

オゾンとは何か

Ozone

杉 光 英 俊*

Hidetoshi Sugimitsu

1. はじめに

オゾンは自然界では海や山のような紫外線の強い地上でごく微量にできるほか、成層圏のオゾン層には高濃度に存在して地表への紫外線の到達を防止している。自然物としてはフッ素に次ぐ強い酸化力をもつが、最終的には酸素に分解するため、過剰に使用しても二次的な公害を引き起こす恐れがない。しかも他の酸化剤と違って空気と電気さえあればつくることができ、発生量は電氣的に制御が可能である。このような利点のため、近年はハイテク産業から民生分野まで広く利用が拡大している。

ここでは、個々の詳細は他に譲って、これからオゾンの利用を検討してみたいという人たちに、オゾンとは何か、を紹介してみたい。尚、本稿の各事項の詳細については拙著を参照していただきたい¹⁾。

2. オゾンの発見

1785年にオランダのマルムは酸素に電気火花を起こして「電気のおい」を発見し、クルックジャンクは1801年に水を電気分解して「塩素に似たにおい」が発生することを認めている。これらが同じ物質であることをつきとめ、ギリシャ語の「におい」の意味である「オゾン」と命名したのがオゾンの発見者とされているShönbein (1840年)である。シェーンバイン自身が当初オゾンは塩素や臭素に似た元素だと誤解していたためもあって、酸素原子3個からできていることが確定されたのは二十年以上も後になってからである。構造についても、原子価の概念からは酸素原子が正三角形に結合すればよいわけだが、結合角からは考えにくく議論がわかれていたが、実際には頂角116.5度の二等辺三角形であることがマイクロ波の解析で確かめ

られた。電子構造についても種々の議論があったが、現在では両端の酸素原子に電子が偏在するピラジカル構造をもつと考えられている²⁾。

1857年には放電を用いたオゾン発生器がジューメンスによって発明され、工業的な利用が可能になった。この発明は百年以上たった今でもオゾン発生器に利用されている。

当時ヨーロッパ各地ではコレラが猛威をふるっていた。コレラの本当の原因は当時まだわかっていなかったが、オゾンが不潔な悪臭を除去することから、オゾンは「伝染を引き起こすものを絶滅させる力」があると広く信じられていた。このことは確かに当たっているといえよう。

1880年から1890年代にかけてコッホを中心とする病原細菌学が起り、伝染病が飲み水に起因することが知られるようになった。1892年にオールミュラーによってオゾンに殺菌作用が見出され、幾つかの経験を重ねた末、1906年にフランスのニースで水道水の消毒に利用された。以後フランスを中心にヨーロッパではオゾンによる浄水が普及し今日まで続いている。食品の貯蔵に有効であることがわかったのもこの頃である。

しかし、塩素にも殺菌作用が見出されると、価格も安く効果も安定している塩素の利用が世界の大部分になっていった。オゾンが再び注目されるようになったのは、1970年代に塩素と有機物との反応によってトリハロメタンに代表される多くの発ガン性塩素化合物が生じることがわかってからである。1992年頃から米国につづいて日本でもオゾン利用の浄水場が認可されるようになった。同時に民間でもオゾンの利用が盛んになり、1996年に厚生省は「天然添加物」にオゾンを加えて食品現場への利用を認め、さらに院内感染対策や有害なEOG、ホルマリンなどの消毒滅菌剤にかわるものとしてオゾンの利用を認可し始めている。医療におけるオゾンの利用はドイツでは古い歴史があるが、日本では先年に日本医療オゾン研究会が発足して研究が始まっ

* 徳山大学経済学部教授

〒745-8566 徳山市久米栗ヶ迫843-4-2

たばかりである。

3. 物理化学的性質

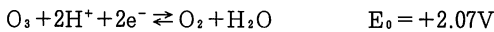
オゾンは常温では微青色の気体で、高濃度に水に溶解した場合には青い着色が認められる。分子量48.0、密度2.144g/L (0°C)、沸点-112°C (1 atm)、融点-192.7°C、特有の強い臭気があり0.01~0.05ppmで存在を感知できる。

成層圏では紫外線により生じた酸素原子の再結合によってオゾンが発生し、オゾン層を形成している。オゾンは紫外線を幅広く吸収するが、254nmを中心とする水銀ランプの紫外線がオゾンのハートレ吸収帯に一致しているため、これがオゾン濃度の測定に利用されている。

オゾンのもつ性質の多くはその強力な酸化力にある。酸化とは電子を引き抜く力である。この尺度としてNernstの酸化還元電位 (Oxidation Reduction Potential) が用いられる。

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

ここで、 E_0 は標準状態 (25°C) における電位 [V]、 R はガス定数、 T は絶対温度、 n は反応に関与する電子の数、 F はファラデー定数、 $[Ox]$ $[Red]$ はそれぞれ酸化体、還元体のモル濃度を表す。 $[Ox] = [Red]$ の場合 $E = E_0$ である。 E_0 の二、三の例を示す。

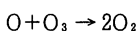
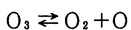


酸化剤として従来利用されている塩素に比べればオゾンの酸化力は著しく高い。したがって、塩素では処理が困難な多くの物質を酸化処理することができる。

4. オゾンの化学的性質

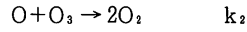
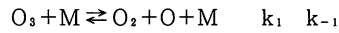
オゾンは室温でも自然に分解して酸素にもどる。空気中での寿命は条件によって異なるが普通数十分から数時間、水中では数分から数十分である。

室温での分解機構は広く調べられている。Chapmanと共同研究者達は、過剰酸素共存下でオゾンの分解を研究し、反応はオゾンについて二次であることを見出した。後にJahnは速度が酸素濃度に逆比例することを見出し、これを説明するために次の機構を提案した。



しかし、現在では、オゾンのように簡単な分子の分

解は、超高压以外では二次反応領域にあることが認められている。そこで、Benson AxworthyはJahnの機構を次のように修正した⁵⁾。

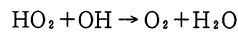
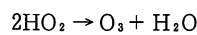
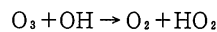
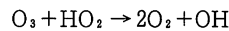
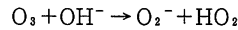


$$-d [O_3] / dt = \frac{2k_1 k_2 [O_3]^2 [M]}{k_{-1} [O_2] [M] + k_2 [O_3]}$$

一般に観察されるオゾンの消滅速度は上式で予測されるものよりはるかに速い。これは気中の不純物や壁面との反応のためである。

オゾン発生器から発生するオゾンは0.01~200g/m³である。通常これを水に溶解して0.1~20mg/Lのオゾン水として利用することが多い。しかし、分配率から計算した平衡状態での水中オゾン濃度 C_L (mg/L) は気中オゾン濃度 C_0 (mg/L) の約30%になり、3%オゾンの水中濃度は最高でも8.9mg/Lにしかない。さらに、オゾンは水に溶けにくく、オゾンを効率よく溶解させることが重要になる。溶解効率が悪いと大きな能力の発生器が必要になり、未溶解オゾンの分解を含めて、エネルギー損失が大きくなる。

水中におけるオゾンの分解速度は酸性では遅いが、アルカリ性では $[OH^-]$ 濃度に比例して増大する。この機構は次のように考えられている⁴⁾。また、 k_a 、 k_b の値は諸岡⁵⁾や杉光⁶⁾により報告されている。



$$-d [O_3] / dt = k_a [OH^-]^{1/2} [O_3]^{3/2} + k_b [OH^-] [O_3]$$

$$k_a = 1.8 \times 10^{18} \exp(-20.6 \times 10^3 / RT)$$

$$k_b = 4.7 \times 10^{13} \exp(-17.9 \times 10^3 / RT)$$

気相における場合と同じように、通常の水中でのオゾンの消失は上式から予測されるよりもはるかに速い。これは、液中から気中へのオゾンの散逸があることと、溶液中の物質との反応による。海水にオゾンを溶かすと臭化物イオンを酸化して残留性の臭素酸化物を生成する。

4. オゾン反応の特質

4.1 オゾンによる酸化

オゾンの酸化力を利用して水中の汚濁物質を分解、無害化させるいわゆる酸化処理は、水処理における重

要な役割を占め、今後ますます発展していく要素を有している。たとえば、有害な有機物を完全に酸化すれば、二酸化炭素、窒素、水、硝酸、硫酸のような無害な物質に変化し、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} のような水溶性金属イオンは不溶性の水酸化物や酸化物として除去することができる。生物学的酸素要求量 (BOD)、化学的酸素要求量 (COD) も酸素を消費する成分を酸化することにより除去される。

オゾンは理論的にはほとんどの有機化合物を炭酸ガスと水に分解する力があるが、オゾン処理によって一時的には逆にBODが増加する場合もある。難分解性の高分子化合物などが分解され、生物分解性が増した結果である⁷⁾。

4.2 オゾンによる脱色

廃水の着色は目視できるために問題になりやすい。有機着色成分の多くは分子内に多数の二重結合をもつ不飽和化合物である。着色は二重結合にあずかる π 電子の励起が可視光に相当するため、オゾンはこの二重結合の間に入り込み開裂して脱色する。脱色したからといって完全に分解されたわけではないが、生物分解性が高まるため、処理効率を高めることができる。なおインジゴブルーのオゾンによる脱色は過酸化水素と共存する溶液中のオゾンの定量に利用されている⁸⁾。

4.3 オゾンによる脱臭

資源の有効利用に際して、しばしば悪臭の発生が問題になる。悪臭成分の多くは、 $-SH$ 、 $=S$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 $-OH$ 、 $-CHO$ らの基をもち、オゾンはこれらの基との反応性が大きく、強力に脱臭することができる。

4.4 オゾンによる殺菌

細胞膜は諸物質の選択透過性を支配すると同時に、種々の酵素が存在する。オゾンに接触するとまず膜上の酵素の機能が停止し、次にイオンの選択透過性が変質する。さらに酸化が進むと細胞膜が損傷を受けて死滅に至る。このような機構のために塩素に抵抗性があるウイルスや原生動物なども幅広く殺滅する効果があり、耐性菌も生じにくい⁹⁾。

空気の殺菌では水分の影響がある点に注意する必要がある。湿度50%以下では殺菌率は急激に低下する。

4.5 オゾンによるスライム防止

火力発電所の復水器冷却管などには大量のスライムが付着し、熱効率の低下や故障の原因になる。スライム除去のための運転休止や除去したスライムの廃棄などは大きな問題である。このスライムの防止にオゾン

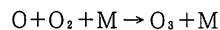
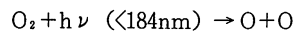
が利用できる。

4.6 難分解性有機物処理

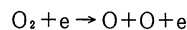
浄水処理場、下水処理場、し尿処理場、各種廃水処理場の難分解性の有機汚泥や産業廃棄物処理場などからの高COD浸出水などは高濃度オゾンやオゾン利用促進酸化処理法などによって処理が可能になる¹⁰⁾。セルロースなどのオゾン処理により生物分解性が高まり資源の有効利用に役立つことが期待される。

5. オゾンの発生

オゾン発生器には放電式、水電解式、ランプ式などがあり、それぞれに一長一短がある。市販のオゾンランプは低圧水銀ランプである。低圧水銀灯の出す紫外線には254nmと184nmが含まれているが、オゾンを発生させるのは184nmの方で、次の反応でオゾンが発生する。

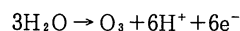


幅広い用途に使われているのは放電を利用したものである。一般に空隙0.1~2 mmの電極間に起こる無声放電やセラミック電極表面に発生するコロナ放電を利用したものなどがある。いずれも次式によりオゾンが発生する。



問題は空気の湿度や電極の温度が上がれば発生効率が著しく低下することで、工業用ではこれらの補機の性能が重要になる。このような付属設備が初期コストを上昇させるが、原料は空気だけでよいためランニングコストは比較的安く、現在では十分塩素に競合できるまでになっている。ガラスのかわりにセラミックとしたものや、線状タイプなども市販されている¹¹⁾。

水を電解する際、陽極に二酸化鉛を使うとオゾンが発生する。これに固体電解質膜を組み合わせたのが市販の水電解式オゾン発生器である。原料には純水が必要であるが、高濃度オゾンが得られることと補機が少ないメリットがある。



6. オゾンの安全性

通常的环境でのオゾン濃度は0.03~0.06ppmである。ヒトは0.02ppm程度でオゾンの臭気を感じ、0.1ppm前後から鼻、喉の刺激を感じる。これ以上の濃度で暴露し続けることは実際には考えられないが、繰り返し

オゾンの暴露をうけると呼吸器系の機能低下や頭痛、頭痛などの原因になる。

労働衛生における作業場の安全基準値は作業員が通常1日8時間、週40時間暴露しても健康上問題ないとされる大気中濃度の時間荷重平均値 (Time Weight Average) で表され、日本産業衛生学会はこれに0.1 ppmを採用し、15分間の短期暴露において許容濃度の1.5倍を超えないこととしている。

アメリカのACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) は永くTWA値0.1ppmをとってきたが、1989年から天井値 (Ceiling limit), 1993年から暫定的にTWA値0.05 ppm, STEL値0.2ppmを提案している¹²⁾。幸いオゾンは基準値以下の量で十分感知できるため、死に至る重大事故の発生は世界的に知られていない¹³⁾。

オゾンは速やかに分解し環境に残留する危険性は少なく、またオゾン処理副生物は基本的には浄水過程の副生物に類似しているため、その安全性は水道殺菌の歴史に支持されている。アミノ酸や糖のオゾン処理生成物にも変異原性は認められていない¹⁴⁾。

7. おわりに

オゾン利用のマーケットは、現在20~50億円と見られているが、利用可能な潜在マーケットは2000~3000億円、条件が整えば1兆円にのぼるとの見方もある。

オゾン利用の促進にのためには、低コスト、高効率オゾンナイザの開発、高濃度オゾンナイザの開発、低コスト、高効率反応装置の開発、反応促進剤の開発、オゾン貯蔵技術の開発、低コストオゾンセンサの開発、超低濃度および超高濃度オゾン測定器の開発、低コスト高効率オゾン分解材の開発、用途技術開発などが主要である。

オゾン利用についてはまだ未開拓な部分も多く、ベンチャー企業から大企業まで150~160社が研究開発や販売活動を行っているといわれる。その一方では、オゾンについての基礎知識の不足によるトラブルも聞かれる。オゾンの技術は簡単に見えて実は奥が深い。オゾン利用の拡大に伴い、オゾンの適切な利用技術の安全対策技術の研究もますます重要となってきた。

文 献

- 1) 杉光英俊; オゾンの基礎と応用, 光琳 (平8)
- 2) P. J. Hay, T. H. Dunning and W. A. Goggard; Configuration Interaction Studies of O_3 , and O_3^+ Ground and Excited States., J. Chem. Phys. 62, 3912-3924 (1975).
- 3) S. W. Benson and H. J. Axworthy; Mechanism of the Gas Phase, Thermal Decomposition of Ozone, J. Chem. Phys., 26, 1718-1725 (1957).
- 4) J. Weiss; Trans. Faraday Soc., Investigations on the radical HO_2 in solution, 31, 668-681 (1935).
- 5) 諸岡成治他; 水溶液中のオゾンの自己分解, 化学工学論文集, 4, 377-380 (1978).
- 6) 杉光英俊; オゾンの基礎と応用, 239-264, 光琳 (平8)
- 7) 高橋信行; オゾン水による難分解性有機物の分解, 防菌防黴, 27, 131~137 (1999).
- 8) H. Bader and J. Hoigne; Determination of Ozone by the Indigo Method, Water Res., 15, 449-456 (1981).
- 9) 神力就子; オゾンによる殺菌機構, 防菌防黴, 22, 431-438 (1994).
- 10) 杉光英俊; 水環境におけるオゾンの利用状況, 水環境学会誌, 21, 126-132 (1998).
- 11) 杉光英俊他; 線状オゾン発生体の開発とその応用, 第8回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 100-103 (1999).
- 12) 有藤平八郎; 労働環境中オゾンの環境影響について, 産業医学レビュー, 4, 9-34 (1992).
- 13) ザックス; 有害物質データブック, 丸善 (平2).
- 14) 内藤茂三食品保存へのオゾンの利用に関する研究, 防菌防黴, 20, 365-372 (1992).

協賛行事ごあんない

平成11年度資源・素材関係学協会合同秋季大会 「資源・素材 '99 (京都)」について

【主 催】(社)資源・素材学会

【会 期】1999年11月1日(月)~3日(水)

【会 場】京都会館

(京都市上京区烏丸通上長者町上ル)

京都ガーデンパレス

(京都市上京区烏丸通下長者町上ル)

【内 容】シンポジウム, 一般発表, 見学会,

ポスターセッション, 懇親会 等

【問合せ先】(社)資源・素材学会

東京都港区赤坂9-6-41

Tel 03-3402-0541, Fax 03-3403-1776