

特集

生命を守るオゾン

はじめに

Introduction

小田 哲治*

Tetsuji Oda

オゾンと人間社会

オゾンという響きは、我々に様々なイメージを連想させる。対応する日本語がないことからわかるように、比較的新しい言葉である。そうはいても、40年以上前、筆者が小学生の時、既にオゾンが酸素の仲間であることは、学校で話題になった思い出がある。従ってオゾンが強い酸化力を持つことは、子供心にも、それとなく認識していたのではないだろうか。しかしながら、オゾンが有害物質か、それとも人類に有効な物質であるのかといった基礎的な性質についてはあまり知られていない。ある時期、「高原や山に出かけて胸一杯オゾンを吸おう！」といった標語がはやったように思われる。また、最近、オゾンホールが話題となり、地球を取り巻くオゾン層が我々の生活環境に多大な影響を与えていることが広く知られるようになった。このオゾン層は、宇宙から地球に到達する紫外線を緩和する上で有効であることから、オゾン層の減少は、地上に降り注ぐ紫外線量の増大をもたらすこととなる。その結果、後述のように人体への直接的な紫外線の影響（例えば、本特集でも皮膚への影響が紹介されている）は当然であるが、さらには、生物体系そのものへの影響も大きいものと危惧されている。

オゾン発生と人間活動

筆者は電気・電子工学の研究者で、オゾンそのものとのつきあいは少ないが、電気現象、特に、放電現象とオゾンとは、その発見の経緯からもわかるように深い関係がある。酸素を含む空气中で放電を発生させれば、同時にオゾンも形成される。筆者は、大気圧力中での放電プラズマを利用したガス処理技術の研究を行っているが、その装置の構成はオゾナイザーとほとんど

同じである。逆に言うと、筆者の研究では、オゾンはできない方がよいのであるが、現実には出来てしまうことが多い。歴史的には、オゾンは、工業用としてもよく利用されている。フッ素に次ぐ強力な酸化力を有するオゾンは、酸化剤として多くの分野で既に利用されている。半導体プロセスでは、表面の灰化技術としてUVオゾンが、半導体表面の清浄化やレジスト除去などに利用されている。また、きわめて強い酸化力、殺菌作用などを利用した上下水道やプールなどの水処理、廃棄物などの汚泥処理、病院をはじめとした各所での殺菌処理、悪臭や揮発性有機物（VOC）の分解などのガス処理と広い分野での実用化が進められている。小型のものとしては、トイレでの脱臭殺菌、冷蔵庫の脱臭殺菌など家庭用の低濃度オゾン発生装置も実用化されている。

現在、オゾン発生には、ジーメンスが考案した絶縁物を電極間に挟んだ状態で放電させる無声放電（現在は、バリア放電と呼ぶことが多い）を使うことが一般的である¹⁾。オゾナイザーの問題点は、高濃度オゾンが作りにくいこと、オゾン発生のエネルギー効率が悪いことなどである。そのため、沿面放電型オゾン発生装置²⁾、超短ギャップ放電型オゾン発生装置³⁾、あるいはこれらのいくつかを組み合わせた装置⁴⁾、電源側の工夫、ガス組成の工夫など多くの努力がなされている。その一部は、オゾナイザー最前線として紹介されるものと思う。

上記のような理由から、本特集では、オゾンそのものの解説、装置の話、水と（主に）空気処理などの応用の他に、最近話題のオゾンホールの問題、オゾナイザー開発サイドから見た対策の可能性、人体への直接的な影響をテーマとして取り上げ、各分野での専門家にご執筆願っている。

オゾンと我々との関係を考える場合には、オゾンそのものだけではなく、オゾンと密接な関係がある活性酸素を議論すべきであろう。オゾンを含ませた水、通

* 東京大学大学院工学系研究科教授

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

称、オゾン水が殺菌、脱臭はもとより、魚の成長促進、雑菌の除去など生態系への影響も注目されている。これについては、今後の研究成果に期待したい。以上、オゾンそのものと人間との直接の関係に関しては、以後の紹介記事を参照していただくことにして、以下、筆者の研究でオゾンと関係した研究について一部紹介する。

オゾン層破壊因子特定フロンの除去

オゾンホールを造る原因が、水素をフッ素と塩素で置換した有機物（通常これをフロンとよぶ）と判明した現在、最もオゾン層破壊効果の大きいフロン（塩素とフッ素を含み水素を含まないフロン）は、特定フロンとして製造や使用が禁止されている。現在、回収された特定フロンは、セメントキルンで処理されたり、高温プラズマ（プラズマトーチと呼ばれる）での焼却処理などにより無害化されている。一方、大気中に微量漏洩したフロンについては、低温回収などが難しい。この大気中低濃度フロン分解を放電処理で実現できることを最初に報告したのは、アメリカのRTIの山本（現在、大阪府立大学教授）らである。彼らは、ペレット充填リアクターではCFC-113フロンは分解できず、汚染ガスを封じ込めた同軸型リアクタに高電圧パルスを印加する事で1,000ppmのCFC-113を、最大60%分解することに成功したと報じている⁹⁾。筆者らは、既に、オゾナイザーとして実用に供されていたアルミナ絶縁管に接地電極を埋め込んだ沿面放電型リアクタを用いて大気中100-1,000ppmのCFC-113フロンの分解に成功した⁹⁾。このリアクターを図1に示す。外側の直径1cm、長さ15cm、厚さ1mmのアルミナセラミック円筒で、このセラミック管壁の内部にはほぼ一様に電極板が埋め込まれている。余分な放電を除去するため、この電極は通常接地されている。一方、管の内壁には、幅1mm縞状の放電電極が数本、軸と平行に密着されている。電圧が印加されると、この放電極の端部から放電極と垂直方向、アルミナ内壁にそっ

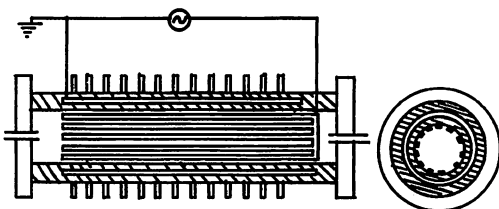


図1 沿面放電型セラミックリアクター

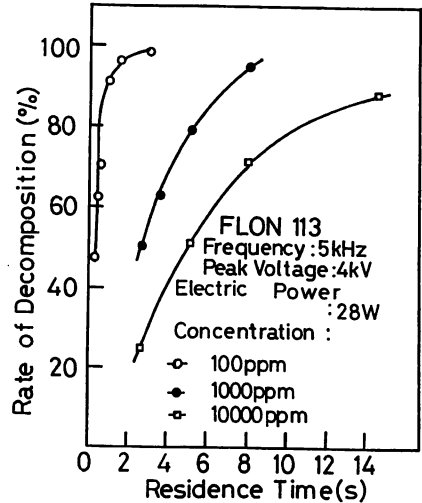


図2 放電電力とフロン(CFC-113)分解率との関係

て放電が進展する。筆者が、励起周波数10kHzの電源を用いて初めてフロン分解に成功したときのガスの滞留時間（ガスがリアクター内部に留まる時間で、ガスの流速と反比例する）とフロン分解率との関係を図2に示す。この場合、放電電力はリサージュ法で測定されている。通常のオゾン発生時は、ガス流量が遙かに大きいこと、冷却をできるだけ働かしていること、放電電力はフロン分解に比較してかなり少ないことなど動作条件は異なる。この条件での直接オゾン濃度の測定はしていないが、多くの実験結果から類推すると、放電電力が大きいためオゾン生成量はほとんどゼロとなっているはずである。オゾン破壊するフロン（地上では丈夫で破壊が極めて難しい）を選択的に破壊するのにオゾン発生装置が流用できること、オゾン発生装置としての最適値よりは遙かに強力なエネルギーを投入することが必要なことが特徴的である。特に、オゾン発生では、生成されたオゾンの分解を防ぐためにできるだけ冷却して低温にすることが重要であるが、フロン分解では人工的に冷却を行わずリアクターの温度を上げた方が分解率が高かったことなど興味ある結果が得られている。オゾン発生においては、酸素分子からオゾン分子が作成されるはずであるが、温度が高いと再び解離してより活性度の高い単原子酸素が発生するといわれている。この酸素がフロンの酸化に役立っているものと思われる。ちなみに、放電電力が少ないときには、窒素ガス中の方がフロン分解が起こりやすいこと、ただし、酸素がないと炭素間の結合が切れたり置換反応が進行するのみで本質的に有機物がなくな

ることではない。ここに、酸素が存在すると酸化反応が進行して最終的に、二酸化炭素と水が形成される。そのため、フロン分解では、できるだけ分解率を高めることが重要である。ちなみに、分解処理後のガスにおいて、塩素は塩酸として検出されているがフッ素は検出されていない。おそらく、分析装置（主に、ガスクロマトグラフ質量分析装置GCMS）の内部にフッ素化合物として吸収されたものと予想される。このときのエネルギー効率はかなり悪いものであったが、バリア放電型装置の開発などからエネルギー効率も向上し、実用に近い状態となっている。ただし、特定フロンが新規使用禁止となったことからこの方面での研究は、やや停滞している。当時の研究では、このリアクターをオゾナイザーとしてオゾンを生じさせ、フロンを含む空気と混合してUV照射による酸化も試みた。このときの実験では、フロンの分解は見いだされていない。

プラズマ処理とオゾン

フロン分解以外にも、プラズマ処理装置による環境改善への挑戦は続いている。オゾン発生装置と同様な、バリア放電、沿面放電などの装置で環境改善に貢献している。最も簡単なものは、室内用の電気集塵装置である。コロナ放電によってダストの捕集に有効なことは勿論、臭い除去などにも有効なようである。この場合にも問題となるのは、逆にオゾンの発生である。室内のオゾン濃度規制は極めて厳しく、室内環境で放電処理を行うことは難しい。現実には、大気中でコロナ放電を行うと、必ずオゾンや酸化窒素が発生する。いずれも環境汚染物質でもあり、居室への放出は強く規制されている。この例が、レーザープリンタや複写機である。静電式複写機やレーザープリンタは、感光体を一様に帯電させるためにコロナ放電を利用するのが普通である。しかし、このコロナ放電はオゾンや窒素酸化物を生じさせる。このため、現在の複写機等では、ファンの出口等に活性炭フィルタを置いてあり、トナーの補充やドラムの交換時に、このフィルタも交換するのが普通である。ここで興味ある事例がいくつか知られている。放電処理の後ろに（放電で形成されたオゾン除去するために）活性炭を配置すると、オゾンが減少するだけでなく、オゾン単独、あるいは、活性炭単独の場合よりも遙かに効率的に悪臭などが除去されるといわれている。正確な反応機構は明らかにされていないが、活性炭がオゾンに触れることで表面が酸化され、常にフレッシュな活性表面が形成されて活性

炭の能力が高まること、活性炭表面に吸着されている悪臭源や有機物などがオゾンによって酸化されて無害化されることなどによるものと推定される。今後、居住空間の清浄化やクリーンルームのガス状有機物除去などには有効な手段として開発が進むものと思われる。ちなみに、活性炭を使わない放電処理では、居住空間へのオゾンの生成を防ぐために温度を上げたヒータなどによりオゾンを意図的に分解させたり、オゾンを分解しやすい触媒を設置したりしている。

これまで述べたように、放電ガス処理は、オゾン発生を伴う。筆者は、これまでオゾン生成には関与せず、フロンをはじめとした有機物処理（主に、ハロゲンを含むもの）や窒素酸化物処理（NO）のみに注目していたが、装置的には、オゾン発生装置と同じであるこ

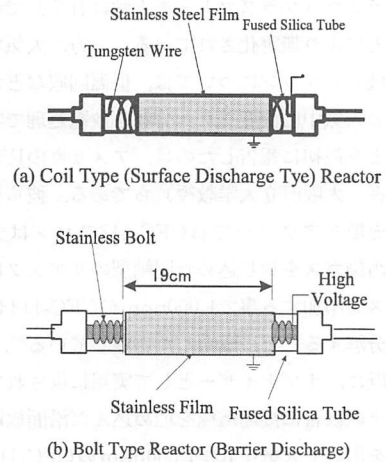


図3 各種プラズマリアクター

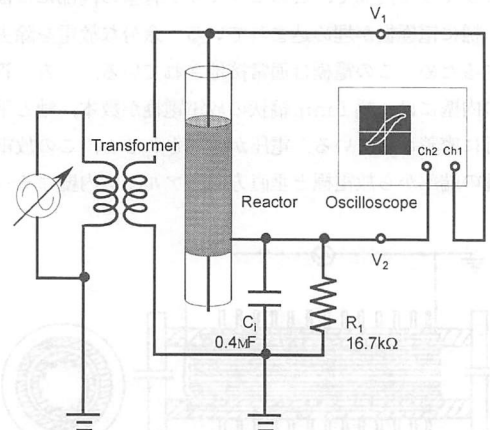


図4 商用周波数励起プラズマリアクターの測定回路

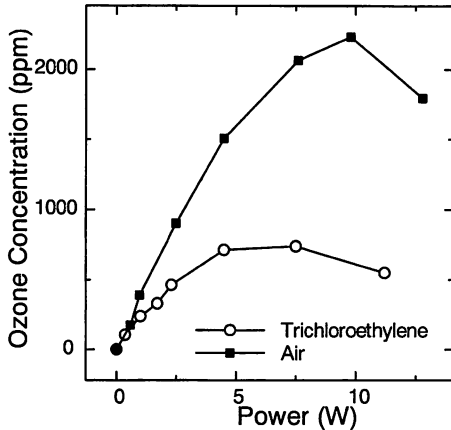


図5 空気のみと1,000ppmのトリクレンを含む空気をプラズマ処理したときのオゾン発生濃度

とから、オゾン形成についても比較検討を始めている。最近筆者が使用している非熱平衡プラズマ発生装置を図3に示す。(a)は沿面放電型リアクターで、アルミナ管の代わりに高絶縁ガラス管を使用し、放電極にも螺旋状のコイルをガラス管の内壁に接触させているだけである。内部の観測が容易なこと、放電極と接地電極間の静電容量が小さいこと、試作が容易な利点がある。(b)は放電極に溝のついたボルトを用いたもので、放電の均一性に優れている。またその電源回路と電力測定のためのリサージュ波形を図4に示す⁷⁾。VOC汚染ガス処理では、温度が低い必要がない(むしろ高い方が酸化反応は進行し易いため)ため、冷却の工夫がない。純粋な乾燥空気を材料気体として、この装置によるオゾン発生濃度と放電電力との関係を図5(■にて)に示す。一方、1,000ppmのトリクロロエチレン(通称、TCEと略す)を含んだ空気を同じ条件で放電処理した時のオゾン発生濃度も同じ図5⁸⁾に白丸○で示す。僅かなTCEでオゾンの生成量が大きく変化することがわかる。いずれも、ガス流量は、0.4l/minであった。ちなみに、条件がよい場合には、90%以上のTCEを分解するために必要な放電エネルギーは図2や図5の場合と比較すると0.5W以下とかなり小さい⁷⁾。この値は、今後、更に改善される可能性がある。TCEの分解処理では、商用周波数である50Hz励起の場合が、最もエネルギー効率が高かったが、純粋空気を処理したときのオゾン生成に関しては、500Hz励起の方がエネルギー効率が高いことなど、反応によって周波数特性が異なることが認められており、これらを考えると今後の研究課題はたくさんあると思

われる。

低温オゾンの思い出

オゾン発生では、オゾン生成のエネルギー効率を高めるために、温度を冷やすことが効果的である。故増田名誉教授の研究室では、冷やしすぎでは、オゾン液体を作ってしまう、強烈な破壊力を経験した学生も多数いた。その経験からか、後には高濃度オゾンを液体のままに安全に貯蔵する技術に発展し、高温超伝導材料の開発に役立ったのも、ついこの間のように思われる。オゾンは、怖いものであると同時に、有効に利用すると他に代えがたい極めて有用なものである。安定性が悪く、すぐに分解するのが欠点であり、その保存も重要な技術である。

おわりに

以上、オゾンと関係する事象をいくつか紹介した。オゾンは、その発生において電気に極めて強い関係を有していることから、電気工学を仕事の間とする筆者にとっても、オゾン作成だけでなく副次的に発生するオゾンを含めて、常に関心を持っている。また、人間への影響も極めて多岐である。オゾンは人間にとって有害なのか、有益であるのか。一般的には、強い酸化性のために生体を痛めるものとして有害とされているようであるが、活性酸素は、生体機能を向上させるとの話聞くこともある。その真偽のほどは知らないが、薬は毒でもあるといわれるように両面性を有しているのではなかろうか。また、殺菌、酸化剤としての産業応用等、オゾンの有効利用範囲は極めて広く、オゾンの性質を見極めた上での効果的な利用は、人類にとって必要不可欠であろう。その意味でも、最近の話題を紹介する以後の解説はエネルギー・資源の有効利用を目指しておられる読者に有益なものと思ふ。依然として神秘的物質オゾンと人類とのつながりは今後も長く続くであろうが、末永く良好なつきあいを期待したいものである。

参考文献

- 1) 電気学会技術報告127号 放電によるオゾンの発生とその応用 (1982)
- 2) S. Masuda, K. Akutsu, M. Kuroda, Y. Awatsu and Y. Shibuya ; A Ceramic-Based Ozonizer Using High-Frequency Discharge, IEEE Trns. IA24, (1988) 223-231
- 3) 葛本昌樹 ; 高濃度オゾンナイザーとその応用, 静電気学会誌, 21, (1997) 18-21

- 4) 伊藤泰郎; 放電重畳法によるプラズマリアクターの開発, 静電気学会研究会 IESJ95-1-7 (1995) 65-74
- 5) T. Yamamoto, K. Ramanathan, P. A. Lawless, D. S. Ensor and J. R. Newsome; Control of Volatile Organic Compounds by an AC Energized Ferroelectric Pellet Reactor and a Pulse Corona Reactor, IEEE Trans. on IAS, 28, (1992) 528-534
- 6) T. Oda, T. Takahashi, H. Nakano and S. Masuda; Decomposition of Fluorocarbon Gaseous Contaminants by Surface Discharge-Induced Plasma Chemical Processing, IEEE Trans. on IAS, 29, (1993) 787-792
- 7) T. Oda, T. Takahashi and S. Kohzuma; Decomposition of Dilute Trichloroethylene by Using Non-Thermal Plasma Processing-Frequency and Catalyst Effect, Conf. Rec. 1998 IEEE/IAS Ann. Meeting, (1998) 1871-1883
- 8) T. Oda, T. Takahashi and K. Tada; Decomposition of Dilute Trichloroethylene by Nonthermal Plasma, IEEE Trans. IA, 35, (1999) 373-379

資料紹介

資料名：自動車交通

編者：日産自動車株式会社総合研究所車両交通研究所

発行：日産自動車株式会社総合研究所車両交通研究所

本資料は自動車交通1999（年刊，第8巻）として1999年3月に刊行された。現代は車社会といわれていて、今日の生活を支える基盤として重要なものである。しかし、一方では環境問題や安全性など解決すべき課題もある。すなわち、交通空間の整備、高度道路交通システム（ITS）の進展、交通需要マネジメント（TDM）の取り組み、環境・エネルギー問題への取り組みなどが課題であろう。

本資料の調査研究報告は、高効率・クリーン自動車の導入効果として、石油需給の予測、高効率・クリーン自動車の環境性能、環境への高効率・クリーン自動車の導入影響、また、天然ガス起源の次世代自動車用燃料のLCA評価、さらに安全性に関して記述されている。各項目において考察と課題の項が設けられている。また、本資料では交通の現状として、多様なモビリティとそれを支える交通網、安全で快適なモビリティ確保への取り組み、人・自然との共存に大別され記述されている。とくに人・自然との共存の分類に興味を引かれた。それは自動車のリサイクルへの取り組み、騒音対策、大気汚染改善への取り組み、エネルギー効率の改善、地球温暖化への取り組みであった。また、交通に関する基礎統計資料も豊富であり、ITS関連資料（日、米、欧）も掲載されている。

本資料は83頁であるが、全体としてよくまとまっており、内容の深さ、図表的確なものが多い使用されていて、自動車交通に関する課題について、全体が眺められ、理解が深まった。たいへん興味をもてる資料である。

（評者：小山 清（大阪市立工業研究所））

問い合わせ先

日産自動車(株)車両交通研究所 交通研究グループ（担当：佐々木）

住所 〒104-8023 東京都中央区銀座6-17-1

TEL 03-5565-2133（直通）、FAX 03-5565-2134

e-mail : kyoko-sasaki@mail.nissan.co.jp

「インターネットでも、公開しております。

http://www.hot.nissan.co.jp:88/INFO/AUTO_TRANNS/index_j.html