

# オゾンによる空気浄化

## Ozone Applications in Pollution Control

釜 瀬 幸 広\*

Yukihiro Kamase

### 1. はじめに

オゾンは、酸素原子3個からなる常温で無色の気体であり、自然界ではフッ素に次ぐ強い酸化力を持っている。その酸化力は塩素の7倍であるといわれており、その特長を生かして、酸化、殺菌、脱色、脱臭などの幅広い分野での応用が進んでいる。オゾンは多くの特徴を持っており<sup>1), 2)</sup>、それらの特徴をまとめると以下の通りとなる。

#### 1) オゾン処理の利点

- ・オゾンは電気と酸素さえあれば、どこでも発生することができるので、ポンベに詰め込んだり、薬品のように保管貯蔵しておく必要が無い。
- ・フッ素に次ぐ酸化力を持っており（塩素の約7倍）、他の方法に比べて強い効果（脱臭、殺菌など）を期待できる。
- ・最終的には分解して酸素に戻るため、二次公害の心配が無く、環境に優しい。

#### 2) オゾン処理での注意点

- ・オゾンは高濃度では有害であるため、人体に触れないようにシステムを構成する必要がある。
- ・オゾンは酸素に戻るため、持続的な効果は期待できない。

以上述べた多くの特長を生かして、例えば公害対策と環境水悪化に伴う水道水の悪臭問題に対応するためにオゾンによる高度処理が検討され、導入されてきている。さらには、冷蔵庫やトイレの脱臭用など利用分野は広がりを見せている。本稿では、オゾンを利用した気相応用分野における殺菌および脱臭技術について最近の動向を紹介する。

### 2. オゾンによる殺菌

オゾンは、その酸化作用により微生物を殺菌する方法で、古くから殺菌に関する研究が進められている<sup>3)</sup>。種々の菌に対する殺菌・不活化機構が検討され、水中での殺菌やウイルスに対する効果が広く認められている。しかしながら、気相や固体表面での殺菌剤としてのオゾン利用では、食品保存に使用されている程度であった。医療器具の気相殺菌としては、エチレンオキサイドやγ線照射が適用されており、病院の手術室やクリーンルーム、ロッカーなどの殺菌にはホルマリンくん蒸や紫外線照射が用いられている。しかしこれらの方法には、殺菌に要する操作が煩雑である、薬剤が残留する、使用後に十分な換気が必要となるなどの問題点も抱えている。強力な殺菌力を有するオゾンは、これらに変わる技術として脚光を浴びつつある。

#### 2.1 オゾンによる殺菌・不活化機構<sup>3), 4)</sup>

オゾンによる殺菌・不活化機構は古くから知られており、病原性細菌に対する殺菌効果については、1892年Ohimulerによるネズミチフス菌 (*Salmonella typhimurium*)、コレラ菌 (*Vibrio cholerae*) および炭疽菌 (*Bacillus anthracis*) を用いて行われたものが最初とされている。その後、オゾンによる殺菌・不活化研究が今日までなされており、ヨーロッパ各国では普及してきている。

オゾンによる殺菌・不活化は対象となる微生物の細胞構成成分へのオゾン特有の強い酸化作用が基本である。この酸化作用は、前述の通り、フッ素に次ぐものであり高い効果が推測される。この酸化作用は、特に有機物に対して顕著で、なかでも二重結合、チオール基およびジスルフィド結合を持つ有機化合物を酸化分解することが知られている。

細胞や真菌に対する殺菌作用やウイルスに対する不活化作用は、これらの微生物の細胞や粒子を構成している種々の生体成分が直接オゾンによって酸化分解さ

\* 石川島播磨重工業㈱技術開発本部メカトロ総合開発センターシステムエンジニアリング部オゾン応用開発グループ課長  
〒135-8732 東京都江東区豊洲3-1-15

れ、著しい変性・障害を受けて、ついには増殖や生存が出来なくなることにはかならない。したがって、オゾンによる殺菌・不活化作用やその機構も微生物の種類、言い換えれば、それぞれの微生物の細胞の構造とその構成成分によって違ってくることになる。

細胞は、オルガネラ (organelle) と呼ばれる種々の膜系や微小器官から構成されている。細菌は、その表層構造の違いから、大きく分けてグラム陽性菌とグラム陰性菌とに分類される。また、グラム陽性の *Bacillus* 属や *Clostridium* 属の細菌は、温度や圧力、乾燥などの過酷な外部環境において生存するために芽胞を形成 (Spore) する。この芽胞は、環境条件が良くなると、もとの栄養細胞に戻る最も単純な生活環境の一つの相である。これらの中で、オゾンに最も感受性が高い細菌がグラム陰性菌で、グラム陽性の芽胞非形成菌がこれに次ぎ、芽胞形成菌が最も高い抵抗性を持つことが知られている。

オゾンによる殺菌は、細胞構成成分の酸化分解により、細胞の損傷や破壊が起こると考えられている。これは、薬剤や抗生物質のような細胞内の代謝を阻害する抗菌作用 (増殖を阻止する静菌作用) とは異なっている。このようなオゾンによる作用に対する感受性の高い細胞構成成分は、細胞壁 (グラム陰性菌) や細胞質膜中に存在するリン脂質、リポタンパク質、リポ多糖、細胞質膜や細胞質内に存在する酵素蛋白質、補酵素成分および核酸 (DNA, RNA) である。細胞がオゾン処理されると、まず最初に細胞表層部が何らかの傷害を受ける。その後、オゾン処理が進むにつれて、その作用がオルガネラの構成成分や細胞質膜へと進行していく。

細菌に対するオゾンの殺菌機構は、これまでに二つの説が挙げられている。一つは、溶菌と呼ばれる細菌の細胞壁の破壊または分解によるという Nebel による説である。Scott らも大腸菌に対するオゾン作用を検討したところ、大腸菌はオゾン濃度に比例して殺菌され、殺菌率とオゾン濃度との関係から、細胞が 50% を殺滅するオゾンは約  $2 \times 10^7$  分子であるとし、殺菌された細胞では細胞成分が培地中へ漏出し、細胞融解が起こることから、オゾンは最初に細胞壁または細胞質膜を攻撃し、これらに含まれる脂質中の二重結合が分解され、細胞融解を引き起こす可能性があると述べている。他方は、Perrich らによる考え方で溶菌作用は起こらず、細菌細胞の構成体が不活化されることによって、細菌の育成が不可能になる説である。

また、オゾンが細胞の DNA に強い障害を及ぼすとする報告もいくつかある。例えば、Scott らは大腸菌の DNA の溶解性が、オゾン処理によって変化することを認め、その変化は紫外線吸収物質 (核酸塩基) が培地中へ遊離することによると記述している。つまり、薬剤に対する耐性菌が作りにくいことを示している。

## 2.2 オゾン処理方法の特徴

オゾン処理方法の特徴を以下に示す。

- フッ素に次ぐ酸化力を持っており、他の消毒剤に比較して高い殺菌力を期待できる。
- オゾンの殺菌機構は、酸化作用であるので、細胞構成成分である核酸 (DNA, RNA) を溶解するため、遺伝子が変化した耐性菌を作らない。
- 常温殺菌であるので、非耐熱性材料にも適用できる。

## 2.3 医療分野での殺菌

気相環境におけるオゾン殺菌適用領域は、まず空気中に浮遊する微生物の殺菌、機器などの表面に付着あるいは落下した微生物の殺菌などが考えられる。実際には、バイオクリーンルームや手術室、入院病棟などの医療施設の殺菌、胃カメラや手術器具などの医療器具の殺菌、ベッドマット、ガウンなど人が接触するものの殺菌などの分類ができる。これらさまざまな分野で、オゾン殺菌が適用できる可能性があり、種々の技術が確立している。

特に、近年病院では院内で発生する MRSA 感染が重大な問題となっており、新聞・雑誌などのマスメディアでも取り上げられるまでになっている。MRSA とは、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus Aureus*) の略称であり、多剤耐性ブドウ球菌の総称として使用されている。それでは、なぜ MRSA が問題になるかといえば、この菌は多剤耐性であり、高齢患者や未熟児、新生児などの体力の弱っている患者が感染すると、重大な感染症を引き起こして死に至る場合もあるためである。このような中、殺菌メカニズムが抗生物質とは違うオゾンによる殺菌システムが注目を集めている。

一般に殺菌剤の殺菌効果は、条件が一定の場合、次の Chick と Watson の式による<sup>5)</sup>。

$$-\log (m/N) = kC^a T$$

m : 生残菌数, N : 初発菌数, k : 速度定数,

C : 殺菌剤濃度, a : 殺菌剤濃度のべき乗,

T : 接触時間

m/N は、生存率 (Survival Rate) であり、左辺は死滅率指数でその単位は、D である。左辺に負記号

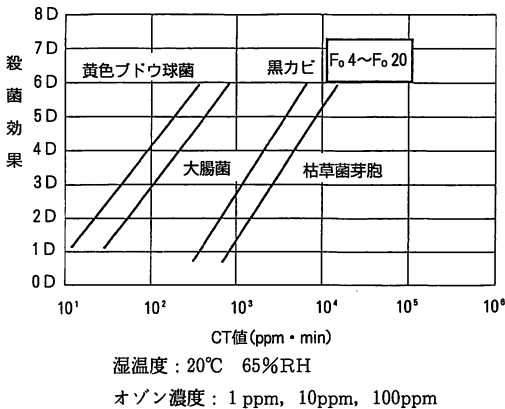


図1 オゾンガス消毒殺菌効果

を付けた変則的な式は、死滅率指数を正数にするためである。次亜塩素酸、ヨウ素、オゾンなどは、 $a=1$  であるといわれ、濃度 $C$ と接触時間 $T$ との積をCT値 (CT value) と定義され、死滅率指数はそれに比例する。

オゾンガスによる殺菌効果の一例を図1に示す<sup>6)</sup>。消毒病原性菌を黄色ブドウ球菌と大腸菌で代表させて試験を実施している。消毒のバリデーション (目標性能の設定とその確認) は、定量的な規格があるわけではなく、殺菌性能はユーザが自由に決めて良い。多くの関係者の意見を総合すると、耐熱性菌ではない病原性菌を3D~8D殺菌を目標としている。ここで、8Dは、細菌の調整限界 $10^8$ を陰性にすることに対応するので、厳しすぎる印象である。ここでは、目標消毒効果を3D~6D程度とすると、オゾンガスのCT値で、数百 $\text{ppm} \cdot \text{min}$ 程度となる。実際に、オゾンガス殺菌方法を応用した機械 (薬事法医療用具製造承認を取得品) による実際のフィールド試験も実施している。対象菌として、MRSA, MSSA, 緑膿菌の三種類を用い、寒天培地上に初菌数 $10^6$ 個の菌を塗布し、オゾン処理を12時間実施したところ、100%の殺菌効果が得られることが判った<sup>7), 8)</sup>。ガウンに付着した菌を殺菌する殺菌ロッカーの殺菌効果も試験しており、MRSAを100%殺菌できることが確かめられている<sup>9)</sup>。

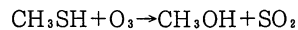
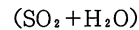
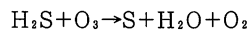
### 3. オゾンによる脱臭

オゾンが脱臭用に使用され始めたのは1930年頃からで、水洗塔との組み合わせによる下水処理場の臭気除去として用いられていた模様である。現在では、大気汚染処理として排気の脱臭、排煙処理、室内の空気浄

化あるいは、浴室、病院、老人施設などでも利用されている。

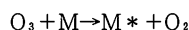
#### 3.1 オゾンの脱臭原理<sup>10), 11)</sup>

臭い物質を構成する硫化物や有機酸などを、オゾンの強い酸化反応を利用して分解するのが脱臭原理である。一般に、オゾンは $-\text{SH}$ ,  $=\text{S}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CHO}$ 基を持つ化合物との反応性が大きい。悪臭物質の多くはこれらの基を持つので、オゾンによる脱臭は、多くの悪臭物質に対し効果を持つことになる。例えば、尿などの代表的な物質である硫化水素、メチルメルカプタンに対して、オゾンは以下の通り反応し臭いを消す。



但し、これらの反応は、悪臭対策レベルの低い臭気濃度では、反応速度が非常に遅い。例えば、硫化水素とオゾンを1ppmで反応させると、その半減期は約9,000分、同様にメチルメルカプタンにおいてもその半減期は約220分となる。つまりオゾン単体と脱臭物質との反応システムを考えると、長時間の反応が確保できる脱臭対象空間にオゾンを放出、くん蒸するシステムとする必要がある。通常の短時間反応が必要な脱臭システムでは、反応を確保するために、オゾンの反応を促進させる触媒作用を持ったものとの併用が必須となる。実際に、触媒との併用を行なった場合の、反応は以下の通り進行し短時間で対象物質の脱臭を実現できる。

- ・触媒の活性化 (オゾンとの反応)



- ・活性化された触媒での脱臭 (悪臭物質の酸化)



M: 触媒, M\*: 活性状態の触媒

まず、オゾンにより触媒 (M) が活性状態の触媒 (M\*) に短時間で移行する。ここで、活性状態の触媒 (M\*) は、オゾンに比べ酸化速度が速く、悪臭物質との反応が非常に短時間で起こると共に、反応後は元の状態の触媒に戻る。したがって、短時間での脱臭を目的とする場合は、触媒との併用による脱臭システムとすることが必要となる。また、高い脱臭効率のためには、上記の反応で最終的に悪臭物質が炭酸ガスと水に酸化されるのが望ましい。しかしながら、悪臭物質の脱臭反応生成物を表1に示すが中間酸化物までしか反応は進んでいないことが判る。しかし、これらの

表1 オゾンガスへの触媒併用時の反応

悪臭成分	脱臭原理	脱臭反応生成物	脱臭効果
アンモニア	化学吸着	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	○
硫化水素	酸化	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> S	◎
メチルメルカプタン	〃	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (メタンスルホン酸)	◎
硫化メチル	〃	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO (ジメチルスルホキシド)	◎
二硫化メチル	〃	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (メタンスルホン酸)	◎
トリメチルアミン	化学吸着酸化	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NO (トリメチルオキザミン)	○

注) ◎極めて大 ○大 △中 ×小

脱臭反応生成物は無臭に近い成分であると共に、後段に設ける触媒担体の活性炭に吸着され易くなるため、脱臭触媒法の脱臭効果を高めるのにも役立っているといえる。

3.2 オゾンによる脱臭効果

松永らは、硫化メチルを用いて、オゾンと脱臭触媒との組み合わせによる効果をヤシガラ活性炭と脱臭触媒の脱臭性能比較を行なっている。それによれば、活性炭のみでは約10時間で完全に硫化メチルが破過するが、同一条件でオゾンと脱臭触媒との組合せの場合、硫化メチルが完全に破過するのに2,000時間以上になると述べている。その他種々の臭気成分に対する試験を行なっており、各臭気成分に対するオゾン添加比は、硫化水素で4、メチルメルカプタンに対しては3となっており、最適値が存在する。

くん蒸型オゾン脱臭システムの動作イメージを図2に示す<sup>12), 13)</sup>。オゾナイザにより発生したオゾンが脱臭対象室内に放出され、室内の臭い分子、カーテンなどの脱臭を行なう。その後、室内に残留したオゾンは、ファンにより装置内に取り込まれオゾン分解触媒で酸素に戻る。この発生と分解は、一連の動作となっており、運転が終了した後の入室時にはオゾンは完全に分解されており安全に作業できる。但し、高濃度のオゾンは人体に有害であるので、脱臭中は入室できないように表示、施錠などを実施することが必要である。表2に実際のフィールドで行われた脱臭テスト結果の一例を示す。数値は件数を表しており、香水の1件を除けば、明らかな脱臭効果が得られている。試験条件は、オゾン発生量400mg/h、脱臭時間60分(オゾン発生時間30分、オゾン分解時間30分)である。図3のグラフは、香水に対する脱臭性能を試験した結果の一例で

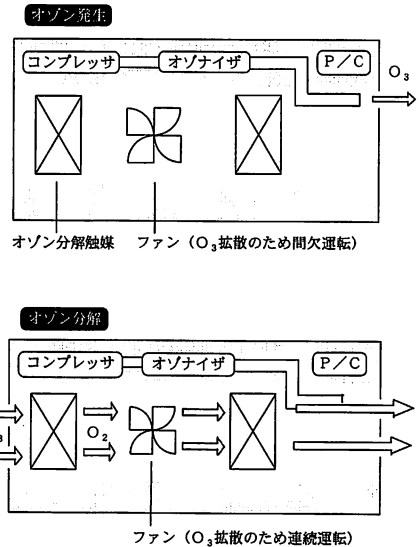


図2 装置の動作概念図

表2 都内Tホテルにおける脱臭試験

部屋面積：30~45m<sup>2</sup>

臭気種類	臭気強度			効果		合計
	強	中	弱	あり	不完全	
香水	47	7		53	1	54
たばこ	17	5		22		22
葉巻	6			6		6
薬臭	4	1		5		5
体臭	7		1	8		8
食物	3			3		3
その他				12		12
合計	84	13	1	109	1	110

ある。部屋の床面積は、24m<sup>2</sup>、香水としては認知度の高いシャネルのNo. 5を使用している。図よりA社で25分、B社でも45分程度で臭気強度3(案に感知で

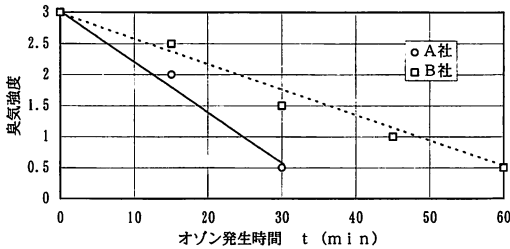


図3 香水のオゾン脱臭試験

きる臭いレベル)から臭気強度1(やっと感知できるにおい(検知閾値濃度))まで脱臭されていることが判る。なお、臭気強度は0~5の6段階に臭いの強さに応じて表示する方法である<sup>10)</sup>。

#### 4. オゾンによる脱臭システムの事例

##### 1) 冷蔵庫の脱臭<sup>15)</sup>

食生活の変化、食品の多様化、さらには保存期間の長期化が進み、冷蔵庫内は独特の混合臭を作り出しており、この臭いに対する世の中のニーズが顕在化し、消臭の要求が急速に高まっている。隅田らは、市販の消臭剤を越える性能を持つと共に、小型、軽量、メンテナンスフリーをテーマに、オゾンによる脱臭装置を開発し、良好な結果を得ている。基本的なシステム構成は、先程述べたオゾンと触媒との併用方式を採用している。オゾン発生量は $0.39\text{mg/h}$ 、風量 $2.1\text{m}^3/\text{h}$ 、空間速度 $35,000\text{h}^{-1}$ 、オゾン分解触媒についての記述はないが、10年後に80%以上のオゾン分解率を保持する装置で試験を実施している。市販脱臭剤との比較を行っており、硫化水素の例で見ると、脱臭処理開始1時間後にオゾン脱臭装置の場合、初期濃度の5%まで脱臭が実現できているが、市販脱臭剤では95%が残存しており、脱臭性能に顕著な差が確認されている。

##### 2) ホテル・病院などの一般施設<sup>16)</sup>

ホテル、カラオケボックスなどは、室内に悪臭が残っていると、利用者に対するイメージダウンにもなると共に、非常に強い匂いの場合、客室が使用できないケースも起こる。その様な用途向けとして、くん蒸タイプのオゾン脱臭装置が有用である。また、人が居ながら使用できる吸入タイプも室内臭気の脱臭の面から言えば十分に効果があり、それぞれの適用先に応じて方式を選択することになる。

##### 3) し尿処理場<sup>17)</sup>

現在、我が国でオゾンが最も利用されている分野の一つがし尿処理である。脱臭についてみると、し尿受

け入れ室、貯留槽、汚泥処理施設などは施設全体に亘る。バキューム車が収集したし尿を処理場に投入する受け入れ室の無臭化の事例を紹介する。この対策の考え方は、受け入れ室を局部的(バキューム車の排気煙突付近)に、間欠的(バキューム車の臭気排出時)に吸入してオゾン脱臭する。この局所吸気法では、吸入フードの形状と位置、吸入風速、吸引ダクトの配管、フロアの位置と容量の決定などがポイントとなる。

##### 4) 集落排水処理場

全国の町村の住民が待ち望んでいる集落排水処理場は、国家事業として計画的に近代化が進められている。生活排水を大量に処理する処理場では、嫌気性微生物の発生で臭気を放ち、周辺民家への影響が極めて大きくなる。この場合は、処理槽内にオゾンガスを放出させ、処理槽内の臭気物質とオゾンが長時間反応させることにより脱臭を行なうことができる。

##### 5) 食品工場

食品工場でオゾンを用いる目的は、殺菌についてのニーズが最も多く、副次的に脱臭効果が得られることにある。この場合、必要な場所へ、必要濃度のオゾンを供給することが基本条件となり、このために工場全体にオゾンガス配管を通し、かく処理ブロック単位でオゾンガスを供給・停止できるシステムとなる。これは、オゾンくん蒸型を応用した事例である。

##### 6) 工場排水処理場

狭い地域に人工が集中している我が国では、都市部に多くの工場がある。このような人口密集地では、近隣の住民への十分な配慮が必要となるが、既存の脱臭装置では十分に脱臭効果が得られない場合がある。そこで、水シャワーの中へオゾンを吹き込む方式を設けることにより、硫化水素、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、アンモニアなどが水洗との総合作用で除去され、行政勧告の基準値以下に抑えることができたケースがある。

#### 5. 終わりに

オゾンによる殺菌や脱臭に関して、その特徴などを簡単に記述した。オゾンは、これらの用途に非常に有効な手段の一つであるが、同時にその取扱いには十分注意を払う必要がある。オゾンの脱臭効果は、脱臭対象により異なるので十分なバックデータの収集を行なうこと、有害性への対処(排オゾン処理、オゾン漏洩への対策)がなされていること、耐久性(機器使用材質の耐食性、対象物への影響)は大丈夫であるかなど

である。

また活性酸素の連想で、とかく発癌性をいわれるが、WHOのIARC (International Agency for Research on Cancer) の発癌物質リスト<sup>18)</sup>にはオゾンは載っていないので、発癌性は否定されている。殺菌薬剤のホルムアルデヒド、エチレンオキシドガス、グルタルアルデヒドなどはすべて発癌性物質であるので、オゾンとの代替を薦めたい。従来の方式に比べ二次公害の心配が無いなど、オゾンは多くの特徴を有しており、脱臭や殺菌のみならず多くの分野で応用されていくものと考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) 杉光英俊；クリーンで強力な酸化剤オゾンとは，電気学会誌，114-10 (1994)，637-639.
- 2) 山部長兵衛；新版静電気ハンドブック（静電気学会編），(1998)，108-117，オーム社.
- 3) 野村節三；オゾンによる殺菌・不活化機構，オゾン年鑑（オゾン年鑑編集委員会編），(1992)，260-272，リアライズ社.
- 4) 神力就子；新版オゾン利用の新技术，(1993)，91-110，三ゆう書房.
- 5) 平田強；オゾンの消毒効果，第一回日本オゾン協会 オゾンに関するセミナー，(1991).
- 6) 山本克治；オゾンによる殺菌，滅菌，静電気学会誌，22-4 (1998)，180-183.
- 7) 山本克治；オゾン殺菌・脱臭装置の開発，医療オゾン研究増刊1，(1996)，109-116.
- 8) 清水昌巳ほか；オゾンくん蒸装置による室内殺菌試験，日本環境感染学会誌，9 (1994)，81.
- 9) 清水昌巳ほか；オゾン殺菌ロッカーによる着衣の殺菌について，日本環境感染学会誌，9 (1994)，82.
- 10) 太田静行；オゾンによる脱臭の原理と特長，新版オゾン利用の新技术，(1993)，133-151，三ゆう書房.
- 11) 松永直利；環境一オゾンによる下水処理場，し尿処理場等の脱臭一，新版オゾン利用の新技术，(1993)，303-312，三ゆう書房.
- 12) 下山利行；オゾンくん蒸脱臭装置，産業機械，(1995) 4月号，6-9.
- 13) 山本克治；石川島播磨技報，36-3，(1996)，173-178.
- 14) 新訂ハンドブック 悪臭防止法，ぎょうせい，(1996)，52.
- 15) 隅田憲武；新分野一オゾンによる冷蔵庫の脱臭一，新版オゾン利用の新技术，(1993)，667-680，三ゆう書房.
- 16) 太宰啓至ほか；オゾンによる殺菌，脱臭システムの応用，エレクトロヒート，95 (1997)，1-9.
- 17) 西田耕之助；し尿処理における悪臭問題，悪臭の研究，7-31，(1978)，17-33.
- 18) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Human, WHO IARC (1997).

後援行事ごあんない

(財)神奈川科学技術アカデミー教育講座

## 「エネルギーと環境コース

— エネルギー安定供給と環境問題の同時解決を目指して—」について

〔開講期間〕平成11年10月6日(水)～22日(金)

〔申込先〕(財)神奈川科学技術アカデミー

〔開催場所〕かながわサイエンスパーク (川崎市)

教育交流部教育研究課

〔募集人員〕20名

Tel 044-819-2033 Fax 044-819-2097

〔受講料〕一般89,000円 (1日単位17,000円)

E-mail : kast-ed@net.ksp.or.jp

〔申込締切〕平成11年9月16日(木)