

微酸性電解水

土井豊彦

微酸性電解水研究所

『食品工業』 2007年 3月30日号 (Vol.50 No. 6) ~

『食品工業』 2007年 8月30日号 (Vol.50 No. 16) 別刷

微酸性電解水

土井豊彦

はじめに

食品産業における衛生管理の課題を解決するために開発した微酸性電解水は、その誕生から既に十有余年が経過した。その間に、この水が、開発の当初期待した以上に優れた性質を備えていることが分かり、食品産業のみならずより広い分野での利用を予感している。しかし、今はまだアルコールや次亜塩素酸ナトリウムのように、「殺菌」や「消毒」の修飾句として語られるほどには知れ渡っていない。

ところで、殺菌剤（あるいは殺菌料）と言えはこれまでの常識では「薬物」としてのイメージが強く、「毒性」、「刺激性」、「異味異臭」、「残留」、「取扱注意」など、マイナス面の要素が少なくなかった。ところが、微酸性電解水の特異的なところは、その性質が従来の殺菌剤のイメージのほぼ対極にあると言っても過言ではないことである。唯一の欠点である、有機物の混入による殺菌力の低下にしても、全ての衛生管理の基本が正しい洗浄であるということを喚起するものでもあり、いわゆる作業の手抜きを助長せず、正しい習慣を定着させるものと考えれば、むしろ好ましい性質と解釈することもできる。殺菌剤に期待される性質

を考える時、どのような状況においても強力な殺菌効果を発揮することを求め、人や環境への影響は二の次という考え方よりも、周囲への影響のできるだけ少ないものを、うまく使って十分な効果を引き出すといった考え方のほうが、今求められている自然との調和に沿っている。微酸性電解水はまさに後者の考え方に合わせ開発されたものであり、これまでにこの水のユーザーからは、前述のようなマイナス面を指摘されたことはない。従って、微酸性電解水自体の性質には普及を阻害している要因は見当たらない。それにもかかわらず、十分な普及がなされていないことにはそれ相応の理由があるはずである。その一つは生成装置の価格であったと考えている。微酸性電解水は直接の生産財ではなく、あくまでも生産の補助財である。つまり品質事故への保険ともいえるもので、保険には保険としての値頃があるはずである。しかし、これまで、微酸性電解水の生成装置といえば余裕のある一部の大工場でのみ使用される、値頃を外れた高価な装置というイメージがあった。もちろん、普及度の低さが高価格の原因になっていたことは間違いない。しかし、最近、類似水製造機の参入で市場原理が働き始めたのか、生産コストの改善が図られつつあり、比較的安価に手に入る装置も出回るようになってきている。次に、普及のもう一つの阻害要因は、冒頭でも述べたように知名度の低さであることも肌で感じていた。そして、微酸性電解水が、広い分野で衛生管理に刷新

をもたらすためには、まずは、その存在を知って頂き、常に選択肢の一つとなっていることであるとの思いを抱き続けていた。そのような折、思いがけず、本誌編集長から執筆のお誘いを頂き、渡りに舟とお受けした次第である。そこで、本稿を皮切りに、数回にわたって、私の浅薄な知識や、各誌上に発表されている論文などを基に、微酸性電解水とはどのようなものであるかを、可能な限り実用面を主眼に解説し、各方面の衛生管理に資することを期したい。

1. 微酸性電解水と誕生の背景

1-1 「微酸性電解水」とは

(1) 定義

まず話の順序として、知名度の低い微酸性電解水の概要について説明する必要がある。微酸性電解水とは、平成14年6月10日付け厚生労働省令第75号で食品添加物の殺菌料に指定された「微酸性次亜塩素酸水」の通称である。開発当初は「弱酸性電解水」と呼んでいたが、審査の過程で、医薬部外品原料規格の呼称に倣って「微酸性電解水」と改められ、さらに最終的には「微酸性次亜塩素酸水」と命名されることとなった。食品添加物としての要件は表1に示した通りである。

(2) 性状、特性

(性状) 無色透明で、味、臭いはほとんど無く、刺激もない。一言で言えば水道水を扱っている感覚であり、ほとんど区別できない。

(安全性) 急性毒性、亜急性毒性、変異原性、目への刺激、皮膚への刺激など、食品添加物としての安全性の確認がされており、使用中に誤って飲み込んだり、目に入れたり、あるいは食品に混

入してしまっても特に人の健康を害することはない。安全性確認試験の一例に、ラットに飲用水として9カ月間この水を与え続けた亜急性毒性試験があるが、もちろん結果に異常が見られていない¹⁾。また、微酸性電解水と主要成分が同じである次亜塩素酸ナトリウムでは、最高2,000ppmの溶液を104週にわたってラットに飲ませた試験で発がん性が見られなかったとか、7世代に亘り、100ppmの塩素を含んだ水を飲み水としてラットに与え続けた試験においても、ただの水を与えた対照と比べて、成長度、血液成分に差は見られず、すべての臓器に病的異常が見られなかったという報告²⁾もある。

一方、塩素系殺菌剤に関して危惧されていることにクロロホルムなどのトリハロメタンの発生がある³⁾。クロロホルムには発癌性の疑いがあり⁴⁾、特に欧米で規制が厳しくなっている。クロロホルムは有機物と塩素系殺菌剤が接触したときに生成されると考えられており、安全のために食品を殺菌するつもりが有害物を生成してしまうという矛盾を引き起こす危険性があるのだ。ところが、クロロホルムはアルカリ性になるほど生成しやすくなることが分かっており、微酸性電解水のpH域ではほとんど生成しないことが確認されている⁵⁾。

(殺菌力) ほとんどの微生物に対して有効である。つまり、一般細菌や食中毒菌、一部の病原菌、芽胞菌、真菌、ウイルスなどに対して実用的な殺菌力や失活効果が認められている。特にほとんどの細菌の栄養細胞は秒単位の短時間で殺菌されることが報告されている。一方、細菌芽胞や抗酸菌あるいは黴など、殺菌にやや時間を要する微生物も知られている^{6, 7)}。また、最近の微生物由来の食中毒原因の筆頭であり、昨年暮れから今年初頭

表1 微酸性次亜塩素酸水の規格

項 目	規 格
有効塩素濃度 (ppm)	10～30
pH	5.0～6.5
原料	2～6% HCl：食品添加物規格の塩酸を 飲用適の水で希釈したもの
希釈水	飲用適の水
電解槽	無隔膜式
電極材質	チタン、白金、イリジウムなどの不溶性金属

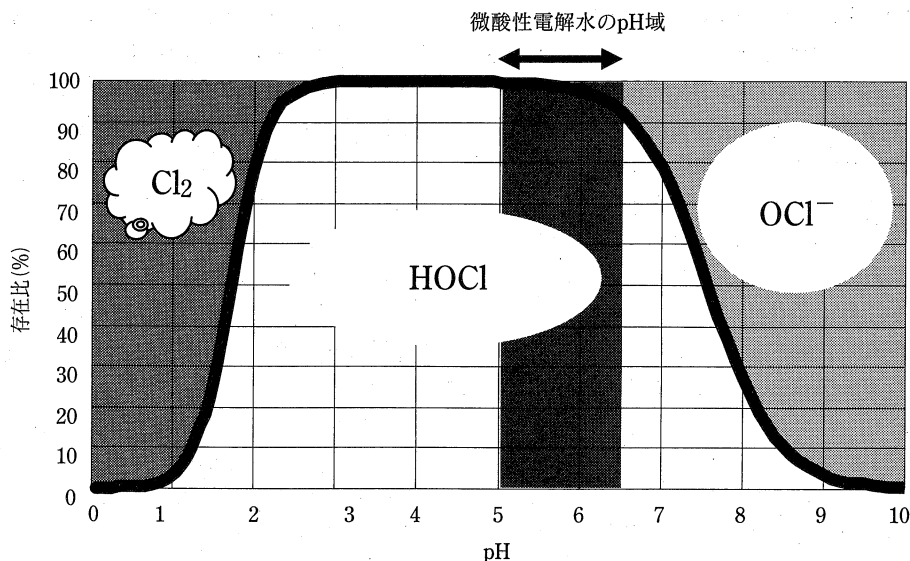


図1 pHの変化に伴う塩素種の存在比率の変化

にかけ騒がれたノロウイルス⁸⁾や、毎年冬になると問題になるインフルエンザウイルス⁹⁾への効果も確認されている。このように広い範囲の微生物に強力な殺菌効果を示すのは、微酸性という液性が重要な意味を持っている。塩素溶液のpHを変化させると、図1に示したように、含まれる成分の比率が変化する。それらの成分の中で分子状次亜塩素酸(HOCl)が最も強い殺菌力を示す¹⁰⁾。図中に灰色で示した微酸性域では、分子状次亜塩素酸の比率が高く、かつ、単体塩素(Cl₂)との平衡関係がないので安定に存在するのである。これが微酸性電解水の強い殺菌力と良好な保存性の理由である。

(塩酸原料の意味) 微酸性電解水は飲用適の水と塩酸のみが原料であるので、生成された水にも殺菌成分や、原料に含まれている微量物質以外何も含まれていない。つまり、微酸性電解水を蒸発させると実用的レベルでの残渣がないのである⁷⁾。この点は利用上重要な意味を持っている。ノロウイルスやインフルエンザウイルスなどは、空中に飛散したウイルスによる感染が重大な問題であるが、対応策として空中に薬剤を散布したり、噴霧により加湿する方法が効果的と考えられる。また、老人ホーム、病院、ホテル、レストランなどでは

臭い対策も重要な課題であるが、その対策としても空中噴霧が効果的である。そのような場合に本質的に塩分などの蒸発残渣を含む溶液を散布し続けると残渣が蓄積し、電気機器の故障や室内の汚れなど別の問題を引き起こす恐れがある。食塩や次亜塩素酸ナトリウムを原料とすると、成分として含まれるナトリウムや次亜塩素酸ナトリウム液に安定剤として添加されている苛性ソーダなどがそのまま生成水に移行するので、継続的な噴霧使用には問題がある。一方、微酸性電解水はこのような使用法でも問題を起こす懸念がないのである⁷⁾。さらに機器表面に使用した後も水ですすがなくても汚れが残る恐れがないので、水の無駄や手間を省くことにもなる。

(味、食感への影響) 生の食材に直接使用した場合、微酸性であることや有効塩素濃度が低いことなどにより、食品への影響が小さい。アルカリ性や強い酸性の液性による、食品表面の蛋白質やペクチンなどへの損傷はおきにくく、色、味、食感を保ったままの殺菌が望めるのである。微酸性電解水のように、殺菌後そのまま食べても特に問題のない殺菌料は少ない。

(保存性) 塩素系殺菌剤の劣化原因は、塩素ガスとなつての揮散、有機物との反応、光による分

解の3つの原因がある。塩素ガスとなりやすいのはpH4以下の酸性側である¹¹⁾。また、有機物や光は保存方法により避けることが可能である。だから微酸性電解水は遮光容器に保存すれば1週間程度でも実用上問題ないような保存性がある。密閉遮光であれば1月程度、さらに冷蔵すれば半年以上の保存も可能である。この点は実用上大きなメリットである。あらかじめ生成してタンクなどに貯留することにより、ピーク使用量よりも小さい能力の装置で供給することが可能なので、初期費用の節約にもなるし、設備の柔軟性としても有利である。

(廃棄の問題) 産業的な利用においては、使用時の特性に対する要求と同時に廃棄の利便性が重要である。使用した殺菌剤は必ず廃棄しなければならないので、廃棄処理のコストは、使用効果と同時に評価しておかなければならない。微酸性電解水の場合、やはり有効塩素濃度が低いことと液性が中性に近いことにより廃棄時の前処理などは不要であり、水と同じくそのまま処理施設に流入させるだけである。流下中に、他の廃液と混じったり、流路の汚れなどに接して殺菌効果はすぐに消失し処理設備の微生物に影響する危惧はない。

(製法) 食品添加物規格の塩酸を、飲用に適した水で希釈した原液を、無隔膜電解槽で電気分解し、電解物の全量をさらに飲用適の水で希釈して生成する。方法を大別すると回分式と連続式があり、連続式では、あらかじめ希釈した塩酸を使用

する方式と、その場で希釈しながら電解する方式があり、それぞれに特徴がある。あらかじめ希釈した塩酸を連続的に電気分解し、微酸性電解水を生成する装置のフロー概念図を図2に示した。

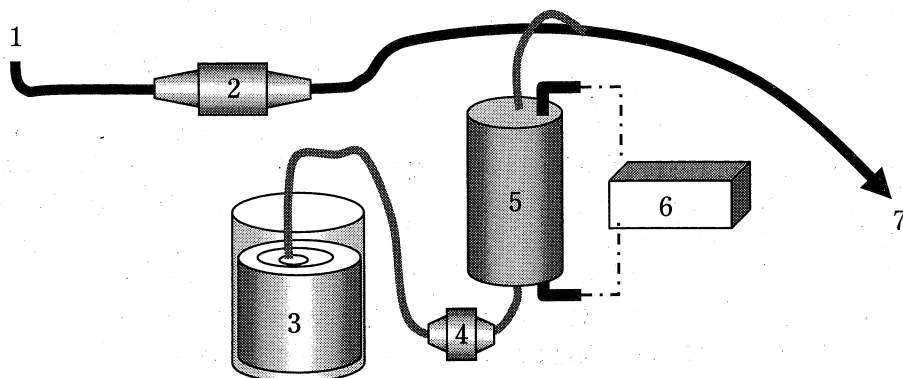
(その他) 微酸性電解水を農薬のように、作物に使用して、農薬汚染のない作物を作る試みもなされており、一定の効果が認められつつある¹²⁾。植物に使用する場合も、微酸性であることと塩を含まないことは有利な性質である。植物の中には低pHで酸焼けを起こすものが多く、さらに塩を含むものを使い続けると塩類が蓄積し塩害を起こすこともある。

1-2 微酸性電解水誕生の背景

(1) 微酸性電解水以前の食品業界における衛生管理の問題点

食品産業では従来から、目的に応じて多数の殺菌剤が使われてきた。それらの中で、食品や食品に接触する機器に対して、圧倒的に高い頻度で使用されているのは次亜塩素酸ナトリウムとエタノール(以下アルコール)である。従って、微酸性電解水は当初アルコールと次亜塩素酸ナトリウムとの代替を目的に開発を開始した。そこでまず、この2者の問題点について考察してみる。

(アルコール) 主な使用方法是作業者の手指、作業衣、食品の表面、食品が直接接触する機器の表面などに少量噴霧して使用されている。このような使用法においてまず危惧されるのは、少量噴



1: 原水入口、2: 原水供給制御器、3: 原液、4: 原液供給制御器
5: 電解槽、6: 電解電源、7: 微酸性電解水出口

図2 微酸性電解水生成装置のフロー図

霧であることにより、殺菌する部分にまんべんなくかかっているという担保がないこと。表面が粗面の場合、微小部分に着目すると、部分的に付着している水によってアルコールが有効濃度以下に希釈される可能性があるということである。さらに、微生物が混じった液状の食品等が機器表面に付着している場合は、そこに微量吹き付けても全く効果が発揮されないことである。これらの現象は、食品製造中のアルコール殺菌に付き物である。実際にもこれらのことが原因と推測される殺菌不良汚染は頻繁に見られている。これを避けるためには過剰な量のアルコールで十分に汚染面を湿潤させるか洗い流すことしかないが、そうすると、混入による異臭味などの品質異常、火災の危険性、あるいは高価なためコスト上昇などの不具合が発生する可能性がある。加えて殺菌後完全に揮発させるには無駄な時間や乾燥の手間が必要になる。また、アルコールは芽胞に対してほとんど効果がないので、芽胞汚染に対処できない。さらに、手などに繰り返し使用すると手荒れを起こすなどの問題もある。

(次亜塩素酸ナトリウム) 次亜塩素酸ナトリウムは食品工場において、機械器具、床壁、手指、食材など、使用目的は幅広くかつ最も大量に使用されている殺菌剤である。従って、それに伴って発生するトラブルの頻度も高かった。発生する主な問題を大別すると次の通りである。

人身事故

- ・手作業により高濃度の原液を分取し希釈液を調製しているとき、原液の飛沫が目にはいり負傷した。
- ・原液と酸性液を混合して塩素ガスが発生し吸引した。

品質事故

- ・作業員が希釈濃度を間違えて、規定より薄く調整した液を使ったため十分な殺菌力が得られず汚染事故となった。逆に濃く作って風味異常事故を起こした。
- ・バケツなどに調製した希釈液で手指や布を直接洗ったため希釈液の効力が低下し殺菌不良による汚染事故を起こした。
- ・容器や機器の殺菌に使った液が十分に洗い流さ

れず食品に混入して異臭味事故の原因となった。

技術的問題

- ・大量の次亜塩素酸ナトリウム廃液を誤って廃液処理施設に流入させたため廃液処理機能が停止し、工場の操業も停止せざるをえなくなった。
- ・芽胞の殺菌効果が低く実用的な殺菌効果は期待できない。
- ・有機物と接触するとトリハロメタンを生成するので食品を直接殺菌するのは問題がある。
- ・塩類を含んでいるので噴霧に向かない。
- ・使用後大量の水で濯ぐ必要があるため水の浪費と時間ロスになる。
- ・手荒れを起こした。
- ・室内で大量に使用するといわゆる塩素臭が充満し作業環境を著しく悪化した。

以上、もろもろの問題に対し、長年月、当事者の我慢と精一杯の注意力に頼ってなんとか凌いできたというのが実情である。

(2) 当時の問題点から推察された殺菌剤のあるべき姿

しかし、世の中の変化は、このような状態がその後さらに長い間等閑に付されるのを許すようには思えなかった。食べ物の安全、良質な食品の提供、労働環境の向上、自然環境の保護等々の事柄に対する意識の高まりが、その方向性を暗示していた。この変化に沿って、殺菌剤に求められている要件は次のように推測された。

- ①毒性がないこと (あるいは極めて低いこと)
- ②作業環境を悪化しないこと
- ③食品品質への影響を極小にすること
- ④資源、エネルギーの消費を軽減すること
- ⑤環境汚染を極小にすること
- ⑥安定供給が可能であること
- ⑦コストが低く十分量使用できること

これらの要件を満たすということは、言い換えると、衛生管理の現場に以前からあった基本的な要望に応えることでもある。具体的な言葉で言えば、「刺身を、味や色を変えないで殺菌してそのまま食べられないか」、「レタスを、菌応えや風味を変えず殺菌し、そのまますぐに食べられないか」、「殺菌後のすすぎを省けないか」、「病人がいる場所でも噴霧できないか」、「子供が間違えて飲み

込んだり、目に入れたりしても安全なものはないか」、「ほとんどの微生物に効果のあるものはないか」、「いろいろの殺菌剤を揃えなくても1つですべて賄えるものはないか」、「使用に特別な知識のいらないものはないか」など。つまりこれらが満たされた物が理想に近い殺菌剤であるとも言える。

(3) 微酸性電解水開発の直接の契機となった出来事

このような状況の中で、新しい殺菌剤を開発する直接の契機となった出来事を紹介する。

異味、異臭事故

当時勤務していた食品会社で、ある日製品が薬品臭いという市場クレームが発生した。調査の結果、原因は製造設備の殺菌に使用した次亜塩素酸ナトリウム溶液が完全に抜き取られないまま製造され製品に混入し出荷されてしまったことであった。また、別の製品でもアルコール臭いというクレームが発生したが、製品が接触するコンベアの殺菌に使ったアルコールが十分に除去されないで製品に付着したのが原因であった。このような事故は当然想定されていたので、それを防ぐための作業標準や検査の基準は細かく決められていて、それが守られていれば起こりえない事故ではあった。しかし、なんらかの手違いがあつて事故につながってしまったのである。一般的にこのような事故が発生すると、作業の見直し、基準の改定などの作業が常套的に行われる。当時、その事故処理が済んだとき、事故の調査、処理に携わったメンバーの一人が発した自嘲気味の発言が耳に残った。「同じものを使っていればいつかまた同じ事故が起きるよ。なんで今の世の中になっても、もっとましな物が出てこないのかな」。言葉は正確ではないが、このような意味であった。現場が新しい殺菌剤の必要性を求めていることを初めて肌で感じたのはこの言葉だった。

廃水処理トラブル

工場では、大量に発生する洗浄廃液を微生物で処理する廃水処理を行って河川に放流している。ある工場で廃液処理ができなくなり生産にも影響がでるという事態が発生した。原因は、殺菌に使用した次亜塩素酸ナトリウム廃液が想定以上の濃度で処理場に流入し、微生物が損傷を受けたため

であった。その日はたまたま製造量が少なく、製造廃液が少なかったために、次亜塩素酸ナトリウム量が相対的に多くなり事故の原因となったものと推定された。このときも生物負荷の少ない殺菌剤があれば防げたのという反省の弁が聞かれた。

トリハロメタン騒動

トリハロメタンに関する社会的関心が高まり、それと次亜塩素酸ナトリウムを結びつけた報道や報告がたびたびあった。欧米のように今後規制が厳しくなった場合次亜塩素酸ナトリウムに替わるものがあるのだろうかという不安が出てきた。

魔法の水

前述のような出来事があり、何とか次亜塩素酸ナトリウムなどに代わる殺菌剤ができないものかと思案しているときに、「魔法の水」というのがあり、ただの水なのに殺菌作用があるという話を聞いた。当時は確か「電位水」とか「酸化水」などと呼ばれていたように記憶しているが、どのようなものか好奇心をそそられ何度か講演を聴きに行った。そのときの話の大筋は、水道水や薄い食塩水を隔膜式電解槽で電気分解すると、陽極室から得られる水に殺菌作用があるということだった。しかし、なぜ殺菌作用があるのかについては明確にされておらず、酸化還元電位が高いからとかpHが低いからとか、あるいは電解で蓄積された電氣的エネルギーが急激に放出されることによるなど、さまざまな説が語られていた。そのような話を聞きながら、本当に殺菌効果があるのならその理由を知りたいが、重クロム酸の酸化還元電位は確か+1,300mV位だったと思うが薄い溶液に画期的な殺菌力があるのかな？ pHが低くても希薄塩酸液は無菌にならないし実用的な殺菌力もないし、水溶液の中で電気エネルギーが蓄積されるのも信じがたいことだなどと考えていた。さらに、討議の中で、その水のpHが2.3位と低いのに牛乳に加えても凝固しないなどの話があった。基礎的な中和反応を理解していれば当然のことなのに。もしかしたら殺菌の本質もほとんど分かっているのかもしれない。であれば自分にも解明するチャンスがあるかなとも思った。しかも、殺菌作用があることに關しては全くの嘘とも思えなか

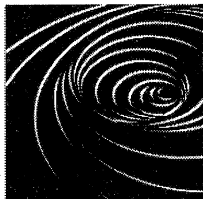
ったので、ともかく自分で確認してみることにした。いずれにしてもこの出来事が電解に興味を持つ契機になったのは間違いない。

参考文献

- 1) 土井豊彦：防菌防黴、30 (12)、43 (2002)
- 2) Univar USA Inc. 社：CALCIUM HYPOCHLORITE, MSDS#PZ0122 (version date 07/25/2001)
- 3) 第29回国会 厚生委員会第2号 (平成6年2月24日開会)
- 4) Allen B.ESCHENBRENNER : *J. of National Cancer Institute*, p.251 (1945)
- 5) 土井豊彦：食品工業、45 (10)、40 (2002)
- 6) 土井豊彦：ソフト・ドリンク技術資料、139、27 (2003)
- 7) 土井豊彦他：水の特性と新しい利用技術、p.174-182、株式会社エヌ・ティー・エス (2004)
- 8) 岩沢篤朗：第2回微酸性電解水研究会講演要旨集、p.7 (2006)
- 9) 篠谷広司：修士論文、北海道大学大学院工学研究科都市環境工学専攻人間環境計画講座環境人間工学分野、p.36 (2005)
- 10) 柴崎 勲：食品殺菌工学、p.212 (1969)
- 11) 土井豊彦他：次世代無菌包装のテクノロジー、p.284-291、株式会社サイエンスフォーラム (2004)
- 12) 水主川 桂宮：第2回微酸性電解水研究会講演要旨集、p.3 (2006)



微酸性電解水



土井豊彦

はじめに

前回は微酸性電解水誕生以前の衛生管理の問題点と開発の契機となった出来事について紹介したが、今回は開発開始から微酸性電解水が誕生するまでの話である。

当然のことではあるが、開発から誕生までは多くの紆余曲折があった。しかし、開発過程ではあまり大きな寄り道はなかった。

その最大の理由は、実際に試作機を現場に設置し、試しながら進めることができたことだと思う。この点に関しては、日常の仕事のかたわら試験に協力して頂き、さらに率直な意見を頂いた現場の人たちに大いに感謝すべきである。それにも増して、海のものと山のものとも分からない試作機を現場に設置する許可を頂いた当時の工場責任者の慧眼と蛮勇（失礼）に敬意を表したい。それらがなければ微酸性電解水の誕生はかなり後になったことと思われる。

さて、微酸性電解水の開発は、前回書いた魔法の水の正体を確かめることから始まった。

2. 微酸性電解水の誕生

2-1 魔法の水の殺菌力

(1) 再現試験

試験は実験室の引き出しに転がっていた在り合わせの材料で作った電解槽で開始した。電極にはステンレス棒とステンレスパイプを使い、隔膜としては透析用のセルロースチューブを使った。ステンレス棒をセルロースチューブに通し、それをステンレスパイプに押し込んだもので、両端をゴム栓を細工して、陽極液と陰極液を別々に取り出せるようにした（図3）。この電解槽に直流電源を接続し、何種類かの液を電解し、殺菌力を調べてみた。まず、水道水を原料にしてみたところ、確かに殺菌作用が確認された。その当時は細菌試料として、たまたま他の実験に使っていた大腸菌があったのでそれを使った。同じ試験を二度三度繰り返してみたがやはり間違いなく殺菌効果が見られた。これで殺菌効果があることは確認できたが、なぜ水を電解すると殺菌効果が出るのかは分からなかった。ひとつ思いついたのはオゾンが生成しているのではないかとということである。しかし、たまたま測定器が手元になかったのでオゾンについてはそれ以上の追求はしなかった。これは偶然回避した寄り道であった。

(2) 魔法の正体

その時点でちょっと気になっていることがもう

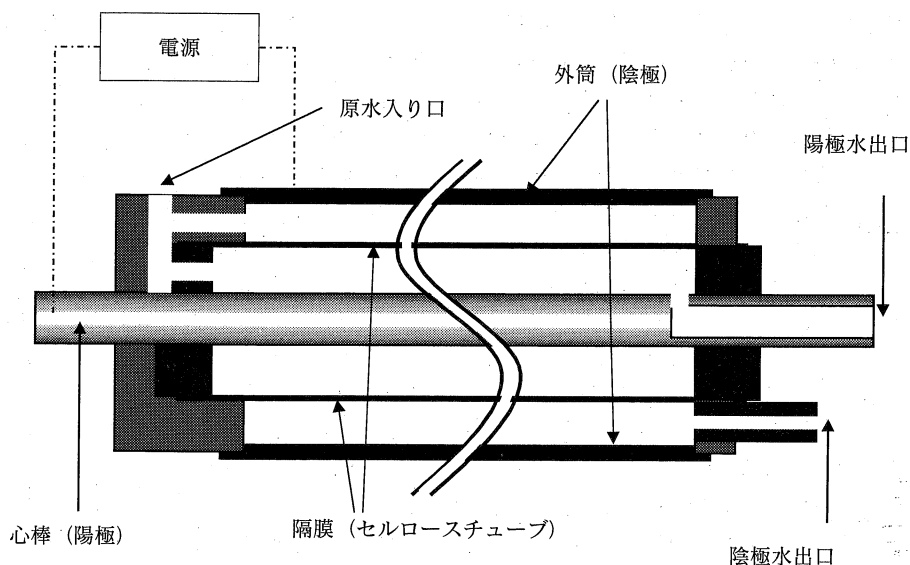


図3 パイプ式隔膜電解槽

一つあった。電解の最中に塩素のような臭いを感じていたのである。そこで考えたのは、水道水には殺菌に使われた塩素が遊離型の他にも結合型として残留しており、それが電解によって再び活性型に変化している可能性がないだろうかということである。しかし使っていた電解槽は隔膜の耐久性がない上に、均一な流れを確保することが容易ではなかった。そこで、それ以降の試験に使うことは諦め、新しい電解槽を作ることにした。次の電解槽は、電極に白金メッキのエキスパンドネットを、隔膜にはフッ素樹脂製の無極性導電膜を使い、フィルタープレス式に構成したものであった。この電解槽を使って、まず最初に、前から気になっていた殺菌への塩素の関与を確認する試験を行うことにした。純水でいろいろな物質の希薄溶液をつくり、次々と電解し殺菌効果を確認した。使用した物質は塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、塩化カリウム、水酸化カリウム、重炭酸ナトリウム等々、試薬棚にあったほとんどのものである。その結果、塩素イオンを含む物質を使ったときのみ殺菌効果があり、それ以外では明確な殺菌効果は確認されなかった。これにより殺菌の本体は塩素つまり次亜塩素酸である可能性が高くなったが、同時にちょっとがっかりした。魔法の水の魔法が解けてしまったのもあっ

たが、電解水開発の契機となった問題点を抱えている次亜塩素酸ナトリウムと同じ成分が殺菌の本体と分かってきたからである。念のために塩素殺菌していない地下水で試しても殺菌効果のある水は得られず、やはり塩素が魔法を掛けていたのに間違いないと確信した。そのころ開かれていた講演会ではまだ魔法が利いていた。

(3) 電解水の殺菌力

当初パイプ式の電解槽で水道水を電解している頃の殺菌水は、有効塩素濃度が2～3ppmと低かったにもかかわらず、 10^6 /mlの大腸菌を15秒以内にほぼ0にする殺菌力があり、そのとき分子状次亜塩素酸の殺菌力の強さを初めて実感したのであった。殺菌の本質が塩素とは言え、低い有効塩素濃度で使うことができれば、次亜塩素酸ナトリウムに関わるいくつかの問題点がクリアされる可能性があるので気を取り直し、以後は実用化を目指して、効率の良い電解装置および電解方法为目标に開発を進めることとした。このときの思い直しが、その当時予想していなかった微酸性電解水の優れた性質に辿り着くターニングポイントだったのである。

2-2 現場の声と方式の変遷

(1) 隔膜式電解槽のスケールアップ

実用化のためには現場での試験と評価を受ける

ことが必須であるので、それまで試作した試験装置の中で最も扱いやすいと考えられる方式を現場試験ができる規模にスケールアップすることにした。しかし、計算してみてもびっくりした。そのとき想定していた現場試験を実施するのに必要な最低能力が高々600l/hだったのにもかかわらず、電解槽は大人4人掛かりでやっと持ち上げるような代物であった。フィルタープレス方式のため電極面積が広くなればなるほど側板の受ける圧力は大きくなり、漏れを防ぐための締め付けが大掛かりになったのである。装置全体のサイズは人が入れるプレハブ物置程度もあった。ただ、持ち込んだ工場担当者は特に驚いた様子ではなかった。このような機能の装置は過去になく比較のしようがなかったからだろう。ともかく何とか現場に搬入し試験は始まった。そして次々と問題が発生したのである。しかし、後で考えると、このときの問題点はすべて最終的な装置に導く道標となったのである。そのとき工場から指摘された主な問題は次のようなものだった。

- ①陰極水として捨てられる水がもったいない。
 - ②生成水を貯留するステンレスのタンクやバルブなどが錆びて駄目になった。
 - ③貯留タンクに貯留しておいた水の殺菌効果が低くなっているようだ。
- タンクや配管を錆びさせたときは随分と気まずい思いをした。もちろん以後は樹脂タンクを使うことにした。その他、次のような技術的問題もあった。
- ④電極極性の切り替えをしても1カ月程度使うとスケールが付着し生成効率がひどく低下する。
 - ⑤隔膜が消耗する。

(2) 陰極水の一部を原水に戻す方式

工場から指摘された問題のなかで、最も大きな問題は陰極側の水を捨てることであった。試験装置は時間当たり600lの能力(つまり捨て水も600l)なので、その程度では大きな問題ではなかったが、実用機はそれの数倍から10倍以上必要となる計算なので、捨て水の量もばかにならないことが分かっていたのである。また、開発の目標の一つである、資源の浪費の低減にも反していた。そこでまず、あまり大きな方針転換をしないで捨て水を減らす方法を考えたがなかなかうまくいかなかった。

浮かばず、窮余の策として、陰極側の水の一部を原水に戻す方法を試すことにした。すぐに装置を改造して試してみた。当然戻し水の分捨て水は減り、生成水はややpHが上がった。殺菌効果は変わらなかったで、その状態で暫くの間試験運転した。しかし、後日点検してみると、スケールの付着はむしろ増えたと、当然無駄水がなくなるわけではなく、現場も納得していなかった。さらに、機械は複雑になったし、pHを安定的に制御することは困難を極めた。そしてこの方法は袋小路と判断しすぐに放棄した。

(3) 食塩水に少量の塩酸を混合し

陰極水の全量を原水に戻す方式

捨て水をすべてなくすためには、陰極水の全量を原水に戻してやればよいが、そうすると生成水の液性がアルカリ性になって都合が悪い。そこで、予め原水を酸性にしておけばよいと考え、原水に食塩の他に塩酸を少量添加する方法を検討することにした。添加する塩酸の量を調整することにより陰極水を全量原水に戻しても目的の水質の生成水が得られるようになった。この方法で得られた水の殺菌効果は十分あったし、捨て水もなくなった。しかし、他の課題、つまり、ステンレスの発錆、貯留中の効果低減、電極へのスケール付着、隔膜の消耗、さらに電解槽のサイズの問題は相変わらず未解決のままだった。ここに及んで、これらの問題を解決し実用的な装置を開発するには、抜本的な発想の転換が必要であるとの思いを強くしたのであった。

2-3 最終結論「塩酸」—微酸性電解水の完成

(1) 塩酸のみを原料にすること

まず今後解決すべき課題を個々に検討した。

①電極へのスケール付着

これまで陰極に付着していた白いスケールを分析してみると、90%以上がカルシウム塩であり、塩酸を加えると容易に溶解した。工場の原水は地下水を使っていたため、水の硬度が比較的高く、なおさらスケール付着が目立ったのであろう。対応策として考えられるのは、まずは原水の軟水化処理である。しかし、それには余分な軟水化装置が必要になり、その分、初期コストや、ランニングコストが上がるし、装置のサイズも大きくなる。

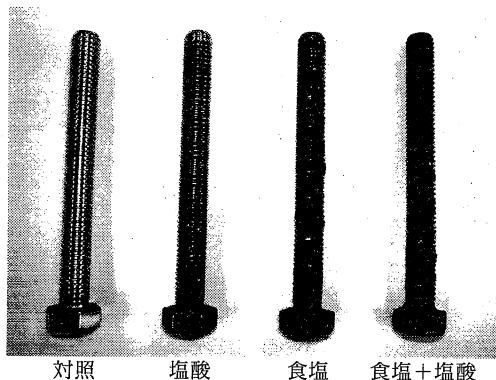
それらはユーザーにとってマイナス要因と考えた。

② 隔膜の消耗

隔膜の消耗は電気を流す以上、程度の差はあっても本質的には避けられないように思われた。また、導電性の膜を使ったとしても電気抵抗が大きくなるのでエネルギーロスの原因にもなる。さらに構造も複雑になる。従って、結局この問題の根本的な解決法は隔膜を使用しないことしかないと思われた。しかし、食塩を使う以上隔膜がないと液性はアルカリ性になってしまう。アルカリ性にしたためにはどうするか。

③ ステンレスの発錆

ステンレスの錆は食塩に少量の塩酸を添加した試験を行っているとき最もひどかったという記憶があった。気になっていたので、後に試験で確認してみた。つまり、塩酸と食塩のどちらが錆の発生に影響が大きいかである。当初は塩酸が最も影響が大きいのではないかと考えていた。試験は、0.5モル食塩溶液、0.5モル塩酸および0.5モル塩酸と0.5モル食塩の1:1混合液の3に、ステンレス(SUS304)のボルトを、下半分だけ液に浸る状態に浸漬し、容器に密栓し室温で6カ月間保持する方法で行った。結果の写真を図4に示した。塩酸のみでは表面にだけ薄い錆ができたが、簡単に落ちる茶色の錆でそのまま使用可能だった。食塩の場合は黒褐色の厚い錆が生じて内部にも腐食が及んでいた。錆を落とすと表面に凹凸が生じて使用できなかった。塩酸と食塩の混合物では、食



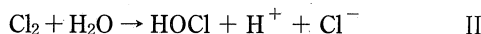
0.5MOL HCl, 0.5MOL NaCl, 0.5MOL HCl+0.5MOL NaCl 溶液に 6 カ月間、下半分を浸漬した結果

図4 発錆試験結果

塩のみと類似した腐食状態でさらに進んだ状態だった。つまり、食塩と塩酸が混ざった状態で使用することがもっとも発錆しやすいことが確認されたのである。

(2) 塩酸そのものを原料にする発想

以上3項目の検討結果から導かれる結論は、食塩を使うことがこれら不具合の主な原因であるということである。ところで、食塩電解時の陽極室反応が次の通りであることは各成書から知っていた。



つまり、塩酸は酸性電解水の常在成分である。であれば初めから塩酸のみを原料としても問題ないのではないかと考えた。上の式を見れば電解の程度により塩酸の残留量を変えることができるため、pHのコントロールも可能であろうと予想した。

しかも、この方法であれば食塩を使わなくても殺菌用水の生成が可能であり、隔膜も必要ないと思われた。もう一つ塩酸に惹かれる理由としては、塩酸には以前から食品添加物の規格があったで、将来この水を食品添加物にするときに都合がよいのではないかということもあった。これらが塩酸のみを原料にするという発想を後押ししたのである。

早速塩酸を適宜希釈したものを原料として無隔膜電解槽で電解する試験を始めた。使った電解槽は前から使っていたフィルタープレス式の隔膜を外したものである。そして、これまで生成していた電解水と同じpH2.5前後のものが、原水の塩酸濃度および電解槽内の滞留時間と電流値を調節することによって生成できることがすぐに確認された。有効塩素濃度も同じく調節可能であった。この当時は電解槽から排出される液を、希釈しないでそのまま使用できるような濃度で生成していた。もちろんこのようにして生成された電解水は、有効塩素濃度が10ppm未満であったが、殺菌力は以前食塩溶液を隔膜式電解槽で電解したものと差はなかった。

(3) pHの変更(強酸性から微酸性へ)

しかし、この時点でもまだ次のような、未解決あるいは新たな問題があった。

① 貯留中の効果低減

この段階ではまだ短い時間で有効塩素濃度が低

下するという問題はクリアできていなかった。従って、一時的な使用量増加に対する生成能力不足を補うために利用される貯留タンクは使うことができなかった。そこで最大使用量と同じかそれ以上の生成能力の装置を設計することが必要と考えていた。

②タンクヘッドスペースの錆

成分の一部がガスとなって空中に飛散することが理由と考えられるが、殺菌のためにタンクに貯留すると、ヘッドスペース部分が比較的短時間に錆びた。また、配管なども上部にスペースがある状態で放置すると錆が発生した。さらに、このように気相にガスが飛散することが他の不具合の原因となることも危惧された。

③レタスの痛み、色変り

この水の効果的な使用方法の一つと考えていたものに生食野菜の殺菌があったが、あるユーザーと打合わせしている席で、pHが低すぎると褐変しやすいという助言があった。実際にレタスで試してみると確かに水道水に比べて幾分褐変するのが早い傾向が見られた。

④植物の酸やけ

細菌やカビに効果があることから、この水を農薬のように使えないかという提案が出てきた。植物に使うなら、効果の前に植物に害がないことが第一条件である。幸いこの時点で食塩は使ってなかったのも塩害の心配はなかった。しかし、直接植物体にかけたときの影響を調べておく必要はあ

るので、容易に手に入った観葉植物、キュウリ、トマトなどで試験を行った。それぞれの葉に、1日1回、1週間継続してかけて様子を観察してみたところ、観葉植物は特に目立った変化は見られなかったがキュウリやトマトでは葉の一部に損傷が見られるものが出てきた。

これら①～④の問題点の原因を考察してみたところ、①および②はpHが低すぎることによる塩素ガスの発生が関係していると思われた。③の原因は分からなかったが、④はいわゆる酸性雨¹³⁾と同じ原因ではないかと推測された。従って③を除いた問題は適正なpHを選ぶことによって解決可能と結論した。しかし、今までより高いpHにシフトすればよいことは分かったが、具体的に範囲をどのようにすればよいかについてはさらに検討が必要であった。このとき範囲決定の指標にしたのは、低い側は塩素ガスの発生、高い側は分子状次亜塩素酸の存在比率である。

(4) 適正pHの決定

①低pH側の決定

低pH側で平衡関係にある塩素化学種は Cl_2 と HOCl である。反応式は式IIのとおりであり、平衡定数は次式のとおりである。

$$[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]/[\text{Cl}_2] = 4.5 \times 10^{-4} \quad \text{III}$$

この式を使って、pHに対して、分子状次亜塩素酸(HOCl)と単体塩素(Cl_2)との存在比率を算出しグラフにしたのが図5である。この図から単体塩素の存在比率が増えてくるのはpHが3を

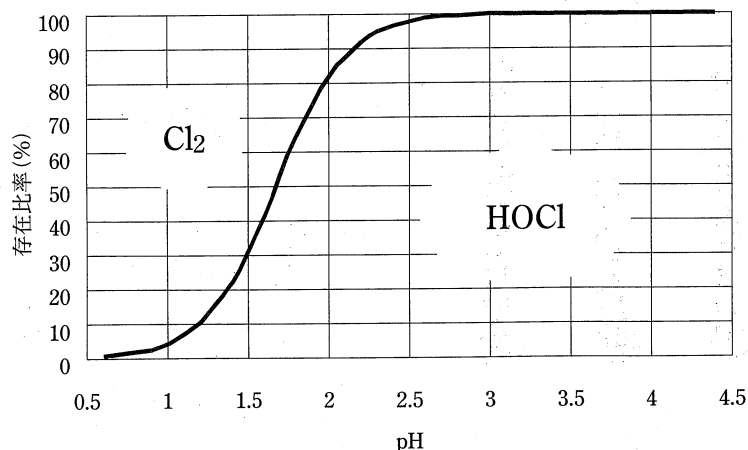


図5 分子状次亜塩素酸(HOCl)と単体塩素(Cl_2)の存在比率

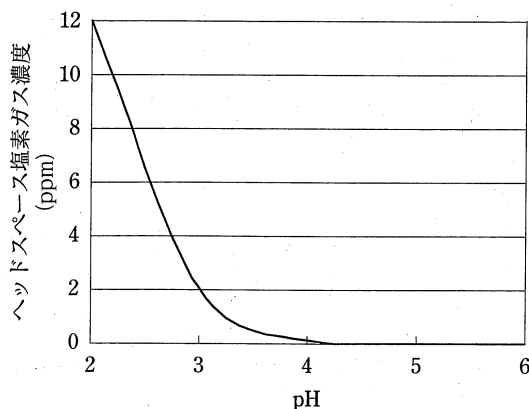


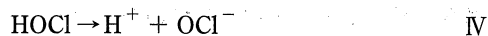
図6 曝気攪拌使用時の塩素ガス発生量

下回るあたりからであるのが分かる。しかし、それがどの程度塩素ガスの逸散と関連するかは明確ではなく実際に試験で確認することにした。容器にpHの異なる電解水を入れ、強制的に空気を吹き込んでバブリングしヘッドスペースの塩素濃度を測定してみた。結果は図6の通りで、pHが4を下回るあたりから明確な塩素ガスの発生が見られた¹⁵⁾。そこで、安全を考慮しpH下限値を5としたのである。

②高pH側の決定

高いpH側では分子状次亜塩素酸と次亜塩素酸イオン(OCl^-)の平衡関係になるが、十分な殺菌効果を確保するには分子状次亜塩素酸の比率を極力高く保たなければならない。分子状次亜塩素酸

と次亜塩素酸イオンの平衡式と平衡定数は次の通りである。



$$[\text{H}^+][\text{OCl}^-]/[\text{HOCl}] = 2.7 \times 10^{-8.14} \quad \text{V}$$

V式から計算した分子状次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンの存在比率をpHに対してプロットしたのが図7である。pHが7を超えると急激に次亜塩素酸イオンの比率が高くなるのが分かる。そこで分子状次亜塩素酸の比率が9割以上である6.5をpHの上限とした。

このようにして、pHの範囲である5以上6.5以下は決まった。前回も書いたが、このpH範囲が偶然「医薬部外品原料規格」¹⁶⁾に記載されている液性呼称の「微酸性」の範囲に該当していたため「微酸性次亜塩素酸水」と命名され、「微酸性電解水」と呼ばれるようになったのである。

(5)適正有効塩素濃度の決定

有効塩素濃度は殺菌力と弊害惹起の最も重要なファクターであり、その濃度をどのように決めるかは、微酸性電解水の開発過程で最も重要な項目の一つであった。しかし、開発初期は、まず生成した水の殺菌効果を試し、次に有効塩素濃度を測定していたが、取り敢えず殺菌効果が見られる濃度であれば問題なく使えるだろうと考え、漠然とした広い濃度範囲を想定していた。はつきりと数値範囲を決めたのはかなり後になって、食品添加物の指定を考えるようになってからである。

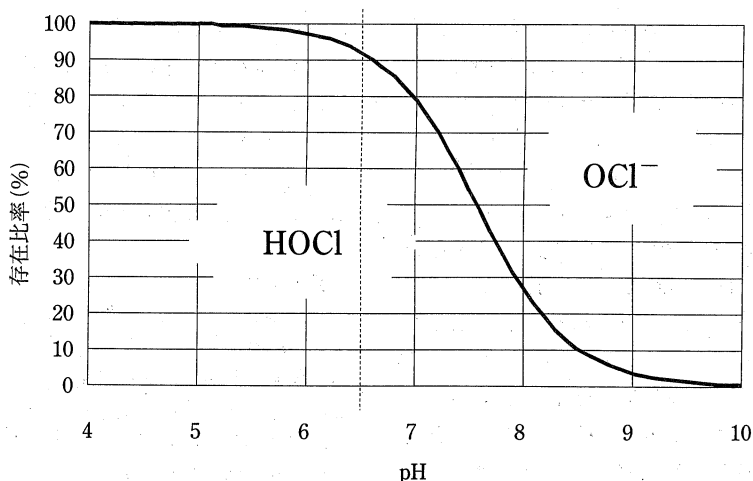


図7 分子状次亜塩素酸(HOCl)と次亜塩素酸イオン(OCl^-)の存在比

前回書いたようにこの水の開発目的は食品製造用の設備機器の殺菌であり、洗剤で洗浄した後の殺菌に使うことを前提としていた。従って、殺菌試験はその状況を想定し、有機物のほとんどない状態で微生物とこの水が会合する条件で行っていた。だから当初調製していた水の有効塩素濃度はせいぜい数ppmだった。しかも、開発目的の一つは、異味異臭事故の原因とならないことであつたため、有効塩素濃度は効果のある濃度で、できるだけ低いことという意識があつた¹⁷⁾。そのまま、設備機器の殺菌だけをターゲットに開発が進められていたなら、現在の10ppmよりはるかに低い値が下限値として設定されていたはずである。ところがそのころ、外部から食品そのものの殺菌に使えないかという話があり、試験することになった。殺菌対象は生野菜や魚介類であつたと記憶している。試験を進めていく中で、食品の種類によっては考えていた数ppmという濃度では失活が早すぎて、必要な接触時間が得られず、なかなか満足される殺菌効果が得られないということが分かってきた。そこで徐々に濃度を上げながら効果の確認をした結果、10ppm程度であれば、大抵の食品で現場が納得する結果が得られるということを確認し、切れのよい10ppmを下限値としたのである。

一方、上限値は殺菌効果だけでみると高いほどよさそうで、上限が設けにくいので、やはり、異臭味の原因とならないことを最重要条件として検討した。そこでまず、風味に対する影響をレタスと飲料を使って調べた。試験に用いた濃度は、その当時、多用され、また問題も起こしていた次亜塩素酸ナトリウムの濃度が100ppmであつたため、それより十分に低い必要があると考え、40～50ppmとした。レタスを試料水で15分間緩やかに攪拌しながら殺菌し、水切りし、ポリエチレン袋に詰め、冷蔵庫で30分保存後食味試験を行った。水道水で同様に処理した物と比較した結果差は検出されなかつた。一方、飲料としてはオレンジジュースを使用した。飲料の製造設備をこの水で殺菌し、排出した場合に、残液として混入する最悪の事態を想定した量の10倍として5%混合し、同じく水道水を5%混合した物と比較した。この結果でも、味が薄いなどの指摘は見られたが、

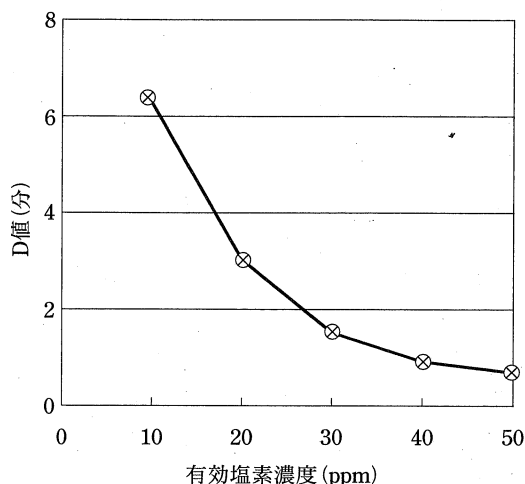


図8 殺菌速度(D値)の有効塩素濃度の関係

対照との差は検出されなかつた。これらの試験から、40～50ppm以下であれば風味異常の原因となることはなさそうであると考えられた。

次に、有効塩素濃度塩素の違いに応じた殺菌力の変化を調べてみた。細菌の栄養細胞を使うと秒単位で死滅するため正確な測定が不可能であつたので、細菌芽胞 (*Bacillus subtilis* 芽胞) を使用した。各有効塩素濃度におけるD値 (菌数を1/10に減らすのに必要な時間 (分)) を計算してグラフに示したのが図8¹⁸⁾である。この図によると、殺菌力 (殺菌速度) は有効塩素濃度の増加と共に急激に強くなるが、その率は有効塩素濃度の増加と共に緩くなり、30ppmを超えると実用レベルでの殺菌力増加はほとんどなくなることが分かる。

これらの結果を総合的に判断し、十分な殺菌力があり、かつ風味異常などの問題を生じない濃度の上限を30ppmとしたのである。

このときが今と同じ成分の微酸性電解水が誕生したときで、2000年の春であつた。

参考文献

- 13) 田中丸重美：日本農業気象学会、54 (2)、155 (1998)
- 14) 柴崎 勲：食品殺菌工学、p211 (1969)
- 15) 土井豊彦：防菌防黴、30 (12)、43 (2002)
- 16) 医薬部外品原料規格、通則〈別記Ⅱ〉
- 17) 土井豊彦：食品工業、40 (4)、43 (1997)
- 18) 土井豊彦：クリーンテクノロジー、2000.4、p.44

微酸性電解水

土井豊彦

はじめに

前回までは、微酸性電解水の誕生までの話を書いてきた。微酸性電解水そのものは実用的な条件を満たすものがどうにかできあがった。しかし、本当の実用化は生成する装置の完成を待たなければならなかった。微酸性電解水が完成した段階で、開発に利用していた生成装置はまだ多くの課題を抱えておりとても実用に耐えるものではなかった。例えば、試験装置を技術的に可能な限度までスケールアップしたとしても、生成能力は現場の要求を満たすには小さすぎたし、生成効率、設置サイズ、装置の耐久性等にも実用化に向けての課題を残していた。そこで、今回は本当の実用化に向けての装置の開発について紹介したい。

3. 電解方式および装置の改良

3-1 電解方法の改良

(1) 希薄溶液電解の問題点

これまで検討してきた電解水はすべて、開発開始時の、希薄食塩溶液を隔膜式電解槽で電解する方式の影を引きずっていた。塩酸を原料にするようになって、原水で最終段階まで希釈した希薄

溶液を電解し、生成水をそのまま利用する方式であった。この方法が抱えている問題点は次のようなものだった。

- ①電解しなければならない原液量が多いことや、イオン濃度が稀薄なため、必要な電解時間を確保するのに電極面積を大きくする必要があり、その結果電解槽が大型になる。
- ②希薄液を電解するため電気抵抗が大きく、その分電圧を高くする必要があり消費電力が大きくなる。また副生成物の生成も心配である。
- ③電極に到達する塩素イオン量が少ないため、消費電力に対する塩素の発生効率が悪い。
- ④以上の結果大能力の装置を作るのが困難である。

①の問題に付随する問題は多い。電解槽はこの装置のコストの最大項目であるので、電解槽の大型化はそのまま装置のコストアップに繋がる。また、電解槽が大きくなれば電極面や槽の側板が受ける水圧も大きくなる。例えば電極面積が $4,500\text{cm}^2$ 程度であっても、電解槽の下流の圧力損失が 0.01MP もあれば槽の側板には 450kg 以上の力がかかるため堅固な構造とする必要があり、これも同じくコストアップと大型化の原因となる。また、電解しなければならない水量が多いと、口径の大きな配管が必要となり引き回しのスペースも大きくなる。さらに、それに配置するバルブや継手も大型のものを使うことになる。結果として装置全体の大型化と価格アップにつながり、メン

テナンス性能も低下する。

②の問題はさらに深刻な問題をはらんでいる。電解電圧としては、目的とする物質を発生させるのに必要な最低電圧が望ましい。いたずらに電圧を高くすると、副生成物が生成される可能性がある。希塩酸を酸化イリジウム/白金触媒電極で電解したときに、電圧に応じて発生が確認された物質を図9に示した。一方、高抵抗の中を無理に必要電流を流すために、ジュール熱の発生量が増え槽内温度が高くなる。槽内温度は電極寿命に影響する重要因子の一つであるので電極寿命の短縮によりランニングコストのアップに繋がる。もちろん電極以外の電解槽部材にも悪影響を与え、それを避けるために場合によってはより高度な耐食材が必要になることもある。

③の問題も電力の効率に関するものである。塩素イオンの電極酸化反応は、一定濃度以上であれば塩素イオン濃度について一次反応であるという¹⁹⁾。従って、希薄溶液では単位電流当たりの塩素発生量も少ない。だから、前の問題と同じく、必要な生成能力を確保するには装置の大型化を免れない上に、エネルギーコストも高くなるのである。

このように装置技術上の多くの問題が考えられるが、これら諸々の問題以前に考えなければなら

ないことがほかにもある。そもそもこの装置は生産設備等の殺菌を目的とする補助設備なので、自ずと配分される費用には限度がある。さらに従来の殺菌方法との費用比較も重要である。それらを大幅に超えるような初期費用やランニングコストでは実用化は困難である。一方、装置サイズにしても限られた空間に設置できなければ採用の可能性はないのである。試みに、希薄液電解方式について、実験から得られた数値を基に中規模飲料工場が必要と考えられる時間当たり10tの生成量にスケールアップ計算をしてみた。すると、陽極の総面積が約90,000cm²となった。20セルとしても1枚の電極サイズは例えば45×100 (cm) となり、保持枠、スペーサー、給水取り合いなど必要な構造をすべて含めた槽全体のサイズは凡そ60×170×60 (幅、高、厚cm) ほどで、重量は1トンを超えるものとなった。またこの電解槽を組み込む装置全体のサイズはとても中規模工場で受け入れてもらえるサイズではなかった。このようにこの方式で大能力の実用装置を製作する事は困難であるというのが③の問題である。

このような考察を経て希薄液電解方式の実用化は困難であると結論した。

(2) 高濃度液電解後希釈方式の採用

前段で説明した問題を解消する上で最も重要な

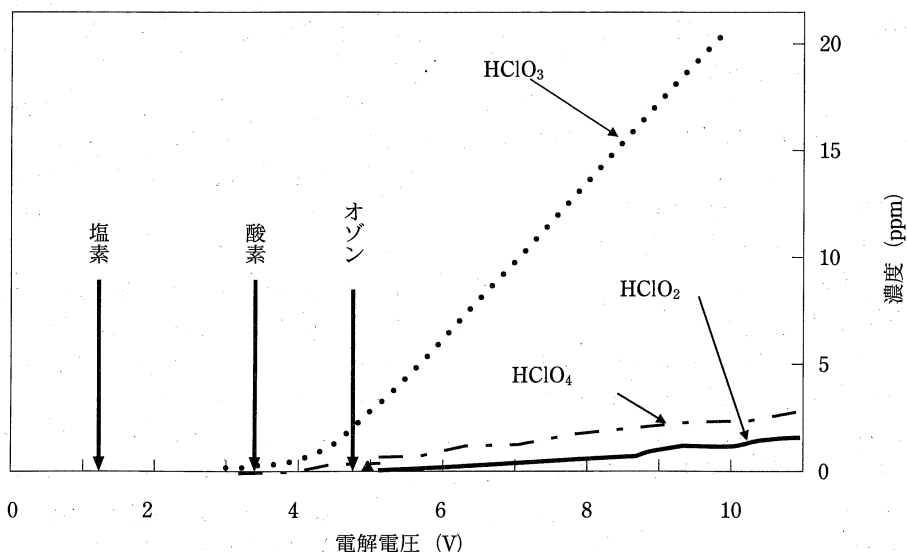


図9 塩酸電解における電圧による発生物質

キーワードは小型化である。小型の電解槽を使い、低電圧で電解できなければ実用化は困難ということである。塩素イオンの電極酸化反応が、塩素イオン濃度について一次反応であるならば、電極酸化反応効率を上げるには塩素イオン濃度を上げればよい。つまり、高濃度の塩酸を電解すれば時間当たりの塩素発生量は増加し高濃度の次亜塩素酸溶液を生成できるはずである。液の導電率も濃度に応じて高くなるので電圧も下げられることになる。それまで電解していた原液濃度は0.01%以下であるが、それを5%程度に濃くすると、原液の電気抵抗率は900 Ω cmから2 Ω cmと約1/450となる(図10)。さらに希釈後電解に比べると電解する液量は大幅に少なくなるので電解槽の小型化も可能であることが予想された。もしその通りであれば、高濃度の塩酸を電解した後使用濃度まで希釈する方法を採用することによって、前段の問題は水解するはずである。そこで、塩酸の濃度を従来の数百倍高い濃度にして電解してみた。結果は予想どおり高濃度の生成液が得られ、それを希釈することによって、以前と同じ有効塩素濃度と液性の生成液が得られることが確認された。また、生成能力も飛躍的に大きくすることが可能で、生成効率の大幅改善も期待された。しかし、生成原液は、計算上数千~1万ppm程度の、高濃度塩

素液であり、液漏れ防止対策や効率のよい希釈方式を工夫する必要は残っていた。

続けて、高濃度電解希釈方式を具体化するために、最適な電解濃度や電解電圧などの検討を行った。

(3) 適正な原液濃度の決定

原液濃度を評価する指標としては、単位時間当たりの塩素発生量、発生効率(消費電力当たりの発生量)、取り扱いの便宜性および電極へのダメージの程度の4である。電解槽の規模ごとに塩酸濃度を設定するのは不合理であるので、実用上想定される最小の電極面積での効率を調べるために回分式の試験電解槽(図11)を使って、塩酸濃度に対する塩素の時間当たり発生量と発生効率を調べた。定電圧で2分間電解し発生した塩素量を測定した結果は図12の通りである²⁰⁾。塩酸濃度が3%を超えたあたりから発生量はほぼ一定になり、発生効率も緩やかな上昇に変わる。そこで、適正濃度の低濃度側を3%とした。高濃度側は電解性能上は限度はないように思われる。しかし、濃度が高すぎると次のような問題点があった。

①原液の供給量が極微量になり、均等供給に対応できるポンプが存在しないが、存在しても極めて高価である。

②腐食性が強く、ポンプ、供給管路、電解槽に対

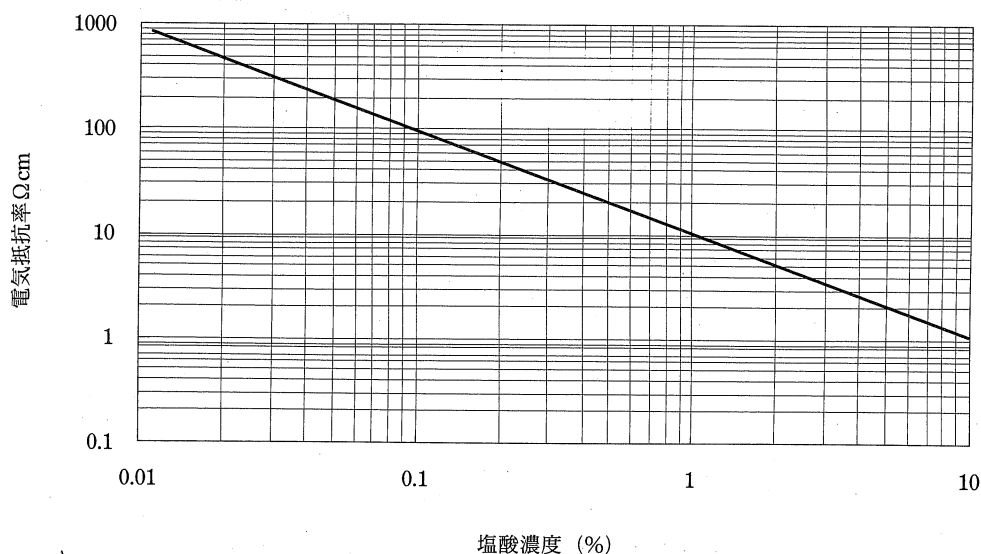


図10 塩酸濃度と電気抵抗率

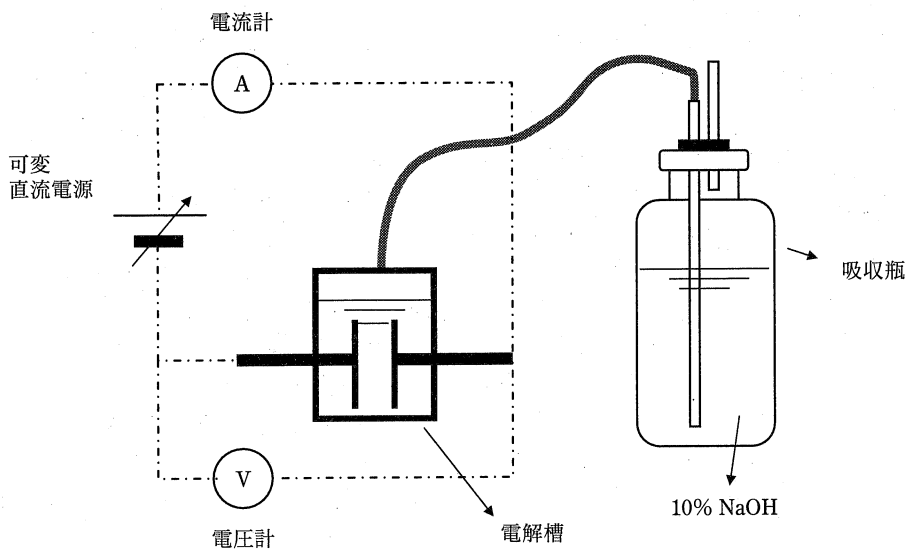
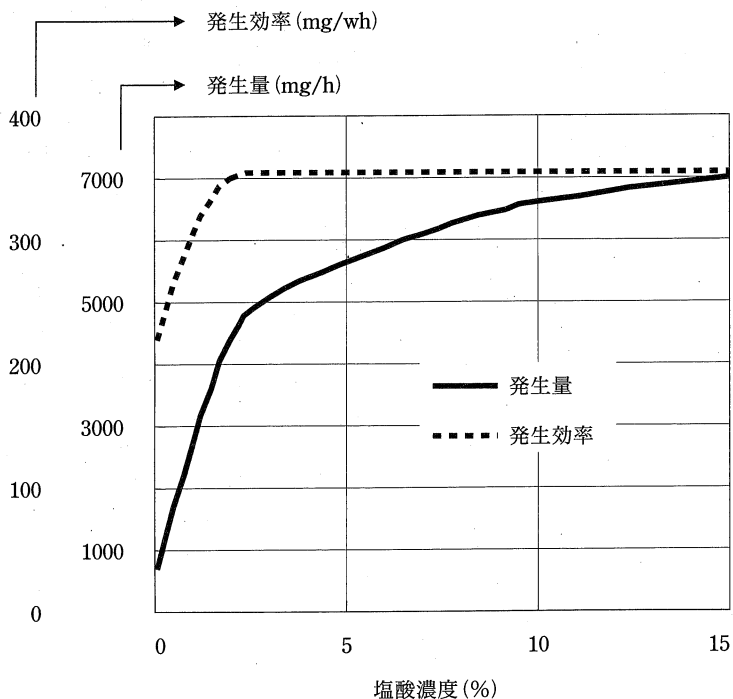


図11 回分式電解槽

する悪影響が大きい。

③塩化水素ガスが発生し、取り扱いが不便でポンプ性能にも影響する。

そこで経験的にこれらの問題が発生しない濃度として9%以下、より安全性と経済性を考慮する場合は6%以下とした。



(電極間隔 3 mm、電圧 2.7 V、電流は成り行き、電極面積 20 cm²)

図12 塩酸濃度と塩素の発生

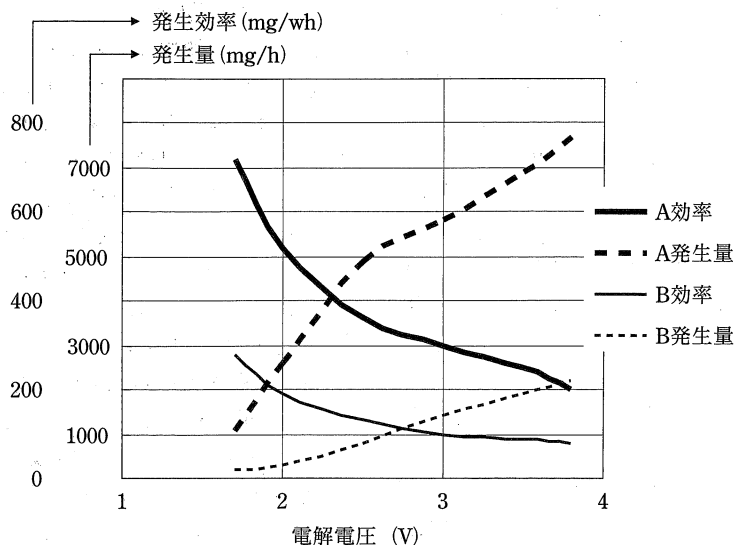


図13 AB2種類の電極による塩素発生量と発生効率

(4) 適正電圧の決定

適正電圧を決定するときの指標は塩素発生量、消費電力に対する塩素発生量および副生成物の生成である。図11の試験電解槽を使って、種々の電圧で最低濃度の3%塩酸を2分間電解し、設定電圧ごとに塩素発生総量と単位電力当たりの塩素発生量（発生効率）を調べた。結果は図13に示

した通りである。塩素発生量の増加に伴って発生効率が低下しているのが分かる。電極Aの同じデータを使って、電流がすべて塩素生成に利用された場合の理論塩素発生量に対する実際の発生量の比率（%）を、電圧に対してプロットすると図14のようになり塩素発生以外に電流が使われている様子が分かる²⁰⁾。この電流のロスはそのほ

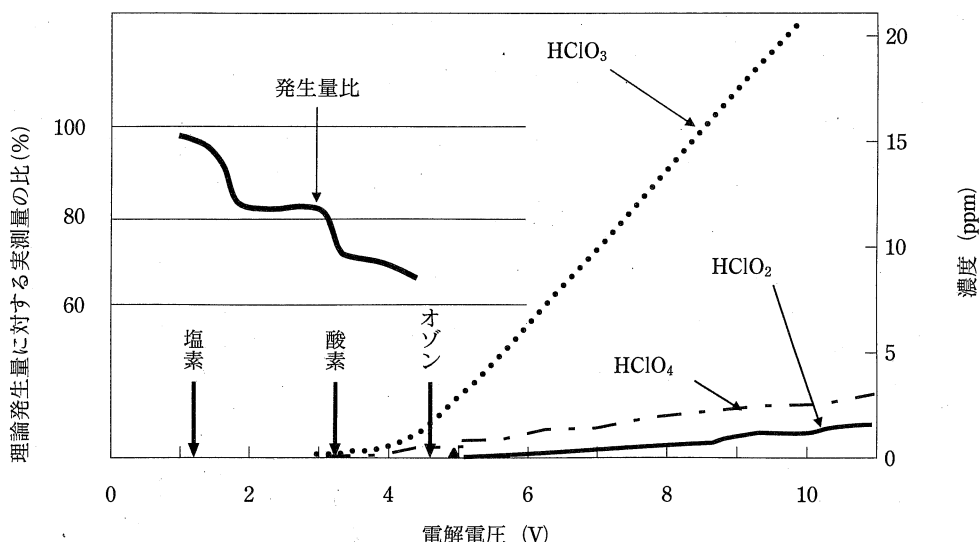


図14 塩酸電解における塩素の発生率

とんどが回路や液中を流れるときのジュール熱となっているものと考えられるが、図14からも推測されるように一部は副生成物の生成にも消費されているものと思われる。これらの結果から電圧は2Vから4V程度が妥当であると判断した。

(5) 新電解方式

以上の検討の結果、それまで抱えていた実用化の問題点のすべてが解消され実用化に向けて大きく前進したのである。高濃度液を電解した後希釈する方式によって改善された主な項目は次の通りである。

①電解槽を初めとする装置の小型化が可能となった。これを具体的な例で示してみる。前に例としてあげた10,000l/hの能力で計算すると、電極の総面積は6,900cm²となり、全量電解の1/10以下である。これを、常用していた触媒で被覆した平板電極を使い、20セルで設計すると、付属品を含めたサイズは20×30×15(幅、高さ、厚み、cm)程度となり、一人で十分扱えるサイズと重量になる。またこれを組み込んだ装置全体でも60×60×140(幅、奥行き、高さ、cm)程度で設置場所に困る大きさではなくなった。消費電力は約800Wである。

②生成能力も画期的に大きな装置の製作が可能になった。10,000l/hの装置が前述の通りであり、電極サイズ等は比例計算に従う。例えば100t/hの能力であれば、計算値に合わせてサイズを計算し直しても良いし、10t/h用の電解槽を10機並列運転する方法でも良い。

③消費電力は前述の通り10,000l/hの装置で約800Wであるのに対し、希薄液電解方式では600l/hの試験機で使用していた電源が3kWだったので単純に比例計算すると、10,000l/hでは50kW必要だったことになり、およそ1/60になった。

④電解電圧を適正に選んでいるので副生成物の発生はないか、極微量である。

このようにして、最適な電解方式が決定され、前の微酸性電解水の仕様決定とあわせて、実質的に微酸性電解水の開発を終了した。

3-2 電解装置の仕様

前段までで微酸性電解水とその生成方法について基本事項は決まったが、実際に使用する装置については、他にもさまざまな選定項目がある。また、これらの項目は現在でも規模や用途に合わせて組み合わせを変えたり、さらに高機能化を目指し、新規の材質や技術を継続検討しているものでもある。しかし、これまで決定した基本的な仕様はすべて共通である。

(1) 単極式と複極式

通常の電解槽は板状の電極で構成されており、1枚の陽極と1枚の陰極で構成されたもの(単セル槽)から、3枚以上の電極で構成されたもの(多セル槽)まである。それらの仕様は能力、設置スペース、冷却性能などを勘案して設計される。また、電極と電源の結線方法の違いによって複極式と単極式および両者を組み合わせた複合式などの方式があり、それぞれに得失がある。単極式ではすべての電極が電源の陽極または陰極に結線されており、1個の電極は陽極または陰極のどちらか一方の機能のみを果たすようになっている。一方、複極式では電源に結線されていない電極が存在し、その電極は表と裏で異なる機能をする(図15)。1個の電極が複数の機能(極性)をするので複極と呼ばれる。塩酸電解の場合、複極電極の片面は還元作用で水素を発生し、その裏面は酸化作用で塩素を発生する。

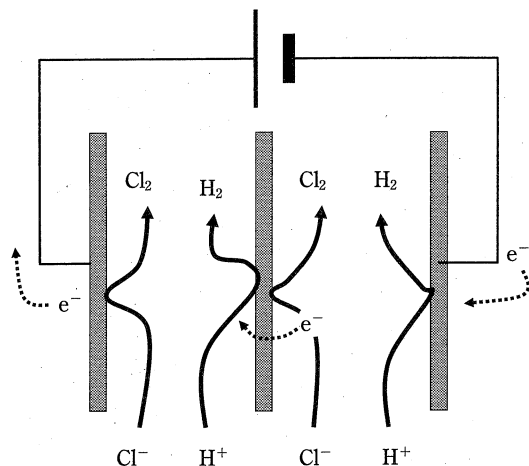


図15 複極式電極の表裏の機能の違い

まず、単極槽の長所・短所は次の通りである。

長所

- ・電極端面隙間を通しての無効漏れ電流の心配がないので極ごとの端面シールが不要。
- ・セル数を増やしても電源電圧は適正電解電圧（微酸性電解水では2～4V）と同じであり安全である。
- ・電極の表裏で触媒材質を変える必要はなく、陰極用、陽極用それぞれに別の材料で製作するのが容易な分安価である。

短所

- ・全電流値は、単一セルに必要な電流のセル数倍となり、能力に比例して電流値が高くなり、給電配線材が大口径になる。
 - ・すべての電極に結線しなければならないので、構造が複雑になる。
- 一方、複極式の長所と短所は次の通りである。

長所

- ・電流値は生成能力に必要な全電流値をセル数で割った値でよいので電源の電流値はセル数に反比例して低くなり、給電配線材は細い物が使え製作が楽である。
- ・電源と結線するのは一部の電極だけなので構造が簡単である。

短所

- ・電圧は単一セルに必要な電圧のセル数倍となるので、セル数に比例して電圧が高くなる。
- ・漏れ電流により電力の効率が低下するので電極端面のシールが必要である。そのため、液体の均一な流れを確保するための工夫が必要になる。
- ・1枚の電極で表裏の機能が逆になるので、機能に合わせた触媒を使用する場合製作に手間がかかる。また、組み立てのときに表裏を間違える危険性がある。

このように、一方の長所が他方の短所になっている。この課題に関連して実際に経験した出来事を紹介しておく。

漏れ電流

当初の装置はすべて単極式を採用していた。やはり最も大きな問題は多数の端子の結線や液シールの材質と構造であった。その後、単極と複極を組み合わせた複合式にして問題を緩和しようとし

たがやはり完全な解決には至らず、複極式を試すこととなった。複極式にして、最初の失敗は電極端面の液絡シールの不完全さによるものだった。出来上がった試作槽を運転したところ、電流は計算通り流れているのに塩素の生成量は計算値より遥かに低かったのである。電流は大きな電圧降下（つまり大きな電気抵抗）のある電極を透過する経路ではなく電極の端面とケースの隙間を経由する無効な電流となっていたのである。実はこの問題は設計のときやや不安があったが、それ程の影響はないだろうと甘く見ていたのである。早速改造し、設計通りの性能が得られるようになった。

バイアス電圧

その後複極式の電解槽を採用していたが、あるとき奇妙な現象に気付いた。短時間でオンオフを繰り返して使用されている電解槽の電極寿命が、長時間連続運転されているものより確実に短かったのである。この原因としては、まずオン時の電流の高振れが疑われた。電気二重層への充電や、電解スタート時は極間にガス胞がなく抵抗が低いことなどが原因と考えられる。そこで、電解開始時に印加電圧を徐々に高くし、異常電流を回避する仕組みをして試験してみた。しかし、あまり明確な効果は見られなかった。そのような中で、電解槽に流れる電流を連続監視しているとき、電源がオフになってもしばらく順方向の電流が流れ続けることに気付いた（図16）。電解中、陽極は塩素イオンの電子を奪い取り、酸化反応を起こすアノードであり、陰極は電源から供給された電子を放出し、水素イオンを還元するカソードとして機能している。ところが一旦電源が切られても同じ極性を維持しているということは、陰極は電子を端子側に放出しているのでアノードであり、極面では酸化反応が起きており、陽極は電子を液側に放出しているのでカソードであり、還元反応が起きていることになる。その継続時間は図16から分かるように、電気二重層の放電²¹⁾よりはるかに長く、実際に電極表面で酸化還元反応が起きていると推測される。つまり電解槽が電池になっていると考えられるわけである。元々電極材質は、陰極側が還元に耐久性があり、陽極は酸化に耐久性のある材質が使われている。ところがこのよう

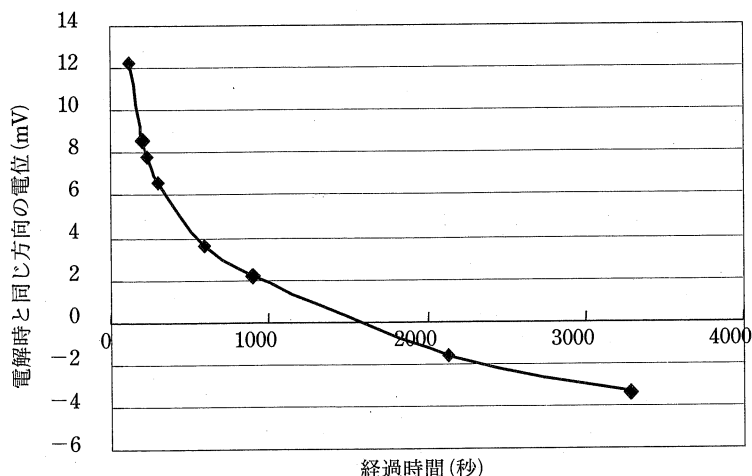


図16 電源OFF後の残留電圧変化

に電池になり、作用が逆になるとダメージを受けやすくなるのではないかと疑ったのである。実は、その前に使用途中の電解槽を、テストのため給電配線を外し、その後戻すときに誤って極性を逆にして配線したことがあった。それに気付かず運転してしまい、ほんの数分後に気付いてすぐ元に戻したが、もうその電解槽は機能を果たさなかった。これと同じ状況が軽微ではあるが頻繁に起きているなら当然寿命に影響すると考えたのである。これを避ける方法として考えられるのは電解休止中も順方向に低い電圧を掛けておく方法である。電解槽が電池化するのを防ごうという考え方である。そこで、当時試験用の標準電解槽として使用していた複極式の電解槽を使って試験を行った。電解のオンオフを繰り返す耐久試験の中で、オフの間はガスが生成しないギリギリのバイアス電圧を順方向に掛け続けるように構成した。しかし、結果は予想通りではなかった。バイアス電圧が適当でなかったのか、複極式では状況が異なるのかなどいくつかの問題点は考えられるが、まだ理由はあきらかにできていない。今後の課題として究明する予定である。なお、電極の耐久性自体は、並行して実施していた触媒材質や製作法の検討によって改良されている。

その後は、両結線方式の選択は電解槽の規模により使い分けている。単極式は大規模になると電

流値が大きくなり、給電回路の構成に無理が生じる。例えば時間当たり10,000l用の電解槽では、電流値が350A程度になるので給電材の断面積が大きくなり組み立てがしにくい。さらに問題は、電解液接液部の給電材にはチタンのような高耐食金属しか使えないことである。仮にチタンとすると、電気抵抗は銅の約30倍もある。そのため、ジュール熱の発生や電圧低下を防ぐには、350Aの場合、計算上の必要断面積は210cm²、つまり直径16cm丸棒相当となってしまう。一方、これを複極式の30セルにすると、直径は30mmで済む。従って、一定以上の規模の電解槽は複極式または複合式とし、小規模の場合は単極式も使うことにしている。

(2) 電極触媒の種類

電極触媒材料を選定するときの指標は、塩素の発生効率と耐久性である。通常、塩素発生側には酸化に強い酸化物系を、水素発生側には還元に強い単体系が使われることが多いようである。また被覆方法もメッキや焼成があり、概して製造コストはメッキが安い³が、耐久性や発生効率の面からは焼成の方が優れていた。しかし、いずれも材料により性能には大きな差が見られた。図13には塩素発生専用と称する触媒を使った電極の性能比較結果も示している。発生効率や発生量に数倍の違いが見られる。このような比較試験によって最

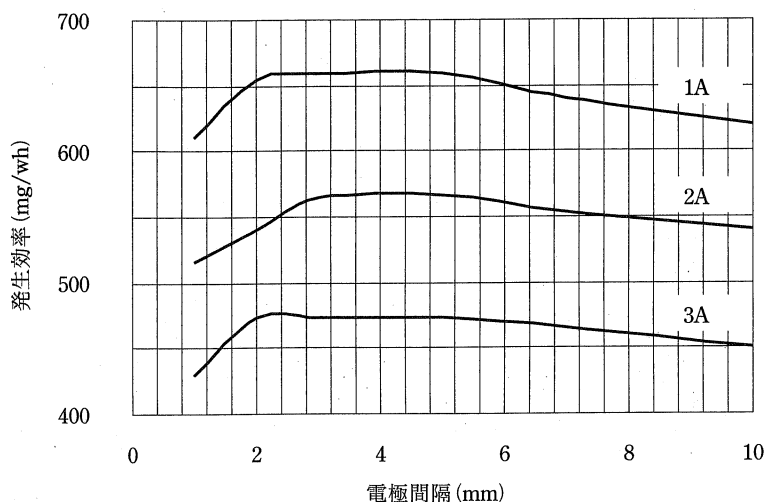


図17 電極間隔の違いによる塩素発生之差

適な材料や加工法を選定している。

(3) 電極間隔

電解中の極間の電位分布は極端に偏っており、電極表面でほとんどの電圧降下が起きているという²¹⁾ので実際に確認してみた。20×80mmサイズの電極を5mmの間隔で配置した電解槽で3%の塩酸を電解したところ、電圧4.84Vで電流が2.56A流れた。従って、見掛けの極間抵抗は1.89Ωである。一方、3%塩酸の電気伝導率から計算した電解槽内塩酸の抵抗は0.10Ωとなった。従って、その差1.79Ωは電解に伴って発生した見かけ抵抗であり、電極反応が起きている電極の極めて近傍でほとんどの電圧降下が起きていることになる。このことは電極間隔をそれほど厳密に均一にする必要がないこと、従って、電極の平面度も厳密である必要はなく、さらに電極間隔を数mm程

度変えても電力等に大きな影響がないことを意味している。この点は電極間隔を変化させて実施した試験でも図17に示したように、2～10mmの間で塩素の発生効率に差がないことが確認されている²²⁾。電極間隔は振動などが加わっても、最悪でも両隣の電極との接触が起きないことが必要であり、電解槽のサイズ、電極の形状、間隔の維持構造、電解液の滞留時間等を考慮して設計し、3mm～10mm程度の範囲で選ぶ事にしている。

参考文献

- 19) 外島忍：電気化学、34、641 (1966)
- 20) 土井豊彦：防菌防黴、28 (3)、31 (2000)
- 21) 渡辺正他：電気化学、6 (2006、丸善)
- 22) 土井豊彦：防菌防黴、28 (3)、35 (2000)

微酸性電解水

土井豊彦

はじめに

前回は紙幅の関係で切れの悪いところで終わっていたので、引き続き電解装置の開発の残部について話である。前回は単極式と複極式の違い、電極の触媒、電極間距離などについて説明した。電極触媒は発生効率に大きな影響を与えるが、他の要因はむしろ使用目的や規模などによって選択される要因であった。今回の項目も実用性の面から選択されることが多いと考えられるが、電極形状や電解槽形状などはお互いに影響しあうものであり、電極寿命や液洩れ対策など、基本的な性能に関係する項目でもある。

後半は次亜塩素酸の生成に関する化学的な話と装置の制御方法に関する話であるが、ここでは実用的なレベルに限定した話としたい。

3. 電解方式および装置の改良

3-2 電解装置の細部仕様

(4) 電極面積

ここで言う電極面積は電極を平滑な板とみた場合の見かけ上の面積で、実際のマイクロなレベルでの真の面積ではない。しかし、材質や製法が同じ

であれば両者は比例するはずなので、技術的にはミクロの真の面積と同様に扱うことができる。電極面積は生成能力と電極寿命を決める上で極めて重要なファクターであり、この装置設計のポイントである。生成能力に基づいて、電解原液の流量や電流密度等から合理的に決定されなければならない。必要電極面積の算出方法を幾つか紹介する。

①目標とする有効塩素濃度からの計算

電流の面から電解条件を検討する指標の一つに単位原液当たりの消費電気量がある。電極面積を $S(\text{cm}^2)$ 、原液流量を $V(\text{ml/h})$ 、電極面に対する電流密度を $a(\text{A/cm}^2)$ とすると、原液の単位体積当たりの電気量 $Q(\text{C/ml})$ は $3,600Sa/V$ である。また、原液 1ml 当たりの塩素の生成量 $M(\text{g/ml})$ は次式で表すことができる。

$$M = K(35.5Q/2F) \quad \text{VI}$$

ただし、 K は生成係数で、実際の生成量を電流値から計算した理論生成量で割ったもの、 F はファラデー定数である。さらに、生成する微酸性電解水の有効塩素濃度 $c(\text{ppm})$ は、原水による電解液の希釈率を D (電解液流量/原水流量) とすると次式で表すことができる。

$$c = 10^6 DM = 10^6 DK (35.5Q/2F) \quad \text{VII}$$

c は微酸性電解水では 30 が上限であるので、塩素生成量の上限をカバーできる最小電極面積 (S_m) は次のように計算することができる。

$$10^6 DK (35.5Q/2F) = 30$$

これに $Q = 3600 S_m a/V$ を入れて整理すると、

表2 電極面積、電圧の違いによる電流値とK値の挙動

電圧 (V) →	2.0		2.6		3.5	
電極面積 ↓ (cm ²)	電流 (A)	K	電流 (A)	K	電流 (A)	K
5	1.3	0.70	2.4	0.71	4.3	0.47
10	1.9	0.77	3.5	0.74	6.0	0.57
20	2.5	0.82	4.8	0.80	8.3	0.66

(電流は成り行きとした)

$$S_m = V/2.2 \times 10^4 DKa \quad \text{VIII}$$

この式VIIIに既知のK、a、V、Dなどを入れて計算すると必要な最小電極面積が得られるので、それを上回るように設計するとよい。一例として、K=0.7、a=0.05、V=100、D=1/1,000とすると、S=130となり、電極面積の合計を130cm²以上とする必要があることが分かる。電解層を複数のセルで構成する場合は各電極の面積は算出された値をセル数で割ったものとなる。

②電流密度からの計算

一方、電流密度に対しては電極の耐久時間や発生効率との関係で限度がある。仮にそれをa_m (A/cm²)とすると、式VIIから次のように式IXが得られる。

$$a = 1.54 \times 10^{-6} Vc/DKS < a_m \quad \text{IX}$$

$$1.54 \times 10^{-6} Vc/DKa_m < S$$

これに前と同じく数値 (V=100、c=30、D=1/1000、K=0.7、a_m=0.05) を入れて計算すると130<Sとなり、前と同じ結果が得られる。

③電極の目標耐久時間からの計算

さらにまた、電極の耐久時間が電流密度の逆数に比例すると仮定して計算することもできる。ただし、使用方法が特殊である場合、例えば、実際の稼働時間は極短時間で、ほとんど休止している場合や、短い時間で頻繁にオンオフを繰り返す使用法などでは耐久時間に大きな誤差がでることがあるので注意を要する。目標とする耐久時間をT (h)とし、比例定数をHとすると、T<H/aであるので、a<H/Tと式IXの前式から式Xが得られる。

$$a = 1.54 \times 10^{-6} Vc/DKS < H/T \quad \text{X}$$

$$1.54 \times 10^{-6} VcT/DKH < S$$

Hの値は触媒の材質、配合、被覆方法に応じて経験的に得られる。

①～③で得られた面積の最大値を最小電極面積

とするのが望ましい。電極面積の決定に当ってはまた別の面からの考察が必要であるが、次に一つの例を紹介する。

(電極面積による生成液のpH調整)

電解電流を制御する方法として、原液の供給量を調節することで槽内の水素イオンおよび塩素イオン濃度を調節し、槽内の見かけの電気抵抗を一定に保つ方法がある。この方法においては、電極面積を増やすと同じイオン濃度でも電解時の見かけ電気抵抗が小さくなるので、同じ電圧、電流設定でも、小さい電極面積のときより低いイオン濃度で電解できる。これは、電解できるイオン濃度に関しては電極面積を変えずに電圧を上げたのと同じ効果である。表2に電圧および電極面積を変え、電流は成り行きで測定したデータを示す。電極面積を増したとき、あるいは電圧を上げたとき見かけ抵抗が低くなっており、より希薄な状態まで電解できることが分かる。従って、生成液のpHを上げたい時や、副生成物を避けるために電圧が上げられない場合は電極面積を広げることで対応できる。

(5) 電極の形状

電極形状は、電解槽のサイズ、内部の液やガスの流れ、結線方式、電極の冷却性能などに影響する要因である。一般的に使用されている電極は平板、ラス網 (平板に同方向に細かく切れ目をいれ、切れ目と垂直方向に引き伸ばして製作される網)、円筒などがあり、それぞれを次のような性能面から検討した。

①電解槽のサイズに関して

ラス網は板厚を薄くするのに限度があるために、多セル槽を構成すると槽が厚くなりがちである。また円筒では自由なサイズを選ぶことができず、特殊なサイズを製作するとコストが極端に高くなる。従って、パイプのサイズに合わせた設計

とせざるを得ないという欠点がある。

②液やガスの流れに関して

槽の中の流体は極力滞留場所がないように設計しないと、電流の偏りが生じて電極触媒の偏減りや電解効率の低下などが起きることがある。そのような意味では縦長が有利である。しかし、塩酸への耐食性の点および価格の点から電極の基材はチタンを使っている。ところがチタンは金属の中では特に電気抵抗が大きい。従って、極端に細長い形状にすると、ジュール熱としての電気の無駄や液温の上昇、あるいは電流の偏りを起こす。また、発生ガスの溜まりができると、その分電極面積が減少するので避けなければならない。

③結線方式に関して

結線方式には前に説明したように単極式と複極式あるいはその複合方式がある。平板や円筒はいずれの方式にも使用できるが、ラス網の場合電極の裏表の区分ができないので複極式としては使用できない。

④冷却性能に関して

電極寿命は温度の影響を強く受けるので、冷却を必要とする場合がある。冷却方法としては槽全体を外箱ごと冷却する方法と電極作動面の裏面を直接冷却する方法があるが、後者がはるかに効率がよい。しかし、この方法はラス網では当然使用できない。また、電極冷却において、円筒は耐圧が高いため、作動側と冷媒側の圧力差があっても問題ないが、平板ではわずかの圧力差でも、高圧側が外に膨らみ不具合を起こすことがある。

⑤製作時の加工性に関して

実際の電解槽は、複数の電極を組み合わせで構

成するので、電極間隔を維持するために何らかのスペーサーが必要である。平板や円筒の場合は簡単な樹脂板や樹脂に設けた溝などの簡単な構造で構成できるが、ラス網では特別な構造が必要であり、コスト面では不利である。

(6) 電解槽の形状

電解槽の形状を決めるときに特に考慮したのは、耐圧性能、液洩れ防止構造、冷却性能の3つである。電解槽の能力が大きくなると電極のサイズも大きくなる。それに応じて電解槽の外形も大きくなり、外箱や補強用の側板が受ける力は大きさに比例して大きくなる。装置全体の構造は前に書いたように電解液を原水に注入し希釈する方式なので、電解槽の内圧は原水圧とほぼ等しくなる。電解槽の外箱などは耐食性の点から樹脂で製作しなければならないが、耐圧構造に工夫が必要となる。また、電解槽の中は高腐食性の液体で満たされているので、液洩れを起こすと周囲への影響が深刻である。さらに、電極の端子棒は槽の外部から内部に貫通していないと役目を果たさないので、端子棒のシール方法が重要になる。さらにまた、電解槽の能力が大きくなると、ほぼ比例してその体積が大きくなる。体積が増えると比表面積が減少し、放熱性能も悪くなる。そこで、電極温度の上昇を避けるために強制冷却が必要な場合があるのである。個々の形状ごとの得失を説明する。

①フィルタープレス式 (FP方式)

平板状の電極と、極間隔を保つスペーサーを交互に重ねて、全体をボルト等で締め付ける構造である (図18)。スペーサーは樹脂製であるので、基本的に耐圧性は低いうえに、均一な締め付けが

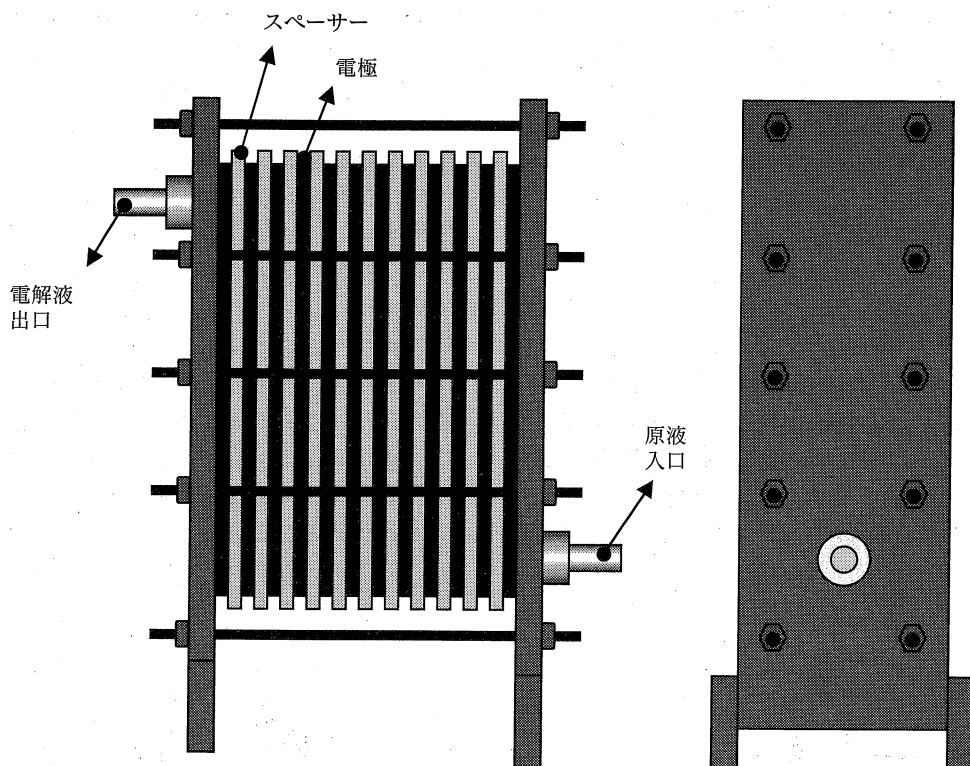


図18 フィルタープレス型電解槽

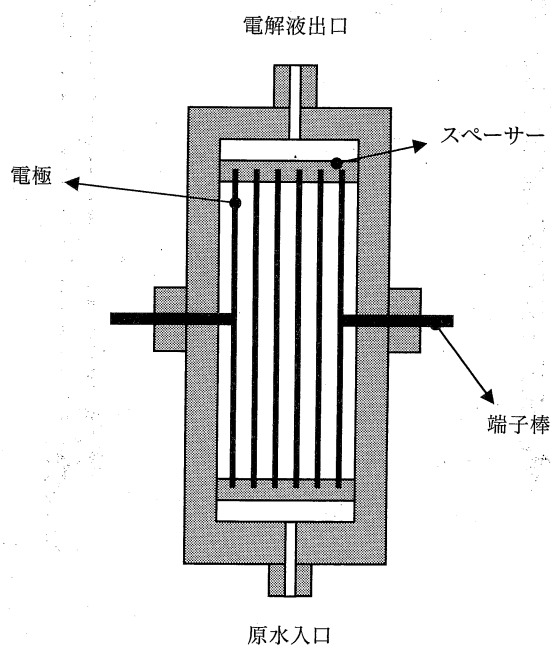


図19 ケース封入式電解槽

困難なため液洩れやガス漏れを起こしやすい。さらに、シール部が多いので、高い耐薬品性のシール材を使用することでコストが嵩む欠点がある。しかし一方では、電極が平板の場合、一部の極間隙を通水セクションにすることが可能で冷却性能は高い。試験用の電解槽としては分解点検が容易なため多用したが、実機としては上記の問題点のためにほとんど採用しなかった。

②封入式

FP方式の欠点である液やガスの洩れをなくするために、電極とスペーサーを組み合わせた構成物をケース内に収め密閉したものである（図19）。この形状にすると、シールの必要部分はFP方式に比べ激減し、電極の端子棒のシールだけになる。この部分の液ガス洩れ防止の構造として最終

的に考えたのは、シールを2重にして、その間に水のチャンネルを設け、そこに原水を流す構造である。この構造にすると、万が一内側シールから液ガス洩れが発生しても原水で洗い流され外側シールへの影響はなく、液ガス洩れを完全に防ぐことができた。この方式の特徴を生かすには複極式が向いている。しかしこの方法でも電解槽ケースは水圧による力を受け、耐圧構造や頑丈な補強枠が必要だった。

③槽水没方式

封入式は液洩れ対策はなんとか解決できたが、耐圧性や冷却には問題があった。そこで次に開発したのは、電解槽全体を原水の流れの中に浸漬させ、電解液の出口を原水の流れの中に設ける方式である（図20）。このような構造にすると、電解

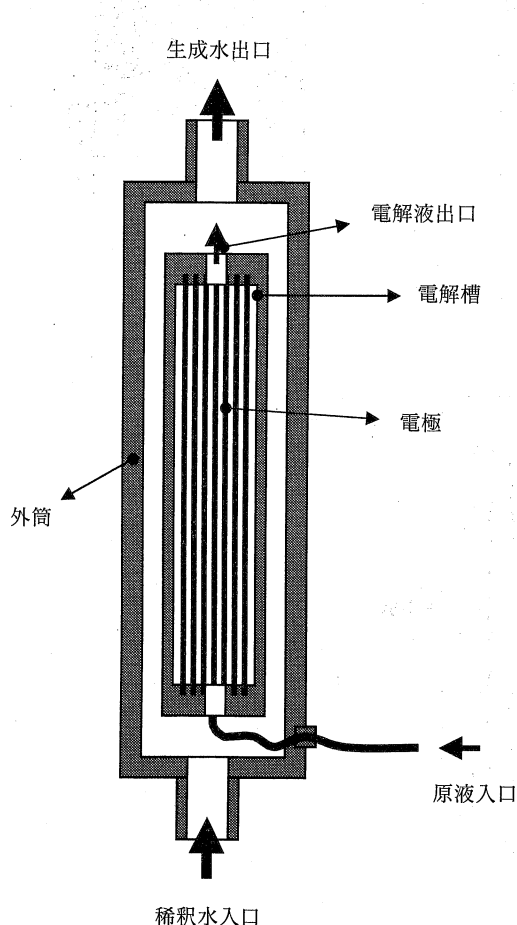


図20 水没式電解槽

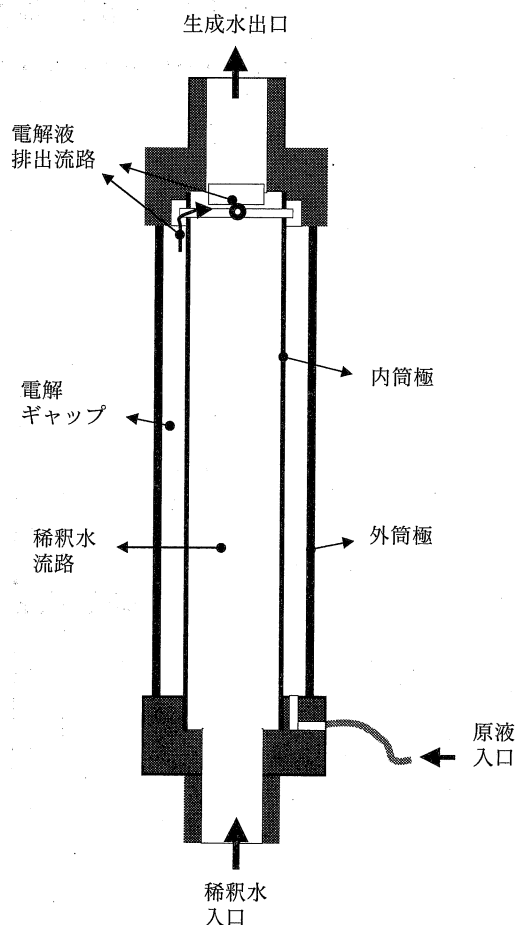


図21 パイプ式電解槽縦断面図

槽内外の圧力差はなくなり、電解槽の耐圧性は不要になり、電解槽全体が水封されているため液洩れも発生しない。また同じく冷却効果も高くなる。

④円筒槽

ここまでの電解槽はすべて平面の電極を前提にしていた。しかし、このシリーズの初めに紹介したように、実は電解水の開発の最初に作ったのはパイプ式の電極であった。円筒電極は外箱を考える必要もなく、耐圧性も十分である。円筒電極を同心円状に組み合わせる構成するが、最内部の円筒の内側は電解に使用しないので、希釈水の流路として使用でき、電極冷却には最適である（図21）。ただしこの方式の欠点は、円筒の寸法が自由に選べないことで、既成の材料に合わせた設計が必要になる。また、同じ理由で多セルの構成は困難である。せいぜい1セルか複極式の2セルが限度であり、能力の微調整は長さで行うことになる。必要能力に合った材料が手に入る場合は高性能の電解槽を構成することが可能となる。

（7）塩酸希釈2方式

前回、電解時の適正な濃度について説明したが、その塩酸の供給方式として、あらかじめ一定の適正濃度に希釈しておく方法と装置内で希釈しながら供給する方法がある。それぞれの方法の特徴は以下の通りである。

定濃度希釈塩酸を使用する方式

- ・塩酸を供給する仕組みだけで電解を制御できるので構造が単純で、その分コストも低い。
- ・予め希釈した塩酸を取り扱うので、安全性が高く取り扱いがしやすい。
- ・濃度が低いので使用量は比較的多く、大能力では大型の原液タンクが必要になり不向きである。
- ・電解中に塩酸濃度の変更ができないので液性や有効塩素濃度の調整範囲が狭くなる。

装置内希釈方式

- ・原液を供給する仕組みと希釈水を供給する仕組みの両方が必要であり、構造、制御が複雑で、その分コストも上がる。
- ・原液塩酸濃度を高くできるので使用量は少なくなり大能力に向いている。
- ・電解中に塩酸濃度を変更できるので、pHや有効塩素濃度の変更が容易で、幅広い水質に対応で

きる。

このような特徴から、大型装置には装置内希釈方式、小型装置には希釈塩酸を使う方式を採用することが多い。

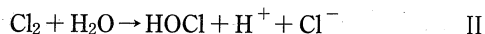
4. 成分や電解の制御

4-1 成分の制御

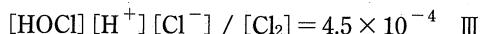
一定電圧の元で、設定された電流値の制御を、電解槽内の塩酸濃度で行い、槽内の塩酸濃度を原液の供給量で調節する方式について説明する。

（1）電解反応と平衡

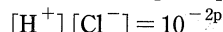
塩素生成の電極反応は前に説明したように次の通りである。



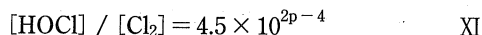
またII式の平衡定数は次の通りである。



電解槽の中は $[\text{H}^+]$ が高いので式IIは左辺に大きく偏っている。電解質はほとんどが塩酸と考えてよい。従って、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{Cl}^-]$ は等しいと考え、そのときのpHをpとすると、



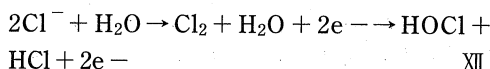
であるので、式IIIは次のように書き換えることができる。



これを図示したのが前に示した図5である。電極面積の項で説明したように、電解電圧が高かったり、電極面積に余裕があり電流密度が低いと見掛けの抵抗が小さくなり、電解度が進む方向、つまり式Iが右側に進むことになる。その結果、排出液の、未分解塩酸の濃度が低くなり、式IIも右側に進み Cl_2 の比率が低くなる。その結果、排出後の希釈で式IIに従って生成される塩酸量も減るためpHが高くなるのである。これが、電解度によって生成する微酸性電解水のpHを制御する原理である。続いて、実際の制御方法を説明する。

（2）pHと有効塩素濃度の制御

式I、IIを足し合わせると式XIIとなる。



この式から、電子2モルの反応で1モルの次亜

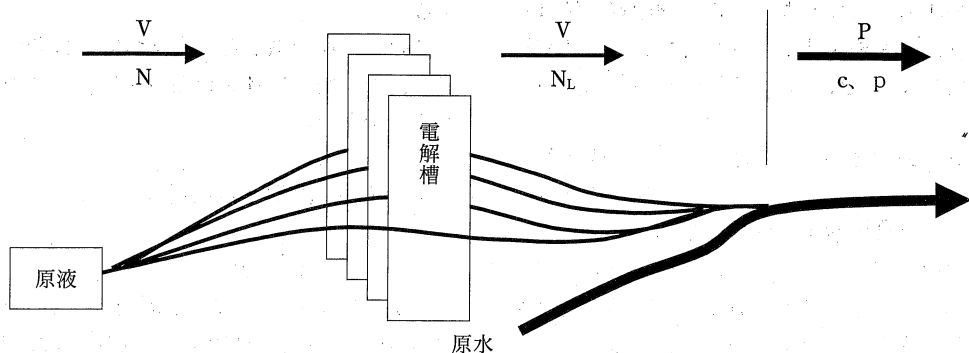


図22 電解による濃度変化模式図

塩素酸が生成していることが分かる。この式を使って、まず有効塩素濃度の制御を説明する。

①有効塩素濃度の制御

電解電流を I (A)、微酸性電解水生成量を P (l/h)とし、他の記号は前出の通りとすると、生成する微酸性電解水の有効塩素濃度 c (ppm)は次式のように表すことができる。ただし、電解により液量に変化がないと仮定する。

$$c = K(3600I/2F) \times 35.5 \times (10^3/P) = 662IK/P \quad \text{XIII}$$

これを、電解電流 I の式にすると、

$$I = 1.51 \times 10^{-3} Pc/K \quad \text{XIV}$$

この式に P 、 c 、 K (通常 $0.7 \sim 0.8$) をいてやれば、制御すべき電解電流が得られる。

②pH制御

供給された塩酸は、電解条件である電圧の下で、設定された電流値が維持できる塩酸濃度まで電解し排出される。従って、電解槽から排出される電解液の濃度は設定された電圧と電流値 (もちろん電極面積にも) に依存している。また、電解液の排出量は原液濃度に依存している。この状況を模式図 (図22) を基に説明する。ある条件における原液供給量を V (ml/h)、原液の塩酸濃度を N (%)、排出液の塩酸濃度 (限界電解濃度) を N_L (%) とすると、塩酸の減少分が有効塩素となるわけなので、生成した微酸性電解水の有効塩素濃度 c (ppm)は次式の通りである。

$$c = 35.5V(N - N_L) 10^3 / (100 \times 36.5P) \quad \text{XV}$$

この値がXIII式と同じ値になるので、式XIIIとXVから次式が成り立つ。

$$662IK/P = 35.5V(N - N_L) 10^3 / (100 \times 36.5P)$$

$$I = 1.46 \times 10^{-3} V(N - N_L) / K \quad \text{XVI}$$

一方、生成する微酸性電解水のpH(p)は、排出液の塩酸濃度と希釈率に依存して次式のような。

$$p = -\log \{ (VN_L / (100 \times 36.5P)) \} \quad \text{XVII}$$

原液塩酸濃度変更

式XVIから、原液の塩酸濃度 N を高くすると、システムは電流値を一定に維持しようとするので塩酸供給量 V を小さくする。すると、式XVIIの中括弧内は小さくなり、結局pHが上がる。逆に塩酸濃度を下げると塩酸供給量は上がり、pHは下がる。この方法によるpHの制御は装置内で塩酸を希釈しているシステムでは利用できる。

電圧変更

限界電解濃度 (N_L) は電圧、電流、電極面積などによって変化する。電圧を高くすると低い濃度まで電解できるので、 N_L は低くなる。すると、式XVIで電流を一定にするために V が下げられ、その結果、式XVIIからpHは高くなる。ところで、式XVIにおいて、電圧を上げると K が影響を受けて小さくなる (表2)。式XIIIから、その分有効塩素濃度が低下するのである。

一方、電圧を低くすると逆にpHは下がる。

電極面積の変更

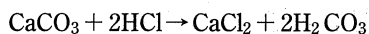
電極面積は運転中に制御できる要因ではないが、設計上の重要項目であり、次の点も考慮した設計が必要である。電極面積を大きくすると、時間当たりの電解反応の量と液の電気伝導度が比例して大きくなるので、電流が増加する方向になる。

するとシステムは塩酸濃度を下げて（塩酸供給量を減らして）電流値を設定値に維持しようとするので、式XVIのVを下げる。その結果、式XVIIのpHは上がるわけである。この場合Kは面積の増加に伴って増加する傾向があるので、電圧制御の場合と異なって有効塩素濃度は上昇する傾向になる（表2）。

硬度成分によるpHシフト補正と塩酸流量、電流の設定

これまでのpHに関する話は純水による希釈を前提としたものである。実際は使用する希釈水は硬度成分を含んでいるので、その量に応じて生成

水のpHは高くなる。硬度成分と塩酸の反応は次のようになる。



今、カルシウム硬度（米硬度）を C_a (ppm) とすると、pHの式（式XVII）は次の P' のように補正しなければならない。

$$P' = -\log (VN_L/3650P - 2C_a/10^5) \quad \text{XVIII}$$

$$N_L = \{10^{-P'} + C_a/(5 \times 10^4)\} \times 3650P/V \quad \text{XIX}$$

この N_L を式XV、XVIに代入すると、必要な有効塩素濃度から、硬度補正された塩酸供給量（V）や電解電流を求めることができるのである。



微酸性電解水

土井豊彦

はじめに

微酸性電解水の成分調整や電解の制御に関する話の途中だったのでその続きから始める。連続生成における電解条件の制御に対しては、微酸性電解水を使う側からは生成水の特性が大きく波打たないようにすることが望まれる。操作する対象が電流にしても電圧にしても、最終的には電解槽内の水素イオンと塩素イオンの濃度で制御するわけであるので、微酸性電解水の成分の振れは原液の供給方式に依存することになる。従って、原液を微量連続供給可能なポンプがあれば最も望ましいとも言える。また、装置の運転方法として、生成水のpHや有効塩素濃度を連続的にモニターしながら、フィードバックで電解条件（電圧、電流、塩酸濃度など）を制御する方法をすぐに思いつく。しかし経験的には、モニターなしで電解条件を一定範囲に制御するシステムだけでも、実用的に成分の安定した微酸性電解水を生成することが可能であることが分かっている。もちろんこの方式には、供給イオン濃度や電極特性毎に電解条件を設定することやオフラインで成分の確認をすることは必要であるが、システムのコストとしては安価になるというメリットがある。

どい とよひこ
微酸性電解水研究所

一方、電解槽の設計は使用条件や装置全体のデザインが決まっていれば、定型的に設計することが可能である。電極の設計における重要な指標は、電極の寿命と塩素生成能力であるが、これらは相反する項目でもある。寿命を伸ばそうとすると、生成能力を下げなければならない、逆もまた正である。それらの折り合いは、装置設計の前段の課題であり、触媒の種類や加工法などの検討によって詰めておく必要がある。

後段では、微酸性電解水による殺菌を計量的に取り扱う試みや、次亜塩素酸の殺菌力の元になっているエネルギーの根源などについて若干の考察を紹介する。

4. 電解システムの制御と成分調整

4-2 電解システムの制御

(1) 定電圧方式

既に説明したように、電圧は、発生効率や不純物の生成などと関係があり、所定の範囲内で選ぶことが必要である。そこで、まず一つの方法として、電圧を固定して電流値を制御する方法がある。電解槽の中では電解により塩素イオンや水素イオンが減少するため、電解が進むにつれて電気抵抗が増加し、定電圧の下では電流値が低下する。そこで、電解槽に印加される電流値を連続的に監視し、設定された電流値を下回ると、原液を供給し、電流値が設定値を上回ると供給をやめるように操

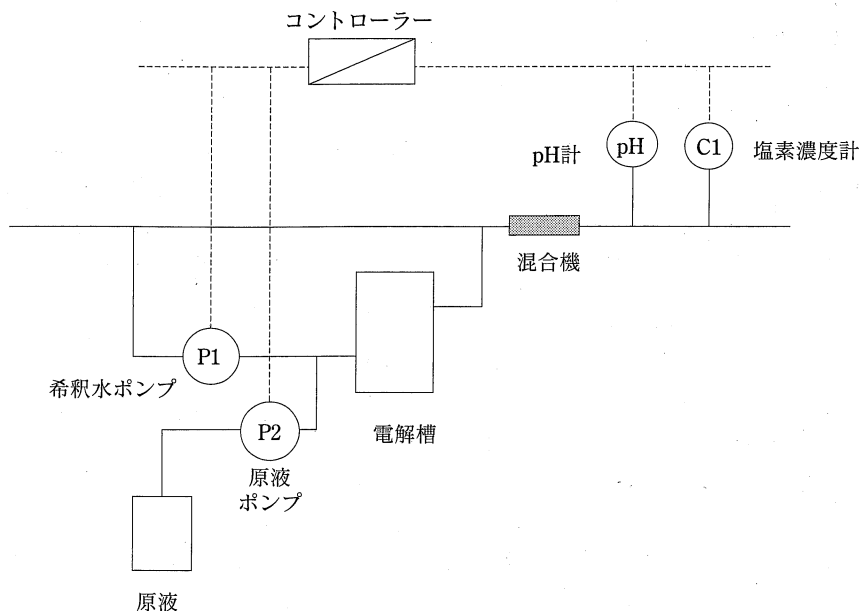


図23 成分制御システム概念図

作する。この操作を反復することによって、電解生成物を一定濃度、一定流量で排出することができるのである。原液の供給方法は、専用のポンプで押し込む方法や、電解槽の内圧を塩酸タンクより低くしておいて、塩酸供給配管上に設けた弁を開閉して行う方法などがある。電解槽に供給する塩酸濃度を装置内で調節する方式においては、それらの他に原液希釈用の水供給機能が設けられ、生成水のpHや有効塩素濃度に応じて希釈水の供給量が調整できるようになっている。図23に示した概念図でこれらの制御を行うシステムを説明する。基本操作は、pHと有効塩素濃度の、それぞれの状態に応じて表3に従って原液ポンプと希釈水ポンプを調節する。この表を状態ごとの操作パターンとして制御システムに登録しておいて、オフラインで測定した特性値を元に手動でパターンを選択する方式や、前述のように、pHと有効塩素濃度のインラインセンサーを設置し、その信号と設定値とのズレを表と比較し、比較結果に基づいてポンプを自動的に制御するようなプログラムを構成することもできる。

（2）定電流方式

定電圧方式においては、電解槽内の塩酸濃度に応じて、制御範囲内ではあるが電流値が上下するので、幾分有効塩素濃度に波が見られることがある。実用的に問題になる程ではないが、より一層平滑さが必要な場合は、生成水を一旦タンクに貯留し、そこから使用方法が必要である。しかし、タンクを使用せず直接使用するシステムで、有効塩素濃度の振れを極力避けたい場合は定電流方式の方が幾分良い結果が得られる。定電流方式の場合、電圧が一定範囲で振れることになるので、先に説明した不純物生成や生成効率の悪化を避ける電圧制御幅を選ぶことが必要である。制御パタ

表3 pH有効塩素濃度の状態に対する塩酸ポンプ、希釈水ポンプ制御表

pH	有効塩素濃度	塩酸ポンプ レート	希釈水ポンプ レート
高	高	↓	↑
高	低	↑	↑ or -
低	高	↓	↓ or -
低	低	↑	↓

ーンは表3に示したものと同一である。制御の方式も同じように二通りがある。

4-3 生成装置の設計

(1) 生成能力の決定

生成装置はユーザーの希望に合わせて設計されるが、その基本になるのは微酸性電解水の使用量の見積もりである。微酸性電解水は使用目的が複数になることが多いので、目的毎に使用時間と使用量を洗い出し、それを合計して必要量を算出する。実際の使用量は時間的に変動し、連続して一定量が使われることはほとんどない。そこで、平均的な使用量と、ピーク時の使用量をカバーするための貯留タンク容量を決定する必要がある。

ピーク時の使用量とピークの持続時間をそれぞれ P_p 、 t_p とし、貯留タンク容量を Z 、装置の生成能力を P とすると、

$$P_p \times t_p < Z + P \times t_p \quad \text{XX}$$

でなければならない。ピーク時の使用量を除いた平均使用量を P_a とすると、 $P_a < P$ でなければならないので、余裕度を k_1 (1.3~1.5) とすると、

$$P = k_1 P_a$$

P を式XXに入れて整理すると次式が得られる。

$$(P_p - k_1 P_a) t_p < Z \quad \text{XXI}$$

この式に従って、装置能力と貯留タンクの容量を決定することができる。タンクは余裕を持たせて数割増しで選定するのがよい。

(2) 電解槽の設計

次は電解槽を設計する手順である。決定された装置能力 P から、まず電解電流値を計算する。有効塩素濃度の最高値を cppm とすると、必要な塩素生成量は、

$$Pc / (35.5 \times 1000) \text{ (mol/h)}$$

である。一方、必要な電流値を I 、生成係数を K とすると、塩素生成モル数は、

$$KI3600/2F \text{ (mol/h)}$$

となる。これらが等しくなければならないので、

$$Pc / (35.5 \times 1000) = KI3600/2F$$

従って、電流値 I は、

$$I = 2FPc / (35.5 \times 1000 \times 3600K)$$

$$= 1.5 \times 10^{-3} Pc / K \quad \text{XXII}$$

となり、電流密度を a とすると、必要な合計電極

面積 S_T は、

$$S_T = I/a = 1.5 \times 10^{-3} Pc/Ka \quad \text{XXIII}$$

これを n セルの電解槽で構成すると、電極1枚の面積 S は、

$$S = S_T / n = 1.5 \times 10^{-3} Pc/Kan \quad \text{XXIV}$$

となり、電極内部の抵抗や外箱デザインに合わせ縦横の寸法を決めればよい。

(3) 定電圧方式の電解条件

まず、生成能力などを基に複極式か単極式かを選ぶ。式XXIIで得られた電流値 I が100Aを超えるような場合は前述のように複極式が有利であり、それ以下の場合は他の条件を考慮して決定することになる。

①複極式

複極で構成する場合は次のようになる。極間電圧 e は2~4Vの間で選定する。 n セルの場合、槽電圧 e_b は、

$$e_b = e \times n \quad \text{XXV}$$

槽電流 I_b は、

$$I_b = I/n = 1.5 \times 10^{-3} Pc/Kn \quad \text{XXVI}$$

となる。

②単極式

単極式での槽電圧 e_m は極間電圧そのものだから、 $e_m = e$ である。一方槽電流 I_m は I であり、セル電流は I/n となる。

(4) 定電流方式の場合の電解条件

電流や電圧設定値の計算は定電圧方式と同じである。いずれにしても電圧の設定範囲は振れ幅を含め、2Vから4Vの間に設定するのが望ましい。単極式では極間電圧と槽電圧の触れ幅は同じになるが、複極式では、極間電圧は槽電圧の振れ幅の $1/n$ となるので、単極式に比べより小さい振れ幅で制御されることになる。

5. 殺菌

5-1 殺菌機構

(微生物による殺菌効果の違い)

微酸性電解水の殺菌作用の特徴は、殺菌スペクトルの広さと殺菌の速さである。この二つの特徴は独立したものではなく、同じ作用に起因しているのかもしれない。細菌の栄養細胞は極めて短時

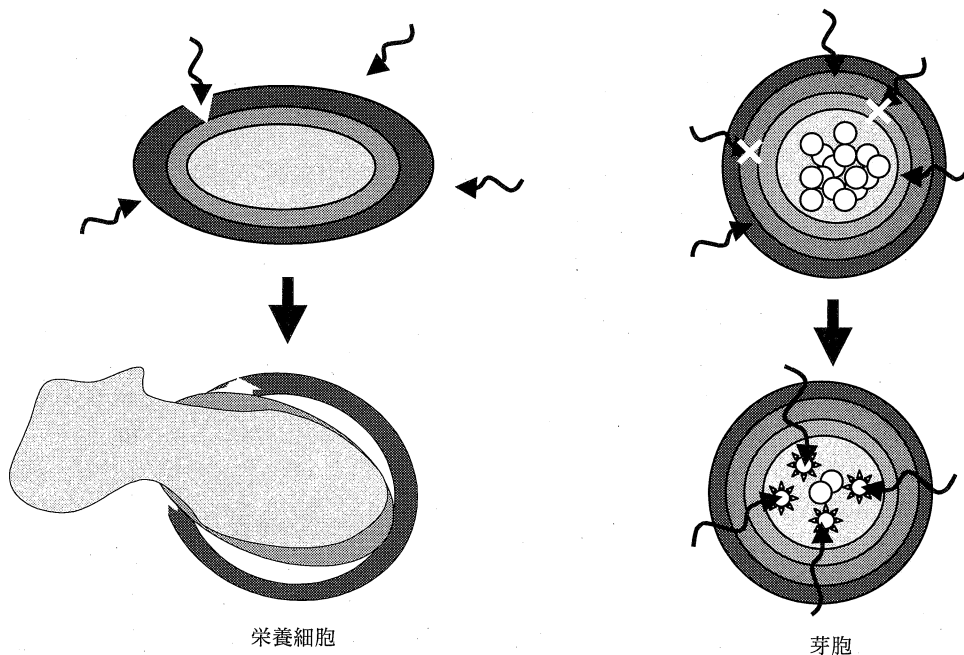


図24 次亜塩素酸による細菌の殺菌イメージ

間に死滅することが確認されている。顕微鏡下で観察すると、微酸性電解水と栄養細胞が接触すると同時に鞭毛の動きが停止するものや、接触と1～2秒の間において細胞液が破裂的に漏溢する現象が観察されるものもある。栄養細胞の内圧は0.5～1MPaで、中には2MPa（ブドウ球菌）と高いものもあると言われている。もしそうであれば、細胞壁など外殻構造の一部が損傷を受けるだけで、内圧に耐えられず図24のように破裂することは容易に想像できる。このように、栄養細胞に対する効果の迅速さからは、外殻構造に対する作用が主要な殺菌要因であることが強く推測される。一方、細菌芽胞の場合は活動していないので顕微鏡下でリアルタイムに作用を観察することはできないが、培養によって確認すると接触後ある程度の時間（数分～数十分）をおいてから殺菌作用が表れていることが分かる。また、この作用時間の遅れは有効塩素濃度に依存していることも分かっており、(図25)²³⁾、高濃度ほど時間遅れが短くなる。この事実からは、微酸性電解水の成分

である次亜塩素酸が、拡散によって芽胞内部に浸透し、内部に保持されている生命維持分子を損傷するようなモデルが推測される。ただし、次亜塩素酸分子が単純に芽胞内を拡散浸透するとは考えられない。次亜塩素酸が芽胞の多層構造をした複雑な殻構造を縫って拡散移動する間に、構成物質との反応で一部は分解され、後続の分子がそれより幾分深部まで浸透して分解されるといった過程を経て、やがて生命維持分子の致命的な損傷に至るようなモデルが推測される（図24）。これが、栄養細胞の殺菌に比べ桁違いに長時間を要する理由ではないかと推測する。

そこで、細胞を均一な物質の塊と仮定して、栄養細胞の損傷モデルに対応する、表層だけと反応するのに必要な次亜塩素酸量と、芽胞の損傷モデルに対応する塊全体と反応するのに必要な次亜塩素酸量を試算してみる。表層は細胞壁の厚さ分とする。細菌を直径1μmの球と仮定し、細胞壁に相当する部分の厚さを10nm（グラム陰性菌）または50nm（グラム陽性菌）とする。また芽胞も

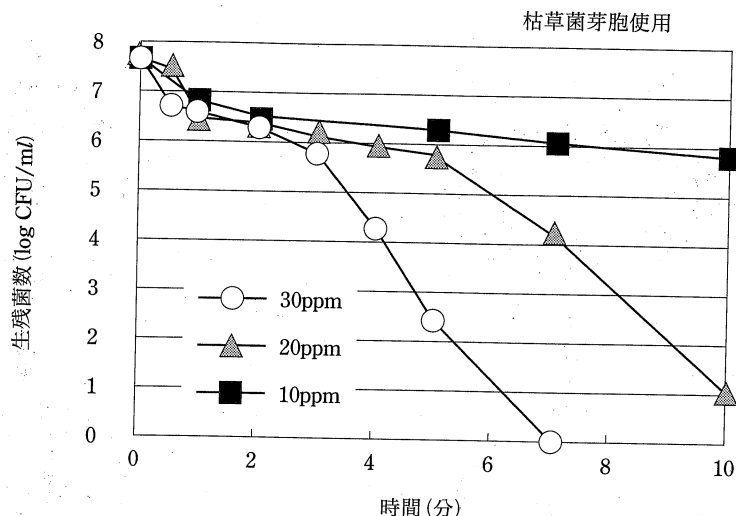


図25 芽胞殺菌における不感期間と有効塩素濃度

同じく直径 $1\mu\text{m}$ の球とする。細胞のどの部分も、破壊に必要な次亜塩素酸の量は同じとすると、必要な次亜塩素酸の量はそれぞれの体積に比例することになる。そこでグラム陰性菌 (G-) の細胞壁、グラム陽性菌 (G+) の細胞壁および芽胞 (SP) の体積の比を計算すると概略次のようになる。

$$\text{G-} : \text{G+} : \text{SP} = 1 : 5 : 17 \quad \text{XXVII}$$

一方、実際に微生物を使って調べた次亜塩素酸の必要量を表4中列²⁴⁾に示した。また、次亜塩素酸を塩素として計算した量の、各微生物の体重に対する概略比率 (%) を同表右列に示した。中列の比を計算すると次のようになる。

大腸菌：ブドウ球菌：枯草菌芽胞

$$= \text{G-} : \text{G+} : \text{SP}$$

$$= 1 : 4.3 : 200 \quad \text{XXVIII}$$

G-とG+の比はほぼ細胞壁の厚さの比と一致しており、栄養細胞に対する死滅作用が細胞壁への攻撃であることの傍証の一つと考えてよさそうである。一方、栄養細胞と芽胞との比は大きくかけ離れており、実際の必要量が多い。これは、それぞれの物質濃度が異なっていることが原因である可能性もあるので、栄養細胞の平均固形物含量を20%、芽胞のそれを90%として補正すると次のようになる。

$$\text{G-} : \text{G+} : \text{SP} = 1 : 5 : 85 \quad \text{XXIX}$$

これで、実際に求めた式XXVIIに示した次亜塩素酸必要量の比に幾分近くはなったが、芽胞は実際の必要量に比べ1/2程度にすぎない。他に考えられる要因としては、栄養細胞の細胞壁の致死損傷率が芽胞の致死損傷率に比べ小さいことである。細

表4 微生物細胞1個を殺菌するのに必要な次亜塩素酸量

微生物	次亜塩素酸 (10^{-15} モル)	体重に対する塩素の比率 (%)
<i>E. coli</i> O-111	0.15	1
<i>Staphylococcus aureus</i>	0.65	5
<i>Saccharomyces</i> sp.	4.5	2
<i>Byssoschlamys fulva</i>	5.2	0.2
<i>Cladosporium</i> sp. (spore)	21	150
<i>Bacillus cereus</i> (spore)	36	250
<i>Bacillus subtilis</i> (spore)	30	200

胞壁の極少ない部分の損傷で栄養細胞は破裂するということを示唆しているのかもしれないし、芽胞に含まれる物質の次亜塩素酸の消費量が大いことや、次亜塩素酸の一部が芽胞内部に浸入した後でイオン化し、殺菌力が低下していることなどが想像される。余談であるが、芽胞の細胞壁は強く（－）に帯電しており、その帯電を維持する為に金属イオンをキレートするキレート剤であるジピコリン酸を多量に含んでいるという説もある。そうであれば、次亜塩素酸イオンの透過性は一層低くなっているため、次亜塩素酸ナトリウム液の芽胞に対する殺菌効果が特に低いのもうなづける。

（殺菌速度）

一方、殺菌速度の重要なパラメーターの一つは、単位時間当たりにターゲット部位（もしくは分子）に到達する次亜塩素酸の量である。主な殺菌機序が前述の通りであれば、栄養細胞の場合次亜塩素酸は細胞の表面に到達するだけで作用するので、単純に懸濁液中の拡散だけが律速要因と考えられる。しかし、芽胞の場合は表面到達後芽胞内を拡散しなければならない。芽胞内部は前述の通り自由水がほとんどない半乾燥状態なので拡散の障碍となり懸濁液中に比べはるかに遅いはずである。

微酸性電解水により十分な殺菌効果を得るにはシャワーやオーバーフローあるいは流水状態で使用することが条件である。次々と新しい水が供給される条件、つまり、常に一定有効塩素濃度の水が微生物と接触するような条件である。このような状態で微酸性電解水を細菌に接触させた場合の菌数の低下曲線は、菌数を対数軸にして時間に対してプロットするとほぼ直線になる。この点は、栄養細胞も芽胞（芽胞の場合はスタートから一定時間の不感帯があるが）も同じである。従って、殺菌過程は菌数に関する一次反応として取り扱うことができそうである。また、死滅速度は微生物に単位時間当たりに衝突する次亜塩素酸の分子数つまり濃度にも比例するはずである。そこで、有効塩素濃度を c ppm（定数）、初発菌数を n_i 、t 時間後の菌数を n 、反応速度定数を j とすると次の式ができる。

$$-dn/dt = jcn \quad \text{XXX}$$

表5 微生物の殺菌速度定数

微生物	有効塩素濃度	j (1/s)
E. coli	0.2	1.1
Batilus subtilis	5	5.3×10^{-4}
spore	10	6.3×10^{-4}
Aspelgillus niger	5	5.3×10^{-3}
spore	3	4.7×10^{-3}
Candida sp.	3	4.5×10^{-2}
	5	3.2×10^{-2}

（測定 20℃）

$$\ln(n_i/n) = jct \quad \text{XXXI}$$

いくつかの微生物の殺菌時に経時的に測定した菌数データ²⁵⁾から計算した殺菌速度定数 j を表5に示した。微生物種ごとに特有の数字が得られているように思われる。一定温度においてはこの式を使って、有効塩素濃度ごとに適切な処理時間を推定することができる。例えば、微生物で 10^4 個/g に汚染された物を、有効塩素濃度 15 ppm の微酸性電解水で 1 個/g 以下に殺菌する時間は式 XXXI から次のように計算される。

$$t = \ln(10000/1) / j \times 15$$

大腸菌であれば 0.56 秒、枯草菌芽胞であれば 1060 秒以上の処理が必要であることになる。

（温度効果）

次に温度による殺菌効果の変化を計量化する方法を検討してみる。図26に枯草菌芽胞の各温度における死滅曲線を示した。この殺菌試験は、一定量の微酸性電解水に芽胞の懸濁液を添加して行う、いわゆるバッチ方式で行ったものである。従って、試験時間を通して有効塩素濃度を一定に保つことは困難で、試験の後半は徐々に有効塩素濃度が消費され減少するので、正しくは菌数のみの一次反応にはなっていない。実際に、カーブの後半は傾斜が徐々に緩和されている。しかし、芽胞懸濁液に対する微酸性電解水の添加量を十分に過剰にしてあるので試験の初めの部分は近似的に有効塩素濃度一定と見なしても問題ないものと考えた。それぞれのカーブで、最初の不感期を過ぎた後、傾きが最も大きくなっている部分を使って一次反応としての速度定数 (j) を計算し、アレニウスプロットに倣って図示したのが図27である。プロットした点の一次回帰直線を計算し、傾き及び切片を計算して次のアレニウス式に相当する式

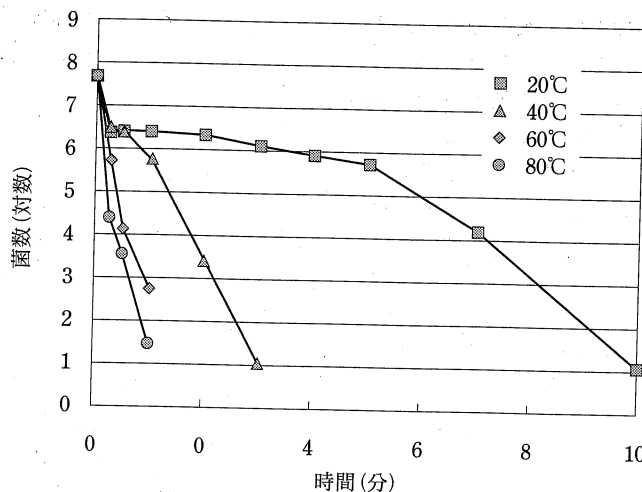


図26 枯草菌芽胞の死滅曲線

を得た。

$$\ln j = 13.6 - 5000/T$$

XXXII

j は速度定数、 T は絶対温度である。この式を使うと、図28に示したように異なる温度における速度定数やD値を推定することができる。ただし、この式は枯草菌芽胞のみのデータから推定したものであるため、他の菌に適用することはできない。同様な方法で菌種ごとに式を作成しておくと、前段の殺菌速度式と併せて適確な殺菌条件を決定することが可能になるものと考えられる。

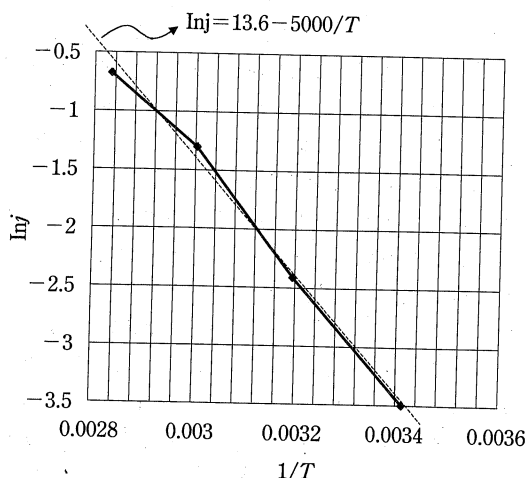


図27 枯草菌殺菌速度定数のアレニウスプロット

5-2 殺菌エネルギー

電解と殺菌のエネルギー変換

微酸性電解水による殺菌のエネルギーについて若干考察してみる。電解によって与えられた電気エネルギーが Cl^- によって化学エネルギーに変換され、活性度の高い HOCl へ変化する。次に次亜塩素酸が、細菌などと会合することによって、次亜塩素酸として蓄えられた化学エネルギーが酸化作用として放出され細菌が破壊される。この様子を図29に模式図で示した。この過程において、電気エネルギーは塩素イオンから電子を奪い取

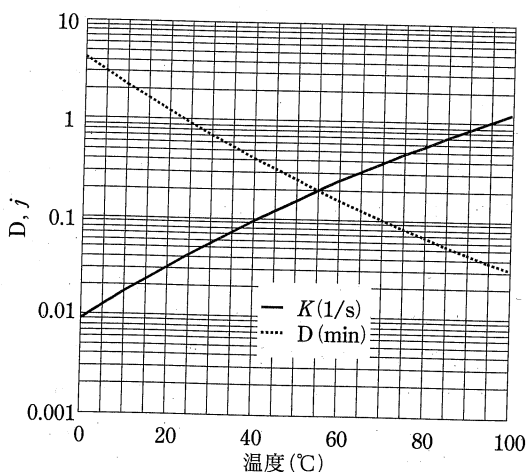


図28 アレニウス式で計算したK、D値

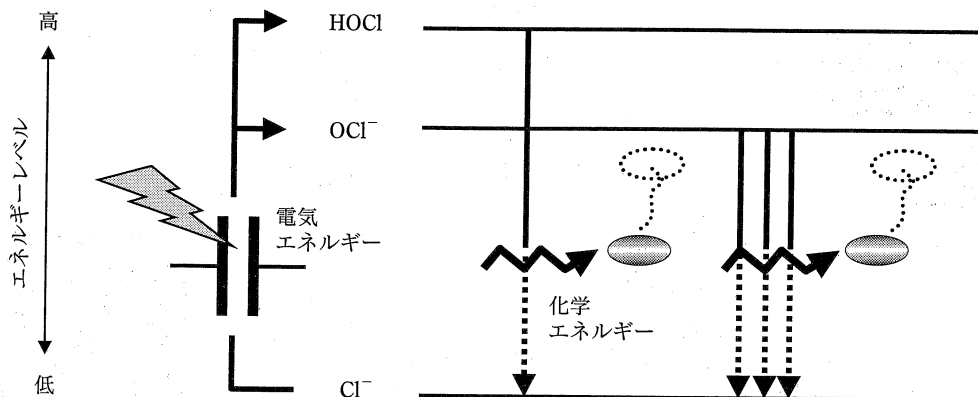
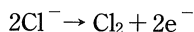


図29 電解と殺菌のエネルギー変換イメージ

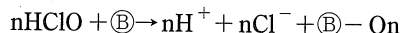
り、電子欠乏度の高い次亜塩素酸を作るのに消費され、その次亜塩素酸が細菌から電子を奪い取り安定状態に戻るという構図であり、間接的にはあるが細菌から陽電極が電子を奪っていること、つまり細菌を電気分解しているとも解釈できる。そこでこの過程から、殺菌に使われる電気エネルギーを試算してみる。最初のエネルギーは電気エネルギーである。陽極での反応は次の通り。



まず塩素イオンから電気エネルギーを使って電子を剥ぎ取り Cl_2 を生成する。その後、 Cl_2 が水と反応し次亜塩素酸を生成する過程には外部の電気は関与していない。



従って、次亜塩素酸を生成するために使われるエネルギーは塩素イオンを単体塩素に変えるために使われるものだけである。一方、殺菌反応は次の式のみに限定して考えることにする。なお⑥は細菌のつもりである。



次亜塩素酸はエネルギーを放出し再び元の Cl^- に戻る。従って、殺菌のために消費された電気エネルギーは塩素イオンを塩素に変換するために使用された分ということになる。これを分子のギブズエネルギーから計算してみる。水素イオンを0とした相対的なギブズエネルギーは次の通りである²⁶⁾。

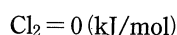
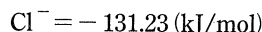


表6 微酸性電解水による殺菌を通して各微生物細胞1個を殺菌するのに消費される電気エネルギー

微生物	エネルギー (10 ⁻¹⁰ J)
<i>E. coli</i> O-111	0.39
<i>Staphylococcus aureus</i>	1.70
<i>Saccharomyces</i> sp.	11.8
<i>Byssoschlamys fulva</i>	13.6
<i>Cladosporium</i> sp. (spore)	55.0
<i>Bacillus cereus</i> (spore)	94.3
<i>Bacillus subtilis</i> (spore)	78.6



従って、ギブズエネルギーの変化は、単体塩素分子一モル当たり 262.46 (kJ/mol) となる。これに、表4に示した細胞1個を死滅させるのに必要な次亜塩素酸のモル数をかけると、各細胞の殺菌に利用される、電気分解時の電気由来するエネルギーを表6のように算出することができる。これを他の殺菌手段（例えば熱や圧力等）を用いる場合のエネルギーと比較すると興味深い知見が得られる可能性があるが、本稿のテーマから離れるので他に譲りたい。

引用文献

- 23) 土井豊彦：ソフト・ドリンク技術資料 p.32、No.139、2003年・第1号
- 24) 山本茂貴監修：「微生物殺菌実用データ集」サイエンスフォーラム、p.190 (2005)
- 25) 吉松明文、土井豊彦：食品工業、40 (4)、46 (1997)
- 26) 渡辺正他：「電気化学」丸善 p.28、(2001)

微酸性電解水

土井豊彦

はじめに

微酸性電解水の連載も早や6回目となり、いよいよこれをもって最終回としたい。最後に、実際の利用にあたって参考として頂くために、これまでに知られている利用法をはじめ、それらから類推される新しい使用方法、利用目的などを紹介する。最後に将来に向けて効果が期待される利用先利用法および予想される新しい装置について、筆者の願望を籠めて述べることで終わりとしたい。

6 特徴を生かしたいろいろな利用形態

微酸性電解水にはこれまで書いたように、いろいろ優れた性質がある。以下の利用法の説明に先立って、使用法と特徴との関係が理解しやすいように以下に再録する。

微酸性電解水の特徴

広い殺菌スペクトル/高速殺菌/無色微味微臭/食品添加物で安全/周囲への微影響/トリハロメタン非生成/食品成分、品質へ無影響/噴霧使用可能/生物廃水処理に無影響/低ランニングコスト/大量生成可能/脱臭効果/人がいる場所で使用可

どい、とよひこ
微酸性電解水研究所

これらの性質のためにこれまでの殺菌剤に不可能であった利用法も可能となった。それらを含めた主な利用法を紹介する。

6-1 バルク水としての使用

まずは、薬剤よりも水道水に近い微酸性電解水の性質を利用した使い方で、まとまった量の水を利用する方法である。微酸性電解水の殺菌力を期待した使用法が主であるが、殺菌力から派生する効果、例えば腐敗による外観悪化、異臭発生などの防止、病原菌の増殖や拡散防止などを目的とした利用法も含まれる。

(1) 殺菌

食品工業における使用目的は大きく4に分類される。生食食品の殺菌、最終的に加熱殺菌される食品の製造工程での品質劣化の防止、器具機械の殺菌、原材料の交差汚染防止などである。まず、生食野菜、果実、刺身などの食品を、味色食感などに影響を与えず殺菌できるのはおそらく微酸性電解水のみと思われる。食品に直接使用できる条件は、安全性が高いことは当然であるが、品質に影響しないことが商品価値の点からの絶対条件である。

食品工業以外では、幼齢者、高齢者、患者など、微生物や薬剤に対して抵抗力の低い人たちに関わる必要がある。それらは、食事に関連した殺菌全般、衣料、身の回りの器具、道具、医療介護具、職員の手、浴場、トイレおよび各種の処置室、居

室などの清掃殺菌である。いずれの場合も洗剤を使用した汚れ落としから最後の濯ぎまで、水としては微酸性電解水のみを使用することにより、殺菌効果のみならず作業の効率化の点でも効果的である。

(2) 洗浄

殺菌そのものが直接の目的ではないが清浄度を維持する目的（病原菌や異臭の除去等）で使用されるケースである。やはり食品関連設備での使用例が多いが、他にも多くの例がある。公衆浴場や遊泳プールの床壁洗浄、公衆トイレの便器や床壁の定時洗浄などは異臭の発生防止にも効果的である。さらに人の身体の洗浄にも利用できる。前出の遊泳プールや公衆浴場に入出時の体全体の洗浄や、怪我人、病人、被介護者等の身体洗浄である。その他、ペットの洗浄は異臭の予防に効果的であり、屠場における畜体の洗浄は体表菌による食肉汚染の防止に有効である。

(3) 動物飲用水

近年家畜は多数を密集して飼育されることが多いため、一旦感染症が発生すると一斉に伝染し大きな経済的損失に繋がることもある。そして重要な感染源の一つが飲用水と考えられている。もしそうであれば、飲用水を微酸性電解水に替えることによってそれを原因とする感染は防止できる。試験動物やペットでも同様のことが言える。いずれも動物が給水口に直接口をつけて飲むので、水が汚染され腐敗することによる障害も発生する。腐敗した水を摂取すると、動物の体調に変調を来す可能性もあるが、そのような問題も防ぐことができる。

(4) 水景水

公園の噴水やビル内に設けられた流水や瀧などのディスプレイに使われる水景水は、循環使用されることが多く、腐敗によって汚濁したり、悪臭が発生したり、汚れてイメージを悪化させる他、レジオネラ菌などに汚染されると危害の原因になることもある。循環水の一部を微酸性電解水の生成装置に循環し、有効塩素濃度を一定レベルに維持するように構成しておけば、常に清浄な水景を保つことができるだけでなく病原菌の拡散源となることも避けられる。さらに清掃などの手間も大幅

に軽減できる。ただし、その水で水生動物を飼育することはできない。また、直射日光による有効塩素濃度の消失を補う配慮も必要である。さらに、pHが一定レベル以下に低下する場合は、電解装置の工夫も必要となる。

(5) 遊泳水

不特定多数の人が利用する遊泳水は汚染が甚だしく、病原菌によって汚染される機会も多い。それを防ぐために、次亜塩素酸ナトリウム液が多用されている。汚れに対抗して十分な有効塩素濃度を維持するために次々と次亜塩素酸ナトリウムが足されることにより、次亜塩素酸ナトリウムに安定剤として添加されている苛性ソーダによって徐々に液性がアルカリ側に偏る。その結果、アルカリ性の液性と塩素により肌荒れや目への障害を起こしやすい状況が作られる。そこで、水景水の場合と同様に、濾過器に循環されている水の一部を微酸性電解水生成装置にも循環し、有効塩素濃度を維持するようにすると、前述のような弊害を軽減できる可能性がある。この場合も水景水と同じ工夫が必要となることがある。

(6) 空調冷却水

規模の大きい建物では空調用熱媒体の冷却に水が利用されている。この水は、蒸発減少分を補給するだけで循環使用されるので、微生物汚染は避けられず、もしレジオネラ菌などの病原微生物で汚染されると冷却ファンによって撒き散らされるので深刻な問題になることがある。また、定期的な清掃の手間も無視できない。この場合も水景水と同じ様に、循環水の一部を微酸性電解水の生成装置に循環して処理する方法が有効と思われる。

(7) 廃水処理

有機系の廃液において、生物分解などの処理を行った後、さらに最終処理液の脱色や殺菌が必要な場合の利用方法である。もちろん、未処理の廃液が、そのまま廃棄できる程低濃度の場合で、脱色や殺菌処理に限定して実施したい場合も同様である。処理したい廃液を微酸性電解水の原液として装置に循環し電解液を混合処理することによって着色、臭い、微生物等の低減が可能である。この方法ではTHMsの発生の心配もない。

(8) 農業

播種や植付に先立って種子、種苗、種芋等を殺菌したり、成長中の植物に撒布することにより病気の予防に効果が期待される。また、収穫物の洗浄によって日持ちの延長が望める。

(9) 空気スクラバ

空気洗浄の1方法で、接触面積を広げて微酸性電解水と空気を接触させて空気の洗浄を行う。微酸性電解水を使用することによって、塵埃の除去のみならず、細菌、カビ、ウイルス等微生物除去及び脱臭等の効果も望める。

6-2 噴霧、ガス化使用

微酸性電解水は塩類を含まないため室内での噴霧使用が可能である。噴霧方法は1流体ノズルによる加圧噴霧、2流体ノズルで気流による噴霧の他、加湿器で採用されている超音波や、加熱と遠心式を組み合わせたハイブリッド方式など色々の方法が採用できる。噴霧粒子のサイズは使用場所や目的によって選定が必要であるが、水滴の直径が数十 μm 以上になると、落下速度が速すぎて、そのまま床に落ちてしまう比率が高くなり効率が落ちる。粒子径が小さいほど効果的である。人が居住している場所で使用する場合は液滴を感じないように直径を数 μm 以下にするのが望ましい。

(1) 居室での使用

一般の居室の他、病院、老人介護施設などで加湿の目的で使用されるが、加湿効果はもちろん、室内空気の殺菌や脱臭にも効果が確認されている。湿度計と組み合わせると脱臭殺菌を兼ねた自動湿度調整が可能である。

(2) 畜舎での使用

密集して家畜を飼育している畜舎では、病気の蔓延、夏場の舎内温度の上昇、周囲への臭いの拡散などが問題となる。天井付近にノズルを配置し、微酸性電解水を噴霧することによって、空中浮遊微生物の低減、気化熱による冷却、臭いの軽減が期待できる。

(3) 温室での使用

温室は空気の置換が悪いので、一部の作物に病害が発生すると病原菌が蔓延しやすい。また、閉鎖空間で既存の農薬を使用すると作業者に健康

被害を起こす恐れがある。さらに、果実、生鮮野菜など、そのまま口にされる作物では収穫間際での農薬使用はできない。このような場合に微酸性電解水の噴霧が有効である。生産者の健康被害や作物への農薬残留の恐れがなく、使用頻度も意識する必要がないなどの利点がある。

(4) 店舗に展示中の生鮮野菜への使用

量販店や専門店の棚に陳列されている生鮮野菜は、乾燥により鮮度が落ちやすくシェルフライフが短縮される。それを予防するために噴霧水として微酸性電解水を用いると、同時に殺菌効果があるので、汚染菌の除去、細菌増殖による切口や傷口からの傷みの防止などが期待できる。

(5) 大規模集客施設での使用

不特定多数の人が集まるホール、スポーツセンター、映画館、ショッピングモール、遊技場、大空港、ターミナル駅などは感染症の広範囲伝播場となりやすい。このような場所では人が出入りする時間帯に加湿を兼ねて常時微酸性電解水を噴霧しておくで大規模感染の軽減効果が期待される。

6-3 凍結使用

微酸性電解水を凍結すると、有効塩素の一部は失われるが、一部はそのまま残留して殺菌効果を維持している。凍結速度を速くするほど残留率は高くなるが、通常の製氷設備でも十分な殺菌効果を持った氷ができることが分かっている。これが溶け出すと殺菌効果のある水が流れ出し周りを殺菌するのである。凍結状態では次亜塩素酸の安定性も高いので、遮光されていれば数カ月も効果が保持される。

(1) 保蔵氷

生鮮物を輸送するのに氷掛けをすることは広く行われているが、そのときの品温は $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ 程度と推測される。従って一部の好冷菌はこの状態でも増殖、活動が可能であり、品質劣化を起こす場合がある。この保蔵用の氷に微酸性電解水で作った氷を使うことによって、生鮮物やその周囲を殺菌でき、細菌の増殖による品質低下や二次汚染を防止することができる。また臭気の発生を抑える効果もある。また、輸送のみでなく店舗やレストランで氷を使った陳列が行われているが同じよう

な効果が期待される。

(2) グレージング

冷凍食品の保蔵や輸送に先立って、食品の乾燥を防ぐために、表面を水の層で被覆するいわゆるグレージングが行われている。このグレージングの水として微酸性電解水を使うと、加工工程でも殺菌作用があるので再汚染の防止にもなる。また、解凍時の汚染も低減される。

6-4 特殊な水を原水とした微酸性電解水

微酸性電解水の生成方法は、専用の原液を電解した電解液を原水に混合調製する方式であるため、原水を電解しないようにすることができる。だから、特別な機能を持った殺菌水を調製できるのである。ただし、有効塩素を消費する成分（蛋白質、アミノ酸など）を含んだ水は殺菌効果が低下するので利用できない。

(1) 海水微酸性電解水

海産の魚介類を真水で洗浄すると、色艶が悪くなるということで殺菌処理した海水が使われている。鮮魚の外表の微生物汚染を調べてみると、船に水揚げされた時点では殆ど汚染は見られないが、港で陸揚げされコンベアーによる搬送や選別、箱詰めなどの工程を経る毎に急激に汚染度が高くなっている。そこで、単に殺菌海水で洗浄するよりも、海水で作った微酸性電解水を使って、積極的に殺菌洗浄を行う方が品質維持の点からはより望ましいはずである。海水微酸性電解水の効果の保存性は通常の水で調整したものと差はない。

余談になるが、海生の細菌には真水に触れただけで死滅するものもある（例えば腸炎ビブリオ等）ので、殺菌試験を行うとき真水に近い微酸性電解水では効果が不明である。このようなときには海水や、後で述べる等張液で調製した微酸性電解水を使って行った。

(2) 機能物質含有微酸性電解水

次亜塩素酸と反応しにくい物質であれば基本的に何を含んでいる水でも微酸性電解水を調製することができる。

界面活性剤

殺菌する対象の表面に油脂やワックスなどの撥水性の物質が付着していたり、一部の合成樹脂の

ようにそのものに撥水性があると、微酸性電解水が細部に浸透しにくく、微生物に接触しにくくなるため殺菌が困難になることがある。そのような場合に界面活性剤を使うと改良されることがある。食肉、魚肉、一部の野菜などには食品添加物の界面活性剤や乳化剤を使うと殺菌効果を上げることができる。ただし、使用する前に実際に微酸性電解水と混合して有効塩素を消費しないことや、混合限度濃度を確かめておくことが重要である。

展着剤

微酸性電解水を農薬の代替として使う試験が行われており、良好な結果も報告されている。ところで、植物体の表面は撥水性の物質で覆われているものが多いので、農薬を満遍なく付着させるために展着剤と呼ばれる界面活性剤が使用されることが多い。微酸性電解水を農薬替わりに使用する場合も展着剤を使うのが望ましい。使用できる展着剤の種類はあらかじめ試験で確認しておく必要がある。

(3) 等張液

等張液とは血液やリンパ液のように生物の体液と同じ浸透圧を持つ液で、生理食塩水がよく知られている。この液は生物の細胞と接触しても、脱水や膨張あるいは破裂などの物理的損傷を与えないので、生物の組織を扱う作業（組織培養、成長点培養など）に必須である。そのような作業で殺菌が必要な場合に等張液で調製した微酸性電解水が利用できる。また、動物の傷口の洗浄は、動物に苦痛を与えずにできる感染防除として期待される。

7 将来の展望

今後、さらに微酸性電解水の可能性を生かし普及させるには、生成装置の汎用性を高めたり、利用技術の開発が欠かせない。また利用先、使用方法についても知られていないことが多いものと推測する。そこで、読者のさまざまな立場において利用のヒントとなることを願って、思いつくことを述べてみたい。もちろん実現するには法規制など、技術面以外の課題も多いが、ここではそれら

は度外視する。

7-1 装置・設備・システム面

(1) 建物組込システム

住宅やオフィスなどの建物の全ユースポイントに常時微酸性電解水を供給する、いわば建物組み込み型のシステムである。主な使用場所は、台所、風呂場、洗面所、トイレ、庭などである。いつでも必要ときに蛇口から取り出せることが条件となるので、システムの安定運用を維持する仕組みが必要である。最低限必要な機能は所定の成分が保たれていることを保証する仕組みと、生成装置の状態を監視し表示、通報する仕組みである。当然、一般不特定者の使用に耐える安全で安定なシステムや材質の強靱性、耐久性はそれ以前の条件である。

(2) 装置組込ユニット

水の汎用性が高いということは既存の機械との組み合わせ使用の可能性が高いということでもある。つまり、既存機械やシステムに機能を追加するための組み込みユニットとしての需要である。このユニットには、組込先との相性を良くするために仕様の汎用性、耐久性、外部への無害性あるいはメンテナンス性のバランスなどが求められる。もちろん市場性を得るには価格のバランスも極めて重要である。

組込先として今思いつくものでも、スクラバ、食品洗浄機、食品機械の自動洗浄器、空調システム、歯科治療台、救急自動車、軍用救護車、トイレ自動洗浄システム、洗浄式トイレ、ユニットバス、病院向け洗濯機、バイオハザード室用緊急シャワー等々枚挙に暇がない。

(3) 自然エネルギー利用装置

電源として太陽電池を利用するシステムで、電気のない野外や国外の未開地で、無菌水や殺菌水を確保するものである。雨水、湖沼水、河川水あるいは井戸水等を利用し、日常の飲用水や生活水を確保したり、殺菌用水を必要とされる現場で調製するための装置である。

(4) イオン交換電解装置

陽イオン交換器と電解装置を組み合わせた物である。塩水を陽イオン交換器に通して塩酸を作り、

それを電解する。塩酸を調達できない場所で塩を原料にして手軽に微酸性電解水を生成するシステムである。

(5) 塩素ブースター

水道配管の途中に設置し、有効塩素濃度が低下した場所で次亜塩素酸を補強してやる。浄水場から離れた場所まで所定の有効塩素濃度を維持して送水するために、浄水場に近い場所ではかなり高い有効塩素濃度で使用している。これを避けるために初めから適正な有効塩素濃度で送水し、低下した場所は途中で補強するシステムである。このシステムによって、過剰な塩素濃度に設定する必要がなくなり、浄水場近くの配管などが高濃度塩素によって損傷を受け易くなるのを避けることができる。

7-2 今後の利用先

(1) 医療

医療や介護においては多くの殺菌、洗浄の需要がある。人に関しては、体全体の洗浄、傷口や患部の殺菌、眼、口腔等の洗浄等々に利用可能である。傷口などでは、刺激が殆どないので患者に与える苦痛も軽減できる。器具類では医療器具全般、特に短時間で患者間で共通に使用される器具の即時殺菌には効果的と考える。

(2) 農業

農薬の深刻な問題として、作業者の被曝、周囲への被害、作物への残留被害などがある。微酸性電解水はこれらすべての問題を起こさない。しかも、給水を兼ねることができるので作業の軽減にも効果が期待される。植物への副作用も考えられないので使用頻度にも制約が少ない。出荷直前や出荷時の洗浄にも問題なく使用できる。

(3) 防疫

感染症の蔓延防止には人や環境、設備などの徹底した殺菌洗浄が必要である。そのためには、人が生活している場所でも使えるような安全性があり、かつ大量に使用できる殺菌剤が必要である。このような目的には微酸性電解水は最適な殺菌剤である。

(4) 自然災害・備蓄

自然災害の問題の一つは、災害後の衛生状態の

悪化である。飲用水の確保の困難さのほか、食品の洗浄や調理用水、身体の洗浄水、傷口の洗浄、衣類の洗浄水など、衛生を確保するための清浄な水の不足である。このような状況でも、簡易濾過器と微酸性電解水の生成装置があれば殆どの用途を補うことができる。自然災害に備えて装置や、水そのものの備蓄も効果的と考える。

(5) 簡易水道

比較的清澄な河川水や地下水が得られる場所では、簡単な濾過器と微酸性電解水の生成装置を設置するだけで、簡易的に水道システムを作ることができる。通常の微酸性電解水の場合より電解液の希釈率を高くすることで適正な残留塩素濃度を保持した水道水を調製するわけである。例えば、1時間あたり1,000リットルの微酸性電解水を生成する装置であれば希釈率を通常の微酸性電解水の約150倍に設定できるので、1時間あたり150トンの給水能力のある簡易水道が極めて安価でコンパクトに構成できる。

(6) 文化財の湿度調整

文化財を異常な乾燥から守るために、加湿器に

よる湿度調整が行われることがあるが、その水の代わりに微酸性電解水を使用することにより、カビの防止効果も期待できる。

(7) 汚染地区への空中散布

テロや微生物兵器により微生物汚染された地域を回復させるために、大量の微酸性電解水を空中散布する。特に空中に飛散する病原体には効果的と推察される。また、汚染された人の全身洗浄にも有効である。

おわりに

この連載をこれまでお読み頂いた読者および多くの誌面を割いて頂いた編集者に心から感謝したい。微酸性電解水の普及を願って、水の開発の話を皮切りに、生成装置開発、装置制御、殺菌機構などについて拙い文章を連ねてきたが、読者諸兄のご洞察力に甘えてご理解をお願いすることにする。またご指摘ご助言を頂ければ今後の研究に生かしたい。さらに、これを契機に微酸性電解水をお試し頂くようお願いし筆を置くことにする。