

土井：微酸性次亜塩素酸水装置

「微酸性次亜塩素酸水製造装置（ピュアスター）の開発」

土井豊彦

森永乳業株式会社装置開発研究所

〒207-0021 東京都東大和市立野 4-515

Development of "PURESTER", Slightly Acidified Hypochlorous Acid Water Generator.

Toyohiko DOI

Morinaga Milk Industry co.,LTD.

4-515 Tateno, Higasiyamato-city, Tokyo, 207-0021, Japan

Fax.: 042-565-1232

e-mail: t_doi@morinagamilk.co.jp

(英文要旨)

Slightly acidified hypochlorous acid water (SAHW), prepared by means of hydrochloric acid electrolysis, was developed. Purpose of that development was to resolve some problems associated with other currently available disinfectants. The SAHW is now officially recognized as a food additive because of its proven biological safety. Bactericidal component of the SAHW is hypochlorous acid, the same as chlorine solution or sodium hypochlorite, but most of the chlorine in the SAHW exists as free hypochlorous acid owing to strictly controlled pH between 5 and 6.5. Thus, the SAHW has strong bactericidal effect even if its chlorine concentration is much lower than that of traditional chloric bactericides. As electrolytic conditions are selected to generate only hypochlorous acid, the SAHW contains little or no harmful by-products. The SAHW, being close to tap water having little taste and odor, has many advantages over traditional disinfectants. The SAHW, because of having few limitations with regard to its applications, is being used increasingly in various industries.

要 旨

微酸性次亜塩素酸水は、従来から使用されて来た殺菌剤が抱えているさまざまな欠点を解消する目的で開発された。その後、安全性が認められて厚生労働省から食品添加物の殺菌料に指定された。殺菌成分は次亜塩素酸であり、従来から使用されている次亜塩素酸ナトリウムや塩素ガス溶液の殺菌成分と同一であるが、pH を微酸性域（5～6.5）に制御することにより、ほとんどの塩素を殺菌力の強い遊離次亜塩素酸の形で存在させて、低い有効塩素濃度で高い殺菌力を持つのが特徴である。さらに、電解条件を吟味して次亜塩素酸以外の不純物を生成しない条件を選んだこともこの水の安全性に寄与している。従来の殺菌剤が“薬剤”としてのイメージが強かったのに対して、微酸性次亜塩素酸水は味や匂いあるいは刺激がほとんど無く水道水に近い性質である。従って、使用目的にも制約が少ないため、食品関連産業をはじめとして幅広い分野での利用が広がりつつある。

1. はじめに

食品産業における殺菌の問題は過去から未来へと続く永遠のテーマである。このテーマが長年月にわたる幾多の努力にもかかわらず、実質的に完成したとの認識が得られないほど困難であるのは、単に微生物の殺滅が達成されるだけでは不十分だからである。食品産業にとっては、殺菌と同様に安全性の確保と品質の確保が満たされて初めて実用的な殺菌法となるのである。特に昨今における消費者の安全や品質に対する要求は一段と厳しさを増しており、技術の評価にはより一層の慎重さが必要である。

ここに述べる微酸性次亜塩素酸水やその生成装置は、食品製造現場において従来から指摘されてきた要求に応えるべく開発されたもので、過去から利用されてきた殺菌法の問題点のかなりの部分を解消するものである。ここでは微酸性次亜塩素酸水とその生成装置に関する理解を助け、食品産業の衛生状態改善への貢献を促すために概要を解説する。

2. 開発のいきさつ

広い殺菌スペクトルや長年にわたる使用によって裏付けられた安全性によって、乳製品の製造現場では次亜塩素酸ナトリウム溶液や塩素溶液が多用されてきた。特に加熱による殺菌の利用できない場面では他に利用できる殺菌剤はほとんどなく、重用されてきた。しかし、これらの塩素剤についても、いくつかの問題点が指摘されていた。もっとも大きな問題は微量混入や移臭によって風味異常事故の原因となることである。マスコミで報道されることも珍しくなく、企業イメージの低下にも繋がる問題である。また、工場レベルで問題になるのは大量廃棄により、廃水の生分解処理に重大な悪影響を与えることである。この問題も現在では操業の停止を招く事態となることもある。そのほか、臭気による作業環境の悪化、作業員の手荒、殺菌後のすすぎ水の無駄などの問題がある。また、近年では、有機物との接触でトリハロメタンが生成すること[1,2]が問題になっており、塩素剤廃止の主な理由となっている。

また、塩素剤以外でも広く利用されている薬剤として、エタノール、オスバン、過酸化水素などがあるが、いずれも使用上の欠点があり限定的な使用に留まっている。

微酸性次亜塩素酸水の開発は、それら従来の殺菌剤の持つ様々な欠点を無くし、それらの欠点のために殺菌剤が利用できなかった場所への利用も可能にし、より高い安全度を保証する殺菌料を提供するのが目的であった。

3. 求められる機能とその達成

食品工場で使用する殺菌料には幾つかの条件が求められるが、開発に当たって特に求められる条件は次の通りである。まず作業員および消費者に対して安全であること。これは開発に当たっての大前提であるため、食品添加物に指定されることを目標とした。次に、食品の風味や食感など、重要な品質に影響を与えないことは広範囲な利用を可能にするための基本的な条件であり、そのためには、溶存する物質は極力微量であること、液性が中性に近く味や臭いが無い事などが必要である。さらに、使用上の便宜性として、殺菌効果が

実用になる時間維持されることや従来の作業形態より時間や工数を増加させないことである。通常の作業形態の範囲で殺菌効果が維持されていることが確実でない場合、効果の確認作業を頻繁に行う必要があり、全ての工程において効果が保証できない事態が生じ、実用的な使用は不可能になる。また、殺菌時間が従来より長くなったり、温度を上げたり、あるいは使用後にすぎ作業が必要になるようでは目的は叶えられない。長期間にわたって反復使用することを可能にするにはまた、設備に対して影響を与えないことやランニングコストが低いことも重要な条件である。さらに産業的な規模での使用には、需要に応じ得る生成能力も必要条件となる。

これらの条件の全てを満たすことを目標に、電解方式や原料物質の吟味を行い、最終的に希塩酸を無隔膜電解槽で電解し、電解液を希釈し微酸性次亜塩素酸水を調製する方法に辿り着いた。この方法で得られる微酸性次亜塩素酸水は以下に述べるように、安全性が高く、殺菌対象や使用環境への影響もほとんど無く、さらには産業的な使用上の便宜性も高く、公的に食品添加物にも指定されたものである。

4. 「微酸性次亜塩素酸水」について

平成 14 年 6 月に出された厚生労働省告示[3]には次のように定義されている。つまり、2～6%の塩酸を無隔膜電解槽で電解して得られる水溶液で、有効塩素濃度が 10～30ppm、pH5～6.5 の無色で無臭もしくは僅かの塩素臭のする液体である。法規上の名称が「微酸性次亜塩素酸水」とあるように、有効成分は遊離の次亜塩素酸であるとされている。このことは従来から用いられてきた主な塩素剤である次亜塩素酸ナトリウムや高度晒粉などの溶液の主成分が次亜塩素酸イオンであることと決定的に異なる点である。遊離次亜塩素酸は次亜塩素酸イオンに比べ殺菌力が極めて大きいことから、従来の塩素剤に比べ低い有効塩素濃度で効果的な殺菌力を示すことが最大の特徴である。また、他の食品添加物と異なり、生成装置を設置し、自家消費用に使用する限り、添加物製造業の許可が不要であること[4]も従来あまり例を見ないことである。遊離次亜塩素酸が強力な殺菌力を持つことは以前から知られていた[5]が、安定性が悪く、流通が困難であったため利用実態がなく、以前に食品添加物から除外された経緯もあり、今回の「次亜塩素酸水」の食品添加物指定により初めて遊離次亜塩素酸の実用的な利用が可能となったわけである。定義されている有効塩素濃度や pH の範囲は、有効性と利用する上での便宜性の点から最も適当であると判断し提出した効果データや安全性データに基づいて付与されたものである。「微酸性」の呼称は「食品、添加物等の規格基準」[6]に規定された 5～6.5 の pH 範囲に対する用語であり、「微酸性次亜塩素酸水」は一般名詞ではなく法規的に定義された用語である。従って、単に pH 範囲や有効塩素濃度が合致しているだけでは微酸性次亜塩素酸水と呼称することはできない。

5. 特性値および生成条件の決定

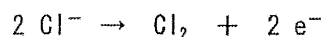
不純物を含まず安全で、かつ高い殺菌効果を持つ微酸性次亜塩素酸水を生成するために、適切な生成条件を決めることは開発の最も重要な部分である。中でもこの生成水の性質の

ほとんどを決定するのは電解条件である。

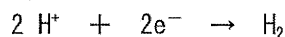
5.1 電解条件

Fig.1 に、希塩酸を白金イリジウム系触媒電極で電解する場合に電解電圧に応じて発生する物質の種類と量に変化する様子を示した。この図から、目的の物質を純度よく得るためには狭い範囲で電解電圧を制御する必要があることが分かる。また、有効成分である次亜塩素酸のみを効率よく生成させるには2V 近辺が適していることも示している。その時の反応は次の通りである。

(陽極)



(陰極)



陽極で生成した塩素はすぐに水と反応し次亜塩素酸と塩酸を生じる。二次的に生じた塩酸の一部はさらに電解される。従って、電解槽での滞留時間が長くなれば、塩素イオンから次亜塩素酸への変換率が高くなり、塩酸の残量が減少するために液性は中性に近づく。陰極では水素ガスの発生のみが検出された。

5.2 適切な pH 領域の決定

最適な pH の決定にあたって考慮したのは殺菌力、安定性およびトリハロメタンの生成の3項目である。それぞれの試験結果を Fig.2 に示した。

殺菌力は、塩酸を電解して調製した溶液の有効塩素濃度を一定に保ち pH のみを変化させて、枯草菌芽胞に対する一定時間での殺菌力を測定した。結果は Fig.2 に相対値を折れ線で示した。pH 6 の値を 100 として示してあるが pH の上昇によって急激に殺菌力が低下しているのが分かる。一方、pH の低い領域では Fig.3 に示した通り殺菌力の一層の上昇は認められない。安定性は同じく pH を調整した電解液に空気を吹き込んで一定時間後の空中塩素濃度を測定することにより評価した。結果は同じく Fig.2 に一点鎖線で示した通り、pH 4 から低くなるに従い急激に気相濃度が高くなり、不安定さが増すことを示している。食品と接触した場合のクロロホルムの生成試験も同様に Fig.2 に鎖線で示した。液性がアルカリに傾くに従って生成し易くなることが分かる。これらの試験の結果、殺菌力が強くかつ弊害を生じにくい pH 域は 5 以上 6.5 以下であることが分かる。なお、この領域は同図から分かるように点線で示した次亜塩素酸の存在比率が最も高い領域と一致している。

5.3 適切な有効塩素濃度の決定

有効塩素濃度は高いほど殺菌効果は高くなると予想されるが異味異臭などの弊害も高くなる恐れがある。従って、できるだけ低い濃度でかつ十分な殺菌力を示す濃度が適切な濃度

である。殺菌力を評価するに当たっては、最も広く使われていた次亜塩素酸ナトリウム溶液を標準とした。Fig. 4に枯草菌芽胞を使って比較した結果を示した。枯草菌芽胞は塩素に対して最も抵抗性を示す微生物の一つである。微酸性次亜塩素酸水は既に有効塩素濃度10ppmでも134ppmの次亜塩素酸ナトリウム溶液より有効であることが分かる。有効塩素濃度を高くするとそれに応じて殺菌力も高くなっている。Bacillus cereus 芽胞を使って行った微酸性次亜塩素酸水の殺菌力試験の結果を Fig.5 に示したが同様の傾向を示している。これらの結果から、有効塩素濃度が10ppm以上あれば十分な殺菌効果が得られると考えた。一方、上限に関してはどの程度の殺菌力で十分と考えるかということになるが、Fig.6に示したように、30ppmを超えるとそれほど飛躍的な殺菌力の向上は望めないことや、Fig.7に示したように、より高度な殺菌力が必要な場合は温度を高くすることにより十分達成できることなどから、前述の通り異臭味の感じられない最高濃度という観点から30ppm程度と考えた。

6. 特性値の制御機構

6.1 電解仕様の決定

電解槽の設計式および電解制御式を得るために電流値に影響を与えると思われる要因に関して電解試験を行った。採り上げた要因は電解電圧 (v)、塩酸濃度 (c)、電極面積 (s)、電極間隔 (g) の4項目で、それぞれ Table 1 に示した設定値の全組み合わせで電流値 (I) を測定した。各要因の電流値への回帰に乗算モデルを仮定し解析した結果 (1) 式が得られた。 K は定数である。

$$I = K(v \cdot 1.42)(\ln c + 2.16)(s + 12.1)(g^2 \cdot 20.6g + 223) \quad (1)$$

なお各要因の間に相関関係は無く乗算モデルでも十分実用的であることを確認した。式を簡潔にするために、改めて電極間隔項を G 、電極面積項を S として電圧の式に直すと式 (2) のようになる。

$$v = I / \{K(\ln c + 2.16)SG\} + 1.42 \quad (2)$$

電解電圧としては1.4V以上必要であることが分かる。電流密度 (単位電極面積当たりの電流値: I/S) h を導入し I を消去すると式 (3) が得られる。

$$v = h / K(\ln c + 2.16)G + 1.42 \quad (3)$$

Fig. 1 から電圧範囲は $1.4 < v < 3.5$ であるので、適当な電圧を選び、電解槽の設計値と塩酸濃度の関連が求められ、電解条件の決定が可能である。

6.2 電解制御

前述の通り、不純物を含まない次亜塩素酸溶液を得るには特定の電圧で電解すること、つまり定電圧電解方式で行う必要がある。一方、有効塩素濃度の増減は電流値で行うので、電解槽内部の抵抗を塩酸濃度で制御することによって電流値を制御する方式とした。原料塩酸自体の濃度は一定であるので、電解槽内塩酸濃度は塩酸の供給速度を変えることで行い、電流値を制御する方式である。しかし、これだけでは電解槽内の液体の滞留時間も変化してしまうので、別に希釈水を供給し、その増減で滞留時間の制御を行うようにした。

全体のフロー図を Fig.8 に示した。図に示されたパラメーターの記号を使って、pH と有効塩素濃度の制御の様子を説明する。

生成される塩素量 C は電流値に比例することは知られている。

$$C = k_1 I \quad , k_1 : \text{定数} \quad (4)$$

電解電流 I は前段で述べたように塩酸濃度 c と式 (5) の関係に書ける。

$$I = k_2 (\ln c + k_3) \quad , k_2, k_3 : \text{定数} \quad (5)$$

塩酸濃度は (6) 式で表せるので、電流値は (7) 式のようになる。

$$c = v_c c_0 / (v_w + v_c) \quad (6)$$

$$I = k_2 [\ln \{ v_c c_0 / (v_w + v_c) \} + k_3] \quad (7)$$

一方、排出される溶液の塩酸濃度 c_r は、供給塩酸量 ($v_c c_0$) と電解による消費量 ($k_1 I$) の差に比例し (8) 式で表すことができる。

$$c_r = k_5 (v_c c_0 - k_1 I) \quad , k_5 : \text{定数} \quad (8)$$

今、希釈水量 (v_w) を増加させると、式 (7) から、 I を一定に保つために塩酸供給量 (v_c) を増加させるように制御される。すると (8) 式の塩酸排出量は増加するため排出液の液性は酸性側に移動する。逆に希釈水量を減少させると液性はアルカリ側に移動する。いずれの場合も電流値に影響は無いので (4) 式から単位時間当たりの塩素生成量が一定であり排出液の有効塩素濃度は変化しない。つまり有効塩素濃度と独立に pH が制御されるのである。

一方、有効塩素濃度を変更するために電流値の設定を変化させると、(7) 式に従って、電流値の増減に応じて塩酸供給量が増減されるので、(8) の塩酸排出量は大きな影響は受けず pH の変動はほとんどない。その様子を Fig.9 に示した。しかし、大きな電流値の設定変更の場合は影響を受けるので、希釈水供給量による若干の調節が必要である。このようにして微酸性次亜塩素酸水の有効塩素濃度および pH がそれぞれ独立して制御され、規定の範囲に維持される。

7. 殺菌力の評価

7.1 培養菌液での確認

次亜塩素酸の殺菌スペクトルが広いことは知られているが、微酸性次亜塩素酸水も当然広い殺菌スペクトルを持っている。ほとんどの細菌栄養細胞は極短時間で死滅する。代表的な食中毒菌 (黄色ブドウ球菌、エルシニア、カンピロバクター、サルモネラ、大腸菌 O-157、リステリア、セラチア、緑膿菌、腸炎ビブリオ) や病原菌 (コレラ菌、赤痢菌、MRSA、牛結核菌) に対しても 30 秒から 1 分内で 7 桁以上の低減効果を示した。カビや酵母に対しても細菌よりも時間を要し、ばらつきも大きいですが、概ね短い時間で効果が見られた。最も強い抵抗を示したのは細菌芽胞であったが、前述のように実用的な殺菌効果は得られた。

7.2 食品の殺菌

野菜、果実、畜肉、魚介類等の殺菌試験を行った結果、効果には大きなばらつきが見られた。殺菌効果に最も大きな影響を与えるのは表面の状態で、多孔性のものや油脂などに覆

われた表面の殺菌は容易ではなく工夫を要することが分かっている。殺菌方法にもよるが、元の菌数の50%程度にしか殺菌できないものから、3桁以上低減できるものまで様々であり、種類や取り扱い状態によって個々に方法を工夫することが重要である。一般的に効果に影響を与える要因としては、水の温度、流速（攪拌状態）、予備洗浄、有効塩素濃度、接触時間、給水レート、界面活性剤の有無と種類などがある。

7.3 器具、機械、容器、設備の殺菌

洗浄された平滑で吸水性の無い表面はほぼ無菌状態に殺菌される。建物の壁や床などある程度の粗面でも汚れの洗浄が十分なされていれば十分な殺菌効果が期待できる。また、継続して実施することによって効果が高くなる傾向が見られる。これまでに実用レベルの効果が確認されているのは、配管タンク、ガラス容器、アルミ製蓋、壁（塗装、樹脂、金属）、床（塗装、タイル、モルタル）、コンベアー、雰囲気（噴霧使用）、調理器具、布（雑巾、お絞り）などである。逆に困難な対象は木製器具、ひびや傷の著しい樹脂製器具、ひび割れの生じた床壁などである。

9. 実用性

産業での利用に必要な要件は多々あるが、特に、安全性、効果の持続性、廃水処理への無害性、設備機器への無害性、十分な供給能力などが重要である。安全性は食品添加物に指定されるための条件を満たしているわけだから十分に安全と言える。従って、仮に間違っただけで飲み込んだり、目に入ったりしても危害を与える恐れはない。効果の保存性は通常産業的に利用されるような扱い、例えば、タンクで数日保存されたり、パイプライン中に保持されたりしても効果は十分保持されることを確認している。大量に使用され廃液に混入され生物処理施設に流入した場合も処理微生物に影響することはない。塩素剤の利用において危惧される金属機材への影響は水道水よりやや大きい程度で、ステンレス類にはほとんど影響ないが、鉄や銅への連続使用は注意が必要である。ただし、ヒーター面のように加熱された金属への断続的な使用では錆が発生することがあるので避けなければならない。供給能力に関しては、原理的に能力に限界はないのでほとんどの需要に対応可能である。このように、微酸性次亜塩素酸水とその生成システムは産業利用に関して制限が少なく多方面での利用が可能と言える。

10. 利用状況

微酸性次亜塩素酸水の対象物へ影響を与えないという特質が生かされて多方面で利用されている。食品そのものに対する利用としては、生食野菜や果実、生鮮魚介類などそのまま摂取される食品を直接殺菌し安全性を向上させたり保存性を高めたりする利用法、畜肉や穀類など食品原料を殺菌し工程における品質劣化を最小にする利用法、収穫された野菜を洗浄しの貯蔵期間を延長したり貯蔵中のロスを最小にする利用法などが行われている。間接的方法としては、食品が接触する器具機械容器の殺菌、壁床あるいは噴霧による室内殺菌など汚染原因を取り除いて衛生状態を維持する利用法も行われている。食品関連以外で

も工場の衛生維持、原料の品質維持など食品産業と同様な利用法の他、介護用具の洗浄、居住空間の衛生維持やサービス産業での衛生向上など幅広い利用が行われている。

11. おわりに

国民の衛生観念は年々高まり、衛生状態の向上は図られている。しかし、食品を原因とする事故の発生は後を絶たない。また、医療関連では抗生物質耐性菌や新たな感染症が健康の脅威となっている。このような中で、副次的な弊害を生ずる恐れは極めて少ない微酸性次亜塩素酸水は、これまで困難であった利用法を可能にすることにより衛生状態全般の向上や感染防御に貢献する可能性がある。今後、この水に対する認識が広まり、広く利用されることにより生活の安全向上に寄与することを期待する。

(引用文献)

- [1] 市川富夫, 中村優美子; 次亜塩素酸ナトリウム処理野菜におけるクロロホルムの生成に関する研究, 日本公衆衛生学会誌, 34 (10), 661-663 (1987)
- [2] 日高利夫, 桐ヶ谷忠司, 木川寛, 河村太郎, 河内佐十; 野菜のゲルろ過画分と次亜塩素酸ナトリウムとの反応によるクロロホルムの生成, 日本食品衛生学会誌, 35 (4), 357-364 (1994)
- [3] 厚生労働省告示第 212 号 (平成 14 年 6 月 10 日)
- [4] 厚生労働省医薬局食品保健部基準課長 食基発第 0610001 号 (平成 14 年 6 月 10 日)
- [5] 芝崎 勲著; “食品殺菌工学”, 光琳書院, 1969, p.211
- [6] 食品, 添加物等の規格基準 第 2 添加物 A 通則 厚生省告示第 370 号 (昭和 34 年 12 月 28 日)

Table 1. Conditions of electrolysis test

Factors	Conditions
Electrolyzing voltage (V)	1.5 , 1.8 , 2 , 2.6 , 3.5
Concentration of hydrochloric acid (%)	0.2 , 0.3 , 0.5 , 1 , 1.5 , 2 , 2.5 , 3 , 4 , 7 , 10 , 15
Area of electrode (cm ²)	5 , 10 , 20
Distance between electrodes (mm)	1 , 2 , 3 , 5 , 10

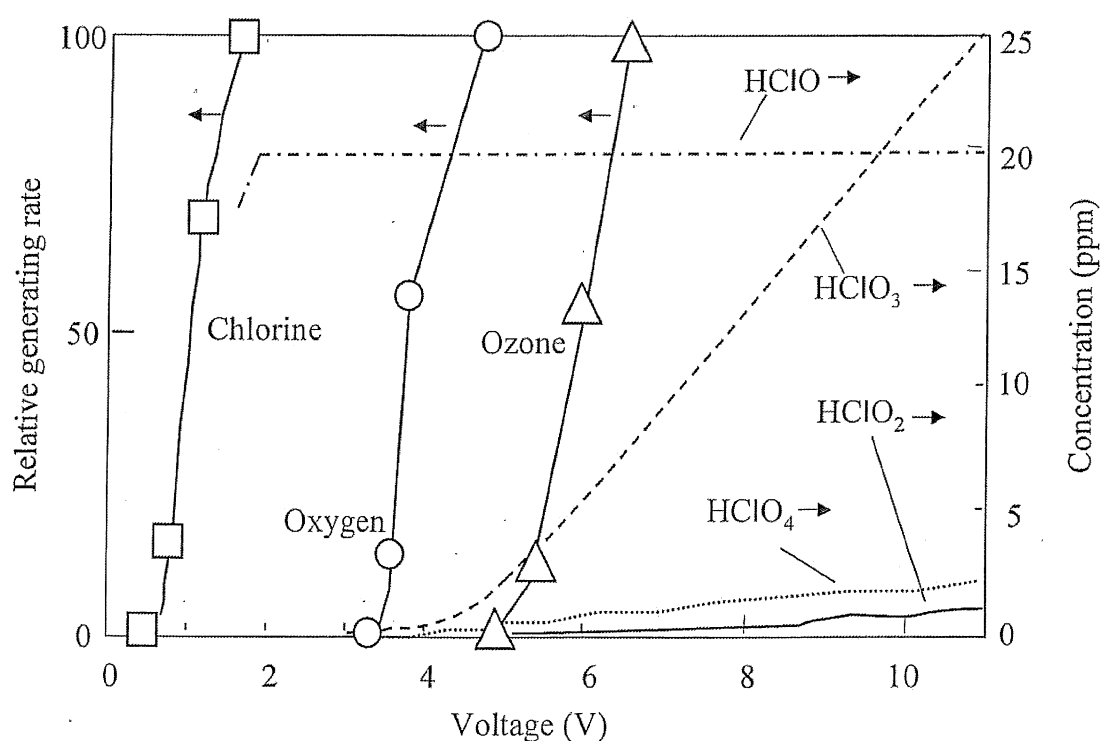


Fig.1 Voltage dependency of chemical substance generation at HCl electrolysis.

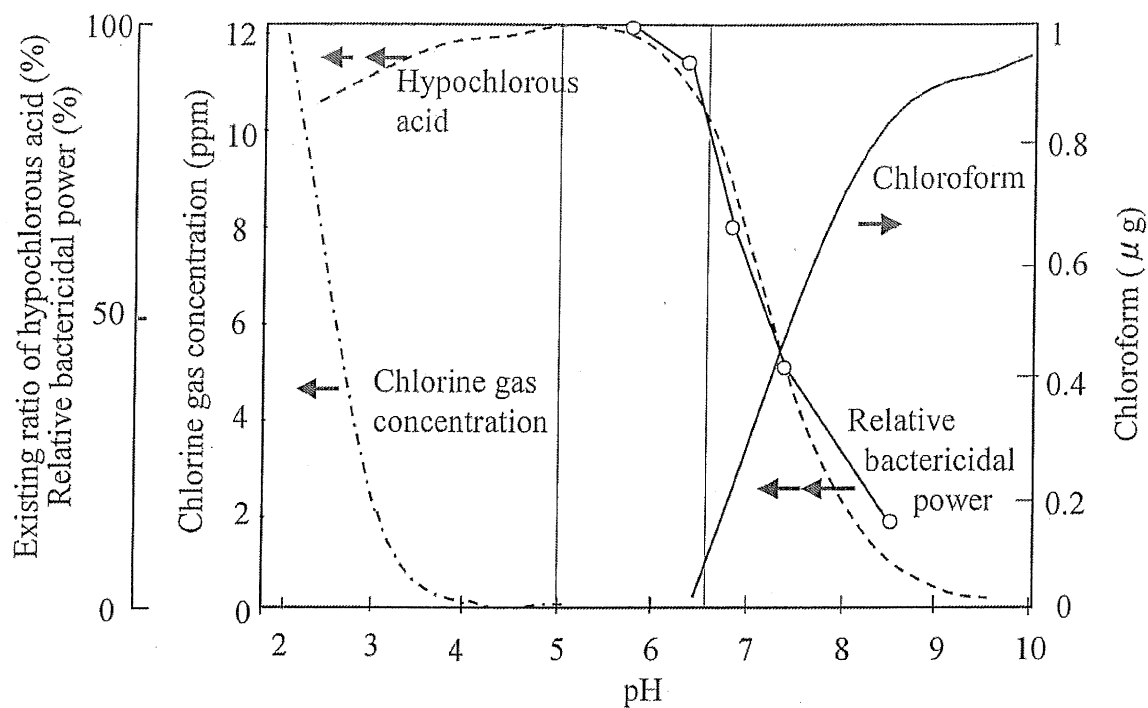


Fig.2 Chemical properties of chlorine solution and their pH dependencies.

Chlorine gas concentration in head space of closed vessel, existing ratio of free hypochlorous acid, relative bactericidal power and chloroform generating tendency at mixing with meat extract(head space gas analyzing method).

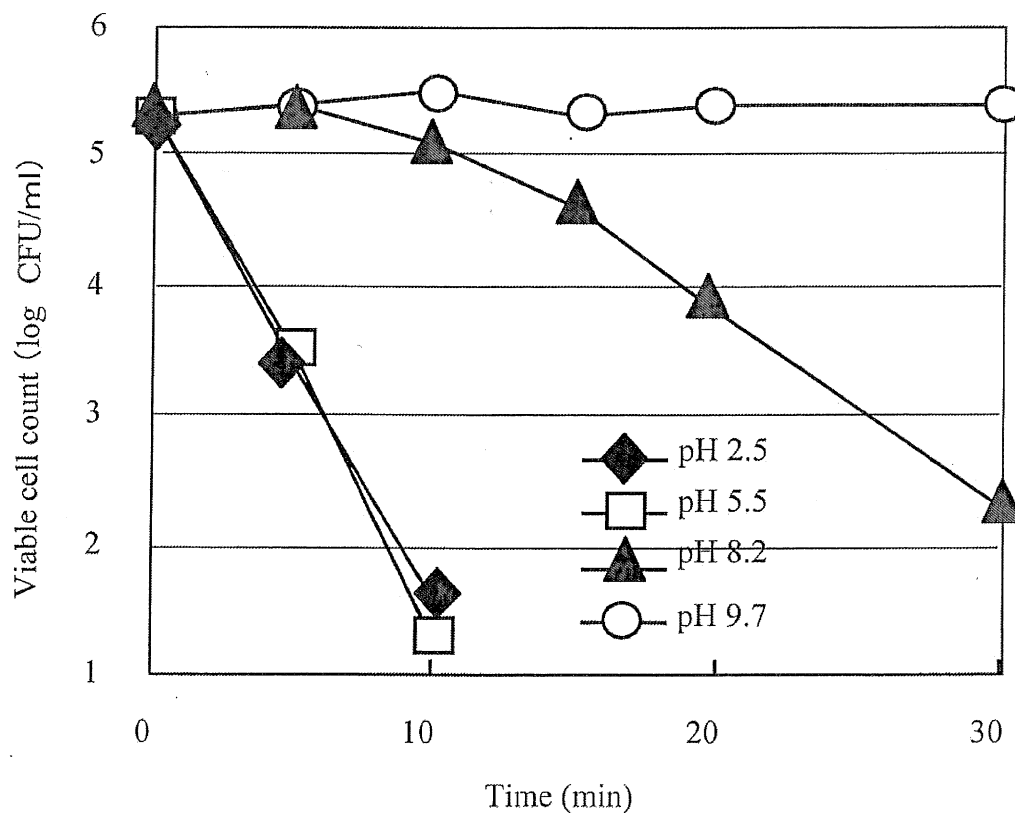


Fig.3 Bactericidal power of hypochlorous acid at various pH.

Bacillus subtilis ATCC6633 spore was used as test microorganism. Available chlorine concentration was kept at 14ppm.

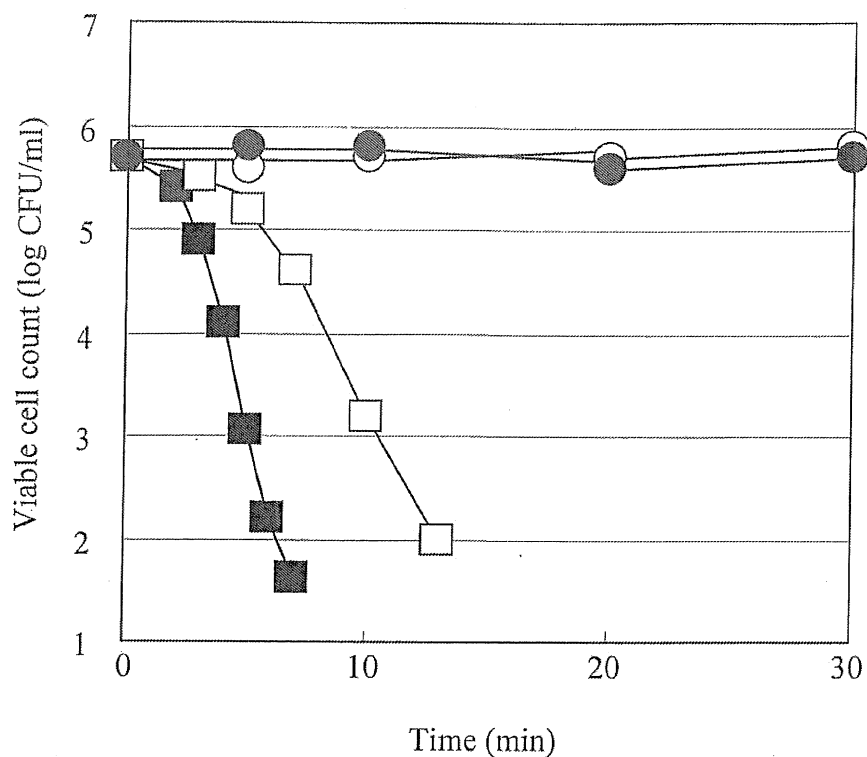


Fig.4 Comparison of bactericidal power between SAHW and sodium hypochlorite. *Bacillus subtilis* ATCC6633 spore was used as test microorganism. ●: Sodium hypochlorite soln. (Available chlorine concentration was 134ppm), ○: Sodium hypochlorite soln. (Available chlorine concentration was 22.4ppm), □: SAHW (Available chlorine concentration was 10.8ppm), ■: SAHW (Available chlorine concentration was 22ppm).

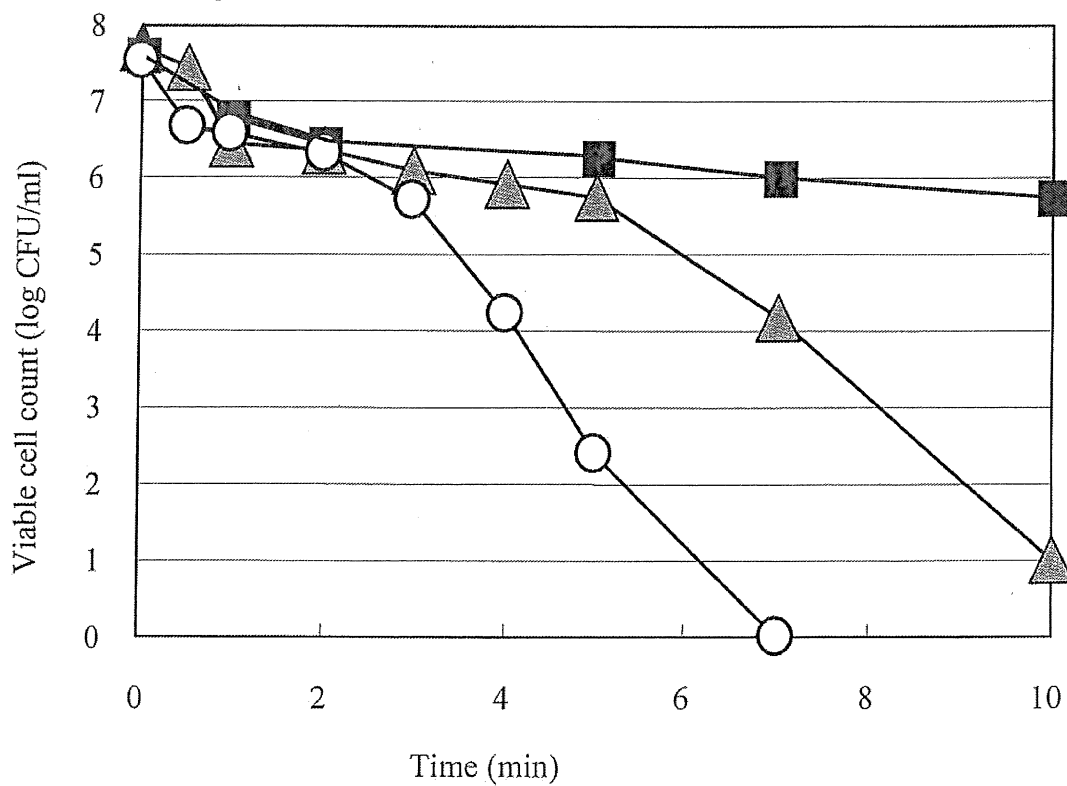


Fig.5 Bactericidal power of SAHW at different chlorine concentration. *Bacillus cereus* spore was used as test microorganism. Available chlorine concentration was 10ppm (■), 20ppm (△), 30ppm (○) respectively.

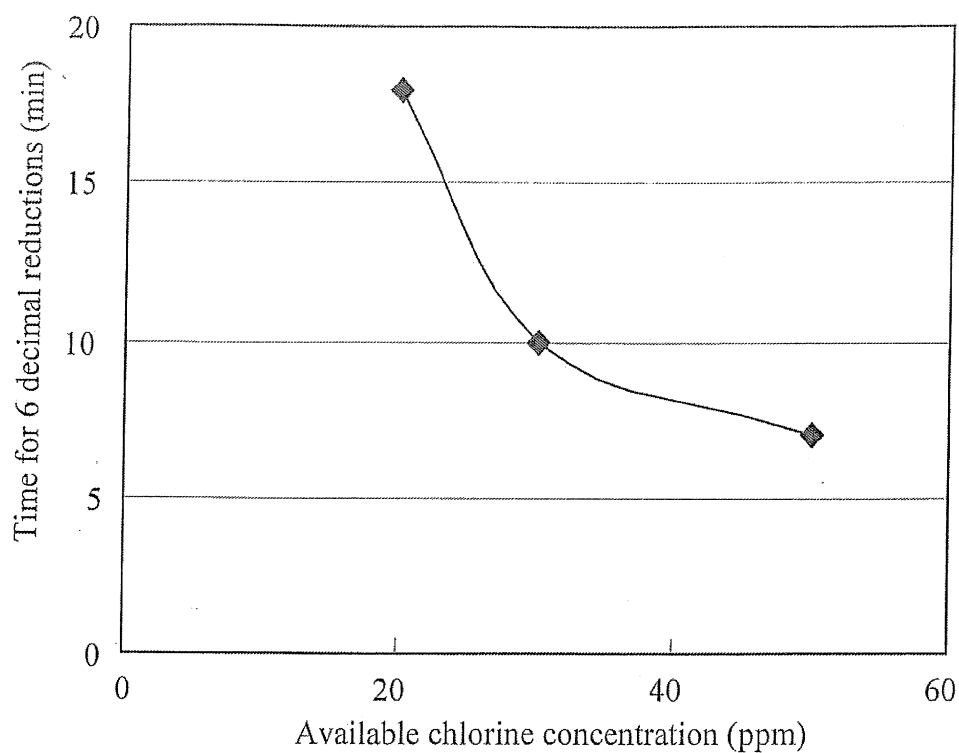


Fig.6 Chlorine concentration dependency of SAHW bactericidal power.
Time required to reduce the number of *Bacillus subtilis* spore from 10^7 to 10 CFU/ml.

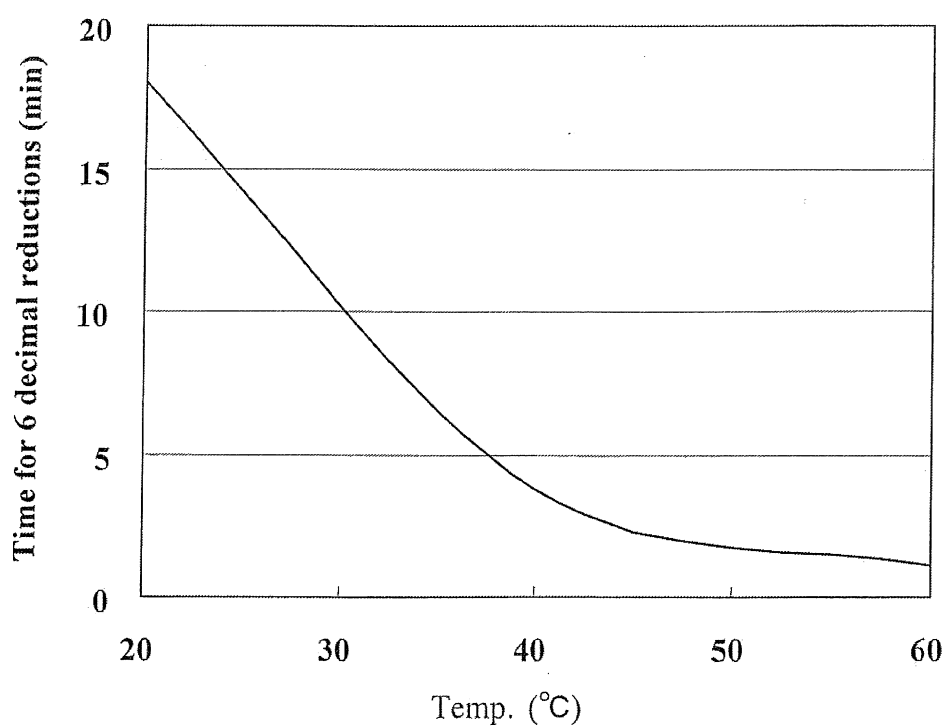


Fig.7 Temperature dependency of SAHW bactericidal power.
Time required to reduce the number of *Bacillus subtilis* spore from 10^7 to 10 CFU/ml.
Available chlorine concentration was kept at 20ppm.

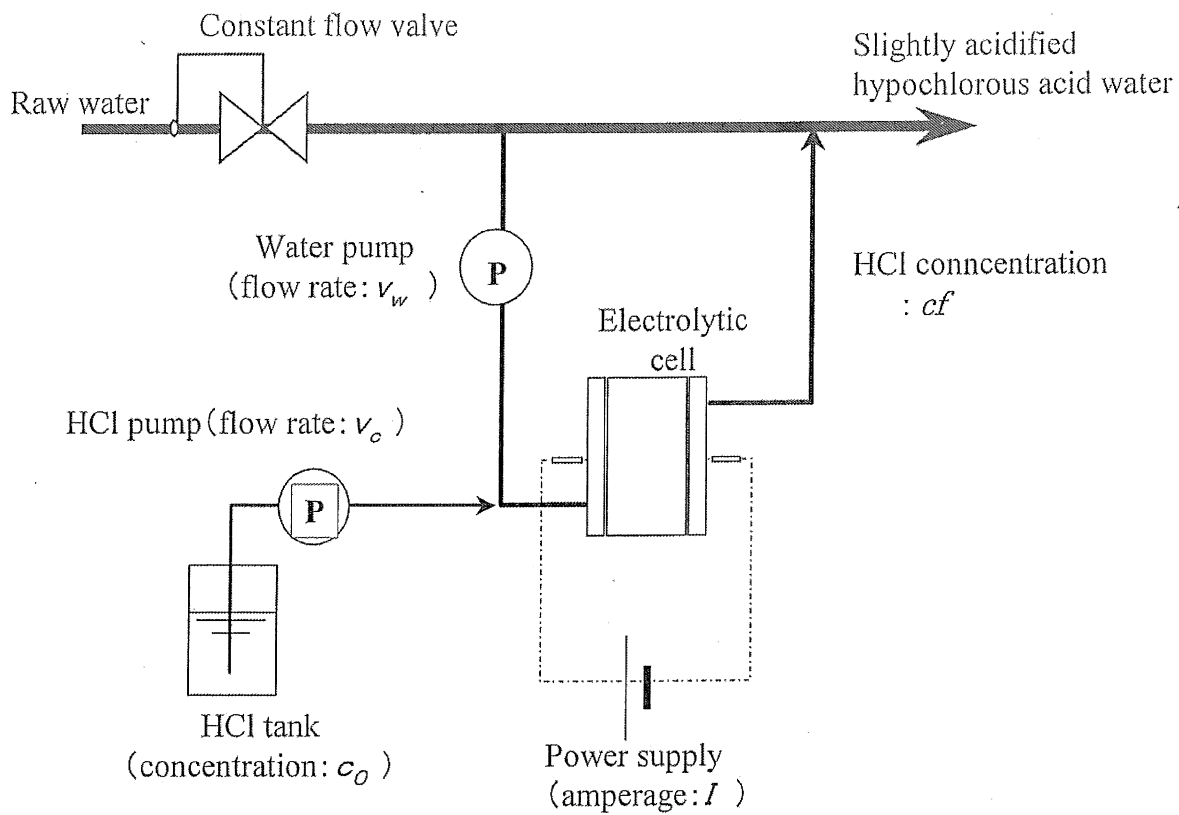


Fig.8 Flow diagram of SAHW generating system.

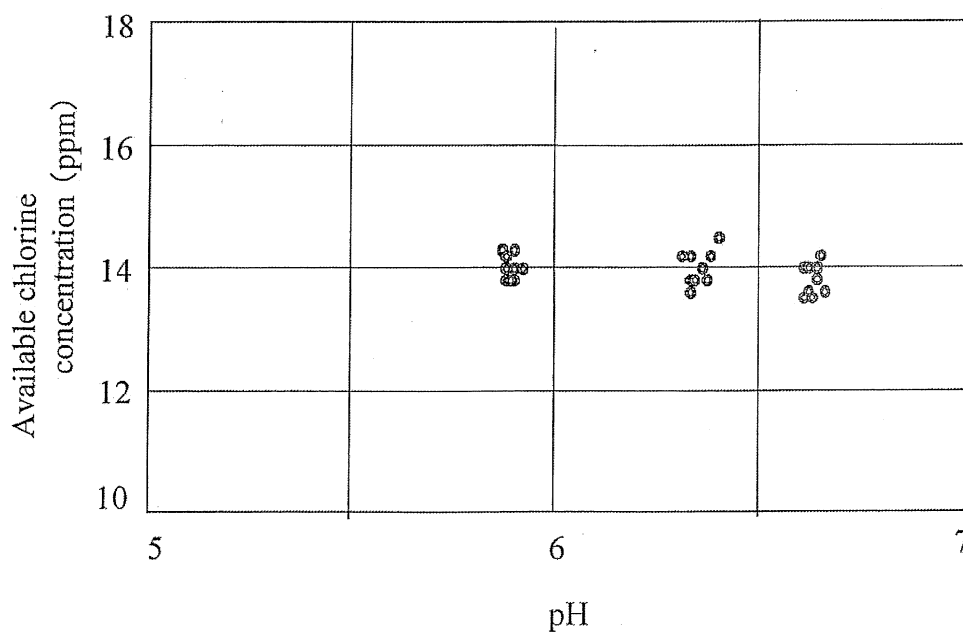


Fig.9 Independency of pH from available chlorine concentration at SAHW generation.