

紫外線式オゾン水生成器による洗浄効果

Cleaning effect by ozone water generator using Ultra violet rays

○岡崎晟大、早川壮則、高野友二郎、小池彩乃、芹澤和泉
株式会社オーク製作所

論文要旨

殺菌・洗浄用途として、紫外線方式による窒素酸化物（NO_x）を含まないオゾンを供給源としたオゾン水生成器の開発を目指した。本研究では、紫外線方式にて生成したオゾンガスの成分分析を実施した。生成したオゾンにNO_xが含まれないことをFT-IRの測定結果から確認した。また、作製したオゾン水により大腸菌（生菌数）の減少が認められたことからオゾン水による、殺菌・洗浄用途への有効性が示唆された。

キーワード：殺菌、UV、装置開発

1. はじめに

2019年の12月頃に中国湖北省武漢にて発生した新型コロナウイルス（SARS-CoV-2）の世界的大流行を契機にウイルスの感染予防対策として、手指消毒、洗浄等にアルコールや次亜塩素酸水等が幅広く利用されている。しかしながら、前述した除菌剤は、効果が高いものの、手指衛生の管理や微生物の感受性の低下、残留性などが懸念される¹⁾。

そこで本研究では、フッ素に次ぐ強い酸化力を有するオゾン（酸化還元電位：2.07 eV）²⁾に着目した。オゾンはその強い酸化力により、インフルエンザウイルスや大腸菌などの様々な病原体を不活化することが知られている。また、オゾンは自己分解により無害な酸素に戻ることから環境負荷が小さい技術として、食品、浄水、医療、農業といった多岐の分野で汎用されている。このオゾンの発生方式としては、無声放電方式、浴面放電方式、紫外線方式、電気分解方式が挙げられる³⁾。大容量のオゾン発生には、一般的に無声放電方式が用いられるが、空気を原料とした際、放電によりオゾンと同時にNO_xも発生する場合がある。発生したNO_xは空気中に含まれる水分と反応し硝酸を生成する⁴⁾ことで金属等の腐食をはやめることが懸念される。

一方、紫外線方式の場合、空気中の酸素のみを解離しオゾンを生成することから、NO_xが生成せず金属等の腐食を抑制できると考えられる。また、近年、低圧水銀ランプ（185 nm、254 nm）よりも短波長の紫外線を放射できるエキシマランプを搭載したオゾン発生装置が開発されており、窒素酸化物を含まない高濃度のオゾン発生源として注目されている。

当社のオゾン発生方式に使用される光源は後者であり、紫外線により生成したNO_xを含まないオゾン水を供給源とした、殺菌・洗浄用途のオゾン水生成器の開発を目指した。

本稿では、紫外線方式によるNO_xフリーオゾンの発生技術（ピュアオー®・テクノロジー）の他、オゾン水による殺菌評価結果について報告する。

2. 紫外線方式による NOx フリーオゾンの発生

2.1 実験方法

図 1. に実験系の概略図を示す。原料ガスには、コンプレッサーより生成した圧縮空気を用い、シリカゲルフィルターに通気することで乾燥空気とした。流量計にて流量を 0.5 L/min に調整し紫外線方式のオゾン発生器（エキシマ UV ランプ：オーク製作所）へ供給した。

紫外線方式のオゾン発生器にて発生させたガスをテドラーバッグ（容量：5 L）にて捕集した後、スクロールポンプにより真空に引いた長光路ガスセル（LPC-8M-G：日本分光）へ導入し大気圧まで吸引させた。このガスをフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR 6100：日本分光）にて測定した。こうして得られた赤外吸収スペクトルの測定結果から、原料ガスに含まれる水分による吸収を差し引き、ガス定量データベース(HANST：S.T.JAPAN)を用い各ガスの成分分析を行った。また、参照として市販されている放電方式のオゾンユニットについても評価を実施した。

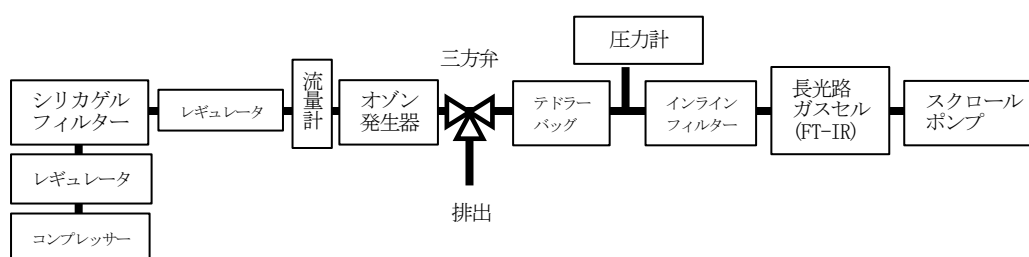


図 1. FT-IR による NOx 測定の実験概略

2.2 結果

図 2(a)、(b) に放電方式と紫外線方式により、それぞれ発生させたオゾンの赤外吸収スペクトルを示す。いずれの方式においてもオゾン濃度は 400 から 600 ppm（放電方式・平均：468 ppm、紫外線方式・平均：448 ppm）となった。放電方式においては、N₂O（平均：15 ppm）、N₂O₅（平均：5 ppm）、HNO₃（平均：49 ppm）程度、検出されたが、紫外線方式においては、NO_x が生成されないことが図 2.(b)の結果から明らかとなった。

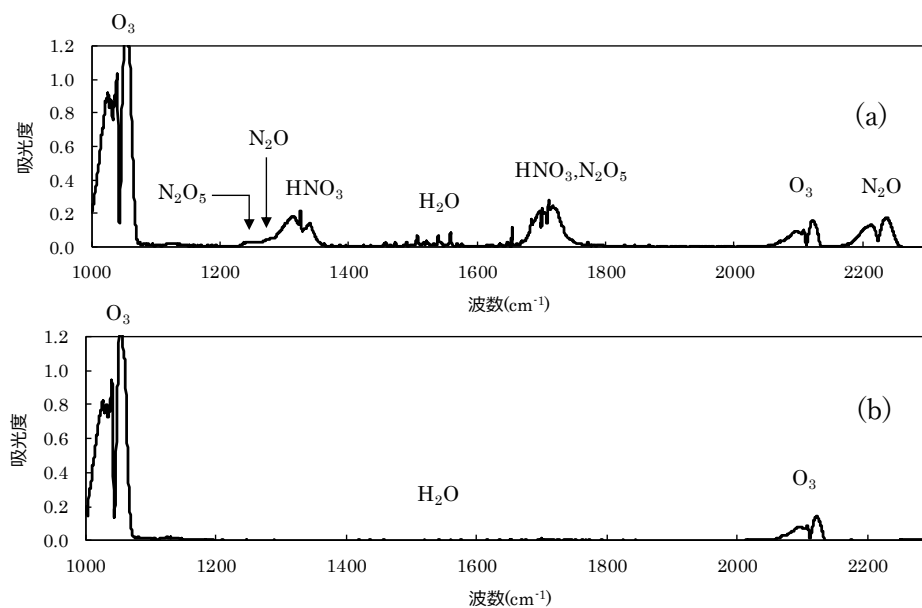


図 2 (a)放電方式、(b) 紫外線方式により発生させたガスの赤外吸収スペクトル

3. オゾン水生成器の性能評価と装置仕様

3-1. 実験方法（性能評価）

溶存オゾン濃度測定

乾燥空気を原料とし、紫外線方式のオゾン発生源から得られたオゾンガス(濃度：約 1.3%)をオゾン溶解部へ導入しながら、送液ポンプを用い水道水（水温 12 から 40°C）をフローメータにて流量 3 L/min に調整し通水することで試料水を得た。作製した試料水はマイクロピペットを用い石英セル（光路長 10 mm）に 3.0 mL 採取し、紫外可視吸収分光光度計（V-660：JASCO）にて測定した。溶存オゾンの吸収極大波長付近（260 nm）の吸光度から濃度を算出した。

3-2. 結果

図 3.に溶存オゾン濃度（水温依存性）の測定結果を示す。溶存オゾン濃度（2.3 mg/L：水温 20°C）を基準とすると、水温 12°C 時には 2.9 mg/L、40°C では 1.6 mg/L となっており、溶存オゾン濃度の変化率はそれぞれ、20%増加（水温 12°C）、34%減少（水温 40°C）となった。また、水温 30°C 以下の場合、実使用環境（殺菌・洗浄等）の短時間処理（数十秒）での細菌の不活化に有効な溶存オゾン濃度 2 mg/L 以上のオゾン水が作製可能なことを見出した³⁾。

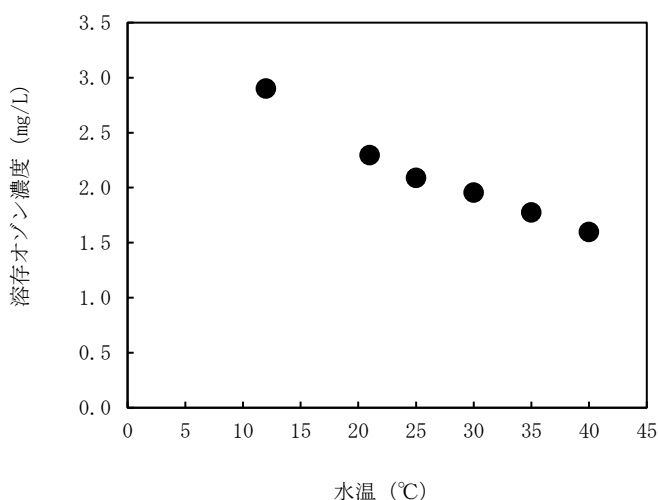


図 3.溶存オゾン濃度（水温依存性）測定結果

3-3. 装置仕様

紫外線式オゾン水生成器の外観図を図 4.に、装置仕様を表 1 にそれぞれ記す。本装置（殺菌・洗浄用途）は、水に溶解せずに装置外部へ放出されるオゾンガスを分離する機構を搭載しており、市販されている空気を原料とした放電式のオゾン水生成器との比較において外部へ放出されるオゾン量（mg/h）が抑制された結果が得られている。今後、放出オゾン量を削減するため、さらなる改良を進めていく。



図 4.紫外線式オゾン水生成器の装置外観図

表 1.紫外線式オゾン水生成器の装置仕様

型式	ARV-O3W
外観寸法(W×D×H)	210×300×400mm
溶存オゾン濃度	2.0 mg/L 以上（水温 20°C）
オゾン水吐水量	3 L/min
消費電力	AC100V 50/60Hz
	約 60 W
重量	約 11 kg

4. オゾン水生成器による細菌への不活化効果

4-1. 実験方法

オゾン水生成器によって生成されたオゾン水を用いて、大腸菌 *Escherichia coli* (NBRC 3301) の不活化効果を処理時間または処理濃度を変えて評価した。標準寒天培地にて 35°C、24 h 培養した大腸菌コロニーを一白金耳掻き取り、滅菌水 10 mL に添加し菌液を作製した。菌液 0.1 mL にとオゾン水を 1.9 mL を混合し、一定時間静置した後、0.1%チオ硫酸ナトリウム水溶液を 8 mL 添加して反応を停止させた。評価で使用したオゾン水はすべて紫外線式オゾン水生成器（株式会社オーク製作所製）を用いて作製し、精製水で希釈することで異なる溶存オゾン濃度のオゾン水を作製した。上記処理液は希釈系列を作製後、45°C にて保温した標準寒天培地（約 15 mL）に 1 mL 混合させ、室温で固めた後、35°C 下で培養した。48 h 後、コロニー数から生菌数を算出した。処理区ごとに 3 反復実施した。

4-2. 結果

図 5 はオゾン水処理後、異なる時間処理した時の大腸菌生菌数の推移を示す。処理時間が長くなるにつれて生菌数も減少し、処理時間 8 min で検出限界以下となった。なお、不活性化効果 ($M_v = -\log N_t/N_0$; N_t : 処理時間 t min の生菌数, N_0 : 無処理区が生菌数) は最も低い 0.5 min 処理であっても 6.67 であり、短時間の処理でも一定の減少効果が認められた。

図 6 は異なる溶存オゾン濃度のオゾン水を処理した時の大腸菌生菌数の推移を示す。溶存オゾン濃度が高くなるにつれて生菌数は減少し、溶存オゾン濃度が 1.71 mg/L 以上で検出限界以下となり、不活性化効果は最も高くなった。本オゾン水生成器は 2.0 mg/L 以上のオゾン水が生成可能なため、大腸菌殺菌を目的とした利用には十分な性能であると考えられる。

5. まとめ

本稿では、NO_x フリーオゾンの生成技術（ピュアオーテクノロジー）やこの技術を応用したオゾン水生成器の開発・オゾン水による細菌の不活化効果について述べた。NO_x フリーオゾンについては、FTIR の測定結果から NO_x が含まれないことを確認した他、オゾン水による大腸菌の不活化効果が認められた。このことから、殺菌・洗浄用途への有効性が示唆された。

6. 参考文献

- 1) 仲村 究ら. 感染対策 ICT ジャーナル, 2020, 15, 177-184
- 2) I. Sire's et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014, 21, 8336-8367
- 3) 日本オゾン協会 オゾンハンドブック【改訂版】2016
- 4) D. Braun et al. *Pure Appl. Chem.*, 1988, 60, 741-746

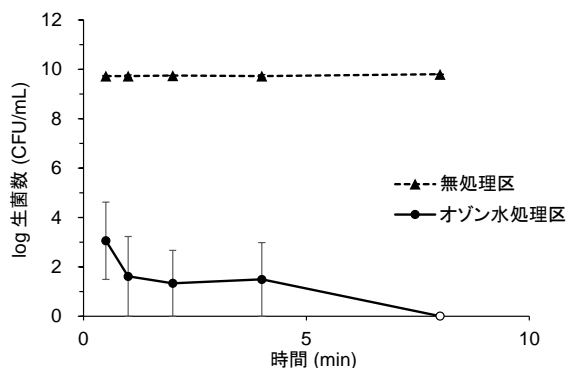


図 5.異なるオゾン水処理時間における大腸菌生菌数の推移 (平均 ± S.E.). すべての処理区において溶存オゾン濃度は 2.4 mg/L とした. 白抜きは検出限界以下を示す.

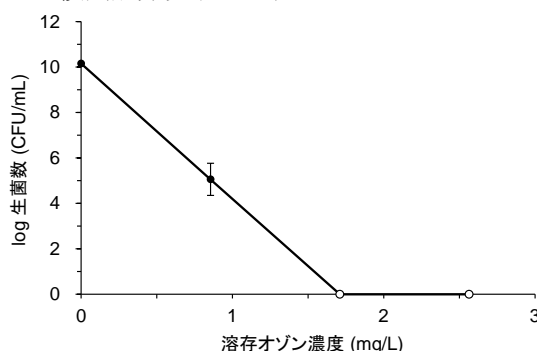


図 6.異なる溶存オゾン濃度のオゾン水処理における大腸菌生菌数の推移 (平均 ± S.E.). すべての処理区において処理時間は 10 min とした. 白抜きは検出限界以下を示す.