

【報文】

塩酸を原料にした微酸性電解水の化学的性質

鈴木 潔, 中村 悌一, 小久保貞之, 富田 守

The Chemical Properties of Slightly Acidic Electrolyzed Water Prepared with Hydrochloric Acid as a Raw Material

Kiyoshi SUZUKI, Teiichi NAKAMURA,
Sadayuki KOKUBO, and Mamoru TOMITA

*Kinousui Project, Food Research & Development Laboratory,
1-83, 5-Chome Higashihara, Zama-city, Kanagawa-pref., 228-8583, Japan*

The amount of dissolved oxygen in slightly acidic electrolyzed water (SIAEW) was not influenced by the available chlorine concentration. H_2O_2 , O_3 , ClO_2^- , ClO_3^- , and ClO_4^- of SIAEW were below their respective detection limits. Hydroxyl radicals of the SIAEW prepared with tap water (pH6) were detected by the 5, 5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) trapping method in a dark environment. However, the hydroxyl radical was not undetected in SIAEW prepared with RO-water. A clear increase and/or decrease of chemicals was not observed in the chemical analysis of SIAEW, except that there was a greater amount of HOCl and a small increase of the chlorine ions as compared with tap water. (Accepted 21 September 2004)

Key words : Slightly acidic electrolyzed water (微酸性電解水)/Chemical analysis (化学分析)/Ozone (オゾン)/Hydrogen peroxide (過酸化水素)/Hydroxyl radical (ヒドロキシルラジカル).

緒 言

2002年6月に日本国の食品添加物に指定された微酸性電解水の物理的性質について前報¹⁾で報告した。この報告では微酸性電解水の化学的性質について述べる。

実 験 方 法

1. 装置と試薬

微酸性電解水製造装置：ピュアスター Mp-240, トーワテクノ社, 広島市。使用にあたり, 時間当たりの電解水の製造能力と塩酸供給量を可変できるように, 装置を一部改造した。

溶存酸素測定装置：YSI Incorporated,

Model 57, Yellow Springs, Ohio, USA。

水溶性オゾン測定装置：ポケットオゾン計 46700-04, セントラル科学, 東京。

イオンクロマト分析機器 (イオンクロマト DX 300, DIONEX, サプレッサー方式電気伝導度検出器使用)：ダイオネックス社, 大阪市。カラム： ClO_2^- , ClO_3^- は, AG12A (ガードカラム) と AS12A (分離カラム), ClO_4^- は AG12A (ガードカラム) 使用。

電子スピン共鳴装置：JEOL JES-FR30, 日本電子, 東京。cell[†]; aqueous quartz flat cell (outer size 11mm×thickness 1.5mm) effective sample volume of 0.13ml。

ガスマス分析装置：Hewlett Packard GC system 6890, Mass Selective Detector MS 5973

森永乳業(株)食品総合研究所 機能水プロジェクト 〒228-8583 神奈川県座間市東原5-1-83 ☎046-252-3022

0385-5201/2005/0210-0063 \$02.00/0© 2005 Soc. Antibact. Antifung. Agents, Jpn.

Hewlett Packard社, USA。

ICP 分析装置: Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer ICPS-8000, 島津製作所, 京都。

原子吸光分析装置: Atomic Absorption Spectrophotometer SAS 7500, Seiko Instruments。

水銀分析計: Mercury Analyzer RA-2, Nippon Instruments。

フローインジェクション分析装置: Flow Injection Analyzer K-1000, 日立製作所, 東京。

電位差測定装置: Potentiometric Automatic Titrator AT 310, Kyoto Electronics, 京都。

四塩化チタン溶液: 四塩化チタン(試薬特級, 和光純薬) 200gを塩酸500mlに溶解して冷蔵庫に保存し, 用時精製水で10倍希釈して使用した。

5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO: DMPO LM-9130, ラボテック, 東京)。

その他の試薬: その他使用した試薬は特級グレードまたはそれに準じる試薬を用いた。

その他, 前報¹⁾に同じ装置および試薬は省略した。

2. 実験方法

微酸性電解水: 神奈川県座間市の水道水またはRO水を原料水にし, 3%塩酸をピュアスターMp-240(極間電解電圧約2V)により電気分解し, 微酸性電解水(ピュアスター水)を製造した。さらに必要な場合は(特に記載した場合を除く), 10% HCl または 10% NaOH を用いてpHを調整した。

擬似微酸性電解水: ピュアスター Mp-240 の極間電解電圧を電源供給装置により4.8Vに変更して製造した微酸性電解水。

強酸性電解水: 強酸性電解水製造装置を使用し, RO水1Lに食塩を0.75gの割合で溶解し電気分解して製造した。さらに必要な場合は, 10% HCl または 10% NaOH を用いてpHを調整した。

溶存酸素の測定: 工場排水試験法の隔膜電極法²⁾により測定した。微酸性電解水と強酸性電解水は, 時間当たりの製造量を変化させ, 調製直後

の検液の溶存酸素濃度を溶存酸素測定装置で測定した。次亜塩素酸ナトリウムは, RO水で所定濃度に希釈し, 直ちに測定した。

溶存オゾンの測定: 製造直後の微酸性電解水をポケットオゾン計で測定した。強酸性電解水についても同様にして測定した。

四塩化チタン法による過酸化水素の測定³⁾: 光路長10mmディスコーザブルセルにあらかじめ四塩化チタン溶液0.3mlを入れ, 次いで試料2.7mlを入れて混合し, 直ちに波長415nmの吸光度を測定した。

次亜塩素酸ナトリウムの反応による過酸化水素の定性: 微酸性電解水製造装置の出口から500ml容ガラスビーカーに採取した新鮮な微酸性電解水500mlをスターラーで攪拌しながら0.9mlの5.5%次亜塩素酸ナトリウムを加え, 溶存酸素増加量を溶存酸素測定装置で測定した。同様に, 微酸性電解水500mlに31.5%過酸化水素10 μ lを加え溶存酸素量の増加を測定した。強酸性電解水も同様に試験した。標準として, 室温で酸素を飽和したRO水または試料500mlに31.5%過酸化水素10 μ lを加え, さらに5.5%次亜塩素酸ナトリウム溶液0.9mlを添加して, 溶存酸素量が増加することを確認した。

塩素酸化物の測定: イオンクロマト分析器を用い, 溶離液として, ClO_2^- , ClO_3^- は 2.7mM $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.3\text{mM NaHCO}_3$ を, ClO_4^- は 10.8mM $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1.2\text{mM NaCO}_3$ を用いた。流量は1ml/min.で行った。

ヒドロキシルラジカル(以下OHラジカル)の測定: 米森ら⁴⁾の方法を参考に電子スピン共鳴装置を用いて測定した。DMPOは10倍希釈して使用した。装置条件: 磁場掃引幅を $\pm 5\text{mT}$ とし, マイクロ波出力4mW, 掃引時間1min., 磁場変調0.1mT, 応答時間0.03sec.において, 室温で経時的(1分, 5分, 以後5分毎に25分まで)に測定した。光の影響を避けるため測定室の照明を落し, 測定部所を暗箱で覆って測定した。ピークの高さはマーカーとして用いたMnOのピークの高さの倍数に換算して比較した。微酸性電解水のOHラジカルの測定について, 1.5ml容エペンドルフチューブに微酸性

電解水0.37ml と10倍希釈した DMPO 0.03ml を加え攪拌して OH ラジカルを測定した。微酸性電解水に DMPO を添加した時点をも 0 分とした。次亜塩素酸ナトリウム液についても同様に測定した。OH ラジカルのピークの位置は DMPO 0.03ml に 10ppm 過酸化水素水 0.34ml, および 0.1mM FeSO₄ 0.03ml を加え混合して室温で測定し、確認した。

化学組成の分析：上水試験法⁹⁾により分析した。

その他の測定方法で前報¹⁾と同じものは省略した。

結果と考察

1. 溶存酸素量と残留塩素濃度の関係

水道水を原水にして製造した微酸性電解水、強酸性電解水、次亜塩素酸ナトリウム溶液、および

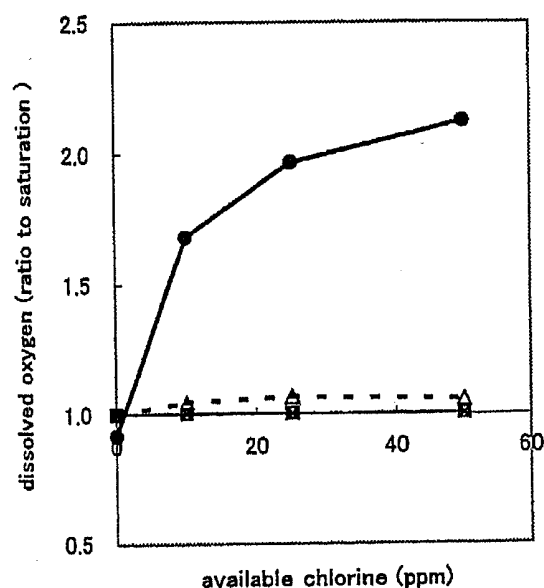


Fig.1. Dissolved oxygen of SIAEW, StAEW, SHW, and quasi-SIAEW.

—□— : SIAEW, —●— : StAEW
—×— : SHW, —△— : quasi-SIAEW

Available Chlorine concentration did not affect the dissolved oxygen concentration in the slightly acidic electrolyzed water (SIAEW) and sodium hypochlorite water (SHW). However, dissolved oxygen increased with the rise of available chlorine concentration in the strongly acidic electrolyzed water (StAEW). In the quasi-slightly acidic electrolyzed water (quasi-SIAEW), dissolved oxygen increased a little when available chlorine increased, but soon became constant.

(These abbreviations apply in all figures and tables.)

疑似微酸性電解水の溶存酸素量測定値を Fig.1 に示した。

微酸性電解水および次亜塩素酸ナトリウム溶液では残留塩素濃度に関係なく原水または希釈水の溶存酸素量に、製造した試験液の溶存酸素量が依存した。疑似微酸性電解水では残留塩素濃度の増加によりわずかに過飽和になり、それ以上残留塩素濃度が増加しても溶存酸素量は増加しなかった。強酸性電解水では西本ら⁵⁾が報告したように残留塩素濃度の増加に伴って溶存酸素量が増大し、大過剰の過飽和酸素状態になった。

土井⁶⁾は同微酸性電解水製造装置について実験し、「極間電解電圧が3.8V以上になると水が電気分解され酸素が発生する」と報告したことから、微酸性電解水で溶存酸素量が増加しないのは電解電圧（約2V）が低いために水が電解されないことが原因と考えられる。また疑似微酸性電解水は、電解液を多量の水で希釈する方法で製造されるために容積の小さい電解槽で酸素が過飽和になっても、製品になる前に多量の水（約8000倍）で希釈されたため、製品中の溶存酸素の上昇はわずかであったと考えられる。すなわち、微酸性電解水と強酸性電解水の溶存酸素量の違いは電解電圧の差によると思われる。また、疑似微酸性電解水と強酸性電解水の違いは、電解液を希釈するか、全量電解するか、製造装置の構造の差によると思われる。よって製造された電解水の溶存酸素量は電解電圧と製造様式により影響され、電解水製造機種により異なることが予測される。

強酸性電解水では西本ら⁵⁾が予測したように陽極側で水の電気分解が起こり、生成した酸素のために一時的に酸素過飽和の状態になるという考えと、実験結果は矛盾しなかった。

2. オゾンの測定結果

微酸性電解水および強酸性電解水についてオゾン濃度を測定した結果を Fig.2 に示した。微酸性電解水および疑似微酸性電解水のオゾン濃度は検出限界以下（0.01mgO₃/l）であった。一方、強酸性電解水のオゾン濃度は残留塩素濃度の増加に伴いオゾン量も増加した。

オゾンについても溶存酸素量と同様の理由で、

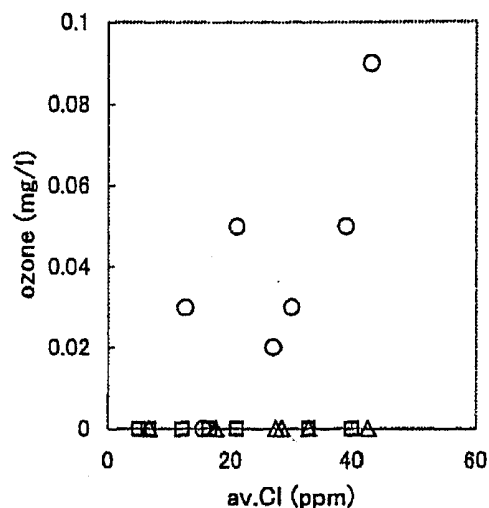


Fig.2. Ozone concentration of SIAEW, quasi-SIAEW and StAEW.

□ : SIAEW, △ : quasi-SIAEW, ○ : StAEW
Ozone was not detected in the SIAEW and the quasi-SIAEW, but was detected in the StAEW.

電解電圧と製造装置の構造に影響されると考えられる。

3. 過酸化水素の発生

1) 四塩化チタン法による過酸化水素の測定

四塩化チタン法に対する残留塩素濃度の影響を Fig.3 と Table 1 に示した。微酸性電解水、強酸性電解水、次亜塩素酸ナトリウム溶液について四塩化チタン法により過酸化水素を測定し結果を Table 2 に示した。Table 2 で示したように、

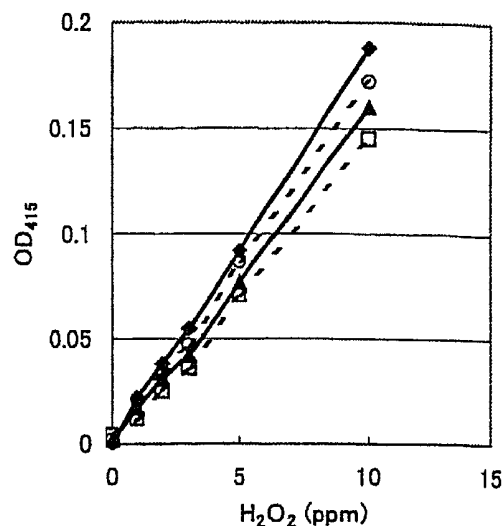


Fig.3. The effect of available chlorine on OD by the Titanium(IV) Chloride method.

—◆— : available chlorine 0 ppm -○- : available chlorine 10 ppm
—▲— : available chlorine 20 ppm -□- : available chlorine 30 ppm
When available chlorine concentration increased, the ratio of the OD value decreased, but the linear function of each set of data remained unchanged.

pH6に調整した次亜塩素酸ナトリウム液は残留塩素濃度30ppmまでほとんど発色しなかった。ま

Table 1. Regression function and correlation coefficient (R^2) of fig.3.

av.Cl (ppm)	Regression function	R^2
0	$Y=0.0186X+0.0006$	0.999
10	$Y=0.017X+0.0009$	0.998
20	$Y=0.0159X-0.0007$	0.998
30	$Y=0.0145X-0.0019$	0.995

Table 2. Hydrogen peroxide contents of SIAEW, StAEW and SHW were measured by the Titanium (IV) Chloride method.

NO.	sample	pH	av.Cl(ppm)	OD ₄₁₅	H ₂ O ₂ (ppm)
1	SIAEW	6.72	10.7	0.000	<0.2
2	SIAEW	6.72	13.3	0.000	<0.2
3	SIAEW	6.06	13.3	0.001	≤0.2
4	SIAEW	6.24	25.25	0.002	≤0.2
5	SIAEW	5.88	30.85	0.002	≤0.2
6	StAEW	2.50	20.0	0.000	<0.2
7	StAEW	2.36	30.0	0.000	<0.2
8	SHW	6.42	6.85	0.000	
9	SHW	6.24	13.1	0.000	
10	SHW	6.15	20.5	0.001	
11	SHW	6.08	26.4	0.001	
12	SHW	6.00	33.15	0.002	

The absorbance of samples NO.3,4,5 was considered the effect of hypochlorous acid, because the absorbance of SHW was almost the same as that of SIAEW when available chlorine concentration was the same.

Hydrogen peroxide was not detected in slightly acidic electrolyzed water.

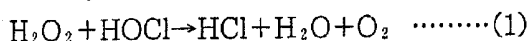
た、Fig.3 で示したように四塩化チタン法は残留塩素濃度の増大に伴い発色が抑制される傾向が見られた。しかし、Table 1 で示したように残留塩素濃度10~30ppm の溶液の OD₄₁₅値は、過酸化水素の濃度に対して一次関数の関係に有り、相関係数も0.99以上有るので、残留塩素濃度10~30 ppm 存在下でも有効塩素濃度が既知であれば、過酸化水素量を測定できると判断した。

Table 2 の試料NO.3~5 に吸光値を検出したが、この値は次亜塩素酸によると考えられ、実験誤差の範囲で、微酸性電解水、強酸性電解水とも過酸化水素は0.2ppm以下であった。

2) 次亜塩素酸ナトリウムによる過酸化水素の測定

微酸性電解水および強酸性電解水に次亜塩素酸ナトリウム液を添加して溶存酸素の増加を調べ過酸化水素の存在を測定し、結果を Table 3 に示した。

微酸性電解水に過酸化水素を添加した場合溶存酸素量は増加するが、次亜塩素酸ナトリウムを添加した場合は溶存酸素量が増加しなかった。過酸化水素と次亜塩素酸の反応は式 (1) のように考えられる。



使用した過酸化水素は32.3 (w/w)%, 使用したピペットの10 μl は0.0127g (実測, n=10の平均)であったので、過酸化水素水10 μl には133 μmol 相当量の過酸化水素が含まれていた。同

様に次亜塩素酸ナトリウム溶液は5.5 (w/v)%であり、次亜塩素酸ナトリウム0.9mlは665 μmol 相当量の次亜塩素酸ナトリウムが含まれていた。式 (1) から理論的に133 μmol (4.26mgO₂) の酸素が発生するから、500mlの溶液に8.5mgO₂/lが発生する。しかし、反応液をスターラーで攪拌しながら測定したので、一部酸素が空气中に逃げ実測値の方が少ない値になったと考えられる。

次亜塩素酸ナトリウム液に過酸化水素を添加した時、溶存酸素の増加を検出したことから (Table 3)、電解液中に過酸化水素が存在すれば次亜塩素酸ナトリウム液を添加した時、溶存酸素の増加が検出される。しかし、試験した微酸性電解水および強酸性電解水に次亜塩素酸ナトリウム0.9mlを添加した時、いずれも溶存酸素の増加を検出なかったことから、両電解液中に含まれていた過酸化水素は検出限界 (0.1ppm) 以下であった。

中山⁷⁾は強酸性電解水に次亜塩素酸ナトリウムを混合し溶存酸素の増加を見たことから、強酸性電解水には過酸化水素が生成されていることを証明したと報告した。筆者らはこの実験の追試を行い、次亜塩素酸ナトリウム溶液と過酸化水素水を混合すると溶存酸素量が増加することを確認した。しかし、筆者らが試験した微酸性電解水および強酸性電解水の両電解水とも次亜塩素酸ナトリウム液の添加により溶存酸素量の増加は検出しなかった。この過酸化水素を検出しないという結果は四

Table 3. Increased dissolved oxygen of SIAEW and StAEW when they were mixed with Sodium Hypochlorite and/or hydrogen peroxide.

sample	volume (ml)	av.Cl (ppm)	H ₂ O ₂ (μl) ^(a)	NaOCl (ml) ^(b)	O ₂ (mg/L) ^(c)
RO Water	500	0	10	0	0
RO Water	500	0	0	0.9	0
RO Water	500	0	10	0.9	6.2
SIAEW	500	20	0	0.9	-0.2
SIAEW	500	35	0	0.9	-0.2
SIAEW	500	20	10	0.9	5.4
SIAEW	500	22	10	0	5.6
StAEW	500	40	10	0.9	>1.9
StAEW	500	40	0	0.9	-0.1

RO Water : water prepared by reverse osmosis method, H₂O₂^(a) : added H₂O₂ (30% solution).

NaOCl^(b) : added NaOCl (5.5% solution).

O₂ (mg/L)^(c) : changed the dissolved oxygen in the sample.

Only when H₂O₂ and HOCl (and/or OCl⁻) were present in the solution, did dissolved oxygen increase.

Increase of dissolved oxygen was not observed in SIAEW, so the concentration of hydrogen peroxide in SIAEW was under the detection limit (0.1mg/L).

塩化チタン法の結果とも一致した。四塩化チタン法および次亜塩素酸ナトリウム添加法で過酸化水素の検出をしなかったことから、塩酸を原料とした微酸性電解水の過酸化水素含量は検出限界以下(0.2ppm以下)であった。

表には示さなかったが、過酸化水素と次亜塩素酸ナトリウムを混合すると、pHに関係なく溶存酸素量は増加したことから、電極のごく近くで過酸化水素が生成したとしても、連続式製造法では電解槽から電解水が出てくるまでに過酸化水素は式(1)により分解し、検出限界以下になったとも考えられる。過酸化水素が生成するか否かは、製造装置の構造要因によるか他の要因によるか、という問題は今後の課題としたい。

4. 塩素酸化物の測定結果

Nakagawaraら⁸⁾の方法でイオンクロマトグラフィーを行い、微酸性電解水中の次亜塩素酸以外の塩素酸化物の分析結果をTable 4に示した。

微酸性電解水と塩素ガス水溶液からは、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- を検出できなかった。強酸性電解水では ClO_3^- と ClO_4^- を検出し、次亜塩素酸ナトリウム溶液からは ClO_3^- を検出した。含有量は ClO_3^- のほうが ClO_4^- より多い傾向があり、濃度の傾向はNakagawaraら⁸⁾の報告と一致した。次亜塩素酸ナトリウム溶液について残留塩素濃度10および30ppmの濃度で分析した。30ppmの試料では定量限界以下ではあるがわずかな ClO_4^- のピークが見られ、次亜塩素酸ナトリウム溶液の希釈倍率を低くすれば、Nakagawaraら⁸⁾が報告したように、次亜塩素酸ナトリウム溶液からも

ClO_4^- が検出されることが考えられる。

5. OHラジカルの測定

筆者らは電子スピン共鳴装置を用い、米森ら⁹⁾の方法に準じて、DMPOによるスピントラップ法で水道水とRO水を原水として製造した微酸性電解水のOHラジカルを測定し、結果をFig.4～Fig.6に示した。図には示さなかったが、測定

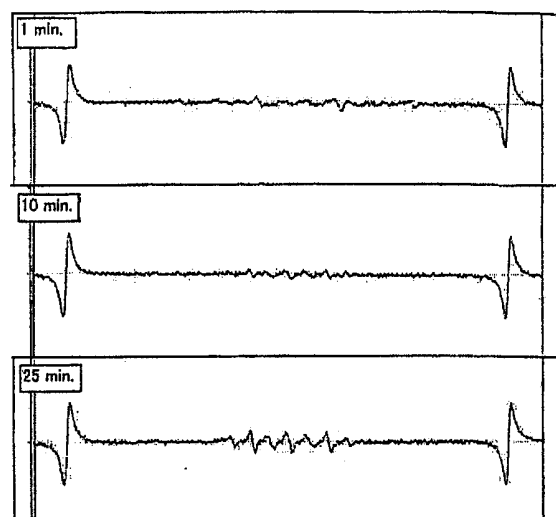


Fig.4. OH radicals of SIAEW at pH 6.

sample : SIAEW (pH 6.04) made from tap water as a raw material, av.Cl 30ppm.

DMPO : diluted 10 times with Milli Q water

Method : Put 0.37ml sample into a 1.5 ml Eppendorf tube and add 0.03ml of diluted DMPO, then press down the lid and mix well using a mixer.

The mixture was measured by ESR spectrometer at each planned interval.

OH radicals were detected only 1 minute after being mixed in pH 6 of SIAEW.

Unknown peaks increased within minutes after being mixed.

Table 4. Chlorine oxide concentrations of SIAEW, StAEW, SHW, and CW.

sample	pH	av.Cl (ppm)	ClO_2^- (ppm)	ClO_3^- (ppm)	ClO_4^- (ppm)
SIAEW	6.0	10	nd	nd	nd
SIAEW	6.0	30	nd	nd	nd
StAEW	6.0	10	nd	15.5	nd
StAEW	6.0	30	nd	37.4	0.96
SHW	6.0	10	nd	nd	nd
SHW	6.0	30	nd	0.9	nd
CW	6.0	10	nd	nd	nd
CW	6.0	30	nd	nd	nd
detection limit			0.03	0.16	0.3

nd : under the detection limit

ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- were not detected in SIAEW.

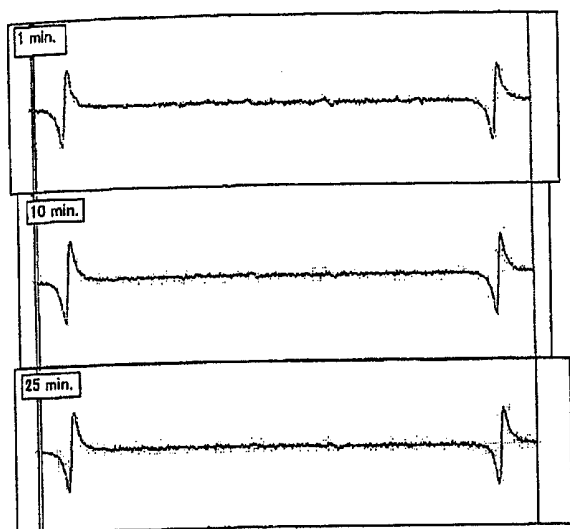


Fig.5. OH radicals of SIAEW at pH 3.
sample : SIAEW (pH 2.97) made from RO-water as a raw material, av.Cl 30ppm.
DMPO & Method : as same as in SIAEW pH6
OH radicals were not detected in pH 3 SIAEW made from RO-water.

室の蛍光灯の光でも微酸性電解水のOHラジカルの発生は陽性に影響されたので、一連の測定は暗所で行った。

DMPOに水道水を原水にして製造した微酸性電解水を加え混合後、1分、5分、以下5分毎に25分後まで経時的にOHラジカルを測定した。米森ら⁴⁾は強酸性電解水では時間とともにピークが増大したと報告したが、微酸性電解水では、OHラジカルのピークは試薬混合1分後がもっとも高く、10分後以降では検出されなくなった(Fig.4)。また、時間の経過とともに7本のピークを検出したが、このピークは水道水を原水にして製造した微酸性電解水ではかなり頻繁に出現した。米森ら⁴⁾は水道水を原水にして製造した強酸性電解水で複雑なピークが出現した。この原因は次亜塩素酸が酸化剤として、DMPOに直接作用したためであろうと報告しているが、ピークの形は米森らの報告と異なった。何のピークであるかは今後の課題としたい。RO水を原水にしたときは米森ら⁴⁾が報告したようにOHラジカルのピークを検出しなかった(Fig.5)。図には示さなかったがRO水を原水にして製造した微酸性電解水を10%NaOHでpH6に調整してもピークは検出しなかった。次亜塩素酸ナトリウム溶液(pH10)

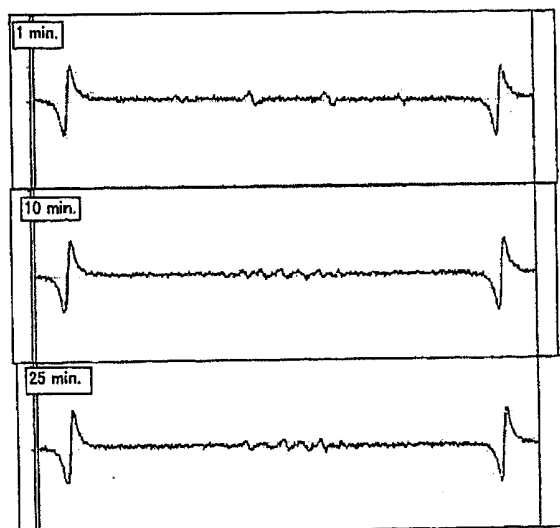


Fig.6. OH radicals of SHW at pH 10.
sample : SHW (pH 9.86) diluted with RO-water, av.Cl 30ppm.
DMPO & Method : as same as in SIAEW pH6
OH radicals decreased within minutes after being mixed.
Unknown peaks increased within minutes after being mixed.

では水道水で製造したpH6の微酸性電解水と同様試薬混合時にピークが一番強く時間とともに減少した(Fig.6)。

水道水を原水にして製造した微酸性電解水のピークが時間とともに増大しなかった原因はOHラジカルの前駆物質の総量が少ないことに起因するか、pHの影響であるかは今後の課題としたい。

6. 化学分析結果

強酸性電解水の化学分析結果は、無機イオンについて西本ら⁵⁾の報告があるが揮発性有機化合物などの報告はない。微酸性電解水についてはまだ見当たらない。筆者らは水道水を原水として用い、標準条件下で製造した微酸性電解水の分析結果を、水質基準に関する省令(平成4年12月21日厚生省令第69号)による基準46項目の内、水道水を原料にしていることから、一般細菌、大腸菌群、セレン、シアン、シマジン、チウラム、チオベンカルブ、蒸発残留物、陰イオン界面活性剤、味、臭気、色度、濁度の13項目を除き、監視項目の一部および電極材料に関係あるチタン、白金、リチウムの3項目、と残留塩素濃度を加えた48

Table 5. Analytical results of the SIAEW prepared under standard conditions.

	Chemicals	method	EPCW 1	EPCW 2	Tap water	Detection limit
1	Cd	2	nd	nd	nd	0.001
2	Hg	2	nd	nd	nd	0.00005
3	Pb	2	nd	nd	nd	0.005
4	As	2	nd	nd	nd	0.001
5	Cr (VI)	2	nd	nd	nd	0.005
6	N (NO ₂ , NO ₃)	4	6.7	6.7	6.8	0.05
7	F	3	nd	nd	nd	0.08
8	CCl ₄	5	nd	nd	nd	0.0002
9	CH ₂ ClCH ₂ Cl	5	nd	nd	nd	0.0004
10	H ₂ C:CCl ₂	5	nd	nd	nd	0.002
11	H ₂ CCl ₂	5	nd	nd	nd	0.002
12	cis - ClCH:CHCl	5	nd	nd	nd	0.004
13	Cl ₂ C:CCl ₂	5	nd	nd	nd	0.001
14	CHCl:CCl ₂	5	nd	nd	nd	0.0006
15	Cl ₃ CCH ₃	5	nd	nd	nd	0.03
16	C ₆ H ₆	5	nd	nd	nd	0.001
17	CHCl ₃	5	nd	nd	nd	0.006
18	ClCHBr ₂	5	nd	nd	nd	0.01
19	BrCHCl ₂	5	0.004	0.003	0.004	0.003
20	CHBr ₃	5	nd	nd	nd	0.009
21	Total Trihalomethanes	5	0.024	0.012	0.020	0.01
22	ClCH ₂ CH ₂ CHCl	5	0.00092	0.00135	0.00058	0.0002
23	Zn	1	nd	nd	0.02	0.005
24	Fe	1	nd	nd	0.03	0.01
25	Cu	1	nd	nd	nd	0.005
26	Na	1	8.61	8.4	8.46	0.01
27	Zn	1	nd	nd	0.02	0.005
28	Cl	6	62.7	77.5	17.0	0.4
29	Ca	1	26.0	26.1	26.1	0.01
30	Mg	1	9.01	9.21	9.26	0.01
31	Total-phenols	5	nd	nd	nd	0.004
32	Cl ₃ CCH ₃	5	nd	nd	nd	0.03
33	Potassium permanganate consumption	6	0.9	0.9	1.0	0.1
34	pH	7	6.09	5.93	7.46	-
35	trans - ClCH:CHCl	5	nd	nd	nd	0.004
36	CH ₂ CHClCH ₂ Cl	5	nd	nd	nd	0.006
37	C ₆ H ₅ CH ₃	5	nd	nd	nd	0.06
38	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂	5	nd	nd	nd	0.04
39	para - C ₆ H ₄ Cl ₂	5	nd	nd	nd	0.003
40	1,4-dichlorobenzene	5	nd	nd	nd	0.3
41	available Chlorine (ppm)	6	10.5	20.0	0.3	-
42	Ti	1	nd	nd	nd	0.007
43	Pt	1	nd	nd	nd	0.2
44	Li	1	nd	nd	nd	0.007
45	P	1	0.02	0.02	0.02	0.01
46	N (NH ₄)	3	nd	nd	nd	0.05
47	K	1	0.87	0.92	0.88	0.02
48	SO ₄ ²⁻	3	10.7	11.0	10.3	0.25

unit : (mg/l), nd : under the detection limit, method 1: Inductively Coupled Plasma Spectroscopic Method, 2: Flameless Atomic Absorption Spectrophotometric Method, 3: Ion Chromatographic Method, 4: Colorimetric Method, 5: Mass Spectrometric-Gas Chromatographic Method, 6: Titrimetric Method, 7: Glass Electrode Method

項目について分析を行い、その結果を Table 5 に示した。

原水として用いた水道水と比較するとトリハロメタンなどの揮発性有機塩化物の顕著な増加は見られず、微量の塩化物イオンおよび残留塩素濃度が増加したことを除けば、有意な化学物質の増減

は見られなかった。

結 論

塩酸を原料にした微酸性電解水の溶存酸素量は原水のみに依存し、残留塩素濃度には影響されな

かった。微酸性電解水の H_2O_2 , O_3 , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- は検出限界以下であった。DMPO スピントラップ法による OH ラジカルのピークは試薬混合時が一番強かった。微酸性電解水の化学分析の結果は原料水と比較して次亜塩素酸の増加および微量の塩化物イオンの増加を除くと、明らかな増減は観察できなかった。

文 献

- 1) 鈴木 潔, 中村悌一, 小久保貞之, 富田 守 (2005) 塩酸を原料にした微酸性電解水の物理学的性質, 防菌防黴, 33 (2), 49-56.
- 2) 日本規格協会 (1993), JIS K 0102, 32.3 隔膜電極法, 東京.
- 3) Die Bestimmung kleinster mengen von Wasserstoffperoxid in Luft, Kommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft Arbeitsgruppe "Analytisch Chemie".
- 4) 米森重明, 滝本康幸, 関 庚薫, 実桐幸男, 下平哲司, 三宅晴久 (1997) 強酸性電解生成水溶液中の OH ラジカルの電子スピン共鳴法による解析, 日本化学会誌, (7), 497-501.
- 5) 西本右子, 森下裕子, 貝塚美保子 (1996) いわゆる機能水と呼ばれる強酸性電解水の評価, 分析化学, 45 (7), 701-706.
- 6) 土井豊彦 (2001) 弱酸性電解水の特性と食品産業での利用, 防菌防黴, 29 (6), 379-388.
- 7) 野原一子 (1999) 強酸性電解水, p 104, 近代映画社, 東京.
- 8) Nakagawara S., Goto T., Nara M., Ozawa Y., Hotta K., Arata Y. (1998) Spectroscopic characterization and the pH dependence of bactericidal activity of the aqueous chlorine solution. *Analytical Sciences*, 14 (8), 691-698.
- 9) 上水試験法 解説編, (1993), 日本水道協会, 東京.
- 10) 日本薬学界編 (1990), 衛生試験法注解, p 946, 金原出版, 東京.
- 11) Knox, W. E., Stumpf, P. K., Green, D. E., Auerbach, V. H. (1948) The inhibition of sulfhydryl enzymes as the basis of the bactericidal action of chlorine. *J. Bacteriol.* 55, 451-458.