

次亜塩素酸ナトリウム溶液の消毒効果と変化

田辺 直紀

Effect and change of sodium hypochlorite solution for disinfection

Naoki Tanabe

Abstract

The author measured the most effective chlorine concentration of the sodium hypochlorite disinfectant solution by using the residual amount and the extent of chlorine gas diffusion to ascertain the solution's degradation behavior. The findings indicate that a highly concentrated solution deteriorates easily owing to foul storage conditions and inappropriate handling because chlorine gas can diffuse out. As for the product with large quantities of residual substances, the effective chlorine concentration decreased because of supersonic wave vibrations and high temperature at the time of its use. Immersion of stone cast and silicone rubber impression material did not change the effective chlorine concentration. However, the effective chlorine concentration was lowered upon immersion of alginate impression materials; the concentration decreased further with repeated immersions.

Key words: disinfection, sodium hypochlorite, available chlorine density

I 緒 言

次亜塩素酸ナトリウム溶液は、消毒液として塩素系で酸化作用が強い溶液に区分されている。グルタールアルデヒド（グルタール）消毒液とともに強い殺菌力があり、肝炎ウイルス、エイズウイルスおよびエボラ出血熱ウイルスなどを含めた病原微生物の消毒液として使用されている¹⁻⁴⁾。グルタールは劇物指定薬で慎重な取扱いが必要であり、大量に使用して排水すると河川を汚し、浄水場での水質検査で濃度が基準を超えて断水騒ぎの原因になったこともあり、使用後の安全性にも問題が残る。しかし次亜塩素酸ナトリウム溶液は従来食品添加物として指定されていて⁵⁾、適切に使用すれば安全性

が高い消毒液であることは言うまでもなく、安価であることも大きなメリットである。

歯科臨床において、外科用器材の滅菌、消毒処理を欠くことはできない。そして補綴、保存治療にかかわる模型の製作過程でも、口腔内の唾液や血液と接触して病原微生物を伝播する可能性がある歯科材料に対して、感染予防処置をすることも重要である^{6,7)}。一方、滅菌消毒処理により補綴物や修復物の精度に大きい影響を与えることは避けねばならず、歯科材料への影響を考慮した適切な方法で処理する必要があり、これまで著者らは、印象材、模型材の消毒による影響について報告⁸⁻¹²⁾してきた。

一般に消毒液による消毒効果は、溶液濃度、奏効時間および使用温度によって影響を受け

る^{1,2,6)}。さらに歯科臨床で実際に消毒処理を行う場合には、保管方法や繰り返しなどの使用方法が消毒液に影響を及ぼして消毒効果に変化を与える場合が考えられる。

そこで歯科臨床での消毒を想定した消毒効果への影響を、市販の次亜塩素酸ナトリウム消毒液を使用して検討した。

II 材料および方法

使用した実験材料と略号を表1に示す。

表1 使用材料 (次亜塩素酸ナトリウム消毒剤)

略号	製品名	製造者	販売濃度
PLX	ビューラックス	オーヤラックス	6%
NSE	ネオサンエビス	サンデンタル	6%
MLT	ミルトン	P&G	1.1%

実験1 次亜塩素酸ナトリウム溶液の抗菌効果

普通寒天培地 (NaOH で pH 7.2 に調整) に、肉エキス、ペプトン、食塩を蒸留水で溶解した溶液に Andrade-indicator glucose を加えた液体培地 (1% グルコース加普通ブイオン) を作製した。表1に示す PLX にイオン交換水を加えて濃度を調整して添加し、試験管に 3.0 ml の液体培地を準備した。

大腸菌および黄色ブドウ球菌 (阿部研究所供試菌株) を、0.01~0.10% の濃度で各5本の液体培地に植菌した。すべての液体培地は 37°C で 48 時間嫌気培養 (N₂: 80%, CO₂: 10%, H₂: 10%) し、その後室温環境中に放置保管した。植菌から 48 時間, 7 日および 150 日後に培養液の濁度と着色を肉眼で調査し、細菌増殖の有無を判定して最小抗菌濃度を求め、抗菌効果の変化を調査した。

実験2 溶液の保管による影響

測定試料は PLX の原液と希釈液で、2 倍希釈 (3.0%), 12 倍希釈 (0.5%) および 300 倍希

釈 (0.02%) 溶液を作製した。原液と 2 倍および 12 倍の希釈溶液は直径 24 mm 高さ 40 mm の 20 ml 蓋付き円筒形褐色ビンに、300 倍希釈溶液は直径約 76 mm 高さ 70 mm の 300 ml 蓋付き円筒形褐色ビンに分注保管した。

保管方法は、試料の採取時以外は蓋をして密閉し続けた密栓保管、蓋をはずしたままで保管した開栓保管の 2 条件とし、すべての試料は風や光による影響が少ない室内で高さ 70 cm の机上に放置した。

有効塩素濃度の測定は、チオ硫酸ナトリウムによるヨード滴定法で、1.00 ml の試料を採取してオートビューレットで滴定した。なお最終値は、指示薬としてでんぷん液を加えオートピペットを用いて 0.01 ml 単位に滴下して決定し、各 3 回繰り返し平均値を求めた。

実験3 市販品の有効塩素濃度

測定試料は PLX で、異なる地域で購入した製造番号の異なる市販の樹脂製ボトル容器 (600 ml) 5 本から開封時に 1.0 ml ずつ 3 回採取して有効塩素濃度を測定した。その中の 1 本はボトルのまま冷暗所に 6 ヶ月間保管し、毎月 1 回同様に採取して有効塩素濃度を測定した。測定には前述のチオ硫酸ナトリウムによるヨード滴定法を用いた。

実験4 溶液の物理的処理による影響

実験には表1に示す市販製品 3 種を使用した。MLT は原液を、PLX および NSE はイオン交換水で 1% に希釈した溶液を、それぞれ 300 ml 調製して Pyrex ビーカー (AGC テクノグラス) に注入した。

このビーカーを松風社製超音波洗浄器 SUC-35 型 ultrasonic cleaner に設置し、各溶液を 15 分間超音波で振動させた。休止時間を 5 分間としてこれを 8 回連続繰り返し、合計 120 分間処理した。

有効塩素濃度は、試験開始前、4回(60分間)処理後および8回(120分間)処理後に前述のチオ硫酸ナトリウムによるヨード滴定法で測定した。

なお休止毎に液温を測定し、液温が25°C以上に上昇していた場合には、ビーカー周囲の水を20°Cの水に交換して冷却し、連続測定した。

次に、同様に調製した溶液を蓋付き秤量ビンに50mlずつ採取し、70°Cの恒温器中に24時間加温保管した。自然放冷した後、前述のチオ硫酸ナトリウムによるヨード滴定法で有効塩素濃度を測定し、有効塩素濃度の変化を処理前の値との変化率で比較した。

実験5 原液の蒸発残渣量

実験には表1に示す市販の3製品を使用した。原液を内径95mmのシャーレに30ml採取して計量し、24時間室温放置後シャーレごと乾燥滅菌器で3時間110°Cにて乾熱した。放冷後に再度計量して求めた残留物の重量から、試料を1%溶液として換算した残渣率を算出して比較した。

実験6 塩素ガス拡散量

実験には表1に示す市販の3製品を使用した。使用溶液は、1、0.5および0.1%溶液とし1000mlを20リットル密閉容器中に注入した。図1に示すように先端直径7mmのロートを、その先端が容器の底から30cmの高さに設置して溶液を一気に注入した。

注入終了後3分間放置し、ガステック社製

GV-100型気体採取器に同社製No.8Laの塩素検知管を装着して、毎分100mlの速度で内部の空気を吸引し、検知管の発色で濃度を判定し3回繰り返して平均値を求めた。

なおこの検知管の検知限界は0.02ppmで、気体採取器の1回量は100ml、吸引回数は測定試料の濃度に応じて最大数を10回とした。

実験7 材料浸漬後の有効塩素濃度変化

測定試料はPLXの1%希釈溶液で、ビーカー(200ml)に100ml採取してラップして保管した。表2に浸漬した歯科材料を示す。練和時間、混水比などを製造者指示で練和した印象材および模型材を内径34mm深さ15mmのゴム枠に注入し、印象材は練和開始から10分後、模型材は練和開始から60分後に硬化物を撤去して浸漬用試料とした。

直ちに試料を溶液中に浸漬して、15分毎に10回(150分間)有効塩素濃度をチオ硫酸ナトリウ

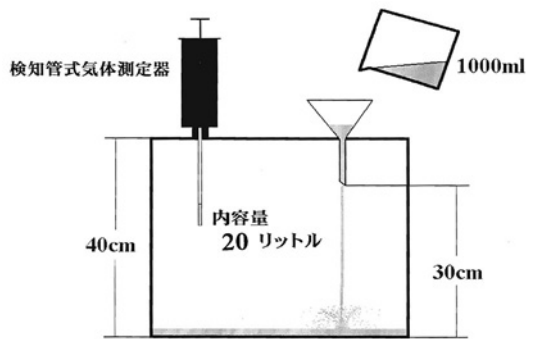


図1 空气中拡散塩素ガス測定法の模式図

表2 使用材料(浸漬用)

略号	分類	製品名	製造者
ARF	アルジネート印象材	AROMA FINE	GC
TAA	アルジネート印象材	TOKUSO A-1α	TOKUYAMA
EXP	ゴム質印象材	EXPRESS	3M
NFR	石膏模型材	NEW FUJIROCK	GC
NPL	石膏模型材	NEW PLASTONE	GC

ムによるヨード滴定法により測定した。そして、溶液中に 15 分毎に毎回新しく作製した試料を取り替えて浸漬する（交換浸漬）条件と、試料を連続して浸漬する（連続浸漬）条件とで比較した。

III 結 果

実験 1 次亜塩素酸ナトリウム溶液の抗菌効果

各濃度での液体培地における細菌増殖の有無を判定した結果を表 3 に示す。大腸菌の最小抗菌濃度は 0.06% で、黄色ブドウ球菌の最小抗菌濃度は 0.03% であった。黄色ブドウ球菌よりも大腸菌の方が次亜塩素酸ナトリウムに対する耐性は強かったが、いずれの細菌も最小抗菌濃度以上の濃度では、48 時間以上保管しても細菌増殖は認められないことが確認できた。

表 3 次亜塩素酸ナトリウム溶液の抗菌効果

濃度 (%)	大腸菌			黄色ブドウ球菌		
	48 時間	7 日	150 日	48 時間	7 日	150 日
0.00	+	+	+	+	+	+
0.01	+	+	+	+	+	+
0.02	+	+	+	±	+	+
0.03	+	+	+	-	-	-
0.04	±	+	+	-	-	-
0.05	±	±	+	-	-	-
0.06	-	-	-	-	-	-
0.08	-	-	-	-	-	-
0.10	-	-	-	-	-	-

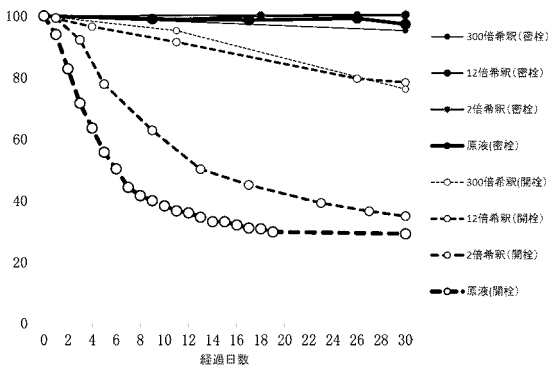


図 2 有効塩素濃度の経時変化（測定開始を 100 とする割合）

実験 2 溶液の保管による影響

濃度の異なる溶液を、密栓あるいは開栓して保管した場合の有効塩素濃度の変化を図 2 に示す。溶液の希釈濃度にかかわらず同一基準で変化を評価するために、経過日毎の値を保管開始時の有効塩素濃度を 100 とする割合で示した。

密栓保管では、いずれの濃度も 30 日間経過後までの変化は認められなかった。しかし開栓保管では、原液の場合に約 1 週間で濃度が半減し、その後は緩徐に低下した。2 倍希釈液では約 2 週間経過で濃度が半減し、その後も低下した。12 倍および 300 倍希釈液では、約 1 ヶ月経過で約 2 割濃度が低下した。

実験 3 市販品の有効塩素濃度

調査した市販原液の有効塩素濃度を表 4 に示す。ロットにより 4.90% から 5.71% までの相違が認められた。ボトルのまま冷暗所に長期間保管した場合の有効塩素濃度の経時変化を表 5 に示す。6 ヶ月間の保管期間による変化は認められなかった。

表 4 原液の有効塩素濃度

Lot NO.	有効塩素濃度 (%)	SD
2333	4.90	0.028
2346	5.60	0.035
2391	5.71	0.053
2522	5.35	0.112
2686	5.61	0.014

表 5 原液の有効塩素濃度の経時変化

測定時期	有効塩素濃度 (%)	SD
購入時	5.61	0.014
1 ヶ月後	5.58	0.006
2 ヶ月後	5.63	0.021
3 ヶ月後	5.60	0.015
4 ヶ月後	5.56	0.025
5 ヶ月後	5.61	0.035
6 ヶ月後	5.60	0.026

実験4 溶液の物理的処理による影響

超音波振動処理した3製品の有効塩素濃度の変化を図3に示す。PLXおよびNSEはわずかに増加し、MLTはわずかに低下した。加温処理の結果を図4に示す。PLXおよびNSEの有効塩素濃度は約3%低下したが、MLTの有効塩素濃度は約9%低下した。

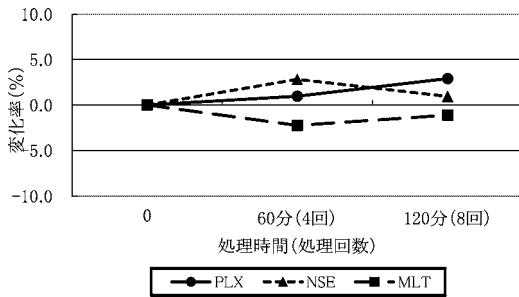


図3 超音波振動処理による有効塩素濃度の変化

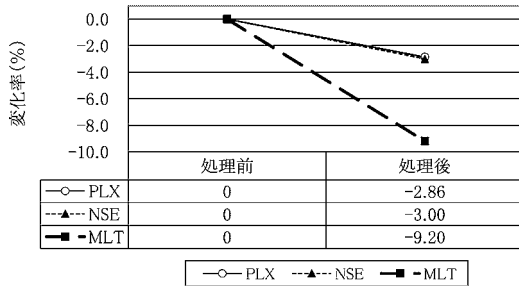


図4 加温処理による有効塩素濃度の変化

実験5 原液の蒸発残渣量

市販の3製品の残渣率を表6に示す。PLXおよびNSEは同程度であったが、MLTの残渣量が多いことが認められた。

表6 溶液の残渣率

製品名	残渣率 (%)	SD
PLX	1.71	0.01
NSE	1.50	0.02
MLT	18.23	0.02

実験6 塩素ガス拡散量

市販の3製品で異なる濃度の溶液を注入した際の、塩素ガス拡散量を図5に示す。溶液濃度が低い場合の拡散量は1 ppm程度であり、製品間の差は小さかったが、溶液が高濃度になると拡散量が多くなり、製品間の相違も認められた。

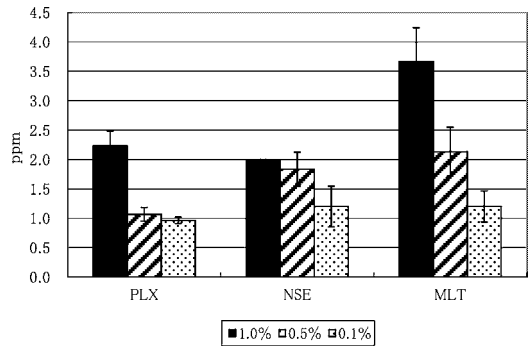


図5 塩素ガス拡散量

実験7 材料浸漬後の有効塩素濃度変化

印象材および模型材を浸漬した後の有効塩素濃度を表7に示す。印象材EXPと模型材NFRおよびNPLは、連続150分間浸漬しても、15分毎に新しい試料と交換して10回繰り返しても有効塩素濃度に変化が認められなかった。一方、アルジネート印象材のARFおよびTAAの場合には、図6に示すように浸漬時間あるいは浸漬回数を重ねるほど有効塩素濃度が減少し、連続する浸漬時間よりも交換する浸漬回数による影響が大きかった。

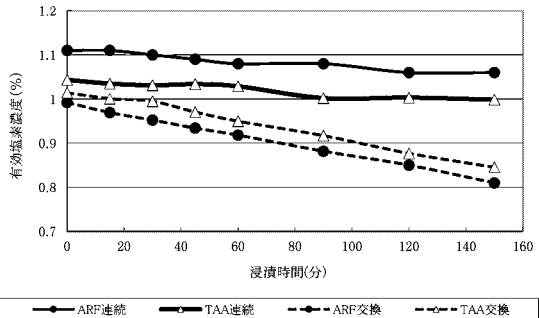


図6 アルジネート印象材の浸漬による有効塩素濃度の変化

表 7 浸漬による有効塩素濃度の変化

浸漬材料	浸漬法	回数 or 時間 (分)							
		0(0)	1(15)	2(30)	3(45)	4(60)	6(90)	8(120)	10(150)
ARF	交換 連続	0.99	0.97	0.95	0.93	0.92	0.88	0.85	0.81
		1.11	1.11	1.10	1.09	1.08	1.08	1.06	1.06
TAA	交換 連続	1.01	1.00	0.99	0.97	0.95	0.92	0.88	0.85
		1.04	1.03	1.03	1.03	1.03	1.00	1.00	1.00
EXP	交換 連続	1.11	1.11	1.12	1.11	1.10	1.10	1.10	1.10
		1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
NFR	交換 連続	1.05	1.05	1.04	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
		1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
NPL	交換 連続	1.04	1.04	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
		1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03

IV 考 察

次亜塩素酸ナトリウム (Sodium hypochlorite) 溶液は、クロロナトロン液、デーキン氏液、ラバラック氏液などと呼ばれ、塩素ガス (Cl₂) と ClO⁻イオンを発生する。これらは細菌表面の脂質、タンパク質を分解、変性して破壊し、細菌の代謝に変化を与えて菌体内タンパク質や核酸などを変性する殺菌作用があり、消毒液として使用されている²⁾。国内では 1~12% 溶液が市販されていて、著者らはこれまで歯科材料科学の見地から、これらを用いた消毒が及ぼす歯科材料への影響を報告⁸⁻¹²⁾してきたが、翻って次亜塩素酸ナトリウム消毒液の変化に視点を移して検討した。

まず実験 1 では、次亜塩素酸ナトリウム溶液の大腸菌と黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果を確認した。一般に消毒液の消毒効果は、溶液濃度と奏効時間などで変化する^{1,2,6)}が、直接細菌と接触せずに培地を介在させたことで、殺菌にはより高い濃度が必要であったと考えられた。さらに、細菌の消毒液に対する耐性の大きさにも相異があり、実際に消毒液として使用する場合には、他の環境要因を含めた殺菌力を考慮する必要があることが確認できた。

そこで消毒液が塩素ガスを常に発生しているも、使用時に有効塩素濃度が低下せずに保たれているかを実験 2 で検討した。有効塩素濃度は、密栓していれば溶液濃度にかかわらず少なくとも 30 日間は変化しなかった。しかし開栓したままでは、有効塩素濃度が経時的に低下して、高濃度ほど急激に低下した。6% の原液が 1 週間で、2 倍希釈液では 2 週間で、有効塩素濃度が半減した。臨床の場合でも濃度を高い状態で保管する場合には、栓や蓋で密閉して、開栓時間をできるだけ短くする必要があることを確認した。

消毒に有効な濃度は、原液を希釈して用いる場合も多いが、実際に市販されている商品の濃度を確認する必要もあると考えて実験 3 で検討した。PLX は濃度が 6% と表示されているが、有効塩素濃度を測定した結果は、この値より少なかった。製造者は、有効塩素濃度を以下の算式で導き出して 5.71% を約 6% としているとのことであった。

$$(35.45 \times 2) / 74.44 = 0.952$$

$$\text{Cl}_2 \quad \text{NaOCl}$$

$$0.952 \times 6.0 = 5.71$$

表示 (%) 有効塩素濃度 (%)

希釈して有効塩素濃度の精度を検討する場合には、実際に使用する溶液を直接測定する必要があると考えられた。そして今回の測定では、有効塩素濃度をすべて重量%で算出した。

なお同一ロットで同時に複数購入した原液では、有効塩素濃度に差は認められなかった。

そこでさらに購入したボトルのままで冷暗所に6ヶ月間保管したが、表5に示したように有効塩素濃度に変化は認められなかった。今回の実験で使用した市販のボトルは、異なる地域の販売店から購入したので、保管や搬送の条件が原因で有効塩素濃度が低下した可能性もあると考えられた。いずれにしても、表示濃度と実際の有効塩素濃度には相異があることに注意する必要がある。

次亜塩素酸ナトリウム消毒液を使用する場合には、溶液を超音波洗浄機で振動を加えたり、常温以上の温度で使用したりすることも想定されるので、抗ウィルス濃度とされる高濃度(1%)液を使用した場合の影響を、実験4で検討した。超音波振動処理では、PLXおよびNSEはわずかに有効塩素濃度が増加した。溶液温度が上昇して水分が蒸発したことが増加の原因と考えられ、蒸発量を補正すると濃度変化はなかった。MLTはわずかに減少し、振動による影響と考えられた。溶液を加温処理した場合には、いずれの溶液も有効塩素濃度が低下した。蓋付きビンを使用したので、一度気化した水分は失われなかったが、発生した塩素ガスは失われたと考えられた。さらにMLTは加温による有効塩素濃度の低下がPLXやNSEより大きく、加温による影響も大きいことが認められた。

そこで、実験5では原液を蒸発させて残渣量を測定して比較した結果、MLTの残渣量が他の製品に比較して著しく多いことが認められた。残渣はNaCl(食塩)が主成分で、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製法による相異が原因と考えられた。

溶液からの塩素ガス発生に相異があるならば、臨床使用時に溶液を注入する際にも塩素ガスの拡散量に相異があると考え、実験6で検討した。有効塩素濃度が高いほど塩素ガスの拡散量は多い傾向が認められた。濃度が高いMLTは、特に多量の塩素ガスを発生することが認められた。MLTが他の消毒液に比べて物理的処理による影響が大きいのは、不純物(NaCl)の量による影響と思われる。一般に塩素ガスは0.1~0.2 ppmで臭気が感じられ、1 ppmでかなり刺激が強く、3~6 ppmで目、鼻、のどに強い刺激があり頭痛を招くとされている。臨床的に使用する場合も取扱いと環境に注意する必要がある。

歯科臨床で浸漬消毒した後の消毒液は、浸漬対象物に汚物が多く付着していれば劣化が速いことは当然であるが、浸漬物そのものが影響を与えることも考えられる。そこで実験7では、印象材と模型材を浸漬した場合の影響を検討した。ゴム質印象材のEXPと石膏模型材のNFRおよびNPLは、浸漬を150分間連続しても、繰り返し10回浸漬しても有効塩素濃度に変化はなかった。

一方、アルジネート印象材を浸漬した場合には、溶液の有効塩素濃度は経時的に低下し、連続150分間浸漬した場合よりも、試料を新しく10回交換した場合の方が低下率は大きかった。アルジネート印象材はゲル化時間後にも未反応やシネリシスの影響があるので、硬化時間に近い時期の印象材を繰り返し浸漬することで、溶液の有効塩素濃度がさらに低下したと考えられた。

V 結 論

次亜塩素酸ナトリウム溶液には抗菌効果があり消毒剤として使用できるが、保管の際に密栓しておかないと有効塩素濃度が低下し、高濃度溶液ほど影響が大きいことが認められた。

市販のボトル入り原液を購入した場合、冷暗所に保存してあれば少なくとも6ヶ月間は有効塩素濃度に変化はなかった。しかし購入の時点で有効塩素濃度が低い場合があり、製造者の表示濃度と計量される有効塩素濃度との相違には注意する必要がある。

消毒液を超音波洗浄機で用いたり、温度を上げたりしても有効塩素濃度の変化は小さかった。しかしこれらの処理で有効塩素濃度が低下する商品は、分注時に塩素ガスを拡散しやすく蒸発残渣量が多かった。

消毒液中に石膏模型やゴム質印象材を浸漬しても有効塩素濃度は低下しなかった。しかしアルジネート印象材を浸漬すると有効塩素濃度は経時的に低下し、繰り返し使用するとさらに低下することが認められた。

参考文献

- 1) 小林寛伊編 (2011) 新版 消毒と滅菌のガイドライン. へるす出版, 東京
- 2) 新太喜治, 永井勲, 大久保憲, 三宅寿美(2000) 改訂三版 滅菌・消毒ハンドブック 一国際基準に基づいて. メディカ出版, 東京
- 3) 朝波惣一郎 (1995) 歯科医院の院内感染の予防と対策. クイントエッセンス出版, 東京
- 4) B型肝炎研究班編 (1986) B型肝炎医療機関内感染対策ガイドライン. 分光堂, 東京
- 5) 厚生省環境衛生局食品化学課編 (1984) 食品中の食品添加物分析法. 講談社, 東京
- 6) ICHG 研究会 (2010) 歯科臨床における感染予防対策の手順とオーデット. 医歯薬出版, 東京
- 7) 補綴歯科治療過程における感染対策指針作成委員会 (2007) 補綴歯科治療過程における感染対策指針. 補綴誌 51, 3, 629-686
- 8) 田辺直紀 (2009) 酸性電解水による印象材の寸法変化. 日口機能水誌 10, 1, 36
- 9) 田辺直紀 (2009) ディスオーパで印象の消毒をしましょう. デンタルエコー115, 12-16
- 10) 田辺直紀 (2006) 印象体の液中浸漬が寸法変化に及ぼす影響(1)測定方法の検討. 日大歯紀要 34, 1-6
- 11) 田辺直紀 (2006) 添加剤入り次亜塩素酸ナトリウム溶液による印象の浸漬消毒が模型の表面性状に及ぼす影響. 日大歯学 80, 1, 1-4
- 12) 田辺直紀 (1994) 歯科材料とくに印象および模型の消毒. 歯界広報社, 東京