

食洗協シリーズ 6

# 殺菌・消毒に活躍する 次亜塩素酸ナトリウム

(追補版付き)

次亜塩素酸ナトリウムの環境影響評価

# 殺菌・消毒に活躍する次亜塩素酸ナトリウム

## 目 次

1. はじめに	1
2. 実用化の歴史は百年以上	2
3. 原料は塩素と水酸化ナトリウム	3
3.1 塩素 (Cl <sub>2</sub> ) の製法、性状、用途	3
3.2 水酸化ナトリウム (NaOH) の製法	5
3.3 水酸化ナトリウムの性状、用途	8
4. 次亜塩素酸ナトリウムの製法	9
5. 性状と分解の種類	11
6. 殺菌のメカニズム	12
7. 殺菌力とpH/温度の関係	13
7.1 殺菌力とpHの関係	13
7.2 殺菌力と温度の関係	14
8. 各種細菌に対する殺菌効果	16
9. 人体/魚類への毒性	20
10. 選択のポイント	21
10.1 不純物の少ないもの	21
10.2 安定性のよいもの	23
10.3 簡単な選択ポイント	24
11. 食品衛生面での使用	25
11.1 食品原材料の殺菌処理	25
11.2 製造器具・機器の殺菌・漂白処理	25
11.3 作業場内の殺菌処理	26
11.4 靴・作業衣などの殺菌・漂白処理	28
11.5 食品製造水の殺菌処理	28
12. 医療衛生面での使用	29
12.1 医療器具の消毒	29
12.2 白衣、リネン類の消毒と漂白	29
12.3 HBウイルスの消毒	29
13. その他の使用	31
13.1 飲用水の消毒	31
13.2 遊泳プールの水の消毒	31
14. おわりに	32
言葉の解説	33
参考図書・文献	34
参考資料 次亜塩素酸ナトリウムの製品安全データシート (MSDS)	35

## 追補版 次亜塩素酸ナトリウムの環境影響評価

### 目 次

1. はじめに	41
2. 評価対象とした条件設定など	42
3. 水生生物に対する影響	43
4. 排水中での推定濃度とリスク評価	44
5. まとめ	46
参考文献 等	47

## 1. はじめに

殺菌・消毒法には、古くから洗浄、加熱、乾燥、光学的照射、化学薬剤処理などいろいろありますが、これらの方法は多くの先覚者たちによって改良に改良が加えられ、実用化されてきました。

なかでも、もっとも初歩的ながら、効果的に広く利用されている処理方法に、加熱処理法があります。しかし、この殺菌処理方法は、対象によっては必ずしも効果的であるとはいえません。もちろん、他の殺菌処理方法についても同じことがいえます。このため、殺菌処理方法を選定する場合は、目的に合ったものを選ぶことが大切です。

塩素が、微生物に対して殺菌力があることをコッホが見い出して以来、幾多の変遷を経て、塩素系殺菌剤が食品衛生・環境衛生・医療衛生面で広く使われてきています。この塩素系殺菌剤のなかで、利用価値が高く、かつ手軽に得られる次亜塩素酸ナトリウムが、その代表選手であるといえましょう。

日本食品洗浄剤衛生協会の中に設けた洗剤・漂白剤委員会では、これらの点に着目し、食品衛生関係者をはじめ、殺菌・消毒に関心のある方々に参考になることを願い、小冊子を作成することにいたしました。

本書ではまず、次亜塩素酸ナトリウムの歴史、原料、製造法、性状などについて説明し、続いて、次亜塩素酸ナトリウムの殺菌メカニズムや殺菌力、選択方法、利用方法などについて解説します。

ご一読の上、殺菌消毒に活躍する次亜塩素酸ナトリウムについてご理解いただけるならば、幸いに存じます。

## 2. 実用化の歴史は百年以上

1774年、スウェーデンの K.W.Scheele によって塩素が発見されました。この塩素は、最初パルプの脱色剤として用いられ、塩素水の形で販売されていました。1798年、イギリスのグラスゴーに大規模工場が建設され、初めてクロール石灰が合成され、これはその後さらし粉として著名になり、1854年ロンドンの下水の脱臭に使われました。

この塩素をさらに安定にし、しかもそのすぐれた殺菌効果をいつでもすぐに引き出せるようにするための努力が重ねられてきました。1851年に C.Watt が海水の電気分解によって次亜塩素酸ナトリウムを作り出せることを知り、またコッホは微生物に対して殺菌力があることを発見しました。1886年、米国公衆衛生協会は、次亜塩素酸ナトリウムを殺菌剤として用いることを発表しています。また、はじめて水道の水を殺菌して供給したのはアメリカで、当時はさらし粉を用いていました。

次亜塩素酸ナトリウムは、1949年米国薬局方第13版 p.495~496 に Sodium Hypochlorite Solution として規定されています。

わが国では、1953年（昭和28年）に（株）オーヤラックスが製造した次亜塩素酸ナトリウムがはじめて法定代用消毒薬に指定され、飲用水などの殺菌消毒剤として使用されました。その後、食品衛生法にもとづき、食器・調理器具等の殺菌剤として食品添加物（殺菌料）に指定され、今日、広く食品業界の分野に用いられています。

また一方、次亜塩素酸ナトリウムは漂白という面にも使用され、繊維関係業界では、早くから漂白剤として使用されていました。

特に、わが国では、戦後 GHQ の指導により、次亜塩素酸ナトリウムが、牛乳加工における殺菌処理剤として、また、手指の消毒剤、乳房の温湿布用殺菌剤、ミルクカー・輸送缶の殺菌剤、飲用水の消毒剤として重要な役割りを果たしてきました。この時期は、わが国の食品衛生の歴史を語る上で重要な一過程であったといえます。

### 3. 原料は塩素と水酸化ナトリウム

次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) は、塩素 (Cl<sub>2</sub>) と水酸化ナトリウム (苛性ソーダ、NaOH) とを 15℃以下で化学反応させて作ったものです。このために、次亜塩素酸ナトリウムは良い面でも悪い面でも、塩素および水酸化ナトリウムのもつ化学的性状を顕著に示すので、塩素の性質、水酸化ナトリウムの性質をよく知っておくことが大切です。そのために、以下簡単に塩素および水酸化ナトリウムの性状を説明します。

#### 3.1 塩素 (Cl<sub>2</sub>) の製法、性状、用途

##### (1) 塩素の製法

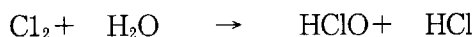
塩素の発見者は、K.W.Scheeleで1774年に発見しました。



1810年に H.Davy がこれをひとつの元素と認め、Chlorine と称しました。1807年に H.Davy が溶融している食塩を電気分解して金属ナトリウムと塩素ガスを作ることに成功した後、1851年には、C.Watt により、工業的に食塩水よりアルカリおよび塩素を製造することが試みられました。その後、急激な発展をとげ、塩素はすべて塩化アルカリ水溶液の電気分解によって製造されるようになり、今日にいたっています。

##### (2) 物理的性状

塩素は常温において黄緑色のガス体で、空気より 2.5 倍重く、常温において 6~8 気圧に圧縮した場合、または、大気下において零下 35~40℃に冷却した場合に液化します。液体塩素は黄色清明な液体であって、0℃において液体塩素 1Kg より約 300L の塩素ガスが得られます。塩素は水、アルコールおよびその類似液体に容易に溶解します。



##### (3) 化学的性状

(1) 塩素は大部分の元素と化合し、また多くの化合物とも反応します。このため、天然には遊離の状態では存在することはきわめてまれです。

食塩 (主成分は塩化ナトリウム、NaCl) は代表的な塩素化合物といえます。

(2) 塩素は種々の有機物と置換あるいは付加します。また、いろいろな化合物の合成に利用されます。

(3) 塩素は湿った環境ではきわめて腐蝕性の大きいガス体であって、大部分の金属と

結合します。この作用は単に塩素化反応にとどまらず、続いて酸化反応を呈します。

- (4) 完全に乾燥している塩素は、ほとんど反応しないので鉄製容器（ボンベ）に収蔵して使用します。
- (5) 塩素は植物に対して大きな破壊作用を呈し、微量の塩素によって葉の原形質は破壊され、黄色に変化し枯死することがあります。

#### (4) 生理作用

塩素は呼吸器を刺激し、催涙効果を伴い、吸入直後に中毒症状を呈することが特徴であり、空気 1L 中 0.25mg の濃度中に 30 分間存在すると死にいたることがあります。

#### (5) 細菌化学的特性

塩素は水と化合することによって強い殺菌作用を有します。

#### (6) 用 途

塩素には下記の用途があります。

- (1) 直接利用……………殺菌・漂白等の利用
  - (2) 塩素化合物の合成……………塩酸、サラン粉、次亜塩素酸ナトリウム、各種金属の塩化物、合成樹脂など
  - (3) 製造工程中に塩素を利用するもの……………マグネシウム、金属チタン等
- このほか、各種中間製品の合成にも用いられます。

### 3.2 水酸化ナトリウム (NaOH) の製法

苛性ソーダの正式名を水酸化ナトリウムといい、食塩水の電気分解で製造されています。この電気分解法（略して電解法と以下称します）には、大別して隔膜法とイオン交換膜法の2種類があり、その製造フローを図-1に示します。

なお、水銀を陰極に用いる水銀法は、昭和61年6月をもってすべて廃止されました。

食塩水を電解して水酸化ナトリウム、塩素、水素を製造する食塩電解法は電気化学工業的製法のひとつです。1800年、英国のクルックシャンク（Cruick Shank）は、電池を用いて食塩水を電気分解し、はじめて水酸化ナトリウムと塩素を得ました。しかし、安定な直流が得られないことから、発見の段階で留まっていたが、ドイツのジーメンス

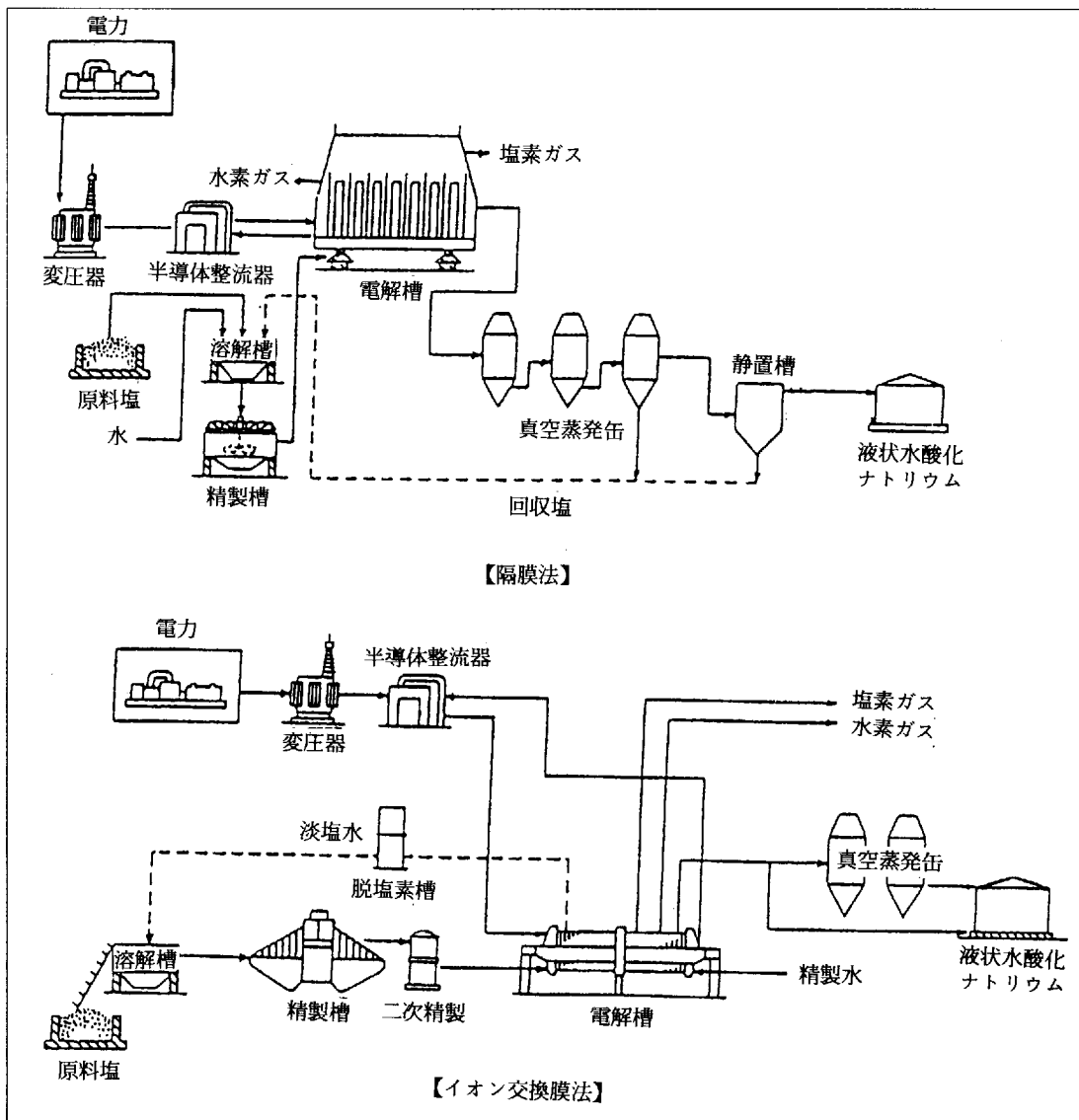


図-1 水酸化ナトリウムの製造法

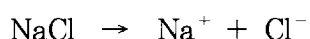


(Siemens) が 1866 年にダイナモを発明し、大電流が得られたことにより電気化学工業として発展しました。

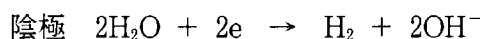
以下、隔膜を使わない場合の電気分解の現象と、隔膜法、イオン交換膜法について説明します。

#### 【隔膜を使わない場合の電気分解の現象】

食塩すなわち塩化ナトリウムは、水の中で電離して  $\text{Na}^+$  (ナトリウムイオン) と  $\text{Cl}^-$  (塩化物イオン) に分かれて存在しています。



この食塩水に陰陽両極を挿入して電解すると、次の反応が起こります。

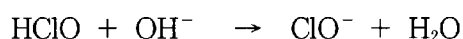


陽極では塩素ガスが発生し、食塩水に溶けない量がガスとして食塩水から出ていきます。一方、陰極では水の電気分解と同じ電極反応が起こり、水素と水酸化物イオンが生成します。水酸化物イオンは陽極で生成する塩化物イオンの対イオンであるナトリウムイオンと一緒にになり、水酸化ナトリウムを生成することになります。

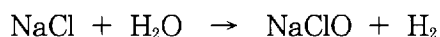
しかし、陽極と陰極の間に仕切りがない場合、陽極で生成した塩素と陰極で生成した水酸化物イオンは、次式で示す反応で次亜塩素酸と塩化物イオンに分解します。



pH が高くなると次式の極めて速い中和反応が起こります。



最終的には次亜塩素酸(HClO)を経由して次亜塩素酸イオン ( $\text{ClO}^-$ ) が生成します。全体の反応をまとめると以下のようになり、反応効率もよくありません。



この問題を解決した工業的規模の電解法として、隔膜法とイオン交換膜法があり、以下に説明します。

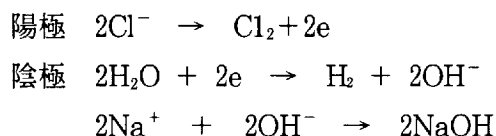
#### 【隔膜法】

上に説明しましたように、食塩水に陰陽両極を挿入して電解すると次の反応が起こります。



この際両極間に適当な隔膜を使用すれば、水酸化ナトリウム、塩素と水素を分離製造できます。

陽極として黒鉛電極あるいは不溶性電極（チタン表面をルテニウム等の金属酸化物で被覆したもの）を、陰極には鉄製金網等を用い、隔膜として石棉を陰極金網に接触させて取り付けます。図-2に示した隔膜法の模式図のように、陽極側から精製した食塩水を流した状態で、電気を通じると先に示したのと同様な反応が生じます。



陰極で生成したNaOHは、未反応の食塩とともに電解槽陰極室から排出されます。このNaOH水溶液は、未反応の食塩を15~18%含んでいます。これを蒸発缶に移し濃縮することにより食塩を分離するとともに、45%以上の水酸化ナトリウム溶液が得られ、さらに煮詰めて固形の水酸化ナトリウムを作ります。

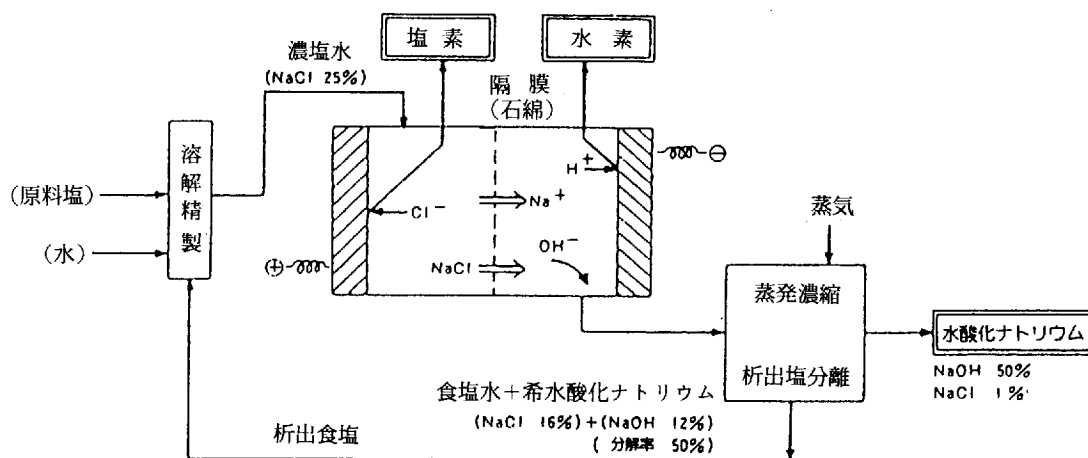


図-2 隔膜法の原理

### 【イオン交換膜法】

上記の隔膜の代わりに陽イオン交換膜を使用し、隔膜法に用いる食塩水をさらに精製して得た食塩水を陽極室に入れ、食塩水中のナトリウムイオンと水だけが膜を透過して陰極室に入り、陰極室で生成した水酸化物イオンと反応しNaOH水溶液が生成します。この場合、未反応の食塩水は陽極室からそのまま排出されます。陽極室から陰極室へ膜を透過してくる水の量が不十分なので、陰極室に純水を通じ効率よく水酸化ナトリウムを回収します。このような反応では、陰極室で生成した水酸化ナトリウム溶液には食塩を含まないので、固液分離を必要としない単純な濃縮が行え、種々の濃度の液体水酸化ナトリウムが得られます。さらに煮詰めて固形の水酸化ナトリウムを作ります。

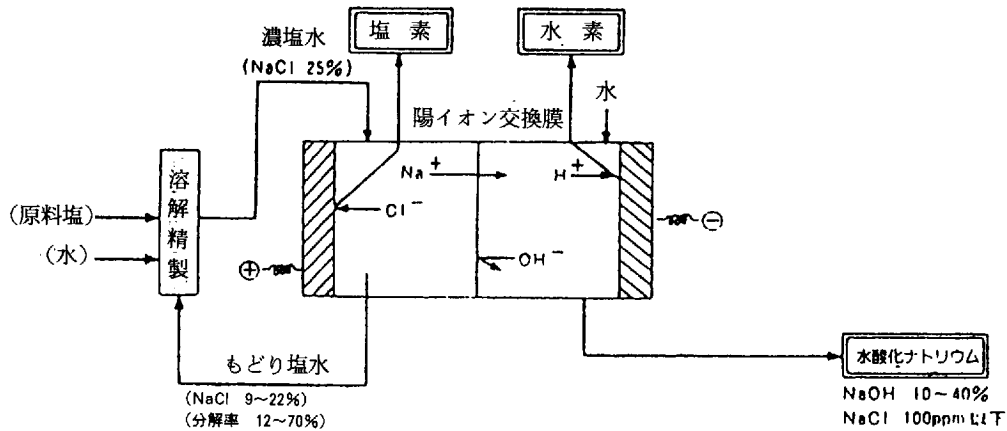


図-3 イオン交換膜法の原理

### 3.3 水酸化ナトリウムの性状、用途

水酸化ナトリウムの市販品には、液体と固形があります。

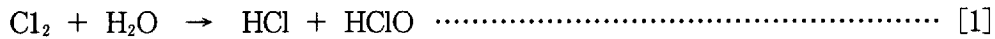
純粋なものは無色透明、あるいは白色の固体であって、潮解性（注：固体が湿気を吸って溶ける性質）が強く、とくに皮膚、羊毛など動物性タンパク質を侵します。空气中に放置すると炭酸ガスを吸収して炭酸ソーダになります。用途としては、ビスコース人絹、石けん、紙、パルプ、染料、医薬品の製造、油脂や鉍油の精製、アルミナの製造等、多方面の産業にわたって使用されています。大口消費用には液体の製品が使用されます。

## 4. 次亜塩素酸ナトリウムの製法

塩素 (Cl<sub>2</sub>) および水酸化ナトリウム (苛性ソーダ、NaOH) を原料として、化学反応させて作り出されるものを次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) と呼んでいます。

では、次亜塩素酸ナトリウムとは、どんなもので、どのような方法で作られるのか以下に説明します。

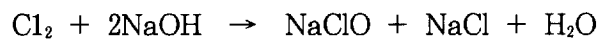
塩素を水に溶かすと次のような化学反応が起こり次亜塩素酸 (HClO) と塩酸 (HCl) ができます。



水酸化ナトリウムは、この反応の2つの生成物とほとんど完全に反応し、塩化ナトリウムおよび次亜塩素酸ナトリウムを作ります。



[1] [2] [3] の3式を加えれば、



このように、次亜塩素酸ナトリウムは、水酸化ナトリウムを塩素化する方法で製造されており、その工程の一例を図-4に示します。

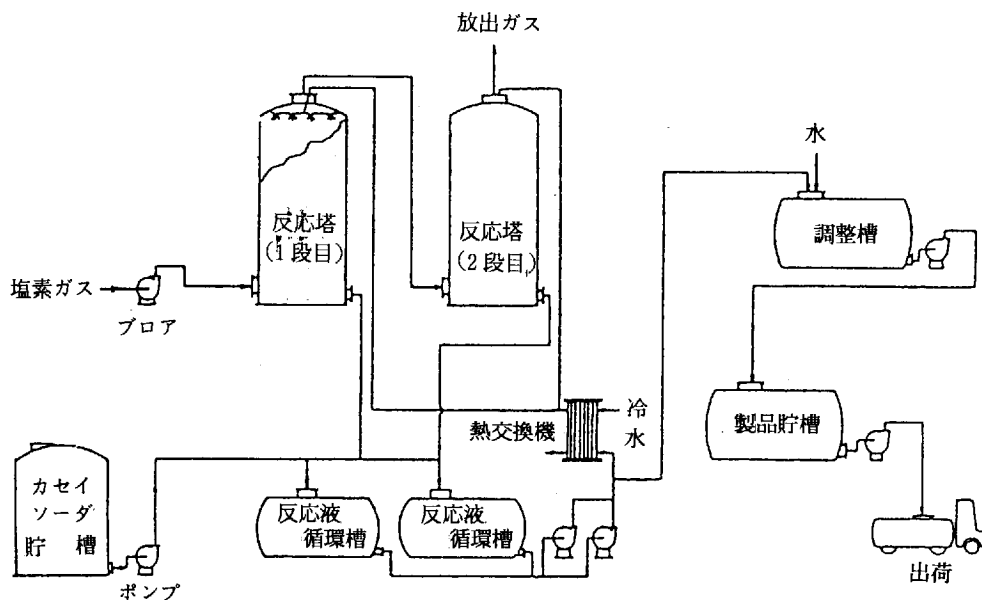
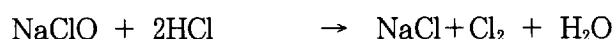
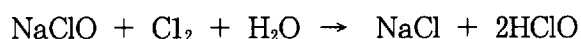


図-4 次亜塩素酸ナトリウムの製造工程

この反応で特に留意する点は過塩素化反応の制御です。塩素化反応の終点が過ぎた状態で、塩素を過剰に反応させると起こる反応で、この反応が進むと全ての次亜塩素酸ナトリウムが分解されてしまいます。

#### 【過塩素化反応】



この過塩素化反応を防ぐため、具体的には以下の制御機構を講じています。センサーとして、酸化還元電位メーターあるいはpHメーターを反応槽に設置し、残存するアルカリ濃度を0.1～1%に維持し、さらには適宜循環反応液を抜き取り、残存している水酸化ナトリウム液を化学分析により終点を求める等の管理をしています。

また塩素と水酸化ナトリウムの反応の際、次亜塩素酸ナトリウムの生成には多量の熱が発生します。この反応熱、そして供給塩素ガスの温度等により反応液の温度が40℃を超えると、次亜塩素酸ナトリウムが分解してしまう問題があるため、熱交換機などを用いて反応液を冷却します。このようにしてできた次亜塩素酸ナトリウムにイオン交換水など清浄な水を添加・希釈し、比較的自然分解の起こりにくい次亜塩素酸ナトリウム13%以下の濃度に調整して市場に出しています。

この場合、反応で副生する食塩を12%程度含んでいますが、ほとんどの使用目的には支障はありません。

上記の反応では、水酸化ナトリウム濃度が16～20%程度のものを用いていますが、水酸化ナトリウム濃度をより高くしそれに塩素を注入することにより、反応液中の次亜塩素酸ナトリウム濃度を高くした溶液を作り、これを冷却して食塩を析出させた、食塩含有量の少ない次亜塩素酸ナトリウム（低食塩次亜塩素酸ナトリウム）も市場に出してきました。

## 5. 性状と分解の種類

次亜塩素酸ナトリウム溶液は、淡黄緑色の透明なアルカリ性液体で、塩素とは異なる不快臭をもち、比重は1.20 (12.28wt%, 20°C)。金属、空気、熱、光などにきわめて不安定であるため、できるだけ冷暗所に貯蔵することが必要です。次亜塩素酸ナトリウム溶液は、塩酸 (HCl) を加えて溶液のpHを下げていくと、pHが約5を中心として下記のようなpHに応じた平衡ができます。

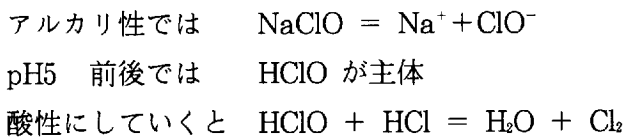


図-5に各平衡において生成する物質の分布とpHとの関係を示します。pH約5では、次亜塩素酸 (HClO) がほぼ100%占めており、pHが高くなるに従いHClO量が減少して次亜塩素酸イオン (ClO<sup>-</sup>)が増加します。市販されている次亜塩素酸ナトリウム溶液は遊離アルカリを含みpHが11以上と高く、ほとんどが次亜塩素酸イオン (ClO<sup>-</sup>)です。pH5より低くなると塩素ガスが発生し、塩素の溶解度 (例えば25°Cで0.64g/100g水) 以上になると溶液から噴出してきます。家庭用と同様、業務用でも次亜塩素酸ナトリウム系漂白剤類には「まぜるな危険」の注意表示を表示し、酸性製品との混合使用および他の洗浄剤との併用を禁止しています。

各種分解時の反応式は表-1に示しました。

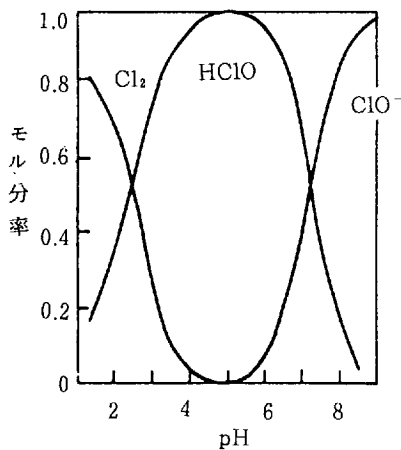


図-5 pHと成分

表-1 次亜塩素酸ナトリウムの分解の種類

種類	分解反応式
自然分解	$3\text{NaClO} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{NaClO}_3$
	$2\text{NaClO} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{O}_2$
酸分解	$\text{NaClO} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{HClO}$
	$\text{HClO} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$

## 6. 殺菌のメカニズム

殺菌剤が微生物に作用する殺菌のメカニズムは、殺菌剤と微生物の種類によって異なりますが、(1) 細胞構造の機械的破壊、(2) 遺伝子構造の物理的、化学的損傷、(3) 酵素活性の不活性化、(4) 膜透過系の攪乱のいずれか、あるいは複合的に作用して死あるいは不活性化をもたらすといわれています。一方、細菌の立場からすれば、細胞壁の透過性が殺菌剤の効果に大きく影響するとみられています。

次亜塩素酸ナトリウムによる殺菌メカニズムについての従来の理論的な説明は、「発生期の酸素」によるものとの説が有力でした。しかし、その後の研究から殺菌力が発生期の酸素の量に必ずしも比例していないということがわかってきて、現在では次亜塩素酸ナトリウムの殺菌のメカニズムは、「発生期の酸素」によるものではなく、「次亜塩素酸(HClO)」自身が細菌の細胞壁や細胞膜、細胞組織の化学的性質を変化させたり、分解させ、細菌の活動に欠くことのできない「酵素」を破壊するためであることがわかりました(図-6)。

次亜塩素酸ナトリウムの生化学的研究には、塩素を使った多くの研究がされていますが、これは、塩素が水に溶け込んだとき、次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンに解離し、次亜塩素酸のほとんどが殺菌に働き、その反応は次亜塩素酸ナトリウムを水に溶かし込んだときとまったく同様の解離なので、多くの塩素を使用している研究結果は次亜塩素酸ナトリウムを使用している結果と同等の結果とみなされています。

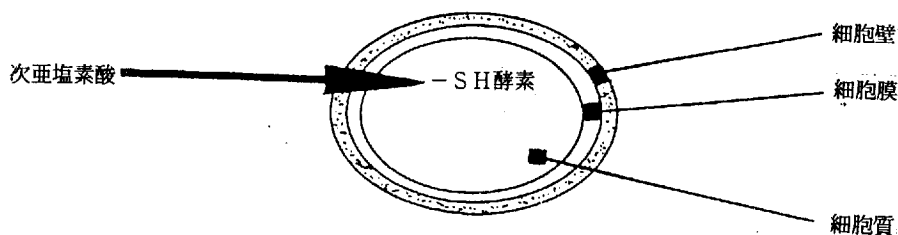
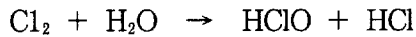


図-6 次亜塩素酸の細胞破壊モデル

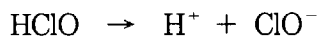
## 7. 殺菌力とpH/温度の関係

### 7.1 殺菌力とpHの関係

塩素ガスは水と作用して、



となり、さらに



に解離します。すなわち、水素イオン ( $\text{H}^+$ ) と次亜塩素酸イオン ( $\text{ClO}^-$ ) とになりますが、このイオン化は、溶液の酸度あるいはアルカリ度、つまり、溶液の pH によって左右されます (図-7)。

pH が高いときは  $\text{ClO}^-$  が増加し、 $\text{HClO}$  が減少していると殺菌力は減少します。Babbit らは、pH10 では、pH5 より 150 倍の有効塩素量を使用しなければ、同程度の殺菌効果は得られないとしています。また、温度 20℃、有効塩素濃度 25ppm の溶液を使用した場合、pH が 6 以下ではじめて全有効塩素のほぼ 100% が  $\text{HClO}$  として存在するので、pH が 10.4 で 1,000ppm の溶液と、これをさらにうすめて 20ppm としたときの pH が 8.3 の場合の溶液を比較すると、20ppm の方が遥かに強力な殺菌力を示しているとしています。

塩素殺菌を行うときはできるだけ遊離アルカリの減少をはかり、pH による安定度を許すかぎり最低にすること、すなわち pH を 5 付近にすることにより、殺菌速度が高くなり、かつ殺菌力も強くなります。

また、次亜塩素酸ナトリウムは、強力な酸化剤であり、脂肪、タンパクやデンプンなど、各種の有機物と反応しますので、殺菌力も有機物である汚れが存在することによって低下します。



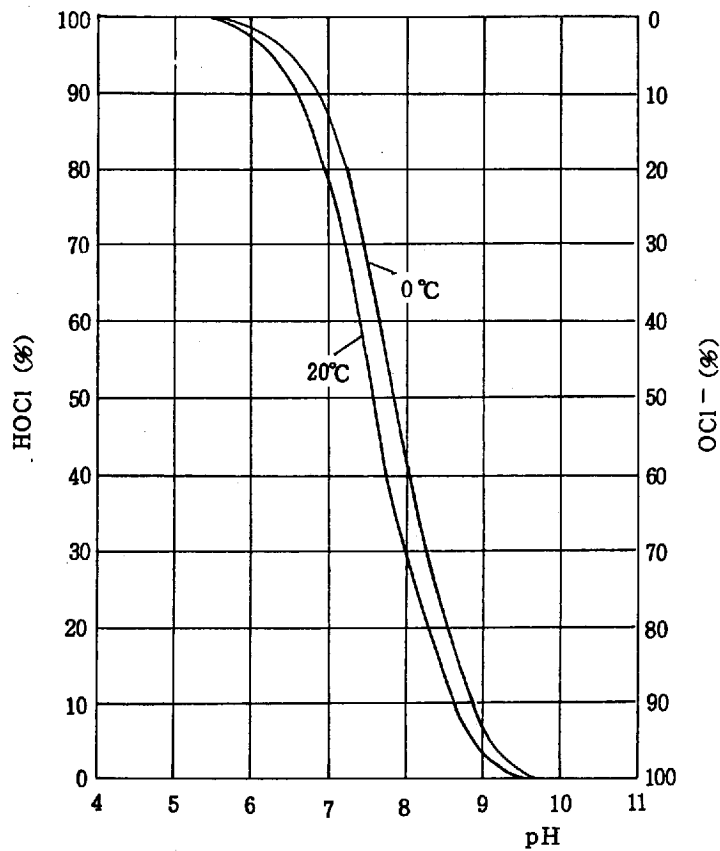


図-7 pH値と水中の次亜塩素酸および次亜塩素酸イオンの分布

## 7.2 殺菌力と温度の関係

次亜塩素酸ナトリウムは、他の消毒剤と同様に、pHや時間、濃度により殺菌力は変わりますが、温度によっても変化します。通常、殺菌効果は温度の影響を受け、温度が高くなるにしたがって効果的となります。

図-8は、pHが6~8、はじめの塩素濃度が20、10、5ppmの各条件で、*Bacillus coagulans*の胞子を90%死滅させるに要する有効塩素濃度と温度・時間との関係を示したものです。なお、表示が上、下2つあるのは、処理中の塩素濃度の分析値の変動範囲を示しています。

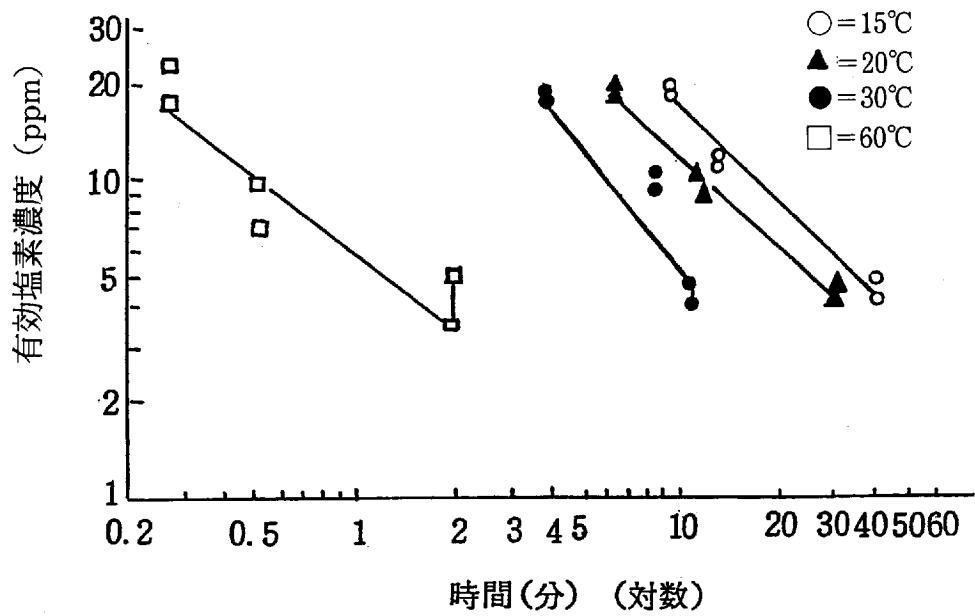


図-8 B. coagulans の胞子を90%死滅させるに  
要する有効塩素濃度と温度・時間との関係

## 8. 各種細菌に対する殺菌効果

次亜塩素酸ナトリウムの殺菌効果は多少選択的であって、大腸菌系統のもの、すなわち消化器系伝染病原菌に特に有効に働くことがわかっています（表-2～表-5参照）。このことから、飲用水を含む食品衛生の分野に、次亜塩素酸ナトリウムが広く使用されています。

次に、大腸菌に絞って殺菌力と pH の関係を示したのが表-6です。20℃において大腸菌（O-6）に対するNaClOの殺菌力を示しています。

なお、小児まひ、脳炎、流行性肝炎などのウイルス、その他の病原菌に対する次亜塩素酸ナトリウムの消毒力に関しては表-7に示します。

また、次亜塩素酸ナトリウムなど塩素系殺菌剤で消毒したときに、いったん死滅したとみられた細菌が、時間とともに再び増殖する復活現象がみられることがあります。この原因は明らかではありませんが、例えば、次亜塩素酸ナトリウムは、芽胞（Spore）を有する菌には有効ではなく、芽胞が後に増殖するため、またはいったん弱った細菌が生活力を回復するため、あるいは何らかの物質で表面が保護されていて、生き残った菌が増殖するため、などの原因が考えられます。

表-2 大腸菌に対する殺菌効果

検 体	NaClO 6% 原液				
	1,000	5,000	10,000	20,000	50,000
時間 1分	—				
2	—	—	+	+	+
3	—	—	+	+	+
5	—	—	—	—	+
10	—	—	—	—	+
15	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—

表-3 ブドウ球菌に対する殺菌効果

検体	NaClO 6% 原液				
	希釈倍数	1,000	5,000	10,000	20,000
時間 1分	-	-	+	+	+
2	-	-	+	+	+
3	-	-	+	+	+
5	-	-	+	+	+
10	-	-	+	+	+
15	-	-	+	+	+
20	-	-	+	+	+

表-4 チフス菌に対する殺菌効果

検体	NaClO 6% 原液				
	希釈倍数	1,000	5,000	10,000	20,000
時間 1分	-	-	-	-	-
2	-	-	+	+	+
3	-	-	-	+	+
5	-	-	-	-	+
10	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-

表-5 赤痢菌に対する殺菌効果

検体	NaClO 6% 原液				
	希釈倍数	1,000	5,000	10,000	20,000
時間 1分	-	-	-	-	-
2	-	-	+	+	+
3	-	-	-	+	+
5	-	-	-	-	+
10	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-

表-6 大腸菌に対する殺菌力とpH

【pH5.8】

	5	10	30	60	90	120 秒
1.0 ppm	-	-	-	-	-	-
0.5	-	-	-	-	-	-
0.2	-	-	-	-	-	-
0.1	+	+	+	+	+	-
0.05	+	+	+	+	+	+
対 照	+	+	+	+	+	+

【pH8.0】

	5	10	30	60	90	120 秒
1.0 ppm	-	-	-	-	-	-
0.5	-	-	-	-	-	-
0.2	+	+	+	-	-	-
0.1	+	+	+	+	+	+
0.05	+	+	+	+	+	+
対 照	+	+	+	+	+	+

【pH8.6】

	5	10	30	60	90	120 秒
2.0 ppm	-	-	-	-	-	-
1.0	-	-	-	-	-	-
0.8	-	-	-	-	-	-
0.5	-	-	-	-	-	-
0.2	+	+	+	+	+	-
対 照	+	+	+	+	+	+

表-7 病原菌に対する次亜塩素酸ナトリウムの殺菌力

種類	濃度ppm	時間 min	効果	年代	実験者	
ウイルス	小児まひ I 型	1.65	2.5	有	1958年	Weidenkopf
	”	0.39	5.0	有	”	”
	”	0.10	20.0	有	”	”
	”	0.20	10.0	有	1946	Ridenour
	脳 炎	0.90	25.0	有	1945	Kempf
	”	0.60	25.0	無	”	”
流行性肝炎	15.00	30.0	有	1945	Neefe	
増殖細菌	大腸菌	0.055	1.0	有	1943	Butterfied
	チフス	0.1-0.29	10.0	有	”	”
	増殖細菌	0.2	30.0	有	1956	Snow
原生動物	赤痢アメーバ	60.0	5.0	有	1956	Snow

## 9. 人体／魚類への毒性

次亜塩素酸ナトリウムによる人体への影響については、多くの研究結果があり、通常の殺菌・漂白の目的での使用量ではそれほど害は認められません。しかし、食品工場等で高濃度希釈液を用いるとき、あるいは長時間連続使用する際は、換気に注意するとともに、皮膚の損傷等の問題も起こり得るので、皮膚や目に触れないよう十分な注意が必要です（表－8）。

もし、使用中、目にしみたり、せき込んだり、あるいは気分が悪くなったときは、使用を止めてその場から離れ、洗眼、うがいなどをすることが大切です。また、使用后、皮膚や衣服の水洗を十分行い、特に目に入った時は、水で15分以上洗眼し、医師に相談することが大切です。また、万一飲み込んだ場合は、牛乳や生卵を飲ませ、医師に相談することが必要です。また、使用時、あやまって酸性の液と混ぜた場合は、有害な塩素ガスが発生するので、このようなことが無いように職場の全員に注意しておかねばなりません。

参考のために、巻末に日本ソーダ工業会が作成した次亜塩素酸ナトリウムのMSDS（製品安全データシート）のモデルを添付しました。

表－8 有害性情報

刺激性	有
急性毒性	マウス経口LD <sub>50</sub> 雄 6.8ml/kg（有効塩素10%） 雌 5.8ml/kg（有効塩素10%）
慢性毒性	無
発ガン性	無

魚類に対しては、濃度によっては呼吸器系統の障害により致死させるので、魚類への使用は避けなければなりません（表－9）。

表－9 魚類に対する毒性濃度（LC<sub>50</sub>）

金魚	0.15 ～ 0.3ppm
鮒	0.5ppm
鯉	0.33 ～ 2.0ppm

## 10. 選択のポイント

### 10.1 不純物の少ないもの

次亜塩素酸ナトリウムを食品に使用する場合は、あくまでも、その食品が摂取され人体内に入ることも念頭におかねばなりません。このため、不純物の極力少ないものを選ぶことが大切です。このため、常に品質検査に留意し、検査成績書（図-9参照）などで性状を把握しておくことが重要です。また不純物が多いと、次亜塩素酸ナトリウム自体の安定度が悪くなります。

その際注意をしておくことは、分析表や品質管理表などに表示する数値の扱いで、それぞれの分析法には、検出限界値が存在します。その意味をよく理解しておくことが大切です。

なお、次亜塩素酸ナトリウムの主な規格としては、下記がありますので参考にしてください。

①第7版食品添加物公定書：成分規格

有効塩素4.0%以上を含む。無～淡緑黄色の液体で、塩素の臭いがある。

②日本水道規格：JWWA K-120, 1999：水道用次亜塩素酸ナトリウムの規格（表-10）。

表-10 次亜塩素酸ナトリウムの日本水道規格

外観		淡黄色の透明な液体
有効塩素	%	5 以上
遊離アルカリ	%	2 以下
ひ素(As)	ppm	0.2 以下
カドミウム(Cd)	ppm	0.5 以下
鉛(Pb)	ppm	0.5 以下
水銀(Hg)	ppm	0.1 以下
クロム(Cr)	ppm	1 以下



図-9 試験報告書の一例

# 試 験 報 告

No. \_\_\_\_\_

年      月      日

○○○○○○○試験検査所 ㊤

住所：□□□□□□□□□□

電話：□□□□□□□□□□

1. 依頼者 \_\_\_\_\_ 殿
2. 受付 \_\_\_\_\_ 年      月      日
3. 試料      次亜塩素酸ナトリウム      1点
4. 結果

試 験 項 目	結 果	試 験 方 法
比 重 (20/4℃)		うきばかり法
pH (20℃)		ガラス電極法
有 効 塩 素 (%)		ヨウ素滴定法
水酸化ナトリウム(NaOH) (%)		中和滴定法
炭酸ナトリウム(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) (%)		中和滴定法
塩化ナトリウム(NaCl) (%)		硝酸銀滴定法
不 溶 分 (%)		重量法
全クロム(T-Cr) (mg/kg)		原子吸光法 (標準添加法)
アルキル水銀(R-Hg) (mg/kg)		EDC-GC法
総 水 銀(T-Hg) (mg/kg)		原子吸光法 (還元気化循環法)
カドミウム(Cd) (mg/kg)		原子吸光法 (DDTC-MIBK法)
鉛(Pb) (mg/kg)		原子吸光法 (DDTC-MIBK法)
六価クロム(Cr <sup>6+</sup> ) (mg/kg)		原子吸光法 (TOA-MIBK法)
シ ア ン(CN) (mg/kg)		ECD-GC法
ひ 素(As) (mg/kg)		ECD-GC法
PCB (mg/kg)		ECD-GC法
有機りん(O-P) (mg/kg)		FPD-GC法

-以上-

---

---

## 10.2 安定性のよいもの

---

---

前章で述べたように、次亜塩素酸ナトリウムの安定性に影響する因子としては、原料等からの不純物の混入が考えられ、分解を速める触媒として作用する可能性があります。このほか、安定度に関係する因子として、①薬品の濃度 ②アルカリ度または pH ③温度 ④光線などの影響が考えられます。

### ① 薬品の濃度の影響

次亜塩素酸ナトリウム製品は、5～12%前後の濃度のものが多いようです。時々、濃度を確認をすることが大切です。

### ② アルカリ度または pH の影響

次亜塩素酸ナトリウムは、アルカリが過剰に存在すると安定であり、pH が下がるにつれて不安定になります。このため、次亜塩素酸ナトリウムは、一般に pH が 12 以上で製造されていますので、その程度のもを選択する必要があり、時々 pH をチェックすることが大切です。

### ③ 温度の影響

次亜塩素酸ナトリウムは、一般的には 15℃をこえると分解しはじめ、20℃をこえると分解が促進されることがありますので、保管や輸送状況をよく調べる必要があります。市販品の次亜塩素酸ナトリウムのなかには、開栓すると漏洩音がするものがありますが、これは次亜塩素酸ナトリウムが、温度条件のみではありませんが、分解して酸素ガスを発生したために起こる現象です。

### ④ 光線の影響

「5. 性状と分解の種類」の項でも述べましたように、次亜塩素酸ナトリウムは光化学分解を起こすので、遮光された容器で梱包され、かつ冷暗所で保管されているものが望まれます。

---

---

### 10.3 簡単な選択ポイント

---

---

この選択方法は、純度の高い次亜塩素酸ナトリウムを現象面からとらえようとするもので、正確なものではありませんが、ある程度の判断材料にはなります。

- ① 四季を問わず、容器の膨張現象を起こさないもの。
- ② 開缶時に、ガスが抜ける音がしないもの。
- ③ 直射日光下におかれたとき、短時間で多くの気泡壁をつくらないもの（ただし、次亜塩素酸ナトリウムは光化学分解をするので、良質なものでも、長時間おくと時には気泡壁は発生します）。
- ④ 透明容器に入れ、すかして観察したとき、淡黄緑色透明なものであること。
- ⑤ 家庭用品品質表示法などに準じた適切な表示があること。

以上は現象的な製品判定なので正確なものではありませんが、選択方法の参考としてとりあげてみました。次亜塩素酸ナトリウムを選択する場合、十分な観察と研究が必要であることを念頭に入れて選ぶことが大切です。

