

電解次亜塩素酸水の論点整理

＜これまでの合同会合の審議における論点＞

- 論点 1：同一地域に電解次亜塩素酸水を長期間散布しても、ダイオキシン類の生成の問題がないか検討が必要
- 論点 2：電解次亜塩素酸水を散布した際に生じるハウス内の塩素ガス濃度について長時間の実測データが必要（植物体や土壤に付着した電解次亜塩素酸水から塩素ガスが発生し、その濃度が高くないか）
- 論点 3：電解次亜塩素酸水の散布によるハウスの腐食について検討が必要

＜上記論点に関して新たに提供された情報＞

上記の論点の検討に資するため、新たに電解次亜塩素酸水のハウス内散布による影響調査結果が提供された（別紙 1）。

○調査対象

・試験区

場所：鉄骨製ビニールハウス（千葉県内の野菜農家）

築年数：15 年

使用開始時期：平成 15 年 8 月から現在まで

使用頻度：毎年 4 月から 11 月までの 8 ヶ月間、週 2 回程度

電解次亜塩素酸水：塩化カリウムと飲用適の水を用いて製造
pH2.65、有効塩素濃度 40ppm

1 回あたりの散布量：約 170L/10a（散布時間 3 分）

・対照区（電解次亜塩素酸水を散布していない）

場所：鉄骨製ビニールハウス（電解次亜塩素酸水の影響は及ばない試験区からおおよそ 3km 離れた地点）

築年数：12 年

○調査日

調査日：平成 22 年 4 月 1 日（気温 18℃、天候くもり）

○調査内容

- ・土壤中のダイオキシン類の分析：平成 22 年 4 月報告
（ハウス中央付近の表層の土（地下約 5 cm まで）の土を約 200g を採取し測定）
- ・ハウス内塩素ガス濃度の測定：平成 22 年 8 月報告
（地上から約 1.5m のポイントにて検知管により測定）
- ・ハウスへの腐食影響に関する調査：平成 22 年 8 月報告（目視による調査）

＜論点 1 の検討に資する試験結果＞

電解次亜塩素酸水を散布後の土壤中におけるダイオキシン類の生成についての試験結果

上記ハウス内の土壤（試料 A）及び電解次亜塩素酸水を散布していないハウス内の土壤（試料 B）中のダイオキシン類の濃度を測定した結果、試料 A が 5.0pg-TEQ/g-dry、試料 B が 4.7pg-TEQ/g-dry であった。

(参考)

- ・ダイオキシン類による土壌の汚染に係る環境基準：1,000 pg-TEQ/g-dry
- ・土壌中のダイオキシン類濃度調査結果（平成 21 年 環境省(別紙 2)）

	一般環境 把握調査	発生源周辺状況 把握調査	合計
調査数	831 地点	242 地点	1073 地点
平均値(pg-TEQ/g)	2.8	4.1	3.1
濃度範囲(pg-TEQ/g)	0～190	0.00096～170	0～190

<論点 2 の検討に資する試験結果及び考察>

電解次亜塩素酸水を散布した際に生じるハウス内塩素ガス濃度についての試験結果及び考察

- ・電解次亜塩素酸水に浸漬させた直後のカット野菜や電解次亜塩素酸水に灌水させた直後の土壌の有効塩素濃度を測定したデータがあり、いずれも有効塩素（HC10 や C10）が検出されないとの結果が得られている（別紙 3、4）。その理由としては、有効塩素が野菜や土壌に触れると直ちに反応し、活性の低い無機塩化物や有機塩化物に変化するためと考えられる。また、その反応は不可逆であり、反応後にこれらの塩化物が塩素ガスに変化する可能性は少ないと考えられる。
- ・以上のことから、作物や土壌に付着した電解次亜塩素酸水由来の塩素ガスが発生する可能性は低く、従って、ハウス内の塩素ガス濃度は、電解次亜塩素酸水散布直後が最も高いと考えられる。
- ・電解次亜塩素酸水を散布直後のハウス内塩素ガス濃度を測定した結果、0.025ppm であった（参考 作業環境評価基準値 0.5ppm）。

<論点 3 の検討に資する観察結果>

電解次亜塩素酸水の散布によるハウスの腐食についての観察（目視）結果

上記ハウス及び電解次亜塩素酸水を散布していないハウスの錆の状況は以下の写真のとおり（別紙 1・P 5、6）。



試験区（築 15 年）



対照区（築 12 年）

電解次亜塩素酸水の過去の検討内容について

(1) 有効塩素濃度について **解決済み**

(論点)

装置の種類により有効塩素濃度がどの程度変わるかを示す資料が必要（第6回合同会合）。

(対応)

有効塩素*濃度について薬効及び安全性を担保できる範囲のものを特定防除資材の対象とすることを提案（第7回合同会合）。

なお、特定農薬の指定にあたり要件を設けることについては、事務局より可能と回答（第6回合同会合）。

(論点)

製造後、時間とともに有効塩素濃度がどの程度減少するかという情報を使用者に対して提供すべき（第6回合同会合）。

(対応)

電解次亜塩素酸水の有効塩素濃度の安定性に関する試験結果から、直射日光が当たらないような条件であれば安定性が高いとの結論（第7回合同会合資料10 概要81）。

* 有効塩素とは、 HClO や $\text{ClO}\cdot$ などの反応性の高い塩素化合物で、水中では Cl_2 と平衡状態にある。

(2) 臭素酸濃度について

解決済み

(論点)

原材料の品質に関する規定がないため、臭素の多い原材料を用いた場合に電解次亜塩素酸水中の臭素酸の濃度が高くなる可能性がある。また、現在のデータでは臭素酸が作物にどの程度残留するのか分からないため、ワーストケースでどのようになるのかの確認が必要（第6回合同会合）。

(対応)

原材料として食塩、塩化カリウムを用いた場合の試験結果から、塩化カリウム等臭素濃度の低いものを原材料として用いるのであれば、生成する臭素酸量は問題とはならないとの結論（第7回合同会合資料10 概要82、83）。

(3) 亜塩素酸濃度及び塩素酸濃度について **解決済み**

(論点)

塩素酸及び亜塩素酸の濃度についての資料が必要（第6回合同会合）。

(対応)

塩化ナトリウムを用いて製造した電解次亜塩素酸水中の塩素酸及び亜塩素酸濃度に関する資料を提出（第7回合同会合資料10 概要84）。

(4) 特定防除資材の検討対象とする電解次亜塩素酸水の要件について

→ 提案の条件で試験をスタート

(論点)

不純物が生成する可能性があることから、特定農薬に指定するにあたっては、一定の要件を設ける必要があるのではないか（第7回合同会合事務局提案）。

(対応)

事務局から、今後検討を行う電解次亜塩素酸水の要件について提案した。その取扱いを審議した結果、以下の条件で試験をスタートすることが了承された（第10回合同会合）

「塩化カリウムまたは塩酸と飲用適の水を用いて生成された電解次亜塩素酸水であって、pH6.5以下、有効塩素濃度10～60mg/kgのもの」

(5) 魚毒性試験に関する資料について

解決済み

(論点)

農家等が電解次亜塩素酸水を散布した際に、魚類等へも影響がないよう確認が必要（第6回合同会合）。

(対応)

電解次亜塩素酸水のコイに対する LC_{50} は、登録農薬における魚毒性の判定基準に照らすと、最も魚毒性が低いA類に該当する。

また、水産動植物への毒性試験結果より試算した登録保留基準値は190 mg/Lとなるが、仮に電解次亜塩素酸水を水田に散布した場合の環境中予測濃度(PEC Tier1)は15.1 mg/Lであり、これは登録保留基準に比して十分に低いことから、魚類等への影響は少ないと考えられる（第9回合同会合）。

(6) 陰極（アルカリ）側の排水について

解決済み

(論点)

電解次亜塩素酸水を生成する際の副産物である陰極側から得られる水溶液の排水処理について確認が必要。

(対応)

電解次亜塩素酸水製造装置の取扱い説明書に適切な処理方法を記載すると
の結論（第9回合同会合製造装置メーカーの報告）。

(7) ダイオキシン類について

(論点1)

ダイオキシン類が生成する可能性が否定できないため、同一地域に電解次亜塩素酸水を長期間散布しても、ダイオキシン類の生成の問題がないか検討が必要（第9回合同会合）。

(対応)

本合同会合で検討。

(8) 使用に伴い発生する塩素ガス等の影響について

(論点2)

作業安全の観点から、電解次亜塩素酸水を散布した際に生じるハウス内の塩素ガス濃度について長時間の実測データが必要(植物体や土壌に付着した電解次亜塩素酸水から塩素ガスが発生し、その濃度が高くなるか)。

(対応)

本合同会合で検討。

(論点3)

電解次亜塩素酸水の散布による、ハウスの腐食について検討が必要。

(対応)

本合同会合で検討。

なお、製造中の機械から発生する塩素及び水素ガスに由来する問題については、特定防除資材の安全性等には直接関わらない事項であるため、合同会合では検討しないと整理された(第7回合同会合)。

1. 目的

強酸性電解水の特定防除資材申請をするにあたり、下記審議の内容を受けて(1)強酸性電解水をハウス内で散布した際に生じる塩素の気中濃度、(2)強酸性電解水の散布によるハウスの腐食、(3)長期に渡り強酸性電解水を散布した土壌のダイオキシン類濃度、を調査した。

農業資材審議会農薬分科会特定農薬小委員会及び中央環境審議会
土壌農薬部会農薬小委員会合同会合(第9回) から抜粋

特定防除資材の指定に向けた具体的な資材の検討について

事務局から、継続審議となっている電解次亜塩素酸水について、これまでの合同会合における指摘事項に対する検討状況について説明がなされた。その結果、委員からは、以下の事項について指摘があった。

- ・作業安全の観点から電解次亜塩素酸水をハウス内で散布した際に生じる塩素の気中濃度の長時間実測データが必要。
- ・電解次亜塩素酸水の散布による施設の腐食について検討が必要。
- ・電解次亜塩素酸水を土壌に散布後のダイオキシン類の生成に関する試験について、同一地域に散布を長期間実施しても問題がないことが確認できる過酷試験が必要。
- ・電解次亜塩素酸水の生成装置は多様であり、また生成条件により違いが生じるため、条件を設定する等の検討が必要。

等の意見が出され、次回以降の合同会合で検討することとされた。

* 議事録では強酸性電解水の名称を電解次亜塩素酸水としており、本報告書でも電解次亜塩素酸水と表記する。

2. 結論

(1) 塩素濃度

最も塩素濃度が高い電解次亜塩素酸水散布直後で 0.025ppm と極低濃度である。

(2) 施設の腐食

電解次亜塩素酸水の散布が錆の発生に及ぼす影響は極めて小さい。

(3) ダイオキシン類濃度

電解次亜塩素酸水の土壌への長期散布によるダイオキシン類の生成は認められない。

3. 調査方法

3.1 日時・場所

調査日: 2010 年 4 月 1 日、天候: 曇り、気温: 18℃

栽培種: 大葉、トマト、生姜

Copy
先行開発係(全員)
営業2課(石川K、名郷L)

Approved



Checked



Written



3.2 電解次亜塩素酸水、散布方法

電解水生成装置: ROX-20TA

設置日: 2003 年 8 月 8 日

電解次亜塩素酸水: pH 2.65、塩素濃度 40ppm*、水温 16°C

電解補助剤: 塩化カリウム

散布量: 3 分間で 225L を 1300m² に散布

散布頻度: 作物を育てている 4 月-11 月までの 8 ヶ月の間で週 2 回散布

換気: 散布時は窓を閉め換気を行わない

* 電解次亜塩素酸の塩素濃度は通常の使用濃度である。

3.3 ハウス見取り図

電解水散布ハウス

(縦横ともに約 36m、高さは屋根まで 4.3m)

【写真】

A ハウス外観(材質は鉄と亜鉛メッキ鉄)

B 大葉

C 電解次亜塩素酸水貯水タンク

1000L タンク×8 個

D 土壌サンプリングポイント

(電解次亜塩素酸水散布土壌、試料 A)

表層から 5cm までの土をサンプリング

E 塩素濃度測定ポイント

(地面から約 1.5m)

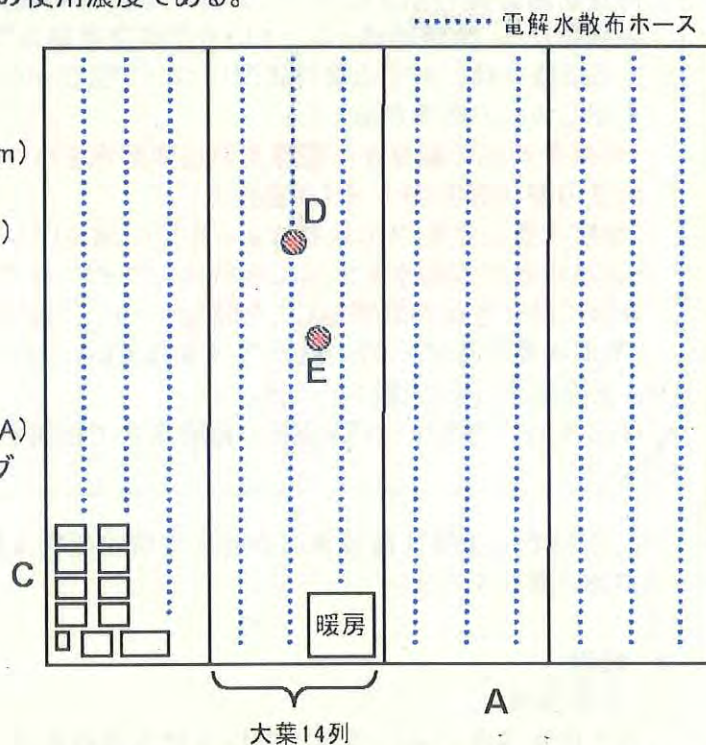


図1 電解水散布ハウス見取り図(縮尺 1/400)

電解水未散布ハウス(約 24m × 20m)

【写真】

F ハウス外観(材質は鉄と亜鉛メッキ鉄)

電解水を散布していない土壌のサンプリングは
図2のGで行った。

(電解次亜塩素酸水未散布土壌、試料 B)

表層から 5cm までの土をサンプリング

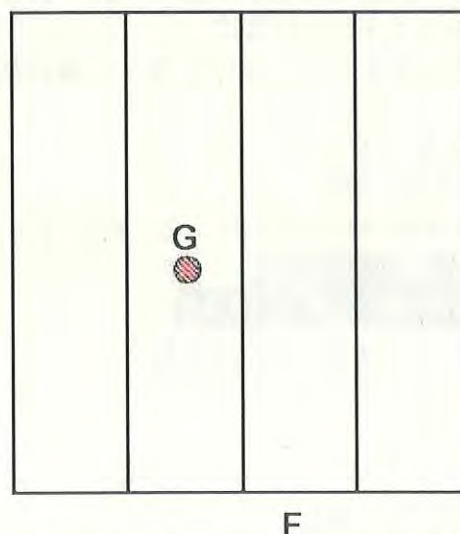


図2 電解水未散布ハウス見取り図(縮尺 1/400)



写真1 Aハウス外観



写真2 B大葉



写真3 C電解次亜塩素酸水タンク



写真4 D土壌サンプリングポイント



写真5 E塩素濃度測定ポイント



写真5 Fハウス外観

3.4 塩素濃度

図1 ハウス見取り図Eの約1.5mの高さの塩素濃度を検知管(株)ガステック、No.8La)で測定した。

3.5 施設の腐食

2003年8月から電解次亜塩素酸水を散布していたハウスと、散布していないハウスの錆の状態を写真に記録した。

3.6 ダイオキシン類濃度

2003年8月から電解次亜塩素酸水を散布していたハウスの土壌(試料A、採取地:図1見取り図D)と散布していないハウスの土壌(試料B)を採取し、ダイオキシン類濃度の分析を(株)ユニケミーに依頼した。

4. 結果

4.1 塩素濃度

塩素濃度が最も高くなる散布直後の塩素濃度を測定したところ塩素濃度は 0.025ppm であった。この値は作業環境評価基準(許容濃度)の 0.5ppm を大幅に下回っており作業者の安全性に問題ないと言える。濃度が低い理由として、塩素成分(次亜塩素酸)は酸化作用を有しており、接触した物質を酸化させると同時に自身が還元され分解していくためと考えられる。

【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
35ppm	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



写真6 散布中



写真7 吸引後検知管

4.2 施設の腐食

電解次亜塩素酸水を長期間散布したハウス(築 15 年、散布期間約 6 年半)



写真 8 電解次亜塩素酸水を散布したハウス

電解次亜塩素酸水の散布を行っていないハウス(築 12 年、散布なし)



写真9 電解次亜塩素酸水を散布していないハウス

両ハウスとも錆が確認されその程度も同等のレベルであることから、錆は経年変化によって発生したもので電解次亜塩素酸水散布の影響は極めて小さいと考えられる。また錆は鉄材で多く見られ、鉄の亜鉛メッキ材では少ない。このことから錆の発生にはハウスの築年数や電解次亜塩素酸水の使用よりも金属の材質の影響が大きいと考えられる。

4.3 ダイオキシン類濃度

土壌試料 A、B のダイオキシン類検査報告書(株ユニケミー)を本報告書の末に添付する。電解次亜塩素酸水を散布した土壌(試料 A)と散布していない土壌(試料 B)のダイオキシン類は、試料 A で 5.0pg-TEQ/g-dry、試料 B で 4.7pg-TEQ/g-dry と同程度であり、電解次亜塩素酸水はダイオキシン類の発生に寄与していない。

試料名	採取場所	採取日時	採取者	採取方法
土壌試料 A	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 B	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 C	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 D	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 E	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 F	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 G	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 H	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 I	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 J	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 K	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 L	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 M	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 N	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 O	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 P	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 Q	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 R	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 S	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 T	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 U	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 V	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 W	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 X	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 Y	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取
土壌試料 Z	工場敷地内	2019年10月10日	〇〇〇	採取

検査報告書

第 10-04013501 号

平成 22 年 4 月 16 日

ホシザキ電機 株式会社 御中

特定計量証明事業所 認定番号 N-0041-01

計量証明事業愛知県知事登録 第 683 号

株式会社 コーポレーション

事業所 名古屋市中村区佐田三丁目 11 番 1 号

事業所 名古屋市中村区佐田三丁目 8 番 18 号

TEL 052-658-5000 FAX 052-658-0034

計量管理者

平成 22 年 4 月 6 日に受け入れた下記の試料に対する検査の結果を次のとおり報告します。

試料の種類	土壌			
採取場所	*****			
採取日時	*****			
採取者名	*****			
検査の対象	単位	検査の結果	検査の方法	特記事項
ダイオキシン類	pg-TEQ/g-dry	毒性当量(等量) 5.0	平成 17 年環境省告示 第 92 号 第 1 の 1 (生物検定法)	・濃度は乾燥基準で 示す 定量下限： 0.4pg-TEQ/g-dry 検出下限： 0.2pg-TEQ/g-dry 試料名：A 1 ページ / 総 1 ページ
		以下余白		