

# 電解水の安定性に対する pH および温度の影響

西本 右子・井上 啓

神奈川大学理学部化学科\*

(2003年12月25日受付, 2004年1月16日受理)

強酸性電解水は0.1%以下の塩化ナトリウムや塩化カリウムなどの強電解質を添加した水溶液を電気分解して得られた殺菌作用を有する陽極水である。強酸性電解水の殺菌因子は、塩の電気分解で生じる次亜塩素酸の作用が主である。次亜塩素酸は水溶液中では次亜塩素酸イオンと平衡にあるので、次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンの存在比は pH によって決まるが、pH 2.5 以下の酸性側では平衡系は成立せず、溶存塩素が生成する。そのため酸性電解水の安定性も pH によって変化すると考えられた。そこで本研究では、酸性電解水の有効塩素量の安定性に対する pH および保持温度の影響を明らかにすることを目的として、2 種の方法で調製した電解酸性水と、pH 2~7 の範囲で有効塩素量が 0.27~0.28 mmol/L となるよう調製した擬似的電解水を用いて、各測定を行った。その結果、酸性電解水の安定性には pH と保持温度の影響が大きいことがわかり、pH を 3 以上とし、冷蔵保存することで使用期間延長の可能性が考えられた。

キーワード: 強酸性電解水, 安定性, pH, 有効塩素, 保持温度

## 1. 緒 言

強酸性電解水は0.1%以下の塩化ナトリウムや塩化カリウムなどの強電解質を添加した水溶液を電気分解して得られた殺菌作用を有する陽極水である。生成装置のタイプや電解条件により各種の電解水(強酸性電解水, 弱酸性電解水, 電解次亜水など)が生成されるが、手洗い用医療用具として薬事承認を得た機器は、水道水直結型の強酸性電解水生成器である。強電解水企業協議会では、強酸性電解水を水道水に微量の食塩水を添加後、有隔膜の電解槽で電気分解した酸性の水溶液とし、pH 2.2~2.7, ヨウ素滴定法による有効塩素量は 20~60 mg/L の範囲と規格基準で明記している<sup>1)</sup>。

強酸性電解水に関して、現在までに以下の点が明らかになっている。強酸性電解水の殺菌因子は、食塩の電気分解で生じる次亜塩素酸の作用が主である<sup>2)~4)</sup>。幅広い菌種に対して即効的な殺菌作用を呈し<sup>5)</sup>、細胞毒性は従来の消毒剤より低いこと<sup>6)</sup>、塩酸、水酸化ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウムを用いて調製した擬似的電解水の検討から、pH 2.7 前後であれば少量の有効塩素で殺菌でき有効と考えられた<sup>7)</sup>。一方、次亜塩素酸は水溶液中で次亜塩素酸イオンと平衡にあり<sup>8)</sup>、次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンの存在比は pH によって決まる。また、pH 2.5 以下では放出される塩素量が増加し塩素臭が認められることから<sup>9)</sup>、強酸性側ではこの平衡系は成立せず、溶存塩素が生成していると考えられる。これまでの研究より pH 2.7~3.5 においては有効塩素量 20 mg/L で、検討したすべての菌株に対し即効

的な殺菌効果を呈することがわかった<sup>10)</sup>。また最近、酸性電解水の pH および共存塩濃度域が広がっているが、酸性電解水の殺菌効果は同 pH では共存塩濃度増加に伴い低下し、共存塩濃度 100 mmol/L 以上では pH 2~3.3 において即効的な殺菌効果が認められないこと、全有効塩素中の HClO の存在割合が最大となる pH 領域は、共存塩濃度の増加に伴い高 pH 側へ移行することが明らかとなった<sup>11)</sup>。以上より酸性電解水の安定性も pH によって変化すると考えられた。そこで本研究では、酸性電解水の安定性に対する pH の影響を検討した。また保存温度の影響も併せて検討し、保存期間延長の可能性を探った。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の調製方法

強酸性電解水は、流水タイプとして強酸性電解水生成装置オアシスバイオ OW-01 (旭硝子エンジニアリング(株)製)を電解電流値が可変できるように改良した装置を、貯水タイプとして、ポータブル超酸化水生成器 SUPER Water mini JED-007 (アルテック社製)を使用し、純水と電解助剤に塩化ナトリウム (NaCl, 和光純薬(株)製特級試薬)を使用し調製した。

電解操作を経ずに塩酸 (HCl, 和光純薬(株)製特級試薬)、次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) 溶液 (有効塩素 5%, 和光純薬(株)製化学用試薬)を混合後、純水で希釈し、擬似的電解水を pH 2~7, 有効塩素量 0.27~0.28 mmol/L (20 mg/L) となるよう調製した<sup>1), 4), 9), 12)</sup>。

試料は調製直後に 50 mL ポリプロピレン製試料瓶に充填し、各温度に保持した。

\* 〒259-1293 平塚市土屋 2946

Tel: 0463-59-4111 (2239)

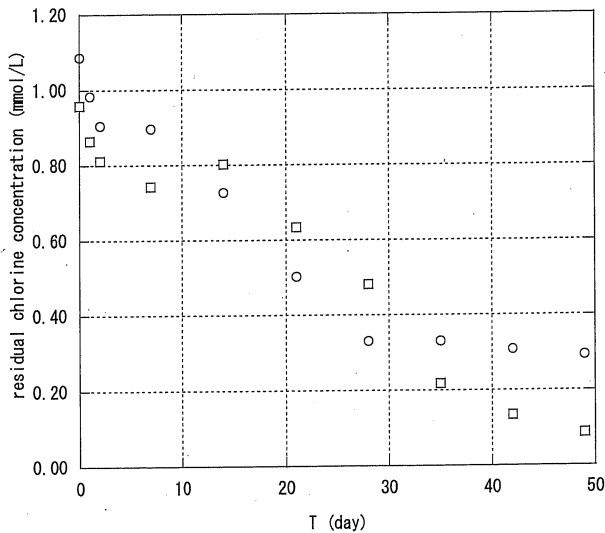


Fig. 1 Stability of residual chlorine concentration of the strong acidic electrolyzed solution.  
○: Flow type, □: Batch type (25°C)

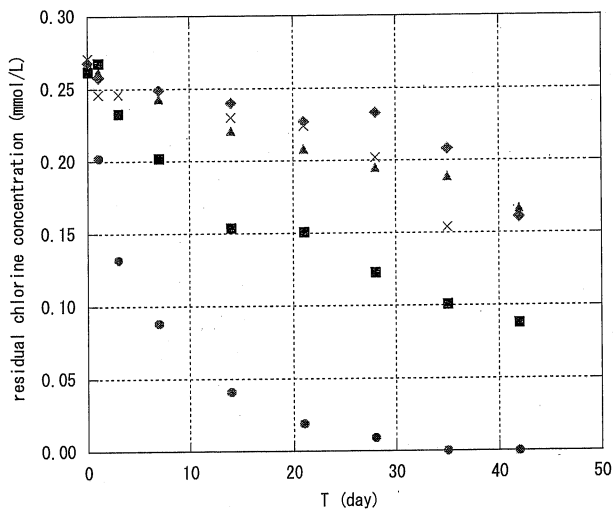


Fig. 2 Effect of pH on the stability of residual chlorine concentration of the strong acidic electrolyzed solution.  
●: pH 2, ■: pH 3, ▲: pH 4, ×: pH 6, ◆: pH 7

## 2.2 物性値の測定方法

pH および酸化還元電位 (ORP) はガラス電極 (アズワン社製 Cyberscan100), 溶存酸素量は電極式溶存酸素計 (東亜 DKK DOL-40), 溶存オゾン量は電極式オゾン計 (東亜 DLL OZ-20) を使用して 30°C で測定した。有効塩素量は前報と同様に, 紫外可視分光光度計 (Shimadzu Multi Spec-1500) によって測定した<sup>10), 12)</sup>。

## 3. 結果と考察

### 3.1 電解酸性水の有効塩素量の経時変化

25°C に保持した際の電解酸性水の有効塩素量を 7 週間にわたって測定した。結果を Fig. 1 に示した。両試料共にほぼ単調に減少し, はじめの 3 日間で残存率が約 80% になることが確認された。使用した電解水はいずれも pH

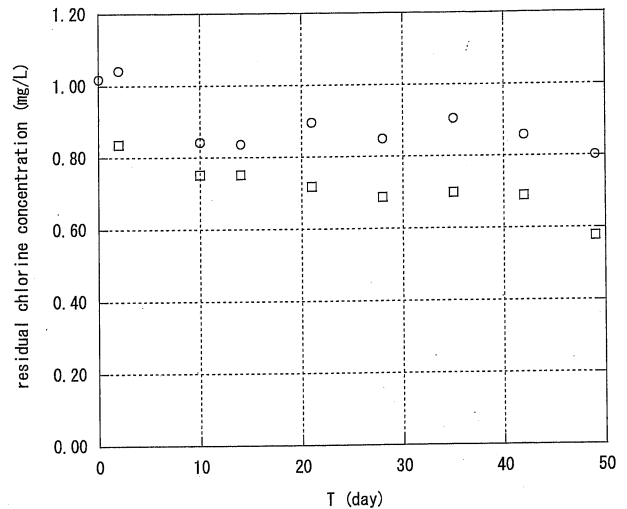
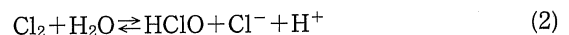


Fig. 3 Stability of residual chlorine concentration of the strong acidic electrolyzed solution.  
○: Flow type, □: Batch type (4°C)

2.5 であった。電解水の主な有効塩素である次亜塩素酸 (HClO) は水溶液中では次亜塩素酸イオン (ClO<sup>-</sup>) と平衡にあり (式 1), HClO と ClO<sup>-</sup> の存在比は pH によって決まり<sup>8)</sup>, pK<sub>a</sub> は 7.3 である。また, 式 (2) に示されるように, pH 3 以下では Cl<sub>2</sub> が生成<sup>9)</sup>する。このため生成した Cl<sub>2</sub> が徐々に電解水中から気散し, その結果有効塩素量が減少したと考えられた。



### 3.2 擬似的電解水の有効塩素量の経時変化

そこで pH 2~7 の擬似的電解水を調製し, 有効塩素量の経時変化を検討することとした。有効塩素量は, これまでの研究において調製方法に関係なく即効的な殺菌効果が認められた最低濃度である 0.27~0.28 mmol/L とした。結果を Fig. 2 に示した。pH が低下するにつれて有効塩素量の残存率が小さくなるのがわかる。特に pH 3 以下における減少が大きく, pH 4 以上では 4 週間経過後でも 75% の有効塩素量 (0.2 mmol/L) が残存していた。0.2 mmol/L は, これまでの研究において, 多くの微生物に対して混和 15 秒で殺菌効果を示した有効塩素量に一致する値<sup>10)</sup>であり, pH を高めることで使用期間延長の可能性が示唆された。

Table 1 Residual ratio of residual chlorine concentration after 48 h (initial concentration: 1.3 mmol/L).

	Residual ratio of chlorine concentration (%)		
	25°C	40°C	50°C
Flow type	83%	77%	67%
Batch type	85%	57%	48%

Table 2 Analytical results of acidic electrolyzed solutions for 0 to 48 h after preparation (25°C)

	Flow type					Batch type				
	pH	ORP (SHE) (mV)	DO (mg/L)	DO <sub>3</sub> (mg/L)	Residual chlorine concentration (mmol/L)	pH	ORP (SHE) (mV)	DO (mg/L)	DO <sub>3</sub> (mg/L)	Residual chlorine concentration (mmol/L)
0	2.48	1360	15.1	0.18	1.38	2.47	1350	17.0	0.08	0.97
24h	2.52	1360	12.3	0.18	1.31	2.46	1360	14.0	0.16	0.95
48h	2.49	1350	7.7	0.14	1.21	2.45	1360	9.0	0.05	0.92

### 3.3 電解酸性水の有効塩素量の経時変化に対する保持温度の影響

電解酸性水の有効塩素量は保持温度によっても影響を受ける。48時間後の有効塩素の残存率を25, 40, 50°Cで測定し比較した。結果をTable 1に示した。保持温度の上昇に伴って有効塩素の残存量が減少することが確認された。そこで試料を冷蔵保持することによる使用期間の延長が期待されるため、4°Cにおける有効塩素量の経時変化を検討した。Fig. 3より7週間後でも80%以上残存することがわかった。殺菌効果の確認が待たれるが、冷蔵保存により使用期間延長の可能性が示唆された。

### 3.4 保存初期の分析値の変化

室温保持において、48時間後までに10%程度の有効塩素量が減少する。調製直後から48時間後までの分析値を検討した。結果をTable 2に示した。溶存酸素量は48時間後までにはほぼ飽和量まで低下した。溶存オゾンも微量確認され、48時間後にも残存していることがわかった。pH, ORPの変動に有意差は見られなかった。また7週間保持後の各電解水のpHおよびORPは流水タイプでpH 2.49, ORP 1340 mV, 貯水タイプでpH 2.48, ORP 1340 mVであり、pH, ORPは長期にわたって変動が少ないことがわかる。このことから、pH, ORPを電解水のモニターに用いるには注意を要することがわかる。

## 4. 結 論

酸性電解水の有効塩素量の安定性に対するpHおよび保持温度の影響を明らかにすることを目的として、2種の方法で調製した電解酸性水と、pH 2~7の範囲で有効塩素量が0.27~0.28 mmol/Lとなるよう調製した擬似的電解水を用いて、各測定を行い、以下の結果が得られた。

① 25°Cに保持した際のpH 2.5の電解酸性水の有効塩素量を7週間にわたって測定した。有効塩素量はほぼ単調に減少し、3日後には約80%になること、7週間後では30%以下になることが確認された。

② pH 2~7の擬似的電解水を調製し、有効塩素量の経時変化を検討した結果、pHが低下するにつれて有効塩素

量の残存率が小さくなること、特にpH 3以下における減少率が大きいことがわかった。pH 4以上では4週間経過後でも75%の有効塩素量が残存した。

③ 4°Cにおける酸性電解水の有効塩素量の経時変化を検討したところ、7週間後でも80%以上残存することがわかり、冷蔵保存により使用期間延長の可能性が示唆された。

④ 室温保持では調製直後より48時間後までに、有効塩素量は約10%減少し、溶存酸素量はほぼ飽和量にまで減少するが、pH, ORPは長期にわたって変動が少ないことがわかった。

以上より、酸性電解水の安定性にはpHと保持温度の影響が大きいこと、pHを3以上とし、冷蔵保存することで使用期間延長の可能性が考えられた。

## 参 考 文 献

- 1) 強電解水企業協議会編集：医療用器具承認生成装置による強酸性電解水の規格基準（医療編），2000。
- 2) 野村浩康，香田 忍，米森重明，他：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, 1998。
- 3) 西本右子，森下裕子，貝塚美保子：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)：915-922, 1996。
- 4) Nakagawara S, Goto T, Nara M, *et al.*: Spectroscopic characterization and the pH dependence of bactericidal activity of the aqueous chlorine solution. *Anal. Sci.*, 14: 691-698, 1998。
- 5) 岩沢篤郎，中村良子，水野徳次：臨床分離株に対するアクア酸化水の効果。環境感染，8(2)：11-16, 1993。
- 6) 岩沢篤郎，中村良子：アクア酸化水の培養細胞に対する影響。環境感染，9(3)：12-18, 1994。
- 7) 岩沢篤郎，中村良子：酸性電解水と擬似的酸性水との殺菌効果の比較検討。感染症学雑誌，70(9)：915-922, 1996。
- 8) Adam L C, Fabian I, Suzuki K, *et al.*: *Inorg. Chem.*, 31: 3534-3541, 1992。
- 9) 岩沢篤郎，中村良子：強酸性電解水使用の考え方。PHARM TECH JAPAN, 17(3)：479-485, 2001。
- 10) 岩沢篤郎，中村良子，丹羽友和，他：強酸性電解水の殺菌効果に対するpHの影響。防菌防黴誌，30(10)：635-643, 2002。
- 11) 岩沢篤郎，中村良子，井上 啓，他：強酸性電解水の殺菌効果に対するpHおよび共存塩濃度の影響。防菌防黴誌（掲載予定）。
- 12) 岩沢篤郎，中村良子，重山かの，他：強酸性電解水の有効塩素測定法。防菌防黴誌，30(10)：627-633, 2002。

# The Influence of pH and Keeping Temperature on Stability of Strong Acidic Electrolyzed Water

Yuko NISHIMOTO and Kei INOUE

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University*

Strong Acidic Electrolyzed Water (SAEW) is functional water with a bactericidal effect made by electrolysis with less than 0.1% NaCl or KCl on the anode side. The Strong Electrolyzed Water Association (SEWA) has provided for SAEW the pH of which is 2.2-2.7 and the concentration of available chlorine of which is 20-60 mg/L.

In this study, we intend to clarify the effect of pH and holding temperature on the concentration of available chlorine by various SAEW and chemical acidic sodium hydrochloride (NaOCl) solutions whose concentration of available chlorine is about 0.27-0.28 mmol/L (20 mg/L). The results have indicated that the available chlorine concentration of SAEW was influenced by pH and holding temperature. In order to maintain the available chlorine concentration of SAEW for long period, it was found to be effective that the pH of SEWA was raised higher than pH 3, and keeping at low temperature such as 4°C.

**Key words:** strong acidic electrolyzed water, stability, pH, available chlorine, holding temperature