

明 細 書

発明の名称：殺菌水生成装置および殺菌洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、殺菌水生成装置および殺菌洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、希薄な食塩水等の電気分解で陽極側に生成される強酸性電解水が、強力な殺菌作用を示すことから、様々な分野で注目を集めている。強酸性電解水が殺菌力を有する要因として、 $\text{pH} 2.7$ 以下の低 pH 、 $+1100\text{ mV}$ 以上の高 ORP という強酸性電解水の特性値が、 $\text{ORP} + 900 \sim -400\text{ mV}$ 、 $\text{pH} 3 \sim 10$ の微生物の生育範囲（例えば、非特許文献1参照）を逸脱していることがあげられていた。しかし、その後の研究により、現在では、電解時に発生する次亜塩素酸を主体とする有効塩素の酸化力によるものである、という説が有力視されている（例えば、非特許文献2または3参照）。

[0003] 強酸性電解水の殺菌作用は、電極より発生するラジカル種は関与していないと考えられている（例えば、非特許文献4参照）。すなわち、ラジカルは、不対電子を持つため、一般に反応性に富み、不安定で短寿命である。水酸化ラジカルは、特に反応性が高く、寿命が短いラジカルであり、酸性電解水の作用因子としてよく議論されるが、電子スピン共鳴（ ESR ）スピントラップ法での解析で水酸化ラジカルの信号は検出されなかったこと（例えば、非特許文献5または6参照）、および、生成後長時間保存した酸性電化水においても高い殺菌活性が保持されていることから、水酸化ラジカルが酸性電解水の殺菌基盤になることはないと考えられている（例えば、非特許文献7参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Becking, L.G.M.B., Kaplan, I.R., Moore, D., “Limits of

the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials”, J. Geolog., 1960, 68, p.243-284

非特許文献2：堀田国元、「機能水の利用 強酸性電解水の殺菌機構と応用」、食品と開発、1998年、33、p.5-7

非特許文献3：岩沢篤郎、中村良子、「酸性電解水と擬似的酸性水との殺菌効果の比較検討」、感染症学雑誌、1996年、70、p.915-922

非特許文献4：土屋桂、堀田国元、「酸性電解水の化学 A critical review on the chemical bactericidal factors of the acidicelectrolyzed water」、拓殖大学理工学研究報告、2004年、9、p.21-30

非特許文献5：米盛重明、他、「強酸性電解生成水溶液中のヒドロキシルラジカルの電子スピン共鳴法による解析」、日本化学会誌、1997年、7、p.497-501

非特許文献6：鈴木弘子、他、「酸化電位水に含まれる活性酸素」、日本歯科保存学雑誌、1998年、41、p.975-982

非特許文献7：土屋桂、堀田国元、「酸性電解水の殺菌基盤としての化学的要因の分析」、機能水研究、2004年、2、p.75-80

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 次亜塩素酸ナトリウムがアルカリ性のため、粘膜をいため、人体に悪影響を与えるのと比べ、強酸性電解水は、人にも環境にも安全であるため、殺菌洗浄剤としてのさらなる利用が期待されており、強酸性電解水の殺菌力や洗浄効果をさらに高める技術の開発が望まれている。

[0006] 本発明は、このような課題に着目してなされたもので、酸性電解水の殺菌力や洗浄効果を高めることができる殺菌水生成装置および殺菌洗浄方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明に係る殺菌水生成装置は、塩化物を含む電解質水溶液を電気分解して酸性電解水を生成する電気分解装置と、前記

電気分解装置で生成された酸性電解水を貯水可能に、前記電気分解装置に接続された酸性水用容器と、前記酸性水用容器内の酸性電解水から発生する塩素ガスを回収し、その回収した塩素ガスをバブリングにより前記酸性水用容器内の酸性電解水に供給するよう設けられた塩素ガス循環手段と、を有することを特徴とする。

[0008] 本発明に係る殺菌洗浄方法は、電気分解装置により塩化物を含む電解質水溶液を電気分解して酸性電解水を生成し、生成された前記酸性電解水から発生する塩素ガスを回収し、その回収した塩素ガスをバブリングにより前記酸性電解水に供給して殺菌水を生成し、その殺菌水で対象物を洗浄することを特徴とする。

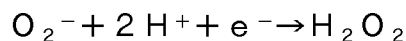
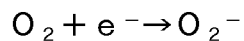
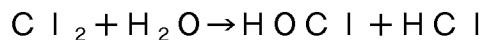
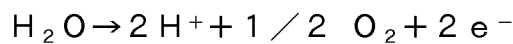
[0009] 本発明に係る殺菌洗浄方法は、本発明に係る殺菌水生成装置により生成された殺菌水を利用して、好適に実施可能である。本発明において、酸性電解水は、pH 2.7以下の強酸性電解水のほか、pH 2.7乃至5の電解水またはpH 5乃至6.5の微酸性電解水であってもよい。本発明に係る殺菌水生成装置および殺菌洗浄方法は、酸性電解水から発生する塩素ガスを回収し、その回収した塩素ガスをバブリングにより酸性電解水に供給することにより、酸性電解水中に溶存する次亜塩素酸の濃度を高めることができ、次亜塩素酸の働きによる殺菌力を高めることができる。また、バブリングにより、酸性電解水を攪拌するとともに、対象物の洗浄効果を高めることができる。塩素ガス循環手段は、酸性電解水への塩素ガスの供給口の高さまたは位置を動力または手動により調節可能であってもよい。この場合、対象物に塩素ガスを直接吹き付け、洗浄効果を高めることができる。

本発明に係る殺菌水生成装置および殺菌洗浄方法は、電気分解を行う電解質水溶液をpH調整剤によりあらかじめpH 3乃至5に調整しておくことにより、電気分解により生成される酸性電解水中に含まれる過酸化水素の量を増やすことができる。このため、酸性電解水に遷移金属やDMSOを添加して生成される水酸化ラジカルの量を増やすことができ、洗浄効果を高めることができる。pH調整剤は、塩酸(HCl)、酢酸(CH₃COOH)などの

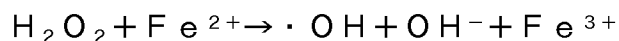
酸から成ることが好ましい。

[0010] 本発明に係る殺菌水生成装置は、前記酸性水用容器の内部に遷移金属を含む溶液を供給可能に設けられた遷移金属供給手段を有することが好ましい。本発明に係る殺菌洗浄方法は、生成された前記殺菌水に遷移金属を含む溶液を供給した後、前記対象物を洗浄することが好ましい。この場合、以下の原理によって洗浄効果を高めることができる。

[0011] すなわち、塩化物を含む電解質水溶液を電気分解すると、陽極側では、以下の化学反応式により過酸化水素が生成されると想定される。



[0012] このような過酸化水素が存在するならば、二価鉄などの遷移金属をこれに添加することにより、以下に示すようなフェントン（Fenton）反応が起これ、水酸化ラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）が生成される。



このため、電気分解で生成された酸性電解水に遷移金属を供給することにより、次亜塩素酸による殺菌力だけでなく、水酸化ラジカルによる抗菌活性作用も得られ、洗浄効果を高めることができる。特に、バブリングにより、酸性電解水中で遷移金属を含む溶液を攪拌して殺菌効果を高めることができる。

[0013] 本発明に係る殺菌水生成装置は、前記酸性水用容器の内部にジメチルスルホキシド（DMSO）またはジエチルスルホキシドを含む溶液を供給可能に設けられた添加物供給手段を有していてもよい。本発明に係る殺菌洗浄方法は、前記対象物を洗浄後の前記殺菌水にジメチルスルホキシドまたはジエチルスルホキシドを含む溶液を供給して第2殺菌水を生成し、その第2殺菌水で再び前記対象物を洗浄してもよい。この場合、以下の原理によって洗浄効

果を高めることができる。なお、以下、ジメチルスルホキシド（DMSO）の場合で説明するが、ジエチルスルホキシドでも同様である。

[0014] すなわち、図1（a）に示すように、DMSO〔 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 〕は、水酸化ラジカルの捕捉剤として知られている。しかし、DMSOは、 $\text{S}=\text{O}$ 二重結合を有しているため、この部分で分極が起こり、非常に大きな双極子モーメントを有している。このため、図1（b）に示すように、過酸化水素が存在する酸性電解水に添加されると、過酸化水素（ H_2O_2 ）の一電子還元反応で生成される OH^- が、分極したDMSOと反応する。このため、過酸化水素の一電子還元反応が強く促進され、水酸化ラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）の生成が増強されるものと考えられる。

[0015] 一方、DMSOは、酸性電解水に溶存した次亜塩素酸を分解してしまうため、次亜塩素酸による殺菌力と、水酸化ラジカルによる抗菌活性作用とを共存させることはできない。このため、酸性電解水の殺菌水に溶存した次亜塩素酸による殺菌力を利用して対象物を洗浄した後、その殺菌水にDMSOを添加して水酸化ラジカルを生成し、その水酸化ラジカルの抗菌活性作用を利用して再び対象物を洗浄することにより、洗浄効果を高めることができる。

[0016] なお、DMSOは、一般的に細胞保護剤などとして使用されており、人体への悪影響はなく、安全である。また、酸性電解水に遷移金属を供給してフェントン反応により水酸化ラジカルを生成した殺菌水には、過酸化水素がもはや存在していないため、これにDMSOを添加しても水酸化ラジカルは発生せず、DMSOは水酸化ラジカルの捕捉剤として機能する。また、DMSOは、次亜塩素酸を分解するため、その殺菌水を次亜塩素酸も水酸化ラジカルも含まないものに処理することができる。このため、洗浄後の殺菌水にDMSOを添加することにより、殺菌水を安全に排水処理することができる。

[0017] 本発明に係る殺菌水生成装置で、前記電気分解装置は、陽極側に生成される電解水に対して、1乃至2回電気分解を繰り返して前記酸性電解水を生成することが好ましい。本発明に係る殺菌洗浄方法で、前記電気分解装置は、陽極側に生成される電解水に対して、1乃至2回電気分解を繰り返して前記

酸性電解水を生成することが好ましい。この場合、電気分解のたびに酸性電解水のpHを下げるとともに、酸性電解水中の次亜塩素酸の濃度および過酸化水素濃度を高めることができる。このため、次亜塩素酸による殺菌力および、遷移金属やDMSOを添加して生成される水酸化ラジカルによる洗浄効果を高めることができる。なお、pH調整剤により電解質水溶液のpHをあらかじめpH3乃至5に調整しておく場合には、それだけで過酸化水素の量が増えるため、電気分解の回数を減らすことができる。

[0018] 本発明に係る殺菌水生成装置で、前記電解質水溶液は、塩化物として少なくとも塩化ナトリウムまたは塩化カリウムのいずれか一方を含むことが好ましい。本発明に係る殺菌洗浄方法で、前記電解質水溶液は、塩化物として少なくとも塩化ナトリウムまたは塩化カリウムのいずれか一方を含むことが好ましく、殺菌力を高めることができる。

[0019] 本発明に係る殺菌洗浄方法で、前記対象物は、医療器具、食品、調理用品、その他のいかなる物であってもよい。対象物が魚貝類の場合、魚貝類に含まれる有害な菌やウイルスを死滅・洗浄することができ、食の安全を高めることができる。特に、魚貝類が牡蠣の場合には、牡蠣に含まれるノロウイルスを死滅させて、ウイルス性食中毒を防ぐことができる。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、酸性電解水の殺菌力や洗浄効果を高めることができる殺菌水生成装置および殺菌洗浄方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1] (a) DMSOが水酸化ラジカル捕捉剤として働くときの化学式、(b) DMSOが、過酸化水素が存在する強酸性電解水に添加されたときの化学式である。

[図2] 本発明の実施の形態の殺菌水生成装置を示す概略側面図である。
[図3] 図2に示す殺菌水生成装置により、電解質水溶液として0.1%のNaCl水溶液を使用して電気分解したときに得られた強酸性電解水のESRスペクトルを示す図である。

ペクトルを示すグラフである。

[図4]図2に示す殺菌水生成装置により、電解質水溶液として1%のNaCl水溶液を使用して電気分解したときに得られた強酸性電解水のESRスペクトルを示すグラフである。

[図5]図2に示す殺菌水生成装置により、電解質水溶液として1%のNaCl水溶液を使用して、3回電気分解して得られた強酸性電解水の(a)生成直後、(b)24時間保存後のESRスペクトルを示すグラフである。

[図6]図2に示す殺菌水生成装置により、(a)電解質水溶液として1%のNaCl水溶液を使用して、1回電気分解して得られた強酸性電解水のESRスペクトル、(b)その強酸性電解水に FeSO_4 を添加したときのESRスペクトルを示すグラフである。

[図7]ESRデータから得られた DMPO-OH 濃度から、強酸性電解水中の過酸化水素濃度を求めるための検量線を示すグラフである。

[図8]図2に示す殺菌水生成装置により、(a)電解質水溶液として1%のNaCl水溶液を使用して電気分解したときに得られた強酸性電解水のESRスペクトル、(b)その電気分解後の強酸性電解水に、電気分解のたびに塩酸を添加したときのESRスペクトル、(c)電気分解後の強酸性電解水に、電気分解のたびに酢酸を添加したときのESRスペクトルを示すグラフである。

[図9]図2に示す殺菌水生成装置により、(a)pHが3乃至5になるよう電解質水溶液に酢酸を添加し、酸の再添加なしで電気分解を2回行ったときのESRスペクトル、(b)pHが3乃至5になるよう電解質水溶液に塩酸を添加し、酸の再添加なしで電気分解を2回行ったときのESRスペクトル、(c)電解質水溶液に純水を添加し、電気分解を2回行ったときのESRスペクトルを示すグラフである。

[図10]図2に示す殺菌水生成装置により、(a)電解質水溶液として1%のNaCl水溶液を使用して、3回電気分解して得られた強酸性電解水のESRスペクトル、(b)その強酸性電解水に100mMギ酸ナトリウムを添加

したときのESRスペクトルを示すグラフである。

[図11]図2に示す殺菌水生成装置により、(a)電解質水溶液として1%のNaCl水溶液を使用して、3回電気分解して得られた強酸性電解水のESRスペクトル、(b)その強酸性電解水に6.25mM、(c)25mM、(d)100mM、(e)1400mMのDMSOを添加したときのESRスペクトルを示すグラフである。

[図12]図2に示す殺菌水生成装置により、電解質水溶液として0.1%のNaCl水溶液を使用して、1回電気分解して得られた強酸性電解水に、水酸化ラジカル捕捉剤を添加したときの(a)抗菌活性、(b)遊離塩素濃度を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、図面に基づき、本発明の実施の形態について説明する。

図2乃至図12は、本発明の実施の形態の殺菌水生成装置および殺菌洗浄方法を示している。

図2に示すように、殺菌水生成装置10は、電気分解装置11とpH調整手段12と酸性水用容器13と塩素ガス循環手段14と酸性水循環手段15と添加物供給手段(遷移金属供給手段)16とアルカリ水用容器17とを有している。

[0023] 電気分解装置11は、内部が隔膜21により陽極室22と陰極室23とに区分けされた電解槽24と、陽極室22に配置された陽極25と、陰極室23に配置された陰極26と、陽極25と陰極26との間に電圧をかける電源27とを有している。電気分解装置11は、内部に塩化物を含む電解質水溶液を入れ、電源27で陽極25と陰極26との間に電圧をかけることにより電気分解を行うようになっている。また、これにより、陽極室22に酸性電解水が生成され、陰極室23にアルカリ性電解水が生成されるようになっていく。生成される酸性電解水は、pH2.7以下の強酸性電解水のほか、pH2.7乃至5.0の電解水またはpH5.0乃至6.5の微酸性電解水であってもよい。電気分解装置11は、陽極室22および陰極室23の下部に

、それぞれ生成された酸性電解水およびアルカリ性電解水を排水可能に設けられた陽極側排水管 28 および陰極側排水管 29 を有している。

[0024] なお、電解質水溶液は、塩化ナトリウム水溶液、塩化カリウム水溶液、またはこれらが混ざった水溶液から成っている。また、電気分解装置 11 は、電解槽 24 を 2～3 個有し、各電解槽 24 の陽極室 22 で生成される酸性電解水を次の電解槽 24 に移しながら、2～3 回電気分解を繰り返すよう構成されていてもよい。この場合には、最後の電解槽 24 の陽極室 22 で生成された酸性電解水を、陽極側排水管 28 から排水するようになっている。

[0025] pH 調整手段 12 は、pH 調整剤を収納した pH 調整剤用容器 30 と、pH 調整剤を pH 調整剤用容器 30 から電解槽 24 の内部に供給するためのポンプ 31 とを有している。pH 調整手段 12 は、pH 調整剤を電解槽 24 に供給することにより、電解槽 24 に収納された電気分解前の電解質水溶液の pH を、あらかじめ pH 3 乃至 5 に調整するよう構成されている。なお、pH 調整剤は、塩酸 (HCl)、酢酸 (CH_3COOH)、クエン酸などの有機酸から成ることが好ましい。

[0026] 酸性水用容器 13 は、電解槽 24 の陽極側排水管 28 に接続され、電気分解装置 11 で生成された酸性電解水を貯水可能に設けられている。酸性水用容器 13 は、貯水した酸性電解水から発生する塩素ガスが外部に漏れないよう、蓋 13a で密封されている。塩素ガス循環手段 14 は、ポンプ 32 を有し、酸性水用容器 13 の内部の酸性電解水から発生する塩素ガスをポンプ 32 で回収し、その回収した塩素ガスをバブリングにより酸性水用容器 13 の内部の酸性電解水に供給するよう構成されている。塩素ガス循環手段 14 は、酸性電解水への塩素ガスの供給口の高さまたは位置を動力または手動により調節可能であってもよい。この場合、対象物に塩素ガスを直接吹き付け、洗浄効果を高めることができる。

酸性水循環手段 15 は、ポンプ 33 を有し、酸性水用容器 13 の内部の酸性電解水をポンプ 33 で回収して、再び酸性水用容器 13 の内部に戻すよう構成されている。これにより、酸性水循環手段 15 は、酸性電解水から塩素

ガスを効果的に発生させるよう、酸性電解水を攪拌可能になっている。

[0027] 添加物供給手段（遷移金属供給手段）１６は、遷移金属を含む溶液またはジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）もしくはジエチルスルホキシドを含む溶液を収納した添加物用容器３４と、遷移金属を含む溶液またはジメチルスルホキシドもしくはジエチルスルホキシドを含む溶液を、添加物用容器３４から酸性水用容器１３の内部に供給するためのポンプ３５とを有している。添加物供給手段１６は、酸性水用容器１３の内部に貯水された酸性電解水に、遷移金属またはジメチルスルホキシドもしくはジエチルスルホキシドを添加可能になっている。

[0028] アルカリ水用容器１７は、電解槽２４の陰極側排水管２９に接続され、電気分解装置１１で生成されたアルカリ性電解水を貯水可能に設けられている。

[0029] 本発明の実施の形態の殺菌洗浄方法は、殺菌水生成装置１０により生成された殺菌水を利用して、好適に実施可能である。すなわち、第１の本発明の実施の形態の殺菌洗浄方法は、まず、電気分解装置１１により塩化物を含む電解質水溶液を電気分解して酸性電解水を生成し、生成された酸性電解水を酸性水用容器１３に貯水する。塩素ガス循環手段１４により、酸性水用容器１３の内部の酸性電解水から発生する塩素ガスを回収して、その回収した塩素ガスをバブリングにより酸性電解水に供給する。さらに、添加物供給手段１６により、酸性水用容器１３の内部の酸性電解水に遷移金属を含む溶液を供給して殺菌水を生成する。その後、生成した殺菌水で対象物の洗浄を行う。このとき、塩素ガスのバブリングにより、酸性電解水を攪拌するとともに、対象物の洗浄効果を高めることができる。また、バブリングにより、酸性電解水中で遷移金属を含む溶液を攪拌して殺菌効果を高めることができる。

[0030] また、第２の本発明の実施の形態の殺菌洗浄方法は、まず、電気分解装置１１により塩化物を含む電解質水溶液を電気分解して酸性電解水を生成し、生成された酸性電解水を酸性水用容器１３に貯水する。塩素ガス循環手段１４により、酸性水用容器１３の内部の酸性電解水から発生する塩素ガスを回

収して、その回収した塩素ガスをバブリングにより酸性電解水に供給して第1殺菌水を生成する。生成した第1殺菌水で対象物の洗浄を行う。このとき、塩素ガスのバブリングにより、酸性電解水を攪拌するとともに、対象物の洗浄効果を高めることができる。さらに、添加物供給手段16により、対象物を洗浄後の第1殺菌水にジメチルスルホキシドまたはジエチルスルホキシドを含む溶液を供給して第2殺菌水を生成する。その後、生成した第2殺菌水で再び対象物の洗浄を行う。

[0031] 殺菌水生成装置10ならびに、第1および第2の本発明の実施の形態の殺菌洗浄方法は、酸性電解水から発生する塩素ガスを回収し、その回収した塩素ガスをバブリングにより酸性電解水に供給することにより、酸性電解水中に溶存する次亜塩素酸の濃度を高めることができ、次亜塩素酸の働きによる殺菌力を高めることができる。

[0032] 特に、第1の本発明の実施の形態の殺菌洗浄方法では、電気分解で生成された酸性電解水に遷移金属を供給することにより、フェントン反応で水酸化ラジカルを生成することができる。このため、次亜塩素酸による殺菌力だけでなく、水酸化ラジカルによる抗菌活性作用も得られ、洗浄効果を高めることができる。なお、第1の本発明の実施の形態の殺菌洗浄方法で、洗浄後の殺菌水にジメチルスルホキシドまたはジエチルスルホキシドを添加することにより、殺菌水を次亜塩素酸も水酸化ラジカルも含まないものにすることができ、殺菌水を安全に排水処理することができる。

[0033] また、第2の本発明の実施の形態の殺菌洗浄方法では、電気分解で生成された酸性電解水にジメチルスルホキシドまたはジエチルスルホキシドを供給することにより、水酸化ラジカルの生成を増強することができる。このため、酸性電解水の第1殺菌水に溶存した次亜塩素酸による殺菌力を利用して対象物を洗浄した後、その第1殺菌水にジメチルスルホキシドまたはジエチルスルホキシドを添加して生成された水酸化ラジカルの抗菌活性作用を利用して再び対象物を洗浄することにより、洗浄効果を高めることができる。

[0034] 殺菌水生成装置10ならびに、第1および第2の本発明の実施の形態の殺

菌洗浄方法は、pH調整手段12により、電解質水溶液をあらかじめpH3乃至5に調整しておくことにより、電気分解により生成される酸性電解水中に含まれる過酸化水素の量を増やすことができる。このため、酸性電解水に遷移金属やジメチルスルホキシドもしくはジエチルスルホキシドを添加して生成される水酸化ラジカルを増やすことができ、洗浄効果を高めることができる。

[0035] また、電気分解装置11により電気分解を繰り返すことにより、電気分解のたびに酸性電解水のpHを下げるとともに、酸性電解水中の次亜塩素酸の濃度および過酸化水素濃度を高めることができる。このため、次亜塩素酸による殺菌力および、遷移金属やジメチルスルホキシドまたはジエチルスルホキシドを添加して生成される水酸化ラジカルによる洗浄効果を高めることができる。

[0036] 殺菌水生成装置10ならびに、第1および第2の本発明の実施の形態の殺菌洗浄方法は、酸性電解水や遷移金属、ジメチルスルホキシドまたはジエチルスルホキシドを使用するため、人にも環境にも安全である。このため、農業における殺菌処理や、畜舎内の殺菌処理、津波の被災地での魚臭除去のための殺菌処理、手術における殺菌処理、料理における殺菌処理、病室内の殺菌処理などあらゆる分野に使用することができる。特に、魚貝類、例えば牡蠣などの殺菌に使用した場合、牡蠣に含まれる有害な菌やノロウイルスなどのウイルスを死滅・洗浄することができ、ウイルス性食中毒を防いで、食の安全を高めることができる。

[0037] 以下、実施例に基づき本発明の実施の形態の殺菌水生成装置10および殺菌洗浄方法について説明する。

実施例 1

[0038] [強酸性電解水の生成]

0.1% (w/v) および1% (w/v) の塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液を、電気分解装置11 ((株)アルテック社製「Super Water mini」)を用いて、定格電圧 AC100V、定格電流 0.6

Aの条件で15分間、電気分解を行った。陽極側で生成した強酸性電解水を、必要に応じて同条件で、2回あるいは3回電気分解した。得られた強酸性電解水について、pH、酸化還元電位、塩素濃度の測定を行った。pHの測定には、(株)堀場製作所製「D-53・電極9621C」を用い、酸化還元電位の測定には、(株)堀場製作所製「D-53・電極9300」を用い、塩素量の測定には、ハンナ インスツルメンツ株式会社製「高濃度残留塩素計HI95771」を用いた。

[0039] 1～3回電気分解したときの、強酸性電解水の物性値の測定結果を、表1および表2に示す。表1は、電解質水溶液が0.1%のNaCl水溶液の場合、表2は、1%のNaCl水溶液の場合を示している。また、表中の各測定値は、2回測定したときの平均値である。

[0040] [表1]

0.1% NaCl 水溶液より得られた電解水の特値 (2回測定の平均値)

電気分解回数	pH	酸化還元電位	塩素濃度 (ppm)
1	2.43	1179	66
2	2.29	1194	124
3	2.14	1202	180

[表2]

1% NaCl 水溶液より得られた電解水の特値 (2回測定の平均値)

電気分解回数	pH	酸化還元電位	塩素濃度 (ppm)
1	2.51	1167	230
2	2.31	1179	390
3	2.16	1184	500

[0041] 表1および表2に示すように、電気分解の回数が増えると、pHは酸性側に傾き、酸化還元電位および塩素濃度は高くなる傾向にあることが確認された。また、塩素濃度は、電解質 (NaCl) 濃度に特に依存することが確認された。

[0042] [ESR (電子スピン共鳴) スペクトルの測定]

次に、1～3回電気分解したときの、強酸性電解水のESRスペクトルの

測定を行った。測定は、以下のようにして行った。まず、ガラス製の試験管に強酸性電解水 $180\mu\text{l}$ を入れ、さらにスピントラップ剤として、 8.9 mM 5, 5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO、同仁化学(株)製) $20\mu\text{l}$ を加え、10秒攪拌後、ESR測定用セルに移し、30秒後にESRスペクトルを測定した。ESR測定条件として、fields weepは、 $330.5-340.5\text{ mT}$ 、field modulation frequencyは、 100 kHz 、field modulation widthは、 0.7 mT 、amplitudeは、 500 、sweep timeは、 2 min 、time constantは、 0.1 s 、microwave frequencyは、 9.420 GHz 、microwave powerは、 4 mW である。また、DMPO-OHの定量には、 $20\mu\text{M}$ の4-hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine (TEMPO、Sigma Aldrich社製)を標準サンプルとして用い、同様の条件で得られたESRスペクトラムと比較することにより、DMPO-OHの濃度を算出した。

[0043] ESRスペクトルの測定結果を、図3および図4に示す。図3は、電解質水溶液が 0.1% のNaCl水溶液の場合、図4は、 1% のNaCl水溶液の場合を示している。図3に示すように、 0.1% のNaCl水溶液を電解質水溶液として用いた場合、3回電気分解を行っても、強酸性電解水には強度が $1:2:2:1$ からなるDMPO-OHのシグナルは検出されなかった。しかし、図4に示すように、電解質の濃度を 1% にあげた場合、2回、3回と電気分解を繰り返すと、DMPO-OHのシグナルが強くなることが確認された。このことから、塩素濃度と電気分解の回数とに依存して、水酸化ラジカルの生成が多くなることが確認された。

[0044] 水酸化ラジカルの生成が塩素濃度に依存したことから、陽極側での電気分解において、 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ の反応が水酸化ラジカルの生成に寄与していることが明らかとなった。ここで、 1% のNaCl水溶液を3回電気分

解した強酸性電解水を、室温遮光条件で24時間保存した後、ESRスペクトルの測定を行った結果を、保存前の結果と並べて図5に示す。図5に示すように、室温遮光条件で24時間保存しても、強度は低くなるもののDMP O-OHのシグナルが検出されたことから、水酸化ラジカルが安定的に生成していることが確認された。

[0045] [Fenton反応の誘導]

水酸化ラジカルの寿命は非常に短いことから、水酸化ラジカルを生成する源が強酸性電解水に存在することが想定される。そこで、その源が過酸化水素であることを示すため、遷移金属である第一鉄を加えて、Fenton反応の誘発を試みた。

[0046] それにはまず、1%のNaCl水溶液を1回電気分解して得られた強酸性電解水180 μ lに、8.9 M DMP O 20 μ lおよび0.5 mM FeSO₄ 20 μ lを添加し、10秒攪拌後、ESRスペクトルを測定した。得られたESRスペクトルを、1回電気分解後のESRスペクトルと並べて図6に示す。

[0047] 図6に示すように、第一鉄としてFeSO₄を添加すると、非常に強いDMP O-OHのシグナルが出現することが確認された。このシグナルは、水酸化ラジカルの消去剤であるDMSOで大きく減弱したことから、強酸性電解水中に存在する過酸化水素と第一鉄とが反応して生成した水酸化ラジカルであることが確認された。同様の結果は、0.1%のNaCl水溶液を電解質水溶液とした場合にも得られており、強酸性電解水中には過酸化水素が存在することが確認された。

[0048] 得られたESRデータから強酸性電解水中の過酸化水素濃度(H₂O₂ concentration)を算出するために、既知濃度の過酸化水素溶液180 μ lに、8.9 M DMP O 20 μ lおよび0.5 mM FeSO₄ 20 μ lを添加し、10秒攪拌後、同様にESRスペクトルを測定し、得られたDMP O-OH濃度を用いて検量線を作成した。作成した検量線を、図7に示す。また、図7に示す検量線を用いて、1%のNaCl水溶液を

1～3回電気分解したときの強酸性電解水中に含まれる過酸化水素濃度を算出し、その結果を表3に示す。

[0049] [表3]

1% NaCl 水溶液を電解質溶液として生成した酸性電解水中の過酸化水素濃度

電気分解回数	過酸化水素濃度 (μM)
1	101.1 ± 11.7
2	219.2 ± 7.8
3	303.1 ± 13.1

平均値 + 標準偏差 (n=3)

[0050] 表3に示すように、電気分解の回数が増えると、過酸化水素濃度が高くなることが確認された。表1および表2の結果から、電気分解の回数が増えると、塩素濃度は高くなる傾向にあることが示されているため、強酸性電解水中の過酸化水素量は、塩素濃度、すなわち $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ の反応に依存しているといえる。

[0051] [電解質水溶液への酸の添加：電気分解のたびに酸を添加する場合]

表2の結果から、過酸化水素および水酸化ラジカルの生成は、塩素濃度だけでなくpHにも依存する可能性が考えられる。このpH依存を確認するため、酸を電解質水溶液に添加して、電気分解前にあらかじめpHを下げておき、その電解質水溶液を電気分解して得られた強酸性電解水のESR解析を行った。その解析結果を、酸を添加しない場合と比較して、図8に示す。

[0052] 図8に示すように、塩酸や酢酸により電気分解前にあらかじめpHを下げると、pHを下げていない場合と比べて、 DMPO-OH のシグナル強度が増大することが確認された。このことから、強酸性電解水のpHを酸等のpH調整剤で下げることにより、過酸化水素を介した水酸化ラジカル量が増加することを発見した。換言すると、塩素濃度だけでなくpHも、強酸性電解水に水酸化ラジカル活性を付与させる有効な手段であることを発見した。

[0053] [電解質水溶液への酸の添加：酸を再添加しない場合]

電解質水溶液に塩酸(HCl)または酢酸(CH_3COOH)を添加してpHが3乃至5になるように調整し、酸の再添加なしで電気分解を2回行った

。電気分解で得られた強酸性電解水に対し、電子スピン共鳴（E S R）法により、水酸化ラジカルのスピアダクトであるDMP O-O Hのシグナルの解析を行った。

[0054] 実験試料として、1%のNaCl水溶液700mlに、それぞれ純水、50mMのCH₃COOH（和光純薬工業（株）製）、50mMのHCl（和光純薬工業（株）製）を3ml添加したものを準備した。各試料のpHをpHメーター（「SG-2」、Mettler-Toledo社製）にて測定後、電気分解装置（「Super Water mini」、（株）アルテック社製）を用いて、定格電圧 AC100V、定格電流 0.6Aの条件で15分間の電気分解を2回行った。2回の電気分解後、得られた強酸性電解水のE S Rスペクトルの測定を行った。その測定結果を、酸の代わりに純水を添加した場合と比較して、図9に示す。

[0055] 図9に示すように、HClあるいはCH₃COOHを添加してpHを3乃至5に調整してから電気分解を2回かけることにより、純水のみ添加して酸を添加しない場合に比べ、明らかに強度比1:2:2:1からなるDMP O-O Hのシグナルが増強され、水酸化ラジカル生成量が増加していることが確認された。このことから、電解質水溶液をpH調整剤によりあらかじめpH3乃至5に調整しておくことにより、電気分解により生成される酸性電解水中に含まれる過酸化水素の量を増やすことができるといえる。

[0056] [DMSO添加による水酸化ラジカルの生成]

図4に示す、1%のNaCl水溶液を3回電気分解することにより得られた強酸性電解水で検出されたDMP O-O Hが、水酸化ラジカル由来であることを確認する目的で、水酸化ラジカルの捕捉剤であるギ酸ナトリウム（和光純薬工業社製）およびdimethyl sulfoxide（DMSO、和光純薬工業社製）添加の影響を調べた。そのために、強酸性電解水180μlに、100mMギ酸ナトリウム8.9M、または、6.25mM、25mM、100mM、1400mMのDMSO 20μlを添加し、E S Rスペクトルを測定した。それぞれの測定結果を、図10および図11に示す

。

[0057] 図10に示すように、ギ酸ナトリウム添加では、 DMPO-OH のシグナルは完全に消失することが確認され、このシグナルが水酸化ラジカル由来であることが強く示唆された。しかし、図11に示すように、 DMSO 添加では、逆に DMPO-OH のシグナルが増強し、しかも、濃度に依存したシグナル増強が確認された。この結果から、強酸性電解水では、 DMSO が水酸化ラジカルの捕捉剤としてではなく、水酸化ラジカル生成増強剤として作用することを示している。

[0058] [芽胞菌に対する抗菌活性]

1%の NaCl 水溶液を1回電気分解して得られた強酸性電解水、および、0.1%の NaCl 水溶液を3回電気分解して得られた強酸性電解水0.95mlに、0.5mM FeSO_4 0.05mlを加えた溶液について、芽胞菌に対する抗菌活性を調べた。供試菌として、芽胞形成菌 *Bacillus subtilis* JCM 1465を使用した。この供試菌を、Brain Heart Infusion (BHI) 寒天培地 (Becton Dickinson社製) で、37℃で一週間培養したシャーレから集菌し、65℃で30分加熱後、4℃で保存したものを使用した。この保存菌液を、標準菌濁度液 (栄研化学製) を用いて、 $1.0 \sim 3.0 \times 10^8 / \text{ml}$ に調整したものを、供試菌液とした。

[0059] 1%の NaCl 水溶液を1回電気分解して得られた強酸性電解水1mlに、供試菌液10 μl を接種混合したもの、および、0.1%の NaCl 水溶液を3回電気分解して得られた強酸性電解水0.95mlに0.5mM FeSO_4 0.05mlを加えた溶液に、供試菌液10 μl を接種混合したものを準備し、それぞれから経時的に10 μl を採取し、BHI液体培地 (Becton Dickinson社製) 1mlに添加後、37℃で2~5日間培養し、目視にて菌の増殖の有無を判定した。この結果を、表4に示す。

[0060]

[表4]

芽胞菌 *Bacillus subtilis* に対する各種電解水の抗菌活性

	酸性電解水(1回電気分解)	酸性電解水(3回電気分解) +FeSO ₄
初発	(+++)	(+++)
	(+++)	(+++)
	(+++)	(+++)
1分後	(+++)	(+)
	(++)	(-)
	(++)	(-)
3分後	(+++)	(-)
	(-)	(-)
	(-)	(-)

菌増殖判定

(+++): 著しく増殖、(++) : 中等度に増殖、

(+) : わずかに増殖、(-) : 菌陰性化

[0061] 表4に示すように、0.1%のNaCl水溶液を1回電気分解して得られた強酸性電解水を使用したものでは、菌の増殖はほとんど抑制されておらず、3分間暴露条件において、3検体中2検体で菌陰性化したものの、1検体は全く増殖抑制されなかった。これに対し、3回電気分解して得られた強酸性電解水に第一鉄(FeSO₄)を加えたものでは、1分間暴露ですでに3検体中1検体で顕著な増殖抑制、2検体で完全に菌陰性化しており、3分間暴露では3検体全てが菌陰性化していることが確認された。このように、3回電気分解して得られた強酸性電解水に第一鉄(FeSO₄)を加えたものでは、芽胞菌に対する抗菌活性の増強が明確に認められた。

[0062] [強酸性電解水の抗菌活性および遊離塩素濃度に及ぼす水酸化ラジカル捕捉剤の影響]

水酸化ラジカル捕捉剤が、強酸性電解水の抗菌活性および遊離塩素濃度に

及ぼす影響を調べるために、抗菌活性試験および遊離塩素濃度の測定を行った。まず、供試菌として、*Staphylococcus aureus* JCM2413、および、*Escherichia coli* JCM5491（理研バイオリソースセンター製）を用いた。強酸性電解水は、0.1%（w/v）のNaCl水溶液を1回電気分解して得られたものを用いた。水酸化ラジカル捕捉剤として、dimethyl sulfoxide（DMSO、和光純薬製）およびギ酸ナトリウム（HCOONa、和光純薬製）を用いた。

[0063] 抗菌活性試験では、これら細菌を、brain heart infusion（BHI）寒天培地（Becton Dickinson社製）で、37℃で一夜培養した後、滅菌生理食塩水に懸濁し、 $1.0 \sim 3.0 \times 10^8$ /mLに調整したものを供試菌液とした。各供試菌液10μL、添加物（純水、14M DMSOまたは1M HCOONa）100μL、および強酸性電解水890μLを5秒間混合後、その混合物10μLを、BHI液体培地1mLに添加した。そこから200μLを採取し、BHI寒天培地に塗布して、37℃で2日間培養後、生育したコロニー数（単位：CFU/mL）を計測した。その測定結果を、図12（a）に示す。

[0064] 次に、強酸性電解水9容に、添加物（純水、14M DMSOまたは1M HCOONa）1容を加え、攪拌後、DPD法により遊離塩素濃度（Free chloride concentration）を測定した。その測定結果を、図12（b）に示す。

[0065] 図12（a）に示すように、抗菌活性試験では、*S. aureus*および*E. coli*のいずれに対しても、初期の生菌数（初発）に対して、純水を添加した強酸性電解水で3桁以上の生菌数の減少が確認された。また、水酸化ラジカル捕捉剤である終濃度1.4M DMSO添加では、生菌数がほとんど減少しておらず、強酸性電解水の抗菌活性が消失するのが確認された。これに対し、水酸化ラジカル捕捉剤である終濃度100mM HCOONa添加では、3桁以上の生菌数の減少が認められ、強酸性電解水の抗菌活性に

影響を及ぼさないことが確認された。

[0066] ここで、DMSO添加により水酸化ラジカルが消失したために強酸性電解水の抗菌活性が消失したと仮定すると、強酸性電解水の活性本体は、水酸化ラジカルということになる。しかし、別の水酸化ラジカル捕捉剤であるHCOONaにより水酸化ラジカルが消失しても、強酸性電解水の抗菌活性には影響を及ぼしていない。このことから、水酸化ラジカルは、強酸性電解水の活性本体ではないと考えられる。

[0067] 次に、遊離塩素濃度を測定した結果、図12(b)に示すように、DMSO添加で遊離塩素濃度は検出限界以下(ND)になった。この結果は、DMSO添加により次亜塩素酸が消失し、強酸性電解水の抗菌活性が消失したことを支持している。これを裏付けるように、HCOONa添加では、遊離塩素濃度すなわち次亜塩素酸には影響せず、結果として強酸性電解水の抗菌活性にも影響していない。以上の結果から、強酸性電解水の抗菌活性本体は、水酸化ラジカルではなく次亜塩素酸であると考えられる。

符号の説明

- [0068] 10 殺菌水生成装置
- 11 電気分解装置
 - 21 隔膜
 - 22 陽極室
 - 23 陰極室
 - 24 電解槽
 - 25 陽極
 - 26 陰極
 - 27 電源
 - 28 陽極側排水管
 - 29 陰極側排水管
 - 12 pH調整手段
 - 30 pH調整剤用容器

- 3 1 ポンプ
- 1 3 酸性水用容器
- 1 4 塩素ガス循環手段
- 3 2 ポンプ
- 1 5 酸性水循環手段
- 3 3 ポンプ
- 1 6 添加物供給手段（遷移金属供給手段）
- 3 4 添加物用容器
- 3 5 ポンプ
- 1 7 アルカリ水用容器

請求の範囲

- [請求項1] 塩化物を含み、pH調整剤によりあらかじめpH3乃至5に調整された電解質水溶液を電気分解して酸性電解水を生成する電気分解装置と、
- 前記電気分解装置で生成された酸性電解水を貯水可能に、前記電気分解装置に接続された酸性水用容器と、
- 前記酸性水用容器内の酸性電解水から発生する塩素ガスを回収し、その回収した塩素ガスをバブリングにより前記酸性水用容器内の酸性電解水に供給するよう設けられた塩素ガス循環手段と、
- を有することを特徴とする殺菌水生成装置。
- [請求項2] 前記酸性水用容器の内部に遷移金属を含む溶液を供給可能に設けられた遷移金属供給手段を有することを特徴とする請求項1記載の殺菌水生成装置。
- [請求項3] 前記電解質水溶液は、塩化物として少なくとも塩化ナトリウムまたは塩化カリウムのいずれか一方を含むことを特徴とする請求項1または2記載の殺菌水生成装置。
- [請求項4] 塩化物を含む電解質水溶液をpH調整剤によりあらかじめpH3乃至5に調整しておき、電気分解装置により前記電解質水溶液を電気分解して酸性電解水を生成し、生成された前記酸性電解水から発生する塩素ガスを回収し、その回収した塩素ガスをバブリングにより前記酸性電解水に供給して殺菌水を生成し、その殺菌水で対象物を洗浄することを特徴とする殺菌洗浄方法。
- [請求項5] 生成された前記殺菌水に遷移金属を含む溶液を供給した後、前記対象物を洗浄することを特徴とする請求項4記載の殺菌洗浄方法。
- [請求項6] 前記電解質水溶液は、塩化物として少なくとも塩化ナトリウムまたは塩化カリウムのいずれか一方を含むことを特徴とする請求項4または5記載の殺菌洗浄方法。
- [請求項7] 前記対象物が魚貝類であることを特徴とする請求項4乃至6のい

れか 1 項に記載の殺菌洗浄方法。