

電気化学による水処理実験教材の開発 -インジゴカルミン水溶液のオゾンによる酸化脱色- Development of Apparatus for Water Treatment Experiments Using Electrochemistry - Oxidation Decolor for Indigo-carmin solution with Ozone-

川田 吉弘

Yoshihiro Kawada

1. はじめに

電気と化学の両方の分野に共通した領域として、電気化学がある。最近では電池について興味を持たれる方も多いが、プラズマ処理による化学材料の改質など産業利用も数多くなされているのが電気化学である。電気も化学も目には見えない現象が大半を占めており、これらの現象を学ぶためには、想像を交えて理解する必要がある。そのためにも、受講生には正しい理解により想像を持っていただく必要がある。

プラズマとは、正負の電荷が混在した状態を示し、電離気体とも言われる^[1-2]。自然界においては雷や炎、オーロラなどがあり、身近なものにおいては蛍光灯やプラズマテレビ、ネオンサイン、アーク溶接などがある。空气中で放電が発生すると、電子が電界により駆動され、空气中の分子と衝突する。電子や、衝突された分子がイオン化することで、正負の電荷が混在する。よって放電空間はプラズマ状態となる。イオンや励起状態の分子は他の物質との反応性が高く、その空間では化学反応が促進される。オゾンも放電により作られ、反応性の高い不安定な物質の一つである。

酸素存在下で放電すると、電子が酸素原子二つである酸素分子に衝突し、さらに窒素など他の物質に付着する三体反応を介して、酸素原子が三つあるオゾン分子が生じる^[3]。オゾンはフッ素に次ぐ強い酸化力を持ち、物質の酸化分解や洗浄、殺菌に用いられる。オゾンは不安定な物質であり、大気中においては自己分解し酸素になる。そこで、放電で発生させたオゾンは殺菌や脱色、浄化に用いられる。水処理の例としては、上下水道やプールにおける水の浄化^[4-5]、オゾン水による野菜の洗浄、殺菌などがある^[6]。またこれらの技術を利用して、殺菌の延長として浮葉植物である特定外来生物のアマゾントチカガミ（流通名：アマゾンフロッグピット）の駆除や^[7]、大気をプラズマ処理することにより、酸素と窒素から窒素酸化物を生成し、水溶液中で還元、アンモニアを作る研究なども行われている^[8]。

本報では、オゾンによる水処理を教室で再現する。食用色素であるインジゴカルミンを溶かした水溶液をオゾン処理し、目で見て分かる脱色を行う教材を製作した。オゾン発生器については、脱臭装置などに組み込む 1 万円未満の電源に加え、ガラス管、ステンレスばね、アルミホイルを使った電極を製作する。観賞魚用に用いるポンプ、およびエアストーンを使うことで、特殊な装置を使わず、比較的安価にシステムを構成した。ただしオゾンは人体に影響があること、高電圧電源を使うことから感電の危険性があること、インジゴカルミンは食品添加物であるが粉末の状態では誤吸引の可能性があること、これらの危険を伴うこともあわせて記述する。

2. 化学物質について

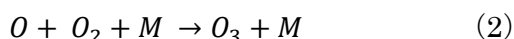
2.1. オゾン

オゾンは気中における放電や電気分解により発生する物質である。酸素原子が 3 つからなる構造であり、強い酸化力を持つ。また大気中では自己分解し酸素となるが、その分解速度はオゾン濃度、不純物の存在、温度、圧力等に左右される。光化学スモッグにおいて窒素酸化物を経由してできるオゾンは、パーオキシアシルナイトレートなどと同じオキシダントとして人体に与える影響が問題となる。条件によっては大気汚染物質となるため、注意が必要である。表 1 に人体への影響等をまとめる^[9]。人の嗅覚においては 0.01~0.015ppm 程度以上で感知でき、労働衛生的許容濃度は 0.1ppm と低い。それ以上の濃度は気管支炎などを引き起こし、50ppm、1 時間で生命の危険、1000ppm 以上では数分で死亡することがある。後述の試験においては、発生源において 700ppm 程度のオゾンが発生することから、経路に残留するオゾンやバブリング後に排気されるガスに注意が必要である。特に建物内などの閉鎖的な空間においてオゾン発生器を長時間にわたり使用する場合には、オゾンセンサ（例えば NISSHA エフアイエス製 A1320301-SP61 シリーズ等）を用いて作業環境のオゾン濃度をモニタリングすることも必要である。

表 1 生体へのオゾンの影響^[9]

空気中濃度	影響
0.01ppm	敏感な人の嗅覚閾値
0.01~0.015ppm	正常者における嗅覚閾値
0.1ppm	正常者にとって不快、大部分の者に鼻、咽喉の刺激 (労働衛生的許容濃度)
0.2~0.5ppm	3~6時間暴露で視覚低下
1.0~2.0ppm	咳嗽、疲労感、づ通、上部気道の乾き、 2時間で時間肺活量の20%減少、胸痛、精神作用減衰
5~10ppm	呼吸困難、肺う血、肺水腫、脈拍増加、体痛、麻痺、昏睡
50ppm	1時間で生命の危機
1000ppm以上	数分間で死亡
6300ppm	空気中落下細菌に対する殺菌

オゾン発生原理について説明する。オゾン発生の方法には、紫外線照射、水電気分解、そして誘電体バリア放電を用いた方式がある。誘電体バリア放電は、大気圧における空気中の放電であり、誘電体を介して交流電界下で電子が移動し放電が発生する。放電においてオゾン発生に際する際の化学反応は式(1)~(2)である^[3]。



ここで、e は気体中を移動する電子、M は酸素、窒素などの原子、分子を示す。

オゾンの紫外、可視領域における吸収波長を表 2 に示す^[10-12]。オゾンといえばオゾン層を思い浮かべる方も多い。波長 240nm 以下の紫外線を照射すると酸素分子が原子に解離される。この解離した酸素原子と酸素分子が反応してオゾンが生成される。一方で、波長 320nm 以下の紫外線の照射によりオゾンは酸素原子と酸素分子に分解される。これらの現象が繰り返し行われることで、紫外線の一部波長域は大きく吸収される^[12]。特に紫外線の吸収が最も大きい波長域は Hartley 帯であり、気相中では波長 255nm、水溶液中では波長 260nm 付近である。

表 2 紫外可視領域における吸収スペクトル

吸収帯名称	波長域(nm)	最大波長(nm)
Hartley 帯	220~300	255
Huggins 帯	300~374	300
Chappius 帯	450~850	600

2.2. インジゴカルミンと酸化分解

インジゴはジーンズの染色でも有名である。インジゴを食品添加物や着色料として使用するために、スルホン化したものがインジゴカルミンである。その構造式を図 1 に示す。食品衛生法においては、食品添加物“青色 2 号”として登録されている。わずかな量で鮮やかな藍色に着色される。本試験では安全と処理水の排水を考え、食品添加物を用いた。ただし粉末の誤吸引に注意は必要である。

オゾンとの反応においては、オゾンにより分子中央部

の炭素-炭素二重結合が酸化解裂し、インジゴカルミンはイサチンスルホン酸に分解される^[13-14]。特にイサチン-5-スルホン酸は褐色~黄褐色とされ^[13]、インジゴカルミンの濃青色とは異なる。

インジゴカルミンの紫外可視吸収スペクトルは日本薬局方にも示されている^[15]。紫外領域において 250nm, 285nm にピークを持ち、特に 285nm~360nm 程度まで、波長の増加に対しなだらかに低下するものの、吸収を示す。可視領域においては 610nm 付近をピークとして吸収する特性を持つ。

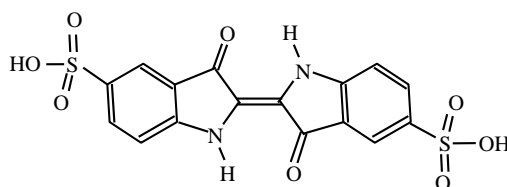


図 1 インジゴカルミン

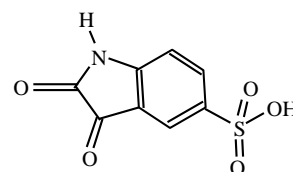


図 2 イサチンスルホン酸

3. 実験装置および実験方法

3.1. 実験概略

実験装置概略を図 3 に示す。観賞魚の水槽に用いられるダイアフラム式のポンプ(日本動物薬品株式会社製 S500)により、0.9L/min の空気を後述図 4 に示すオゾン発生器内を通過させた。この処理により、室内空気からオゾンを発生させた。オゾンを含むガスは、ポリカーボネート製のガス洗浄瓶(容量 500mL)内で、エアストーン(スドー製 S103-1)を介して、インジゴカルミン水溶液(紅富士化学工業、食用青色 2 号、0.001wt%, 100mL)をバブリング処理した。このとき水溶液はチュービングポンプ(古江サイエンス、RP-PJAC タイプ、30mL/min)を介し、フローセル(Starna Scientific 社製 Type72-Q10)に送り込み、後述の分光光度計において紫外領域、可視領域

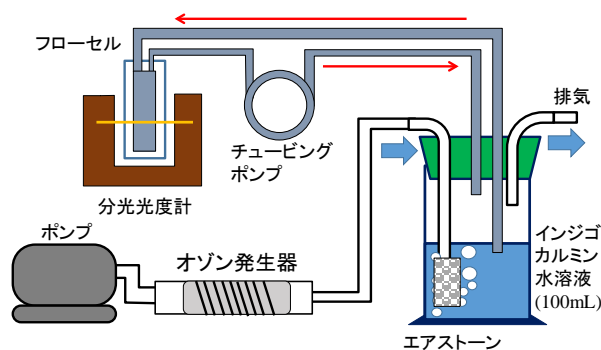


図 3 実験装置概略図

の光の透過を計測した。フローセルを通過した水溶液は、ふたたびガス洗浄瓶に戻す。またガス洗浄瓶内のガスは、漏れないように注意し、室外へ排気した。

3.2. オゾン発生器

オゾン発生器の概略を図 4 に示す。オゾン発生器は、ステンレス製押しパネ(株式会社モリギン model646, 線径 0.7mm, 外径 7mm, 巻数 40 巻)を長さ 150mm の状態で、厚さ 0.1mm, 内径 7mm のガラス管内に挿入した構造である。ガラス管の外側にはアルミ箔を 150mm 幅で気泡の入らないよう、真空グリスを使いながら密着させ、これを接地電極とした。押しパネ部に高電圧を印加し、ガラス管内部の押しパネ部周辺でバリア放電を発生させた。高電圧は高電圧電源(中速電子工業製 HPS002-12, 出力電圧 4.5~5.5kVpp, 発振周波数 25kHz)により発生させた。発生オゾン濃度については、ガラス製シリンジ(100mL)を用いて、20mL 採取したのち室内大気で希釈したガス 100mL を検知管(ガステック社製, No.18M)により測定した。通気前のオゾン濃度は 700ppm 程度であった。

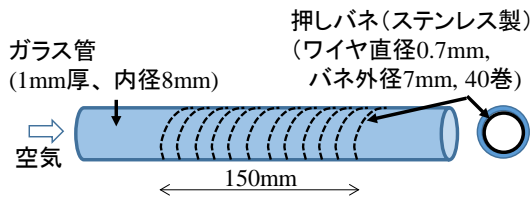


図 4 オゾン発生器概略図

3.3. 分光光度計と透過率、吸光度

紫外領域、可視領域の測定ができる小型分光光度計(ALS 社製 SEC2000)を使用した。分光光度計にはフローセルをセットし、石英ガラスおよび測定対象の水溶液に光を透過させた。スキャン速度 12~13 回/秒である本装置において、積算時間 40 msec, 積算平均(Average)の設定値を 5, 移動平均(Boxcar)の設定値を 5 とした。

物質の濃度が高いほど光を遮り、光は透過しにくくなる。波長ごとに透過した光の強度 I を計測する。透過率 η は、次のように定義した¹⁶⁾。

$$\eta = \frac{I}{I_0} \times 100 \text{ [%]} \quad (3)$$

ここで、 I は対象波長における光の強度である。 I_0 は対象物質がない状態の光の強度であり、ここでは蒸留水を満たしたときの光の強度とした。

吸光度は対象物質のモル濃度に比例した値であり、濃度の増減を考えるうえで、重要な値である。ランベルトベアーの法則よりある物質の透過する光の強度は次の式が成り立つ。

$$I = I_0 e^{-\epsilon CL} \quad (4)$$

C は物体のモル濃度、 L は光路長 (10mm)、 ϵ はモル吸光係数という物質固有の値である。モル濃度に比例した値として、吸光度 A とすると次の式で示すことができる。

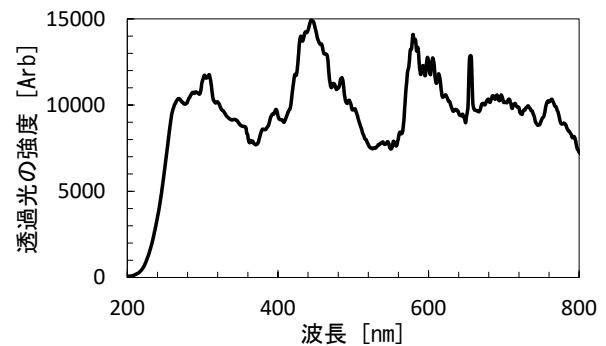
$$A = \epsilon CL = -\log \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

比較的透過率が高く、かつ波長に対しほぼ一定である可視領域では、透過した光の強度で比較を行い、蒸留水における透過率を 100% として評価した。一方、紫外領域においては波長に対し透過率に差が大きいため、吸光度を計算した上で評価した。

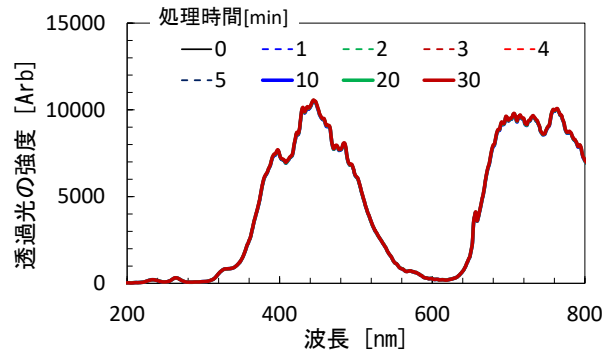
4. 実験結果および考察

4.1. 全波長領域におけるスペクトル変化

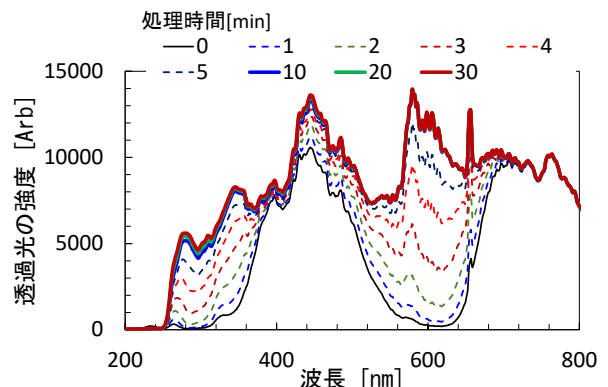
フローセル内を蒸留水で満たした場合の透過光の強度を図 5(a)に、空気をバブリングした際の透過光の強度を図 5(b)に、オゾンをバブリングした際の透過光の強度変化を図 5(c)に示す。インジゴカルミン水溶液の透過光に



(a) 蒸留水におけるスペクトル



(b) インジゴカルミン水溶液を空気で処理した際のスペクトル



(c) インジゴカルミン水溶液をオゾンで処理した際のスペクトル

図 5 紫外・可視領域におけるスペクトルの変化

おいては、波長 360nm, および 620nm 付近の強度が大きく低下した。一方、空気を 30 分間、バブリング処理しただけでは透過光強度に変化はない。オゾンバブリングした場合、バブリング開始から 6 分程度まで大きく変化し、その後はほぼ一定となった。空気とオゾンで、紫外領域、可視領域の両方で差が生じた。ちなみに目視による確認では、インジゴカルミン水溶液の色は、濃紺色から無色に近い薄黄色と変化した。放電を直接水溶液に加えたわけではないが、空気を改質して、それがインジゴカルミン水溶液の色を変色させたことが示された。

4.2. 可視領域における考察

各色（紫、青、緑、黄色、橙色、赤）がどのように変化したか、数値として分析した結果を示す。色と波長域の関係を表 3 に示す^[7]。ここで示される波長域内の透過光の強度を平均した。また蒸留水における透過光の強度を透過率 100%とした。空気バブリング時の透過率の変化を図 6、オゾンバブリング時の透過率の変化を図 7 に示す。青色に見える物質であることから、透過する色は青色であり、青の補色にあたる黄色や橙色は透過し難い色となった。空気のバブリングでは各色において、処理時間に対し変化はない。一方オゾンバブリングすることで、青、緑、橙色、赤においては、100%程度まで透過率が向上した。黄色についてもオゾン処理時間とともに透過率は向上し、7分程度で透過率は 90%となり飽和した。紫は処理時間 10 分以降も緩やかに透過率は向上するが、処理時間 30 分において紫で 80%程度となった。この結果から、30 分後に見た溶液は、可視領域の波長において紫の透過は低く、補色である黄色が薄く見えたと考えられる。また稼働時間に対し緩やかに透過率が増加し続けていることから、この間、溶液内の物質は浄化され続けていることが示された。

表 3 本試験における色と波長域の定義

色	波長域 (nm)
紫	400-435
青	435-490
緑	490-560
黄色	560-595
橙色	595-605
赤	605-705

4.3. 紫外領域における考察

波長 250nm 以下における透過光の強度は低くなることから、吸光度を用いて評価を行った。空気処理時における吸光度の時間変化を図 8 にオゾン処理時における吸光度の時間変化を図 9 に示す。いずれも紫外領域を示す。250nm を境に 260nm~380nm においては時間経過とともに吸光度は低下した。一方、230nm~240nm において、吸光度は増加した。吸光度は透過率の反対で、吸収する割

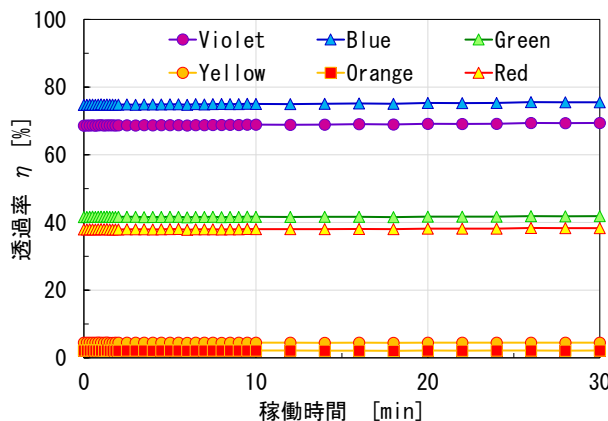


図 6 空気処理時における透過率の時間変化

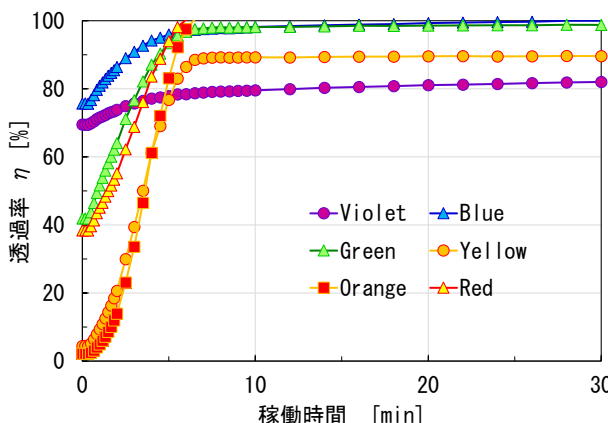


図 7 オゾン処理時における透過率の時間変化

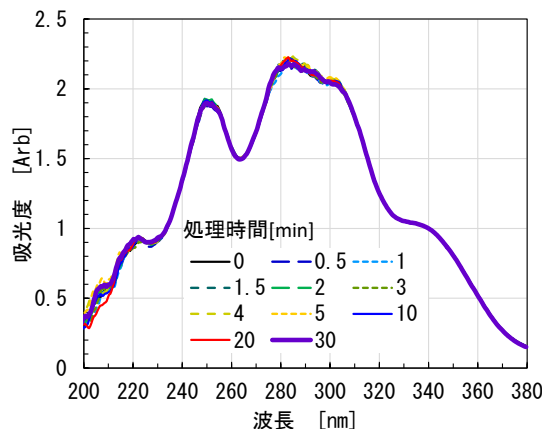


図 8 空気処理時における吸光度の時間変化

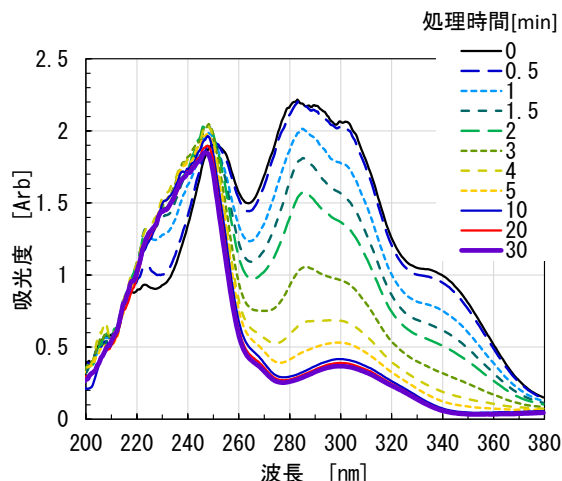


図 9 オゾン処理時における吸光度の時間変化

合を示し濃度に比例する。260nm 以上においてはインジゴカルミンに起因する吸収, 230-240nm においてはバブリングしたオゾンが溶存したことに起因する吸収であると考えられる。時間の経過に対し, 吸光度が増加する波長域, 低下する波長域があることが示された。

5. おわりに

電気も化学も目には見えないが, 見える形で作用することを体験できる教材を検討した。その結果を以下にまとめる。

- (1) 分光光度計がない場合でも, インジゴカルミン水溶液の濃青色は, オゾンを含むガスのバブリング処理により, 時間経過とともに無色に近づくことが確認できた。オゾンで酸化分解する手法は, 上下水道の浄化や紙の漂白などで用いられる技術と同じであり, これらを目の前で体験できた。
- (2) 分光光度計で可視領域を測定すると, オゾン分解とともに波長 600nm 付近の光の透過率が向上した。この現象は青, 紫の波長を透過し, 補色である黄, 橙色は遮られたことで生じる。オゾン処理により黄, 橙色の波長域の透過光が増加することを確認できた。目で見た現象を, 数値で裏付ける結果となった。
- (3) 分光光度計で紫外領域を測定し, 吸光度として表示した。結果, インジゴカルミンによる光の吸収がある波長 260nm 以上における吸光度については低下し, 逆に溶存オゾンによる光の吸収がある波長 230-240nm の吸光度は, 時間経過とともに増加した。

分光光度計を使用することにより, 紫外, 可視領域の光の吸収から, 色やスペクトルに対する理解を深め, さらに目に見えない物質の濃度測定ができることを実感できた。これらはガス測定器 (窒素酸化物, CO, CO₂ 等の専用計測器), フーリエ変換赤外線吸光光度計 (FT-IR) や原子吸光分析計など, より高度な光学系計測器の原理につながる内容である。これらの計測器の原理を理解するうえでも, 本実験教材は助けになると考えられる。

Keywords: Ozone, Electro-Chemistry, Indigo carmine, decolor, Water treatment, Barrier Discharge, Plasma, Spectrometer

参考文献

- [1] 八坂保能:「放電プラズマ工学」, 森北出版株式会社, 東京, pp.28-29 (2007).
- [2] J.S.Chang, R.M.Hobson, 市川幸美, 金田輝男:「電離気体の原子・分子過程」, 東京電機大出版局, 東京, pp.1-6 (1982)
- [3] 日本オゾン協会編:「オゾンハンドブック[改訂版]」, サンユー書房, 横浜, pp.151-153 (2016)
- [4] 本田敏一, 廣辻淳二:「オゾンによる水処理」電気学会誌, Vol.119, No.5, pp.281-284 (1999)
- [5] 加藤康弘, 山崎正志, 木村総一郎:「オゾン利用による下水処理・廃水処理」富士時報, Vol.77, No.3, pp.232-236 (2004)

- [6] 株式会社 IHI アグリテック:「オゾン水 脱臭除菌洗浄機 オゾンだっしゅ ミニII G」製品カタログ
- [7] 川田吉弘, 押田佳子, 清水洋隆:「浮葉植物除去に対するオゾン添加の効果」, 静電気学会講演論文集 2015, pp.195-198 (2015)
- [8] 川田吉弘, 清水洋隆:「誘電体バリア放電と電気分解を用いた水溶液中の窒素化合物生成」, 静電気学会誌, Vol.41, No.1, pp.20-25 (2017)
- [9] 日本オゾン協会編:「オゾンハンドブック[改訂版]」, サンユー書房, 横浜, pp.128-139 (2016)
- [10] 日本オゾン協会編:「オゾンハンドブック[改訂版]」, サンユー書房, 横浜, pp.53-56 (2016)
- [11] 太田静行, 清水博則 編:「オゾン利用の理論と実際」, リアライズ社, 東京, pp.5-9 (1989)
- [12] 伊藤泰郎:「オゾンの不思議 毒と効用のすべて」, ブルーボックス B-1270, 講談社, pp.10-16 (1999)
- [13] 石橋武二:「大気汚染と色素の退色」, 生活衛生, Vol.11, No.3, pp.102-106 (1967)
- [14] Anthony J. Kettle, Bruce M. Clark, Christine C. Winterbourn: 「Superoxide Converts Indigo Carmine to Isatin Sulfonic Acid IMPLICATIONS FOR THE HYPOTHESIS THAT NEUTROPHILS PRODUCE OZONE」, THE JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY Vol. 279, No. 18, Issue of April 30, pp. 18521-18525 (2004)
- [15] 第十七改正日本薬局方 全体版 (平成 28 年 3 月 7 日 厚生労働省告示第 64 号) 参照紫外可視吸収スペクトル, p.1961 (2016)
- [16] 津村ゆかり:「よくわかる最新分析化学の基本と仕組み 分析の基礎[第 2 版]」秀和システム, 東京, pp. 94-103 (2016)
- [17] 松岡賢:「色素の発色メカニズムとその合成への応用」色材, Vol.53, No.12, pp.724-739 (1980)

(原稿受付 2019/11/26, 受理 2019/12/12)

*川田 吉弘, 博士 (工学)
職業能力開発総合大学校, 〒187-0035 東京都小平市小川西町 2-32-1 email:kawada@uitec.ac.jp
Yoshihiro Kawada, Polytechnic University, 2-32-1 Ogawa-Nishi-Machi, Kodaira, Tokyo 187-0035