

pH 制御次亜塩素酸ナトリウム水溶液の空間霧化による施設環境の殺菌

Disinfection of the Institutional Environment by Fogging with pH-Controlled Sodium Hypochlorite Solution

岡山県工業技術センター 化学・新素材グループ 洗浄・殺菌チーム

(〒701-1296 岡山市北区芳賀 5301)

*Team Cleaning and Disinfection, Chemistry & New Material Group,
Industrial Technology Center of Okayama Prefecture,
5301 Haga, Kita-ku, Okayama 701-1296, Japan*

福崎智司、竹原淳彦、浦野博水、高橋和宏

Satoshi Fukuzaki, Atsuhiko Takehara, Hiromi Urano, and Kazuhiro Takahashi

昨今、集団食中毒や院内感染の発生、そして新型インフルエンザの流行に見られるような大型感染症の流行が社会問題となっている。この対策として、施設環境（食品製造設備・機器の表面、空間）に存在する有害微生物ならびにウイルスの不活化を有人下で可能にする技術の開発が急務となっている。

私共の研究グループでは、pH を制御した次亜塩素酸ナトリウム水溶液の洗浄・殺菌機序の解明を進めながら、次亜塩素酸水溶液を超音波振動子により微細粒子状に霧化して空間噴霧する「ドライ噴霧殺菌法」の開発に取り組んでいる。ここでは、次亜塩素酸水溶液の殺菌作用の pH および温度依存性について紹介するとともに、霧化微細粒子としても優れた殺菌効果を発揮することを示す。



超音波霧化器

【はじめに】

高い清浄度が要求される食品製造施設では、空中浮遊菌による汚染の防止対策が重要な課題である。施設環境の微生物制御法としては、作業区分を区画化するゾーニングや無菌フィルターを用いた空気の清浄化などの遮断技術が有効である。しかし、作業者が活動する空間では、塵埃や表面付着菌の飛散が起これば空気汚染の原因となるため、遮断技術だけでは空間中の微生物制御は不十分であり、何らかの直接的な殺菌技術を必要とする。

空間噴霧する殺菌剤に求められる特性としては、①殺菌スペクトルが広い、②速効性がある、③消臭効果がある、④人体（皮膚・粘膜）に対して安全である、⑤食品添加物に指定されている、⑥耐性菌が出現しにくい、⑦安価である、等々が挙げられる。また、殺菌剤溶液の噴霧に求められる項目としては、①各種表面を殺菌剤溶液で濡らさない、②空気対流を起こさない（微生物を移動させない）、③空間環境中に均一に拡散させる、④装置が安価である、等々が挙げられる。

次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) は、広い殺菌スペクトルと速効性をもつ殺菌剤であり、食品産業をはじめ医療、保健介護施設において長年汎用されてきた。しかし、水で希釈したアルカリ性の NaOCl 水溶液は pH によっては皮膚や粘膜への刺激性を有することから、有人下での空間噴霧は実施されていなかった。一方、近年では、NaOCl と塩酸を水に希釈混合して製造する弱酸性 NaOCl 水溶液が普及し始めており、人の皮膚や粘膜を刺激することなく低濃度で高い殺菌効果を発揮することが実証されている。

本稿では、種々の pH に調整した次亜塩素酸ナトリウム水溶液の洗浄・殺菌作用および作用効果における温度の影響について解説するとともに、固体表面上の細菌に対する弱酸性次亜塩素酸水溶液の超音波霧化の殺菌効果について紹介する。

1. 次亜塩素酸の化学的特性

次亜塩素酸 (HOCl) の第一の特性は、酸化作用を示すことである。次亜塩素酸は、水分子 (HOH) の 1 つの水素 (H) が塩素 (Cl) に置換された物質である。HOCl 分子中の塩素原子の酸化数は +1 であり、 Cl^+ として強い求電子種として作用する。すなわち、 Cl^+ は $C=C$, $C=N$, $C-N$ (ペプチド結合を含む), $-NH_2$, $-SH$ 等の電子密度の高い結合部位 (δ^-) を選択的に攻撃することになる。その結果、 Cl^+ は他の物質から 2 個の電子 ($2e^-$) を奪い、自ら Cl^- となる過程で殺菌、洗浄、漂白、脱臭等の作用を示す。

次亜塩素酸の第二の特性は、弱酸であり (解離定数: $pK_a = 7.5$, $25^\circ C$)、溶液の pH に依存して次亜塩素酸イオン (OCl^-) と水素イオン (H^+) に解離することである。

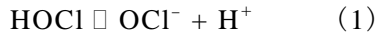


図 1 に、非解離型次亜塩素酸 (HOCl) の存在比率と溶液の pH の関係を示す。たとえば、通常の使用濃度に希釈された次亜塩素酸ナトリウム溶液は弱アルカリ性 (pH8~10) であるため、次亜塩素酸は主として OCl^- として存在する。一方、弱酸性領域 (pH4~6) では非解離型の HOCl が高比率で存在する。さらに酸性側の pH では、HOCl の一部は溶存塩素 (Cl_2) に変化する。HOCl の解離平衡成分である HOCl, OCl^- , Cl_2 はいずれも殺菌効力を有しており、これらを総称して遊離有効塩素という。次亜塩素酸ナトリウムの使用上のポイントは、殺菌の主たる因子は HOCl (弱酸性) であり、洗浄の主たる因子は OCl^- (アルカリ性) であることを認識していくことである。

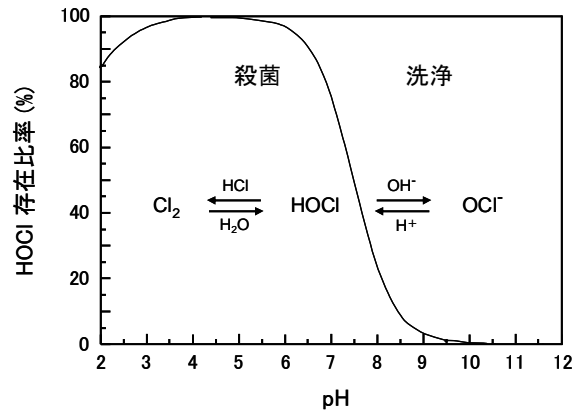


図1. 遊離有効塩素の化学平衡とpHの関係

2. 次亜塩素酸の殺菌特性

次亜塩素酸ナトリウムの希薄溶液 (pH7.5~10) および弱酸性水溶液 (pH5~6.5) の殺菌効果は、全遊離有効塩素濃度ではなく非解離型 HOCl の濃度に強く依存する。これは、微生物細胞内部への HOCl の透過性と密接に関係している。

図 2 に、pH 5.7, 7.6, 9.3 に調整した次亜塩素酸水溶液 (遊離有効塩素 2.5 ppm) を用いて *Pseudomonas* 属細菌を殺菌処理したときの生残率 (T 分後の生菌数 / 初期生菌数) の変化を示す。横軸は、有効塩素濃度 (C) と処理時間の積 (CT 値)、縦軸は生残率の対数値である。pH が弱アルカリ性から弱酸性に低下するほど、死滅速度が大きくなった。これは、各 pH における HOCl 濃度の違いに起因している。この結果から、CT 値を 25 ppm・min に設定することで、 10^6 オーダーの細菌を死滅させることが可能であることがわかる。

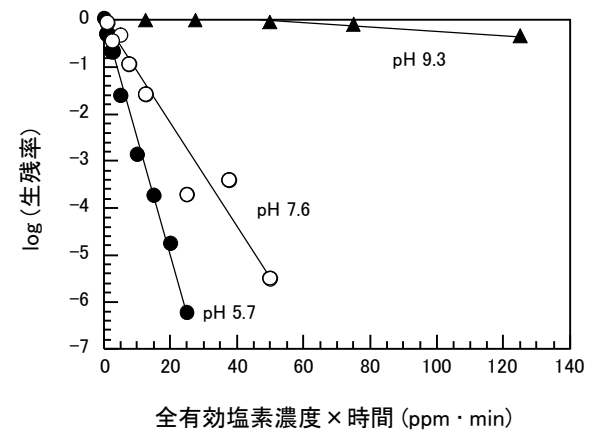


図2. pHの異なる次亜塩素酸水溶液を用いた殺菌における*Pseudomonas*属細菌の生残曲線

図 3 に、pH6.5, 遊離有効塩素 50 ppm に調整した弱酸性次亜塩素酸水溶液に手指を 30 秒間浸漬したときの一般細菌数の変化を示す (CT 値=25 ppm・min)。未処理の手指には 10^5 オーダ

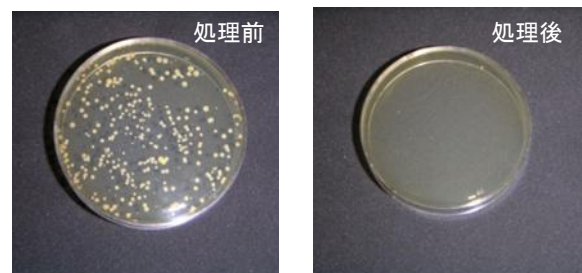


図3. 弱酸性次亜塩素酸水溶液 (pH 6.5, 50ppm) に30秒間浸漬処理した後の手指の生菌数の変化

一の細菌が検出されたが、弱酸性次亜塩素酸水溶液を用いた浸漬処理により、生菌数は検出されなかった。

図4に、pH 5.7に調整した次亜塩素酸水溶液（遊離有効塩素 2.5 ppm）を用いて 15～40℃で *Pseudomonas* 属細菌を殺菌処理した時の生残曲線を示す。いずれの温度においても、CT値に対して擬似一次反応に従って直線的な生残曲線が得られた。また、温度が増加するとともに死滅速度が大きくなる傾向が見られた。死滅速度定数 k （グラフの傾き）は Arrhenius 型の温度依存性を示し、温度が 10℃上昇する毎に k は約 2倍増加すると概算されている。

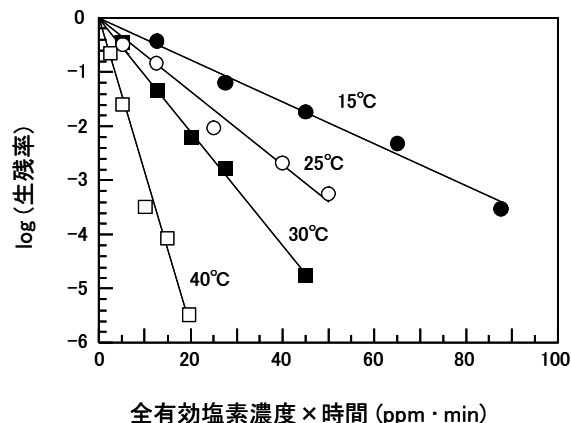


図4 弱酸性次亜塩素酸水溶液 (pH 5.7, 2.5ppm)を用いた *Pseudomonas*属細菌の殺菌における温度の影響

3. 次亜塩素酸イオンの洗浄特性

図5に、水洗浄後にタンパク質汚れが残存した硬質表面を対象に、種々の pH(4～13)に調整した次亜塩素酸ナトリウム水溶液（遊離有効塩素 1,000ppm）で洗浄したときの除去率を示す。水酸化ナトリウム溶液および希塩酸溶液を用いた洗浄と比較すると（図中▲印）、次亜塩素酸の添加効果は、pHが7以上のアルカリ性領域において、pHが高くなるほど顕著に現れた（図中○印）。除去率の増加を示す曲線は、図1における HOCl の比率の減少と負の相関を示しており、洗浄操作における次亜塩素酸の活性因子が OCl⁻であることを示唆する結果である。すなわち、仮に有効塩素濃度が 1,000ppm と高濃度で存在しても、弱酸性の pH 溶液であれば次亜塩素酸 (HOCl) の添加効果は期待できないことが理解できる。

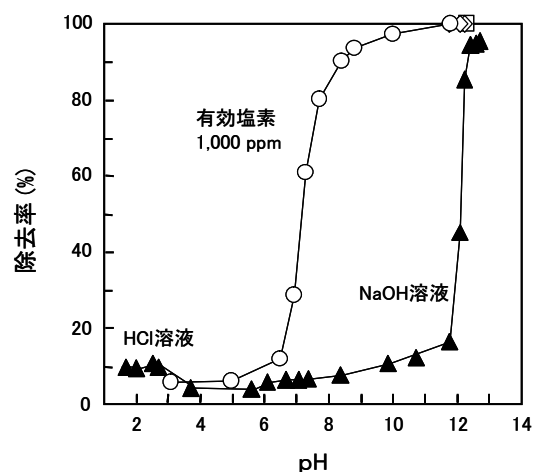


図5. 硬質表面に付着したタンパク質の除去に及ぼす次亜塩素酸水溶液 (1,000ppm)の pHの影響

4. 超音波霧化法による殺菌

4.1 超音波霧化

液体の底部から液面に向けて超音波を照射すると、音としての性質（圧力）の振動が伝搬し、局所的に圧力の増加と減少が繰り返す。その結果、液面では噴水の発生と表面張力の低下が起こり、液体が微細粒子化されて霧状に浮遊する。この現象を、超音波霧化と呼んでいる。微細粒子の粒径は、超音波振動子の共振周波数に依存することから、ある一定範囲の粒径に制御して霧化することも可能である。

4.2 超音波霧化による大腸菌の殺菌

図6に、pH 6.0, 遊離有効塩素濃度 2～4 ppmに調整した弱酸性次亜塩素酸水溶液の霧化微細粒子による大腸菌の殺菌効果を示す。図の横軸は、噴霧気流中の有効塩素濃度と曝露時間の濃度時間積、縦軸は生残率の対数値である。固体表面に有機物が存在しない表面の場合（図6左）、生残率の対数減少は、濃度時間積に比例して直線性を示した。生菌数は、 $9 \text{ mg} \cdot \text{min} / \text{m}^3$ （15分曝露）で約3桁減少、 $12 \text{ mg} / \text{m}^2 \cdot \text{min}$ （20分曝露）で約4桁減少することがわかった。このように、弱酸性次亜塩素酸水溶液の霧化微細粒子の噴霧気流が直接接触する固体表面であれば、希薄な水溶液の霧化噴霧でも効果的な殺菌が行えること

が示された。殺菌効果は濃度時間積に依存することから、遊離有効塩素濃度および噴霧時間を調節することによって、最適な殺菌条件を設定することができる。

一方、固体表面に次亜塩素酸と反応する有機物が存在する場合、低濃度水溶液(2~4 ppm)では次亜塩素酸が有機物成分と反応して直ちに消失するため、20分間の曝露では生菌数の変化は全く見られなかった。そこで、遊離有効塩素濃度を440 ppmに増加させて霧化殺菌を行った結果(図6右)、有機物汚れない表面と同等の曝露時間で目的とする殺菌効果を達成することができた。固体表面の霧化殺菌の場合は、各種洗浄操作により表面の有機物汚れを十分に除去しておく必要がある。

図7に、メンブレンフィルター上に存在する大腸菌に対し、弱酸性次亜塩素酸水溶液(pH6.0, 2 ppm)の霧化微細粒子を接触させたときの生菌数の変化を示す。未処理のフィルターには450個の生菌数が検出されたが、20分間の霧化噴霧処理により生菌数は検出されなかった。

このように、弱酸性次亜塩素酸水溶液の超音波霧化法は、表面を濡らさないドライ殺菌法として有望視されている。

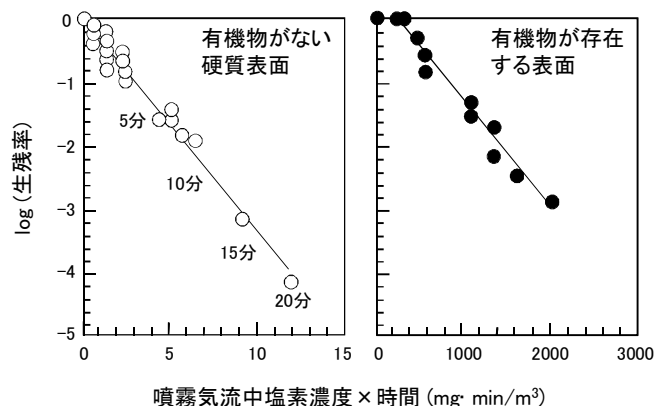


図6 弱酸性次亜塩素酸水溶液(pH 6.0; 2~4ppm)の超音波霧化による固体表面上の大腸菌の殺菌

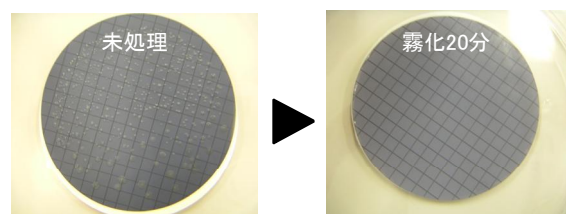


図7. 弱酸性次亜塩素酸水溶液(pH 6.0, 2 ppm)の超音波霧化による固体表面上の大腸菌の生菌数の変化

4.3 霧化器の開発事例

右の写真は、岡山県内の機器メーカーと当センターが共同開発した超音波霧化器である。特殊な超音波振動子ユニットを用いることにより、平均粒子径約4μm程度の霧化微細粒子を噴霧することを可能としている。現在、食品工場用、卓上用、事業所用(事務所、待合室)の霧化器を開発したところである。



写真. 用途別に開発中の弱酸性次亜塩素酸水溶液の霧化器
①工場用(旋回噴霧式), ②卓上用, ③事業所用

4.4 超音波霧化の活用事例

弱酸性次亜塩素酸水溶液の霧化殺菌は、人の皮膚や粘膜を刺激することなく低濃度で高い殺菌効果を発揮することから、食品製造現場での利用をはじめ、事務所、待合室、宿泊・娯楽施設、病室、老人ホーム、学校、飲食店、理・美容院などで活用され始めている。

【おわりに】

弱酸性次亜塩素酸水溶液は、種々の細菌(グラム陰性・陽性菌、芽胞)やウイルス(ノロウイルス、インフルエンザウイルス等)に対して優れた不活化作用を示すことが知られている。今後、液体としてだけでなく、霧化微細粒子としての利用法が進み、新たなドライ噴霧殺菌手法の一つとして種々の施設環境で適用されることを望んでいる。