

多孔質セラミックを用いた バリア放電によるフロー処理での水中の大腸菌殺菌

加藤 弘貴^{*,1}, 安岡 康一^{*}

(2014年3月29日受付; 2014年9月22日受理)

Sterilizing *E. coli* in Flowing Water using a Dielectric Barrier Discharge separated Porous Ceramic

Hiroki KATO^{*,1} and Koichi YASUOKA^{*}

(Received March 29, 2014; Accepted September 22, 2014)

The poor microbial quality of household water causes widespread hazards to human health. To address this public health challenge, this paper introduces a compact water treatment device for sterilization. Sterilizing *Escherichia coli* (*E. coli*, NBRC3972) in a flowing water system is demonstrated using atmospheric air plasma generated by dielectric barrier discharges. A porous ceramic is used as the dielectric barrier, and the generated ozone dissolves into a solution through tiny apertures in the ceramic. The solution possesses an initial concentration of $\sim 10^7$ CFU/mL and is inactivated for 20 s. The concentration of the dissolved nitrogen oxides increases with increasing discharge power density and the concentration of dissolved ozone decreases by reacting with nitrogen oxides. Consequently, the sterilization rate decreases with increasing discharge power density. Fine bubbles are generated in a high flow rate of the solution. The ozone dissolution rate increases with the increasing flow rate of the solution. Study results imply that the lowest energy required to kill 90% of the organisms was 0.080 J/mL for a 1 L/min flow rate of the solution.

1. はじめに

先進国を始め我が国でも上下水道の整備が進み、水関連の衛生環境は大幅に改善されてきた。しかし2011年の世界保健機関 (WHO) のデータによるとアフリカにおける上水整備は64%, 下水は34%にとどまっている¹⁾。十分な水道設備が無い結果から微生物による生活用水の汚染が進むことから、健康への被害が懸念される。大腸菌は微生物による水質汚染の指標であり、WHOの定める飲料水水質ガイドラインでは「100 mL中に検出されてはならない」となっている²⁾。よって大型の上下水道設備が導入できない地域においては、小型低価格の水除菌装置によって職場や学校、家庭等での衛生環境が大幅に改善できると考えられる。

近年大気圧放電を用いた水中の微生物殺菌が盛んに研究されているが、この方法は空気と電気だけで殺菌が可能であり追加薬液を必要としないため、上記用途に最適

な方法である。水中の微生物殺菌例としては、水中パルス放電³⁾、水中パルスコロナ放電⁴⁾、水中パルスストリーマ放電⁵⁾、水中の気泡内への放電^{6,7)}、針対水面放電⁸⁾、パルス高電界⁹⁾などの方法が報告されている。しかしこれらの大部分は水を溜めて殺菌するバッチ処理であり、生活用水の除菌に必要であると考えられる水を流して使うフロー処理の研究例はほとんどない。

オゾンは空気もしくは酸素を原料として、式(1)、(2)で示す電子衝突および三体衝突過程を経て放電で容易に生成することができる。オゾン殺菌は塩素殺菌と比較して高い殺菌効果があり、また発がん性物質であるトリハロメタンの生成がなく¹⁰⁾、おいしい水を提供できる一方で、導入設備費と運転価格ともに高いといった課題がある¹¹⁾。



オゾン除菌装置の大型化、高コスト化の一因として、オゾン発生器と除菌装置とが別に必要であることが考えられる。このため本研究で用いた放電除菌リアクタは、多孔質セラミックを誘電体バリアとする同軸型オゾン発生電極構造とした。フロー処理水は多孔質セラミック表面を通過し、セラミック表面の微細オゾン気泡によって除菌されると同時に、オゾン発生電極部の冷却を兼ねることができ¹²⁾。実際に大気圧空気を使用して水中大腸

キーワード: バリア放電, 大気圧空気プラズマ, 殺菌, オゾン, フロー処理

* 東京工業大学大学院 理工学研究科 電気電子工学専攻
(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Department of Electrical and Electronic Engineering,
Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama,
Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

¹ kato.hi@plasma.ee.titech.ac.jp

菌の除菌性能と水中のオゾン濃度と窒素酸化物濃度を評価し、さらに生活用水のフロー殺菌として使用する際の課題を明らかにした。

2. 実験装置と評価方法

2.1 放電除菌リアクタ構成

図1に放電除菌リアクタの写真と構造図を、図2にバリア放電の電極拡大図を示す。放電除菌リアクタは同軸円筒型で、内径 25 mm のアクリルパイプの内側を外径 6 mm、内径 4 mm の PYREX ガラス管 (関谷理化, STD6NP) と外径 11.5 mm、内径 8.5 mm、平均孔径 5.5 μm の多孔質セラミック (萩ガラス工房, A15) で構成した。放電部分のギャップ長は 1.25 mm となった。多孔質セラミック内部に大気圧空気を流し、ガラス管内側に高電圧電極を取り付け、アクリルパイプの内側と多孔質セラミックの外側の間を流れる処理液を接地した。処理液の導電性から、多孔質セラミックの周りは接地電位に保たれた。高電圧を印加すると多孔質セラミックとガラス管の間で誘電体バリア放電が発生し、空気プラズマが生成した。空気プラズマによりオゾンが生成され、多孔質セラミック

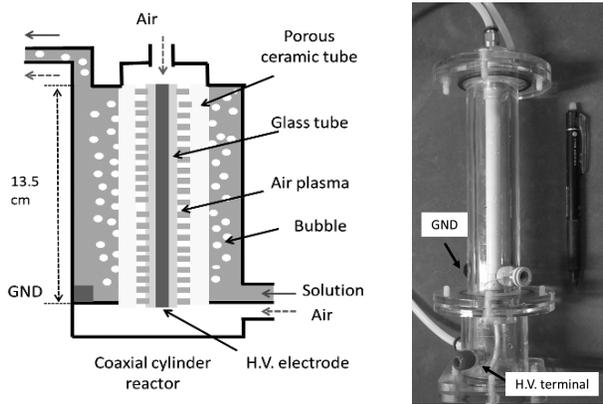


図1 放電除菌リアクタ構成
Fig.1 Schematic of discharge and sterilization reactor.

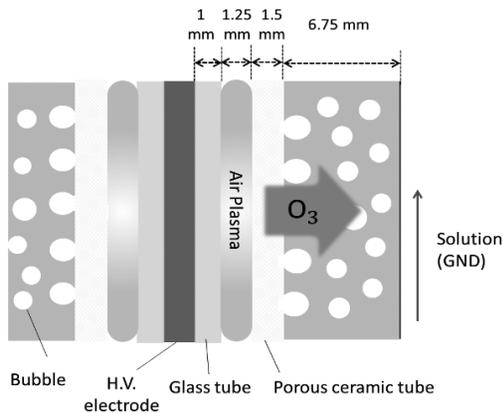


図2 電極構成
Fig.2 Schematic of electrode.

表面で即座に処理液と接触させた。一般的にバリア放電により発生した熱によりガス温度は上昇しオゾンの分解反応が増加してしまうため、電極部分を冷却する必要がある。処理液を多孔質セラミック外側に流し接地電位とすることにより、処理液を冷却水として利用し、さらに放電部分に供給する室温程度の空気により電極部分を冷却した。

2.2 実験構成と測定方法

図3にフロー処理の実験構成を示す。ファンクション・ジェネレータ (Tektronix, AFG320) で発生した正弦波交流電圧を、増幅器 (エヌエフ回路設計ブロック, HVA4321) で約 10 kV に昇圧して放電除菌リアクタの高電圧電極に印加した。放電除菌リアクタに流れた電荷を測定するため静電容量 2 nF のセラミックコンデンサ (TDK, UHV9A) を接続した。空気はガスポンペ (大陽日酸, 純度 G3) より供給し、マスフローコントローラで流量を 0.253 Pa・m³/s (150 sccm) に制御した。放電除菌リアクタへ空気を供給する手前でのガス圧力を、バラトロン (MKS, 626) で測定した。処理液はポンプを用いて放電除菌リアクタに供給し、処理液の流量は ~1 L/min に制御した。処理液温は室温程度であり、18.6°C~21.0°C であった。多孔質セラミックをガスが通過する際の圧損は、処理液の流量を増加させるとともに増加した。処理液流量 1 L/min ではリアクタへ空気を供給する手前のガス圧力は 0.148 MPa だった。リアクタ出口は大気開放としたため、この時の圧損失は 0.047 MPa 程度と考えられる。

処理液に溶存した窒素酸化物はイオンクロマトグラフィ (Metrohm, 861 Advanced Compact IC) で測定した。放電除菌リアクタ通過後は気液混合しているため、気液分離用のボトルを接続した。分離後の気相中オゾン濃度はオゾン濃度計 (荏原実業, EG-500) で測定し、処理液に溶存したオゾン濃度は検知管 (ガステック, 北川式ガ

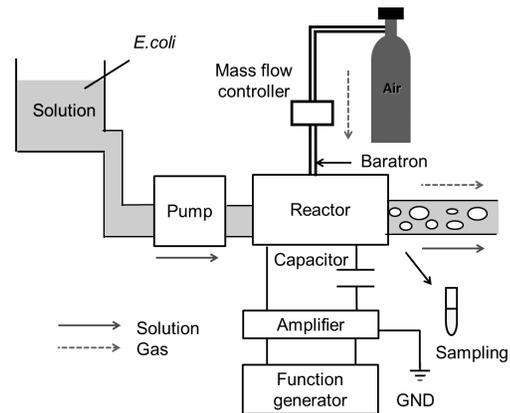


図3 実験構成
Fig.3 Experiment setup.

ス検知管, 18M) とバブリング装置 (荏原実業, 検たろ う CX-100 II) で測定した。

2.3 大腸菌と処理液

大腸菌は独立行政法人製品評価技術基盤機構バイオテ クノロジーセンター生物資源課 NBRC (Biological Resource Center, NITE) より分譲された *Escherichia coli* NBRC 3972 を用いた。超純水 1 L に対してブイオン (栄研化学, E-MC35) を 18 g 溶かし液体培地とし, 液体培地 5 mL に 平板培地の菌を少し採って入れインキュベータにて 37°C で 24 時間培養した。培養した液体培地を遠心分離機に かけてから標準合成水 (後述) に移し, 菌懸濁液を作成 した。この時の大腸菌濃度は 10^8 CFU/mL 程度だった。

水道水を模擬するため, 日本ホームヘルス機器協会 の定める標準合成水を使用した。超純水 990 mL に, 炭酸 水素ナトリウム溶液 (0.1 mol/L), 塩化カルシウム溶液 (0.1 mol/L), 硫酸マグネシウム溶液 (0.1 mol/L), 炭酸 水素カリウム溶液 (0.01 mol/L) をそれぞれ 2.5 mL ずつ 加え, 1 L の標準合成水とした。イオン成分を表 1 に示す。 導電率は約 150 μ S/cm である。

標準合成水に菌懸濁液を加えて $10^6 \sim 10^7$ CFU/mL 程度 に調整し, 処理液として殺菌実験を行った。なおプラズ マから処理液に溶け込む物質を測定する際は, 大腸菌を 懸濁させずに標準合成水をそのまま用いて測定した。

図 4 に菌数測定手順の概要を示す。菌懸濁液や殺菌処 理後の溶液中大腸菌濃度は, 寒天平板培地に 0.1 mL 塗 抹して 37°C で 24 時間培養し, コロニー数を測定して求

めた。高濃度のもは適宜希釈した。原液 1 mL に滅菌 した生理食塩水を 9 mL を加え 10 倍希釈とし, 同じ操 作を段階的に繰り返して 10^2 倍, 10^3 倍と希釈した。

3. 実験結果

3.1 放電特性

空気原料の場合オゾンに加えて窒素酸化物が発生する が, Kitayama らによって空気中のバリア放電では放電場 の換算電界強度 EN を 100 Td ($1 \text{ Td} = 1 \times 10^{17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$) 程 度とすると窒素酸化物の生成が抑制されることが示され ているので¹³⁾, 換算電界強度を 100 Td 程度にした。なお, 換算電界強度は放電維持電圧 V^* [V] を粒子数密度 N [個/cm³] と誘電体間のギャップ長 d [cm] で割ること により求めた。 V^* は V - Q リサジュー波形の横幅から, N は測定圧力 P (0.137 MPa) とガス温度 T_{gas} より求めた。 なお放電場でのガス温度 T_{gas} [K] は均一発熱を仮定し, 熱伝導方程式を解いて求めた¹⁴⁾。水温は 20°C 程度だった。

図 5, 図 6 の (a) に処理液流量 0.2 L/min, 電圧ピーク 値 9 kV, 周波数 1.5 kHz, 放電電力 4.6 W, 放電電力 密度 0.13 W/cm² での放電除菌リアクタの電圧電流波形 および, V - Q リサジュー波形を示す。リサジュー波形の 面積は一周期分の放電エネルギー [J] であり, これに 印加電圧の周波数をかけて放電電力 [W] を求めた。放 電電力密度 [W/cm²] は放電電力を面積 36 cm² で割るこ とにより求めた。図 5, 図 6 の (b) に処理液流量 0.2 L/min, 電圧ピーク値 9 kV, 周波数 3 kHz, 放電電力 15.4 W, 放電電力密度 0.43 W/cm² での放電除菌リアクタ の電圧電流波形および, V - Q リサジュー波形を示す。バ

表 1 標準合成水の化学組成
Table 1 Chemical composition of standard solution.

Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻
5.8	1.0	6.1	10.0	9.6	16.5	17.7
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm

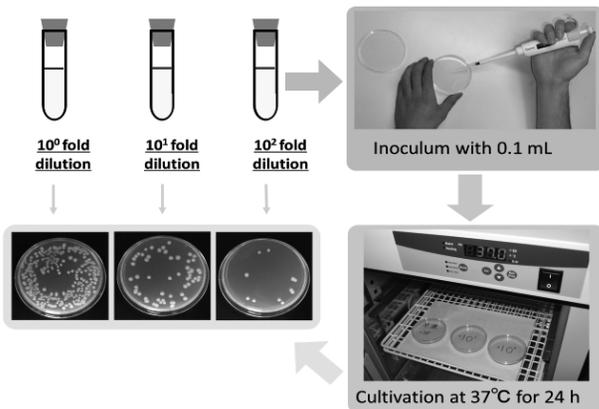


図 4 菌数測定方法
Fig.4 Surface plate method.

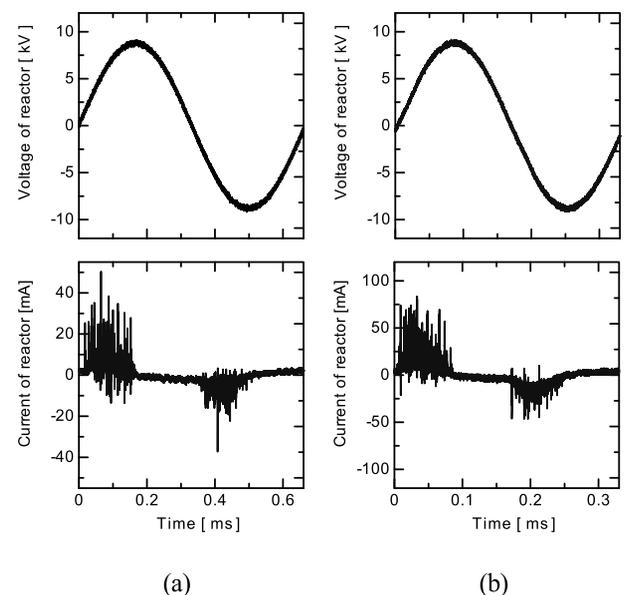


図 5 電圧電流波形 (処理液流量 0.2 L/min)
Fig.5 Waveforms of voltage and current (0.2 L/min).

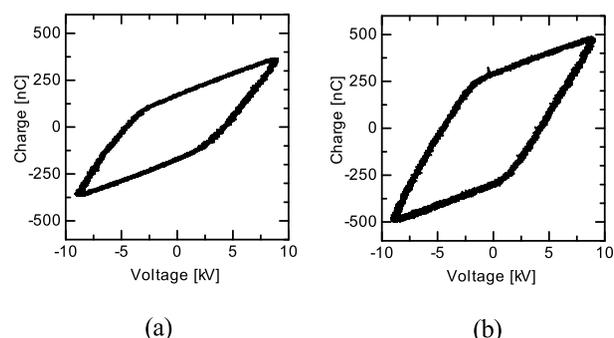


図6 V-Q リサージュ波形 (処理液流量 0.2 L/min)
Fig.6 Waveforms of V-Q hysteresis (0.2 L/min).

リア放電により微細なパルス状の電流が流れるが、正極性電圧の方がピーク電流値が大きくなった。印加電圧の周波数を増加し、放電電力密度を増加させると、一周あたりに流れる平均電流値も増加した。

3.2 溶存物質測定結果

標準合成水への溶存物質を測定した。図7に標準合成水流量 0.2 L/min と 1.0 L/min について放電電力密度に対する溶存オゾン濃度変化を示す。流量増加にともない溶存オゾン濃度は減少するが、流量によらず放電電力密度約 0.2 W/cm² で溶存オゾン濃度は最大値を示した後に低下した。図8に放電電力密度に対する溶存硝酸イオン (NO₃⁻) の濃度変化を示す。亜硝酸イオン (NO₂⁻) など他の窒素酸化物は検出されなかった。流量の増加により硝酸イオン濃度は減少するが、流量によらず放電電力密度の増加に対して硝酸イオン濃度は増加した。

3.3 大腸菌殺菌実験結果

図9に処理液流量 0.2 L/min での放電電力密度をパラメータとした大腸菌濃度の時間変化を示す。横軸は時間であり、放電除菌リアクタに処理液を供給開始した時刻を 0 s とした。処理液が放電除菌リアクタ通過に要する時間は約 22 秒となった。放電除菌リアクタ通過後のパイプ中等でも処理液に溶存したオゾンにより殺菌されるので、処理液の通過後の放置時間依存性を測定した。チオ硫酸ナトリウム (0.1 mol/L) を滴下してオゾン還元し、溶存オゾンによる殺菌を停止した。チオ硫酸ナトリウムの滴下量は処理液 10 mL に対して 0.1 mL とした。本研究の最大溶存オゾン濃度は 1 ppm 程度であるので、溶存オゾン還元させるのに十分な量である。放電除菌リアクタ通過後の処理液を入れた試験管を 3 つ用意し、それぞれ試験管 A、試験管 B、試験管 C とした。試験管 A は通過後即座にチオ硫酸ナトリウムを滴下した。試験管 B は通過後 15 秒経過後、試験管 C は通過後 30 秒経過後にチオ硫酸ナトリウムを滴下した。よって図9の測定時間は 0 s、22 s(+0)、37 s(+15)、52 s(+30) となっている。それぞれ

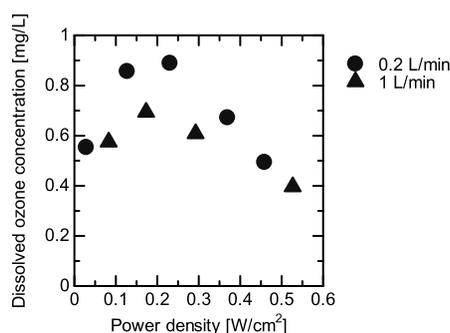


図7 放電電力密度に対する溶存オゾン濃度変化
Fig.7 Concentration of dissolved ozone as a function of the power density.

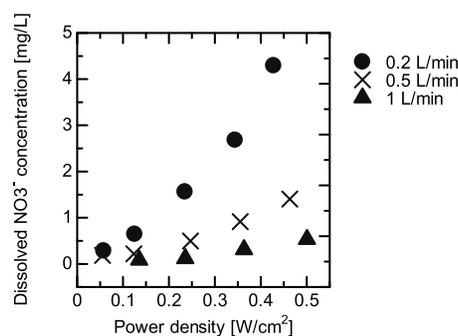


図8 放電電力密度に対する硝酸イオン濃度変化
Fig.8 Concentration of dissolved NO₃⁻ as a function of the power density.

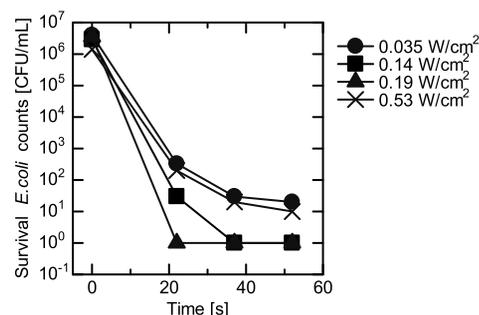


図9 大腸菌濃度変化 (処理液流量: 0.2 L/min)
Fig.9 Time variation of *E. coli* concentration (Flow rate of solution: 0.2 L/min).

の試験管の大腸菌濃度を測定することにより、溶存オゾンによる殺菌効果を測定した。同様に図10に処理液流量 1 L/min での放電電力密度をパラメータとした大腸菌濃度の時間変化を示す。処理液が放電除菌リアクタ通過に要する時間は約 5 秒となった。そのため測定時間は同様に 0 s、5 s(+0)、20 s(+15)、35 s(+30) となっている。

放電電力密度の増加に対して大腸菌の殺菌に要する時間は減少するが、さらに放電電力密度が増加するとその時間は増加した。この時間は処理液流量によらず放電電力密度が約 0.2 W/cm² の場合に最も短くなり、図7に示した溶

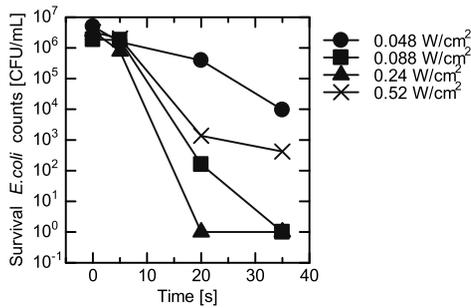


図 10 大腸菌濃度変化 (処理液流量: 1 L/min)
Fig.10 Time variation of *E. coli* concentration (Flow rate of solution: 1 L/min).

存オゾン濃度が最大値を示した放電電力密度: 約 0.2 W/cm² と一致した. なお, リアクタ通過後に放置時間を経て殺菌されるため, リアクタ以外に反応槽が必要となる.

3.4 微細気泡の生成とオゾン溶解率測定結果

図 11 に標準合成水流量に対するオゾン溶解率変化を示す. オゾン溶解率は式 (3) により計算した. 気相中オゾン量は気液分離後の気相中オゾン濃度を用いた. 流量が増加すると, オゾン溶解率も増加した. 図 12, 図 13 に流量 0.2 L/min と 1 L/min での多孔質セラミックからの気泡生成の写真を示す. 流量 0.2 L/min 時は気泡径最大約数 mm の気泡が発生しているが, 流量 1 L/min 時は気泡径が 1 mm より細かい気泡が標準合成水全体に生成した.

オゾン溶解率 [%]

$$= \frac{\text{溶存オゾン量 [g/h]}}{\text{溶存オゾン量 [g/h] + 気相中オゾン量 [g/h]}} \quad (3)$$

4. 考察

4.1 窒素酸化物の生成とオゾンの分解

図 7 に示したように放電電力密度を増加させると, 溶存オゾン濃度は増加した後に低下した. これは窒素酸化物の影響であると考えられる. 放電電力密度が増加すると窒素酸化物はオゾンによって連鎖的に酸化され硝酸イオンが発生されることが報告されている¹⁵⁾. このため窒素酸化物の生成量が増えるとオゾン分解反応が増加すると思われる. なお放電電力密度が増加するとガス温度も上昇するため, オゾンの分解反応速度定数の多くも温度上昇とともに指数関数的に増大したと考えられる.

なお窒素酸化物濃度の測定結果は WHO の飲料水水質ガイドラインの基準値 (50 mg/L) 及び主要国の水道水基準値 (10 mg/L) を下回った. これにより処理液に人体に悪影響な物質が生成せず, 生活用水への応用が可能であることがわかった.

また多孔質セラミックの周りをステンレスメッシュで覆い, 接地側電極とし, 処理液を流さずに同様に実験す

ると, 放電電力密度 0.1 W/cm² 以上にてオゾンが発生しなくなった. 以上により処理液による電極の冷却効果が確認できた.

4.2 流量とオゾン溶解率

図 11 に示したように標準合成水流量が増加すると, オゾン溶解率も増加した. 図 12, 図 13 に示したように流量増加時に微細な気泡の生成が確認できたが, これは標準合成水の流速が増加し, 多孔質セラミック表面で形成された気泡はすぐに多孔質セラミックより離れやすくなり, 気泡がより微細化し, オゾン溶解率が増加したためであると考えられる.

なお気相へ排出されるオゾン濃度は数千 ppm と高濃度のため, 活性炭などのオゾン分解装置により気相へ排出されるオゾンを分解する必要がある. 図 7 に示したように溶存オゾン濃度は 1 mg/L 以下であり, 手洗いなどの用途で

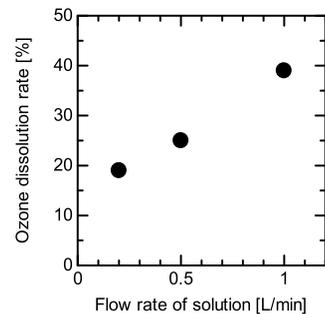


図 11 処理液流量に対するオゾン溶解率変化
Fig.11 Ozone dissolution rate as a function of flow rate of solution.

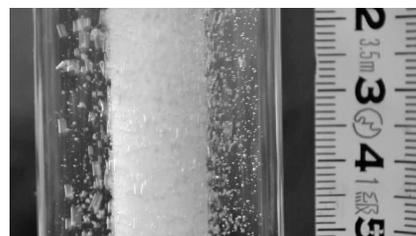


図 12 多孔質セラミックからの気泡生成の様子 (処理液流量: 0.2 L/min)

Fig.12 Photograph of bubbles generation from porous ceramic tube (Flow rate of solution: 0.2 L/min).

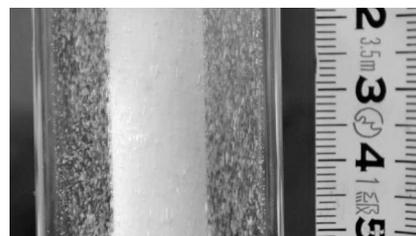


図 13 多孔質セラミックからの気泡生成の様子 (処理液流量: 1 L/min)

Fig.13 Photograph of bubbles generation from porous ceramic tube (Flow rate of solution: 1 L/min).

は人体への刺激性などの障害はないと考えられる¹⁰⁾.

4.3 殺菌特性

式(4)により殺菌エネルギー E_s (1 mLの溶液の菌の濃度を一桁減少させるために必要なエネルギー)を求めた. 表2に最速殺菌を実現した放電電力密度約 0.2 W/cm^2 時と殺菌エネルギーを示す. 処理液流量が増加すると単位時間あたりの処理液量が増加するが, オゾンの溶解率が増加したため, 殺菌エネルギーは処理液流量1 L/minの時に殺菌エネルギーが最も低い値で 0.080 J/mL となり, 最もエネルギー効率が良かった. これは処理液流量の増加によりオゾンの溶解率が増加した影響が大きいと考えられる. オゾンは殺菌において有効であるが, 本方式による殺菌エネルギーは他の放電による殺菌研究例^{3,9)}と比較して遜色ないと考えられるため, 本方式は流水中のフロー処理での殺菌に有効な一方式になり得ると考えられる.

$$E_s = \frac{P}{V \log \frac{N_0}{N}} \quad (4)$$

N_0 : 大腸菌初期濃度 [CFU/mL]

N : 処理後の大腸菌濃度 [CFU/mL]

V : 単位時間あたりの処理液量 [mL]

P : 放電電力 [W]

5. まとめ

水の微生物による汚染指標として用いられている大腸菌を, バリア放電による大気圧空気プラズマを用いて処理液流量 $0.2 \sim 1 \text{ L/min}$ のフロー処理にて濃度の6桁減少に成功した. 多孔質セラミックをバリア放電の誘電体として用い処理液と接することにより, 空気プラズマの生成部分を処理水で冷却することで, 冷却装置を省略した. 放電電力密度の増加により窒素酸化物濃度が増加し, 溶存オゾン濃度は約 0.2 W/cm^2 で最大値を示した後減少した. この結果と殺菌実験結果から殺菌特性の放電電力密度依存性を見出し, 放電電力密度約 0.2 W/cm^2 で最速殺菌が実現した. 流量の増加によりオゾン溶解率が増加し, 殺菌特性が向上した. 処理液流量1 L/minで殺菌エネルギー 0.080 J/mL を達成した.

表2 殺菌エネルギー
Table 2 Energy of sterilization.

Flow rate of solution	E_s
0.2 L/min	0.31 J/mL
0.5 L/min	0.13 J/mL
1 L/min	0.080 J/mL

参考文献

- 1) Water, sanitation and hygiene, World Health Organization (<http://apps.who.int/gho/data/node.main.606>)
- 2) World Health Organization: Guidelines for drinking-water quality, fourth edition. (2011)
- 3) M. Sato, T. Ohgizama, and J. S. Clements: Formation of Chemical Species and Their Effects on Microorganisms Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32** (1996) 106
- 4) A. Abou-Ghazala, S. Katsuki, Karl H. Schoenbach, F. C. Dobbs, and K. R. Moreira: Bacterial Decontamination of Water by Means of Pulsed-Corona Discharges. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **30** (2002) 1449
- 5) 札元泰輔, 浪平隆男, 勝木淳, 秋山秀典, 今久保知史, 真島隆司: 大容量水中パルスストリーマ放電を用いた大腸菌の殺菌. *電気学会論文誌. A*, **126** (2006) 669
- 6) K. Shimizu, S. Muramatsu, T. Sonoda, and M. Blajan: Water Treatment by Low Voltage Discharge in Water. *Int. J. Plasma Environmental Science and Technology*, **4** (2010) 58
- 7) Y. C. Hong, H. J. Park, B. J. Lee, W. S. Kang, and H. S. Uhm: Plasma formation using a capillary discharge in water and its application to the sterilization of *E. coli*. *Physics of Plasma*, **17** (2010)
- 8) CH. Chen, HM. Lee, and MB. Chang: Influence of pH on inactivation of aquatic microorganism with a gas-liquid pulsed electrical discharge. *J. Electrostatics*, **67** (2009) 703
- 9) T. Ohshima, K. Sato, H. Terauchi, and M. Sato: Physical and Chemical Modifications of High-voltage Pulse Sterilization. *J. Electrostatics*, **42** (1997) 159
- 10) 特定非営利活動法人 日本オゾン協会 オゾンハンドブック 編集委員会: オゾンハンドブック, p. 86, p. 359, サンエー書房 (2004)
- 11) 杉光英俊: オゾンの基礎と応用, 株式会社光琳 (1996)
- 12) 加藤弘貴, 安岡康一: 多孔質セラミックを用いたバリア放電によるフロー処理での水中の大腸菌殺菌. 2013年度静電気学会春期講演会論文集, p. 19, 静電気学会 (2014)
- 13) J. Kitayama and M. Kuzumoto: Analysis of ozone generation from air in silent discharge. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **32** (1999) 3032
- 14) 葛本昌樹, 田畑要一郎, 吉沢憲治, 八木重典: $100 \mu\text{m}$ 級極短ギャップ下における無声放電による高濃度オゾン発生. *電気学会論文誌. A*, **116** (1996) 121
- 15) D. Braun, U. Köuchler, and G. Pietsch: Behaviour of NO_x in air-fed ozonizers. *Pure & Appl. Chem.*, **60** (1988) 741