

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760109
 研究課題名（和文）超音波とオゾンマイクロバブルを利用した殺菌技術の開発
 研究課題名（英文）The development of new disinfection treatment by ozone microbubbles generated from hollow ultrasonic horn

研究代表者
 幕田 寿典（MAKUTA TOSHINORI）
 山形大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：40451661

研究成果の概要（和文）：

本研究では、超音波による殺菌とオゾンによる殺菌を同時に行うことができる“超音波とオゾンマイクロバブルを利用した殺菌技術の開発”を行った。その結果、超音波とオゾンマイクロバブルを用いた殺菌技術は、マイクロバブルの有する良好な溶解特性により、処理水中の溶存オゾン濃度を速やかに上昇させて殺菌力を強めるとともに、超音波の物理的な衝撃力による殺菌を同時に行う相乗効果によって、極めて高い殺菌効果を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

Water disinfection treatment using ozone microbubbles generated by a hollow ultrasonic horn was developed, and its ability to inactivate Escherichia coli in water was evaluated. The times required for complete sterilization by the disinfection treatment with ozone microbubbles generated by the hollow ultrasonic horn, ozone bubbles generated by a disperser with ultrasonic irradiation, and ozone bubbles generated by a disperser under the same ozone gas supply conditions were 15, 27, and 30 min respectively, which indicates that ozone bubbling with ultrasonic irradiation enhances disinfection.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：混相流、マイクロバブル、オゾン、超音波、殺菌

1. 研究開始当初の背景

生活排水や工業排水による環境汚染は、人間に様々な健康被害をもたらし、今後さらに深刻さが増すと考えられている。近年では、

O-157 による集団食中毒や温泉施設でのレジオネラ感染などが記憶に新しい。現在の水の殺菌手法としては、塩素による殺菌が殺菌効果・コストなどの点で優れており、日本では

最も広く使われている。しかし、塩素による独特の匂いや水質の変化、トリハロメタンなどの副生成物の生成、塩素に耐性を持つ強い菌などの存在などが問題となる場合もあるため、非塩素系の殺菌技術についてのニーズも依然として高い。例えばオゾンによる殺菌技術は、オゾンが持つ非常に強い酸化力を利用して細菌の膜・酵素・核酸にダメージを与えて細胞死をもたらす方法で、1900年代初頭にフランス・ニースの浄水場で使われて以来、主にヨーロッパを中心に使われている。また、超音波殺菌技術は、液中の気泡が強い圧力変動によって崩壊する際に出す衝撃波（キャビテーション現象）を利用して微生物を物理的に破壊して殺菌する方法で、薬品添加や副生成物も生じない新しい殺菌技術として注目されている。ただ、オゾンによる殺菌については、オゾンの生成コストが高い点、高濃度（1ppm以上）のオゾンガスは人体に有害とされ後処理が必要な点、水へ溶解しにくく溶解効率を上げるには大掛かりな装置が必要な点などが課題として挙げられ、超音波による殺菌についても振動子に近い領域しか十分な効果が得られないなどの課題を抱えており、広く非塩素系殺菌技術が使われるためにはこれらの課題の解決が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、超音波のエネルギーを物理的な菌の破壊に用いるだけでなくオゾンのマイクロバブル化にも用いることで、超音波による「物理的殺菌」とオゾンによる「化学的殺菌」の両方の特性を併せ持つ効果的な殺菌技術を開発することにある。別々の殺菌手法である「超音波による殺菌」と「オゾンによる殺菌」はそれぞれ研究および実用化が進められているが、同時に二つの殺菌手法を組み合わせる殺菌効果を試した例はこれまでほとんど報告されていない。

したがって、本研究では超音波とオゾンマイクロバブルによる殺菌技術について、超音波による殺菌とオゾンのマイクロバブル化の両方を効果的に行える装置の設計・試作、および大腸菌に対する殺菌能力の評価を行い、本技術が殺菌能力に影響を及ぼすメカニズムについても考察した。

3. 研究の方法

(1) 実験装置

図1に実験装置の概略図を示す。試験部に300mL ビーカーを用い、上から気泡発生装置を固定する。気泡発生には、超音波ホモジナイザー(SMT, UH-50)に内部がガス通過可能な中空ホーン(出口内径-外径; $\phi 2.6 - \phi 6$)を取り付けた装置を用いた。これは中空ホーン出口付近で生じる壁面の高速振動と超音波の圧力振動によってガスをマイクロバブル化

し、液中に放出するものである。オゾンは酸素を原料にオゾン発生装置(エコデザイン, ED-OG-R4)を用いて発生させ、供給オゾンガスは気相オゾンモニタ(荏原実業株式会社, EG-600)を用いて測定した。

(2) 殺菌試験方法

300mLの純水を試験部に入れ、クールスター(アズワン, CSB-900N)を用いて400rpmで攪拌、溶液温度を20℃に保ち大腸菌(E.coli., ATCC8739)の殺菌試験を行った。菌数の測定は食品細菌検査装置(バイオシタ, DOX-30F)を用いて3分ごとに30分まで計測した。菌数の培養方法は、MicroBioLogics社のEZ-CFU One StepをDOX専用液体培地に投入し、ウォーターバスを用いて37℃、14時間培養した。この場合の培養後の菌濃度[CFU/mL]は 10^7 オーダーである。オゾンガスのオゾン濃度は約75000ppm、酸素流量は50mL/minと一定に保ち、超音波周波数は20kHz、振幅は20 μ mとした。以下ではこのプロセスをUSMBプロセスと略す。また、比較対象として円筒ガス噴射管(多孔質フィルターサイズ8×10mm; 細孔40~50 μ m)を用いて同一流量でオゾンマイクロバブルを発生させた場合(以下MBプロセス)、オゾンを供給せず超音波のみを印加した場合(以下USプロセス)、円筒ガス噴射管でオゾンマイクロバブルを同一流量で発生させつつ噴射管近傍で超音波を印加した場合(以下MB+USプロセス)についても殺菌試験を行った。

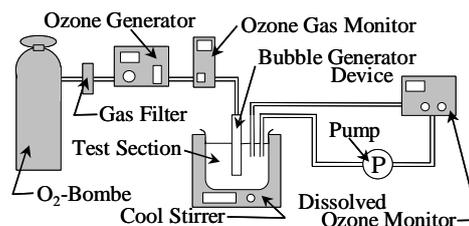


図1 実験装置

4. 研究成果

(1) 超音波を用いたマイクロバブル発生

図2にUSMBプロセスおよびMBプロセスにおける気泡発生の写真を示す。図2(a)は中空ホーンから超音波を印加しないで気泡を発生させた条件、図2(b)中空ホーンから超音波を印加して気泡を発生させた条件(USMBプロセス)、図2(c)は円筒ガス噴射管から気泡を発生させた条件(MBプロセス)である。図2(a)と図2(b)より超音波の印加によって、直径6mm程度の大気泡が1mm以下の気泡に微細化されている様子が見てとれる。また、図2(b)と図2(c)より、円筒ガス噴射管から気泡を発生させたMBプロセスは、中空ホーンから発生させたUSMBプロセスよりも明らかに小さい気泡が発生可能であることが見て取れる。

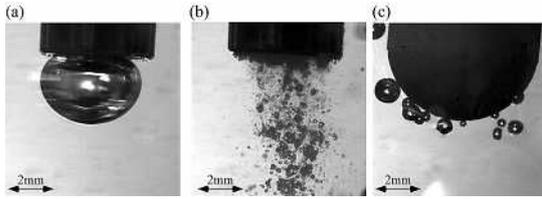


図2 中空ホーンおよび円筒ガス噴射管からの気泡発生;(a) 中空ホーン(超音波無し) (b) 中空ホーン(超音波印加) (c) 円筒ガス噴射管

図3に粒度分布測定装置(シスメックス, mastersizer2000)を用いてUSMBプロセスとMBプロセスの気泡径分布を測定した結果を示す。図3では、USMBプロセスの個数分布のピークが約10 μ mにあるのに対して、MBプロセスの個数分布のピークは約400 μ mにあり、同一流量において、USMBプロセスは、MBプロセスよりも極めて微細な気泡を生成可能であることが明らかとなった。

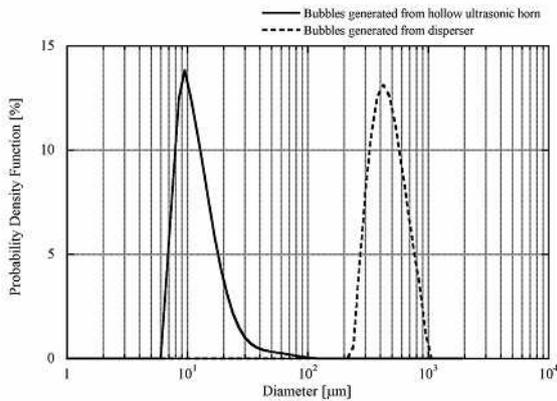


図3 中空ホーンおよび円筒ガス噴射管からの発生する気泡の気泡径分布

(2) 大腸菌に対する殺菌特性

超音波中空ホーンによるマイクロバブル発生手法を用いてオゾンマイクロバブル化した際の大腸菌に対する殺菌能力について、評価し、既存手法との比較を行った。図4に横軸に殺菌時間、縦軸に大腸菌残存率 N/N_0 の結果を示す。なお、 N_0 は初期菌濃度 [CFU/mL]、 N は計測された菌濃度 [CFU/mL] を示す。図4より超音波と気泡発生部が一体のUSMBプロセスでは15分で菌数0となっているのに対し、超音波と気泡発生部が分離したMB+USプロセスおよびMBプロセスでは菌数0に至るまでに27分および30分要している。USプロセスについては30分経過時において10⁵CFU/mLの濃度で菌が生存しており、超音波単独での物理的な大腸菌殺菌効果は他プロセスに比べると低いことが分かる。これらのことからUSMBプロセスが、マイクロバブル化されたオゾンと超音波印加

の相乗効果によって他の方法に比べ良好な殺菌能力を有することが明らかとなった。

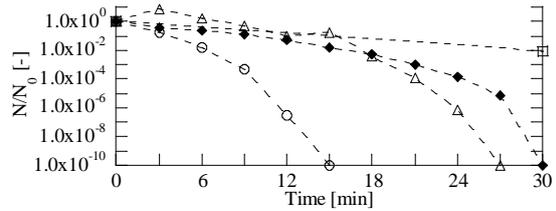


図4 各処理における大腸菌生存率の時間的变化; :USMB プロセス、 :MB プロセス、 :MB+US プロセス、 :US プロセス

殺菌効果の増加の原因としては、マイクロバブル化による気泡表面積および液中滞在時間の増加により、溶液中の溶存オゾン濃度が増加したためと考えられる。

図5に純水へのオゾンガスを供給した際の溶存オゾン濃度の時間変化を示す。溶存オゾン濃度は溶存オゾンモニタ(荏原実業株式会社, EL-550)を用いて攪拌速度、ガス流量、超音波出力は殺菌試験と同条件として、30分ごとに測定した。図5より、超音波と気泡発生部が一体のUSMBプロセスでは、超音波と気泡発生部が分離したMB+USプロセスおよびMBプロセスに比べオゾン濃度の上昇が早く、15分程度で平衡濃度に達することが確認された。したがって、USMBプロセスによる殺菌能力が高い要因の一つとして、オゾン濃度の速やかな上昇が考えられる。一方、MB+USプロセスはUSMBプロセスやMBプロセスと異なり平衡濃度が大きく下がっている。竹内らは、超音波の印加によってオゾンの自己分解が促進されると報告している。また一定量のオゾン濃度が溶存している水に超音波を印加すると、印加しない場合に比べ、オゾン濃度は速やかに低下することが実験より確認された。よって、超音波の印加により自己分解が促進され、結果としてMB+USプロセスは他プロセスより平衡濃度が下がったと考えられる。

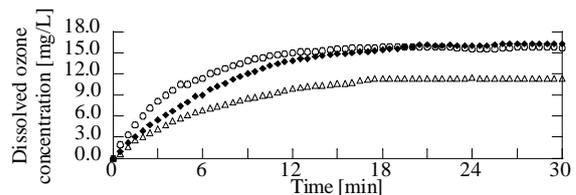


図5 溶存オゾン濃度の時間的变化; :USMB プロセス、 :MB プロセス、 :MB+US プロセス

オゾン濃度の時間変化式は一般に次の式で表される。

$$dC/dt = K_L a(C^* - C) - \sum_i^m k_m C^m \quad (1)$$

ここで C は溶存オゾン濃度 [mg/L]、 C^* は飽和溶存オゾン濃度 [mg/L]、 t は時間 [min]、 K_{La} は総括物質移動係数 [min^{-1}]、 k_m は分解係数 [$\text{min}^{-1} (\text{mg/L})^{(m-1)}$]、 m は分解次数 [-] である。つまり右辺第一項は供給量、第二項は分解量の割合を示している。図 5 の測定結果に Boltzmann Fit (二次) を適用して K_{La} 値および図 6 に示される供給量 分解量の割合の経時変化を求めた。USMB プロセス、MB+US プロセスおよび MB プロセスの K_{La} 値はそれぞれ、 0.0710min^{-1} 、 0.0318min^{-1} および 0.0407min^{-1} であった。つまり、USMB プロセスは MB+US プロセスより約 2.2 倍、MB プロセスより約 1.7 倍大きく、オゾンを効率よく溶解させていることがわかる。

図 6 の MB+US プロセスと MB プロセスに着目すると、どちらも同程度の分解がなされていることがわかる。式(1)に示すように分解量は溶存濃度に依存することから、超音波を印加することで、濃度が低い場合でも高濃度と同程度の自己分解を起こすことが確かめられた。また平衡状態において、超音波と気泡発生部が一体の USMB プロセスでは発生部が分離した MB+US プロセスおよび MB プロセスの 2 倍以上の分解割合を成していることがわかる。一般に、オゾンは分解時にオゾン自身よりも強力な酸化力を持つ OH ラジカルを発生するため、分解が促進されるほど殺菌効果は高いとされる。よって、超音波を用いた場合に殺菌能力が向上する要因として、超音波の印加によりオゾン溶液中に強力な酸化力を持つ OH ラジカルの生成促進され、殺菌力増強に有効に働いていると考えられる。

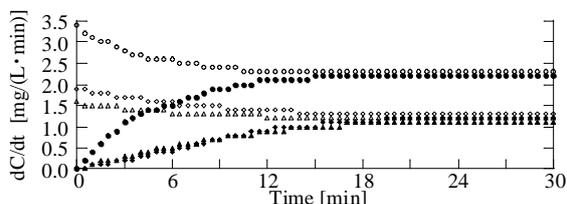


図 6 オゾン溶解量および分解量の時間的変化; ○:USMB プロセス(溶解)、□:USMB プロセス(分解)、△:MB プロセス(溶解)、◇:MB プロセス(分解)、▽:MB+US プロセス(溶解)、◇:MB+US プロセス(分解)

(3) まとめ

本研究では超音波を利用したマイクロバブル発生技術によって、“超音波による殺菌”と“オゾンによる殺菌”を同時に行うことができる“超音波とオゾンマイクロバブルを利用した殺菌技術の開発”を行った。また、溶存オゾン濃度、大腸菌を殺菌対象とした研究結果から、次の知見を得た。超音波によって発生させたオゾンマイクロバブルを用いる

ことで、一般的な多孔質散気管に比べ総括物質移動係数が 2 倍となり、殺菌力と比例関係にある溶存オゾン濃度が速やかに上昇した。また、液面近傍に放出されるオゾンガス濃度も多孔質散気管に比べ半分になり、オゾンが水中で効果的に消費されること、および法規制対象である放出オゾンガス濃度を低く抑えられることを確認した。殺菌効果については、水 300mL 中の大腸菌 (ATCC8739, 菌濃度: 約 10^7 CFU/mL) を殺菌対象として、超音波とオゾンマイクロバブルによる殺菌を行った場合 (15 分で滅菌完了) に、超音波のみを印加した場合 (30 分で 99% 殺菌) および多孔質散気管で液中にオゾンを供給した場合 (30 分で滅菌完了) と比べて半分以下の処理時間で滅菌にできることを確認した。以上のことから、超音波とオゾンマイクロバブルを用いた殺菌技術は、マイクロバブルの有する良好な溶解特性により、処理水中の溶存オゾン濃度を速やかに上昇させて殺菌力を強めるとともに、超音波の物理的な衝撃力による殺菌を同時に行う相乗効果によって、極めて高い殺菌効果を示すことが明らかとなった。今回得られた知見を生かして、今後は装置のスケールアップや一般的な塩素殺菌では殺菌が難しい対象への応用展開などを図る予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 3 件)

宿谷野々子、慕田寿典、超音波とオゾンマイクロバブルを用いた殺菌技術の開発 (独創研究学生賞受賞)、日本機械学会東北学生会第 40 回学生員卒業研究発表講演会、2010 年 3 月 5 日、秋田大学

宿谷野々子、慕田寿典、超音波とオゾンマイクロバブルを用いた殺菌技術の開発、日本機械学会東北支部第 45 期秋季講演会、2009 年 9 月 26 日、福島大学

渡邊司、慕田寿典、超音波とオゾンマイクロバブルを用いた殺菌技術の開発、日本機械学会東北学生会第 39 回学生員卒業研究発表講演会、2009 年 3 月 6 日、秋田県立大学

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 微小気泡発生装置および発生法

発明者: 慕田寿典、中尾孝明

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2009-201113

出願年月日: 2009 年 8 月 31 日

国内外の別：国内

6．研究組織

(1)研究代表者

幕田 寿典 (MAKUTA TOSHINORI)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：40451661

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：