

排気と燃焼過程だけではなく、我々の家、学校またはオフィスにおける化学反応も微粒子曝露をもたらす可能性がある。

1.4 おわりに

今回の調査において、室内環境中のオゾンに関する研究の主な動向としては、オゾンの強い酸化作用を用いて、室内の多くの揮発性有機化合物などの汚染物質と反応させ、それらの濃度を低減することを狙った研究と、オゾンによる室内空気の殺菌効果に関する研究の大きな2つの流れが認められた。

しかし、オゾンの利用技術については、室内の化学反応に関する文献が多いが、オゾン利用技術（殺菌・脱臭などの空気浄化に関する技術）自体に関する文献はあまり入手できなかった。そのため、海外における先進的なオゾン利用技術についてはまだ十分にわかってない。また、オゾンによる室内に起きた化学反応については、反応により生成されたものが新たな汚染物質となるため、これらの新たな汚染物質に対する対策を行うことが大きな課題として残っている。

1.5 参考文献

- 1) CK Wilkins, P Wolkoff, PA Clausen, M hammer and GD Nielsen (2002), Terpene/Ozone Reaction Products(Tops). Dependence of Irritation on Reaction Time and Relative Humidity Proceedings of 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, V II , 608 - 612
- 2) Charles J. Weschler (2003), Indoor Air Chemistry Proceedings of 2003 International Symposium on Indoor Air Quality and Health Hazards, 140 - 143
- 3) Charles J. Weschler (2003), Indoor Air Chemistry Proceedings of 2003 International Symposium on Indoor Air Quality and Health Hazards, 209 - 212
- 4) Charles J. Weschler (2000), The zone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry International Journal of Indoor Air Quality and Climate, Volume 10, No.4 December 2000, 269 - 288
- 5) Charles J. Weschler and Helen C. Shields (1999), Indoor Ozone/Terpene Reactions as a Source of Indoor Particles Atmosphere Environment 33(1999), 2301 - 2312
- 6) Charles J. Weschler and Helen C. Shields (1999), The Influence of Ventilation on Reactions Among Indoor Pollutants: Modeling and Experimental Observations International Journal of Indoor Air Quality and Climate, Volume 10, No.2 June 2000, 92 - 100

第2編
オゾン利用品におけるオゾンの発生と
VOC除去に関する研究

平成15年3月

主任研究者
東北文化学園大学

野崎 淳夫

1. はじめに

1-1. 研究の背景

オゾンは独特の刺激臭を持つ青色の不安定な気体であり、化学式は O_3 表され、分子量は48である。

屋外におけるオゾンの大部分は、自動車や工場などから排出される燃焼ガスに含まれる炭化水素や窒素酸化物(NO_x)の光化学反応の過程で生成されている。室内では、紫外線を利用したコピー機、レーザープリンタ等の事務機器、およびオゾン脱臭機、静電式空気清浄機が主な発生源になっている。

オゾンは酸化力が強く、弱い水溶性を有している。この性質を利用して、空気、水溶液中の殺菌や種々の化合物との反応を用いた脱臭技術に用いられている。すなわち、病院や高齢者施設のし尿臭や冷蔵庫内の悪臭の脱臭、室内の汚染物質の除去にオゾンが用いられている。

しかし、オゾンは生体にとって有害な物質でもあり、空気中のオゾン濃度や曝露条件により様々な症状の発生が明らかにされている。具体的には、鼻や喉への刺激、喘息発作や気管支炎、肺機能の低下等の呼吸器系への影響や粘膜刺激性があるため視覚低下が起きる事がある。オゾンの生体影響を表-1に示す。

日本では、公害対策基本法により大気汚染に関する環境基準として厚生労働省が60ppb(1時間平均値)、労働環境の基準として日本産業衛生学会が100ppbと定めている。日本及びWHOの基準を表-2に示す。

表-1 オゾンの生体影響

オゾン濃度(ppb)	生体に関する影響
10~20	臭気を感じる(やがて慣れる)。
100	強い臭気、鼻・喉に刺激を感じる。
200~500	3~6時間で視覚低下の症状が出る。
500	上部気道に刺激を感じる。
1000~2000	2時間で頭痛、胸部痛、上部気道の渴きと咳が起こる。
5000~10000	脈拍増加、肺水腫の症状が出る。
15000~20000	小動物は2時間以内に死亡する。
50000	人間も1時間で生命が危険になる。

表-2 オゾンに関する各種環境基準²⁾

設定機関	許容濃度
日本 厚生労働省	60ppb(1時間平均値・大気)
日本産業衛生学会	100ppb(労働環境)
WHO	76~100ppb(1時間平均値・一般環境)
	50~60ppb(8時間平均値・一般環境)
	短時間で100ppb(0.1ppm)を超えないことが望ましい。

1-2. 既往の研究

オゾン触媒式空気清浄機に関する研究報告は非常に少ない。

国内では、野崎らが濃度既知のVOCs混合ガスを対象として、低減効果についてチェンバー実験を行ったが、オゾン発生に伴う低減化が確認された物質は少なく、TVOC値では明確な効果が認められなかった事を報告している。^{2),3)}

海外では、R. J. Shaughnessyら⁴⁾がタバコの煙中に見られるVOCに対するオゾン効果について調査した結果、低濃度では効果が見られず、高濃度では不飽和結合を持つ化学物質の低下が見られたが、二次生成物として、より刺激性の強いアルデヒド類の濃度上昇が見られたと報告している。

また、アメリカ環境保護庁の評価では、健康基準値を超えないオゾン濃度においては室内空気汚染物質をほとんど除去できない可能性があることを指摘している⁵⁾。

1-3. 研究の目的

本研究では、脱臭機及び空気清浄機からのオゾンによる室内化学物質の低減効果と二次生成物の検証を目的とする。二次生成物とは、オゾンと室内化学物質が反応することにより生成される別の化学物質を意味し、本研究ではホルムアルデヒド等のアルデヒド類をその対象とする。

2. 実験概要

2.1 実験システムの概要

本実験は、換気回数が制御でき、オゾンや臭気物質を吸収、吸着の小さい実験室で行う必要があるため、ステンレス製のチェンバーを使用した。このチェンバーは機械換気装置で任意の換気回数が得られ、4,977m³(1.8m × 1.8m × 1.6m)の気積を有する。チェンバーには試料ガスを採取するため、サンプリング孔が設けられており、そこから試料ガスの採取を行った。

2.2 実験対象機器

本実験の対象機器Mは3つのフィルターとオゾン分解脱臭触媒とオゾン分解 NO_x 吸収剤、イオン集塵電極棒、オゾン発生装置、オゾンセンサーからなり、オゾンセンサーによりオゾン濃度が常に0.05ppm以下になるように制御している。測定対象器具の一例である機器Mの仕様を表-3に示す。

表-3 オゾン利用機器Mの仕様一覧

除去方式	オゾン触媒方式
除去対象物質	粉塵・花粉・ホコリ・細菌・臭氣・ホルムアルデヒド・ NO_x ・ SO_x
利用対象施設	医療機関・交通機関・店舗・オフィス・公共施設
オゾン発生量	強:12[mg/hr] 中:8[mg/hr] 弱:6[mg/hr]
風量	強:500[l/min] 中:350[l/min] 弱:250[l/min]
有効面積	7坪以下(容積約52m ³ 以下)
オゾン発生間隔	3.5分間隔でON/OFFを繰り返す。

2.3 実験手順

- 本研究により、新たに提案する実験手順を以下に示す。
- ① チェンバー内を十分に換気した後、チェンバー内にオゾン発生機器を設置し、チェンバーを密閉する。
 - ② パックグラウンド濃度を測定するために、VOCガス注入前の空気をATDチューブ(捕集管)に捕集する。
 - ③ 既知濃度のVOCガス(5L)をチェンバー内に注入する。
 - ④ 20分間の機器非運転時の濃度変化を測定した後、オゾン発生機器によりオゾンを発生させ、機器運転時の濃度変化を測定する。
 - ⑤ VOCは、ATDチューブでVOCガス注入直後、機器運転開始0分、15分、30分、45分、60分後の間隔で捕集する。
 - ⑥ ホルムアルデヒドは、DNPHカートリッジで機器運転開始0分、15分、30分、45分後の間隔で捕集する。
 - ⑦ オゾン濃度は、オゾンモニターで運転開始直後から5分間隔で測定する。
 - ⑧ 捕集したATDチューブはGC/MSで分析及び定性・定量を行う。DNPHカートリッジは、アセトニトリルで溶出した後、HPLCで分析を行う。

3. 実験結果と考察

3.1 VOCについて

本実験で得られたTVOC値の経時変化を図-1に示す。チェンバー内換気回数n($1/h$)=0.03のもとで機器非運転時期間では、明確な濃度減衰は見られないが、機器運転後15分で平均して約5000($\mu g/m^3$)の濃度減衰が見られた。しかし、機器運転後30分を過ぎると減衰の勾配が緩やかになっている。これは機器内のフィルターに吸着したVOCの再放出、またはフィルターが飽和状態になり、VOCが吸着できなかったことが原因ではないかと考えられる。

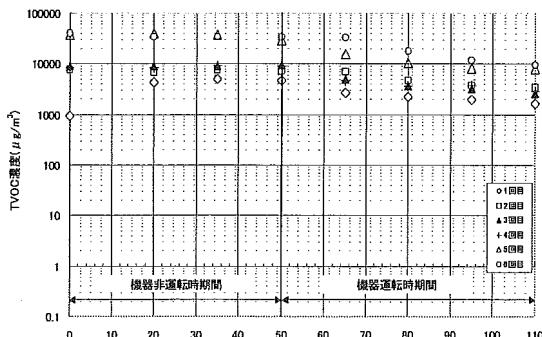


図-1 チェンバー内TVOC濃度の経時変化

3.2 ホルムアルデヒド(HCHO)について

HCHOの経時変化を図-2に示す。VOC濃度と比べると測定値にはばらつきが見られるが、6回目の測定値を除いては濃度減少が明確に見られた。また、機器運転期間中にホルムアルデヒド濃度の上昇が示された実験もあった。また、アセトアルデヒド濃度を測定した結果、ほぼ毎回機器運転期間に濃度の上昇が確認された。これはR.J.Shaughnessyや野崎らの報告^{2,5)}にあった通り、VOCとオゾンが反応し、二次生成物としてアルデヒド類が生成したためではないかと考えられる。

その後、TVOC濃度の減衰と共に反応が縮小し、フィルターにHCHOが吸着し、濃度が減衰したものと考えられる。

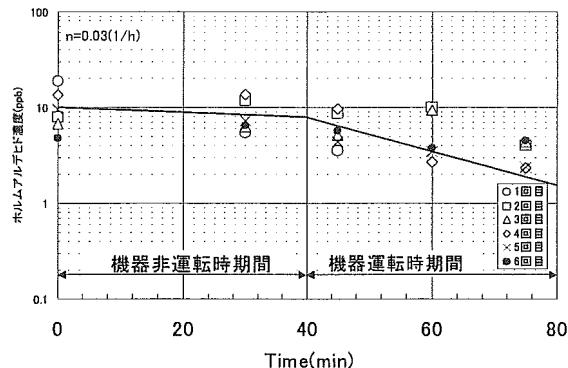


図-2 チェンバー内HCHO濃度の経時変化

4. まとめ

本実験で得られた結果では、オゾン触媒式空気清浄機の化学物質除去性能と二次生成物に関する基礎データが得られた。機器非運転時期間と機器運転時期間のTVOC濃度の減衰勾配から化学物質の除去にオゾン触媒式空気清浄機の有効性が確認できた。

二次生成物に関しては、機器運転後に濃度上昇が確認されており、明確なアルデヒド類の生成が認められた。しかしアルデヒド類の生成が毎回確認されたわけではなかった。これは、フィルターに吸着したものと吸着せず通過したものがあり、測定値にばらつきが生じたものと考えられる。

今後、フィルターのついていないオゾン発生機器を用いて、アルデヒド類の発生を再確認する必要がある。

5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、直接ご指導頂いた野崎淳夫助教授(東北文化学園大学)、飯倉一雄氏(東北文化学園大学 特別研究員)、精力的なご協力を頂いた浦山尚子さん(東北文化学園大学 学部生)に深謝いたします。

6. 引用文献

- 1) 杉光英俊:オゾンの基礎と応用, 株式会社光琳, 1996年2月
- 2) 野崎淳夫:平成13年度厚生科学研究費補助金 生活安全総合研究事業 研究成果報告書「脱臭機, 空気清浄機, コピー機からのオゾン発生機構に関する研究」, pp. 51~56, 2002年3月
- 3) 野崎淳夫:平成12年度厚生科学研究費補助金 生活安全総合研究事業 研究成果報告書「脱臭機, 空気清浄機, コピー機からのオゾン発生機構に関する研究」, 2001年3月
- 4) 堀雅宏、入江建久、野崎淳夫他:オゾン利用空気净化システム検討専門委員会報告書, 2002年10月
- 5) R.J.Shaughnessy, C.J.Weschler, T.McDaniels, INDOOR CHEMISTRY, OZONE&TOBACCO SMOKE, August, 2000

2.1 はじめに

2.1.1 研究の背景

近年、建材や接着剤、室内の日用品や生活用品及び生理現象から室内に放出されるホルムアルデヒド、揮発性有機化合物（VOC）などのガス状物質による室内空気汚染が注目されており、特に病院や老人ホームでは、し尿処理に起因した臭気汚染が問題となっている。この様な社会的背景により、ガス状物質の除去を目的とした空気清浄機が普及している。その一つとしてオゾンを用いたオゾン触媒式空気清浄機がある。

オゾンは独特の刺激臭を持つ青色の不安定な気体である。また、酸化力が強く、弱い水溶性を有している。この性質を利用して、空気、水溶液中の殺菌や種々の化合物との反応を用いた脱臭技術に用いられている。すなわち、病院や老人ホームのし尿臭、冷蔵庫内の食品から発生する悪臭の脱臭に用いられている。屋外におけるオゾンの大部分は、自動車や工場などから排出される燃焼ガスに含まれる炭化水素や窒素酸化物（NO_x）の光化学反応の過程で生成されている。室内では、紫外線を利用したコピー機、レザープリンタ等の事務機器、およびオゾン脱臭機、静電式空気清浄機からの発生量が明らかにされている。¹⁾

しかし、オゾンは生体にとって有害な物質でもあり、空気中のオゾン濃度や曝露条件により様々な症状の発生が明らかにされている。具体的には、鼻や喉への刺激、喘息発作や気管支炎、肺機能の低下等の呼吸器系への影響や粘膜刺激性があるため視覚低下が起きる事がある。日本では、公害対策基本法により大気汚染に関する環境基準として厚生労働省が60ppb（1時間平均値）、労働環境の基準として日本産業衛生学会が100ppbと定めている。日本及び海外の環境基準を表-2.1に示す。

表-2.1 オゾンに関する各種環境基準¹⁾

設定機関		許容濃度
日本	厚生労働省	60ppb (1時間平均値・大気)
	日本産業衛生学会	100ppb (労働環境)
米国	EPA(環境保護庁)	80ppb (8時間平均値・大気)
	ACGIH (米国産業衛生専門家会議)	100ppb (労働環境)
WHO		76~100ppb (1時間平均値・一般環境) 50~60ppb (8時間平均値・一般環境) 短時間で100ppb (0.1ppm) を越えないことが望ましい

2.1.2 既往の研究

オゾン利用機器の化学物質除去に関する研究報告は非常に少ない。国内では、野崎ら¹⁾が既知濃度のVOC混合ガスを対象として低減効果についてチェンバー実験を行ったが、オゾン発生に伴う低減化が確認された物質は少なく、TVOC値では明確な効果が認められなかつたことを報告している。

海外では、R. J. Shaughnessy⁵⁾らがタバコの煙中に見られるVOCに対するオゾン効果について調査した結果、低濃度では効果が見られず高濃度では不飽和結合を持つ化学物質の低下が見られたが、二次生成物としてより刺激性の強いアルデヒド類の濃度上昇が見られたと報告している。

また、アメリカ環境保護庁(EPA)は、環境基準値を超えないオゾン濃度においては室内空気汚染物質をほとんど除去できない可能性があることを指摘している。¹⁾

2.1.3 研究の目的

本研究では、①脱臭機及び空気清浄機から発生するオゾンと、②オゾンによる室内化学物質の低減効果および③二次生成物の検証を主目的とする。二次生成物とはオゾンとVOCが反応したことにより生成される別の化学物質を指し、本研究ではホルムアルデヒド等のアルデヒド類をその対象とする。

2.2 オゾンの化学的性質と利用技術の現状

2.2.1 オゾンの物理的・化学的性質

(1) オゾンの性質

オゾンの化学式は O_3 であり、分子量は 48 である。液体にすると濃い青色になる。その他には、表-2.2 に示すような物理・化学的な性質を有する。

表-2.2 オゾンの性質²⁾

沸点	-111.9°C	密度	(-183°C)	1.571g/cc
融点	-192.7°C		(-195.4°C)	1.614g/cc
蒸化熱	75.6cal/g		(-183°C)	1.55cp
臨界温度	-12.1°C	粘度	(-195.4°C)	4.20cp
臨界圧	54.6atm	表面張力	(-183°C)	38.4dynes/cm

オゾンは自然界ではフッ素に次ぐ酸化力（フッ素：2.87V, オゾン：2.07V）を持っており、ほとんどの無機化合物を酸化する。

また、強い酸化力を持ちながら自然分解して酸素に戻り残留毒性を生じないことや電気エネルギーがあればオゾン発生器で自由に発生できる手軽さ等、オゾン独自の優れた特性から、し尿臭や細菌等が多い医療分野等で、酸化処理、脱臭、殺菌、消毒、洗浄等に用いられている。その他様々な分野で用いられている。

しかし、オゾンは製造コストが高いため、二次生成物発生の危険性があり、コストの安い塩素が広く用いられている現状もある。

ちなみに、オゾンは、次の方法で生成することができる。²⁾

①酸素の紫外線吸収により数 ppm のオゾンが生成でき、この原理により大気でオゾン層が形成されている。

②空気清浄機等に使われている商業用オゾンの生成には、オゾン発生器が利用されている。オゾン発生器を利用した場合、オゾンを適当な濃度で生成させるために排出空間を冷却する必要がある。

(2) オゾンの脱臭作用と利用技術²⁾

様々な脱臭・消臭技術があるが、その中にオゾンを用いたオゾン酸化法がある。オゾン酸化法について以下に示す。

オゾン酸化法⁷⁾…強力な酸化剤であるオゾンにより臭気成分を酸化分解したり、オゾンによるマスキング効果などを利用した脱臭方法である。特に硫黄化合物に効果があるが、高濃度臭気の場合はその他の方法で事前に処理するほうが経済的である。一般的に気相中での臭気成分とオゾンの反応速度が極めて緩慢であることや、オゾンの注入量の調整方法の難点などもあるが、オゾンと活性炭、オゾンと次亜塩素酸ソーダなどの組み合わせにより種々工夫をした脱臭装置が開発されている。原料が空気または酸素であり、運転費が他の脱臭方式と比較して安価であるという特徴がある。（以上〔最新〕においの用語と解説〔改訂版〕（社）臭気対策研究会 1998 年発行の巻末に示す。）

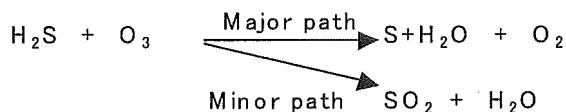
オゾン酸化法は、オゾンの強い酸化力により、悪臭物質を酸化分解する方法で古くから採用されてきた。しかし、気相中では悪臭物質に対する反応速度が遅いため十分な効果が得られず、効率の良い方法ではなかった。近年、オゾンと臭気物質を効率良く接触させる脱臭触媒の開発、精度の高いオゾンを発生させるオゾン発生器の開発が行われ、脱臭効率が向上している。また、維持管理の容易なオゾン脱臭装置が開発され、下水処理施設等の排気臭対策にも幅広く採用されている。

オゾンは、 $-SH$ 、 $=S$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 N 、 $-OH$ 、 $-CHO$ 基を持つ化合物との反応性が大きいため、これらの基を持つ化合物にはオゾン酸化法が効果的である。表-2.3にオゾンにより分解される臭気物質、表-2.4にオゾン酸化法の長所と短所を示す。また、オゾンと臭気物質の反応例を図-2.1に示す。

表-2.3 臭気物質に対するオゾン酸化法の効果²⁾

物質	成分	効果
炭化水素 および 誘導体	RH(炭化水素)	○
	ROH(アルコール)	○
	RCOO(アルテヒド)	○
	RCOOH(有機酸)	○
硫黄化合物	H ₂ S(硫化水素)	○
	CH ₃ SH(メチルメルカプタン)	○
	(CH ₃) ₂ S(硫化メチル)	○
	(CH ₃) ₂ S ₂ (二硫化メチル)	○
	SO ₂ (二硫化硫黄)	○
窒素化合物	(CH ₃) ₃ N(トリメチルアミン)	○
	NH ₃ (アンモニア)	×

[硫化水素]



[メチルメルカプタン]



[硫化メチル]



[二硫化メチル]



図-2.1 オゾンと臭気物質の反応例²⁾

表-2.4 オゾン酸化法の長所と短所²⁾

長所	<ul style="list-style-type: none"> ・オゾナイザがあれば、空気と電気から必要な量を必要な時に供給できる。 ・使用後のオゾンは分解して酸素になるので、二次公害の心配があまりない。 ・酸化力が強いため、他の脱臭方式で酸化分解できない物質も酸化できる。 ・殺菌作用もあるため、微生物の繁殖を抑制し防臭効果も期待できる。
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・高濃度オゾンは人体に有害であるため、廃オゾンを除去する設備、換気設備を設ける必要がある。 ・臭気によっては有効でないものがある。(例 アンモニア) ・気相中では臭気成分との反応速度が非常に遅く、数秒間での分解は期待できない。

オゾンは前述のとおり、気中の臭気物質との反応が極めて遅いため、0.1～1ppmのオゾンによる長時間脱臭か200ppmの高濃度によるオゾン薰蒸などが用いられている。オゾンによるガス成分の半減期を表-2.5に示す。

オゾン酸化法を用いた脱臭装置には、気相オゾンを用いた乾式法とオゾン水を用いた湿式法の二つの方々に分類される。ここでは乾式法について示す²⁾

・乾式法

乾式法にはオゾン直接注入方式とオゾン+分解触媒方式がある。

オゾン直接注入方式とは、オゾン発生器で発生させたオゾンを脱臭対象とする空間に直接注入し、臭気物質を酸化分解する。また、殺菌作用で微生物の繁殖抑制することで防臭効果も期待できる。

オゾン+分解触媒方式は触媒を用いて空気中に分散した低濃度臭気をオゾンと同時に吸着し反応を促進させる方法である。この方法はオゾン直接注入方式により接触効率が高い。さらにこの方法は、分解触媒通過時にオゾンが分解され排気されるので高濃度のオゾンを使用することができ、脱臭性能をさらに向上させることができる。

表-2.5 オゾンによるガス成分の半減期³⁾

化合物	半減期(min)
硫化水素	9,000
メチルメルカプタン	220
ジメチルジサルファイド	220
二硫化メチル	20～120
ジメチルアミン	23
トリメチルアミン	130
メチルアミン	580

(3) オゾン殺菌作用⁴⁾

オゾンは細菌等に対して有効な消毒剤としても認められている。常温で処理が可能で残留性のない特徴という特性を生かした殺菌が医療分野で注目され始めている。

オゾンガスで殺菌を行う場合は、オゾン処理時の周辺環境が影響を及ぼすが、特に湿度による影響が大きくRH95%で処理時間が1.5(h)、90%で2.5(h)、80%では4(h)と高湿度の方が高い殺菌効果が得られる。オゾンによる殺菌作用は、溶菌と言われており細菌の細胞壁の破裂、または分解によるものである。これは、塩素が細菌の細胞壁を通して拡散し、酵素を侵して結果として死滅させる作用とは基本的に異なっている。

微生物に対するオゾンの殺菌作用は以下のように言われている。

- ①オゾンが細胞壁または細胞膜に作用し、次いで脂質の二重結合に反応が生まれ、細胞が分解される。
- ②微生物の表面にオゾンが作用する。
- ③微生物酵素が酸化する。
- ④細胞壁にオゾンが作用し、細胞透過率に変化が生じ、細胞が分解する。

また、オゾン殺菌の特徴を以下に示す。

- ①栄養細胞は比較的簡単に殺菌できる。
- ②気中や水溶液中の微生物に対する殺菌効率は、接触時間、濃度、水温、PH、無機物及び有機物の存在量に大きく影響される。
- ③低PH、低水温ほど殺菌力は増大する。

等があげられる。

(4) オゾンの人体影響

オゾンはその強い酸化力から、殺菌及び脱臭、有機化合物の分解等様々な分野で利用されている。

その一方でオゾンの人体影響も古くから注目されてきた。オゾンは生成過程において毒性のある二次生成物が生成されないため、塩素などよりも危険性は低い。しかし、高濃度になると呼吸器系や目などに影響が出てくる。そのほかにめまい、頭痛、倦怠感等の諸症状の発生も報告されている。

オゾンの生態影響を表-2.6に示す。

表-2.6 オゾンによる生態影響³⁾

オゾン濃度 (ppm)	影響・作用など
0.01～0.02	臭気を感じる(やがて慣れる)。
0.1	強い臭気、鼻・のどに刺激を感じる。
0.2～0.5	3～6時間で視覚低下の症状が出る。
0.5	明らかに上部気道に刺激を感じる。
1～2	2時間で頭痛、胸部痛、上部気道の渴きと咳が起こる。
5～10	脈拍増加、肺水腫の症状ができる。
15～20	小動物は2時間以内に死亡する。
50	人間も1時間で生命が危険になる。

短期曝露を繰り返すと、複雑な相互作用を示し、肺機能の衰弱が発生する。

表-2.6 のように、オゾンの急性中毒症状として、鼻炎、気道乾燥、胸部圧迫、頭痛、めまい、吐き気、血圧降下などが起きる。症状がひどい場合は肺水腫や肺出血がおき、さらに症状が進むと心臓の機能低下、体温低下、けいれん等を起こしてやがて死亡する。

また、オゾン曝露を繰り返した場合も、呼吸系の機能低下や感染症機能疾患、心筋障害など起こりやすく、めまいや頭重、神経過敏、倦怠感、不眠等を訴える。

人体への作用のメカニズムは以下のようになる。

オゾンの生体影響は主に呼吸器系に障害が出ることが多い。吸入などにより呼吸器系に入り込んだオゾンが強い酸化力で、喉→気管→気管支→肺胞に至るまで粘膜などに刺激を与えることで、気道粘膜上皮の線毛運動の減弱または停止させる。

以上のようにオゾンは様々な影響を及ぼすため、労働環境や生活環境内のオゾンに関する基準が定められている。表-2.7 に各国のオゾンの作業環境基準を示す。

また、作業現場以外の生活環境におけるオゾン濃度を考える場合は、空気を原料としてオゾンを製造すると、オゾンのほかに微量の窒素酸化物を生成するが、窒素酸化物濃度は通常オゾン濃度の1/1000以下であるため、二酸化窒素の環境基準に対して無視できる濃度と考え、トータルの濃度として0.06 ppm以下になっていれば安全であると言える。³⁾

表-2.7 オゾンの作業環境基準³⁾

国名	オゾン濃度(ppm)
オーストラリア	0.1
東ドイツ	0.1
西ドイツ	0.1
イタリア	0.1
日本	0.1
オランダ	0.1
ポーランド	0.05
スイス	0.1
アメリカ	0.1
チエコスロバキア	0.05
ルーマニア	0.05

2.2.2 オゾン利用技術の現状

(1) オゾン利用空気浄化システムの効果²⁾

近年、建材や接着剤、室内に持ち込まれた日用品や生活用品（家具や開放型燃焼器具等）、及び生理現象（排泄、呼気など）から室内に放出されるホルムアルデヒド、VOC、アンモニアなどのガス状化学物質による室内空気汚染が社会的に注目されている。それらの除去を目的とした空気清浄機の中にオゾンを利用したものがある。

現在、様々な除去原理を持つ様々な空気清浄機が市販されている。その中には汚染化学物質の除去を特徴としている商品が多くあるが、標準的な性能確認試験方法は規定されておらず、その効果について十分な検討がされてないものが多い。

このオゾン脱臭式空気清浄機に関する研究は、国内では野崎（東北文化学園大学）らが研究報告を行っているが、結果としてはオゾンの発生は確認されたが、VOC に関しては、一部の物質を除いては明確な低減効果が示されなかったと報告している。

(2) 室内オゾン濃度の実態²⁾

室内のオゾン濃度に関する報告およびデータはあまり多くないが、アメリカのエネルギー省（doe）の報告によれば、12軒の住宅の1時間平均値を測定したところ、最大値で0.14ppm、17軒の住宅を含む建物室内における1時間平均値は、0.001～0.006ppmであった。また、オゾンが発生する機械が設置されている室内での最大値は0.03ppmであったと報告している。

この報告を環境基準と比べると、アメリカの大気環境基準では1時間平均値で0.14ppmを基準としているため、環境基準値内にあると言える。しかし、環境基準は国やWHOなどの団体によって基準値が異なるため、例えばアメリカの大気環境基準はクリアしていても、WHOの基準を超えていたり、世界統一の環境基準も必要になるのではないかと考える。

(3) オゾン濃度測定法²⁾

2.2.1(4) オゾンの人体影響で述べたように、オゾンは汚染物質の除去などには有効であるが、高濃度では人体に有害な物質になる。また、環境基準によりオゾン濃度が規定されているため、オゾン濃度を厳しく管理し、オゾン濃度が人体に悪影響を及ぼさない濃度まで低減しているかを測定する必要がある。以下では、測定法の一覧とその原理および、測定上の基本的事項について述べる。

室内のオゾン濃度測定する場合、人体に影響しないオゾン濃度の測定になるので0.01ppm程度の低濃度レベルの測定になる。オゾン濃度の測定法には様々な種類があり、測定条件や目的によって最適な測定方法を選択する必要がある。測定方法の選択には以下の事柄を検討する。

- ①測定濃度範囲（高濃度または低濃度）
- ②測定精度
- ③測定データの記録方法（自動測定の設定が可能かどうか）
- ④測定対象室内の環境条件（特に湿度は重要になる）

その他、サンプリングに用いるチューブの材質なども確認する必要がある。オゾンは一般的に非常に不安定な状態で存在しているため、サンプリングチューブ内で吸着、分解、反応が起きないように細心の注意を払う必要がある。これを防ぐために、以下の点に注意を払わなければならない。

- ①チューブの材質がテフロンやガラスのものを使用する。
- ②測定機までのサンプリングチューブの長さは可能な限り短くする。

また、測定の精度を上げるために、フィルターなどの消耗品はこまめに交換することや、測定機の近くに強力な磁場や高周波、振動の発生源となるものを取り除く必要がある。

測定対象室内の環境条件に関しては、室内が対象となるので高温になる事は、一般的に考えられるが、湿度に関しては季節や天候などに左右される。湿度が高いとオゾンモニターが反応してしまい、実際にはオゾンが存在していない状態にも関わらず濃度計では測定値が上昇するといった現象が起きてしまうため、測定機と対象室内の中間に除湿機を設置するなどの対策が必要になる。

気相中のオゾン濃度測定法には、物理的方法、物理化学的方法、化学的方法の3種類に分けられる。物理的方法ではオゾンの物理的性質を利用し、物理化学的方法ではオゾンが化学反応する際に発生する物理現象を利用してオゾン濃度を求める。化学的方法ではオゾンが化学反応した際の生成物濃度を定量してオゾン量に換算するもので、生成物の定量法により測定法が異なる。オゾン濃度測定法の一覧を表-2.8、オゾンガスの表示単位を表-2.9、水中オゾンの表示単位を表-2.10に示す。

表-2.8 オゾン濃度測定法一覧表¹⁾

測定方法	化学薬剤	原理	区分	特徴
紫外線吸収法	不要	オゾンは254nm付近の波長の紫外線を吸収するので、一定光路の試料セルに試料ガスを導入しこの波長域の紫外線を照射して、その際の吸光度によりオゾン濃度を定量する。	物	プロセス用リード監視として精度信頼性が高いため、最も普及している。
薄膜半導体法	不要	白金薄膜ヒーターによって一定温度に保たれた半導体薄膜は、オゾンの吸着、分解により、抵抗値を大きく増大させる。この時の抵抗値変化を測定することによりオゾン濃度を定量する。	物	・高感度 ・干渉ガスの影響がある。 ・小型・軽量
吸光度法	要	環境大気中のオキシダントの測定方法として、JIS B7957に規定されている。PH 7.0±0.2に調整された中性リン酸塩緩衝1%ヨウ化カリウム溶液を吸収液として液中での次の反応により、ヨウ素を(12)を遊離し呈色するので、分光光度計で吸光度の測定により定量する。 $O_3 + 2KI + H_2O \rightarrow O_2 + 2KOH + I_2$	化	・化学分析法の基準 ・試薬の補充が必要
電量法	要	ヨウ化カリウムを吸収液とし、白金-銀電極を用い、この電極間に一定電位(DC0.2V~0.3V)を加えて吸収液に挿入すると電流(2e-+2H+→H2)が流れ、電極表面に水素皮膜が形成され、分極状態になる。ここにオゾンが注入されると吸収液中で生成されたヨウ素が反応し、ヨウ素化水素酸(H2+I2→2HI)に変わり、電極表面の水素皮膜は除かれ、再び電流が流れ出し、再分極により平衡を保つように走してオゾンを定量する。	化	・高感度 ・小型・軽量
式		エチレン、一酸化窒素、硫化水素、イソブチレンジメチルブテン等がオゾンと反応するとき、化学発光量が反応オゾン量に比例することを利用してオゾンを定量する。	物化	・高感度 ・排気ガス処理が必要
化学発光法	要	一定濃度の一酸化窒素とオゾンを反応させ、余剰の一酸化窒素を測定し消費された量からオゾン濃度を求める。	化	・高感度 ・既知のNOガスボンベが必要
気相滴定法	要	ガラス管にガス反応として、退色または呈色する試薬を粒状物質に含ませた指示層及び測定ガスに応じた酸化、還元剤層を詰め、固定ガスをこの管内に一定流速で通過させ、指示層の色の変化の長さを測定する。オゾンの場合はインジゴ染料を使用する。	化	・変化層を肉眼で見るため個人差が出る。
検知管法	要	ガラス管にガス反応として、退色または呈色する程度を肉眼などで検知する方法。アントラキノン系染料が選択性、感度、安定性に優れている。	化	・積算値で見るため瞬時値はわからない
CT法	要			
非連続測定方式				

表-2.9 オゾンガス濃度の表示単位²⁾

単位	意味
volppm	$\frac{\text{オゾンの占める体積}[\text{cm}^3]}{\text{オゾンを含む気体の体積}[\text{m}^3]}$ (体積比)
mg/L	$\frac{\text{オゾンの質量}[\text{mg}]}{\text{オゾンを含む気体の体積}[\text{l}]}$ (g/m^3 と同値)
g/m^3	$\frac{\text{オゾンの質量}[\text{g}]}{\text{オゾンを含む気体の体積}[\text{m}^3]}$
mol/m ³	$\frac{\text{オゾンのモル数}[\text{mol}]}{\text{オゾンを含む気体の体積}[\text{m}^3]}$
vol%	$\frac{\text{オゾンの占める体積}}{\text{オゾンを含む気体の体積}} \times 100 [\%]$
wt%	$\frac{\text{オゾンの質量}}{\text{オゾンを含む気体の質量}} \times 100 [\%]$
Pa	圧力の単位(パスカル) 濃度を分圧で表す場合の表示単位 分圧=全圧×モル分率

表-2.10 水中オゾン濃度の表示単位²⁾

単位	意味
mg/L	$\frac{\text{オゾンの質量}[\text{mg}]}{\text{オゾンを含む気体の体積}[\text{l}]}$ (g/m^3 と同値)
g/m^3	$\frac{\text{オゾンの質量}[\text{g}]}{\text{オゾンを含む溶液の体積}[\text{m}^3]}$
mol/m ³	$\frac{\text{オゾンのモル数}[\text{mol}]}{\text{オゾンを含む溶液の体積}[\text{m}^3]}$
wtppm	$\frac{\text{オゾンの質量}}{\text{オゾンを含む気体の質量}} \times 10^6$

(4) オゾン発生源と発生量²⁾

室内においてオゾンによる悪影響を防ぐには、オゾン濃度管理を徹底する必要がある。

そのためには、オゾンの発生源及び発生源からのオゾン発生量を特定しておく必要がある。発生源としてオゾン脱臭式空気清浄機の他に、静電式空気清浄機、コピー機、レーザープリンタ等がある。ここでは、2002年3月に野崎らが行った実験結果を例にし、オゾン発生源及び発生量について述べる。

(a) 空気清浄機

野崎らは、容積4.977(m³)、換気回数0.20(1/h)、吸着率0.90(1/h)の室内環境条件における空気清浄機使用に伴う室内オゾン濃度上昇特性を明らかにしている。図-2.2に示す家庭用空気清浄機(静電式及びフィルター式)の使用に伴う室内オゾン濃度の上昇特性の一例を示す。

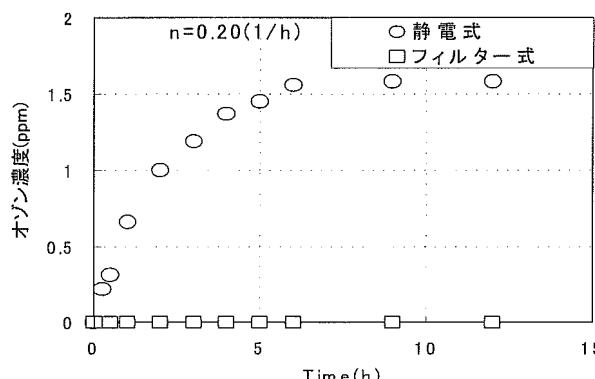
図-2.2 家庭用空気清浄機の使用に伴う室内オゾン濃度の上昇特性の一例²⁾

図-2.2のグラフでは、フィルター式空気清浄機はほとんどオゾンの発生が見られないが、静電式空気清浄機では機器運転後5分でオゾン濃度が1.5(ppm)に上昇しており、最終的には1.6～1.7(ppm)で定常濃度になっている。野崎らの報告によると静電式空気清浄機から1時間当たり16940 μgの発生量を確認したとしている。

(b) コピー機

空気清浄機の実験と同様の室内環境条件で実験を行った。コピー機に関しても、機器使用に伴うオゾン濃度上昇特性を明らかにしている。図-2.3に一例を示す。

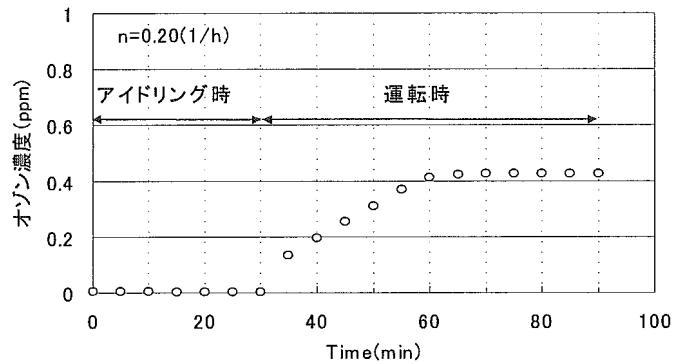


図-2.3 コピー機使用に伴う室内オゾン濃度の上昇特性の一例²⁾

また、コピー機のアイドリング運転中に室内オゾン濃度の減衰を確認している。これは、コピー機内部に設置された排気処理用フィルターが、室内空気中のオゾンを除去しており、空気清浄機のようなオゾン除去効果を有している事も明らかにしている。

(c) レーザープリンタ、インクジェットプリンタ

レーザープリンタにおいては1枚印刷時に0.4～3.6 μgの発生量を確認している。しかし、インクジェットプリンタ内部にはオゾン発生機構が見当たらず、実験結果としてもオゾン発生は確認できなかったことを報告している。

(d) 脱臭機

脱臭機では1時間あたり1240～54533 μgのオゾン発生量を確認しており、機器使用時の室内オゾン濃度の上昇特性を明らかにしている。図-2.4に脱臭機におけるオゾン濃度の上昇特性の一例を示す。

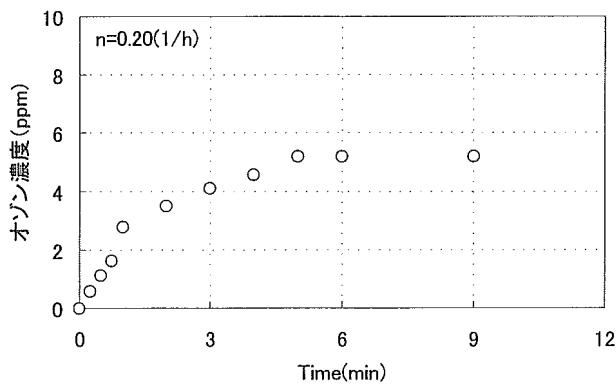


図-2.4 脱臭機の使用に伴う室内オゾン濃度の上昇特性の一例²⁾

脱臭機は空気清浄機やコピー機に比べ、オゾン濃度が高く、コピー機の約5倍、空気清浄機の約3倍の濃度上昇が確認できた。

(e) 発生源毎の室内濃度及び発生量の比較

野崎らは室内オゾン濃度が、発生源発生量と室内における容積、換気回数、吸着率、機器のオゾン除去率により構成されることを明らかにしている。図-2.5は、容積4.977(m³)、換気回数0.20(1/h)、オゾンの吸着率0.90(1/h)の室内環境条件の下で測定された発生源毎の室内濃度の比較である。また、図-2.6は発生源毎のオゾン発生量の比較である。

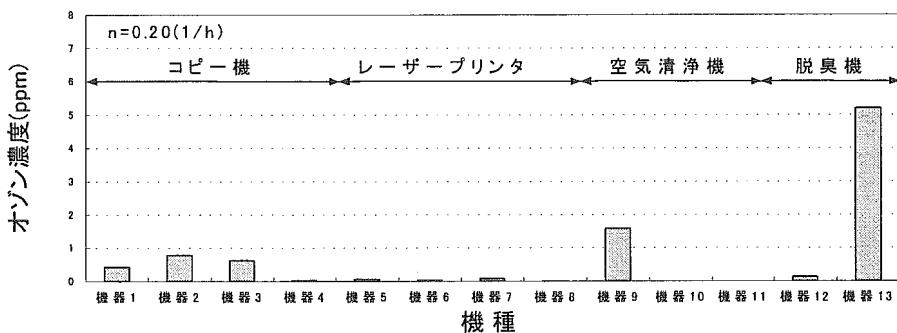


図-2.5 発生源毎の室内濃度の比較²⁾

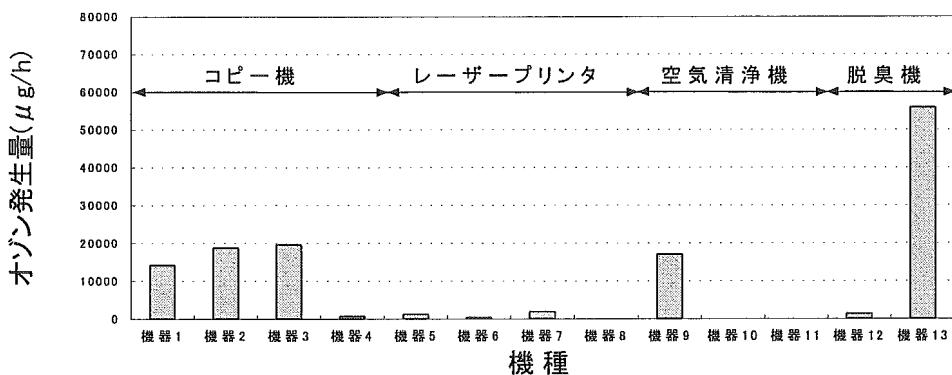


図-2.6 発生源毎のオゾン発生量の比較²⁾

2.2.3 オゾン利用技術の適用例³⁾

近年、オゾンの特性が注目を浴び利用分野の拡大が進んでいる。表-2.11にオゾン利用分野の一覧を示す。

表-2.11 オゾン利用分野の一覧³⁾

水処理		気体処理		その他
用水	排水	殺菌・脱臭	漂白・酸化	
浄水場	下水処理場	下水処理場	半導体工業	
空港用水	し尿処理場	し尿処理場	漂白	
食品加工場	飼育場	飼育場	芝生殺菌	
養鶏場	工場	ビル空調病院		
遊浴施設	現象所	自動車庫内		
	ゴルフ場	冷蔵車・貯蔵庫		
		トイレ・更衣室		

以下に、オゾン利用の応用法の一部を紹介する。

(a) 上水処理

飲料水の浄化方法は大きく分類すると、塩素処理法とオゾン処理法の2つに分類される。オゾン処理法は1905年にフランスで適用された。その後、ヨーロッパで普及してきたのに対し、アメリカや日本では塩素処理が主体であった。

しかし、アメリカのある地域でがんによる死亡率が異常に高い地域があり、その地域を調査したところ水道水中にトリハロメタンが高濃度検出された。これは、塩素処理法を適用した場合、消毒に用いる塩素と水中に存在する有機物の反応によるトリハロメタンの発生が原因であったことが明らかにされた。この事から米国環境保護省EPAが飲料水処理基準を大幅に改訂し、塩素処理を最小限にすることを決め、 $100 \mu\text{g/L}$ 以下にすることとした。1977年当時オゾン処理法を適用していた浄水場が全世界で1000箇所中米国では2箇所だけであったが、この改訂をきっかけに1985年25箇所に増加した。1987年では世界18カ国で1500箇所、1996年には3000箇所以上のオゾン処理浄水場が稼動している。表-2.12に各国のトリハロメタン規制値、表-2.13に浄水場におけるオゾン利用例を示す。

また、国内では1974年に倉敷、1975年に兵庫、1976年には千葉県柏井に世界最大規模の処理場が建設され、年々その数を増やしていった。しかし、これらの処理場は主に臭気除去を目的としたものであり、国内で净水を目的とした本格的なオゾン処理が始まったのは1992年になってからである。

オゾン処理法には、高度净水処理法と現在日本で取り入れられている高度オゾン処理システムがある。前者は、オゾンを注入する箇所によっていくつかの種類に分かれる。(図-2.7参照)後者は、生物活性炭を用いた処理法である。(図-2.8参照)

表-2.12 各国のトリハロメタン規制値³⁾

国	日本	アメリカ	ドイツ	カナダ
基準値(mg/L)	0.1	0.1	0.03	0.35

表-2.13 浄水場におけるオゾン利用³⁾

市	国	処理水量 (m ³ /day)	オゾン発生量 (KgO ₃ /h)	建設年
LOS ANGELES	アメリカ	2,270,000	150	1987
MONTREAL	カナダ	1,200,000	150	1974
NEUILLY SUR MARNE	フランス	600,000	120	1972
CHOISY-LE-ROI	フランス	900,000	120	1966
SINGAPORE	シンガポール	400,000	72	1972
MANCHESTER	イギリス	480,000	50	1969
柏井/千葉	日本	270,000	38	1976
北谷/沖縄	日本	260,000	32	1992
金町/東京	日本	260,000	32	1992



図-2.7 高度浄水処理法³⁾

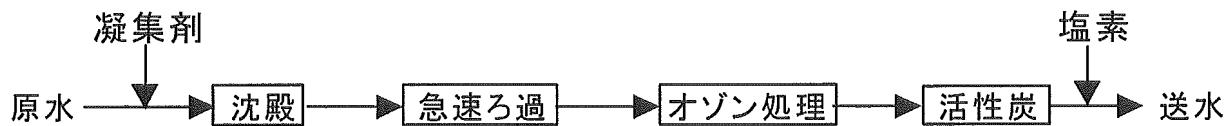


図-2.8 高度オゾン処理システム³⁾

(b) 下水、し尿処理

現在、し尿処理施設は全国で約1200箇所以上が稼動している。昭和49年に最終排水の脱色にオゾンが利用されていた。その後、高度処理技術として普及し始め、1979年の時点では国内の大型オゾナイザ122基のうち約33%の40基がし尿処理場に導入されていた。その後も、し尿処理場へのオゾナイザの導入が続き1984年には全国約80箇所、1986年の時点で261箇所にまで増加している。

下水処理場においてはオゾン利用が導入されているものの、まだ臭気対策に重点がおかれており、放流前の消毒には塩素が用いられている。しかし、近年水質及び水辺の環境改善に処理水を再利用する動きが活発化し、実際に各地でオゾン処理水を放流し、水辺の環境を改善する取り組みが成功している。

また、生活排水を雑水として再利用するために、オゾン処理を生活排水に施すシステムの開発が行なわれている。

(c) プール用水

プール用水の消毒は、現在でも塩素消毒が一般的であるが、利用者からのアンモニアと塩素が反応することでクロルアミンが生成される。このクロルアミンが目や鼻の粘膜を刺激する他、有害な有機塩素化合物を生成する危険性がある。また、有機物との反応により塩素の効力が低下することで、消毒に必要な塩素が過剰になり、刺激や臭いが強くなることがある。

日本では、まだ少数ではあるが100箇所のプールでオゾンが利用されており1992年に改正されたプール水基準の中でもオゾン処理が認められるようになり、今後の普及に期待が持たれている。

(d) 水産用水

水産分野でのオゾン水の目的は、病気の抑制と魚の活性化にある。表-2.14に魚病の原因菌に対するオゾンの殺菌効果を示す。本分野でオゾン水を利用することでふ化生存率が上昇した例もあり、現在は虹鱒、鮭、かき等の養殖にオゾンが利用されている。また、水族館でも利用されており、サメなどの大型魚の飼育が可能になると同時に、水の透明度が上昇する点や水質を管理する処理機の負荷低減に役立っている。

しかし、オゾン水を用いる際に注意すべき点として、オゾン濃度の管理が不可欠であることが挙げられる。オゾンは高濃度になると人体に対し悪影響を及ぼす事は前述の通りで、これは人間以外の生物にも共通する点である。種類や成長具合で異なるが、安全濃度として0.05ppm以下が提案されている。

表－2.14 魚病の原因菌に対するオゾンの殺菌効果³⁾

病名(対象魚例)	病菌	オゾン濃度	時間
ビブリオ病(ブリ)	Vibrio anuguillarum	0.6ppm	60min
真菌症(クルマエビ)	Fusarium solani	<3ppm	15min
せっそう病(マス)	Aeromonas salmonicida	0.04ppm	30s
カラムナリス病(コイ)	Cytophaga columunaris	120ppm	5min
レッドマウス病	Yersinia ruckeri	0.1ppm	1min

(e) 医療分野

オゾンは毒性物質としても考えられているが、少量の低濃度オゾンを血液や体内に注入し治療するオゾン療法が欧米で研究されている。現段階でオゾン療法が可能であると考えられている病名と適用分野を表－2.15に示す。日本でも平成7年に研究組織が発足し、本格的な研究が始まっている。しかし、人体への直接的なオゾン利用には安全性を懸念する声もある。また、適用疾病と適用オゾン濃度の範囲が明確に示されておらず、発生装置や測定装置の不備により、定量性が確立できない、オゾンの専門的な知識を持たないうちに利用するなどの問題も抱えている。

オゾンは、院内感染が問題となっている黄色ブドウ球菌の殺菌に大きな効果を発揮するため、今後の利用の検討がされている。

表－2.15 オゾン療法が可能とされる病名と適用分野³⁾

病名	適用分野
アレルギー	一般医学, 皮膚病学, アレルギー学
抗ウイルス効果	ヘルペス(エイズ?), 特殊分野
脳腫瘍悪化症	老人病学, 内科学, 神経病学
高コレステロール血症	内科学
臓器	外科学, 皮膚病学
更年期障害	婦人科学
肝硬変	内科学
便秘	内科学
骨髄炎	外科学
がん付随症状	腫瘍学, 特別課題
パーキンソン病	神経病学
多発性神経炎	神経病学, 内科学
脊椎炎	整形外科学, 外科学
口内炎	歯科学, 一般医学
血栓性靜脈炎	皮膚病学, 内科学

(f) 食品分野

表-2.16 に応用分野の一覧を示す。

①材料洗浄水への利用

加工食品の鮮度を保持するためには、表面に付着する細菌をできるだけ減少させる必要がある。そのため、事前にカットしてから販売されている果物や野菜、魚介類、肉類はオゾン水による洗浄が行なわれている。

食品加工場では、冷塩水処理と呼ばれる、冷却された塩水を用いた洗浄が行なわれている。これに使用されているのは、塩分濃度3.5%、水温-1℃～0℃のオゾン水である。

②貯蔵への利用

食品を長期間保存するためには、低温にして自然発生する酵素による変質の防止、空気中の浮遊微生物などからの汚染を防止することが必要となる。この様な目的でオゾンは食品の防カビ、殺菌剤として用いられる。野菜や果物は数ppmのオゾンを含有する空気を通気しながら低温貯蔵したり、オゾン水に浸漬させた後に包装することで新鮮さが保たれ、腐敗が減少する。

加工食品の貯蔵に関するオゾン利用は1909年にドイツで食肉の冷蔵に利用されたのが始まりで、日本国内でも1980年以降研究され、実用化されている。

表-2.16 食品分野におけるオゾン利用技術の適用例³⁾

	オゾン水処理	気相処理
用途	洗浄水 解凍水 加工用水	付着菌殺菌 落下菌防止
原料	野菜 魚介類 精肉解凍	穀類 穀粉類 豆類 内類 卵類
工程	漬物 麵 餅 水煮 生あん 豆腐	水産練製品 生菓子 燻製品 麵
製品	加熱品冷却	菓子 果実 苺 豆 卵 加熱品

(g) その他の適用例

今まで述べた例以外にも、様々な分野でオゾン利用技術の適用例がある。その一部を以下に述べる。

固体化石燃料のガス化により化学資源を得る方法が検討されているが、その前処理として固体化石燃料を粉碎した後に、オゾン酸化を用いるとその後の熱分解が容易になり、低コスト化がはかれる。

また、オゾン発生器の小型化によりクリーンルームシステムへのオゾン利用、冷蔵庫、エアコン、トイレ脱臭、自動車車内などへの応用も拡大している。