

環境分野におけるオゾン水の利用指針 基礎編（第2版）

目 次

1. はじめに	 1
2. オゾン水の定義	 1
2.1 オゾン水濃度(溶存オゾン濃度)の定義	
2.2 溶存オゾン濃度の定義	
3. オゾン水の特徴、長所、概論	 1
4. オゾン水の化学的な性状と物性	 2
4.1 オゾン及び酸素の物性値	
4.2 オゾンと酸素の水への溶解	
5. オゾン水の製造方法	 3
5.1 ガス溶解法	
5.2 電気分解法	
5.3 オゾン溶解法と直接電解法の比較	
6. オゾン水濃度の測定方法	 4
6.1 化学分析法	
6.2 機器分析法	
7. オゾン水の半減期	 6
8. オゾン水の殺菌性能	 7
8.1 オゾン殺菌のメカニズム	
8.2 オゾン水による細菌およびウイルスに対する不活化効果	
8.3 低濃度オゾン水のレジオネラ属菌、ノロウイルス、インフルエンザウイルスに対する不活化効果	
8.4 芽胞菌の殺菌	
8.5 オゾン水の効果を阻害する物質	
8.6 オゾン水の有効性の基準(追加)	
9. オゾン水の安全性と毒性	 16
9.1 オゾン水の毒性	
9.2 オゾンの安全基準	
10. オゾン水の利用分野の具体例	 18
10.1 食品分野	
10.2 水産分野	
10.3 農業分野	
10.4 医療分野	
10.5 一般家庭、その他	
11. オゾン耐性材料	 20
12. 廃オゾン水処理	 20

1. はじめに

オゾン水は、オゾン（ガス）を水中に溶存させたもので、オゾンガス同様に強い酸化力により消毒・殺菌、脱色、脱臭などに利用されている。長い利用の歴史および広範な使用実績を有するが、次亜塩素酸ナトリウムなどのように家庭内で繁用されるまでには至っていない。残留性が無いことが長所ではあるが、実際の使用時にはこれが短所になっている。しかし、オゾン水は毒性がほとんど認められないため、身近な生活環境において消毒・殺菌、脱臭、脱色、医療効果などを有するため広範囲な分野で利用されている。

本書は、オゾン水を利用するに当たっての基礎的要件、利活用方法および期待できる効果について理解を助けるために作成されたものである。医師、歯科医師および獣医師が従事する医療分野においてオゾン水生成器を販売する場合や、医療分野において使用する場合の手引書として利用していただくことを目的とした。オゾン水に初めて接する人への入門書あるいは教育用としても利用願いたい。

2. オゾン水の定義

オゾン水は、水にオゾンが溶解したものをいう。溶存オゾン水の通称として使用されている。本書では、オゾンガスを溶解させることで汚水や排水処理の水処理に用いる場合は除外し、オゾン水を用いて消毒・殺菌、脱臭、脱色、医療効果などを期待して、利用されるものを対象とする。オゾン水は機能水の1つである。図1に機能水の中のオゾン水の位置づけを示す。

ここでは、オゾンを完全溶解した水（溶存オゾン水）をオゾン水と定義する。オゾン微細気泡水（オゾンナノバブル）や、白濁気泡が浮遊する水は除外する。

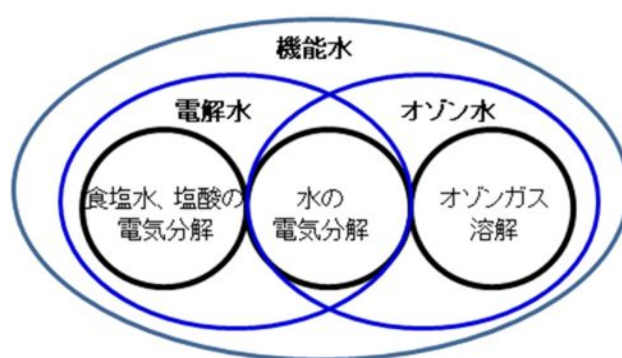


図1 機能水中のオゾン水の位置づけ

2.1 オゾン水濃度（溶存オゾン濃度）の定義

オゾンが完全に溶解して透明な状態のオゾン水を、化学分析や機器分析で正確に測定できる。具体的には化学分析としてヨウ素滴定法、インジゴカルミン吸光光度法があり、機器分析としては紫外線吸収法、ガルバニセル法、隔膜式ポーラログラフ法などがある。水中オゾン濃度あるいは溶存オゾン濃度ともいう。

2.2 オゾン水濃度の単位

オゾン水濃度（溶存オゾン濃度）は、通常は mg/L（オゾンの質量（mg）/水の体積（L））で表記する。オゾン（ガス）濃度と混同されないように、出来るだけ ppm や g/m³ は使用しない。使用する場合は、オゾン水と明記した上で表記する。

3. オゾン水の特徴、長所、概論

オゾン水は、オゾンと同様に強い酸化力を有しており消毒・殺菌、脱臭、脱色などの性能を有する。残留性が無く、生体への悪影響が少ないという特長をもつが、残留性が無いという長所は時には保存が出来ないという欠点にもなるので注意が必要である。

オゾンガスは呼吸器系組織に酸化による傷害を与えることが報告されている³⁻¹⁾が、オゾン水はガスとしての散逸を除けば人体への悪影響を報告した論文は認められていない^{3-2)・3-3)}。

歯科分野では1934年に使用が報告されているが、食品工場や電子部品の洗浄薬剤としては1980年代より実用化が始まった。オゾン水は、米国FDA（食品医薬品局）では食品貯蔵、製造工程での殺菌剤として、2001年に食品添加物リストに記載され、食品工場内の殺菌および食品そのものの殺菌に多くの実績がある。我が国でもオゾンは、製造用剤として食品添加物に認可されている。

最近では、皮膚科、眼科、歯科、獣医などの医療分野においても、医療機材の消毒に限らず、患部の消毒・殺菌などにも使用されている。震災時には、ボランティアの手指洗浄や、介護施設において褥瘡の消毒・洗浄に使用された例も報告されている⁴⁾。

オゾン水は一般的に溶存オゾン濃度 0.1~10 mg/L の範囲で使われることが多いが、使用・用途により至適なオゾン水が異なることを留意する必要がある。殺菌目的ならば、一般細菌と芽胞菌とでは至適濃度が異なるし、反応物質（有機物など）が多い時には、有機物との反応による減衰（消費）を考慮した初期溶存オゾン濃度が必要になる。半導体分野などでは、高い溶存オゾン濃度が要求されている。

完全溶解したオゾン水は無色なので、溶存オゾン濃度は、濃度計や滴定法により測定して把握する必要がある。低濃度のオゾン水を使用する場合には有機物との反応による濃度低下をシステムに組み込む必要がある。オゾンの注入量から計算した溶存オゾン濃度と計測した溶存オゾン濃度には差が認められるが、オゾン分解物質が多くなればこの差が大きくなり、水に懸濁物や着色があれば、濃度が正確に測定出来ない場合もあるので注意が必要である。

引用文献

- 3-1) 日本オゾン協会、オゾンハンドブック．p.119-132 (2004)．
- 3-2) 藤井、中室ら、オゾン水の安全性評価に関する研究．日本医療・環境オゾン研究会会報、Vol.14,No.1. 3-8 (2007)．
- 3-3) 中室克彦、坂崎文俊、西村喜之、オゾン水の安全性評価に関する基礎研究．日本医療・環境オゾン研究会会報、Vol.19,No.2. 64-71 (2012)．
- 3-4) 中原王寿、被災地におけるオゾン水の利用について．日本医療・環境オゾン研究会会報、Vol.18,No.3. 81-82 (2011)．

4. オゾン水の化学的な性状と物性

4.1 オゾンおよび酸素の物性値

オゾンと酸素の物性値の比較を表 1 に示す。また、オゾンの分子構造を図 2 に示す。オゾンガスには特有の臭気があり、分子量 48.0 g/mol、融点 -192.7 ± 0.2 (101.3 kPa)/ $^{\circ}\text{C}$ 、沸点 -111.9 ± 0.3 (101.3 kPa)/ $^{\circ}\text{C}$ である。

4.2 オゾンと酸素の水への溶解

純水に対する酸素とオゾンの溶解度を表 2 に示す。オゾンガスと酸素ガスの溶解度は、 20°C の重量比較では約 15 倍、容積比較では約 10 倍と(常圧条件のデータ)なり、オゾンガスの方が酸素よりもはるかに溶解する。

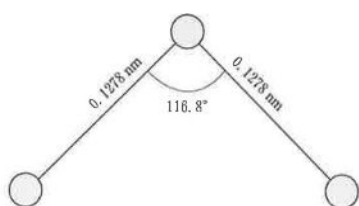


図 2 オゾンの分子構造

表 1 オゾンと酸素の物性値

項 目	オゾン	酸素
分子量	48.0	32.0
沸点 (101.3kPa) ($^{\circ}\text{C}$)	-111.9 ± 0.3	-182.96
融点 (101.3kPa) ($^{\circ}\text{C}$)	-192.7 ± 0.2	-218.4
臨界温度 ($^{\circ}\text{C}$)	-12.1	-118.6
臨界圧力 (Mpa)	5.57	5.043
臨界密度 (gcm^{-3})	0.54	0.436
気体密度 (0°C , 101.3kPa) (gdm^{-3})	2.144	1.429
液体密度 (gcm^{-3})		
-112 ($^{\circ}\text{C}$)	1.354	
-183 ($^{\circ}\text{C}$)	1.573	1.14
-196 ($^{\circ}\text{C}$)	1.613	
表面張力 (-183°C) (10^{-3}Nm^{-1})	38.4 ± 0.7	13.14
モル熱容量 C_p (25°C) ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	39.2	29.436
粘性率(液体) (mPas)		
-195 ($^{\circ}\text{C}$)	4.20 ± 0.01	
-183 ($^{\circ}\text{C}$)	1.57 ± 0.02	0.189
蒸発熱 (kJmol^{-1})		
-112 ($^{\circ}\text{C}$)	10.9	
-183 ($^{\circ}\text{C}$)		6.82
融解熱 (kJmol^{-1})	2.2 ± 0.1	0.44
標準生成熱 ΔH_f° (kJmol^{-1})	142.7	0
標準エントロピー ΔS° ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	238.82	205.029
生成自由エネルギー ΔG_f° (kJmol^{-1})	163.2	0
結合解離エネルギー (kJmol^{-1})	101.0	491.6
イオン化ポテンシャル (eV)	12.3	12.07
電子親和力 (eV)	1.92	0.15
磁化率 (20°C) / ($10^{-5}\text{cm}^3\text{g}^{-1}$)	0.002	107.8
酸化ポテンシャル (25°C) (V)	2.07	1.23
溶解度 0°C (g/dm^3)	1.124	0.070
25°C (g/dm^3)	0.613	0.041

表 2 純水に対する酸素とオゾンの溶解度

温度 °C	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
CO ₂ g/L	0.070	0.061	0.054	0.049	0.044	0.041	0.038	0.035	0.033	0.031	0.030
CO ₃ g/L	1.124	0.987	0.871	0.772	0.687	0.613	0.549	0.493	0.445	0.402	0.365

5. オゾン水の製造方法

5.1 ガス溶解法

オゾンガスを水に溶解させる代表的な 3 つの方式を図 3～図 5 に示す。

図 3 に示す散気管方式では、散気管を設置する水深の深さに比例して溶解効率は高くなる。気泡と水流を対向流と衝突させることや、U 字型に流れを作るなどして、溶解効率をあげる取り組みがなされている。

図 4 のエジェクター方式は、水管を細め、負圧を発生させることでオゾンガスを水中に吸引させる。図ではバイパスを組んでいるが、水量が少ない場合は、バイパス無しに行うこともある。溶解ガス量は、ガス量/水量比になるが、本方式はガス量が多くなると廃ガス量が増える。

図 5 はポンプのサクションにオゾンを吸引させてキャビテーションによりオゾン进行微細化して溶解する。ポンプは耐オゾン性能が必要で、キャビテーションによる振動に耐えられる装置が必要になる。

オゾンは通常、オゾン化空気かオゾン化酸素（酸素原料として生成したオゾン/酸素ガス）なので、オゾンガス濃度が高いほど、水への溶解も高まるため、酸素を原料として生成した高濃度オゾンガスを溶解させると良い。原料酸素は、酸素ポンプを用いるか、コンプレッサーから空気を PSA（Pressure Swing Adsorption）式酸素濃縮装置に通じて空気中の酸素を濃縮して得ることが多い。

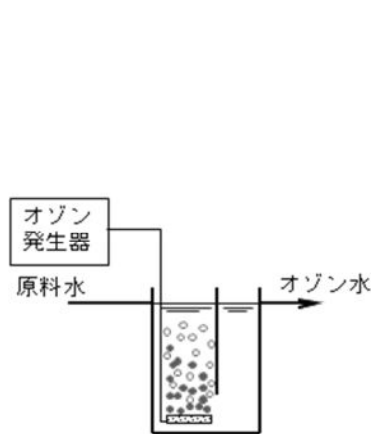


図 3 散気管方式

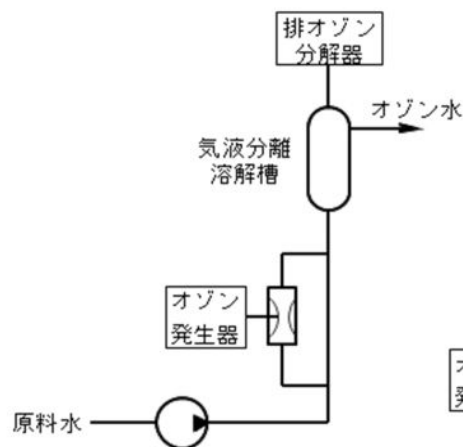


図 4 エジェクター方式

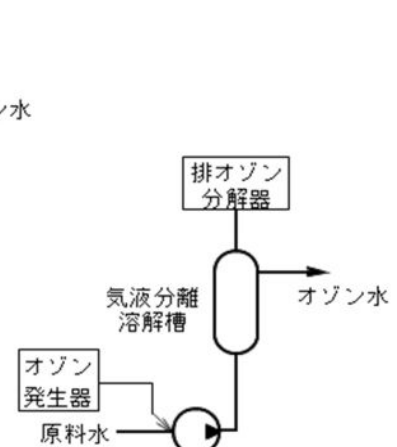


図 5 ポンプサクション吸引方式

5.2 電気分解法

直接電解法による電解式オゾン水生成器は、有隔膜電解装置に陽極側には白金電極やダイヤモンド電極などが用いられている。また、陰極側の電極にはチタンやステンレスが使用されるのが一般的である。通電すると陽極側からオゾン水が連続的に発生し、オゾン水濃度 4～10 mg/L 程度のオゾン水が連続的に得られる。電解式オゾン水生成器の模式図を図 6 に示す。

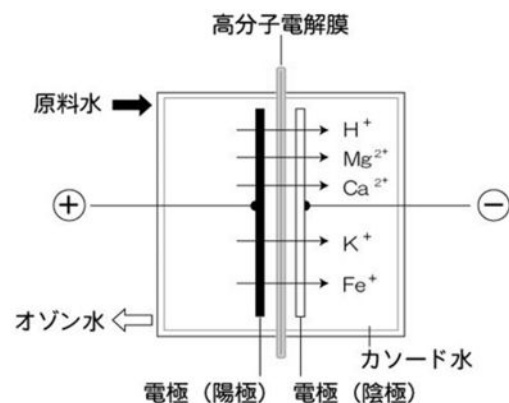


図 6 直接電解式オゾン水生成器の模式図

5.3 ガス溶解法と直接電解法の比較

オゾン水生成装置として代表的な電解式オゾン水生成器とガス溶解式オゾン水生成器の概要比較を表3に示す。

表3　電解式およびガス溶解式によるオゾン水生成装置の概要			
		電解式オゾン水生成器	ガス溶解式オゾン水生成器
名称	一般名	オゾン水製造装置(生成器)	(左に同じ)
	通称名	電解式オゾン水生成器	ガス溶解式オゾン水生成器
装置		有隔膜電解装置	気液接触型装置
認可	取得事例	手指洗浄一例（医療用具）	内視鏡洗浄一例（医療用具）
電極		白金／ダイヤモンド	
隔膜		陽イオン交換膜(固体高分子子電解質膜)	
オゾン発生機			無声放電式／沿面放電式
溶解槽			ステンレスタンク
気液分理槽			排ガス処理(触媒＋加熱)
原料ガス			PSA酸素発生装置／酸素ボンベ／乾燥空気
生成水		食品添加物指定	(左に同じ)
原水		蒸留水・精製水・水道水	(左に同じ)
生成		陽極側から連続発生	連続発生
物性		pH(中性)、オゾン水濃度0.4～10 mg/L	pH(中性)、オゾン水濃度0.1～10 mg/L
色		無色透明(高濃度は薄い青色)	無色透明
生成化学種		オゾン、酸素、(水素)	オゾン、酸素
安全性		誤飲、目に飛び込んでも影響無し	
注記) 半導体分野などで使用される、高濃度オゾン水は本表の記載からは除外した。			

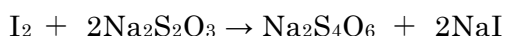
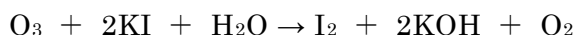
6. オゾン水濃度の測定方法

溶存オゾン濃度の測定方法には、化学分析法として代表的なヨウ素滴定法とインジカルミンによる吸光光度法、また機器分析法として紫外線吸収法と隔膜ポーラログラフ法などがある。これら方法はいずれもオゾンが溶解した溶存オゾン濃度を定量する方法であるため、オゾンマイクロバブルやオゾンナノバブル水中オゾン濃度は定量できない。

6.1 化学分析法

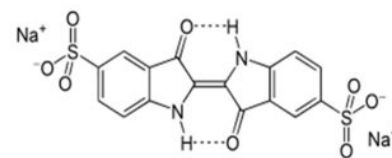
(1) ヨウ素滴定法

ヨウ化カリウム水溶液とオゾンを反応させ、酸性にして生成したヨウ素を指示薬としてデンプン試液を用いてチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定して定量する方法である。



(2) インジゴカルミンによる吸光光度法

オゾンが酸性条件下で迅速に反応し、インジゴカルミンの青色を脱色する。600 nm に極大吸収をもつインジゴカルミンが示す吸光度の減少割合がオゾン濃度と比例することを利用して定量する方法である。



Indigo carmine

6.2 機器分析法

(1) 紫外線吸収法

オゾン水は約 260 nm の波長をピークとして 200～300 nm の波長域の紫外線をよく吸収する。この特性を利用して試料セル内にオゾン水およびゼロ水（オゾン濃度 0 水）を供給し、254 nm 付近のオゾンによる紫外線の透過光量を測定して、その比から吸収量を求めオゾン水濃度を測定する方法である。光源に低圧水銀ランプを使用し、光路長“T”の間に存在するオゾンに吸収される光量が、“ランバート・ベールの法則”に従うことから、次のようにオゾン濃度（C）を求めることができる。

$$C = \frac{A}{\alpha T} \times \log \left(\frac{I_0}{I_x} \right) \dots \dots \dots \text{式 1}$$

ただし、
 C：オゾン濃度
 α：オゾンの吸収係数
 T：光路長（セル長）
 I₀：紫外線透過光量 1（オゾン水）
 I_x：紫外線透過光量 2（ゼロ水）
 A：定数

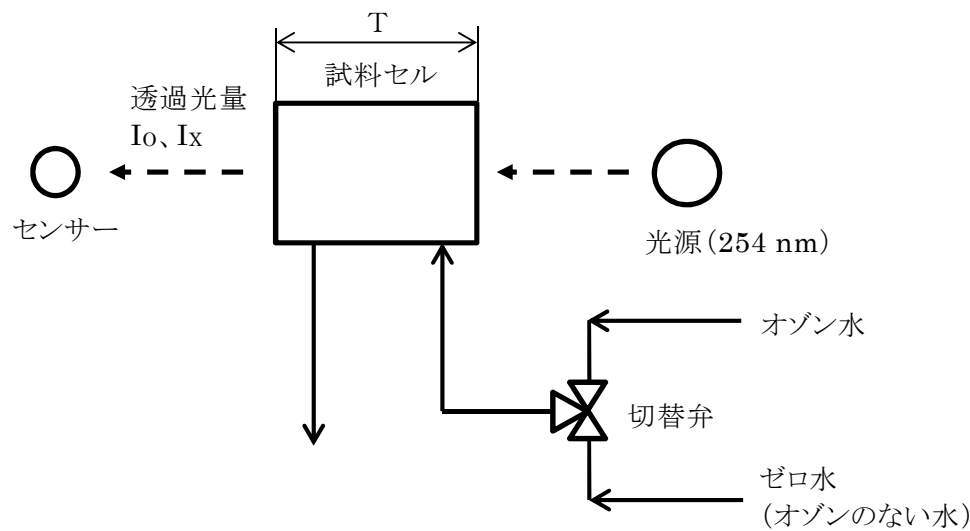


図 7 紫外線吸収法の測定原理

(2) 隔膜ポーラログラフ法

オゾンは水中において溶存オゾンとして存在し、電極の先端に取り付けられたガス透過性の隔膜を通して電極内に入り、作用電極表面で還元反応が、対極では等価な酸化反応が起こり、両極間にオゾン濃度に比例した電流が発生し、これを検知することによってオゾン濃度を定量する。図 8 に測定原理を図 9 にその電流－電圧特性を示す。

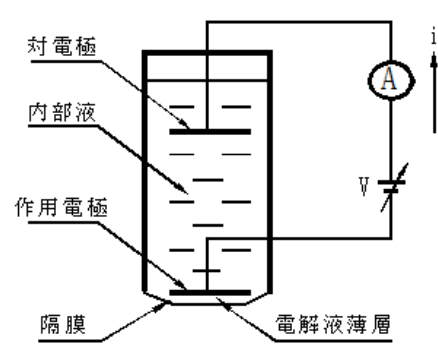


図 8 隔膜ポーラログラフ法による溶存オゾンの測定概要

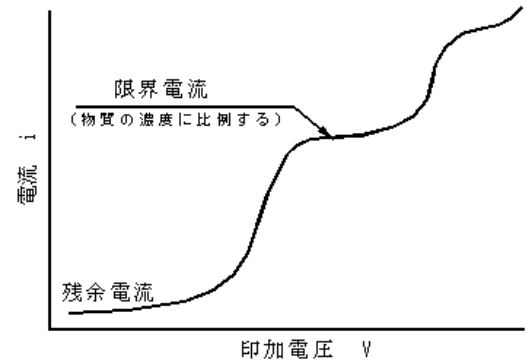


図 9 隔膜ポーラログラフ法による溶存オゾンの電流/電圧特性

(3) ガルバニセル法

電気化学的な分析手法の一つで電極間に電圧をかけず、反応して生ずる起電力からオゾン濃度を測定する。

溶液中にイオン化傾向の異なる一対の電極を所定の間隔をおいて浸漬すると電極表面近傍でそれぞれ酸化・還元反応が起こり、電池が構成され起電力を発生する。この起電力がネルンストの式に従うことを利用してオゾン濃度を測定する。水温、pH の影響を受けるので必要に応じて補正を行う。図 10 に測定原理を示す。

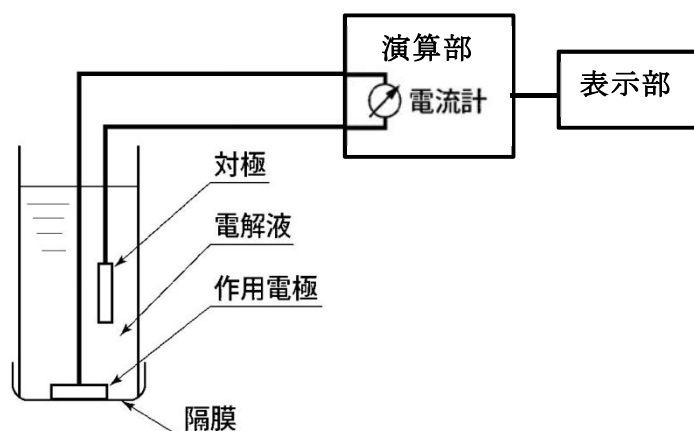


図 10 ガルバニセル法の測定概要

7. オゾン水の半減期

一般的にオゾンガス濃度の半減する時間（半減期）は 1～2 時間、オゾン水は 30 分程度とされている。この半減期は、オゾンガスと接触する有機物量によって大きく左右される。図 11 は、過去に環境応用部会(オゾン水研究会)が硬質塩化ビニル製の清浄な密閉空間でオゾンの分解を測定したもので、この時の半減時間は約 12 時間である⁷⁻¹⁾。ブースは全面が硬質塩化ビニルで製作されており、この試験の前に、十分なオゾン燻蒸を行って、オゾン消費がないように塩化ビニルの表面改質を行っている。

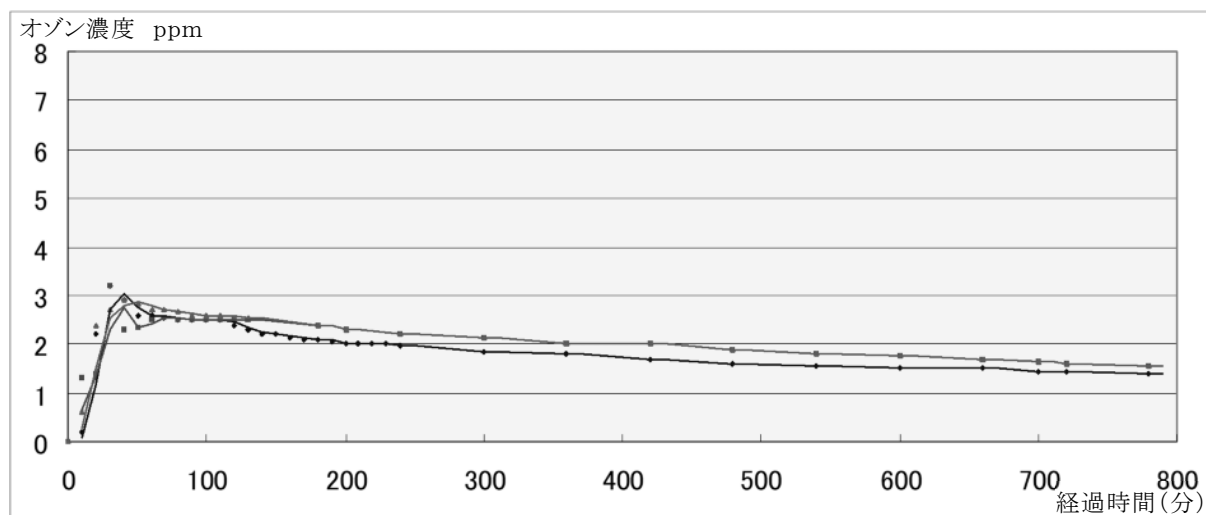


図 11 硬質塩化ビニル製ブース内のオゾンガスの減衰曲線（実測）

図 12 にオゾン水の半減期と水質の関係を示す。蒸留水、脱イオン蒸留水、再蒸留水中のオゾン水の半減期はおおむね 10 時間であり、オゾン分解する物質が溶存しなければ、溶存オゾン濃度の半減期はかなり長寿命である。

図 13 には、水道水レベル（総硬度 90 mg/L、pH 7.5）における溶存オゾンの減衰の実測例を示している。水温が 25℃と 15℃では当初の生成オゾン濃度は水温 25℃が 1 mg/L と 15℃の 1.6 mg/L と比較して低くなる。また、水温 25℃では半減時間

（1 mg/L→0.5 mg/L）が 20 分以内、15℃では半減時間（1.6 mg/L→0.8 mg/L）が 35 分程度となり、水温が高い方が、溶存オゾンは不安定となり減衰は早まる。溶存オゾンの分解（減衰）要因は、水温、溶存有機物、pH であり、pH は酸性域でより安定である。

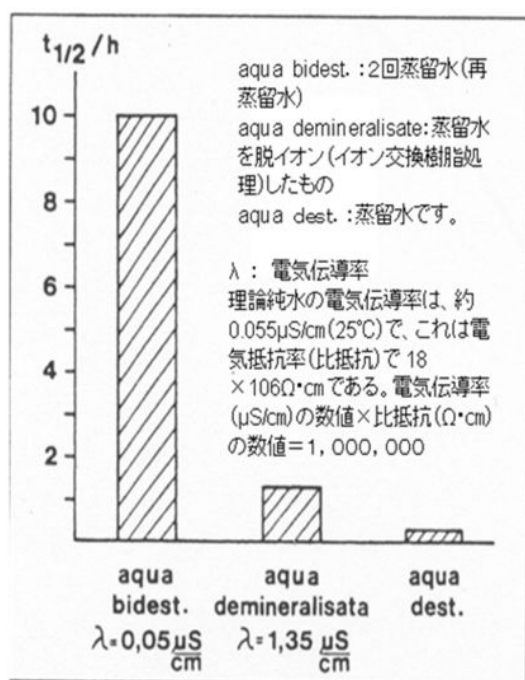


図 12 オゾン水の半減期と水質の関係

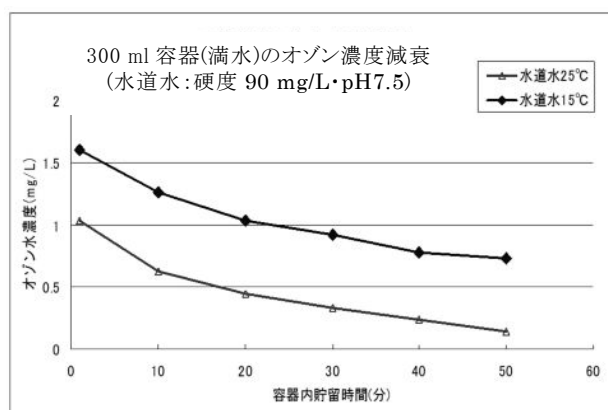


図 13 水温の異なる水道水中の溶存オゾン濃度の減衰

引用文献

7-1) 日本医療・環境オゾン学会、第 10 回研究講演会要旨集. p.13-19 (2005).

8. オゾン水の殺菌性能

8.1 オゾン殺菌のメカニズム

オゾンの殺菌メカニズムは、抗生物質とは異なり細菌を構成する生体成分を酸化し、破壊するため耐性菌を生じないといわれている。オゾンに対して反応性が高いものは、不飽和脂肪酸の炭素－炭素二重結合、タンパク質中のS-S結合、SH基、トリプトファン残基、RNAやDNAのグアニン残基、チミン残基などである。まず、オゾンは細胞壁や膜を構成する脂質やタンパク質の易反応性部位と反応して損傷させ、さらにオゾン分子が細胞内部に侵入して易反応成分と反応が進む過程で殺菌されると考えられている（図14）。オゾン分子が十分存在していれば、最終的には核酸のRNA、DNAが破壊され、決定的な殺菌作用を発揮する。

薬剤や酸化剤に対する抵抗性は、細菌の種類に固有なものである。グラム染色法による細菌の分類では、グラム陰性菌とグラム陽性菌に大きく分けられる。一般的にグラム陽性菌の方がこれらに対する抵抗性は高い。さらに、グラム陽性菌は非芽胞形成菌と芽胞形成菌に分類され、芽胞形成菌の方が抵抗性は高い。

グラム陰性菌を容易に殺菌できるのは、細胞壁を構成するペプチドグリカン層の厚さが、グラム陽性菌の1/2～1/10の薄さに起因している。一方、芽胞形成菌は生育に不利な環境になると芽胞殻を形成し、代謝活動を休止する防御機構を備え持っている。そのため、芽胞菌はガスや化学物質に対してバリア機能がいため、薬剤では殺菌されにくくなる。

オゾンによる微生物に対する不活化は、細菌やウイルスに対する不可逆的な損傷に基づくものである。オゾンによる殺菌機構およびウイルスの不活化機構を以下に述べる。

殺菌やウイルスの不活性化は、もはや生存が不能となり増殖できない状態となり死滅することをいう。

バクテリアに対する殺菌機構は以下のように考えられている^{8-1)~8-4)}。

- ①細胞膜の損傷によって細胞膜に破壊が起こり、細胞内の Ca^{2+} や Mg^{2+} 、RNA などが漏出する。
- ②細胞膜中酵素の変性によって菌体の代謝やエネルギー産生が不可能となる。
- ③細胞内に透過したオゾンが RNA やリボゾームを分解する。
- ④細胞内の染色体またはその構成物である DNA を損傷する。

①～④が同時に起こり、細菌は構造的破壊によって死滅するため耐性菌が生じないと考えられている。

一方、ウイルスは DNA あるいは RNA とこれを包む外殻（コート）タンパク質から構成されているが、宿主細胞への吸着、それにつづく DNA あるいは RNA の宿主細胞への侵入が阻害されることによって不活化される。すなわち、ウイルス不活性化機構は以下の要因によると考えられている。

- ①コートタンパク質のレセプター破壊が生じ宿主細胞に対する吸着阻害によって不活化される。
- ②コートタンパク質の変性または破壊が生じ宿主細胞に対する吸着阻害によって不活化される。
- ③DNA や RNA の損傷により不活化される。

などがあげられる。

したがって、オゾン水によるウイルスの不活化は、影響の大きい①～③が同時に生ずることによって起こると考えられる。

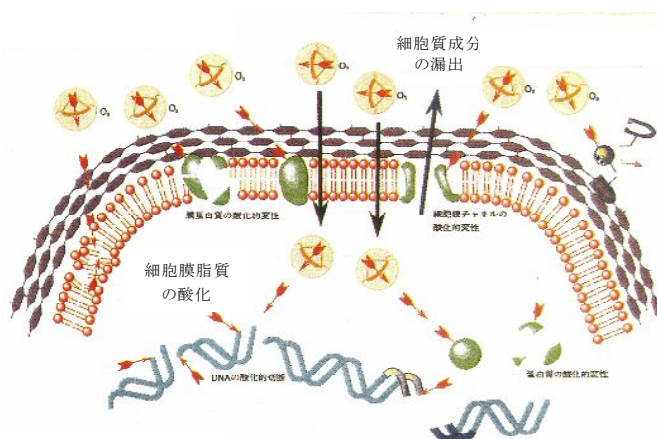


図 14 オゾンの構造的破壊による殺菌機構

8.2 オゾン水による細菌およびウイルスに対する不活化効果

オゾン水と塩素系消毒剤の細菌、ウイルスおよびアメーバに対する CT（消毒剤濃度（C：mg/L）に作用時間（T：min）を乗じたもの）値を用いた不活化効果の比較⁸⁻⁵⁾を表 4 に示す。オゾン水の微生物に対する不活化効果は、次亜塩素酸に比べて強いことが分かる。腸内細菌では 20 倍、ウイルスで 5 倍、芽胞菌で 50 倍、アメーバで 10 倍といずれもオゾン水の不活化効果が次亜塩素酸に比較して強い。

M.A.Khadre ら⁸⁻⁶⁾は、グラム陽性菌、グラム陰性菌およびウイルスに対するオゾン水の不活化効果を示した（表 5、6、7）。オゾン水による 6 種類のグラム陽性菌に対する不活化効果は、0.12～3.8 $\mu\text{g/mL}$ の濃度範囲で 1～7 log₁₀CFU/mL レベルである（表 5）。

表4 オゾン水と塩素系消毒剤の不活化効果の比較

殺菌剤	99%不活性化の濃度時間積 (mg・min/L)			
	腸内細菌	ウイルス	芽胞菌	アメーバ
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	>10000	1000
モノクロラミン	50	1000	5000	200

表 5 グラム陽性菌のオゾン水による殺菌効果

細菌	処理条件				Log10 CFUでの減少
	オゾン濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	時間(min)	pH	温度($^{\circ}\text{C}$)	
<i>Bacillus megaterrium</i>	0.19	5		28	>2.0
<i>Bacillus cereus</i>	0.12	5		28	>2.0
<i>Leuconostoc mesenteroides</i>	0.3~3.8	0.5	5.9	25	1.3~7
<i>Listeria monocytogenes</i>	0.2~3.8	0.5	5.9	25	0.7~7
<i>Listeria monocytogenes</i>	0.1 ^a	10	7.2	25	60~70% ^b
<i>Mycobacterium fortuitum</i>	0.23~0.26	1.67	7	24	1
<i>Staphyrococcus aureus</i>	0.3~1.97	10			4~6
<i>Staphyrococcus aureus</i>		0.25	7	25	>2.0

^a リン酸緩衝液, ^b 損傷細胞の%

表 6 グラム陰性菌のオゾン水による殺菌効果

細菌	処理条件				Log10 CFUでの減少
	オゾン濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	時間(min)	pH	温度($^{\circ}\text{C}$)	
<i>Escherichia coil</i>	0.065 ^a	0.5			3.5
<i>Escherichia coil</i>	0.004~0.8 ^b	0.5~2.0	6.9		0.5~6.5
<i>Escherichia coil</i>	0.19 ^b	5		28	>2.0
<i>Escherichia coil</i>	0.23~0.26 ^a	1.67	7	24	4
<i>Escherichia coil</i>	0.53 ^b	0.1	6.8	1	2
<i>Escherichia coil</i> O157:H7	0.3~1.0 ^a	<0.5	5.9	25	1.3~3.8
<i>Legionella pneumophila</i>	0.32 ^a	20	7	24	>4.5
<i>Legionella pneumophila</i>	0.47	20	7	24	>5.0
<i>Legionella pneumophila</i>	0.21	5			>2.0
<i>Salmonella enteritidis</i>	0.5~6.5	0.5		25	0.6~4
<i>Salmonella typhimurium</i>	0.23~0.26 ^a	1.67	7	24	4.3
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	0.2~1.2 ^a	<0.5	5.9	25	0.9~5

^a オゾン非要求水, ^b リン酸緩衝液

0.004~6.5 $\mu\text{g/mL}$ オゾン水は、6 種類のグラム陰性菌に対する不活化効果が、0.5~6.5 log10 CFU/mL レベルである（表 6）。このようにオゾン水に対する感受性は、グラム陰性菌の方がグラム陽性菌に比べて強い（表 6）。また、0.1~15.9 $\mu\text{g/mL}$ オゾン水は、8 種類のウイルスに対して 0~7 log10 units の不活化効果を示す（表 7）。

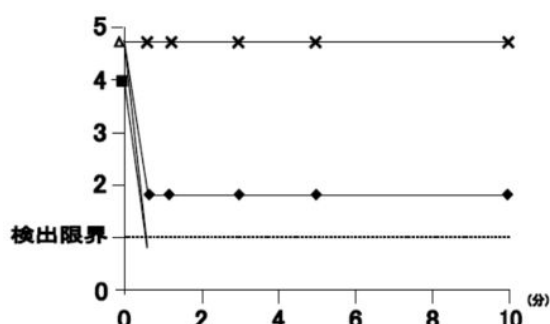
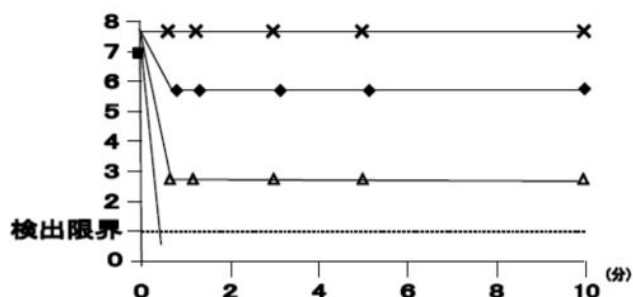
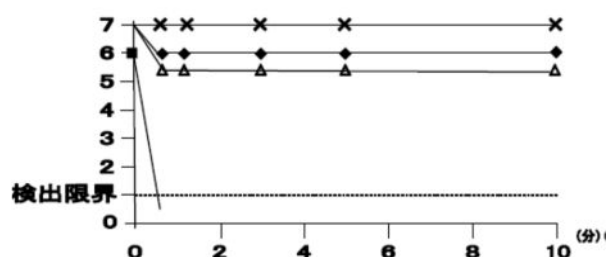
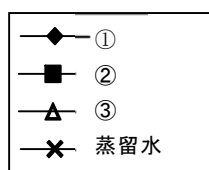
また、J.G.Kim ら^{8,7)}は、細菌、ウイルス、原虫などに対するオゾン水の不活化効果について報告している。すなわち、*Bacillus*（枯草菌）、*Escherichia*（大腸菌）、*Legionella*（レジオネラ属菌）、*Mycobacterium*（マイコバクテリウム属菌）、*Pseudomonas*（シュードモナス属菌）、*Salmonella*（ネズミチフス菌）、*Staphylococcus*（ブドウ球菌）などに対して 0.12~2.29 mg/L のオゾン濃度で曝露 20 分以内におよそ 99%以下の不活化を示した。また、ウイルスにおいては、Bacteriophage（バクテリオファージ）、Coxsackie virus（コクサッキーウイルス、Enteric virus、A 型肝炎ウイルス）、Poliovirus（ポリオウイルス）などに対してオゾン濃度が 0.1~0.41 mg/L、29 分以下の曝露で 99%の不活化効果を示した。さらに、原虫である *Cryptosporidium*（クリプトスポリジウム）、*Giardia*（ジアルジア）、*Naegleria*（ネグレリア）などに対しては、0.5~1 mg/L のオゾン濃度、5 分以下の曝露でおよそ 99%の不活化を示した。

表 7 ウイルスのオゾン水による不活化効果

ウイルス	処理条件				Log10 unitsでの減少
	オゾン濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	時間(min)	pH	温度($^{\circ}\text{C}$)	
<i>Hepatitis A virus</i>	0.3~0.4 ^b	0.08	6~10	3~10	3.9
<i>Hepatitis A virus</i>	0.25 ^b	0.02	7.2	20	2.7
<i>Hepatitis A virus</i>	1.0 ^b		6.8	4	5
<i>Poliomyelitis virus</i>	1~10 ^a	4			4
<i>Poliovirus type 1</i>	0.6残留	5			4
<i>Poliovirus type 1</i>	0.3残留	0.14			2
<i>Poliovirus type 1</i>	0.5残留	0.5			2
<i>Poliovirus type 1 (Mahoney)</i>	0.23~0.26 ^a	1.67	7	24	2.5~3.0
<i>Poliovirus type 3</i>	0.6 ^b	0.3	6.9	22	1.63
<i>Rotavirus human</i>	0.1~0.3 ^b	6	6.8	4	3
<i>Rotavirus SA11 simian</i>	0.1~0.25 ^b	6~8	6.8	4	3
<i>Rotavirus Wa human ATCC</i>	2.1~4.2	1		22	0~1.0
<i>Rotavirus Wa human Wooster</i>	1.9~15.9	1		22	1.0~5.0

^a オゾン非要求水, ^b リン酸緩衝液

3種の標準菌株 *Streptococcus mutans* (IID 973 株)、*Staphylococcus aureus* (209-P 株)、*Candida albicans* (LAM 14322 株)を対象としたオゾン水による殺菌効果が検討されている。1 mg/L、3 mg/L のオゾン水を生成し、オゾン水と菌液を3種類の比率 (①1 mg/L のオゾン水 1 mL と菌液 1 mL、②1 mg/L のオゾン水 0.9 mL と菌液 0.1 mL、③3 mg/L のオゾン水 1 mL と菌液 1 mL) で混合し、経時的な菌液の濃度変化を検討した。これらの結果を図 15~17 に示す。オゾン水は菌や菌液と反応してオゾン濃度が減少するため、高濃度で反応させないと効果が現れ難い。菌液の 10~100 倍のオゾン水と接触させることが必要で、実際に用いる場合には、常に新鮮なオゾン水と菌が接触できるようにオゾン水で洗い流すような使い方が望ましいことが判明した。

図 15 *Streptococcus mutans*図 16 *Staphylococcus aureus*図 17 *Candida albicans*

8.3 低濃度オゾン水のレジオネラ属菌、ノロウイルス、インフルエンザウイルスに対する不活化効果

低濃度オゾン水による *Legionella*、ノロウイルスおよびインフルエンザウイルスに対する不活化効果について示す。

0.005～0.034 mg/L の低濃度オゾン水に対し 99.99%殺菌するための CT 値を求めた検討結果を示す。国際標準株である ATCC33152 株、循環式浴槽やクーリングタワー冷却水からの分離株および患者の大便からの臨床株である *Legionella* について検討した結果を表 8 に示す。ATCC33152 株に対するオゾン水の 99.99%CT 値は 0.011 mg・min/L であった。

同様に各菌株に対するオゾン水の 99.99%CT 値は、環境分離株 5 株は 0.007～0.013 mg・min/L を、臨床分離株 2 株は 0.013 と 0.011 mg・min/L を示した。しかし、オゾン初期濃度 (IC) と反応時間 (T) より求めた ICT 値は、オゾン消費を加味したときの CT 値よりもいずれも大きい値を示した。この現象はオゾンが消費物質によってオゾン濃度が容易に減少することを示している。

8 菌株の 99.99%CT 値は 0.007～0.013 mg・min/L で平均±標準偏差が 0.011±0.002 mg・min/L であった。これら結果は、オゾン水中の溶存オゾン濃度が 0.005～0.034 mg/L の低濃度領域においても *Legionella* に対して強い殺菌作用を有することを示した。これらの結果から、*Legionella pneumophila* を 99.99%殺菌するための CT 値は 0.011±0.002 mg・min/L であることを示した。

表 8 *L. pneumophila* の 99.99%殺菌するための CT 値

菌株 (Serogroup)	起源	99.99% CT (mg・min/L)	99.99% IC'T (mg・min/L)
L.pneumophila ATCC33152(SG1)	ATCC	0.011	0.015
L.pneumophila S050818(SG1)	循環式浴槽	0.007	0.009
L.pneumophila Y060117-1(SG1)		0.012	0.016
L.pneumophila J060125-1(SG1)		0.007	0.01
L.pneumophila A060126-2(SG5)		0.01	0.013
L.pneumophila N080619(SG1)	クーリングタワー冷却水	0.013	0.017
L.pneumophila LG2006-2(SG1)	臨床株	0.013	0.017
L.pneumophila LG2006-4(SG1)		0.011	0.015
平均値±標準偏差		0.011±0.002	0.014±0.003

ノロウイルスの代替として用いられるネコカリシウイルス (FCV : *feline calicivirus*) およびヒト糞便由来のノロウイルスに対する低濃度オゾン水による不活化効果について示す。

水温 19℃において初期濃度 0.042～0.454 mg/L のオゾン水に曝露された FCV はオゾン濃度 0.133 mg/L 以上では曝露 30 秒以内に感染価が 99.9%以上減少した。また、オゾン濃度 0.097 mg/L では 99.9%以上不活化するのに必要な接触時間は 1.5 分であった (図 18)。水温 8℃、初期濃度 0.042～0.88 mg/L オゾン水を曝露した FCV は、オゾン濃度 0.17 mg/L 以上で 30 秒以内に感染価が 99.9%以上減少した。また、溶存オゾン濃度 0.092 mg/L では 99.9%以上不活化されるのに必要な時間は 1 分であった。それ以下のオゾン初期濃度では FCV の有効な不活化は認められなかった (図 19)。

以上の FCV に対するオゾン水による不活化に関する検討結果から、オゾン水の初期濃度が 0.097 mg/L (19℃) で 1.5 分後および 0.092 mg/L (8℃) で 1 分後に FCV を 99.9%以上不活化することを示した。また臨床株であるヒト糞便由来のノロウイルスを用いた不活化実験においては、水温 19℃、初期濃度 0.086～0.612 mg/L オゾン水に曝露されたノロウイルスは

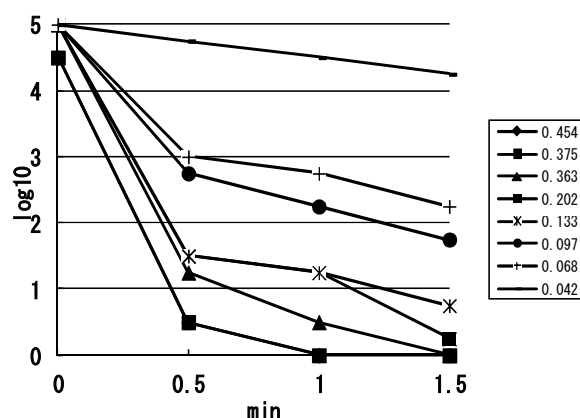


図 18 オゾンによる FCV 不活化効果 (19℃)

オゾン濃度 0.174 mg/L では 30 秒以内に 99.9%以上 PDU が減少し、0.408 mg/L と 0.612 mg/L 濃度のオゾン水においては、100%PDU (PCR detection unit) が減少した (図 18)。これら結果から、臨床株であるヒト糞便由来のノロウイルスに対しては初期オゾン濃度 0.174 mg/L 以上 (19℃) において 30 秒以内に 99.9%不活化することを示した。これら事実は、ノロウイルスがネコカリシウイルス (FCV) よりオゾンに対して抵抗性を示すが、ノロウイルスの不活化に対しては 0.1~0.2 mg/L の低濃度オゾン水で十分有効であることを示した。(図 20)。これら検討結果から、ノロウイルスを 99.99% 不活化させるのに必要な CT 値を表 9 に示す。表 9 の結果から、ノロウイルスを 99.99%不活化させるのに必要な CT 値は、0.18 mg・min/L であった。

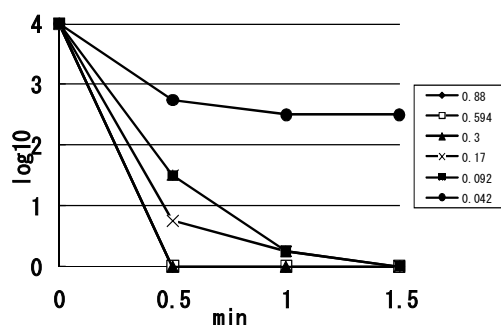


図 19 オゾンによる FCV 不活化効果 (8℃)

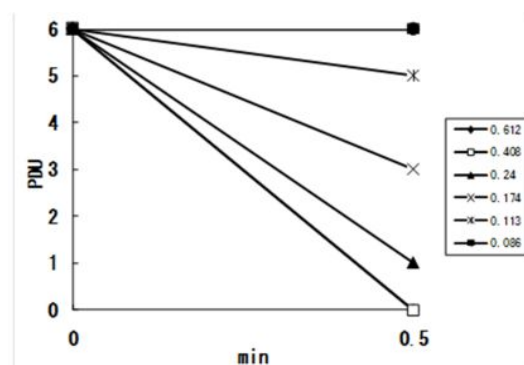


図 20 オゾンのノロウイルスに対する不活化効果

表 9 ノロウイルスを 99.99%不活化するための CT 値

初期オゾン濃度 (mg/L)	99.99%不活化するための CT 値 (mg・min/L)	平均値 (mg・min/L)
0.133	0.092	0.180.180±0.734
0.202	0.163	
0.363	0.284	

表 10 A 型インフルエンザウイルス (A type influenza virus) に対する不活化

	時間 (sec)	溶存オゾン濃度 (mg/L)	50%組織培養感染量 (TCID ₅₀ /mL)	不活化率 (%)
Run 1	0	0.9	2.00E+05	
	10	0.46	3.00E+01	99.9998
	30	0.4	3.00E+01	99.9998
	60	N.D	N.D	99.9999
Run 2	0	0.35	2.00E+05	
	10	0.1	1.00E+00	99.9995
	30	0.1	1.00E+00	99.9995
	60	0.1	1.00E+00	99.9995

A 型インフルエンザウイルスおよび季節性インフルエンザウイルスに対する 0.34~1.0 mg/L の低濃度オゾン水による不活化効果に関して示す。表 10、11 に示すごとく、A 型インフルエンザウイルスに対しては初期濃度 0.35 mg/L オゾン水を 10 秒間曝露することによって、5 log₁₀ (99.999%) まで不活化した。また、新型インフルエンザウイルスに対しては 0.76 mg/L オゾン水を 10 秒間曝露し、3 log₁₀ (99.9%) まで不活化した。このことから、新型インフルエンザウイルスの方が A 型インフルエンザウイルスよりオゾン水に対する抵抗性が強いことを示すが、これらの不活化に対しておおよそ

0.8 mg/L の低濃度オゾン水で十分有効であることを示した。

これらの結果から、インフルエンザウイルスを 99.99%不活化するのに必要な CT 値を求めた結果を表 12 に示す。この結果から、A 型および季節性インフルエンザウイルスを 99.99%以上不活化するのに必要な CT 値は、0.44 mg・min/L 以上であることを示した。

表 11 季節性インフルエンザウイルス(2009-pandemic influenza virus) に対する不活化

	時間 (sec)	溶存オゾン濃度 (mg/L)	50%組織培養感染量 (TCID ₅₀ /mL)	不活化率 (%)
Run 1	0	1	3.20E+03	
	10	0.66	3.00E+01	99.99
	30	0.56	3.00E+01	99.99
	60	N.D	N.D	99.9999
Run 2	0	0.76	3.20E+03	
	10	0.39	0.00E+00	99.99
	30	0.35	0.00E+00	99.99
	60	N.D	N.D	99.9999
Run 3	0	0.34	3.20E+03	
	10	0.22	1.00E+03	68.7
	30	0.22	5.00E+02	84.3
	60	0.29	5.00E+02	84.3

表 12 インフルエンザウイルスを 99.99%不活化するための CT 値

インフルエンザウイルス	初期オゾン濃度 (mg・min/L)	99.99%不活化するための CT 値 (mg・min/L)	平均値
A 型	0.9	0.45	0.32
	0.35	0.18	
季節性	1	0.5	0.44
	0.76	0.38	

8.4 芽胞菌の殺菌

図 21 と図 22 に芽胞菌である *Bacillus atrophaeus* (ATCC9372) と *Geobacillus stearothermophilus* (ATCC7953) の 7 mg/L および 10 mg/L オゾン水による殺菌効果を示す。

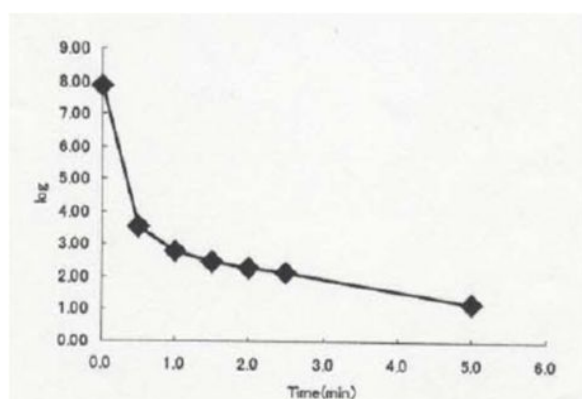


図 21 オゾン水の ATCC9372 芽胞菌に対する生残曲線(オゾン水初期濃度: 7 mg/L)

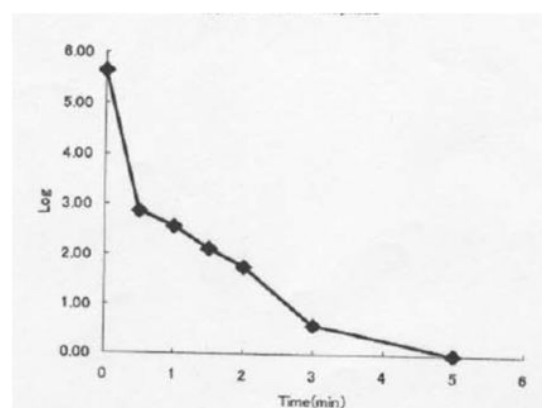


図 22 オゾン水の ATCC7953 芽胞菌に対する生残曲線(オゾン水初期濃度: 10 mg/L)

いずれも菌液 3 mL に 27 mL のオゾン水を注ぎ、接触時間経過毎の生残率を求めている。時間経過とともに曲線の勾配が緩やかになるのは、溶存オゾンが菌液や菌との接触で分解することによる。新鮮なオゾン水を菌に曝露し続けるような試験を行えば、反応初期の勾配を保持できると予想できる。

ATCC7953 は、加熱滅菌に対して最も抵抗性があるが、オゾンの滅菌指標としても最抵抗菌である。

8.5 オゾン水の効果を阻害する物質

オゾンおよびオゾンに由来する活性酸素においては $O_3 < O_2 + O < HO \cdot$ (ラジカル) の順に酸化力(酸化電位)が強くなる。 $HO \cdot$ は、水分の存在によって生成するものであるため、オゾン水中においては生成が多くなるが、寿命はナノ秒程度と非常に短いため、効果的な殺菌を考えると菌との接触の機会を多くする必要がある。

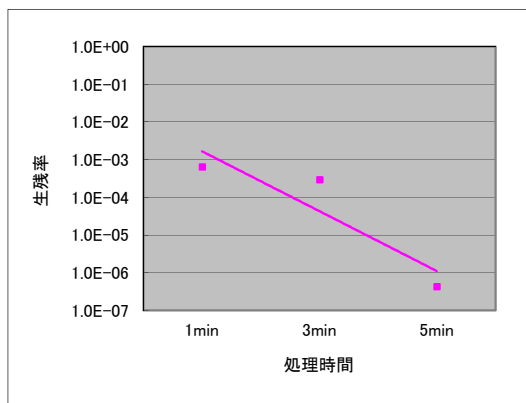


図 23 黄色ブドウ球菌のオゾン水による
接触時間と生残率

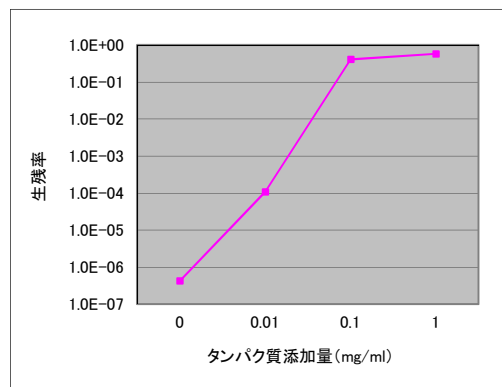


図 24 黄色ブドウ球菌のオゾン水による
タンパク質添加量と生残率

オゾン水の寿命は、水温、反応物(有機物)、pH に依存している。以下、蛋白によるオゾン水の殺菌効果阻害を示す。図 23 と図 25 は黄色ブドウ球菌と緑膿菌のオゾン水による接触時間変化の生残率を示す。

図 24 および図 26 に蛋白(アルブミン(牛血清))を添加した場合の、オゾン水による殺菌阻害を示した。指標は、黄色ブドウ球菌と緑膿菌をそれぞれ 10^7 個/mL に調製したものを作製し、これを溶存オゾン濃度 1 mg/L のオゾン水 10 mL に 1 mL を添加した結果を示した。蛋白を加えない場合では、接触時間を長くすることによって生残率は下がるが、蛋白の添加量を増やすと、生残率が増加する。

この結果からも、事前にオゾン水の妨害物質を十分に除去してから使用するか、オゾン水を大量に菌と接触効率のよい洗浄方法によって使用する必要があることが分かる。

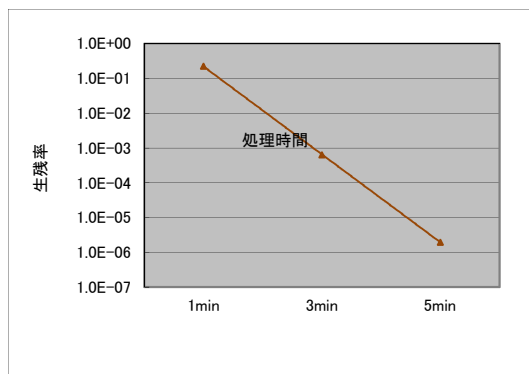


図 25 緑膿菌のオゾン水による
接触時間と生残率

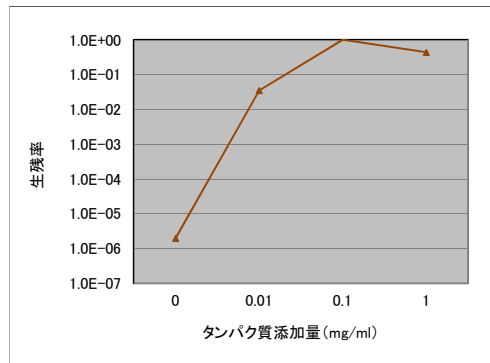


図 26 緑膿菌のオゾン水による
タンパク質添加量と生残率

8.6 オゾン水の有効性の基準

殺菌、滅菌、消毒の定義は日本薬局方解説書において以下のように示されている。

- 1) 殺菌：殺菌とは微生物を死滅させることをいう。
- 2) 滅菌：滅菌とはすべての微生物を殺滅するか除去することをいう。
- 3) 消毒：消毒とは人畜に対して有害な微生物または目的とする対象微生物だけを殺滅することをいう。

滅菌は、全ての微生物を死滅させることであり、理論的に微生物を無限に 0（ゼロ）に近づけることである。滅菌の基準を示す指標には ISO（国際標準化機構）の「無菌性保証水準（Sterility Assurance Level：SAL）」がある。現在 ISO では SAL として 10^{-6} 以下の値が採用されている。この値であれば無菌性を保証していることを意味する。これは、滅菌前の生菌数（バイオバーデン）の存在確率を 1.0 とした時に、滅菌後のそれを 10^{-6} に減ずることである。すなわち、100 万個の菌を培養して 1 個の菌が残る確率である。将来的には、オゾンに対する最低抗菌に対する SAL の基準を設定することを目指すべきであるが、現状においては、殺菌は、通常 10^6 個培養した菌が 10^2 個レベル残存する、すなわち、4log10（99.99%殺菌）減少する状態を表すことが多い。そのため、日本医療・環境オゾン学会においてはオゾン水を用いた時の殺菌効果の有効性は 99.99%殺菌を示す CT 値（オゾン濃度（mg/L）と時間（min）の積）を基準とすることが適当であると考ええる。ただし、CT 値はオゾン濃度、反応時間、水温などの条件によって影響を受けるため、殺菌性評価に当たっては、8.5 に記載した阻害物質の影響も含め、注意する必要がある。

既出の *Legionella pneumophila*、ノロウイルスおよびインフルエンザウイルスを 99.99%不活化するのに必要な CT 値（mg/min/L）は、それぞれ 0.011 ± 0.002 mg・min/L、0.18 mg・min/L および 0.44 mg・min/Lであることを示した。

引用文献

- 8-1) 神力就子、OZONE:オゾンによる殺菌機構 1.核酸とオゾンの反応．防菌防黴、**22**,315 (1994).
- 8-2) 神力就子、OZONE:オゾンによる殺菌機構 2.不飽和脂肪酸、タンパク質とオゾンの反応．防菌防黴、**22**,383 (1994).
- 8-3) 神力就子、OZONE:オゾンによる殺菌機構 3.ウイルスの不活性化機構と殺菌機構．防菌防黴、**22**,431 (1994).
- 8-4) 神力就子、オゾンによる細菌、ウイルスの不活性化機構.新版オゾン利用の新技术．サンヨー書房、p.91-109 (1993).
- 8-5) 平田 強、第 1 回オゾンに関するセミナー資料．日本オゾン協会、p.89-99 (1991).
- 8-6) M.A.Khadre, A.E.Yousef, and J.G.Kim: Microbiological aspects of ozone applications in food: A review. J. Food Science, **66**,1242 (2001).
- 8-7) J.G.Kim, A.E.Yousef, and S.Dave: Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: A review. J. Food Protection,**62**,1071 (1999).
- 8-8) 中室克彦、土井 均、肥塚利江、枝川亜希子、低濃度オゾン水の *Legionella* に対する殺菌効果．防菌防黴誌、**37**(6)407-412 (2009).
- 8-9) 中室克彦、土井 均、肥塚利江、枝川亜希子、*Legionella* の低濃度オゾン水殺菌効果に及ぼす温度および pH の影響．防菌防黴誌、**40**(2)75-79 (2012).
- 8-10) 山崎謙治、中室克彦、低濃度オゾン水によるノロウイルスの不活化．防菌防黴誌、**40**(4)199-204 (2012).
- 8-11) 中室克彦、中田英夫、市川和寛、小阪教由、山崎謙治、低濃度オゾン水による新型インフルエンザウイルスの不活化効果の評価法．防菌防黴誌、**40**(8)486-491 (2012).
- 8-12) 宗宮 功編、オゾンハンドブック：6.2 ヒトに対する生体影響．日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会、サンヨー書房、p.124-132 (2004).
- 8-13) 小川知彦ら、口腔微生物学．学建書院、296-300 (2010).
- 8-14) 日本医療・環境オゾン研究会、環境分野におけるオゾン利用の実際．日本医療・環境オゾン研究会、増刊 3 号、p.118 (2007).

9. オゾン水の安全性と毒性

9.1 オゾン水の毒性

オゾン水の毒性情報は、国際的な検索システムである PubMed などでも検索してもほとんど認められない。入手可能な情報を以下にまとめる。

藤井ら⁹⁻²⁾は、1.2 mg/L の低濃度オゾン水の安全性を評価する目的で、マウスを用いた反復経口投与毒性試験、ハムスターを用いた口腔粘膜刺激性試験および培養細胞を用いたコロニー形成阻害試験を行い、亜急性毒性、粘膜刺激性および細胞毒性について検討した。その結果、7 日間連続経口投与試験においては異常が認められていない。ハムスターを用いた口腔粘膜刺激性試験において、肉眼的所見は次亜塩素酸ナトリウム>水道水>オゾン水の順に刺激性が強いことを示した。しかし、病理学的所見は水道水と同様に異常がなく有意な差を認められていない。

星ら⁹⁻¹⁾は、不純物の含まれにくい電解方式によって生成した 4 mg/L あるいは 20 mg/L のオゾン水を用いて、急性、亜急性毒性実験を行った。ウサギを用いた急性毒性実験においては、20 mg/L オゾン水 1 mL を点眼、1 匹に 100 mL 経口投与、2 匹目に 20 mL を腹腔内投与、3 匹目は 3 mL を大腿筋肉内に注射を行ったが、肉眼的所見、組織学的所見いずれも変化が認められていない。亜急性毒性実験は、ウサギを 2 群にわけ、1 群 (2 匹) は 4 mg/L オゾン水 1 mL を毎日 1 回点眼あるいは毎日 1 回腹腔内投与、いずれも 4 週間継続した。また 2 群 (3 匹) も同様に 4 mg/L オゾン水 1 mL を毎日 1 回点眼あるいは毎日 1 回大腿筋肉に 2 mL 注射、いずれも 4 週間連続投与実験を行った。これらのいずれのウサギも実験終了後、24 時間で屠殺、病理組織学的に角膜、心、肝、腎、脾、肺、大腿筋、胃について、いずれの群においても透過、走査型電子顕微鏡を用いた病理組織学的に検討した結果、変化は認められなかった。

中室ら⁹⁻³⁾はオゾン水の安全性を評価する目的で、オゾン水 7 mg/L を使用してラットにおける急性経口毒性、OECD Guidelines for the Testing of Chemicals 404 (2002)に準拠したウサギにおける皮膚一次刺激性、ウサギにおける累積皮膚刺激性、Maximization 法によるモルモットにおける皮膚感作性を検討した。さらに OECD Guidelines for the Testing of Chemicals 405(2002)に準拠したウサギにおける眼刺激性試験を行った。その結果、7 mg/L オゾン水は急性経口毒性、皮膚一次刺激性、累積皮膚刺激性、皮膚感作性および眼刺激性をいずれも有しないことが示された。

村上ら⁹⁻⁴⁾は、オゾン水の口腔粘膜に対する影響を判断するため、粘膜刺激性試験を行った。50 匹のハムスターを二つのグループ (25 匹ずつ) にわけ、第 1 グループは単回投与 (1 回塗布) で、第 2 グループは 28 日間連続投与 (2 回塗布/日) とした。

第 1 グループ (単回投与)、第 2 グループ (28 日間連続投与) は以下に示すサブグループでいずれも構成され、ハムスターのチークポーチ粘膜に以下の溶液を 0.3 ml 塗布した。

サブグループ A : 4 mg/L オゾン水、サブグループ B : 1 mg/L オゾン水、
サブグループ C : 0.5 mg/L オゾン水、サブグループ D : ヨードチンキ、サブグループ E : 水

実験終了後、すみやかに安楽死させ、チークポーチ粘膜の病理組織像を観察した。

第 1 グループ (単回投与) では、全てのサブグループで、チークポーチ粘膜に異常所見は認められなかった。

第 2 グループ (28 日間連続投与) では、サブグループ D (ヨードチンキ) で粘膜下に著しい炎症性細胞浸潤が認められ、さらに、一部の粘膜下には水腫様変化も認められた。他のサブグループは第 1 グループ同様、チークポーチ粘膜に、異常所見は全く認められなかった。その結果、4 mg/L オゾン水は粘膜刺激性を有しないことが示された。

これら上記に記した検討から、オゾン水はいずれの投与形態においても、また投与部位において溶存オゾンが短時間に消失するため毒性発現には至らないことが考えられる。このようにオゾン水は毒性がほとんどないため、病院の集中治療室における手洗い⁹⁻⁵⁾や眼科領域における眼の洗浄⁹⁻⁶⁾など医療分野⁹⁻⁷⁾においても広く利用されている。

9.2 オゾンの安全基準

オゾン水は毒性がほとんど認められないが、オゾンガスについては経気道毒性が問題になる。そのため、我が国においては、労働安全衛生基準が設定されており、0.1 ppm (0.2 mg/m³) の値が示されている。また、米国の環境保護庁 (EPA) の室内基準として 0.05 ppm などが存在する。

一方、オゾン水については、毒性面からの基準ではなく、オゾン水を利用する場合の基準が設定されている。例えば、食品添加物としての基準およびナチュラルミネラルウォーター、ボトルドウォーターなどの基準がある。

オゾンは、「既存添加物名簿」の 489 品目の中に含まれており、オゾンは用途別には製造用剤に分類され、「既存添加物名簿収載品目リスト」に収載されている。製造用剤とは、食品の製造又は加工の工程でいろいろの目的で使用されるが、特定の用途により分類することが困難なものも多い。ここでいう製造用剤は、目的が特定の用途のいずれにも該当しないと考えられるものである。従って、製造用剤は、主として「加工助剤」に該当するものが多いが、食品の日持ちを向上させる目的で使用される添加物 (日持向上剤) なども含まれる。

オゾンは、製造用剤 8 種類の分類のうち「通常ガス態の元素で、食品の加工工程で使用されるか、食品の安定性・保存性向上のために容器包装中に封入されるもの」に該当するものとしてオゾンがある。これ以外に酸素、水素、窒素、ヘリウムがある。

製造用剤の食品への表示は、原則として物質名で表示する。オゾンはこの表示が免除される加工助剤に相当する。オゾンは、食品分野において製造用剤としてオゾンガスあるいはオゾン溶解水として利用される。

オゾンは、以下に示す特別な制限で食品を処理する場合に用いられる。(表 11)

また、オゾンは、ボトルドウォーターの殺菌の目的で瓶詰め時に最大残留オゾン濃度 0.4 mg/L が決められている。

(47 FR 50210, Nov. 5, 1982, 改定 60 FR 57130, Nov. 13, 1995) (表 12)

表 11 オゾンの既存添加物名簿収載品目リスト中の記述内容 (既存添加物名簿番号 (43))

品名	名称	オゾン
	別名	
簡略名又は類別名		
英名		Ozone
基原・製法・本質		O ₃
用途		製造用剤
概要		酸素の同素体で、乾燥した気体状酸素内で放電すると生ずる微青色の気体である。フッ素と水との反応、リンの酸化、酸素の加熱、硫酸の電解、空気に紫外線、X線などを当てたときにも発生する。食品工場内及び水等の殺菌に用いる。
性状		常温で無色の不安定な気体で、特異な臭気を有する。 沸点 -111.9℃、融点 -192.7℃である。
品質特性		常温で自然に分解して酸素になる。オゾン含有空気またはオゾン溶解水の形で使用するが、比較的短時間で分解するので、食品に残留する恐れがない。 強い酸化力、殺菌力があるが、不安定であり、その半減期は空気中で50分～数時間、水中で20～100分である。 オゾン水は通常5 ppm以下の濃度で使用する。
溶解性		気体は水に難溶である。溶解度は49.4 mL/100 mL (40℃) である。
使用上の注意		オゾンには毒性があるので高濃度含有空気を吸入しないようにする (日本産業衛生学会の許容濃度勧告値は0.1 ppm以下)。オゾン水製造に際しては、使用水の水質が良く、又低温である程オゾンの溶解効率が良い。
保存上の注意		不安定なので、使用場所で目的に応じたオゾン発生器或いはオゾン水製造装置を用いて製造する。
主な使用対象食品		和洋菓子、農産加工品、水産加工品、野菜等。他に食品製造工場内の殺菌、上下水道の殺菌等。
備考		米国：CFR 184.1563 (ボトルドウォーターの殺菌目的で瓶詰め時に最大残留オゾン濃度0.4 mg/Lが認められている。) 参考文献：食品工業総合事典

注：米国:CFR 184.1563の内容

また、諸外国において、オゾンとはナチュラルミネラルウォーターやボトルドウォーターなどの基準にも認められる。

表 12 ナチュラルミネラルウォーター、ボトルドウォーターなどの基準

米国FDA規格 ボトルドウォーター	米国：CFR 184.1563（ボトルドウォーターの殺菌目的で瓶詰め時に最大残留オゾン濃度0.4 mg/Lが認められている。）
イギリス ナチュラルミネラル ウォーター	ナチュラルミネラルウォーターや地下水をオゾン殺菌後の最大残留オゾン濃度：0.05 mg/L
ドイツ DIN19643-3規格 (プールの施設基準)	塩素消毒との併用の場合、溶存オゾン濃度を0.05 mg/L以下に保つことと規定している。

引用文献

- 9-1) 星 昭二、桜井 護、北川 敏、森 啓、斎藤 昭、赤堀幸男、村上篤司、オゾン水による急性、亜急性毒性実験．静岡済生会病院医学会誌、**12(1)**89-95 (1995)．
- 9-2) 藤井隆也、鈴木 功、江副 創、坂崎文俊、奥野智史、上野 仁、中室克彦、オゾン水の安全性評価に関する研究．日本医療・環境オゾン研究会会報、**14(1)**3-8 (2007)．
- 9-3) 中室克彦、坂崎文俊、西村喜之、オゾン水の安全性評価に関する基礎研究．日本医療・環境オゾン研究会会報、**19(2)**64-71 (2012)．
- 9-4) 村上 弘、日本医療オゾン研究会、第4回研究講演会要旨集．p.37 (1999)．
- 9-5) 江本明貴子、帯金 静、中室克彦、オゾン水の手洗いへの応用．日本医療・環境オゾン研究会会報、**14(2)**32-36 (2007)．
- 9-6) 帯金 静、江本明貴子、中室克彦、オゾン水の眼科および歯科領域における消毒利用．日本医療・環境オゾン研究会会報、**15(4)**11-14 (2008)．
- 9-7) 村上 弘、日本におけるオゾンの歯科応用に関する文献的考察．日本医療オゾン研究会、増刊1号、p.88-92 (1996)．

10. オゾン水の利用分野の具体例

10.1 食品分野

(1) カット野菜の消毒・殺菌、鮮度保持

次亜塩素酸ナトリウム水溶液は、カット野菜の消毒・殺菌に長年使われてきたが、残留塩素臭が強く、水によるリンス洗浄が必要なことから、オゾン水（溶存オゾン濃度：2～10 mg/L）による殺菌・消毒、洗浄に使われるようになった。オゾン水の殺菌力は同じ濃度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液と比較すれば強く、リンス洗浄が不要で、パリッとした食感が長く保てるなどが長所である。しかし、溶存オゾンがカット野菜洗浄時に、気中に放散しないシステムが必要であり、大容量の洗浄器ではブース、オゾンガス吸引ファン、オゾン分解装置を備えたものもある。

(2) 食品加工機、搬送コンベア、テーブル、床などの消毒・殺菌

食品加工工程において、製品としての食品への汚染を防止するため、オゾン水は食品の加工機、搬送コンベア、テーブル、床等の消毒・殺菌に用いられている。

(3) ペットボトルや天然水の消毒・殺菌

加熱殺菌の代替としてペットボトル、リターナブル瓶、水サーバの流水路の消毒・殺菌などにオゾン水が使われ始めている。

10.2 水産業分野

(1) 魚の全身、フィレ（おろし）の殺菌・消毒

魚市場などで魚の全身、フィレ（おろし）の消毒・殺菌のためにオゾン水が利用されている。また、魚の輸送時の鮮度保持のためにオゾン氷も利用されている。

(2) 牡蠣の畜養水の消毒・殺菌

収穫された牡蠣は、殻のまま洗浄機で洗い、泥や付着した生き物（ムラサキイガイ、ホヤなど）を除去する。その後、さらに1日きれいな海水プール（畜養プール）に置いて清浄にして出荷される。畜養プールに用いる畜養水の殺菌・消毒にオゾン水が用いられる。

10.3 農業分野

水耕栽培の装置、資材、種子などをオゾン水で消毒・殺菌することで植物の成長を助けるとともに、防疫の観点からも有効である。

(1) 培養液の殺菌

水耕栽培による植物生産では、植物の栄養源となる培養液を管理し、効率的な生産が目標とされるが、培養液に侵入した微生物による障害の発生が問題となり、培養液の効率的な殺菌技術が必要となる。微生物殺菌には、従来、殺菌剤や無機系抗菌剤が用いられているが、近年、消費者の食への安全志向から、薬剤を用いない殺菌手法が求められる。このため、高い殺菌力で、残留せず環境に優しい殺菌剤であるオゾン水が培養液調整水殺菌目的に利用され始めている。

(2) 水耕栽培の培養液調整水、補給水としての利用

培養液循環型水耕栽培（湛液方式、NFT方式）においては、培養液の減少、組成変化に伴う培養液調整水、および補給水が必要となるが、培養液汚染の原因となることを避けるため、2～3 mg/L程度のオゾン水の利用が検討されている。

(3) 水耕栽培における植物の生育促進

オゾンは分解して酸素に戻り溶存酸素濃度を高める効果があることから、生育促進目的に栽培ベッドへのオゾン水供給も検討されている。電気分解方式で生成したオゾン水を放置したときの溶存酸素濃度の測定例を図27に示す。

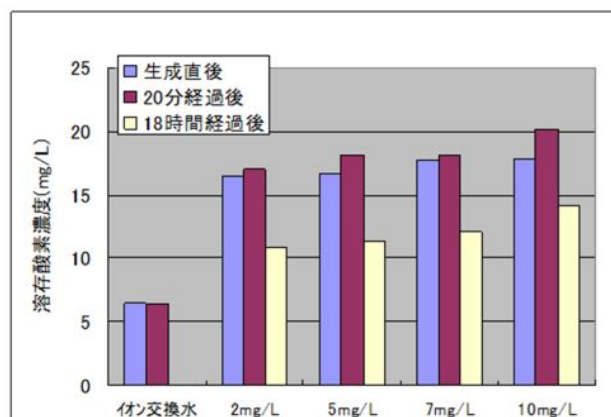


図27 直接電解方式で作成したオゾン水の溶存酸素濃度

10.4 医療分野

(1) 歯科

機材の洗浄・消毒、口腔内のうがい洗浄、ドリルの冷却水、インプラント手術時の消毒水としてオゾン水（1～4 mg/L）が利用されている。（歯科臨床におけるオゾン水の利用指針「基礎編」（2012）、歯科臨床におけるオゾン水の利用指針「デンタルインプラント編」（2012）、歯科臨床におけるオゾン水の利用指針「エンド・ペリオ編」（2013）を参照）

(2) 眼科

眼病治療時および白内障など手術時の眼の洗浄にオゾン水（4 mg/L）が利用されている。

(3) 介護施設

入院患者の褥瘡の洗浄消毒、またノロウイルスやレジオネラ属菌による感染対策としてのトイレ、浴槽の洗浄消毒にオゾン水が利用されている。

(4) 内視鏡の洗浄消毒

内視鏡などの医療機器を使用した後の洗浄消毒を目的にオゾン水が利用されている。

(5) 獣医科

ペット（犬、猫）の外耳炎洗浄や皮膚病・創傷部位の洗浄にオゾン水が利用されている。（動物臨床におけるオゾン水の利用指針（2012）を参照）。また、ペットショップにおいてオゾン水を洗浄水として利用している。

10.5 一般家庭、その他

(1) ランドリー

洗濯物の洗浄工程においてオゾン水が利用されている。

(2) 革製品の洗浄

皮革製品の製造工程においてオゾン水が洗浄工程において用いられる。

(3) うがい、手洗い

家庭用のオゾン水生成器で生成したオゾン水を用いてうがいや手洗いが行われている。

(4) 運動靴などの脱臭

オゾン水は、使用後の運動靴を洗浄・消臭を目的として用いられる。

11. オゾン耐性材料

オゾン水は、オゾンガスに比較してオゾンが水に溶解しているため $\text{HO} \cdot$ (OH ラジカル) を生成しやすい。 OH ラジカルは O_3 より酸化力が強い。

オゾン耐性は、オゾンとの CT 値（接触時間×溶存オゾン濃度）で表すことが可能である。すなわち、オゾン耐性が大きいものは CT 値が大きくて、オゾン耐性が小さいものは CT 値が小さい。高濃度のオゾン水に耐性のある材料は、ガラスなどの無機材料、PTFE、SUS316 など限られている。SUS316 も溶接部などは腐食することもあるので注意が必要である。

溶存オゾンが 10 mg/L 以下であれば、定期的なメンテナンスは必要であるが、SUS304、硬質塩化ビニルなども使用が可能になる。ガスケット、シール剤は PTFE、フッ素樹脂、シリコーンなどを定期的なメンテナンスで確認、交換することで運用することが重要である。

樹脂系では、PVC (polyvinylchloride) は比較的高い耐性を有し、ABS (Acrylonitrile, Butadiene, Styrene 共重合合成樹脂)、AES (Acrylonitrile-Ethylene-Styrene resin)、PC (Polycarbonate) などは低濃度オゾン下での使用に耐える。

『低濃度オゾンでも耐えられない（使ってはいけない）材料』を以下に示す。

(1) ゴム : 天然ゴム、ラテックスゴム、クロロプレンゴム、ネオプレンゴム、ブチルゴム

(2) 金属 : 真鍮、アルミ（アルマイト処理は除く）、鉄

溶存オゾンに対する耐オゾン性材料に関する詳細なデータはないが、参考として表 13 にオゾンガスに対する耐オゾン性材料の情報を示す。

12. 廃オゾン水処理

低濃度の廃オゾン水は、排水口や側溝の有機物を分解し、脱臭や衛生管理に役立つこともある。一般的には排水処理施設まで残留オゾンが流入して、処理施設内のバクテリアに影響を与えることはないが、大量で高濃度の場合には、濃度を測定するなど注意する必要がある。廃オゾン水の処理は、紫外線ランプやバブリングなどで行う。

表 13 オゾン性材料（オゾンガス）

	材質	高濃度		低濃度		極低濃度	備考
		> 100	> 50	> 1000	< 200	< 10	
		g/m ³	g/m ³	ppm	ppm	ppm	
構造材料	SUS316L	要定期点検	○	◎	◎	◎	※ 1
	SUS316	要定期点検	○	○	◎	◎	※ 1
	SUS304	要定期点検	要定期点検	○	○	○	
	アルミ（アルマイト処理）	×	要定期点検	要定期点検	○	○	
	アルミ	×	×	×	×	×	
	テフロン	要定期点検	○	○	○	○	
	石英ガラス	◎	◎	◎	◎	◎	
	コンクリート	要定期点検	要定期点検	○	○	○	
配管材料	SUS316	要定期点検	○	◎	◎	◎	
	SUS304	要定期点検	○	◎	◎	◎	
	テフロン	要定期点検	○	◎	◎	◎	
	硬質塩ビ(VP管)	×	×	○	○	○	
	シリコン内面テフロンコート	×	×	×	○	○	
	シリコンチューブ	×	×	×	×	要定期点検	
	ウレタン	×	×	×	×	×	
	ナイロン	×	×	×	×	×	
パッキン材料	テフロン	要定期点検	○	○	◎	◎	
	軟質テフロン	要定期点検	○	○	◎	◎	
	バイトンゴム	×	×	要定期点検	○	○	
	シリコンゴム	×	×	要定期点検	○	○	
	塩ビゴム	×	×	×	○	○	
	エチレンプロピレンゴム	×	×	×	○	○	
	クロロブレンゴム	×	×	×	×	×	
	ニトリルゴム	×	×	×	×	×	
	シリコンスポンジ	×	×	×	○	○	
	ポリウレタンフォーム	×	×	×	×	×	
O グ リ ン	テフロン	○	○	○	○	○	
	バイトン・テフロンコート	×	×	要定期点検	○	○	
	バイトン	×	×	要定期点検	○	○	
配 管 継 手	SUSくい込み	○	○	○	○	○	
	ねじ込み(テフロンシール)	×	○	○	○	○	
	塩ビ継手(接着)	×	×	○	○	○	
	溶接フランジ継手	要定期点検	○	○	○	○	※ 1

※ 1 溶接部処理（酸洗い、電解研磨、等）の処理を行うこと

「環境分野におけるオゾン水の利用指針「基礎編」」第1版編集委員

中室克彦	摂南大学 理工学部 生命科学科 教授	日本医療・環境オゾン学会 副会長
池田耕一	日本大学 理学部 建築学科 教授	日本医療・環境オゾン学会 顧問
市川和寛	ペルメレック電極(株) 営業部	日本医療・環境オゾン学会 理事
薄井眞一郎	(株)アイ電子工業	日本医療・環境オゾン学会 理事
岡田克美	(株)環境改善計画	日本医療・環境オゾン学会 会員
釜瀬幸生	(株)IHI シバウラ 防災環境事業部環境技術課	日本医療・環境オゾン学会 理事
小阪教由	(株)ハマネツ 環境事業部	日本医療・環境オゾン学会環境応用部会長
佐藤義雄	荏原実業(株) 計測器・医療本部	日本医療・環境オゾン学会 理事
塩田剛太郎	(株)ブイエムシー	日本医療・環境オゾン学会 理事
谷岡 隆	(株)神鋼テクノ	日本医療・環境オゾン学会 理事
鳶 幸生	ハイアールアジアインターナショナル(株) 洗濯機 R&D センター 技術開発部	日本医療・環境オゾン学会 理事
長倉正昭	(株)エコデザイン	日本医療・環境オゾン学会 法人会員
中條大希	(株)オアシスソリューション 東日本事業部	日本医療・環境オゾン学会 法人会員
仲野 誠	柏崎ユーエステック(株) オゾン事業担当	日本医療・環境オゾン学会 法人会員
錦 善則	ペルメレック電極(株)	日本医療・環境オゾン学会 理事
馬場誠二	(株)電総研 開発企画室	日本医療・環境オゾン学会 理事
宮村利幸	(株)トーア電子 環境事業部	日本医療・環境オゾン学会 理事
村木宣善	オーニット(株) 技術部	日本医療・環境オゾン学会 法人会員

「環境応用部会／オゾン水研究会 技術顧問」

櫻井正太郎	星薬科大学 実務教育研究部門 教授	日本医療・環境オゾン学会 理事
熊谷和哉	埼玉県産業技術総合センター 科学技術担当	日本医療・環境オゾン学会 会員
新谷英晴	中央大学 理工学部 教授	日本医療・環境オゾン学会 顧問

「環境分野におけるオゾン水の利用指針「基礎編」」第2版追加編集委員

内藤博敬	静岡県立大学 食品栄養科学部 環境生命学科	日本医療・環境オゾン学会 理事
------	-----------------------	-----------------

平成 25 年 8 月 10 日 第 1 版 第 1 刷発行

平成 29 年 10 月 1 日 第 2 版 第 1 刷発行

製作 : 日本医療・環境オゾン学会 環境応用部会／オゾン水研究会