資料１０

# 電解次亜塩酸水の薬効・安全性に関する情報収集の結果について

| 概要 | 電解次亜塩酸水の概要 |
|---|---|
| 80 | 第25回日本医学会総会小冊子「強酸性電解水の基礎と有効利用」<br>p.5-6　強酸性電解水の安全性　小宮山寛機 |
| 81 | 電解水の安定性<br>ホシザキ電機株式会社　No.2899-96-022 |
| 82 | 塩化カリウム電解により製造した強酸性電解水中の臭素酸濃度 日本食品分析センター |
| 83 | 塩化ナトリウム電解により製造した強酸性電解水中の臭素酸濃度<br>株式会社クレハ分析センター |
| 84 | 拓殖大学理工学部研究報告 Vol.6 No.2 1998 p.63-68<br>土屋桂ら；殺菌・消毒用電解酸化希薄食塩水の化学組成に関する検討<br>（第4報）電解酸化水中の塩素系微量成分の定量 |
| 85 | 淡路剛久ら；化学物質規制・関連法事典 2003 p.33 塩素酸カリウム |
| 86 | 旭硝子株式会社；14504の化学商品 2004<br>p.25 亜塩素酸ソーダ p.84 塩素酸カリウム |
| 87 | 強酸性電解水噴霧による塩素ガスの測定（ハウス）<br>ホシザキ電機株式会社　No.GT-06160 |
| 88 | 電解法による次亜塩素酸含有酸性水生成装置耐久試験結果<br>2002年厚生省宛て食品添加物申請資料中No.18 |
| 89 | NaClとKCl電解による電解次亜塩素酸水の液性測定試験結果<br>ホシザキ電機株式会社 6G1A0-T-37078 |

# 電解次亜塩素酸水の概要

平成 18 年 3 月 1 日

連絡先　　強電解水協議会　　会長　　堰田 康男　　03－5791－8031

概要

1．物理化学的性状並びに成分規格及び使用方法等

既に食品添加物の殺菌料として2002年に指定を受けている食塩水を電解した次亜塩素酸水を、電解助剤を塩化カリウム（KCl）として農業分野の殺菌等を目的に利用しようとするものである。電解次亜塩素酸水はFig.1に示すような陽極と陰極が隔膜によって仕切られた「有隔膜式電解槽」内で濃度0.2%以下の塩化物塩水溶液を所定の条件で電気分解することにより、陽極側より生成する。

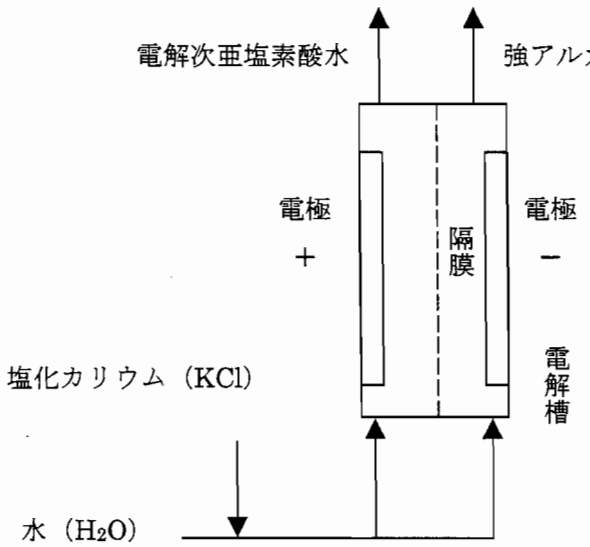



Fig.1　有隔膜式電解槽

・$H_2O \rightarrow 1/2\,O_2 + 2H^+ + 2e^-$

・$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

$Cl_{2\,(aq)} + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$

Fig.2　陽極での反応

電解次亜塩素酸水の生成原理をFig.2に示す。すなわち、陽極では塩素イオン（$Cl^-$）から塩素ガス($Cl_2$)が生じ、さらに塩素ガスが水($H_2O$)と反応して塩酸(HCl)と次亜塩素酸（HClO）を生成する。また、水($H_2O$)も陽極で電解を受けて酸素（$O_2$）と水素イオン（$H^+$）になる。その結果、陽極水は次亜塩素酸を含有する酸性の溶液となる。つまり特定防除資材としての効果効能および安全性上問題となる主物質は次亜塩素酸であると考えられ、この発生は原材料の塩化物塩水溶液の陰イオンに依存する。そのため「塩化ナトリウム」と「塩化カリウム」では同様の結果を示すものである。

また、このとき両者では陽イオンであるナトリウムイオン（$Na^+$）とカリウムイオン（$K^+$）が異なるが、どちらも第1類に属すアルカリ金属で非常にイオン化傾向が強いため水中では1価の陽イオンとして存在している。今回対象となる物質は電解前の塩化ナトリウム（NaCl）と塩化カリウム（KCl）、電解後アルカリ側で生成する水酸化ナトリウム（NaOH）と水酸化カリウム（KOH）および未電解の塩化ナトリウム（NaCl）と塩化カリウム（KCl）であり、両物質の類似性ならびに安全性については化学物質等安全データシートを示す。さらに使用濃度が0.2%以下という希薄な溶液であることも安全性に影響を与えないと推察する。

電解次亜塩素酸水の性状はpH 6.5以下とし、殺菌の有効成分である次亜塩素酸を有効塩素濃度 10-60 mg/kg 含有し、散布等により適宜希釈して利用する。種子消毒時は浸漬して利用し、栽培中の病害の防除には噴霧器などを利用した散布を行う。

# 目　次


page

1. 物理化学的性状並びに成分規格及び使用方法等　1

2. 薬効に関する資料　9

3. 安全性に関する資料の概要　11

（1）　薬害　11

（2）　人畜に対する安全性　14
①急性経口毒性試験　14
②変異原性試験　18
③90 日反復投与毒性試験　32
28 日間反復経口投与毒性試験　35
④暴露評価に係る試験　36
⑤評価対象資材に含まれる物質の構造活性　39
その他の安全性に関する試験　40

（3）　水産動植物に対する安全性　49

安全性に関する所見　55

資料一覧

塩素（$Cl_2$）は水道水の殺菌料として日本を始め世界的にも広く利用されている物質である。塩素は水に溶解したときに次亜塩素酸（HClO）に形態を変化させ、これがアルカリ域になると食品等の殺菌に利用される次亜塩素酸ナトリウム（$Na^+ + ClO^-$）へとさらに変化する。化学的には水溶液中で塩素（$Cl_2$）、次亜塩素酸（HClO）、次亜塩素酸イオン（$ClO^-$）は平衡にあり、pH に依存して形態を変化させているものである。

２．薬効に関する資料

種子消毒時は浸漬して利用し、栽培中の病害の防除には噴霧器などを利用した葉面散布を行った。防除価を求めたものはキュウリうどんこ病(2 件;86.0 %、53.3 %、69.8%、92.9%）、イチゴ灰色カビ病（1 件；100%）であり、病害に対して有効に作用した。

３．安全性に関する資料の概要

薬害

大阪府立食とみどりの総合技術センターで行ったキュウリうどんこ病ならびに炭そ病、イチゴ灰色かび病、ミツバ苗立枯病に対する葉面散布では薬害は発生しなかった。一方、他の試験ではキュウリやメロンの葉面散布によって生理障害（酸焼け）がみられたという報告もあるが、無薬剤区に比べて病害を抑えている上、収量に影響がない、あるいは収量が増加していることから薬害に該当するほどの影響はないと推察した。

人畜に対する安全性

急性経口毒性試験、変異原性試験、90 日反復投与毒性試験、暴露評価に係る試験の結果から人畜に対して問題はないと考えられる。評価対象資材に含まれる物質の構造活性は、次亜塩素酸が pH の変化した塩素の形態のひとつであるという点から塩素と同様であると推察できる。

水産動植物に対する安全性

魚類急性毒性試験、ミジンコ類急性毒性試験、急性遊泳阻害試験、藻類生長阻害試験において、非常に軽微であると考察できる。

安全性に関する所見

これらの結果と他の毒性試験ならびに文献等を合わせて、実使用条件における電解次亜塩素酸水の安全性は問題ないと考えられる。

# 1．物理化学的性質並びに成分規格及び使用方法に関する資料

塩化ナトリウムや塩化カリウムを有隔膜式電解槽で電気分解すると、陽極では塩素イオン（$Cl^-$）から塩素ガス($Cl_2$)が生じ、さらに塩素ガスが水($H_2O$)と反応して塩酸(HCl)と次亜塩素酸（HClO）を生成する。また、水($H_2O$)も陽極で電解を受けて酸素（$O_2$）と水素イオン（$H^+$）になる。その結果、陽極水は次亜塩素酸を含有する酸性の溶液となる。物質の構造活性の項でも述べるが、特定防除資材としての効果効能および安全性上問題となる主物質は次亜塩素酸であると考えられ、この発生は原材料の塩化物塩水溶液の陰イオンに依存する。そのため「塩化ナトリウム」と「塩化カリウム」では同様の結果を示すものである。

また、このとき両者では陽イオンであるナトリウムイオン（$Na^+$）とカリウムイオン（$K^+$）が異なるが、どちらも第 1 類に属すアルカリ金属で非常にイオン化傾向が強いため水中では 1 価の陽イオンとして存在している。今回対象となる物質は電解前の塩化ナトリウム（NaCl）と塩化カリウム（KCl）、電解後アルカリ側で生成する水酸化ナトリウム（NaOH）と水酸化カリウム（KOH）および未電解の塩化ナトリウム（NaCl）と塩化カリウム（KCl）であり、両物質の類似性ならびに安全性については資料 49 に示す化学物質等安全データシートを参考とできる。さらに使用濃度が 0.2%以下という希薄な溶液であることも安全性に与える影響は極めて低いと推察する。

資料 48 に強電解水企業協議会に加盟しているメーカーの食品、農業分野用の装置の仕様を、資料 56 に薬事法で認可された装置の仕様を示す。また、上記の考えに基づき実際に食品添加物用で使用されている装置で塩化カリウム（KCl）電解をした結果を資料 89 に示す。その結果、考察通り pH、有効塩素濃度とも全く同じ値となった。薬事法で認可された装置は pH のモニタリングや陰極水の自動排水等の機能が付加されているが、心臓部である電解槽は食品、農業分野で利用されるものと大きな差はなく、生成する陽極水はどちらも pH2.7 以下、有効塩素濃度 10-60mg/kg である。

| | | |
|---|---|---|
| 名称<br>資料 50 | 電解次亜塩素酸水<br>（資料中では他の名称でも使用されているため同等性に関する考察を加えた表を資料 50 に示す） | |
| 原材料 | 塩化カリウム水溶液 | |
| 成分 | 有効成分の分子式（分子量） | 次亜塩素酸（HClO（52.5））、塩酸（HCl（36.5））、塩素（$Cl_2$（71）） |
| | その他の含有成分の分子式（分子量） | 水（$H_2O$（18））、未電解塩化カリウム（KCl（74.5））（0.2%以下。水温、水質により異なる。） |
| 資料 1 | | |
| 規格 | pH 6.5 以下　有効塩素濃度 10-60 mg/kg<br>未電解塩化カリウムを 0.2%以下含む。<br>含有規格 pH6.5 以下、有効塩素濃度 10-60mg/kg は先に食品衛生法の食品添加物に指定を受けたときの強酸性次亜塩素酸水と微酸性次亜塩素酸水と現在申請中の弱酸性次亜塩素酸水の規格を引用した。 | |
| 製造方法<br>資料 2 | 飲用適の水に 0.2%以下となるように電解助剤（塩化カリウム 試薬 1 級 99%）を加えた水溶液を有隔膜電解槽内で電気分解して、陽極側から得られる次亜塩素酸を有効成分とする酸性水溶液。 | |
| 使用目的 | 病害防止 | |
| 性状 | 無色の液体、塩素臭を有する | |
| その他 | ・電解水生成時に、陰極側から水素ガスが発生する。<br>・使用時には飲料適の水（水道水、井戸水等）で適宜希釈して使用することも可 | |
| 資料 82、83 | ・電解により生成する臭素酸量については資料 82 に 2 種の塩化カリウムを原料にした結果を示す。結果はいずれも水道法の基準値 0.01mg/l 以下の値であった。参考までに資料 83 に 3 種の塩化ナトリウム電解により生成する臭素酸濃度を示す。結果は食品業界で流通している食塩では臭素酸濃度が 0.059mg/l となり、水道法の基準値を超えてしまったが、主に医療分野で利用される日局塩および低臭化物タイプの食塩ではいずれも 0.01mg/l 以下であった。 | |
| 資料 84、85、86 | ・25℃の食塩水電解により生成する次亜塩素酸以外の塩化物については資料 84 に示す。塩素酸イオンが 0.046mM（=3.84mg/l）、亜塩素酸イオンは＜0.0012mM（=0.10mg/l）生成していた。資料 85 によれば塩素酸カリウムの有害性はラットの LD50 は 1870mg/kg と記載されており十分に安全な値であるといえる。また、資料 86 では塩素酸カリウムが 60-70℃で生成しやすくなる旨の記載があるが、各社の電解装置は水道直結型であり水温 5-30℃で運転される（範囲外の水についてはサーモあるいは電解条件によりエラー検出される機構となっている）ため、資料 84 の結果で担保できると考えられる。 | |

| | | |
|---|---|---|
| 使用方法 | 作物名 | キュウリ |
| | 適用病害虫等 | うどんこ病 |
| | 使用量 | 200 l/10 a |
| | 使用時期 | 発病初期 |
| | 使用回数 | 3 回 |
| | 使用方法 | 1 週間毎に肩掛け式噴霧器により散布 |
| 資料 3 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性：pH 2.7 有効塩素濃度 40 mg/kg |
| 使用方法 | 作物名 | キュウリ |
| | 適用病害虫等 | 炭そ病 |
| | 使用量 | 200 l/10 a |
| | 使用時期 | 発病初期 |
| | 使用回数 | 3 回 |
| | 使用方法 | 動力式噴霧器により散布 |
| 資料 3 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性：pH 2.7 有効塩素濃度 40 mg/kg |
| 使用方法 | 作物名 | イチゴ |
| | 適用病害虫等 | 灰色カビ病 |
| | 使用量 | 200 l/10 a |
| | 使用時期 | 栽培終了まで |
| | 使用回数 | 栽培期間中、週 1 回散布 |
| | 使用方法 | 肩掛け式噴霧器により散布 |
| 資料 3 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性：pH 2.7 有効塩素濃度 40 mg/kg |
| 使用方法 | 作物名 | ミツバ |
| | 適用病害虫等 | 立枯病 |
| | 使用量 | M 式ウレタンマット(30×60 $cm^2$)一枚あたり 300 ml |
| | 使用時期 | 育苗時 |
| | 使用回数 | 育苗中 4 日毎に散布 |
| | 使用方法 | 電動式噴霧器で噴霧 |
| 資料 3 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性：pH 2.7 有効塩素濃度 40 mg/kg |

| | | |
|---|---|---|
| 使用方法 | 作物名 | ミツバ |
| | 適用病害虫等 | 種子消毒 |
| | 使用量 | 種子 50 粒に対し 100 ml |
| | 使用時期 | 播種前 |
| | 使用回数 | 1 回 |
| | 使用方法 | 同時に生成する 60℃の強アルカリ性電解水 1 分攪拌浸漬→水道水すすぎ→20℃電解次亜塩素酸水 5 分浸漬→水道水すすぎ |
| | 使用上の注意事項 | 電解次亜塩素酸水の浸漬時間は最短で 5 分であるが、4 時間以上浸漬した場合には発芽が阻害されるため、長くても 2～3 時間にとどめること。<br>生成時の液性：pH 2.7 以下 有効塩素濃度 20-60 mg/kg |
| 資料 4、5 | | |
| 使用方法 | 作物名 | キュウリ |
| | 適用病害虫等 | うどんこ病 |
| | 使用量 | 200 ml/株 |
| | 使用時期 | 栽培初期 |
| | 使用回数 | 週 1 回散布 |
| | 使用方法 | 肩掛け式噴霧器または固定式自動噴霧器 |
| | 使用上の注意事項 | 摘心栽培より、つる下げ式栽培で酸焼けがでやすいため、有効塩素濃度を低くして散布すること。<br>生成時の液性：pH 2.54 有効塩素濃度 38 mg/kg |
| 資料 6 | | |
| 使用方法 | 作物名 | メロン |
| | 適用病害虫等 | うどんこ病 |
| | 使用量 | 300 ml/株 |
| | 使用時期 | 生育初期 |
| | 使用回数 | 3 日毎に散布 |
| | 使用方法 | 肩掛け式噴霧器で散布 |
| 資料 7 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性：pH 2.3 有効塩素濃度 0-60 mg/kg |
| 使用方法 | 作物名 | 茶 |
| | 適用病害虫等 | 炭そ病、輪斑病 |
| | 使用量 | 200 l/10 a |
| | 使用時期 | 新芽初期、新芽生育期を重点的に散布。 |
| | 使用回数 | 萌芽から 6 日毎 |
| | 使用方法 | 生成水原液を噴霧器で散布（スプリンクラー等の自動噴霧が有効）<br>生成時の液性：pH 2.52　有効塩素濃度 49.3 mg/kg |
| 資料 8 | 使用上の注意事項 | 降雨や結露により効果が低くなるため、再度散布が必要。 |

| | | |
|---|---|---|
| 使用方法 | 作物名 | 葉ネギ |
| | 適用病害虫等 | 一般生菌（流通前の初発菌数を減少させる。） |
| | 使用量 | 50 ml/12 束 |
| | 使用時期 | 定植後ー栽培終了まで |
| | 使用回数 | 2 週間に 1 回散布 |
| | 使用方法 | 電解次亜塩素酸水と強アルカリ性電解水を週 1 回ごとに交互散布 |
| 資料 9 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性：電解次亜塩素酸水 pH 2.7 以下 有効塩素濃度 20-60 mg/kg　強アルカリ性電解水 pH 11.3 以上 |
| 使用方法 | 作物名 | 黒コショウ |
| | 適用病害虫等 | 種子消毒 |
| | 使用量 | 50 倍容量 |
| | 使用時期 | 播種前 |
| | 使用回数 | 1 回 |
| | 使用方法 | 強アルカリ性電解水洗浄後、電解次亜塩素酸水洗浄。各 15 分浸漬 |
| 資料 10 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性：pH 2.6 有効塩素濃度 35-40 mg/kg<br>強アルカリ性電解水　pH 11.6-12.0 |
| 使用方法 | 作物名 | イネ |
| | 適用病害虫等 | 種子消毒 |
| | 使用量 | 300 l/100 kg |
| | 使用時期 | 播種前（殺菌剤の代替） |
| | 使用回数 | 1 回 |
| | 使用方法 | 種籾を塩水選後、電解次亜塩素酸水（40℃）に 6 時間浸漬 |
| 資料 11 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性：pH 2.7 以下　有効塩素濃度 40 mg/kg 以上 |
| 使用方法 | 作物名 | イチゴ |
| | 適用病害虫等 | うどんこ病 |
| | 使用量 | 30 ml/株 |
| | 使用時期 | うどんこ病発生時 |
| | 使用回数 | 発生後 4 日毎に散布 |
| | 使用方法 | 手動式噴霧器 |
| 資料 12 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性：pH 2.1 有効塩素濃度 20-30 mg/kg |

| | | |
|---|---|---|
| 使用方法 | 作物名 | レタス |
| | 適用病害虫等 | 腐敗病、斑点細菌病 |
| | 使用量 | 300 l/10 a |
| | 使用時期 | 午後 4 時以降に散布 |
| | 使用回数 | 慣行の各種殺菌剤散布と同様 |
| | 使用方法 | トラクターのブームスプレヤーで散布 |
| | 使用上の注意事項 | 慣行の各種殺菌剤散布の代わりに電解次亜塩素酸水を使用する。殺菌剤と交互に用いることも、全て電解次亜塩素酸水に代えることも可能。<br>生成時の液性：pH 2.7 有効塩素濃度 25 mg/kg |
| 資料 13 | | |
| 使用方法 | 作物名 | キュウリ |
| | 適用病害虫等 | べと病 |
| | 使用量 | 250 ml/株 |
| | 使用時期 | 定植後から栽培終了まで |
| | 使用回数 | 3～4 日毎に散布 |
| | 使用方法 | 肩掛型蓄圧式噴霧器で散布 |
| 資料 14 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性：pH 2.7 有効塩素濃度 32 mg/kg |
| 使用方法 | 作物名 | キュウリ |
| | 適用病害虫等 | うどんこ病 |
| | 使用量 | 100 ml/株 |
| | 使用時期 | 定植後から栽培終了まで |
| | 使用回数 | 3～4 日毎に散布 |
| | 使用方法 | 肩掛型蓄圧式噴霧器で散布 |
| 資料 15 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性：pH 2.7 有効塩素濃度 30 mg/kg |
| 使用方法 | 作物名 | トマト |
| | 適用病害虫等 | うどんこ病 |
| | 使用量 | 100 ml/株 |
| | 使用時期 | 定植後から栽培終了まで |
| | 使用回数 | 3 日から 4 日毎に散布 |
| | 使用方法 | 肩掛型蓄圧式噴霧器で散布 |
| | 使用上の注意事項 | 生成時の液性が 2.7 以下の pH または pH 2.5、有効塩素濃度 20 mg/kg 以上の組合せ、または 50 mg/kg 以上の有効塩素濃度が有効。 |
| 資料 16 | | |

| | | |
|---|---|---|
| 使用方法 | 作物名 | 養液栽培ミツバ用パネル |
| | 適用病害虫等 | 資材殺菌 |
| | 使用量 | 約 15 l（パネルがすべて浸る量） |
| | 使用時期 | 栽培終了時 |
| | 使用回数 | 1 回 |
| | 使用方法 | 電解次亜塩素酸水 10 分浸漬 |
| 資料 5 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性が pH 2.5-2.7 有効塩素濃度 20-40 mg/kg |
| 使用方法 | 作物名 | キュウリ |
| | 適用病害虫等 | うどんこ病 |
| | 使用量 | 1.5-2.5 l/株 |
| | 使用時期 | 定植後から栽培終了まで |
| | 使用回数 | 週 1 回、週 2 回葉面散布 |
| | 使用方法 | 動力噴霧器で散布 |
| 資料 52 | 使用上の注意事項 | 生成時の液性：pH 2.5-2.7 有効塩素濃度 20-44 mg/kg |

| | |
|---|---|
| 普及状況等 | 資材の起源又は発見の経緯<br>塩素は水道水の殺菌料として、日本を始め世界的にも広く用いられている。水の殺菌に塩素剤が使われ始めたのは、19 世紀末であり、欧米では 20 世紀に入り主として次亜塩素酸塩による連続注入方式が採用され、その後塩素ガスによる殺菌が発達した。わが国では、1921 年（大正 10 年）に東京、横浜で液化塩素の注入設備が設置されたのが最初である。<br>電解次亜塩素酸水の殺菌の有効成分は、塩素が水に溶解したときに発生する次亜塩素酸であり、pH が酸性域であること以外は水の殺菌に利用される次亜塩素酸ナトリウムと大きくは変わらない。平成 9 年には手指洗浄用の医療用具に承認され、平成 14 年には食品添加物に指定され、現在は医療、食品分野で広く利用されている。外国における許認可状況は EPA（米国環境保全局）が、1998、1999 年に Amano Corporation、Koken Ltd.、HOSHIZAKI AMERICA INC の３社に対して強酸性次亜塩素酸水（食品添加物名称）の内容が次亜塩素酸を主体とする塩素系の殺菌水溶液であることを認めた上で使用を容認し、強酸性次亜塩素酸水製造装置に対し殺菌剤製造装置（Pesticidal Device）として認可を与えた。また、1999 年に FDA（米国食品医薬品局）も、果物と野菜の洗浄について強酸性次亜塩素酸水の使用を認めている。<br>国内の出荷量<br>1532 台（平成 16 年現在　強電解水企業協議会調査）<br>流通範囲<br>日本国内<br>使用面積<br>施設栽培を中心に広範囲に使用されている<br>使用者数<br>約 7500 人 |
| 装置の種類<br>資料 48<br>資料 88 | 装置の仕様をまとめたものを資料 48 に示す。性能の安定性については昨今のベンチャー的企業の出現により、的確で安定した能力の装置でないものの流通も否めないことから、今回の申請を取り纏めて行っている強電解水企業協議会で規格を作成しそれをクリアーした装置（承認証を発行）とすることを提案する。さらにそれら装置であってもメーカー間で多少のスペックの違いがあるが、提出書類中の概要、評価対象資材に含まれる物質の構造活性の項により示されるように、効果効能の主成分である次亜塩素酸濃度（有効塩素濃度）が 10-60mg/kg で pH は 6.5 以下として規定すべきと考えている。装置の耐久時間は 1000～3000 時間以上（各社によりことなる）で、各社で耐久試験を行った結果（資料 88）、pH と有効塩素濃度を確保でき得る時間をカタログや取扱説明書に記載されている。 |

## 2. 薬効に関する資料の概要

| 事例 1（資料 3） | |
|---|---|
| 作物名 | キュウリ　相模半白節成 |
| 栽培条件 | 栽培場所：ハウス<br>播種：平成 15 年 4 月中旬<br>鉢上げ：平成 15 年 4 月 24 日<br>定植：平成 15 年 5 月 7 日（株間 40 cm　畦間 1.2 m で定植） |
| 病害虫・雑草名 | うどんこ病 |
| 使用量 | 生成直後の電解次亜塩素酸水を 200 l/10 a 散布 |
| 使用時期 | 発病初期 |
| 使用回数 | 1 週間ごとに計 3 回 |
| 使用方法 | 葉面散布 |
| 効果 | 防除価：86.0%<br>調査日：最終散布の 8 日後<br>生育段階：果実収穫可能段階 |
| 試験場所 | 大阪府立食とみどりの総合技術センター　（大阪府） |
| 備考 | 薬害なし<br>電解次亜塩素酸水生成時の性状：pH 2.7 以下　有効塩素濃度 40 mg/kg |
| 事例 2（資料 3） | |
| 作物名 | イチゴ　とよのか |
| 栽培条件 | 栽培場所：ハウス<br>定植：平成 15 年 4 月（株間 30 cm　畦間 1.2 m で定植） |
| 病害虫・雑草名 | 灰色カビ病 |
| 使用量 | 生成直後の電解次亜塩素酸水を 200 l/10 a 散布 |
| 使用時期 | 発病初期 |
| 使用回数 | 栽培期間中 1 週間に 1 回、計 4 回 |
| 使用方法 | 葉面散布 |
| 効果 | 防除価：100%<br>調査日：栽培期間中の 2 から 5 日に一度<br>生育段階：果実収穫可能段階 |
| 試験場所 | 大阪府立食とみどりの総合技術センター　（大阪府） |
| 備考 | 薬害なし<br>電解次亜塩素酸水生成時の性状：pH 2.7 以下　有効塩素濃度 40 mg/kg |

| 事例 3（資料 52） | |
|---|---|
| 作物名 | キュウリ　品種：南極 1 号 |
| 栽培条件 | 栽培場所：露地<br>定植：2001 年 6 月 2 日、2002 年 6 月 4 日 |
| 病害虫・雑草名 | うどんこ病 |
| 使用量 | 1.5-2.5 l/株 |
| 使用時期 | 定植後（栽培中） |
| 使用回数 | 週 1 回散布、週 2 回散布 |
| 使用方法 | 動力噴霧器による葉面散布 |
| 効果 | 防除価：53.3（週 1 回散布）、69.8（週 2 回散布）2001 年<br>調査日：8 月 29 日<br>防除価：92.9（週 2 回散布）2002 年<br>調査日：9 月 4 日 |
| 試験場所 | 岩手県農業研究センター |
| 備考 | 電解次亜塩素酸水生成時の性状：pH 2.5-2.7　有効塩素濃度 20-44 mg/kg |

## 3. 安全性に関する資料

### （1）薬害（農作物に関する安全性）に関する資料

文献検索

データーベース：JOIS　　科学技術振興機構（JST）

検索日：平成 16 年 9 月 2 日

文献数：約 2000 万

検索内容：キーワード検索；（栽培 or 農業）and 電解水

検索結果：62 件（資料 17）

| 事例 1（資料 4） | |
|---|---|
| 作物名 | 休眠打破後のミツバ種子　関西白系（タキイ） |
| 使用目的 | 種子消毒 |
| 使用量 | 種子 25 粒に対し 100ml |
| 使用方法 | 加温したアルカリ水撹拌処理後、酸性水撹拌　など |
| 薬害と考察 | No.9，10 では発芽率が低下しているが、これは酸性水が原因ではなく前処理に利用した 70℃のアルカリ水 5 分の影響であると推察できる。No6，7 は発芽率が低下しているようにみえるが、無処理区（No.1）あるいは薬剤区（No.22，25）と比較した場合に差はみられない。<br>このことから 20℃の酸性水に 1 時間浸漬撹拌であれば発芽率の低下は無処理あるいは薬剤と同等（あるいはさらに少ない）と考えられる。 |
| 試験場所 | 新資材利用園芸栽培実用化の開発、成果報告、大阪府大、ホシザキ電機㈱、平成 13 年度;資料 No.4 |
| 事例 2（資料 7） | |
| 作物名 | メロン（アムス） |
| 使用目的 | うどんこ病の防除 |
| 使用量 | 無記載 |
| 使用方法 | 葉面散布 |
| 薬害と考察 | 強酸性水でメロンの葉に酸焼けが発生した他、キュウリ、ソバの葉でも酸焼けが発生した。一方、ダイコン、ダイズ、キャベツの葉では酸焼けは発生しなかった。収量に関する記載なし。 |
| 試験場所 | 今月の農薬 7 月号 2002 年;資料 NO.7<br>(独)農業技術研究機構　野菜茶業研究所果菜研究部 |

| 事例 3（資料 14） | |
|---|---|
| 作物名 | キュウリ |
| 使用目的 | キュウリべと病の防除と生理障害に関する研究 |
| 使用量 | 1 株当たり<br>0.25、0.5、1.0 l |
| 使用方法 | 肩掛型蓄圧式噴霧器による葉面散布 |
| 薬害と考察 | 酸焼けの発生はあるが、生育及び収量に及ぼす影響はなかった。 |
| 試験場所 | 生物環境調節学会誌 Vol.36(4), 1998<br>千葉大学大学院自然科学研究科 |
| 事例 4（資料 15） | |
| 作物名 | キュウリ |
| 使用目的 | キュウリうどんこ病の防除と生理障害に関する研究 |
| 使用量 | 1 株当たり<br>100 ml |
| 使用方法 | 肩掛型蓄圧式噴霧器による葉面散布 |
| 薬害と考察 | 酸焼けの発生はあるが、生育に及ぼす影響はなかった。 |
| 試験場所 | 生物環境調節学会誌 Vol.38(1)2000<br>千葉大学大学院自然科学研究科 |
| 事例 5（資料 16） | |
| 作物名 | トマト |
| 使用目的 | トマトうどんこ病の防除と生理障害に関する研究 |
| 使用量 | 1 株当たり<br>0.1 l |
| 使用方法 | 肩掛型蓄圧式噴霧器による葉面散布 |
| 薬害と考察 | 酸焼けの発生はあるが、生育及び収量に関する記載はなかった。 |
| 試験場所 | 生物環境調節学会誌 Vol.38(4)2000<br>千葉大学大学院自然科学研究科 |

| 事例 6（資料 52） | |
|---|---|
| 作物名 | キュウリ |
| 使用目的 | うどんこ病とべと病の防除 |
| 使用量 | 1 株当たり 1.5-2.5 l |
| 使用方法 | 動力噴霧器による葉面散布 |
| 薬害と考察 | 2003 年に銅含有薬剤と酸性電解水を混用した場合に酸焼け症状が確認されたが、2004 年では確認されなかった。収量については薬剤を利用した慣行区には劣るが、無防除区よりも約 20%増加しており（本申請では比較対照を無防除区と捉えることが妥当であることから）、収量への影響はないといえる。 |
| 試験場所 | 岩手県農業研究センター |

上記したようにミツバの種子消毒に電解次亜塩素酸水を浸漬水に利用した場合、発芽率の低下がみられたが、これは電解次亜塩素酸水の影響というよりも前処理に利用した 70℃の温湯処理によるものであると考えるのが妥当であり、20℃の電解次亜塩素酸水に 1 時間浸漬撹拌であれば発芽率の低下は無処理あるいは薬剤と同等（あるいはさらに少ない）と考えられる。

キュウリ、メロン、トマト等でうどんこ病やべと病を防除するために電解次亜塩素酸水を葉面散布に利用した場合、葉面に生理障害（酸焼け）がみられる場合もあったが、収量へ影響を及ぼすものではなかった（収量に関する記載のないものもあったが、他の試験結果から推察する限り大きな影響にはならないと判断した）。

（２）人畜に対する安全性に関する資料

①急性経口毒性試験

ｉ．旭ガラスエンジニアリング株式会社

ラットにおける急性経口毒性試験（資料18）

試験機関：財団法人　食品薬品安全センター　秦野研究所

報告書作成年：1994年

公表：無

検体：pH 2.68、有効塩素濃度41.1 ppmの電解次亜塩素酸水

供試動物：Sprague-Dawley（Crj：CD）系マウス、5週齢、体重；雄 115.4～122.4 g
雌 100.3～107.7 g、一群雌雄各5匹

観察期間：14日間

投与方法：生成後1時間以内の被験物質を希釈せず、経口投与限界量の30 ml/kg（投与直前の体重をもとに、体重100 g当たり3 mlの割合で算出）強制経口投与した。投与前に約18時間絶食した。

観察・検査項目：投与日を1日目として15日目まで毎日死亡例の有無を確認し、各動物の一般状態を観察した。また、各動物体重を測定した。
15日目に全例について全身の器官・組織を肉眼的に観察した。

結果：

| 投与方法 | 経　　口 |
|---|---|
| 投与量（ml/kg） | 30 |
| 死亡開始時間及び終了時間 | 雌雄ともに死亡例なし |
| 症状発現時間及び消失時間 | 雌雄ともに症状なし |
| 毒性兆候の認められなかった最高投与量（ml/kg） | 30 |
| 死亡例の認められなかった最高投与量（ml/kg） | 30 |

死亡例、一般状態の変化はなく、雌雄ともに体重順調に増加した。器官・組織にも異常所見は認められなかった。

したがって、電解次亜塩素酸水は、30 ml/kg までの投与量でラットに対し、影響はないものと判断される。

ii．アマノ株式会社

マウスにおける急性経口毒性試験（資料19）

試験機関：社団法人　北里研究所

報告書作成年：1995年

公表：無

検体：pH 2.52、有効塩素濃度60 ppmの電解次亜塩素酸水

供試動物：ICR系マウス、4週齢雄、体重 19.7～23.4 g、1群5匹

観察期間：14日間

投与方法：被験物質を希釈せず、強制経口投与した。投与前に7時間絶食した。

観察・検査項目：毎日死亡例の有無を確認し、各動物の一般状態を観察した。また、各動物体重を測定した。

14日後に生存したマウスは全例解剖し、肉眼的観察を行った。

結果：

| 投与方法 | 経　　口 |
|---|---|
| 投与量（ml/kg） | 4.0、5.9、8.9、13.3、20.0 |
| 死亡開始時間及び終了時間 | 死亡例なし |
| 症状発現時間及び消失時間 | 20.0 ml/kg投与時、運動減少<br>投与直後から発現<br>投与後3時間に消失 |
| 毒性兆候の認められなかった最高投与量（ml/kg） | 13.3 |
| 死亡例の認められなかった最高投与量（ml/kg） | 20.0 |

死亡例はなく、体重変化は各群とも順調に増加した。一般症状は、検体投与直後に20.0 ml/kg群において運動量の減少（うずくまる）が見られたが、3時間後には回復し、一過性の減少と思われた。その他の動物には変化は見られなかった。また、解剖時の臓器の肉眼的観察においても異常は認められなかった。

したがって、電解次亜塩素酸水の毒性は、ほとんどないものと思われる。

iii. 大洋エンジニアリング株式会社

マウスにおける急性経口毒性試験（資料20、21、22）

試験機関：社団法人　北里研究所

報告書作成年：1993年

公表：無

検体：pH 2.47、有効塩素濃度48 ppmの電解次亜塩素酸水

供試動物：ICR系マウス、7週齢、体重；雄 27.6～31.8 g 雌 23.1～25.5 g、一群雌雄各5匹

観察期間：14日間

投与方法：被験物質を希釈せず、強制経口投与した。投与前に前日午後5時から絶食した。

観察・検査項目：毎日死亡例の有無を確認し、各動物の一般状態を観察した。また、各動物体重を測定した。

14日後に生存したマウスは全例解剖し、肉眼的観察を行った。

結果：

| 投与方法 | 経　口 |
|---|---|
| 投与量（ml/kg） | 24、36、54 |
| 死亡開始時間及び終了時間 | 雌雄ともに死亡例なし |
| 症状発現時間及び消失時間 | 54 ml/kg投与時、運動減少<br>投与直後から発現<br>投与後4時間に消失 |
| 毒性兆候の認められなかった最高投与量（ml/kg） | 36 |
| 死亡例の認められなかった最高投与量（ml/kg） | 54 |

死亡例はなく、体重変化は各群とも順調に増加した。一般症状は、検体投与直後に54 ml/kg群において雌雄ともに運動量の減少が見られたが、4時間後には回復した。その他の動物には変化は見られなかった。また、解剖時の臓器の肉眼的観察においても異常は認められなかった。

したがって、電解次亜塩素酸水の毒性は、ほとんどないものと思われる。

iv. 三浦電子株式会社

ラットにおける急性経口毒性試験（資料23）

試験機関：社団法人　北里研究所

報告書作成年：1991年

公表：無

検体：pH 2.43、有効塩素濃度45 ppmの電解次亜塩素酸水

供試動物：Wistar系ラット、7週齢、体重 105～117 g、一群雄5匹

観察期間：14日間

投与方法：被験物質を希釈せず、強制経口投与した。投与前に15時間絶食した。

観察・検査項目：毎日死亡例の有無を確認し、各動物の一般状態を観察した。また、各動物体重を測定した。

14日後に生存したマウスは全例解剖し、肉眼的観察を行った。

結果：

| 投与方法 | 経　　口 |
|---|---|
| 投与量（ml/kg） | 11、16、24、36、54 |
| 死亡開始時間及び終了時間 | 死亡例なし |
| 症状発現時間及び消失時間 | 54 ml/kg投与時、軟便排泄<br>投与2時間以内から発現<br>投与後4時間に消失 |
| 毒性兆候の認められなかった最高投与量（ml/kg） | 36 |
| 死亡例の認められなかった最高投与量（ml/kg） | 54 |

死亡例はなく、体重変化は各群とも順調に増加した。一般症状は、検体投与2時間以内に54 ml/kg群においてやや軟便の排泄が見られたが、4時間後には回復した。この現象は前日からの絶食の上に水の単回大量強制投与により引き起こされたものと思われる。その他の動物には変化は見られなかった。また、解剖時の臓器の肉眼的観察においても異常は認められなかった。

したがって、電解次亜塩素酸水の毒性は、ほとんどないものと思われる。

②変異原性試験

細菌を用いる復帰突然変異試験（資料24）

試験機関：財団法人　化学品検査協会　化学品安全センター日田研究所

報告書作成年：1994年

公表：有

論文著者；稲井恒彦ら

文献名；超酸化水の安全性試験(第3報)細菌を用いる復帰突然変異試験

発行年月日；応用薬理48 (3) p179～181（1994）Received April 22, 1994

検体：pH 2.24、有効塩素濃度30－50 ppmの電解次亜塩素酸水

試験方法

ヒスチジン要求性のサルモネラ菌 *Salmonella typhimurium*（TA100、TA1535、TA98、TA1537）及びトリプトファン要求性大腸菌 *Escherichia coli* WP2 uvrA 株を用い、ラットの肝臓から調製した薬物代謝酵素系（S－9 Mix）で直接法および代謝活性化法についてプレインキュベーション法で試験した。検体は希釈せずに 62.5～1000 μl/plate の範囲の 5 用量で実施した。

用量設定根拠

使用するすべての試験菌株を用いて、被験物質の用量設定試験を実施したところ、直接法の 1000 μl/plate においてすべての試験菌株で生育阻害作用が認められた。代謝活性化法では生育阻害は認められなかった。したがって、被験物質の用量は、代謝活性化系の有無にかかわらず、1000 μl/plate を最高に、公比 2 で希釈した 500、250、125 および 62.5 μl/plate の 5 用量を設定した。

試験結果

結果を次表に示した。代謝活性化系の有無に関わらず、62.5～1000 μl/plate の濃度範囲ですべての試験菌株において復帰変異コロニー数の増加は認められなかった。一方陽性対照物質では、いずれの菌株においても復帰変異コロニー数の著しい増加が認められた。

以上の結果より、電解次亜塩素酸水は代謝活性化を含む本試験条件下で復帰変異誘発性は有しないものと判断される。

| 薬物 | | 濃度 (μl/plate) | S−9 Mix の有無 | 復帰変異コロニー数/plate | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 塩基置換型 | | | フレームシフト型 | |
| | | | | TA100 | TA1535 | WP2 *uvr* A | TA98 | TA1537 |
| 対照 | 水道水 | 1000 | − | 114 | 13 | 47 | 22 | 10 |
| | KCl-HCl* | 500 | − | 115 | 11 | 45 | 27 | 12 |
| 検体 | | 62.5 | − | 126 | 11 | 45 | 20 | 9 |
| | | 125 | − | 125 | 13 | 41 | 19 | 11 |
| | | 250 | − | 121 | 16 | 50 | 18 | 13 |
| | | 500 | − | 137 | 12 | 63 | 21 | 11 |
| | | 1000 | − | 84▲ | 9▲ | 27▲ | 15▲ | 7▲ |
| 対照 | 水道水 | 1000 | + | 122 | 15 | 50 | 30 | 15 |
| | KCl-HCl* | 500 | + | 127 | 14 | 51 | 27 | 16 |
| 検体 | | 62.5 | + | 123 | 12 | 54 | 31 | 14 |
| | | 125 | + | 134 | 12 | 53 | 33 | 13 |
| | | 250 | + | 124 | 16 | 51 | 31 | 11 |
| | | 500 | + | 125 | 15 | 49 | 38 | 15 |
| | | 1000 | + | 134 | 17 | 42 | 39 | 16 |
| 陽性対照 | AF-2** | 0.01 | − | 633 | — | 610 | — | — |
| | | 0.1 | − | — | — | — | 576 | — |
| | $NaN_3$** | 0.5 | − | — | 291 | — | — | — |
| | ICR-191** | 1 | − | — | — | — | — | 2090 |
| | 2AA** | 0.5 | + | — | — | — | 184 | — |
| | | 1 | + | 703 | — | — | — | — |
| | | 2 | + | — | 184 | — | — | 173 |
| | | 10 | + | — | — | 629 | — | — |

*KCl-hydrochloric acid buffer (pH 2.0)

** μg/plate

AF-2, 2-(2-furyl)-3-nitro-2-furyl) acrylamide, $NaN_3$, sodium azide, ICR-191, 2-methoxy-6-chloro-9-(3-(2-chloroethyl)-aminopropylamino) acridine・2HCl, 2AA, 2-Aminoanthracene, ▲, growth inhibition.

ｉ．旭ガラスエンジニアリング株式会社

細菌を用いる復帰突然変異試験（資料 25）

試験機関：財団法人　食品薬品安全センター　秦野研究所

報告書作成年：1994年

公表：無

検体：pH 2.55、有効塩素濃度49.35 ppmの電解次亜塩素酸水

試験方法

ヒスチジン要求性のサルモネラ菌 *Salmonella typhimurium* （TA100、TA1535、TA98、TA1537）及びトリプトファン要求性大腸菌 *Escherichia coli* WP2 uvrA 株を用い、ラットの肝臓から調製した薬物代謝酵素系（S－9 Mix）で直接法および代謝活性化法についてプレインキュベーション法で試験した。検体は希釈せずに 6.3～100 μl/plate の範囲の 5 用量で実施した。

用量設定根拠

1～100 μl/plate の範囲で公比を約 3 とし、5 段階の用量を設定して試験を行った結果、用いた 5 種類の検定菌の直接法、代謝活性化法のいずれにおいても、抗菌性は認められず、また陰性および比較対照の 2 倍以上となる変異コロニー数の増加も認められなかった。したがって、本試験では最高用量を 100 μl/plate とし、公比 2 で 5 用量を設定することとした。

試験結果

結果を次表に示した。2 回の試験において、代謝活性化系の有無に関わらず、63～100 μl/plate の濃度範囲ですべての試験菌株において復帰変異コロニー数の増加は認められなかった。一方陽性対照物質では、いずれの菌株においても復帰変異コロニー数の著しい増加が認められた。

以上の結果より、電解次亜塩素酸水は代謝活性化を含む本試験条件下で復帰変異誘発性は有しないものと判断される。

| 薬物 | | 濃度 (μl/plate) | S−9 Mix の有無 | 復帰変異コロニー数/plate | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 塩基置換型 | | | フレームシフト型 | |
| | | | | TA100 | TA1535 | WP2 *uvr* A | TA98 | TA1537 |
| 対照 | 水道水 | 100 | − | 117 | 16 | 21 | 25 | 12 |
| | NaCl-HCl* | 100 | | 98 | 14 | 30 | 27 | 9 |
| 検体 | | 6.3 | − | 119 | 16 | 37 | 17 | 7 |
| | | 12.5 | − | 99 | 15 | 27 | 23 | 10 |
| | | 25 | − | 123 | 14 | 29 | 21 | 7 |
| | | 50 | − | 103 | 14 | 32 | 23 | 8 |
| | | 100 | − | 115 | 12 | 25 | 24 | 11 |
| 対照 | 水道水 | 1000 | + | 112 | 18 | 34 | 28 | 18 |
| | NaCl-HCl* | 500 | + | 117 | 15 | 38 | 38 | 18 |
| 検体 | | 6.3 | + | 120 | 15 | 31 | 31 | 15 |
| | | 12.5 | + | 128 | 12 | 24 | 34 | 15 |
| | | 25 | + | 125 | 13 | 33 | 24 | 17 |
| | | 50 | + | 110 | 17 | 27 | 35 | 15 |
| | | 100 | + | 138 | 10 | 23 | 25 | 13 |
| 陽性対照 | AF-2** | 0.01 | − | 526 | — | 154 | — | — |
| | | 0.1 | − | — | — | — | 514 | — |
| | $NaN_3$** | 0.5 | − | — | 324 | — | — | — |
| | 9AA** | 80 | − | — | — | — | — | 1103 |
| | 2AA** | 0.5 | + | — | — | — | 271 | — |
| | | 1 | + | 587 | — | — | — | — |
| | | 2 | + | — | 266 | — | — | 257 |
| | | 10 | + | — | — | 975 | — | — |

*NaCl-hydrochloric acid buffer (pH 2.6)

** μg/plate

AF-2, 2-(2-furyl)-3-nitro-2-furyl) acrylamide, $NaN_3$, sodium azide, 9AA, 9-aminoacridine, 2AA, 2-Aminoanthracene

ii．アマノ株式会社

細菌を用いる復帰突然変異試験（資料 26）

試験機関：社団法人　北里研究所

報告書作成年：1995年

公表：無

検体：pH 2.52、有効塩素濃度60 ppmの電解次亜塩素酸水

試験方法

ヒスチジン要求性のサルモネラ菌 *Salmonella typhimurium* （TA100、TA1535、TA98、TA1537）及びトリプトファン要求性大腸菌 *Escherichia coli* WP2 uvrA 株を用い、ラットの肝臓から調製した薬物代謝酵素系（S－9 Mix）で直接法および代謝活性化法についてプレインキュベーション法で試験した。検体は希釈せずに 1～200 μl/plate の範囲の 6 用量で実施した。

用量設定根拠

200、500 μl/plate の用量を設定して試験を行った結果、500 μl/plate の用量でのみ抗菌性が認められた。したがって、本試験では最高用量を 200 μl/plate とした。

試験結果

結果を次表に示した。2 回の試験において、代謝活性化系の有無に関わらず、1～200 μl/plate の濃度範囲ですべての試験菌株において復帰変異コロニー数の増加は認められなかった。一方陽性対照物質では、いずれの菌株においても復帰変異コロニー数の著しい増加が認められた。

以上の結果より、電解次亜塩素酸水は代謝活性化を含む本試験条件下で復帰変異誘発性は有しないものと判断される。

| 薬物 | | 濃度 (μl/plate) | S−9 Mix の有無 | 復帰変異コロニー数/plate | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 塩基置換型 | | | フレームシフト型 | |
| | | | | TA100 | TA1535 | WP2 *uvr*A | TA98 | TA1537 |
| 対照 | | 0 | − | 164 | 20 | 33 | 48 | 26 |
| 検体 | | 1 | − | 205 | 15 | 30 | 60 | 17 |
| | | 5 | − | 188 | 23 | 21 | 56 | 27 |
| | | 10 | − | 194 | 17 | 33 | 40 | 22 |
| | | 50 | − | 166 | 21 | 28 | 38 | 22 |
| | | 100 | − | 161 | 19 | 24 | 22 | 22 |
| | | 200 | − | 93 | 14 | 24 | 10 | 21 |
| 対照 | | 0 | + | 190 | 28 | 27 | 54 | 53 |
| 検体 | | 1 | + | 203 | 13 | 27 | 48 | 58 |
| | | 5 | + | 200 | 20 | 27 | 45 | 65 |
| | | 10 | + | 206 | 18 | 28 | 56 | 67 |
| | | 50 | + | 191 | 21 | 24 | 43 | 62 |
| | | 100 | + | 152 | 14 | 36 | 33 | 65 |
| | | 200 | + | 97 | 17 | 20 | 19 | 56 |
| 陽性対照 | AF-2* | 0.01 | − | — | — | 67 | — | — |
| | | 0.1 | − | — | — | — | 123 | — |
| | | 2.0 | − | 406 | — | — | — | — |
| | $NaN_3$* | 0.5 | − | — | 379 | — | — | — |
| | ICR-191* | 1 | − | — | — | — | — | 1252 |
| | 2AA* | 0.5 | − | — | — | — | 73 | — |
| | | 1 | − | 197 | — | — | — | — |
| | | 2 | − | — | 34 | — | — | 30 |
| | | 20 | − | — | — | 25 | — | — |
| | | 0.5 | + | — | — | — | 722 | — |
| | | 1 | + | 2216 | — | — | — | — |
| | | 2 | + | — | 1186 | — | — | 223 |
| | | 20 | + | — | — | 956 | — | — |

* μg/plate

AF-2, 2-(2-furyl)-3-nitro-2-furyl) acrylamide, $NaN_3$, sodium azide, ICR-191, 2-methoxy-6-chloro-9-(3-(2-chloroethyl)-aminopropylamino) acridine・2HCl, 2AA, 2-Aminoanthracene

iii．大洋エンジニアリング株式会社

細菌を用いる復帰突然変異試験（資料 27）

試験機関：社団法人　北里研究所

報告書作成年：1993年

公表：無

検体：pH 2.46、有効塩素濃度48 ppmの電解次亜塩素酸水

試験方法

ヒスチジン要求性のサルモネラ菌 *Salmonella typhimurium* （TA100、TA1535、TA98、TA1537）及びトリプトファン要求性大腸菌 *Escherichia coli* WP2 uvrA 株を用い、ラットの肝臓から調製した薬物代謝酵素系（S－9 Mix）の存在下および非存在下で、Ames 法を用いて変異原性を検定した。検体は希釈せずに 1～1000 μl/plate の範囲の 7 用量で実施した。

用量設定根拠

500、1000 μl/plate の用量を設定して試験を行った結果、WP2 uvrA の 1000 μl/plate の用量でのみ抗菌性が認められた。したがって、500 μl/plate 以下では、被験物質の使用菌株に対する毒性はないと考えられる。

試験結果

結果を次表に示した。代謝活性化系の有無に関わらず、1～1000 μl/plate の濃度範囲ですべての試験菌株において復帰変異コロニー数の増加は認められなかった。一方陽性対照物質では、いずれの菌株においても復帰変異コロニー数の著しい増加が認められた。

以上の結果より、検体は代謝活性化を含む本試験条件下で復帰変異誘発性は有しないものと判断される。

| 薬物 | | 濃度 (μl/plate) | S−9 Mix の有無 | 復帰変異コロニー数/plate | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 塩基置換型 | | | フレームシフト型 | |
| | | | | TA100 | TA1535 | WP2 *uvr* A | TA98 | TA1537 |
| 対照 | | 0 | − | 163 | 16 | 57 | 81 | 21 |
| 検体 | | 1 | − | 168 | 18 | 55 | 93 | 12 |
| | | 5 | − | 137 | 14 | 52 | 102 | 19 |
| | | 10 | − | 170 | 15 | 45 | 78 | 15 |
| | | 50 | − | 162 | 18 | 47 | 84 | 13 |
| | | 100 | − | 169 | 14 | 73 | 76 | 17 |
| | | 500 | − | 153 | 14 | 41 | 79 | 13 |
| | | 1000 | − | 152 | 12 | 22 | 65 | 11 |
| 対照 | | 0 | + | 173 | 20 | 71 | 50 | 29 |
| 検体 | | 1 | + | 147 | 17 | 54 | 59 | 23 |
| | | 5 | + | 143 | 12 | 48 | 57 | 30 |
| | | 10 | + | 145 | 10 | 44 | 76 | 26 |
| | | 50 | + | 130 | 9 | 52 | 69 | 31 |
| | | 100 | + | 131 | 16 | 47 | 76 | 32 |
| | | 500 | + | 134 | 14 | 50 | 66 | 25 |
| | | 1000 | + | 127 | 11 | 26 | 61 | 30 |
| 陽性対照 | AF-2* | 0.01 | − | — | — | 97 | — | — |
| | | 0.1 | − | — | — | — | 146 | — |
| | | 2.0 | − | 318 | — | — | — | — |
| | $NaN_3$* | 0.5 | − | — | 1544 | — | — | — |
| | ICR-191* | 1 | − | — | — | — | — | 265 |
| | 2AA* | 0.5 | − | — | — | — | 52 | — |
| | | 1 | − | 186 | — | — | — | — |
| | | 2 | − | — | 23 | — | — | 35 |
| | | 20 | − | — | — | 40 | — | — |
| | | 0.5 | + | — | — | — | 863 | — |
| | | 1 | + | 780 | — | — | — | — |
| | | 2 | + | — | 463 | — | — | 166 |
| | | 20 | + | — | — | 1288 | — | — |

* μg/plate

AF-2, 2-(2-furyl)-3-nitro-2-furyl) acrylamide, $NaN_3$, sodium azide, ICR-191, 2-methoxy-6-chloro-9-(3-(2-chloroethyl)-aminopropylamino) acridine・2HCl, 2AA, 2-Aminoanthracene

ⅳ. 三浦電子株式会社

細菌を用いる復帰突然変異試験（資料 28）

試験機関：社団法人　北里研究所

報告書作成年：1990年

公表：無

検体：pH 2.52、有効塩素濃度35 ppmの電解次亜塩素酸水

試験方法

ヒスチジン要求性のサルモネラ菌 *Salmonella typhimurium*（TA100、TA102、TA1535、TA98、TA1537）及びトリプトファン要求性大腸菌 *Escherichia coli* WP2 uvrA 株を用い、ラットの肝臓から調製した薬物代謝酵素系（S－9 Mix）の存在下および非存在下で、Ames 法を用いて変異原性を検定した。検体は希釈せずに 1～1000 μl/plate の範囲の 7 用量で実施した。

用量設定根拠

500、1000 μl/plate の用量を設定して試験を行った結果、TA98 および TA102 の 1000 μl/plate の用量で抗菌性が認められた。したがって、500 μl/plate 以下では、被験物質の使用菌株に対する毒性はないと考えられる。

試験結果

結果を次表に示した。代謝活性化系の有無に関わらず、1～1000 μl/plate の濃度範囲ですべての試験菌株において復帰変異コロニー数の増加は認められなかった。一方陽性対照物質では、いずれの菌株においても復帰変異コロニー数の著しい増加が認められた。

以上の結果より、検体は代謝活性化を含む本試験条件下で復帰変異誘発性は有しないものと判断される。

| 薬物 | | 濃度 (μl/plate) | S−9 Mixの有無 | 復帰変異コロニー数/plate | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 塩基置換型 | | | | フレームシフト型 | |
| | | | | TA100 | TA102 | TA1535 | WP2 *uvr* A | TA98 | TA1537 |
| 対照 | | 0 | − | 108 | 302 | 17 | 21 | 26 | 28 |
| 検体 | | 1 | − | 80 | 344 | 19 | 25 | 21 | 40 |
| | | 5 | − | 113 | 270 | 15 | 24 | 23 | 41 |
| | | 10 | − | 126 | 310 | 20 | 33 | 26 | 36 |
| | | 50 | − | 103 | 250 | 18 | 30 | 24 | 28 |
| | | 100 | − | 115 | 348 | 18 | 28 | 24 | 43 |
| | | 500 | − | 105 | 242 | 16 | 24 | 19 | 30 |
| | | 1000 | − | 87 | 70 | 12 | 20 | 10 | 21 |
| 対照 | | 0 | + | 116 | 277 | 20 | 29 | 30 | 37 |
| 検体 | | 1 | + | 111 | 406 | 18 | 28 | 24 | 40 |
| | | 5 | + | 103 | 426 | 20 | 26 | 35 | 31 |
| | | 10 | + | 108 | 392 | 19 | 27 | 37 | 34 |
| | | 50 | + | 132 | 330 | 21 | 30 | 38 | 30 |
| | | 100 | + | 108 | 376 | 19 | 26 | 25 | 43 |
| | | 500 | + | 123 | 262 | 15 | 23 | 27 | 27 |
| | | 1000 | + | 92 | 272 | 9 | 22 | 13 | 28 |
| 陽性対照 | AF-2* | 0.01 | − | — | — | — | 78 | — | — |
| | | 0.1 | − | — | — | — | — | 174 | — |
| | | 2.0 | − | 378 | — | — | — | — | — |
| | $NaN_3$* | 0.5 | − | — | — | 288 | — | — | — |
| | ICR-191* | 1 | − | — | — | — | — | — | 680 |
| | MMC* | 1 | − | — | 1768 | — | — | — | — |
| | 2AA* | 0.5 | − | — | — | — | — | 26 | — |
| | | 1 | − | 132 | — | — | — | — | — |
| | | 2 | − | — | — | 17 | — | — | 28 |
| | | 20 | − | — | 396 | — | 23 | — | — |
| | | 0.5 | + | — | — | — | — | 198 | — |
| | | 1 | + | 476 | — | — | — | — | — |
| | | 2 | + | — | — | 80 | — | — | 234 |
| | | 20 | + | — | 1480 | — | 152 | — | — |

* μ g/plate

AF-2, 2-(2-furyl)-3-nitro-2-furyl) acrylamide, $NaN_3$, sodium azide, ICR-191, 2-methoxy-6-chloro-9-(3-(2-chloroethyl)-aminopropylamino) acridine・2HCl, MMC, mitomycin C, 2AA, 2-Aminoanthracene

ｖ．アマノ株式会社

チャイニーズハムスターの細胞を用いる染色体異常試験（資料 29）

試験機関：社団法人　北里研究所

報告書作成年：1995年

公表：無

検体：pH 2.6、有効塩素濃度45－50 ppmの電解次亜塩素酸水

試験方法

チャイニーズハムスターDON－D6 細胞を用い、ラットの肝臓から調製した薬物代謝酵素系（S－9 Mix）で、直接法および代謝活性化法を用いて染色体異常試験を行った。検体は 5、10、20%の濃度で実施した。

用量設定根拠

被験物質溶出液 100%を最高用量として、公比 2 で 5 用量を設定して試験を行った結果、直接法、代謝活性化法ともに 25%以上で高い細胞抑制が認められた。したがって、被験物質濃度 5、10、20%を設定し、染色体異常試験を実施した。

試験結果

結果を次表に示した。直接法、代謝活性化法のいずれの処理群でも構造異常および倍数性異常細胞の出現頻度は低く、無処理対照との間に有意差は認められなかった。一方陽性対照群では構造異常を有する細胞が高頻度に出現し、無処理対照との間に有意差が認められた。

以上の結果より、電解次亜塩素酸水は DON－D6 細胞を用いた本試験条件下において、代謝活性化の有無にかかわらず染色体異常誘発能はない。

| 薬物 | 処理濃度(%) | 処理時間(hr) | 判定 | |
|---|---|---|---|---|
| | | | 直接法 | |
| | | | 倍数体数** | 構造異常細胞** |
| 対照(培養液) | 20 | 24 | − (1) | − (1) |
| | | 48 | − (0) | − (3) |
| 検体 | 5 | 24 | (1) | (0) |
| | 10 | | − (3) | − (2) |
| | 20 | | (0) | (2) |
| | 5 | 48 | (0) | (2) |
| | 10 | | − (0) | − (1) |
| | 20 | | (0) | (0) |
| 陽性対照 MMS | 11* | 24 | − (3) | + (43) |
| | 11* | 48 | − (0) | + (39) |
| 薬物 | 処理濃度(%) | S−9 Mixの有無 | 代謝活性化法 | |
| | | | 倍数体数** | 構造異常細胞** |
| 対照(培養液) | 20 | + | − (2) | − (0) |
| | | − | − (3) | − (1) |
| 検体 | 5 | + | (3) | (1) |
| | 10 | | − (1) | − (2) |
| | 20 | | (5) | (7) |
| | 5 | − | (1) | (1) |
| | 10 | | − (0) | − (1) |
| | 20 | | (3) | (0) |
| 陽性対照 CP | 10* | + | − (3) | + (41) |
| | 10* | − | − (0) | − (0) |

* μg/plate
**異常をもつ細胞の出現頻度(%)を（ ）に示す。
MMS, Methyl Methanesulfonate, CP, cyclophosphamide

vi．大洋エンジニアリング株式会社

ハムスターの細胞を用いる染色体異常試験（資料 30、21、22）

試験機関：社団法人　北里研究所

報告書作成年：1993年

公表：無

検体：pH 2.42、有効塩素濃度50 ppmの電解次亜塩素酸水

試験方法

チャイニーズハムスターDON－D6 細胞を用い、ラットの肝臓から調製した薬物代謝酵素系（S－9 Mix）で、直接法および代謝活性化法を用いて染色体異常試験を行った。検体は直接法では 20、40、80%、代謝活性化法では 22.5、45、90%の濃度で実施した。

用量設定根拠

培養液中の被験物質濃度 90%を最高用量として、7 用量を設定して試験を行った結果、直接法の 24 時間および 48 時間では 90%濃度で細胞増殖の抑制が認められた。代謝活性化法ではすべての用量において細胞抑制が認められなかった。したがって、直接法では 20、40、80%、代謝活性化法では 22.5、45、90%を設定し、染色体異常試験を実施した。

試験結果

結果を次表に示した。直接法、代謝活性化法のいずれの処理群でも構造異常および倍数性異常細胞の出現頻度は低く、無処理対照との間に有意差は認められなかった。一方陽性対照群では構造異常を有する細胞が高頻度に出現し、無処理対照との間に有意差が認められた。

以上の結果より、電解次亜塩素酸水は DON－D6 細胞を用いた本試験条件下において、代謝活性化の有無にかかわらず染色体異常誘発能はない。

| 薬物 | 処理濃度(%) | 処理時間(hr) | 判定 | |
|---|---|---|---|---|
| | | | 直接法 | |
| | | | 倍数体数** | 構造異常細胞** |
| 対照(蒸留水) | 100 | 24 | − (0) | − (6) |
| | | 48 | − (1) | − (9) |
| 検体 | 20 | 24 | (1) | (5) |
| | 40 | | − (0) | − (4) |
| | 80 | | (0) | (3) |
| | 20 | 48 | (2) | (4) |
| | 40 | | − (1) | − (5) |
| | 80 | | (1) | (3) |
| 陽性対照 MMS | 11* | 24 | − (1) | + (40) |
| | 11* | 48 | − (0) | + (34) |
| 薬物 | 処理濃度(%) | S−9 Mixの有無 | 代謝活性化法 | |
| | | | 倍数体数** | 構造異常細胞** |
| 対照(蒸留水) | 100 | + | − (0) | − (2) |
| | | − | − (0) | − (1) |
| 検体 | 22.5 | + | (1) | (10) |
| | 45 | | − (0) | − (3) |
| | 90 | | (1) | (2) |
| | 22.5 | − | (0) | (2) |
| | 45 | | − (1) | − (5) |
| | 90 | | (2) | (3) |
| 陽性対照 CP | 10* | + | − (1) | + (31) |
| | 10* | − | − (1) | − (8) |

*μg/plate
**異常をもつ細胞の出現頻度(%)を（ ）に示す。
MMS, Methyl Methanesulfonate, CP, cyclophosphamide

③90日反復投与毒性試験

ラットを用いた90日間反復経口投与毒性試験（資料31、31－2）

試験機関：日本歯科大学新潟歯学部歯科補綴学教室第2講座

報告書作成年：1996年

公表：有

論文著者；森義雄ら

文献名；強酸性電解生成水溶液の生体毒性

発行年月日；歯学 第84巻第4号, pp. 619-626; 1997

検体：pH 2.45～2.53、有効塩素濃度40 mg/kgの電解次亜塩素酸水

供試動物：Sprague-Dawley系ラット、1群雌雄各6匹、開始時；雄7週令、雌7～8週令

投与期間：13週間（1996年）

投与方法：検体を希釈せず、飲用給水ボトルで90日間にわたって自由摂取させた。検体は2、3日ごとに残量を計量し、給水した。

観察・検査項目及び結果：

一般状態及び死亡率

対照群と比べて、ラットの外観、体重曲線などの一般経過に異常はなく、歩行状態、毛並みの状態、眼症状、糞尿の状態などの全身的状態や試料摂取状況に異常をきたしたものは観察されなかった。また、死亡例も全くなかった。

体重変化

電解次亜塩素酸水投与群では対照群の正常発育とほぼ同様の様相を示し、両者の間には特に違いは見られなかった。

各実験群の平均体重

| | 対照・雄 | 検体投与・雄 | 対照・雌 | 検体投与・雌 |
|---|---|---|---|---|
| 実験開始時 | 163.0 g | 157.7 g | 192.2 g | 195.5 g |
| 最終体重 | 560.8 g | 543.0 g | 316.7 g | 337.0 g |

摂水量及び給水効率

対照群とともに異常な摂水状態・飼料摂取状態はなく、雄雌とも電解次亜塩素酸水を多く飲用する傾向（但し有意差なし）が観察された。

摂水量：雄 約30 ml/day　雌 約15 ml/day

血液学的検査

投与終了日に各ラットについて、心臓より血液を採取し、以下の項目の測定を行った。赤血球数(RBC)、白血球(WBC)、ヘモグロビン量(Hb)、ヘマトクリット値(Ht)、平均赤血球容積(MCV)、平均赤血球血色素量(MCH)、平均赤血球血色素濃度(MCHC)

対照群との差を認めなかった。

| 性別 | 雄 | | | 雌 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 正常値 | 対照 | 投与 | 正常値 | 対照 | 投与 |
| 検査時期（週） | | 13 | 13 | | 13 | 13 |
| RBC (×10000/mm³) | 812±42 | 833.7 ±61.3 | 843.5 ±38.9 | 753±41 | 727.5 ±57.6 | 762±88.5 |
| WBC (/μl) | 11300 ±3100 | 10800 ±8982 | 6417 ±1658 | 8000 ±210 | 7533 ±3231 | 10050 ±6288 |
| Hb (g/dl) | 16±0.7 | 15.43 ±0.5 | 15.39 ±0.5 | 15.6 ±0.7 | 14.48 ±0.9 | 15.28 ±1.7 |
| Ht (%) | 48±2 | 46.15 ±2.4 | 46.36 ±2.1 | 46±2 | 42.17 ±3.5 | 43.18 ±4.2 |
| MCV (μm³) | 58.7±2.6 | 55.3±1.8 | 54.83 ±1.5 | 60.7±2.8 | 57.83 ±1.5 | 56.83 ±1.5 |
| MCH (pg) | 19.8±2.1 | 18.5±0.8 | 18.17 ±0.4 | 21.8±1.1 | 19.83 ±0.4 | 20.6±0.4 |
| MCHC (%) | 33.7±0.8 | 33.3±0.8 | 33.33 ±0.8 | 34.3±0.8 | 34.33 ±1.0 | 35.5±0.5 |

平均値±S.D.

血液性化学検査

血液学的検査で使用した血液から得られた血清を用い、以下の項目の測定を行った。GOT、GPT、LDH、ALP、γ-GTP、アルブミン

雌雄別に対照群と電解次亜塩素酸水投与群を比較すると、投与群の雌のLDHが低く、投与群の雄のALPが他の群と比較して高い傾向を示した。しかし、他の項目においては大差がなかった。

| 項目 | 対照・雄 | 投与・雄 | 対照・雌 | 投与・雌 |
|---|---|---|---|---|
| GOT (IU/l 37℃) | 30.5±10.4 | 22.1±3.3 | 23.1±5.0 | 25.4±12.3 |
| GPT (IU/l 37℃) | 55.3±22.4 | 30.2±2.3 | 65.7±29.4 | 84.2±32.3 |
| LDH (IU/l 37℃) | 422.3±85.3 | 441.9±121.7 | 329.8±113.0 | 175.7±71.8 |
| ALP (IU/l 37℃) | 275.8±29.7 | 429.8±112.6 | 221.8±21.5 | 199.7±51.2 |
| γ-GTP (IU/l 37℃) | 0 | 1.5±2.3 | 0.2±0.4 | 0.2±0.4 |
| ｱﾙﾌﾞﾐﾝ (g/dl) | 4.9±0.4 | 4.9±0.1 | 5.7±0.3 | 6.1±0.3 |

尿検査

尿素窒素、クレアチニンともに対照群と電解次亜塩素酸水投与群の間に大きな差はなかった。さらに、両項目の尿素窒素／クレアチニン比率が両群間で、ほぼ変わらなかった。

| 項目 | 対照・雄 | 投与・雄 | 対照・雌 | 投与・雌 |
|---|---|---|---|---|
| 尿素窒素（BUN） | 23.2±1.6 | 22.8±1.5 | 25.2±2.9 | 23.7±2.1 |
| クレアチニン | 0.98±0.10 | 0.73±0.04 | 0.77±0.10 | 0.82±0.03 |

肉眼的病理検査

試験終了時、すべての個体を対象に、肉眼的に見られる諸臓器、器官などについて、その大きさ、形状、色調などを指標として解剖を行ったが、いずれのラットにも異常と思われる所見は認められなかった。

病理組織学的検査

①肝臓・腎臓・膵臓では対照群と比較して実質細胞に退行性病変を疑う所見を認めなかった。

②食道粘膜・胃粘膜・十二指腸粘膜では対照群のそれと変わらず異常所見は特になかった。

③口腔粘膜は、電解次亜塩素酸水投与群において頬粘膜では粘膜固有層に対照群との差異はないが、角質層および顆粒層の膨化肥厚を伴った粗造化傾向と上皮の肥厚を認めた。また、角質層の剥離脱落も一部認められた。

④舌に関しては、舌先部、舌下部、舌根部組織について対照群と異なる所見が観察された。舌先部では角質層の緻密化傾向が観察された。舌下部では重層扁平上皮の角質層の膨化肥厚が認められた。舌根部では上皮表面が、対照群では平坦なのに対し、投与群では非角化扁平細胞層の部分的な肥厚による畝状に波打つ状態が観察されるとともに上皮扁平細胞層の肥厚も認められた。ただし、味蕾に関して変化は認められなかった。

重層扁平上皮の角質層の膨化肥厚は12日以前のきわめて早い段階に起きていることが確認されており、電解次亜塩素酸水の投与をさらに継続しても、口腔組織に対する変化は進行して悪化するようなことがないことから、電解次亜塩素酸水の摂取による上皮表層への刺激を防ぐための生体の防御反応と考えられる。

以上の結果から、ラットを用いた90日間反復経口投与毒性試験において、電解次亜塩素酸水は口腔組織に対して局所的な上皮の反応性の変化を認めたが、それ以外に重大な変化を認めなかった。

（参考）28日間反復経口投与毒性試験

スーパーオキシデーターから生成される超酸化水のラットにおける28日間反復経口投与毒性試験（資料43、44）

試験機関：財団法人 化学品検査協会 化学品安全センター日田研究所

報告書作成年：1993年

公表：なし

検体：pH 2.2-2.5、溶存塩素濃度 30-50 mg/kg

供試動物：4週齢のCrj：CD(SD)ラット1群雌雄各10匹、開始時；5週齢

投与期間：28日間

投与方法：給水瓶による自由摂取。毎日一定時刻に当日調製したものと交換し、給与。
摂水量を毎日測定した。

観察・検査項目及び結果：

投与による死亡、一般状態、体重、摂餌量は雌雄ともに異常は認められなかった。

体重変化：

器官重量（絶対重量）は雌雄ともに異常は認められなかった。器官重量（相対重量）は雌の超酸化水給与群で唾液腺の重量増加がみられた。

部検：

雌雄ともに異常は認められなかった。

病理組織学的検査：

雄：超酸化水給与群で空腸の分泌過多（3/10）、十二指腸の分泌過多（1/10）、のほか対照群で肝臓の被膜下肉芽組織（1/10）、小葉周辺性脂肪滴（2/10）、腎臓の嚢胞形成（1/10）がみられた。

雌：対照群で肝臓の小肉芽腫(1/10)、小葉周辺性脂肪滴(4/10)、腎臓の繊維化(2/10)、超酸化水給与群で肝臓の小肉芽腫（1/10）、小葉周辺性脂肪滴（4/10）、腎臓の嚢胞形成（1/10）がみられた。

雌雄でGPTの増加、雄でトリグリセリドの増加、トロンボプラスチン時間の延長、雌で総コレステロールの減少がみられたが、軽微な変化であった。また、雄の少数例で、空腸及び十二指腸に分泌亢進がみられた。

また、今回の毒性試験の結果ならびに90日間投与の論文（資料31、31.2）について長年毒性試験に携わっている北里研究所の小宮山寛機博士に考察を頂いた（資料44）。それによると変化はあるものの軽微であり使用を中止したならば容易に快復できると推察している。

④暴露評価に係る試験

文献検索

データーベース：JOIS　　科学技術振興機構（JST）

検索日：平成16年9月2日

文献数：約2000万

検索内容：キーワード検索；（栽培 or 農業）and 電解水

検索結果：62件（資料17）

●作物および作業者暴露について（資料32、61、62、63、64、69、70、71、72、80）

試験機関：ホシザキ電機株式会社 中央研究所

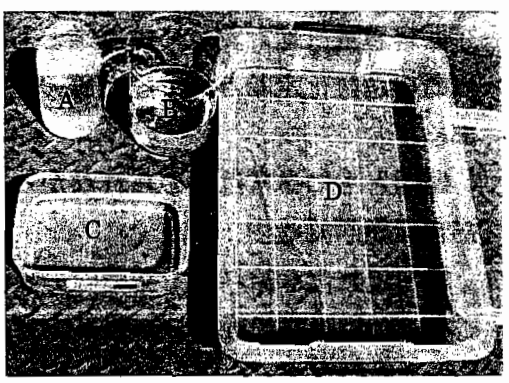
報告書作成年：2004年

検体：pH 2.67 有効塩素濃度 24.1 mg/kgの電解次亜塩素酸水

公表の有無：無

試験方法

空気との接触面積が異なる4つの容器に、検体500 mlを入れて、直射日光の当たる屋外に放置した時の有効塩素濃度の変化を測定した。




試験結果

結果を次表に示した。空気との接触面積が大きいほど、検体から塩素が消失しやすい傾向にあった。

屋外に放置した時の有効塩素濃度の経時的変化

| | 空気との接触面積（$cm^2$） | | | |
|---|---|---|---|---|
| 放置時間 | A：40 | B：90 | C：340 | D：1150 |
| 0 h | | 24.1 | | |
| 0.5 h | 12.9 | 12.9 | 11.0 | 3.6 |
| 1 h | 8.30 | 6.84 | 4.69 | 0.18 |
| 2 h | 4.76 | 3.55 | 2.43 | N.D. |
| 3 h | 0.68 | 0.69 | 0.70 | N.T. |
| 4 h | 0.12 | 0.18 | N.D. | N.T. |
| 5 h | N.D. | N.D. | N.T. | N.T. |

単位：mg/kg

N.D. : Not Detected

N.T. : Not Tested

考察

検体を噴霧器で散布した場合、Dの場合よりも空気との接触面積は広くなると考えられ、塩素濃度もかなり早い段階で検出されなくなると思われる。したがって、作物に散布した場合、塩素の残留は短時間であり、作物に与える影響はほとんどないと考えられる。また、生成した電解次亜塩素酸水の貯水タンク内での経時安定性については、資料81に示すように密閉、遮光条件であれば、有効塩素濃度は150時間（約6日間）で3割程度の低下であった。濃度変化はタンクの形状（資料32参照）や気温、水温、遮光等により異なるが、農業分野では生成直後の溶液を噴霧するか、あるいは遮光性の高い完全密閉に近い（ガス抜き管のみ）タンク内に貯水されている溶液を噴霧するため有効塩素濃度の低下は軽微である。また、噴霧前に試験紙で濃度を簡易にチェックすることでも性状を確認できる。

実際のハウスに見立てて噴霧試験を行った結果を資料87に示す。pH2.7、有効塩素濃度40mg/Lで、上記計算に合わせるため10aあたりに換算すると噴霧量は800Lであったが、噴霧ノズル下30cmでもガス検知管では検出しなかった（＜0.05ppm）。

さらに医療用物質生成装置に申請した際に測定した結果を資料34に示す。容積44m$^3$の密閉室内で3時間の連続運転後の塩素ガス濃度を測定したところ0.12-0.13ppm以下であった。

労働安全衛生法（昭和47年 法律第57号 第65条の2第2項の規定に定められた作業環境評価基準第2条測定結果の評価）によると塩素測定値の最大値が管理濃度（1 ppm）に満たないことと定められている（資料33）。

実験動物を利用した皮膚累積刺激試験（資料61、62、63、64）、眼粘膜一次刺激性試験（70、71、72）からも人体へ与える影響はほとんどないと考えられる。

ボランティアを対象皮膚試験（資料80）においては、手揉み洗浄で比較的過酷な過酷な条件であっても手荒れは軽度であり、適度なスキンケアーと週1-2日の休みがあれば臨床上問題となる症状は出にくいと評価されている。

したがって、作業者に与える影響もほとんどないと思われる。

●土壌潅水による液性変化について（資料35）

試験機関：ホシザキ電機株式会社 中央研究所

報告書作成年：2004年

検体：pH 2.68 有効塩素濃度 23.5 mg/kgの電解次亜塩素酸水

公表の有無：無

試験方法

電解次亜塩素酸水を散水した場合を想定して、内径 75 mm 塩ビパイプに供試土壌を 10 cm（約 400 g）入れ、パイプ上部より電解次亜塩素酸水を注入し、下部より滴り落ちた水の液性（pH、試験紙により残留塩素を確認）を測定することにより、土壌残留について検討する。

供試土壌：豊明市ハウス 大葉栽培土
豊明市ハウス ピーマン栽培土
豊明市公園砂場の土

試験結果

強酸性電解水を注入した場合、いずれの供試土壌においても、土壌通過後ではpHは中性からやや酸性となり、塩素は消失していた。これは土壌の緩衝能により電解水が中和されたためであると推察される。

| 供試土壌 | 供試水 | 注入量 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 200 ml | 300 ml | 500 ml |
| ピーマン栽培土 | 電解次亜塩素酸水 | pH 6.08<br>塩素検出せず | pH 5.86<br>塩素検出せず | pH 5.60<br>塩素検出せず |
| | 水道水 | pH 6.12 | pH 6.18 | pH 6.23 |
| 大葉栽培土 | 電解次亜塩素酸水 | pH 5.26<br>塩素検出せず | pH 5.24<br>塩素検出せず | pH 5.16<br>塩素検出せず |
| 砂場の土 | 電解次亜塩素酸水 | pH 6.52<br>塩素検出せず | pH 6.50<br>塩素検出せず | pH 6.47<br>塩素検出せず |

⑤評価対象資材に含まれる物質の構造活性に関する資料

文献検索

データーベース：JOIS　　科学技術振興機構（JST）

検索日：平成16年9月2日

文献数：約2000万

検索内容：キーワード検索；（塩素 or 次亜塩素酸）and 殺菌 and（機構 or メカニズム）not 二酸化塩素

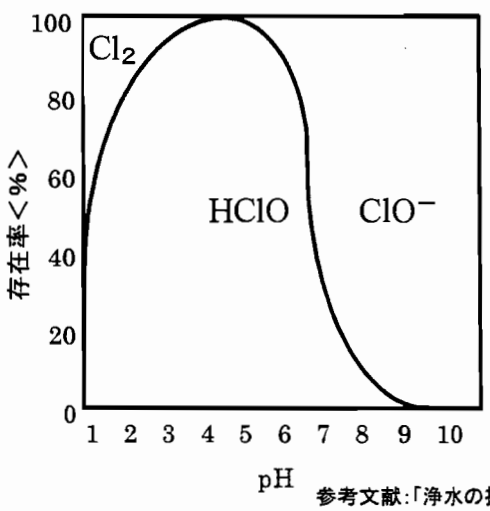
検索結果：3件（資料36）

塩素の作用機序については、現在も多くの機関で研究が行われているが、以下のような諸説がある（資料37）。

① 発生期(原子状)の酸素を産生し、これが原形質成分と結合して死滅させる。
② 細胞膜の蛋白とN－Cl結合を作って代謝を阻害する。また、膜の透過性に異常をきたす。
③ 細胞内へ浸透し、原形質と反応して、毒性化合物(N－Cl結合)を形成する。
④ 酵素反応の阻害、つまり、糖の酸化を阻害する。
⑤ 酵素系のSH基を酸化して非可逆性とすることによる代謝障害。
⑥ 細胞の酸化。

塩素は水溶液中ではpHに依存して、下図のように3つの形態で存在する。電解次亜塩素酸水は、酸性であるためHClOあるいは$Cl_2$が共存している。酸性側で塩素の殺菌力は強く、アルカリ性側では急激に低下する。これは、HClOは$ClO^-$に比べて殺菌効果が何十倍も高いためである。（資料38）

したがって、電解次亜塩素酸水は食品殺菌に利用される次亜塩素酸ソーダや農業資材殺菌に利用される次亜塩素酸カルシウムよりも低い有効塩素濃度でも強い殺菌力を持っている。




参考文献:「浄水の技術」

その他の試験（参考）

抗原性試験

薬事法認可（医療用具許可）取得した企業が厚生省医薬局医療機器開発課に強酸性電解水の安全性試験として提出したもの以下に報告する。

アマノ、ホシザキ電機、三浦電子の3社で試験している。

ⅰ．アマノ（資料53）

| | |
|---|---|
| 供試水 | pH 2.28～2.50、有効塩素濃度 50 ppm の強酸性電解水 |
| 試験機関 | （社）北里研究所 |
| 使用動物 | モルモット Hartley　雌　26匹 |
| 試験方法 | 0.05 ml を肩甲骨上皮内に注射。1週間後、同部位に 0.1ml 含浸した 2.0×4.0 cm 紙を 48 時間貼付誘発。最終感作の 2 週間後、腹側部に 0.1 ml 含浸した 2.0×2.0 cm 紙を 24 時間貼付 |
| 評価方法 | 誘発操作 48 及び 72 時間後、紅斑、浮腫などの皮膚反応を観察 |
| 結果 | 感作及び誘発対照群の全例で感作性は認められなかった。 |

ⅱ．ホシザキ電機（資料54）

| | |
|---|---|
| 供試水 | pH 2.42、有効塩素濃度 51 ppm の強酸性電解水 |
| 試験機関 | （社）北里研究所 |
| 使用動物 | モルモット　Hartley 系　雄　17匹 |
| 試験方法 | 0.25 ml/動物を第 1、3、5 日に腹腔内接種、最終感作の 24 日後、0.5 ml/動物を陰茎背静脈接種。 |
| 評価方法 | 誘発後、アナフィラキシー症状の有無を観察 |
| 結果 | 0.25 ml/動物の感作、0.5 ml/動物 惹起の投与量では抗原性は示さない。 |

ⅲ．三浦電子（資料55）

| | |
|---|---|
| 供試水 | pH 2.48～2.49、有効塩素濃度 30 ppm の強酸性電解水 |
| 試験機関 | （社）北里研究所 |
| 使用動物 | モルモット　Hartley 系　雌　26匹 |
| 試験方法 | 肩甲骨上を刈毛した後、1日後に、試験液を皮内注射した。1週間後、試験液を 0.1 ml を濾紙に塗布し、肩甲骨上に 48 時間閉塞貼布した。2週間後、試験液を 0.1 ml を濾紙に塗布し、腹側部に 24 時間閉塞貼布し、誘発を試みた。 |
| 評価方法 | 誘発操作 48 及び 72 時間後、紅斑、浮腫などの皮膚反応を観察 |
| 結果 | 皮内注射、誘発では感作性が認められなかった。 |

さらに、食品添加物の指定及び使用基準改正に関する指針でいうところの安全性に関連し、 薬事法認可（医療用具許可）取得した企業が厚生省医薬局医療機器開発課に強酸性電解水の安全性試験として提出したもの以下に報告する。

参考に、同薬事法認可（医療用具認可）装置の一覧表（資料56）を添付する。

細胞毒性試験

旭ガラスエンジニアリング、アマノ、ホシザキ電機、三浦電子の4社で試験している。

i．旭ガラスエンジニアリング（資料57）

| | |
|---|---|
| 供試水 | pH 2.60、有効塩素濃度 43.5 ppm の強酸性電解水 |
| 試験機関 | （財）食品薬品安全センター |
| 使用細胞 | ﾁｬｲﾆｰｽﾞﾊﾑｽﾀｰ肺由来 V79 細胞 |
| 用量 | 30%、25%、20%、10% |
| 試験方法 | コロニー形成阻害法 |
| 観察期間 | 6 日 |
| 結果 | 培地に対して濃度 27%の強酸性電解水を加えると、コロニー形成が陰性対照の 50%に抑制されることが示唆された。 |

ii．アマノ（資料58）

| | |
|---|---|
| 供試水 | pH 2.60、有効塩素濃度 50 ppm の強酸性電解水 |
| 試験機関 | （社）北里研究所 |
| 使用細胞 | ﾁｬｲﾆｰｽﾞﾊﾑｽﾀｰ肺由来 JCRB0603（V79）細胞 |
| 用量 | 30%、25%、20%、15%、10% |
| 試験方法 | コロニー形成阻害法 |
| 観察期間 | 6 日 |
| 結果 | 低濃度では細胞の増殖を抑制しなかったが、約 19%濃度で細胞の増殖を 50%抑制した。 |

iii．ホシザキ電機（資料59）

| | |
|---|---|
| 供試水 | pH 2.45、有効塩素濃度 50ppm の強酸性電解水 |
| 試験機関 | （社）北里研究所 |
| 使用細胞 | マウス L929 細胞 |
| 用量 | 10～90% |
| 試験方法 | コロニー形成阻害法 |
| 観察期間 | 8 日 |
| 結果 | 強酸性電解水の 90%を含む水で作成した培地で培養しても、対照群蒸留水と差は認められなかった。 |

iv．三浦電子（資料60）

| | |
|---|---|
| 供試水 | pH 2.45、有効塩素濃度 45 ppm の強酸性電解水 |
| 試験機関 | （社）北里研究所 |
| 使用細胞 | WI－38 ヒト胎児肺線維芽細胞及び Chang ヒト肝細胞マウス L929 細胞、陽性対照としてマイトマイシン C、陰性対照として蒸留水 |
| 用量 | 50、25、12.5、6.25、3.125% |
| 試験方法 | 細胞の増殖度合及び形態変化を観察 |
| 観察期間 | 3 日 |
| 結果 | 増殖度合に関しては、繊維芽細胞に対して僅かに増殖の促進が見られ |

たが、陰性対照との間に有意差は見られなかった。形態変化に関しては、陰性対照との間に差は認められなかった。

ヒト由来細胞に3日間作用させても、用いた濃度の範囲では細胞毒性は認められなかった。

皮膚累積刺激試験

旭ガラスエンジニアリング、アマノ、ホシザキ電機、三浦電子の4社で試験している。

ⅰ. 旭ガラスエンジニアリング（資料61）

| | |
|---|---|
| 供試水 | pH 2.56～2.68、有効塩素濃度 40.02～47.22 ppm の強酸性電解水 |
| 試験機関 | （財）食品薬品安全センター |
| 使用動物 | ウサギ（8羽）　12～13週齢　日本白色種雄 |
| 方法 | 背部を剃毛し擦過皮膚及び非擦過皮膚にする。 |
| 用量 | 2.5×2.5 cm 濾紙に 0.5 ml 含浸 |
| 作用時間 | 1回3分間、1日15回（約30分間間隔）5日間連続貼付 |
| 評価方法 | 紅斑、痂皮、浮腫等の有無を観察 |
| 結果 | 一般状態の変化なし。死亡例なし。体重の減少なし。適用後の適用局所に異常所見は認められなかった。器官・組織に変化なし。適用皮膚のうち、擦過傷皮膚では、直下には表皮が認められ、擦過傷は修復していた。無刺激物と判定した。 |

ⅱ. アマノ（資料62）

| | |
|---|---|
| 供試水 | pH 2.57、有効塩素濃度 40 ppm の強酸性電解水 |
| 試験機関 | （社）北里研究所 |
| 使用動物 | ウサギ（ニュージーランドホワイト　雄）6羽 |
| 方法 | 背部を剃毛し擦過皮膚及び非擦過皮膚にする。 |
| 用量 | 2.0×2.0 cm 濾紙に 0.2 ml 含浸 |
| 作用時間 | 4時間／日　5日間連続貼付 |
| 評価方法 | 紅斑、痂皮、浮腫等の有無を観察 |
| 結果 | 全例において紅斑や浮腫が認められなかったことから、皮膚刺激はないものと考えられる。 |

ⅲ. ホシザキ電機（資料63）

| | |
|---|---|
| 供試水 | pH 2.45、有効塩素濃度 50 ppm の強酸性電解水 |
| 試験機関 | （社）北里研究所 |
| 使用動物 | ウサギ |
| 方法 | 背部を剃毛し擦過皮膚又は非擦過皮膚にする。 |
| 用量 | 2.0×2.0 cm ガーゼに 1.5 ml |
| 作用時間 | 4時間/日　5日間連続塗布 |
| 評価方法 | 表皮の紅斑、炎症等の変化の有無を観察する。 |

結果　　全例において紅斑や浮腫が認められなかったことから、皮膚刺激はないものと考えられる。

ⅳ．三浦電子（資料64）

供試水　　pH 2.43～2.48、有効塩素濃度 45～50 ppm の強酸性電解水

試験機関　　（社）北里研究所

使用動物　　日本在来種白色ウサギ（雌 2.5 kg）を、一群 6 羽

方法　　背部を剃毛し擦過皮膚又は非擦過皮膚にする。

用量　　3.0×3.0 cm ガーゼに 1.5 ml

作用時間　　4 時間/日　　5 日間連続塗布

評価方法　　表皮の紅斑、炎症等の変化の有無を観察する。

結果　　擦過、非擦過に拘らず全く紅斑や浮種などの変化は認められなかった。皮膚刺激はみられない。

溶血性試験

旭ガラスエンジニアリング、アマノ、ホシザキ電機、三浦電子の 4 社で試験している。

ｉ．旭ガラスエンジニアリング（資料65）

供試水　　pH 2.61、有効塩素濃度 46 ppm の強酸性電解水

試験機関　　（財）食品薬品安全センター

使用動物　　日本白色種ウサギの脱繊維血

評価方法　　強酸性電解水と脱繊維血を混和し、37±3℃で 5,30,60 分間インキュベーションし、波長 576nm にて吸光度を測定し、溶血率を算出した。

結果　　5,30,60分間、いずれも溶血率40%以上であり、明らかな溶血性を示したが、溶血の程度は水道水あるいは日局注射水と比較して著しい差は認められなかった。溶血性を示すが、水道水と比較して著しい差はないと考えられる。

ⅱ．アマノ（資料66）

供試水　　pH 2.60、有効塩素濃度 50 ppm の強酸性電解水

試験機関　　（社）北里研究所

a）FDI 法

使用材料　　ウサギ新鮮血液（日本在来種　雄）

試験方法　　0.85%NaCl-強酸性電解水 5 ml にウサギ血液 0.2 ml を添加し比色計で溶血度を測定する。蒸留水にウサギ血液を添加したものを陽性対照、生理食塩水にウサギ血液を添加したものを陰性対照とした。測定は原法の 60 分及び 5 分で行った。

評価方法

$$溶血率＝\frac{(0.D.試料)-(0.D.陰性対照)}{(0.D.陽性対照)-(0.D.陰性対照)}\times 100$$

結果　　高い溶血率を示す

（5 分以内に 38.1%、60 分では 51.0%）

b）赤血球抵抗試験（Parpart 法）

使用材料　ウサギ新鮮血液

用量　　11 段階　NaCl を強酸性電解水（対照は蒸留水）で下記の濃度に溶解

0.85、0.75、0.65、0.60、0.55、0.50、0.45、0.40、0.30、0.20、0.10%

試験方法　上記にウサギ新鮮血液 0.1 ml を添加する。

評価方法　比色計を用い溶血度を測定

結果　　強酸性電解水は、蒸留水よりも高い溶血能を示した。

中間赤血球抵抗（MCF）は蒸留水使用食塩水では 0.48%、強酸性電解水の場合は生理的に最も安定となる 0.85%食塩を添加しても 88%の溶血があり、中間赤血球抵抗値(50%溶血)測定は不可能であった。

iii. ホシザキ電機（資料67）

供試水　　pH 2.47、有効塩素濃度 48 ppm の強酸性電解水

試験機関　（社）北里研究所

a）FDI 法

使用材料　ウサギ新鮮血液

試験方法　0.85%NaCl－強酸性電解水にウサギ血液を添加し、比色計で溶血度を測定する。蒸留水にウサギ血液を添加したものを陽性対照、生理食塩水にウサギ血液を添加したものを陰性対照とした。予備試験で血液添加 5 分以内に 0.85%NaCl-強酸性電解水が溶血を起こしたため、原法の 60 分および 5 分で行う。

評価方法

$$\text{溶血率} = \frac{(\text{O.D. 試料}) - (\text{O.D. 陰性対照})}{(\text{O.D. 陽性対照}) - (\text{O.D. 陰性対照})} \times 100$$

結果　　高い溶血率を示す（5 分 45%、60 分 77%）

b）赤血球抵抗試験　浸透圧抵抗試験（Parpart 法）

使用材料　ウサギ血液

用量　　13 段階　NaCl を強酸性電解水（対照は蒸留水）で下記の濃度に溶解

0.85、0.80、0.75、0.70、0.65、0.60、0.55、0.50、0.45、0.40、0.35、0.30、0.20%

試験方法　上記系列の NaCl 液に一定量のウサギ新鮮血液を添加する。

評価方法　蒸留水を加えた試験管を 100%溶血、0.85%食塩水の上清を 0%溶血として比色計で測定する。

結果　　強酸性電解水は、蒸留水よりも溶血能が高い。

中間赤血球抵抗は蒸留水使用食塩水で 0.48%、強酸性電解水使用食塩水では等張液でも 65%であり、50%溶血は測定不可能である。

ⅳ．三浦電子（資料68）

供試水　　pH 2.48、有効塩素濃度 40 ppm の強酸性電解水
試験機関　（社）北里研究所
使用動物　日本在来種雄　ウサギ（SPF）赤血球
評価方法　溶血時間及び溶血度
結果　　溶血時間は蒸留水と差がなく、1 分以内にほぼ溶血した。溶血能は蒸留水と比較して高い結果が得られた。

目粘膜一次刺激試験

旭ガラスエンジニアリング、アマノ、ホシザキ電機、三浦電子の 4 社で試験している。

ⅰ．旭ガラスエンジニアリング（資料69）

供試水　　pH 2.58、有効塩素濃度 46.86 ppm の強酸性電解水
試験機関　（財）食品薬品安全センター
使用動物　ウサギ（3羽）・12週齢・日本白色種雄
方法　　ウサギ右眼の下眼瞼結膜嚢内に 0.1 ml 強酸性電解水を点眼し眼瞼を約 30 秒間閉鎖した。1、24、48、72 時間後に観察
評価方法　Draize の眼病変の評価基準
結果　　全例とも、角膜、虹彩及び結膜の異常所見は認められなかった。刺激点は0であった。無刺激物と判定した。

ⅱ．アマノ(資料70)

供試水　　pH 2.57、有効塩素濃度 40 ppm の強酸性電解水
試験機関　（社）北里研究所
使用動物　ウサギ（ニュージーランドホワイト　雄）9 羽
方法　　強酸性電解水を点眼 2 秒後に洗眼群
　　強酸性電解水を点眼 4 秒後に洗眼群
　　強酸性電解水点眼後に非洗眼群の 3 群を 7 日目まで肉眼的観察
評価方法　Draize 法による評価
結果　　いずれの群も何ら変化は認められなかった。

ⅲ．ホシザキ電機(資料71)

供試水　　pH 2.45、有効塩素濃度 50 mg/kg の強酸性電解水
試験機関　（社）北里研究所
使用動物　ウサギ　　3 群（3 羽/群）
方法　　強酸性電解水点眼 2 秒後に洗眼群
強酸性電解水点眼 4 秒後に洗眼群
強酸性電解水点眼後に非洗眼群を 7 日目まで肉眼的観察
評価方法　Draize 法による評価
結果　　いずれの群にも変化は見られない。

ⅳ．三浦電子(資料72)

供試水　　pH 2.53、残留塩素 40 ppm の強酸性電解水
試験機関　（社）北里研究所
使用動物　日本在来種白色ウサギ　　3 群（3 羽/群）
方法　　強酸性電解水点眼 2 秒後に洗眼群
強酸性電解水点眼 4 秒後に洗眼群
強酸性電解水点眼後に非洗眼群を 7 日目まで肉眼的観察
評価方法　Draize 法による評価
結果　　いずれの群にも変化は見られない。

口腔粘膜刺激試験

ホシザキ電機、三浦電子の 2 社で試験している。

ｉ．ホシザキ電機(資料73)

供試水　　pH 2.47、有効塩素濃度 48 ppm の強酸性電解水
試験機関　（社）北里研究所
使用動物　ハムスター　ゴールデン系　雌　10 匹
用量　　1 ml/分の流量で 10 分、20 分および 30 分間流入
方法　　ハムスターの頬袋に強酸性電解水を連続流入
評価方法　病理組織学的評価等
結果　　20 分間以内の流入では障害は現れない。
30 分間流入では病理組織学的に観察した場合に、口腔粘膜の変性は認められたが軽度であった。

ⅱ．三浦電子(資料74)

供試水　　pH 2.45、有効塩素濃度 45 ppm の強酸性電解水
試験機関　（社）北里研究所
使用動物　7 週齢の雌シリアンハムスター
用量　　1 ml/分の流量で 30 分間流入
方法　　一群の動物数を試験群 10 匹、陽性対照群 10 匹、陰性対照群 5 匹として、ハムスターの頬袋に強酸性電解水を連続流入
評価方法　病理組織学的評価等
結果　　軽度の棘細胞肥厚に随伴する表皮及び角化層の肥厚を認め、粘膜下織に軽度の浮種、細胞浸潤が見られた。
しかし、刺激性は極めて軽微と考えられた。

食道粘膜刺激試験

ホシザキ電機、三浦電子の 2 社で試験している。

ｉ．ホシザキ電機（資料75）

供試水　　pH 2.47、有効塩素濃度 48 ppm の強酸性電解水

試験機関　（社）北里研究所

使用動物　6週齢の雄ウイスター系ラット（SPF）　20匹

用量・方法　　綿棒に試験液を含ませ、ラットの食道に挿入し20秒間放置した。この操作を30分間隔で3回行った後、屠殺、食道を摘出して観察。

評価方法　病理組織学的評価等

結果　　変性は認められるが軽度（粘膜上皮と角質層と上皮細胞層に肥厚を、粘膜下組織に細胞浸潤を認める）。

ii．三浦電子（資料76）

供試水　　pH 2.56、有効塩素濃度45 ppmの強酸性電解水

試験機関　（社）北里研究所

使用動物　6週齢の雄ウイスター系ラット（SPF）　25匹

用量･方法　綿棒に試験液を含ませ、ラットの食道に挿入し20秒間放置した。この操作を30分間隔で3回行った後、屠殺、食道を摘出して観察。

評価方法　病理組織学的評価等

結果　　肉眼的及び病理組織学的にも変化は認められなかった。

胃粘膜刺激試験

ホシザキ電機、三浦電子の2社で試験している。

i．ホシザキ電機（資料77）

供試水　　pH 2.47、有効塩素濃度48 ppmの強酸性電解水

試験機関　（社）北里研究所

使用動物　ラット ウイスター系　雄　20匹

用量　　30ml/kg

方法　　胃に経口投与、30分間隔で3回

評価方法　病理組織学的評価等

結果　　粘膜上皮には変性を認めるが、粘膜下組織では反応は軽微又は無変化である。

ii．三浦電子（資料78）

供試水　　pH 2.53、有効塩素濃度40 ppmの強酸性電解水

試験機関　（社）北里研究所

使用動物　5週齢の雄ウイスター系ラット（SPF）

用量　　30 ml/kg

方法　　胃に経口投与、30分間隔で3回

評価方法　病理組織学的評価

結果　　軽度の上皮剥離、粘膜の萎縮、固有層あるいは粘膜下組織に細胞浸潤と浮種を認めた。従って胃粘膜への刺激作用は認められるが、陽性対照の0.2 N塩酸と比較してその作用は軽微なものであった。

反復浸漬経皮毒性試験

ホシザキ電機で試験している。

ｉ．ホシザキ電機（資料79）

供試水　pH 2.42～2.51、有効塩素濃度45～52 ppmの強酸性電解水

試験機関　（社）北里研究所

使用動物　ラット　　SD系　雄雌　7週齢　　1群10匹

投与経路　経皮

投与用量　30秒浸漬/回又は60秒浸漬/回（対照は水浸漬30秒）いずれも30回/日、週5日で12週連続

観察期間　90日

観察項目　体重、摂取量、血液検査、血液生化学的検査。病理組織学的検査、尿検査等

結果　浸漬による皮膚への影響はみられなかった。雌にみられた血液検査及び血液生化学的検査における容量相関は試験中の全身浸漬による体温調節によるものと考えられる。

（３）水産動植物に対する安全性に関する資料

①魚類急性毒性試験（資料 39）

試験機関：財団法人　日本食品分析センター

報告書作成年：2005年2月

公表：無

検体：pH 2.6-2.7　有効塩素濃度 33-35 mg/l の電解次亜塩素酸水

供試生物：コイ、10 尾/試験区

試験方法：半止水式（24 時間ごと全量換水）、水温 22℃±2 ℃

試験結果：

LC50　（単位：mg/l）

| 観察時間（h） | 24 | 48 | 72 | 96 |
|---|---|---|---|---|
| LC50 | 11,000* | 7,800* | 7,400* | 6,800* |

＊：Binominal 法

NOEC

96 時間後の NOEC は 4,600 mg/l であった。

累積死亡率

| 試験濃度 | 累積死亡率（%） | | | |
|---|---|---|---|---|
| (mg/l) | 24 時間後 | 48 時間後 | 72 時間後 | 96 時間後 |
| 1,000 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2,200 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4,600 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10,000 | 40 | 80 | 90 | 100 |
| 22,000 | 100 | — | — | — |
| 46,000 | 100 | — | — | — |
| 対照区 | 0 | 0 | 0 | 0 |

－：試験生物全死亡のため試験終了

試験生物の異常な外観及び行動

| 試験濃度 (mg/l) | 24 時間後 | 48 時間後 | 72 時間後 | 96 時間後 |
|---|---|---|---|---|
| 1,000 | n.a.d | n.a.d | n.a.d | n.a.d |
| 2,200 | n.a.d | n.a.d | n.a.d | n.a.d |
| 4,600 | n.a.d | n.a.d | n.a.d | n.a.d |
| 10,000 | n.a.d, dc e.s, u.d.p | n.a.d | n.a.d | — |
| 22,000 | — | — | — | — |
| 46,000 | — | — | — | — |
| 対照区 | n.a.d | n.a.d | n.a.d | n.a.d |

n.a.d : no abnormalities are detected ; 正常

dc : discoloration ; 体色の変化

e.s : erratic swimming ; 異常遊泳

u.d.p : upside down position ; 反転

— : 試験生物全死亡のため試験終了

②ミジンコ類急性毒性試験（資料 40）

試験機関：財団法人　日本食品分析センター

報告書作成年：2005年2月

公表：無

検体：pH 2.7

有効塩素濃度：35 mg/l の電解次亜塩素酸水

供試生物：オオミジンコ、20 頭/試験区（5 頭/100ml×4 連）

試験方法：止水式、水温 20℃±1 ℃

試験結果：

ミジンコ類急性毒性試験

LC50

（単位：mg/l）

| 3 時間 LC50 | 95%信頼限界 |
|---|---|
| 3,200* | − |

＊：Binominal 法

死亡率

| 試験濃度 (mg/l) | 死亡率（%） |
|---|---|
| 1,000 | 0 |
| 1,500 | 0 |
| 2,200 | 0 |
| 3,200 | 50 |
| 4,600 | 100 |
| 6,800 | 100 |
| 対照区 | 0 |

③ミジンコ類急性遊泳阻害試験（資料 41）

試験機関：財団法人　日本食品分析センター

報告書作成年：2005年2月

公表：無

検体：pH 2.7

有効塩素濃度：　31 及び 28mg/l の電解次亜塩素酸水

供試生物：オオミジンコ、20 頭/試験区（5 頭/100ml×4 連）

試験方法：半止水式（24 時間後全量換水）、水温 20℃±1 ℃

試験結果：

ミジンコ類急性遊泳阻害

EC50

（単位：mg/l）

| 24 時間 EC50 | 48 時間 EC50 |
|---|---|
| 2,000* | 1,900* |
| (1,800-2,200) | (1,700-2,100) |

＊：Probit 法

NOEC

48 時間後の NOEC は 1,000 mg/l であった。

累積遊泳阻害率

| 試験濃度 | 累積遊泳阻害率（%） | |
|---|---|---|
| (mg/l) | 24 時間後 | 48 時間後 |
| 1,000 | 0 | 0 |
| 1,500 | 5 | 15 |
| 2,200 | 70 | 70 |
| 3,200 | 100 | − |
| 4,600 | 100 | − |
| 6,800 | 100 | − |
| 対照区 | 0 | 0 |

−：試験生物全死亡のため試験終了

④藻類生長阻害試験（資料 42）

試験機関：財団法人　日本食品分析センター

報告書作成年：2005年2月

公表：無

検体：pH 2.7

有効塩素濃度：34 mg/l の電解次亜塩素酸水

供試生物：ムレミカヅキモ、約 $1\times10^4$ cells/ml

試験方法：振とう培養法（100 r/min）、水温 23℃±2 ℃

EC50

（単位：mg/l）

| EbC50（0-72 hr） | ErC50（24-48 hr） | ErC50（24-72 hr） |
|---|---|---|
| 1,800*1 | 3,600*2<br>(2,800-4,700) | 2,700*2<br>(2,100-3,400) |

＊1：Doudoroff 法

＊2：直線回帰分析

NOEC

（単位：mg/l）

| NOEC（面積法 0-72 hr） | NOEC（速度法 24-48 hr） | NOEC（速度法 24-72 hr） |
|---|---|---|
| 1,000*1 | 1,000*1 | 1,000*1 |

＊1：Dunnett の多重比較検定（片側，有意水準：$\alpha$=0.05）

細胞濃度及び生長阻害率

細胞濃度　（単位：$\times10^4$ cells/ml）

| 試験濃度（mg/l） | 24 時間後 | 48 時間後 | 72 時間後 |
|---|---|---|---|
| 32 | 4.01 | 19.57 | 101.65 |
| 100 | 3.58 | 19.48 | 95.70 |
| 320 | 3.26 | 16.92 | 78.74 |
| 1,000 | 3.38 | 16.45 | 76.58 |
| 3,200 | 1.50 | 2.61 | 3.06 |
| 10,000 | 1.16 | 1.37 | 0.98 |
| 対照区 | 4.13 | 16.15 | 77.33 |

生長阻害率

| 試験濃度 (mg/l) | 生長曲線下の面積 | |
|---|---|---|
| | 面積 A (0-72 hr) | 阻害率 $I_A$ (0-72 hr) |
| 32 | 17,256,400 | -27 |
| 100 | 16,420,000 | -21 |
| 320 | 13,691,600 | -1 |
| 1,000 | 13,348,800 | 2 |
| 3,200 | 753,600 | 94 |
| 10,000 | 123,600 | 99 |
| 対照区 | 13,546,800 | — |

| 試験濃度 (mg/l) | 生長速度 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 速度 $\mu$ (24-48 hr) | 阻害率 (%) Im (24-48 hr) | 速度 $\mu$ (24-72 hr) | 阻害率 (%) Im (24-72 hr) |
| 32 | 0.06592 | -16 | 0.06728 | -10 |
| 100 | 0.07043 | -24 | 0.06832 | -12 |
| 320 | 0.06861 | -21 | 0.06633 | -9 |
| 1,000 | 0.06591 | -16 | 0.06498 | -7 |
| 3,200 | 0.02250 | 60 | 0.01444 | 76 |
| 10,000 | 0.00681 | 88 | -0.00359 | 106 |
| 対照区 | 0.05663 | — | 0.06097 | — |

＜安全性に関する所見＞

以上をまとめると、電解次亜塩素酸水の毒性に関しては、28 日間、90 日間飲水させたところ、報告書（資料 43、31、31-2）に示すように水を対象とした群に比較して、数種の項目で変化が認められた。しかし、試験者の報告に記載されている様に、これらの変化は比較的軽微であることが実証された。また、今回の毒性試験の結果についてのコメントを、長年毒性試験に携わっている北里研究所の小宮山寛機博士に頂き、問題のないことを確認した（資料 44）。

ここで、電解次亜塩素酸水の 1 年間反復投与毒性/発ガン性併用試験は実施していない。しかしながら、殺菌の主成分が有効塩素で電解次亜塩素酸水とは、pH、有効塩素濃度が異なる次亜塩素酸ナトリウム（1000-2000 mg/kg）で発ガン性がないと結論が出ていることから、有効塩素濃度が低い電解次亜塩素酸水（有効塩素濃度 20～60 mg/kg）は、発ガン性がないと推察できる。

さらに、薬事法認可（医療用具許可）装置の手指洗浄における 3 年次の使用実績調査において、手荒れに関しては（資料 45、46、80）、頻回および長時間の使用であっても軽度であり、適度なスキンケアーと週 1-2 日の休みがあれば臨床上問題となる症状は出にくいと評価されている。

農産物への影響という点では、カットキャベツの殺菌処理に電解次亜塩素酸水を利用した場合、慣行の次亜塩素酸ナトリウム処理では、カットキャベツ中からクロロホルムの検出があったのに対し、電解次亜塩素酸水では未検出であったという報告もある。（資料 47）

水産動植物に与える影響についても魚類急性毒性試験（資料 39）、ミジンコ類急性毒性試験、急性遊泳阻害試験（資料 40、41）、藻類生長阻害試験（資料 42）において、非常に軽微であると考察できる。

各試験に用いた電解次亜塩素酸水中の未電解物質の含有量については必要データではないため測定は行っていないが、基本的にはすべて 0.2%以下の塩化物溶液を電解していることから最大でもその値以下となる。純粋な未電解物質のみの含有量ではないが資料 1 に示す蒸発残留物 1600mg/l（0.16%）が指標となると考えられる。

これらの結果と他の毒性試験を合わせて、実使用条件における電解次亜塩素酸水の安全性は問題ないと考えられる。

資料一覧

| No. | 資料名 | 記載ページ |
|---|---|---|
| 1 | 愛知県豊明市水道水、強酸性電解水および強アルカリ性電解水の水質試験結果　H12.2.16 | 2 |
| 2 | 強電解水企業協議会マニュアル | 2 |
| 3 | 大阪府立食とみどりの総合センター　酸性電解水の植物病原菌に対する殺菌効果と作物病害防除試験 | 3、9 |
| 4 | ・日本施設園芸協会　成果報告書 H14　p.24-28, 170-177<br>野菜養液栽培における電解水利用及び電解水による減農薬技術の開発<br>・日本保蔵科学会誌　第29巻　第4号 2003　p.203-209<br>阿知波信夫ら；電解水の葉面撒布による養液栽培ミツバの生長促進ならびに品質向上 | 4、11 |
| 5 | 農業生産技術管理学会誌　第10巻　第2号　2003　p.107-113<br>阿知波信夫ら；電解水の農業資材用消毒剤および種子消毒剤としての代替利用 | 4、7 |
| 6 | 平成12年度および11年度　野菜・茶業試験場施設生産部研究年報　p.64-67<br>雁野勝ら；強酸性電解水によるキュウリの防除技術の確立 | 10 |
| 7 | 今月の農業　7月号　2002　p.44-47<br>西和文；電解水を利用した施設メロンのうどんこ病防除と実用上の課題 | 4、11 |
| 8 | ・今月の農業　7月号　2002　p.54-57<br>秋田滋；電解水によるチャ炭そ病、輪斑病の防除<br>・茶園での炭疽病、輪斑病に対する酸性水の防除効果<br>秋田滋　野菜茶業研究所 | 4 |
| 9 | 日本食品保蔵科学会誌 Vol.31 (1)　2005 p.15-19<br>阿知波信夫,片寄政彦,吉田恭一郎,齊藤洋介,草刈眞一,阿部一博<br>電解水撒布によるネギ生菌数の抑制ならびに生長促進効果<br>Spray Application of Electrolyzed Water on Leeks for Reduction of Viable Bacteria and Growth Promotion | 5 |
| 10 | 機能水シンポジウム 1997　p.33-34<br>鈴木鐵也ら；電解水洗浄による黒胡麻種子およびウコン根茎に付着する雑菌除去 | 5 |
| 11 | 東海機能水シンポジウム No.2 (2002)　p.25-27<br>JA三重中央；電解水による水稲種子消毒の取り組み状況 | 5 |
| 12 | 三重県科学技術センター研究報告 1998　p.28-29<br>機能水（強酸性水）を利用した施設栽培果菜類病害虫防除技術の確立<br>3）強酸性水を利用したイチゴ病害虫の防除<br>（1）イチゴうどんこ病の防除 | 5 |
| 13 | 日本施設園芸協会　成果報告書H14　p.153-165<br>強電解水による野菜栽培での現地実証試験および利用技術確立に関する研究 | 6 |
| 14 | 生物環境調節学会誌　Vol.36(4)　1998　p.245-249<br>富士原和宏ら；電気分解強酸性水噴霧による作物病害防除に関する基礎研究（2）<br>キュウリべと病の発病抑制と生理障害の発生 | 6、12 |
| 15 | 生物環境調節学会誌　Vol.38(1)　2000　p.33-38<br>富士原和宏ら；電気分解陽極水噴霧による作物病害防除に関する基礎研究（3）<br>電気分解陽極水およびｐH・有効塩素濃度調節水の噴霧がキュウリうどんこ病発病度および葉やけ様生理障害発生葉率に及ぼす影響 | 6、12 |
| 16 | 生物環境調節学会誌　Vol.38(4)　2000　p.263-271<br>富士原和宏ら；電気分解陽極水噴霧による作物病害防除に関する基礎研究（4）<br>pHおよび有効塩素濃度がトマトうどんこ病発病度および葉やけ様生理障害発生葉率に及ぼす影響 | 6、12 |

| No. | 資料名 | 記載ページ |
|---|---|---|
| 17 | 薬害および暴露評価に関する文献検索結果 | 10、36 |
| 18 | 急性経口毒性試験　旭硝子エンジニアリング株式会社 | 14 |
| 19 | 急性経口毒性試験　アマノ株式会社 | 15 |
| 20 | 急性経口毒性試験　大洋エンジニアリング株式会社 | 16 |
| 21 | 医療用電解水生成装置に関する共同開発契約書 | 16、24、30 |
| 22 | 安全性試験まとめ　ホシザキ電機株式会社、大洋エンジニアリング株式会社、東芝医療用品株式会社 | 16、24、30 |
| 23 | 急性経口毒性試験　三浦電子株式会社 | 17 |
| 24 | 応用薬理　Vol.48(3)　1994　p.179-181<br>稲井恒彦ら；超酸化水の安全性試験（第3報）細菌を用いる復帰突然変異試験 | 18 |
| 25 | 変異原性試験　旭硝子エンジニアリング株式会社 | 20 |
| 26 | 変異原性試験　アマノ株式会社 | 22 |
| 27 | 変異原性試験　大洋エンジニアリング株式会社 | 24 |
| 28 | 変異原性試験　三浦電子株式会社 | 26 |
| 29 | 染色体異常試験　アマノ株式会社 | 28 |
| 30 | 染色体異常試験　大洋エンジニアリング株式会社 | 30 |
| 31 | 歯学　第84巻第4号　1997　p. 619-626<br>森義雄ら；強酸性電解生成水溶液の生体毒性<br>経口投与によるラットの亜急性毒性試験と口腔組織への影響 | 32 |
| 31-2 | 資料31に関する回答 | 32 |
| 32 | 電解次亜塩素酸水の経時的液性変化試験結果　ホシザキ電機株式会社 | 36 |
| 33 | 作業環境評価基準　昭和63.9.1労働省告示第七九号　p.153-158 | 37 |
| 34 | 強酸性電解水生成装置使用時における塩素ガス濃度確認試験<br>（ホシザキ電機㈱製ROX－10A－M） | 37 |
| 35 | 電解次亜塩素酸水の土壌潅水による液性変化試験結果　ホシザキ電機株式会社 | 38 |
| 36 | 構造活性に関する文献検索結果 | 39 |
| 37 | 臨床医　Vol.11(3)　1985　p.403-407<br>小林寛伊；消毒法　消毒薬の種類、作用機序と適応 | 39 |
| 38 | 丹保憲仁ら；浄水の技術　1985　p.100-103 | 39 |
| 39 | 魚類急性毒性試験　強電解水企業協議会 | 49 |
| 40 | ミジンコ急性毒性試験　強電解水企業協議会 | 51 |
| 41 | ミジンコ急性遊泳阻害試験　強電解水企業協議会 | 52 |
| 42 | 藻類生長阻害試験　強電解水企業協議会 | 53 |
| 43 | 28日間反復経口投与毒性試験　ジャニックス株式会社 | 35 |
| 44 | 資料No.42：28日間反復経口投与毒性試験について毒性的検知からの考察<br>社団法人　北里研究所　小宮山寛機 | 35 |
| 45 | 新医療用具の使用成績等に関する調査報告書　ホシザキ電機株式会社 | 41 |
| 46 | 新医療用具の使用成績等に関する調査報告書　アマノ株式会社 | 41 |
| 47 | キャベツ中の残留塩素及びトリハロメタン測定　ホシザキ電機株式会社 | 41 |
| 48 | 電解次亜塩素酸水生成装置一覧 | 8 |
| 49 | NaCl，NaOH，KCl，KOHのMSDS | 2 |
| 50 | 電解次亜塩素酸水の文献内で使用されている名称リスト | 2 |
| 51 | 旭硝子エンジニアリング株式会社強酸性電解水生成器カタログ | 資料50中 |
| 52 | 特定資材を用いた現地農法に関する調査研究 | 7、10、13 |
| 53 | 感作性試験　アマノ株式会社 | 40 |
| 54 | 抗原性試験　ホシザキ電機株式会社 | 40 |
| 55 | 感作性試験　三浦電子株式会社 | 40 |
| 56 | 同薬事法認可（医療用具認可）装置の一覧表 | 40 |
| 57 | 細胞毒性試験　旭硝子エンジニアリング株式会社 | 41 |
| 58 | 細胞毒性試験　アマノ株式会社 | 41 |
| 59 | 細胞毒性試験　ホシザキ電機株式会社 | 41 |
| 60 | 細胞毒性試験　三浦電子株式会社 | 41 |
| 61 | 皮膚累積刺激試験　旭硝子エンジニアリング株式会社 | 42 |

| No. | 資料名 | 記載ページ |
|---|---|---|
| 62 | 皮膚累積刺激試験 アマノ株式会社 | 42 |
| 63 | 皮膚累積刺激試験 ホシザキ電機株式会社 | 42 |
| 64 | 皮膚累積刺激試験 三浦電子株式会社 | 43 |
| 65 | 溶血性試験 旭硝子エンジニアリング株式会社 | 43 |
| 66 | 溶血性試験 アマノ株式会社 | 43 |
| 67 | 溶血性試験 ホシザキ電機株式会社 | 44 |
| 68 | 溶血性試験 三浦電子株式会社 | 45 |
| 69 | 眼粘膜一次刺激試験 旭硝子エンジニアリング株式会社 | 45 |
| 70 | 眼粘膜一次刺激試験 アマノ株式会社 | 45 |
| 71 | 眼粘膜一次刺激試験 ホシザキ電機株式会社 | 45 |
| 72 | 眼粘膜一次刺激試験 三浦電子株式会社 | 46 |
| 73 | 口腔粘膜刺激試験 ホシザキ電機株式会社 | 46 |
| 74 | 口腔粘膜刺激試験 三浦電子株式会社 | 46 |
| 75 | 食道粘膜刺激試験 ホシザキ電機株式会社 | 46 |
| 76 | 食道粘膜刺激試験 三浦電子株式会社 | 47 |
| 77 | 胃粘膜刺激試験 ホシザキ電機株式会社 | 47 |
| 78 | 胃粘膜刺激試験 三浦電子株式会社 | 47 |
| 79 | 反復浸漬経皮毒性試験 ホシザキ電機株式会社 | 48 |
| 80 | 第25回日本医学会総会小冊子「強酸性電解水の基礎と有効利用」<br>p.5-6 強酸性電解水の安全性 小宮山寛機 | 37 |
| 81 | 電解水の安定性<br>ホシザキ電機株式会社 No.2899-96-022 | 37 |
| 82 | 塩化カリウム電解により製造した強酸性電解水中の<br>臭素酸濃度 日本食品分析センター | 2 |
| 83 | 塩化ナトリウム電解により製造した強酸性電解水中の<br>臭素酸濃度 株式会社クレハ分析センター | 2 |
| 84 | 拓殖大学理工学部研究報告 Vol.6 No.2 1998 p.63-68<br>土屋桂ら；殺菌・消毒用電解酸化希薄食塩水の化学組成に関する検討<br>（第4報）電解酸化水中の塩素系微量成分の定量 | 2 |
| 85 | 淡路剛久ら；化学物質規制・関連法事典 2003 p.33 塩素酸カリウム | 2 |
| 86 | 旭硝子株式会社；14504の化学商品 2004<br>p.25 亜塩素酸ソーダ p.84 塩素酸カリウム | 2 |
| 87 | 強酸性電解水噴霧による塩素ガスの測定（ハウス）<br>ホシザキ電機株式会社 No.GT-06160 | 37 |
| 88 | 電解法による次亜塩素酸含有酸性水生成装置耐久試験結果<br>2002年厚生省宛て食品添加物申請資料中No.18 | 8 |
| 89 | NaClとKCl電解による電解次亜塩素酸水の液性測定試験結果<br>ホシザキ電機株式会社 6G1A0-T-37078 | 1 |

第25回
日本医学会総会
1999東京

# 強酸性電解水の基礎と有効利用

医療における強酸性電解水　堀田国元（国立感染症研究所）
強酸性電解水の生成原理　殺菌ポテンシャル　殺菌機構
堀田国元（国立感染症研究所）
強酸性電解水の安全性　小宮山真機（北里研究所）
強酸性電解水による手指および環境の洗浄消毒
岩澤篤郎・牛村良子（昭和大学藤が丘病院）
強酸性電解水の集中治療病棟における有効利用
公文啓二（国立循環器病センター）
強酸性電解水による内視鏡の洗浄消毒
櫻井幸弘・岡田　淳（NTT関東逓信病院）
強酸性電解水による人工透析機器の洗浄消毒
阿部富蘭・田伸紀陽（和歌山県立医科大学・腎センター）

第25回 日本医学会総会
「医療における電解機能水」

日時：平成11年4月2日(金) 16:00～17:30
会場：C-5（東京ビッグサイト　605会議室）

# 強酸性電解水の安全性

小宮山寛機 （北里研究所）

強酸性電解水（pH2.5、有効塩素濃度20～50ppm）は以下の安全性試験において良好な成績を得ており、常用消毒薬に比べて安全性が高いと判断される。

| | |
|---|---|
| 1)急性経口毒性 | 6)細胞毒性 |
| 2)皮膚一次刺激性・皮膚累積刺激性 | 7)復帰突然変異原性 |
| 3)急性眼刺激性 | 8)染色体異常誘起性 |
| 4)皮膚感作性 | 9)ボランテイア対象皮膚試験: |
| 5)口腔粘膜刺激性 | 10)内視鏡の洗浄消毒における安全性 |

1)急性経口毒性

マウスに50ml/kg経口投与したが毒性症状は認められなかった。

2)皮膚一次刺激性および皮膚累積刺激性

ウサギの皮膚につけた傷に１日１回５日間続けて滴下したが変化は認められなかった。ラットの手足を対象に1日30回(1回15秒または30秒間浸す)の反復投与試験（３ヶ月間）行い、皮膚の変化、血液学的、生化学的、病理組織学的に観察したが、ラットの皮膚または全身に異状を認めなかった。

3)急性眼刺激性

電解水を滴下後72時間観察したが、角膜、虹彩、結膜などに変化は認められなかった。

4)皮膚感作性

モルモットの皮内に１週間毎に３回電解水を注入後、皮膚の変化（浮腫、紅斑）を観察したが、変化は認められなかった。

5)口腔粘膜刺激性

ハムスター頬袋に電解水(流水)を30分間作用させた後の変化を肉眼および病理組織学的に調べたが、変化は見られなかった。

6)細胞毒性

ヒト、マウス、ハムスター由来の細胞培養液に電解水を添加し72時間作用させた結果、高濃度では細胞の増殖がやや抑制されたが、それ以下では変化は認められなかった。また、岩沢ら、酒井ら及び五石らは、は強酸性電解水で殺細胞作用を観察したが、他の常用消毒液に比べて毒性が少ないことを認めている。

7)復帰突然変異原性

微生物（サルモネラ、大腸菌）の遺伝子突然変異を調べる方法で、電解水を直接作用させるかあるいは哺乳動物の肝臓から抽出した薬物代謝酵素を含む画分で被験物質を変化させた後作用させたが、変異は認められなかった。

8)染色体異常誘起性:

哺乳動物培養細胞(DON)に電解水を直接あるいは代謝活性系を加えて添加した後、コルセミドを加えて分裂中期の細胞を蓄積させ、染色体の異常を調べた結果、いずれも変化は認められなかった。

9)ボランテイア対象皮膚試験:

健康成人男性および女性志願者を対象として強酸性電解水頻回使用による安全性を検討した。治験は「医療用具の臨床試験の実施に関する基準；GCP」を遵守し、数種の機器から生成される電解水(塩素濃度20及び40ppm)を用いて３ヶ所の医療機関で実施した。電解水（流水）手揉み洗浄を１日15回（毎回２分）、スキンケアーせずに５日間連続行った。その結果、自覚症状として手指の乾燥感、皮むけ、ツルツル感、つっぱり感、掻痒感、亀裂、紅斑、紋消失があった（23.4%）。一方、皮膚科医師の所見で軽度の乾燥、紅斑及び紋消失を認めたが、ほぼ全例が治験後速やかに回復した。

従来の消毒剤に比べて手荒れは軽度であった。

この様に、比較的過酷な治験条件であっても手荒れが軽度であり、適度なスキンケアーと、週１～２日の休みがあれば臨床上問題となる症状は出にくいと思われる。過敏症の人は問題があるかもしれないが、これは従来の塩素を含む消毒薬でも同じことがいえる。

10) 内視鏡の洗浄消毒における安全性

内視鏡の消毒に常用されているグルタラールは、患者よりもむしろ洗浄消毒実施者に対する毒性が問題となっている（例えば、皮膚への付着による皮膚炎、蒸気あるいは飛散による目や呼吸器系粘膜への影響）。そこで、岡田らは、強酸性電解水を用いて内視鏡を洗浄消毒する方法を確立した。

この方法では毒性の問題なしに効果的な洗浄殺菌ができることが示されている。

11) 安全性からみた強酸性電解水使用上の注意

以上のように、強酸性電解水は常用消毒薬に比べて高い安全性を有すると判断されるが、塩素ガスを多少発生するので、使用に際しては適切な換気に気を配るべきである。

強酸性電解水の一般的特徴

| | |
|---|---|
| 装　　置： | 流水型（水道の蛇口に直結して生成）とバッチ型. |
| 製　　造： | 水と塩と電気があれば、簡単に安全にいつでも製造可能. |
| 製　　品： | 陽極側に使用濃度で生成し、そのまま薄めずに使用する. |
| 殺 菌 力： | 1) MRSA、大腸菌など広範な病原菌や食中毒菌に著効.<br>2) 有効塩素濃度と相関（20～40ppmが一般的で信頼性高い）.<br>3) 次亜塩素酸ナトリウムの10～20倍に相当.<br>4) 室温に開放放置すると２，３日で著しく低下.<br>5) 有機物があると素早く反応し、著しく低下. |
| 殺菌要因： | 主体は次亜塩素酸. |
| 耐 性 菌： | 報告なく、理論的にも出にくい. |
| 安 全 性： | 1) 一般的な毒性試験や変異原性試験において高い成績.<br>2) 常用消毒薬に比べて肌荒れが顕著に少ない.<br>3) 誤飲などによる突発的事故も考えにくい. |
| 環境汚染： | 有効塩素濃度と残留性が低いので、環境にやさしい. |

2899 96-022　　電解水の安定性　　作成 96/03/04

【目的】

電解水、特に酸性水の液性へ及ぼす以下の影響を開放と密閉で経時的に観察する。

・光（遮光、非遮光、直射日光）の影響

・室温（10、20、30℃）の影響

【結論】

・直射日光は有効塩素を激減させる（有効塩素が低下すると、殺菌力も低下する）。

・室内光（蛍光灯）の影響はほとんどない。

・室温は低いほどよい。

・密閉度は高いほどよい。

上記したことをふまえて、電解水の貯水タンクは設置する。

【試験方法及び内容】

・貯水タンクを想定し、500ml ポリエチレン容器（写真）に、電解水を 400ml 入れた。

・開放とは、容器のふたを開けた状態を示す。

・密閉とは、容器のふたを閉めた状態を示す。

・非遮光は写真上を示す。

・遮光は写真下を示す。

・上記した光は室内光（蛍光灯）を示す。

・直射日光下とは非遮光容器を室内の窓側においた状態を示す。試験は直射日光のあたる5時間しか行えなかった。

【試験項目】

・酸性水

| 開放 | 10℃ | 20℃ | 30℃ |
|---|---|---|---|
| 非遮光 | ○ | ○ | ○ |
| 遮光 | | ○ | |
| 直射日光 | | ○ | |

| 密閉 | 10℃ | 20℃ | 30℃ |
|---|---|---|---|
| 非遮光 | ○ | ○ | ○ |
| 遮光 | | ○ | |
| 直射日光 | | ○ | |

・アルカリ水

| 開放 | 20℃ |
|---|---|
| 非遮光 | ○ |
| 直射日光 | ○ |

| 密閉 | 20℃ |
|---|---|
| 非遮光 | ○ |
| 直射日光 | ○ |

配布先

特販-1
特殊-1

| 承認 | 照 | | 査 | 担当 |
|---|---|---|---|---|
| 今 B 3.5 野 | | 山 08.3.04 本(関) | | 阿知 96.3.04 波 |

発行　基礎研究部

ホシザキ電機株式会社

KEIJI2.DOC

【結果】

[光の与える影響]

・室内光（蛍光灯）レベルであれば、非遮光と遮光では大きな差はない。

・密閉度は高いほど有効塩素の保持時間も長い。

・直射日光下では、密閉においても有効塩素の減少が激しい。これは、溶液中で不安定に存在している有効塩素の主成分である次亜塩素酸（ＨＯＣｌ）が紫外線等により塩酸（ＨＣｌ）に分解されたためと考えられる。この濃度の塩酸に殺菌力はないため、ただの酸性水（希塩酸水）になってしまう。

・貯水タンクの設置場所としては、直射日光のあたる場所は絶対に避けなければならない。

[開放]

ｐＨへの影響を Fig.1 に、有効塩素への影響を Fig.2 に示す。

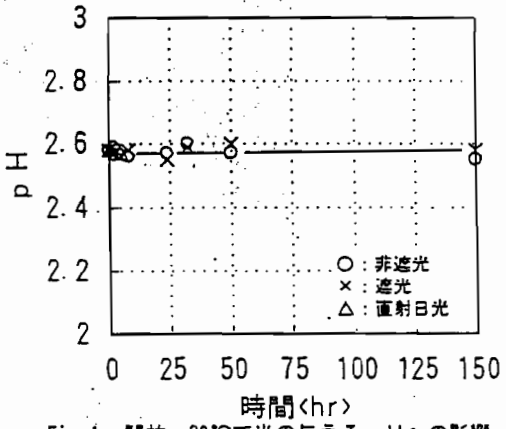



Fig.1 開放、20℃で光の与えるｐＨへの影響

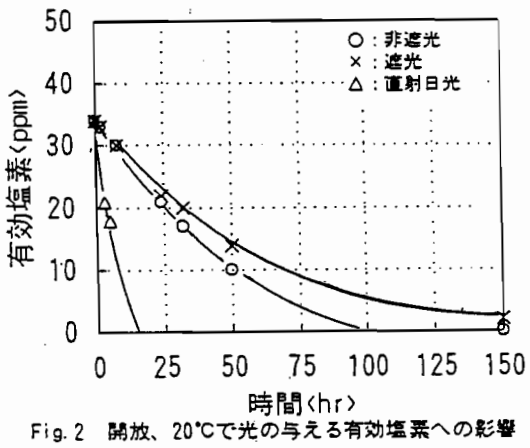



Fig.2 開放、20℃で光の与える有効塩素への影響

[密閉]

ｐＨへの影響を Fig.5 に、有効塩素への影響を Fig.6 に示す。

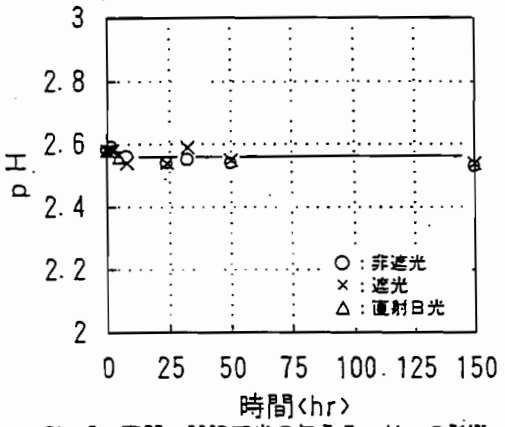



Fig.5 密閉、20℃で光の与えるｐＨへの影響

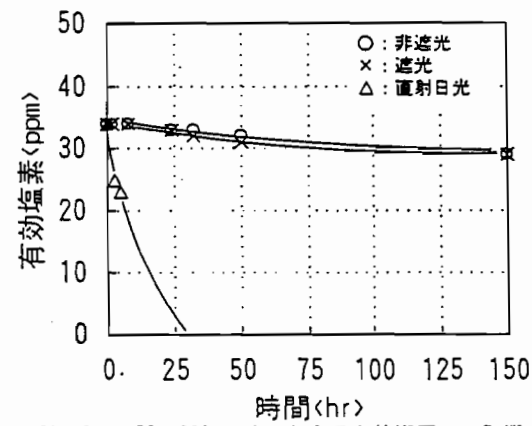



Fig.6 密閉、20℃で光の与える有効塩素への影響

記布先

| 承認 | 照 | 査 | 担当 |
|---|---|---|---|
| | | | |

発行　基礎研究部

ホシザキ電機株式会社

KEIJI2.DOC

［室温の与える影響］

・温度は低いほど有効塩素の保持時間が長い。

ｐＨ 2.6 では、溶液中の有効塩素の約 10～20%が、常に塩素（$Cl_2$）という揮発しやすい状態で存在し、温度が高いほど揮発も速い（次ページ：有効塩素の減少する理由　参照）。

［開放］

ｐＨへの影響を Fig.3 に、有効塩素への影響を Fig.4 に示す。

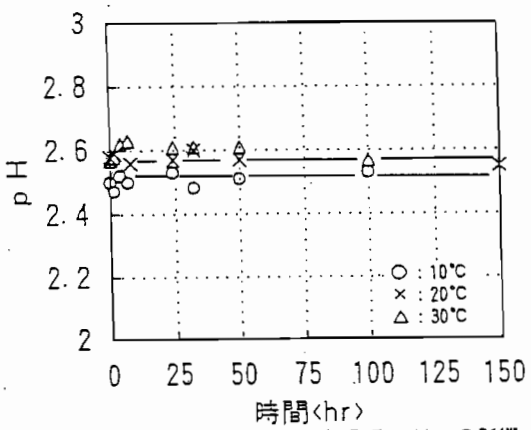



Fig.3　開放、非遮光で室温の与えるｐＨへの影響

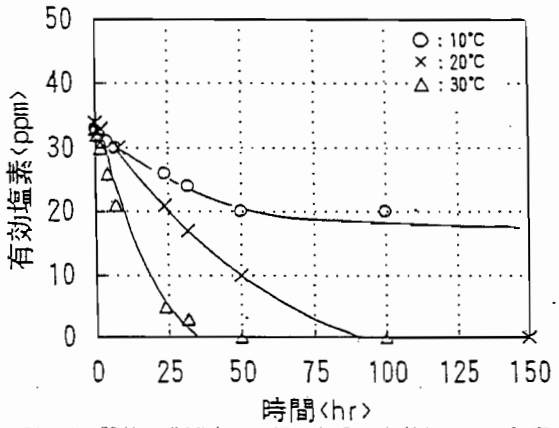



Fig.4　開放、非遮光で室温の与える有効塩素への影響

［密閉］

ｐＨへの影響を Fig.7 に、有効塩素への影響を Fig.8 に示す。

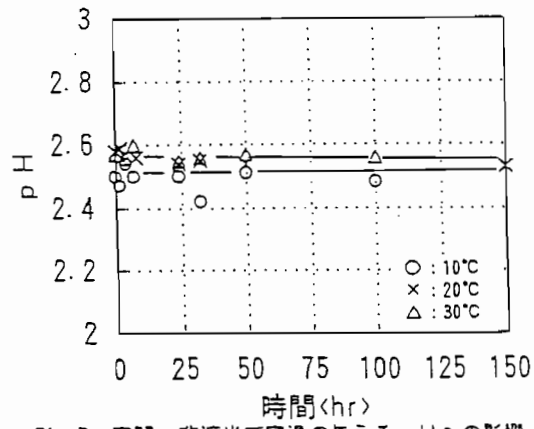



Fig.7　密閉、非遮光で室温の与えるｐＨへの影響

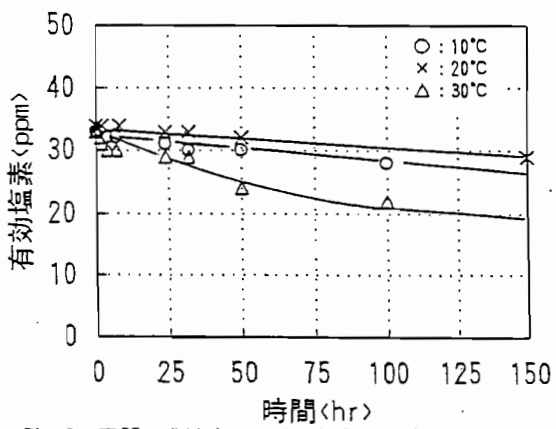



Fig.8　密閉、非遮光で室温の与える有効塩素への影響

配布先

| 承認 | 照 | 査 | 担当 |
|---|---|---|---|
| | | | |

発行　基礎研究部

ホシザキ電機株式会社

【アルカリ水のｐＨ安定性】

２４時間ではほとんど変化しなかった。空気中の炭酸ガスが溶けこむとｐＨは低下するが、これは接触時間、面積、温度、濃度などにより大きく異なる。

【開放】

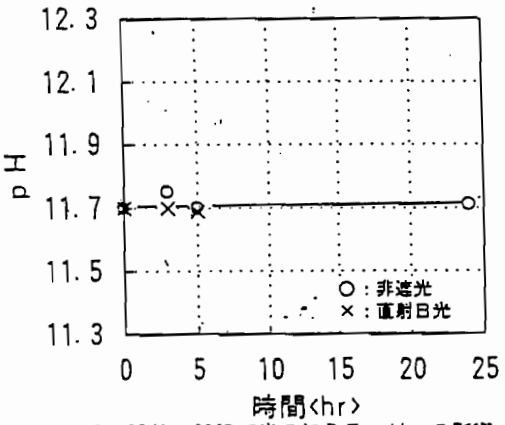



Fig.9　開放、20℃で光の与えるｐＨへの影響

【密閉】

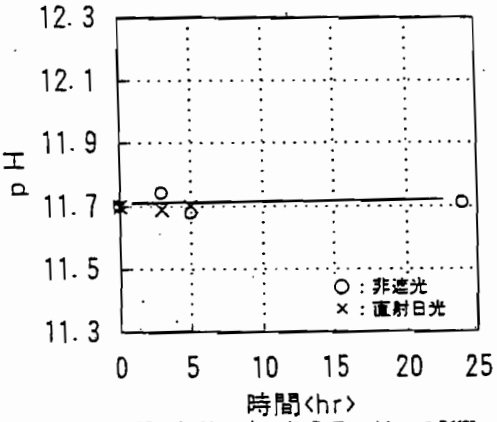



Fig.10　密閉、20℃で光の与えるｐＨへの影響

【解説】

【ｐＨの変化する理由】

塩素（$Cl_2$）の揮発、塩化水素（ＨＣｌ）の揮発、水蒸気（$H_2O$）の揮発、空気中の気体の吸収などにより変化すると考えられるが、揮発量や吸収量は微量である。

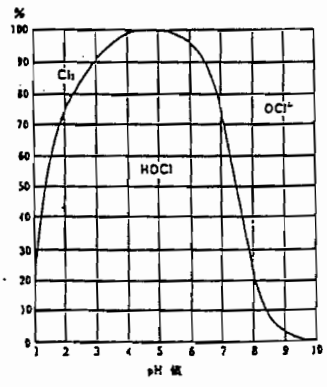
ｐＨとは水素イオン量を対数で表示しているため（$pH=-\log[H^+]$）、強酸域では水素イオン量が非常に多く、数字の変化が小さくわかりにくい。

【有効塩素の減少する理由】

塩素の存在形態、存在率とｐＨの関係を右に示す。ｐＨ 2.6 付近では塩素の約 10～20%が$Cl_2$という形態で存在している。このとき溶液中では、以下のような平衡が成り立っている。

$$Cl_2+H_2O \Leftrightarrow HCl+HOCl$$

左辺の$Cl_2$は揮発しやすく、これが減少すると平衡が左へ移動する。つまり、塩酸（ＨＣｌ）と次亜塩素酸（ＨＯＣｌ）で塩素（$Cl_2$）と水（$H_2O$）を補う。こうして、有効塩素の総量（溶液中の次亜塩素酸と塩素の和）が徐々に減少していく。




図Ⅰ　水中遊離有効塩素の形に対するpHの影響

配布先

| 承認 | 照 | | 査 | 担当 |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |

発行　基礎研究部

ホシザキ電機株式会社

KEIJI2.DOC

Japan Food Research Laboratories

# 分析試験成績書

第305100630-002号
2005年(平成17年)11月04日

依　頼　者　強電解水企業協議会

検　体　名　強酸性電解水
(1級 KCl 99%
pH 2.50 有効塩素濃度 33mg/kg
水温 22℃)

財団法人
日本食品分析センター
東京本部　〒151-0062　東京都渋谷区元代々木町52番1号
大阪支所　〒564-0051　大阪府吹田市豊津町3番1号
名古屋支所　〒460-0011　名古屋市中区大須4丁目5番13号
九州支所　〒812-0034　福岡市博多区下呉服町1番12号
多摩研究所　〒206-0025　東京都多摩市永山6丁目11番10号
千歳研究所　〒066-0052　北海道千歳市文京2丁目3番

2005年(平成17年)10月24日当センターに提出された上記検体について分析試験した結果は次のとおりです。

分析試験結果

| 分析試験項目 | 結果 | 検出限界 | 注 | 方法 |
|---|---|---|---|---|
| 臭素酸 | 0.003 mg/L | | 1 | ｲｵﾝｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌｰﾎﾟｽﾄｶﾗﾑ<br>吸光光度法 |

注1. 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(平成15年厚生労働省告示第261号)によった。

以　上

本成績書を他に掲載するときは当センターの承認を受けて下さい。

Japan Food Research Laboratories

# 分析試験成績書

第305100630-001号
2005年(平成17年)11月04日

依　頼　者　強電解水企業協議会

検　体　名　強酸性電解水
(くみあい60塩化加里 KCl 60%
pH 2.45 有効塩素濃度 33mg/kg
水温 22℃)


財団法人
日本食品分析センター
東京本部　〒151-0062　東京都渋谷区元代々木町52番1号
大阪支所　〒564-0051　大阪府吹田市豊津町3番1号
名古屋支所　〒460-0011　名古屋市中区大須4丁目5番13号
九州支所　〒812-0034　福岡市博多区下呉服町1番12号
多摩研究所　〒206-0025　東京都多摩市永山6丁目11番10号
千歳研究所　〒066-0052　北海道千歳市文京2丁目3番


2005年(平成17年)10月24日当センターに提出された上記検体について分析試験した結果は次のとおりです。

分析試験結果

| 分析試験項目 | 結果 | 検出限界 | 注 | 方法 |
|---|---|---|---|---|
| 臭素酸 | 0.008 mg/L | | 1 | ｲｵﾝｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌｰﾎﾟｽﾄｶﾗﾑ<br>吸光光度法 |

注1. 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(平成15年厚生労働省告示第261号)によった。

以　上

本成績書を他に掲載するときは当センターの承認を受けて下さい。

# FAX送信のご案内

平成18年1月6日

ホシザキ電機株式会社
アチワ様

ＪＡ全農
肥料農薬部 肥料海外原料課　橋本　洋次郎
〒101-0004 東京都千代田区大手町1-8-3
TEL：03-3245-7270　　FAX：03-3245-7444
E-mail：hashimotoy@zk.zennoh.or.jp

| 件名　塩化加里データシートの送付について（ご連絡） | 枚数<br>本紙を含め2枚 |
|---|---|

お問い合わせいただきました標記の件につきまして、添付の通りお送りしますのでご査収ください。

以上

# *RED FINE STANDARD*
# *MURIATE OF POTASH*

## *TYPICAL CHEMICAL ANALYSIS*

| *Component/Equivalent* | *Symbol* | *Unit* | *Typical* | *GTD* |
|---|---|---|---|---|
| Potassium Chloride | KCl | % | 95.68 | |
| Potassium Oxide | $K_2O$ | % | 60.45 | 60.00 min. |
| Potassium | K | % | 50.17 | |
| Sodium Chloride | NaCl | % | 3.62 | |
| Moisture | $H_2O$ | % | < 0.15 | |
| Calcium | Ca | % | 0.04 | |
| Chloride | Cl | % | 47.59 | |
| Magnesium | Mg | % | 0.03 | |
| Sodium | Na | % | 1.42 | |
| Sulfate | $SO_4$ | % | 0.07 | |
| Water Insolubles | | % | < 0.54 | |

## *PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (SGN 30--38)*

| | *Tyler Mesh* | *US Mesh* | *mm Mesh* | *Typical Cumulative %* | *Range %* |
|---|---|---|---|---|---|
| Retained on . . . | 28 | 30 | 0.600 | 10 (١٠) | 7--14 |
| | 35 | 40 | 0.425 | 33 (٢٣) | 25--44 |
| | 48 | 50 | 0.300 | 59 (٢٦) | 40--68 |
| | 65 | 70 | 0.212 | 80 (٢١) | 60--87 |
| | 150 | 140 | 0.106 | 98 (١٨) | 85--100 |
| Passing through | 150 | 140 | 0.106 | 2 (٢) | 0--15 |

## *PHYSICAL PROPERTIES*

| *Parameter* | *Unit* | *Range* |
|---|---|---|
| Bulk density | lb/cu ft | 67--80 |
| | $kg/m^3$ | 1069--1280 |
| Angle of repose | degrees | 29--31 |

*< signifies "less than"*

Revised: March 1999

Canpotex Limited

受注No. 10233648
整理No. C05X618

平成17年10月21日

# 分 析 報 告 書

アマノ・エコテクノロジ株式会社　殿

株式会社 クレハ分析センター
〒974-8232 福島県いわき市錦町落合16番地
TEL(0246)62-6166　FAX(0246)62-6163

10月14日付でご依頼の測定、分析に対する結果を下記の通りご報告申し上げます。

記

| | | |
|---|---|---|
| 依　頼　件　名 | ： | 塩種による臭素酸の分析 |
| 1. 試料受取日 | ： | 平成17年10月13日 |
| 2. 試　料　名 | ： | 下記の通り |
| 3. 試　料　数 | ： | 3 検体 |

4. 測 定 結 果

単位:(mg/l)

| 試料名＼項　目 | 臭素酸 |
|---|---|
| 1. 食塩 | 0.059 |
| 2. 日局塩 | 0.002 |
| 3. ローブロムSドライ | 0.002 |
| 定量下限値 | 0.001 |
| 測定方法 | イオンクロマトグラフ<br>ーポストカラム法 |

備　考：(1)持込み試料については、弊社は試料受取後の工程について責を負います。

(2)分析日：平成17年10月14日

| 営業担当 | | 分析担当 | |
|---|---|---|---|
| 部長 | 担当 | 部長 | 担当 |
| 菅原 | 菅原 | 栗田 | 赤津 |
| | | TEL(0246)62-6166<br>FAX(0246)62-6163 | TEL(0246)63-6755<br>FAX(0246)62-3753 |

※本件につきご質問などがございましたら、営業担当又は分析担当までお問い合わせください。

# 塩種による臭素酸生成量確認用強酸性電解水サンプル水

| ボトルNo. | 塩　種 | メーカー・販売元<br>ロットNo. | 電気分解前食塩濃度 | pH<br>水温 | 塩素濃度 | 採水日時 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-1 | 食　塩 | (財)塩事業センター | 0.2%以下 | pH2.42 | 42mg/Kg | 2005.10.12.10:00 |
| 1-2 | | AT23B | | 22.4℃ | | |
| 2-1 | 日局塩 | 富田製薬㈱ | 0.2%以下 | pH2.48 | 42mg/Kg | 2005.10.12.11:00 |
| 2-2 | | B51001 | | 22.7℃ | | |
| 3-1 | ﾛｰﾌﾟﾛﾑSﾄﾞﾗｲ | 日本精塩㈱ | 0.2%以下 | pH2.41 | 42mg/Kg | 2005.10.12.12:00 |
| 3-2 | | 05.09.20 | | 22.4℃ | | |

●電気分解前食塩濃度測定値は測定器の最小目盛(0.2%)以下は0.2%以下と記載

測定器

電気分解前食塩濃度　:アタゴ㈱ 食塩濃度屈折計 S-28E

pH/水温　:HORIBA pHメーター D-13

塩素濃度　:NAC CO. 分光光度計 DR2010

アマノ・エコ・テクノロジー株式会社　颯田 康男

〒222-8558 横浜市港北区大豆戸町275番地

電話:045-439-1540 FAX:045-401-7595

E-Mail:Yasuo.Satta@amano.co.jp

拓殖大学理工学研究報告　抜刷
Vol.6 No.2 平成9年10月25日　発行

論文

# 殺菌・消毒用電解酸化希薄食塩水の化学組成に関する検討（第4報）
# 電解酸化水中の塩素系微量成分の定量*

# Study on the Composition of Disinfectant Electrolytically Oxidized Dilute NaCl Aqueous Solution. IV. Determination of Trace Chlorine-related Components

土屋　桂**、寺沢　勇治**
Katsura TSUCHIYA, Yuuji TERASAWA

論文 7.05:645 拓殖大学理工学研究報告 Vol.6 No.2 Oct. 1997

# 殺菌・消毒用電解酸化希薄食塩水の化学組成に関する検討（第4報）電解酸化水中の塩素系微量成分の定量*

# Study on the Composition of Disinfectant Electrolytically Oxidized Dilute NaCl Aqueous Solution. IV. Determination of Trace Chlorine-related Components

土屋 桂 Katsura TSUCHIYA**
寺沢 勇治 Yuuji TERASAWA**

Abstract

Selective determination of chlorite, chlorate, and perchlorate ions was carried out to characterize a typical disinfectant electrolyzed dilute NaCl solution from constituent chlorine-related species. Masking of hypochloric acid present in large excess by ethylenediamine and ion chromatography were used for chlorite and chlorate ions determination and methylene blue spectrophotometry was applied for perchlorate ion determination.

The sample solution of pH 2.85 with 5 mM chloride ion, 0.5 mM residual chlorine, and an oxidation-reduction potential of 1.34 V vs. NHE was prepared as a resultant anolyte of diaphragm electrolysis using 4.3 mM NaCl.

The concentration of chlorate and perchlorate ions were determined to be 0.046 mM and 0.002 mM respectively, while chlorite ion was not detected (<0.0012 mM). By these analytical results and $Cl_2$(aq)/HClO(aq) equilibrium consideration, this typical disinfectant acid-type electrolyzed dilute NaCl solution was characterized as 5 mM $Cl^-$ − 0.5 mM HClO − 0.05 mM $ClO_3^-$ aqueous solution concerning chlorine-related components.

Key words : electrolyzed dilute NaCl solution, chlorine disinfectant, chlorine-related component, quantitative analysis.

## 1. 緒言

機能水ともよばれる，希薄電解質水溶液の電解酸化液は，簡便な装置で生成させることができ，環境を汚すこともない強力な殺菌・消毒剤として，その有用性が次第に認められ医療現場などにおいて広く使われ始めた。また科学的な臨床データの蓄積や生成装置の標準化が進んだため，最近一部の機種について，用途を限ったかたちながら，初めて医療用具としての認可が与えられた。

しかし，生成水の組成・物性の詳細；その殺菌・消毒作用効果との対応，作用機序については依然として未解明な部分が多い。

著者らは代表的な機能水である，希薄食塩水をアノード酸化した酸性溶液について，基本的な化学組成と物性の確認・整理を行ってきたが，[1] 本報では微量塩素系化学種である亜塩素酸イオン $ClO_2^-$，塩素酸イオン $ClO_3^-$，過塩素酸イオン $ClO_4^-$の定量結果を述べ，さらに全塩素系化学種の成分構成という観点から当該水溶液の特徴を整理した。

## 2. 塩素系化学種の分別定量法

多種類の塩素系化学種($Cl^-$, $Cl_2$, HClO, $ClO^-$, $ClO_2^-$, $ClO_3^-$, $ClO_4^-$など）が共存する溶液中のそれぞれの化学種の定量，特に多量成分と微量成分が共存する場合の分析は簡単ではなく，これまで必要に応じて新しい分析法が開発されてきた。

例えば $ClO^-/ClO_2^-$混合溶液の場合には，$As_4O_6$または $H_2O_2$との反応性の違いを利用する方法，Fe(II)または $I^-$との直接反応を利用して分光測光する微量分析法，それぞれに適するpHでヨウ素滴定を行う分別定量法がある。[2] しかしながら，これらいずれの方法も，一方のイオンが過剰に存在する場合や高濃度の場合には使えない等の制約があった。

このため，Suzukiらは $ClO^-$分解の速度論および $ClO^-/ClO_2^-$間の反応の研究に使用すべく $ClO^-/ClO_2^-$溶液中の成分イオンの直接個別定量法を検討した。[2] 彼等が開発した方法は，塩基性溶液中では $ClO^-$は $SO_3^{2-}$によって急速に還元されるのに対し $ClO_2^-$は還元されないという特性を利用して，先ずpH 10.5のホウ酸塩緩衝溶液中で $SO_3^{2-}$を過剰に添加した後，未反応の $SO_3^{2-}$をヨウ素滴定して $ClO^-$を定量し，ついでそのままpH 2に調整してヨウ素滴定し，pH 10.5においては未反応であった $ClO_2^-$を定量するというものである。

Bolyardらは，有害物質であり，低レベル毒性をもつ $ClO_3^-$が飲料水中に見つかり，米国環境保護局が含有量の規制を検討していることに関連して，$ClO_3^-$の起源を調べる必要から塩素殺菌剤として使用されている NaClO 濃厚溶液と塩素殺菌飲料水の分析を目的として，$ClO^-$が過剰に存在する場合に $ClO_2^-$と $ClO_3^-$を個別に定量する方法を検討した。[3] 彼等が開発適用した方法は，エチレンジアミンによって $ClO^-$をマスキングした後にイオンクロマトグラフィーを適用するものである。

Adamらは，同上の問題に関連して，$ClO^-$が高濃度で存在する場合に $ClO^-$, $ClO_2^-$, $ClO_3^-$を個別かつ直接定量する方法を検討した。[4] 彼等が開発した方法は，pH 10.5で $SO_3^{2-}$標準溶液を滴下し $ClO^-$を選択還元してポテンシオメトリー滴定すると同時に，$ClO_2^-$, $ClO_3^-$の定量の前処理としてのマスキングとなし，続いて $ClO^-$がなくなった液をpH 1.3で $S_2O_3^{2-}$標準溶液によるヨウ素滴定をポテンシオメトリーで行って $ClO_2^-$を定量し，最後に 6 M $H^+$の強酸性で $S_2O_3^{2-}$標準溶液によるヨウ素滴定を肉眼終点判定で行って，$ClO_3^-$を定量するものである。

田坂らは，水銀法食塩電解の隔膜電解への全面製法転換に

* 原稿受付 平成9年6月19日
** 基礎教育系列

伴って生じた，製品NaOH中の不純物塩素酸化合物の増加問題などに関連して，$ClO_3^-$の生成反応機構解析の必要から$ClO^-/ClO_2^-/ClO_3^-$系の分別定量法としてレーザーラマンスペクトル法と紫外吸光光度法を用いる方法の検討を行っている。[5]

著者らは，電解酸化水の微量成分分析に当たって，これらの分析法を参考に，適合性，操作性，分析精度の点から$ClO_2^-$，$ClO_3^-$の定量についてはエチレンジアミンによる$ClO^-$マスキング法とイオンクロマトグラフィーの組合せを，$ClO_4^-$についてはメチレンブルー吸光光度法を使用することにした。

## 3. 実験項目

酸化性の塩素系化学種であって，酢酸酸性のヨウ素滴定で残留塩素（有効塩素）として定量される化学種，すなわち溶解塩素$Cl_2(aq)$，次亜塩素酸HClO，次亜塩素酸イオン$ClO^-$，亜塩素酸イオン$ClO_2^-$のうちの亜塩素酸イオン$ClO_2^-$，この方法で定量されてこない塩素酸イオン$ClO_3^-$と過塩素酸イオン$ClO_4^-$の3成分について分別定量を行う。

検討項目は次の通りである。

(1) 使用試薬の純度検定
(2) 電解酸化希薄食塩水中の上記微量成分の定量
(3) 調合酸化水中の上記微量成分の定量

## 4. 実験方法

### 4.1 試薬および試料の調製

(1) 試　薬

塩化ナトリウム（純度99.98%；マナック　容量分析用標準物質），次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素5%以上；関東化学　試薬一級），亜塩素酸ナトリウム（純度80%；和光純薬試薬），塩素酸ナトリウム（純度99%；関東化学　試薬特級），過塩素酸ナトリウム（純度96%；関東化学　試薬特級），塩酸（純度35−37%；関東化学　試薬特級）を使用した。なお使用に先立って純度の検定を行った。

(2) 試料の調製

試料調製には，島津理化器械製SWAC−500型純水製造装置によって水道水をイオン交換処理後蒸留した，電気伝導率1.6〜2 μS/cm（25℃）の蒸留水を用いた。

電解酸化水は前報[1]に準じて行った。すなわち0.35 gの塩化ナトリウム試薬を1.4 Lの蒸留水に溶かした$4.28\times10^{-3}$M NaCl（0.025質量%）水溶液を二分して両極液とし，バッチ式隔膜電解装置で直流電解した後のアノード液0.7 Lを試料とした。電解は，極間距離10 mmで対向した2枚の白金焼成純チタン電極板（板面積0.825 $dm^2$）間に浴電圧11.7 Vを15分間かけて行った。電解酸化水試料の主な組成と液性は，塩化物イオン濃度175.6 mg/L，残留塩素濃度35.4 mg/L，酸化還元電位1.34 V vs. NHE，pH 2.85であった。

調合酸化水は，次亜塩素酸ナトリウム試薬0.7 mL，3 M塩酸0.8 mL，塩化ナトリウム試薬141.2 mgを蒸留水1 Lに溶解し，上記電解酸化水の主要な組成と液性に合わせて調製した。

両方の試料溶液とも100 mLポリエチレン容器に上部空間を残さぬように充填して密栓保存し，調製の翌日に分析に供した。

### 4.2 試薬の純度測定

(1) $NaClO_2$試薬の検定

酢酸酸性下のヨウ素滴定による。試薬（純度80%）0.5 gを蒸留水に溶かして250 mLとし，この25 mLに蒸留水50 mL，KI 3 g，$H_2SO_4$(1+5) 5 mLを加えて10分間放置後，0.1 M $Na_2S_2O_3$で滴定する。

(2) $NaClO_3$試薬の検定

過マンガン酸カリウム滴定法による。試薬（純度99 %）5 gを蒸留水に溶かして100 mLとし，この10 mLに$FeSO_4$溶液を加えた後，$N_2$雰囲気下で10分間煮沸してから同雰囲気下で冷却し，$MnSO_4$溶液を添加してから0.02 M $KMnO_4$溶液で滴定する。

(3) $NaClO_4$試薬の検定

陽イオン交換・中和滴定法による。試薬（純度96%）3 gを蒸留水に溶かして250 mLとし，その25 mLを強酸性陽イオン交換樹脂（Amberlite IR−120B）カラムに通し，更に蒸留水30 mLの通水を5回繰り返して回収した全溶出液を0.1 M NaOHで滴定する（ブロムフェノールブルー指示薬）。

### 4.3 $ClO_2^-$，$ClO_3^-$のイオンクロマトグラフィーによる分別定量

(1) 実試料分析における試料前処理

pH 3程度の電解酸化水，調合酸化水試料は，塩素系化学種として$Cl^-$，残留塩素(主としてHClO)を多量に含んでいるため，微量成分である$ClO_2^-$，$ClO_3^-$をイオンクロマトグラフィーで定量するためには，これら化学種による妨害を防止する必要がある。ここでは$ClO_2^-$のピークを覆い隠して検出できなくする大量の$Cl^-$をあらかじめ$Ag^+$カートリッジで除去し，また陰イオン交換樹脂から成る分離カラムに損傷を与える残留塩素分はあらかじめエチレンジアミンでマスキングするという方法[3]をとる。実際の操作はつぎの通りである。

試料溶液45 mLに0.1 M NaOH 2.5 mL，0.4 Mエチレンジアミン0.05 mLを添加し，これを50 mLに希釈する。つぎに$Ag^+$カートリッジ(Dionex製 OnGuard-Ag)を純水5 mLをいれた注射器に取り付け，2 mL/分の流速で洗浄する。この注射器の中に試料を約5 mL入れて押し出し，初めの3 mLは捨てて残りの2 mLを回収して測定に供する。

(2) イオンクロマトグラフと測定条件

島津製作所製高速液体クロマトグラフLC−10Aを使用。主要な構成は送液ポンプLC−10AD，電気伝導度検出器CDD

−6A。測定条件を表1に示す。0.01, 0.03, 0.05 mM 相当の $NaClO_2$ および 0.01, 0.05, 0.10 mM 相当の $NaClO_3$ を調製し，外部標準法で検量線を作成した。

Table 1　Ion chromatographic experimental conditions

| experimental parameter | experimental condition |
|---|---|
| instrument | Shimadzu LC−10A liquid chromatograph |
| detection | CDD−6A conductivity |
| anion separator column | IC-A3 |
| guard column | IC-GA3 |
| eluent | 2.0 mM *p*−hydroxybenzoic acid/ 2.2 mM 2−(diethylamino)ethanol |
| eluent flow rate | 1.2 mL/min |
| injection loop volume | 100 µL |
| sample injection volume | 100 µL |

4.4　$ClO_4^-$のメチレンブルー吸光光度法による定量

文献[9]を参考に検討し確立した，以下の分析操作による。

①試料液 10 mL を 50 mL 分液漏斗に取り，0.04％メチレンブルー 2 mL，1,2−ジクロロエタン 20 mL を加えて激しく振とう。

②下側のジクロロエタン層を別の分液漏斗に抜き取り，蒸留水 20 mL を加えて振とう（2 回繰り返し）。

③ジクロロエタン層を乾燥濾紙で濾過して，10 mm ガラスセルを用い 660 nm における吸光度を測定（日本分光製 Ubest−50型紫外可視分光光度計）。

検量線は 0.01, 0.03, 0.05 mM 相当の $NaClO_4$ を調製し，外部標準法で作成した。

## 5.　実験結果

### 5.1　$ClO_2^-$の分析結果

検量線作成に使用した $NaClO_2$ 試薬の純度は 80.46 ％であった。適用したイオンクロマトグラフィー測定条件では，保持時間 4.9分付近に $ClO_2^-$ のピークが現れ，濃度と高い相関を示した(r=1.00000)。図1に検量線を示す。クロマトグラフの感度を最大にしてベースラインを描かせたときのノイズピークの1/2を S/N=1として S/N=2を検出下限とみなすと，本分析法における $ClO_2^-$ の検出下限は 80 ppb（0.0012 mM)である。

電解酸化水試料，調合酸化水試料ともピークを示さず，従っていずれも $ClO_2^-$ 不検出（0.0012 mM 以下）となった。

### 5.2　$ClO_3^-$の分析結果

検量線作成に使用した $NaClO_3$ 試薬の純度は 99.48％であった。適用したイオンクロマトグラフィー測定条件では，保持時間 7.9分付近に $ClO_3^-$ のピークが現れ，濃度と高い相関を示した(r=0.999994)。図2に検量線を示す。

電解酸化水試料，調合酸化水試料の $ClO_3^-$ 濃度として得られた値はそれぞれ 0.046 mM と 0.133 mM である。

### 5.3　$ClO_4^-$の分析結果

検量線作成に使用した $NaClO_4$ 試薬の純度は 96.56％であった。図3に吸光光度法の検量線を示す。良好な直線性を示している。メチレンブルー吸光光度法は $ClO_3^-$ による妨害が知られているため，その影響の度合いを調べたが，同条件における 1 mM $NaClO_3$ の吸光度は蒸留水によるブランク試験との差がなく，上記の 0.046−0.133 mM $NaClO_3$ では影響がないことが確認できた。

電解酸化水試料，調合酸化水試料の $ClO_4^-$ 濃度として得られた値はそれぞれ 0.0020 mM と 0.0024 mM である。

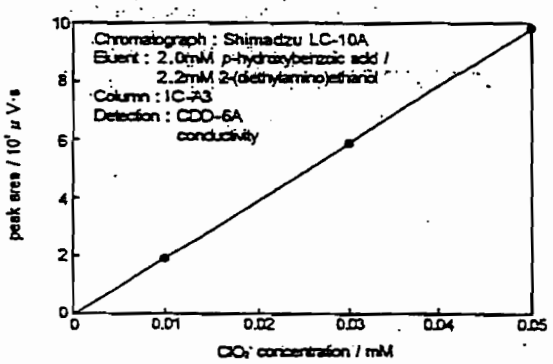



Fig.1　Working curve for $ClO_2^-$ determination

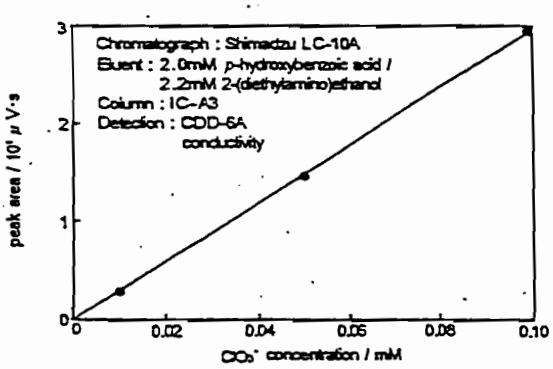



Fig.2　Working curve for $ClO_3^-$ determination

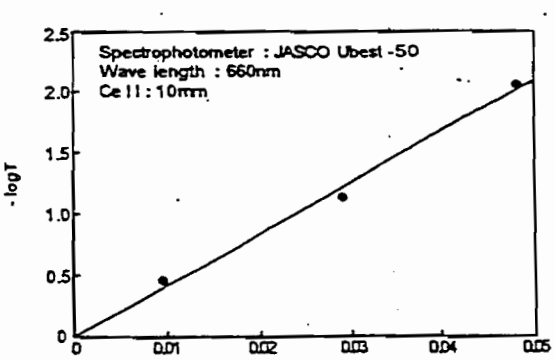



Fig.3　Working curve for $ClO_4^-$ determination

表2に以上の分析結果をまとめて示す。

Table 2 Content of chlorite, chlorate, and perchlorate ions

| species | electrolytically oxidized dilute NaCl solution | non-electrolytically prepared corresponding reference solution |
|---|---|---|
| $ClO_2^-$ | not detected(<0.0012) | not detected(<0.0012) |
| $ClO_3^-$ | 0.046 | 0.133 |
| $ClO_4^-$ | 0.0020 | 0.0024 |

(unit : mM)

## 6. 考察と結論

### 6.1 電解酸化水中の塩素系微量成分の存在量

電解酸化水中の主要な塩素系化学種である $Cl^-$（電解酸化されずに残った $Cl^-$ と電解酸化産物である $Cl_2$ が水との間で不均化分解を起こして生じた $Cl^-$ の合計）4.95 mM，および残留塩素分 0.50 mM に比較して，他の化学種の存在量ははるかに低い。

$ClO_2^-$ が検出されないことは，$Cl_2$ の加水分解では生ぜず，HClO の不均化でも生じないこと，[7] $ClO_2^-$ は酸性溶液中で触媒があると急速に $ClO_3^-$ と $Cl^-$ に分解する特性をもつこと，[8] 塩基性水溶液中で起きる $ClO^-$ の不均化反応 $3ClO^- \longrightarrow 2Cl^- + ClO_3^-$ の中間体として $ClO_2^-$ を生じるが，すぐに分解すること[7]などから推測できる。

$$2ClO^- \xrightarrow{slow} Cl^- + ClO_2^-$$
$$ClO^- + ClO_2^- \xrightarrow{fast} Cl^- + ClO_3^-$$

$ClO_3^-$ は 0.05 mM のレベルで存在するが，これは電解時および電解後に僅かながら起きる $3Cl_2 + 3H_2O = ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+$ の反応によるものだと考えられる。不純物 $ClO_3^-$ の生成機構としては外に光分解がありうるが，今回の試料ではこれの寄与は考慮しなくてよい。

$ClO_4^-$ は 0.0020 mM のレベルであり，$ClO_3^-$ の僅かな不均化によることが考えられる。

### 6.2 調合酸化水中の塩素系微量成分の存在量

調合酸化水に $ClO_2^-$ が検出されないことは電解酸化水と同様に説明できる。$ClO_3^-$ は 0.133 mM で電解酸化水に比べてかなり高く，これは調製に用いたNaClO試薬中の不純物 $ClO_3^-$ によるものである。本NaClO試薬原液中に含まれていた，試薬製造工程中であるいは貯蔵中に生成した不純物 $ClO_3^-$ の濃度は 15.9 g/L(=0.19 M)であり，これは残留塩素濃度約6%すなわち本来の試薬成分である $ClO^-$ の濃度約 44g/L(=0.85 M)に対してかなり大きな酸化性不純物の量ということになる。このため NaClO 調合薬剤を微生物試験などで使用する場合には，NaClO 試薬中の不純物 $ClO_3^-$ の存在について十分な注意が必要になる。

$ClO_4^-$ に関する事情は電解酸化水の場合と同じであると考えられる。

### 6.3 電解酸化水中の残留塩素分の存在形態

酢酸酸性で行うヨウ素滴定で求める残留塩素（有効塩素）は，モル濃度で表すと $[Cl_2(aq)]+[HClO(aq)]+[ClO^-(aq)]+2[ClO_2^-(aq)]$ であるが，電解酸化水中には $ClO_2^-$ が検出されないため，結局 $[Cl_2(aq)]+[HClO(aq)]+[ClO^-(aq)]$ となる。

密閉容器中，上部に空間を残さずに電解酸化水を充填した場合の平衡状態では25℃において，次の関係が成立している。

$$Cl_2(aq) + H_2O \overset{K_{n\bullet}}{=\!=} HClO(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$K_{n\bullet} = \frac{(HClO(aq))(H^+(aq))(Cl^-(aq))}{(Cl_2(aq))(H_2O)} = 10^{-3.36} \qquad (1)$$

および

$$HClO(aq) \overset{K_\infty}{=\!=} H^+(aq) + ClO^-(aq)$$

$$K_\infty = \frac{(H^+(aq))(ClO^-(aq))}{(HClO(aq))} = 10^{-7.49} \qquad (2)$$

希薄溶液であるので，式の中の活量( )をモル濃度[ ]で置き換えた近似で，(1)，(2) 式はそれぞれ (3)，(4) 式になる。

$$\log \frac{[Cl_2(aq)]}{[HClO(aq)]} = 3.36 + \log[Cl^-] - pH \qquad (3)$$

$$\log \frac{[HClO(aq)]}{[ClO^-(aq)]} = 7.49 - pH \qquad (4)$$

$[ClO^-(aq)]/[HClO(aq)]$ は pH だけで決まり，pH 2.85の電解酸化水中に $ClO^-$ はほとんど存在しない。$[Cl_2(aq)]/[HClO(aq)]$ は pH だけでなく $[Cl^-]$ にも依存し，$[Cl^-]$ が10倍変わると pH が1ずれる（図4）。今回調べた電解酸化水試料は $[Cl^-]=5$ mM なので $[Cl_2(aq)]=0.008$ mM，$[HClO(aq)]=0.491$ mM となり，ほとんどが HClO(aq) として存在していることになる。

また，外から別の酸を加えない場合には，NaCl aq の電解で $Cl^-$ が全て HCl になったとしても，$[Cl^-]=5$ mM で pH 2.3，$[Cl^-]=50$ mM で pH 1.3であり，pH がこれより低くなるこ

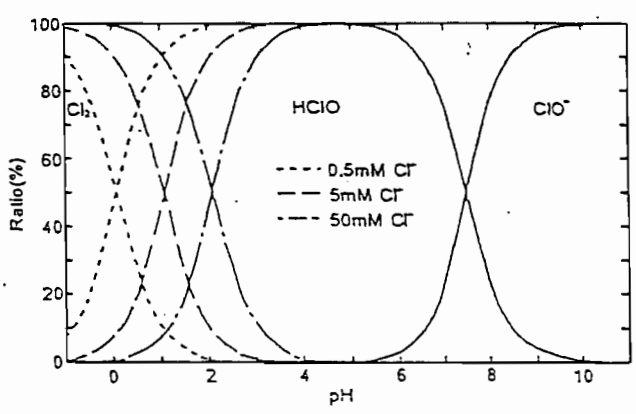



Fig. 4 Residual chlorine of electrolytically oxidized dilute NaCl solution (25℃)

とはない。

なお，電解終了後にアノード液とカソード液を混合してつくるpH5前後の中性タイプの電解酸化水の場合は，平衡状態でほとんど全ての残留塩素分がHClO(aq)として存在していることになる。

## 6.4 結　論

（1）微量塩素系成分の分別定量により，標準的な酸性タイプの殺菌・消毒用電解酸化希薄食塩水について表3に示す全塩素系成分組成値が得られた。

（2）標準的な酸性タイプの電解酸化水は，塩素系成分の構成という観点からは，5 mM $Cl^-$－0.5 mM HClO －0.05 mM $ClO_3^-$ で表されるような基本組成をもつことが分かった。

Table 3 Chlorine-related species in the typical acid-type disinfectant electrolytically oxidized dilute NaCl solution

| species | analytical method | concentration (mM) | analytical method | concentration (mM) |
|---|---|---|---|---|
| $Cl^-$ | Mohr's method | 4.95 | | |
| $Cl_2$(aq) | (calculation) | 0.008 | iodometry (pH control with acetic acid) | 0.50 |
| HClO | (calculation) | 0.491 | | |
| $ClO^-$ | (calculation) | 0 | | |
| $ClO_2^-$ | ion chromatography | <0.0012 | | |
| $ClO_3^-$ | ion chromatography | 0.046 | | |
| $ClO_4^-$ | absorption spectrophotometry (methylene blue) | 0.002 | | |

## 7. 結　言

希薄食塩水をアノード酸化して生成させる標準的な酸性タイプの電解酸化水について塩素系微量成分の分別定量を行い，その全塩素系成分の構成を明確にした。今後酸素系化学種の分析を進め，それらに基づいて微生物に対するそれぞれの化学種の作用効果を解明する予定である。

## 謝　辞

本研究は平成8年度拓殖大学理工学研究所個人研究助成[A]を受けて行いました。

本研究の実施に当たり，液体クロマトグラフィー分析で貴重な助言と協力を頂いた株式会社島津製作所機器事業部LC部 後藤武主任ならびに新日本製鐵株式会社先端技術研究所試験室 甲田秀一氏，塩素系化学種の分析方法に関して種々の助言を頂いた同志社大学工学部機能分子工学科 田坂明政教授ならびに旭硝子株式会社中央研究所材料解析グループ 米森重明博士，平衡濃度の数値計算で協力を頂いた大洋製鋼株式会社開発部 長島武雄部長研究員，紫外可視分光光度計の使用を許可された本学工学部 関節子助教授，その他御世話頂きました関係の皆様に対し厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

1）土屋　桂，真田雄一，寺沢勇治，"殺菌・消毒用電解酸化希薄食塩水の化学組成に関する検討（第1報）電解酸化水の生成と化学組成，（第2報）電解酸化水の物性と経時変化，（第3報）電解酸化水中の塩素系化学種の存在形態"，拓殖大学理工学研究報告，Vol. 5, No. 4, pp. 298－318(1996)

2）Suzuki,K., Gordon,G.,"Direct Determination of Chlorite Ion in the Presence of Excess Hypochlorite Ion", Anal. Chem., Vol. 50, No. 11, pp. 1596－1597(1978)

3）Bolyard,M., Fair,P.S., Hautman,D.P.,"Occurrence of Chlorate in Hypochlorite Solutions Used for Drinking Water Disinfection", Environ. Sci. Technol.,Vol. 26, pp. 1663－1665(1992)

4）Adam,L.C., Gordon,G.,"Direct and Sequential Potentiometric Determination of Hypochlorite, Chlorite and Chlorate Ions When Hypochlorite Ion Is Present in Large Excess", Anal. Chem., Vol. 67, No. 3, pp. 535－540(1995)

5）田坂明政，東城哲朗，"クロレート生成反応機構に関する研究 I レーザーラマンスペクトル法を併用したアルカリ性溶液中における白金電極上での次亜塩素酸イオンのアノード酸化反応機構の解析"，旭硝子工業技術奨励会研究報告，Vol. 39, pp. 103－109(1981)

田坂明政，東城哲朗，下坂厚子，山下正通，"レーザーラマンスペクトル法による次亜塩素酸－亜塩素酸－塩素酸系アルカリ水溶液中に共存するイオンの定量分析"，電気化学および工業物理化学，Vol. 50, No. 3, pp. 241－245(1982)

田坂明政，東城哲朗，賀屋雅詔，山下正通，"紫外吸収スペクトル法を併用したクロレート生成反応の解析"，ibid., Vol. 51, No. 1, pp. 197－198(1983)

田坂明政，東城哲朗，花野悦夫，賀屋雅詔，中村一郎，山下正通，"アルカリ性溶液中におけるDSA型酸化物電

極上での$ClO^-$のアノード酸化反応", ibid., Vol. 51, No. 12, pp. 938－944 (1983)
Tasaka,A., Tojo,T.,"Anodic Oxidation of Hypochlorite Ion on Platinum Electrode in Alkaline Solution", J. Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 8, pp. 1855－1859 (1985)

6）日本分析化学会編, 分析化学便覧　改訂4版, 丸善 (1991), p. 296.
JIS G 1227－1980, 鉄及び鋼中のほう素定量方法.

7）コットン, F.A., ウィルキンソン, G., 無機化学　原書4版, 培風館 (1993), p. 558.

8）Pourbaix,M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press Ltd., 1966.

# 化学物質規制・関連法事典

［編集代表］淡路剛久・田村昌三
［編集委員］岩本公宏・大島輝夫・大塚　直・佐脇幸男・三宅淳巳・柳憲一郎

丸善株式会社

法律　[毒劇] 劇物，[廃掃] 規制物質
物性　観白色結晶性粉末，比 1.22，溶 245，融 198
発火・爆発性　引 193(oc)

## 塩酸ヒドロキシルアミン
hydroxylamine hydrochloride
式 $NH_2OH \cdot HCl$，[CAS] 5470-11-1，国 2923，書 1-375
法律　[消防] 法別表；危険物第5類；自己反応性物質，[毒劇] 劇物
物性　観単斜晶系結晶，比 1.6，融 151
有害性　[経口 $LD_{50}$] マウス：408 mg/kg，ラット：141 mg/kg，急○

## 塩　素　chlorine
式 $Cl_2$，[CAS] 7782-50-5，国 1017
法律　[安衛] 令別表3；特定2類，令別表9；名称通知，[海汚] 令1条，[高圧] 一般則2条2号；コンビ則2条2号；毒性ガス，[消防] 省令2条，[水濁] 要調査項目に係わる物質，[水道] 水質，告示；水道水，[石災] 令8条劇物，令別表2(令3条)，[船舶] 告示，[大気] 令1条，令10条，排出基準等に係わる物質，特定物質，[道路] 公示；制限品目，[毒劇] 劇物，[労基] 規則18条9号，女性則2条18号，年少者則8条33号，告示
物性　[外観] 緑黄色気体，比 1.470～1.507，溶 −34.5～−34.07，融 −101.0～−100.98
有害性　[TLV] 0.5ppm，[吸入 $LC_{50}$] マウス：137 ppm/1h，ラット：293 ppm/1h，急○
取扱時の注意　一酸化炭素および二酸化硫黄と反応してホスゲンと塩化スルフリル発生
漏洩時の措置　液化塩素が漏洩したときは消石灰を散布し吸収させる．ガス状の塩素に対しては，遠くから霧状の水をかけて吸収させる．

## 塩素化カンフェン　chlorinated camphene
別 トキサフェン(toxaphene)，式 $C_{10}H_{10}Cl_8$，[CAS] 8001-35-2
法律　[安衛] 令別表9；名称通知

## 塩素化ジフェニルオキシド
chlorinated diphenyl oxide
式 $C_{12}H_4Cl_6O$，[CAS] 31242-93-0
法律　[安衛] 令別表9；名称通知

## 塩素酸カリウム　potassium chlorate
式 $KClO_3$，[CAS] 3811-04-9，国 1485，書 1-229
法律　[安衛] 令別表1；危険物；酸化性の物，[火薬] 法2条2号，規則1条の3，[航空] 告示；輸送許容物件，[消防] 法別表；危険物第1類；酸化性固体，[船舶] 告示，[毒劇] 劇物
物性　観白色結晶性粉末，比 2.320～2.324，溶 分解：400，融 368.0～368.4
有害性　[経口 $LD_{50}$] ラット：1870 mg/kg，急○
取扱時の注意　強酸と作用し発火または爆発することがある．アンモニウム塩と混合すると爆発することがある．衣服に付着した場合，着火しやすくなる．

## 塩素酸カリ爆薬
法律　[火薬] 法2条2号，規則1条の3

## 塩素酸カルシウム　calcium chlorate
式 $Ca(ClO_3)_2$，[CAS] 10137-74-3，国 1452/2429，書 1-1039
法律　[安衛] 令別表1；危険物；酸化性固体，[消防] 法別表；危険物第1類；酸化性固体，[毒劇] 劇物

## 塩素酸コバルト　cobalt chlorate
式 $Co(ClO_3)_2$
法律　[消防] 法別表，[毒劇] 劇物

## 塩素酸ナトリウム　sodium chlorate
式 $NaClO_3$，[CAS] 7775-09-9，国 1495，書 1-239
法律　[安衛] 令別表1；危険物；酸化性の物，[航空] 告示；輸送許容物件，[消防] 法別表；危険物第1類；酸化性固体，[船舶] 告示，[毒劇] 劇物
物性　観無色柱状結晶，比 2.490～2.500，溶 300(DEC)，融 248.0～261.0
有害性　[吸入 $LC_{50}$] ラット：$>28\ g/m^3/1h$，[経口 $LD_{50}$] マウス：8350 mg/kg，ラット：1200 mg/kg，ウサギ：7200 mg/kg，急○
腐食性　金属を腐食する．
取扱時の注意　強酸と作用し発火または爆発することがある．アンモニウム塩と混合すると爆発することがある．衣服に付着した場合，着火しやすくなる．

化学物質規制・関連法事典

平成15年3月25日　発　行

編集代表　淡路剛久
田村昌三

発行者　村田誠四郎

発行所　丸善株式会社

出版事業部
〒103-8245 東京都中央区日本橋二丁目3番10号
編集：電話 (03)3272-0511／FAX (03)3272-0527
営業：電話 (03)3272-0521／FAX (03)3272-0693
http://pub.maruzen.co.jp/
郵便振替口座　00170-5-5

© Takehisa Awaji, Masamitsu Tamura, 2003

組版印刷・有限会社 悠朋舎／製本・株式会社 星共社

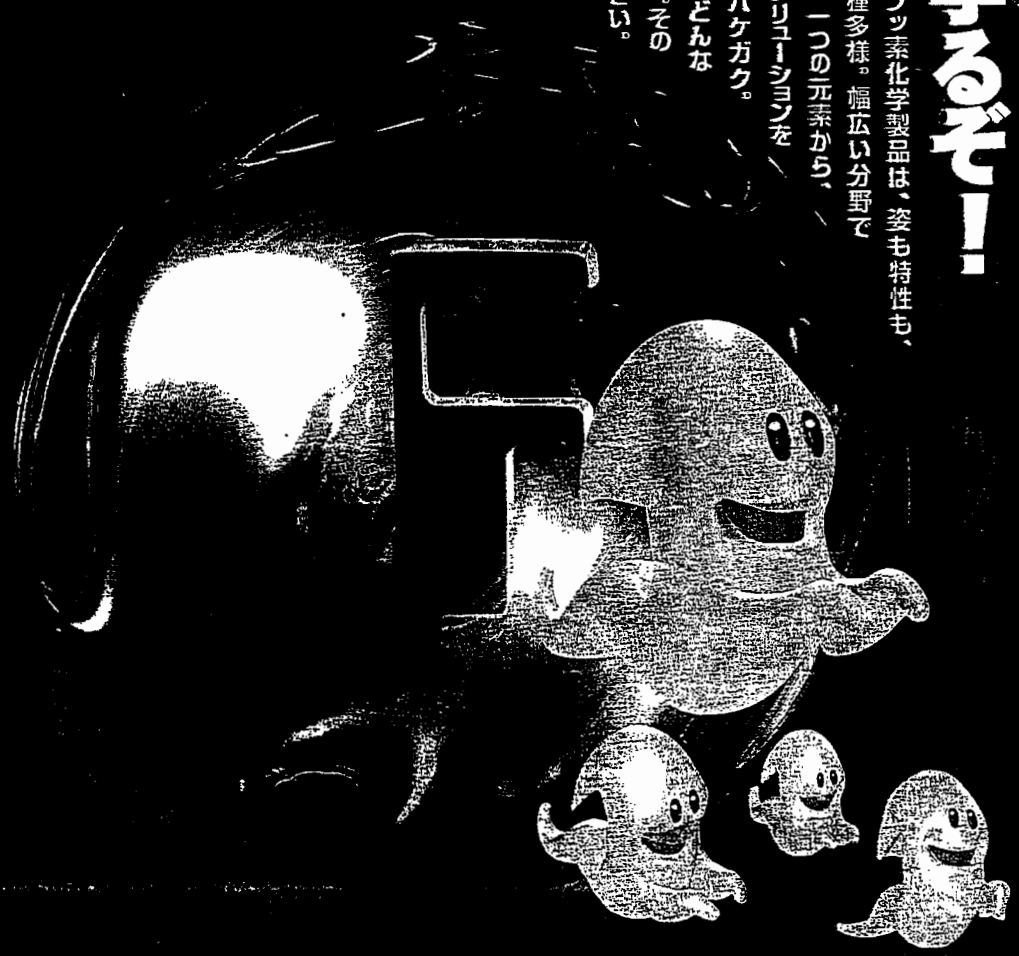
ISBN 4-621-07155-6 C3532　　Printed in Japan

# 14504の化学商品

AGC
ASAHI GLASS COMPANY

## お化学(ばけがく)るぞ！

旭硝子が生み出すフッ素化学製品は、姿も特性も、お化けのように多種多様。幅広い分野で大化けしています。一つの元素から、変幻自在に新しいソリューションを生み出す旭硝子のバケガク。次はどんな製品で、どんな驚きを実現するのか。その未来にご期待ください。



## 旭硝子のフッ素化学製品

一般成形用樹脂・ゴム ／ 光学部材用樹脂 ／ 塗料用樹脂 ／ 樹脂フィルム ／
各種ガス ／ 洗浄溶剤・希釈溶剤 ／ 金型離型剤 ／ 界面活性剤 ／
撥水撥油剤 ／ 医農薬中間体・原体 ／ イオン交換膜

旭硝子株式会社 化学品カンパニー 〒100-8405 東京都千代田区有楽町1-12-1 TEL 03-3218-5496

ISBN 4-87326-433-2 C3543

# 14504の化学商品

2004年1月27日発行

The Chemical Daily Co., Ltd.

発行所 化学工業日報社

本　　社 〒103-8485 東京都中央区日本橋浜町3-16-8
電　話 03 (3663) 7932番 (販売)
03 (3663) 7935番 (編集)
Fax. 03 (3663) 7275
振　替 00190-2-93916番
大阪支社 〒550-0014 大阪市西区北堀江3－12－23
(三木ビル8階)
電　話 06 (6110) 9871番 (代表)
Fax. 06 (6110) 9-9885
振　替 00900-3-61064番
名古屋支局 〒460-0003 名古屋市中区錦1－8－32
(原啓印刷ビル)
電　話 052 (231) 3825番 (代表)
Fax. 052 (203) 5422

ホームページアドレス http://www.chemicaldaily.co.jp/
e-mailアドレス pubeditor@chemicaldaily.co.jp

(印刷・製本：日経印刷)

本書の一部または全部の複写・複製・転訳載・磁気媒体への入力等を禁じます。
©1960〈検印省略〉落丁・乱丁は本社あてお届けください。お取替えします。

# 危劇 亜塩素酸ソーダ

Sodium chlorite

化審法化学物質　(１)－238　安衛法　公表
ＣＡＳ No.7758－19－２
輸出(入)統計品目　2828.90－000(2828.90－000)

【別　名】　亜塩素酸ナトリウム*；亜塩曹

【荷　姿】　粉末＝石油缶(20、25kg)　液体＝ポリエチレンビン(25kg)　ドラム缶(120、240kg)　タンクローリー　コンテナー(1,000kg)

【性　状】　$NaClO_2$　分子量(式量)：90.45　市販品の固形は、亜塩素酸ソーダ86％±１％以上と76％±１％以上の２種があり、特殊なものに50％のものもある。液体は32％以上、25％以上の２種がある。固形は結晶性白色粉末で熱すると180～200℃で分解する。水に溶けやすく、溶解度は５℃で34％、30℃で46％である。酸化力はサラシ粉の４～５倍、高度サラシ粉の２～３倍であるが、酸化電位が繊維漂白に最適な範囲にある特色がある。酸に合うと二酸化塩素ガス(二酸化塩素の項参照)を発生する。

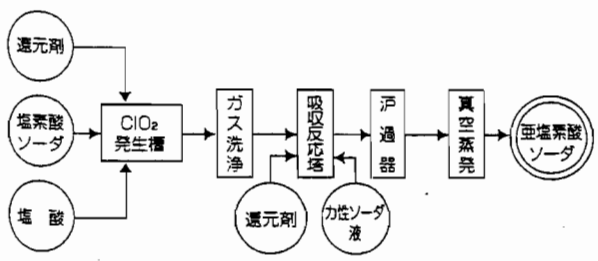
【規　格】　食品添加物公定書

【用　途】　繊維の漂白、パルプ、和紙、油脂、ショ糖の脱色、スレン染色の酸化剤、抜染剤、半導体表面処理剤

【製造業者】　ダイソー　日本カーリット　日本曹達　保土谷化学工業

【原　料】　塩素酸ソーダ、塩酸、還元剤、カ性ソーダ

【製　法】　塩素酸ソーダ$NaClO_3$に塩酸または硫酸と還元剤をともに反応塔に入れ、二酸化塩素$ClO_2$を発生させる。二酸化塩素ガスを洗浄塔で洗ったのち吸収塔に入れカ性ソーダと反応させる。この際還元剤を入れるのは、$ClO_2$が再び$NaClO_3$になるのを防止し、収率を高めるためである。この還元剤には過酸化水素、過酸化物、Znなどの金属粉末、炭素、PbOなどの金属酸化物、硫黄アマルガムなどがある。吸収塔から出た水溶液は沪過、乾燥して製品とする。また液状でも市販されている。




【価　格】　15年10月　kg当　180～200円(25％・ローリー)

【取扱注意】　分解温度以上で酸素を放出し支燃性を示す。加熱、摩擦、衝撃によって爆発的に分解を起こす。酸類、油脂、ゴム、布などの有機物との接触は厳禁、金属粉が混在すると激しく爆発する。火気を近づけたりしない。直射日光を避け冷暗所に保管する。取扱い中に有毒なガスを発生することがあるので換気を十分に行う。

消火上の注意…大量注水(爆発のおそれがあるので，近寄ってはいけない)

保護具…粉じんなどがある場合は防じんマスク、保護メガネ、ビニル手袋、保護前掛を使用する。

毒・劇物の廃棄法…(１)還元法　還元剤(たとえばチオ硫酸ナトリウム等)の水溶液に希硫酸を加えて酸性にし、この中に少量ずつ投入する。反応終了後、反応液を中和し、多量の水で希釈して処理する。

【毒　性】　ＩＡＲＣ３。粉じんは皮膚や粘膜を刺激する。５～６ｇ飲み下すと生命が危険。ＲＴＥＣＳ＝急性経口毒性ＬＤ50：165mg/kg(ラット)。

応急措置…飲み下した場合は食塩水、微温石けん水を飲ませ吐かせる。目に入った場合は、ただちに流水で十分洗う。

【輸送コード】　国連番号ＵＮ1496　ＩＭＤＧクラス５.１等級Ⅱ　ＩＣＡＯ/ＩＡＴＡクラス５.１等級Ⅱ　ＰＡＴ509　Ｙ509　ＣＡＯ512

国連番号ＵＮ1908(亜塩素酸塩類，水溶液，有効塩素の含有率が16質量％を超えるもの)　ＩＭＤＧクラス８等級Ⅱ　ＩＣＡＯ/ＩＡＴＡクラス８等級Ⅱ　ＰＡＴ809　Ｙ809　ＣＡＯ813

国連番号ＵＮ1908(亜塩素酸塩類，水溶液，有効塩素の含有率が５質量％を超え16質量％以下のもの)　ＩＭＤＧクラス８等級Ⅲ　ＩＣＡＯ/ＩＡＴＡクラス８等級Ⅲ　ＰＡＴ819　Ｙ819　ＣＡＯ821

【適用法規】　消防法　第２条危険物第１類亜塩素酸塩類第１種酸化性固体(50kg)(粉末品)。

毒・劇物取締法　第２条別表第２劇物(25％以下を含有するもの・爆発薬を除く)。

労働安全衛生法　施行令別表１危険物(酸化性の物)。

〔ＵＮ1496のもの〕

船舶安全法　危規則第３条危険物等級５.１酸化性物質(正５.１容器等級２)。

航空法　施行規則第194条危険物酸化性物質(Ｋ等級２)。

港則法　施行規則第12条危険物(酸化性物質)。

〔ＵＮ1908(水溶液，有効塩素の含有率が16質量％を超えるもの)〕

船舶安全法　危規則第３条危険物等級８腐食性物質(正８容器等級２)。

航空法　施行規則第194条危険物腐食性物質(Ｑ等級２)。

港則法　施行規則第12条危険物(腐食性物質)。

〔ＵＮ1908(水溶液，有効塩素の含有率が５質量％を超え16質量以下のもの)〕

船舶安全法　危規則第３条危険物等級８腐食性物質(正８容器等級３)。

航空法　施行規則第194条危険物腐食性物質(Ｑ等級３)。

ア水には不溶。水溶液は強アルカリ性を呈し、炭酸ガスを吸収する。

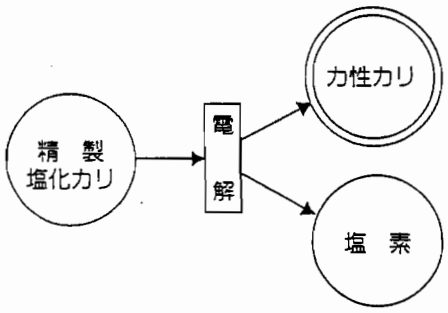
【規　格】 試薬ＪＩＳ Ｋ 8574-94、ＩＳＯ6353-2-83、日本薬局方、食品添加物公定書

【用　途】 各種カリ塩類の製造、鉱山安全灯用、軟石けん、医薬品(防腐剤)、漂白剤、溶融剤、炭酸ガス吸収剤、染料(インジゴ製造)、石油化学、シュウ酸、ジメチルテレフタル酸の原料(合繊用)、鉱山製錬

【製造業者】 旭硝子　日本曹達　東亞合成　ダイソー　小松屋化学　精製＝旭硝子　東亞合成

【原　料】 塩化カリウム

【製　法】 塩化カリウムの電気分解により製造。




$2KCl + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2 + Cl_2$

【生　産】 14年　154,720ｔ　輸出＝2,206,154kg　輸入＝5,086,330kg

【価　格】 15年10月　フレーク210～230円(1ｔ)　液状120～130円(ローリー)

【取扱注意】 強塩基で酸と激しく反応、湿気があると亜鉛、アルミニウム、スズ、鉛などの金属を腐食し可燃性のガスを生成する。湿気や水と接触すると熱を発生する。容器は密閉し強酸、金属、発火しやすい物質から隔離し乾燥した場所に貯蔵する。

消火上の注意…水噴霧または泡

保護具…呼吸用保護具、防じんマスク、保護メガネ、保護面、不浸透性保護衣、労働衛生保護手袋

毒・劇物の廃棄法…(1)中和法　水を加えて希薄な水溶液とし、酸(希塩酸，希硫酸など)で中和させた後、多量の水で希釈して処理する。

【毒　性】 許容濃度2mg/m³(最大許容濃度)ＡＣＧＩＨ2mg/m³(上限値，ＳＴＥＬ)。極めて腐食性が強く目や皮膚に付着しないようにする。粉じんやミスト吸入による気道の刺激、肺炎を起こす。急性経口毒性ＬＤ50：365mg/kg(ラット)。ＲＴＥＣＳ＝急性経口毒性ＬＤ50：273mg/kg(ラット)。

応急措置…目や皮膚についた場合、多量の水でよく洗うこと。吸入した場合、新鮮な空気の場所に移し安静に努める。

【輸送コード】 国連番号ＵＮ1813(固体)　ＩＭＤＧクラス8等級Ⅱ　ＩＣＡＯ/ＩＡＴＡクラス8等級Ⅱ　ＰＡＴ814　Ｙ814　ＣＡＯ816

国連番号ＵＮ1814(溶液)　ＩＭＤＧクラス8等級Ⅱ，Ⅲ　ＩＣＡＯ/ＩＡＴＡクラス8等級Ⅱ　ＰＡＴ809　Ｙ809　ＣＡＯ813　等級Ⅲ　ＰＡＴ819　Ｙ819　ＣＡＯ821

【適用法規】 毒・劇物取締法　第2条別表第2劇物(5％以下を含有するものを除く)。

バーゼル法　第2条特定有害廃棄物等(イオン濃度指数が11.5以上である物)。

労働安全衛生法　施行令第18条の2〔名称等を通知すべき有害物(ＭＳＤＳ対象物質)〕。

薬事法　第44条(施行規則第52条)劇薬。

外為法　輸出令別表第2の35の2項(イオン濃度指数が11.5以上である廃棄物)。

海洋汚染防止法　施行令別表第1有害液体物質(Ｃ類)(溶液)。

船舶安全法　危規則第3条危険物等級8腐食性物質〔正8容器等級2(固体)，等級2，3(溶液)〕。

航空法　施行規則第194条危険物腐食性物質〔Q等級2(固体)，等級2，3(溶液)〕。〔溶液のみ〕

港則法　施行規則第12条危険物(腐食性物質)(等級3のものを除く)。

## 水酸化カリウム(高純度品)　【劇物】

化審法化学物質　(1)－369　安衛法　公表

ＣＡＳ No.1310－58－3

輸出(入)統計品目　2815.20－000(2815.20－000)

【別　名】 精製カ性カリ；カ性カリ(高純度品)；Potassium hydroxide

【荷　姿】 缶(500g，20kg)

【性　状】 KOH　白色粒状。

【用　途】 分析用試薬、医薬品、アルカリ電池

【製造業者】 旭硝子　東京応化工業　関東化学

【製　法】 水酸化カリウムは微量の鉄、アルミニウム、ケイ酸などを含むので、純度の高いものを要求する場合は、電解で得られた水酸化カリウム液を沪過し銀製の釜で濃縮、製粒機で粒状にし冷却固化させる。

【生　産】 14年　15ｔ

【価　格】 15年10月　kg当　400円(固形)

【毒　性】 水酸化カリウムの濃い水溶液は腐食性が強く、皮膚に触れると激しく侵す。飲めば口内、食道、胃などの粘膜を腐食して死に至る。ＲＴＥＣＳ＝急性経口毒性ＬＤ50：273mg/kg(ラット)。その他水酸化カリウムの項参照。

【適用法規】 「水酸化カリウム」の項参照。

## 塩素酸カリウム

Potassium chlorate　【危険物、劇物】

化審法化学物質　(1)－229　安衛法　公表

ＣＡＳ No.3811－04－9

輸出(入)統計品目　2829.19－000(2829.19－000)

【別　名】 塩素酸カリ；塩ボツ；クロロ酸

リ；塩ボツ

【荷　姿】　木箱(50kg)

【性　状】　$KClO_3$　分子量(式量)：122.55　無色の菱形状結晶(単斜系結晶)または粒、粉。比重2.324、20℃の溶解度7.2/100水。グリセリンに可溶、アルコールに不溶。融点368.4℃以上に熱すると、分解しはじめ酸素を発生して塩化カリを生成する。

$$2\,KClO_3 \rightarrow 2\,KCl + 3\,O_3$$

強力な酸化剤で可燃性物質と爆発性混合物を形成する。

【規　格】　工業用ＪＩＳ Ｋ 1429-70、試薬ＪＩＳ Ｋ 8207-94

【用　途】　爆薬、マッチ、煙火、分析用試薬、印刷インキ、染色、酸素発生用、酸化剤、殺虫剤、製紙、消毒、漂白、除草剤、防腐剤、医療薬剤(うがい，収れん剤)

【原　料】　塩化カリウム

【製　法】　工業的には塩素法(化学法)と電解法とがある。

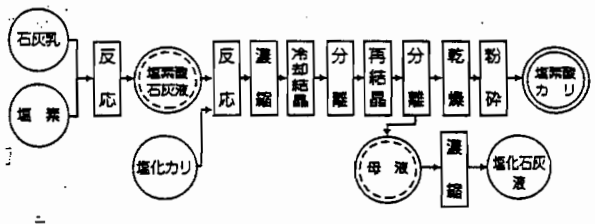
①塩素法(化学法)＝石灰乳をあらかじめ60～70℃にして反応槽中で撹拌しつつ、塩素ガスを吹込み反応させると塩素酸石灰と塩化石灰とが生ずる(発熱する)。

$$6\,Ca(OH)_2 + 6\,Cl_2 \rightarrow Ca(ClO_3)_2 + 5\,CaCl_2 + 6\,H_2O$$

反応の終了をまって沪過したのち、塩化カリウムを加えると塩素酸カリと塩化石灰とになる。

$$Ca(ClO_3)_2 + 2\,KCl \rightarrow 2\,KClO_3 + CaCl_2$$

この液を加熱濃縮すると、塩素酸カリウムの結晶が一部析出し、次にこの液を冷却すると大部分の塩素酸カリウムが析出する。この結晶を分離、再結晶して精製する。

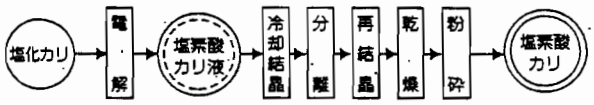



②電解法＝陰陽極両極が接近して置かれている電解槽で約70℃で塩化カリウムを電解する。この際液に少量の塩酸を加えて微酸性とし、還元防止および酸性度の自動調節の目的で重クロム酸カリウムを少量加える。両極の生成物が混合し、反応して塩素酸カリを生成する。温度を60～70℃に保つのは、低温では次式②の反応で止まるから、③までの反応に進ませるためである。

$$2\,KCl + 2\,H_2O \rightarrow 2\,KOH + H_2 + Cl_2 \quad \cdots\cdots ①$$
$$2\,KOH + 2\,Cl_2 \rightarrow KClO + KCl \quad \cdots\cdots ②$$
$$3\,KClO \rightarrow KClO_3 + 2\,KCl \quad \cdots\cdots ③$$

この溶液を冷却すると、溶解度の差により塩素酸カリウムの結晶が析出する。これを再結晶する。

また、食塩を電解して塩素酸ソーダ液をつくり、これと塩化カリウムとの複分解を行い、液を濃縮して食塩を析出させて除いたのち、冷却して塩素酸カリウムを析出させる方法も行われている。




【取扱注意】　400℃以上に加熱すると分解し、酸素を放出し支燃性を示す。強い酸化剤で有機物・木炭・硫黄・リンなどと混ぜたものは加熱または衝撃により爆発する。金属粉が混在すると激しく爆発する。強酸と作用し発火または爆発する。また、有害な二酸化塩素を発生する。酸化性が強く金属を腐食する。海上輸送の場合、アンモニア化合物といっしょに積載しない。

消火上の注意…大量の水

保護具…保護クリーム、ワセリンなどの使用は厳禁。多量に取扱う場合は保護メガネ、ゴム手袋を使用する。

【毒　性】　粉じんは目、鼻、のどの粘膜を刺激する。ＲＴＥＣＳ＝急性経口毒性ＬＤ50：1,870mg/kg(ラット)。

応急措置…飲み込んだ場合、活性炭・じゅう炭末・食塩水または微温石けん水を飲ませて吐かせる。すぐに医師の手当を受ける。目に入った場合は、ただちに流水で十分洗う。

【輸送コード】　国連番号ＵＮ1485(固体)　ＩＭＤＧクラス5.1等級Ⅱ　ＩＣＡＯ/ＩＡＴＡクラス5.1等級Ⅱ　ＰＡＴ509　Ｙ509　ＣＡＯ512

国連番号ＵＮ2427(水溶液)　ＩＭＤＧクラス5.1等級Ⅱ　ＩＣＡＯ/ＩＡＴＡクラス5.1等級Ⅱ　ＰＡＴ503　Ｙ503　ＣＡＯ505

【適用法規】　消防法　第2条危険物第1類塩素酸塩類第1種酸化性固体(50kg)。

毒・劇物取締法　第2条別表第2劇物(製剤を含む)(爆発薬を除く)。

労働安全衛生法　施行令別表1危険物(酸化性の物)。

船舶安全法　危規則第3条危険物等級5.1酸化性物質(正5.1容器等級2)。

航空法　施行規則第194条危険物酸化性物質(K等級2)。

港則法　施行規則第12条危険物(酸化性物質)。

## 過塩素酸カリウム

Potassium perchlorate　　【危険物】

化審法化学物質　(1)－230　安衛法　公表

Title 強酸性電解水噴霧による塩素ガス測定（ハウス）

**■目的**；農家にとって強酸性電解水をビニールハウス等で作物の病害防除のために噴霧する場合、人体に悪影響がないか不安がある。　ビニールハウス内で強酸性電解水を噴霧したときの塩素ガス濃度を測定し、安全性を証明することを目的とした。

**■結論**　・強酸性電解水噴霧による塩素ガスの発生はﾉｽﾞﾙから 30cm 下で 0.05ppm 以下であった。
・ﾉｽﾞﾙから横方向に 1m離れたところでは3回吸引しても検知管は発色しなかった。
・噴霧中は、かすかに塩素臭がする程度であった。

【参考】塩素ガスの人体への影響

| | |
|---|---|
| 0.35ppm | 刺激臭により存在を感じる |
| 1ppm | 長時間耐え得る限界 |
| 3.5ppm | 強い刺激臭を感じ 30 分～1時間は耐えられるが、眼、鼻、のどに刺激 |
| 14～28ppm | のどに即座に刺激があり 30 分～1時間で生命危険 |
| 35～50ppm | 30 分～1時間で死亡 |
| 900ppm | ただちに死亡 |

出典；「危険物データブック」 東京消防庁　警防研究会監修

**■考察**；　以前、厨房等の密閉空間で強酸性電解水をシンクに流し続けた場合の塩素ガスを測定する試験を行った。(レポート GT-02618,02645,03554,035549)　この時の塩素ガス濃度は 0.1～0.2ppm、強酸性電解水注出口付近でも 8.5ppm であった。　従って、ビニールハウス(0.05ppm 以下)では、厨房等の屋内と違って、強酸性電解水を噴霧しても錆びにくい場所であると思われる。　これについては以下の点が考えられる。

①風、土ホコリの影響

ハウス内は風通しが非常に良いため室内と比較して乾燥しやすい。(窓を閉めても熱対流による空気の流れは起きている)　また、常に土ホコリ、有機物から出る臭いの分子が浮遊している。　金属面に土が付着し、強酸性電解水が微量にかかる状態では、有効塩素は失活し、土の緩衝作用によりpHが中性に近づくため、錆びにくくなると考えられる。

②日光の影響

光による強酸性電解水の有効塩素の失活は周知であり、時期にもよるが、蛍光灯より、太陽光の方が、照度が 10～50 倍程と高いため、有効塩素は失活しやすい。

| Copy (片面→両面、両面→両面) | Approved | Checked | Written |
|---|---|---|---|
| 葵本部長<br>第二設計課、要素技術課 | 阿知 '06. 02. 23 波 | 阿知 '06. 02. 23 波 | 齊 '06. 02. 22 藤(洋) |

③ハウスの床面が土である影響

室内の場合、強酸性電解水を床にこぼすと、拭取らない限り、塩素臭が長時間する。ビニールハウスでは、床が土であるため、こぼした瞬時に電解水を吸収し、塩素も失活する。（作物栽培中の場合も同様と思われる）

## ■試験方法と結果

### 【電解水の性質】

| | pH | 有効塩素(mg/L) |
|---|---|---|
| 強酸性電解水 | 2.7 | 40 |
| 強アルカリ性電解水 | 11.7 | 0 |

**試 験 日**;2006年1月6日
**試験場所**;Fクリーンハウス　北西側　（気温 21℃、湿度 54%）

**試験水の生成方法（強酸性電解水のみ散布）**
**電解水生成装置**；ＲＯＸ－１５ＳＡ（機番；K-２１７）
**原 水**　；豊明市水道水（水温　約 10～20℃）
**電解補助剤**　；塩化カリウム（米山薬品１級、99.5%以上）
**電解方法**　；電解電圧 10V，電解電流 15A（直流）

**散布方法**
**ポ ン プ**；㈱工進「電動噴霧器 MS-400」（吸水量 5.9/7.0 L/分，
モーター出力 400W，最大圧力 3.5MPa【約 2.0MPa で使用】）
**ノ ズ ル**；①㈱丸山製作所「細霧ノズルS」（平均粒子径 38～47μm）
②㈱DIKアグリワーカーズ「MS-1-2W」
（平均粒子径　約 26～37μm　※非公表のため、生研機構にて測定）

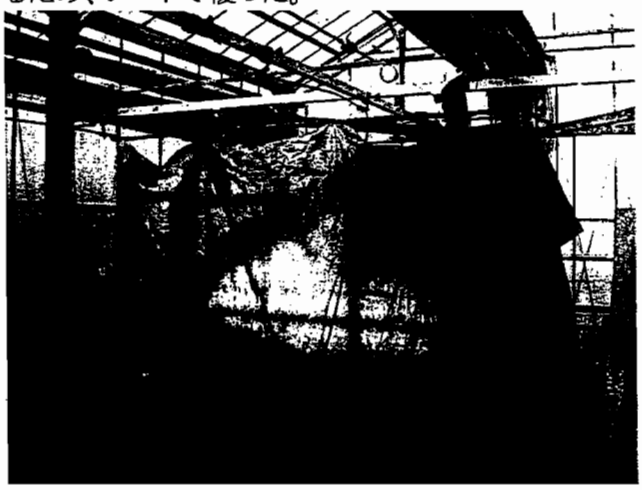
※※水を噴霧する細霧冷房用のノズルは数社あるが、細霧冷房も兼ね、薬液も噴霧できるのは、上記の2社製のみ。（両社共、薬液によるノズル詰まり対策がされている）
**流 量**　；320mL/分

**噴霧容積**；2m×2m×2m（W×D×H）
**ガス検知管**；北川式ガス検知管 №.109U 塩素ガス 0.05～2ppm　LOT №.168124
光明理化工業株式会社

Title 強酸性電解水噴霧による塩素ガス測定（ハウス）

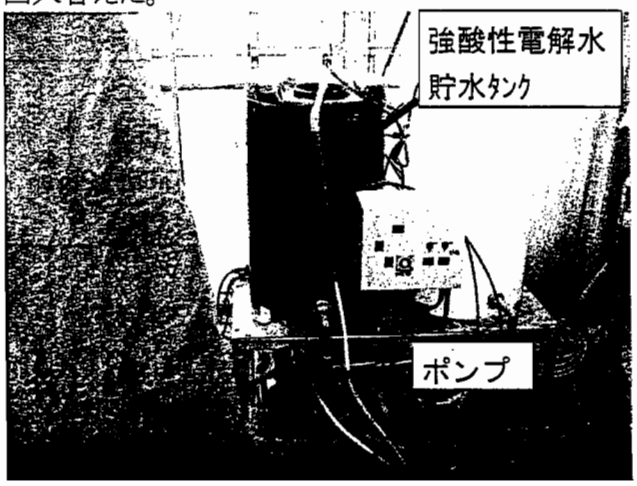
## 実験風景

体感できない程度の微風でも、噴霧した霧が流れるため、シートで覆った。



## ポンプユニット

強酸性電解水は一度ﾀﾝｸに貯め、タイマーで自動的に噴霧した。 貯水した強酸性電解水は週 1 回入替えた。




## 噴霧時

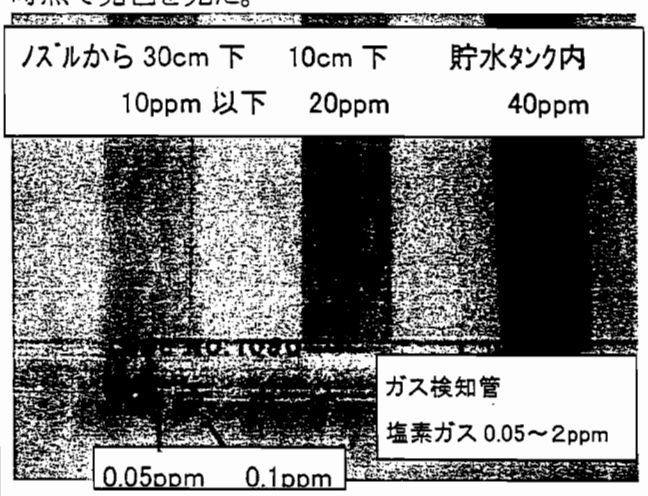
カタログでは噴霧距離2mと記載してあるが、目視できるのは、どちらのﾉｽﾞﾙもﾉｽﾞﾙから 30cm 程度まで、それ以上の範囲は微粒子が拡散しすぎて目視できなかった。

ﾉｽﾞﾙ; MS-1-2W

ﾉｽﾞﾙ; 細霧ノズルS

## 噴霧時の有効塩素、塩素ガス濃度の測定

噴霧時の有効塩素は、ﾉｽﾞﾙから下 10cm、30cm 離れた所に塩素試験紙を置き、試験紙が十分濡れた時点で発色を見た。




塩素ガス測定時は、10 分間ポンプを連続運転し、運転終了間近にﾉｽﾞﾙから 30cm で塩素ガス検知管にて測定した。 1 回(100ml)の吸引では検知管が発色せず、3回(300ml)吸引してやっと発色した。 塩素ガスは推定 0.02ppm と思われる。ﾉｽﾞﾙから横方向に 1m離れたところでは3回吸引しても発色しなかった。

| Copy（片面→両面、両面→両面） | Approved | Checked | Written |
|---|---|---|---|
| 葵本部長<br>第二設計課、要素技術課 | | | |

Title 強酸性電解水噴霧による塩素ガス測定（ハウス）

使用計測器

| 使用計測器 | 管理番号 | 備考 |
|---|---|---|
| pH計 | EB2L137 | 水測定時 |
| ORP計 | EB2L139 | 〃 |
| 有効塩素濃度計 | EB1L-08 | 〃 |
| ガス検知管(吸引部) | EA3R-02 | 塩素ガス測定時 |
| ガス検知管(検知部)<br>北川式No..109U<br>塩素ガス 0.05～2ppm<br>LOT No..168124 | — | 〃 |

# 丸山の細霧ノズルシステム

働きやすい楽しさをおとどけする
株式会社 丸山製作所

# 現場に合わせて簡単に施工できます。

**細霧ノズルP**
細霧ノズル本体組立
ノズル径0.3mm
接続径φ6×2
コードNo.542589

**細霧ノズルS**
細霧ノズル本体組立
ノズル径0.4mm
接続径φ6×2
コードNo.542590

**KIT69**
細霧ノズル本体部分、3個入 コードNo.542755

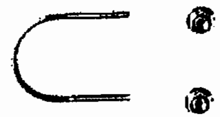
**KIT60**
P用ノズル組立
ノズル径0.3mm、3個入
ストレーナ、チャッキ弁接続
コードNo.542752

**KIT61**
S用ノズル組立
ノズル径0.4mm、3個入
ストレーナ、チャッキ弁接続
コードNo.542753

**KIT64**
ハイパーチューブ φ6×100m
コードNo.578608

**KIT53**
Tユニオン、5個入、キャップ5個付
接続径φ6×3　コードNo.542744

**KIT54**
ハーフユニオン、10個入
接続径φ6×PT1/4(メス)
コードNo.542745



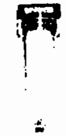
**KIT70**
Uボルト(パイプ径φ16〜φ19対応)
コードNo.629547

**Tチーズ**
メイン配管と細霧ホースを
ハーフユニオン(KIT54)を接続します

**KIT71**
接続径PF1/2(メス)×2、PT1/4(メス)
コードNo.621017
KIT72 エンドキャップ(PF1/2メス)
コードNo.999655

**KIT73**
接続径PF3/4(メス)×2、PT1/4(メス)
コードNo.629755
KIT74 エンドキャップ(PF3/4メス)
コードNo.588752

**KIT65**
タンク吸水側用
ラインフィルター
5μmフィルター
接続径PT1/2(メス)×2
コードNo.578603

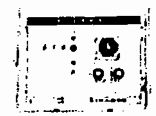


**KIT66**
タンク吸水側用
ラインフィルター
200μmフィルター
接続径PT1/2(メス)×2
コードNo.578602

**KIT67**
ラインフィルター用
5μmフィルター、3個入
コードNo.578607

**KIT68**
ラインフィルター用
200μmフィルター、3個入
コードNo.578606

**KIT57**
残圧抜き電磁弁
接続径PT1/4(メス)
(異径金具PF1/2×PT1/4組込)
排水ホースφ10×300mm
200V仕様：コードNo.542748
100V仕様：コードNo.542749



**オートタイマー**
起動タイマー、噴霧タイマー、休止タイマー付きで設定しやすさが特長です
TM55：100V0.4/0.55kW用：コードNo.337871
TM150：200V1.5kW用：コードNo.337872
TM220：200V2.2kW用：コードNo.337873
TM370：200V3.7kW用：コードNo.337874
TM550：200V5.5kW用：コードNo.582774
TM750：200V7.5kW用：コードNo.582775

**オートタイマー水位センサー**
水位センサー、スイッチ
200V仕様：コードNo.582776
100V仕様：コードNo.582777

●この仕様は製品改良のため予告なく変更することがあります。

(カタログの内容についてのお問い合わせは下記までご連絡ください)

特約店

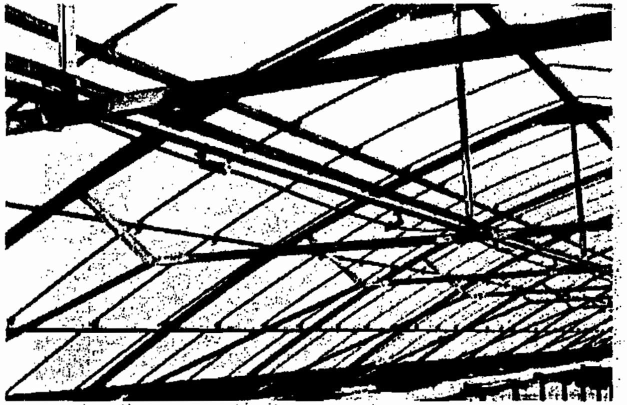

働きやすい楽しさをおとどけする
株式会社 丸山製作所
本社／東京都千代田区内神田3-4-15 TEL(03)3252-2271(営・代表)〒101-0047


⚠注意 取扱い説明書をよく読んで安全な作業を行なってください。

530716

# カンタン施工を一段と進めました。

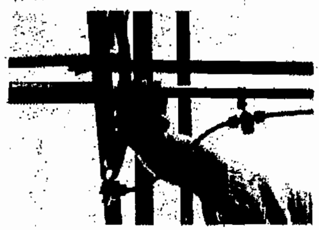
ハウス全面の《防除》《葉面散布》《細霧冷房》を効率的に行います。



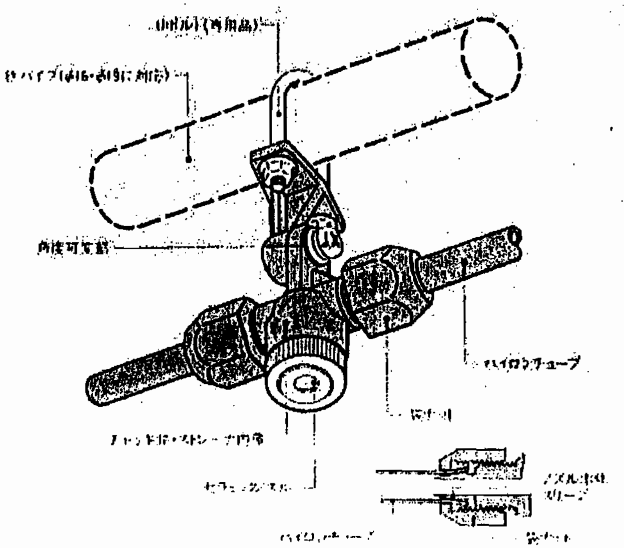
## お客様が自分で取付できます。

◎ノズルは、φ16/φ19の鉄パイプにUボルト(専用品)で付けるだけでOKです。ハウスの小屋梁に鉄パイプを結び付け、それにノズル・チューブを沿わせる。簡単施工がとても好評です。

◎軽量・柔軟、なおかつ耐圧性に優れたナイロンチューブは、ハサミでカットできます。
◎カットがラクですから、施工しながらチューブ長さを調整できます。金属パイプや硬質塩ビパイプのようにあらかじめ設計・加工する必要がなく、現場合わせで作業できます。
◎梁や柱があってもエルボなどの継手は不要。構造物に沿わせて設置できます。



◎メイン配管は噴霧ホースでOKです。
◎施工後にノズル噴霧方向の角度調節が簡単にできます。
◎ノズルとチューブの接続は、スリーブにはめて袋ナットを締め付けるだけです。シールテープ巻きなどは不要です。



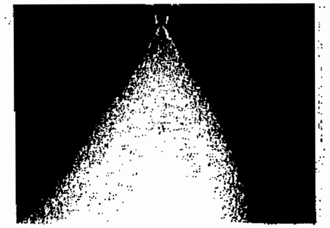
自分で施工できるので導入しました。スイッチ1つで防除・葉面散布できるのが楽ですね。
清水春夫様ご夫妻

## 効果的な霧を発生する細霧ノズル。

◎セラミックノズルで耐摩耗性に優れています。
◎ノズル部分にもストレーナを内蔵。ストレーナから噴頭まではユニット化しており、構成部品をバラすことなく、取り外し点検が簡単にできます。
◎ユニット内にはチャッキ弁を内蔵し、噴霧停止後のボタ落ちを防いでいます。

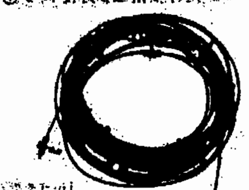
■細霧ノズルの吐出量と平均粒子径

| 吐出圧力 | 吐出量 | | 平均粒子径 | |
|---|---|---|---|---|
| | 細霧ノズルP (ノズル径0.3mm) | 細霧ノズルS (ノズル径0.4mm) | 細霧ノズルP (ノズル径0.3mm) | 細霧ノズルS (ノズル径0.4mm) |
| 1MPa(10kgf/cm²) | 50mℓ/min | 90mℓ/min | 36μm | 44μm |
| 1.5MPa(15kgf/cm²) | 65mℓ/min | 115mℓ/min | 33μm | 39μm |
| 2MPa(20kgf/cm²) | 70mℓ/min | 130mℓ/min | 27μm | 42μm |
| 2.5MPa(25kgf/cm²) | 83mℓ/min | 145mℓ/min | 27μm | 41μm |

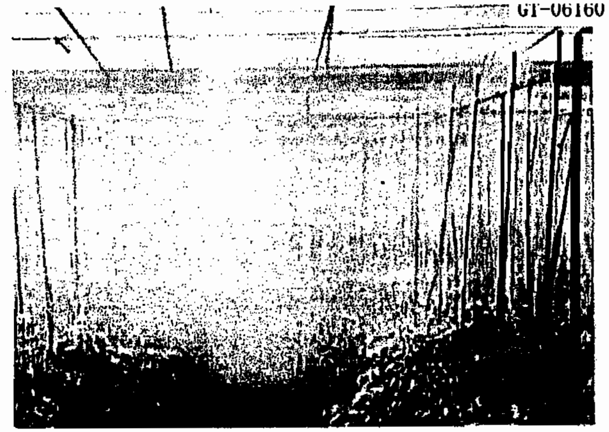


## お客様のご希望に合わせてノズルをセットします。

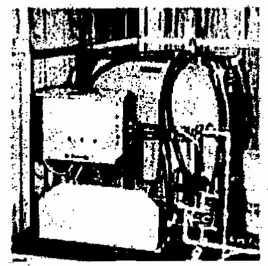
❶ノズル径をご指定ください。
**細霧ノズルP**
防除用(ノズル径0.3mm)
**細霧ノズルS**
防除用(ノズル径0.4mm)
❷ノズルピッチをご指定ください。
900mmピッチと1800mmピッチでセットアップできます。
❸セット数量をご指定ください。



**細霧ノズルPセット**
ノズルピッチ1800mm、ノズル0.3mm/16個、全長28.8m、コードNo.330938
**細霧ノズルSセット**
ノズルピッチ1800mm、ノズル0.4mm/16個、全長28.8m、コードNo.330940



## システムの心臓、全自動細霧ユニット。



◎残圧抜きの電磁弁を装備。ポンプの電源が切れると弁が開き配管内の薬剤をタンクに戻し、噴霧停止後のノズルからのボタ落ちを防ぎます。
◎5μmと200μmの2重フィルターで水中の小さなゴミもシャットアウトします。
◎給水タンクには水位センサー付きで、渇水時は自動停止します。
◎モータ過負荷保護機能付です。

New type アルティフロー動噴搭載

【基本構成】◎ポンプ・エア・チャンバー、調圧弁付 ◎モータ(単相100V〜三相200V) ◎タイマー ◎ラインフィルター:5μm、200μm ◎給水タンク(水位センサー付) ◎残圧抜き電磁弁
※細霧ノズルの設置数に合わせてポンプとモータを選定します。

お客様の声

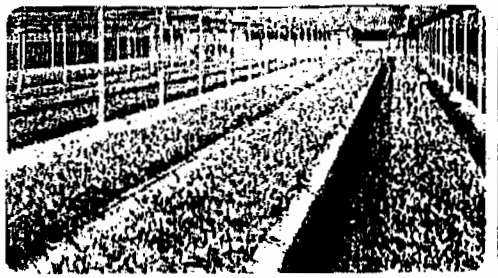
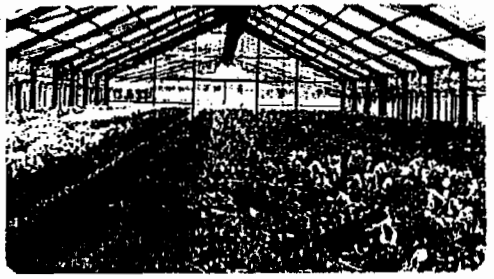
導入して3年目ですが葉面散布の回数が多いので大変楽になりました。
阿部 隆 様

## 設置例

ハウスの規模、形状、作物などに適した設置設計を承ります。

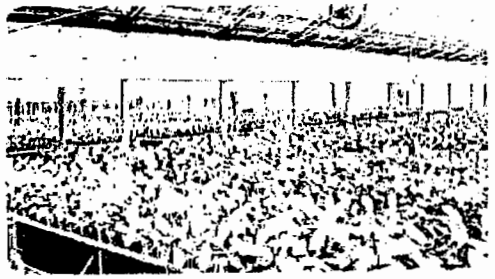
お気軽にご相談ください。

DIKシステムは 安全・省労力・快適 な施設園芸を実現します

## アグリ・イノベーション 技術革新なくして成長なし

論より成果・論より実績・論より実力・論より証拠



多目的細霧システムはよりよい施設を完成させるために専門知識をもった下記の地区代理店へ御用命下さい。

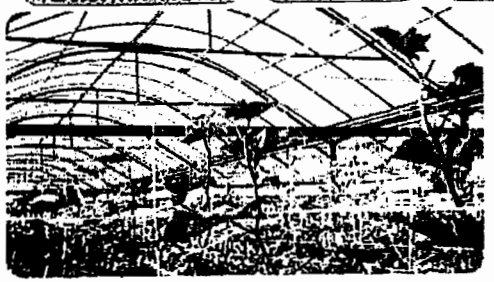
代理店


施設園芸の水をリードする
株式会社DIKアグリワーカーズ
AGRI WORKERS


たれにも負けない、野菜・花・果物をつくる

# 栽培環境革命

細霧無人防除 細霧冷房 湿度コントロール 細霧葉面散布



## DIK多目的細霧システム

DIK多目的細霧システムは選ばれて全国施設の75%以上の納入実績!

施設園芸の水をリードする
株式会社DIKアグリワーカーズ
AGRI WORKERS

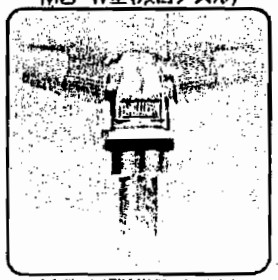
# DIK多目的細霧システムについて

- バイアス噴霧システムは世界No-1の栽培技術を確立した日本の施設園芸をベースにDIKが世界に先がけて技術開発した世界に類のない多目的細霧システムです。
- 1つのシステムで無人防除・細霧冷房・湿度コントロール・葉面散布の4つの目的を確実に成功させ、しかも省力効果の高いシステムはDIKだけがもつ最大特長です。
- ハード(システム機材)の提供だけでなく、システムを効果的に利用するノウハウや栽培情報を提供できるのは、世界で1社 20年のキャリアと75%以上の納入実績をもつDIKだけができる大きな特長です。

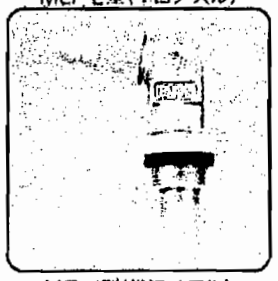
## DIKバイアス噴口ノズルの特長とノズルの種類

多目的バイアス噴口ノズル

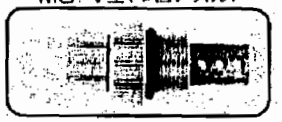
MS-W型(双口ノズル)



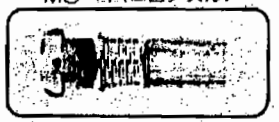
MS-L型(単口ノズル)



MS-V型(単口ノズル)



MS-I型(単口ノズル)



- DIK多目的バイアス噴口ノズルは、多目的利用のためにDIKが独自開発した世界に類のない高性能を確立した施設園芸専用ノズルです。
- DIK多目的バイアス噴口ノズルは、円錐角度80～82度で瞬間に4mもの立体噴霧します。
  この拡散力は細霧ノズルとしては、世界No-1の実力です。
- DIKバイアス噴口ノズルは50kg/cm以上の高圧力使用も可能ですが、15～20kg/cmの中圧力で高性能を発揮します。低い圧力で高い性能を発揮できるのが最大特長です。

## DIKフォグジェッター細霧ノズルの性能と仕様

| ノズル記号 | 型式 | 噴霧方向 | 圧力 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 水量 | 噴霧距離(m) | 開散角度 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MS-I-1 | 単口ノズル | ⇐ | 60 | 90 | 120 | 150 | 170 | 190 | 220 | 250 | 280 | cc/毎分 | 1.6 | 80 |
| MS-I-2 | 単口ノズル | ⇐ | 75 | 110 | 150 | 190 | 220 | 250 | 280 | 300 | 320 | 〃 | 2.0 | 82 |
| MS-I-3 | 単口ノズル | ⇐ | 100 | 160 | 210 | 250 | 280 | 300 | 340 | 370 | 400 | 〃 | 2.0 | 82 |
| 多目的L型ノズル | | | | | | | | | | | | | | |
| MS-I-1L | 単口L型 | ⇦ | 60 | 90 | 120 | 150 | 170 | 190 | 220 | 250 | 280 | cc/毎分 | 1.6 | 80 |
| MS-I-2L | 単口L型 | ⇦ | 75 | 110 | 150 | 190 | 220 | 250 | 280 | 300 | 320 | 〃 | 2.0 | 82 |
| MS-I-3L | 単口L型 | ⇦ | 100 | 160 | 210 | 250 | 280 | 310 | 340 | 370 | 400 | 〃 | 2.0 | 82 |
| 多目的バイアス噴口ノズル | | | | | | | | | | | | | | |
| MS-I-1W | 双口ノズル | ⇔ | 120 | 180 | 240 | 300 | 340 | 380 | 440 | 500 | 560 | cc/毎分 | 3.2 | 80 |
| MS-I-2W | 双口ノズル | ⇔ | 150 | 220 | 300 | 390 | 440 | 500 | 560 | 600 | 640 | 〃 | 4.0 | 82 |
| MS-I-3W | 双口ノズル | ⇔ | 200 | 360 | 420 | 600 | 560 | 620 | 680 | 740 | 800 | 〃 | 4.0 | 82 |

多目的バイアス噴口ノズル(W型)1個で他社細霧ノズルの2個分の性能です。

# 比較・検討されて選ばれるのはDIK

## DIK多目的細霧ノズルの他の追随をゆるさない最高度メカニズム

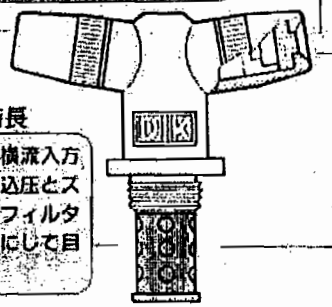
DIKだけの最大特長

DIKのノズル開発技術で生れた独自開発機構が微粒子噴霧でありながら驚異的なスピード拡散を生み出します。

噴口はDIKだけが細霧ノズルに開発導入した高純度アルミナーセラミックス。

セラミックスにも多くの種類があります。
DIKの高純度アルミナーセラミックスは、ステンレスの約30倍(モス硬度9)の硬さとステンレスの3倍(強アルカリ)、20倍(硫酸)の耐薬品性をほこります。

実用新案出願



DIKだけの最大特長

円筒形フィルターの横流入方式が残液回収時の引込圧とスピードを利用して、フィルターの逆流洗浄を確実にして目づまりを防ぎます。

DIKだけの最大特長

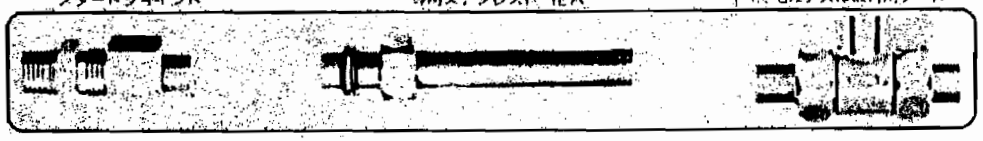
多目的細霧システムを開発したDIKが永年の実績から技術開発した、12の円形流入口をもった円筒形立型フィルターが噴口の目づまりを確実に防ぎ優れた噴霧状態を維持します。

(注 告)
DIK多目的細霧ノズルは実用新案出願・意匠出願されています。名称は商標出願されています。

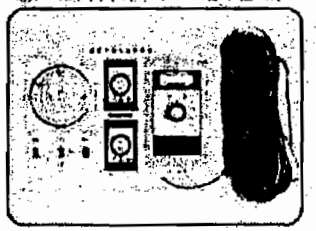
## DIK多目的細霧システム関連機器・資材

DIKは最高度の多目的細霧施設を完成させるために、多目的細霧システムの開発メーカーとしての20年の実績と開発技術力でDIK独自の優れた関連機器・資材を提供いたします。
DIK細霧システムは専用ステンレス管利用も塩ビ管(VP)利用もできます。

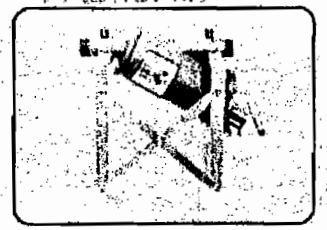
スタートジョイント　専用ステンレス管 12A　DIK 細霧ノズル取付用チース



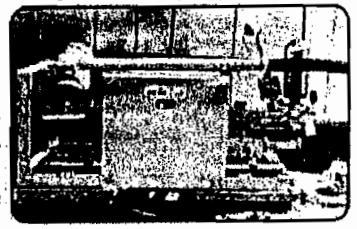
DIK 細霧システムフォグコントローラー
DP-150-D 自動湿度コントロール
DP-150-N 自動タイマーコントロール



DIK 細霧システム専用フィルター
FY-200(Y型フィルター)



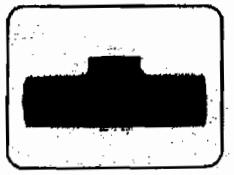
DIK 送水ユニット 給湿セット型



洗浄・排水バルブ
FV-13

回収・排水バルブ
電磁弁

塩ビ配管用
細霧ノズル取付用チース



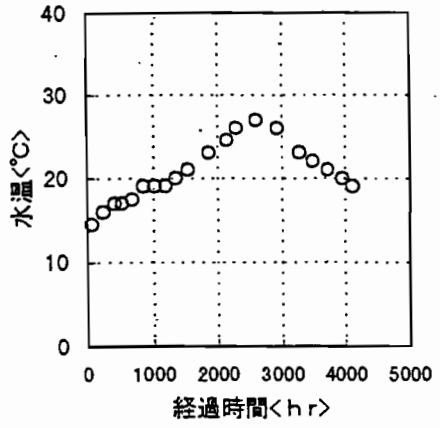
- その他の関連機器
- 空中配管固定ボルト
- 引張用ワイヤー
- 固定バンド
- 各種バルブ

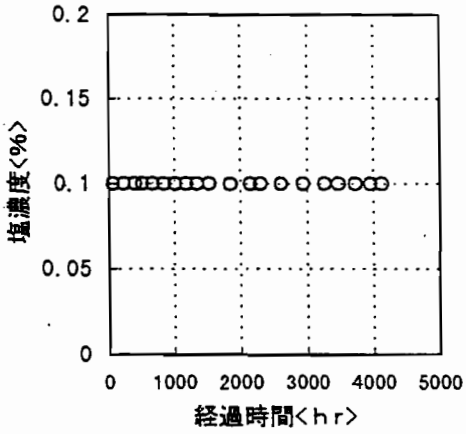
電解法による次亜塩素酸含有酸性水生成装置耐久試験結果

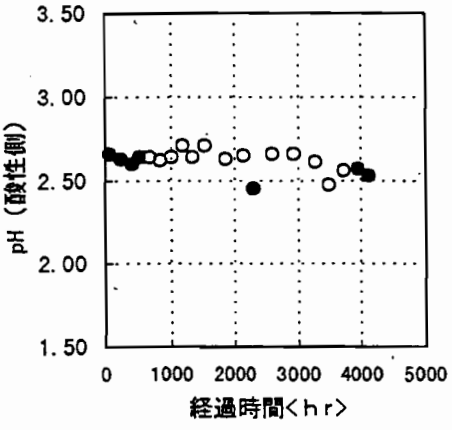
【目的】
生成装置とその生成水のｐＨ及び有効塩素濃度の
長期にわたる安定性を試験により求める。

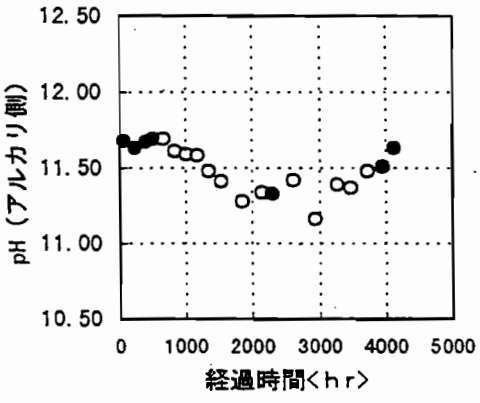
【結論】
生成装置は長期にわたり安定して自主規格を満たす
次亜塩素酸含有酸性水を製造できた。

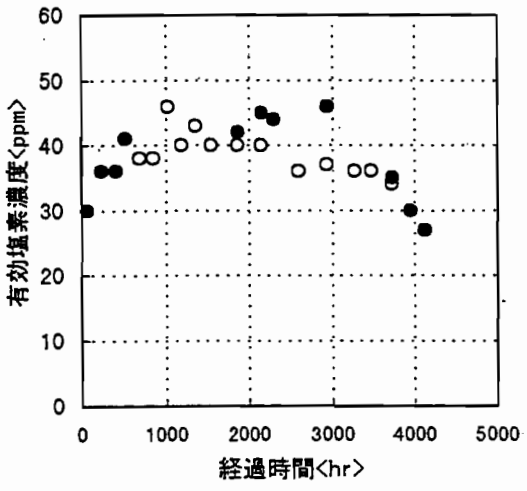
試験年月日：平成７年５月１日より平成７年10月31日まで
試験条件：連続運転（長期休暇時は停止）
装置：ROX-25A2（電極水準41-660, 661）
原水：豊明市水道水
食塩：食塩（日本たばこ産業社製、NaCl　99.0%以上）
電源：100Ｖ，60Hz
流量：2.5（L／min）
室温：35℃
水温：水道水温
場所：ホシザキ電機㈱社内耐久棟
試験責任者：山本美紀夫
試験担当者：阿知波信夫
ｐＨ測定：pHﾒｰﾀｰ　HM-10P（TOA社製）
有効塩素濃度測定：ヨウ素滴定法

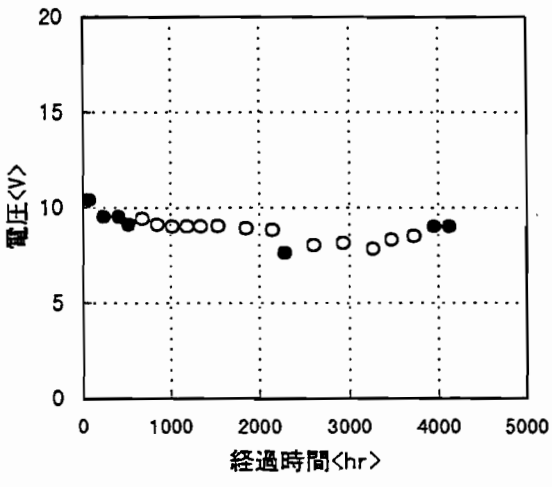

水温<℃>
40
30
20
10
0
0 1000 2000 3000 4000 5000
経過時間<hr>


塩濃度<%>
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0 1000 2000 3000 4000 5000
経過時間<hr>

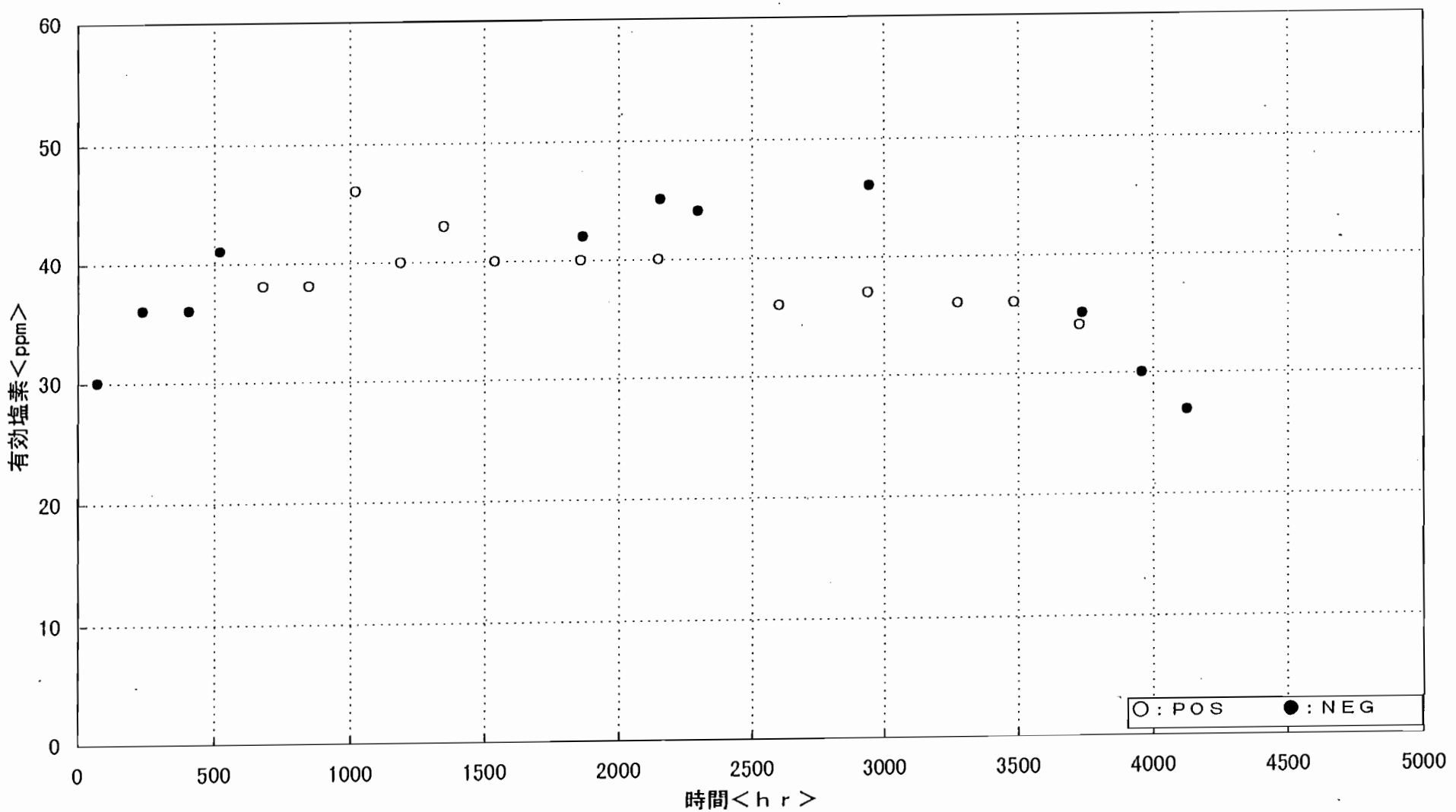

pH（酸性側）
3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
0 1000 2000 3000 4000 5000
経過時間<hr>


pH（アルカリ側）
12.50
12.00
11.50
11.00
10.50
0 1000 2000 3000 4000 5000
経過時間<hr>


有効塩素濃度<ppm>
60
50
40
30
20
10
0
0 1000 2000 3000 4000 5000
経過時間<hr>


電圧<V>
20
15
10
5
0
0 1000 2000 3000 4000 5000
経過時間<hr>

（ 4126hr終了）


60
50
40
30
20
10
0
有効塩素＜ppm＞
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
時間＜ｈｒ＞
○：POS
●：NEG

NaCl と KCl 電解による電解次亜塩素酸水の液性測定試験結果

【目的】

特定防除資材として申請している装置は本来厨房用の NaCl 電解を目的とした装置である。そこで、同装置で KCl を電解した場合の電解次亜塩素酸水の主要要因である pH と有効塩素濃度がどの程度異なるかを測定する。

【結論】

以下に示す通り、NaCl 電解と KCl 電解では生成水の pH、有効塩素濃度に差はなかったことから、同装置を特定防除資材用に流用することは可能である。

（試験レポート No.6G1A0-T-37078）

試験年月日：平成 16 年 9 月

試験条件

装置：ROX－15SA

原水：豊明市水道水

助剤：塩化カリウム（米山薬品工業社製、KCl　99.0%以上）

　　食塩（塩事業センター、NaCl　99.5%以上）

電源：100 V，60 Hz

流量：1.5（l／min）

室温：30±5℃

水温：水道水温（25℃）

場所：ホシザキ電機㈱農業用ハウス内

pH：2.55

有効塩素濃度：55.0（mg／kg）

試験責任者：阿知波信夫

試験担当者：齊藤洋介

pH 測定：pH メーター　HM－10P（TOA 社製）

有効塩素濃度測定：ヨウ素滴定法