

【報文】

塩酸を原料にした微酸性電解水の物理学的性質

鈴木 潔, 中村 悌一, 小久保貞之,
富田 守

The Physical 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 absorbance (from 350 to 200nm) pattern of slightly acidic electrolyzed water (SIAEW) was the same as the absorbance pattern of strongly acid electrolyzed water (StAEW), sodium hypochlorite water (SHW) and chlorine water (CW) when they were adjusted to pH 3.6, and 9. When pH was adjusted by 10% NaOH, each OD_{254nm} value of SIAEW fitted well with the values calculated using Takahashi's⁶⁾ equation. SIAEW prepared with tap water as a raw material could be produced from available Chlorine 10 ppm to 30 ppm near pH 6. However, the pH of SIAEW was affected by the buffer ability of the tap water. The oxidation-reduction potential data of SIAEW fitted well with the data calculated by equation (16). Therefore, it was considered that $Cl_{2(m)}$ in the SIAEW did not have influence on the oxidation-reduction potential in SIAEW. The preservative ability of SIAEW was superior to StAEW by reason of the difference in pH.

(Accepted 2 September 2004)

Key words : Slightly acidic electrolyzed water (微酸性電解水)/Optical density (吸光度)/ORP (酸化還元電位)/Conservation (保存性)/ Absorbance spectrum (吸光スペクトル).

緒 言

電解水はヒトや環境に負荷の少ない微生物コントロール技術としてわが国で開発し発展してきた。電解水とは、水に電解質を加え直流電流で電気分解して得られる水溶液の総称である。なかでも、微酸性電解水および強酸性電解水は2002年6月に日本国の食品添加物に指定され、安全面からの評価も得た。

電解水は電解方式によりバッチ式製造法と連続式製造法に分類され、さらに連続式製造法は4種類に分類できる。すなわち、無隔膜式、隔膜式、三室式、そして隔膜二連式の連続製造法である。

また、電解水の液性によっても4種類に分類できる。すなわち、強酸性電解水 (pH2.7以下, 残留塩素濃度20~60ppm), 微酸性電解水 (pH5~6.5, 残留塩素濃度10~30ppm), 電解次亜塩素酸ナトリウム水 (pH7.5以上, 残留塩素濃度20~200ppm), そしてアルカリイオン水で、その特性も個々の方式により異なる。したがって、電解水を有効に利用していく上で、電解水の特性を個々の方式ごとに明らかにすることが重要である。

強酸性電解水については機能水研究所のNakagawaraら¹⁾や、神奈川大学の西本ら²⁾の報告があるが、微酸性電解水についての物理化学的性質についての報告は見当たらない。筆者らは

無隔膜式微酸性電解水に分類される「塩酸を原料として製造した電解塩素水」の物理化学的特性を調査し、1999年の第26回日本防菌防黴学会年次大会において一部報告した³⁾が、その後若干の知見を得たので、その物理化学的性質について報告する。化学的性質については次報で行う予定である。

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。

強酸性電解水製造装置：弊社研究所製の連続式強酸性電解水製造装置（電解電圧10V, 電極板180cm², 電極材質ピュアスター Mp-240と同じ, 隔膜あり）。

電源供給装置：Regulated DC Power Supply, PAK35-20A, KIKUSUI, 東京。

pH 測定器：pH メーター F8, ガラス電極 #6328-10C, 複合電極 #6811-06C, 堀場製作所, 京都。

分光光度計：日立分光光度計 U-2000, 日立製作所, 東京。

気体塩素ガスの測定：検知管 NO.8H, NO.8La, NO.8LL, ガステック社, 横浜市。

精製水：水道水を Milli-QSP Reagent Water System（日本ミリポア社）で処理した水, 比電気伝導度18MΩ以上。

RO 水：水道水を RO 膜処理して得られた水。

次亜塩素酸ナトリウム：10%次亜塩素酸ソーダ, 食品添加物規格, 理工協産。

塩酸：試薬特級, 関東化学。

水酸化ナトリウム：試薬特級, 和光純薬。

高純度塩素ガス：塩素含量99.999%, 昭和電工。

りん酸：試薬特級, 和光純薬。

食塩：試薬特級, 関東化学。

3%塩酸：食添塩酸3%含有, トーワテクノ, 広島市。

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。Fig. 1 に微酸性電解水製造装置の簡単なフロー図を示した。

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。

次亜塩素酸ナトリウム溶液：10%次亜塩素酸ソーダを RO 水で希釈し、所定濃度の次亜塩素酸ナトリウム液を作製した。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。

塩素水：1L 容三角フラスコに RO 水900ml を入れ、スターラーで攪拌しながら高純度塩素ガスを吹き込み、残留塩素濃度約60ppm の塩素水を作製した。RO 水でこれを希釈して使用した。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。

残留塩素濃度の測定：よう素滴定法⁴⁾により測定

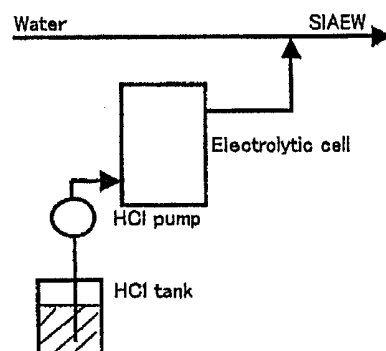


Fig.1. Flow diagram of Purester water unit.

SIAEW : slightly acidic electrolyzed water

"Purester" unit produces SIAEW by electrolyzing HCl in a non-septum electrolytic cell.

した。1 mM=70.9ppm として計算した。

pH の測定：pH メーターとガラス電極を用いて測定した。

紫外外部吸収スペクトルの測定：微酸性電解水製造装置に RO 水を供給して製造した微酸性電解水の紫外外部吸収スペクトルを石英セル（光路長 10mm）を用いて、毎分 10nm のスキャン速度で、1 nm 毎に記録しながら 350nm から 200 nm まで室温で測定した。強酸性電解水、次亜塩素酸ナトリウム溶液および塩素水についても同様に測定した。

次亜塩素酸の確認：食品添加物規格基準の次亜塩素酸ナトリウム³⁾の確認試験(2)を参考にして、水道水で製造した残留塩素濃度 30ppm の微酸性電解水と、pH 8 のりん酸緩衝液を 1 : 1 の割合で混合し紫外外部吸収スペクトルの測定と同様に測定した。

微酸性電解水の紫外外部吸光値と次亜塩素酸の関係の測定：RO 水を原水として残留塩素濃度 60 ppm の微酸性電解水を製造し、10%NaOH を加えて pH を調整した。pH 2.85 から pH 11 まで、石英セル（光路長 10mm）を用いて波長 235nm における吸光値を測定し、高橋⁶⁾の式から求めた理論吸光値と比較した。

OH⁻—HOCl—Cl_{2 (aq)} の平衡割合の計算：高橋⁶⁾の式(1)および(2)と便覧の値⁷⁾を用いて計算した。

$$p[\text{HOCl}] = 4.57 + \log[\text{Cl}^-] + \log(y\text{Cl}^-) + \log(y\text{HOCl}) - \log(P_{\text{Cl}_2}) - \text{pH} \quad \cdots(1)$$

$$p[\text{ClO}^-] = 12.05 + \log[\text{Cl}^-] + \log(y\text{Cl}^-) + \log(y\text{ClO}^-) - \log(P_{\text{Cl}_2}) - 2\text{pH} \quad \cdots(2)$$

式(1)および(2)において、 $P_{\text{Cl}_2(\text{atm})}$: 1013hPa, y : 各分子、イオンの活量係数, $[]$: 各分子、イオンの容量モル濃度 (mol/dm³), $()$: 各分子イオンのモル濃度の活量, $p[]$: $-\log []$ とし、各反応は 25°C で計算した。

酸化還元電位（以下 ORP）の測定：pH メーターと複合電極を用い、微酸性電解水製造装置に水道水を供給し、塩酸の供給量と時間当たりの微酸性電解水製造量を変化させて残留塩素濃度と pH を変化させ、ORP、残留塩素濃度、pH、塩化物イオン、試料温度を測定した。標準水素電極値への換算は式(3)を用いた⁸⁾。

$$E_{\text{N.H.E.}} = E_0 + 206 - 0.7(t - 25) \quad \cdots(3)$$

$E_{\text{N.H.E.}}$: 標準水素電極を基準にした ORP (mV),
 E_0 : 3.33mol/l—KCl—AgCl 比較電極で測定した表示電位 (mV), t : 試料の温度 (°C)

気相中の塩素ガスの測定：残留塩素濃度 100ppm の次亜塩素酸ナトリウム液に試薬りん酸または 10%NaOH を加えて pH を 10 から 2.5 まで調整した。1 L 容ガラス製三角フラスコに容積の 1/2 量の各 pH の次亜塩素酸ナトリウム液を満たし、二重にしたラップをかぶせ、ゴム輪でかたくシールし強く振とう後、アルミ箔で遮光した。室温（約 25°C）で約 17 時間放置後、ガステックを用い室温で気相の塩素ガス濃度を測定した。水中の塩素ガス濃度は高橋⁶⁾の式を用いて計算した。

保存性の測定：テトラパック AB-9 充填機を用い、pH 5.7、残留塩素濃度 20.1ppm の微酸性電解水をアセプティック仕様のテトラブリックに内容量 200ml で充填した。保存温度は 10°C、室温（約 25°C）、35°C の 3 段階とした。最初の 1 週間は毎日測定し、続く 60 日までは毎週 1 回、以降月 1 回測定して 1 年間まで測定した。ただし残留塩素濃度が 1 ppm 未満になった系は測定を中止した。測定は $n=5$ とし、結果はその平均値を用いた。

結果と考察

1. 電解水の紫外外部吸収スペクトル

1) 紫外外部吸収スペクトルの測定

微酸性電解水の紫外外部吸収曲線の測定結果を Fig. 2 に示した。比較のために、次亜塩素酸ナトリウム溶液、強酸性電解水、および塩素水の測定結果を同時に示した。

Morris⁹⁾ は、「次亜塩素酸分子の極大吸収が 235 nm 付近にあり、その分子吸光係数は 100cm⁻¹ であった、また次亜塩素酸イオンの極大吸収は 292 nm 付近にあり、その分子吸光係数は 350cm⁻¹ であった」と報告した。また Nakagawara ら¹⁾ は Raman spectra により分析した結果、「次亜塩素酸分子と次亜塩素酸イオンおよび溶存塩素 (Cl_{2(aq)}) は互いに溶液の pH に依存する平衡状

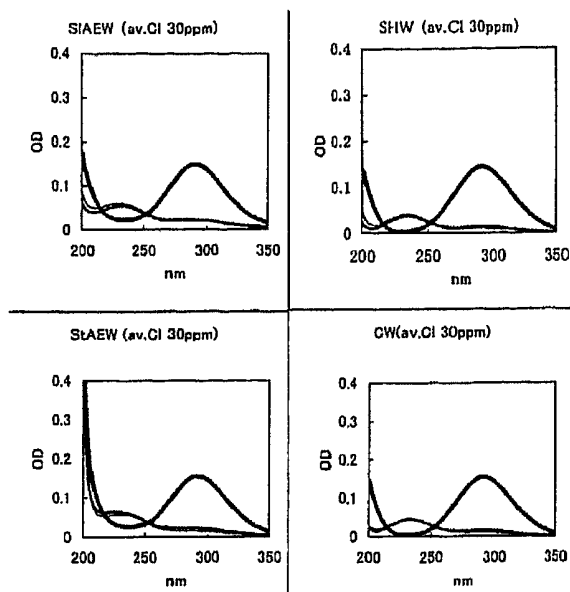


Fig.2. UV absorption spectrum.

SIAEW : slightly acidic electrolyzed water, SHW : sodium hypochlorite water, StAEW : strongly acidic electrolyzed water, CW : chlorine water, av. Cl : available chlorine (These abbreviations apply in all figures and tables.)

— : pH 3, - - : pH 6, ··· : pH 9

To produce SIAEW, diluted hydrochloric acid and water treated with reverse osmosis membrane (RO-water) as a raw material and a non-diaphragm electrolytic cell were used. To produce StAEW, 0.075% NaCl solution and RO-water as a raw material and an electrolytic cell with a diaphragm were used. To produce SHW, commercial sodium hypochlorite was diluted with RO-water. To produce CW, Chlorine gas was infused into the RO-water. In all solutions available chlorine was 30ppm. The pH of these solutions was adjusted by 10% HCl or 10% NaOH. The OD pattern of the 4 solutions were similar.

態にあり, pH 4 ~ 5 で次亜塩素酸分子は最高含量に達し, そこからアルカリ性になるに従い次亜塩素酸イオン形態が優勢になり, pH10ではほとんど次亜塩素酸イオン形態になった。また pH 4 以下の酸性側では酸性側に傾くに従い溶存塩素 ($\text{Cl}_{2(\text{aq})}$) の割合が増大し, 次亜塩素酸分子の割合は減少した」と報告した。

4 種類の溶液とも pH 6 と pH 3 では極大吸収が 236nm 付近にあり, pH 9 では 292nm 付近に極大吸収が移った。このことからこの 4 種類の水溶液の特性は, いずれも次亜塩素酸・次亜塩素酸イオンを主成分とする水溶液であることを示した。

強酸性電解水では約 13mM の NaCl が含まれ

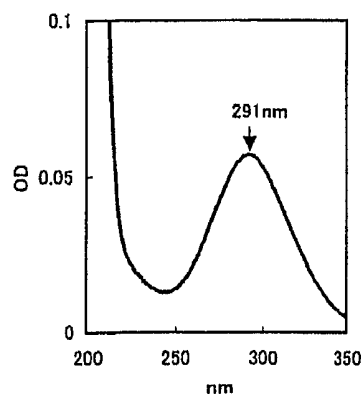


Fig.3. Confirmation of hypochlorite ion by the method of Japan's Specifications and Standards for Food Additives.

SIAEW was mixed with the same volume of phosphate buffer (pH8). The OD pattern of SIAEW at pH 8 coincided with the property of sodium hypochlorite solution at pH 8 when the mixture was measured by the method in Japan's Specification and Standards for Food Additives.

るので, 塩化物イオンの吸収 (極大吸収 181nm)¹⁰⁾ によると考えられる影響が短波長側で見られ, この塩化物イオン濃度の差が他の 3 つの図との差として現れたと考えられた。強酸性電解水以外の 3 つの図はほとんど同じパターンのスペクトルが得られ, 極大吸光値の比 ($\text{OD}_{292\text{nm}}/\text{OD}_{236\text{nm}} = 3.5$) もほとんど一致することから, 残留塩素濃度と pH が同じならば, 微酸性電解水, 次亜塩素酸ナトリウム溶液, および塩素水の化学種及びその存在比率は互いに同一であると考えられた。

2) 次亜塩素酸の確認

食品添加物基準では「次亜塩素酸ナトリウム溶液 (1 + 25) 4 ml にりん酸緩衝液 (pH 8) 100ml を加えた液は波長 291 ~ 294nm に極大吸収部がある」⁵⁾ と記載されている。この方法をもとに, 微酸性電解水 (残留塩素濃度 30ppm) 10ml とりん酸緩衝液 (pH 8) 10ml を混合した液 (pH 8) の紫外部吸収曲線を Fig. 3 に示した。食品添加物「次亜塩素酸ナトリウム」の記載と同様, 微酸性電解水は pH 8 に調整したとき, 波長 291nm に極大吸収があり, 次亜塩素酸の存在が確認された。

3) 紫外部吸光値と次亜塩素酸の関係

RO 水を原水に用いて残留塩素濃度 63ppm (0.889mM) の微酸性電解水を製造し, 10%

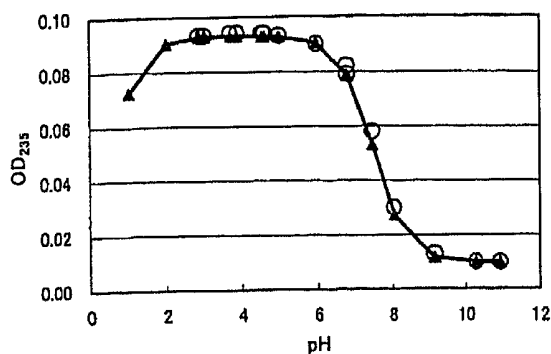


Fig.4. Comparison with measured and theoretical data at OD₂₃₅.

○ : measured data, ▲ : calculated data.

Data calculated the molar extinction coefficient 100 cm⁻¹.

The available chlorine concentration of SIAEW was 62ppm and chlorine ion concentration was 1.5mM. The pH of SIAEW was adjusted with 10%NaOH. The OD data of SIAEW were measured at 235nm. The theoretical OD data was calculated by the equation of Takahashi⁶⁾. The measured data of SIAEW fit well with the theoretical values.

NaOH を用いて pH を 2.85 から 11 まで変化させ、石英セル（光路長 10mm）を用いて、235nm で吸光値を測定した。結果を Fig. 4 に示した。

他の不純物が含まれていなければ、微酸性電解水の 235nm における吸光値 OD₂₃₅ は、次亜塩素酸の吸光値 (OD_{HOCI}) と次亜塩素酸イオンの吸光値 (OD_{OCl⁻}) の和として表せる、式(4)。

$$OD_{235} = OD_{HOCI} + OD_{OCl^-} \quad \text{.....(4)}$$

また各 pH における OD_{HOCI} と OD_{OCl⁻} はそれぞれ式(5), (6)として表せる。

$$OD_{HOCI} = a \times f \times (\text{HOCl の存在割合}) \quad \text{.....(5)}$$

$$OD_{OCl^-} = b \times d \times f \times (\text{OCl}^- \text{ の存在割合}) \quad \text{.....(6)}$$

a : 次亜塩素酸の分子吸光係数, b : 次亜塩素酸イオンの分子吸光係数, d : 次亜塩素酸イオンの 235nm における影響係数, f : 溶液中の残留塩素濃度 (M) とする。

試薬の次亜塩素酸ナトリウム液（和光純薬製）を精製水で希釈し pH を約 4 に調整した。この液について 1.86mM から 9.0mM の間で残留塩素濃度と 235nm における吸光値の関係を求め、実験式(7)を得た。

$$OD_{235} = 0.100 \times F + 0.004, \quad (\text{寄与率 } R^2 = 0.999) \quad \text{.....(7)}$$

F : 残留塩素濃度の mM 数とする。

式(7)は Morris⁹⁾ の報告（次亜塩素酸の分子吸光係数 OD₂₃₅=100）と良く一致した。

pH11 における吸光値は 0.01 であった。pH11 では次亜塩素酸はほとんど存在せず、吸光値 0.01 は次亜塩素酸イオンの 235nm における吸光値であると考えられる。よって pH11 における OD₂₃₅=e とすれば、Morris の報告から式(8)が成立する。

$$e = d \times F \times (350/1000) \quad \text{.....(8)}$$

実験値は e=0.01, F=0.889 であるから, d=0.03214 となる。

これらの実験値を(5), (6)に代入すると, 式(9), (10)が得られる。

$$OD_{HOCI} = (0.100 \times 0.889 + 0.004) \times (\text{HOCl の存在割合}) \quad \text{.....(9)}$$

$$OD_{OCl^-} = 0.889 \times (350/1000) \times 0.03214 \times (\text{OCl}^- \text{ の存在割合}) \quad \text{.....(10)}$$

(HOCl の存在割合) および (OCl⁻ の存在割合) を高橋⁶⁾ の式から計算し, 式(9)と(10)の和として求めた吸光値を Fig. 4 に理論吸光値として併記した。微酸性電解水の塩化物イオン含有量は 1.5mM (実測) として計算した。pH 調整に使用した 10%NaOH 液の添加量はわずかであった (最大添加量, 微酸性電解水 100ml 当り約 40 μl) ので次亜塩素酸濃度の変化は無視した。

高橋⁶⁾ の式は塩素ガスが飽和状態における式であるが, 両者が実験誤差の範囲でよく一致したことから, 高橋の式は希薄溶液である微酸性電解水の OCl⁻-HOCl-Cl₂ の平衡状態をもよく説明することが証明された。

なお, 図には示さなかったが残留塩素濃度 30 ppm の微酸性電解水, および試薬の次亜塩素酸ナトリウム液を希釈して製造した残留塩素濃度 150ppm, および 200ppm の液においても計算値と実測値はよく一致した。pH の調整には 10% NaOH 液, または試薬りん酸を用いた。

2. 微酸性電解水の pH と残留塩素濃度の関係

残留塩素濃度をいろいろ変化させて水道水または RO 水を原水として製造した微酸性電解水の残留塩素濃度と pH の関係を Fig. 5 に示した。装置は pH 6 を目標に水道水量と供給塩酸量を変

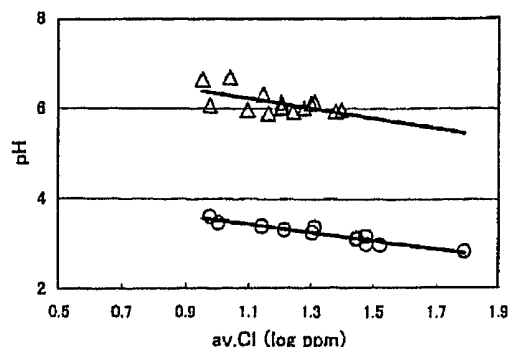


Fig.5. Relationship between pH and av.Cl of SIAEW made from tap water and RO water as raw materials.
 Δ : tap water, $\circ$: RO-water
 Regression function and correlation coefficient
 Tap-water SIAEW : $y = -1.1004x + 7.4421$, $R^2 = 0.3616$
 RO-water SIAEW : $y = -0.9108x + 4.4396$, $R^2 = 0.9166$
 These SIAEW were made by changing the water supply and HCl solution. Tap-water SIAEW could be produced from available Chlorine 10 ppm to 30 ppm near pH 6, but the pH of RO-water SIAEW decreased when available chlorine increased. The difference in the pH of the two types of water was considered due to the buffer action of the tap water depending on whether the water contained buffer materials like Ca ion and Mg ion.

化させて微酸性電解水を製造した。RO水も同様に操作して製造した。

水道水を原水にして製造した微酸性電解水では、水道水の緩衝作用により残留塩素濃度を10から30ppmまで変えてもpH 6付近の微酸性電解水を製造することができた。しかしRO水を原水として製造した場合は実験式(11)の関係になった。RO水の場合、原水の緩衝作用が無いいためpHと有効塩素濃度の対数値は一次式の関係になったと考えられる。

$$Y = -0.91 \times \log(X) + 4.44 \quad \text{.....(11)}$$

Y : pH, X : 残留塩素濃度 (ppm)

3. 微酸性電解水の ORP

水道水を原水にして微酸性電解水を製造し、ORPを測定した。

電極における反応が式(12)で表されるとき、水の活量が一定で純水の活量に等しく、水の重量モル濃度は常に55.5と仮定すると、25℃で電極電位(E)は式(13)となる¹¹⁾。

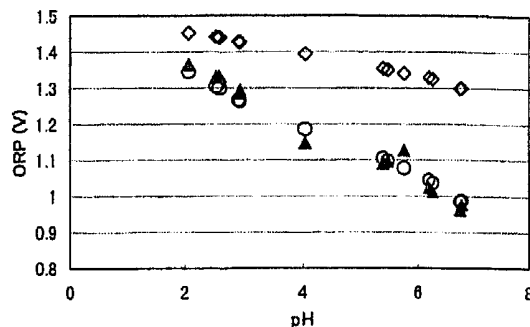
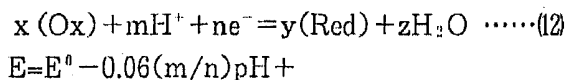
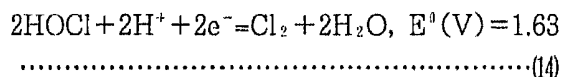


Fig.6. ORP of SIAEW.

$\diamond$: calculated by equation (15), $\circ$: calculated by equation (16), $\blacktriangle$: measured data, Matuo's¹¹⁾ equation:
 $E_{\text{NHE}} = 1.63\text{V} - 0.06\text{pH} + 0.03\log\{[\text{HOCl}]^2/[\text{Cl}_2]\}$ (15)
 If $[\text{Cl}_2]$ has no relation to ORP, equation (15) is written like equation (16).
 $E_{\text{NHE}} = 1.63\text{V} - 0.06\text{pH} + 0.03\log\{[\text{HClO}]^2\}$ (16)
 Measured E_{NHE} calculated from equation (3).
 $E_{\text{NHE}} = (E_0 + 206 - 0.7(t - 25))/1000$ (3)
 E_{NHE} : based on standard hydrogen electrode ORP (V), E_0 : measured combination ORP electrode (3.33mol/l-KCl-AgCl) ORP (mV), t : temperature of sample (°C). The ORP data of SIAEW fitted well with the data calculated using equation (16), so it was considered that $[\text{Cl}_2]$ did not have influence on ORP in SIAEW.

$$(0.06/n)\log\{(a_{\text{Ox}})^x/(a_{\text{Red}})^y\} \quad \text{.....(13)}$$

この反応系における電極反応と標準 ORP(E^0)の関係は式(14)のように知られている¹²⁾。



式(13)に式(14)の値を代入すると式(15)が得られる。

$$E = 1.63 - 0.06\text{pH} + 0.03\log\{[\text{HOCl}]^2/[\text{Cl}_2]\}$$

.....(15)

式(15)において、 $[\text{Cl}_2]$ は水に溶解したガスであるから ORP に関係しない ($y=0$) と仮定すると式(16)が得られる。

$$E = 1.63 - 0.06\text{pH} + 0.03\log\{[\text{HOCl}]^2\} \quad \text{.....(16)}$$

実測した有効塩素濃度、塩化物イオン濃度と高橋の式から計算した $[\text{HOCl}]$ と $[\text{Cl}_2]$ の存在割合を用い、式(15)、(16)から計算した ORP および ORP の測定値を標準水素電極の値に変換した値をそれぞれ計算値(15)、計算値(16)および実測値として Fig. 6 に示した。

野村¹³⁾らは強酸性電解水の ORP の測定値は式(15)により計算した値とよく一致した、と報告した。しかし微酸性電解水では式(16)の値と実測値が

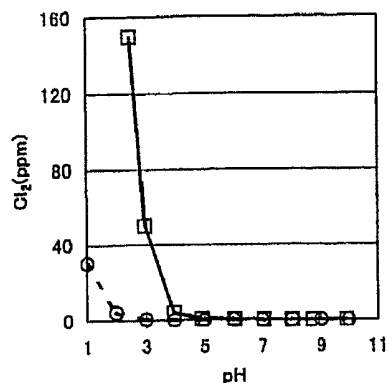


Fig.7. Chlorine gas in the gas phase and water phase.

□ : gas phase, ppm (v/v)
○ : water phase, ppm (w/w)

Water phase chlorine gas concentration was calculated by the equation of Takahashi¹⁾. Gas phase chlorine gas concentration was measured by the GASTEC method. At under pH3, gas phase chlorine concentration increased rapidly as pH decreased.

よく一致し、式(15)の値と一致しなかったことから、微酸性電解水に溶存する塩素分子 ($\text{Cl}_{2(\text{aq})}$) は ORP に関係していないと考えられる。

4. 微酸性電解水の保存性について

pH を変えた次亜塩素酸ナトリウム液を三角フラスコに気相と液相が容量で半々になるように入れ激しく振とうして、室温暗所で約17時間静置後その気相の塩素量をガステックで測定した結果を Fig. 7 に示した。pH が低くなるに従い気相の塩素濃度は上昇し、pH 3 以下になると急速に塩素濃度が増加した。気相の塩素濃度 (ppm, V/V) は液相の塩素濃度 (ppm, w/w) の約100倍であった。モル比では、気相は液相の約1/3であった。

筆者ら³⁾ がすでに報告したように微酸性電解水は、強酸性電解水と比べると開放系、密閉系とも残存率が高かった。その理由は、Fig. 7 より、電解水の保存性に pH が影響し、液の pH が2.7以下の強酸性電解水では、液相の塩素ガスが急速に大気中に拡散したため、残存性が低下したと考えられる。

アセプティック牛乳用テトラブリック容器 (200ml) に水道水を原水にして製造した微酸性電解水を充填し保存性を調べた結果を Fig. 8 に

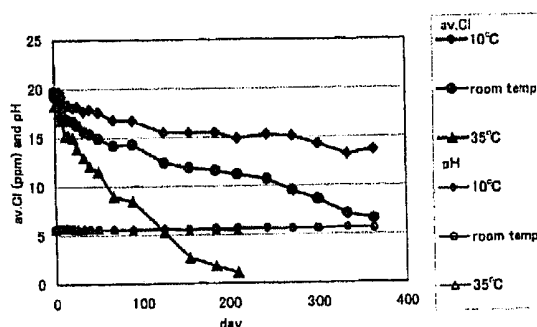


Fig.8. The conservation test of packaged SIAEW in Tetra Brik.

The SIAEW made from tap water as a raw material was packed into Tetra Brick Pack and the properties were measured. The pH almost remained nearly constant. Available chlorine decreased to half after about 250 days at room temperature and after about 50 days at 35°C. When kept at 10°C, available chlorine decreased only a quarter after 300 days.

示した。微酸性電解水は遮光した状態ではかなり安定で、室温 (約25°C) で保存した状態では200日後でも半分以上の残留塩素濃度を保っていた。10°Cで保存した場合は3/4の残留塩素濃度を保っていた。35°C保存では約2ヶ月で初期値の半分に残留塩素濃度が減少した。pH はほとんど変化しなかった。

結 論

塩酸を原料にした微酸性電解水 (微酸性次亜塩素酸水)、強酸性電解水、次亜塩素酸ナトリウム液、および塩素水の pH を変えて350nm から200nm まで吸光度を測定した結果、4種類の溶液の吸光度パターンは一致した。微酸性電解水に10%NaOHを加えて pH を調整し、235nm の吸光度を測定した結果は分子吸光係数と高橋⁴⁾ の式を用いて計算した値とよく一致し、高橋の式が微酸性電解水においても成立することを確認した。水道水を原水にして製造した微酸性電解水の pH は残留塩素濃度10~30ppm の範囲で pH 6 付近に調製できたが、RO 水を原料水にした場合は残留塩素濃度の増加に伴って pH は低下した。低 pH 域において溶存する塩素分子は微酸性電解水の ORP に影響していないと考えられた。微酸性電解水の保存性に溶存塩素 ($\text{Cl}_{2(\text{aq})}$) の割合が関係していると考えられた。従来次亜塩素酸は不安定

であるといわれてきたが、微酸性電解水をテトラブリックに充填し保存した場合、200日後でも室温（約25℃）で初期値の約1/2、10℃では約3/4の残留塩素濃度が残っており、冷暗所の密閉系では微酸性電解水はかなり安定であることが証明された。

文 献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 鈴木 潔, 中村梯一, 土井豊彦, 加藤 良, 冨田 守 (1999) 日本防菌防黴学会年次大会要旨集, 120.
- 4) 日本規格協会 (1993) JIS K 0102, 36.2 よう素滴定法, 東京.
- 5) 食品, 添加物規格基準 (昭和34年12月28日, 厚生省告示第370号) (平成14年度), D 成分規格・保存基準各条, 次亜塩素酸ナトリウム, 食品衛生小六法, p1031.
- 6) 高橋正雄 (1978) 隔膜法およびイオン交換膜法ソーダ電解槽における $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{HOCl}(\text{aq})/\text{ClO}^-(\text{aq})$ の平衡関係. *ソーダと塩素*, 29(8), 379 - 393.
- 7) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 (改定4) (1993), 基礎Ⅱ, 表12-21, pⅡ456, 丸善, 東京.
- 8) 堀場製作所カスタマーサポートセンターCS 9574A.
- 9) Morris J.C. (1966) The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35 °C, *J. of Phy. Chem.* 70(12), 3798 - 3805.
- 10) 日本化学学会編, 化学便覧基礎編 (改定4) (1993), 基礎Ⅱ, 表14-138, pⅡ-606, 丸善, 東京.
- 11) 松尾昌樹 (2000) 電解水の基礎と利用技術, pp17-22, 技報堂, 東京.
- 12) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 (改定4) (1993), 基礎Ⅱ, 表12-40, pⅡ-466, 丸善, 東京.
- 13) 野村浩康, 香田 忍, 米森重明, 下平哲司, 三宅晴久, 西本右子 (1998) 強酸性電解水の物理化学と殺菌作用. *日本手術医学会誌*, 19(1), 11 - 19.