

オゾン水による環境改善

細川俊介^{*,1}

(2007年1月 日受付)

Environmental Control by Using Ozonated Water

Shunsuke HOSOKAWA^{*,1}

(Received January , 2007)

1. はじめに

オゾンは多くの場合、水に溶解させて利用している。1つの応用分野として、上水や排水処理など対象とする流入する水を浄化して排出することで、水そのものの浄化を目的したものがある。また、他の応用分野として、循環する水、例えば、プールや循環風呂にオゾンを溶かして水を清浄に保ったり、野菜などの洗浄槽の水に洗浄効果を高めるためにオゾンを供給することを目的とするものもある。さらに、オゾンを清水に溶解させてオゾン水として利用するものもある。例えば、オゾン水手洗装置やオゾン水洗浄装置などへの応用、さらには、純水をオゾン水として半導体の洗浄に用いる場合もある。オゾン水と言っても、以上のように、主として3つのカテゴリーに分けられる(他にもオゾン霧やオゾン氷もある)が、本稿では、オゾン水の最も狭義のカテゴリーであるオゾンを清水に溶解させてオゾン水として利用する場合を主として紹介する。また、近年問題となっているレジオネラ菌対策としての循環風呂への応用技術を開発したので、それも併せて紹介することにする。

2. オゾン水濃度

オゾン水の濃度の半減期は図1に示すように水道水の場合でも数分から10分程度である。そのため、オゾン水は製造して直ちに用いる必要があるため、オンサイトで製造することが多い。オゾンガスを水に溶解させてオゾン水を生成する場合、オゾンが全て溶解する訳ではなく、50~80%程度しか溶解

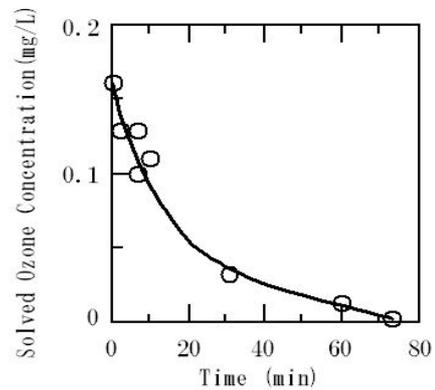


図1 オゾン水の濃度減衰曲線(図3に示すトイレ用オゾン水洗浄機で生成したオゾン水をポリバケツに貯留した場合)

しない。また、オゾンの溶解は有機物などのオゾン反応物質が無い場合、一般的にはヘンリーの法則に従うと考えられる。そのため、高濃度のオゾン水を生成しようとする、高濃度オゾン発生器が必要となり、さらには、余剰オゾンガスを処理する排オゾン処理装置も不可避となり装置が大きく、複雑、高価になってしまう。そのため、必要とするオゾン水濃度によりオゾン水生成装置の構成も異なってくる。本稿では、0.2mg/L以下の低濃度オゾン水、3~5mg/Lの中濃度オゾン水を利用し、特に環境改善に応用している例を紹介する。

3. 低濃度オゾン水を用いた洗浄

3.1 トイレの洗浄

駅などの公衆トイレ、特に、男子小便トイレは、尿石の付着、悪臭の発生といった問題を抱えている場合が多い。尿石の発生メカニズムは図2¹⁾に示すように、

(1) 一般細菌が出すウレアーゼ酵素によって、尿中に含まれる

キーワード: オゾン水, 尿石, スライム, 衝撃波, レジオネラ属菌

*株式会社増田研究所 (113-0033 東京都文京区本郷 2-40-11 かねやすビル6階)

Masuda Research Inc., Kaneyasu-Bld 6F, 2-40-11, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

¹hosokawa@masuda-research.co.jp

尿素（ $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ）が分解される。

- (2) 分解された尿素がアンモニアに変換され、便器内の液性がアルカリ性となる。この時のアンモニアがトイレの中の悪臭となる。
- (3) Phが8.0~8.5を超えると、尿中に溶解していたカルシウムイオン（ Ca^{2+} ）が難溶性化合物（炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなど）となる。
- (4) カルシウム成分が堆積して尿石になる。
- (5) 尿石は多孔質であるため、有機物や一般細菌が蓄積しやすい。

この循環で尿石が蓄積され、最悪の場合には、配管の目詰まりが発生し、配管の交換を行う必要がある。

オゾン水を用いた洗浄で尿石の蓄積を防止するには、毎回

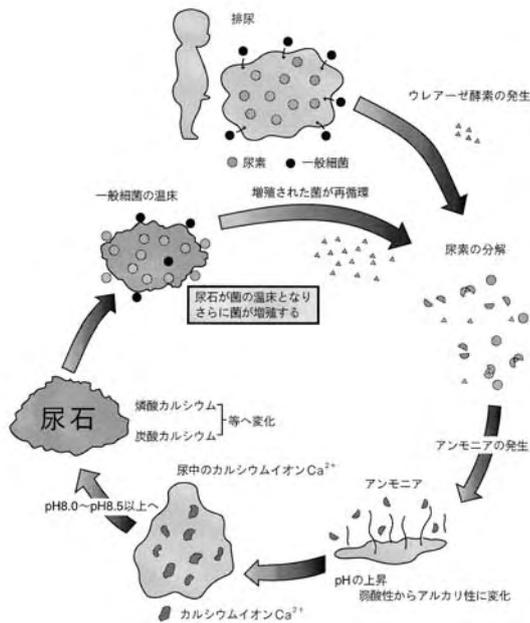


図2 尿石の発生メカニズム。

のフラッシュにオゾン水を使用し有機物の便器や配管の有機物や一般細菌の蓄積を防止する方法²⁾、または、定期的な清掃で一般細菌を殺菌することで尿素分解を防止する方法がある。便器の構造上、トラップや配管の曲がり部分に有機物や一般細菌の蓄積が発生しやすく、例えば、オゾン水を用いたとしても、少量のオゾン水では洗浄効果が限られてしまう。フラッシュするたびに大量オゾン水（数L）を用いることは、節水の観点からも、オゾン水設備の点（各トイレにオゾン水生成装置が必要）からも問題がある。一方、オゾン水を用いた定期的な清掃（例えば、駅のトイレなどは1日2回）で、尿石蓄積防止効果と悪臭防止効果が得られることが判明した。

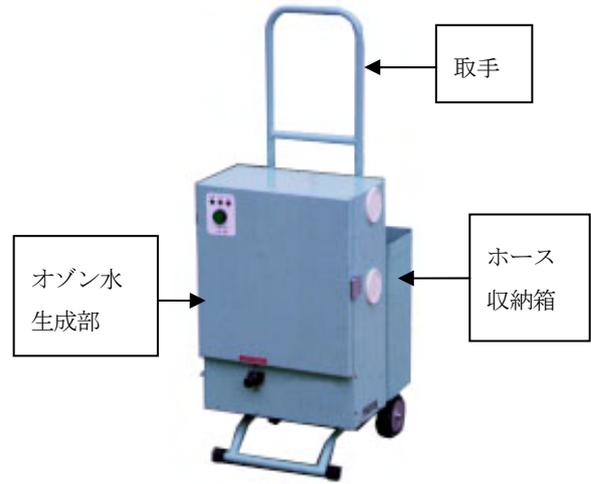


図3 トイレ用オゾン水洗浄機。

この場合のオゾン洗浄装置は、実際の駅構内での試験において、

- (1) 可搬型軽量（15kg程度、車輪付き）で駅構内を移動して各所のトイレを洗浄できること。
 - (2) 水道の蛇口にホースを、コンセントにプラグを差し込むだけでオゾン水を生成できること。
 - (3) 洗浄効率から毎分10L以上のオゾン水を供給できること。
 - (4) オゾン水濃度は0.15mg/L程度以上であること。
- が必要な仕様と判明した。

図4は、アルミ製可搬架台に、水道水圧が低い場合でも安定したオゾン水が供給できるように渦巻きポンプを内蔵したオゾン水生成機を載せ、さらに、ホースの収納ボックスを取付けた構造となっており、駅構内を移動し易く製作されている。J社の各駅に100台以上導入、駅構内各所のトイレの清掃に供され、以下の効果が確認された³⁾。

- (1) 消臭効果：日々使用することで臭いは確実に減っている。
- (2) 洗浄効果：日々の清掃使用で汚れが付着しにくくなる。
- (3) 尿石効果：既に付着した尿石を分解する能力はないが、新たな尿石の付着は防止され、トイレの詰まりが発生しなくなった。
- (4) 洗剤使用の低減：オゾン水洗浄機の順次導入によりトイレ洗浄剤の使用量が大幅に低下した。

3.2 高圧オゾン水による洗浄

図4は、オゾン水を高吐出圧で供給できるオゾン水洗浄機である。本装置もやはり、水道の蛇口にホースを、コンセントにプラグを差し込むだけで6~7L/minのオゾン水を生成で



図4 高圧オゾン水洗浄機。

表1 オゾン水生成機の比較

項目	トイレ用オゾン水洗浄機	高圧オゾン水洗浄機
吐出圧	0.1MPa	0.6~0.8MPa
流量	最大 12L/min	6~7L/min
オゾン水濃度	0.15~0.3mg/L	0.15~0.3mg/L
内蔵ポンプ	渦巻きポンプ	プランジャーポンプ
重量	15kg	30kg

きるが、オゾン水吐出圧として 0.6~0.8MPa が得られる。また、洗浄ガン（ノズル口径）を切り替えることで、通常の水道を 4~4.5MPa の高圧で供給できる。吐出圧を上げることで、魚市場、ゴミ処理施設の床などの洗浄をより効率的に良く行うことができる。すなわち、水流の圧力が増し洗浄面に強く衝突するため、洗浄面の凹凸部の汚れまで洗浄できる。界面活性剤（洗剤）を用いた場合に必要な消泡やすすぎも不要である。2次的効果として、排水溝を流れる間にオゾンは有機物と作用し消滅していく結果、排水溝の洗浄効果（悪臭発生防止など）も得られた。この際、排水溝から汚水が流入する浄化槽が有る場合も、オゾンによる悪影響（浄化槽での生物処理妨害）も発生していなかった。

表1にトイレ用オゾン水洗浄機と高圧オゾン水洗浄機を比較した。何れの装置もオゾン発生素子は同一のものを用いているが、トイレ用オゾン水洗浄機はオゾン水流量を大きくして便器からトラップ、排水管を洗浄するのに有効である。一方、高圧オゾン水洗浄機は吐出圧を大きくし、水流が衝突させることで得られる力学的効果が加味されている。

4. 中濃度オゾン水を用いた配管洗浄

住居やビルの給水・給湯管などの配管に発生するスライム・錆による赤水や異臭味を除去するとともに、配管を延命させるためにオゾン洗浄工法⁴⁾が行われている。鋼材配管内では、図5に示すような錆コブが形成されている場合がある。錆コブの形成過程は図6に示すように

- (1) ズーグレアやスフェロチルスなど鉄バクテリアと呼ばれるバクテリアが水道水中の微量有機物を栄養源として繁殖し、多糖質の粘着物質を分泌し、その粘着物質はバクテリアが配管面に付着するのを助けると共に、水中の浮遊懸濁物質を固着し、ついには微生物・有機物・無機物からなるスライムを形成する。
- (2) スライムの付着した面は他の表面に比べて嫌気性となり、その部分で局所電池を生成し、スライムの付着面から鉄イオンが溶解し腐食が始まる。
- (3) 溶解した鉄イオンは水中の溶存酸素により酸化物(Fe_2O_3)となり、水中のアルカリ分や珪酸と結合凝集して近くに沈着し、錆がコブ状に成長していく。
- (4) 錆コブ内は鉄バクテリアの生育場所となり、鉄バクテリアが第1鉄イオンを酸化し不溶性の水酸化第2鉄($Fe(OH)_2$)を生成し、錆コブをさらに成長させる。
- (5) その結果、鉄バクテリアが沈着した鉄錆が流出し赤水や不快臭なある不味い水となったり、錆コブの成長によって鋼管内は閉塞したり、鋼管肉厚が薄くなったりして配管寿命が短くなる場合もある。

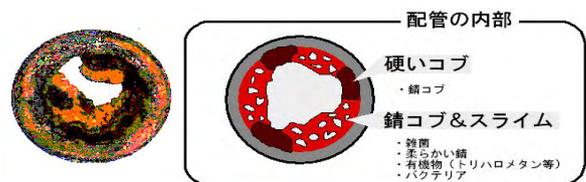


図5 鋼管内の錆コブ。

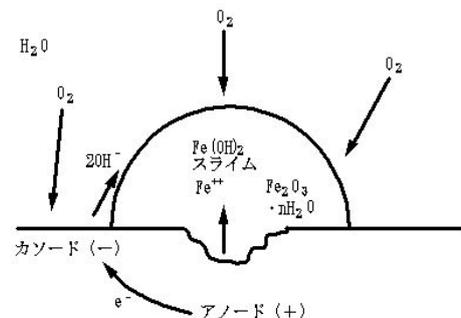


図6 スライムによる錆コブ生成

オゾン洗浄工法では、オゾン発生器で生成されたオゾンガスをオゾン水生成タンクで水道水を循環しながらオゾンを溶解させて、3~5mg/L程度のオゾン水を生成する。オゾン水は加圧ポンプで給水給湯管元栓から給水給湯管内部を高速流で洗浄しながら蛇口などから排出する。その後、圧縮空気を間欠的にオゾン水と同時に給水給湯管を通し物理的な力で洗浄していく。その結果、オゾンの酸化力でスライムなどのぬめりを酸化し、洗浄しやすい状態となったところを、圧縮空気の物理力で洗浄剥離のうえ、蛇口から排出する。この場合も、3~5mg/L程度のオゾン水を大量に生成しながら、流水で使用することで、スライム内部まで浸透し鉄バクテリアの殺菌、多糖類の酸化を行うことが可能となる。

図6に示すものが、オゾン洗浄工法前後の配管内部の内視鏡写真である。オゾン洗浄により錆コブやスライムが除去されている。さらに、オゾン洗浄後は配管内部に不導体皮膜（黒錆：マグネタイト）が形成され、配管内部を保護すると考えられている。また、表2⁵⁾は、オゾン洗浄前後の水質検査の1例であるが、一般細菌が検出されなくなり、鉄分が大幅に低下している。



図6 鉄管内のオゾン洗浄の前後

表2 オゾン洗浄による水道水質の改善の1例

検査項目	洗浄前	洗浄後	基準値
濁度	1	0	2度以下
色度	4	0	5度以下
臭気	異常なし	異常なし	異常でないこと
味	異常なし	異常なし	異常でないこと
pH	7.3	7.3	5.8~8.6
有機物等	1.7	1.4	10mg/L以下
硝酸性窒素・ 亜硝酸性窒素	2.00	1.77	10mg/L以下
塩素イオン	9.0	9.7	200mg/L以下
一般細菌	2	0	100個/L以下
大腸菌群	(-)	(-)	検出されないこと
鉄	0.35	0.03 未満	0.3mg/L以下

鋼管のみならず、ライニング鋼管でも配管接合部などに生じるスライムや錆コブの除去、ライニング管の塩ビ上に付着した酸化鉄やスライムを除去し清潔な状態を保つことができる。

ただし、オゾン洗浄工法の施工により永久的な処理が出来るわけではなく、通常5年ごとのオゾン洗浄を行うことで赤水の発生を防止するとともに、配管を延命することができる。

5. 循環風呂浄化の新技術

近年、循環風呂の不適切な管理により、レジオネラ症が発生し、社会問題となっている。一方、温泉ブームで、各地に浴場が新設、あるいは、増設されているが、貴重な温泉水を節約するため、多くの施設で循環再利用が行われている。

循環風呂経路内には濾過材、配管、集毛器網にレジオネラ菌叢（バイオフィーム：生物膜）が存在する。また、レジオネラ属菌は、そこに生息するアメーバなどの原生動物の体内で増殖するため、これらの生物が生息するバイオフィームの内部にレジオネラ属菌が保護されている。

また、循環浴槽水中では、まず一般細菌や従属栄養細菌の増殖が起き、その後、細菌をエサとするアメーバが急激な増殖が発生し、ほぼ同時期に、レジオネラ属菌が爆発的に増加する実験例⁶⁾があり、浴槽水中でのレジオネラ属菌の増殖にアメーバが深くかかわっていることがわかっている。

すなわち、循環風呂のレジオネラ属菌対策は、

- (1) 有機物の蓄積を防止しバイオフィームの付着を防止する。
- (2) アメーバに対しても有効な殺菌方法が必要である。
- (3) レジオネラ属菌の浴槽への流入を防止する。

ことが必要である。現状は、各地自治体の条例で規制されている通り、塩素注入がもっとも一般的な対策であるが、塩素注入では上記(3)が達成されるのみである。しかも、入浴客か

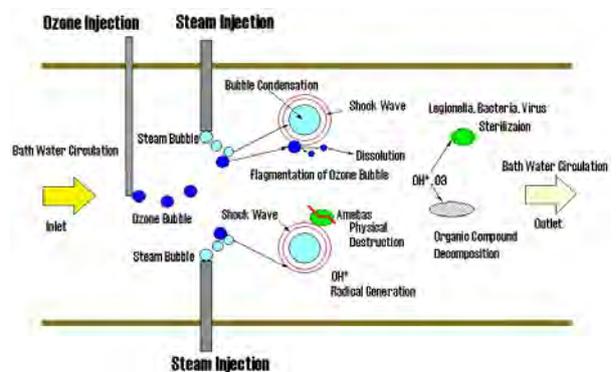


図8 オゾン蒸気キャビテーション法の原理図。

らの塩素臭苦情も多い。

筆者らは図8に模式的に示すオゾン蒸気キャビテーション法⁷⁻⁸⁾を開発し、上記(1)~(3)の対策が可能な循環風呂浄化技術を開発した。オゾン蒸気キャビテーション法は、図9に示すように循環経路の濾過装置の後方(熱交換器を有する場合は、通常、濾過装置-熱交換器の後方)に、反応器を置いて循環湯を浄化するとともに、循環湯をオゾン水化する。反応器の出口に気液分離器を置いてガスを分離しオゾンガスが循環湯に残存し、浴槽に漏洩することを防止している。反応器ではオゾンガスは蒸気注入ノズルの手前でバブル状に注入される。蒸気が蒸気注入ノズルから循環湯中に注入されると、蒸気泡が形成されるが、蒸気泡は急速に循環湯によって凝縮してしまいが、その際に、衝撃波(蒸気キャビテーション)を発生する。蒸気は通常の蒸気ボイラーで発生できる150°C、0.5MPa程度蒸気を使用できる。蒸気注入ノズルの形状や口径によって衝撃波の圧力や到達距離(スタンドオフ距離)は異なるが、1.2mmφの小口径ノズルで発生させた衝撃波でも0.2~0.6MPa程度の圧力が20mm程度は到達することが観測されている⁸⁾。この蒸気キャビテーションによって動物性プランクトン(ア

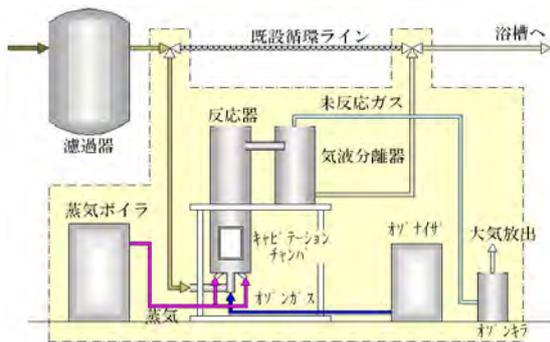


図9 オゾン蒸気キャビテーション浄化装置模式図。

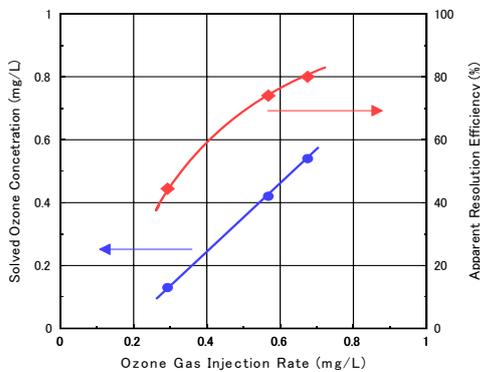


図10 投入オゾンガス量と反応器出口オゾン水濃度との関係。

ルテミア)を死滅できることが確認されており、サイズの大きいアメーバは物理的に破壊されることが期待できる。同時に、オゾンガスの気泡は衝撃波により引きちぎられ、オゾンの循環湯への溶解が促進されるとともに、オゾンと有機物やレジオネラ属菌などの細菌との接触効率が高まる。

図10は、実際の浴場で行ったオゾン蒸気キャビテーションによるオゾン注入量とオゾン蒸気キャビテーション反応器出口でのオゾン水濃度との関係の一例を示している。勿論、循環湯の性状(汚れ具合等)により、この関係は異なるが、オゾンガス注入量(オゾンガス流量)を増やしても、オゾン溶解率は低下するどころか、逆に、見かけ上増加している。これは、循環湯中の有機物と即座に反応し、オゾンが消費されるため、オゾン注入量が低い場合には、オゾン水濃度が上がらないが、オゾン注入量が増えると、循環湯中に溶け込む量が増加するためと思われる。すなわち、蒸気キャビテーションが循環湯中の有機物とオゾンの反応を促進させていると同時に、オゾンの溶解が効率的に進んでいることを示している。

図11は、オゾン蒸気キャビテーション法で、実際の浴場(N社単身寮、1日の利用者:100人、浴槽:7m³、自動塩素注入殺菌装置付き)において12日間の連続運転で得られた結果である。オゾン蒸気キャビテーション装置稼働中はレジオネラ属菌が浴槽水のみならず、濾過器内からも検出されなかった。さらに、有機物濃度(COD)も低い値で維持できた。オゾン蒸気キャビテーション装置を停止し、自動塩素注入殺菌装置のみで循環運転した場合には、有機物濃度は上昇し、濾過器内でレジオネラ属菌が検出されるようになった。オゾ

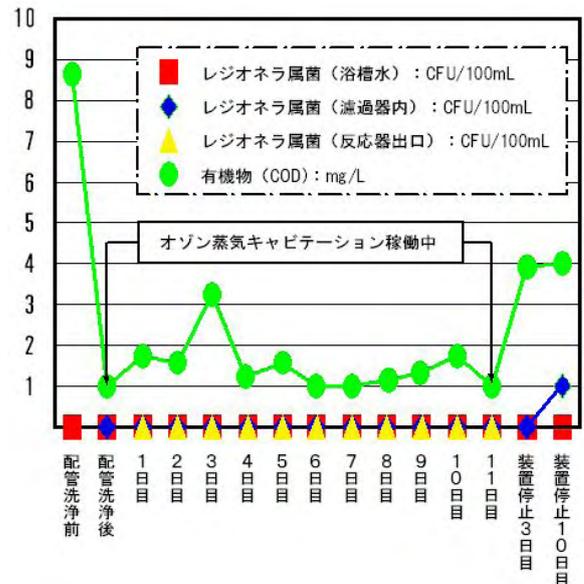


図11 オゾン蒸気キャビテーション法によるレジオネラ菌類ならびに有機物の抑制効果。

ン蒸気キャビテーションにより、湯の有機物などの汚れが低く抑えられた結果、濾過器での有機物の蓄積から一般細菌の増殖、それに続くアメーバやレジオネラ属菌の繁殖が抑えられたものと思われる。この試験では、オゾン投入量も 0.29mg/L と低い値にも拘わらず、レジオネラ属菌の発生防止ならびに湯水の清浄度も低く維持できた。この場合、オゾン蒸気キャビテーション装置の出口でのオゾン水濃度は、0.13mg/L であったが、浴槽への注ぎ口ではインジゴ法による検出限界以下であった。また、浴槽への注ぎ口近傍のオゾンガス濃度もバックグラウンド以上にはならなかった。

このようにオゾン蒸気キャビテーションは、少量のオゾン注入にも関わらず、オゾンを効果的に溶解、接触させることで、レジオネラ属菌の発生を防止すると共に、湯水の清浄が保つことが可能である。

6. おわりに

本稿で紹介したのはオゾン水の応用例は、いずれの場合も、有機物とそれを栄養源として生育するバクテリアや細菌による環境汚染をオゾン水によって浄化する例である。使用したオゾン水濃度は 0.1~5mg/L の比較的低い濃度であるが、流水で用いることで処理効果を得ている。オゾン水濃度は 0.1~5mg/L とはいっても、1cc 中オゾン分子は 10^{15} ~ 10^{16} 個存在するわけで、決して少ない数ではないが、溶存オゾン量以上に存在する有機物が存在する場合、バクテリアや細菌を死滅させることは容易ではない。洗浄などの目的に応じて、如何

にオゾン水を効果的に用いるかが重要である。

謝辞

オゾン水によるトイレの洗浄方法ならびに洗浄装置は、東日本環境アクセス株式会社降幡保雄氏、富士重工業株式会社青山元氏とともに開発したものである。給水給湯管のオゾン洗浄用機器に関しては、アシストプラン株式会社大畑真一郎氏の知識を元に開発した。また、循環風呂用オゾン蒸気キャビテーション法は、静岡県環境衛生科学研究所杉山寛治氏、大畑克彦氏、鈴木光彰氏、日本郵船株式会社藤田裕氏、郵船商事株式会社山口康夫氏、家原利幸氏、エスマック株式会社島村善治氏、瀬戸俊彦氏とともに開発したものである。関係諸氏のご協力に感謝したい。

参考文献

- 1) 日本トイレ協会メンテナンス研究会研究報告 No.5. p.10 (1997)
- 2) 野呂治 他：特許第 3380204 号
- 3) 降幡保雄：せいび, No.374, p.19. 社団法人車両整備協会(2002)
- 4) 葛西憲介 他：特許第 3258653 号
- 5) 大畑真一郎 提供
- 6) 静岡県環境衛生科学研究所レジオネラ・プロジェクトスタッフ：レジオネラ・プロジェクト研究の成果、温泉のレジオネラ除菌、モニタリングシステムの開発、静岡県環境衛生科学研究所(2004)
- 7) 杉山寛治 他：特開 2006-271808
- 8) 橋渡良生 他：第 36 回学生会卒業研究発表後援会,518, 機械学会中国四国学生会 (2006)