

# 乾式と湿式の除菌技術に関する研究

坂村 喬史, 斎藤 隆之, 赤澤 敏之

## Studies on the Dry and Wet Sterilizing Technology

Takashi SAKAMURA, Takayuki SAITOU, Toshiyuki AKAZAWA

### 抄 録

新しい除菌技術として、大気圧低温プラズマ処理と酸性電解水処理が注目されている。プラズマ発生技術の進展で大気中においてあらゆるガス種の低温プラズマを発生させることが可能となった。また、最近の電解水製造技術では酸性やアルカリ性などの様々な水溶液を容易に製造することができる。

本研究では、除菌の対象として酵母菌を選び大気圧低温プラズマ処理による乾式の除菌効果と、酸性電解水処理による湿式の除菌効果を検証した。酸素ガスまたは窒素ガスをガス種としたプラズマ処理ではともに除菌の効果があり、窒素ガスより酸素ガスの方が除菌の効果が高いことが示された。酸性電解水処理では酵母菌の水溶液に対して1 vol%の割合で酸性電解水を添加した場合、処理前と比較して90%以上酵母菌が減少し除菌の効果を確認できた。さらに、酸性電解水が金属に及ぼす腐食の影響として、腐食電流密度測定を行った結果、SUS304鋼に対して0.21mm/年の腐食速度が算出された。これは同一測定条件下での人工海水中で得られた腐食速度の5倍の大きさであった。

**キーワード：**大気圧低温プラズマ、プラズマ表面処理、酸性電解水、除菌、腐食電流密度測定

### 1. はじめに

除菌や洗浄は食品機械や医療分野において重要な課題であり、効果的な除菌・洗浄技術が必要とされている。近年、研究が行われている除菌・洗浄技術として、プラズマ処理や電解水処理が注目されている。

プラズマを用いた殺菌技術は、医療分野で研究開発が行われてきた。1990年代にはRF電源方式のプラズマ滅菌装置が販売され、その後、非平衡のプラズマなど様々なタイプのプラズマを用いた低温滅菌に関する研究が活発に行われるようになった<sup>1,2)</sup>。プラズマ処理は2000年代から、電子機器産業において基材の表面改質を目的として大気圧プラズマ処理の適用が検討され始めた。特に、プラズマ発生技術の進展でプラズマ処理装置は、従来のヘリウムガスやアルゴンガスのほかに、酸素や窒素等の様々なガス種が使用できるようになり、また、使用したガス種によって基材の表面改質への効果が異なることが報告されている<sup>3)</sup>。当該研究グループの過去の報告においては、シリコンゴムの親水化のため、大気圧低温プラズマ装置を用いて表面処理を行った実験では、窒素ガスに0.1 vol%の酸素ガスを混合させたときが最も親水化が促進される研究結果がある<sup>4)</sup>。

電解水処理では、電解水製造技術の進展により、酸性やアルカリ性の電解水などの様々な水溶液を容易に製造することが可能となった。特に酸性電解水では主成分が次亜塩素酸であり、殺菌作用及び安全性から食品添加物としての用途が認可されており<sup>5)</sup>、使用量やその適用範囲が拡大してきている。しかしながら、酸性の水溶液であるため、容器や配管等に用いられる金属への腐食の影響が懸念される。

本研究では大気圧低温プラズマ処理による乾式の除菌効果と、酸性電解水処理による湿式の除菌効果を調査した。また、電解水が金属に及ぼす腐食の影響を調べるために、水素イオン濃度、酸化還元電位及びSUS304鋼に対する腐食電流密度の測定を行った。

### 2. 酵母菌を対象とした除菌効果の検証

除菌効果を調べる評価対象の菌としてドライイースト由来の酵母菌を用いた。図1にレーザー顕微鏡(HD100D, レーザーテック製)による酵母菌と青カビの観察写真を示す。図1から酵母菌は全長数 $\mu\text{m}$ の粒子状の形をしている。一方、青カビは筆状の形をした構造が観察され、先端部に数 $\mu\text{m}$ の粒子状の胞子が付いている。形状は全く異なるが酵母菌と青カビなどカビ類は真核生物 菌界 子嚢(しのう)菌門に属した同じ分類の微生物である<sup>6)</sup>。このため、酵母菌に対して効果のある除菌方法はカビ類に対しても、その効果が期待で

事業名：経常研究

課題名：抗菌性皮膚の形成と除菌・洗浄に関する研究

き、毒性などが無く取り扱いが容易であるため、除菌の実験の対象として酵母菌を選択した。

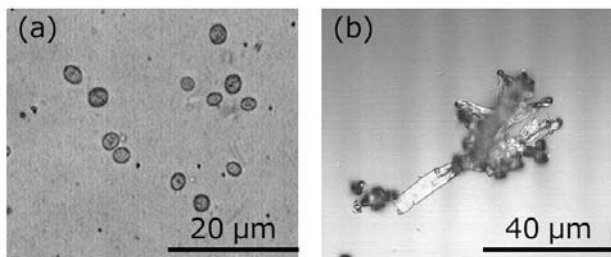


図1 レーザー顕微鏡による微生物の観察写真(a)ドライイースト由来の酵母菌, (b)ブルーチーズ由来の青カビ

### 2.1 大気圧低温プラズマを用いた乾式の除菌

プラズマを用いた乾式の除菌の試験には、図2(a)に示す、大気圧下で低温プラズマを生成できる、常圧プラズマ表面処理装置 (AP-TO 2-L120, 積水化学工業製) を用いた。プラズマ発生条件は、周波数: 30kHz, パルス幅: 5 μs, ピーク電圧: 11.5kVで一定とした。プラズマに使用したガスは窒素ガス (純度: 99.99vol%以上, エア・ウォーター製) と酸素ガス (純度: 99.5vol%以上, エア・ウォーター製) である。実験にはダイレクトプラズマ方式を使用した。プラズマを発生させる電極ヘッドを図2(b)に示す。これは図2(c)の模式図に示すように、電極ヘッドが試験片基材上下に配置し、プラズマを発生させる方式である。試験片は、0.8wt%の塩化ナトリウム水溶液にドライイーストを1wt%添加した水溶液を混合し、70×50×1mmのアルミ板上に1.0mlほど塗布し、乾燥させたものを用いた。この試験片に対して各ガス種のプラズマ処理を10min行った後、基板上の残存した生菌の評価は、スタンプ法でべたんチェック®25 (標準寒天培地, 栄研化学製) を用い目視にて行った。

図3上段にプラズマ処理を行った基材と未処理の基材を示す。写真中の白色部が塗布し、乾燥させたドライイーストである。いずれの基材においてもプラズマ処理による変色などの外観の変化は認められなかった。この白色部分からスタン

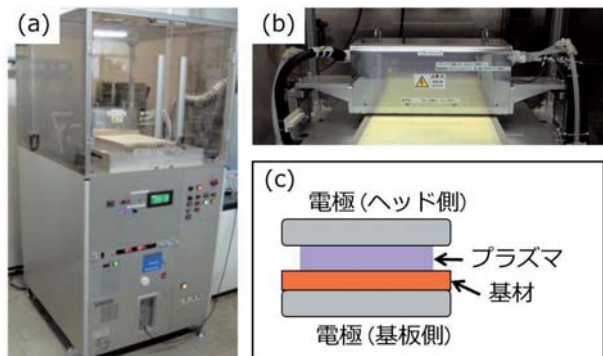


図2 常圧プラズマ表面処理装置の外観写真(a)本体, (b)電極ヘッド, (c)ダイレクト方式の模式図

プ法で酵母菌を寒天培地に転写し、35°C, 24h生育して得られた寒天培地を図3下段に示す。寒天培地上の白色部が酵母菌のコロニーである。未処理の基材から採取、生育した培地とプラズマ処理した培地を比較すると、プラズマ処理した培地の方が培地上のコロニーの面積が小さくなっている。このことから酵母菌に対してプラズマ処理による除菌の効果が認められた。また窒素ガスと酸素ガスを用いたプラズマ処理を比較した場合、酸素ガスによるプラズマ処理の方が除菌の効果が高いことが示された。これは酸素をプラズマ化した場合極めて不安定で酸化力の強い各種活性酸素種やオゾンが発生し除菌の効果に影響していると考えられる。

	未処理	N <sub>2</sub> プラズマ 10min照射	O <sub>2</sub> プラズマ 10min照射
基材 (酵母菌)			
寒天培地 (スタンプ法)			

図3 大気圧プラズマ処理と未処理のアルミ板基材とスタンプ法による生菌の目視評価

### 2.2 酸性電解水を用いた湿式の除菌

酸性電解水処理による湿式の除菌の試験においてはレドックス製の3室型電解システムを用いて製造した酸性電解水を用いた<sup>7)</sup>。除菌効果の評価には、レーザー顕微鏡を用い、水溶液中で観察しながら電解水処理を行うその場観察法で行った。レーザー顕微鏡を用いて酵母菌を添加した水溶液中での観察写真を図4(a)に示す。図中に点在しているのが酵母菌である。この観察している酵母菌水溶液に対して、酸性電解水を1vol%程度添加した後に得られた観察写真が図4(b)である。写真観察から酵母菌の生菌数の減少が確認できた。観察写真の生菌数を計測した結果から、電解水処理により90%以上酵母菌が減少し、除菌の効果を確認できた。本研究で用い

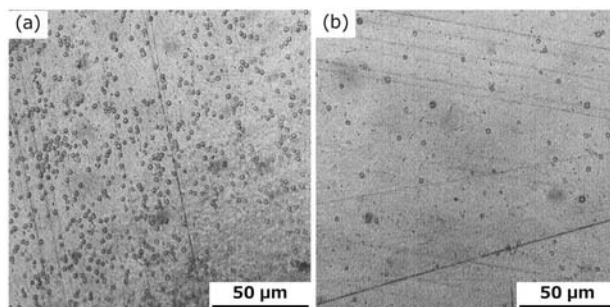


図4 レーザー顕微鏡を用いた液中の観察写真 (a)酵母菌水溶液, (b)酸性電解水添加後の水溶液

た酸性電解水はpH2.9、有効塩素濃度は22ppmである。酸性電解水はpH 4～5の範囲で除菌の効果が高くなることが知られている<sup>8)</sup>。そのため、酵母菌の水溶液に酸性電解水を添加し、100倍に希釈されたことで、90%以上の除菌の効果をj得ていると考えられる。

### 3. 電解水が金属へ及ぼす腐食への影響

電解水による金属への腐食の影響を評価する方法として、分極曲線から基材減肉の大きさを推定できる腐食電流密度測定を行った<sup>9)</sup>。SUS304鋼を対象し、測定面積を1 cm<sup>2</sup>になるようにマスキングを行った後、ポテンシオスタット・ガルバノスタット (HZ-5000, 北斗電工製) を用いて、対極：白金板, 参照電極：銀-塩化銀電極, 掃引速：100mV/secで測定した。その他に、水溶液が金属への腐食を与える要因として考えられる、pHと酸化還元電位 (以下、ORPと略す) を、水質分析計 (LAQUA F-71, ホリバ製) を用いて測定した。

表1に酸性とアルカリ性の電解水のpH, ORPを示す。比較のため海水の値も併せて示す。酸性電解水はpH3以下と強酸性を示し、ORP値も高く、海水よりも腐食性が高いことがわかる。

表1 各水溶液のpHとORPの値

	pH	ORP (mV)
酸性電解水	2.9	1085
アルカリ性電解水	11.7	251
海水	8.1	578

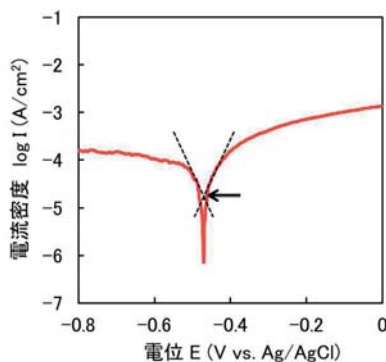


図5 腐食電流密度測定における電位-電流密度対数線図、図中矢印で示す交点が腐食電流密度

図5に腐食電流密度測定の一例である、電位-電流密度対数線図を示す。図中の交点が腐食電流密度の値を表している。線図より酸性電解水中でのSUS304鋼の腐食電流密度は $2.09 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ となった。この値を用いて鋼材が均一に腐食すると仮定して、腐食速度を算出した場合、0.21mm/年とな

る。同一条件下で海水を用いて評価した場合、 $3.65 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 0.038mm/年と推定された。

### 4. まとめ

大気圧プラズマ処理および酸性電解水による除菌の効果と酸性電解水が金属に及ぼす腐食の影響を調査した結果、以下の知見が得られた。

1. 大気圧プラズマ処理による、除菌の効果を確認した。さらに、窒素プラズマより酸素プラズマの方が除菌の効果が高く、ガス種による効果の差を確認した。
2. 酸性電解水処理による、除菌の効果を確認した。除菌の効果は有効塩素以外に、酸の効果が影響していると考えられる。
3. pH2.9の酸性電解水が金属へ及ぼす腐食の影響を調査した結果、SUS304に対しては0.21mm/年の腐食速度であり、海水のおよそ5倍の腐食速度であった。

### 謝辞

レドックステクノロジーには、電解水の提供において、ご協力をいただきました。ここに記して感謝いたします。

### 引用文献

- 1) 永津雅章, プラズマ滅菌, J. Plasma Fusion Res. Vol.83, No.7, 2007, pp.601-606
- 2) 佐藤岳彦, 大気圧非平衡プラズマ流による滅菌システムの開発, 日本機械学会誌, 2007, Vol.110, No.1063, pp. 472
- 3) 宮原 秀一ら, ダメージフリーマルチガスプラズマジェットによるポリイミドフィルムの親水化処理, 化学工学論文集, 第39巻, 第4号, pp. 372-377, 2013
- 4) 片山直樹ら, 大気圧プラズマを用いた表面処理と応用, 工業試験場報告, No.311, (2012), pp.67-71
- 5) 官報第3378号厚生労働省令第75号
- 6) 文部科学省, カビ対策マニュアル
- 7) 株式会社レドックス, 電解装置, 特開2014-101557, 2014.6.5
- 8) 福崎智司, 次亜塩素酸の科学 —基礎と応用—, 米田出版, p.70より
- 9) 大塚利昭, 腐食防食の基礎と測定法(2) 水溶液腐食の電気化学測定, Electrochemistry 83(3), pp. 193-200, 2015