室内環境除染へのオゾンガス利用に関する現況と課題

原嶋寛¹⁾, 永長久寛²⁾, 伊藤一秀²⁾

¹⁾大林組技術研究所 〒204-8558 東京都清瀬市下清戸4-640

²⁾九州大学大学院総合理工学研究院 〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1

Study on using gaseous ozone for decontamination in indoor environment

Hiroshi HARASHIMA¹⁾, Hisahiro EINAGA²⁾ and Kazuhide ITO²⁾

¹⁾ Technical Research Institute, Obayashi Corporation, 4-640, Shimokiyoto, Kiyose-shi, Tokyo, 204-8558, Japan

²⁾ IGSES, Kyushu University, 6-1, Kasugakouen, Kasuga-shi, Fukuoka, 816-8580, Japan

要旨

除染ならびに消毒剤としてのオゾン利用は、その強い酸化力や比較的低いランニングコストといった利点より、既に長い研究蓄積があり、特に、水中での微生物に対するオゾンの反応性の高さは良く知られている。しかしながら、オゾンガスによる室内環境除染に関しては、既に実用段階にあるとは云うものの、除染や消毒、対象とする微生物の不活性化作用に関しては完全にメカニズムが解明されている訳ではなく、ある程度の安全率を考慮して使用されているのが実情である。本論では、室内環境除染へのオゾンガス利用に関して、既報研究を詳細にレビューすることで、これまでの知見と現況を整理した上で、今後の課題と展望までを整理する。加えて、本論では、除染効果の定量的な予測手法の基礎となりうる室内のオゾン濃度分布予測のための数理モデル開発の動向に関しても整理する。

Abstract

The application of ozone as decontamination and disinfection agent has been attracting attention for a long time, due to the strong oxidizability and low running cost. The high reactivity of ozone against microorganisms in water is widely recognized. However, the decontamination, disinfection and inactivation effects of gaseous ozone have been studied especially in view point of controlling indoor environmental quality, concrete application procedure of gaseous ozone in indoor air quality control have not yet determined. In this study, the potential of using gaseous ozone for decontamination of indoor environment was discussed. This paper summarized previous research concerning the control of microorganisms by gaseous ozone and the efficacy of gaseous ozone against microorganisms. Furthermore, the issues of applying gaseous ozone for decontamination in indoor environment were summarized. In addition, the numerical and mathematical modeling of decontamination effects of gaseous ozone on microorganism was also discussed.

Key words: オゾンガス(Gaseous ozone), 室内環境除染(Decontamination of indoor environment), 微生物制御(Control of microorganisms), 制御因子(Regulation factors), 数値流体力学(CFD)

1. 緒言

医薬品製造、食品および医療分野では、各種真菌、細菌やウイルス等の環境微生物制御^{註1)}を目的とした消毒または除染が行われている^{1,2)}。本論では感染制御を目的とした微生物の殺滅を消毒(disinfection)と称し、汚染された機器や建材等からの微生物汚染除去を除染(decontamination)と定義する。また、単に微生物の働きを失わせることを不活性化(inactivation)と呼び、これらを含め微生物の一部またはすべてを殺滅するという広義の意味の用語とし

て殺菌(killing of microbe)と定義する^{1,2)}。医療現場では、古くから高圧蒸気による処理が用いられており、安全性の観点からも推奨されている手法である^{1,3)}。しかしながら、対象となる機器の種類やサイズ等の制約により、閉鎖空間にガス状の化学物質を噴霧する方式の除染が必要となる場合がある。

従来、医薬品製造および医療分野では、ホルムアルデヒドガスが除染剤として使用されてきたが、ホルムアルデヒドはシックハウス症候群や化学物質過敏症の原因物質とされ、厚生労働省による濃度指針

*Corresponding author (責任著者) Email: harashima.hiroshi@obayashi.co.jp, Tel: 042-495-1024

受付: 2015年5月12日 (Received: 12 May 2015)

受理: 2015年9月21日 (Accepted: 21 September 2015)

値が規定されていると共に建築基準法でもその室内使用量(正確には建材からのホルムアルデヒド放散量)が規制されている。また、ホルムアルデヒドは、固体表面に吸着後固体化し、再放散する残留性の問題と共に、世界保健機関(WHO)に属する国際がん研究機関(IARC)では、ホルムアルデヒドはヒトに対する発がん性があるとし、分類1(Group 1)物質に分類されている⁴⁾。このため、現在ではホルムアルデヒドガスに替わる薬剤や除染法に関する研究が盛んに行われており、代表的な代替剤として、オゾンガス、過酸化水素ガス、二酸化塩素ガスおよび酸化エチレンガスなどの検討例が報告されている⁵⁻¹⁵⁾。ある程度の空間体積を有する室全体を除染する場合、使用する薬剤が制御対象となる微生物に与える影響を定量的に把握すると共に、適切な制御法や除染効率の予測法を構築することが強く求められている。特に医薬品製造現場での除染に関しては、過酸化水素ガスを代替剤とする研究が報告^{6,7)}されているが、これらの過半は実際の製造現場での応用事例報告が多く、実用上の知見が蓄積しつつあるものの、殺菌現象や除染メカニズムの理解については未解明の課題が多く残っている。その他の薬剤についても経験的な知見の蓄積に留まっているのが実情であり、その使用の際には大きめの安全率を考慮して過剰に薬剤が使用されるケースもある。総じて、ガス状の化学物質を用いた除染に関しては、現時点でも多くの課題があり、効率的かつ安全な運用に向けた予測評価手法の構築が重要と云える^{16,21)}。

本論では、多様な薬剤の中で特にオゾンガスに着目し、室内環境除染や適用事例に関する既往研究の詳細なレビューを目的とし、その現況ならびに今後の課題を整理した結果を報告する。

2. オゾンガス除染の課題

オゾンは強い酸化力を有すると共に、使用後の処理が比較的簡便な点などからホルムアルデヒドガスの代替剤として期待されている¹⁵⁾。特に食品工業分野では、貯蔵品の微生物制御へのオゾン利用に関する報告例が多い。その背景として、欧米では飲料水の消毒にオゾンが利用されていること、オゾンが水に溶解した状態(以降、オゾン水)での殺菌効果が広く認められていることや、欧米ではオゾン水を用いた治療法が注目されていることなどから食品工業分野での活発な応用研究に繋がっていると考えられ

る¹⁶⁻²¹⁾。しかしながら、室内空気中に噴霧されたガス状でのオゾン利用に関する汎用的な知見の蓄積は十分とは言い難く、除染メカニズムの解明と適切な使用方法の整備が望まれている^{5,8,9,15,16,18-22)}。前述のとおりオゾンは強い酸化力を有しており、高濃度では強い毒性を有しているために、室内什器への悪影響や人体影響を考慮した場合には、極力低濃度で短時間の除染作業が望まれる。即ち、最適なオゾン濃度レベルと除染時間に対する知見が求められているのであるが、オゾンガスを3次元の室内環境中で使用する場合、複雑な室内流れ場との関係性も重要な要因となり、小型チャンバースケールでの知見を室内空間スケールにそのまま適用できないことも予想される。また室内オゾン濃度の数値予測という視点では、これまでオゾンガスの壁面沈着(吸着)現象、気中での各種化学物質との反応現象および2次生成物質を対象とした予測評価に関して、CFD(計算流体力学)との連成手法を中心とした検討が行われており、オゾンガスの壁面への沈着現象や気中での反応現象に関する予測法は、模型実験結果との比較を行うことである程度の予測精度を有することが確認されている²³⁻²⁷⁾。しかしながら、壁面に対するオゾンガスの沈着分解フラックスや壁面表面オゾン濃度と、壁面上での殺菌現象との相関関係を定量的に再現する数値モデルは現時点では提案されておらず、室内濃度分布予測から除染効率までを総合的に予測する汎用的な数値解析モデルの構築が求められている。ここでは、空気中でのオゾンガス濃度と壁面上に存在する微生物との反応モデルに関しても既往研究のレビューを行い、汎用的な予測評価手法の構築に向けた問題点整理及び将来課題の明確化を目指す。

3. 除染を除いた室内環境中でのオゾンガスに着目した既往研究

オゾンは常温では無色で、特有の刺激臭を有する。1840年にC. F.Schönbeinによりその存在が明らかにされ、ギリシャ語のOZEIN(におう)にちなんでOzone(オゾン)と命名されている。オゾンは、酸素の同素体であり、大気中にも低い濃度(ppb レベル)で存在している。表1にオゾンの基本性質を整理して示す²⁸⁾。

本節では、特にオゾンを室内環境中での汚染物質と見なした場合の研究事例をレビューする。

オゾンは大気上層部にて光化学反応により生成さ

表1 オゾンの基本性質²⁷⁾

Molecular Formula	O ₃
Molecular Weight	47.998
Boiling Point	-111.9 °C (at atmospheric pressure)
Melting Point	-192.7 °C (at atmospheric pressure)
Density	2.144 g/L (at 0 °C)
Color	colorless or light blue (gas)/ dark blue (liquid)

表2 各種除染剤のメリットとデメリット^{2,4-20)}

Agent	Advantages	Disadvantages
Ozone	High oxidizability The property of naturally decomposing to oxygen Deodorization, decontamination (disinfection) action Low running cost	Health effects (dependence on concentration) High corrosive Low penetration (uncertainty) Strong irritating smell
Formaldehyde	High penetration Low running cost	Classified as a hazardous substance
Hydrogen Peroxide	Low dependence on humidity Relatively low corrosive	High residual toxicity Low penetration
Chlorine Dioxide	Relatively high penetration (dependence on materials) Low running cost	Health effects (dependence on concentration) Irritating smell

表3 オゾンガスによる微生物制御に関する既報研究及び各種制御因子

Target	Air Temperature [°C]	Relative Humidity [%]	Concentration [ppm]	Maximum Exposure Time [min]	Reference
<i>Bacillus subtilis</i> spores	21 to 22	70, 80, 90, 95	500, 1000, 1500, 5000	240	Ahmet et al. ⁵²⁾
<i>Geobacillus stearothermophilus</i>	15, 25, 35	70, 80, 90	5000, 10000, 15000	Comparison based on D-value	Sakurai et al. ⁵³⁾
<i>Geobacillus stearothermophilus</i>	23	20	200, 250, 300	480 to 240	Kodera et al. ⁵⁴⁾
<i>Bacillus</i> spores (six strains of <i>Bacillus</i> species)	22 ± 1	50, 70, 80, 90, 95	1500	360	Ishizaki et al. ⁵⁵⁾
<i>Escherichia coli</i> O157 <i>Listeria monocytogenes</i> <i>Salmonella Typhimurium</i>	18 to 20	95	1, 3, 5, 7, 9	1440	Nurul et al. ⁴⁸⁾
Norovirus	Less than 23	More than 70	20 to 25	20	J.B. Hudson et al. ⁴⁹⁾
Bacteriophage phiX174 Bacteriophage MS2 Bacteriophage T7 Bacteriophage phi6	25 to 28	55, 85	0.6, 0.9, 1.2	40 80 120 40	Chunichieh et al. ⁵⁶⁾
<i>S. aureus</i> <i>Escherichia coli</i> . <i>C. cladosporioides</i> <i>Penicillium pinophilum</i> <i>Aspergillus niger</i>	25	50	2 (<i>S.aureus</i>) 0.5, 1, 2, 6 (<i>E.coli</i>) 10 (fungi)	10 (<i>S.aureus</i>) 60 (<i>E.coli</i>) 300 (fungi)	Yanagi et al. ⁸⁾
<i>Bacillus cereus</i> <i>Bacillus cereus</i> spores <i>Escherichia coli</i> .	20.0 ± 0.5	70 ± 3	0.1, 0.5, 1.0 1.0, 5.0, 7.0, 9.0 0.1, 0.5, 1.0	360	Meltem et al. ⁵⁰⁾

表4 各種除染剤の制御因子に関する知見^{4,5)}

Regulation Factor/Agent	Ozone	Formaldehyde	Hydrogen Peroxide	Chlorine Dioxide
Required Temperature [°C]	-	More than 18	Less than 50	27 to 30
Required Relative Humidity [%]	More than 80	More than 50	-	70 to 90
Required Concentration [ppm]	-	6 to 50	More than 10	10 to 50

れているが、その生成メカニズムや有機化合物との反応性に関しては1980年代よりAtkinsonらによって包括的な研究成果が報告されている^{29,30)}。オゾンによる有機化学、有機化学合成に関する歴史は古く、例えばBaileyによる包括的なレビュー論文が1950年代に報告されており³¹⁾、また近年ではHunterとOyamaによる良質のテキストが出版されている³²⁾。オゾンに関する疫学的視点での報告に関しては、屋外のオゾン濃度と罹病率および死亡率との関連性に関する調査報告例がある^{33,34)}。これらの報告では、オゾンの長期曝露は成人男性の喘息の発症と高い相関があることや濃度上昇に伴う地域の死亡率増加への有意な影響が指摘されている。

大気環境中でのオゾンに関する研究蓄積は豊富である一方、2000年以降になり、室内環境中でのオゾンに関する研究が活発となっている。特に、近年になって米国においては外気中のオゾン濃度の上昇が報告されており、地域によっては気中濃度が数百ppb以上となる測定結果も報告されているが^{35,36)}、この外気中のオゾンが換気によって室内導入されること、加えて、室内のOA機器等(旧式のプリンタやコピー機)からの発生と相まって、室内のオゾン濃度の上昇が懸念されている³⁷⁾。前述の通り、オゾン自身は毒性を有する他、強力な酸化力を有することから、室内での主たる化学反応物質としても注目されており、その反応の結果として室内環境中でも各種のfree radical, hydroperoxides, aldehydes, ketones, organic acids, secondary organic aerosols等の不快感を誘発する酸化生成物の生成も指摘されている^{38,39)}。特に、オゾンはテルペン類化学物質との気相反応を誘発し、その結果として二次有機エアロゾル(Secondary Organic Aerosol, SOA)の生成が確認されており、このSOAはその前駆体よりも人体影響が懸念される場合があると指摘されている⁴⁰⁾。テルペン類化学物質も芳香剤や木質系建材から放散されるため、室内環境中での二次的な空気質汚染源になりうることで問題視されている。室内環境中でのオゾン-テルペン類化学物質の気相反応現象に着目した現象メカニズムの解明や予測評価法に関する研究は盛んに行われている⁴⁰⁻⁴⁶⁾。これらの研究により、室内環境中でのオゾンガス濃度に関する予測評価手法は、ある程度の精度で予測評価が可能なが示されており、加えて、オゾンと他の化学物質との反応現象に関するCFDベースの予測手法に関する研究報告例

もあり^{41,45)}、基本的な実験法や数値モデリングの方向性は示されているものの、反応速度定数といったモデルパラメータの整備が遅れているのが現状と云える。

4. オゾンガスによる除染

4.1 オゾンの発生方法と濃度測定法

オゾンガスの発生方法は、無声放電法や紫外線照射法などがある。特に、無声放電法は利便性や発生量制御の観点からの利点は大きい。無声放電法は、一對の電極間に誘電体をはさみ、酸素を含む気体を電極間に送り高電圧をかけることで小放電が発生し、オゾンを発生させる方法である。無声放電法はオゾンの生成過程で窒素酸化物も生成してしまうことが問題として挙げられる^{18,28)}。紫外線照射法では特に照射光の波長を調整することで窒素酸化物の発生を抑制することが出来るが、発生量が小さいために、高濃度場を対象とする場合には適さない。気中オゾン濃度の定量方法としては、化学発光法、紫外線吸収法、吸光光度法などがある。特に、紫外線吸収法は、連続測定が可能であり、工業分野で一般的に利用されている。オゾンは、紫外域の254 nm付近に最大の吸収帯を持ち、その吸光量を測定することでオゾン濃度を定量化する。

4.2 他の薬剤との定性的な比較

前述のとおり、室内環境中に放出する薬剤に関しては、様々な物質が検討されている。その中で代表的な薬剤をオゾンガスと比較することで、オゾンガスを利用した除染法の位置づけを確認する。既往研究および文献を参考に各種薬剤のメリットデメリットについて、代表的な項目に絞って整理した結果を表2に示す^{2,5-21)}。他の薬剤と比べたオゾンの優位性は、まず第一に高い酸化力を背景とした脱臭・殺菌作用であり、幅広い分野での利用が期待できる点、反応後は最終的に酸素へと分解し使用後の特別な処理が必要ない点、にあらう。オゾンは酸素または酸素を含む混合気体を原料として発生させることができ、ランニングコスト面での利点もある。

従来より除染剤として使用されてきたホルムアルデヒドは、その高い浸透力と低いランニングコストが利点⁶⁾として挙げられる。この点は二酸化塩素と類似しているが、二酸化塩素の浸透力は材料に強く依存するとの報告例がある⁵⁾。医薬品の除染剤とし

て最も期待されている過酸化水素の浸透力は弱い⁹⁾。オゾンの浸透力は現状で十分に定量化されておらず^{10,15)}、それ故、現状では表面殺菌を対象として用いるべきであろうが、将来的には内部殺菌への展開の可能性も期待される。

過酸化水素は低湿度環境下での除染効果が報告されている点や低湿度環境下での腐食性は比較的小さいと報告されている点に利点がある^{6,7)}。過酸化水素と比べ、オゾンガスは高湿度環境下で高い除染能力(または除染能)を発揮するとされており^{5,6,10,18,51)}、重要な制御因子である。Ahmetらは、空気温度21～22[°C]ならびにオゾンガス濃度を5000[ppm]一定に制御した条件下で、相対湿度を70と95[%]一定とした2ケースでの*Bacillus subtilis*に関するD値^(注3)を報告している⁵²⁾。95[%]のケースでは、70[%]のケースよりも、D値が1/4程度短縮される結果が示されている。Sakurai, Sintaniらの報告でも、高湿度場における*Geobacillus stearothermophilus*のD値は短縮される傾向が報告されている⁵³⁾。オゾンの腐食性については、現時点では十分に明確になっておらず検討課題の一つである。また、生体への影響は各薬剤ともに有していることから、微生物を殺滅する目的で使用することを鑑みれば、作業後の処理や対策が非常に重要となる。

4.3 オゾンガスを用いた微生物制御に関する知見

オゾンガスによる微生物制御を目的とした研究は、一定量存在する。表3には、温湿度、濃度および暴露時間の観点で殺菌効果を整理した結果を示す。オゾンガスによる殺菌効果は、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ている。

ここで、オゾンガスの定量的な除染効果について、過酸化水素ガスとの比較を試みる。細菌を対象とした過酸化水素ガス除染に関して、昼間がD値を基準とした濃度と暴露時間に関する有益なデータを報告している⁹⁾。*Geobacillus stearothermophilus*を対象に、空気温度25[°C]、相対湿度30[%]一定条件で、濃度を50, 100, 150, 200[ppm]一定条件の4ケースを設定し、室スケールチャンバーを用いた暴露試験結果が報告されている。昼間のデータより、初発菌数を1/10まで死滅させるために必要なCT値^(注4)(以下、CT_{1/10}値)は、685から212[ppm・min]であると試算される。しかし、昼間は、過酸化水素ガスの半減期は、15～30分とされることや一般的な室内環境中での濃

度減衰試験などの知見を整理し、例えば、500[ppm]で11時間空間濃度を一定に保持しようとするれば、初期濃度を2000[ppm]以上高める必要があると結論付けている。また小寺らの報告では、*Geobacillus stearothermophilus*の10⁶ CFU(Colony Forming Unit)のBI(Biological Indicator)を用いて、10⁶ CFUを死滅させるのに必要な濃度と暴露時間を報告している⁵⁴⁾。実験は、空気温度23[°C]、相対湿度20[%]一定の条件下で、濃度を200, 250, 300[ppm]一定条件の3ケースを設定し、1[m³]のSUS製小型チャンバーを用いた暴露試験である。10⁶ CFUを死滅させるのに必要なCT値は、72000～36000[ppm・min]と試算される。

オゾンガス除染については、AhmetらとIshizakiらが、*Bacillus subtilis*について、空気温度22[°C]程度、相対湿度90[%]、濃度1500[ppm]一定の条件下での小型チャンバーを用いた暴露試験によるD値を報告している^{52,55)}。彼らの報告結果より、CT_{1/10}値は、Ahmetらが64500[ppm・min]、Ishizakiらは、18000[ppm・min]程度と試算される。Sakurai, Shintaniらの報告では、*Geobacillus stearothermophilus*を対象に温度、相対湿度および濃度をパラメトリックに変化させたチャンバー暴露試験によるD値が報告されている⁵³⁾。温度25[°C]、相対湿度90[%]、濃度15000[ppm]一定の条件下でのD値を用いて試算されたCT_{1/10}値は、79500[ppm・min]程度となった。また、岩村らは、医薬品工場へ空調設備と連携させたオゾンガス滅菌システム導入事例研究を報告している。彼らは、*Geobacillus stearothermophilus*及び*Bacillus atrophaceus*の10³ CFUのBIを用いたチャンバー内でのオゾンガス暴露試験の結果より、22[°C]、相対湿度80[%]一定条件で、10³ CFU死滅させるためのCT値は24000[ppm・min](200 ppm×120 min)であると報告している⁹⁾。

細菌系、特に*Bacillus*系を対象とする場合には、過酸化水素ガスによる除染法がオゾンガスを用いた場合よりも低濃度かつ低湿度環境下での殺菌効果が大きい点から有利といえる。しかし、昼間が指摘したように、過酸化水素ガスは空間中で急速に濃度減衰するため、制御の難しさやコスト面での課題はある。その点オゾンガスは、室内環境中での減衰は過酸化水素ガスと比べると大きくはなく、5章で記述するが、空間の濃度分布の予測手法もある程度整備されていることなどから、過酸化水素ガス除染と同等もしくは優位な除染法になりうる。また、柳らの

報告では、真菌である *Escherichia coli* を対象に、温度25[°C]、相対湿度50[%]、オゾンガス濃度2[ppm]一定に制御された条件下における小型チャンバー暴露試験が報告されている⁸⁾。彼らの報告より、 $CT_{1/10}$ 値は、80[ppm・min]程度と試算される。Hudsonらは、室温環境、濃度は0.05[ppm]一定条件下でのNorovirusに関する不活性化効果を報告している⁴⁸⁾。例えば、医療福祉施設内での感染制御や防カビを目的とした場合には、オゾンガスを用いた除染の優位性は十分にあると考えられる。

しかしながら、オゾン濃度レベルと暴露時間については検討範囲が広範で、前述したCT値または $CT_{1/10}$ 値もオーダーは一致しているものの、数値には比較的大きなバラつきもみられることから、作用メカニズムに基づいた用量－反応関係が定量化されるには更なる研究成果の蓄積が望まれる。

新谷は、代表的な薬剤の制御因子やその要求数値をチャンバースケールの知見も踏まえながら詳細に整理した結果を報告しており、特に温度、湿度、濃度レベルに関する知見を表4に整理して示す⁹⁾。表3および4の知見を踏まえ、他の薬剤と比してオゾンガスの適用条件は広いといえよう。微生物制御に関する既往研究調査より、オゾンガスに関する汎用的な知見は十分ではないが、比較的に広範な微生物に対する作用効果は確認されており、室内環境除染へのオゾンガス利用は、実用性の高い手法になりうる。しかしながら、これらの報告例は空間スケールが小さく且つ完全混合系のチャンバー実験による知見が過半であり、実大建築スケールで各種パラメータの空間分布の影響を検討している報告はほとんどない。チャンバー実験のみならず計算流体力学CFDを用いた建築スケールの3次元空間の詳細な予測結果と併せて検討していくことで汎用的な知見の蓄積や今後の更なる発展に繋がると考えられる。

4.4 オゾンの微生物への作用機構

オゾンの微生物に対する作用機構に関する総説や成書等では、オゾンと微生物の反応機構が纏められている^{2,16,17,57)}。例えば、オゾンハンドブックでは、「膜タンパク質の酸化変性、細胞膜チャネルの酸化変性、細胞膜破壊が起こると共に、オゾンが膜を透過する。一方、細胞内から細胞質成分が漏出し、タンパク質の酸化変性やDNAの酸化的切断が起こる。これらの総合的な機能破壊により微生物が死滅する」

と解説されている。その他の知見も同様の作用機構を述べているものが多く、オゾンの微生物への作用機構は、細胞表層の破壊、タンパク質の酸化およびDNA鎖またはRNA鎖の破壊といった構造的破壊によるものと示唆される。

4.5 人体影響と室内環境基準値

オゾンの人体影響は、主に呼吸器系に対する影響が懸念されている。米国では、労働基準勧告値(ACGIH)として重労働時0.05 ppm、通常作業時0.08 ppm、軽作業時0.1 ppm(いずれも時間加重平均値)として定められている⁵⁸⁾。米国労働安全衛生研究所(NIOSH)では、いかなる時間においても0.10 ppmの上限閾値を超えないよう推奨している⁵⁹⁾。これに対応し、我が国でも日本産業衛生学会よりオゾンの作業環境における許容濃度の勧告値として0.1 ppmが示されており⁵⁹⁾、日本空気清浄協会では平均0.05 ppm、最高0.1 ppmの設計基準許容濃度を提案している。除染後に人が使用する環境を対象とする場合には、これらの0.05 ppm から0.1 ppm程度の濃度レベルを閾値設定する必要があるだろう。

5. オゾンガスの除染効果の予測モデル

本節では、オゾンガスによる室内環境除染の効果を定量的に予測するための数理モデルに関する現状をレビューした結果を整理する。前述のとおり、室内環境中での除染効果を予測・評価するためには、オゾンガス発生から室内環境中での移流・拡散・各種反応現象をモデル化し、壁面上への沈着現象(吸着現象)をモデル化した上で、壁面上に付着している各種微生物との反応をモデル化する必要がある。

以下、オゾンガスの移流拡散方程式を解くとの前提のもとで、輸送方程式中の各項のモデル化の現状を整理する。

5.1 発生源

室内に形成されるオゾンガスの不均一濃度分布を予測するためには、後述するオゾンガスの移流拡散方程式を解く、即ちCFD解析と連成して解析することになるが、オゾンガス発生源の境界条件は、供給口または発生機器からの供給濃度をディリクレ型で与えるか、発生速度(フラックス)をノイマン型で与えるか、との選択になる。

5.2 移流・拡散・各種反応現象

オゾンガスの室内環境中での輸送現象、即ち、空間のある点におけるオゾンガス濃度 $C(i,j,k)$ は(1)式を解くことで求められる。式(1)はオゾンガスの移流・拡散・各種反応現象を考慮した輸送方程式であり、本報では実用性を鑑みてアンサンブル平均されたRANSモデルの適用を前提とする。

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(D_c + \frac{v_t}{S_{ct}} \right) \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} \right] + B_a + B_b + O \quad \cdots(1)$$

ここで、

$\bar{\quad}$: アンサンブル平均

U_j : 風速,

D_c : オゾンの分子拡散係数

v_t : 渦動粘性係数

S_{ct} : 乱流Schmidt数

B_a : 自己減衰反応項

B_b : 他の物質との反応項

O : 他のSource/Sink Term

オゾンは空気中で水蒸気や有機物・無機物と反応し濃度低下するが、これをマクロに捉えて自己分解現象として記述する場合には、式(1)中の B_a は式(2)のように単純にモデル化される。式(2)は一次の反応モデルとしてオゾンの自己減衰反応を記述した場合のモデル化である。

$$B_a = -k_1 \bar{C} \quad \cdots(2)$$

ここで、

k_1 : 一次反応速度係数

また、他の物質との反応については、例えば式(3)のように二次反応モデルとして相互影響が記述される。

$$B_b = \sum_i -k_i \bar{C} \bar{C}_i \quad \cdots(3)$$

ここで、

$\bar{C}_i$: オゾンと反応する他の物質濃度

k_i : 二次反応速度係数

5.3 壁面上への沈着現象(吸着現象)

ガス状物質が気中から固体表面上への移動する現象は、沈着(deposition)または吸着(adsorption)と汎用

的に表現される。沈着という表現はエアロゾル相を対象とした場合に用いられることが多いが⁶⁰⁻⁶²⁾、ガス相に対しても用いられる場合がある。また、過酸化水素蒸気については、吸着分解(decomposition)との表現が用いられているようである^{63,64)}。オゾンガスを対象とする場合には沈着と表現されることが多く^{22,41)}、本研究においても沈着との表現を用いる。オゾンガスによる壁面表面に対する除染を評価するためには、沈着フラックスならびに時間積分値である沈着量の予測は必須である。予測モデルについては、壁面表面に形成される濃度境界層外側を参照濃度として用いる簡易型モデルと境界層内の粘性底層を解像するモデルとに大別される。本論では、壁面沈着量が壁面表面のオゾン濃度に依存しないという前提での定式化を考える。すなわち、沈着量は、参照濃度と壁面表面濃度にて形成される濃度勾配に依存しないと仮定した定式化である。

1) 濃度境界層外側を参照点とする簡易型モデル

簡易型モデルとしては以下のようなモデルが提案されている。

$$J_d = -v_d \cdot C \Big|_{y=\Delta y_1} \quad \cdots(4)$$

ここで、

v_d : 沈着速度(deposition velocity)

Δy_1 : 壁座標 $30 \leq y \leq 100$ の条件で定義された壁面第一セル定義点距離

本モデルは、粘性底層までを解析対象とせず、壁関数を用いた数値解析に適用する際に用いられることが前提となる簡易的なモデルである。D. Poppendieckらは、建築空間で用いられている代表的な建材表面(24種類)とオゾンガスとの沈着速度(または反応分解速度) v_d をチャンバー実験より同定した結果を報告している。彼らは、沈着速度が建材表面とオゾンガスとの反応量に依存すると考え、オゾン曝露初期(初期1時間での幾何平均値)の v_d と長時間曝露後(曝露開始11時間以降の5時間での幾何平均値)の v_d を分けて同定し、反応量に強く依存する材料を選別することで時間効率の高い除染法に関する基礎的な検討結果も報告している²²⁾。例えば、未使用の天井タイルの初期 v_d は、270[cm/hour]程度であるのに対し、長期曝露後の v_d は、70[cm/hour]程度になると報告されている。これらの知見は、微生物が存在する表面での沈着ならびに殺菌現象へその

まま適用可能であるかは議論が必要ではあるものの、室内環境中での除染効果の定量的な予測・評価手法を議論する際の有用なデータとなる。

2) 濃度境界層内の粘性底層まで解像するモデル

詳細なモデリング手法の一つに分子運動論をベースとした沈着フラックス式が提案されている⁶⁵⁾。

$$J_d = -\gamma \frac{\langle v_t \rangle}{4} C \Big|_{y=2\lambda/3} \quad \cdots(5)$$

ここで、

$\langle v_t \rangle$: 平均熱運動速度

γ : 固体表面ごく近傍(固体表面より $2\lambda/3$ 離れた位置, λ は分子の平均自由行程)での対象物質の減少割合

本モデルは、CFD解析スケールへ拡張処理が施され、乱流場でのオゾン濃度場を再現可能なチャンバー実験とCFDとの比較により、その予測精度が既往研究にて確認されている²⁵⁾。室内環境スケールの解析に式(5)を適用した報告例もある^{23,41)}。

また、壁面隣接セル(壁面境界に接する第一セル)のみにSink Term S_d を与えることで沈着現象をモデル化する手法も提案されている^{63,64)}。例えば、線型モデルやシグモイド型モデルとして以下のように記述されたモデルが提案されている。

$$S_d = -K \cdot \bar{C} \Big|_{y=\Delta y_1} \quad \cdots(6)$$

$$S_d = -\frac{K_1 \cdot \bar{C}}{K_2 + \bar{C}} \Big|_{y=\Delta y_1} \quad \cdots(7)$$

ここで、

K, K_1, K_2 : モデルパラメータ

Δy_1 : 壁座標 $y+ \leq 1$ の条件で定義された壁面第一セル定義点距離

式(5)~(7)で記述されるモデルは、壁面表面の粘性底層内に適用することを前提すれば、沈着分解量が材料表面濃度に依存せず、気相側の参照濃度と流体特性のみで決まるとの前提条件のもとで成立を仮定している。式(6)ならびに式(7)等をオゾンの壁面反応モデルとして適用し、パラメータ同定を実施した事例は皆無であるが、汎用CFDコードへの組み込みが容易であることから、今後の研究蓄積が期待される。

5.4 各種微生物との反応現象

薬剤による微生物の殺菌現象を記述するモデルとして、以下に示すような単純なモデルが1900年代初頭から提案されている。これは、Chick-Watsonモデルといわれる速度論的評価モデルである⁶⁶⁻⁶⁹⁾。

$$\frac{dN}{dt} = -k_{cw} C^n N \quad \cdots(8)$$

ここで、

N : 生菌濃度(生菌数)

C : 薬剤濃度

k_{cw} : 殺菌速度係数

n : モデルパラメータ (オゾンの場合は $n=1$ とされている^{68,69)})

薬剤濃度 C を一定に制御した条件 ($C=\text{const.}$) を仮定すると、式(8)は、以下のように展開できる。

$$\ln \left[\frac{N}{N_0} \right] = -k_{cw} C t \quad \cdots(9)$$

ここで、

N_0 : 初発生菌濃度(生菌数)

モデルパラメータ k_{cw} が既知であれば、薬剤濃度 C と暴露時間 t により殺菌効率を評価可能とされ、この値はCT値と呼ばれ汎用的に使用される。本モデルをオゾンガスによる室内環境制御に適用するためには、時間変動するであろう濃度 C の評価、不均一分布を形成するであろう濃度 C の適切な参照点の取り方(空間を代表する点かもしくは壁面近傍の値か)、濃度 C の依存性(高濃度短期除染と低濃度長期除染で同じ効果となるか)等に対する定量的な知見が必要となる。どの要素に着目しても、特に室内空気中での評価に用いるための基礎的な情報が欠落しているのが現状であろう。

5.5 CFDをベースとした既往の評価モデル

オゾンガスを用いた室内環境除染に対し、殺菌現象とCFDを連成または連携して評価するモデルや手法を検討した報告例は非常に少ないが、オゾンを用いた飲料水の消毒処理に関するCFDをベースとした評価手法については、報告例がある⁷⁰⁻⁷⁴⁾。Zhangらは、RANSモデルによる解法を前提として、前述の平均CT値 ϕ の輸送方程式を解くことで飲料水向けオゾ

ン反応器に関する消毒効率を評価する手法を検討している。

$$\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{\phi}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\frac{v_t}{S_{ct}} \right) \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial x_j} \right] + \bar{C} \quad \cdots(10)$$

ここで、 $\bar{C}$ は式(1)より決定される空間のオゾン濃度を示す。式(10)の拡散項(右辺第一項)では、乱流拡散が卓越するとして分子拡散を無視している。式(10)の計算結果を式(9)に適用することで消毒効率の空間分布を求めることが可能となる。反応による濃度減衰のモデル化については、微生物に関するデータを測定することが難しいもしくは十分でないとし、濃度の自己減衰として式(2)のような一次反応として近似する方法が検討されている。多少高次のモデル化として、式(11)に示すようなモデル化も提案されている^{70,71,74)}。

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{N}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(D_N + \frac{v_t}{S_{ct}} \right) \frac{\partial \bar{N}}{\partial x_j} \right] + B_c + O \quad \cdots(11)$$

式(11)中の N は式(8)の N と同一であり、ここで、 B_c は次のように式(3)ならびに式(8)(ここではモデル係数 $n=1$)を基礎とした二次反応モデルを組み込むことが提案されているが、濃度物質と微生物反応を二次反応モデルで記述する妥当性については議論の余地がある。

$$B_c = -k_i \bar{C} \bar{N} \quad \cdots(12)$$

式(11)について、微生物の成長・増殖といったプロセスは、生成項である O に含まれる。本論では、除染時間スケールは数時間程度を想定している。この時間スケールは、微生物の増殖時間と比べると短く、成長・増殖項は無視可能と考えられる。考慮する場合には、数理生物学の分野で発展している Malthus モデルや Verhulst モデルのような生物の増殖および減少プロセスを予測する速度論的なモデルの応用が考えられるが、モデル適用の妥当性などに課題があり、今後の更なる議論が必要な課題であろう。

6. 室内環境除染へのオゾンガス利用に関する今後の課題

室内環境除染にオゾンガスを用いる利点は多く、予測評価手法の構築は重要な研究課題であると考えられる。室内環境の除染は、比較的大空間かつ室内什器等が密集していることも想定される。壁体等の表面の除染は、人による拭き取り作業も有効であると考えられるが、拭き取りが困難な個所の除染や人件費等を含めたランニングコスト面の観点から、拡散性の良いガス状物質を用いた無人での除染作業も有効であろう。加えて本論で検討した除染剤は、人体影響が指摘されているものが殆どであり、リスク管理の観点からも無人での除染作業が有効となる場合も想定される。無人空間の除染作業を正確に管理するためには、CFDを活用した空間全体の予測評価手法の構築が必要になる。

5.5節で記述した飲料水の消毒に関する評価モデルや手法は、基本的にCFD解析技術を基にしており、室内環境除染の予測モデルとしてそのまま応用することは可能である。5.5節では飲料水中に存在する微生物に関する殺菌現象を対象としているが、空気中での濃度と微生物反応量を直接的に定量化した実験などは確認できなかった。式(12)で示したように気中での濃度-微生物反応は、二次反応速度定数を用いた反応モデルにより記述することは可能である。しかし、除染対象とオゾンの接触効率(または衝突確率)を考えた場合、水と比べて密度が1000分の1となる空気中での衝突確率は非常に小さくなり、そのため空気中での反応に着目する空間除染の効率は非常に小さくなると推察される。それに対して、二次元壁面への沈着後の除染は、接触確率の向上と接触時間の向上が同時に達成されるため、空間除染と比して効果が期待される。現状では、空気中での反応に着目する空間除染よりも、壁面表面除染を対象にすることが妥当と思われる。

壁面表面近傍のオゾン濃度と壁面上の除染対象微生物との関係性を正確に把握するためには、オゾン濃度分布を高い精度で予測することが必要になる。例えば、壁面に存在する微生物はオゾンガスの沈着現象に影響しないと仮定し、室内流れ場と濃度場を計算する。壁面第一メッシュ濃度を式(6)あるいは式(7)に適用することで室内環境除染に関するCFDとChick-Watsonモデルの簡易的な応用が考えられる。また、飲料水の消毒を対象とした解析では、微生物

との反応によるオゾン濃度の減衰を一分子反応で近似する手法がとられる場合が多いようであるが、ある表面の室内環境除染を考える場合には、壁面沈着現象が減衰の支配的な要因と仮定することも可能と考えられる。微生物が存在する表面での沈着ならびに殺菌現象に関するモデル化に関しての十分な議論が必要であるものの、沈着フラックスと微生物密度の相関関係を記述するモデリングはCFDを活用した評価手法の新たな方向性として考えられる。

7. まとめ

本論では、室内環境除染へのオゾンガス利用に関する既報研究のレビューを行うことで、オゾンガスによる微生物除染に関する現況と課題の整理を行った。

得られた知見を以下に整理して示す。

- (1) 現在検討されている各種薬剤とオゾンガスを比較した結果、オゾンガスはホルムアルデヒドの代替剤としてのみならず、医療および食品分野での幅広い応用に適用できる可能性を有している。
- (2) オゾンガスによる室内環境中の微生物への殺菌効果として、芽胞、真菌孢子およびウイルスに対する有意な除染作用が確認されており、比較的広範な微生物に対して、その除染作用が確認されている。
- (3) 室内にオゾンガスを放出することで除染を行う場合、室内空気の温度ならびに湿度条件が除染効率に与える影響は重要である。空気温度はほぼ室温環境下での知見に限定されており、除染効率の温度依存性に関する報告例は殆どない。また湿度条件との関係は多少議論されており、室温環境下にて相対湿度70～80%以上で有意に除染効果が上昇すると報告されている。しかしながら、除染効率の湿度依存性に関する定量的な知見も不足している。その他の干渉ガスによる影響も十分に検討されていない。
- (4) オゾンガスの室内濃度レベルと除染時間(暴露時間)、除染効率の関係は、オゾンガスを用いた除染手法を確立する上で本質的な重要課題である。水処理分野では古典的な一次元モデルを用いた定量評価の検討結果が存在するものの、室内環境中での定量的な評価手法は存在しない。
- (5) オゾンガスによる室内環境濃度分布を予測する

ための数理モデルに関する報告例はあるものの、室内環境中での除染の場合、オゾンガスと除染対象となる微生物が存在する壁面表面との反応現象のモデル化が重要となる。現状ではこの表面反応モデルの議論が欠落している。

注

注1) ウイルスとは他の生物の細胞を利用して自己複製し、自身は細胞を有しない。そのため細胞を構成単位として代謝と増殖を可能とするものを生物と定義する場合もあり、この定義に従えば、ウイルスは生物ではない、もしくは非細胞性生物として位置づけられる。生命化学の分野でもウイルスの分類に関しては明確結論が得られているわけでは無いが、本報では除染対象という大局から俯瞰することで、ウイルスも病原微生物の一種として扱うこととする。

注2) 本論は、オゾンガスによる室内環境除染の評価をすべてCFDのみで実施できるという趣旨のものではない。すべてのモデルパラメータは実験を通じて得られるべきものである。4章で論じているが、多くの実験的な研究は単純な形状や瞬時一様拡散といった理想化された条件での知見が多く見受けられた。建築空間は、チャンバー等と比べるとはるかに容積が大きく、また基本的には一品生産であり、すべてを規格化することも難しいため、汎用的な評価手法が必要になると考えられる。本論は、最終的にCFDによる予測評価に関する方向性を纏めているが、提案された手法を構築するためには、CFDによる予測評価法と実験を並列に考えた研究プロセスが重要と考えている。

注3) D値(D-value, Decimal Reduction Time)とは、死滅率を示す方法であり、微生物を90%殺滅するために必要な時間を示す。

注4) 殺菌効果はガス濃度と処理時間(または暴露時間)の積に比例するとされている。濃度(Concentration)と時間(Time)の積(積分値)をCT値とし、殺菌効果を表す指標として汎用的に用いられる。理論的背景については、5.4節で記述している。

引用文献

- 1) ヤン・ハッス、高階雅紀(監修)：医療現場の清浄と滅菌：中山書店、(2012)。

- 2) 土戸哲明ら：微生物制御，科学と工学：講談社，(2002).
- 3) 新谷英晴：高圧蒸気バリデーション：防菌防黴，Vol.37, No.8, pp.581-593, (2009).
- 4) International Agency for Research on Cancer : IARC CLASSIFIES FORMALDEHYDE AS CARCINOGENIC TO HUMANS : PRESS RELEASE, No.153, (2004).
- 5) 新谷英晴：製造環境内微生物の測定，評価及び制御⑦環境菌の滅菌剤：防菌防黴，Vol.36, No.11, pp.791-804, (2008).
- 6) 昼間隆治：製造環境内微生物の測定，評価及び制御⑫環境菌の過酸化水素滅菌事例：防菌防黴，Vol.37, No.8, pp.581-593, (2009).
- 7) 伊澤康一，田中昭司，山口一，渋谷勝利，小野正，松尾隆：クリーンルーム空調組込み型過酸化水素蒸気滅菌システム：防菌防黴，Vol.37, pp.795-802, (2009).
- 8) 柳宇，鍵直樹，池田耕一：空調システムにおける微生物汚染の実態と対策に関する研究第3報 オゾンによる殺菌性能に関する基礎的な検討：日本建築学会環境系論文集，Vol.73, No. 632, pp1197-1200, (2008-10).
- 9) 岩村卓嗣，長野克則，野上俊宏，松本紀友，新谷英晴，加藤美好，横井睦巳：オゾンガス滅菌システムの医薬品製造工場への導入効果：空気調和衛生工学会，No. 184, pp1-10, (2012-7).
- 10) 中村八寿雄，高木博司，釜瀬幸広，橋本光洋，榛葉紀久雄：オゾンガスによる消毒効果とリネン材への適用検討：環境感染誌，Vol.23, No.4, pp.273-279, (2008).
- 11) 森野博文，小泉朋子，三浦孝典，福田俊昭，柴田高：二酸化塩素ガス発生ゲル剤によるネコカリシウイルスの不活化の検討：YAKUGAKU ZASSHI, 133(9), pp.1017-1022, (2013).
- 12) 森野博文，松原あかね，福田俊昭，柴田高：極低濃度二酸化塩素ガスによる真菌 *Alternaria alternata* の菌糸成長抑制：YAKUGAKU ZASSHI, 127(4), pp.773-777, (2013).
- 13) IWAO KUROYAMA, SHIGEO OSATO, SHIGEKI NAKAJIMA, RYOICHI KUBOTA, TAKAHIRO OGAWA : Environmental Monitoring and Bactericidal Efficacy of Chlorine Dioxide Gas in a Dental Office : Biocontrol Science, Vol. 15, No. 3, pp.103-109, (2010).
- 14) T. Pottage, C. Richardson, S. Parks, J. T. Walker, A. M. Bennett : Evaluation of hydrogen peroxide gaseous disinfection systems to decontaminate viruses : Journal of Hospital Infection, 74, pp.55-61, (2010).
- 15) 山吉孝雄，土井均，巽典之，奥田清：Bioclean Roomにおけるオゾンの滅菌効果について：感染症学雑誌，第53巻，第6号，pp.283-291, (1979-6).
- 16) 内藤茂三：食品保存へのオゾンの利用に関する研究：日本食品工業学会誌，Vol.38, No.4, pp.360-367, (1991).
- 17) 藤井建夫ら：食品微生物学の基礎：講談社，(2013).
- 18) 竹見建ら：オゾン利用の理論と実際：リアライズ理工センター，(1985).
- 19) Stephen A. Kellsa, Linda J. Masona, Dirk E. Maierb, Charles P. Woloshukc : Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize : Journal of Stored Products Research, 37, pp.371-382, (2001).
- 20) Lise Stengaard Hansen, Peer Hansen, Karl-Martin Vagn Jensen : Effect of gaseous ozone for control of stored product pests at low and high temperature : Journal of Stored Products Research, 54, pp.59-63, (2013).
- 21) Ali A. Isikber, Christos G. Athanassiou : The use of ozone gas for the control of insects and micro-organisms in stored products : Journal of Stored Products Research, In Press, Corrected Proof, Available online 16, (2014).
- 22) D. Poppendieck, H. Hubbard, M. Ward, C. Weschler, R. L. Corsi : Ozone reactions with indoor materials during building disinfection : Atmospheric Environment, Volume 41, Issue 15, pp.3166-3176, (2007).
- 23) 伊藤一秀，加藤信介：各種建材を設置した居室模型内オゾン気中濃度分布の測定と沈着モデルを組み込んだ数値解析：空気調和・衛生工学会論文集，No. 104, pp.41-50, (2005-11).
- 24) 伊藤一秀：乱流場におけるオゾン-テルペン反応量の測定と二分子反応モデルによる数値解析：日本建築学会環境系論文集，No. 607, pp.51-58,

- (2006-9).
- 25) Kazuhide Ito and Hiroshi Harashima : Fundamental Chamber Experiment on Indoor Secondary Organic Aerosol Derived from Ozone / VOC reactions : Journal of Asian Architecture & Building Engineering, JAABE, Vol. 7, No.2, pp.419-425, (2008).
 - 26) 伊藤一秀, 原嶋寛: 室内環境中でのオゾン-テルペン反応に伴うSOA核生成に関する基礎的考察: 日本建築学会環境系論文集, Vol.74, No.642, pp.957-963, (2009-8).
 - 27) Kazuhide Ito and Hiroshi Harashima : Coupled CFD analysis of size distributions on indoor secondary organic aerosol derived from ozone/limonene reactions : Building and Environment, Volume 46, Issue 3, pp.711-718, (2011).
 - 28) 杉本英俊: オゾンの基礎と応用, 光琳, (1996).
 - 29) Roger Atkinson and William P. L. Carter : Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions : Chemical Reviews, Vol. 84, No. 5, pp.437-470, (1984).
 - 30) Roger Atkinson and Janet Arey : Atmospheric degradation of volatile organic compounds: Chemical Reviews, 103, pp.4605-4638, (2003).
 - 31) Philip S. Bailey : The Reactions of Ozone with Organic Compounds: Chemical Reviews, Vol. 58, No. 5, pp.925-1010, (1958).
 - 32) P. Hunter, S. T. Oyama : Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging Technologies, Wiley-Interscience, New York, (2000).
 - 33) Hubbell BJ, Hallberg A, McCubbin DR, Post E : Health-related benefits of attaining the 8-hr ozone standard : Environ. Health Perspect, 113(1), pp.73-82, (2005).
 - 34) McDonnell WF, Abbey DE, Nishino N, Lebowitz MD : Long-term ambient ozone concentration and the incidence of asthma in nonsmoking adults : the AHSMOG Study. Environ Res., 80, pp.110-121, (1999).
 - 35) Weschler CJ : Ozone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry. Indoor Air 10 (4), pp. 269-288, (2000).
 - 36) Weschler C. J. : Chemical reactions among indoor pollutants: what we've learned in the new millennium, Indoor Air 14 (Suppl 7), pp.184-194, (2004).
 - 37) C. J. Weschler : Ozone's Impact on Public Health: Contributions from Indoor Exposures to Ozone and Products of Ozone-Initiated Chemistry : Environ Health Perspect., 114(10), pp.1489-1496, (2006).
 - 38) P Wolkoff, et al. : Formation of Strong Airway Irritants in Terpene / Ozone Mixture, Indoor Air, 10, pp. 82-91, (2000).
 - 39) Peder Wolkoff, Per A. Clausen, Cornelius K. Wilkins, Karin S. Hougaard, Gunnar D. Nielsen : Formation of strong airway irritants in a model mixture of (+)- α -pinene/ozone : Atmospheric Environment, 33, pp.693-698, (1999).
 - 40) C. J. Weschler, H. C. Shields : Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles : Atmospheric Environment, 33 (15), pp. 2301-2312, (1999).
 - 41) Dan Nørtoft Sørensen, Charles J. Weschler : Modeling-gas phase reactions in indoor environments using computational fluid dynamics : Atmospheric Environment, Volume 36, Issue 1, pp.9-18, (2002).
 - 42) Peder Wolkoff, Søren T. Larsen, Maria Hammer, Vivi Kofoed-Sørensen, Per A. Clausen, Gunnar D. Nielsen : Human reference values for acute airway effects of five common ozone-initiated terpene reaction products in indoor air : Toxicol. Lett. 216, pp.54-64, (2013).
 - 43) J. Toftum, S. Freund, T. Salthammer, C. J. Weschler : Secondary organic aerosols from ozone-initiated reactions with emissions from wood-based materials and a "green" paint : Atmospheric Environment, Volume 42, Issue 33, pp.7632-7640, (2008).
 - 44) D. G. Poppendieck, H. F. Hubbard, C. J. Weschler, R. L. Corsi : Formation and emissions of carbonyls during and following gas-phase ozonation of indoor materials : Volume 41, Issue 35, pp.7614-7626, (2007).
 - 45) Aakash C. Rai, Qingyan Chen : Simulations of ozone distributions in an aircraft cabin using computational fluid dynamics : Atmospheric Environment, Volume 54, pp.348-357, (2012).
 - 46) Brett C. Singer, Beverly K. Coleman, Hugo Destailhats, Alfred T. Hodgson, Melissa M. Lunden,

- Charles J. Weschler, William W. Nazaroff : Indoor secondary pollutants from cleaning product and air freshener use in the presence of ozone : *Atmospheric Environment*, Volume 40, Issue 35, pp. 6696-6710, (2006).
- 47) Kalliopi Mylona, Efstathia Kogkaki, Michael Sulyok, Naresh Magan : Efficacy of gaseous ozone treatment on spore germination, growth and fumonisin production by *Fusarium verticillioides* in vitro and in situ in maize : *Journal of Stored Products Research*, 59, pp.178-184, (2014).
- 48) Nurul A. Alwi, Asgar Ali : Reduction of *Escherichia coli* O157, *Listeria monocytogenes* and *Salmonella enterica* sv. Typhimurium populations on fresh-cut bell pepper using gaseous ozone : *Food Control*, Volume 46, pp.304-311, (2014).
- 49) J. B. Hudson, M. Sharma, M. Petric : Inactivation of Norovirus by ozone gas in conditions relevant to healthcare : *Journal of Hospital Infection*, Volume 66, Issue 1, pp.40-45, (2007).
- 50) Meltem Yesilcimen Akbas, Murat Ozdemir : Application of gaseous ozone to control populations of *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* and *Bacillus cereus* spores in dried figs : *Food Microbiology*, Volume 25, Issue 2, pp.386-391, (2008).
- 51) 福永栄, 山下正忠, 鈴木達夫, 鈴木由美子, 高橋亮二, 下山利行 : 院内感染起因菌のオゾンガス殺菌特性 : 防菌防黴, Vol.27, No.6, pp.359-367, (1999).
- 52) Ahmet Aydogan, Mirat D. Gurol : Application of Gaseous Ozone for Inactivation of *Bacillus subtilis* Spores : *J. Air and Waste Manage. Assoc.* 56, pp.179-185, (2006).
- 53) Mie Sakurai, Ryoji Takahashi, Sakae Fukunaga, Shigefumi Shiomi, Koji Kazuma, Hideharu Shintani : Several Factors Affecting Ozone Gas Sterilization : *Biocontrol Science*, Vol. 8, No. 2, pp. 69-76, (2003).
- 54) 小寺恵介, 塩原卓也 : 過酸化水素蒸気の凝縮を生じさせない無菌室の除染効果について : 日本PDA学術誌GMPとバリデーション, Vol. 12, No.1, pp.1-7, (2010).
- 55) Kozo Ishizaki, Nariko Shinriki and Hidetoshi Matsuyama : Inactivation of *Bacillus* spores by gaseous ozone : *Journal of Applied Bacteriology* Volume 60, Issue 1, pages 67-72, (1986).
- 56) Chunchieh Tseng, Chihshan Li : Inactivation of Surface Viruses by Gaseous Ozone : *Journal of Environmental Health*, 70, 10, pp.56-62, (2008).
- 57) 宋宮功 : オゾンハンドブック, 日本オゾン協会 (2004).
- 58) 例えば, United States Environmental Protection Agency, "OZONE GENERATORS THAT ARE SOLD AS AIR CLEANERS: An Assessment of Effectiveness and Health Consequences", April 4, (2001).
- 59) 日本産業衛生学会 : 許容濃度等の勧告(2013年度) : 産業衛生学雑誌, Vol.55, No. 5, pp.182-208, (2013-9).
- 60) 高橋幹二 : エアロゾル学の基礎, 森北出版, (2003).
- 61) K. Takahashi and M. Kasahara : A theoretical study of the equilibrium particle size distribution of aerosols : *Atmospheric Environment*, vol.2 Pergamon Press, pp.441-453, (1968).
- 62) K. Takahashi, M. Kasahara, M. Itoh : A kinetic model of sulfuric acid aerosol formation from photochemical oxidation of sulfur dioxide vapor : *Journal of Aerosol Science*, Volume 6, Issue 1, pp.45-55, (1975).
- 63) Matthew F. Verce, Buvaneswari Jayaraman, Timothy D. Ford, Scott E. Fisher, Ashok J. Gadgil and Tina M. Carlsen : Minimizing Decomposition of Vaporized Hydrogen Peroxide for Biological Decontamination of Galvanized Steel Ducting : *Environ. Sci. Technol.*, 42, pp.5765-5771, (2008).
- 64) 田中郁生, 辻勇, 洞田浩文, 伊藤一秀 : 過酸化水素H₂O₂の室内濃度分布予測と除染効果のモデル化第1報壁面吸着分解モデルとモデルパラメータ同定 : 日本建築学会環境系論文集, Vol. 79, No. 702, pp.671-680, (2014-8).
- 65) J. A. Cano-Ruiz, D. Kong, R. B. Balas, W. W. Nazaroff : Removal of reactive gases at indoor surfaces: Combining mass transport and surface kinetics : *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, Volume 27, Issue 13, pp.2039-2050, (1993).
- 66) Chick, H. : *J. Hyg.*, 8, 92, (1908).
- 67) Watson, H. E. : *J. Hyg.*, 8, 536, (1908).

- 68) Ning Ding, Norman F. Neumann, Luke M. Price, Shannon L. Braithwaite, Aru Balachandran, Gordon Mitchell, Miodrag Belosevic, Mohamed Gamal El-Dina : Kinetics of Ozone Inactivation of Infectious Prion Protein : *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 79, no. 8, pp.2721-2730, (2013).
- 69) Nimrata K. Hunt and Benito J. Marinas : INACTIVATION OF ESCHERICHIA COLI WITH OZONE: CHEMICAL AND INACTIVATION KINETICS : *Wat. Res.*, Vol.33, No.11, pp.2633-2641, (1999).
- 70) B. A. Wols, J. A. M. H. Hofman, W. S. J. Uijttewaalt, L. C. Rietveld, J. C. van Dijk : Evaluation of different disinfection calculation methods using CFD : *Environmental Modelling & Software*, Volume 25, Issue 4, pp.573-582, (2010).
- 71) Jie Zhang, Andrés E. Tejada-Martínez, Qiong Zhang, Hongxia Lei : Evaluating hydraulic and disinfection efficiencies of a full-scale ozone contactor using a RANS-based modeling framework : *Water Research*, Volume 52, pp.155-167, (2014).
- 72) A. Cockx, Z. Do-Quang, A. Liné, M. Roustan : Use of computational fluid dynamics for simulating hydrodynamics and mass transfer in industrial ozonation towers : *Chemical Engineering Science*, Volume 54, Issue 21, pp.5085-5090, (1999).
- 73) Jie Zhang, Andrés E. Tejada-Martínez, Qiong Zhang : Developments in computational fluid dynamics-based modeling for disinfection technologies over the last two decades: A review : *Environmental Modelling & Software*, Volume 58, pp.71-85, (2014).
- 74) D. J. Greene, C. N. Haas, B. Farouk : Computational fluid dynamics analysis of the effects of reactor configuration on disinfection efficiency : *Water Environ. Res.*, 78 (9), pp. 909-919, (2006).
- 75) 柏木義勝, 植田忠彦, 土屋悦輝 : オゾンガスによる殺菌・滅菌に関する検討 : 東京都立衛生研究所研究年報, 38, pp.22-27, (1978).
- 76) 新谷英晴, 小阪教由, 奥田舜治 : 種々の滅菌法に關与するOHラジカルの有効性ならびに安全性と家電製品のウイルス不活性化に対する有効性について : 防菌防黴, Vol.39, No.2, pp.83-89, (2011).
- 77) JASON L. RENNECKER, BENITO J. MARINÄS, JAMES H. OWENS and EUGENE W. RICE : INACTIVATION OF CRYPTOSPORIDIUM PARVUM OOCYSTS WITH OZONE : *Wat. Res.*, Vol. 33, No. 11, pp. 2481-2488, (1999).
- 78) Amy Driedger, Ernö Staub, Ulrich Pinkernell, Benito Mariñas, Wolfgang Köster, Urs von Gunten : Inactivation of bacillus subtilis spores and formation of bromate during ozonation : *Wat. Res.*, Volume 35, Issue 12, pp. 2950-2960, (2001).
- 79) Yeon Jung Jung , Byung Soo Oh, Joon-Wun Kang : Synergistic effect of sequential or combined use of ozone and UV radiation for the disinfection of *Bacillus subtilis* spores : *Wat. Res.*, Volume 42, Issues 6-7, pp. 1613-1621, (2008).
- 80) Essam A. Makky, Gui-Su Park, Ik-Won Choi, Sung-Il Cho, Hyunook Kim : Comparison of Fe(VI) (FeO_4^{2-}) and ozone in inactivating *Bacillus subtilis* spores : *Chemosphere*, Volume 83, Issue 9, pp.1228-1233, (2011).
- 81) 西村秀一 : 殺菌性能を有する空中浮遊物質の放出を謳う各種電気製品の, 寒天平板培地上の細菌に対する殺菌能の本体についての解析, 各種電気製品の寒天平板培地上の殺菌の本体 : 感染症学雑誌, Vol. 86, No. 6, pp. 723-733, (2012).
- 82) 内沼幸子, 村山良介 : オゾン滅菌法の条件 : 東邦医学会雑誌, 38(3), pp.417-430, (1991).
- 83) Ahlem Mahfoudh, Jean Barbeau, Michel Moisan, Annie Leduc, Jacynthe Séguin : Biocidal action of ozone-treated polystyrene surfaces on vegetative and sporulated bacteria : *Applied Surface Science*, Volume 256, Issue 10, pp. 3063-3072, (2010).