

空気中に噴霧された次亜塩素酸の挙動

関 秀行* 本橋 一真* 石田 智洋*

1. はじめに

弱酸性塩素水を超音波加湿器で空気中に噴霧したとき、どのような構造形態で気体となって拡散するかを調査するため実験を行なった。初期実験結果を速報、また考察する。

用水の殺菌剤やかび取り剤として市中に出回っている薬剤のほとんどは、“塩素系殺菌剤”とよばれる。また、主剤である「有効塩素」は水中で解離し、通常、次亜塩素酸 HOCl と次亜塩素酸イオン OCl^- とが平衡している。つまり、「塩素水」とみてよい。このような塩素水を空中に噴霧した場合、微小な水滴は光散乱で煙のように見え、同時にかなりの部分が気化する。拡散につれ完全に気化、空気と混合すると見えなくなる。

1922年(横浜水道)、わが国で塩素が水道の消毒に用いられてから間もなく1世紀になるが、環境衛生分野で「塩素消毒」が果たしてきた功績はだれも否定できないほど大きい¹⁾。そこで、「ウイルス不活性化を含む空間微生物殺菌にこの塩素水を用いても、同じ効果が得られるのではないか」という構想が、にわかに現実味を帯びてきた。ここでいう微生物は、空気中に飛散している、ウイルス等半生物、細菌、真菌の芽胞やアメーバのシスト(休眠体)など微粒子をいい、エアロゾルとよばれ通常は視認できない。細菌・真菌が対象の殺

菌実験では、塩素水の噴霧で画期的効果が得られたが、気体成分の物質構造に関してはいまだに不明点が多い。また、関連する報告例も少ない。

一方、空気清浄機においては、通風循環路に高電圧印加の電極を置いている。同様の電気回路を装備する「静電集塵機」が先行して開発され、煙突が必要だった工場やごみ焼却場などで実用化もされている。このさい、視認の可否を問わず放電も起きるから、オゾンを生成し、湿度低下に反比例して生成オゾン濃度は高まる。

普通紙・トナー方式のコピー機でも、帯電トナーを静電吸着するため、用紙に高電圧印加を行なっている。これから生成するオゾンを嗅覚で感じた経験者も多いだろう。

昨今は、「空気清浄機」に静電集塵や空気殺菌を行なう“〇〇ストリーマ”あるいは“ナノイー”などの機能を装備した機種も登場したが、「冬季の湿度が極端に低くなるわが国の環境でオゾン発生が不可避になる原理」には逆らえない。この副生オゾンが微生物不活性化を行なっているのが真相で、この種のものは学術的根拠に乏しい。

2. 本実験研究の背景と狙い

2.1 不活性化剤各種のCT値

微生物不活性化剤(消毒剤・殺菌剤・殺藻剤)の効果は、そのほとんどが「水溶液中の濃度」で調

* Hideyuki SEKI, Kazuma MOTOHASHI, Tomohiro ISHIDA, (株)ピュアソン 〒171-0014 東京都豊島区池袋2-63-4, Pureson Co. Ltd., 2-63-4 Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-0014 Japan (連絡先:(株)メルス技研 〒167-0031 東京都杉並区本天沼1-25-12-104)

査されてきた。その指標となるCT値(濃度 Concentration×接触時間Time)は、薬剤の種類

・処理水のpHや水温によって大いに異なり、定数にはなりにくい。

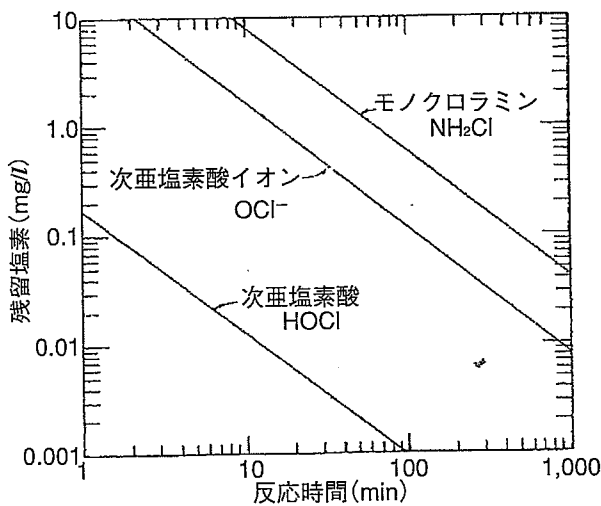


図1 HOCl, OCl⁻ & NH₂Clの殺菌線図²⁾

ただし、試験結果の最大が最小の2桁(100)倍になることもなく、大きくても約20倍程度におさまる。そこで、図1のような線図²⁾を用いるか、薬剤濃度(mg/l)と接触時間(min)の乗数であるCT値で、消毒効果の予測をするようになった。また近年は、広範囲の微生物種に対応できる上記CT値の活用が慣例化されてきた。

表1は、水処理技術者である筆者の手許にある「CT値に関する基礎数値データ」である。すべての数値にpHや水温の記載はなく報告者も多数で、未定(NDR)とされた記載もあるので、()内に別出典の筆者保有数値(表1※下)を付記した。

活性酸素・ハロゲン系薬剤が発揮する不活性化力の強さは、微生物がもつ外膜または莢膜を構成

表1 ウイルス・微生物各種の99%不活性化CT値

消毒剤	<i>E. coli</i>			ポリオウイルス1型			<i>Entamoeba histolytica</i> シスト		
	pH ^a	温度(°C) ^a	c+b	pH ^a	温度(°C) ^a	c+b	pH ^a	温度(°C) ^a	c+b
次亜塩素酸 HOCl	6.0	5	0.04	6.0	0	1.0	7	30	20
	(中性)		(0.2)	6.0	5	2.0			(100)
次亜塩素酸イオン OCl ⁻	10.0	5	(20)0.92	10.5	5	(>200)10.5		NDR ^c	(1,000)
オゾン水 O ₃	6.0	11	(0.01)0.031	7.0	20	(1)0.005	7.5~8.0	19	1.5 ^d
	7.0	12	0.002	7.0	25	0.42			(10)
二酸化塩素・ClO ₂	6.5	20	0.18	7.0	15	1.32			
	6.5	15	0.38	7.0	25	1.90		NDR ^c	
	7.0	25	0.28						
ヨウ素 I ₂	6.5	20~25	0.38	7.0	26	30	7.0	30	80
	7.5	20~25	0.40						
臭素 Br ₂		NDR ^c		7.0	20	0.06	7.0	30	18
モノクロラミン NH ₂ Cl	9.0	15	(50)64	9.0	15	(1,000)900		NDR ^c	
	9.0	25	40	9.0	25	320			(200)
ジクロラミン NHCl ₂	4.5	15	5.5	4.5	15	5,000		NDR ^c	

注) 表中添え字の説明

- a: 出典元の内容を精査し、pH 7.0, 20°Cで培地密閉条件を一般的条件とした。引用文献によっては別条件のものや薬剤の構造形態により条件が制約される場合(HOClの温度やOCl⁻のpHなど)は、表に記載した通りである。
- b: 不活性化所要濃度(mg/l)×接触時間(min) = 1分接触時の所要濃度: CT値(mg/l・min)
- c: 報告データがないか、有用データが少なく類似実験データとの整合性が疑われる項は記載しなかった(NDR)。
- d: 数値は浄水を使った実験から得た生データである。しかしながら、蒸留水による類似実験結果でも不活性化時間に致命的な差異はない。

出典) William P. Davis, Morris H. Roberts, Jr.: *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, Vol.5*, (R. L. Jolley, Richard J. Bull, William P. Davis, Sidney Katz, Morris H. Roberts, Jr., Vivian A. Jacobs eds.), p.16, Lewis Publishers Inc.(1986)

カッコ内の数値) 関 秀行: 水槽・浴槽のレジオネラ症対策, メルス技研R&Dセンター(2007)

する物質の種類や厚みなどの構造³⁾によって異なり、けっして一様ではない。

既報⁴⁾で寄生菌であるレジオネラ属菌についても考察したが、厚生労働省研究班が行なった実験では宿主細胞外に分散した同菌に対する殺菌剤「モノクロラミン」のCT値は約30mg/l・minであった。これでは、大腸菌*E. coli*に対するモノクロラミンのCT値：40～64mg/l・minとの比較で、薬物耐性はレジオネラ属菌より大腸菌のほうが強いことになってしまう。

宿主アメーバの細胞内で満杯になるまで増殖、しかも脱殻を起こさずにアメーバの細胞を被ったままのレジオネラ属菌に対するCT値は、実質200mg/l・min程度まで増大する。

したがって、これも既報⁴⁾のFlip-Flap消毒法(筆者命名)では、「モノクロラミン濃度の目安を下限0.4mg/lとし、CT値を200mg/l・minとみなして接触時間を500min(8時間強)以上確保したい」と提示した。この接触時間と現場作業工程の双方を考慮すれば、必然的に、モノクロラミン処理の時間帯は夜間処理にせざるをえない。

ただし、宿主から脱し浴槽・プール水槽にこぼれ出たレジオネラ属菌のCT値は前掲の30mg/l・minとみなせるから、浴槽・プール水槽の水が遊離残留塩素0.2mg/l以上であるとき1分以内、結合残留塩素0.5mg/lでは60分(1時間)以内に殺菌できる。

実際にこのような目標を掲げ、アメーバが増殖しやすい死容積、たとえば水位検出用連通管内の洗浄・消毒も行なえば、肺炎等のレジオネラ症を完璧に予防できると判明した。

また同じ細菌でも「芽胞菌」と「芽胞を形成しない菌」、さらに、「栄養体としてつねに活動しシスト化しない比較的大型のアメーバ種」と「生活環にシスト(休眠体)の段階stageを有するアメーバ種」とで薬品耐性は異なり、これも一様ではない。

ただし、表1における大腸菌を例に挙げれば、99%を不活性化(殺菌)するのに、HOClを1として、OCI⁻は英文出典値で23倍(筆者保有データで100倍)、オゾン水は同1/1.29～1/20倍(同1/20倍)、二酸化塩素は同4.5～9.5倍、ヨウ素は同9.5～10倍、

NH₂Clは同1,000～1,600倍(同250倍)、NHCl₂は同137.5倍のCT値を要することになる。なお、オゾン水は本質的に「即時分解しやすい弱点」があり注意を要する。

2.2 空气中化学物質の人体への影響

わが国には自動車・工場等の排ガス規制がある。また、労働者の作業環境に関しても、表2のような指針(罰則を伴わない学会勧告値)が示されている。ただし、これらの基準・指針は、湿度調節を人為的に行なわない環境において、水和物になっていない気体種を対象にしており、気道粘膜に対する作用も体液への溶解後を前提条件にしている。

よって、0.1%=1,000mg/l以上の高濃度塩素水と500mg/l以下の低濃度塩素水では、曝露時の反応機構および障害の程度をまったく異にするとみなくてはならない。

ごくまれに起きるボンベからの塩素ガス漏洩や、塩素剤の用法を誤ったための塩素ガス発生も、気道等粘膜上皮の表層にある体液に活性塩素が溶解して障害をもたらす。

溶解時の解離で体液のpHも低下する。即時に反応開始する低濃度・水和塩素の障害を、塩素ガスを吸入して急性気管支炎が起きた症例をもとに推測することは適切でない。参考に、二酸化塩素の作業環境基準を表2に示す。

気液平衡で水中から気化・拡散した塩素は、Cl₂・xH₂Oのような水和物気体と考えられ、乾燥した状態の二酸化塩素(ラジカル)や塩素ガスとは性状を異にするはずである。

上掲表の塩素0.5ppmを具体例に考えてみる。1.65W×1.65D×2.2H[m]の浴室6m³に弱酸性・塩素水80mg/lを120ml噴霧して完全に気化させれば、ガス濃度はつぎのとおりである。

$$\frac{80\text{mg/l} \times 0.120\text{l}}{6\text{m}^3} = 1.6\text{mg/m}^3 \approx 0.5\text{Cl}_2\text{-ppm}$$

.....表中の備考を参照

これを実施すれば、冬季に壁面・天井面で結露するが、漂白作用はみられない。

一方、同容積の浴室に塩基性・塩素系かび取り剤1%=10,000[Cl₂-mg/l]を1ml噴霧し、塩素の全含量が気化したと仮定すれば、ガス濃度はつぎ

表2 二酸化塩素の作業環境基準(獨国民生活センター資料より)

数値の算出条件等		二酸化塩素・ClO ₂	塩素Cl ₂	備考
作業環境基準	時間加重平均値TWA	基準値なし	0.5ppm	日本産業衛生学会*
		0.1ppm	0.5ppm	ACGIH*(2007)
	短時間暴露限界値STEL	0.3ppm	1.0ppm	
急性毒性(gas吸入) ラットLC ₅₀ (4時間値)		32ppm	146ppm	安全衛生情報センター 製品安全データシート

*勧告値(2007)で日・週当たり曝露時間を設定, 健康上悪影響が及ばない許容濃度

Cl₂の場合, 気体 1 ppm = 1 μl/l = 3.17mg/m³, 0.5ppm = 1.58mg/m³

※ACGIH: American Conference of Government Industrial Hygienists

のように前例より高くなる。

$$\frac{10,000\text{mg/l} \times 0.001\text{l}}{6\text{m}^3} \approx 1.67\text{mg/m}^3$$

$$\approx 0.53\text{Cl}_2\text{-ppm}$$

これを実施すれば, 結露はみられない一方で, かびの分解・漂白は顕著にみられる。

次亜塩素酸の反応は接触表層で起き, 壁材内部まで非分解のまま浸透はしない。よって, 内部に潜り込んで伸びた菌糸・胞子までは分解・漂白できない。反応生成した有機塩素化合物および塩素ガスの発生も, 付着した塩素水のpHに大きく左右され, 上記の計算通りにもならない。よって, 一般家庭でも換気をしながらの作業が可能になっている。

これまでに一般家庭で起きた死亡事故は, 塩素・塩化水素・塩化メチル等複合ガス型の傷害で, 急性気管支炎等気道傷害の臨床像がみられた。その原因も, 塩酸系洗浄剤を塩素系かび取り剤と併用, 密閉室内で無換気作業を行ないガス発生したことにある。

また, 水中の残留塩素濃度を検出するには, 白金-銀・塩化銀, または金-銅のガルバニ電池式電極, 同じ両電極間に微小電圧を印加するポーラロ電極などを用いる。これらは, 塩素(次亜塩素酸)の還元電流を測定している。電極間に電解液または電解ゲルがなければ, 電気回路が構成されないので, 塩素の検出もできないことがすでに判明している。気液平衡で水面から気相に出てくる塩素を同電極で検出できるが, この場合も検出電極面が水等極性溶媒で濡れていなければ還元電流が得られず, 測定不能になる。

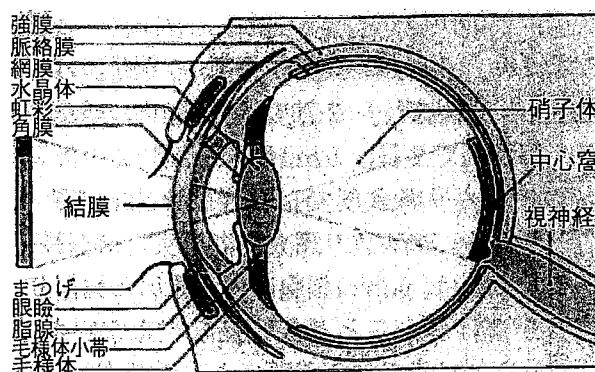


図2 視覚構造

要するに, 塩素の検出および毒性など障害は, 「外殻電子の移動」に伴って成立する。言葉は異なっても, 広い意味でいずれも「酸化還元反応」によるものと解釈できる。

粘膜に作用する塩素水に関し, 結膜炎Ocularにおける傷害も例示する。また, ヒトの視覚構造も図2に示した。

多くの毛細血管が分布し, 目瞼の裏面と角膜の表面とを覆う無色透明の粘膜が「結膜」で, 図2はimidas(1990)の解説図に追記をして示した。塩素水がgoblet細胞に及ぼす影響を調べた北野周作(日大)の研究がある⁹⁾。正常な結膜上皮層内には多数のgoblet細胞が存在し, 球結膜におけるこのgoblet細胞は一般的に円形または楕円形, 核は側に偏在しているという。

通常, リステリア菌や緑膿菌が眼に飛び込んできても, 円蓋部結膜・眼瞼結膜上のこれら細菌は分泌されるムチン糸が絡んで凝集し, 眼外に排泄されるという。次亜塩素酸液(塩素水)点眼によって眼球表面に傷害を与えると, この結膜部分でム

チン分泌が増し、微絨毛microvilliの萎縮や上皮表面における小孔の形成などがみられたという。薬理作用は濃度によって異なり、次亜塩素酸0.2%=2,000mg/lを点眼すると、ほとんどのgoblet細胞が内容を放出して崩壊collapse状態に陥り、その跡が円形のへこみになる。また、この濃度では2週間を経ても完全修復されず、跡は残存したとある。次亜塩素酸0.02%=200mg/lの点眼では、10分後に破裂した細胞膜からのムチン漏出があり、40分後に内容放出後のgoblet細胞跡が円形のへこみとして残ったともある。

結膜内部の角膜が損傷すると、1時間後には修復が始まり、3~24時間で損傷部への細胞の遊走が起きる。そして1~2日のうちに細胞分裂が始まり、線状創で2日、6mm²の擦過創で5日、3mm²のアルカリ腐食創で14日程度を要して再生するとされる。アルカリ腐食創の再生に最も長時間を要するのは、goblet細胞の内容放出と異なり、蛋白質が溶けるからと考えて差し支えないだろう。これらの結果や、伝え聞いた「低濃度・次亜塩素酸点眼後の結膜・角膜は驚くほどきれいに修復される」という北野⁵⁾の知見から類推し、たとえ目の粘膜であっても、80mg/l以下濃度の塩素水であればデメリットdemeritよりメリットmeritが大きくなるとも考えられる。

この種の実験が気道上皮粘膜について行なわれた報告例をみないが、生体細胞への影響が同じ粘膜の結膜上皮層との比較で大差が生じるとは考えにくい。よって、乾燥したガス体の濃度で定めた上掲の参考・指針値を、そのまま受け入れることには難がある。

2.3 CT値を参考適用できる範囲

表1は、あくまで水中における薬剤各種のCT値であった。このCT値を「空中に浮遊するウイルス・細菌・細菌芽胞・真菌胞子・アメーバのシストなど微粒子」の不活性化にそのまま拡大適用することは現時点では好ましくなく、むしろ不適切とってよい。なぜなら、薬剤それぞれが気化した場合、水中における構造形態のままである確証が得られていないからである。いくつか例示する。

オゾンO₃は、空気中において酸素O₂が遠紫外

線(200nm以下)を吸収、あるいは無声放電などによって励起し生成する(3O₂+hν→2O₃)。この場合、空気または酸素の湿度(水蒸気H₂O密度)が高ければ生成しにくいと判明している。そこで、人為的な生成は、通気をゼオライト等で吸湿、または冷凍機で結露させ、乾燥して行なっている。

また、エアロゾルに作用する場合、このオゾン構造はO₃単独ではなく水和状態であろう。嗅覚も、オゾンの水和体O₃·xH₂Oで嗅毛に付着、嗅細胞が感応していよう。

このオゾン水中に溶解したものが「オゾン水」であるが、「失効が速い」ので商品としてはほとんど流通していない。水中で、H₂O+O₃→H₂O₂[過酸化水素]+¹O₂[励起一重項酸素]→2·OH+³O₂[三重項酸素]のように分解し、生成するヒドロキシルラジカル·OHの寿命がナノ秒ns程度のきわめて短いものだからである。また、励起一重項酸素¹O₂の寿命も2マイクロ秒μs程度とされ、反応しなければ三重項酸素³O₂に戻ってしまう。反面、「分解が速い」ということは、「反応性も高い」ことを意味する。広い意味で「活性酸素」の働きは、「水の関与なし」ではほとんど解明できない。

古くは、水素も水性ガス法により製造されていた(CO+H₂O→CO₂+H₂)。MOS(拡散)型半導体製造のドーピング炉では、酸素ガスではなく水蒸気H₂Oを酸化ガスとして用いる。ゆえに、体液を分泌するなど、水分が多い粘膜上でオゾンも反応しやすい。

空気中にエアロゾルとして浮遊するウイルスや微生物の粒子は、小さいために煙のようなチンダル現象を起こさない。表1に載るポリオウイルスでも約φ30nmの本体中にコア(芯)がある。ウイルス種によりRNAまたはDNAが、このコア中電解液に包含されている。一方、最小の細胞とされる約300nmのマイコプラズマはもとより、より大きな細菌、真菌やアメーバは、細胞液を有している。さらに、ヒトのような多細胞生物は、「細胞内液」の他に、細胞と細胞の間隙を埋める「細胞外液」を有している。

前述した塩素水の点眼による眼球表面の傷害例でも、微絨毛萎縮やgoblet細胞の内容放出は、次

亜塩素酸HOClの溶存状態における作用によって傷害が起きている。乾燥した状態での作用やアルカリ腐食作用による細胞の構造破壊および傷害ではない。

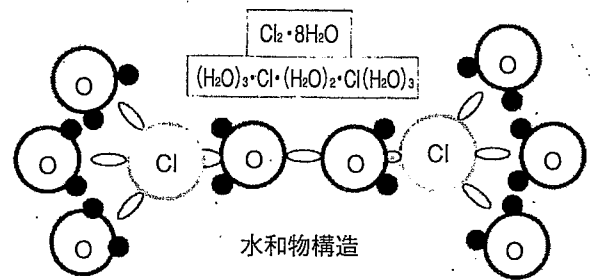
微生物の細胞は、細胞壁の有無にかかわらず輸送体を有し、細胞内液の浸透圧を調節するため水とグリセリンの出し入れを行なっているから、その表面はこれら極性溶媒で濡れている。これに活性酸素・活性塩素が溶け込んで化学反応を起こし、アクアグリセロポリン等の器官を損傷、あるいは調節機能を損なうことで死に至る。これが不活性化inactivation・消毒disinfection・殺菌sterilizationである。なお、燻蒸消毒fumigationは通常、別の機構で論議される。活性酸素・活性塩素の作用を、細胞の萎縮や破裂で一様に解釈することはできない。

一方、残留塩素測定試薬として筆者が国内普及に尽力し、今は唯一の公式試験法に採用されているDPD(N,N-Diethyl-*p*-Phenylenediamine)試薬は、もともと活性酸素に1電子を奪われ「セミキノンラジカル体」になることで、可視光線を吸収して発色する。よって、同じ性質を有する遊離塩素や各種クロラミンだけでなく、遊離臭素Br₂、遊離ヨウ素I₂、二酸化塩素・ClO₂、オゾンO₃の各濃度測定にも用いられる。つまり、1電子授受の2段で「無色透明→呈色→無色透明」の反応が進行する。

これら活性酸素・活性塩素が、水中の場合と気相中の場合とで同じ構造をしているとはかぎらない。古くからの知見で出典は非掲載とするが、ガス体の塩素は2原子分子Cl₂(凝固点-100.7℃、斜方晶形黄緑色結晶になる)であるが、水に溶解し水和物(水化物)Cl₂·8H₂O(融点+9.6℃、C軸が長い斜方晶形淡黄色結晶)もつくとされる。

結晶のX線による構造解析の報告をみないので、現代の電子論に基づきこの水和物の構造を推定してみる。

塩素Cl原子間をσ結合で連結する2分子の水H₂Oと塩素の非共有電子対と水素結合する6分子の水が配位して、図3のような結晶構造をつくるのであろう。pHが高くなることで図3の2分子の水から水素イオンH⁺が解離、酸素O間のσ結



解離平衡：

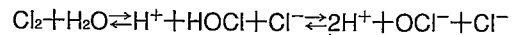


図3 塩素の8水和物の推定構造

合が切れて非共有電子対に戻ると同時に、塩素原子に配位する6分子の水が離れば、8水和物の塩素は次亜塩素酸HOCl構造になる。これは上記解離平衡反応と矛盾しない。

現実に、精密な「pHを変動因子parameterとする残留塩素状態図」がすでに作成されており、有効塩素の性状を予測するのに手放せないほど現在は広く活用されている。

上述のように、水素イオンH⁺の密度(濃度)は塩素の構造と密接に関係する。pH<4で全量Cl₂(8H₂O水和物の表記を省略するのが慣例)、4<pH<5.5で全量HOCl、5.5<pH<10でHOClとOCl⁻の共存、10<pHで全量OCl⁻という平衡である。

2.4 塩素水の気化と凝縮

汎用の消毒剤である塩素水を、比較的新しく登場した超音波式の加湿器で噴霧し大気中に揮散させた場合でも、塩素は前述のように二原子分子ではないだろう。予想に反し構造形態が変わってしまったら、液相における効能データ通りにはなくなる可能性を生じるから、この点の確証がほしい。しかし、これを立証した実験の報告をみない。

こうした想定は、オゾン、二酸化塩素(ラジカル)や過酸化水素についてもできる。とくにオゾン、二酸化塩素には分解して水を生成する反応はありえないから、消毒能は空気の湿度に大きく左右されるにちがいない。ところが、この実験の報告もみない。

そこで、半世紀にわたり塩素とかわり続けてきた科学者の面目にかけて、少なくとも次亜塩素酸については不明な点を少しでも明らかにしてお

きたい、と実験計画を立てた。

飛沫sprayや煙霧mistの段階で空气中を拡散する塩素は、次亜塩素酸ナトリウム液を修飾処方した塩素剤であれば炎色反応によっても確認ができる。つまり、有効塩素は最終的に外殻電子を満杯(電子8個)にした塩化物イオン Cl^- になる。これが共存しているナトリウムイオン Na^+ と結合すれば、固体でも Na^+Cl^- のイオン結晶になる。

ナトリウムの炎色反応は黄色であるから、プロパン・ガスボンベ式の卓上コンロを現場におき塩素水を噴霧すれば、青白い炎が炎色反応で黄色になり、塩化物エアゾルの拡散・到着を確認できる。しかし、遊離有効塩素の炎色反応ではないから、到着した気体・飛沫が微生物不活性化能を有しているか否かの確認にはならない。

超音波加湿器は、フェライト素子に高周波電圧を加えて発振させ、水溶液を煙霧にして噴出するから、当初の相対湿度は100%に近いとみなせる。噴出口から遠い空気の湿度は低く、液滴状態の水溶液も気化する。拡散するにつれ、煙霧は消える。

仮に、吹き出しが長ければ管の内壁温度は水の気化熱により下がり、露点以下になる。すると、気化した有効塩素は水とともに凝縮して結露し、弛んだ管の底部に溜まる。

一方、次亜塩素酸から塩化物イオンになるには、接触相手から電子を奪わなくてはならない。よって塩素が乾燥気体の Cl_2 であれば、金属を激しく酸化または微粒子を即時に酸化分解することはない。反応相手が少なくても、大きな変化は起きないはずである。

2.5 分子の大きさと化学反応エネルギー

塩素系消毒剤は、製剤としてはさまざまな化合物種が考えられても、水中で解離して非解離分子の次亜塩素酸 HOCl を生成するものがほとんどである。結合塩素の一種であるモノクロラミン NH_2Cl でさえ、数多の不活性化試験の結果を総括して判断すれば、「 $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NH}_3$ 」の逆解離・平衡反応で生成した HOCl が殺菌効果を発揮している、と考えて差し支えない¹⁾⁷⁾⁸⁾。広い意味で活性酸素が作用し殺菌する。

次亜塩素酸 HOCl の直径単純加算は0.39nm、モノクロラミン NH_2Cl のそれは0.40nm、 I_2 のそれは

0.53nmである。したがって、非イオン分子の HOCl 、 NH_2Cl および I_2 は、反応を起こさなければ、生存する微生物がもつアクアポリンやグリセロポリンといった非イオン系物質・輸送体を比較的容易に通過することができよう。

そして、これら分子は輸送体の構造を変形させ、あるいは生体の代謝物質と反応して細胞液の浸透圧を変え、最終的に細胞膜を破裂させて溶菌に至らしめていよう。

つぎに、多価アルコールおよび糖類の次亜塩素酸(遊離塩素)消費量、すなわち「塩素要求量」をみってみる。筆者らの1974年測定では、紫外線を照射しない場合はゼロ(0)であった⁹⁾¹⁰⁾。つまり遊離塩素 HOCl 、 OCl^- の反応性は、ほとんど発揮されない。より酸化力の弱い $\text{I}_2(\text{I}_3^-)$ 、 HOI および NH_2Cl と反応することもないとみてよい。

グルコースチャネルは共輸送体の1つであり、ナトリウムイオン Na^+ がグルコースを輸送体の貫通孔に押し込み、内部の輸送体出口が絞られて Na^+ と一緒に細胞内に入る。 Na^+ は、対抗輸送体の1つである $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ ポンプによって、 K^+ を細胞内に、交換で Na^+ を細胞外に汲み出すことで、細胞液の濃度平衡が保たれている。

エンドサイトーシスには、ファゴサイトーシスの場合より小さな溶解物質や液体を小胞で包み取り込む比較的非特異性の「ピノサイトーシス」や、インフルエンザウイルスの取り込みのように「受容体蛋白質とクラスリン(風呂敷様の蛋白質)との連携」で取り込む「受容体依存性エンドサイトーシス」が他にある。

藍藻のように「原核細胞」に属する例外はあるが、酵母やかびは真菌類に属し、緑藻等も「真核細胞」である。双方に輸送体はあり、安定な微小物質は流通可能となる。

比較的安定なモノクロラミンは、反応性が低く、小さな非解離分子でイオン化もしていないから、多糖体の網の深部まで浸透できる。そして、親水性で水を抱合し膨潤している多糖体と付着物表面との結合力を弱め、剝離して水中に細菌叢を懸濁させることができる。この事実を筆者は本誌ですでに報告した⁴⁾。

異種物質の分子に変化することは、最外殻電子

が元の原子から別の原子へと移動することを意味する。このような薬剤と微生物などの接触境界面における電子の移動実態は、同じ電子の物理特性を利用した「電子顕微鏡」をもってしてもみることはできない。

したがって、通常は、吸収される紫外線の量子エネルギーを超える活性化エネルギーが薬剤分子と反応相手の表面分子に加わっている。熱力学のエネルギー変化が起きてこそ、薬剤の失活・変性、ウイルスの不活性化、微生物の殺菌・殺藻や殺虫も起きる。

超音波により水を振動させて液滴(飛沫)にしても、これを電磁波としてみれば赤外線や電子レンジの電波がもつ量子エネルギーよりは小さい。「超音波」等の語感で、あたかも「大きなエネルギーが発生」と誤解をするのは禁物である。

オゾン $\cdot\text{O}-\text{O}-\text{O}\cdot$ 、過酸化水素 $\text{HO}-\text{OH}$ や二酸化塩素 $\cdot\text{ClO}_2$ のように、元々の外殻電子が不安定な軌道準位にある物質やこれに準じる遊離塩素 HOCl 、 OCl^- も、水中の被酸化物によって比較的容易に分解され、菌体を保持しているスライムや莢膜を構成する「多糖体の網」の深部まで浸透できないとみなければならない。

一方、乾燥した塩素ガスを水に溶解するのも簡単ではない。塩化水素やアンモニアの水に対する溶解度は高いが、塩素や二酸化塩素のそれは低い。よって、吹き込む気泡が大きければ、両ガスは黄色のガス体のまま水面で破裂し、大気中に拡散してくる。

そこで、浄水場でもエゼクターejectorを用いて水に塩素ガスを強引に溶かし込み、この高濃度塩素水を原水(前塩素処理)またはろ過水(中塩素処理または後塩素処理)に再度注入する間接注入方法が採られている。

このような背景を考えれば、塩素水の煙霧中にある塩素の構造を知るには、一旦煙霧になった塩素分が気化した後に結露水としてふたたび液化した状態で、酸化力を維持しているかを調べればよいことになる。低濃度の塩素水では、煙霧の色を観察して塩素の構造を知ることは難しく、水蒸気同様に白くみえるだけである。また、刺激臭もない。

もちろん、耐水性結晶板を組み込んだガスセルに気体を導入して赤外線分光光度計によって調べる実験手法も考えられるが、前述のものより実験が難しい理由で、この手法を試みる研究者の出現に期待することとし、今回は回避した。

3. 実験装置

市販の超音波加湿器を前にして眺め、「煙霧として噴き出してくる塩素水をどのように結露させるか」を考え、立案したのが図4に示す実験装置である。

また、次亜塩素酸ナトリウム液を希釈、無機酸で中和し弱酸性にすると、pH緩衝力がないため微量の酸または塩基の混入でpHが大きく変動する。よって、この実験に用いる塩素水は、pH=5~5.5に維持するpH緩衝剤を含むものとした。この塩素水では、保管中に次亜塩素酸イオン OCl^- が上記pH領域で不均化反応により塩素酸イオン ClO_3^- と Cl^- とに変化はしないと確認できている。

市販の超音波加湿器(下記仕様)の吹き出し口にホースを接続、塩素水タンクに濃度が異なる弱酸性・“パソカットPathocut”(pH=5.2~5.3)をその都度入れて稼働させた。なお、この塩素水は、同商品名等ですでに市販されている。加湿器の仕様は以下のとおりである。

中国製(輸入元:GF株式会社)、型式:fogu-1、電源電圧:AC100V、消費電力:40W(VA)。

3.1 残留塩素濃度測定方法

- ①実験の都度、タンクに有効塩素濃度10mg/l前後、30~40mg/l、および80~90mg/lの“パソカットPathocut”を入れて、加湿器にセットした。
- ②加湿器を駆動し続け、吹き出し口に接続したホ

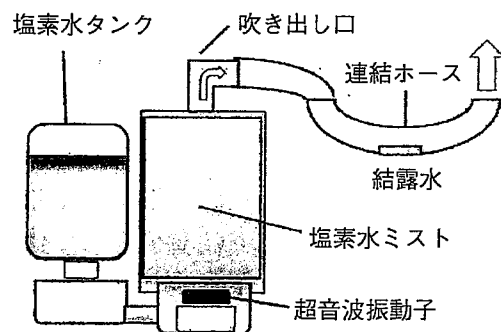


図4 実験装置模式図(断面)

表3 測定結果(加湿液の各遊離塩素濃度で1回または2回の測定を行なった)

加湿器・塩素水(mg/l)	希釈倍率	測定値(mg/l)	結露水の濃度(mg/l)	平均減少率(%)
① 9, ② 9	10	①0.6, ②0.9	① 6, ② 9	16.7
① 13	10	①0.7	①7	46.2
① 30, ② 30	100	①0.3, ②0.3	①30, ②30	0
① 40	100	①0.4	①40	0
① 80, ② 80	100	①0.5, ②0.5	①50, ②50	37.5
① 90	100	①0.8	①80	11.1

ース(ID: ϕ mm, m)の弛み部分に結露した水をピーカーに落下移送して検水とした。③メスピペットおよびメスシリンダーを用いて検水を測定可能範囲になるよう無塩素水で希釈し、Palintest社製デジタル残留塩素計(検水セル: 約10ml)および同社製試薬DPD No.1を使用して遊離残留塩素濃度を測定した。④各測定値と希釈率から、元の検水における濃度に換算した。

3.2 測定結果

表3は初期実験結果の速報であり、測定誤差を小さくするために、希釈倍率や検水の採取方法に関してさらに検討すべき余地がある。ただし、加湿液の各遊離塩素濃度30~40mg/lで減少率0%, 他の濃度でも同50%以下であったことに注目されたい。

4. 考察

乾燥した「水素1, 酸素0.5の混合気体」は“ブラウンガス”とよばれ、爆発しやすくきわめて危険なガスとされてきた。塩基性の水に機械的振動を加えながら電気分解すると、上記モル比の混合気体が得られる。横浜国立大学の土屋正彦名誉教授の解析によって、「この混合気体は、水1~27(中央値14)分子が水和(クラスター配位)したもの」と判明した¹¹⁾。ゆえに、この手法で発生した電解ガスは通常の状態では爆発しない。

水素と酸素でさえ、このような方法で水和した混合気体にすることができる。よって、窒素・酸素・アルゴン混合気体(つまり空気)に塩素の水和物が気体として混合したものも煙霧としてはみえないはずで、日常生活においても稀有な多種気体混合例ではない。水中の次亜塩素酸HOClおよびモノクロラミンNH₂Clが、管材質、とくに新品銅

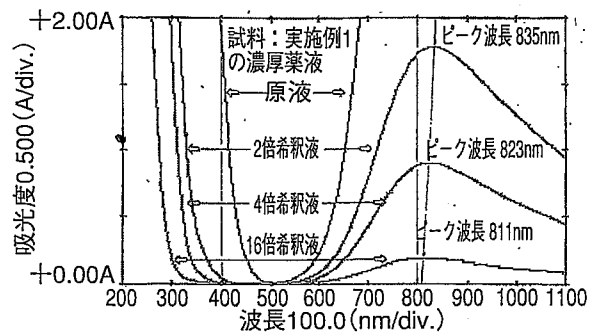


図5 銅-アンモニア錯イオンの可視光吸収スペクトル

管の場合に分解促進されることもすでに判明している。もちろん、HOClのほうが速く分解する。

図5は、銅-アンモニウム錯イオンの可視光吸収スペクトルである。試料を希釈するにつれ錯体構造が崩れ、銅イオン本来のピーク波長811nmへとシフトする。

こうした性状からみて、超音波によりHOClが簡単に分解するとみた予想は見事に外れた。「事實は小説より奇なり」で、塩素の水和物は想像以上に安定であった。

すると、気体となった有効塩素の微生物不活性化能も、水中の次亜塩素酸HOClがもつそれと同じ程度であり、既知のCT値を適用できるであろうことがようやく明らかになった。同時に、乾燥気体として定めた作業環境基準値(勧告値)は、加湿を伴う空間の殺菌・ウイルス不活性化指針としてそのまま適用できず、見直しが必要になった。

5. まとめ

第一次世界大戦でドイツ軍が塩素を毒ガスとして使用して以来、乾燥し二原子分子となっている塩素が人体に及ぼす影響ばかり注目されてきた。

その結果、消毒剤としての塩素水の性状やその危険性も、乾燥した塩素ガスの性状を基本に考えられてきた。有効塩素濃度6~12%として市場流通している次亜塩素酸ナトリウム液、同1%以上のかび取り剤を誤って使用したさいなど、塩素ガス発生事故においても同様である。「塩素または次亜塩素酸の水和物としての性状」の視点は、ほとんどなかったといってよい。

しかし、本実験の結果、少なくとも有効塩素濃度100mg/l以下の塩素水については、噴霧しても液滴の状態はもとより気体の状態でも水和状態にあることが判明した。また、空間のウイルス不活性化や殺菌を行なうには、現時点では「有効塩素の減少がみられなかった30~40mg/lの濃度が最適であろう」と結論した。

生体を含む固体表面に被酸化物(たとえば不飽和結合)・被塩素化物(たとえばアミノ基)が存在すれば、「塩素水和物」は即時に反応し、ウイルス不活性化や殺菌など消毒効果を発揮することになる。また、固体内部まで深く浸透しないことも判明した。

外傷のない手・指等皮膚表面に100mg/l以下の塩素水を噴霧しても、そこには通常“汚れ”と称する被酸化物・被塩素化物が豊富に存在するから、特筆すべき障害はなにも起きなかった。また、消毒用アルコールの使用でみられる「脱脂による手荒れ」等の臨床像もみられず、船舶厨房での実験等では消毒効果のみが際立って確認された。

生成と湿度との関係、あるいは、外殻電子軌道(ラジカル構造)の視点から類推すれば、オゾン・二酸化塩素の水和物が存在しても、その寿命は次亜塩素酸の水和物よりかなり短いと予想される。広い意味で活性酸素に属しても、それぞれの性状は異なる。低湿度条件でポリ塩化ビニルを熱分解して発生する塩化水素と、塩酸から気相拡散して

くる塩化水素では、薬理作用も異なってくるにちがいない。オゾンや二酸化塩素は有機窒素化合物やアンモニアとほとんど反応しない、また、微生物への作用には水の介在を必要とし分解も速くなる、ことも判明している。

したがって、偏った分野の専門家がわずかな実験データを根拠に国や自治体に勧告し、規制を強行してはならない。湿度を含め、環境諸条件を変えて行なった動物実験や事故症例のデータを豊富に揃え、各界の知見を総合し精査することが不可欠であると考えられる。

—参考文献—

- 1) 関 秀行：モノクロラミンの化学(その3)塩素酸イオンとモノクロラミン消毒，用水と廃水，55(12)3~9(2013).
- 2) J. L. Tuepker : Practices and Experience of Potable Water, Proceedings of AWWA Disinfection Seminar, Anaheim Convention Center, p.7(1977).
- 3) 吉川昌之介：細菌の逆襲—ヒトと細菌の生存競争—，中央公論社，東京(1995).
- 4) 関 秀行，中尾 豊：レジオネラ対策としてのモノクロラミン/遊離塩素消毒併用法の実用事例報告，用水と廃水，53(8)69~75(2011).
- 5) 北野周作：Ocular Surface—その生理と病態—，日眼会誌，91(1)1~26(1987).
- 6) C. Nguyen, C. Elfland, M. Edwards : Impact of advanced water conservation features and new copper pipe on rapid chloramine decay and microbial regrowth, *Water Research*, 46(3)611~621(2012).
- 7) 関 秀行：環境衛生学の最先端，p.46~54，メルス技研R&Dセンター，東京(2013).
- 8) 関 秀行：微生物とその不活性化，p.96，メルス技研R&Dセンター，東京(2014).
- 9) 奥田 務，関 秀行，小林 正：紫外線を利用する連続塩素要求量測定装置—1—，水道協会雑誌，483(12月号)15~25(1974).
- 10) 関 秀行：微生物の分類とその消毒機構，用水と廃水，56(2)16~24(2014).
- 11) 日本テレビ：1億人の大質問！？笑ってコラえて！「笑ってコラえて！に経済部を作ろう！」液体イオン化質量分析計チャート画像(2013年4月17日放送).