

オゾン水とその応用

杉 光 英 俊

はじめに

最近オゾン水が各方面に利用されはじめている。オゾンはよく水の浄化に用いられるが、ここでいうオゾン水は水処理段階ではなく、利用段階で積極的にオゾンを含有させた水という意味で、オゾンの持つ酸化、殺菌力の機能を加えた水ということになる。オゾン水は、一般にオゾンを合成し、これを水に溶解させて得られる。ここでは、そもそもオゾンとはどういうものか、オゾン水はどのようにしてつくり、どのように利用されるかを概説する。

1 オゾンの性質

オゾンはヨーロッパでは古くから水道水の殺菌に利用されているが、より身近では、時々コピー機の近くでかすかに感じることもある生臭さの正体でもある。オゾンの分子構造は酸素原子3個が結合角127度の二等辺三角形に結合した形となっており、 $\cdot O-O-O\cdot$ のパイラジカルと呼ばれる活性の高い構造になっている¹⁾。オゾン分子 O_3 が、酸素 O_2 にもう1個の酸素がついていることからわかるように、オゾンは極めて酸化作用が強く、有機化合物に作用して低分子物質にかえたり、最終的には炭酸ガスと水とに分解する。この作用が水の浄化に利用されている。またオキシドールに見られるような殺菌作用がある。通常の殺菌剤の場合、環境中の有用細菌まで殺してしまうことがあるが、オゾンは短時間に分解して酸素にかわるから、環境に優しい特性をもつといえよう。表1にオゾンの主な物理的性質を示した。

表 1 オゾンの物理定数

分子量		48
沸点	°C	-111.9
融点	°C	-193
密度	g/l	2.144
臨界温度	°C	-12.1
臨界圧力	atm	54.6

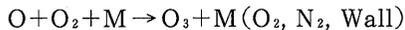
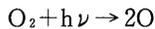
2 オゾン水の製造

2・1 オゾンの発生

オゾンの工業的発生法には、主に紫外線ランプ式、放電式、水電解式の 3 方式がある。

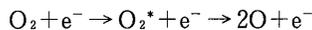
(1)紫外線ランプ式

紫外線によるオゾン発生はオゾン層の成因としてもよく知られている。実用上で用いられているオゾンランプは、低圧水銀灯であり、このランプは波長184.9nmの光によって酸素を解離しオゾンを発生させる。この方式は極めて簡便であるが、オゾン発生濃度は最大0.5%程度、エネルギー効率は550 kWh/kgO₃程度と低い。



(2)放電式

いくつかのタイプがあるが、無声放電式は工業的オゾン発生法としては最も歴史がある。誘導体に挟まれた1~2 mmの空隙に酸素または空気を流して放電させ、電子衝突によって酸素を解離しオゾンを発生させる²⁾。

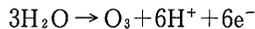


空気原料でのオゾン濃度は最大で4%程度であるが、経済的な運転濃度は1

～2%程度と低い。消費電力は空気原料で約20kWh/kgO₃、酸素では効率、濃度とも約2倍となる。酸素濃度に比例して効率が上昇するため、モレキュラーシーブスを利用したPSA (Pressure Swing Adsorption) 式酸素富化空気、あるいは純酸素も用いられている。浴面放電式はセラミックスの表面に沿って放電を起こさせるようにしたもので、原理は無声放電式と同じである。

(3)水電解式

水の電解では通常酸素と水素が得られるが、特殊な電解質と電極材料の採用によってオゾンが発生するように工夫されている³⁾。



セルの冷却を含めた総消費電力は60kWh/kgO₃程度、放電式の2倍以上の高濃度オゾンが得られること(10～18%)と、金属ダストや窒素酸化物のない純オゾンが得られることが特長である。

2・2 オゾン水の製造

図1、図2にオゾン水製造装置の概略図を示した。図1の装置は気体の空気や酸素を原料に発生させたオゾン水を水に溶解するもので、内径20cm、高さ100cmのステンレス塔底部に孔径2mmの多孔質散気盤が設けられている。オゾン水を水に溶解する方法にはこのほか、機械的混合方式、エジェクター式などがあるが、溶解効率が悪いと大きな能力の発生器が必要になり、エネルギー損失が大きくなる。図2の装置は電解式オゾン発生器を用いたシステムで、陽極で生じた高濃度オゾン水からオゾン分離後溶解する構造となっている。

(1)オゾンの溶解度

オゾンの水に対する溶解性は水温、水の純度、オゾンガス濃度、接触槽での滞留時間、接触部形状などによって影響される。表2にオゾンの純水にたいする溶解度および液相、気相濃度比である分配係数を示した⁴⁾。オゾンに関するこれらの数値は報告者によって著しい差があり一定していない。ここ

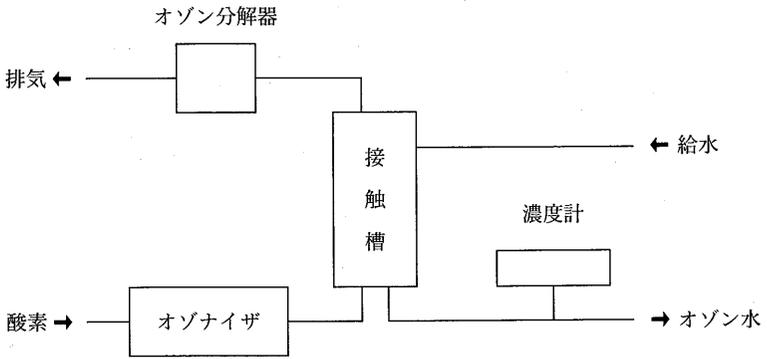


図 1 オゾン水製造システム

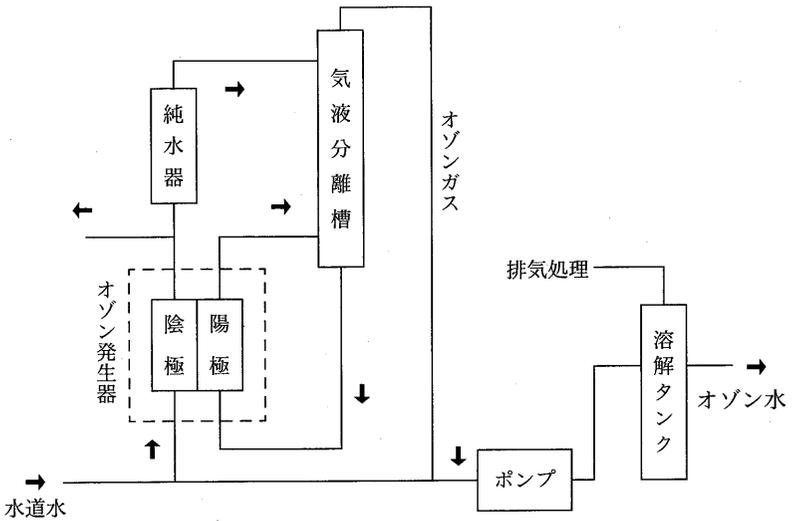


図 2 電解式オゾン水製造システム

表2 純水中のオゾンの溶解度と分配係数

温度 °C	ブンゼン係数 ml	溶解度 g/100g	分配係数 C _L /C _G
0	0.51	0.109	0.604
10	0.38	0.078	0.384
20	0.29	0.057	0.287
30	0.21	0.040	0.232
40	0.15	0.027	0.197
50	0.105	0.019	0.172
60	0.08	0.014	0.154

での分配係数の数値は次式による計算値である。

$$D = 0.604(1 + \theta/273)/(1 + 0.063\theta) \quad \theta: \text{水温 (}^\circ\text{C)}$$

溶解度は気相全圧が1 atmのとき、溶媒100gに溶解できる気体のg数、ブンゼン係数は液体1 mlに溶ける気体の容積mlを0°C, 1 atmに換算した数値mlである。食塩水については、3.5°C : 0.24 19.8°C : 0.17などの数値がみられ、表の値より40%ほど低くなっている⁵⁾。

空気(酸素20.9%)に対する飽和酸素濃度mg/lは次の式から計算される⁶⁾。

$$[\text{O}_2] = 14.161 - 0.3943\theta + 0.007714\theta^2 + 0.0000646\theta^3 \quad \theta: \text{水温 (}^\circ\text{C)}$$

$$- S(0.841 - 0.0256\theta + 0.000374\theta^2) \quad S: \text{塩分量 (\%)}$$

酸素にくらべてオゾンの溶解度は7~8倍ほど大きい。

これらの数値から、3.5ppmのオゾン化空気1 atmと平衡にある20°Cの水中の飽和オゾン濃度は1.0ppm、酸素濃度は8.8ppmであると計算される。

(2)オゾン水濃度

一般に接触槽出口で得られるオゾン水の濃度は上に述べた飽和濃度ではなく溶解速度の関数となり、次式を接触時間tで積分したものとなる。

$$dC_L/dt = K_L A (C^* - C_L) - r$$

K_L: 液側総括物質移動係数 A: 気液接触面積

C*: 飽和濃度 C_L: 液中濃度 r: 減少速度

K_L の数値は条件によるが、気泡塔において $K_L = 0.0064(1 + 0.026\theta)$ cm/s などが報告されている⁴⁾。溶解効率をあげるには、A にかかる気泡の微細化が重要であるが、気泡径をあまり小さくすると圧力が高くなるため、通常は 3 mm 程度で、むしろ気体中のオゾン濃度を高くし、 C^* を大きくとる。

オゾン水の利用が溶解地点より離れた場所で行われる場合は、輸送中のオゾンの減少も考慮する必要がある。分解がオゾン濃度の 1 次 に比例するとすれば、溶解点でのオゾン注入量は次式で求められる。

$$W = VC_L \exp(k_{Dt})$$

ここで、W : オゾン注入量 g, V : 通水量 ℓ/s , C_L : 利用点でのオゾン濃度, t : 注入点から利用点までの滞留時間, k_D : 配管途中の分解速度定数 s^{-1} 。

2・3 オゾン水濃度の測定⁷⁾

オゾン水濃度の計測は意外に難しい。この理由はオゾンが不安定で分解しやすいことと、オゾン以外の酸化性物質の妨害を受けやすいことにある。市販の測定器に用いられている測定方式と標準的な濃度範囲を以下に示す。

(1) KI 比色法 (0.01~1.00 ppm)

オゾン量測定の標準とされるヨードカリ法は、酸化され遊離した I_2 を濃度既知のチオ硫酸ナトリウムで滴定することにより行われる。



通常の滴定による検出限界は 1~2 ppm であるが、遊離したヨウ素の検出に 355 nm の吸収を用いた機器では、0.01~1.00 ppm の範囲に用いられる。

(2) KI 電量滴定法 (0.01~15 ppm)

チオ硫酸ナトリウムの一定量を含む KI 水溶液にオゾンを通した後電解し、残ったチオ硫酸ナトリウム量を電解によって生じるヨウ素で逆滴定して算出することを原理とする。

(3) 電量測定法 (0.02~20 ppm)

水溶液の低電圧電解においては、陰極上に水素皮膜が形成され分極状態になる。KIを電解質とすると、オゾンとの反応で生じたヨウ素が水素と反応し電流が流れる。この電気量がオゾン量に比例していることを利用するものである。

(4)隔膜ガルバニ法 (0.02~20 ppm)

電極、電解液をプローブ容器に密閉して一体化させ、接触部にガス透過性の膜を設けたものである。オゾンが電解質中に溶解して電極との反応により生じる起電力変化を測定する。

(5)隔膜ポーラロ法 (0.005~200 ppm)

電極間に電圧をかけておき、拡散してきたオゾンが電極との間で起こす還元反応電流を測定する。

(6)紫外線吸収法 (0.003~40 ppm)

オゾンが水中で260nmの紫外線を吸収することを利用したもので、次式によりオゾン濃度 c が求められる。

$$\log_{10}(I/I_0) = -\epsilon cl \quad \epsilon : 2934.4 \ell/\text{mol}\cdot\text{cm}$$

この方式は化学薬品等を必要とせず比較的よく用いられている。

(7)インジゴ法 (0.05~0.75 ppm)

インジゴブルーのオゾンによる脱色を600nmの透過率から測定する方法である。他の酸化性物質の妨害が少ないのが特長である。

3 オゾン水の性質

3・1 オゾン水の安定性

図3に示したように、水中におけるオゾンは吸収ピークが260nmと、よく知られている気相オゾンのピーク値254nmより長波長側にシフトする⁸⁾。水中オゾンは一般に気中より不安定で、普通の水では数分~十数分で分解し酸素にかわる。温度、pHが高くなると分解はさらに加速される。

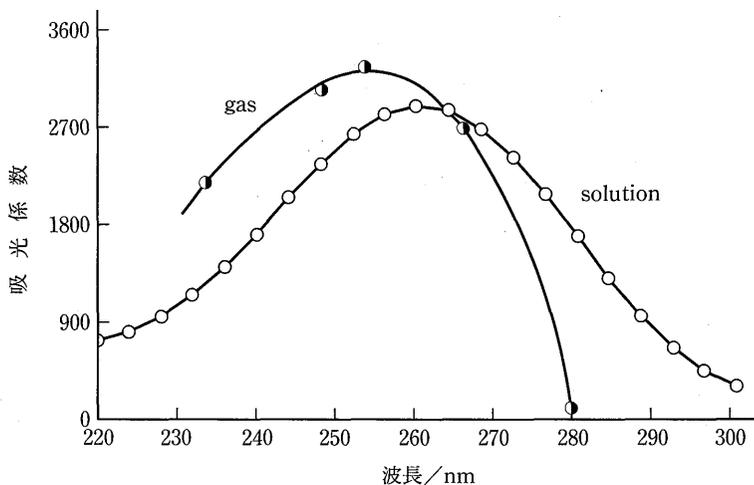
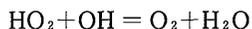
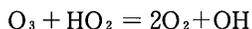
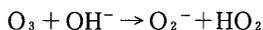


図 3 気体オゾンおよび水中オゾンの吸光係数

オゾンの自己分解機構については多くの異なる報告があり、まだ十分明らかになっていないが、主に二つの経路によると考えられている。一つは直接の分解、他は OH^- との反応を初反応とするラジカル連鎖機構によって進行する。

図 4 a, 図 4 b に代表的な反応モデルをまとめたものを⁹⁾、これらのモデルの基本となっている Weiss の機構を下記に示す¹⁰⁾。



$$-d[\text{O}_3]/dt = K_a[\text{O}_3][\text{OH}^-] + K_b[\text{O}_3]^{3/2}[\text{OH}^-]^{1/2}$$

定数 K_a , K_b の値は Sotelo により次のように報告されている¹¹⁾。

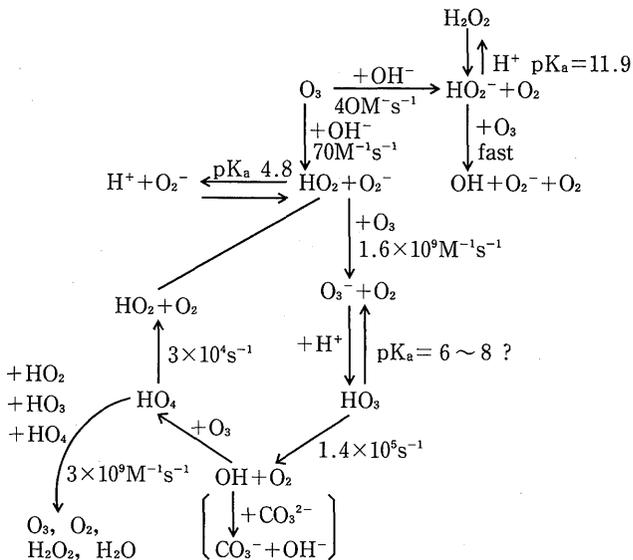


図4 a 水中オゾン自己分解SBHモデル
pH 2 ~ 8

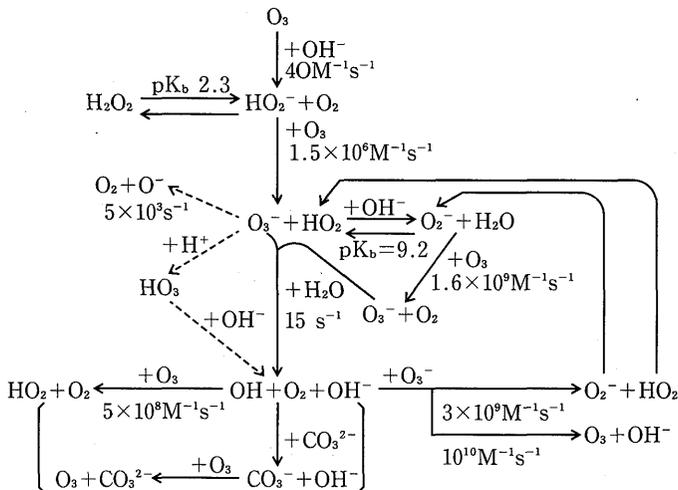


図4 b 水中オゾン自己分解TFGモデル
pH 12 ~ 13

$$K_a = 5.43 \times 10^3 \exp(-4964/T) \quad \text{s}^{-1}$$

$$K_b = 9.48 \times 10^{16} \exp(-10130/T) \quad 1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

表 3 に pH 3 ~ 12 の範囲で最近提案されている自己分解機構を示した¹²⁾。こ

表 3 水中でのオゾン分解機構 (1988, Nadezhdin)

反 応		k, dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
Initiation		
O ₃ +OH ⁻ → HO ₂ +O ₂ ⁻	(1)	48 ; 70
O ₃ +H ₂ O → 2H ₂ O	(2)	
Propagation		
HO ₂ = H ⁺ +O ₂ ⁻	(3)	1.3×10 ⁻³
O ₃ +O ₂ ⁻ → O ₃ ⁻ +O ₂	(4)	1.5×10 ⁹
O ₃ ⁻ → O ⁻ +O ₂	(5)	3×10 ³ s ⁻¹
O ⁻ +H ⁺ = OH	(6)	1.6×10 ⁻¹²
O ₃ +OH → HO ₂ +O ₂	(7)	3×10 ⁹
Termination		
HO ₂ +HO ₂ → H ₂ O ₂ +O ₂	(8)	0.76×10 ⁶
HO ₂ +O ₂ → HO ₂ ⁻ +O ₂	(9)	8.7×10 ⁷
O ₃ ⁻ +O ₂ ⁻ +H ₂ O → 2OH ⁻ +2O ₂	(10)	2×10 ² < k < 1×10 ⁴

の機構では

$$-d[\text{O}_3]/dt = 2k_4 \left(\frac{k_1[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{OH}^-]}{k_9[\text{H}^+] / K_3 + k_4 k_{10}[\text{O}_3] / k_5} \right)^{0.5} [\text{O}_3]^{1.5}$$

となり、オゾン分解速度が 7 < pH < 12 で [O₃][OH⁻]^{1/2}、中性で [O₃]^{3/2} [OH⁻], 3 < pH < 7 で [O₃][OH⁻]^{1/2} に比例する現象をうまく説明している。

未精製水においては、溶質との反応がオゾンの消失を加速する。自然河川水、20°Cでの結果をオゾン濃度について一次として整理したのが次の式である¹³⁾。

$$\log k = -3.98 + 0.66 \text{pH} + 0.61 \log(\text{TOC}) - 0.42 \log(\text{Ca}/10)$$

k : オゾン消滅 1 次速度定数 h⁻¹ TOC : 水中総有機物 mg l⁻¹

Ca : 硬度 CaCO₃ mg l⁻¹

これより、オゾンの消失を抑え、殺菌力を保持するためには、できるだけきれいな水を用いることが重要であることがわかる。pH 7, 硬度10のとき $k = 4.37h^{-1}$ となり、 $\tau_{1/2} = 0.693(1/k)$ より、半減期9.5分が得られる。

表4, 表5にオゾン処理後の上水における残留オゾンの分解特性とpHの

表4 オゾン水の分解時間			表5 分解時間への pH の影響		
オゾン濃度 mg/l	半減期 min	消滅時間 min	pH	半減期 min	消滅時間 min
0.700	6.0	20.0	5.0	36	150
0.364	4.2	13.0	6.0	25	115
0.258	3.4	9.7	7.0	12	75
0.202	3.0		8.0	5	40
0.185	2.8		初期オゾン濃度 1.48mg/l		

影響を示したが、中性域での半減期は数分から10分程度となっている¹⁴⁾。オゾンの自己分解の報告は多くのばらつきを示しているが、図5に示したようにオゾン水が大気に接している系では液中から気中へのオゾンの散逸が考慮されねばならない¹⁵⁾。通常は試料の一部を容器外に取り出して測定するため上部気層の存在が避けられないが、完全に気相がない場合の純水中の半減期は40時間にも達する。図5の実験は容器内の試料を吸光セルに微量循環させ、また図6の結果は吸光セル自体を密閉容器として実験したものである。図6はわずかながら室内光による影響もあることを示している。

3・2 オゾン水の殺菌力

一般にオゾンの殺菌効果は空気中では湿度が高いほど、また空気中より水中の方で効果が高い。表6, 7に微生物に対するオゾンの不活化効果を、表8にオゾン水の効果を他の消毒剤と比較した¹⁶⁾。致死係数 α は消毒剤の単位濃度における不活化速度に相当する。微生物の減少が微生物濃度について1次の速度式に従う場合、初濃度 N_0 の t 分後の微生物濃度 N は R を不活化%として

$$N = N_0 \exp(-\alpha ct) \quad \alpha = \ln(100/(100-R))/CT \quad \ell mg^{-1} min^{-1}$$

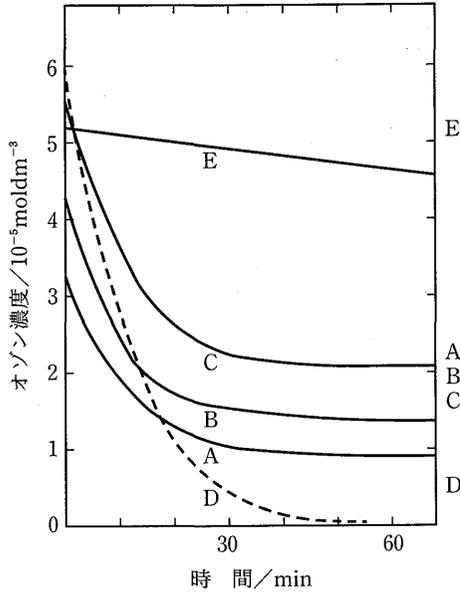


図 5 水中オゾンの減少に対する上部気相の影響
 A : 空気 B : 酸素 C : 窒素 D : 酸素流通 E : 気体なし

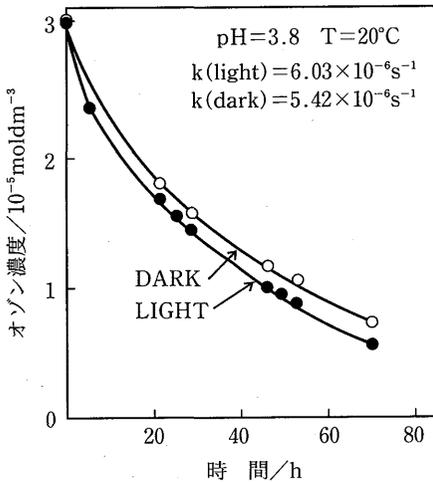


図 6 水中オゾンの減少に対する室内光の影響

表6 微生物に対するオゾンの効果

微生物	α	CT
ポリオウイルス Polio virus	50	0.1
大腸菌 Escherichia coli	500	0.01
大便連鎖球菌 Streptococcus faecalis	300	0.015
結核菌 Mycobacterium tuberculosis	100	0.05
巨大菌 Bacillus megatherium	15	0.3
赤痢アメーバ Endamoeba histolytica	5	1.0

α : 致死係数 $l/mg \min$ CT : 99%不活化濃度時間積 (mg/l) \cdot min

表7 微生物に対するオゾンの100%不活化濃度・時間

微生物	オゾン濃度 mg/l	処理時間 s	菌数 Log	備考
黄色ブドウ球菌	0.5	0.25	7.5	グラム陽性菌
チフス菌	0.5	0.25	7.5	グラム陰性菌
大腸菌	0.5	0.25	7.5	〃
赤痢菌	0.5	0.25	7.5	〃
蛍光菌	0.5	0.25	7.5	〃
コレラ菌	0.5	0.25	7.5	〃
セレウス菌(栄養体)	0.2	5	6.0	グラム陽性菌
セレウス菌(芽胞)	2.5	5	6.0	〃
水ぼうし性口内炎ウイルス	0.5	0.25	5.1*	ラブドウイルス
DMCウイルス	0.5	0.25	6.1*	ピコルナウイルス

* TCID₅₀/ml

表8 各種消毒剤の比較 99%不活化CT値(1992, 平田)

消毒剤	腸内細菌	ウイルス	細菌芽胞	アメーバシスト
オゾン	0.01	1	2	10
次亜塩素酸	0.2	5	100	100
モノクロラミン	50	1,000	5,000	200

$mg/l \cdot min$

となる。ポリオウイルスの場合、オゾンでは0.05~0.45 ppm 2分間の接触でよいが塩素の場合、0.5~1.0 ppmで1.5~2時間の接触が必要である。

表9に食中毒発生状況、表10に腐敗菌を示した。病原性大腸菌、サルモネラ菌、コレラ菌、ビブリオ菌など病原性菌、乳酸菌などのグラム陰性菌と酵母菌など低温菌の殺菌にオゾンは極めて有効である。最近問題になっている乳酸菌 Lactobacillus については0.40 ppm 30秒の処理で、酵母の Candida-

表 9 細菌性食中毒発生状況 (1984年)

	主原因菌	患者数
腸炎ビブリオ	<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	8,222
病原大腸菌	<i>Echerichia coli</i>	6,151
ブドウ球菌	<i>Staphylococcus aureus</i>	4,813
サルモネラ	<i>Salmonella enteritidis</i>	2,107
ウェルシュ菌	<i>Clostridium perfringens</i>	1,733
ボツリヌス菌	<i>Clostridium botulinum</i>	44
その他		5,275

表10 腐敗細菌 putrefactive bacteria

	属	肉	鶏卵	魚貝	魚練	米飯	めん	豆腐	耐冷性
グラム陽性菌	<i>Bacillus</i>	+		+	◎	+	+	+	
	<i>Lactobacillus</i>	+						+	
	<i>Leuconostoc</i>	+							
	<i>Micrococcus</i>	+	+	+	◎		+	+	
	<i>Sarcina</i>						+		
	<i>Streptococcus</i>	+							
グラム陰性菌	<i>Achromobacter</i>	+	+	+	+			+	+
	<i>Alcaligenes</i>	+	+	+					+
	<i>Flavobacterium</i>	+		+				+	+
	<i>Proteus</i>	+	+	+	+				
	<i>Pseudomonas</i>	◎	◎	◎	+		+	+	◎
	<i>Salmonella</i>		+						
	<i>Serratia</i>	+							+
	<i>Vibrio</i>			+					

cacai は0.5ppm 5～10分の処理で大部分が死滅する。このことから食品処理へのオゾン水利用が効果的であることがわかる。

オゾンの殺菌作用は塩素に比べて pH や温度の影響は少ないとされるが、オゾンの高い反応性のために水中の有機物によってオゾンが消費されるので、実際の使用にあたっては、残留濃度で考えねばならない。一般に水中のバクテリア等を殺菌、不活化するには残留濃度で、0.5ppm 5分、糸状菌で10分といわれ、フランス公衆衛生局は上水のオゾン殺菌について、0.4mg/l 4分以上としている。

3・3 オゾン水の消臭力

アンモニア以外の悪臭成分、例えば代表的悪臭成分であるアルデヒド、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル、二酸化イオウ、トリメチルアミン、水道水のカビ臭であるジオスミン、塩素で臭いが増大するフェノールなどの除去にオゾンは極めて効果的である。初期には単純に0.5～1 ppmのオゾンを霧因気大気に放出することが行われていたが、気体のオゾンよりもオゾン水により強い消臭効果があり、最近では、オゾン水洗浄＋水洗浄、オゾン水洗浄＋活性炭吸着などの方式が多くなっている。表11にオゾン水洗浄と活性炭吸着を併用した場合の臭気成分除去率を示した¹⁷⁾。

表11 オゾン水の脱臭効果

成 分	原臭濃度 ppm	除去率 %
硫 化 水 素	0.03	54
	0.27	97
メチルメルカプタン	0.01	72
	0.03	92
硫 化 メ チ ル	0.01	88
二 硫 化 メ チ ル	0.02	65
ア ン モ ニ ア	0.04	98
	0.33	91
トリエチルアミン	0.02	80

オゾン濃度 6.0～7.8 ppm

4 オゾン水の利用^{18), 19)}

オゾン水の利用分野と標準的なオゾン水濃度を表12に示した。

4・1 食品加工分野でのオゾン水の利用^{20), 21)}

オゾン水の機能が最も効果的に用いられているのは食品分野である。

表13にオゾン水が食品分野で用いられる例を示した。食品分野においては微生物制御が最も重要な問題である。食品分野におけるオゾンの利用拡大は、食品の殺菌、漂白と同時に空中落下菌の防止、異臭の分解、廃水処理な

表12 オゾン水適用の目安

対 象	濃 度 mg/l	接触時間 min	効果 %
清水の殺菌	0.5 ~1.0	5	>99.9
汚水の殺菌	2.0 ~3.0	5	>90
清水中処理品	1.0 ~2.0	5	>90
脱 臭	0.5 ~1.0	1	>80
脱 色	2.0 ~3.0	5	>80
有機物除去	1.0 ~3.0	5	>30
養魚用水	0.01~0.05	連続	>90
浴用水	0.1 ~0.5	連続	>90
プール用水	0.5 ~1.0	5	>90

表13 食品分野におけるオゾン水の利用

用途	目的	対 象 品
洗浄水	鮮度保持	レタス 白菜 カイワレ大根 ミツバ パセリ キャベツ ハウレンソウ キノコ 鮮魚 肉 卵
		コンテナ 器具設備 手指
解凍水	消毒滅菌	魚 肉
冷却水	雑菌防止	加熱品
加工水	品質保持	生めん 生ソバ 生切餅 こんにゃく 豆腐 浅漬 らっきょう漬 水煮

ど、空気と水のトータルの管理システムが可能であることにもよる。オゾン利用の一般的利点は処理水に毒性残留物がないこと、好ましくない臭気、味をなくすこと、比較的低濃度で短時間に殺菌処理ができること、存在する有機物量によって必要オゾン量がきめられることなどである。欠点としては、透過能が小さいこと、有機物上の微生物の殺菌には高濃度のオゾンを必要とすること、脂質の多い食品やゴムなどの材料を酸化させることなどがあげられる。

(1) 洗浄水への応用

食品を長期間貯蔵するためには、低温にして自然に発生する酵素による変質を防ぐとともに、表面付着細菌および空気中の浮遊微生物など外部からの

汚染を防止することが必要である。このような目的で果物やカット野菜をはじめ鮮魚や畜肉の洗浄にオゾン水が用いられている。同目的に次亜塩素酸ナトリウムを用いた場合には、付着臭気を除くために多量の水によって洗浄する必要があるが、オゾン水を用いた場合にはその必要がない。図7に市販のカット野菜洗浄装置、表14にその除菌効果を示した²²⁾。

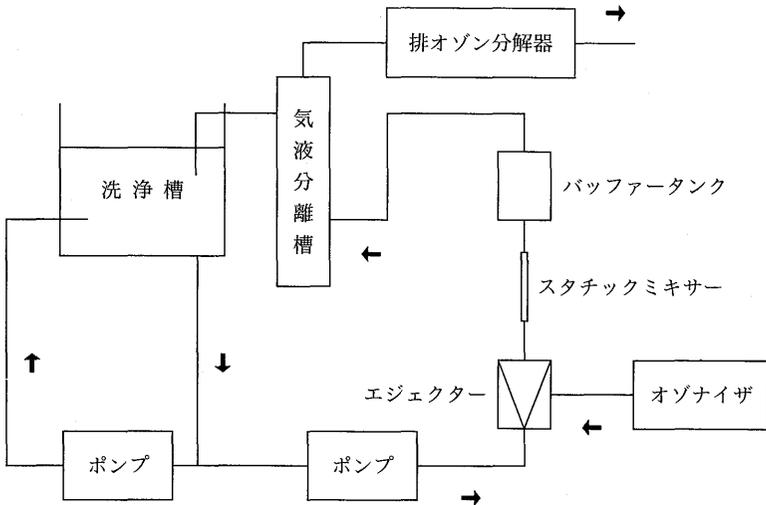


図7 野菜洗浄装置

表14 野菜洗浄装置による除菌 (1992, 小金丸)

条 件	処理時間/min	菌数/g
未 処 理	—	1.1×10^6
100 ppm次亜塩素酸ナトリウム	15	1.1×10^3
オゾン (発生量 0.5g/h)	15	1.0×10^3

試料：カットキュウリ (5 mm) 2 kg 水量：25 ℓ

食品加工場での冷塩水処理は、冷却された塩水を使って、魚体の洗浄を行う操作で、酵素は5℃以下で不活発になり、0℃以下で活性を抑制可能であるため、魚を急速に冷却し、魚体の中心温度を下げるとともに、塩水の浸透圧の原理を応用して過剰水分の除去を行うことにより鮮度管理を行う技術で

ある。塩分濃度3.5%，水温-1～0℃のオゾン水が用いられている。

そのほか、近海カツオ、マグロ漁船は生鮮魚保蔵に冷海水浸漬を行っているが、この冷却海水を200～400ppmのオゾン化空気で連続ばっきすることにより鮮度が飛躍的に向上する。またオゾンは赤潮により甲殻類に蓄積される毒素の解毒に効果があり、欧米ではロブスター等の処理槽に用いる海水の消毒に利用されている。

(2)解凍水への応用

凍結食品を解凍する方法にはいくつか知られているが、その中の一つが水シャワーによる解凍である。冷蔵庫で半解凍した処理品を数段階のシャワーで最終-1℃に調製する。これらの各段階において濃度0.5～1.3ppmのオゾン水が用いられている。

(3)冷却水としての利用

ブロイラー、卵などの処理品を加熱殺菌したあと、微生物の増殖温度帯である30～40℃を急速に通過させる必要がある。しかし、単に低温の冷蔵庫や冷凍庫に入れるだけでは品温は低下しないので、冷水に浸す。袋ものの熱湯殺菌の場合も、袋内の食品は加熱によって膨張するが、冷却槽に入った段階で、袋の内部は負圧になり、袋のピンホールやシールの不良箇所から冷却水を吸引してしまう。そのため冷水の殺菌が必要となるが、これに1～2ppm濃度のオゾン水が用いられている。

貯蔵における人工水として殺菌水がある。殺菌水は各種殺菌剤を含有するもので、魚類の鮮度を1～3日程度延長できるといわれる。これにオゾンを含む水を用いることが検討されている²³⁾。

4・2 農水産分野でのオゾン水利用^{24), 25), 26), 27), 28)}

(1)養魚用水

近年、水産業も農業と同様な飼育管理型の養殖漁業への傾向が高まっている。オゾン水が注目されているのは、魚病の抑制効果と魚の活性化である。表15に各種魚病菌に対するオゾンの殺菌効果を示した。水生菌(Sprolegniasp)については、0.5ppm、1分間処理により完全に死滅することが知られてい

表15 魚病と殺菌オゾン濃度・時間

病名(対象魚例)	病 菌	オゾン濃度・時 間
ビブリオ病(ブリ)	<i>Vibrio anguillarum</i>	0.6 ppm < 60 min
真菌症(クルマエビ)	<i>Fusarium solani</i>	< 3 ppm 15 min
せっそう病(マス)	<i>Aeromonas salmonicida</i>	0.04 ppm 30s
カラムナリス病(コイ)	<i>Cytophaga columunaris</i>	120 ppm 5 min
鱧赤病(ウナギ)	<i>Aeromonas liquefaciens</i>	0.1 ppm 1 min
レッドマウス病(ニジマス)	<i>Yersinia ruckeri</i>	0.1 ppm 1 min

る。オゾン水利用により、ふ化生存率が劇的に高くなった例も見られ、水族館での利用では、さめなどの大型魚の飼育が可能となると同時に、水の透明性増加と処理機の負荷低減に役立っている。

オゾン水を用いた多くのケースで魚の成長促進が見られるが、オゾンによる排泄物の浄化と、溶存酵素の増加に関連していると考えられる。実際に漁船の生き餌槽へのオゾン水利用によって、高密度飼育が可能となっており、イワシの生餌を要するカツオ釣り漁船ではオゾン発生装置の設置が標準仕様となっている。

オゾン水を養魚用水として利用する場合に、オゾン濃度の管理が重要である。連続注入におけるオゾンの安全濃度は一般に0.05 ppm以下が提案されているが、使用できるオゾン濃度の最大値は魚種、および生育度で異なる。データが少ないが、ウグイの場合には0.016 ppmの長期間被曝で影響ないといわれ、淡水マスは0.322 ppmでは5時間以下で死亡、ニジマスの96時間LC 50値は8.1-10.6 ppmである。稚魚では当然濃度を低く抑える必要がある。

(2)栽培用水

農業分野での新しい生産技術として、養液栽培(水耕栽培)が注目されている。ここでの問題も病害対策である。病菌が1株でも発生すると、これが作物全体に蔓延し、一夜のうちに全滅する事態になりかねない。養液中に農薬を混入させることは安全面から問題がある。モヤシの育成業における問題もモヤシの部分的腐敗であり、これは高温、高湿度の環境における雑菌の繁殖のためで、散布水のオゾン処理によりこれらの問題が解決されている。オゾン水の利用は雑菌の防除だけでなく、根圏の溶存酸素濃度の増加による根

詰まり腐敗の防止にも寄与するのではないかと期待される。

(3)養鶏，養豚用水

集団飼育の最大の問題は伝染病の予防である。飲料水と舎内空気のおゾン処理によりこれを防止し，舎内の消臭にも利用することが行われている。

4・3 工業におけるオゾン水の利用

(1)マイクロエレクトロニクス工場においては，基板の洗浄に多量の純水，超純水を使用している。これらのシステムでは微生物による汚損が問題で，これを防止するため純水中に0.3～0.5mg/l程度のオゾン水が利用されている。この利点は水中の可溶性有機物を酸化分解すると同時に，殺菌処理を行うことである。純水中にこの程度のオゾンが含まれていても，半導体工程の大部分で支障がなく，また問題となるプロセスでは，紫外線を照射してオゾン分解すればよい^{29), 30)}。

(2)製鉄工場の圧延ロールの冷却水にオゾン水を利用した例が報告されている。冷間圧延におけるダイレクト式ロール冷却系では微生物と繁殖による管路閉塞のほかに，剝離物によるロールかきこみ傷を発生し，これを防止するため塩素注入が行われてきた。しかし塩素法は薬剤が残留蓄積して，設備を腐食したり製品にサビを発生させるなどの問題があった。これを残留オゾン濃度0.5mg/lのオゾン水を用いることで解決している³¹⁾。

(3)各種の冷却システムは冷却水中の微生物の成長や無機塩類の付着により汚損し，伝熱，流動特性等が劣化する。これを防止するために通常塩素が用いられているが，0.5mg/l程度のオゾン水を用いれば，有効に汚損が抑制され，伝熱面へのスケールの付着も少ないことがわかった³²⁾。

4・4 医療分野でのオゾン水の応用³³⁾

オゾンをもちいた疾病の治療はオゾン療法として欧米ではかなりの研究があり，オゾン水の直接的な利用については，歯科における殺菌，炎症，止血効果が知られている。医療器具等の殺菌消毒に各種の薬剤が使用されているが，ウイルスに対する効果や，消毒薬の廃棄まで考慮した場合，オゾン水利用が推進されてよい。

4・5 その他

最新のプール、クア施設においてもオゾン水が用いられている^{34),35)}。ゴルフ場などの環境修景池の藻発生防止のためにオゾン水を利用したり³⁶⁾、河川の清流復活のためにオゾン水を放流し成功している例もある³⁷⁾。

5 オゾン水の安全性³⁸⁾

オゾンが強い酸化力をもつことから、それが生体に与える影響も当然心配される。オゾンの危険性については多くの文献があり、呼吸器を通した影響が認められているが、今のところ飲用の場合の危険性についての報告は見られない。オゾン水の利用にあたっては、オゾン水自体の危険性というより、オゾン水から気相中に流出したオゾンを考える必要がある。労働衛生における作業場のオゾンの許容濃度は0.1ppm（8時間TWA値日本産業衛生学会、日本産業医学会）である。しかし幸いにも、オゾンは強い特異臭をもち、許容濃度のおよそ1/5である0.02ppm前後で感知されるから、実際面での危険性はそれほど大きくない。また、オゾン処理は基本的には酸素による酸化であり、未知の有毒物質が副生する危険性も大きくないと思われるが、機器材料との反応性も含めて、健康、安全面への配慮は十分になされる必要がある。

参 考 文 献

- 1) P. J. Hay, T. H. Dunning and W. A. Goddard: Configuration Interaction Studies of O_3 and O_3^+ Ground and Excited States., J. Chem. Phys., Vol. 62, No. 10, pp. 3912-3924 (1975).
- 2) 電気学会オゾンナイザ専門委員会, オゾンナイザハンドブック, p. 77, コロナ社 (1960)。
- 3) 杉光英俊; オゾン発生メカニズム, 日本オゾン協会第1回オゾンに関するセミナーテキスト, pp. 101-110 (1991); 杉光英俊, オゾンの発生

- と応用, 徳山大学創立20周年記念論文集, 徳山大学経済学会, pp. 339-381 (1991)。
- 4) 田畑則一: 上水のオゾン処理における気液接触装置の特性, 水道協会雑誌, 第482号, pp. 16-27 (1974)。
- 5) E. Briner et al: *Helv. Chim. Acta*, 22, 387 (1939)。
- 6) G. A. Truesdale, et al.: *J. Appl. Chem.*, Vol. 5, pp. 54-62 (1955)。
- 7) 各社カタログ: オービスフェアラボラトリーズ, 荏原実業(株), セキエレクトロニクス(株), セントラル科学(株), 日東器械(株)。
- 8) M. L. Kilpatrick, C. C. Herrick and M. Kilpatrick, The Decomposition of Ozone in Aqueous Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 78, 1784-1789 (1956)。
- 9) 錦善則, 水溶液中のオゾン分解における高活性な中間種の役割 (訳), 第6回オゾン高度利用技術委員会資料, pp. 43-54 (1992)。
- 10) J. Weiss, Investigation on the Radical HO_2 in Solution, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 31, 668-681 (1935)。
- 11) J. L. Sotelo, F. J. Beltran, F. J. Benitez, and J. B. Heredia, Ozone Decomposition in Water: Kinetic Study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, 39-43 (1987)。
- 12) A. D. Nadezhdin: Mechanism of Ozone Decomposition in Water. The Role of Termination, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 27, pp. 548-550 (1988)。
- 13) C. Yurteri and M. D. Gurol: Ozone Consumption in Natural Waters, *Ozone Science & Engineering*, Vol. 10, pp. 277-290 (1988)。
- 14) 出口富雄, 上水処理におけるオゾン技術, p. 156, オゾン水処理研究会 (1986)。
- 15) H. Sugimitsu, S. Okazaki and T. Moriwaki, Decomposition of Ozone in Aqueous Solutions, *Proc. 9th Ozone World Congress*, Vol. 1, pp. 97-105 (1989)。

1992年6月 杉光英俊：オゾン水とその応用

- 16) 平田強, オゾンの消毒効果, 日本オゾン協会第1回オゾンに関するセミナーテキスト, pp. 89-99 (1991)。
- 17) 吾妻健国, 鈴木滋, 土居邦宏, 池田彰, 高原博文: オゾン酸化脱臭装置, 三菱電機技報, 51 (4), 279 (1977)。
- 18) 杉光英俊: 世界におけるオゾン研究の動向, 化学と工業, 第42巻, pp. 1807-1809 (1989)。
- 19) 芝崎薫, 新・食品殺菌工学, pp. 260-262, 光琳 (昭58年)。
- 20) ㈱テック技術資料
- 21) 内藤茂三: 食品保存における利用, 工業用水, 第344号, pp. 61-70 (1977)。
- 22) 小金丸公隆: オゾンによる野菜洗浄殺菌装置の紹介, オゾン高度利用技術委員会第6回委員会資料, pp. 55-71 (1992); 東洋エレメント社技術資料。
- 23) W. S. Otwell, N. Blake, D. E. Sweat, R. G. Rice, R. Marschalk and J. Farquhar: Ozonized Water and Ice to Preserve Fresh Fish, Grouper, Proc. 7th Ozone World Congress, pp. 271-276 (1985)。
- 24) 桑野貢三, オゾンはこんなに利用されている, 冷凍, 第61巻, pp. 1147-1152 (1986)。
- 25) P. Sieswerda: A Review of Application in Public Aquaria, Proc. 9th Ozone World Congress, Vol. 2, pp. 246-249 (1989)。
- 26) 佐野和生: 養殖工学概論, 緑書房 (1988)。
- 27) 小沢, 四元, 佐々木, 中山: 閉鎖系海水魚飼育におけるオゾン利用の研究, オゾンに関するシンポジウム, IOA ASPAC 支部, pp. 35-46 (1989)。
- 28) 中島光晴: 農作物・水産業に対するオゾン利用方法, オゾン高度利用技術委員会, 第5回委員会配布資料, pp. 1-22 (1992)。
- 29) 平本: 紫外線・オゾン併用精密洗浄, オゾン利用の新技術, pp. 167-190, 三ゆう書房 (1986)。
- 30) 去来川辰彦: 半導体技術におけるオゾンの適用; 超純水中におけるオゾ

- ンの分解と超純水製造装置の連続オゾン殺菌, 超高濃度オゾン 3, pp. 31-59, 日本工業技術振興協会オゾン高度利用技術委員会 (1991)。
- 31) T. Ozawa, T. Honda, H. Kitamura and S. Matsumoto: Biofouling Control of Cooling Water Line for Cold Roll Mill, Proc. 7th Ozone World Congress, pp. 224-230 (1985).
- 32) M. Oldani, A. Kyas and R. Wellaures: Cooling Water Treatment with Ozone, Proc. 9th Ozone World Congress, Vol. 2, pp. 300-306 (1989).
- 33) G. V. Sunnen: Ozone in Medicine Overview and Future Direction, Proc. 9th Ozone World Congress, Vol. 3, pp. 1-16 (1989).
- 34) E. W. Mood: Public Health Principles and Problems Associated with the Treatment of Water in Swimming Pools and Spas, Proc. 9th Ozone World Congress, Vol. 2, pp. 382-389 (1989).
- 35) 鎌形一夫: オゾンによるプール水殺菌の実態, オゾン応用技術, pp. 33-50, 日本工業技術振興協会オゾン高度利用技術委員会 (1991)。
- 36) 環境保全開発(株)カタログ。
- 37) 秋和博: 下水へのオゾンの応用 (多摩川上流処理場清流施設の運転状況), 日本オゾン協会第 1 回オゾンに関するセミナーテキスト, pp. 123-134 (1991)。
- 38) 中山栄基: 超高濃度オゾンの取扱い, 超高濃度オゾン, pp. 81-110, 日本工業技術振興協会 (1991)。