

# 電解オゾン水中の溶存オゾン濃度測定

## Measurement of O<sub>3</sub> Dissolved in Ozonated Water by Electrolysis Cell

○岩本卓治\*、祖父江和治\*

\*：(地独) 神奈川県立産業技術総合研究所

### 論文要旨

電解オゾン水生成器を用いて水道水を電解し、その処理水の溶存オゾン濃度を塩素による影響がないACVK法で測定した。本実験では、水道水にNaClまたはNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加して電気伝導度を高くした場合の被処理水を電解処理した。その結果、本条件下ではNaClを添加した場合にはその添加量の増加に応じて、オゾンの生成は減少し、塩素の生成が増加することを確認した。一方、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加した場合にはその添加量に関わらず、オゾンは生成し、溶存オゾン濃度は水道水を電解した時とほとんど変わらない値を示した。

**キーワード**：溶存オゾン濃度測定法、水道水、電解

### 1. はじめに

水道水を電解してオゾン水を生成するポータブル機器（電解オゾン水生成器）がインターネット等を通して一般消費者向けに販売されている。これらの製品はオゾンが持つ殺菌力を利用した消毒用途に使用される。日本の水道水には残留塩素が存在するため、水道水を対象に電解オゾン水生成器を使用した場合、電解処理水の溶存オゾン濃度は残留塩素による妨害がないアシッドクロムバイオレット K 吸光光度法（ACVK法）で測定する必要がある<sup>1,2)</sup>。しかし、こういった製品を販売する業者等にはACVK法は広く認識されておらず、よう素滴定法やポータブル型の吸光光度計を用いたインジゴ法<sup>2)</sup>で測定されている場合がある。また、電解質（塩）を添加して、電気伝導度を高くした水溶液に電解オゾン水生成器を使用した方が、オゾンが生成しやすくなるのではないかとした場合もあった。

そこで本報では、まず、ACVK法とインジゴ法に対して塩素が与える影響を調査した。次に、電気伝導度を高くするために水道水にNaClやNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>といった塩を添加し、電解させた時の溶存オゾン濃度の挙動について調べる実験を行った。その結果、いくつかの知見が得られたので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 ACVK法とインジゴ法における塩素妨害

精製水に5 mMとなるようにリン酸緩衝溶液を添加した水溶液（pH7）に、精製した次亜塩素酸ナトリウム溶液<sup>3)</sup>を添加し、所定の濃度の塩素水を作製した。これらの溶液がACVKもしくはインジゴの指示薬を脱色し、溶存オゾン濃度として誤検出されるのかを調べた。

#### 2. 2 電解オゾン水生成器を用いた水道水の電解処理

図1に実験装置を示す。110 mL スクリュー管瓶に100 mL の水道水を入れ、その中に市販されているペントタイプの電解オゾン水生成器を浸漬させた。電解処理は水温 23±1 °C で行い、電解処理中、スクリュー管瓶内の水溶液は400 rpm で攪拌した。本実験で使用した電解オゾン水生成器は水中で電源を入れると電解が始まり、約40秒後に電解が終わるものであった。生成した電解処理水の溶存オゾン濃度はACVK法<sup>2)</sup>で

測定した。なお、実験は1つの条件に対して2回繰り返し行った。また、紫外・可視分光光度計を用いて電解処理水の吸収スペクトルを測定した。この時、ベースラインは精製水とした。測定波長は190 nm～800 nm とし、50 mm セルを使用した。電解に供した水道水についてはイオンクロマトグラム分析装置を用いて陰イオン濃度を、ジエチル-*p*-フェニレンジアンモニウム (DPD) 吸光光度法<sup>4)</sup>に準じたポータブル型の残留濃度計を用いて遊離残留塩素濃度を、燃焼触媒酸化方式の TOC 計を用いて不揮発性有機炭素 (NPOC) 濃度を測定した (表 1)。

### 2. 3 水道水に塩を添加した場合の電解処理

電気伝導度を高くするため、NaCl または Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を水道水に添加して電解処理を行った。電解の実験方法は 2. 2 と同じとし、生成した電解処理水の溶存オゾン濃度は ACVK 法で測定した。NaCl を添加した実験については遊離残留塩素濃度も測定した。この実験についても 2 回繰り返し行った。被処理水の条件を表 2 に示す。Run1-1～Run1-7 は NaCl を添加した場合に、Run2-1～Run2-4 は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加した場合に電解処理によってオゾン生成に与える影響を検討した。塩を添加した時の被処理水の水質として電気伝導度と pH を測定した。

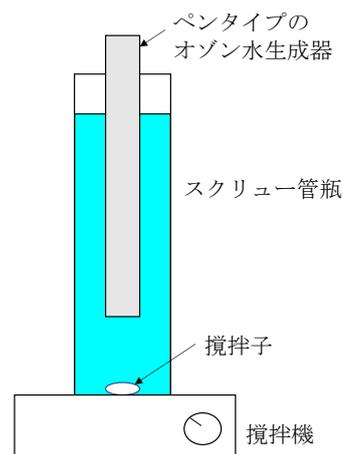


図1 実験装置

表 1 実験に供した水道水中の各成分濃度 (mg/L)

	水道水1	水道水2
F <sup>-</sup>	<0.1	<0.1
Cl <sup>-</sup>	8.8	6.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.6	4.2
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	22	22
遊離塩素	0.26	0.39
NPOC	0.41	0.52

表 2 塩添加した被処理水の電気伝導度および pH

	水道水	添加した塩	被処理水100 mL中の塩添加量(g)	電気伝導度 (mS/m)	pH
Run1-1	水道水1	NaCl	0	14.4	7.2
Run1-2			0.01	34.0	7.2
Run1-3			0.02	53.9	7.3
Run1-4			0.05	108	7.2
Run1-5			0.1	197	7.2
Run1-6			0.2	379	7.3
Run1-7			0.3	543	7.3
Run2-1	水道水2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	14.0	7.2
Run2-2			0.04	72.0	7.3
Run2-3			0.18	257	7.3
Run2-4			0.36	478	7.3

## 3. 実験結果及び考察

### 3. 1 ACVK 法とインジゴ法に与える塩素の影響

図 2 に遊離塩素が各測定法に与える影響を調べた結果を示す。ACVK 法については遊離塩素濃度が 16.4 mg/L であっても溶存オゾンとして検出されることはなかった。文献<sup>1,2)</sup>ではさらに高濃度でも影響がないとしている。一方、インジゴ法は遊離塩素によって脱色され、塩素濃度が高くなるほど溶存オゾン濃度として誤検出されることを確認した。以下の実験では溶存オゾン濃度は ACVK 法で測定するこ

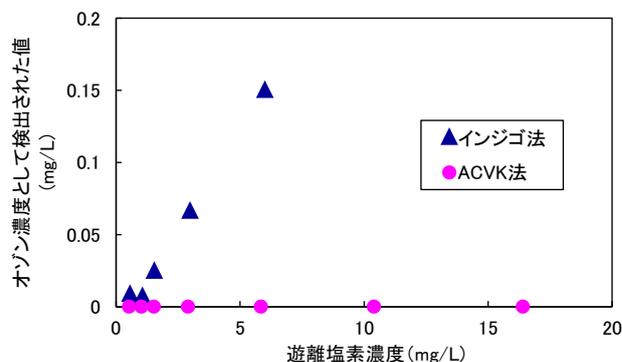


図 2 各オゾン濃度測定法に与える塩素の影響

ととした。

### 3. 2 電解オゾン水生成器を用いた水道水の電解処理

水道水 (Run1-1) の電解処理水の分光吸収スペクトルを図 3 に示す。電解処理水は 258 nm 付近に吸収極大波長を示した。これは、紫外線吸光光度法<sup>2)</sup>で溶存オゾン濃度を測定するときの吸収極大波長と一致していた。また、この時の溶存オゾン濃度は 0.40 mg/L であった。これらの結果から、水道水の電解処理によってオゾンが生成することを確認した。

### 3. 3 水道水に NaCl を添加した場合の電解処理

NaCl を 0.01 g~0.3 g、水道水に添加し、100 mL に調製した被処理水 (Run1-1~Run1-7) を電解処理した。NaCl 添加量が最も多い 0.3 g の時 (Run1-7) の電解処理水の吸収スペクトルを図 4 に示した。この電解処理水の吸収スペクトルは 292 nm 付近に吸収極大波長を示した。次亜塩素酸ナトリウム溶液の吸収スペクトルは pH によって吸収極大波長が変わり、中性付近では 236 nm と 292 nm に吸収極大がある<sup>5)</sup>。図 4 に示すように、電解処理水の吸収スペクトルは 250 nm より短波長側に水道水由来の大きな吸収がある。このため、電解処理水に 236 nm の吸収極大は確認できなかったが、292 nm の吸収極大と塩化物イオンを含む水道水を電解処理すると次亜塩素酸が生成するという報告<sup>6)</sup>から、本実験においても NaCl を添加した場合には電解オゾン水生成器によって次亜塩素酸が生成したと考えられた。図 5 に Run1-1~Run1-7 の電解処理水の吸収スペクトルを示す。NaCl 添加量が 0 g の場合 (水道水) は 258 nm に吸収極大波長を示したが、NaCl 添加量が 0.01 g、0.02 g、0.05 g と増加することで吸収極大波長は長波長側に少しずつシフトし、0.05 g の時には 292 nm 付近に吸収極大波長を示した。さらに NaCl 量を 0.1 g、0.2 g、0.3 g と増加させた場合には、吸収極大波長は変わらず、吸光度のみが増加した。

一方、図 6 に NaCl 添加量を変えた時の電解処理水の溶存オゾン濃度と遊離残留塩素濃度の関係を示す。溶存オゾン濃度は NaCl 添加量が増えることで減少し、遊離残留塩素濃度は逆に増加した。NaCl 添加量が 0.1 g 以下においてはオゾンと遊離塩素が共存していると考えられた。但し、ここで示した遊離

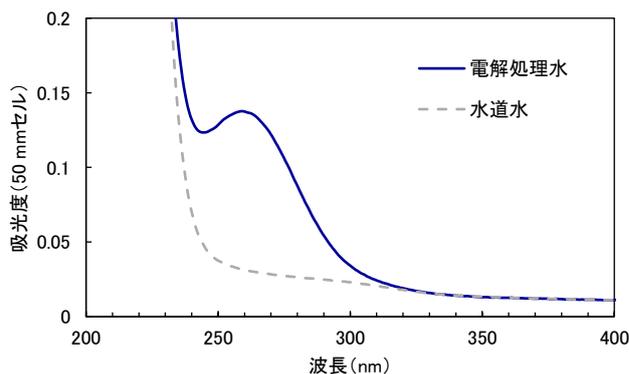


図 3 電解処理水の吸収スペクトル (Run1-1)

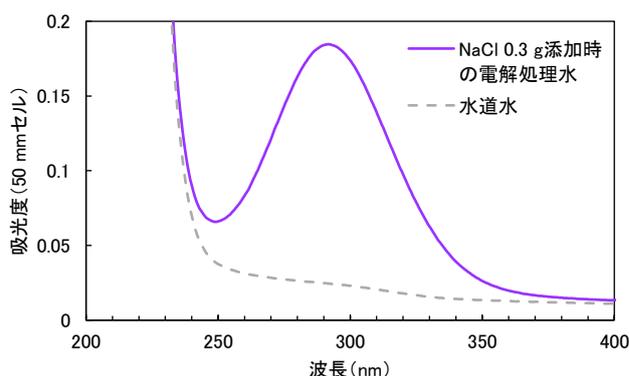


図 4 電解処理水の吸収スペクトル (Run1-7)

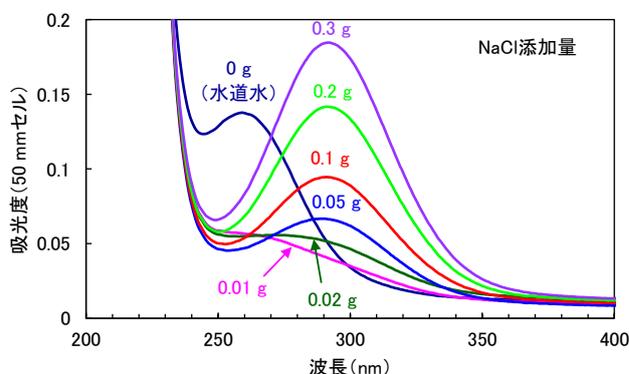


図 5 電解処理水の吸収スペクトル (Run1-1~Run1-7)

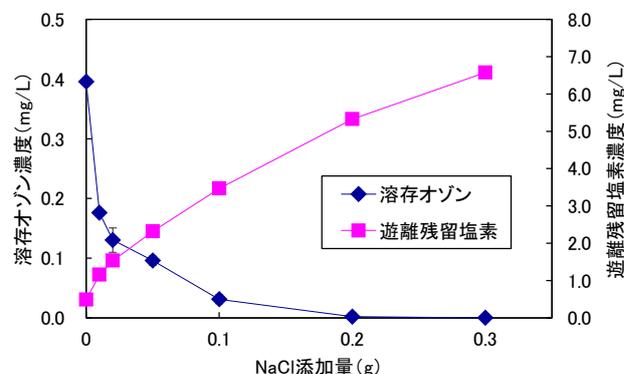


図 6 NaCl 添加量と電解処理水の溶存オゾン濃度、遊離残留塩素濃度の関係 (Run1-1~Run1-7)

残留塩素濃度は DPD 吸光光度法で測定した結果のため、オゾンと DPD の反応分も含んだ値となる。そのため、溶存オゾンが検出されている 0.01 g~0.1 g の NaCl 添加量の範囲では遊離残留塩素のみを測定できていないことに注意が必要である。

これらの結果から電解によってアノードではオゾンの生成反応と塩素の生成反応が競合していると考えられたが、水溶液中の塩化物イオン濃度が増加することで、塩素生成の反応が支配的になったと推測された。

### 3. 4 水道水に Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加した場合の電解処理

水道水に添加する塩を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> とし、電気伝導度を変えた被処理水を作製した (Run2-1~Run2-4)。これらの水溶液を電解処理した時の溶存オゾン濃度結果を図 7 に示す。NaCl を添加した場合とは異なり、いずれの Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加量に対してもオゾンは生成し、添加量に関わらず溶存オゾン濃度はほぼ同じ値となった。表 2 に示すように、実験に供した水道水の電気伝導度は 14.0 mS/m で、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 添加により、最大で 478 mS/m と 35 倍程度高い電気伝導度にした場合でも、本実験では溶存オゾン濃度に影響しなかった。

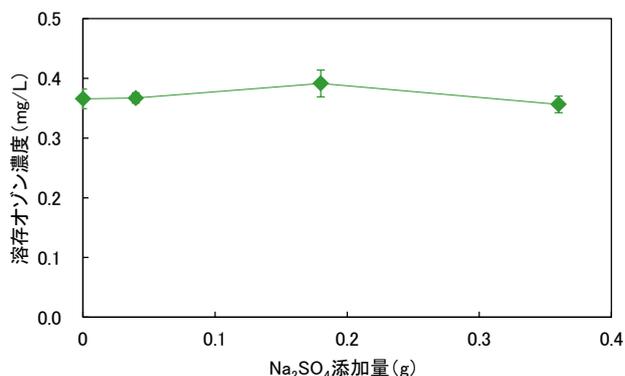


図 7 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 添加量と電解処理水の溶存オゾン濃度の関係 (Run2-1~Run2-4)

## 4. まとめ

遊離塩素が ACVK 法とインジゴに与える影響について調べた。ACVK 法は遊離塩素が 16.4 mg/L であっても溶存オゾン濃度として検出されることはなかったが、インジゴ法は溶存オゾン濃度として誤検出された。水道水を対象に電解処理した水溶液の溶存オゾン濃度は塩素による影響のない ACVK 法で測定する必要があることを確認した。

本実験で使用した電解オゾン水生成器を使って水道水を電解処理したところ、オゾンが生成することを確認した。さらに、電気伝導度を高くするために、水道水に NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加して電解処理したところ、NaCl を添加した場合にはその添加量の増加に応じて、オゾンの生成が減少し、塩素の生成が増加することを確認した。一方、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加した場合には添加量に関わらず、オゾンは生成し、水道水を電解した時とほとんど変わらない値であった。

## 謝辞

紫外・可視分光光度計は公益財団法人 JKA の平成 31 年度公設工業試験研究所等における機械設備拡充補助事業を受けて導入した装置である。記して謝意を表す。

## 参考文献

- 1) 中室ら (1986) 溶存オゾンのアシッドクロムバイオレット K 法による定量に関する研究, 水道協会雑誌, 55 (10), 28-31.
- 2) 日本オゾン協会 (2016) 「オゾン濃度測定方法—改訂版」, 19-21.
- 3) 日本水道協会 (2011) 「上水試験方法: 有機物編」, 126-127.
- 4) 日本水道協会 (2011) 「上水試験方法: 理化学編」, 218-222.
- 5) Nakagawa, S. et al (1998) Spectroscopic Characterization and the pH Dependence of Bactericidal Activity of the Aqueous Chlorine Solution, Anal. Sci., 14, 691-698.
- 6) 石岡ら (2003) 残留塩素濃度維持装置, 富士時報, 76 (2), 133-136.