

	<h1 style="margin: 0;">コロナ禍への対応 (オゾン式) について</h1> <p style="margin: 0;">SCE・Net 鹿子島達志</p>	<p style="margin: 0;">R-67</p> <p style="margin: 0;">発行日 2,021. 3. 3</p>
---	---	---

1. まえがき

新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) 関連情報は、多方面に溢れている。中には、ウイルスの除害や、拡散の防止効果を謳った屋内除菌機器の情報も多い。しかし、医学的・化学的な根拠に乏しく大学や研究機関の成果に便乗しているとの厳しい指摘もある(※1)。筆者は、除害機器の企業に関与しているが、昨年以來、除菌用途のニーズが多くなり、関心を持ってきた経緯がある。小論では、指摘点も踏まえ、オゾン法機器に絞って、その有効性を運転条件 (CT 値—後述する) から検討した考察を紹介する。なお、化学情報や物性、オゾン層などの世上周知の情報は極力省略した。また、弊考察の紹介の前に、オゾンの殺菌力や関連情報を第2～6項で整理した。注(※)と資料(図表)類は、文末に一括掲載した。

2. オゾンの特性 (殺菌力と危険性、安全性)

(1) 殺菌力

オゾンの殺菌・不活化の機構は、抗生物質、抗菌剤のように細胞内の特定の場所を阻害する作用と異なり、細胞表層成分を酸化分解する構造的な細胞損傷や破壊作用である。殺菌力(酸化力)はフッ素に次いで高い。新型コロナウイルスへの殺菌力については、第4項で述べる。(表-1、表-5を参照)

(2) 危険性 (人体への影響)

例えば、1～2ppmのオゾン濃度の場合、2時間曝露で頭痛、胸部痛、上部気道の渇きと咳が起こり、曝露を繰り返せば慢性中毒にかかる。安全性は(4)項に記載した。また、濃度と人体への影響は表-3を参照頂きたい。

(3) 規制 (許容濃度)

作業環境基準のオゾン許容濃度は、諸外国は殆ど0.05ppmか0.1ppmである。日本は産業衛生学会が0.1ppm (0.2mg/m³)としている。室内基準はアメリカ合衆国FDAが最高0.05ppm、日本空気清浄協会は最高0.1ppm/平均0.05ppm。

(4) 安全性 (使用される理由)

一方、オゾンは不安定な分子であり、放置すると次の化学式で安定な酸素に戻る。 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ 。このため、残留性がなく安全性が高いとされ、厚生労働省から食品添加物として認められ、消臭や除菌を目的に、幅広く使用されている。

3. オゾンの生成と関連特性(オゾン発生装置)

(1) オゾン発生方法

工業的には空気中で短波長の紫外線放射式、または無声放電方式、電気分解式など高エネルギーを持つ電子と酸素分子の衝突によって発生する。 $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ 。小論では紙数の制限もあるので、機器関係は詳述しない。(図-1を参照)

(2) 関連する物性情報

比重は空気の1.54倍と重い、塩素(2.49倍)よりは軽い。水への溶解度は、 $0.105\text{ g}/100\text{ mL}$ ($0\text{ }^\circ\text{C}$)で塩素ガスの $0.7\text{ g}/100\text{ mL}$ より小さい。空気中の浮遊滞在性としては沈降性あるが、塩素に勝り、水溶性薬剤としては劣ることになる。

4. オゾンの殺菌、不活化機構

ウイルスは遺伝子である核酸(DNAかRNA)を中心にして、その周囲を蛋白の外殻で包んだ構造からできている。この蛋白質が、オゾンによって酸化分解され、吸着点の破壊や変性を起こし、さらに、ウイルス本体でもあるDNA/RNAが酸化損傷されると不活化され、増殖できなくなる。新型コロナウイルスは、ウイルスの一種で、外殻の外側に脂質と糖蛋白からなる「エンベロープ」の被膜を持つ。オゾンはこの「エンベロープ」被膜に作用する。図-2を参照されたい。

5. オゾンのコロナへの有効性の根拠(重要)

オゾンが新型コロナウイルスに有効である根拠は、専ら次の二つの研究にある。
①奈良県立医科大学(以下N大)の2020.5.14「新型コロナウイルス不活化を確認」
②藤田医科大学(以下F大)の2020.8.26に「低濃度(0.05または0.1ppm)でも新型コロナウイルスに対し除染効果あり」の成果発表である。オゾン発生器のメーカー各社は殆どこれらの研究成果を援用している(※2)。

6. オゾン方法の有効性への異論

(1) オゾン濃度面の問題(安全性への疑問)

前記N大のオゾン濃度は6ppmや1ppmであり、人体への影響のあるレベルである点、かつ実験レベルであり、人が屋内にて活動可能な上限レベル0.1ppmを保証しない点が指摘される。むろん、夜間等で人が不在時には、実際に高濃度で食品工場や、医療機関、ホテル等で広く使用されている。しかし、家庭用では危険であるのにも関わらず、注意なく販売されていることも多い。一方、F大は、人体に許容される低濃度で、実効性を報告した。しかし、実験室レベルであり、実用上の居住空間での効果を満足するものではないとの批判がある。

(2) オゾン効果は自然減少によるものと区分できるか?

シャープ(以下S)社と長崎大の共同で発表した2020.9.7「プラズマクラスター技術で、空気中に浮遊する新型コロナウイルスの減少効果」について、タムラテコ(以下T)社が異論の提示をした。要点はS社の検証は「浮遊ウイルスの不活化」であるが、浮遊状態ではウイルスの自然減少率が高いのに対しT社はN大とF大との共同成果「付着ウイルスの不活化」の検証で、検出期間が長いステンレス

上の付着ウイルスにて実施した、と優位性を主張している点にある。根拠は咳やくしゃみによる飛沫中に含まれる新型コロナウイルスの生存可能期間は短く、一方、ステンレス上は長時間の生存期間であるとする（※3）。

（3）オゾン効果は HEPA フィルターより有効か？

まえがきで紹介した西村氏らの研究内容は新型インフルエンザ対応であるが、新型コロナウイルスにも充分当てはまるので以下引用する（※4）。実験の結果、対象製品では、活性ウイルス量の推移は、経時的自然減衰、即ち、何もしない状態のウイルス量変化と変わらず、HEPA フィルター装着空気清浄機の効果に及ばないことが検証された。同氏らは、1m³以下の狭過ぎる実験空間は実際の生活空間を代表しないと考え、実生活空間に近い大容積でかつ内部の温湿度制御可能な施設で実験を行っている。その点を筆者は評価するものである。

以上の（1）～（3）も踏まえ、以下 CT 値を用いる運転条件面で考察した。

7. オゾンガス利用に関する工学的考察（本論として）

（1）概説

オゾンガスの殺菌効果を目的とした研究は一定量存在し、多くの大学や企業等でなされてきている。参考のために確認した（※5）。オゾンガスの定量的効果について、殺菌効果は、温度、湿度、濃度および暴露時間などが大きな影響因子と推察され、かつ空気中の水蒸気や有機物・無機物と反応し濃度低下するが、マクロに捉えて自己分解現象とした単純にモデル化した考察が有効である。流動解析シミュレーションも多いが、小論では常用されている CT 値（次項）について、有効性を考察し、常用の計算式に対して、改善された弊案を提題するものである。

（2）CT 値の考察

1) CT 値とは

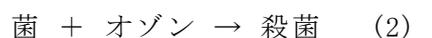
CT 値 (Concentration-Time Value) とは、国際的な殺菌効果を表す値で、不活化に効果のある物質(殺菌剤)の濃度 C (mg/L または ppm) と暴露時間 t (min) の積である。殺菌剤の濃度（一定）と殺菌時間を指定すれば計算できるので、簡便であり、広く適用されている。以下 この CT 値を用いて考察する。

速度論的モデルとして、次の(1)式の Chick-Watson モデルが適用されている。

$$-\log(N/N_0) = k \times C^n \times t \quad (1)$$

N_0 は初期の菌密度、 N は処理時間が t (min) 経過後の菌密度、 k (L/mg/min または $1/\text{ppm} \cdot \text{min}$) は Chick-Watson 係数で、殺菌率、不活性化(速度)定数とも呼ばれていて、殺菌剤の種類、菌の種類、殺菌時の温度などに依存する定数である。

n は通常 1 とされる。(1) 式は、殺菌剤による殺菌が、(2)式のように殺菌剤が生菌との化学反応と考え、殺菌剤の濃度が、殺菌時間中一定であれば、成り立つ。



なお、CT 値を示す際に、目標不活性化率を $2\log=99\%$ 、 $3\log=99.9\%$ 、 $4\log=99.99\%$ と表記するのが、関係業界の慣例になっている。

2) 適用されている CT 値の検証

オゾンの場合、解離平衡より、分子構造の維持時間すなわち寿命が不活性化を大きく左右する。またウイルスの自然減少率は、浮遊している状態による場合が高いのに加え、オゾン自体も湿度や温度、空気流によって分解速度が変動する点を留意すべきであり、メーカーも、CT 値を適用する場合、計算値に対し約 2～3 倍の余裕を見ている。なお、第 5 項で触れた、N 大の報告では厚労省 PMDA による医療機器認証の実証実験値の CT 値を取っている。

① CT 値 330 (オゾン濃度 6ppm で 55 分曝露)、1/1,000～1/10,000 まで不活化。

(1) から殺菌率は 99.9%～99.99% で k は見掛け上 0.009～0.012 となる。

② CT 値 60 (オゾン濃度 1 ppm で 60 分曝露)、1/10～1/100 まで不活化。

同様に、殺菌率は 90%～99% で k は 0.017～0.033 となる。

厚労省ガイドの CT 値による新型インフルエンザ菌(H5N1)の除染時間は、除去率 99%では 1 ppm (0.1ppm) で、40min(400min)と濃度の逆数となり、CT 値一定が成立している。なお 99.7%では、60min(600min)となり、式(1)から $-\log((100-99)/(100-99.7))=1.5$ 倍となるので、計算上も確認できた。表-2を参照されたい。

3) CT 値に基づく運転時間の計算方法

まず、オゾン機器メーカーが紹介している方法を示し、後段で弊案を提題する。

(i) 機器メーカーの計算法

オゾン発生器の能力を $M(\text{mg/h})$ で表し、対象空間容量を $V (\text{m}^3)$ とすると、理論空間内平均濃度 C_{av} は次の式で表せるものとしている。

$$C_{av} = M/V/2.14 \quad (\text{ppm} \times) \quad (3)$$

ここで、2.14 = オゾン分子量 48g/mol ÷ 標準モル体積 22.4 L/mol

※ここで C_{av} の単位・次元は (濃度/時: ppm/h) となる筈だが、メーカーの事例は全て ppm 表記である。確認すると、一時間後のオゾン濃度換算としている。

標準 CT 値を A とすると、 $A = C_{av} \times t_i$ (ppm * min) (4)

$$\text{理論運転時間 } t_i = A/C_{av} \quad (\text{min}) \quad (5)$$

$$\text{適用運転時間 } t_a = (2\sim 3) \times t_i \quad (\text{min}) \quad (6) \quad \text{※余裕率は } 2\sim 3 \text{ 倍}$$

ここでの課題は、オゾン機器の循環風量や(1)式の k への考慮がない点である。

(ii) 弊案

一般のオゾン発生器は屋内に設置され、屋内空気を循環使用することが多い。そこで、部屋の換気がないものとし、上記(1)式は、部屋空間容量 $V (\text{m}^3)$ と、(i)法に含まれない循環風量 $F (\text{m}^3/\text{h})$ を考慮し、以下設定した。

$$-\log(N/N_0) = k \times C_r \times t \quad (7) \quad (\text{i)法同様 } n = 1 \text{ とする。}$$

ここで、(1)の C を改めて C_r とする。循環風量 $F (\text{m}^3/\text{h})$ を考慮すると、空間容積当たりの排出濃度は、(3)式から次元単位を適用すると、

$$C_r = M/F/2.14/V = C_{av}/F \quad (\text{ppm}) \quad (8)$$

よって、 $-\log(N/N_0) = k \times C_r \times t$ (9) となり、運転時間 t は、

$$t = -\log(N/N_0) / (kC_r) \quad (10)$$

4) 計算例による比較 (※ KALMOR 社 HP 記載事例を参考とした)

Georlitz タイプのオゾン発生仕様 1500mg/h、対象部屋容積 37.5m³として、

(i) 機器メーカーの計算法結果

(3) より、 $C_{av} = 1500 / 37.5 / 2.14 \approx 18.7\text{ppm}$ 、

(4)より、CT 値を $A = 330$ として、 $t_i = A / C_{av} = 330 / 18.7 \approx 17.7\text{min}$ 、

(5)より $t_a = 3 \times t_i \approx 53\text{min}$ → 更に HP では **50分～70分** としている。

(ii) 弊案方法の結果

CT 値 = 330 より N 大データ $k \approx 0.009$ 、 $F = 4\text{m}^3/\text{h}$ (カタログ値)から、

(3)より $C_{av} = M / V / 2.14 \approx 18.7\text{ppm}$ 、(8)より $C_r = 18.7 / 4 = 4.68$

CT 値 330 相当の 99.9% の場合は、 $-\log(N/N_0) = 3$ なので、(10)から

$t = 3 / (k \times C_r) = 3 / (0.009 \times 4.68) = 71.2(\text{min}) \approx (i) 70(\text{min})$

従って、メーカー(i)法に比べて 弊法(ii)の方が余裕率を見る必要がなく簡易である。また、公知の k 値を活用し、装置風量も因子に用いており、実際的である。

(3) オゾンの半減期

オゾン効果は環境因子によるところが大きく、メーカーが余裕を見る所以である。定量的な考察は、オゾン分解速度の報告も含め、殆ど無く文献(※6)を参考に紹介する。以下に各影響因子とその傾向を示す。① 相対湿度が高くなると半減期が短くなる。② 温度が低くなると半減期は長くなる。高くなれば短くなる。③ 空気の流速が速くなる と半減期は短くなる。

回帰式は次式 $Y = 2274.4 + 0.483 \times x_1 - 8.49 \times x_2 - 51.64 \times x_3 - 12.01 \times x_4$ (11)

ここで Y は半減期(分)、 x_1 : オゾンの初期濃度(ppm)、 x_2 : 空気の流速 (m³/h)、 x_3 : 温度(C)、 x_4 : 相対湿度(%) なお、弊方法への適用は今後検討したい。

8. 結語

この小論では、オゾンの殺菌効果に対し循環風量を導入した式を提案し、使用可能であることを示した。しかし、すべての根拠が外部資料によっているため、事実による検証が必要であると考え。各位からの幅広いご指導を仰ぎたい。

※1 「コロナウイルスとオゾン 今度はオゾン発生器? 2020.5.20」 鷲尾 香一氏

「市販各種電気製品の性能評価 2011.9.2」 国立病院機構 西村秀一氏 ほか。

※2 タムラテコ社、ウシオ電機社、カルモア社ほかのHP参照のこと。

※3 米国立衛生研究所他の研究チームが昨年3月半ばに発表した論文。

同上論文に基づくコロナウイルスの潜伏期間 表-4を参照されたい。

※4 「感染症学会誌 第85巻第5号 p.537-539、2011」

※5 「室内環境除染へのオゾンガス利用に関する現況と課題」九州大、大林組

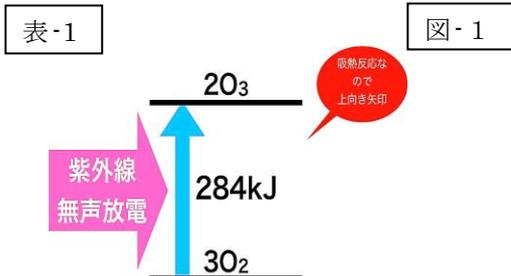
「インフルエンザウィルスのオゾンガスによる不活化」 I H I

「空中のウイルス・微生物不活性化と CT 値」 関秀行 株式会社ピュアソン ほか

※6 関西オゾン技術研究会: 技術ノート No.17 および No.18 (中山茂樹氏)

参照資料類

酸化剤	標準酸化還元電位 (25°C)
フッ素	2.87
オゾン	2.07
過酸化水素	1.78
塩素	1.40
酸素	1.23



各酸化剤の酸化ポテンシャルの比較

表-2

【CT値によるインフルエンザ菌等の除染目安】

種別	除菌方法	除染目安CT値 (必要時間 min※)		
		92.9%以上	99%	99.7%
新型インフルエンザ(H1N1)	O ³ ガス	6(60min)	12(120min)	18(180min)
新型インフルエンザ(H5N1)	O ³ ガス	20(200min)	40(400min)	60(600min)
ノロウイルス	O ³ ガス	24(240min)	48(480min)	72(720min)

※ 〇内の必要時間 min はオゾンガス濃度 0.1ppm の場合の処理時間です。

表-3

オゾン濃度と人体への影響

オゾン濃度 (ppm)	作用
0.01~0.02	多少の臭気を感じる。(やがて馴れる)
0.1	あきらかな臭気があり、鼻やのどに刺激を感じる。
0.2~0.5	3~6時間曝露で視覚が低下する。
0.5	あきらかに上部気道に刺激を感じる。
1~2	2時間曝露で頭痛、胸部痛、上部気道の渇きとせきが起こり、曝露を繰り返せば慢性中毒にかかる。
5~10	脈拍増加、体痛、麻酔症状が現れ、曝露が続けば肺水腫を招く。
15~20	小動物は2時間以内に死亡する。
50	人間は1時間で生命危険となる。

オゾン曝露濃度と生理作用 (日本オゾン協会発行「オゾンハンドブック」による)

表-4



オゾン濃度と殺菌効果

表-5

ウイルス・細菌	除菌方法	CT値(ppm×min)	死滅率(減少率)(%)
① 大腸菌	ガス	60	99.99
② 一般細菌 Staphylococcus pyogenes(化膿レンサ菌)	ガス	60	100
③ 一般細菌 Staphylococcus aureus(F012732(化膿レンサ菌))	ガス	24	100
④ 新型インフルエンザ(H1N1)	ガス	18	99.7
⑤ 新型インフルエンザ(H5N1)	ガス	60	100
⑥ Norevirus(ノロウイルス)	ガス	72	100
⑦ Bacillus cereus(F013484(セレウス菌))	ガス	24	100
⑧ Vibrio Parahaemolyticus(F012711(溶血ビブリオ))	ガス	24	100
⑨ Salmonella typhimurium(F014193(サルモネラ菌))	ガス	24	100
⑩ 硫化水素	ガス	28	100

- ※各検証機関
 ①② 昭和薬科大学微生物研究室
 ③⑦⑧ 財団法人日本食品分析センター
 ④ 北里大学ウイルス科
 ⑨ 岡山工業技術センター
 ⑤ 厚生労働省及び消防庁
 ⑥ ビジョンバイオ株式会社
 ⑩ 和歌山市消防本部試験結果

図-2 原図 住友精密工業

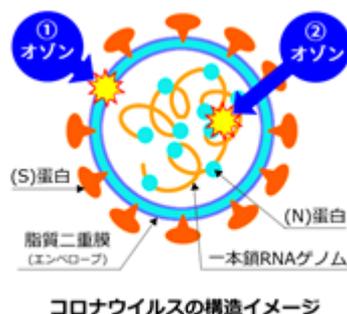


表-2 とは除去率%に少々違いがある。

以上