

無水銀 UV ランプ式と放電式によるオゾン発生の違いが水処理へ及ぼす影響

Comparison of ozone generation methods using UV lamp and discharging in water processing

高野友二郎、○小林剛、小池彩乃、芹澤和泉

(株)オーク製作所

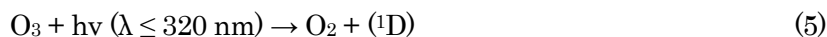
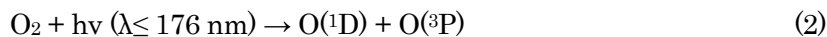
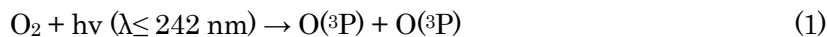
論文要旨

無水銀 UV ランプであるエキシマランプを用いた UV 式と放電式との異なるオゾン発生方式において、水中のオゾン処理による NO₃ 濃度推移を評価した。オゾン生成量に対する NO₃ 生成量は放電式の方が 79 倍高くなった。微生物評価から算出した 99.9% 不活化に要するオゾン処理を行った際の NO₃ 濃度はエキシマ UV 式が 0.1 mg/L、放電式が 10.0 mg/L と推定され、エキシマ UV 式による水処理は水質への影響が軽微な環境負荷が小さいオゾン処理方法であると考えられた。

キーワード：エキシマランプ, UV, 窒素酸化物

1. はじめに

オゾンは高い酸化力および反応後は酸素へ戻ることによる低い環境負荷から、幅広い分野での殺菌、洗浄、漂白、脱色用途で使用されている。オゾンの発生方式は紫外線 (UV) 式、放電式、電気分解式に大別され、UV 式は式 (1)~(5) に示す通り、酸素分子 [O₂] から一重項酸素原子 [O(¹D)]、三重項酸素原子 [O(³P)] およびオゾン分子 [O₃] の活性酸素種が発生する¹⁾。



UV 式のオゾン発生は、一般的に利用されている無声放電式と比べて、副生成物として窒素酸化物 (NO_x) を原理的に生成しないことが大きな特徴である。UV 式のオゾン発生源は、低圧水銀ランプが知られているものの、低いオゾン濃度や生成効率¹⁾、および水俣条約の水銀規制に伴う環境意識の高まりから利用が難しくなっている。そこで近年、水銀を使用しないエキシマ UV ランプ (封入ガス, Xe) が開発された。本ランプは中心波長 172 nm であり、新たな UV 式オゾン発生源としての利用が期待されている。

他方、公衆衛生や感染予防の意識向上によってオゾン利用の需要は拡大し、安価かつ比較的低い発生量 (~1,000 mg/h) のオゾン発生器が一般消費者や中小規模の施設にて使用されている。産業用途のオゾン利用においては、原料ガス組成や分離機構を用いて放電式によって生じる NO_x の除去が行われている一方、上記のオゾン発生器では、NO_x の除去機能は必ずしも備わっていない。同じオゾン濃度であっても NO_x の有無によって金属板の腐食の程度が異なるため²⁾、オゾン発生器による各種効果だけでなく、周囲環境への影響を明らかにすることは安全な利用の上で重要であると考えられる。

そこで本研究では、エキシマ UV ランプを用いた UV 式と放電式によるオゾン発生方式の違いが水処理へ及ぼす影響を明らかにすることを目的として、オゾンバブリングによる硝酸イオン (NO₃⁻) 濃度と pH 推移の評価を行った。併せてオゾンバブリングによる微生物不活化効果を評価し、実使用で想定される稼働時間

から水質へ及ぼす影響を評価した。

2. 異なるオゾン発生方式が硝酸イオン濃度・pH 推移に及ぼす影響

2.1. 実験方法

測定に用いた実験系を図 1 (A) に示す。オゾンバブリング処理は純水 300 mL へガス流量 3 L/min に調整して行った。エキシマ UV 式のオゾン発生器として中空タイプのスマートエキシマ®UV ランプ (オーク製作所)、放電式としてオゾンユニット (GLOGLOW) を使用した。放電式はエキシマ UV 式と同等のオゾン濃度となるように入力電圧を調節した。紫外可視分光光度計 (V-660, 日本分光) を用いて 254 nm の吸光度から測定したオゾン濃度を図 1 (B) に示す。それぞれのオゾン生成量は、エキシマ UV 式が 29 mg/h、放電式が 30 mg/h であった。処理液は定期的に 1 mL 採水し、早川ら²⁾と同様にイオンクロマトグラフ (イオンクロマトグラフィシステム, 日本分光) を用いて NO_3^- 濃度を測定した。pH は pH 試験紙 (アイシス) を用いて測定した。

2.2. 結果と考察

異なるオゾン発生方式でのオゾンバブリングによる NO_3^- 濃度推移を図 2 に示す。放電式は処理時間に伴って NO_3^- 濃度は大幅に増加し、推定された NO_3^- 生成量は 1.0 mg/h であった ($p < 0.001$, 回帰分析)。一方、エキシマ UV 式の生成量は 0.012 mg/h ($p < 0.001$, 回帰分析) と推定され、放電式よりも低かった。無処理では明確な

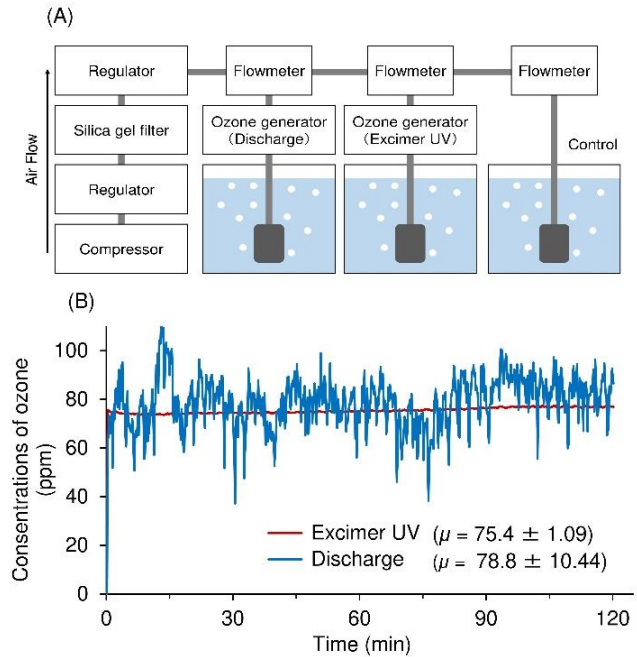


図 1. (A) 実験系概要, および (B) オゾン発生方式毎のオゾン濃度推移。

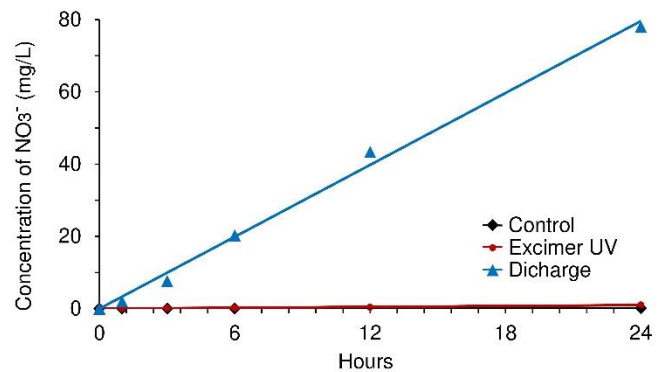


図 2. オゾンバブリングによる NO_3^- 濃度推移

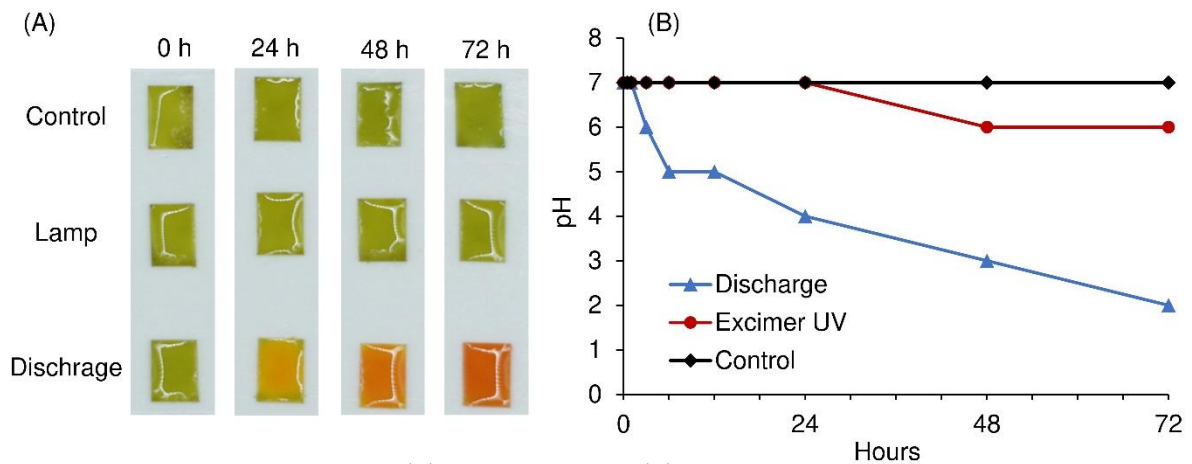


図 3. オゾンバブリングによる (A) pH 試験紙外観, (B) pH 推移

NO₃濃度の増加はみられなかった。オゾン生成量に対する NO₃生成量の比率は放電式が 3.3%、エキシマ UV 式が 0.042% であり、放電式の方が 79 倍高くなった。本研究とは異なる放電式オゾン発生器において、同等のオゾン生成量 (29 mg/h) での NO₃生成量は 5.0 mg/h であり²⁾、放電式オゾン発生器には製品間差があると考えられた。

異なるオゾン発生方式でのオゾンバブリングによる pH 推移は図 3 に示す。放電式では処理 24 h 後には明らかに試験紙の変化が確認され、処理 72 h 後には pH 2 まで低下した。一方、エキシマ UV 式ではほとんど変化がなく、NO_x 生成量の違いが pH 低下に影響を及ぼしていることが確認された。

3. オゾンバブリングによる微生物不活化効果

3.1. 実験方法

供試微生物として細菌は大腸菌 *Escherichia coli* (NBRC 3301) および枯草菌 *Bacillus subtilis*、真菌はミドリカビ *Penicillium digitatum* およびクロコウジカビ近縁種 *Aspergillus brasiliensis* (NBRC9455) を用いた。枯草菌とミドリカビはそれぞれ株式会社オーク製作所内のテーブルまたはウンスウミカン表面の拭き取りから採取したコロニーから単離した。それぞれグラム染色、形態観察および相同性検索を行い、同定した。細菌は標準寒天平板培地にて、35°C、24 h 培養したコロニーを、真菌は PDA 平板培地にて 25°C、5 d 培養したコロニーを用いて菌液を作製した。それぞれの菌液 500 mL に、ガス流量 0.5 L/min にてオゾンバブリング処理を行った。オゾン発生源としてエキシマ UV ランプを用いたオゾンモジュール (ARV-O3MK, オーク製作所) を使用した。本モジュールにおいて、ガス流量 0.5 L/min でのオゾン生成量は 390 mg/h であった。定期的に処理液 1 mL を回収し、チオ硫酸ナトリウム 0.1 mol/L を 0.1 mL 添加してオゾンの反応を停止させた後、段階希釈した。希釈液は混釈培養法にて培養後、細菌は 35°C、24 h、真菌は 25°C、72 h 後にコロニーカウントを行った。すべての評価において 3 反復実施した。

3.2. 結果と考察

処理時間ごとの生菌数推移は図 4 に示す。処理前の菌数は大腸菌が 7.9×10^6 CFU/mL、枯草菌が 7.2×10^6 CFU/mL、ミドリカビが 6.7×10^4 CFU/mL、*A. brasiliensis* が 1.6×10^5 CFU/mL であった。いずれの

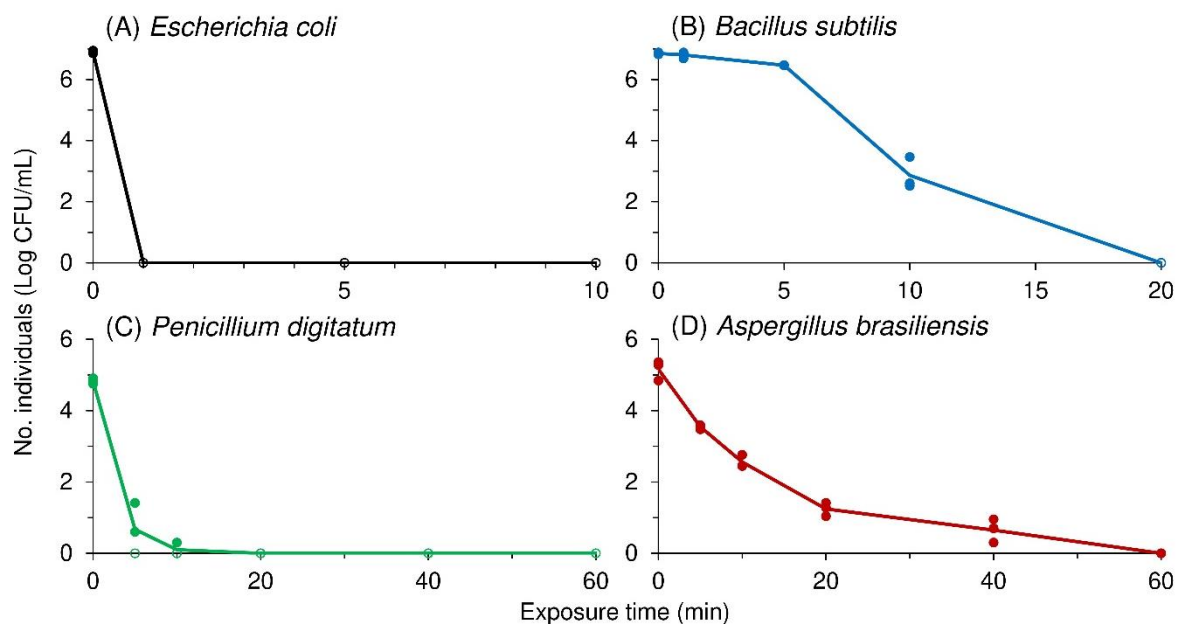


図 4. オゾンバブリングによる (A) 大腸菌 *Escherichia coli*, (B) 枯草菌 *Bacillus subtilis*, (C) ミドリカビ *Penicillium digitatum* および (D) *Aspergillus brasiliensis* の生菌数推移

供試微生物であっても処理時間に伴って生菌数は減少し、検出限界 (1.0×10^0 CFU/mL) 以下までに要した処理時間は、大腸菌が 1 min、枯草菌が 20 min、ミドリカビが 20 min、*A. brasiliensis* が 60 min だった。以上より、オゾンバブリングによる水処理は多様な微生物の不活化に効果があり、微生物種によって感受性が異なるため目的に合わせた処理時間の設定が必要であると考えられた。

4. 異なるオゾン発生方式による水処理と水質に及ぼす影響

上記結果を基に、水中の除菌を目的としたオゾンバブリング処理が水質へ及ぼす影響を評価した。最初に、オゾンへの感受性が最も低かった *A. brasiliensis* において処理時間と生菌数の関係をモデル式 (6) ³⁾を用いて推定した。

$$\text{Log}(N_t) = \log(N_0 - (t/\Delta)^p) \quad (6)$$

N_0 は処理前の生菌数、 N_t は処理時間 t における生菌数を示す。モデル式より処理時間毎の生存率を算出し、処理時間から NO_3^- 生成量を算出した。 NO_3^- 生成量はオゾン生成量に対する比率を基に推定し、オゾン処理条件は 3.1. と同一とした。

それぞれの生存率に達するまでに生成される NO_3^- 濃度を図 5 に示す。減少率 99.9% ($-3 \text{Log} N_t/N_0$) に達するオゾン処理において、 NO_3^- 濃度はエキシマ UV 式では 0.1 mg/L、放電式では 10.0 mg/L まで増加すると推定された。水道法に基づく水質基準では硝酸耐窒素および亜硝酸態窒素として 10 mg/L 以下と定められており、これはヒトの健康について安全性を十分に考慮して設定されている ⁴⁾。オゾン処理では必ずしも本基準値を満たす必要はないものの、エキシマ UV 式では除菌効果を達成し、且つ基準値を大きく下回る。エキシマ UV 式のオゾン処理は、水銀不使用だけでなく水質への影響が軽微であることから環境負荷の小さい水処理方法であると考えられる。

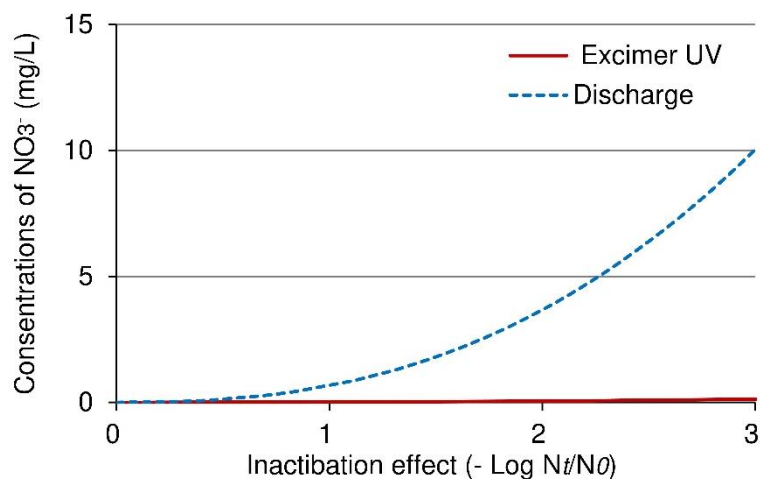


図 5. オゾンバブリングによる不活化効果と NO_3^- 濃度の予測

5. 参考文献

- 1) 日本オゾン協会 オゾンハンドブック【改訂版】，2016
- 2) 早川ら. 医療・環境オゾン研究, 2022, **29**, 48-56
- 3) P. Mafart et al. *Int. J. Food Microbiol.*, 2002, **72**, 107-113
- 4) 金子光美 水質衛生学, 1996