

安定化した微酸性化電解次亜水

古米 保¹、葭田隆治¹、大木俊昭²、菊地憲次³、于 林凱⁴、五十嵐康弘⁴¹ 富山県深層水協議会、²(有)ヘルス、³滋賀県立大学、⁴富山県立大学

2013.10.8 受付、2013.11.5 受理

1. はじめに

電解次亜水は、食塩水を無隔膜電解槽で電気分解して生成され、アルカリ性を示し、その主電解生成成分は次亜塩素酸イオンである。厚生省は、「いわゆる電解水の取扱いについて」の通知において提示した6条件(食塩純度、pH>7.5、無隔膜方式電解電極、品質安定性など)に適合すれば、「いわゆる電解水(電解次亜水)は次亜塩素酸ナトリウムを希釈したものと同等である」との見解を示している¹⁾。次亜塩素酸ナトリウム水溶液の塩素成分は水溶液のpHにより変化し、主成分は酸性領域では次亜塩素酸(HClO)、アルカリ性領域では次亜塩素酸イオン(OCl⁻)となる。特に、微酸性領域(pH5.0~6.5)では揮発性塩素ガス(Cl₂)や次亜塩素酸イオンをほとんど含まず、殺菌力の強い次亜塩素酸がほとんどとなることが知られている²⁾。従って、電解次亜水を殺菌水として使うには、微酸性領域にpH調整することが重要である。この目的には、塩酸などの無機酸、乳酸や酢酸などの有機酸あるいは炭酸ガスが使われている。この内、塩酸などの無機酸を次亜塩素酸ナトリウム水溶液と混合すると有毒な塩素ガスを発生させる危険性がある。食品添加物用の乳酸や酢酸でpH調整する場合には、密封系中で点滴ポンプを使用することにより安全性を確保する技術が実用化されている。炭酸ガスでpH調整する方法としては、次亜塩素酸ナトリウム水溶液に炭酸ガスをバブリングする方法³⁾、膜モジュールからなる炭酸ガス溶解器でpH調整する方法が開示されている⁴⁾。炭酸ガスは、無味無臭の不活性ガスで、素早く水に溶け、誤って過注入となっても急激なpH低下を呈することが無いなど、取扱い性に優れている。しかし、酸性化した電解次亜水は優れた殺菌特性を持つ反面、熱には不安定で、冷暗所に密封容器で保存しても、長期間にわたり有効塩素濃度(Available Chlorine Concentration: ACC)を保持するのは難しいことから、生成装置を設置して用時調

製が望ましいとされている。

一方、食塩水や塩酸などの塩化物イオンを含む水溶液を電気分解して調製される電解水は、塩素成分の状態から、次亜塩素酸を殺菌基盤とする次亜塩素酸水(酸性電解水)と次亜塩素酸イオンを殺菌基盤とする電解次亜水(弱アルカリ性電解水)に大別される。この内の次亜塩素酸水の安定性については、大久保らの報告では⁵⁾、強酸性電解水(pH2.7以下)を室温保存する場合には、遮光密封保存が原則で、その限度も60日とされ、密封容器のみでは15日以内、開放容器に保存する場合には32時間を目安とすることが望ましいとしている。西本らは⁶⁾、強酸性電解水ではpHと保存温度の影響が大きく、pH3以上で冷蔵保存することで、使用期間延長の可能性が考えられると報告している。Issa-Zachariaらは⁷⁾、希塩酸を電解して調製する微酸性電解水を密閉にて貯蔵した場合、他の要因に関係なく、14日間pHとACCは、食品添加物としての規定範囲(pH5~pH6.5、ACC:10ppm~30ppm)を維持できると報告している。

以上のような背景を踏まえて、新たに、炭酸ガスマイクロバブル(CMB)あるいは炭酸ガス・窒素ガスマイクロバブル(CNMB)で電解次亜水を微酸性にした溶液(以下、CMB微酸性次亜水とCNMB微酸性次亜水と呼称)を調製して、10℃~60℃の暗所・ペットボトル密封下での保存性を調べたところ、有効塩素の顕著な安定化を認めたので報告する。

2. 材料および方法

アクアライザーT30((有)ヘルス製、(株)イー・レイキ・コム販売)で調製した電解次亜水原水(ACC:7,000ppm)の水道水希釈液(ACC:約50ppm、pH8.4)に、加圧溶解型マイクロバブル発生装置(プログレス750型、(株)シンワ製)を使い、炭酸ガス(2NL/min)あるいは炭酸ガス(2NL/min)と窒素ガス(1NL/min)を渦流ポンプ

内で混合した後、マイクロバブル発生ノズルに導通して、マイクロバブル含有のCMB微酸性次亜水とCNMB微酸性次亜水を調製した。電解次亜水を水道水で希釈後、乳酸で微酸性にした溶液（以下、乳酸微酸性次亜水と呼称）も調製した。次に、各CMB微酸性次亜水（ACC:48ppm、pH5.2）、CNMB微酸性次亜水（ACC:54ppm、pH5.8）と乳酸微酸性次亜水（ACC:53ppm、pH5.7）を、2L容量のペットボトルにそれぞれ分注・密栓し、10℃、20℃、30℃、40℃、50℃、60℃の恒温器（アドバンテック製、CI-410、暗所）に静置して、ACCとpH値の経時変化を測定した。測定にはACC測定器AQ-102P（柴田化学㈱社製）とpH計SK-620PH（佐藤計量器製作所製）を使用した。塩素成分の形態分析には自記分光光度計U-3210（㈱日立製作所製）、ナノバブル粒子測定にはナノ粒子解析システムLM10TM（ナノサイト社製）を使用した。

3. 結果と考察

1) CMB微酸性次亜水の安定性

CMB微酸性次亜水のACC残存率とpH値の経時変化を図1に示した。ACCは90日後の測定で、10~40℃では90%以上、50℃では81.3%、60℃では37.5%残存していた。各温度で90日間保存溶液中のUV吸収スペクトル（図2,3）からは、保存溶液（図中に原液と記述）は、236nm付近に弱い吸収が認められた。この原液をpH9.5に調整すると、236nm付近の吸収は消失して292nm付近に極大吸収が見られた。続いて、pH9.5に調整したサ

ンプルをpH5.5に再度調整すると292nmの吸収は消失し、236nm付近に弱い吸収が認められた。これら一連の変動は、原液中の塩素分子種が次亜塩素酸であることを示している⁸⁾。また、10~40℃・314日後では70%以上、50℃・314日後で37.5%、60℃・195日後で1%のACC残存率を認めた（図1）。pH値の経時変化は、初発pH5.2から温度依存的に緩やかに増加し、10℃~20℃・314日後でpH5.8を、30℃~40℃・314日後でpH5.9、50℃・314日後でpH6.0、60℃・195日後でpH6.2を示した（図1）。各温度で314日保存した溶液中のUV吸収スペクトルは、全て50℃・314日保存溶液のUV吸収スペクトル（図4）と同じであることから、塩素分子種を次亜塩素酸と判定した。これらの結果から、CMB微酸性次亜水は、40℃の温度条件下でも長期間の安定性をもつと結論した。

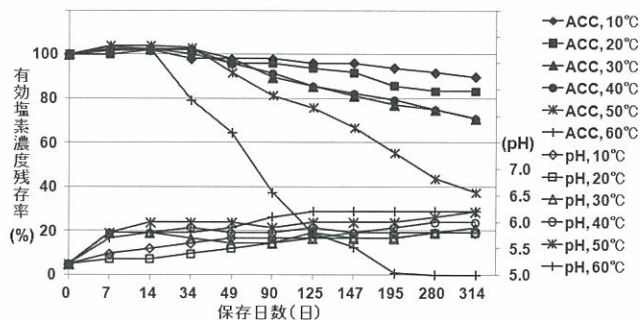


図1. CMB 微酸性次亜水の有効塩素濃度と pH の経時変化

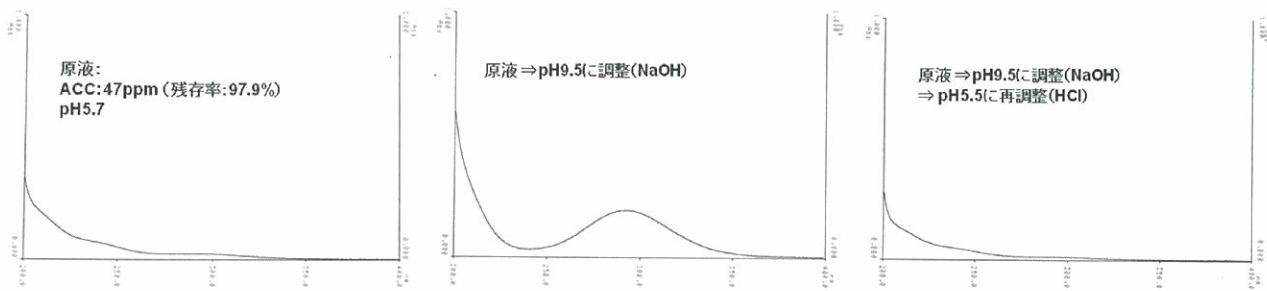


図2. 10℃・90日間保存したCMB 微酸性次亜水のUV吸収スペクトラム

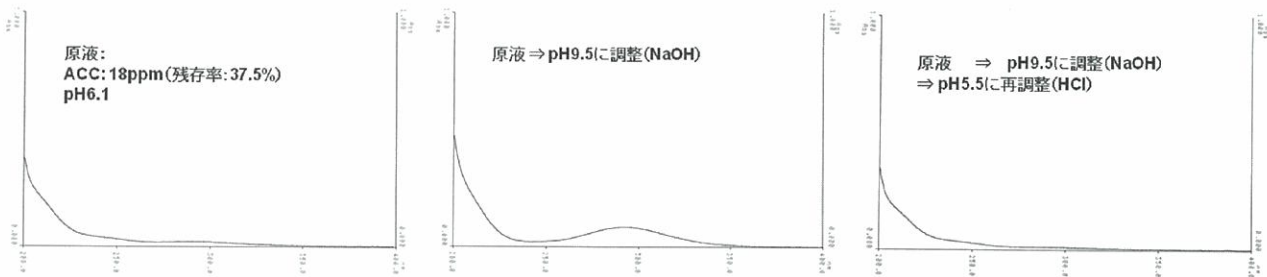


図3. 60℃・90日間保存したCMB 微酸性次亜水のUV吸収スペクトラム

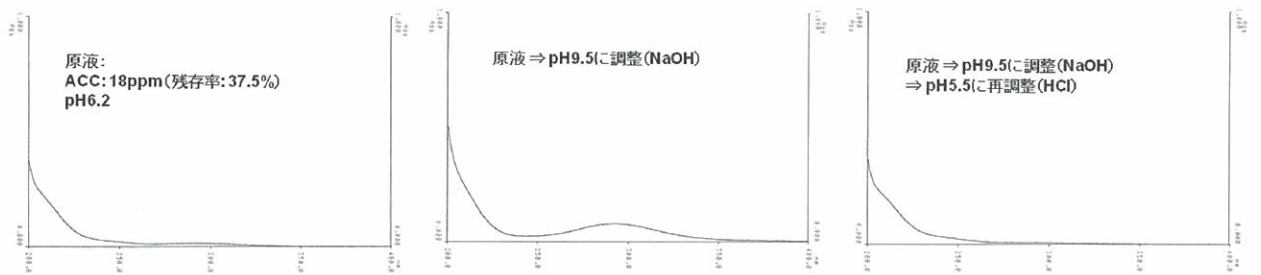


図 4. 50°C・314 日間保存した CMB 微酸性次亜水の UV 吸収スペクトラム

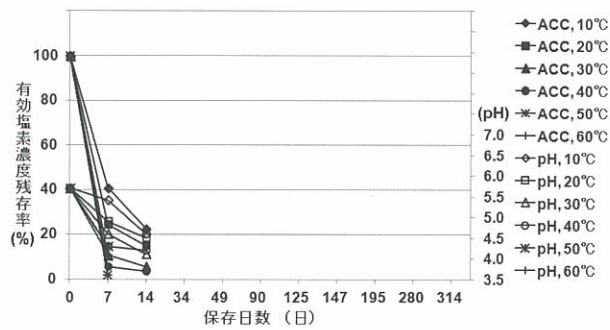


図 5. 乳酸微酸性次亜水の有効塩素濃度と pH の経時変化

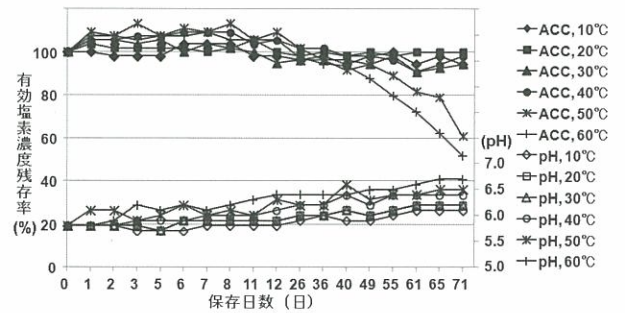


図 6. CNMB 微酸性次亜水の有効塩素濃度と pH の経時変化 (71 日間)

一方、同時並行実験をした乳酸微酸性次亜水の経時変化の結果を図5に示した。10°C・7日保存後のACC残存率は40%程度で、不安定性を確認した。pH変化を見ると、乳酸微酸性次亜水では経時的に低下していた。

2) CNMB微酸性次亜水の安定性

次に、各温度で71日間保存したCNMB微酸性次亜水の経時変化を図6に示した。ACC残存率は、10°C～40°C保存で70%以上、50°C～60°C保存で50%以上保持していた。pH値の経時変化は、CMB微酸性次亜水でのpH変動と同様の挙動を示し、pH値は徐々に上昇していた。同時に実施した乳酸微酸性次亜水の詳細な安定性の検討結果を図7に示した。ACC残存率は、温度依存的に減少し、10°C・7日後に50.2%、20°C・3日後に45.3%、30°C・2日後に50.9%、40°C・1日後に43.3%、50°C・1日後に33.3%、60°C・1日後に32.1%であった。pH値は、ACC残存率減少が著しい50°C～60°C保存溶液では低下したが、10°C～30°C保存溶液ではほとんど認められなかった。

更に、CNMB微酸性次亜水の長期安定性を調べるため、20°Cと30°Cの保存液を経時的に分析した。図8に示すごとく、ACC残存率は、20°C・602日後72.2%、30°C・602日後44.4%であった。UV吸収スペクトル解析から、

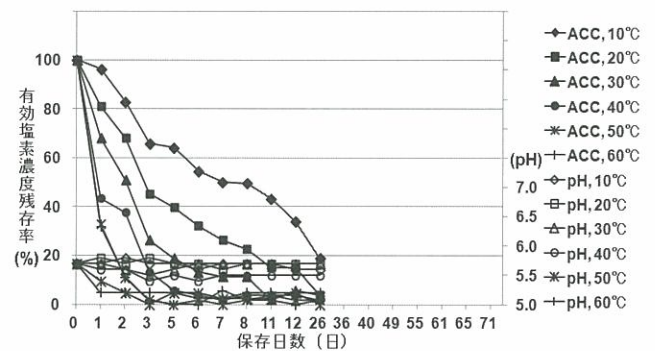


図 7. 乳酸微酸性次亜水の有効塩素濃度と pH の経時変化 (71 日間)

30°C・376日保存溶液 (図9) では、原液の236nm付近と292nm付近に弱い吸収が見られた。この原液をpH9.5に調整すると292nm付近に極大吸収が見られ、pH5.5に再度調整すると292nmの極大吸収は消失して、236nm付近に弱い吸収が認められた。更に、30°C・602日保存溶液のUV吸収スペクトルも同様であった (図10)。これらの結果から、1年間以上30°Cで保存したCNMB微酸性次亜水の塩素形態は、極微量の次亜塩素酸イオンを含む次亜塩素酸と判定した。

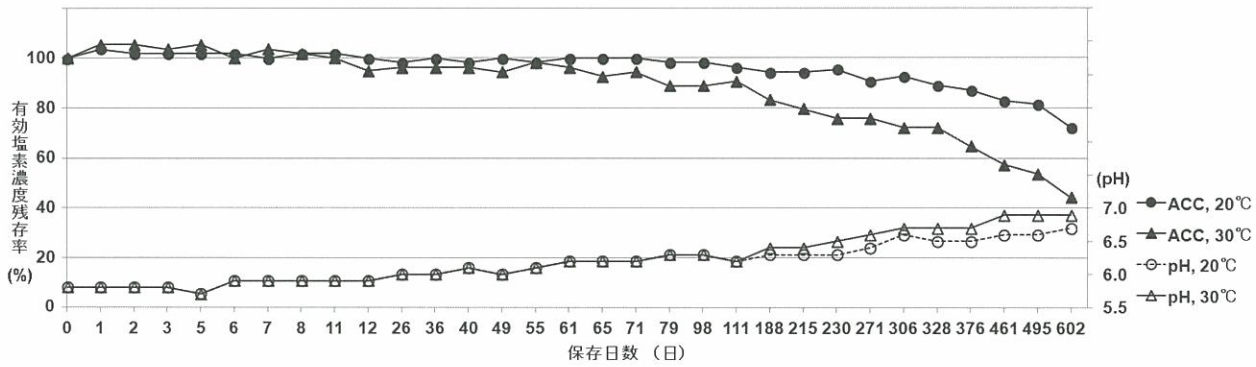


図 8. CNMB 微酸性次亜水の有効塩素濃度と pH の経時変化
(20°C・602 日間と 30°C・602 日間)

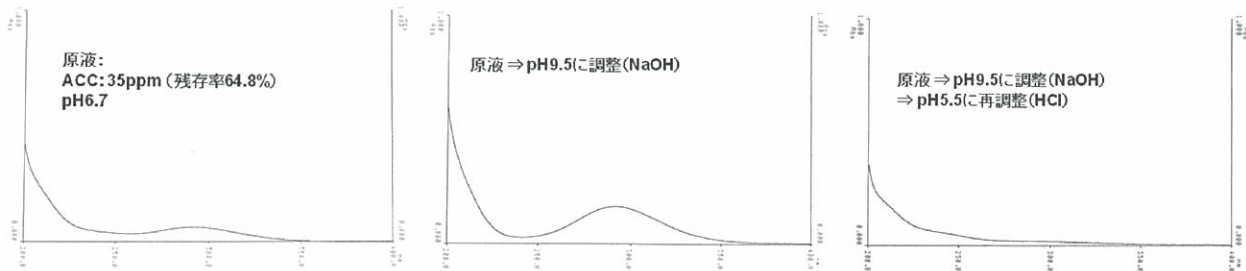


図 9. 30°C・376 日間保存した CNMB 微酸性次亜水の UV 吸収スペクトラム

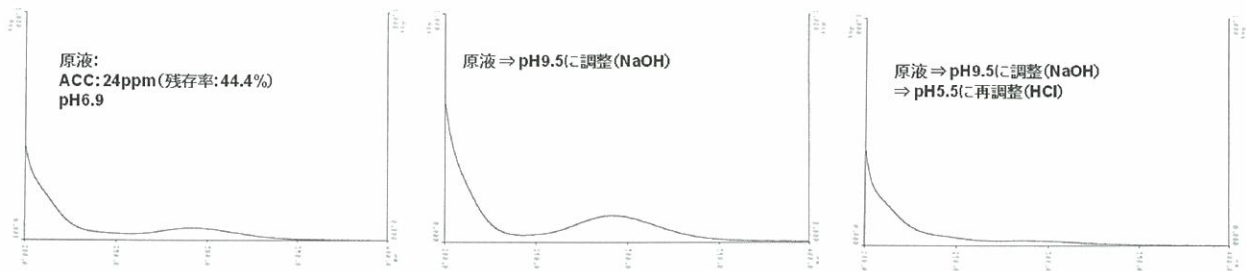


図 10. 30°C・602 日間保存した CNMB 微酸性次亜水の UV 吸収スペクトラム

3) 乳酸微酸性次亜水の安定性

続いて、CNMB微酸性次亜水 (ACC:200ppm、pH5.7) と乳酸微酸性次亜水 (ACC:171ppm、pH5.4) 600mLをそれぞれ2L容量のタッパーウェアに入れ、アルミホイルで被い、10°Cと30°C恒温器で保存して、経時変化を調べた。CNMB微酸性次亜水は、10°C・4日保存後ACC残存率98.5%、pH6.3、30°C・4日間開放系保存後ではACC残存率77.5%、pH8.3を呈し、次亜塩素酸の分解が示唆された(図11)。そこで、両保存溶液のUV吸収スペクトルを測定したところ、10°C・4日保存後では、236nmと292nmに吸収極大が見られ(図12)、次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンの混在が示唆された。一方、30°C・4日保存後では、236nm付近の吸収は見られず、292nmに極大吸収が見られた(図13)。これらの結果

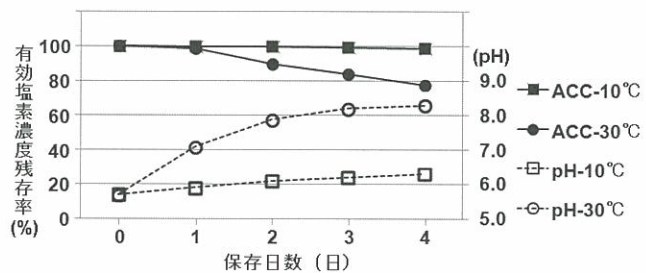


図 11. CNMB 微酸性次亜水暗所開放系の有効塩素濃度と pH の経時変化

から、開放系下ではCNMB微酸性次亜水の炭酸ガスが消失し、次亜塩素酸は次亜塩素酸イオンに可逆すると推考できる。なお、乳酸微酸性次亜水 (ACC:176ppm、pH5.7) の暗所開放系保存条件下では、10°C・3日後に

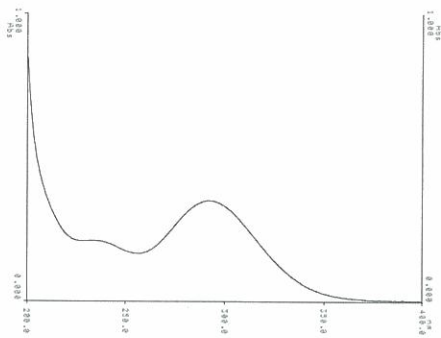


図 12. 10°C・4 日間開放系保存した CNMB 微酸性次亜水の UV 吸収スペクトル

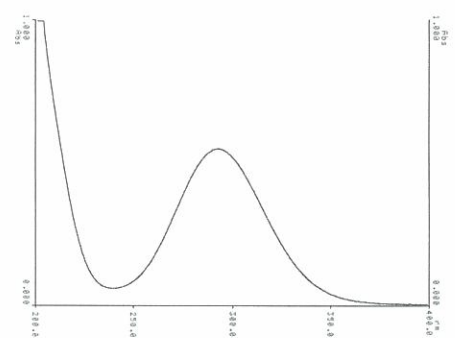
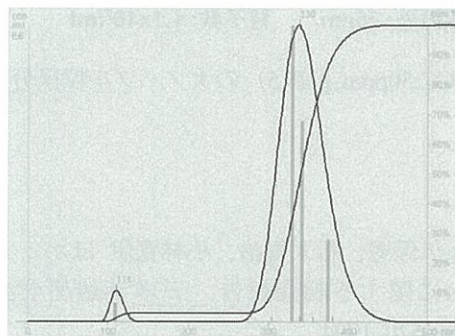
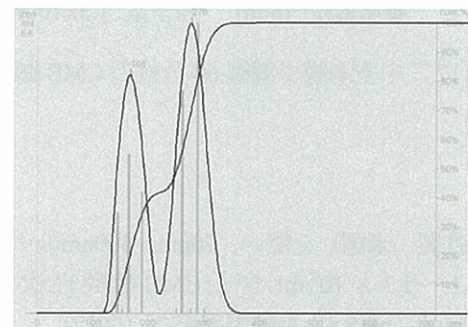


図 13. 30°C・4 日間開放系保存した CNMB 微酸性次亜水の UV 吸収スペクトル



粒径: 304nm, 339nm, 355nm, 380nm
平均粒径: 336nm 最頻値: 338nm
標準偏差: 48nm 粒子数: $4.7 \times 10^7/\text{ml}$

図 14. 20°C・391 日保存した CNMB 微酸性次亜水のナノバブル粒径分析



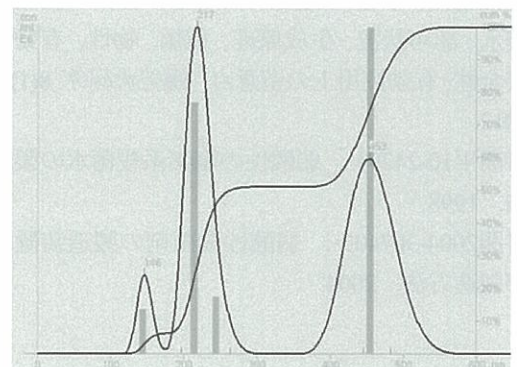
粒径: 154nm, 252nm, 277nm, 302nm
平均粒径: 233nm 最頻値: 278nm
標準偏差: 58nm 粒子数: $2.3 \times 10^7/\text{ml}$

図 15. 30°C・391 日保存した CNMB 微酸性次亜水のナノバブル粒径分析

ACC残存率54.5%、pH5.6、30°C・1日後にはACC残存率46.6%、pH5.5を示し、開放下での不安定性を再確認した（データは示していない）。

かかる結果から、乳酸微酸性次亜水は低温・密閉保存でも次亜塩素酸の分解とpH値の低下を示すが、CMBあるいはCNMBで調製した微酸性次亜水は、暗所密閉容器中30°C以下で、長期間保存ができた。特に、CNMB微酸性次亜水は、30°C以下の暗所密閉系で1年間以上の保存が可能と言える。

この加温下での長期安定性を示す理由を解明するため、20°C・391日と30°C・391日保存CNMB微酸性次亜水のナノバブル粒径分析をしたところ、前者では300nm～400nm、後者では100nm～300nm程度のナノバブルが $10^7/\text{mL}$ レベルで確認出来た（図14, 15）。同時に、調製30分後のCNMB微酸性次亜水（ACC:60ppm, pH5.6）には、200nm～500nmのナノバブルを $5.8 \times 10^7/\text{mL}$ 計測した（図16）。以上の結果から、CMBあるいはCNMBは、ペットボトル密栓容器中にナノバブルとして残存し、



粒径: 197nm, 263nm, 445nm, 482nm
平均粒径: 332nm 最頻値: 217nm
標準偏差: 125nm 粒子数: $5.8 \times 10^7/\text{ml}$

図 16. 調製 30 分後の CNMB 微酸性次亜水（ACC:60ppm, pH5.6）のナノバブル粒径分析

微酸性次亜水を安定化させていると判断された。なお、炭酸ガスナノバブルを含む微酸性次亜水の調整は、前述した加圧溶解型マイクロバブル発生装置以外にも、中空糸膜を用いた4×13スーパーフォビック®外圧型

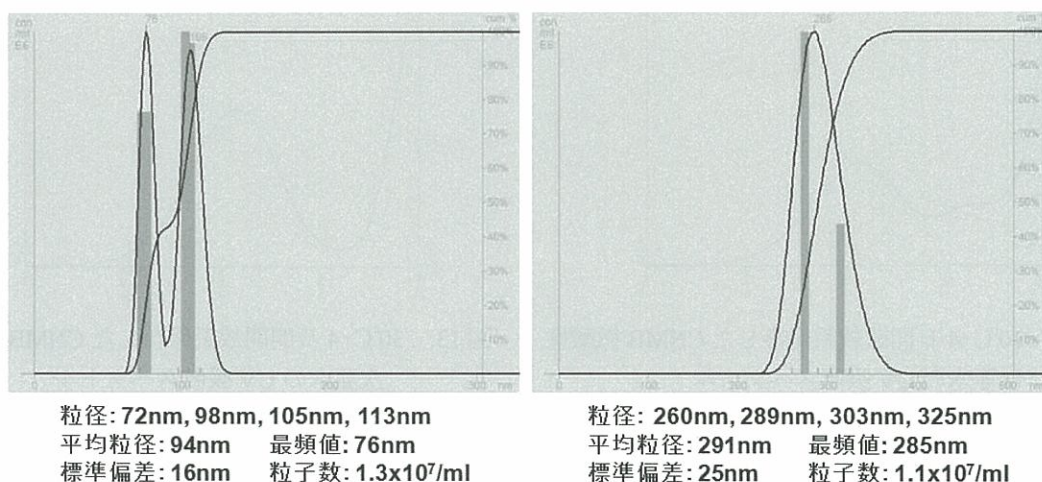


図 17. 中空糸膜で調製 60 分後の CMB 微酸性次亜水 (ACC:50ppm, pH5.5) のナノバブル粒径分析

(Celgard社製、米国) を使い、70nm~300nmのナノバブルを $1.1 \sim 1.3 \times 10^7/\text{mL}$ 含む CMB 微酸性次亜水 (ACC:50ppm、pH5.5) が調製出来た (図17)。

参考文献

- 1) 厚生省生活局食品化学課長通知: いわゆる電解水の取扱いについて. 衛化第31号、平成11年6月25日
- 2) 堀田国元、小宮山寛機、中山武久 ほか: 次亜塩素酸水: 認可状況、生成原理、種類、物性、有効性、安全性、有効使用上の留意点. *機能水研究*, **8(1)**, 1-8, 2012.
- 3) 特開平10-24294: 弱酸性の塩素系殺菌水の製造方法. 1998.
- 4) 特開2004-307405: 弱酸性殺菌剤の製造装置および製造方法. 2004.
- 5) 大久保憲、新太喜治、小林寛伊 ほか: 電解酸性水に関する調査報告. *日本手術医学会誌*, **15**, 508-520, 1994
- 6) 西本右子、井上啓: 電解水の安定性に対するpH及び温度の影響. *機能水研究*, **2**, 71-74, 2000.
- 7) Issa-Zacharia A, Kamitani Y, Oshige A *et al.*: Effect of Storage Conditions on Physicochemical Properties of Slightly Acidic Electrolyzed Water. Their Consequences on *in vitro* inactivation of *E. coli* suspension. *Japanese Society of Agricultural Technology Management*. **15(3)**, 186-196, 2009.
- 8) Nakagawara S, Goto T, Nara M *et al.*: Spectroscopic characterization and the pH dependence of bactericidal activity of the aqueous chlorine solution. *Analytical Sciences*. **14 (4)**, 691-698, 1998.

Stabilization of hypochlorite solution by specific acidification

**Tamotsu FURUMAI¹, Ryuji YOSHIDA¹, Toshiaki OHKI², Kenji KIKUCHI³,
Linkai YU⁴ and Yasuhiro IGARASHI⁴**

¹Toyama Council of Deep Sea Water, ²Health Co., Ltd.,

³The University of Shiga Prefecture and ⁴Toyama Prefectural University

Hypochlorous acid is effective against bacteria, viruses and fungi, although it is an unstable chlorine species. Therefore, it is desirable to prepare hypochlorous acid water just before use. In order to sustain the available chlorine concentration (ACC) of hypochlorous acid water for long period, a breakthrough has been made by the acidification of hypochlorite with carbon dioxide microbubbles (CMB) or carbon dioxide and nitrogen gases microbubbles (CNMB), resulting in the generation of stabilized hypochlorous acid aqueous solution containing CMB or CNMB. Interestingly, the CMB hypochlorous acid aqueous solutions in the PET bottles (closed and dark conditions) maintained over 70% of the initial recognized ACC at 10~40°C for 314 days. The remained ACCs of CNMB hypochlorous acid aqueous solution under the closed and dark conditions for 602 days at 20°C and 30°C were 72.2% and 44.4%, respectively. The remained ACCs of CNMB hypochlorous acid aqueous solution under the same storage conditions at 50°C for 71 days and 230days were 60.7% and 31.5%, respectively. In addition, the nano-bubbles ranging from 100nm to 400nm in size were detected at the level of 10⁷/mL in the CNMB hypochlorous acid aqueous solutions stored at 20°C or 30°C for 391 days.

