

強酸性電解水の有効塩素濃度がカット野菜の 殺菌効果に及ぼす影響

小関成樹*・伊藤和彦*

The Effect of Available Chlorine Concentration on the Disinfecting Potential of Acidic Electrolyzed Water for Shredded Vegetables

Shigenobu KOSEKI* and Kazuhiko ITOH*

*Graduate School of Agricultural Science, Hokkaido University, Kita-9 Nishi-9, Kita-Ku, Sapporo 060-8589

The main factor contributing to the disinfecting potential of acidic electrolyzed water (AcEW) is deduced to be the oxidizing power of available chlorine. In this study, we compared the reliability of two different methods for measuring the available chlorine concentration (ACC). Several AcEW solutions with different levels of ACC to which various reducing agents (ascorbic acid, ammonium iron (II) sulfate, and iron (II) chloride) had been added were prepared. These ACC levels were quantified by iodometry and the DPD (N, N-diethyl-*p*-phenylenediamine) method. In the case of AcEW with iron (II) ions, iodometry did not show the correct ACC. On the other hand, the DPD method correctly quantified ACC even in the case of AcEW with iron (II) ions. Thus, the DPD method is an appropriate method for measuring ACC in AcEW.

Moreover, we investigated the effect of the available chlorine concentration (ACC) in AcEW on its disinfecting potential. First, we examined the disinfectant effects of AcEW on shredded vegetables. We found that there was no difference in the disinfectant effects between AcEW with high ACC (40 ppm) and low ACC (0.4 ppm). The similar effect was detected in AcEW with 0 ppm of ACC, a solution that seemed to be the same as hydrochloric acid. Moreover, tap water with pH adjusted to 2.4 showed the same disinfectant effect as that of AcEW. These results indicated that AcEW is a solution in which available chlorine is activated in a low pH condition. Next, we examined the disinfectant effects of AcEW on a suspension obtained from shredded vegetables *in vitro*. The disinfecting potential became weaker, but did not completely disappear, when ACC was reduced to 0 ppm. Thus, AcEW with low ACC could be used to disinfect shredded vegetables, although the disinfecting potential of AcEW would become weak.

When the effective concentration of Acc was examined, it was found that the AcEW with ACC of less than 20 ppm did not have sufficient disinfectant potential. Moreover, it was found that high ORP (above 1000 mV) does not contribute to disinfecting potential. Thus, the lower limit of ACC in AcEW for AcEW to exert a sufficient disinfectant effect will be 20 ppm.

(Received Apr. 19, 2000 ; Accepted Sep. 13, 2000)

希薄な食塩水の電気分解で陽極側に生成する強酸性電解水が強力な殺菌作用を示し、様々な分野で注目を集めている。これまでに筆者らは強酸性電解水がカット野菜に対して殺菌効果を示すことを確認している¹⁾。強酸性

電解水が殺菌力を有する要因として低 pH (2.7 以下)、高 ORP (+1100 mV 以上) が考えられていた。この根拠としては BECKING ら²⁾ が示した微生物の生育範囲 (ORP +900 ~ -400 mV, pH 3 ~ 10) が挙げられていた。すな

* 北海道大学大学院農学研究科 (〒060-8589 札幌市北区北 9 条西 9 丁目)

わち、強酸性電解水の pH, ORP が微生物の生存範囲を超えているため瞬時に細菌が死滅するものと考えられた。しかし、その後の研究により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きた^{31)~51)}。さらに電気分解によって発生する過酸化水素や次亜塩素酸から生じるフリーラジカルが関与しているものと考えられている⁹⁾。

有効塩素濃度 (available chlorine concentration, 以下 ACC) の測定方法にはヨウ素滴定法, o-トリジン法および DPD (ジエチル-p-フェニレンジアミン) 法が日本工業規格 (JIS) で定められている⁶⁾。強酸性電解水の ACC は通常 10 ppm 以上であることから、一般的にはヨウ素滴定法による測定が行われている⁶⁾⁷⁾。しかし、ヨウ素滴定法は試験溶液中に含まれる様々な酸化性物質の影響を受けることが知られている⁸⁾。強酸性電解水の殺菌要因である ACC を正確に測定することは強酸性電解水の殺菌力を評価する上で不可欠である。そこで、強酸性電解水の ACC の測定方法の違いが測定値に与える影響を検討した。

また、これまでの強酸性電解水の殺菌効果に関する報告は分離培養した細菌が対象で、実用場面における検討はなされなかった。そこで、今後応用が期待されるカット野菜の殺菌に注目した。本報ではカット野菜およびカット野菜と生理食塩水とをホモゲナイズした菌懸濁液に対する強酸性電解水の殺菌効果について ACC を変化させて検討し、強酸性電解水の ACC と殺菌効果との関係、さらには殺菌力を維持する強酸性電解水の ACC の限界を検討した。

実 験 方 法

1. 強酸性電解水の調製

葵エンジニアリング(株)製強酸性水生装置 JED-020 を用いて、塩化ナトリウム濃度 0.1% (w/v) 水溶液を 10 分間電気分解して調製した強酸性電解水を用いた。電解原水には札幌市水道水、添加電解質には塩化ナトリウム (試薬特級, 関東化学(株)製) を用いた。

2. 強酸性電解水の ACC 測定

(1) 供試強酸性電解水

強酸性電解水に還元剤であるアスコルビン酸 (以下 AsA, シグマ社製, 純度 99.9%), 硫酸アンモニウム鉄 (II) 六水和物 (試薬特級, 関東化学(株)製) および塩化鉄四水和物 (試薬特級, 関東化学(株)製) をそれぞれ添加した水溶液を用いた。還元剤の添加濃度は 10 ppm ごと増加させて有効塩素が検出されなくなった濃度を終

点とした。

また、強酸性電解水を紫外線照射下 (クリーンベンチ内) で通風 (IWAKI AP-055 にて 3.6 l/min) しながら攪拌 (マグネットスターラ KPI 社製 HE-16GA にて 1000 rpm) し、ACC を低下させた。10 分ごとに特性値を測定し ACC が検出されなくなった時点で終了した。

(2) ACC 測定方法

ヨウ素滴定法と DPD 法を用いて ACC を測定した。

ヨウ素滴定法: JIS に定められた方法に準じて測定を行った。すなわち試験水 25 ml にヨウ化カリウムを 2 g 添加し、暗所にて 5 分間放置した。遊離したヨウ素を 0.01 N チオ硫酸ナトリウム水溶液により滴定し、溶液の黄色が薄くなってから指示薬としてデンプン溶液 (1% w/v) を 1 ml 加え、生じた青色が消えるまで滴定し、要したチオ硫酸ナトリウム水溶液の量から ACC を求めた。なお、測定に用いた試薬は全て特級品 (関東化学(株)製) を用いた。

DPD 法: EPA 承認の HACH 社製 DR/2000 型分光光度計を用いた。すなわち試験水 25 ml に DPD 全塩素パウダー・ピロー (HACH 社製) を添加し、暗所にて 3 分間反応させた。その後 530 nm における吸光度を測定し ACC を求めた。

3. カット野菜の殺菌

(1) 供試材料

生食用野菜として札幌市内の小売店より購入したレタスおよびキャベツを用いた。レタスは 3~5 cm 角に、キャベツは 2~3 mm 幅の千切りにそれぞれカットしたものを用いた。

また、これらのカットキャベツとカットレタス各々 10 g と滅菌生理食塩水 90 ml をストマッカー (オレガノ(株)製) にて 60 秒間ホモゲナイズし、ろ紙 (ストマフィルタ P-400, オレガノ(株)製) によりろ過した溶液をホモゲナイズ液とした。

(2) 供試殺菌水

以下に示した 7 種類の殺菌液を用いた。

① 強酸性電解水: 塩化ナトリウム濃度 0.1% (w/v) 水溶液を 10 分間電気分解して調製した。

② 希薄塩素強酸性電解水: 強酸性電解水 2.0 l を、紫外線照射下 (クリーンベンチ内) で 120 分間、通風 (IWAKI AP-055 にて 3.6 l/min) しながら攪拌 (マグネットスターラ KPI 社製 HE-16GA にて 1000 rpm) し ACC を 0.5 ppm 以下に低下させた。

③ pH 調整水道水: 水道水を塩酸 (試薬特級, 関東化学(株)製) にて pH を 2.4±0.1 に調整した。

④ 脱塩素強酸性電解水：希薄塩素強酸性電解水を 2 日間実験室内にて開放状態で保存し、ACC をほぼ 0 ppm にまで低下させた。

⑤ 希薄塩酸：蒸留水 1.5 l に濃塩酸（試薬特級，関東化学(株) 製）1 ml を添加して pH を 2.4 ± 0.1 に調整した。

⑥ 混合液：前記条件で電気分解して得られた強酸性電解水と強アルカリ性電解水各 1 l ずつを混合した。

⑦ 水道水

各殺菌水の ACC は DPD 法により、ORP は ORP メータ RM-10P（東亜電波(株)）により、pH は pH メータ HM-10P（東亜電波(株)）によってそれぞれ測定した。

(3) 殺菌処理および殺菌効果の測定

カット野菜の殺菌は試料 20 g を殺菌液 400 ml に室温条件下で 5 分間浸漬して行った。一方、ホモゲナイズ液の殺菌は、殺菌液 9 ml にホモゲナイズ液を 1 ml 添加し、1 分間静置した。その後、殺菌水中に残存している有効塩素を消失させるために直ちに 3% 滅菌チオ硫酸ナトリウム水溶液 0.1 ml を添加した。

カット野菜の殺菌においては殺菌前後の試料中の一般生菌数、大腸菌群数（推定試験）を食品衛生検査指針⁹⁾に従って測定した。ホモゲナイズ液の殺菌では殺菌前後の試料液中の一般生菌数を測定した。一般生菌数は標準寒天培地（Plate count agar, MERCK 社製）により平板混釈法で 35°C, 48 時間培養した後、発生したコロニー数を測定した。大腸菌群数は一般生菌数測定と同一の試料をバイオレット・レッド胆汁酸塩培地（Violet Red Bile Agar, MERCK 社製）により平板混釈法で 35°C, 24 時間培養した後、発生したコロニー数を測定した。

(4) 統計処理

各試験区はそれぞれ 10 反復行い、得られた菌数データは最小有意差法により試験区間の有意差検定を行った。

4. ACC の異なる強酸性電解水の殺菌

(1) 供試材料

札幌市内の小売店より購入したモヤシを用いた。モヤシ 10 g と滅菌生理食塩水 90 ml をストマッカー（オレガノ(株) 製）にて 60 秒間ホモゲナイズし、ろ紙（ストマフィルタ P-400, オルガノ(株) 製）によりろ過した溶液を試験溶液とした。

(2) 殺菌方法

2. の(1)方法で各種還元剤を添加した強酸性電解水を用いて、3. の(3)と同様の方法で殺菌を行った。

(3) 殺菌効果の評価

殺菌前後の一般生菌数を 3. の(3)と同様の方法で測定した。各試験区 10 反復とし、得られた菌数データは最小有意差法により試験区間の有意差検定を行った。

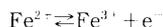
結果および考察

1. 強酸性電解水の ACC 測定法

強酸性電解水は酸化力の大きい有効塩素を含んでいる。そのため還元剤を添加することにより、酸化剤である有効塩素は分解されることが予想される。AsA は生体内でも作用する還元剤である。塩化鉄および硫酸アンモニウム鉄（II）は鉄（II）イオンの還元力が作用する。したがって、ACC が低下した種々の濃度の強酸性電解水を得ることが可能であると考えた。

いずれの還元剤を加えた場合にも pH の変化は見られなかった。Fig. 1 にヨウ素滴定法および DPD 法で測定した強酸性電解水の ACC を ORP とともに示した。通風時および AsA 添加時にはヨウ素滴定法と DPD 法との間に測定値に差は見られなかった。一方、鉄（II）イオンを添加した場合には測定方法による差が大きく現われた。ヨウ素滴定法では鉄（II）イオンの添加量に関わらずほぼ一定の値を示した。それに対して DPD 法では鉄（II）イオンの添加量の増加に伴い ACC は低下した。また、添加した還元剤の種類に関係なく DPD 法により ACC が検出されなくなった時点で ORP は 600 mV 程度にまで著しく低下した。

鉄（II）イオンは水溶液中で次のような反応を示す。



この反応によって生じた鉄（III）イオンは弱い酸化剤であるので、還元剤であるヨウ素と反応するために、ヨウ素滴定法では残留している有効塩素と鉄（III）イオンの両者を測定していることになる。したがって、ヨウ素滴定法による測定において測定値が低下しなかったものと考えられる。また、鉄（III）イオンと同様に銅イオン（II）等の金属イオンによってもヨウ素滴定法は阻害される⁸⁾。

一方、AsA 添加時および通風・攪拌試験時においては有効塩素分解後に酸化性を示す物質の残留がないことから、ヨウ素滴定法による測定でも ACC の低下を捉えることができたものと考えられる。

以上の結果から、強酸性電解水の ACC の測定に際して金属イオンの影響が考えられる場合にヨウ素滴定法は適さず、DPD 法を用いることによって正確に測定ができることが明らかになった。

2. カット野菜に対する強酸性電解水の殺菌効果

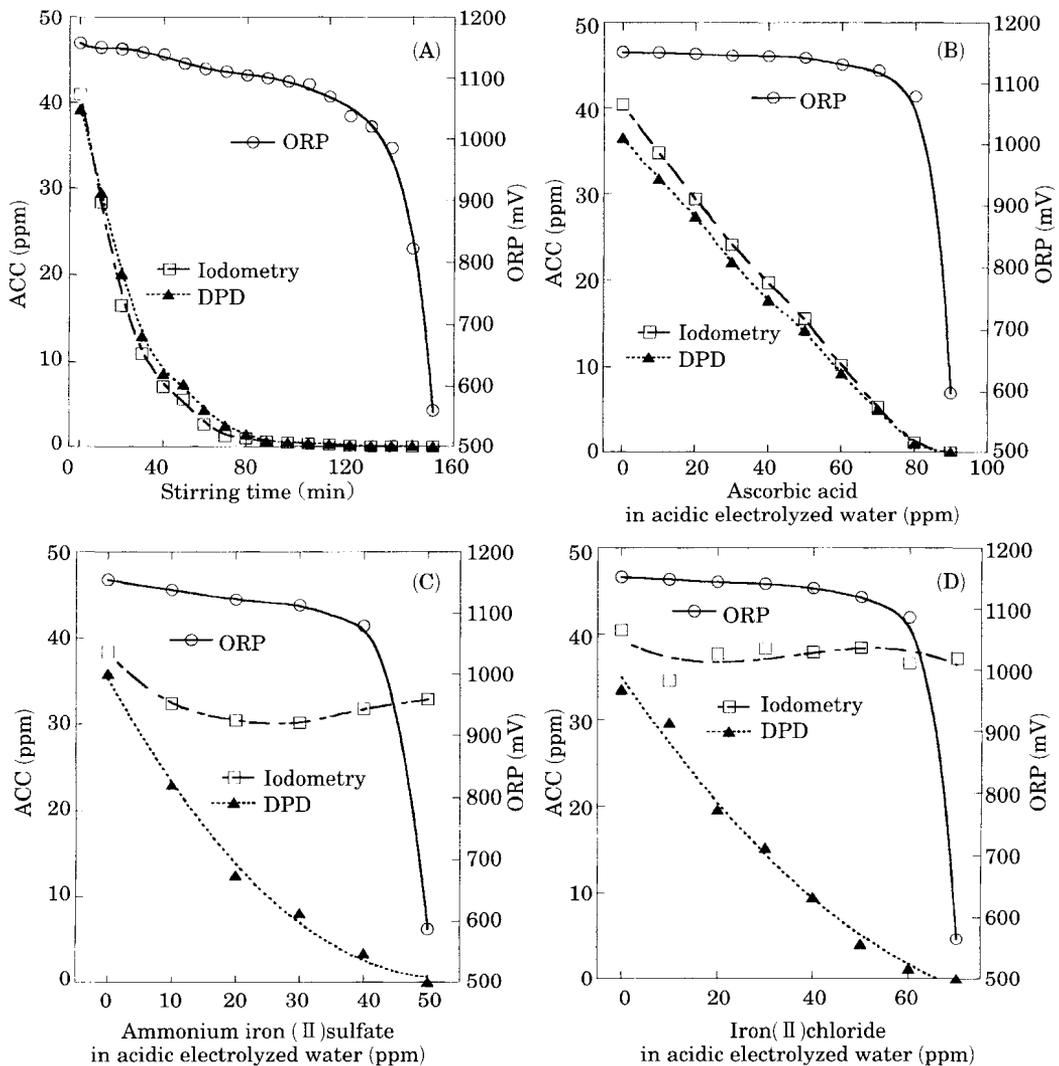


Fig. 1 The accuracy of the methods for measuring ACC^a values of acidic electrolyzed water added with some reducing agents.

^a : available chlorine concentration

(A) : Stirring with aeration under ultraviolet irradiation, (B) : addition of ascorbic acid,

(C) : addition of ammonium iron (II) sulfate, (D) : addition of iron (II) chloride

Table 1 に使用した殺菌液の特性値を示した。希薄塩素強酸性電解水の ACC は水道水と同等の値を示した。また、希薄塩素強酸性電解水の ORP 値は調製直後の強酸性電解水と 100 mV 近い差があったが 1 000 mV 以上と高い値を示した。pH 調整水道水は希薄塩素強酸性電解水と同等の特性値を示した。pH を調整することで水道水中の有効塩素の形態が変化(次亜塩素酸イオン主体

から次亜塩素酸主体への変化¹⁰⁾) したものと考えられる。水道水中の有効塩素は pH 7 前後の中性付近にあることから次亜塩素酸イオンの比率が大きい酸化力が小さい。しかし低 pH 下において有効塩素は次亜塩素酸と塩素ガスとなり酸化力が増大する¹¹⁾。ORP が酸化力の指標であることから酸化力が増大したことで ORP が上昇したものと考えられる。したがって、強酸性電解水

Table 1 Physicochemical properties of tested solutions

	pH	ORP ^a (mV)	ACC ^b (ppm)
AcEW ^c	2.4±0.1	1157± 5	43.2±3.2
dcAcEW ^d	2.4±0.1	1054±13	0.4±0.2
pH adjusted tap water	2.4±0.1	1046±16	0.4±0.1
cf AcEW ^e	2.4±0.1	765±15	0
HCl	2.4±0.1	678±20	0
Mixture ^f	7.1±0.1	735±20	22.5±3.2
tap water	7.0±0.2	535±20	0.3±0.2

Values are mean ± SD, n=10

^a: oxidation reduction potential, ^b: available chlorine concentration

^c: Acidic Electrolyzed Water, ^d: diluted chlorine Acidic Electrolyzed Water

^e: chlorine free Acidic Electrolyzed Water

^f: AcEW + AIEW (Alkaline Electrolyzed Water)

は低 pH 下で有効塩素の酸化力が增大した状態にある水溶液と捉えることができる。

また、脱塩素強酸性電解水と塩酸は同等の特性値を示した。このことから脱塩素強酸性電解水は希薄な塩酸と

同様な水溶液であると考えられた。

Fig. 2 にレタス, Fig. 3 にキャベツの殺菌結果を示した。レタス, キャベツともに水道水以外の殺菌液では一般生菌数, 大腸菌群数ともに同様の殺菌効果を示し、一

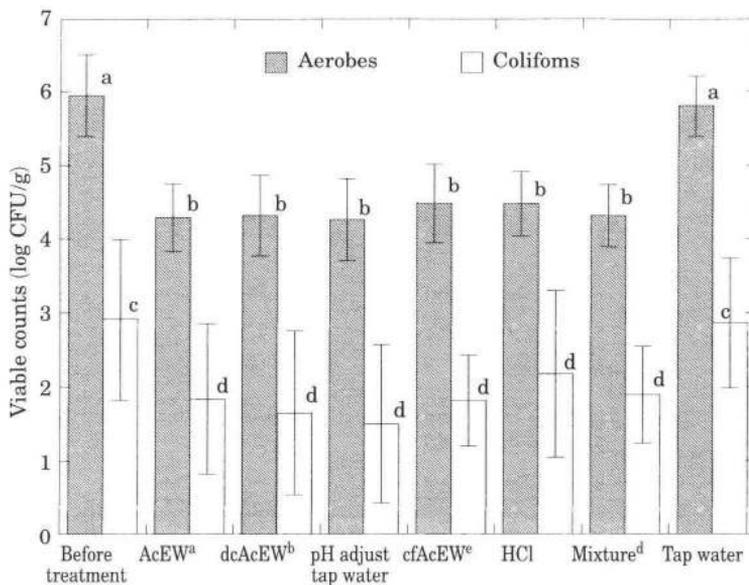


Fig. 2 Comparison of disinfectant effect of various solutions containing available chlorine for shredded lettuce. Each value is the means ± SD, n=10. Values with different letters differ significantly at $p < 0.05$.

^a: acidic electrolyzed water,

^b: diluted chlorine acidic electrolyzed water

^c: chlorine free acidic electrolyzed water,

^d: AcEW + AIEW (alkaline electrolyzed water)

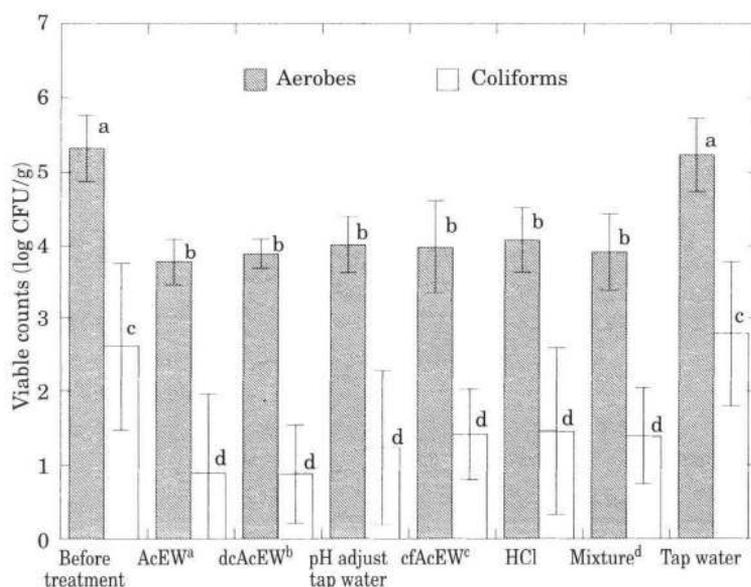


Fig. 3 Comparison of disinfectant effect of various solutions containing available chlorine for shredded cabbage. Each value is the mean \pm SD, $n=10$. Values with different letters differ significantly at $p<0.05$.

^a: acidic electrolyzed water,

^b: diluted chlorine acidic electrolyzed water

^c: chlorine free acidic electrolyzed water,

^d: AcEW + AIEW (alkaline electrolyzed water)

般生菌数および大腸菌群数とともに初発菌数の 1/10 以下にまで減少した。

強酸性電解水の殺菌の主要因が有効塩素であるならば ACC を低下させた場合 (希薄塩素強酸性電解水, pH 調整水道水) には殺菌効果が低下することが予想された。しかしながら, 殺菌効果の低下は認められなかった。この際, ORP が 1000 mV 以上の高い値であったことから強酸性電解水の高 ORP が殺菌に関与していることが考えられた。そこで, ACC を完全に低下させ ORP も低下した場合 (脱塩素強酸性電解水, 希薄塩酸) の殺菌効果を確認することで高 ORP の影響を検討した。その結果 ORP が低下しても殺菌効果が維持されることが示されたことから, 強酸性電解水は低 pH によって殺菌効果を発現しているものと考えられた。このことは希薄塩酸においても同様の殺菌効果が得られたことから支持される。

これまでの研究において ACC および ORP が低下した強酸性電解水の殺菌効果を確認している報告は少ない³⁾。特にカット野菜等の食品を対象とした実用試験を

行った例はなかった。強酸性電解水の殺菌力の主要因であると考えられている有効塩素の量が低下した場合にはカット野菜を対象にした場合にも殺菌効果が低下することが予想される。そのため, これまで ACC が低下した強酸性電解水のカット野菜に対する殺菌効果は確認されなかったと考えられる。しかしながら, 本研究において ACC および ORP が低下した強酸性電解水がカット野菜に対して生成直後の強酸性電解水と同等の殺菌効果を示すことが確認された。

一方, 強酸性電解水から低 pH および高 ORP の条件を除き, ACC だけを維持させた場合 (混合液) においても殺菌効果の低下は認められなかった。有効塩素は pH により形態が変化し, 酸化力の大きさも変化する。供試した混合液は pH が 7 前後の中性域であるため有効塩素は次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンであり酸化力は小さい。しかし, 有効塩素を 20 ppm 程度含んでいることから殺菌効果を示したものと考えられる。同様の結果が堀田らによって報告されている³⁾。同氏らはこのことを根拠に強酸性電解水の殺菌要因は有効塩素であると述べて

いる。

ORP が水道水と同程度であっても低 pH あるいは有効塩素のいずれかが存在することで殺菌効果は発現することから、ORP は殺菌効果に関与していないことが示唆された。強酸性電解水の高 ORP は低 pH 下において有効塩素の酸化力が増大した状態にある結果であることから ORP は殺菌を行う主体ではないと考えられる。しかし、強酸性電解水の活性状態（酸化力を増大した状態）を判断する際の指標としては有効である。

以上の結果から、強酸性電解水は低 pH あるいは有効塩素が存在することによって、カット野菜に対して殺菌効果を発現することが示された。

強酸性電解水の ACC および ORP の高低はカット野菜の殺菌において殺菌効果に影響を与えなかった。しかし、この結果はカット野菜にだけ摘要される可能性がある。そこで、野菜と生理食塩水とをホモゲナイズして調製した菌懸濁液を用いて、野菜中に含まれる細菌に対する強酸性電解水の ACC および ORP の影響を検討した。

Table 1 に示した殺菌液を用いて殺菌を行った。Fig.

4 にレタスとキャベツの懸濁液に対する殺菌結果を示した。レタス、キャベツともに強酸性電解水による殺菌で一般生菌数は検出されなくなった。このことから、強酸性電解水の殺菌効果が顕著であることが確認された。カット野菜が完全に殺菌されなかった原因は野菜における細菌の分布が関係していると考えられる。すなわち細菌は野菜の表面だけではなく、内部組織にも存在しているため、強酸性電解水と接触せず生残したことが考えられる。

一方、ACC が低下した希薄塩素強酸性電解水と pH 調整水道水では殺菌力が低下し、殺菌後において 10^1 CFU/g オーダーの菌数を示した。これらの水溶液の殺菌効果は低 pH 下で活性化された有効塩素の酸化力によるものであると考えられる。しかし、ACC が 0.5 ppm 以下の低濃度であったため有効塩素の量が細菌数に対して不十分であったことから完全に殺菌されなかったものと考えられる。また、同程度の ACC (0.5 ppm 以下) を示す水道水 (pH 7) が殺菌効果を示さなかったことから有効塩素は低 pH の環境で酸化力を増大することが示さ

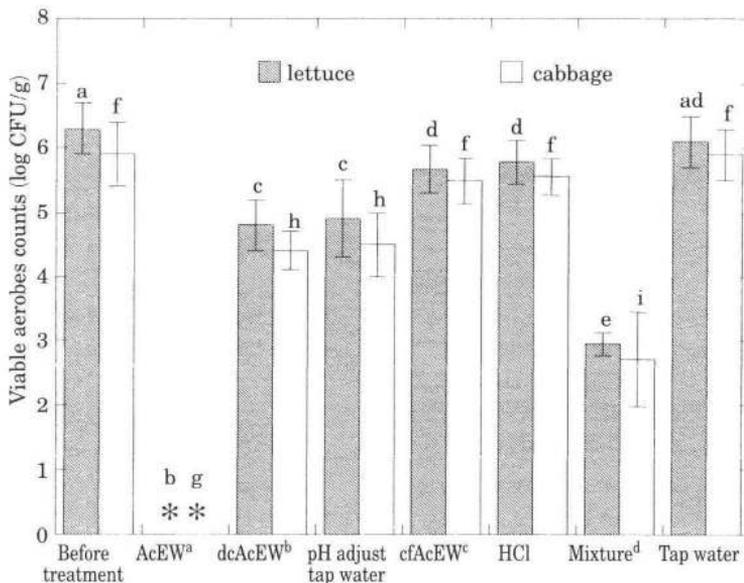


Fig. 4 Comparison of disinfectant effect of various solutions containing available chlorine for homogenates of shredded vegetables. Each value is the mean \pm SD, $n=10$. Values with different letters in the same item differ significantly at $p < 0.05$.

^a: acidic electrolyzed water,

^b: diluted chlorine acidic electrolyzed water

^c: chlorine free acidic electrolyzed water,

^d: AcEW + AIEW (alkaline electrolyzed water)

*: not detected

れた。

強酸性電解水と強アルカリ性電解水との混合液では初発菌数の 1/1 000 以下にまで殺菌することができたが、 10^2 CFU/g 程度の一般生菌が残存した。混合液の pH および ORP は水道水と同等であるが、ACC は 20 ppm 以上であるため有効塩素による殺菌効果が現われた結果である。しかし、中性域の pH において、有効塩素は次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンになり酸化力が低下したため、強酸性電解水よりも殺菌効果が低く現われたものと考えられる。

また、低 pH だけを有する脱塩素強酸性電解水と希薄塩酸の殺菌効果は小さかった。尚殺菌液はレタスの菌懸濁液では初発菌数の 1/10 程度まで一般生菌数を減少させた。これは低 pH (2.3~2.5) という環境がもたらした効果であると考えられる。しかし、キャベツの菌懸濁液の殺菌では初発菌数と差はなかったことから低 pH の殺菌力が小さいことが示された。

これらの結果から強酸性電解水が顕著な殺菌効果を示す主要因が低 pH 下で酸化力を増大した有効塩素であることが示唆された。

ホモゲナイズ液の試験結果から、カット野菜を対象にした場合に強酸性電解水の ACC および ORP の高低に関わらず同等の殺菌効果が得られたことを次のように考察する。強酸性電解水をはじめとする水溶液による殺菌は殺菌対象物の表面の殺菌を行うものである。したがっ

てレタス、キャベツの殺菌において初発菌数から減少した菌数が表面に存在していた一般生菌数であると考えられる。一方、ホモゲナイズ液の試験は殺菌液と細菌が直接接触することから、殺菌液の能力すなわち殺菌力を示すものであると考えられる。そこで各殺菌液により殺菌された一般生菌数をカット野菜の場合とホモゲナイズ液の試験とで比較した結果を Table 2 に示した。この結果はカット野菜表面の細菌数と各殺菌液が殺菌可能な細菌数を比較したものと捉えることができる。水道水以外のいずれの殺菌液もホモゲナイズ液の試験において、カット野菜を対象にした時よりも多数の一般生菌を殺菌していた。カット野菜殺菌時とホモゲナイズ液殺菌時の初発菌数が異なるため直接の比較はできないが、水道水以外の各殺菌液ともカット野菜表面の一般生菌を殺菌する能力を十分に有していると考えられた。したがって、強酸性電解水は殺菌力が低下した場合 (ACC あるいは ORP の低下) においても、野菜表面に存在する細菌を殺菌することが可能であると考えられる。一方、強酸性電解水は殺菌力が低下していない場合 (調製直後) においても、野菜の表面にしか作用しないために、殺菌後に野菜に生残する細菌数は殺菌力の低下した殺菌液の場合と同様の値を示すものと推測される。そのため、カット野菜に対する殺菌効果に差が見られなかったものとする。

本研究の結果から、強酸性電解水は ACC および ORP が低下した場合において殺菌力は低下するが、カット野

Table 2 Comparison of reduced aerobes counts (log CFU/g) by various solutions containing available chlorine

	Lettuce		Cabbage	
	Shredded	Homogenized	Shredded	Homogenized
AcEW ^a	5.8±0.5	6.3±0.2	5.3±0.3	5.9±0.2
dcAcEW ^b	5.8±0.5	6.2±0.4	5.3±0.2	5.9±0.3
pH adjust tap water	5.8±0.6	6.2±0.6	5.3±0.4	5.9±0.5
cf AcEW ^c	5.8±0.5	6.2±0.4	5.3±0.6	5.7±0.3
HCl	5.8±0.4	6.1±0.3	5.3±0.4	5.6±0.3
Mixture ^d	5.8±0.6	6.3±0.2	5.3±0.5	5.9±0.6
tap water	5.4±0.4	5.9±0.4	4.6±0.5	4.8±0.4

Value=log {(aerobes counts (CFU/g) before treatment)-(aerobes counts (CFU/g) after each treatment)}

Each value is expressed as the mean ±SD, (n=10).

^a: Acidic Electrolyzed Water

^b: diluted chlorine Acidic Electrolyzed Water

^c: chlorine free Acidic Electrolyzed Water

^d: AcEW + AIEW (Alkaline Electrolyzed Water)

業に対する殺菌効果は低下しないことが示された。しかしながら、実際の使用に際してはカット野菜のように見かけ上は殺菌効果に影響を受けない場合にも、強酸性電解水の殺菌力は有機物との接触や時間経過に伴い確実に低下していることを認識しておく必要がある。

3. 強酸性電解水の殺菌効果に及ぼす ACC の影響

前節において強酸性電解水は ACC の低下に伴い殺菌力が低下することが示された。しかし、どの程度まで ACC が低下した時に強酸性電解水の殺菌力が低下するのかわけは未検討であった。そこで、還元剤の添加あるいは通風・攪拌処理を行うことによって強酸性電解水の ACC を低下させ、殺菌力を維持する ACC の限界を検討した。

供試した市販のモヤシは菌汚染が大きく、一般生菌数が $10^6 \sim 10^8$ CFU/g であった。したがって、モヤシと生理食塩水とをホモジナイズすることにより、高濃度の菌懸濁液を得ることが可能である。高濃度の菌懸濁液を用いることによって厳しい殺菌条件となることから、モヤシは殺菌力の評価に適した素材であると考えた。

還元剤の添加あるいは通風・攪拌処理を行うことによって強酸性電解水の ACC を低下させ殺菌力を検討した結果、ACC の低下方法に関わらず殺菌効果は同様であった (Fig. 5)。このことは添加した鉄 (II) イオンの酸化物である鉄 (III) イオンやアスコルビン酸の酸化物であるデヒドロアスコルビン酸が強酸性電解水の殺菌力に影響を与えないことを示唆していた。

強酸性電解水中の ACC が 20 ppm 以上存在する場合には一般生菌数は検出されず殺菌力が大きいことが示された。しかし、ACC が 20 ppm よりも低濃度の試験区では一般生菌が生残し、殺菌力が低下することが示された。したがって、強酸性電解水が殺菌力を維持する ACC は 20 ppm 以上であると考えられた。

一方、ORP は ACC が完全に低下するまで 1000 mV 以上の高い値を維持していた。このことから、強酸性電解水は ORP が高い状態であっても殺菌力は低下していることが示された。したがって、この結果からも強酸性電解水の高 ORP が殺菌に関与していないことが示唆された。

本結果は菌濃度が $10^6 \sim 10^8$ CFU/g の場合であるが、カット野菜等の食品素材を殺菌する際、これ以上に高濃度の菌汚染を受けたものを殺菌することは少ないものと考えられる。さらに、本試験で供試した試験溶液はモヤシと生理食塩水との懸濁液あるから細菌だけではなく、モヤシ由来の有機物や栄養成分が混入している。これら

の混入物は有効塩素を消費し、ACC を低下させ殺菌力の低下の原因となり得る。しかし、このように殺菌力を低下させる要因を含んでいる試験溶液を対象にした場合にも ACC を 20 ppm 以上含む強酸性電解水では殺菌力が低下しなかった。このことから強酸性電解水の殺菌力を維持する ACC は 20 ppm 程度で十分であると考えられる。

ここで、応用が期待されるカット野菜の場合について考察する。カット野菜の場合、表面の汚れや切断面から流出する組織液等によって強酸性電解水の有効塩素は消費され ACC は低下する。しかしながら、前節で述べたようにカット野菜では ACC が低下しても殺菌効果は低下しない。また、必要以上に高濃度の ACC はカット野菜に対して損傷を与えることや栄養成分が損失する可能性がある。さらにカット野菜では切断面から流出した組織液中の窒素分と有効塩素が反応し、モノクロラミン、ジクロラミンおよびトリクロラミンといった残留性の高い結合有効塩素を生成する可能性がある¹²⁾。強酸性電解水の pH が 2.5 程度であることからトリクロラミンの生成が考えられる。トリクロラミンは殺菌力を持たないが、このような塩素化合物の残留は様々な悪影響を及ぼす可能性は否定できない。したがって、カット野菜の殺菌において、強酸性電解水は殺菌力を維持する範囲内で ACC を可能な限り低濃度で使用することが適切な殺菌方法であると考えられる。

以上のことから強酸性電解水による殺菌では、殺菌の確実性、殺菌対象物へ与える影響を考慮して、強酸性電解水の ACC は 20 ppm 程度で十分であると考えられた。

要 約

強酸性電解水の殺菌要因であると考えられている ACC の測定方法、殺菌効果に与える ACC の影響および殺菌力維持に必要な ACC の限界を検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 強酸性電解水の ACC の測定においてヨウ素滴定法は鉄イオンの影響を受けるため、鉄イオンが混入した場合には正確な測定ができなかった。一方、DPD 法は鉄イオンの影響を受けず正確な測定を行うことが可能であった。

(2) カット野菜を対象にした場合、強酸性電解水は ACC が低下 (0.4 ppm 程度) しても殺菌効果は低下しなかった。さらに ACC を 0 ppm にしても殺菌効果は低下しなかった。また、強酸性電解水を中和し ORP を低下させ ACC だけを維持させた場合も殺菌効果は低下しな

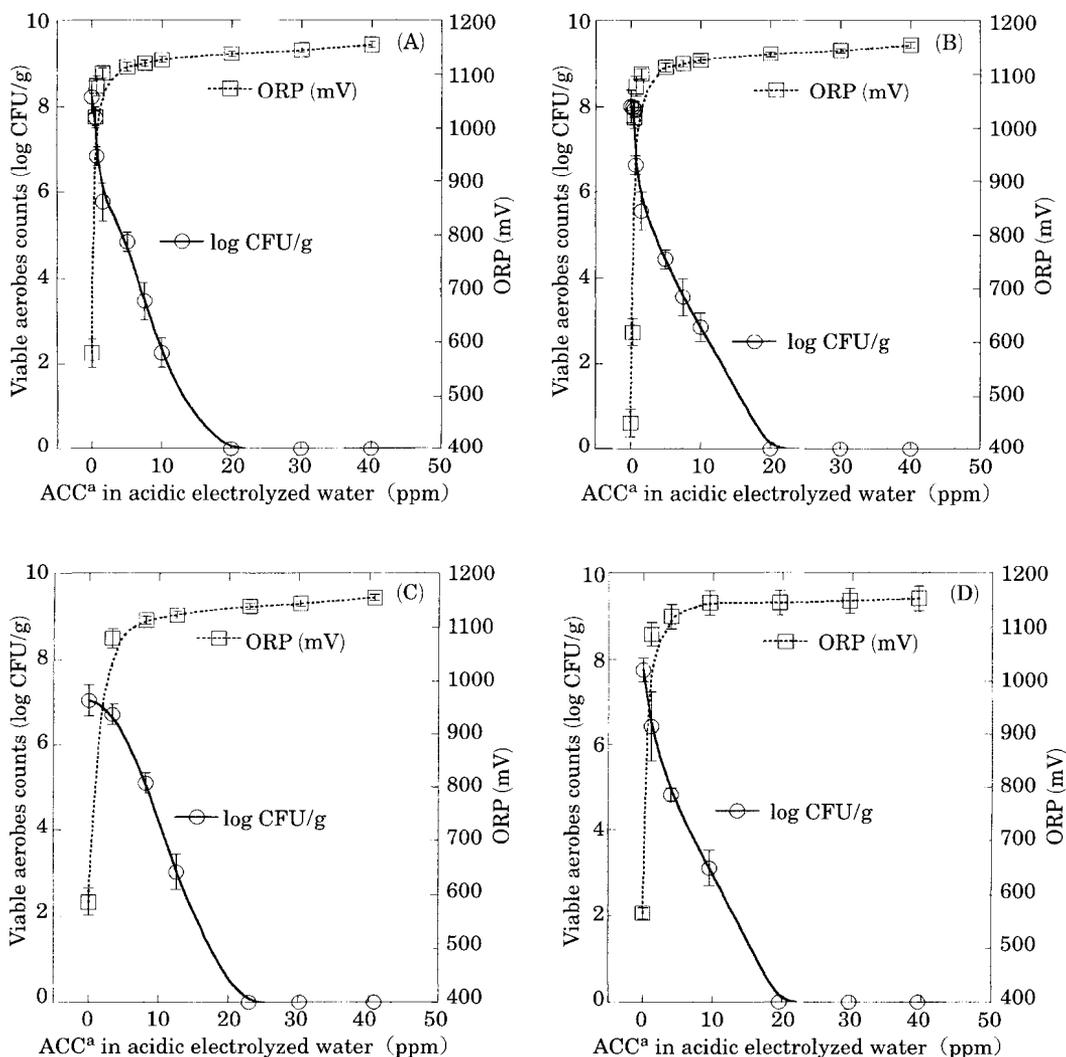


Fig. 5 Relationships between ACC^a in acidic electrolyzed water and disinfectant effect for bean sprouts homogenates. Each value is the mean ± SD, n=10.

^a: available chlorine concentration

(A): Stirring with aeration under ultraviolet irradiation, (B): addition of ascorbic acid,

(C): addition of ammonium iron (II) sulfate, (D): addition of iron (II) chloride

かった。以上のことから、カット野菜を対象にした場合には強酸性電解水の低 pH あるいは有効塩素のいずれかが存在することによって殺菌効果が発現することが示された。さらに ORP が殺菌に関与していないことが示唆された。

(3) 野菜のホモゲナイズ液の試験結果から、強酸性電解水は ACC が低下すると (0.4 ppm 程度)、殺菌力が低

下することが示された。また、強酸性電解水を中和し ORP を低下させ ACC だけを維持させた場合も殺菌力は低下した。これらのことから強酸性電解水の殺菌力の主体は低 pH 下で酸化力を増大した有効塩素であることが示唆された。

(4) 強酸性電解水は ACC が 20 ppm よりも低濃度の場合において殺菌力が低下した。したがって強酸性電解

水の強力な殺菌力を維持するために必要な ACC は 20 ppm 以上であることが示された。

文 献

- 1) 小関成樹・伊藤和彦：食科工，**47**，722 (2000)。
- 2) BECKING, L.G.M.B., I.R. KAPLAN and D. MOOR：*J. Geology.*, **68**, 243 (1960)。
- 3) 堀田国元：機能水シンポジウム予稿集，p. 74，京都 (1995)。
- 4) 河野雅弘：機能水シンポジウム予稿集，p. 12，福岡 (1996)。
- 5) 岩沢篤朗・中村良子：感染症学雑誌，**70**，915 (1996)。
- 6) 日本工業規格：工業用水試験方法，JIS K0101，p. 97 (1998)。
- 7) 新井亜希子・田中明人・沼間雅之：機能水シンポジウム予稿集，p. 78，東京 (1999)。
- 8) 化学大辞典編集委員会：化学大辞典，9 巻，(共立出版，東京)，p. 449 (1964)。
- 9) 厚生省生活衛生局監修：食品衛生検査指針 (微生物編)，(日本食品衛生協会，東京)，p. 67 (1990)。
- 10) 丹保憲仁・小笠原紘一：浄水の技術，(技報堂，東京)，p. 378 (1985)。
- 11) 日本化学会編：化学便覧基礎編，改訂 4 版，(丸善，東京) p. 466 (1993)。
- 12) 合田 健：水質工学応用編，(丸善，東京)，p. 58 (1976)。

(平成 12 年 4 月 19 日受付，平成 12 年 9 月 13 日受理)