

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年7月6日(06.07.2023)



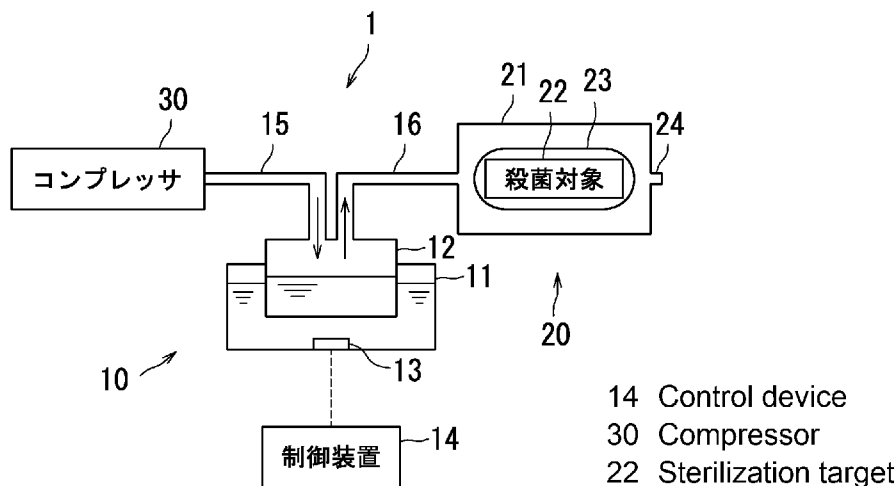
(10) 国際公開番号

WO 2023/127825 A1

- (51) 国際特許分類:  
A61L 101/22 (2006.01) A61L 2/20 (2006.01) INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY  
[JP/JP]; 〒5941157 大阪府和泉市あゆみ野  
2丁目7番1号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047999
- (22) 国際出願日: 2022年12月26日(26.12.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2021-214560 2021年12月28日(28.12.2021) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP). 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 (OSAKA RESEARCH INSTITUTE OF
- (72) 発明者: 北野 勝久 (KITANO Katsuhisa); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 井川 聡 (IKAWA Satoshi); 〒5941157 大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号 地方独立行政法人大阪産業技術研究所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 前井 宏之 (MAEI Hiroyuki); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田1丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス26階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: STERILIZATION METHOD AND STERILIZATION DEVICE

(54) 発明の名称: 殺菌方法及び殺菌装置



(57) Abstract: A sterilization device (1) comprises a pernitric acid gas generation unit (10) and a sterilization treatment unit (20). The pernitric acid gas generation unit (10) generates pernitric acid gas by gasifying a liquid containing pernitric acid. When doing so, for example, the pernitric acid gas generation unit (10) generates a pernitric acid mist by atomizing, with the use of ultrasonic waves, the liquid containing pernitric acid, and causes the pernitric acid gas to be generated from the pernitric acid mist. The sterilization treatment unit (20) applies the pernitric acid gas to a sterilization target (22) to sterilize the sterilization target (22).

(57) 要約: 殺菌装置 (1) は、過硝酸ガス生成部 (10) と、殺菌処理部 (20) とを備える。過硝酸ガス生成部 (10) は、過硝酸を含む液体をガス化した過硝酸ガスを生成する。その際に、例えば、過硝酸ガス生成部 (10) は、過硝酸を含む液体を超音波霧化して過硝酸ミストを生成し、過硝酸ミストから過硝酸ガスを生じさせる。殺菌処理部 (20) は、過硝酸ガスを殺菌対象 (22) に適用して殺菌対象 (22) を殺菌する。

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：殺菌方法及び殺菌装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、殺菌方法及び殺菌装置に関する。

### 背景技術

[0002] 医療用器具、生体、食品用容器及び食品等の滅菌、消毒又は殺菌等、殺菌技術は、近代生活を支える基盤技術の一つである。従来、細菌及びウイルス等を消毒、殺菌又は滅菌する手法は、熱又は圧力等を用いる物理的手法と薬剤を用いる化学的手法との2種類に大別できる。なお、本明細書においては、生菌数（生菌濃度）を低下させることを「殺菌」という。

[0003] 物理的手法の一例として、例えば、加圧蒸気を用いたオートクレーブによる殺菌がある。物理的手法では、殺菌対象が極端な物理条件下に曝されるため、対象物が限定される。

[0004] 化学的手法は、例えば、内視鏡等の精密機械及び熱に弱いプラスチック製品等に対して用いられる。化学的手法の一例として、エチレンオキシドガス（EOG）などのガス、又は、過酸化水素、過酢酸若しくは次亜塩素酸などの溶液を用いた低温殺菌がある。化学的手法で用いられる化学種は毒性が高いため、殺菌後に化学種を無害化する処理（例えば、エアレーション）を行う必要があり、結果としてコストと時間がかかる。

[0005] このように、物理的手法及び化学的手法のどちらの手法においても一長一短があった。

[0006] 他方、発明者らは、過硝酸を含む溶液を殺菌対象に塗布等する殺菌手法を開発した（例えば、特許文献1及び非特許文献1～3参照）。過硝酸を含む液体の殺菌活性は室温にて短時間で消滅するため、殺菌後の無害化処理が不要である。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特許第6087029号

### 非特許文献

[0008] 非特許文献1：Tatsuya Iwaki, Tomoko Ohshima, Tatsuya Tasaki, Yasuko Momi, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, Takatsugu Yamamoto, Journal of Oral Biosciences “High Microbicidal Effect of Peroxynitric Acid on Biofilm-Infected Dentin in a Root Carious Tooth Model and Verification of Tissue Safety” 2020, Vol. 62, p.189-194

非特許文献2：Takashi Yokoyama, Shinya Miyazaki, Satoshi Ikawa, Yoichi Nakashima, Katsuhisa Kitano, Chemical Research in Toxicology “Kinetics Analysis of the Reactions between Peroxynitric Acid and Amino Acids” (米), 2020, Vol. 33, p.1633-1643

非特許文献3：Takashi Yokoyama, Shinya Miyazaki, Hiroko Akagi, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, Applied and Environmental Microbiology “Kinetics of Bacterial Inactivation by Peroxynitric Acid in the Presence of Organic Contaminants” (米), 2021, Vol. 87, e01860-20

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0009] 従来、医療用器具等は、滅菌バッグに入れられた状態で容器に収容され殺菌される。また、殺菌後の殺菌対象は、使用直前まで滅菌バッグに入れられた状態で保管されるため、殺菌状態を維持することが出来る。滅菌バッグは不織布又はグラシン紙等で構成されており、細菌を通過させないだけでなく、液滴状の物質も通過させない。そのため、過硝酸を含む溶液などの液体殺菌剤は、滅菌バッグに入れられた殺菌対象を殺菌することが難しかった。

[0010] 本発明は、滅菌バッグに入れられた殺菌対象であっても殺菌可能な、過硝酸を用いる殺菌方法及び殺菌装置を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明に係る殺菌方法は、過硝酸ガスを殺菌対象に適用して前記殺菌対象

を殺菌する方法である。

[0012] 本発明に係る殺菌装置は、過硝酸ガス生成部と、殺菌処理部とを備える。前記過硝酸ガス生成部は、過硝酸を含む液体をガス化した過硝酸ガスを生成する。前記殺菌処理部は、前記過硝酸ガスを殺菌対象に適用して前記殺菌対象を殺菌する。

### 発明の効果

[0013] 本発明によれば、滅菌バッグに入れられた殺菌対象であっても殺菌可能な、過硝酸を用いる殺菌方法及び殺菌装置を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施形態に係る殺菌装置の一例として、ネブライザ手法により過硝酸ガスを生成する殺菌装置を示す図である。

[図2]大型容器を用いた第1殺菌試験の結果を示すグラフである。

[図3]大型容器を用いた第2殺菌試験の結果を示すグラフである。

[図4]大型容器を用いた第3殺菌試験の結果を示す表である。

[図5]大型容器を用いた第4殺菌試験の結果を示す表である。

[図6]小型容器を用いた第5殺菌試験の結果を示すグラフである。

[図7]図6に示される生存曲線から求めた殺菌力を示す表である。

[図8]ブタ皮汚染モデルを用いた第6殺菌試験の結果を示すグラフである。

[図9]気体混合式噴霧により過硝酸ガスを生成する過硝酸ガス生成部を示す図である。

[図10]過硝酸液の半減時間を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0015] <実施形態の概略の説明>

本発明は、次のような種々の形態をとることができる。

[0016] 即ち、一形態に係る殺菌方法は、過硝酸ガスを殺菌対象に適用して殺菌対象を殺菌する方法である。上述のように、本明細書においては、生菌数（生菌濃度）を低下させることを「殺菌」という。

[0017] 過硝酸ガスは、例えば、過硝酸（*P e r o x y n i t r i c a c i d*（

PNA)、 $\text{HOONO}_2$ )を含む液体をミスト化した過硝酸ミストから生じる気化ガスである。なお、過硝酸を含む液体は、例えば、上述した特許文献1に開示されている方法により生成すればよい。例えばpH2以下の強酸性条件で過酸化水素(過酸化水素等)と亜硝酸塩とを混合して過硝酸を含む液体を生成する。

[0018] 過硝酸ミストを生成する方法としては、例えば、過硝酸を含む液体を超音波霧化によりミスト化する方法がある。また、例えば、過硝酸を含む液体を噴霧によりミスト化して、過硝酸ミストを生成してもよい。また、例えば、過硝酸を含む液体に気体(空気)をバブリングすることで、過硝酸ガスを含む気体を生成してもよい。また、例えば、過硝酸を含む液体を蒸発させることでガス化させ、過硝酸ガスを含む気体を生成してもよい。

[0019] 本明細書において、ミストとは微細な液滴であり、滅菌バッグに使われるグラシン紙のようなガス透過性素材を透過できないものを指す。ミストの状態ではガス透過性素材を透過することは出来ないが、体積に比べて表面積が相対的に大きくなる微小なサイズの本ミストにすることにより、本ミストを含む気体中に過硝酸ガスを効率良く生成することが可能になり、このガス透過性素材を通過することが可能となる。つまり、滅菌バッグの周囲に存在する本ミストを含む気体から、過硝酸ガスが滅菌バッグ内部に透過することになる。このように、ガス化とは、本ミストなどにより液体中に含まれる過硝酸分子を、前述したガス透過性素材を透過可能な状態にすることを指す。

[0020] 以下に、過硝酸ガスの生成方法例の詳細を説明する。

[0021] <超音波霧化>

超音波霧化の具体的手法としては、ネブライザ手法、アトマイザ手法、及びメッシュ手法等がある。ネブライザ手法では、水等の液体が入った第1容器内に、過硝酸を含む液体(以下、過硝酸液と称する)が入った第2容器が設置される。第1容器に設けられた超音波振動子が第1容器内の水等の液体を振動させることによって、第2容器内の過硝酸液が霧化する。アトマイザ手法では、超音波振動子により過硝酸液を直接的に振動させることによって

霧化させる。メッシュ手法では、金属メッシュを振動させつつ、過硝酸液を金属メッシュに供給することによって霧化させる。

[0022] 図1は、実施形態に係る殺菌装置の一例として、ネブライザ手法により過硝酸ガスを生成する殺菌装置1を示す図である。殺菌装置1は、過硝酸ガス生成部10と、殺菌処理部20とを含む。

[0023] 過硝酸ガス生成部10は、第1容器11と、第2容器12と、超音波振動子13と、制御装置14とを含む。第1容器11の底部には、超音波振動子13が設けられている。第1容器11の内部には、水等の液体が入れている。また、第1容器11の内部には、第2容器12が設置されている。第2容器12の内部には、過硝酸液が入れている。密閉状態の第2容器12に対して、第1配管15と、第2配管16とが接続されている。

[0024] 制御装置14は、超音波振動子13の動作を制御する。制御装置14は、CPU (Central Processing Unit) 又はMPU (Micro Processing Unit) のようなプロセッサと、ROM (Read Only Memory) 及びRAM (Random Access Memory) のようなメモリとを含む。プロセッサは、メモリに記憶されたコンピュータプログラムを実行することにより、超音波振動子13の動作を制御する。

[0025] 殺菌処理部20は、殺菌容器21を含む。図示例において、殺菌容器21は、箱状の容器であるが、形状及び容量等は任意でよい。また、第2配管16のような配管等を殺菌容器21として用いてもよい。殺菌容器21の内部には、殺菌対象22が収容される。殺菌対象22は、医療用器具及び食品用容器等である。なお、殺菌対象22は、滅菌バッグ23に入れられた状態で殺菌容器21に収容されてもよい。図示例では、殺菌対象22が滅菌バッグ23に入れられているものとする。滅菌バッグ23は、不織布又はグラシン紙等の、細菌及び液体を通過させず、気体を通過させるガス透過性素材で構成されている。殺菌容器21は、第2配管16を介して第2容器12と連通している。また、殺菌容器21には排気口24が開口している。

[0026] コンプレッサ30は、第1配管15を介して第2容器12へ空気を送り込む。なお、第2容器12へ空気を送り込む手段は、コンプレッサ30に限定されず、ポンプ又はファン等であってもよい。

[0027] 次に、殺菌装置1の動作を説明する。制御装置14の制御指令に従い、超音波振動子13が振動することで、第1容器11内の水等の液体が振動する。これにより、第2容器12内の過硝酸液が霧化し、過硝酸ミストが生成される。過硝酸ミストは、過硝酸液の細かい液滴であり、蒸発又は脱気することにより、気化ガス（即ち過硝酸ガス）が生じる。つまり、過硝酸ミストを含有する気体には、過硝酸ガスが含まれる。過硝酸ミストと過硝酸ガスとを含む気体は、コンプレッサ30から送り込まれた気体（例えば、空気）と共に第2配管16を流れ、殺菌容器21へ導入される。殺菌容器21に導入された過硝酸ガスは、滅菌バッグ23を通り抜け可能であり、滅菌バッグ23内の殺菌対象22を殺菌する。殺菌容器21に導入された過硝酸ミストと過硝酸ガスとを含む気体は、最終的に、排気口24から外部へ排出される。

[0028] なお、図示例の殺菌装置1は、コンプレッサ30により第2容器12へ空気を送り込む構成であったが、空気を送り込まない構成、即ちコンプレッサ30及び第1配管15がない構成であってもよい。また、図示例の殺菌装置1は、殺菌容器21内の過硝酸ガスを排気口24から外部へ排出する構成であったが、第2容器12内へ再循環させる構成であってもよい。

[0029] ここで、図2～図5を参照して、ネブライザ手法により過硝酸ガスを生成する殺菌装置1を用いた殺菌試験の結果を説明する。ここでは、図1に示されるようなネブライザ手法の過硝酸ガス生成部10と、容積90Lの殺菌容器21を用いた殺菌処理部20とを含む殺菌装置1を用いて、殺菌試験を行った。過硝酸ガス生成部10における過硝酸液の使用量は、1分当たり15mL程度とした。殺菌容器21内の過硝酸ミストと過硝酸ガスは、排気口24から外部へ排出せず、第2容器12内へ再循環させる構成とした。

[0030] 図2は、大型容器を用いた第1殺菌試験の結果を示すグラフである。図3は、大型容器を用いた第2殺菌試験の結果を示すグラフである。容積90L

の殺菌容器 21 内には、殺菌対象 22 として、殺菌効果判定用のバイオロジカルインジケータ (B1) を收容した。B1 は、 $10^5$  CFU の細菌芽胞 (*Geobacillus stearothermophilus*) がステンレス鋼製のディスクに担持され、グラシン紙製の滅菌バッグ 23 に入れられたものである。第 2 容器 12 に入れる過硝酸液のモル濃度は、10 mM (図 2)、600 mM (図 3) とした。殺菌試験後、B1 を殺菌容器 21 から取り出して培養し、培養後に生菌数を検査した (CFU アッセイ)。生菌数が検出限界以下である場合に無菌化できたとみなす。図 2 に示されるように、過硝酸液のモル濃度が 10 mM である場合、B1 は 3 分で無菌化された。図 3 に示されるように、過硝酸液のモル濃度が 600 mM である場合、B1 は 1 分で無菌化された。

[0031] 図 4 は、大型容器を用いた第 3 殺菌試験の結果を示す表である。図 5 は、大型容器を用いた第 4 殺菌試験の結果を示す表である。B1 は、 $10^6$  CFU の細菌芽胞 (*Geobacillus stearothermophilus*) がステンレス鋼製のディスクに担持され、グラシン紙製の滅菌バッグ 23 に入れられたものである。第 2 容器 12 に入れる過硝酸液のモル濃度は、10 mM (図 4)、600 mM (図 5) とした。殺菌後、B1 を殺菌容器 21 から取り出して培養し、培養液が濁るか否かを検査した (ここでは、オンオフ試験と呼ぶ)。1 つでも菌が残っていると培養液が濁るため、オンオフ試験は CFU アッセイに比べて検出限界が低く、無菌化が困難であるといえる。それにもかかわらず、図 4 に示されるように、過硝酸液のモル濃度が 10 mM である場合、B1 は 10 分で無菌化された。図 5 に示されるように、過硝酸液のモル濃度が 600 mM である場合、B1 は 1 分で無菌化された。

[0032] 続いて、図 6 及び図 7 を参照して、ネブライザ手法により過硝酸ガスを生成する殺菌装置 1 を用いた殺菌試験の結果を説明する。図 2 ~ 図 5 の殺菌試験では、殺菌容器 21 の容積が 90 L と大きかったが、図 6 及び図 7 の殺菌試験では、殺菌容器 21 の容積が約 0.3 L と小さい。過硝酸ガス生成部 10 における過酸化液の使用量は、1 分当たり 3 mL 程度とした。また、殺菌

容器 2 1 内の過硝酸ガスは、排気口 2 4 から外部へ排出させ、第 2 容器 1 2 内へ再循環させない。

[0033] 図 6 は、小型容器を用いた第 5 殺菌試験の結果を示すグラフである。B 1 は、 $10^5$  CFU の細菌芽胞 (*Geobacillus stearothermophilus*) がステンレス鋼製のディスクに担持され、グラシン紙製の滅菌バッグ 2 3 に入れられたものである。第 2 容器 1 2 に入れる過硝酸液のモル濃度は、10、100、200、600 mM の 4 種類とした。なお、600 mM での殺菌試験のみ 2 回行った。CFU アッセイの結果、過硝酸液のモル濃度が 10 mM である場合の生存曲線 S 10 と、モル濃度が 100 mM である場合の生存曲線 S 100 と、モル濃度が 200 mM である場合の生存曲線 S 200 と、モル濃度が 600 mM である場合の生存曲線 S 600 a、S 600 b とが得られた。これらの生存曲線から、過硝酸液のモル濃度が高いと殺菌力が高いことが示された。

[0034] 図 7 は、図 6 に示される生存曲線 S 10、S 100、S 200、S 600 a、S 600 b のそれぞれから求めた殺菌力を示す表である。表に示される過硝酸液濃度 [mM] は、第 2 容器 1 2 に入れた過硝酸液のモル濃度である。なお、過硝酸液の原液を希釈してモル濃度を低くしたため、モル濃度が低くなると pH が高くなる。D 値 [s] は、生存曲線から計算した、生菌数が  $1/10$  になる時間である。 $1/D$  [ $1/s$ ] は、D 値の逆数であり、殺菌力を示す。表より、殺菌力は過硝酸液のモル濃度に比例し、過硝酸液のモル濃度が高いと殺菌力が高いことが示された。

[0035] 図 2 ~ 図 7 に示される殺菌試験結果より、滅菌バッグ 2 3 に入れられた B 1 が数秒から数分オーダーで無菌化されたことが示された。滅菌バッグ 2 3 は、過硝酸ミストを通過させず、過硝酸ガスを通させるため、B 1 の無菌化は過硝酸ガスによるものであると結論付けられる。即ち、過硝酸ガスは殺菌因子である。

[0036] 後述するように、液体状態の過硝酸に比べて、気体状態の過硝酸は半減時間が短い。そのため、液体状態の過硝酸に比べて、気体状態の過硝酸は殺菌

効果が持続しにくい。しかしながら、空気と過硝酸ミストが混合した状態において、過硝酸ミストが蒸発又は揮発することにより過硝酸ガスが空気に供給され続ける。これにより、過硝酸ガスによる殺菌効果を維持することができる。つまり、過硝酸ガスのみを供給する系に比べて、過硝酸ミストごと過硝酸ガスを供給する系にすることで、過硝酸ガスによる高い殺菌効果が長時間維持され、より大きな空間における殺菌が可能となる。実際に、図2～図5に示される殺菌試験結果より、殺菌容器21として大型容器を用いた場合であっても数分オーダーでB1の無菌化ができており、十分な殺菌力があることが示された。

[0037] ここで、過硝酸ガスと過硝酸ミストそれぞれの特徴について詳述する。

過硝酸をガス化させた状態で殺菌対象に供給する場合、ガス化時点から濃度が低下し続けるため、殺菌対象に適用されるまでの時間が長くなると、過硝酸ガスの濃度が殺菌に有効な濃度以下にまで低下する可能性がある。一方、過硝酸ミストを含有する気体を殺菌対象に供給する場合、半減時間の短い過硝酸ガスが失活しても、相対的に半減時間の長い過硝酸ミストから気液平衡により過硝酸ガスが供給され続ける。そのため、過硝酸ミスト付近では絶えず飽和濃度に近い過硝酸ガスが維持される。これにより、過硝酸ガスの濃度低下が抑制され、高濃度の過硝酸ガスによる長時間の殺菌作用を維持可能となり、細胞培養アイソレータ等、大容量の空間に対する殺菌が可能となる。

[0038] 過硝酸ミストを含む気体を殺菌対象に適用する場合と過硝酸液をそのまま殺菌対象に噴霧（スプレー）する場合とを比較すると、過硝酸ミストを含む気体を殺菌対象に適用する場合には、過硝酸ミストが殺菌対象に接触しなくても、その周囲に発生する過硝酸ガスにより殺菌が可能となるというメリットがある。つまり、殺菌対象となる面を全て過硝酸液で完全に被覆させる事が不要となるため、相対的に少ない過硝酸液で殺菌が可能となり、薬液使用量の大幅な低減が可能となる。

[0039] 殺菌対象が微細な構造を有している場合、過硝酸液を液滴として塗布する

ことは困難である。一方、過硝酸ガスは、気相中での拡散によって、過硝酸の分子が微細な構造に到達することが可能になるため、確実な殺菌効果が期待できる。

[0040] 続いて、図8を参照して、ネブライザ手法により過硝酸ガスを生成する殺菌装置1を用いた殺菌試験の結果を説明する。図8の殺菌試験では、生体消毒への適用を目指して、ブタ皮汚染モデルのネブライザ手法による殺菌を行った。

[0041] 図8は、ブタ皮汚染モデルを用いた第6殺菌試験の結果を示すグラフである。事前に毛剃り、洗浄及び無菌化処理を行ったブタ皮に対して、 $10^6$  CFUの芽胞液 (*Bacillus subtilis*) を塗布し、乾燥させて汚染モデルとした。このブタ皮汚染モデルを、殺菌対象22として、容積約0.3Lの殺菌容器21に収容した。その際、過硝酸ガスと過硝酸ミストとを含む気体が出る方向に対して、ブタ皮汚染モデルの表面が垂直になるようにした。第2容器12に入れる過硝酸液のモル濃度は、100mMとした。殺菌試験後、ストマッカを用いてブタ皮汚染モデルの表面だけでなく裏面まで含めて菌を回収し、CFUアッセイを行った。図8に示されるように、曝露時間が長くなるほど生菌数が減少し、3分で無菌化された。

[0042] 図8に示される殺菌試験結果より、過硝酸ガスは、生体の消毒に有効であることが示された。手指の消毒（例えば、手洗い装置への応用）、創傷（例えば、外傷、褥瘡、熱傷、潰瘍）の消毒、及び外科手術前に切開する部分の消毒など、様々な用途がある。ちなみに、100mMの過硝酸液は、動物実験で安全性が検証されている濃度である。今回の殺菌試験のように過硝酸ガスを用いる方法は、過硝酸液を直接殺菌対象22に塗布する方法に比べて、より安全性が高いと考えられる。このように、過硝酸ガスは、感染症の予防及び治療を目的とした殺菌効果が期待出来る。

[0043] 上記の第1～第6殺菌試験においては、希釈した過硝酸液を用いた。例えば、過硝酸の化学合成をpH0程度で行い1Mの原液を生成し、10倍希釈して100mMかつpH1の過硝酸液を生成する。あるいは、100倍希釈

して10mMかつpH2の過硝酸液を生成する。

[0044] 過硝酸液は、モル濃度が原液のモル濃度1Mに近いほど、pHが低い事もあり、霧化しにくい。さらに高濃度の過硝酸液からは、過硝酸の分解により生成された酸素ガスによる気泡が容器表面に生成され、超音波霧化を妨害する。そこで、殺菌の前処理として、制御装置14が超音波振動子13の動作を制御することにより、キロヘルツの周波数の超音波（例えば、50kHz）を発生させる。これにより、過硝酸液に含まれる気泡が除去される（即ち脱気）。殺菌中、制御装置14は、超音波振動子13の動作を制御することにより、霧化に適したメガヘルツの周波数の超音波を発生させる。殺菌前に脱気したことで過硝酸液が霧化しやすくなる。霧化を行っている途中で生じる気泡を除去するために、霧化と気泡の除去を交互に行ってもよい。なお、過硝酸液のモル濃度が低く、霧化しやすい場合には、脱気を行わずに、メガヘルツの周波数の超音波を発生させて殺菌を行ってもよい。

[0045] 過硝酸液が霧化しにくい場合、殺菌の前処理として、過硝酸液を真空脱気してもよい。殺菌前に真空脱気することで、過硝酸液が霧化しやすくなる。

[0046] <噴霧>

噴霧（スプレー）の具体的手法としては、一液式、及び気体混合式等がある。一液式では、過硝酸液を噴霧することによって過硝酸ミストを生成し、過硝酸ミストから過硝酸ガスを生成する。気体混合式では、過硝酸液と空気とを混合させることによって過硝酸ミストを生成し、過硝酸ミストから過硝酸ガスを生成する。

[0047] 図9は、気体混合式噴霧により過硝酸ガスを生成する過硝酸ガス生成部50を示す図である。過硝酸ガス生成部50は、第1ノズル51と、第2ノズル52と、ポンプ53と、容器54と、コンプレッサ55と、制御装置56とを含む。

[0048] 容器54の内部には、過硝酸液が入れている。ポンプ53は、容器54内の過硝酸液を第1ノズル51へ送り出す。ポンプ53は、過硝酸液を第1ノズル51へ送り出す際に、過硝酸液を加圧してもよい。第1ノズル51

は、先端から過硝酸液を噴霧する。

[0049] コンプレッサ55は、第2ノズル52へ空気を送り込む。なお、第2ノズル52へ空気を送り込む手段は、コンプレッサ55に限定されず、ポンプ等であってもよい。第2ノズル52は、先端から空気を吹き出す。第1ノズル51の先端と第2ノズル52の先端とがすぐ近くに配置されているため、第1ノズル51から出た過硝酸液と第2ノズル52から出た空気とが衝突し、過硝酸ミストが生成される。過硝酸ミストが蒸発することにより、気化ガス（即ち過硝酸ガス）が生じる。つまり、過硝酸ミストを含有する気体には、過硝酸ガスが含まれる。過硝酸ミストと過硝酸ガスとを含む気体は、殺菌処理部20（図1参照）に導入される。殺菌容器21内に収容される殺菌対象22は、滅菌バッグ23に入れられていてもよい。

[0050] 第2ノズル52から吹き出す気体は、加熱ヒータ等によって加熱されてもよい。第2ノズル52から吹き出した熱風が、第1ノズル51から噴霧された過硝酸ミストと混合することで、過硝酸ミストを含む気体の温度が上昇する。気体の温度が上昇すると飽和蒸気圧が高まるため、過硝酸ガスの濃度が高まる。また、温度上昇によって殺菌速度（即ち化学反応速度）を加速する効果が得られる。したがって、効率よく殺菌対象22を殺菌することが可能となる。過硝酸液を噴霧する手法は、特に、ペットボトルなどの食品容器の殺菌に適している。加熱により効率よく殺菌することで、短時間での殺菌が期待できると共に、殺菌に要するコストの削減にもつながる。

[0051] 制御装置56は、ポンプ53とコンプレッサ55の動作を制御することにより、第1ノズル51からの過硝酸液の噴霧と、第2ノズル52からの加熱された空気の吹き出しとが交互になるようにしてもよい。制御装置56は、最初に熱風を吹き出させて殺菌容器21内の雰囲気温度を上昇させ、その後、過硝酸液を噴霧させて過硝酸ガスで殺菌対象22を殺菌する。その後、制御装置56は、熱風を吹き出させて高温環境にすることで、殺菌対象22の乾燥及び過硝酸の無害化を行う。

[0052] なお、制御装置56は、常時、熱風を吹き出させておき、合間に短時間、

過硝酸液を噴霧させてもよい。

[0053] 図10で詳述するように、合成された過硝酸の寿命に温度依存性があり、温度が高いと過硝酸の分解速度が速まり、短時間で硝酸に変化する（即ち失活する）。そのため、第2ノズル52に熱風を通す場合、図9に示されるように第2ノズル52と第1ノズル51との間の距離を十分に保つ等により熱的に絶縁を行い、第1ノズル51を通る過硝酸液の温度上昇を防止することが好ましい。なお、第2ノズル52に常温又は低温の空気を通す場合、第1ノズル51と第2ノズル52とが一体に保持されてもよい。

[0054] <過硝酸ミスト等の除去>

過硝酸ガス生成部10、50で生成された気体には、過硝酸ガスの他に、過硝酸ミスト等が含まれる。また、亜硝酸と過酸化物（例えば、過酸化水素）とを混合して過硝酸液を生成する場合、過硝酸ガス生成部10、50で生成された気体には、過酸化水素、亜硝酸塩、及び硝酸塩等の余計な化学物質が含まれ得る。過硝酸ガス生成部10、50で生成された気体にこれらの余計な化学物質が含まれていたとしても、過硝酸ガスの殺菌効果は変わらないが、殺菌後の殺菌対象22等の表面に塩として白く析出するといった問題がある。その場合、殺菌後の洗浄処理等が必要になる。

[0055] そこで、過硝酸ガス生成部10、50で生成された気体から過硝酸ミスト及び余計な化学物質を除去し、過硝酸ガスのみを殺菌対象22に適用するために、過硝酸ガス生成部10、50と殺菌処理部20との間（例えば、第2配管16上）に、分離装置を設けてもよい。

[0056] 分離装置は、過硝酸ガス生成部10、50で生成された気体から、過硝酸ガス以外の成分を除去することが望ましい。例えば、分離装置は、ミストを吸着する不織布フィルタで構成される。また、例えば、分離装置は、ミストとガスを遠心分離するサイクロンであってもよい。

[0057] 滅菌バッグ23の内部を殺菌しつつ、滅菌バッグ23の表面に塩が付着することを防ぐために、滅菌バッグ23を二重にして殺菌処理してもよい。滅菌バッグ23を構成する不織布又はグラシン紙等は、液体を通過させずガス

のみを通過させる。そのため、滅菌バッグ23を二重にすることで、外側の滅菌バッグ23には塩が析出したとしても、その内部へは過硝酸ガスしか浸透しないため、内部が塩で汚染されることがない。また、殺菌対象22のごく近くでミストとガスを分離することができるため、過硝酸ガスの濃度を高く維持できる。

[0058] なお、一重の滅菌バッグ23を用いる場合、殺菌処理後に水洗いして、滅菌バッグ23の表面に析出した塩を除去すればよい。二重の滅菌バッグ23を用いる場合、殺菌処理後に外側の滅菌バッグ23を外せばよく、水洗いは不要である。外側の滅菌バッグ23を外しても、内側の滅菌バッグ23により殺菌対象22の無菌化は維持される。

[0059] なお、塩の析出を防止するために、イオン交換樹脂等を用いて過硝酸液の脱塩処理を行ってもよい。脱塩処理後の過硝酸液を用いることにより、塩成分を含まない過硝酸ミストを生成することができる。

[0060] 過硝酸液を酸性条件下で殺菌対象に適用することが望ましいため、過硝酸液の合成過程で酸（例えば、硝酸）を加えてpHを調整する場合がある。すると、得られた過硝酸ミストにも酸が混合し、殺菌対象22の表面に酸が付着し得る。殺菌対象22の表面に付着した酸を洗浄する手間を省くために、例えば、揮発しにくい酸を用いて過硝酸液を合成してもよい。揮発しにくい酸とは、蒸気圧の低い酸であり、例えば硫酸がある。硫酸の蒸気圧（25度で0.0067Pa）は、硝酸の蒸気圧（20度で6.4kPa）に比べて低い。過硝酸液の合成過程で硫酸を加えてpHを調整することにより、ガス化の際に不純物としての酸が飛散しにくくなる可能性がある。揮発しにくい酸としては、硫酸の他に、リン酸（20度で4Pa）及び過ヨウ素酸（固体なので揮発しない）などがある。

[0061] また、亜硝酸と過酸化水素を化学反応させて過硝酸液を合成する際に、亜硝酸の代わりに粉末状の亜硝酸ナトリウムを溶解した液を用いる場合がある。これは、亜硝酸が単体では不安定であるためである。しかしながら、亜硝酸ナトリウムにはNaが含まれているため、塩の析出につながる。そこで、

塩の析出を防止するために、酸性にした亜硝酸ナトリウム溶液から生成される亜硝酸ガスを用いる、又はボンベに保存した亜硝酸ガスを用いるなどしてもよい。さらに、亜硝酸ガスと過酸化水素ガスとを混合して、過硝酸ガスを生成してもよい。

[0062] <過硝酸ガスの半減時間>

図10は、過硝酸液の半減時間を示すグラフである。グラフに示されるように、過硝酸液の温度（又は雰囲気温度でもよい）が低いと過硝酸液の半減時間が長い。例えば、過硝酸液のpHが2.9である場合、過硝酸液の温度が2度での半減時間は132分、10度での半減時間は26分、20度での半減時間は7.8分、30度での半減時間は2分、40度での半減時間は0.6分である。このように、過硝酸液の半減時間は温度に依存する。

[0063] 過硝酸ガスの半減時間に関しては、次の文献に計算式が開示されている。例えば、1気圧、4.55度（277.7K）の条件下における過硝酸ガスの半減時間は97秒となる。また、1気圧、24.85度（298K）の条件下では半減時間が12秒となる。

Richard A. Graham, Arthur M. Winer, and James N. Pitts Jr., The Journal of Chemical Physics “Pressure and temperature dependence of the unimolecular decomposition of  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ ” (米), 1978, Vol. 68, p. 4505

[0064] このように、過硝酸ミスト及び過硝酸ガスは、温度が高いと分解速度が速まり、短時間で硝酸に変化する（即ち失活する）。したがって、殺菌後に無害化処理を行わなくとも、殺菌対象22を室温で保存するだけで殺菌対象22の表面に付着した過硝酸が失活する。特に、過硝酸ミストに比べ、過硝酸ガスの方が半減時間が短いため、過硝酸ガスのみを用いた殺菌後には無害化処理を行う必要性が低い。

[0065] 第2容器12に入っている過硝酸液が熱的に失活することを防ぐために、殺菌装置1は、過硝酸液の温度を低く保つ構造を有してもよい。例えば、第2容器12に熱交換器を追加し、熱交換器に外部からの冷却液を循環させることで第2容器12内の過硝酸液を冷却する。また、例えば、第2容器12

に対して熱交換器付き外部タンクを接続し、過硝酸液を第2容器12と外部タンクとで循環させることで冷却する。過硝酸液の温度を低く保つ構造は、上記例以外の構造であってもよい。

[0066] なお、同じ温度条件では液体状態の過硝酸の方がガス状態の過硝酸よりも半減時間が長い。そのため、過硝酸ミストを含む気体として殺菌対象22へ輸送供給することで、過硝酸ガスの濃度低下が抑制され、過硝酸ガスのみを供給するよりも、高濃度の過硝酸ガスによる広範囲の殺菌効果が期待できる。したがって、手術室、食品製造工場、及び植物工場など、大きな空間の殺菌に適用することが可能となる。また、種子及び農作物の殺菌に燻煙剤が用いられることがあるが、燻煙剤に代えて、過硝酸ガス又は過硝酸ミストを使用できる可能性がある。

[0067] <無害化処理>

上述したように、過硝酸ガス及び過硝酸ミストは室温での半減時間が短いため、殺菌後の無害化処理を行う必要性は低い。なお、殺菌後に無害化処理を行う場合には、エアレーション又は紫外線照射等を行う。紫外線照射により過硝酸が分解されることは、例えば次の文献に記載されている。

Helene MacLeod, Gregory P. Smith, David M. Golden, Journal of Geophysical Research Atmospheres “Photodissociation of pernitric acid ( $\text{HO}_2\text{NO}_2$ ) at 248 nm” (米), 1988, Vol. 93, p. 3813-3823

[0068] <過硝酸液のpH>

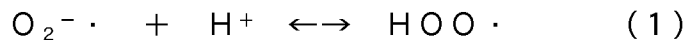
上記特許文献1に開示されているように、過酸化物（過酸化水素等）と亜硝酸塩との反応により過硝酸を生成する際には、pHが2以下の強酸であることが必須条件であり、pHが低いほど過硝酸の合成効率は向上する。また、過硝酸はpHが低いほど安定であり、pHが高くなると早く分解してしまい半減時間が短くなる。

[0069] 硝酸の $pK_a$ が-1.4程度、過硝酸の $pK_a$ が5.85程度である。 $pK_a$ より高いpHでは、イオン体としての存在割合が高いため、一般的に気化しにくい。つまり、過硝酸液のpHを5.85以下にすることで、過硝酸

を優先して気化させて高い殺菌力を得つつ、硝酸を気化させにくくすることができる。したがって、過硝酸ガス生成に用いる過硝酸液のpHを-1.4以上、5.85以下とすることが好ましい。

[0070] また、上記特許文献1に開示されているように、化学反応によって合成された過硝酸( $\text{HOONO}_2$ )は、プロトン( $\text{H}^+$ )、スーパーオキシドアニオンラジカル( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )、及び二酸化窒素( $\text{NO}_2^{\cdot}$ )等を生成し、これらが溶液中に拡散していると考えられる。スーパーオキシドアニオンラジカルは、式(1)のように、溶液中のプロトンと反応して、ヒドロペルオキシラジカル( $\text{HOO}^{\cdot}$ )を生成する。

[0071]



[0072] 上式(1)で示されるヒドロペルオキシラジカルは、極めて短寿命であるが、スーパーオキシドアニオンラジカルと比較してさらに強力な殺菌力を持つ。式(1)は平衡反応であり、溶液のpHに依存した平衡関係にあるので、プロトンの濃度が高いときにヒドロペルオキシラジカルの濃度が高くなる。即ち、この平衡反応式の平衡定数を表す解離定数(酸解離定数)pKaは、4.8である。

[0073] pHが4.8より高いときには、スーパーオキシドアニオンラジカルの濃度が高くなり、ヒドロペルオキシラジカルの濃度は低い。pHが4.8以下であるときには、ヒドロペルオキシラジカルの濃度が高くなり、極めて強力な殺菌力が発揮される。過硝酸液のpHを4.8以下にして殺菌力を高めることで、過硝酸ガスについても高い殺菌力を得ることができる。

[0074] なお、過硝酸液のpHが低いほうが殺菌力は高いが、pHを3程度以下に下げても殺菌効果はあまり変わらない。また、pHが0.5以下になると金属の腐食が問題になることがある。したがって、過硝酸ガス生成に用いる過硝酸液のpHを2~5.85程度とするのが实际的である。

[0075] 上述したように、過硝酸の殺菌効果は酸性条件(pH4.8以下)で急激

に高くなる。そこで、殺菌対象 2 2 に対して積極的に酸性ガスを供給することで、殺菌効果が高まることが期待される。具体的には、揮発性の酸性物質をガス化して酸性ガスを生成し、過硝酸ミスト及び過硝酸ガスを含む気体と酸性ガスとを殺菌容器 2 1 内に供給することによって殺菌対象 2 2 に適用する。なお、殺菌容器 2 1 より手前の第 2 容器 1 2 内又は第 2 配管 1 6 内に酸性ガスを供給してもよい。揮発性の酸性物質としては、硝酸、塩酸、二酸化炭素、フッ酸、及び塩素酸等がある。

[0076] <変形例 1>

図 1 に示される殺菌処理部 2 0 において、殺菌容器 2 1 は、排気口 2 4 のない容器であってもよい。例えば、殺菌前に真空ポンプによって殺菌容器 2 1 の内部の空気を抜き（真空引き）、内部圧力を下げ、殺菌容器 2 1 内を外部圧力（大気圧）よりも低い負圧状態にする。また、殺菌前だけでなく、殺菌対象 2 2 に過硝酸ガスを適用している期間に（即ち殺菌中に）、殺菌容器 2 1 内を真空ポンプによって真空引きしてもよい。これにより、過硝酸ガス生成部 1 0、5 0 で生成された過硝酸ガスが殺菌容器 2 1 内に充填されやすくなると共に、殺菌対象 2 2 が隅々まで殺菌される。また、殺菌対象 2 2 が滅菌バッグ 2 3 に入れられている場合、滅菌バッグ 2 3 内に過硝酸ガスが充填されやすくなると共に、殺菌対象 2 2 が隅々まで殺菌される。また、真空引きを行うことにより、殺菌容器 2 1 の大容量化、及び殺菌対象 2 2 の大型化が可能となる。さらに、殺菌中に真空引きを繰り返すことにより、より隅々まで殺菌が可能になる。加えて、過硝酸液が真空中に曝されることにより、塩を含む不純物が発生することなく、過硝酸ガスのみが効率よく発生することが期待される。上述した G r a h a m らの文献によれば、低圧になると過硝酸ガスそのものの半減時間が伸長するという特徴があるため、真空引きを繰り返すことにより過硝酸ガスの濃度低下を抑制でき、長時間の殺菌作用を維持可能となる。

[0077] <変形例 2>

図 1 及び図 9 では、過硝酸ガス生成部 1 0、5 0 と殺菌処理部 2 0 とが別

体で構成されたが、一体で構成されてもよい。例えば、殺菌容器 21 内の下側に過硝酸ガス生成部 10 を設置し、上側に殺菌対象 22 を設置する。また、殺菌容器 21 内に殺菌対象 22 と過硝酸液とを入れ、殺菌容器 21 内を負圧状態にして過硝酸液を気化させやすくすることにより、過硝酸ガスを生成させてもよい。変形例 1 と同様に、殺菌中に殺菌容器 21 内の真空引きを繰り返してもよく、その場合には、塩を含む不純物が発生することなく過硝酸ガスのみが効率よく発生することが期待される。また、殺菌容器 21 内に入れた過硝酸液をバブリングすることにより、過硝酸ガスを生成させてもよい。

[0078] <変形例 3>

図 1 及び図 9 では、過硝酸ガス生成部 10、50 と殺菌処理部 20 とが、第 2 配管 16 等により接続されていたが、接続されていなくてもよい。例えば、過硝酸ガス生成部 10、50 で生成された過硝酸ガスをシリカゲル及び活性炭等の多孔質物質に吸着させる。その後多孔質物質を殺菌処理部 20 の殺菌容器 21 内に入れ、多孔質物質から過硝酸ガスを放出させる。例えば、半減時間が伸長する低温下で過硝酸ガスを多孔質物質に吸着させ、高温下で短時間に過硝酸ガスを放出させることで、効率的な殺菌を行うことが可能となる。

<変形例 4>

殺菌処理部 20 は、ベルトコンベア等の、殺菌対象 22 を移動させる移動手段を備えてもよい。殺菌対象 22 の温度を上げた状態で、過硝酸ガスが漂っている空間を移動させることで、効率的な殺菌を行うことが可能である。例えば、移動手段の移動通路上に、加熱ゾーンと殺菌ゾーンを連続的に配置しておき、加熱ゾーンで殺菌対象 22 の温度を上げ、その後の殺菌ゾーンで殺菌対象 22 に対して過硝酸ガスを適用する。

[0079] <変形例 5>

殺菌対象 22 の表面温度を上昇させてもよい。例えば、赤外線ランプの赤外光を殺菌対象 22 に照射し続けることにより、殺菌対象 22 の表面温度が

上昇する。表面温度上昇によって殺菌速度（即ち化学反応速度）を加速する効果が得られる。したがって、効率よく殺菌対象 22 を殺菌することが可能となる。

[0080] <変形例 6>

殺菌力向上のために、殺菌対象 22 の表面を酸性化させてもよい。例えば、前処理として殺菌容器 21 内に二酸化炭素を充填させ、殺菌対象 22 の表面を酸性化する。また、過硝酸ガス生成部 10 において第 2 容器 12 へ送り出す空気の二酸化炭素濃度を高めてもよい。また、過硝酸ガス生成部 50 において第 2 ノズル 52 へ送り出す空気の二酸化炭素濃度を高めてもよい。

[0081] 以上、図 1～図 10 を参照して説明したように、過硝酸液をガス化することで、過硝酸液のままに比べて殺菌の適用範囲が大幅に広がる。例えば、液体を通過させない滅菌バッグ 23 に入れられた殺菌対象 22 を殺菌することができる。また、オートクレーブで殺菌できない内視鏡等の精密機械、熱に弱いプラスチック製品、さらには生体等であっても殺菌することができる。また、殺菌対象 22 が濡れず、残留物が少ないため、食品用容器等の殺菌が容易にできる。また、空間的に均一な殺菌が隅々まで可能となるため、細胞培養アイソレータ、手術室、食品製造工場及び植物工場等の殺菌が容易にできる。加えて、過硝酸ガスは半減時間が短いため、殺菌後の無害化処理が不要となり、コスト低減及び時間短縮が可能である。

[0082] 過硝酸ガスを発生させる過硝酸ミストを使用することで、過硝酸液を使用する場合に比べて、使用する薬液コストを低減することが可能となる。例えば、100L の容器を過硝酸液のみで殺菌する場合には 100L の薬液が必要になる。また、100L の容器内部に入れた殺菌対象に対して過硝酸液をシャワー状に直接噴霧する場合、過硝酸ガスはほとんど発生しないと想定されるため、殺菌対象を完全に濡らすためにはそれなりの薬液量（例えば、数 L）が必要となる。これに対して、過硝酸ガスを発生させる過硝酸ミストを使用することで、薬液使用量を大幅に低減することが可能となり、結果として薬液コストを低減することが可能となる。具体例として、図 2～図 5 に示

される90Lの大型な殺菌容器21について、過硝酸ガス生成部10における1分当たりの薬液使用量は15mL程度であり、容器の容積に対する薬液の使用量はかなり少量で済む。上述したように過硝酸液はモル濃度が高いと霧化しにくいため、モル濃度によっては実際に殺菌に作用する薬液がさらに少量である可能性もある。また、第2容器12及び第2配管16等の内面に過硝酸ミストが付着するため、実際に殺菌に作用する薬液はさらに少量である可能性もある。

[0083] 本発明は、上記の実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々の態様において実施することが可能である。

### 産業上の利用可能性

[0084] 本発明は、医療用器具、細胞培養アイソレータ、生体、及び食品用容器等の殺菌に適用でき、産業上の利用可能性を有する。

### 符号の説明

- [0085] 1 殺菌装置
- 10、50 過硝酸ガス生成部
  - 11 第1容器
  - 12 第2容器
  - 13 超音波振動子
  - 14、56 制御装置
  - 15 第1配管
  - 16 第2配管
  - 20 殺菌処理部
  - 21 殺菌容器
  - 22 殺菌対象
  - 23 滅菌バッグ
  - 24 排気口
  - 30、55 コンプレッサ
  - 51 第1ノズル

5 2 第2ノズル

5 3 ポンプ

5 4 容器

## 請求の範囲

- [請求項1] 過硝酸ガスを殺菌対象に適用して前記殺菌対象を殺菌する、殺菌方法。
- [請求項2] 前記過硝酸ガスは、過硝酸を含む液体をミスト化した過硝酸ミストから生じる気化ガスである、請求項1に記載の殺菌方法。
- [請求項3] 前記過硝酸を含む液体を超音波霧化によりミスト化して前記過硝酸ミストを生成する、請求項2に記載の殺菌方法。
- [請求項4] キロヘルツの周波数の超音波によって前記過硝酸を含む液体を脱気し、脱気後の前記液体をメガヘルツの周波数の超音波によりミスト化する、請求項3に記載の殺菌方法。
- [請求項5] 前記過硝酸を含む液体を真空脱気し、真空脱気後の前記液体を前記超音波霧化によりミスト化する、請求項3に記載の殺菌方法。
- [請求項6] 前記過硝酸を含む液体を噴霧によりミスト化して前記過硝酸ミストを生成する、請求項2に記載の殺菌方法。
- [請求項7] 前記過硝酸を含む液体に対して加熱された空気を衝突させ、前記過硝酸ミストと前記過硝酸ガスとを生成する、請求項6に記載の殺菌方法。
- [請求項8] 加熱された空気が供給された空間に、前記過硝酸を含む液体を噴霧する、請求項6に記載の殺菌方法。
- [請求項9] 前記過硝酸ミストと前記過硝酸ガスとを含む気体から、前記過硝酸ミストを除去し、除去後の前記気体を前記殺菌対象に適用する、請求項2から請求項8のいずれか1項に記載の殺菌方法。
- [請求項10] 前記過硝酸を含む液体をバブリングして前記過硝酸ガスを生成する、請求項1に記載の殺菌方法。
- [請求項11] 負圧状態の容器内に収容された前記殺菌対象に前記過硝酸ガスを適用する、請求項1から請求項10のいずれか1項に記載の殺菌方法。
- [請求項12] 容器内に収容された前記殺菌対象に前記過硝酸ガスを適用している期間に、前記容器内を真空引きする、請求項1から請求項11のいずれ

れか1項に記載の殺菌方法。

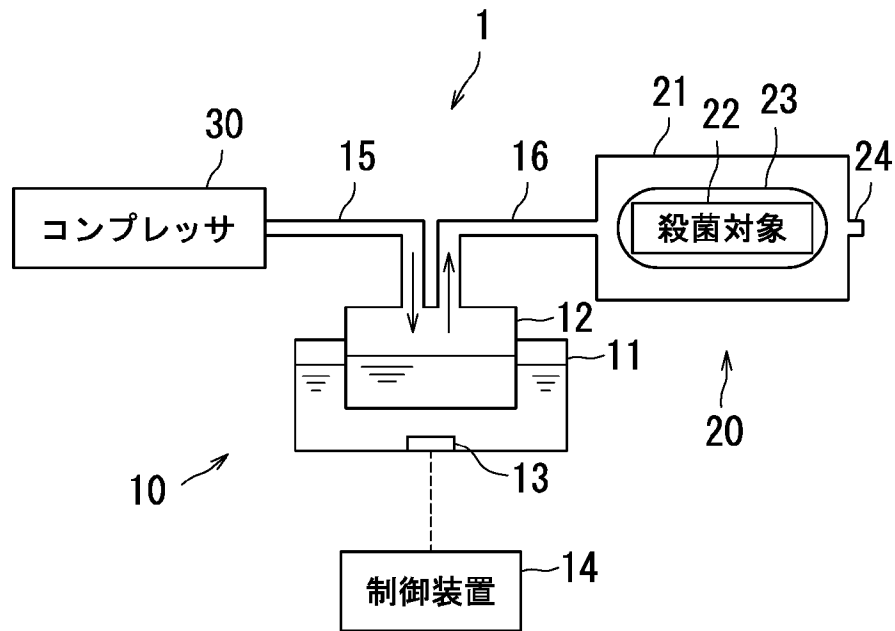
[請求項13] 前記過硝酸を含む液体のpHは5.85以下である、請求項2から請求項12のいずれか1項に記載の殺菌方法。

[請求項14] 二酸化炭素を前記殺菌対象に適用する、請求項1から請求項13のいずれか1項に記載の殺菌方法。

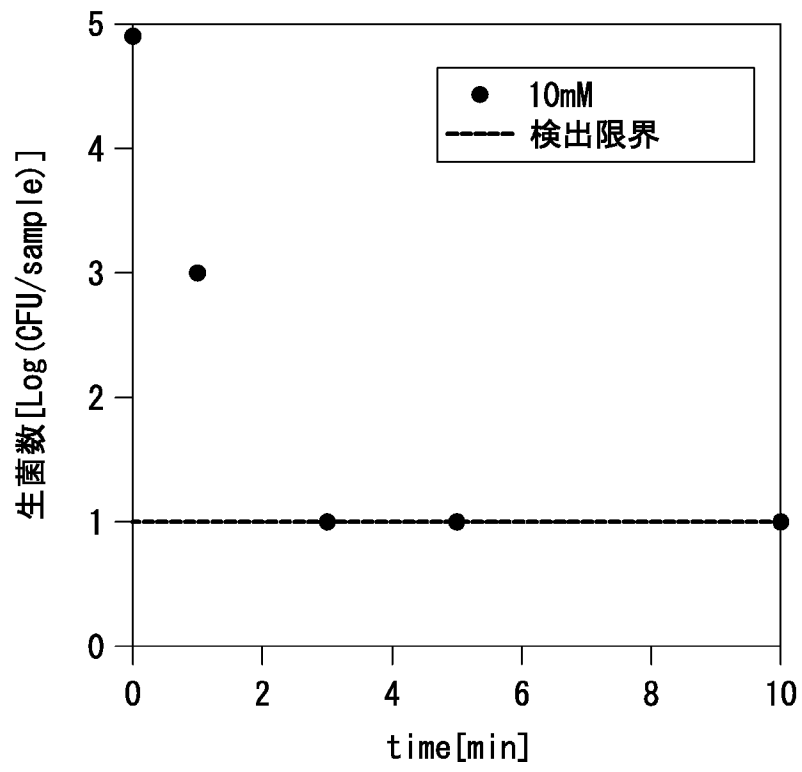
[請求項15] 酸性ガスを前記殺菌対象に適用する、請求項1から請求項14のいずれか1項に記載の殺菌方法。

[請求項16] 過硝酸を含む液体をガス化した過硝酸ガスを生成する過硝酸ガス生成部と、  
前記過硝酸ガスを殺菌対象に適用して前記殺菌対象を殺菌する殺菌処理部と  
を備える殺菌装置。

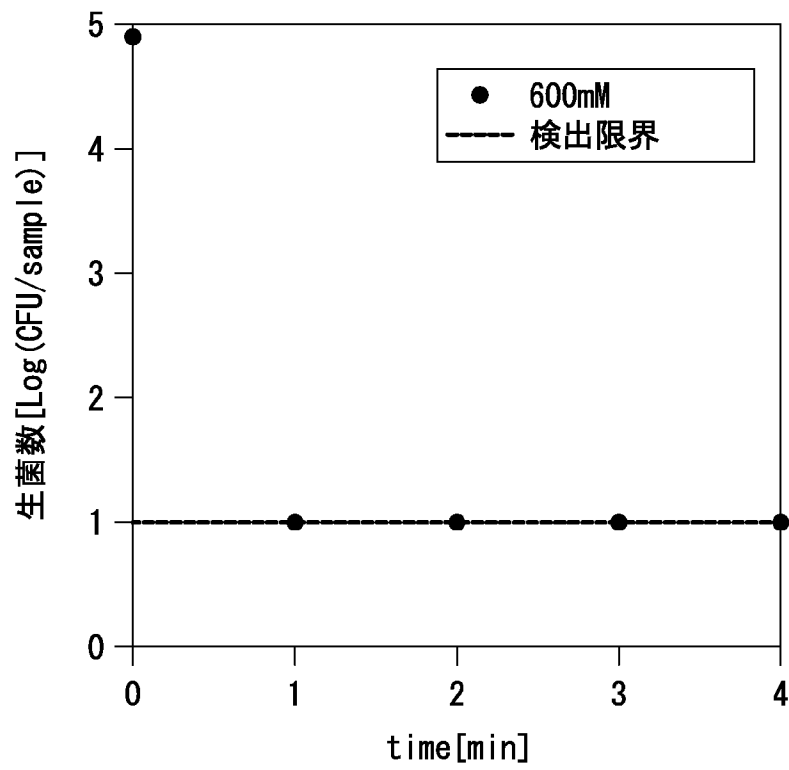
[図1]



[図2]



[図3]



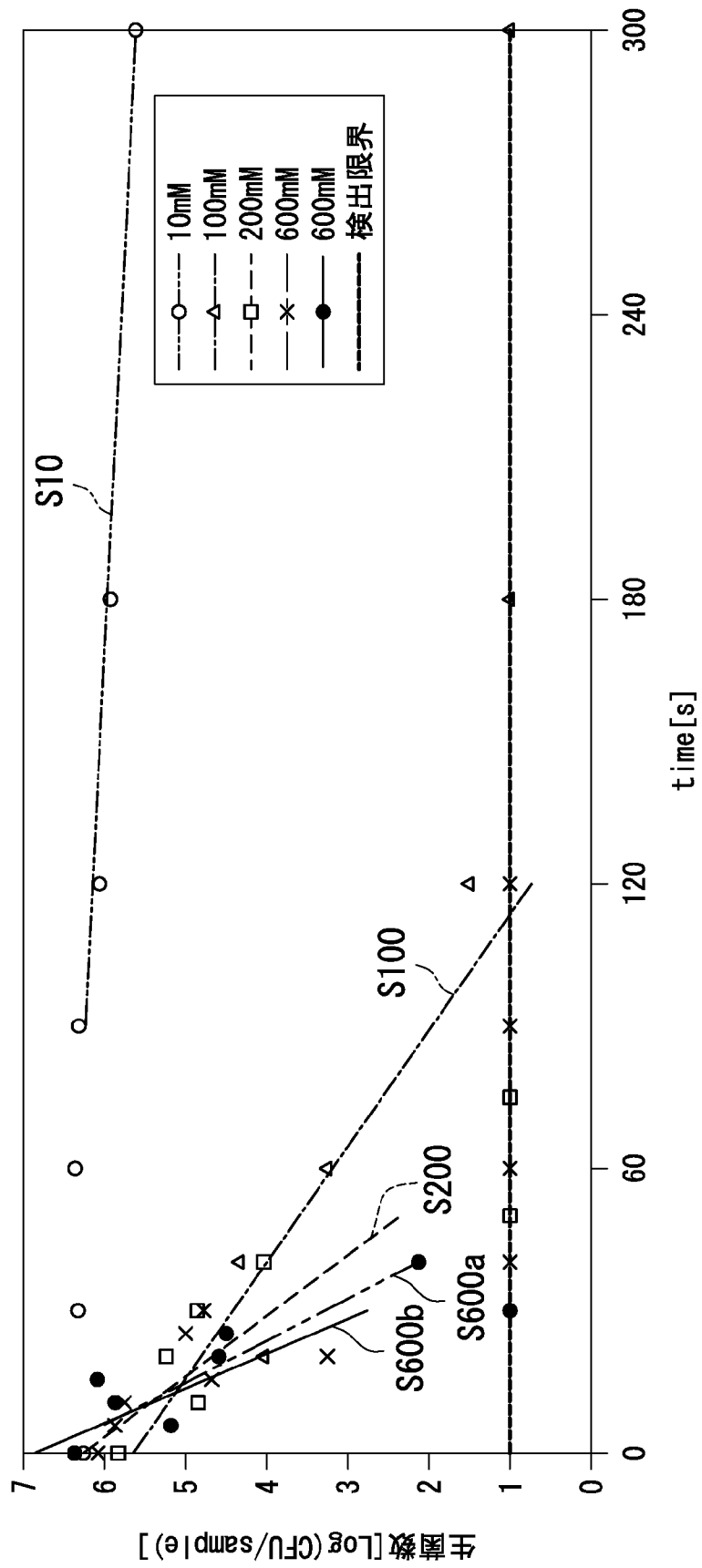
[図4]

time(min)	無菌化成功
1	0/2
3	0/2
5	1/2
10	2/2

[図5]

time(min)	無菌化成功
1	2/2

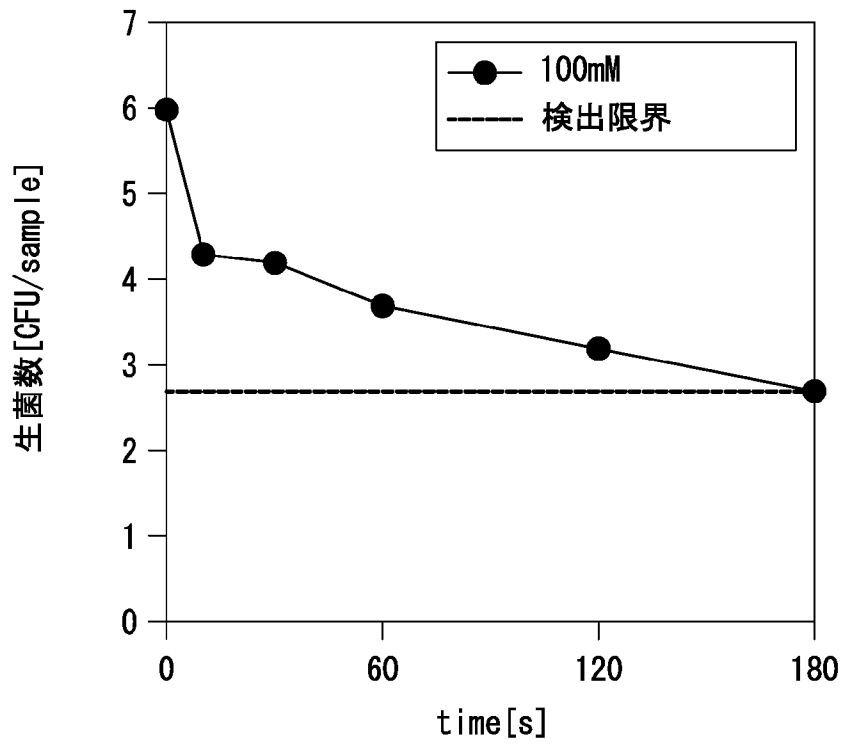
[図6]



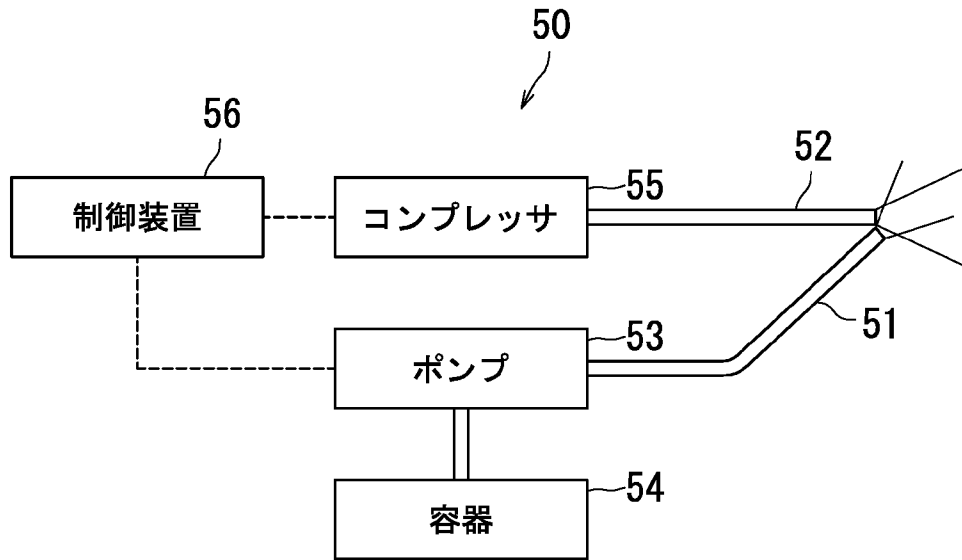
[図7]

過硝酸液濃度 [mM]	pH	D値[s]	1/D[1/s]
10	2.3	319	0.0031
100	1.3	24.6	0.041
200	0.8	13	0.077
600	0.4	8.8/7.5	0.11/0.133

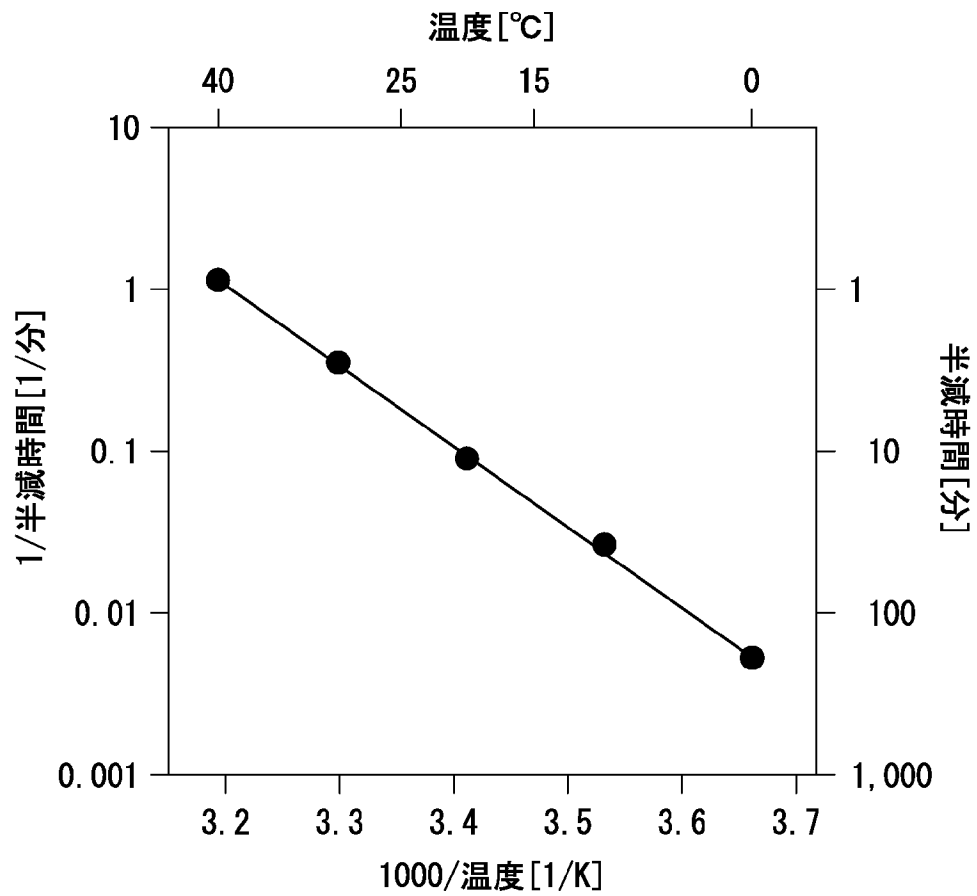
[図8]



[図9]



[図10]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047999

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
A61L 101/22(2006.01)n; <b>A61L 2/20</b> (2006.01)i FI: A61L2/20; A61L101:22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61L2/00,A01N59/00,C01B15/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/035342 A1 (KITANO, Katsuhisa) 10 March 2016 (2016-03-10) claim 1, paragraph [0105]	1-2, 6, 13, 16
Y	paragraph [0044]	13
X	WO 2021/229946 A1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 18 November 2021 (2021-11-18) paragraph [0042]	1-2, 16
Y	same as above	3, 6, 10-13
Y	WO 2020/202920 A1 (NITTA CORPORATION) 08 October 2020 (2020-10-08) paragraphs [0026], [0048]	3, 6, 10-12
Y	JP 2021-38120 A (MAFREN KK) 11 March 2021 (2021-03-11) paragraph [0016]	3, 6, 10-12
A	JP 2019-92441 A (ZENSHO HOLDINGS CO LTD) 20 June 2019 (2019-06-20) claims	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>16 February 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>28 February 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/047999**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	CN 113912020 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 11 January 2022 (2022-01-11) claims	1-16
<hr/>		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/047999**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/035342	A1	10 March 2016	US 2017/0172149 A1 claim 1, paragraph [0139] EP 3189857 A1 ES 2848860 T	
WO	2021/229946	A1	18 November 2021	JP 2022-160705	A
WO	2020/202920	A1	08 October 2020	US 2022/0160916 A1 paragraphs [0036], [0058] EP 3950020 A1 CN 113660960 A TW 202037404 A AU 2020252654 A SG 11202110163P A	
JP	2021-38120	A	11 March 2021	(Family: none)	
JP	2019-92441	A	20 June 2019	(Family: none)	
CN	113912020	A	11 January 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61L 101/22(2006.01)n; A61L 2/20(2006.01)i FI: A61L2/20; A61L101:22		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） A61L2/00, A01N59/00, C01B15/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2016/035342 A1 (北野 勝久) 10.03.2016 (2016 - 03 - 10) 請求項1, 段落0105	1-2, 6, 13, 16
Y	段落0044	13
X	WO 2021/229946 A1 (大日本印刷株式会社) 18.11.2021 (2021 - 11 - 18) 段落0042	1-2, 16
Y	同上	3, 6, 10-13
Y	WO 2020/202920 A1 (ニッタ株式会社) 08.10.2020 (2020 - 10 - 08) 段落0026, 段落0048	3, 6, 10-12
Y	JP 2021-38120 A (マフレン株式会社) 11.03.2021 (2021 - 03 - 11) 段落0016	3, 6, 10-12
A	JP 2019-92441 A (株式会社 ゼンショーホールディングス) 20.06.2019 (2019 - 06 - 20) 特許請求の範囲	1-16
P, A	CN 113912020 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 11.01.2022 (2022 - 01 - 11) 特許請求の範囲	1-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	16.02.2023	国際調査報告の発送日 28.02.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  齊藤 光子 4V 3030  電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/047999

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/035342	A1	10.03.2016	US	2017/0172149	A1	
					請求項1,段落0139		
				EP	3189857	A1	
				ES	2848860	T	
WO	2021/229946	A1	18.11.2021	JP	2022-160705	A	
WO	2020/202920	A1	08.10.2020	US	2022/0160916	A1	
					段落0036,段落0058		
				EP	3950020	A1	
				CN	113660960	A	
				TW	202037404	A	
				AU	2020252654	A	
				SG	11202110163P	A	
JP	2021-38120	A	11.03.2021	(ファミリーなし)			
JP	2019-92441	A	20.06.2019	(ファミリーなし)			
CN	113912020	A	11.01.2022	(ファミリーなし)			