殺菌用小型電解水作製装置の開発

北折 典之,^{a,*} 吉岡真由子,^a 関戸 広太,^b 大西 則彦,^b 前田 菜花,^a 松石 早矢^a

^a 東京工業高等専門学校 物質工学科 (〒193-0997 東京都八王子市梶田町 1220-2)

^b 伯東株式会社 四日市研究所 (〒510-0007 三重県四日市市別名 6-6-9)

Development of a Small-sized Electrolyzed Water Generator for Sterilization

Noriyuki KITAORI,^{a,*} Mayuko YOSHIOKA,^a Kota SEKIDO,^b Norihiko OHNISHI,^b
Nanoka MAEDA,^a and Saya MATSUISHI^a

^a Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo National College of Technology
(1220-2 Kunugida-Machi, Hachioji, Tokyo 193-0997, Japan)

^b Yokkaichi-Lab, Hakuto Co., Ltd. (6-6-9 Betsume, Yokkaichi, Mie 510-0007, Japan)

* Corresponding author: kitaori@tokyo-ct.ac.jp

ABSTRACT

Two kinds of small-sized electrolyzed water generator to be driven with a dry cell were investigated for sterilization in homes. These generation devices were able to produce the electrolyzed water which was weak acidic electrolyzed water or ozonated water. The weak acidic electrolyzed water was manufactured with the electrolysis of mixed solution of sodium chloride and citric acid, and ozonated water was formed by SPE (Solid Polymer Electrolyte) electrolysis of pure water. In this paper, it was reported about ability of weak acidic electrolyzed water and ozonated water for generation, sterilizing property and safety as performance of generator.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Ozonated Water, SPE, Sterilization, Electrolyzed Water

1. 緒 言

近年、大腸菌 O-157 による大きな被害に加え、インフルエンザ、ノロウイルス¹、マイコプラズマ肺炎等が流行し、新聞やテレビで頻繁に報道された。病院や介護施設等以外でも、日常の生活、特に家庭内においても消毒、殺菌は必要不可欠な時代となってきた。現在、家庭で使用されている殺菌剤としては、入手が容易なアルコールや次亜塩素酸ナトリウム溶液が主流となっている²。しかしながら、アルコールや次亜塩素酸ナトリウム溶液では殺菌できないウイルスも多く存在し、簡便に入手ができ、危険性がなく、強力な殺菌剤の開発が要望されていた。

安全性が高く、強力な殺菌剤としては、弱酸性電解水やオゾン水が挙げられる。弱酸性電解水とは、塩化物イオンを含む水溶液を電気分解することで得られる機能水のひとつで、pH が 2.5–5 の次亜塩素酸水溶液である³。一般的に普及している次亜塩素酸ナトリウム溶液と比べて殺菌力が格段に高く^{4,5}、2012 年 4 月 26 日に食品添加物として認可された殺菌剤⁶で、広く使用されている。しかし市販されている生成装置は大きく、一般家庭では使い勝手が悪いものがほとんどである。次いで、オゾン水はオゾンガスを水に溶解させた機能水であり、非常に高い酸化作用を有し、その酸化力で高い殺菌力を持つことが知られている⁷。加えて容易に酸素に分解するため残留性がなく、殺菌においても細胞膜の酸化といった殺菌機構⁸から、耐性菌を作らないことで知られる。そのため医療や食品など様々な分野での応用が期待されている。しかしその生成装置は特に大型で、かつ高価なものが多い⁹。ま

たオゾン水は短時間で酸素ガスと水に自然分解することから¹⁰、殺菌に使用するためには生成後すぐに使用しなければならない。すなわち、殺菌場所ですぐに生成できる必要がある。

したがってこれらの電解水は、殺菌力は優れるものの一般家庭においての使用が困難とされていた。

そこで本研究では、一般家庭への普及を目指した小型電解水生成装置の開発を行ってきた。生成する電解水は弱酸性電解水、およびオゾン水である。本稿では試作した小型電解水生成装置の性能評価として、電解水生成能力と殺菌力、および安全性について報告する。

2. 装置の作製と実験

2.1 小型電解水生成装置の作製

我々が開発している、一般家庭で使用できる小型電解水生成装置の試作品の外見写真を Fig. 1 に示す。また装置の機構図を Fig. 2 に示す。本装置は単 4 形アルカリ乾電池 4 本駆動のスプレー型となっており、女性でも片手で持つことのできるコンパクトなハンディタイプである。装置の小型化にあたり、乾電池駆動の機構を採用した。乾電池より電流を流すには、十分な電圧を印加する必要がある。そのため本装置は定電圧回路にて乾電池を制御している。またその値も、乾電池より電気分解に十分な電流値を引き出すことのできる 17V とした。スプレーのトリガーを引くと装置内でスイッチが入り、装置に取り付けである 17V 定電圧回路から 1 回トリガーを引くことで 2 秒間だけ、吸引管内部に設置してある電解セルに電流が

Figure 1. (Color online) An overview of the electrolyzed water generator.

Figure 2. (Color online) Outline structure of the electrolyzed water generator.

流れる仕組みになっている。これはトリガーを引く速さで濃度が大きく変化しないための工夫である。そしてトリガーを引くと同時に、吸い上げられる原料水を吸引管内部で電気分解し、電解水を生成する。その後、その電解水はノズルより噴霧される。そのためスプレーボトル内に残る原料水は電気分解されない。本装置は電解水として、弱酸性電解水およびオゾン水を生成するため、2種類の異なる電解セルを用意した。次項にて各電解水生成（弱酸性電解水とオゾン水）に適した装置の仕様、電解セル構造、およびその生成原理について記述する。

Figure 3. (Color online) Electrolysis cell structure for the weak acidic electrolyzed water generation.

2.2 弱酸性電解水生成装置

弱酸性電解水を生成する際、隔膜を使用しない弱酸性電解水生成装置では、原料水として塩化ナトリウム水溶液のみを用いると、陽極では(1)、(2)式、陰極では(3)式が起こり^{3,6,11}、塩基性を示す。この(2)式で発生した塩素ガスが溶液に溶解し、次亜塩素酸イオンとなる。ここで、弱酸性電解水生成装置ではpH調整剤としてクエン酸を塩化ナトリウム水溶液に添加することにより、電解水が酸性となり、(4)式のように殺菌力のより優れた次亜塩素酸が発生する仕組みを利用している^{3,6,11}。

pH調整剤には、塩酸などの酸を用いても良いが、家庭での使用を考慮し、クエン酸を用いた。クエン酸は柑橘類に多く含まれる食品添加物であり、安全性が高い上に、弱酸であることからpH値を2.5–5に調整しやすいという長所がある¹²。

弱酸性電解水生成用の電解セルをFig. 3に示す。電解面積3.3 cm²、電極間距離2 mmとした白金被膜チタンの平行平板を用いている。なお、平行平板電極は、市販のスプレー吸引管（内径4 mm）に入るように作製した。

2.3 オゾン水生成装置

オゾン水は、SPE (Solid Polymer Electrolyte) 電解法を利用して、純水を原料水として使用する。一般的に、水を電気分解すると、陽極では(5)式のように水が酸化されて酸素ガスが、陰極では(6)式で示すように水素イオンが還元され水素ガスが発生する¹³。ここで、陽極に酸化電位の高い材料を用いると(7)式のように酸化が進みオゾンガスが発生する¹⁴。このオゾンガスが水に溶解してオゾン水となる。我々が用いた、オゾン水生成用の電解セルの構造図をFig. 4に示す。この電解セルは陽極として酸化電位の高い導電性ダイヤモンド電極を用い、陰極としてSUS線を用いている。この導電性ダイヤモンド電極とSUS線の

Figure 4. (Color online) Electrolysis cell structure for the ozonated water generation.

間に、プロトン伝導性膜である Nafion (DuPont 製) を電解質として挟み、陰極線と Nafion を螺旋状に巻きつけた独特の構造となっている¹⁵。この Nafion により電気抵抗の高い純水を電気分解することができる。さらに、酸化電位の非常に高い導電性ダイヤモンド電極を用いたことでオゾンの生成も可能となっている。

オゾン水装置では吸引管内部に Fig. 4 の電解セルを配置し、(7) 式により発生したオゾンがそのまま純水に溶解し、その後オゾン水がノズルより噴霧される仕組みとなっている。

2.4 装置の性能評価

実際に電解水生成装置を用いて生成した電解水の有効塩素濃度、およびオゾン水濃度を測定し、装置の電解水生成能力を調べた。次いで、生成した電解水の殺菌能力測定を行った。また、商品化にあたり重要な指標である安全性についても測定を行った。本装置は、生成物が弱酸性電解水の場合、次亜塩素酸とともに塩素ガスと水素ガスが、オゾン水の場合、オゾン水とともにオゾンガスがそれぞれ生成される。そこで、生成されるこれらのガス成分の濃度を測定し、装置の安全性を評価した。

2.4.1 弱酸性電解水の有効塩素濃度

本装置には単4形アルカリ乾電池4本を用いて17Vに昇圧した定電圧回路が組み込まれている。原料水中の塩化ナトリウム濃度を0–1.0wt%まで変化させた場合に伴う有効塩素濃度の範囲を測定した。Figure 3の電解セルに17V定電圧の安定化電源を繋ぎ、電解水を作製した。測定サンプルは、100mLビーカーに電解水を10回噴霧したものとした。なお、有効塩素濃度はヨウ素滴定法にて求めた⁵。

2.4.2 弱酸性電解水のクエン酸添加に伴うpH制御

塩化ナトリウム水溶液のみを電気分解すると(3)式のOH⁻が生成するため、電解水のpHが上昇する。そこで今

回は、電解水のpHを弱酸性にするために原料水中にクエン酸を一定量添加し、pHをどの程度制御できるのか実験を行った。

2.4.3 オゾン水生成電解セルの設計

オゾン水の生成にはFig. 4に示した、独自に考案した電解セルを用いた¹⁵。電解セルがスプレーの吸引管に入るように、陽極の導電性ダイヤモンド電極(ペルメレック電極株式会社製)は、直径2mmの金属に導電性ダイヤモンドを1–2μm被膜してある棒状のもの(長さ50mm)とし、陰極にSUS線(φ0.5)、プロトン伝導性膜としてNafionを用いて、Fig. 4で示した電解セルを作製した。そして電流密度によりオゾンの発生効率が変化するため、巻きつける陰極線の長さの最適化を行った。陰極線の長さを5–18cmに変化させ、その陰極線長さに対して生成できる電解水中のオゾン水濃度を測定した。電解条件は、100mLビーカーに純水100mLと電解セルを入れ、安定化電源を用いて装置規格である電圧値17Vを印加し、攪拌しながら1分間通電した。さらに、作製した電解セルを電解水生成装置の吸引管に組み込み、電解水を作製した。測定サンプルは100mLビーカーに噴霧を10回行ったものとした。このとき、電気分解時の電流値、電圧値をそれぞれ測定した。生成したオゾン水の濃度は、紫外線吸収法にて測定した。紫外線吸収法ではオゾンの吸収スペクトルである258nmを利用して、紫外分光光度計(U-0080D, 株式会社日立ハイテクノロジーズ製)を用い測定を行った¹³。

2.4.4 電解水生成装置の殺菌力

弱酸性電解水生成装置で生成する有効塩素濃度を8–27mgL⁻¹まで変化させた弱酸性電解水に大腸菌(6.7×10⁶cfu mL⁻¹コントロール)を混合し接触させ、その懸濁液100μLをTGY寒天培地に撒き、36°Cのインキュベータ内にて24時間培養を行った後、発現したコロニー数をカウントすることで弱酸性電解水の殺菌力を評価した。次いで、オゾン水装置で生成したオゾン水と大腸菌溶液(8.0×10⁴cfu mL⁻¹コントロール)を接触させ、弱酸性電解水と同様にオゾン水の殺菌力の評価を行った。

2.4.5 電解水生成装置の安全性評価

本装置は弱酸性電解水の生成に伴い、塩素ガス、水素ガスが発生する。またオゾン水生成に伴いオゾンガスが発生する。それぞれのガス成分は、濃度によって人体への悪影響や、爆発の危険性がある。したがって本装置の安全性を確認するため、各ガスの濃度を測定し、環境安全基準に準じた値であるか評価した。

環境安全基準において、水素ガスの爆発限界は空気混合比4.1–74.2%である¹⁶。塩素ガスは微量の吸引で死に至る毒性のガスで、その作業最大許容濃度は0.5ppm(1.5mg m⁻³)とされている¹⁷。さらにオゾンガスの作業最大許容濃度は0.1ppm(0.2mg m⁻³)とされている¹⁸。

弱酸性電解水生成装置によって発生する水素ガスと塩素ガスの測定は北川式ガス採取器(AP-20, 光明理化学工業株式会社製)とその検知管137U(水素ガス検出, 検知限界0.03%), および109U(塩素ガス検出, 0.01ppm)を用いて行った。この北川式ガス検知管は、測定ガスと鋭敏に反応する試薬をガラス管に充填したものであり、採取器にて採取した一定量のガス中の特定ガスと、検知管内の試薬が反応し、変色することによってガス濃度を数値で測定することができる仕組みになっている。検知

管 137U は、水素ガスが空気中の酸素と反応して水蒸気を生成し、その水蒸気が充填試薬の過塩素酸マグネシウムと反応することによる変色で濃度を測定する。塩素ガスを検出する検知管 109U の試薬は 3,3'-ジメチルナフチジンである。噴霧する電解水は、クエン酸 0.02 wt%、塩化ナトリウム 0.5 wt% を溶解させた原料水を試作器にて電気分解し、pH 4 で有効塩素濃度が 50 mg L^{-1} となるように設定した。装置の構造上、塩素ガスは噴霧後に使用者へ悪影響を与える可能性がある。したがって塩素ガスは、噴霧口より外に散布されるガス濃度を測定することとした。ただし、噴霧する塩素ガスはすぐに拡散することから、10 L 容量の密閉容器に電解水を噴霧し、その回数に伴う濃度を測定した。水素ガスは、密閉空間に溜まった場合に、爆発限界濃度に達する可能性がある。したがって密閉空間である装置内（ボトル内）に残留する水素ガスについて、噴霧回数に伴う濃度を測定した。

オゾン水生成装置では、溶解しきらなかったオゾンガスの測定を行った。ガス濃度の測定には、北川式ガス採取器（AP-20、光明理化学工業株式会社製）とその検知管 182U（検知限界 0.01 ppm）を用いた。この検知管は充填試薬のインジゴがオゾンガスによって酸化され、イサチンを生成する脱色反応を利用して濃度を測定している。オゾンガスは陰極線長さが 8 cm で、その生成できる濃度が約 2 mg L^{-1} の電解セルを用いた試作器にて生成した。10 L の密閉容器内に 20 回噴霧した時の、噴霧回数に伴うガス濃度の変化を測定した。また、その濃度低下速度を測定するため、2 L の密閉容器に 10 回噴霧をした後の、経時変化するオゾンガス濃度を測定した。この測定も先ほどと同様に北川式ガス採取器（AP-20、光明理化学工業株式会社製）、およびその検知管 182U を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 弱酸性電解水生成装置の有効塩素生成能力

弱酸性電解水用原料水中に含まれる塩化ナトリウム濃度を、0–1.0 wt% まで変化させた場合の有効塩素濃度生成範囲を Fig. 5 に示す。この範囲内で生成できる有効塩素濃度は、0–約 180 mg L^{-1} まで可能であることがわかった。加えて、塩化ナトリウム濃度の上昇に伴い、有効塩素濃度は直線的に上昇した。この結果から、本装置は目的の有効塩素濃度に容易に設定ができることがわかった。

3.2 クエン酸添加に伴う pH 制御

弱酸性電解水生成時に発生する OH^- による電解水の pH 上昇を緩和し、さらに電解水を弱酸性に保つため、塩化ナトリウム水溶液に 0.02 wt% のクエン酸を添加した。Figure 6 に示すように、クエン酸未添加の場合では、有効塩素濃度の上昇に伴い pH が上昇し、常に塩基性下であったが、0.02 wt% のクエン酸添加によって pH 3.5–4.5 付近の弱酸性下に保つことができた。またその pH の変化は一定ではなく、クエン酸未添加と同様の、ゆるやかな上昇傾向を示した。これは、電気分解により生成する OH^- は水酸化ナトリウムに由来する強塩基であり、 H^+ はクエン酸由来の弱酸であるため、強塩基と弱酸の中和反応となり、Fig. 6 のように pH が徐々に上昇したと考えられる。以上より、本装置にて生成する電解水の pH は、ク

Figure 5. Change of OCl^- concentration with the change in NaCl addition.

Figure 6. Change of pH with the change in NaCl addition.

エン酸の添加によって弱酸性に制御することが可能であることがわかった。

3.3 オゾン水生成用電解セルの最適化

錦らによれば、オゾン水濃度は電気分解の電流密度によって変化する¹⁹。本装置は定電圧回路を用いていることから、オゾン水生成用電解セルの陰極線の長さを変化させることで、電流密度が変化する。Figure 7 に陰極線の長さに対するオゾン水濃度の変化を測定した結果を示す。オゾン水濃度は陰極線の長さが 10–18 cm で約 3 mg L^{-1} のオゾン水濃度を示し、それ以下の長さではオゾン水濃度が減少した。開発中の本装置では、陰極線の長さが 10–18 cm が最適であることがわかった。最適値が存在する理由はいくつか考えられるが、そのひとつとして電解セルの局所的な温度上昇があげられる。陽極と陰極の接触面積は、陰極線の円周の 1/3 がプロトン伝導性膜である Nafion と接触していると想定した場合、陰極線長さ $\times 5.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ と非常に小さい。陰極線の長さが短いほど接触面積が小さくなるため、陰極線の長さ 5 cm の電解セルでは非常に狭小部での電気分解となる。長さが短いために定電圧を印加すると、電流値は上昇する。この電流

Figure 7. Cathode length dependence of the amount of dissolved ozone in electrolytic solution and current value.

Figure 8. Cathode length dependence of the amount of dissolved ozone in electrolytic solution by electrolyzed water generator and current value.

値の上昇はオゾン発生に有利であるが、一方、オゾン発生部は局部的に温度が上昇し、オゾンガスの溶解を大きく妨げる可能性がある。実際に溶液温度を測定したところ、溶液全体の温度が最大で3°C上昇し、その温度上昇は陰極線の長さが短いほど顕著であった。したがって、オゾンガスが水に溶解する電極近傍ではさらに高い温度となっていることが予想され、この温度上昇がオゾン濃度の減少につながったものと考えられる。

次いで、その電解セルを本装置に組み込み電気分解を行った。その結果を Fig. 8 に示す。実際の装置ではオゾン水生成用電解セルの陰極線長さは14 cmが最適であることがわかった。また本装置の生成できる最高オゾン濃度は約2.6 mg L⁻¹であった。装置に組み込まないで行った Fig. 7 の結果に比べ、オゾン濃度が低下した理由としては、オゾンガスの溶解時間が短いこと、溶解対象である純水の量が少ないこと、泡が吸引管内に溜まることによって電解セルに過電圧がかかりオゾン生成量が減少したこと、電気分解に伴う温度上昇などが考えられる。オゾンガスは発生から噴霧までの一瞬でしか溶解することができな

Figure 9. Dependence of available concentration of OCl⁻ on sterilizing performance.

い。加えて、溶解対象である純水は電気分解に使用されるため、消費されるにも関わらず、スプレー吸引管を通過する量は一定であり、かつ少量である。また装置の吸引管内部は、目視によって多数の気泡が確認でき、噴霧量も非電気分解時に比べ、電気分解時は減少した。さらにその泡の存在によって、電気分解時に過電圧が生じ、オゾンの生成量も低下してしまったのではないかと考えられる。過電圧は電解セルの局部的な温度上昇にもつながり、生成したオゾンガスの溶解を妨げたのではないかと考えられる。したがって100 mLの純水を充分攪拌しながら電気分解を行った Fig. 7 と比べ濃度が低下したと考えられる。一方、Fig. 7 では14 cmと同程度のオゾン水濃度を示していた16 cm以上の電解セルが、本装置での電気分解では濃度が低下した理由としては、装置の回路の特性が関係していると考えられる。安定化電源を用いた定電圧電解では、陰極線長さの増加に伴い、電流値は増加傾向を示した。しかし装置を使用した場合、16 cm以上の電解セルでその電流値は減少した。これは乾電池駆動で取り出せる電流値に限界があり、独自の回路を使用している本装置ならではの特性であると考えられる。

3.4 電解水の殺菌力

本装置で得られる電解水の殺菌力を評価する目安として、大腸菌を用いた殺菌実験を行った。大腸菌は、入手が簡便であり諸殺菌力評価にも広く用いられているために比較しやすいことから使用した。弱酸性電解水を用いた場合の、有効塩素濃度に対する菌のコロニー数を Fig. 9 に示す。有効塩素濃度を8–27 mg L⁻¹まで変化させ実験した結果、17 mg L⁻¹で大腸菌は未検出となった。さらに、これらの有効塩素濃度の際、測定したpHは3.5–4.8の弱酸性で一定であった。したがってpHが一定で、有効塩素濃度の増加に従い、大腸菌のコロニー数が減少した理由は、次亜塩素酸であると考えられる。また、17 mg L⁻¹という濃度は塩化ナトリウムが0.1 wt%で生成可能な有効塩素濃度である。以上の結果より、低濃度の塩化ナトリウムの原料水で、十分な殺菌ができることがわかった。

Figure 10. (Color online) Sterilization power of ozonated water.

次いで、オゾン水を用いた場合の殺菌実験の結果を Fig. 10 に示す。Figure 10 は、本装置にて生成したオゾン水を大腸菌溶液に噴霧し、接触させた後に培養した結果の一部である。実験回数は計 5 回行い、一度の実験に対し培養したシャーレは 3 枚用いた。Figure 10 は、左に $8.0 \times 10^4 \text{ cfu mL}^{-1}$ コントロール、右にオゾン水と大腸菌溶液を接触した結果を示した。このときオゾン水濃度は約 1.2 mg L^{-1} のものを使用した。その結果、計 5 回の実験のうちすべてで大腸菌は未検出となった。オゾン水は 1 mg L^{-1} 以上で、大腸菌以外に黒カビやノロウィルス、インフルエンザなどにも効果があることが報告されている^{20–22}。加えて、Fig. 8 の結果からもわかるように、 1.2 mg L^{-1} のオゾン水は、陰極線の長さが 5 cm であっても生成可能なオゾン水濃度である。したがって本装置にて生成可能なオゾン水は、 $8.0 \times 10^4 \text{ cfu mL}^{-1}$ 程度の大腸菌ならば不活化する能力を有していることがわかった。加えて、陰極線の長さの改良等により、さらに高濃度のオゾン水生成できる可能性もあり、今後の開発により殺菌能力の向上も期待できるものと考えられる。なお、本装置のようなスプレー式で、かつ低濃度のオゾン水では、明確にオゾン濃度の差によって殺菌力が変化することを示すことは難しく、今回示すことはできなかった。

3.5 電解水生成に伴うガス濃度

弱酸性電解水の噴霧に伴って発生する塩素ガス、および水素ガスの濃度を測定した。

塩素ガスは吸引により使用者に影響を及ぼすと考えられるため、使用者から装置までの空間の代用として 10 L の密閉容器を用いた。そこに弱酸性電解水を噴霧した場合の、噴霧回数に伴う塩素ガス濃度の変化を測定した。その結果を Fig. 11 に示す。塩素ガスの濃度は噴霧回数に伴い増加したが、10 回の連続噴霧によって、ようやく環境安全基準である 0.5 ppm を超える程度の増加量であった。

水素ガスは爆発の危険性を考慮して、特に濃度が高くなると予想される装置の容器（ボトル）内の濃度を測定した。Figure 12 に噴霧回数に伴う水素ガス濃度を示す。水素ガスは噴霧回数に伴い増加したが、50 回の噴霧を行ってもその濃度は 0.15% と低く、爆発限界下限値である 4.1% を大きく下回った。回数に伴う濃度の上昇が比較的緩やかな原因としては、装置の形状が関係していると考えられる。本装置はスプレーのヘッドと容器の接合部分に、使用による容器内部の減圧とそれに伴う容器破損等を防止するため直径 1 mm 程度の通気穴があいている。

Figure 11. Change of Cl_2 gas concentration with the change in the shot number of mists of 50 mg L^{-1} as OCl^- concentration.

Figure 12. Change of H_2 gas concentration with the change in the shot number of mists of 50 mg L^{-1} as OCl^- concentration.

水素ガスの拡散は非常に速いため、この穴よりガスが拡散しているのではないかと考えられる。

以上の結果より、装置の使用における噴霧後の空間、および装置内での塩素ガス、水素ガスの危険性はないと考えられる。

次いで、純水の電気分解、噴霧に伴って発生するオゾンガスの濃度を測定した。塩素ガスと同様に、オゾンガスも使用者に影響を及ぼすと考えられるため、10 L の密閉容器内にオゾン水を噴霧し、その容器内の濃度を測定した。噴霧されるオゾン水は、 2 mg L^{-1} の濃度になるように設定した試作装置を用いて行われた。その結果を Fig. 13 に示す。オゾンガスの取扱い作業上の最大許容濃度は 0.1 ppm である¹⁸。結果は 20 回の噴霧でオゾンガスの濃度は 11 ppm であった。しかしこれは 10 L の密閉容器での測定結果であり、実際に使用される一般家庭では、一畳程度のトイレを想定しても、その体積は 3890 倍広い。すなわち、密閉したトイレで使用した場合の想定濃度は、0.0029 ppm となり許容濃度を大きく下回る。また、オゾンガスの自然分解は塩素ガスに比べ、速いことが報告されている⁸。そこで念のため発生したオゾンガス濃度の経時変化を測定した。その結果を Fig. 14 に示す。ガスは噴

Figure 13. Change of O₃ gas concentration with the change in the shot number of ozone-dissolved mists of 2 mg L⁻¹.

Figure 14. Change of O₃ gas concentration as a function of passing time.

霧から10分で半減した。オゾンガスの自然分解の速度が非常に速いことが観察された。通常、オゾン水中のオゾン濃度の半減期は15–20分程度¹⁰であるが、ガスの分解はさらに速いことがわかる。これは発生直後のオゾンガスであり、またガス自体の活性が非常に速く、自己分解反応が速いためであると考えられる。

本装置によって噴霧されるオゾンガス濃度は、実際の使用においては使用者への影響は少ないと考えられ、その分解速度は非常に速く、装置の使用上の安全性に問題はないものと考えられる。

4. 結 論

家庭で簡単に使用できることを目的とした、乾電池駆動の殺菌用電解水スプレーの開発を行った。殺菌力の優れる弱酸性電解水とオゾン水の2種類の生成装置を考案試作し、その性能評価を行い、以下の結果を得た。

- (1) 原料水中の塩化ナトリウム濃度を0–1.0 wt%にすると、弱酸性電解水の有効塩素濃度は、0–180 mg L⁻¹まで制御できた。pH調整剤にクエン酸を添加すると、pH値を3.5–4.5の弱酸性下に制御可能であった。
- (2) 陽極に導電性ダイヤモンド電極を用いた試作器にて、純水をSPE電解した場合、オゾン水濃度は約2.6 mg L⁻¹であった。
- (3) 電解水生成装置で得られる弱酸性電解水およびオゾン水は、大腸菌への十分な殺菌能力を示した。
- (4) 電解水生成装置の使用に伴い、生成する水素ガス、塩素ガスおよびオゾンガスによる危険性は認められなかった。

文 献

1. Y. Hayashida, T. Nanbu, K. Yamaguchi, and G. Nakamura, *Higashiosaka College*, **3**, 57 (2006). [in Japanese]
2. T. Fukuzaki, *New Food Industry*, **47**, 9 (2005). [in Japanese]
3. K. Hotta, *Technical Journal of Food Machinery*, **5**, 39 (2009). [in Japanese]
4. G. M. Fair, J. C. Morris, and S. L. Chang, *J. N. Engl. Water Works Assoc.*, **100**, 339 (1986).
5. K. Tsutiya and K. Hotta, *Takushoku University*, **9**, 21 (2004). [in Japanese]
6. K. Hotta, *Therapeutics & Engineering*, **20**, 12 (2008). [in Japanese]
7. L. M. D. Silve, L. A. D. Faria, and J. F. C. Boodts, *Electrochim. Acta*, **48**, 699 (2003).
8. W. Chu, K. H. Chan, and N. J. D. Graham, *Chemosphere*, **64**, 931 (2006).
9. Y. Matsumoto, *The Institute of Electrostatics Japan*, **35**, 172 (2011). [in Japanese]
10. S. Hosokawa, *The Institute of Electrostatics Japan*, **31**, 107 (2007). [in Japanese]
11. J. D. Johnson, J. W. Edwards, and F. Keeslar, *J. Am. Water Works Assoc.*, **70**, 341 (1978).
12. J. Shiokawa, *Kagakudaijiten* 3, Kyoritsu Shuppan, Tokyo, p. 20 (1989). [in Japanese]
13. Y. Nishiki, N. Kitaori, and K. Nakamuro, *Ozone: Sci. Eng.*, **33**, 114 (2011).
14. K. Sekido and N. Kitaori, *Biocontrol Sci.*, **13**, 119 (2008).
15. N. Kitaori, M. Uno, Y. Nishiki, and T. Furuta, U.S. Patent, 7887679 (2011).
16. T. Shiraishi, *Yamagata Medical Journal*, **27**, 135 (2009). [in Japanese]
17. M. E. Williams and J. L. Darby, *J. Environ. Eng.*, **118**, 988 (1992).
18. Japan Society for Occupational Health, *Sangyo Eiseigaku Zasshi*, **44**, 1 (2002). [in Japanese]
19. Y. Nishiki, M. Uno, M. Nara, and T. Furuta, *Soda & Chlorine*, **57**, 4 (2006). [in Japanese]
20. S. Koseki, K. Itoh, S. Isobe, and K. Itoh, *J. Food Prot.*, **64**, 652 (2001).
21. M. Noda and M. Uema, *National Institute of Health Sciences*, **129**, 37 (2011). [in Japanese]
22. M. Beppu and R. Katahira, *Tokyo Kasei Gakuin University*, Tokyo, **33**, 77 (1993). [in Japanese]