

【解説】

食品産業におけるオゾン利用(6)－オゾンの法規制

内藤茂三

日本医療・環境オゾン研究会会報, Vol.7,No.4, 11-14. (2000)

## 解説

### 食品産業におけるオゾンの利用（6）

## － オゾンの法規制 －

愛知県食品工業技術センター 内藤 茂三

### 1. はじめに

オゾンは非常に強い酸化剤であり、生体の多様な組織と反応して直接あるいは間接的に組織に種々の損傷を与える。有害物質の許容濃度とは労働者が有害物質に曝露される場合、当該物質の空气中濃度がこの数値以下であれば、ほとんどすべての労働者に健康上の悪い影響がみられないと判断される濃度であり、通常労働時間は1日8時間で週40時間を対象としている。ただし、人の有害物質への感受性は個人により異なるので、この値以下での、不快、既存の健康異常の悪化、あるいは職業病の発生を防止できない場合がありうるから注意しなければならない。現在、有害物質の許容濃度については、日本では日本産業衛生学会が許容濃度を、米国ではACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) がTLV (Threshold limit value) を設定している。この日本産業衛生学会の許容濃度は、労働衛生について十分な知識と経験を持った人々が利用すべきものであるとし、1日8時間、週40時間程度の労働時間中に、肉体的に激しくない労働に従事する場合の曝露濃度の算術的平均値がこの数値以下であれば、ほとんどすべての労働者に健康上の悪影響がみられないと判断される濃度であるとしている。また労働時間が、作業内容、作業場所、あるいは曝露の程度に従って、いくつかの部分に分割され、それぞれの部分における平均曝露濃度あるいはその推定値がわかっている場合には、それらの時間の重みをかけた平均値をもって、全体の平均曝露濃度あるいはその推定値とすることができることも規定している。さらに曝露濃度は、平均値の上下に変動するが、変動の幅があまり大きくない場合に利用されるものであるとし、どの程度の幅の変動が許容されるかは物質により異なり、特に注記されない限り、曝露濃度が最大になると予想される時間を含む15分間の平均曝露濃度が、許容濃度の1.5倍を超えないことが望ましいとしている。

米国のACGIHのTLVは3つに分かれており、「1日8時間、週40時間程度の労働時間中、肉体的に激しくない労働に従事する場合の曝露濃度の時間荷重平均値 (Time-weighted average) がこの数値以下であれば、ほとんどすべての労働者に健康上の悪影響がみられないと判断される濃度をTLV-TWA」といい、「短時間曝露でも発現する生体影響 (刺激、麻酔、慢性あるいは不可逆的な組織傷害など) を主とする有害物質に対して適用され、15分の時間平均値がこの数値であれば、ほとんどすべての労働者に健康上の悪影響がみられないと判断される濃度をTLV-STEL (短時間暴露限界)」といい、「作業時間中のどの時間をとっても曝露濃度がこの数値以下であれば、ほとんどすべての労働者に健康上の悪影響がみられないと判断される濃度をTLV-Ceiling (天井値)」としている。

許容濃度は産業における経験、人および動物についての実験的研究などから得られた多様な知見に基礎をおいており、物質によってその許容濃度を決定する場合に考慮された生体影響の種類は異なり、ある種の物質では明瞭な健康障害に、また他の物質では不快、刺激、麻酔等の生体影響に根拠が求められている。このため許容濃度といっても対象とする物質によりその意味合いが著しく異なる。以上、オゾンの法規制についてとりまとめた。

### 2. オゾンの環境基準値

日本における環境基準値として、1967年の公害対策基本法に基づいて、1973年5月8日環境庁告示25の「大気汚染に係る環境基準 (二酸化窒素、二酸化硫黄、一酸化炭素、浮遊粒子状物質、光化学オキシダント)」の中に、光化学オキシダントとして示されたのが最初である。この中では、光化学オキシダントは、オゾン、パーオキシアセチルナイトレート(PAN)、その他の光化学反応により生成される酸化性物質 (中性ヨウ化カリウム溶液からヨウ素を遊離するものに限り、二酸化窒素を除く) であるとしており、90%近くがオゾンで占められているとしている。つまり全オキシダントは光化学オキシダントと二酸化窒素の合計量である。このためオゾンはオキシダント又は光化学オキシダントの要因物質の一つとして、公害対策基本法及び大気汚染防止法上の規制を受ける。環境基本法の施行に伴う法律 (1993年 法律92) に基づく環境基本計画 (1994年 総合34) 第三部施策の展開、第一節大気環境保全では光化学オキシダントの1時間値を0.06 ppm

としている。また大気汚染防止法（1968年法律第97号）第23条に基づく大気汚染防止法施行令（1968年政令329）別表第5（第11条関係）では人の健康または生活環境に係る被害が生じるおそれがあるとして政令で定める場合の濃度として、オキシダント濃度を1時間値として0.12 ppmを定めている。このように基準値として光化学オキシダントは1時間値が0.06 ppm以下であることとしている。しかしこれらの環境基準値は直接的な規制力はなく、望ましい基準としての汚染の改善目標となっている。そのため1977年4月2日の改正政令及び総理府令では、光化学オキシダントの注意報レベルを0.12 ppm、重大緊急時レベルを0.4 ppmとして警報発令を行うこととしている。また各自治体でも緊急時の措置発令要件として、一般緊急時として1時間値で0.24ppm以上、重大緊急時で0.4 ppm以上としている。米国におけるオゾンに関する環境基準値は、1979年EPA（Environmental Protection Agency）で連邦基準を定めた。この基準値はオゾンの1時間値を0.12 ppmとしており、また、時間平均値が0.12 ppmを超える日が年間で1日もしくはそれ以下であることとしている。また、光化学オキシダントが最初に確認されたカルフォルニア州では、連邦基準とは別にカルフォルニア州大気環境基準（SAAQS）を定めており、ここでは1時間値を0.1 ppmとしており、有害濃度最高0.15 ppmとしている。またロスアンゼルスは第一警報を0.5 ppmで発している。ニューヨークでは小分類地域Ⅰ、Ⅱで0.05 ppm/24時間平均値、小分類地域Ⅲ、Ⅳで0.1 ppm/24時間平均値を定めている。

### 3. オゾンの労働環境基準値

人為的に発生するオゾンに関しての人間の生活環境、労働環境において安全面で最もかかわりが深い基準は、労働環境における有害物質についての許容濃度基準である。作業環境におけるオゾン濃度の管理基準値としては、ILOから発行されている「職業上さらされる可能性のある空気中の毒性物質の上限濃度」に世界各国の数値が記載されている（表1）。ここではロシアを含む東欧諸国が0.05ppmと厳しい基準値を設定している。このほか、ここに含まれていないカナダでは1時間平均値0.1 ppm、24時間平均値0.03 ppmという

表1 各国のオゾンの作業環境濃度の基準値

国名	オゾン濃度 (ppm)
ロシア	0.05
オーストラリア	0.10
ハンガリー	0.05
ブルガリア	0.05
ポーランド	0.05
ユーゴスラビア	0.05
フィンランド	0.10
ドイツ	0.10
ベルギー	0.10
イタリア	0.10
オランダ	0.10
デンマーク	0.10
スウェーデン	0.10
スイス	0.10
ルーマニア	平均 0.05
	最大 0.10
アメリカ (ACGIH)	0.10 (TLV-ceiling)
日本 (産業衛生学会)	0.10

厳しい数値となっている。日本においては、1985年に日本産業衛生学会より、オゾンの許容濃度等の勧告値として0.1ppmが出ている。この濃度はだれもが臭い（0.02 ppm程度で感知できるほど強い臭い）で検知できる濃度である。また、オゾンは不安定で貯蔵ができないために使用時に製造されること、発生量及び濃度が完全に電氣的に制御できることにより、このためオゾンによる災害事例は世界的に報告が見られない。この曝露限界値はいわゆるTWA値（時間荷重平均値）である。ここで曝露濃度とは、呼吸保護具を装着していない状態で、労働者が作業中に吸入するであろう空気中のオゾンの濃度である。また、オゾン濃度が最大になると予想される時間を含む15分間の平均曝露濃度が、許容濃度の1.5倍を超えないことが望ましいとしている。これは、あくまで勧告値であり一応の目安にすぎないということにも注意しなければならない。これ以前の1963年には日本産業衛生学会より8時間値として0.06 ppmがでていた。1968年には日本大気汚染防止法により1時間値として0.12 ppm、1973年には日本大気環境基準により1時間値として0.05ppmが出されている。ただし、労働環境を法的に規制する作業環境の管理濃度についてはオゾンは対象とされていない。また、(社)日本溶接協会より出ている溶接作業環境管理基準（WES 9007）においては屋内におけるアーク溶接やプラズマ溶断等の作業時に発生するヒューム及びガスによる作業者の健康を保護するために決めた基準の中にオゾンが入っており、このオゾン濃度は、日本産業衛生学会の勧告値に従い0.1 ppmとしている。この数字はあくまで許容濃度でなく、管理濃度である。室内使用機器の暫定的な設計基準として日本空気清浄協会より1967年にオゾンを発生する器具による室内ガスの許容濃度が設定され、最高0.1 ppm、平均0.05ppmとされている。

米国においては、ACGIHが職場における環境空気中の有害物質による健康障害を予防するための基準値、TLVの中でオゾンについて規定している。1948年から1953年まではILOのリストにもあるように、時間荷重平均値が0.1 ppm、TLV-STEL（短時間暴露値）が0.3 ppmとしていた。しかしながら、1987年にTLV-Ceiling（天井値）として0.1 ppm (0.2 mg/m<sup>3</sup>) が提案され、1988年から1989年で暫定採用されることとなった。1989～1990年からTLV-STEL値が削除され、現在ではTLV-Ceiling値0.1 ppmが採用されている。これは、オゾンの毒性について、従来考えられてきた8時間の時間荷重平均値の考え方のように、蓄積的付加量の概念でとらえるべきでないとの考えによるものである。しかし、1 ppm 16時間曝露した犬と、2 ppm 8時間曝露した犬では、後者の方が、気道内のマクロファージの反応が倍以上であることなどから、平均値ではなく最大許容濃度で管理することを提案するものである。ここで、天井値の0.1 ppmは、ACGIHの許容濃度委員会では15分間の時間荷重平均値としている。この勧告値は1987年に再検討され、1989年に実施されている。また米国では空気清浄機に関してのFDA (Food and Drug Administration) 基準値として0.05ppm、OSHA (Occupational Safety and Health Administration) 基準値として0.1 ppmが出されている。その他の国、ドイツ、スウェーデン、デンマークはACGIHに沿った条件、数値となっている。しかしロシアはFDK値で0.05ppm(1977年)を採用している。

オゾンの労働環境基準値を表2に示した。水中の許容濃度はプール用水の濃度として1984年にドイツにおいて基準が示されている（DIN 19643）。それによると塩素処理と併用したときの残留オゾン濃度（循環処理後の戻り流入水のオゾン濃度）は0.05ppm以下としている。この濃度は水浴者の身体粘膜部に刺激を与えないとの観点から規制された値である。この時の塩素濃度は遊離有効塩素濃度は0.2～0.5ppm以下であり、結合塩素濃度はpHが6.5～7.2の時は0.1 ppm以下、pHが7.2～7.8の時は0.2 ppm以下としている。

#### 4. 今後の展望

ドイツの化学者C.F.シエーンバインが電気火花からでる臭いを、新物質「オゾン」と命名してから今年201年目にあたる。発見から201年を経たオゾンは今、食品業界においては「工場環境の殺菌および脱臭」、「製造工程の機械器具の殺菌」、「原材料の殺菌および脱臭」、「排水処理」など種々の分野で利用されて活躍している。特に本年は多くの食品工場で種々の微生物によるトラブルが発生した。この原因は食品工場において微生物汚染が進行しているためであり、これを防止する目的でHACCP (Hazard Analysis and Critical Point) が導入されつつある現在において、従来の殺菌剤とは異なる殺菌機構を有しさらに残存しない殺菌剤であるオゾンはCCP (Critical Control Point) としてあるいはPP (Prerequisite Program) として益々多く利用されつつある。今後の労働衛生問題としては、従業員へのオゾンの正しい知識と認識を再確認し、低濃度オゾンの10～30年間長期曝露による慢性障害の可能性をも考慮しなければならない。基本的には種々のオゾンの法規制値を考慮してオゾンを使用する企業の独自の管理基準を設定して管理していく必要がある。

表 2 オゾンの労働環境基準値

法律・勧告等	基準値 (ppm)	備考
日本産業衛生学会	0.06	8時間値(1963)
	0.10 TWA(時間荷重平均値)	(1985)
日本大気汚染防止法	0.12	1時間値(1968)
日本大気環境基準	0.05	1時間値(1973)
溶接作業環境管理基準 (WES9007、日本溶接協会)	0.10	
日本空気清浄協会	0.10 (最高)	(1967)
	0.05 (平均)	(1967)
ICSC*	0.10 (0.2mg/m <sup>3</sup> )	(1996)
米国EPA	0.12	1時間値(1979)
米国ACGIH	0.10 (TLV-ceiling)	(1987)
米国FDA	0.05	空気清浄機
米国OSHA	0.10	8時間値
ロシアFDK	0.05	(1977)

\* International Chemical Safety Cards

なお、本「オゾンの法規制」の執筆では種々の論文や書物を参考にさせて頂きました。紙数の関係ですべてを挙げきれませんが、「オゾン利用の新技术」(サンユー書房)、「オゾンの理論と実際」(サンユー書房)、日刊工業新聞(1999年11月19日、杉光英俊)などです。

「食品産業におけるオゾンの利用」の解説シリーズを終わるにあたって：本シリーズは環境分野へのオゾン利用の一環としてスタートしました。食品産業における工場環境や食品原材料のオゾン殺菌効果および食品変敗防止へのオゾン利用について、6回にわたって多角的に解説して頂いた内藤茂三氏に感謝致します。今後は病院、老人養護施設や居住環境などへのオゾン利用に関する解説の企画を引き続き考えております。会員各位のご協力をお願い致します。(編集委員会)

## 第6回研究講演会の演題を募集します

下記の通り研究講演会を開催します。多数の方の発表、参加を期待しております。非会員の発表も歓迎しております。

日時：平成12年4月15日(日)、10時~17時

場所：日本水道協会講堂(千代田区九段南4丁目8-9、JR市ヶ谷駅下車)

内容：研究発表は新規発表のみならず、既報論文や速報・情報などの発表も歓迎します。

発表時間は原則として1件、15分又は30分とします。

申込み締切：12月20日(水)

申込み先：日本医療・環境オゾン研究会、Tel 090-7111-7389(中室) Fax 0720-66-3123

Tel 044-433-7521(清水) Fax 044-433-7241

予稿の作成要領は別途申込者に送りますが、同提出期限は2月19日(月)を予定しております。