

【解説】

オゾンと塩素: I .水への溶解とその作用

立川真理子,中室克彦

日本医療・環境オゾン研究会会報, Vol.14,No.1, 11-14. (2007)

表1 各種殺菌剤の99%不活化 CT 値 (mg/L/min)

殺菌剤	腸内菌	ウイルス	芽胞菌	アメーバシスト
オゾン水	0.01	1	2	10
次亜塩素酸	0.2	5	100	100
次亜塩素酸イオン	20	> 200	> 1,000	1,000
モノクロラミン	50	1,000	5,000	200

杉光英俊：オゾンの基礎と応用、p201、光琳(1996)

5. 結 言

このように見てくると塩素にはいろいろと問題は多いが当分は次善の策を含め今の状態で使われていくと考えざるを得ない。オゾンにはオゾンの特徴があり塩素には塩素の特徴があるので、それぞれの得意分野を探し求め、棲み分けを図っていくことが当面の進むべき方向ではないかと思われる。

「戦前の水は殺菌無しだった・・・本当ですか？」と編集子の手許をのぞいていたKさんが驚いて言いました。無理もない戦後子だからね。続けて---

「そう言えば、東京から平塚の郊外に移り住んだ子供の頃、水道がなくて、水は全てを井戸から手押しポンプで得ていました。勿論、殺菌は無しね。最初の改造が、電動の井戸ポンプだったと思います。ポンプに呼び水をするのに、鉄瓶で水を入れた様子が思い出されます。小学校に上がる前のことなのですが。」

皆さんの水の記憶はいかがですか。

解 説

オゾンと塩素： 1. 水への溶解とその作用

日本大学薬学部 立川真理子、摂南大学薬学部 中室克彦

オゾンと塩素は強い酸化力を示し、水処理では有機物質の分解や殺菌等の目的で広く用いられている。しかし、それぞれの特徴として「オゾンは残留性が無い。」とか「塩素はトリハロメタン (THM) を生成する。」と言った一部の現象のみが取り上げられる傾向にある。実際の処理では、オゾンと塩素だけでなく、二酸化塩素、種々のクロラミンやプロマミンなどとの様々な組み合わせが工夫され、用途や規模に応じた効果的な水処理が図られている。それぞれの物理化学的な性質や作用機序の違いを知ることは、水処理だけでなく、これら酸化剤の利用において役立つものと考えられる。ここでは水中のオゾン、塩素 (次亜塩素酸 (HOCl) と OCl^- の混合物)、クロラミン (主としてアンモニアクロラミン (NH_2Cl)), および二酸化塩素 (ClO_2) について、それぞれの作用の特徴を概説し、その作用 (殺菌、有機物分解、副生成物等) について比較しながら紹介を行い、その理解に役立てたい。

1. 水への溶解とその作用

オゾン： オゾンは酸素より水に溶けやすいが、分圧が低いため通常の温度と気圧では数mg/L以上のオゾン水は得にくい¹⁾。オゾンの水中での分解は複雑なラジカル連鎖反応からなる。20℃の純水では OH^- によって反応は始まり、種々のラジカルやラジカルイオン (O_3^- 、 HO 、 HO_2 、 O_3^- 、 HO_3 、 HO_4) が活性中間体として生成して分解する^{2,3)}。オゾンの酸化力 (殺菌力) はこれらのラジカルの生成分解過程で発揮される。オゾンの半減期は蒸留水ではおよそ7分である^{2,3)}。水中に重炭酸イオン、炭酸イオンおよびリン酸イオンなどの

HOラジカルのスカベンジャーが溶存しているとオゾンの分解が遅れる⁴⁾。オゾンの分解は微量の Fe²⁺ などでも始まり、有機物質等の微量の不純物で促進され、先に述べた HOラジカルスカベンジャーなどにより抑制される²⁾。オゾンの強い求電子性は、種々の有機化合物との反応で明らかであり、電子密度が高い部位を攻撃する。反応部位に CH₃ などの電子供与基が隣接すると反応性は高まり、>C=O、COOH、Clそして NO₂ などの電子求引基により反応性は低下する。通常の温度で pH 7 以下のとき、有機物に対してオゾンは選択的にかつ直接作用するが、pH 7 以上になると選択性なく作用し、さらには OH⁻ によって生成する OHラジカルによる間接的な作用が生じる。OHラジカルは、ラジカルの付加、水素の引き抜き、電子移動などに働くので通常は反応しにくいアルキル基などにも作用する。水中でのオゾンの酸化作用は pH、温度そしてオゾン濃度、対象となる物質そしてラジカルスカベンジャーなどにより影響をうける。

アンモニウムイオン (NH₄⁺) は pH が 7 ~ 9 になるとゆっくりではあるが酸化が生じる。そして pH が 9 以上になると先にも述べたようにオゾンの分解の中間物質である OHラジカルの生成がアンモニア酸化速度を規定する。したがってオゾンによるアンモニアの酸化はその pH にもよるが共存する物質にもよることになる。水中にオゾンの作用を受けやすい物質が共存する場合はまずそちらと反応してしまうので、アンモニアの酸化はほとんど生じないことになる⁵⁾。

水中のハロゲンイオン (F⁻、Cl⁻、Br⁻、および I⁻) とオゾンの反応性は原子番号が増えるにしたがって活発になり、F⁻ はオゾンと反応しないが、Cl⁻ はゆっくりと反応して最終的には塩素酸 (HClO₃) を生成する。Br⁻ は直ちに反応して次亜臭素酸イオン (OBr⁻) を生成する。I⁻ は一番速く次亜ヨウ素酸イオン (OI⁻) を生成する。しかし求電子的な HOCl や HOBr とオゾンとの反応は非常に遅い⁵⁾。塩素酸イオン (ClO₃⁻)、臭素酸イオン (BrO₃⁻) およびヨウ素酸イオン (IO₃⁻) はオゾンとは反応せず、最終生成物として水中に残留する。臭素酸 (HBrO₃) は発がん性リスクをもとにガイドライン値 (25 μg/L) が定められている。

オゾン処理による副生成物としては臭素酸以外に低分子のアルデヒドやケトン類があげられる。

塩素： 塩素ガス (Cl₂) はオゾンに比べると7倍ほど水に溶けやすく¹⁾、溶けると式 (3) 式に示すように次亜塩素酸 (HOCl) を生じる。HOCl は弱酸で 25℃ での解離定数は Ka = 2.90 x 10⁻⁸ (pKa = 7.54) である⁶⁾。HOCl は pH により (4) 式のように解離し OCl⁻ を生じる。

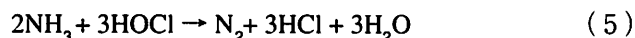


pH 7 の水溶液ではおよそ 80% が HOCl で 20% が HOCl⁻ である。このほか Cl₂ と Cl₂O がごくわずかに存在する。反応性と殺菌力は HOCl の方が OCl⁻ に比べて強い。したがってその反応と作用は pH に強く影響を受ける。HOCl は比較的不安定であるが、不純物を含まない水溶液では 1 M、0℃ においてその 1 日後の減少は 0.3% 程度である。温度と光が加わると分解が増加する⁶⁾。

水道法により、給水栓水における遊離塩素は通常の場合 0.1mg/L 以上が残留することが決められている。

次亜塩素酸の反応は求電子反応であり、二重結合への付加や、アミンやイミンの水素と置換による結合塩素 (クロラミン) の生成はどが起こる。また、亜硝酸 (NO₂⁻) から硝酸 (NO₃⁻) への酸化反応等も生じる。

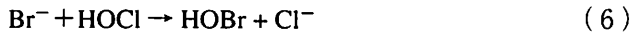
HOCl は水中のアンモニア (NH₃) とすばやく反応してモノクロラミンを生じさらに塩素濃度が高くなるとジクロラミン (NHCl₂) やトリクロラミン (NCl₃) を生じるが、NHCl₂ は不安定で HOCl が共存すると分解し、水溶液中の残留塩素は不連続点曲線を描く。不連続点での HOCl による NH₃ の酸化分解は (5) 式のように考えられている。水処理においては、この HOCl による不連続点処理が NH₃ の除去に用いられている。



アミノ酸に対しても HOCl は酸化反応を起こすが、その分解生成物は、反応モル比や pH によっても異なる。立川らは汗や尿中成分であるクレアチニンと HOCl との反応について検討を行った。pH 7 の水中において反応モル比が 1 以下では安定なクレアチニクロラミンを生成するが、HOCl のモル比が増加すると酸化も生じてヒドロキシクレアチニクロラミンも生成する。さらに塩素が増加すると分解して尿素、メチルアミン、およびホルムアルデヒドを生成し、さらには比較的安定なメチルアミンクロラミンの生成や、尿素分解が生じることを明らかにし、HOCl 作用において出現するクロラミンの多様さを示した⁷⁾。

カルボニル (>C=O) 化合物は塩素処理によるトリハロメタン (THM) 生成の前駆体と考えられており、エノールを形成し塩素化を受ける。この後加水分解が加わり、クロロホルム (CHCl₃) をはじめとするトリハロ

メタン類が生成する。フミン質をはじめとする水中に溶存する多くの有機物が前駆物質となる。水中に臭素イオン (Br⁻) イオンが含まれると次亜塩素酸により式 (6) に示すように次亜臭素酸 (HOBr) が生成し、これによる臭素化がおこりブロモジクロロメタン (CHBrCl₂)、ジブロモクロロメタン (CHBr₂Cl) およびブロモホルム (CHBr₃) 等の生成が増加する。

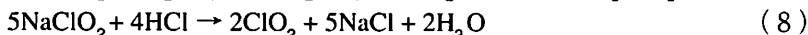
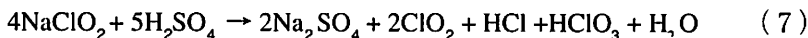


この他副生成物としてホルムアルデヒド、クロロ酢酸類および抱水クロラールなどが挙げられる。

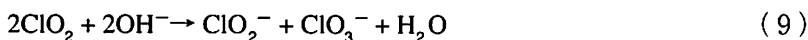
クロラミン： NH₂Cl は先にも述べたように NH₃ と HOCl から生成する。その酸化力は HOCl に比べると弱い、比較的安定でトリハロメタン形成能が低いので、殺菌剤として米国などの一部の浄水場で用いられている。HOCl との比較において、同じ接触時間で同等の効果を得るにはおよそ25倍量が必要で、同じ量で同等の効果を得るためには100倍の接触時間が必要とされている⁸⁾。クロラミンの反応性は塩素 (Cl⁺) が付加している窒素化合物によって異なり⁹⁾、加水分解から生じた HOCl とクロラミンによる直接の塩素化の両方に影響を受ける。加水分解定数の大きいクロラミン (~10⁻⁴)、例えば塩素化イソシアヌル酸などの塩素は水中ではほとんどが加水分解し HOCl として作用するが、アミノ酸クロラミンや NH₂Cl の加水分解定数は小さく (~10⁻¹⁰)¹⁰⁾、HOCl への加水分解はごくわずかで、その作用はクロラミン自身による直接の塩素化作用によると考えられる。NH₂Cl の殺菌力は加水分解定数が小さくてもアミノ酸クロラミンなどに比べて強くこれは膜の透過性などが関与していることが考えられる。NH₂Cl は pH が低くなると (pH < 7) 不均化反応により NHCl₂ に変わり、さらに低くなると NCl₃ になり、刺激臭を発する原因にもなる。

水道法により、給水栓水においては結合塩素として通常の場合 0.4 mg/L 以上が残留することが決められている。

二酸化塩素： ClO₂ は水に溶けやすいが (~10g/L、20℃、大気圧下)、水中では分子状ガスとして存在し揮散しやすく塩素様の刺激臭がある。濃度の高い気体では赤褐色で、水に溶けると黄色を帯びる。原則として使用現場での調製であり、式 (7)、(8) に示すように亜塩素酸ナトリウムに硫酸もしくは塩酸を加えて調製する¹¹⁾。



ClO₂ は強い酸化力があり、HOCl と変わらない殺菌力を示すが、塩素化反応は起こらないのでクロラミンや THM の生成はない。pH が高くなると (>10) 式 (9) に示すように不均化反応により不安定になる。その酸化作用は中性水溶液では式 (10) に示すように1当量の電子を奪って亜塩素酸イオン (ClO₂⁻) を生じる。ClO₂⁻ の摂取はメトヘモグロビン血症につながり¹¹⁾、注意が必要である。



今回はそれぞれの殺菌作用の比較について報告する。

文 献

- 1) White, G.C. (1999) Handbook of chlorination and alternative disinfectants, Jhon Wiley & Sons, NY, p.1210.
- 2) Staehelin, J., Buehler R.E., Hoigne, J. (1984) Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO₄) as chain intermediates. J. Phys. Chem., 88 (24), 5999-6004.
- 3) Buehler R.E., Staehelin, J., Hoigne, J. (1984) Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl (HO₂)/hyperoxide(O₂⁻) and (HO₃)/(O₃⁻) as intermediate. J. Phys. Chem., 88 (12), 2560-2564.
- 4) Hoigne, J., Rice R.G., Netzer, A. eds., (1982) Handbook of Ozone Technology and Applications, Vol. 1, Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, Mich., p. 341.
- 5) Wojtowicz, J. A. (1998) Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M. eds., Encyclopedia of Chemical Technology 4th Edition, John Wiley & Sons, New York, pp. 953-994.
- 6) Wojtowicz, J. A. (1998) Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M. eds., Encyclopedia of Chemical Technology 4th Edition, John Wiley & Sons, New York, pp. 938-943
- 7) Tachikawa, M., Aburada, T., Tezuka, M., Sawamura, R. (2005) Occurrence and production of chloramines in the

- chlorination of creatinine in aqueous solution. *Water Research*, 39, 371-379.
- 8) 赤澤寛 (1994) 真柄泰基監修、水道水質ハンドブック、pp. 282-283.
- 9) Tachikawa, M., Tezuka, M., Sawamura, R. (1993) Chlorination of monochlorodimedone with chloramines II. Chlorination rate constants for chlorinated nitrogenous compounds. *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health* 39 (4), 297-302.
- 10) Wojtowicz, J. A. (1998) Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M. eds., *Encyclopedia of Chemical Technology* 4th Edition, John Wiley & Sons, New York, pp. 911-932.
- 11) White, G.C. (1999) *Handbook of chlorination and alternative disinfectants* 4th Edition. John Wiley & Sons INC, New York, pp. 1153-1202.

文献紹介

各種疾病に対するオゾン療法

(9) 神経変性疾患への適用

Velio Bocci

Oxygen- Ozone Therapy – A Critical Evaluation –

Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London

摂南大学薬学部 中室克彦、坂崎文俊

要旨 「Oxygen-Ozone Therapy」(オゾン/酸素療法、Bocci著)の第24章において疾患別のオゾン療法の適用例が記されている。第9項に、神経変性疾患のうち認知障害、眼神経障害、原発性開放隅角緑内障、内耳神経症候群、および虚血性脳血管障害への適用が解説されているので、これについて紹介する。

キーワード：オゾン/酸素療法、認知障害

人類の寿命が延長するに伴い、特に中枢神経系の神経変性疾患が増加している。神経変性疾患の原因は遺伝的素因、酸化的障害、過食あるいはバランスの悪い食事、遷移金属イオンの曝露、アルコールや煙草、運動不足と糖尿病の組み合わせによって、パーキンソン病、メンケス・ウィルソン病、認知障害、筋萎縮性側索硬化症、眼神経障害、原発性開放隅角緑内障、神経感覚性両側性難聴および黄斑症のような神経変性疾患を起こす可能性があるという有力な知見がある。神経変性疾患は何らかの細胞内酸化還元系の異常によって起こるとという仮説が提案されている。

神経変性や神経細胞死を遅らせるかあるいは止めることのできる薬の開発が試みられ、親水性および疎水性の抗酸化剤を骨に投与する治療法があるが、効果は小さい。キレート剤を用いて遊離の遷移金属やヒドロキシラジカルの生成を抑制することができるが、使用量に注意が必要である。さらに、ドパミン再取り込み阻害剤、ニトロキシラジカル合成阻害剤、イオン駆動型受容体阻害剤を用いてグルタミンの神経毒性を抑制することが試みられている。神経栄養因子やドパミン作動性胎児細胞、幹細胞を特定の領域に移植する試みもある。特にパーキンソン病では神経変性は脳のドパミン作動性神経に限定されているので、この方法が有力である。

これらの膨大な努力にもかかわらず、薬物療法としてはレボドパの使用が最も有効である。しかしレボドパの効果は持続時間が短く、病気の進行を止めることは出来ない。いくつかの経験的な治療法と組み合わせることにより、この制限を改善するかも知れない。オゾン療法は有用だろうか？神経変性疾患の治療のために酸化ストレスを用いることは不合理に思われる。しかしながらオゾン療法は、逆説的であるが、他の不可逆的な疾患の進行を止めたり安定化させたりする。オゾン濃度を15から40 μ g/mLの濃度に段階的に上昇させて自家血液オゾン療法を行うことにより、酸化ストレスを受けた神経細胞が抗酸化酵素の合成を再活性化させることが期待できる。

1993年にキューバで認知障害の患者60人を対象に二重盲検試験が行われた。グループAには50 μ g/mLのオゾン直腸内注入を21日間、毎日行い、グループBには酸素だけの直腸内注入を行った。いくつかの心理テス