

ガス多点サンプリング装置を用いたオゾン水利用時の環境中オゾンガス濃度変化

中村宣貴¹、萩原玄²

¹独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所

食品工学研究領域 流通工学ユニット

²リンクサーキット株式会社

1. はじめに

オゾンは酸素原子3個からなる分子であり、液相もしくは気相において強い酸化力を示す。オゾンの酸化には直接および間接酸化反応が知られており、前者はオゾン自身（酸化還元電位 2.07V）、後者は水中のオゾンの一部が分解して発生するヒドロキシルラジカル（同 2.85V）に起因する。オゾンは、水道水の殺菌に広く用いられているほか、工場廃水中の有機物分解、半導体表面の洗浄、医療現場における口腔内洗浄や器具洗浄、食品素材の洗浄およびその生産・加工現場の衛生管理など、利用方法は多岐にわたる。

オゾンは短時間で酸素に分解するため、環境負荷の小さい洗浄・殺菌方法とされており、日本、米国などで食品添加物として認可されている。同時に、オゾンは時間経過により分解され、その酸化力、殺菌性も失われるため、その効果的な利用方法には十分な検討が必要である。

高濃度のオゾンガスは極めて強い毒性を示すため、作業現場においては作業者の安全に留意することが重要である。例えば、アーク溶接作業時には、環境中にオゾンガスが発生する。日本における作業環境基準としてはTWA値（時間加重平均値）が0.1ppmと設定されており、前述のアーク溶接についても同値と定められている（溶接作業環境管理基準：WES9007）。また、日本産業衛生学会に

おいても、オゾン許容値として0.1ppm以下であることを提言している。

一方、オゾン水の利用時においては、周囲環境中へのオゾンガスの放出に関する知見はないのが現状である。特に、近年、その洗浄や溶存ガスの制御などに関する効果が注目されているマイクロバブル（以下、MB）を利用したオゾン水（以下、オゾンMB水）については、MB処理によりオゾンが効率的に水中に溶解する一方で、MB中にオゾンが気体として存在するため、環境中へのオゾン放出量が多いと考えられる。労働環境中のオゾン濃度を適正に保つための条件を検討するには、環境中におけるオゾンガス濃度分布の経時変化を効率的に測定することが必要である。

そこで、オゾン水利用時における労働環境中へのオゾンガス放出量低減に資するため、リンクサーキット株式会社において開発された多点ガスサンブラを用い、密閉空間内におけるオゾン水（もしくはオゾンMB水）利用時の周囲環境中のオゾン濃度を測定するとともに、その濃度を低減するための方法について検討を行った。

2. 実験方法

(1)オゾン水の作成方法

荏原実業株式会社製のオゾンガス発生装置（OZSD-3000A）を用いてオゾンガスを発生させ、それを曝気処理もしくはMB処理に

より水中に溶解させることでオゾン水を作成した。なお、放電による NO_x の生成を避けるため、オゾンガスの材料には酸素の純ガスを用い、ガスの流量は $0.4 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ とした。本実験において作成するオゾンガスは約 0.5% とし、そのガスを用いて作成されるオゾン水の溶存オゾン濃度は約 5ppm であった。

(2)MB 処理方法

オゾン MB 水の作成には、ニクニ社製のマイクロバブルジェネレータ (MBG20ND07ZE-1CG005) を用いた。図 1 に、MB 作成装置の概略図を示す。

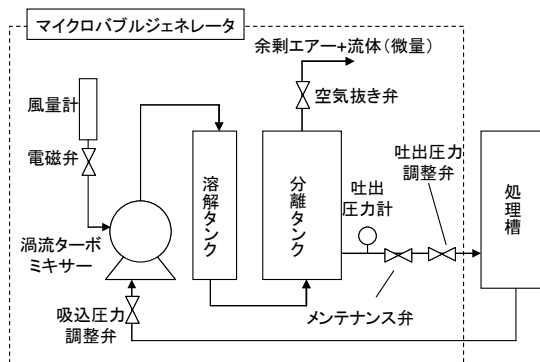


図 1 MB 作製装置の概略図

MB 作成装置は、渦流ターボミキサ、溶解タンク、分離タンクおよびガス導入・余剰ガス抜き・吐出圧力調整のための弁などから構成される。そして、加圧した溶解タンク内で溶解したガスが、吐出圧力調整弁から吐出後に処理槽内で気泡化することで、オゾン MB 水を作成した。運転条件は、水量 $17.6 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 、吸込圧力 0.022 MPa 、吐出圧力 0.4 MPa 、ガス流量 $0.4 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ (いずれも大気圧基準) とした。作成される MB は、作成直後から 30sec 程度は $30\text{-}50 \mu\text{m}$ にピークを持つ粒度分布特性を示し、約 2min 後に観察されなくなった (図 2)。

(2)溶存オゾン濃度の測定方法

水中の溶存オゾン濃度は、KI 法によりおこなった。よう化カリウムをいれた三角フラスコに測定対象となるオゾン水 200ml を採取し、10%クエン酸溶液により pH4 以下に調整後、30 分静置した。そして、その溶液に 1% デンプン溶液を添加し、0.01 規定のチオ硫酸ナトリウムを用いて滴定し、滴定量からオゾン濃度を算出した。

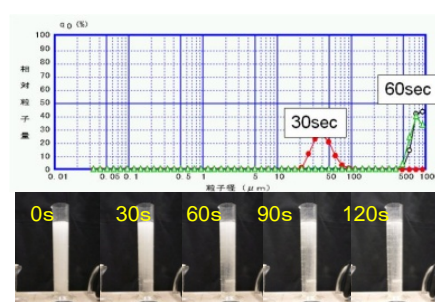


図 2 作成された MB の粒度分布および浮上特性

(3)オゾンガス濃度の測定方法

環境中のオゾンガス濃度の測定には、荏原実業社製オゾン濃度モニタ (EG-5000) およびリンクサーキット社製多点ガスサンブラを用いた。測定条件は、オゾン濃度モニタの吸気量は $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 、多点ガスサンブラのチャンネル数は 1~6、各チャンネルのページ時間および測定時間はそれぞれ 60 秒とした。また、いずれの試験区においても、1 時間の測定を行い、その平均値を算出し、代表値とした。

(4)オゾンガス濃度の測定環境

環境中のオゾン濃度を測定するために、容積 64 l (以下、密閉容器 1) および 2000 l (密閉容器 1) のアクリル製密閉容器を作成した。密閉容器内部には、容積 5 l、上部解放の容器

(以下、滞留用容器)を設置し、その中にオゾン水を循環させた。密閉容器中のオゾンガス濃度測定場所は、密閉容器1については容器中央1箇所、密閉容器2については、滞留用容器の上5 cm、30 cm、150 cmの3箇所とした(図3)。

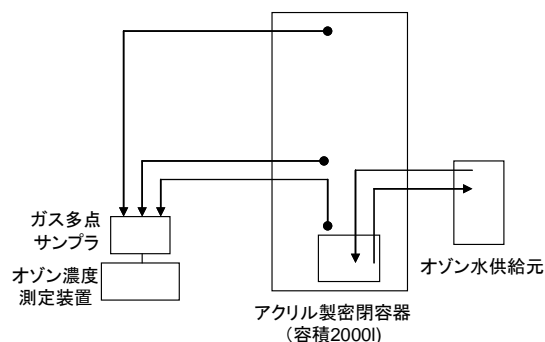


図3 ガス多点サンプラを用いたチャンバ内オゾンガス濃度分布測定系の概略図

(7)検討する項目

オゾン水循環時の周囲環境中のオゾン濃度に影響を及ぼす要因を明らかにするため、以下について検討を行った。

実験1 MBの影響

オゾンMB水利用時に環境中に放出されるオゾンガスは、気泡として放出量と、水面からのガス交換による放出量の合計であると考えられる。すなわち、オゾン水中におけるオゾンMBの有無は、周囲環境へのオゾン放出量に影響すると考えられる。そこで、MBの有無が周囲環境中のオゾン濃度に及ぼす影響について検討を行った。実験には密閉容器1を用い、MB作成装置の溶解タンク内のゲージ圧力は、MB作成に最適な0.4MPaおよびMBが作成されない0MPaとした。

実験2 ミリバブルの影響

MB作成時においては、処理槽中の吐出ホース上部でミリメートルサイズの気泡(以下、ミリバブル)が多く観察される。このミリバブルを除去することで、環境中へのオゾン放出量を低減できる可能性がある。そこで、溶解タンクからメンテナンス弁を通して直接採水・循環する場合(ミリバブル:多、以下、直接循環)と、外部タンク内でMB処理を行い、そのタンクの下部から採水、循環する場合(ミリバブル:少、以下、間接循環)とについて、環境中のオゾンガス濃度を測定した。実験には密閉容器1および2を用い、オゾン水流量はそれぞれ $1\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ および $10\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。

実験3 排気装置の設置

労働者の安全確保の観点から、オゾン水を用いた工程は無人数化されることが理想である。しかし、小規模の事業においては無人数化は困難であるため、排気装置導入による労働環境中へのオゾン放出量の低減が有効であると思われる。そこで、密閉容器2(容積2000l)を用いて、エアポンプ(定格風量 $15\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$)を用いて、循環容器に取り付ける簡易的なフタ型の排気系を構築し、密閉容器内の循環槽の上部に設置した。なお、実際のオゾン水洗浄作業を行うことを想定して、約 300 cm^2 の開口部を設けた。そして、排気の有無が環境中オゾン濃度に及ぼす影響について検討を行った。

実験4 開放系におけるオゾン水利用時の環境中オゾン濃度

より現実的な作業環境におけるオゾン水利用時の環境中のオゾンガス濃度を測定するため、開放系において容積200lの水槽にオゾ

ン水を循環させ ($101 \cdot \text{min}^{-1}$)、周囲のオゾンガス濃度を測定した。測定箇所は、水槽周囲の6箇所とした(図4)。なお、本試験区において、他の試験区と同様なオゾン水濃度を得るために、本試験区では、オゾン水作成時のオゾンガス濃度を5%に調整した。

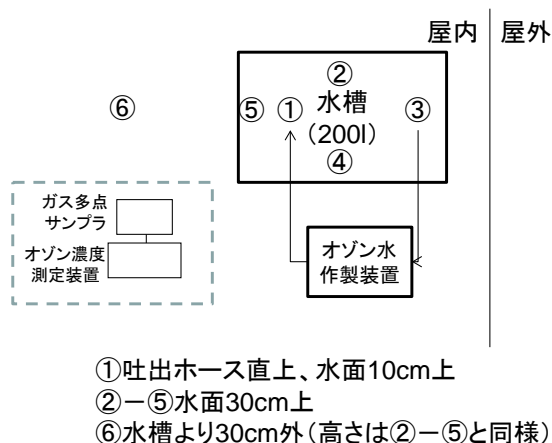


図4 ガス多点サンプラを用いた水槽周囲(開放系)のオゾン濃度分布測定系の概略図

3. 結果および考察

実験1 MBの影響

図5に、オゾン水中のMBの有無が密閉容器1内のオゾンガス濃度に及ぼす影響について、バッチ式、循環式で調査した結果を示す。

バッチ式においては、初期で若干高い傾向が見られたが、それ以降はほぼ安定しており、MBの有無についても影響は見られなかった。一方、循環式においては、時間経過とともにオゾン濃度は増加傾向を示した。また、循環式では、バッチ式と比較して、環境中のオゾン濃度が著しく高いとともに、MB処理区でオゾン濃度の上昇が高かった。溶存オゾン濃度は同程度であることから、MB中に含まれるオゾンガスが環境中に起算したことに起因すると思われる。

また、バッチ式と循環式において、密閉容器中の溶液量および溶存オゾン濃度に大きな差は見られない(データ省略)にも関わらず、循環式において環境中のオゾンガス濃度が高かった。これは、循環式においては、溶液の攪拌等により、気液界面におけるガス交換が行われやすい環境が生じたと推察されるが、詳細については今後検討が必要である。

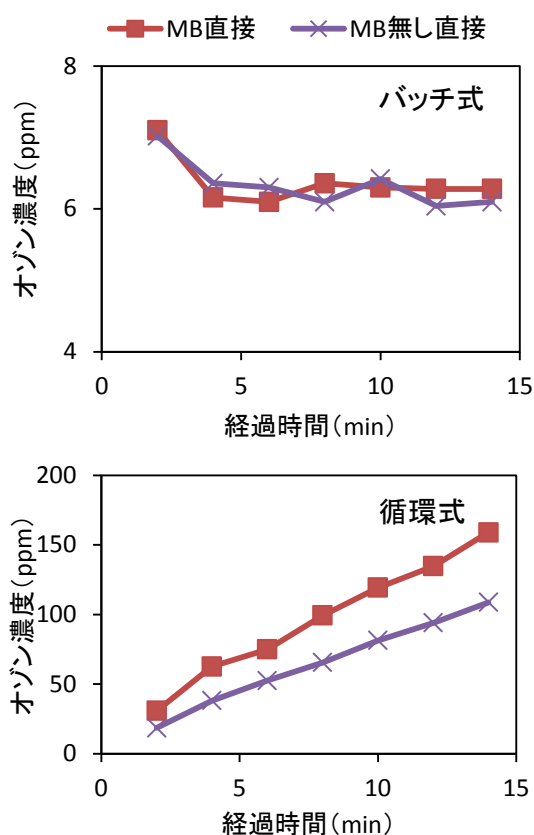


図5 MBの有無が、オゾン水循環時の密閉容器1(64l)中のオゾンガス濃度に及ぼす影響(オゾン水濃度はそれぞれ約5ppm)

実験2 ミリバブルの影響

図6に、オゾンMB水からミリバブル除去が、密閉容器内のオゾンガス濃度に及ぼす影響について調査した結果を示す。図には、いずれもオゾン水循環開始から10min後の測定

値を示した。いずれの試験区および測定位置についても、環境中のオゾンガス濃度は、間接循環によるミリバブル除去により 1/3 程度に低減することが確認された。また、密閉容器内であっても、測定位置によってオゾン濃度は大きく異なることが明らかとなった。

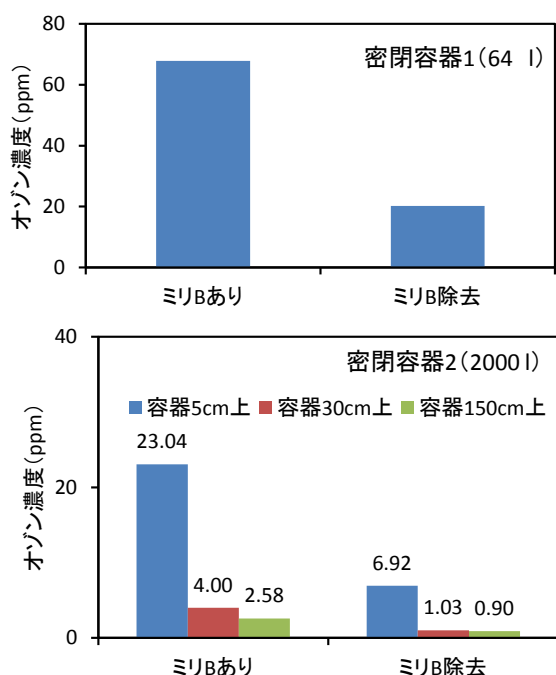


図6 ミリバブルの除去が、オゾン水循環時の環境中オゾンガス濃度に及ぼす影響
(オゾン水濃度はそれぞれ約 5ppm)

実験3 排気装置設置の影響

表1に、排気装置の設置がオゾン水循環中の密閉容器内のオゾンガス濃度 (10min 後) に及ぼす影響について調査した結果を示す。なお、比較のため、表1にはミリバブルの除去の影響に関するデータも並記した。表1の結果から明らかなように、排気装置の導入により顕著に環境中のオゾンガス濃度が低減しており、オゾン水を利用する際には、その至近における排気処理が極めて有効であること

が明らかとなった。

一方、オゾン水作成に利用するオゾンガス濃度、もしくは溶存オゾン濃度が高いほど、環境中のオゾンガス濃度も高くなる傾向が見られた (データ未掲載)。

表1 排気装置の設置が、オゾン水循環時の環境中オゾンガス濃度に及ぼす影響

	水面からの距離	環境中オゾン濃度 (ppm)		
		0cm	30cm	150cm
ミリBあり	排気無し	23.04	4.00	2.58
	排気有り	39.62	0.14	0.16
ミリB除去	排気無し	6.92	1.03	0.90
	排気有り	8.05	0.10	0.18

(オゾン水濃度はそれぞれ約 5ppm)

実験4 開放系におけるオゾン水利用時の環境中オゾンガス濃度

表2に、開放系でオゾン MB 水を循環させたときの各チャンネルにおける1時間の測定値の平均値、最小値および最大値を示す。

表2 開放系におけるオゾン水循環時の環境中オゾンガス濃度

測定位置	オゾンガス濃度 (ppm)		
	平均	最小	最大
①	3.16	2.54	3.83
②~⑤	0.39	0.12	0.73
⑥	0.29	0.03	0.48

測定位置の影響については、水槽水面に近いほどオゾンガス濃度が高くなることが確認された。また、吐出口至近の①においては、最小値と最大値の差は小さいが、水面上の②-⑤および容器外の⑥については、いずれの測定位置においても、最大値と最小値の差が非

常に大きかった。特に⑥では、健康上の悪影響がないと判断されるオゾンガス濃度である 0.1ppm と比較して、最小値は大きく下回り、最大値は大きく上回る結果となった。これは、外気の流れがオゾンガス濃度分布に影響したと考えられるとともに、オゾン濃度分布を把握するためには、複数箇所で連続的にオゾン濃度を測定することが必要であることを示している。今後、オゾンガス測定のタイムインターバルを短く設定するなどのより詳細な測定を行うことで、実際のオゾン水利用時の労働環境を安全に保つための情報が得られると期待できる。

以上より、オゾン水利用時の環境中のオゾン濃度を低減するには、排気システムの導入が効果的であることが明らかとなった。オゾン水利用時の労働安全の確保のためには、排気システムの導入を第一に検討すべきであると考ええる。

一方、オゾン水を作成するのに有効であると思われるオゾンガスを用いた MB 処理については、利用時の環境中へのオゾンガス放出量が多くなること、間接循環などによりミリバブルを除去することで放出量を低減できることが明らかとなった。

オゾン水（もしくはオゾン MB 水）については、半導体の生産ラインなどの工業的な用途が多いと考えられるが、一部では生鮮青果物やその作業場を対象とした利用が検討されている。後者については、小規模経営が多いことから、十分な換気能をもつダクトなどの設備が設置できないことも懸念される。その際には、本研究で明らかにしたように、環境中へのオゾン放出量が少なくなる条件を組み合わせることで、労働環境中のオゾン濃度を

低減に努めるとともに、低コストな排気システムの開発が必要であると思われる。

要約

1. オゾン濃度測定装置とガス多点サンブラを組み合わせることで、オゾンガス濃度分布を効率的に測定することができた。この手法は、環境中のオゾンガス濃度の把握に有効であろうと思われる。
2. オゾン MB 水は、通常のオゾン水と比較して、環境中へのオゾンガスの放出量が多いことが明らかとなった。
3. オゾン MB の作成時に生じるミリバブルを除去することで、環境中へのオゾンの放出量は 6 割以上低減した。
4. 排気装置を設けることで、環境中へのオゾン放出量は顕著に低減した。
5. 環境中へのオゾン放出量が低減する条件を組み合わせることで、労働環境中のオゾン濃度を低減に努めることが重要であると思われる。

謝辞

測定装置作成および実験実施に協力いただいたリンクサーキット株式会社、猪瀬 譲氏、荏原実業株式会社、実験用器具を作成いただいた独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所の益子氏に深謝する。本研究は、農林水産省食品ナノテクノロジープロジェクトおよび平成 22 年度埼玉県次世代産業参入支援事業費の助成により実施された。