



Title	殺菌剤としての簡便な次亜塩素酸ソーダの製法について
Author(s)	橋本, 吉雄; HASHIMOTO, Yoshio; 安井, 勉 他
Citation	北海道大學農學部邦文紀要, 2(3), 141-146
Issue Date	1955-10-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/11604">https://hdl.handle.net/2115/11604</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	2(3)_p141-146.pdf



# 殺菌剤としての簡便な次亜塩素酸 ソーダの製法について

橋本吉雄\*・安井 勉\*  
深沢利行\*・鈴木 倫敦\*

## On the simple and practical producing method of NaOCl solution as germicide

By

Yoshio HASHIMOTO, Tsutomu, YASUI, Toshiyuki FUKASAWA  
and Michiatsu SUZUKI

### 緒 言

食品取扱の立場から微生物や寄生虫類による被害は極めて大なるものであり、従つて有害細菌の殺菌は我々が健全な日常生活を行う上に重要なことである。

現在行われている殺菌方法には加熱、紫外線照射あるいは薬剤による殺菌等があるが、何れも手軽には行えず、薬剤としての殺菌としてはクレゾール、石炭酸、昇汞水等があるが、これ等は食品関係には使用できず、そこで塩素処理という、塩素による消毒殺菌が早くから採用されて効果を上げてきた。しかし一般に行われる塩素処理の方法は液体塩素を水に吹込んで使用する方法で、これには種々な機械設備を必要とする。

そこで塩水を電気分解して簡単に得られ、且塩素と同様の殺菌効果を示す次亜塩素酸ソーダが特に注目されるのである。この食塩水の電解溶液のもつ殺菌性は既に1820年ラバラック(フランス)により発見されたが、その後一向に顧みられず、最近食品の衛生的取扱が要望されるに至り再び注目されてきたものである。

ここにおいて経済的且簡便なものでしかも殺菌効果の著しい殺菌剤の製造との見地から、次亜塩素酸ソーダを取り上げて、その簡便な装置等について試験した。

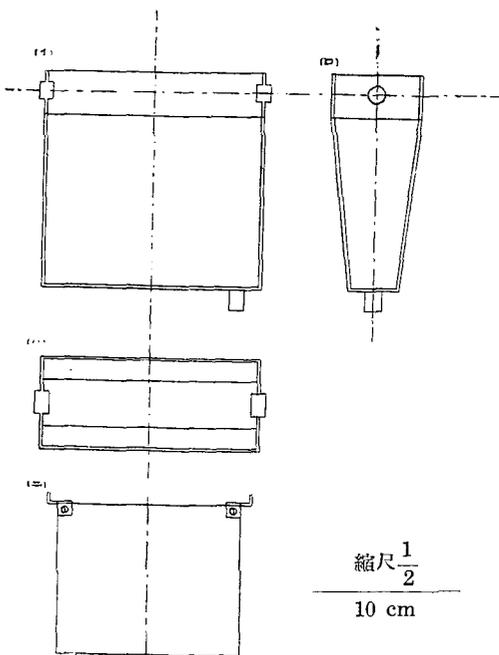
### 試験方法

次亜塩素酸ソーダは塩水を無隔膜法により電気分解

することにより得られるものである。

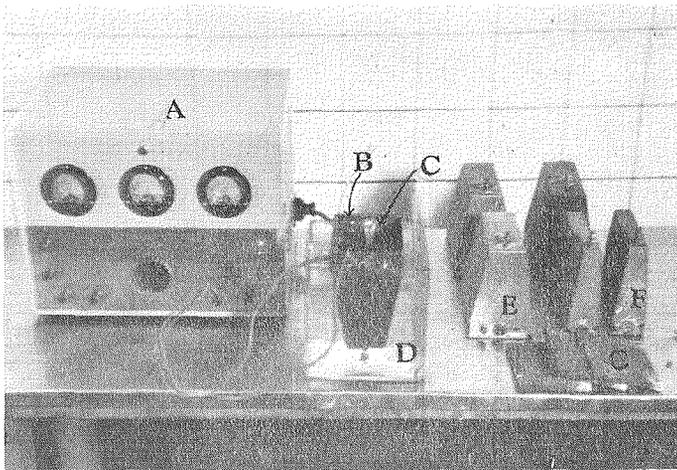
#### (1) 次亜塩素酸ソーダ溶液の製法

電気分解に使用する器具は電解槽、整流器、変圧器等で、電解槽として第1図の如き鉄板にて槽を作り、その中央に厚さ1cmの炭素板を吊る下げ槽の鉄板を陰極とし、炭素板を陽極として電解を行う装置にし



第1図 小型電解槽

\* 北海道大学農学部畜産学科



A: 整流器並びに変圧器  
 B: 鉄製大型槽  
 C: 炭素板電極  
 D: 硝子水槽  
 E: 銅=ニッケル鍍金製槽  
 F: 鉄製小型槽

た。これは従来の電解のような炭素板2枚を使用するのに較べ、炭素板が1枚ですみ板の表裏が無駄なく使用できて能率的に良好と考えた。

先ず電解に当つては電解槽に塩水を注入し、電燈線より電流を整流器に通して直流とし、これを変圧器に導いて Volt を落し各極に接続して電解作用を起させる。(写真参照)

(2) 電気分解の次の諸条件について試験を行った。

(イ) 電解槽の大きさにより発生する次亜塩素酸ソーダの差を鉄製小型(内容 400 cc)、鉄製大型(1000 cc)及び銅、ニッケル、鍍金製(内容 1000 cc)の3種類についての比較

(ロ) 被電解溶液たる塩水の濃度による次亜塩素酸ソーダ発生量の差についての試験

(ハ) 電解に際して触媒的に用いる重クロム酸カリの使用量と次亜塩素酸ソーダ発生量との関係の試験

(ニ) 電解時に流れる電流量と電解の時間の差による次亜塩素酸ソーダ発生量との関係の試験

(ホ) 電解時の適温についての試験

(ヘ) この電解溶液の経済的考察

なお本試験に使用せる塩水は専売公社精製塩を水道水に溶解した溶液を用い、又次亜塩素酸ソーダの定量法は沃度滴定法を採用した。

### 試験成績及び検討

(1) 電解槽別の次亜塩素酸ソーダ発生量を電解時の液温 18~22°C, Volt 4.1, Ampere 19~20, 食塩溶解度 15 (g/100g) の条件で電解し生じた次亜塩素酸

ソーダの含有% (重量%) は第1~第4表の如くである。なお  $K_2Cr_2O_7$  は 2g/l とした。

又第1表から第4表の結果を図示すると第2図の如し。

此等の結果から  $K_2Cr_2O_7$  含有の場合は鉄製小型のものは30分で1.769%, 60分で2.026%のNaOClを発生するのに対して鉄製大型のものは30分で1.006%, 60分で1.368%を示し、一方  $K_2Cr_2O_7$  を含有しない場合は、鉄小型槽が30分で1.412%, 60分で1.405%を示すのに対して銅、ニッケル鍍金製では夫々0.642%, 0.881%を示すことより電解槽3種類の中鉄製小型のものがNaOClの濃度の高いものを短時

第1表 鉄小型槽 ( $K_2Cr_2O_7$  不含)

時間 (分)	I	II	III	IV	V	平均
10	0.767	0.757	0.781	0.774	0.763	0.769
15	0.987	0.976	0.991	0.989	0.988	0.986
20	1.175	1.203	1.254	1.192	1.186	1.202
25	1.305	1.300	1.318	1.390	1.306	1.335
30	1.377	1.399	1.403	1.507	1.372	1.412
35	1.464	1.449	1.470	1.495	1.469	1.469
40	1.429	1.413	1.439	1.494	1.441	1.444
45	1.401	1.407	1.423	1.455	1.433	1.424
50	1.392	1.402	1.414	1.447	1.416	1.414
60	—	—	1.408	1.483	1.402	1.405
70	—	—	1.398	1.430	1.393	1.397
80	—	—	—	1.410	1.384	1.397
90	—	—	—	1.409	1.381	1.395

第2表 鉄小型槽 ( $K_2Cr_2O_7$  含有)

時間(分)	I	II	III	IV	V	平均
10	0.924	0.923	0.931	0.927	0.919	0.925
15	—	1.230	—	—	—	1.230
20	1.503	1.439	1.501	1.483	1.485	1.482
25	—	1.596	—	—	—	1.596
30	1.799	1.690	1.831	1.766	1.757	1.769
35	1.877	1.730	1.872	—	—	1.826
40	1.956	1.758	1.959	1.780	1.802	1.851
45	1.988	1.782	1.984	—	—	1.918
50	1.993	1.839	2.062	1.872	1.907	1.935
60	2.040	1.981	2.060	2.013	2.034	2.026
70	2.037	2.002	2.057	2.009	2.044	2.030
80	2.030	1.992	2.041	1.996	2.031	2.018
90	1.997	1.986	1.997	1.991	1.989	1.991

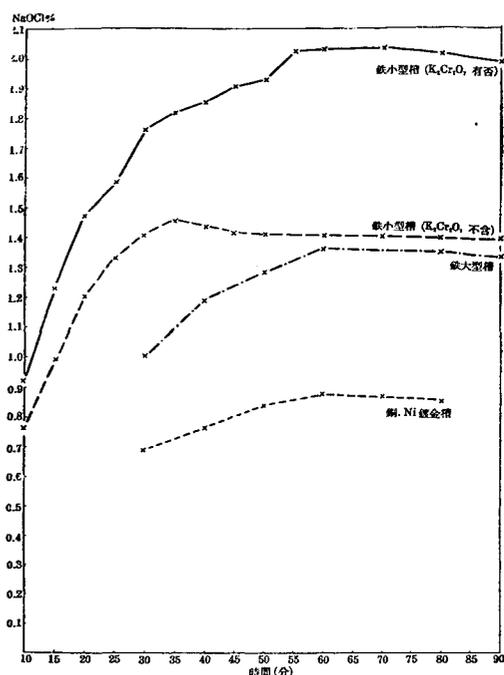
第3表 鉄大型槽 ( $K_2Cr_2O_7$  含有)

時間(分)	I	II	III	IV	平均
30	0.995	1.017	—	—	1.006
40	—	1.186	1.202	1.191	1.193
50	1.283	1.302	1.288	1.279	1.288
60	1.362	1.374	1.363	1.371	1.368
70	1.361	1.370	1.365	1.360	1.364
80	—	1.361	1.351	1.353	1.355
90	1.325	1.341	1.347	1.334	1.337
120	1.219	1.238	1.244	1.222	1.231

第4表 銅・ニッケル鍍金槽 ( $K_2Cr_2O_7$  不含)

時間(分)	I	II	III	平均
30	0.660	0.721	0.694	0.692
40	—	0.757	—	0.757
50	—	0.864	0.791	0.828
60	0.871	0.910	0.863	0.881
70	—	0.875	0.852	0.866
80	—	0.860	—	0.860
90	0.844	0.853	0.837	0.845

間で生産するわけである。しかし小型槽は 400 cc, 大型槽は 1000 cc の液量を有しているので、その中に含まれる NaOCl の総量は小型槽 (最高濃度を示した 50 分の場合で) 8.12 g, 大型槽 (同じく 60 分の場合で) 13.74 g となり、殺菌剤として普通利用されている 100 p.p.m. 等の如く液を稀釈して用いる場合は大型槽



第2図 電解槽別の NaOCl の発生量

第5表 電解時間 30 分の場合

食塩濃度 (g/100g)	I	II	III	IV	平均
5	0.718	0.808	0.883	0.787	0.798
8	1.103	1.146	—	—	1.125
10	1.210	1.224	1.259	1.233	1.247
12	1.301	1.313	1.366	—	1.327
14	1.320	1.330	1.371	—	1.340
15	1.331	1.376	1.378	1.364	1.362
16	1.258	1.369	1.375	—	1.334
18	1.341	1.376	1.381	—	1.366
20	1.338	1.379	1.388	1.370	1.369
25	—	1.385	1.379	1.375	1.380
30	—	1.388	1.390	1.376	1.385
35	1.303	1.379	1.387	1.373	1.361

の方が有利なわけである。

次に銅・ニッケル鍍金槽は電解溶液により鍍金部は剝離し露出した銅は空気にふれ、塩基性炭酸銅を生じ、却つてよくない結果を生じた。

(2) 食塩濃度と次亜塩素酸ソーダ発生量との関係を電解時間 30 分及び 60 分の二通りについて (1) と同一条件で  $K_2Cr_2O_7$  を含有せずに鉄小型槽を用いて

第6表 電解時間 60 分の場合

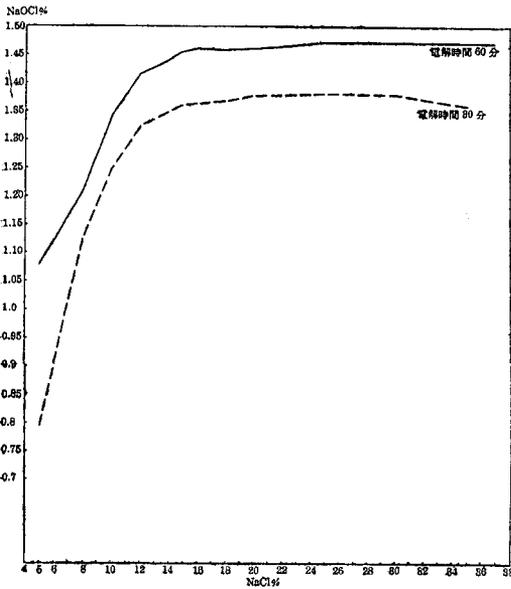
食塩濃度 (g/100g)	I	II	III	IV	平均
5	0.949	1.115	1.130	1.124	1.080
8	1.180	1.244	1.209	—	1.211
10	1.331	1.353	1.337	1.346	1.342
12	1.418	1.408	1.431	—	1.419
14	1.423	1.436	1.460	—	1.440
15	1.437	1.447	1.482	1.452	1.455
16	1.353	1.454	1.465	—	1.460
18	1.453	1.454	1.465	—	1.457
20	1.457	1.459	1.469	1.461	1.461
25	—	1.468	1.471	1.467	1.469
30	—	1.473	1.474	1.470	1.472
35	1.460	1.473	1.477	1.469	1.470

第7表 電解時間 30 分の場合

$K_2Cr_2O_7$ (g/l)	I	II	III	平均
0.0	1.364	1.371	1.397	1.377
0.5	1.530	1.539	1.529	1.532
1.0	1.586	1.602	1.611	1.600
1.5	1.659	1.663	1.671	1.664
2.0	1.781	1.802	1.814	1.799
2.5	1.857	1.870	1.862	1.863
3.0	1.845	1.851	1.845	1.847
3.5	1.818	1.824	1.828	1.823

第8表 電解時間 60 分の場合

$K_2Cr_2O_7$ (g/l)	I	II	III	平均
0.0	1.410	1.412	1.437	1.420
0.5	1.589	1.613	1.578	1.593
1.0	1.702	1.699	1.717	1.706
1.5	1.754	1.750	1.780	1.761
2.0	1.991	1.988	2.141	2.040
2.5	1.796	1.811	1.818	1.808
3.0	1.723	1.709	1.735	1.722
3.5	1.663	1.686	1.684	1.678



第3図 食塩濃度と NaOCl 発生量との関係

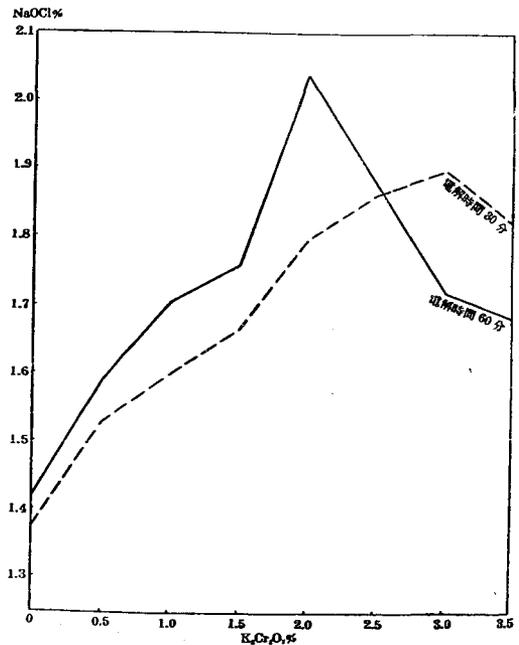
試験した結果は第5表、第6表の如くである。

以上の結果を図示すると第3図の如くである。

この結果から被電解液たる食塩水の濃度は電解時間 30 分及び 60 分の両方の結果から余り高めても発生量に大差がないことが観察され、その適量は 12~16g/100g (水) の食塩濃度と考えられる。

(3) 重クロム酸カリの添加量に伴う NaOCl の発生量について

Ampere 19~20, Volt 4.1, 液温 18~22°C, 食塩溶解度 15g/100g の条件で鉄小型槽を使用して電解時間



第4図 重クロム酸カリ含量の変化に伴う次亜塩素酸ソーダの発生量

30 分及び 60 分の場合について試験した結果は第 7 表第 8 表の如くである。

これ等の結果を図示すると第 4 図の如くである。

食塩水に加える  $K_2Cr_2O_7$  の量は 2.0 g/l 位を限度として適量であることが観察される。又  $K_2Cr_2O_7$  は電解に当つて酸化膜を形成し鉄槽の表面を保護するためにも良好である。

(4) 電気分解時の電流量と発生すべき次亜塩素酸ソーダ量との関係について、Ampere を種々変えて 30 分と 60 分の場合を鉄小型槽使用、食塩溶解度 15 g/100 g,  $K_2Cr_2O_7$  2.0 g/l, 液温 18~22°C の条件で試験した結果は第 9 表、第 10 表の如くである。

第 9 表 電解時間 30 分の場合

Ampere	I	II	III	平均
6	0.751	0.713	0.773	0.746
10	1.208	1.225	1.220	1.218
14	1.212	1.230	1.235	1.226
16	1.364	1.329	1.304	1.332
19~20	1.810	1.797	1.790	1.799

第 10 表 電解時間 60 分の場合

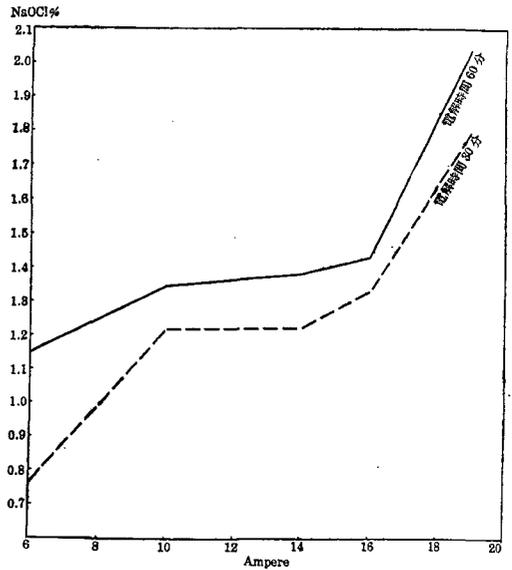
Ampere	I	II	III	平均
6	1.152	1.143	1.152	1.149
10	1.297	1.314	1.421	1.344
14	1.359	1.381	1.389	1.376
16	1.445	1.427	1.427	1.430
19~20	2.057	2.023	2.040	2.040

以上を図示すると第 5 図の如くである。

電解時に流れる単位時間当りの電流量と、発生する NaOCl との関係は電解にあづかつた電気量 (クーロン/sec) と電解により反応したモル数 (反応モル数/sec) が比例することより、電流量の大なる程、電気分解が早く NaOCl の発生量も大となるのであるが、電燈線より電流を得て、且つ簡単に殺菌液を得んとする所期の目的より高 Ampere のものは得難いので、本試験も 20 Ampere にとどめた。

各 Ampere に対する電解能力は発生する NaOCl より見て 6~10 Ampere 迄は 0.7% より 1.2% と急上昇し 10~14 Ampere の間は余り変化なく 14 Ampere 以上になると発生量も急カーブを描いて上昇することがわかつた。

(5) 電解時の液温と次亜塩素酸ソーダの発生量



第 5 図 電解時の電流量と発生する次亜塩素酸ソーダ量との関係

について鉄小型槽を使用し、食塩溶解度 15 g/100 g,  $K_2Cr_2O_7$  を含まず、Ampere 19~20 の条件で試験した結果は第 11 表の如くである。

第 11 表

液温 (°C)	電解時間(分)	次亜塩素酸ソーダ(%)
6	30	0.945
	60	1.243
18	30	1.314
	60	1.491
27	30	0.882
35	60	0.950
	80	0.980

電解時の溶液の温度が高いと NaOCl が逆分解するか、あるいは塩素酸ソーダ ( $NaClO_3$ ) を生じて殺菌力を失うので 12~20°C で電解作用を行うのが適当と考えられる。

(6) 小型電解槽を例にとり経済的的考察をなすならば、小型電解槽からは 400 cc の電解溶液が得られるので 80 l の 100 p.p.m. 殺菌液が生産される。電解には電解槽 4 本を並列に連結して反応させ得るので更に生産能率は高まるのである。今 4.1 Volt, 20 Amp.

を1時間通じて電解を行い、2% NaOCl 溶液 400 cc を得たとし、これを使用電力量より価格に換算するならば1回の電解に要する電力費用は

$$\text{Amp.} \times \text{Volt} = \text{Watt} \quad \text{Watt} \times \text{Hour} = 1 \text{ Watt 時}$$

1 KW 時=11.00円, (1955, 2, 8. 北電調 但電燈線)

$$20 \text{ Amp.} \times 4.1 \text{ Volt} = 82 \text{ Watt}$$

$$82 \text{ Watt 時} = 1.002 \text{ 円}$$

即ち約1円となり専売公社精製塩(25 kg 838 円)を使用するとしても 100 p.p.m. 殺菌液 80 l は 1.5 円弱で得られることになり、これを市販の 5% 次亜塩素酸ソーダ含有殺菌剤(500 g 175 円, 100 p.p.m. 80 l に換算して 56 円)に比較して相当に安価に製造できることになる。

### 結 論

1. 電気分解槽は鉄製小型のものが濃度最高の 2.062 %を示すが濃度の低い(100 p.p.m. 等) NaOCl を使用する場合には大型鉄製のものが良い。
2. 被電解溶液たる食塩水の溶解度は 12~16 gm/100 gm のものが適当である。
3. 触媒的に用いる  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  は約 2 g/l の添加が好結果である。
4. 電解時間は 50 分で NaOCl 2% 以上を生ずる。
5. 電解時の液温は 10~20°C に保つことが望ましい。
6. 市販品の NaOCl 溶液に比し経済的に甚だ安価に生産することが出来る。

### 文 献

- 1) 千谷利三: 無機化学 下 p. 1027-1032.
- 2) 亀高・櫻本: 無機化学 p. 297.
- 3) 田中 穰: 実験化学便覧 p. 143.
- 4) 厚生省: 食品衛生研究 第 38 号 p. 25-31,

(1954), 第 39 号 p. 27-32, (1954).

- 5) STEPHEN M. ANDERSON: Sanitation for the food preservation industries, p. 185-197.

### Résumé

The results of our experiments on the simple and practical producing method of sodium hypochloride solution as germicide, are summarized as follows;

1. We have used the two different types of electrolytic cells of iron, devised in our laboratory; this cell has nothing but a single carbon electrode at its center, because the iron cell itself becomes another electrode. The smaller type of those, described above, has generated the highest concentration of sodium hypochloride and has produced the solution of 2.062 percent of sodium hypochloride content.

But it is of more advantage to use the larger type of those which produces the solution of hypochloride of lower concentration. (for instance, in the case of using 100 p.p.m. solution in its practice.)

2. It is suitable that the water solution of sodium chloride to be electrolysed contains from 12 to 16 grams of sodium chloride in 100 grams of water.

3. A satisfactory result has been brought about when potassium dichromate as catalyser is used in this reaction at the ratio of 2 grams per liter.

4. By means of this method, the solution which contains more than 2 percent sodium hypochloride is to be produced in 50 minutes of the electrolysis.

5. It has been found out that it is preferable to keep the temperature of the solution between 10°C and 20°C through the electrolysis procedure.