾン生成模式図

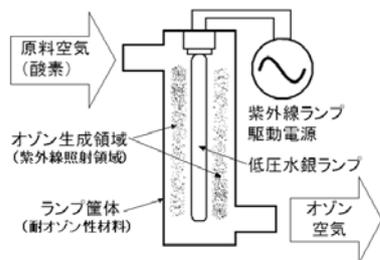


図1

#### 2.1.2 放電による生成

##### ● 無声放電

電極間で起こる放電時の音、異常放電を防ぐ

目的で電極が絶縁誘導体(ガラス等)で覆ってある。安定した放電状態を維持することが出来、大量のオゾン生成に適している(図2参照のこと)。

無声放電オゾン発生器模式図

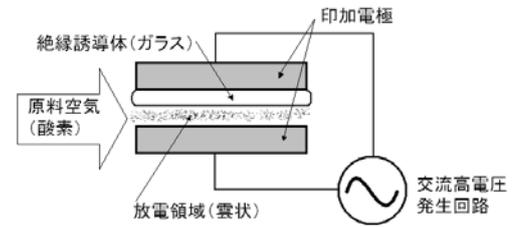


図2

##### ● 沿面放電

一般的な構造としては円筒形の絶縁誘導体内部(セラミック、ガラス等)に面状電極を埋め込み、表面には細かいピッチ(0.1~0.5mm)で線状電極を配し交流電圧を印加することにより、オゾンが発生する(図3参照のこと)。

沿面放電オゾン発生器模式図

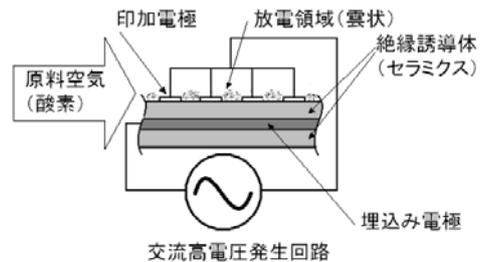


図3

放電方式は紫外線照射方式に比べ、原料の空気に与えるエネルギーが大きいため空気中の主成分である窒素分子を解離し、NO<sub>x</sub>(窒素酸化物)を生成してしまう傾向が強い。問題を抑えるため、原料空気中の窒素(N<sub>2</sub>)を除き、酸素濃度を上げる目的でP S A (Pressure Swing Adsorption/ガス濃縮装置)を装備するのが一般的である。

#### 2.1.3 電気分解による生成

陽極と陰極の間にイオン交換膜を挟んだ構造の槽で水の電気分解を行うことにより陽極側に酸素と一定量のオゾンが生成される。オゾンの生成効率アップには陽極の材質選定と交換膜の材質によるところが大きい。<sup>3)</sup>。高濃度のオゾン水を水から作りだせるため、クリーンで大型化が容易である(図4参照のこと)。

## 水の電気分解によるオゾン生成

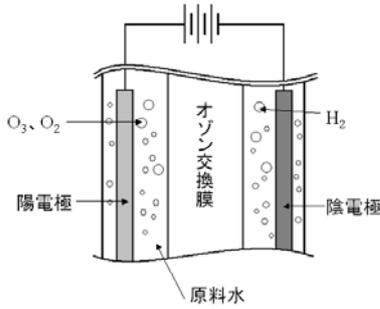


図4

## 2.2 オゾン水

前述 2.1 で発生させたオゾンを水中の分子間に練りこませ溶解させたものをオゾン水というのが主に以下の方式で生成される。

### 2.2.1 エゼクタ方式

2 種類以上のガス・気体を流速差を用いて強制混合する静的なミキサー (図5 参照のこと) でオゾンガスを水に混合する方式。使用する直前に水との強制混合を行い、オゾン水として利用する。

#### エゼクタの基本的な構造

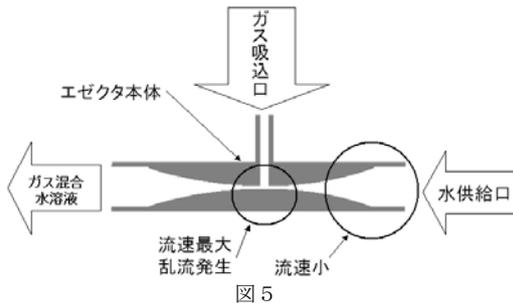


図5

また、強制混合したオゾン水を何回か循環させながら複数回の混合処理を行いバッファタンクに一定濃度 (～10ppm) のオゾン水として貯蔵、逐次利用する方式 (図6 参照のこと) も見られる。



図6 ペットボトルの洗瓶での使用例

### 2.2.2 マイクロバブル

オゾンガスを極微細構造のバブラーを通過させることにより微小気泡 (直径 50μm 以下) として混合する方法。比較的新しい技術で、水溶液中のオゾンが比較的長い時間 (1～2 時間)、液中に残る特徴を持っている。さらに長期間安定して (～1 ヶ月) 貯蔵できるオゾン水の研究も進んでいる。

### 2.2.3 電気分解

前述 2.1.3 に示した生成方法による。

## 2.3 紫外線

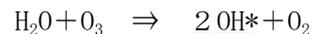
### 2.3.1 低圧水銀ランプ

184.9nm や 253.7nm の波長を透過させる石英を利用した管を使用し、灯中の水銀蒸気圧が 100Pa 以下の水銀蒸気中のアーク放電の発光を利用する放電ランプにより生成。これに対し紫外線 C 波における 184.9nm の透過を遮断した石英の管を使用し 253.7nm の波長特性のみを生かしたランプを UV ランプという。

## 3 殺菌脱臭の分解メカニズム

### 3.1 オゾン

表1に酸素種の反応速度乗数<sup>4)</sup>を示した。数字の「べき」の指数が大きいほど反応性が高く、小さいほど安定であること (不活性) を示す。酸素の「べき指数」はマイナス 30、オゾンのそれは 2～3 であり、酸素の 32 桁以上も反応性が高いことを示している。さらに OH のべき指数をみると 8～9 を示しており、酸素種として最も高い反応性を示している。つまり非常に強い酸化能力を持っている。オゾンは単独でもかなり高い反応性を示すが、H<sub>2</sub>O と共存する環境ではお互いに反応して大量の OH\* (ヒドロキシルラジカルとよばれる活性酸素) を生成していると考えられる。下記の反応はオゾンの生成される大気中では普通に起こっている。



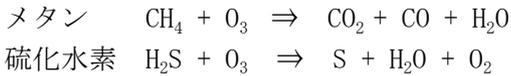
この OH\* が殺菌・脱臭に大きく寄与している。同様にオゾンが崩壊する際に、活性度の高い O\*、O<sub>2</sub>\* 並びに酸素イオン等も混在する状態が出現し殺菌・脱臭の効果を発揮する。

酸素種反応速度定数 (L/mol\*sec@300K)

反応種	OH	O	H <sub>2</sub> O	O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>
速度定数	10 <sup>8</sup> -10 <sup>9</sup>	10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup>	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	10 <sup>-30</sup>

杉光英俊「オゾンの基礎と応用」より抜粋

殺菌作用は、ウイルス・菌類は細胞殻・細胞壁にオゾンが接触しただけで表面の水分と反応し OH\*を始めとする酸素ラジカルが生成され強い酸化作用で膜破壊を起こし溶菌作用をもたらす。そのために、オゾンによる除菌は「耐性菌」をつくらない。脱臭作用もオゾンの強い酸化作用に因る。悪臭成分を強い酸化力で分解してしまう。燃焼分解法と同じ作用を常温、大気圧下でもたらすとも考えられる。代表的な悪臭分解の反応を示す。<sup>5)</sup>



### 3.2 紫外線

紫外線の波長でもっとも短いC波は殺人光線とも呼ばれる。その波長の253.7nmは樹皮や皮膚を持たず薄い細胞壁と細胞膜だけに囲まれている菌類のDNAなどに非常に強い吸収作用をもたらす。照射吸収された紫外線は菌の心臓部であるDNA(核酸)を破壊し増殖機能を失わせる。代表的な菌類に対する紫外線の殺菌照射量を下記の表2に示す。<sup>6)</sup>

代表的な菌類の要殺菌照射量

菌・ウイルスの種類	培地の菌を99.9%殺す為に必要な照射量 (mW・sec/cm <sup>2</sup> )
Shigella Dysenteriae.	赤痢菌(志賀菌) 4.3
Shigella Paradyseriae.	赤痢菌(駒込B川菌) 4.4
Eberthella typhosa.	チフス菌 4.5
Escherichia coli communis.	大腸菌 5.4
Vibrio comma-Cholera.	コレラ菌 6.5
S.thimurium.	サルモネラ菌 15.2
Legionella pneumopila	レジオネラ菌 1.0
Influenza	インフルエンザ 6.6

以下の原典より抜粋

1. IES Lighting Handbook 2nd Ed. 18・21
2. 河端俊治 他:「殺菌灯による水の消毒」照明学会誌36(3)89-96
3. 河本康太郎:New Food Industry Vol.18.No.7(1976)
4. 金子光子:講座・消毒(28),月刊浄化槽, No.220, 8月(1994)

表2

## 4 利用方法および導入事例

### 4.1 浮遊菌対策

#### 4.1.1 紫外線

紫外線殺菌の紫外線はヒトにとっても有害(特に眼球)であるため光学的に密閉された環境で用い、直接暴露を避けなければならない。(図7参照のこと)。紫外線が照射された領域は殺菌されるが、光源からみて陰になるところでは殺菌作用が起こらない。



図7 某ビバレッジ工場クリーンルームでの使用例

#### 4.1.2 オゾンガス

オゾンガスは非常に優れた効果を持つ一方、濃度が高くなると毒性を現してくる。有人環境下では濃度上限を0.1ppmとしている。(表3参照のこと)ただし、空間オゾン濃度が高いほうがその除菌率も高い為二通りの方法が用いられる。

オゾンが人体にもたらす毒性

空气中濃度	影 響
0.01 ppm	敏感な人の嗅覚閾値
0.01~0.015 ppm	正常者における嗅覚閾値
0.1 ppm	正常者にとって不快、大部分の者に鼻、咽喉の刺激 (労働衛生的許容濃度)
0.1~0.3 ppm	喘息患者における発作回数増加
0.2~0.5 ppm	3~6時間暴露で視覚低下
0.5 ppm	明らかな上気道刺激
0.8~1.7 ppm	上気道の刺激症状
1.0~2.0 ppm	咳嗽、疲労感、頭重、上部気道の乾き、2時間で時間肺活量の20%減少、胸痛、精神作用減退
5~10 ppm	呼吸困難、肺うっ血、肺水腫、脈拍増加、体痛、麻痺、昏睡
50 ppm	1時間で生命の危険
1,000 ppm以上	数分間で死亡

出典:平成15年度省エネルギー型廃水処理技術開発報告書(NEDO)

表3

- 有人時を想定した低濃度でのオゾン発生装置(図8参照のこと)の連続(もしくは間欠)運転による空間殺菌脱臭。



図8 部屋での使用例

- 無人時を想定し高濃度オゾン発生装置(図9参照のこと)をタイマー制御により無人運転し薫蒸殺菌脱臭する方法である。処理後、脱オゾン処理+換気を行い、0.1ppm<sup>7)</sup>以下の空間濃度になってから有人作業をおこなう。オゾンはその強い酸化作用によりガスが接触する対象物の酸化腐食を早めることが知られている。高濃度のオゾンを取り扱う場合には利用環境下のガス接触領域のオゾン耐性を十分に考慮する必要がある。



図9 ケーキ工場でのオゾンガス薫蒸システム



図10 某結婚式場の厨房でのオゾン水の使用例

## 4.2 付着菌対策

紫外線を直接照射する方法もあるがここではオゾン水による方法を紹介する。

オゾン水はオゾンガスが最も殺菌・脱臭能力を発揮できる H<sub>2</sub>O とタッグを組んだようなもので、低濃度でも非常に高い殺菌能力を示す(表4 参照のこと)。

オゾン水による殺菌(代表的な菌類対象)

使用オゾン水濃度: 0.6ppm

測定対象菌類	生存菌数(1ml中の菌数)			
	測定開始	10秒	30秒	60秒
大腸菌(O-157)	$3.7 \times 10^5$	<10	<10	<10
サルモネラ	$8.9 \times 10^5$	<10	<10	<10
黄色ブドウ球菌	$1.4 \times 10^5$	<10	<10	<10
腸炎ビブリオ	$1.0 \times 10^5$	<10	<10	<10

<財団法人日本食品分析センターデータより抜粋>

注: 表中の「<10」は測定器の検出限界より小さいことを示す

表4

オゾン水については、洗浄対象物に接触した瞬間に水溶液中のオゾンは酸化殺菌反応を起こしてしまうため、いわゆる「漬け置き洗浄」ではなく「掛け流し洗浄」で利用するのが定法である。洗浄直後は無菌状態であるためそのままの状態での利用が出来る。殺菌能力は同濃度のオゾンを経相で利用する数百倍～数万倍の力があると考えられる。また溶媒原料となる水の性質により、必要に応じて鉄分除去、塩分除去等の前処理が必要な場合がある。特に地下水等、自然水を溶媒とする場合は事前検査が必須である。これに対し上水道の場合は、殆ど問題は見られない。前述の通りオゾン水に接触する処理対象物は耐オゾン性の材質を考慮する必要がある。小型オゾン水製造装置の概観を図10に示す。

## 4.3 水中細菌対策

オゾン暴気による水中の殺菌方法もあるがここでは紫外線とハイブリッド(紫外線+オゾン)の方式を紹介する。

### 4.3.1 紫外線

流水殺菌の場合水の濁りが強いと、吸収が起こり殺菌作用が弱められる場合がある。また、この流水使用の場合はランプのスリーブ表面に付着する水垢、湯垢が付着して紫外線照射効率が低下しないよう、適時ランプの清掃が必要である。ランプのケーシングは石英で出来ているため、メンテナンス時に誤って素手で触れると皮脂により破損の原因となりうるので十分注意が必要だ。代表的な装置概観を図11に示す。

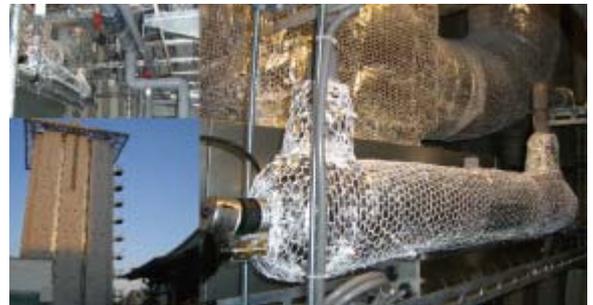


図11 某お寺の遊水池の循環水殺菌

### 4.3.2 ハイブリッド

図12は某工場の水スクラバの循環水の腐敗防止のために微弱オゾン&UV照射水殺菌装置を導入したケースである。3.1で述べたように酸素種の中でオゾンそのものの活性度はそれほど高くない。殺菌(分解)の対象となる有機物などが、供給するオゾンの絶対量に比べて非常に多かったり、水の濁度などが高く紫外線の透過が妨げられる場合などはさまざまな酸化剤をハイブリッドする事によりその殺菌(分解)効率を上げることが出来る。このケースの場合、オゾンに253.7nmの紫外線を照射することによりオゾンを強制的に分解しOH\* (ヒドロキシルラジカル)の大量発生を可

能にしている。(3.1 参照のこと) この方式のことをAOP (促進酸化処理) と呼んでいる。詳細に関しては項目5にて解説する。



図12 某製造工場の水スクラバ循環水の殺菌システム

#### 4.4 その他

特殊な使用方法であるが、業務上(厨房、食品工場等)の排水処理上、設置が義務付けられている油水分離の構造を持つグリーストラップ(以下グリストと略す)に、オゾンガスを散気管より曝気する方式の導入が飲食店を始め、食品工場等での導入が盛んである。油脂分の存在指標であるノルマルヘキサン値やBOD値の低下に貢献している。その結果、産廃処理の経費面での大きなメリットや悪臭も分解できる。

### 5 AOP (advanced oxidation process)

促進酸化処理(光酸化)とも呼ばれ、オゾン+UV、過酸化水素+UV、オゾン+過酸化水素など複数の酸化剤と水との反応によりOH\* (ヒドロキシルラジカル) を多く発生させ酸化分解反応の促進を目的とした処理方法である。この酸化方法の最終反応後の対象物は低分子物質や無機ガスになるため、他の処理方法のように処理後の残留物が残らないのが特徴である。また染物工場の排水などの脱色に優れた処理効果が期待できる。

#### 5.1 オゾン+UVによる反応メカニズムは

オゾンは紫外線C波 253.7nmの波長により分解されるが、その際に水分と反応してOH\* (ヒドロキシルラジカル) が生成される。

#### 5.2 処理例(廃水処理の場合)

排水処理の方法はその排水の汚染濃度によりさまざま、ここですべての紹介はさける。一例として紹介すると、汚染濃度の高い排水の一次、二次処理は硫酸バンド、PACやアニオン、カチオン高分子などの凝集剤を組み合わせ凝集沈殿させたり加圧浮上させたりして汚泥と分離する。その後の三次処理排水は活性炭吸着処理やRO膜など

で処理され排水基準をクリアするようになる。これらの方法はAtoBといい不純物(有機物)などをA地点からB地点まで移動したに過ぎない。これに対してAOP処理の場合は、AtoCという考え方で有機物をOH\* (ヒドロキシルラジカル) の強力な酸化力によりその分子間の結合を切り離していく反応である為に、難分解性物質も低分子化され最終的にはC、O、Hなどに分解して残留物を残さないという利点がある。実際の処理ではすべてバラバラにせず低分子の有機物まで分解してCOD値の規制値をクリアしつつ、河川放水し河川に存在している微生物、プランクトンへの適度な富養分(エサ)として貢献できるのではないかと期待も持っている。AOP処理の装置概観を図13に示す



図13 ある製造過程での処理廃液のAOP処理

### 6 業界の課題

ここ最近ではさまざまなオゾン発生装置や紫外線殺菌装置などが各メーカーから製造販売されており一般的なものになってきている。これは歓迎すべきことであるが、その前に越えなければならないこともある。それは製品のJIS化などの法整備の実現であろう。現在オゾン発生装置は放電方式のオゾンナイザーの原料空気に対する制限がない。2.1.2で述べたようにオゾン発生方式の一つである放電方式は、オゾン生成する過程でNOx(窒素酸化物)を生成してしまう傾向が強い。これは空気中の水分と反応して硝酸へと変わる為に危険である。問題を抑えるため、PSA(2.1.2参照のこと)を併用するのが一般的である。大型オゾン発生装置(オゾン発生量1g/h以上)であればPSAを標準装備にしている機種がほとんどであるがPSA自体の価格が高い為、放電方式の小型オゾン発生装置にはPSAを装備していないのが現状である。せめて乾燥空気は使用したい。今後は小型のオゾン発生装置であっても放電方式のものには制限を加えるべきだろう。誤解のないようにお話ししておくが、ランプ方式のタイプはNOxの発生がないために

安全である。大型機はP S A付きの放電方式、小型機はランプ方式の選定が良いだろう。

## 7 今後の展望

オゾンの利用は長い歴史があるが、日本ではつい最近まで、その使用分野は産業用の大型機に限られておりその管理も難しく高価であった。またその管理の難しさ故に一般の消費者の理解を得ることが出来ずにいた。しかし、近年ではようやく製品も低価格化、かつ高性能化し、濃度管理などもタイマーなどで簡単に行える安全な機種がたくさん出てきたおかげで、一般の消費者や中小の食品工場などでの導入も一気に進んできた。まさしくこれからの製品化の仕方次第ではもっと身近なものになっていくだろう。

### 引用文献

- 1) 伊藤泰郎：オゾンの不思議、pp116, 株式会社講談社
- 2) 伊藤泰郎：オゾンの不思議、pp60-61, 株式会社講談社
- 3) ペルメレック電極株式会社、二酸化亜鉛電極、  
[http://www.permelec.co.jp/products/pro\\_nisan\\_ka.html](http://www.permelec.co.jp/products/pro_nisan_ka.html)
- 4) 杉光英俊：オゾンの基礎と応用、株式会社光琳 1996. 2
- 5) 伊藤泰郎：オゾンの不思議、pp84, 株式会社講談社
- 6) IES Lighting Handbook 2nd Ed. 18・21 及び河端俊治、原田常雄：「殺菌灯による水の消毒」照明学会誌 36(3)89 から 96、1952 他 より抜粋
- 7) 経済産業省 小エネルギー技術開発プログラム 高濃度オゾン利用研究専門委員会、オゾン利用に関する安全管理基準、2005. 3