

次亜塩素酸水に関する 資料概要 A

(微酸性次亜塩素酸水)

目次

1. 資料概要	1 ~ 13
2. 起源又は発見の経緯及び海外における使用状況に関する資料	1
3. 物理化学的性質及び成分規格に関する資料	2 ~ 6
4. 有効性に関する資料	7 ~ 10
5. 安全性に関する資料	11 ~ 13
6. 使用基準案に関する資料	13

添付資料一覧

- 資料 1 : 起源又は発見の経緯及び海外における使用状況 (1) 起源又は発見の経緯
資料 2 : 遊離有効塩素の存在比
資料 3 : 塩素化合物の殺菌力
資料 4 : 起源又は発見の経緯及び海外における使用状況 (2) 海外における使用状況
資料 5 : F D A 21CFR 178.1010
資料 6 : F D A 21CFR 173.315
資料 7 : 物理化学的性質及び成分に関する資料
資料 8 : ソフト酸化水の水道法水質基準等試験 財団法人日本食品分析センター
資料 9 : 微酸性次亜塩素酸水生成装置の全国 6 都市における成分規格確認試験 財団法人日本食品分析センター
資料 10 : 物理化学的性質及び成分に関する資料 製造方法
資料 11 : 食品中の食品添加物の分析法 第 2 版食品中の食品添加物分析法 2000 392~394
資料 12 : ソフト酸化水の殺菌効果試験 東京女子医科大学
資料 13 : 殺菌効果試験 財団法人日本食品分析センター
資料 14 : 弱酸性水の食品に対する殺菌効果 東京家政大学
資料 15 : 大量調理施設衛生管理マニュアル
資料 16 : 微酸性次亜塩素酸水で処理したハウレンソウ中の有効塩素等の残留性
資料 17 : 強酸性電解水がカット野菜の品質に及ぼす影響
資料 18 : 次亜塩素酸ソーダ加温溶液浸漬による生野菜の消毒について
資料 19 : 殺菌水による食品中の栄養成分に及ぼす影響試験
資料 20 : 電解水を用いた充填豆腐製造の微生物制御
資料 21 : 電解水の安全性
資料 22 : Long-term in Vivo Carcinogenicity Tests of Potassium Bromate, Sodium Hypochlorite, and Sodium Chlorite Conducted in Japan
資料 23 : 酸性電解水長期飲用によるマウスの成長過程への影響
資料 24 : ソフト酸化水のマウスを用いた単回経口投与毒性試験
資料 25 : ソフト酸化水の細胞を用いる復帰突然変異試験
資料 26 : ソフト酸化水の培養細胞を用いるコロニー形成阻害試験
資料 27 : ソフト酸化水のウサギを用いた皮膚一次刺激性試験
資料 28 : ソフト酸化水のウサギを用いた皮膚累積刺激性試験
資料 29 : ソフト酸化水のウサギを用いた眼刺激試験
資料 30 : ソフト酸化水のモルモットを用いた感作性試験
資料 31 : 黒ごまに対する弱酸性水の漂白作用

1. 資料概要

2. 起源又は発見の経緯及び海外における使用状況に関する資料

(1) 起源又は、発見の経緯 (資料 1)

我が国においてハロゲン系の殺菌料としては、次亜塩素酸ナトリウムが既に昭和 25 年から食品添加物としての使用が認められている。しかし、次亜塩素酸ナトリウム溶液は液性がアルカリ性であることや、100~200mg/kg と比較的高濃度で利用されているため、異味・異臭・食材の食感を悪くする・手あれを起ししやすい等の問題が指摘されている。

このような次亜塩素酸ナトリウムの欠点を補う殺菌料として次亜塩素酸水が開発された。次亜塩素酸水には食塩水を有隔膜電解槽内で電解する強酸性次亜塩素酸水 (pH2.7 以下、有効塩素濃度 20~60 mg/kg) と、希塩酸を無隔膜電解槽で電解する微酸性次亜塩素酸水 (pH5.0~6.5、有効塩素濃度 10~30 mg/kg) があり、平成 14 年 6 月 10 日に「次亜塩素酸水」として食品添加物に認可されている。

今回新たに申請した微酸性次亜塩素酸水では、塩酸を含む食塩水溶液を無隔膜電解槽で電解し、その全てを飲用適の水で混合溶解することによって微酸性の次亜塩素酸水溶液が得られる。この水溶液の主要な成分は、次亜塩素酸ナトリウム溶液と同様に、次亜塩素酸及び次亜塩素酸イオンである。この微酸性次亜塩素酸水の pH 範囲では、有効塩素の大部分が次亜塩素酸として存在し、次亜塩素酸は次亜塩素酸イオンより殺菌力が強いと、低い有効塩素濃度で殺菌効果を得ることができる。

また、塩酸を含む食塩水溶液を無隔膜電解槽で電解するというこの新たな手法により、微酸性次亜塩素酸水の有効塩素濃度を高める事が可能となった。そのため、これまでの次亜塩素酸水では殺菌が困難であるとされていた有芽胞菌に対する有効性も含め、殺菌効果を高めることが可能となった。

従って、今回新たに申請した微酸性次亜塩素酸水は食品衛生における有芽胞菌の殺菌に大きく貢献できるものと考えられる。

(2) 海外における使用状況 (資料 4)

電気分解によって次亜塩素酸を生成する方法は既知である。しかし、電気分解によって生成される微酸性次亜塩素酸水溶液に関しては、海外における使用状況は確認できなかった。但し、微酸性次亜塩素酸水と殺菌成分が同じである次亜塩素酸ナトリウムは諸外国での使用が認められており、FDA (U.S. Food & Drug Administration) の規定において 'Indirect additive' の殺菌料として 21CFR (Title 21 of the U.S. Code of Federal Regulations) の 178.1010 (資料 5)、果物や野菜の洗浄や皮むきの補助剤として使用する化学物質として 21CFR 173.315 (資料 6) に示されている。

3. 物理化学的性質及び成分規格に関する資料 (資料 7)

(1) 名称

次亜塩素酸水

(2) 分子式及び分子量

HClO (52.47)、 H^+ (1.01)、 Cl^- (35.45)、 ClO^- (51.45)

(3) 含有規格

強酸性次亜塩素酸水 本品は、有効塩素 20~60 mg/kg を含む。

微酸性次亜塩素酸水 本品は、有効塩素 10~30 mg/kg 又は 50~80 mg/kg を含む。

(4) 製造方法 (資料 10)

食塩及び食品添加物用合成塩酸を含む水溶液 (10~25%塩化ナトリウム水溶液であって1~10%塩酸を含む水溶液) を水と混合し、無隔膜電解槽に連続的に供給しながら電気分解を行い、規定の pH 及び有効塩素濃度の微酸性次亜塩素酸水を生成する。これまで認められていた微酸性次亜塩素酸水の製造方法と、原理的には同一であるが、無隔膜電解槽に供給される水溶液に食塩を加えることにより、有効塩素濃度を高く設定する事が可能となった。

製造装置の接液部の材質は、食品衛生法・食品、食品添加物の規格基準 (昭和 34 年厚生省告示第 370 号) 適合品とし、無隔膜電解槽の材質としては、チタン材表面白金およびイリジウム処理材もしくは、チタン材表面白金処理材を使用する。

(5) 性状

本品は、無色の液体で、においがなく又はわずかに塩素のにおいがある。

(6) 確認試験

1) 本品は 5ml に水酸化ナトリウム溶液 (1→2,500) 1ml 及びヨウ化カリウム試液 0.2 ml を加えるとき、液は黄色を呈する。更にデンプン試液 0.5 ml を加えるとき、液は、濃青色を呈する。

2) 本品 5ml に過マンガン酸カリウム溶液 (1→300) 0.1 ml を加え、これに硫酸 (1→20) 1 ml を加えるとき、液の赤紫色は退色しない。

3) 本品 90 ml に水酸化ナトリウム溶液 (1→5) 10 ml を加えた液は、波長 290 ~294nm に極大吸収部がある。

(7) 純度試験

1) 液性 強酸性次亜塩素酸水 pH2.7 以下
微酸性次亜塩素酸水 pH5.0~6.5

2) 蒸発残留物 0.25%以下

本品 20.0g を量り、蒸発した後、110°C で 2 時間乾燥し、その残留物の重量を量る。

(8) 定量法

1) 強酸性次亜塩素酸水

本品約 200g を精密に量り、ヨウ化カリウム 2g 及び酢酸 (1→4) 10 ml を加え、直ちに密栓して暗所に 15 分間放置し、遊離したヨウ素を 0.01mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する (指示薬 デンプン試液)。別に空試験を行い補正する。

0.01mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液 1ml=0.35453 mg Cl

2) 微酸性次亜塩素酸水

本品約 200g を精密に量り、ヨウ化カリウム 2g 及び酢酸 (1→4) 10ml を加え、直ちに密栓して暗所に 15 分間放置し、遊離したヨウ素を 0.005mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する (指示薬 デンプン試液)。別に空試験を行い補正する。

0.005mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液 1ml=0.17727 mg Cl

微酸性次亜塩素酸水の定量法は、強酸性次亜塩素酸水の定量で使用されているチオ硫酸ナトリウム溶液のモル濃度の半分での滴定になっている。

今回の規格基準の改正で微酸性次亜塩素酸水の有効塩素濃度の上限は、これまでの微酸性次亜塩素酸水の上限の 2 倍以上であり、より高濃度の定量になる。高濃度の定量を行う場合においては、強酸性次亜塩素酸水での定量法が実用的であると考えられる。

(9) 強熱残留物および乾燥重量

純度試験において蒸発残留物の設定を行っているため、強熱残留物、乾燥重量については設定しない。

(10) 食品添加物の安定性

本品の殺菌効果の主体は電気分解により生成した有効塩素であり、その濃度が殺菌効果に大きく影響する。また、溶液の pH により有効塩素の形態は塩素 (Cl_2)、次亜塩素酸 (HClO)、次亜塩素酸イオン (ClO^-) へと変化する (資料 2)。今回申請した微酸性次亜塩素酸水の pH は、有効塩素の中で殺菌力が強く、安定である次亜塩素酸が 80% 以上を占める pH5.0~6.5 の範囲に設定している。従って、使用前には pH、有効塩素濃度の確認を行ってから使用する。また、微酸性次亜塩素酸水は pH 値が塩素ガスの発生がない pH5.0~6.5 であるため比較的安定であるが、放置しておくとも有効塩素が消失する場合があるので生成後、速やかに使用することを原則とする。

(11) 食品中の食品添加物の分析法 (資料 11)

第 2 版食品中の食品添加物分析法 2000 参照分析法 6 次亜塩素酸塩類による。

ヘッドスペース用三角フラスコにリン酸塩緩衝液 20ml 及び、シアン化カリウム溶液 1ml を入れ、これに試料約 2g を加え、密栓して 30 分放置し、発生したガスを試料ガスとする。

次亜塩素酸ナトリウム約 3g に水 50ml を加え、ヨウ化カリウム 2g 及び酢酸 10ml を加え、遊離したヨウ素を 0.1mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。滴定値から使用する次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素濃度を求め、有効塩素 0.5mg/ml の次亜塩素酸溶液を調整し標準原液とする。

標準原液 5ml に水を加えて 500ml とし、標準液とする。(この液 1ml は有効塩素 5 μ g を含む。) 段階的濃度の標準液を、試料と同じ操作を行い検量線の作成に用いる。電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ (ECD-GC) を用い、下記の条件により測定を行う。

カラム充填剤: 60~80 メッシュのポーラスポリマービーズ

カラム管: ガラス製、内径 3mm、長さ 1m

カラム温度: 80 $^{\circ}$ C

注入口及び検出器温度: 150 $^{\circ}$ C

キャリアーガス: 窒素、20ml/分

残留塩素量 (mg/kg) = 試料ガス中の塩素量 (μ g) / 試料の採取量 (g)

(12) 成分規格案の設定根拠

① pH の設定根拠

殺菌効果の主体である有効塩素は pH によりその形態を変化させ、次亜塩素酸水の安定性や効果を低下させる。そのため、pH 範囲を規定した。

水溶液の pH の違いにより、含有される有効塩素はその形態を変える事が知られている (資料 2)。pH が低下すると塩素ガスの存在が増加するため安定性が低下し、pH が上昇すると次亜塩素酸より殺菌効果が劣る次亜塩素酸イオンの存在が増加するため、殺菌効果が低下する。そこで水溶液の有効塩素中の次亜塩素酸が安定であり、殺菌効果が維持できる pH5.0~6.5 を設定した。

②有効塩素濃度の設定根拠

微酸性次亜塩素酸水において有効塩素は、殺菌効果を示す主因であり、安全性及び安定した効果を得られることを考慮し、以下の試験を行い有効塩素濃度の設定を行った。

1) 微酸性次亜塩素酸水の殺菌効果に及ぼす有効塩素濃度の影響

微酸性次亜塩素酸水の殺菌効果の主体は電気分解により生成した有効塩素であり、その濃度が殺菌効果に大きく影響する。そこで有効塩素濃度の異なる生成水（10、20、30、60 mg/kg）を用い、数種の代表的な菌において殺菌試験を行った（資料 12）。結果、有効塩素濃度 10 mg/kg で消毒薬抵抗性の低い菌に対して殺菌効果を示し 20、30 mg/kg では芽胞を持たない多くの細菌に効果を示すが、一部の抵抗性の強い菌は残存した。

60 mg/kg では有芽胞菌である *Clostridium* 属に対しても 1 分以内に殺菌効果を示した。*Clostridium* 属と同じく芽胞を有する枯草菌について、大量調理マニュアル（資料 15）において殺菌方法として記載されている次亜塩素酸ナトリウム 200 mg/kg 処理では 5 分間の殺菌でも効果を示さなかった（資料 13）。

有効塩素濃度の設定については、殺菌試験において有効塩素濃度が高くなるにつれて高い殺菌効果を得られたが、安全性に関する資料（資料 24～30）において有効塩素濃度 50～80 mg/kg での安全性を確認しているため、殺菌効果と安全性を考慮し、50～80 mg/kg の設定とした。

2) 微酸性次亜塩素酸水(有効塩素濃度 50mg/kg)の各種細菌に対する殺菌効果

設定された有効塩素濃度の下限値である 50 mg/kg において、各種細菌における殺菌効果の確認を行った。有効塩素濃度 50 mg/kg では、1) で示した 30 mg/kg で効果の低かった *Clostridium* 属に対して 1 分以内に殺菌効果を示し、物理・化学的ストレスに最も強いといわれている *Bacillus subtilis* に対しても 5 分間の殺菌時間で死滅させた。この様に、有効塩素が 50 mg/kg 以上存在すれば幅広い菌に対して殺菌効果を示した。

これらの結果より、有芽胞菌への効果が得られる濃度である有効塩素 50 mg/kg を有効塩素濃度の下限と設定し、有効塩素濃度の上限については、上記 1) の微酸性次亜塩素酸水の殺菌効果に及ぼす有効塩素濃度の影響から、有効塩素濃度が高くなるにつれて高い殺菌効果を得られることがわかっているが、安全性に関する資料（資料 24～30）において有効塩素濃度 50～80 mg/kg での安全性を確認しているため、殺菌効果と安全性を考慮し、50～80 mg/kg の設定とした。

また、今回新たに申請した微酸性次亜塩素酸水では、大量調理マニュアルに規定されている次亜塩素酸ナトリウム 200 mg/kg の半分以下の有効塩素濃度で同等以上の殺菌効果が得られた。次亜塩素酸ナトリウム 200 mg/kg と同等以上の殺菌効果が半分以下の有効塩素濃度で得られるため、安全性については問題ないと思われる。

微酸性次亜塩素酸水の殺菌効果に及ぼす有効塩素濃度の影響 (資料 12)

	生菌数 (CFU/ml)				
	対照	有効塩素濃度			
		10 mg/kg	20 mg/kg	30 mg/kg	60 mg/kg
無芽胞菌					
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	5.0×10^6	<100	<100	<100	NT
<i>Salmonella typhimurium</i>	3.3×10^7	1.7×10^3	<100	<100	NT
<i>Enteropathogenic E. coli</i>	5.0×10^6	<100	<100	<100	NT
<i>Enterotoxigenic E. coli</i>	9.0×10^6	4.8×10^4	<100	<100	NT
<i>Staphylococcus aureus</i>	4.5×10^7	1.0×10^2	<100	<100	NT
<i>Yersinia enterocolitica</i>	1.3×10^7	<100	<100	<100	NT
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	4.0×10^7	2.2×10^4	8.0×10^2	3.0×10^2	NT
<i>Campylobacter jejuni</i>	8.5×10^6	<100	<100	<100	NT
有芽胞菌					
<i>Clostridium perfringens</i> *	1.1×10^7	NT	NT	7.9×10^4	<100
<i>Clostridium botulinum</i> *	6.5×10^6	NT	NT	3.5×10^4	<100

被試験液：pH6.0、 接触時間：30秒 (*印のみ1分)、 気温：20℃、 NT：試験せず

微酸性次亜塩素酸水 (有効塩素濃度 50 mg/kg) の各種細菌に対する殺菌効果 (資料 12)

	生菌数 (CFU/ml)			
	対照	有効塩素濃度		
		10秒	1分	5分
無芽胞菌				
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	6.1×10^7	<100	<100	<100
<i>Escherichia coli O157:H7</i>	3.1×10^7	<100	<100	<100
<i>Shigella sonnei</i>	1.7×10^6	<100	<100	<100
<i>Salmonella enteritidis</i>	1.8×10^8	<100	<100	<100
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	8.3×10^7	<100	<100	<100
<i>methicillin resistant Staphylococcus aureus</i>	1.7×10^8	<100	<100	<100
<i>Streptococcus pyogenes</i>	3.2×10^7	<100	<100	<100
有芽胞菌				
<i>Bacillus subtilis</i>	4.0×10^7	NT	2.6×10^3	<100
<i>Clostridium botulinum</i>	8.1×10^6	2.6×10^3	<100	<100

被試験液：pH5.0、 有効塩素濃度：50 mg/kg、 気温：20℃、 NT：試験せず

*資料 12 中の有効塩素濃度の単位である ppm を、ここでは mg/kg と表している。

4. 有効性に関する資料

(1) 食品添加物としての有効性及び他の同種の添加物との効果の比較

成分規格案の設定根拠に示した通り、既存の微酸性次亜塩素酸水の有効塩素濃度である 30 mg/kg では有効性が低かった有芽胞菌に対し、有効塩素濃度を 50 mg/kg 以上にする事で有芽胞菌に対する有効性が認められた (資料 12)。

また、各種殺菌剤との比較試験を以下に示す。

①各種微生物についての殺菌効果 (資料 13)

培養した大腸菌、黄色ブドウ球菌、MRSA、サルモネラ菌、緑膿菌、レンサ球菌、枯草菌、カンジダ、黒コウジカビの各種微生物を、微酸性次亜塩素酸水 (pH5.2、有効塩素濃度 57mg/kg) に添加し、経時的に生菌数を測定し、殺菌効果を検討した。結果、枯草菌以外の微生物に関しては、1分ではほとんどが死滅した。枯草菌については、接触3分後にほとんどが死滅した。

一般消毒剤・殺菌剤の塩化ベンザルコニウム 0.05% (500 mg/kg)、次亜塩素酸ナトリウム 200 mg/kg と比較した場合、有芽胞菌である枯草菌では5分の殺菌時間で殺菌効果が現れたものは微酸性次亜塩素酸水のみであり、黒コウジカビの殺菌においても塩化ベンザルコニウムおよび次亜塩素酸ナトリウムと比較して効果的な殺菌効果を示している。

今回申請した微酸性次亜塩素酸水では、これまで一般的に使用されていた次亜塩素酸ナトリウムの半分以下の有効塩素濃度で有芽胞菌に対し同等以上の殺菌効果が得られる事から、食品衛生における有芽胞菌への殺菌に大きく貢献できるものと考えられる。

試験菌を添加した試験水の生菌数 (資料 13)

試験菌	検体*1	1 ml 当たりの生菌数				対照*2
		添加菌液	1 分後	3 分後	5 分後	
大腸菌	1)	4.3×10^6	<10	<10	<10	4.0×10^6
	2)	4.3×10^6	<10	<10	<10	4.1×10^6
	3)	4.3×10^6	<10	<10	<10	4.0×10^6
黄色ブドウ球菌	1)	4.5×10^6	<10	<10	<10	4.7×10^6
	2)	4.5×10^6	<10	<10	<10	4.6×10^6
	3)	4.5×10^6	<10	<10	<10	4.6×10^6
MRSA	1)	3.4×10^6	<10	<10	<10	3.6×10^6
	2)	3.4×10^6	<10	<10	<10	3.4×10^6
	3)	3.4×10^6	<10	<10	<10	3.5×10^6
サルモネラ	1)	3.4×10^6	<10	<10	<10	3.0×10^6
	2)	3.4×10^6	<10	<10	<10	3.7×10^6
	3)	3.4×10^6	<10	<10	<10	3.3×10^6
緑膿菌	1)	1.6×10^6	<10	<10	<10	1.7×10^6
	2)	1.6×10^6	<10	<10	<10	1.8×10^6
	3)	1.6×10^6	<10	<10	<10	1.8×10^6
レンサ球菌	1)	1.9×10^6	<10	<10	<10	1.9×10^6
	2)	1.9×10^6	<10	<10	<10	1.8×10^6
	3)	1.9×10^6	<10	<10	<10	1.9×10^6
枯草菌 (芽胞)	1)	4.6×10^6	3.7×10^5	<10	<10	4.5×10^6
	2)	4.6×10^6	4.2×10^6	4.3×10^6	4.2×10^6	4.1×10^6
	3)	4.6×10^6	4.4×10^6	4.5×10^6	4.5×10^6	4.6×10^6
カンジダ	1)	2.3×10^6	<10	<10	<10	2.4×10^6
	2)	2.3×10^6	2.5×10^3	<10	<10	2.0×10^6
	3)	2.3×10^6	<10	<10	<10	2.2×10^6
黒コウジカビ	1)	2.0×10^5	<10	<10	<10	2.0×10^5
	2)	2.0×10^5	2.6×10^2	30	<10	2.0×10^5
	3)	2.0×10^5	2.0×10^5	50	<10	2.0×10^5

*1 1) NDX-250KMW を用いて調整した酸性水：有効塩素 57 mg/kg, pH5.2 (23°C)

2) 塩化ベンザルコニウム液 有効濃度 0.05% (500 mg/kg)

3) 次亜塩素酸ナトリウム液 有効濃度 200 mg/kg

*2 あらかじめ殺菌効果を不活化させた試験水に菌液を添加した。

*資料 13 中の有効塩素濃度の単位である ppm を、ここでは mg/kg と表している。

*有効塩素濃度 1% は 10,000 mg/kg に相当するため、資料 13 における塩化ベンザルコニウムの有効塩素濃度 0.05% は 500 mg/kg に相当する。

②食品に対する殺菌効果 (資料 14)

カットレタス、カットキャベツ、カイワレダイコン、鳥ささみ肉の各種食材を次亜塩素酸ナトリウム (有効塩素濃度 200 mg/kg)、微酸性次亜塩素酸水で処理し、一般生菌数の測定を行った。その結果、微酸性次亜塩素酸水処理後の菌数は、未処理の場合と比較して減菌しており、次亜塩素酸ナトリウム処理との比較においても約 1/3 の有効塩素濃度でほぼ同等の効果が得られた。

次亜塩素酸ナトリウム処理の有効塩素濃度は、大量施設調理マニュアル (資料 15) で設定されている濃度を基準とし、対照 (次亜塩素酸ナトリウム 200 mg/kg) とした。

次亜塩素酸ナトリウムおよび微酸性次亜塩素酸水処理における一般生菌数 (資料 14)

		キャベツ	レタス	カイワレダイコン	鶏肉ささみ
一回目	未処理	1.0×10^5	2.9×10^6	1.3×10^7	1.5×10^5
	微酸性次亜塩素酸水*1	5.2×10^3	1.0×10^5	3.4×10^6	2.6×10^4
	次亜塩素酸ナトリウム(200 mg/kg)	5.5×10^3	3.1×10^4	1.5×10^6	2.3×10^4
二回目	未処理	3.4×10^4	2.6×10^5	8.3×10^7	5.0×10^4
	微酸性次亜塩素酸水*2	7.5×10^3	5.1×10^3	8.4×10^5	1.1×10^4
	次亜塩素酸ナトリウム(200 mg/kg)	3.8×10^3	1.1×10^4	9.0×10^6	5.1×10^3

*1 pH6.3 有効塩素濃度 70mg/kg

*2 pH6.1 有効塩素濃度 79mg/kg

(2) 食品中での安定性 (資料 16)

微酸性次亜塩素酸水 (pH6.5、有効塩素濃度 70.2mg/kg) でホウレンソウを 10 分間浸漬処理し、処理後、第 2 版 食品中の食品添加物分析法 2000「次亜塩素酸塩類」に準じ、試料中の有効塩素濃度の測定を行った結果、試料中に有効塩素は検出されなかった。従って、食品中への残留性は低い事が示された。また、同時に、処理後のクロロホルムの生成についても調査したが、次亜塩素酸ナトリウム (207mg/kg) での処理と比較すると、クロロホルムの生成量は低い値を示した。

微酸性次亜塩素酸水で処理したホウレンソウ中の有効塩素等の残留性 (資料 16)

分析試験項目	検体	
	次亜塩素酸ナトリウム (207mg/kg) 10 分間浸漬処理	微酸性次亜塩素酸水 (pH6.5 有効塩素濃度 70.2mg/kg) 10 分間浸漬処理
クロロホルム	0.07 ppm	0.05 ppm
残留塩素	検出せず	検出せず

(3) 食品中の栄養成分に及ぼす影響 (資料 17、18、19)

微酸性次亜塩素酸水の主成分は次亜塩素酸であり、次亜塩素酸は強力な酸化作用を持つ。そのため、食品中の成分に影響を与える可能性があり、次亜塩素酸水が使用されている主な食品について、栄養成分に及ぼす影響を検討した。

小関ら (資料 17) は、50 mg/kg の次亜塩素酸水と 150 mg/kg の次亜塩素酸ナトリウムによるカット野菜の品質に及ぼす影響について報告している。野菜の色調および、色素成分であるクロロフィル・β-カロチンについては両処理水に有意差はなく、また、色素含量の減少は切断面において破壊された細胞からの色素体の流出などが原因であることを示している。また、アスコルビン酸含量に及ぼす影響についても次亜塩素酸水によりアスコルビン酸の分解が促進されることはなく、野菜のカットにより切断面から成分が溶出することが成分減少の原因であるとしている。

ビタミン C の主成分であるアスコルビン酸は、次亜塩素酸によって酸化されるため、次亜塩素酸ナトリウム処理による食品中の栄養成分に関する試験としては還元型ビタミン C の減少について多く研究されている。亀井ら (資料 18) は次亜塩素酸ナトリウム 100 mg/kg において、加温溶液による野菜の殺菌処理について報告している。亀井らのパセリにおける試験では、全ビタミン C および、酸化型・還元型ビタミン C は、未処理区のものとは有意差がないことを報告している。

微酸性次亜塩素酸水 (pH6.6、有効塩素濃度 68.8mg/kg) についてもハウレンソウを試料とし、微酸性次亜塩素酸水処理によるビタミン C への影響を検討した。その結果、酸化型ビタミン C は検出されず、水道水処理の場合と比較して総ビタミン C 量に対しても影響を与えなかった (資料 19)。

微酸性次亜塩素酸水がハウレンソウ葉のビタミン C 含量に及ぼす影響 (資料 19)

処理区	ビタミン C (mg/100g)		
	還元型ビタミン C	酸化型ビタミン C	総ビタミン C
水道水	95.3	0	95.3
微酸性次亜塩素酸水*1	107.8	0	107.8

*1 pH6.6 残留塩素濃度 68.8mg/kg

また、次亜塩素酸水は充填豆腐製造時の大豆の浸漬水として使用されているため、大豆たんぱく質及び豆腐の品質に与える影響について検討した。

趙ら (資料 20) は、次亜塩素酸水、強アルカリ性電解水、および、混合電解水 (次亜塩素酸水、強アルカリ性電解水および、水を混合し pH6.5、有効塩素濃度 50 mg/kg に調整したもの) を大豆の浸漬水として使用した時の殺菌効果および豆腐の品質について報告している。その中で、殺菌については次亜塩素酸水と混合電解水が同等に効果があるが、豆腐の強度においては混合電解水のみ水道水と近い値を示しており、pH 値・安定性・豆乳や豆腐に影響を与えないことから混合電解水が充填豆腐製造時の微生物制御の殺菌剤として最も適していることを示している。

今回新たに申請した微酸性次亜塩素酸水は pH5.0~6.5、有効塩素濃度 50~80 mg/kg と、趙らの示す混合電解水と類似した物性であり、豆腐製造時の大豆たんぱく質および豆腐の品質に与える影響としては問題ないと思われた。

5. 安全性に関する資料

(1) 毒性に関する資料

電解水の安全性については、小宮山（資料 21）が強酸性タイプ（強酸性次亜塩素酸水：pH2.5、有効塩素濃度 50～60 mg/kg）および、弱酸性タイプ（微酸性次亜塩素酸水：pH5.5、有効塩素濃度 70 mg/kg）について、今までの多くの研究者の報告を考察している。その記述中では、急性経口毒性試験、皮膚刺激性試験、急性眼刺激性試験、皮膚感作性試験、口腔粘膜刺激性試験、復帰突然変異原性試験、および染色体異常試験において変化がなかったことを報告している。また、細胞毒性では、高濃度においてやや細胞の増殖が抑制されたが、他の市販の消毒薬と比較して毒性の少ないことを認めている。

また、Kurokawa ら（資料 22）は、ラットにおいて次亜塩素酸ナトリウム 500～2000 mg/kg を 104 週、マウスにおいて次亜塩素酸ナトリウム 500 および 1000 mg/kg を 103 週に渡って投与し、発ガン性についての研究を行った。Kurokawa らの報告によると、体重増加率の減少については次亜塩素酸ナトリウム濃度が高くなるほど顕著に現れているが、生存率および腫瘍の発現率においては次亜塩素酸ナトリウム濃度に関わらず、対照群と有意差がなかった。

この他に、長期暴露に対しては、鈴木ら（資料 23）の微酸性次亜塩素酸水の長期飲用試験の報告から、特に問題はないと考えられる。また、この微酸性次亜塩素酸水は最終食品の前に除去される。そのため、誤飲による長期暴露は起こりにくい。

また、経口毒性については、マウスにおいての LD₅₀ は 5,800mg/kg であり、12% の次亜塩素酸ナトリウムに対して、ヒトに例えると体重 50kg のヒトでは約 2.5L を経口的に投与することになり、誤飲による急性毒性は考えにくい。

今回申請した微酸性次亜塩素酸水について、pH を 5.0～5.5、有効塩素濃度を 50～80 mg/kg に調整し、下記の安全性試験を行った。有効塩素は水溶液の pH によって塩素ガス (Cl₂)、次亜塩素酸 (HClO)、次亜塩素酸イオン (ClO⁻) と形態が変わり（資料 2）、微酸性次亜塩素酸水の pH 範囲においては、有効塩素の大部分を占める次亜塩素酸 (HClO) が評価の対象物質となる。

①単回経口投与毒性試験（資料 24）

pH5.0～5.5、有効塩素濃度 50～80 mg/kg の微酸性次亜塩素酸水を ICR 系マウス雌雄に 50ml/kg の容量で単回経口投与した結果、雌雄ともに死亡例は認められず、中毒症状を示す動物も認められなかった。

②復帰突然変異試験（資料 25）

pH5.0～5.5、有効塩素濃度 50～80 mg/kg の微酸性次亜塩素酸水でネズミチフス菌 TA100、TA98、TA1535 及び TA1537 株ならびに大腸菌 WP2 *uvrA* 株を用い復帰突然変異試験を行った結果、3.91～1000 μl/プレートのいずれの試験用量においてもラット肝ミクロソーム添加の有無にかかわらず、復帰突然変異コロニー数の明確な増加は認められなかった。

③コロニー形成阻害試験 (資料 26)

pH5.0~5.5、有効塩素濃度 50~80 mg/kg の微酸性次亜塩素酸水を用いて調整した培養液 3.13~100%の 6 用量で培養細胞 (V79) を用いたコロニー形成阻害試験を行った結果、次亜塩素酸水の含有率が 12.5%以上になると明確な細胞毒性作用が認められた。50.0%以上ではコロニーの出現が観察されず、試験から算出した IC₅₀ 値は 20.0%以下であった。

④皮膚一次刺激性試験 (資料 27)

pH5.0~5.5、有効塩素濃度 50~80 mg/kg の微酸性次亜塩素酸水を用いニュージランドホワイト種雌ウサギにて皮膚一次刺激性試験を行った結果、試験材料及び陰性対照ともにパッチ除去後 1、24、48、72 時間の観察で正常皮膚および損傷皮膚のいずれの投与部位にも皮膚反応は認められなかった。また、いずれの動物にも一般状態の異常は認められなかった。

⑤皮膚累積刺激性試験 (資料 28)

pH5.0~5.5、有効塩素濃度 50~80 mg/kg の微酸性次亜塩素酸水でニュージランドホワイト種雌ウサギに 0.5ml を 1 日 1 回、6 時間暴露し、14 日間繰り返し、皮膚累積刺激性試験を行った結果、皮膚反応の肉眼観察では、正常皮膚に反応は認められず、皮膚を損傷させたことによる反応性の変化についても観察されなかった。また、病理組織学的検査でも病変が増える、あるいは増強する像は見られなかった。

⑥眼刺激試験 (資料 29)

pH5.0~5.5、有効塩素濃度 50~80 mg/kg の微酸性次亜塩素酸水でニュージランドホワイト種雌ウサギの右目に試験材料 0.1ml を適用し、左眼は無処置とし、眼刺激試験を行った結果、投与後 1、24、48、72 時間の観察で、予備試験および本試験のいずれの動物にも眼刺激性反応は認められなかった。また、いずれの動物にも一般状態に異常は認められず、体重も順調な推移を示した。

⑦感作性試験 (資料 30)

pH5.0~5.5、有効塩素濃度 50~80 mg/kg の微酸性次亜塩素酸水でハートレイ系モルモットを用い Maximization 法で感作性試験を行った結果、試験材料感作群および試験材料非感作群では、いずれの動物にも惹起暴露による皮膚反応は認められなかった。平均体重は、各群とも順調な増加を推移し、また、一般状態に異常は認められなかった。

(2) 体内動態に関する資料

食品添加物の指定及び使用基準改正に関する指針（平成8年3月22日衛化第29号厚生省生活衛生局長通知）において、『既に指定されている添加物と塩基部分のみが異なるものの場合、適宜その添付資料を一部省略することができる。』とされており、この微酸性次亜塩素酸水は、主要成分が次亜塩素酸であるので、既に食品添加物に指定されている次亜塩素酸ナトリウムと塩基部分のみが異なるものに相当する。また、次亜塩素酸ナトリウムの体内動態についての新しい知見は発見されなかった。

更に、単回経口投与毒性試験、復帰突然変異試験等で問題となる知見が認められていないこと、食品中の安定性において記載した、微酸性次亜塩素酸水で処理したハウレンソウから有効塩素濃度が検出されていないこと（資料16）、また、『最終食品の完成前に除去すること。』という使用基準を設定することで体内には摂取されないと考えられ、上記資料をもって安全性については問題ないものと判断した。

(3) 食品添加物の1日摂取量に関する資料

前述の資料により、微酸性次亜塩素酸水の安全性に問題はないものと考えられ、また、資料16より微酸性次亜塩素酸水によって処理したハウレンソウには有効塩素が残留していなかった。さらに、『最終食品の完成前に除去すること。』という使用基準を設定することにより、有効塩素は食品とともに直接体内に摂取するのではなく、飲用適の水で洗い流すため、食品中には残留しないと考えられる。以上のことから、有効塩素は食品中に残留せず、直接体内に摂取されないため、1日許容摂取量は評価する必要がないと判断した。

6. 使用基準案に関する資料

使用基準として『最終食品の完成前に除去すること。』を設定することにより、体内への摂取はないと考えられることから、最大使用量については規定する必要がないと判断した。また、次亜塩素酸ナトリウムでは、ごまに使用してはならないと規定されているため、黒ごまにおける漂白作用の確認試験（資料31）を行ったが、次亜塩素酸ナトリウム200mg/kgと比較すると漂白作用は認められず、使用対象食品についても規定する必要は無いと判断した。

- * 資料中の試験データに含まれる「ソフト酸化水」、「酸性電解水（NDX-65KMH ウェルクリンテ）」、「酸性水」、「ハイクロソフト水」は全て微酸性次亜塩素酸水を示す。また、資料中の文献に含まれる「電解水」は次亜塩素酸水を示す。
- * 資料19および資料31中に含まれる「セリウス（ソフト）水」とは、次亜塩素酸ナトリウム希釈溶液を塩酸によってpH調整した水のことを示す。
- * 資料中 ppm、mg/kg および mg/l は同一の単位を表す。
- * 資料中に含まれる「残留塩素濃度」および、「含有塩素濃度」は有効塩素濃度のことを示す。