

# 殺菌・除菌・消臭効果のある微酸性電解水

## はじめに

微酸性電解水は20年ほど前に大手乳業研究所より自社の工場で使用していた次亜塩素酸ソーダの代替殺菌剤の依頼を受け系列エンジニアリング会社より開発委託を受けて開始された。当時の国内における食品工場の殺菌手段は1950年に食品添加物に指定された「次亜塩素酸ソーダ」が主流であり、その他に高度「晒粉」、「オゾン」、「アルコール」などがあり、「次亜塩素酸ソーダ」は食品の殺菌における工程で臭いが残留すると消費者よりクレームが多く何度かテレビや新聞などにも報道された時期でもあった。「次亜塩素酸ソーダ」の代替品の開発当初は「食塩水」を隔膜で仕切られた電解槽で電気分解する「酸性電解水」で隔膜の汚れや詰まりため定期的な掃除が必要で、機材に使用すれば錆が発生し洗浄などには使用できない欠点もあり、隔膜の洗浄に使用した「塩酸」を無隔膜電解槽で電気分解することによって残留性のない殺菌水の開発ができたが開発当初の電解槽は反応熱のため耐久性がなく寿命も早く、電解槽の冷却改善により「微酸性電解水」が安定的に生成することが可能になった。「強酸性次亜塩素酸水」と「弱酸性塩素酸水」の名称で申請され、厚生労働省はそれぞれ「強酸性次亜塩素酸水」「微酸性次亜塩素酸水」の呼称で食品添加物として2002年6月10日に官報に告示された。装置が開発段階であったため、ほとんどが自社工場で使用していた「次亜塩素酸ソーダ」の切替えがのみで一般市場へは多く拡販はされなかった。市場に展開されたきっかけはテレビの取材依頼をうけて「微酸性電解水」が報道されたことや2012年4月28日に厚生労働省より規格区分の改定により有効塩素濃度が10～30ppmより10～80ppmに拡大され、同時に原液である「希塩酸」に「食塩水」を添加する方法も追加された。また、2～6%希塩酸濃度が削除され「塩酸」及び必要に応じ「塩酸」に「食塩水」を加え適切な濃度に調整した塩酸ベースの原液を無隔膜電解槽で電気分解して原水に混合したものが「微酸性次亜塩素酸水」で、pH5～6.5以下で無色透明でほとんど臭いもなく食品の殺菌や器具の除菌が可能であり、噴霧をすれば浮遊菌・落下菌対策やインフルエンザウイルスやノロウイルスなどの感染症予防や養鶏場の消臭対策にも使用され、多くの食品工場や一般会社の食堂やクリニック・介護施設・病院・幼稚園・乳児院・養鶏場・葬儀場・水産会社・歯医者・畜産試験場などに導入されている。

「微酸性電解水」が規定の数値で生成されたかの確認はヨウ化カリウム試薬0.2mLを加えると濃度により薄い黄色から濃い黄色に変色させ有効塩素濃度の確認ができる。2014年3月には原液が「希塩酸」のみで無隔膜電解槽で電気分解したpH6.5以下で有効塩素濃度10～60ppmの「微酸性電解水」が環境省・農林水産省より特定防除資材に指定され農業への使用も可能になる。また、規格区分の変更で高濃度の「微酸性電解水」が使用することが可能になり、芽胞菌が多い、ねぎ・もやし類などの食材殺菌にも効果があり、今までのかけ流しでしか使用できなかった「微酸性電解水」の使用方法は50ppm程度の「高濃度微酸性電解水」で食材洗浄を行えば有効塩素が失活をすることなく効率的洗浄も可能です。また、消臭において代表的な鶏糞や豚糞は発酵すると「アンモニア」NH<sub>3</sub>と「二酸化炭素」CO<sub>2</sub>と「水分」H<sub>2</sub>Oになるが「微酸性電解水」の主成分である「次亜塩素酸」HClOと「アンモニア」が接触すると無臭の無害な「ジクロラミン」NH<sub>2</sub>Clと「水分」H<sub>2</sub>Oになる。また、ロッカー室などは人が発する汗などにより腐敗されカビや一般細菌が増殖される。「微酸性電解水」をミスト状に噴霧することによりカビや一般細菌数が大幅に減少して消臭されると思われる。

## 従来の殺菌剤の次亜塩素酸ソーダについて

1950年に食品添加物に指定された「次亜塩素酸ソーダ」は国内における代表的な殺菌剤であるがアメリカや欧州各国は発がん性を防止するためその使用は禁止されており、先進国では日本だけとも言われています。日本では水道での殺菌に「塩素」や「次亜塩素酸ソーダ」の使用が認められていますが、管理など不十分により、12%有効塩素濃度が1%減少すると不純物として含まれる「塩素酸」が3500mg/kgも増加し、温度の影響を受け12%有効塩素濃度に対して2%減少すると「塩素酸」が初期濃度より7000mg/kgに増加するまで夏場であれば30℃で20日間、20℃で80日間とも言われています。また、「塩素酸」を使用する現場で測定する方法がなく購入時に自主検査するしかない。2008年4月1日に水質基準項目へ追加され、更に薬品基準では0.6mg/L以下から0.4mg/L以下に強化され、水質基準0.6mg/L以下より厳しい。市販の食品添加物用の「次亜塩素酸ソーダ」はpH12%以上、「塩素酸」4000mg/kg、「臭素酸」50mg/kg、「塩化ナトリウム」が4%以下、比重1.16以下、化学反応を抑え分解を抑制するために「水酸化ナトリウム」2%以下が混入されています。「次亜塩素酸ソーダ」の酸化物として「亜塩素酸ソーダ」や「塩素酸ソーダ」及び「臭素酸」を含む化学薬品であり、「次亜塩素酸ソーダ」は化学的に非常に不安定で厚生労働省は酸などを混合して流通をさせてはならないと通達が出されている。「次亜塩素酸ソーダ」は保存中に化学反応を起こし徐々に分解して「塩化ナトリウム」と「酸素」を生成し「亜塩素酸ソーダ」を経て「塩素酸ナトリウム」を生成されます。紫外線や温度による影響を受けやすく保管に関しては十分な注意が必要です。2004年から2012年まで沖縄の浄水場において紫外線により臭素酸が12倍に増加することが判明し、翌年2013年には改正水道法を施行され「臭素酸」の濃度を0.01mg/L以下で年4回の測定を義務られています。食品工場に流通され

ている小分けの「次亜塩素ソーダ」中の「塩素酸」や「臭素酸」の現場での測定方法はないので十分な注意が必要です。

## その他の塩素系の殺菌剤

2012年4月に規格区分改正時期に「弱酸性電解水」が食品添加物に追加され、厚生労働省は2002年6月に認可された「強酸性電解水」、「微酸性電解水」と「弱酸性電解水」を「次亜塩素酸水」と呼称するようになった。このうち「微酸性電解水」は「塩酸」を主体として無隔膜電解槽で電気分解をしたものであり「強酸性電解水」及び「弱酸性電解水」は共に「食塩水」を隔膜電解槽において電気分解したものである。「強酸性電解水」は有効塩素濃度20～60ppmでpHが2.7以下、「弱酸性電解水」の有効塩素濃度は10～60ppm及びpHは2.7～5.0のもので「食塩」が残留する可能性があります。同じく「食塩水」を無隔膜電解槽で電気分解する「電解次亜水」は有効塩素濃度は10～200ppmでpH8～9で「いわゆる電解水」で扱われ「次亜塩素酸ソーダ」と同等の扱いで厚生労働省より通知が出されています。pHを微酸性電解水と同じ領域にもって行き「次亜塩素酸」HClOの量を増やす方法があります。「次亜塩素酸ソーダ」と「酸」（塩酸・クエン酸・炭酸）を混合してpH調整する方法や「食塩水」を無隔膜電解槽で電気分解して生成した「電解次亜水」を酸と（塩酸・クエン酸・炭酸など）でpH調整をして5～7程度にする生成する方法がありますが「次亜塩素酸ソーダ」に例えば塩酸を中和する方法の場合「次亜塩素酸ソーダ」と塩酸の中和により予め含めれる食塩や化学反応を防止するため遊離アルカリ〔NaOH換算〕が含まれることより「混合次亜水」には230g/Lの「食塩」が含まれる。「次亜塩素酸ソーダ」をタンクローリなどで搬入されるものは品質管理が明確であります。小分け業者により「次亜塩素酸ソーダ」が化学反応するものと理解せずに食品工場や「混合次亜水」を生成する為に原料として搬入されるものはMSDSにも記載されない「臭素酸」や「塩素酸」が基準以上にあります。また、「二酸化塩素」は「安定化二酸化塩素」とは別なものであり「二酸化塩素」ClO<sub>2</sub>は10%を超えると爆発します。国内では小麦粉の漂白使用で1959年に認可（10～20ppm）され、1994年にはプールで衛生管理に（0.4ppm）認可され2002年には浄水場において（2ppm以下）のものが認可されている。「安定化二酸化塩素」とはまったく違うもので「二酸化塩素」5%のものを「アルカリ水溶液」（pH9）で溶存させ除菌に二酸化塩素を発生させるものであります。食品の殺菌には認可されていない。最後に「高度晒粉」ですが正式名称は「次亜塩素酸カルシウム」Ca(ClO)<sub>2</sub>は中小の食品工場の食品殺菌に使用している工場があります。粉末であり、吸湿性が少なく長期保管が高く、有効塩素濃度は60%を含む白色粉末であって「水酸化カルシウム」に「塩素」を溶かして生成させたもので毒性が高く手に触れると湿疹を招きます。当然、食品の洗浄に使った場合は残留すると考えられ再度飲料可能な水で洗浄が必要ですが洗浄しきれず食材に残留する可能性もあります。

## 次亜塩素酸水などを消臭・除菌目的で噴霧使用した場合の残留塩障害

「次亜塩素酸水」などを市販の超音波式加湿器などを使い室内で噴霧し除菌・消臭と湿度を保つ方法が行われている。殺菌効果のある薬剤を噴霧するために、レジオネラ菌などの発生の恐れがないためである。また、浮遊するウイルス、カビ、微生物などの除去や消臭に効果もあり、使用の拡大が期待されている。病院や介護施設など、病原体に対して抵抗力の低い人達が集まる場所での感染症予防や環境改善などにすでに10年ほど前から実際に導入が始まっている。

人が生活している環境での場所で細霧化し噴霧使用するために幾つかの条件がある。人や室内環境に害がないことであるがこのような条件をクリアできる殺菌剤はない。

「微酸性電解水」は2002年6月に食品添加物にも指定され、安全性が確認されており、原料が「希塩酸」のみであるので「塩」の残留による障害が起きないことから環境を汚染せず、噴霧使用にできる。「微酸性電解水」は化学薬品的な殺菌剤ではなく「次亜塩素酸」を含んだ「水」であるため人や環境にも優しい殺菌水です。

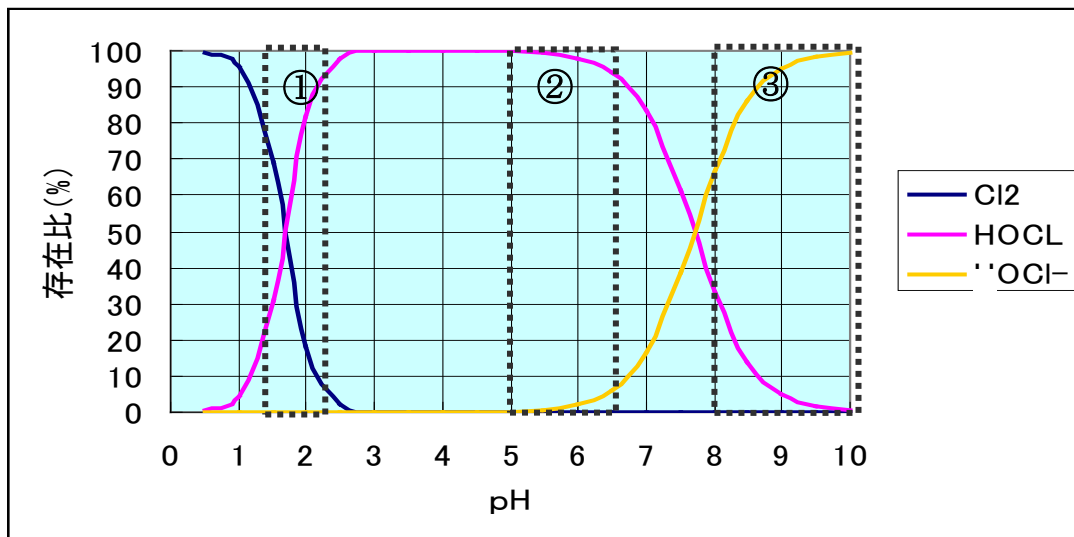
食品添加物であるゆえに空中除菌と消臭に最初に取り組んだ実績があり過去10年間問題なく使用しており食品工場はもちろん介護施設・病院・養鶏場・葬儀社・事務所幼稚園・市役所ロビーなど多くの実績があります。

「塩」の残留障害とは、「食塩」や「次亜塩素酸ソーダ」などを原料とした殺菌剤に必ず見られる問題で、使用後に、含まれていた塩類が残留し蓄積する。例えば、「食塩」を電気分解して調製する「電解水」や「次亜塩素酸ソーダ」液あるいは「次亜塩素酸ソーダ」液を酸で中和した液には原料として使った食塩などに由来する「ナトリウム」がそのまま残留することや発がん物質である「塩素酸」・「臭素酸」の心配もある。噴霧使用すると食塩として残留してしまう。例えばどれくらいの塩が出るか冬場の室内で試算してみる。外気が10℃、湿度30%で、室内を22℃、50%に維持し、部屋の空気が30分に1回入れ替わると仮定してすると、10畳程度の部屋なら水分噴霧量は1時間で1L程度必要である。もしこの水に有効塩素濃度30ppmの「次亜塩素酸ソーダ」を「酸」で中

和した液を使ったとすると、1時間の塩析出力はおよそ70mg程度とされる。これを毎日8時間で3ヶ月継続すると、部屋に散布される塩は50gである。脱臭や除菌の目的で年間を通して使用すると200g、さらにそれが毎年繰り返されるわけである。一冬だけでも50gの塩が微細な粒子となって室内に残留することや、精密機械の内部や人が呼吸によって肺に入り込むことによる可能性は非常に高い。

## 塩素系の殺菌剤とpHの関係

塩素系の殺菌剤には、「塩素ガス」( $\text{Cl}_2$ )、「次亜塩素酸ソーダ」( $\text{NaClO}$ )、「高度晒粉」( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ )、「微酸性電解水」( $\text{HClO}$ )、「強酸性電解水」( $\text{HClO}$ 、 $\text{Cl}_2$ )などがありますが、これらの殺菌成分は共通で、pHを変化させると全て下図のように成分比率が変化します。



青色の曲線が「塩素」( $\text{Cl}_2$ )、紫色の曲線が「次亜塩素酸分子」( $\text{HOCl}$ )、黄の曲線が「次亜塩素酸イオン」( $\text{OCl}^-$ )の存在比率を示します。この内、殺菌力が強いのは「次亜塩素酸」と「塩素」で、「次亜塩素酸イオン」は殺菌力が弱く「次亜塩素酸分子」の80分の一以下です。また、「塩素」は非常に不安定で、すぐに空中に逸散してしまいます。「微酸性電解水」のpH域は②の枠の範囲ですので、ほとんどの「次亜塩素酸」として存在し、有効塩素濃度は10~80ppmと低くても強い殺菌力を示し安定性も高い。一方、「次亜塩素酸ソーダ」溶液は③枠の範囲で、200ppm程度ならpHは9前後であり90%以上は殺菌力の弱い「次亜塩素酸イオン」で、「次亜塩素酸」 $\text{HClO}$ は5%程度しか存在しませんので200ppmでも直接効果があるのは10ppm程度しかありません。「強酸性電解水」は①枠の範囲で、塩素を含む為不安定ですぐに使用しないと効果が低下し保存性もありません。

## 微酸性電解水の各種微生物に対する効果

・ 一般微生物

微生物	温度 °C	有効塩素濃 度 ppm	処理前 CFU/ml	処理後 CFU/ml (処 理時間)
Lactobacillus bulgaricus (乳酸桿菌)	20	11	$2.3 \times 10^6$	<1(10秒)
Streptococcus thermophilus (乳酸球菌)	20	11	$3.7 \times 10^5$	<1(10秒)
Staphylococcus aureus (ブドウ球菌 化膿菌)	20	10	$9.9 \times 10^7$	<1(1分)
Pseudomonas aeruginosa (緑膿菌)	20	10	$1.5 \times 10^6$	<1(1分)
Cladosporium sp. (カビ)	20	10	$1.0 \times 10^4$	<1(1分)
Byssochlamys fulva (カビ)	40	20	$1.7 \times 10^6$	<1(20分)
Saccharomyces sp. (出芽酵母)	20	10	$2.1 \times 10^6$	<1(1分)
Candida albicans	20	10	$8.8 \times 10^4$	<1(1分)

(真菌 カンジダ症)				
------------	--	--	--	--

(株)サイエンスフォーラム社刊「微生物殺菌実用データ集」より転記

・ 病原性細菌

微生物	処理前 CFU/ml	処理後 CFU/ml (処理時間)
Vibrio cholerae V86 (コレラ菌)	$1.0 \times 10^7$	0(1分)
Shigella flexneri 2a No.1675 (赤痢菌)	$2.2 \times 10^7$	0(1分)
Staphylococcus aureus HLMRSA 1192 (MRSA メシチリン耐性ブドウ球菌)	$1.8 \times 10^7$	0(1分)
Mycobacterium bovis BCG RIMD 1314006 (牛結核 BCG 菌)	$5.0 \times 10^5$	<10(5分)

(株)サイエンスフォーラム社刊「微生物殺菌実用データ集」より転記

・ 食中毒菌

微生物	処理前 CFU/ml	処理後 CFU/ml (時間)
Staphylococcus aureus subsp. aureus IFO 12732	$1.8 \times 10^8$	— (30秒)
Yersinia enterocolitica IID 981 (エルシニア菌)	$4.8 \times 10^8$	— (30秒)
Canpylobacter coli ATCC 33559	$4.0 \times 10^8$	— (30秒)
Canpylobacter jejuni subsp. jejuni ATCC 33560	$6.0 \times 10^7$	— (30秒)
Salmonella enteritidis IFO 3313 (サルモネラ菌)	$2.1 \times 10^8$	— (30秒)
Escherichia coli ATCC 43895/O-157:H7 (O-157)	$5.2 \times 10^8$	— (30秒)
Listeria monocytogenes VTU 206 (リステリア菌)	$2.5 \times 10^8$	— (30秒)
Serratia marcescens IFO 12648 (セラチア菌)	$2.9 \times 10^8$	— (30秒)
Pseudomonas aeruginosa IFO 13275	$3.7 \times 10^8$	— (30秒)
Vibrio parahaemolyticus RIMD 2210100 (腸炎ビブリオ)	$3.1 \times 10^8$	—(1分)
Clostridium botulinum A(spore) CB21 (ボツリヌス菌)	$2.6 \times 10^4$	—(1分)

(株)サイエンスフォーラム社刊「微生物殺菌実用データ集」より転記

・ ウイルス

ウイルス	試料	開始前	処理後
Feline calici virus vaccine strain (ノロウイルス代替)	微酸性電解水	5.0	<1.5 (5分)
	精製水	5.0	5.3 (5分)
インフルエンザウイルス A 型 H1N1	微酸性電解水	6.7	<1.5 (30分)
	精製水	6.7	6.5 (30分)

日本食品分析センター調べ 数値 :  $\log_{10}TCID_{50}/ml$ 、 <1.5:検出限界以下

SARS ウイルス (Hanoi 01-03 strain) 接触時間 5分

有効塩素濃度 (ppm)	0	0.1	1	3	5	10	20
ウイルス減少率	1	1	1/2	1/16	1/251	1/251	1/251

食品化学新聞社刊「月間フードケミカル 2006 3」より転記 1/251 : 検出限界以下