



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101511192 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 200780032214. 5

(22) 申请日 2007. 08. 28

(30) 优先权数据

231280/2006 2006. 08. 28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 02. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/066691 2007. 08. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02008/026607 JA 2008. 03. 06

(73) 专利权人 本部三庆株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 合田学刚

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理事

务所(普通合伙) 11270

代理人 武晨燕 张颖玲

(51) Int. Cl.

A01N 59/08(2006. 01)

A01N 25/02(2006. 01)

A01N 25/22(2006. 01)

A01N 59/00(2006. 01)

A01P 3/00(2006. 01)

C01B 11/08(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6524624 A, 2003. 02. 25, 全文.

裴元生. 标准状态下水溶性二氧化氯的稳定及歧化. 《环境科学学报》. 2001, (第 S1 期), 70-72.

审查员 于保华

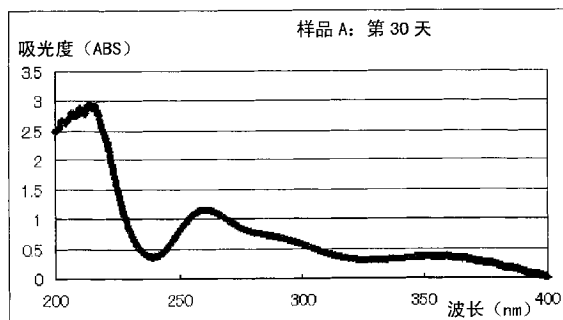
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法

(57) 摘要

本发明是一种含亚氯酸的水溶液的制造方法,其作为食品加工的前处理杀菌剂对人体安全且操作容易,而且生成产生二氧化氯少的亚氯酸,并作为杀菌剂使用。通过向氯酸钠水溶液中加入使该水溶液的 pH 值能维持在 2.3 ~ 3.4 内的量及浓度的硫酸或者其水溶液使其反应,以产生氯酸,然后,通过向该氯酸中加入与还原反应中所需要的量相等、或者其以上的量的过氧化氢,以生成亚氯酸。另外,向生成了该亚氯酸的水溶液中加入无机酸、无机酸盐、有机酸或有机酸盐中的一种、或 2 种以上或者将它们组合而成的物质,在长时间维持亚氯酸的同时,将该水溶液的 pH 值调整到 3.2 ~ 7.0 的范围内,从而保持高的杀菌力。



1. 一种作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法,其特征在于,通过向氯酸钠水溶液中加入使该水溶液的 pH 值能维持在 2.3 ~ 3.4 内的量及浓度的硫酸或其水溶液使其反应,以产生氯酸,然后,在通过向该氯酸中加入与还原反应所需要的量相等、或者其以上的量的过氧化氢以生成亚氯酸的水溶液中,加入无机酸或者无机酸盐中的任一种、或 2 种以上或者将它们组合而成的物质,以将 pH 值调整到 3.2 ~ 7.0 的范围内,

所述无机酸为碳酸、磷酸、硼酸或硫酸,所述无机酸盐为碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐或硼酸盐。

2. 一种作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法,其特征在于,通过向氯酸钠水溶液中加入使该水溶液的 pH 值能维持在 2.3 ~ 3.4 内的量及浓度的硫酸或其水溶液使其反应,以产生氯酸,然后,在通过向该氯酸中加入与还原反应中所需要的量相等、或者其以上的量的过氧化氢以生成亚氯酸的水溶液中,加入无机酸或无机酸盐、或者有机酸或有机酸盐中的任一种或 2 种以上或者将它们组合而成的物质,以将 pH 值调整到 3.2 ~ 7.0 的范围内,

所述无机酸为碳酸、磷酸、硼酸或硫酸,所述无机酸盐为碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐或硼酸盐,所述有机酸为琥珀酸、柠檬酸、苹果酸、乙酸或乳酸,所述有机酸盐为琥珀酸钠、琥珀酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钾、苹果酸钠、苹果酸钾、乙酸钠、乙酸钾、乳酸钠、乳酸钾或乳酸钙。

3. 一种作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法,其特征在于,通过向氯酸钠水溶液中加入使该水溶液的 pH 值能维持在 2.3 ~ 3.4 内的量及浓度的硫酸或其水溶液使其反应,以产生氯酸,然后,在通过向该氯酸中加入与还原反应中所需要的量相等、或者其以上的量的过氧化氢以生成亚氯酸的水溶液中,加入无机酸或无机酸盐中的任一种或 2 种以上或者将它们组合而成的物质后,加入所述无机酸或所述无机酸盐、或者有机酸或有机酸盐中的任一种或 2 种以上或者将它们组合而成的物质,以将 pH 值调整到 3.2 ~ 7.0 的范围内,

所述无机酸为碳酸、磷酸、硼酸或硫酸,所述无机酸盐为碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐或硼酸盐,所述有机酸为琥珀酸、柠檬酸、苹果酸、乙酸或乳酸,所述有机酸盐为琥珀酸钠、琥珀酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钾、苹果酸钠、苹果酸钾、乙酸钠、乙酸钾、乳酸钠、乳酸钾或乳酸钙。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 任一项所述的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法,其特征在于,所述碳酸盐为碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾。

5. 根据权利要求 1 ~ 3 任一项所述的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法,其特征在于,所述氢氧化物为氢氧化钠或氢氧化钾。

6. 根据权利要求 1 ~ 3 任一项所述的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法,其特征在于,所述磷酸盐为磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸三钠、磷酸三钾、磷酸氢二钾或磷酸二氢钾。

7. 根据权利要求 1 ~ 3 任一项所述的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法,其特征在于,所述硼酸盐为硼酸钠或硼酸钾。

作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在食品加工的前处理阶段的食品及其相关设备的杀菌、消毒中使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,在食品加工的前处理阶段的食品例如蔬菜和水果等生鲜食品和加工、制造这些食品时的相关设备例如容器、加工、烹调用机械、工厂设备等的杀菌、消毒中,主要使用氯化物(氯、次氯酸、亚氯酸、二氧化氯等)。其中,指出氯和次氯酸与有机化合物反应时,产生致癌性物质三氯甲烷。为此,也与最近的健康趋势相符,三氯甲烷的弊端少、且杀菌效果还高的已经在美国开发的酸化亚氯酸盐溶液(ASC:Acidified SodiumChlorite)受到瞩目。

[0003] 专利文献1:美利坚合纵国专利第6524624

[0004] 为了获得上述酸化亚氯酸盐溶液(ASC),需要向亚氯酸钠水溶液中加入GRAS(Generally Recognized As Safe:通常被认可为安全的物质)的酸,调整pH到2.3~3.2。

[0005] 但是,作为上述酸化亚氯酸盐溶液(ASC)的主成份的亚氯酸由于缺乏稳定性,所以调整后在短时间内分解,杀菌能力大大降低。因此,使用上述酸化亚氯酸盐溶液(ASC)时,需要在即将使用之前进行调制操作。

[0006] 因此,不仅麻烦,而且调制时有时产生二氧化氯气体,将其吸入的情形下,对人体产生坏影响的危险性高,另外,存在腐蚀食品加工、烹调用装置等的缺点。

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 本发明是鉴于上述缺点而完成的,其目的在于,提供一种食品加工的前处理杀菌剂,其通过使含亚氯酸的水溶液长期地稳定,从而操作容易,且抑制了二氧化氯的产生,对人体安全且杀菌能力也优异。

[0009] 用于解决问题的方法

[0010] 为了完成上述目的,本发明的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法的第1特征在于,通过向氯酸钠水溶液中加入使该水溶液的pH值能维持在2.3~3.4内的量及浓度的硫酸或者其水溶液使其反应,以产生氯酸,然后,通过向该氯酸中加入与还原反应中所需要的量相等、或者其以上的量的过氧化氢,以生成亚氯酸。

[0011] 另外,本发明的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法的第2特征在于,通过向氯酸钠的水溶液中加入使该水溶液的pH值能维持在2.3~3.4内的量及浓度的硫酸或其水溶液使其反应,以产生氯酸,然后,在通过向该氯酸中加入与还原反应所需要的量相等、或者其以上的量的过氧化氢使其生成亚氯酸的水溶液中,加入无机酸或者无机酸盐中的任一种、或2种以上或者将它们组合而成的物质,以将pH值调整到3.2~7.0的范

围内。

[0012] 进而,本发明的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法的第3特征在于,通过向氯酸钠的水溶液中加入使该水溶液的pH值能维持在2.3~3.4内的量及浓度的硫酸或其水溶液使其反应,以产生氯酸,然后,在通过向该氯酸中加入与还原反应中所需要的量相等、或者其以上的量的过氧化氢以生成亚氯酸的水溶液中,加入无机酸或无机酸盐、或者有机酸或有机酸盐中的任一种或2种以上或者将它们组合而成的物质,以将pH值调整到3.2~7.0的范围内。

[0013] 并且,本发明的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法的第4特征在于,通过向氯酸钠的水溶液中加入使该水溶液的pH值能维持在2.3~3.4内的量及浓度的硫酸或其水溶液使其反应,以产生氯酸,然后,在通过向该氯酸中加入与还原反应中所需要的量相等、或者其以上的量的过氧化氢以生成亚氯酸的水溶液中,加入无机酸或无机酸盐中的任一种或2种以上或者将它们组合而成的物质后,再加入无机酸或无机酸盐、或者有机酸或有机酸盐中的任一种或2种以上或者将它们组合而成的物质,以将pH值调整到3.2~7.0的范围内。

[0014] 并且,本发明的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法的第5特征在于,前述第2~4的任一特征中的含亚氯酸的水溶液的制造方法中的无机酸为碳酸、磷酸、硼酸或硫酸。

[0015] 此外,本发明的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法的第6特征在于,前述第2~5的任一特征中的含亚氯酸的水溶液的制造方法中的无机酸盐为碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐或硼酸盐。

[0016] 另外,本发明的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法的第7特征在于,前述第6特征中的含亚氯酸的水溶液的制造方法中的碳酸盐为碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾。

[0017] 另外,本发明的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法的第8特征在于,前述第6或第7特征中的含亚氯酸的水溶液的制造方法中的氢氧化物为氢氧化钠或氢氧化钾。

[0018] 此外,本发明的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法的第9特征在于,前述第6~8任一特征中的含亚氯酸的水溶液的制造方法中的磷酸盐为磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸三钠、磷酸三钾、磷酸氢二钾或磷酸二氢钾。

[0019] 另外,本发明的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法的第10特征在于,前述第6~第9任一特征中的含亚氯酸的水溶液的制造方法中的硼酸盐为硼酸钠或硼酸钾。

[0020] 此外,本发明的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法的第11特征在于,前述第3~第10任一特征中的含亚氯酸的水溶液的制造方法中的有机酸为琥珀酸、柠檬酸、苹果酸、乙酸或乳酸。

[0021] 此外,本发明的作为杀菌剂使用的含亚氯酸的水溶液的制造方法的第12特征在于,前述第3~第11任一特征中的含亚氯酸的水溶液的制造方法中的有机酸盐为琥珀酸钠、琥珀酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钾、苹果酸钠、苹果酸钾、乙酸钠、乙酸钾、乳酸钠、乳酸钾或乳酸钙。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明,由于可以长时间维持具有高杀菌力的亚氯酸,因此不需要在即将使用前进行调制操作,且也可以保存。另外,还可以抑制二氧化氯的产生,对人体也安全,可以安心使用。

[0024] 此外,由于可以长时间维持亚氯酸,所以将在酸性环境下预先制造的含亚氯酸的水溶液作为商品流通也是充分可能的。

附图说明

[0025] 图 1 表示样品作成日的样品 A 用分光光度计测定的结果。

[0026] 图 2 表示从样品作成日起第 10 天的样品 A 用分光光度计测定的结果。

[0027] 图 3 表示从样品作成日起第 20 天的样品 A 用分光光度计测定的结果。

[0028] 图 4 表示从样品作成日起第 30 天的样品 A 用分光光度计测定的结果。

[0029] 图 5 表示样品作成日的样品 B 用分光光度计测定的结果。

[0030] 图 6 表示从样品作成日起第 10 天的样品 B 用分光光度计测定的结果。

[0031] 图 7 表示从样品作成日起第 20 天的样品 B 用分光光度计测定的结果。

[0032] 图 8 表示从样品作成日起第 30 天的样品 B 用分光光度计测定的结果。

[0033] 图 9 表示样品作成日的样品 C 用分光光度计测定的结果。

[0034] 图 10 表示从样品作成起 1 小时后样品 C 用分光光度计测定的结果。

[0035] 图 11 表示从样品作成起 1 天后样品 C 用分光光度计测定的结果。

[0036] 图 12 表示从样品作成起第 5 天的样品 C 用分光光度计测定的结果。

[0037] 图 13 表示样品作成日的样品 D 用分光光度计测定的结果。

[0038] 图 14 表示从样品作成日起第 10 天的样品 D 用分光光度计测定的结果。

[0039] 图 15 表示从样品作成日起第 20 天的样品 D 用分光光度计测定的结果。

[0040] 图 16 表示从样品作成日起第 30 天的样品 D 用分光光度计测定的结果。

[0041] 图 17 是将实施例 2、3 和 4 中含亚氯酸的水溶液与作为现有例子的 ASC 之间的 pH 的天数变化进行比较的图。

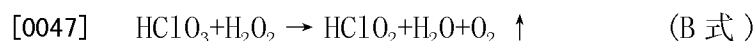
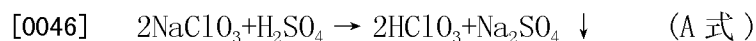
具体实施方式

[0042] 以下参照图和表说明本发明的最优选的实施方式。

[0043] 实施例 1

[0044] 本发明中的实施例 1,是用于杀菌剂的包含亚氯酸 (HClO_2) 的水溶液的制造方法。本制造方法中,为了利用还原反应制成亚氯酸而加入过剩的需要量的过氧化氢以使氯酸 (HClO_3) 反应,从而生成亚氯酸 (HClO_2),其中,氯酸通过向氯酸钠 (NaClO_3) 的水溶液中加入硫酸 (H_2SO_4) 或其水溶液以处于酸性条件而获得。该制造方法的基本化学反应用下述的 A 式、B 式表示。

[0045] [化学式 1]

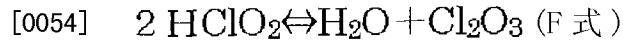
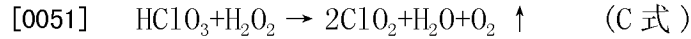


[0048] A 式显示了通过加入使氯酸钠 (NaClO_3) 水溶液的 pH 值能维持在 2.3 ~ 3.4 内的

量和浓度的硫酸 (H_2SO_4) 或其水溶液以得到氯酸, 并除去了钠离子。

[0049] 然后, B 式显示用过氧化氢 (H_2O_2) 还原氯酸 (HClO_3), 生成亚氯酸 (HClO_2)。此时, 过氧化氢 (水) 的添加量与还原反应所需要的量相同、或者其以上的量是必要的。这是因为如果其量不足则仅产生二氧化氯。

[0050] [化学式 2]



[0055] 并且, 万一产生二氧化氯的情况下, 经过 C ~ F 式的反应, 可以产生亚氯酸。

[0056] 不过, 所生成的亚氯酸 (HClO_2), 由于多个亚氯酸分子之间互相引起分解反应, 或者氯化物离子 (Cl^-)、次氯酸 (HClO) 及其他的还原产物的存在, 而具有提前分解为二氧化氯气体、氯气的性质。因此, 为了制成作为杀菌剂有用的物质, 需要调制能长期维持亚氯酸 (HClO_2) 的状态。

[0057] 因此, 需要一种水溶液的制造方法, 其通过向由上述实施例 1 的方法所得到的含亚氯酸 (HClO_2) 水溶液中加入无机酸、无机酸盐、有机酸或有机酸盐的任一种、或 2 种以上或者将它们组合而成的物质, 从而制成过渡状态, 并延迟分解反应, 能够长时间稳定地维持亚氯酸 (HClO_2)。在实施例 2、实施例 3 和实施例 4 中将其示出。

[0058] 实施例 2

[0059] 即, 实施例 2 是向由上述实施例 1 的方法得到的含亚氯酸 (HClO_2) 的水溶液中加入无机酸或无机酸盐、具体地例如碳酸盐或氢氧化物的任一种或者 2 种以上或者将它们组合而成的物质。

[0060] 实施例 3

[0061] 另外, 实施例 3 是向由实施例 2 制造的水溶液中加入无机酸、无机酸盐、有机酸或有机酸盐的任一种或者 2 种以上或者将它们组合而成的物质。

[0062] 实施例 4

[0063] 此外, 实施例 4 是向由实施例 1 制造的水溶液中加入无机酸或无机酸盐、或者有机酸或有机酸盐的任一种或者 2 种以上或者将它们组合而成的物质。

[0064] 作为上述无机酸, 可以列举碳酸、磷酸、硼酸或硫酸。另外, 作为无机酸盐, 可以列举碳酸盐、氢氧化物、以及磷酸盐或硼酸盐, 更具体地, 碳酸盐可使用碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾; 氢氧化物可使用氢氧化钠、氢氧化钾; 磷酸盐可使用磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸三钠、磷酸三钾、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾; 硼酸盐可使用硼酸钠、硼酸钾。进而, 作为上述有机酸, 可以列举琥珀酸、柠檬酸、苹果酸、乙酸或乳酸。另外, 作为有机酸盐, 适用琥珀酸钠、琥珀酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钾、苹果酸钠、苹果酸钾、乙酸钠、乙酸钾、乳酸钠、乳酸钾或乳酸钙。

[0065] 在实施例 2、3 和 4 中, 制成暂时的 $\text{Na}^+ + \text{ClO}_2^- \leftrightarrow \text{Na} - \text{ClO}_2$ 、 $\text{K}^+ + \text{ClO}_2^- \leftrightarrow \text{K} - \text{ClO}_2$ 、 $\text{H}^+ + \text{ClO}_2^- \leftrightarrow \text{H} - \text{ClO}_2$ 的过渡状态, 可以延迟亚氯酸 (HClO_2) 向二氧化氯 (ClO_2) 的进行。由此可以制造长时间维持亚氯酸 (HClO_2)、且二氧化氯 (ClO_2) 的产生少的含亚氯酸的水溶液。

[0066] 不过,已确认 pH 值越小(酸性度强),氯化物的杀菌能力越强。以下的表是对 pH 值与杀菌能力的关系进行实验的结果所获得的。其中,作为使用菌株,使用病原性大肠杆菌(*Escherichia coli* 0157:H7),作为供试氯化物使用亚氯酸钠(和光纯药工业(株)制 80%),作为活性剂分别使用柠檬酸(和光纯药工业(株)制 98%)、乳酸(和光纯药工业(株)制 85~92%)、乙酸(和光纯药工业(株)制 99.7%)。并且,向亚氯酸钠水溶液(0.5g/l)(pH9.8)30ml 中添加柠檬酸、乳酸、乙酸,并分别将其 pH 调整为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0,使用石炭酸系数测定法向试管内放入适当稀释的试验液 10ml,并在 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温水槽中保温 5 分钟以上,然后将同样保温的菌液 1ml 注入试管之后,2.5、5、10、15 分钟后取出接种环量(loopful),接种到普通肉汤(bouillon)培养基中,并在 37°C 培养 48 小时后,用肉眼观察菌的繁殖,认为繁殖的作为(+),认为没繁殖的作为(-)。

[0067] 表 1

[0068] 氯酸钠的杀菌效力:活性剂 柠檬酸

[0069]

pH \ 时间(分钟)	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
2.5	-	-	+	+	+	+
5	-	-	+	+	+	+
10	-	-	-	+	+	+
15	-	-	-	-	+	+

[0070] 表 2

[0071] 亚氯酸钠的杀菌效力:活性剂 乳酸

[0072]

pH \ 时间(分钟)	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
2.5	-	-	+	+	+	+
5	-	-	+	+	+	+
10	-	-	-	+	+	+
15	-	-	-	-	+	+

[0073] 表 3

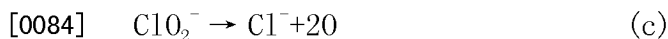
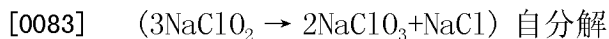
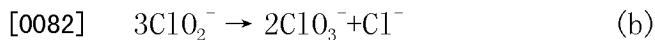
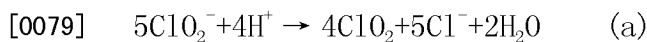
[0074] 亚氯酸钠的杀菌效力:活性剂 乙酸

pH \ 时间(分钟)	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
[0075] 2.5	-	-	+	+	+	+
5	-	-	+	+	+	+
10	-	-	-	+	+	+
15	-	-	-	-	+	+

[0076] 从上表可知, pH7.0 以上的亚氯酸钠水溶液即使作用 15 分钟也没有杀死作为供试菌的 E. Coli, 通过将 pH 调整到 4.0 以下, 2.5 分钟可以杀菌, 调整到 5.0 时 10 分钟可以杀菌, 并且调整到 6.0 时 15 分钟可以杀菌。由此可知, 对于亚氯酸钠水溶液的杀菌效力而言, pH 越趋于酸性则越强。另外, 没有发现由活性剂的不同导致的亚氯酸钠杀菌效力的优势差异。

[0077] 这样, 亚氯酸盐的水溶液的酸性度越强, 杀菌能力越增强, 不过, 在例如 pH 值为 2 的档上的强酸性度下, 由于在杀菌时引起对象食品类的蛋白质变性等弊端, 所以在食品产业中的利用范围受到限定。

[0078] [化学式 3]



[0085] 上述化学式 3 是表示亚氯酸盐在酸性溶液中的分解的化学式, 亚氯酸盐水溶液在不同 pH 下的分解率是, 其 pH 越低、即酸越强, 亚氯酸盐水溶液的分解率越大。即上述式中的反应 (a) (b) (c) 的绝对速度增大。例如, pH 越低则反应 (a) 所占的比例越小, 而总分解率有大的变动、即变大, 因此, ClO_2 (二氧化氯) 的产生量也随 pH 的降低而增大。为此, pH 值越低, 则杀菌和漂白越快, 但由刺激性的有害的 ClO_2 气体导致操作困难, 或者对人的健康也产生坏的影响。另外, 亚氯酸向二氧化氯的反应进行得快, 亚氯酸成为不稳定状态, 能够维持杀菌效力的时间也极短。

[0086] 因此, 含亚氯酸 (HClO_2) 的水溶液中加入上述无机酸、无机酸盐、有机酸或有机酸盐时, 从抑制二氧化氯产生和与杀菌效力平衡的观点考虑, 在 3.2 ~ 7.0 的范围内调整 pH。但是, 如果在杀菌效力上没有问题, 则希望在上述范围内尽量高地设定 pH。由此, 可制造含亚氯酸的水溶液, 其可延迟向亚氯酸钠 (NaClO_2) 的进行, 长时间维持亚氯酸 (HClO_2), 且二氧化氯 (ClO_2) 的产生少。

[0087] 以下, 为了确认本发明的效果, 使用以下的样品进行实验。

[0088] 首先, 向按照实施例 1 获得的亚氯酸中添加 1mol/l 的碳酸钠, 调成 pH5.7 (相当于

实施例 2), 将该溶液投入到 0.05mol/l 的硼酸钠 / 琥珀酸 (pH5.7) 缓冲液中, 使亚氯酸的含量达到 3%。即, 向含亚氯酸的水溶液中加入一种无机盐后, 将由无机酸盐和有机酸盐组合而成的物质作为缓冲液而加入, 将其作为样品 A。

[0089] 然后, 向按照实施例 1 获得的亚氯酸中添加 1mol/l 的碳酸钠, 调成 pH5.7, 然后利用去离子水调整成亚氯酸含量为 3%。即, 向含有亚氯酸的水溶液中加入无机酸盐 (相当于实施例 2), 将其作为样品 B。

[0090] 进而, 向亚氯酸钠 (和光纯药工业 (株) 制造的 80% 物品) 的水溶液 (25.0%) 中加入 1mol/l 的柠檬酸 (和光纯药工业 (株) 制造的 98% 物品) 溶液, 调整到 pH2.6, 用去离子水调整亚氯酸含量为 3%。即, 相当于上述 ASC 的现有技术, 将其作为样品 C。

[0091] 另外, 将按照实施例 1 获得的亚氯酸投入到 0.05mol/l 的硼酸钠 / 琥珀酸 (pH6.8) 缓冲液中, 使最终 pH 为 5.7, 且亚氯酸的含量为 3%。即, 向含亚氯酸的水溶液中加入由无机酸盐和有机酸盐组合而成的物质作为缓冲液 (相当于实施例 4), 将其作为样品 D。

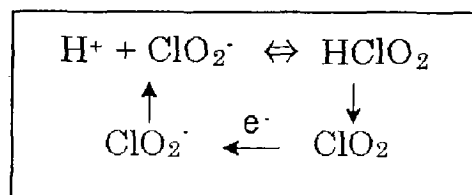
[0092] 然后, 经时地测定 UV 光谱和含量以比较各个亚氯酸 (HClO_2) 的稳定性。此时的亚氯酸 (HClO_2) 的含量均设定为 3%。另外, UV 光谱的测定方法通过将样品用离子交换水适当稀释并利用调整为极大吸收波长下的吸光度达到 1 左右的分光光度计进行测定。进而, 含量的测定方法利用以下所示的碘滴定法进行测定, 即, 在气体洗涤用容器中对样品进行曝气, 以洗涤除去本品的二氧化氯气体, 然后, 精密称量本品约 10g, 加入水准确制成 100ml, 作为试样液。作为亚氯酸 (HClO_2) 准确量取相当于约 0.06g 的量的试料, 放入碘瓶中加入硫酸 (3 → 100) 12ml, 加入水以使液量达到约 55ml, 然后, 加入 4g 碘化钾, 立即进行密封, 放在暗处 15 分钟, 用 0.1mol/l 的硫代硫酸钠滴定, 用式 (0.1mol/l 硫代硫酸钠溶液 $1\text{ml} = 0.001711\text{g} \cdot \text{HClO}_2$) 求出溶液中亚氯酸的含量 (指示剂淀粉试剂)。另外实施空白试验进行校正。试验在暗室中实施保存实验, 作成后立即、在 1、2、3、24、48、72、96、120、240、480、720 小时后测定亚氯酸的含量、UV 测定、测定 pH。

[0093] 其结果, 样品 A、B、C、D 均在样品作成后立即用分光光度计测定时, 可以同时确认在波长 248 ~ 420nm 之间具有 2 个吸收部, 该 2 个吸收部分别为 260nm 附近显示峰的含酸性亚氯酸离子 ($\text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$) 的吸收部和在 350nm 附近显示峰的含二氧化氯 (ClO_2) 的吸收部, 因此可以确认亚氯酸 (HClO_2) 的存在 (图 1、图 5、图 9、图 13)。这是由于如下述化学式 4 所示, 以亚氯酸 (HClO_2) 作为主体, 同时进行二氧化氯 (ClO_2) 和酸性亚氯酸离子 (ClO_2^-) 的循环反应。

[0094] [化学式 4]

[0095] 亚氯酸与二氧化氯、酸性亚氯酸离子间的循环反应

[0096]



[0097] 可是, 样品 C 虽然直到 1 小时后可以充分确认 2 个峰 (图 10), 但 24 小时后勉强可以确认 2 个峰的状态 (图 11)、然后几乎仅成为 350nm 的单峰 (图 12)。由此可知, 亚氯

酸向二氧化氯变化。

[0098] 另一方面,可知样品 A、B 和 D 即使经过 30 天,仍在 260nm 附近和 350nm 附近有 2 个峰(图 4、图 8、图 16)。因此,根据本申请发明制造的含亚氯酸的溶液,与现有例子的产品相比,亚氯酸是相当稳定的。

[0099] 其中,样品 B 中,表示 UV 曲线随时间经过的状况的图 5、图 6、图 7、图 8 中随着经过第 10 天、第 20 天、第 30 天,可以确认 2 个峰在变化。另一方面,可知样品 A 和 D 即使经过 30 天,第 0 天的 2 个峰仍可保持原状态(图 1、图 2、图 3、图 4、图 13、图 14、图 15、图 16)。由此可知,样品 A 和 D 中,亚氯酸的成分、亚氯酸离子的成分、二氧化氯、其它的氯氧化物成分几乎没有变化,实施例 3(添加无机酸盐+有机酸、有机酸盐)或实施例 4(有机酸、有机酸盐)比实施例 2(添加无机酸盐)的例子更能保持水溶液中的内含物的状态。

[0100] 表 4 表示亚氯酸的含量变化。在此,作为 ASC 的样品 C,作成后 2 小时其含量减半,且在第 4 天亚氯酸几乎消失。另一方面,样品 A、B 和 D 即使经过 30 天还含有很多的亚氯酸。因此,根据本申请发明制造的含亚氯酸的水溶液,与现有例的产品相比,显示具有长时间保持亚氯酸的优势性。

[0101] 其中可知,样品 A、D 几乎 30 天仍可保持第 0 天的亚氯酸的含量。由此可知,由实施例 3 和实施例 4 制造的含亚氯酸的水溶液具有最长时间稳定保持亚氯酸的能力。

[0102] 表 4

[0103] 水溶液中的亚氯酸(HClO₂)的维持存在的比较(HClO₂含量 3%)

[0104]

水溶液的 制法 经过时间	0hr	1hr	2hr	3hr	24hr	48hr	72hr	96hr	120hr	240hr	480hr	720hr
样品 A	+ 3.0	+ 3.0	+ 3.0	+ 3.0	+ 3.0	+ 3.0	+ 3.0	+ 3.0	+ 3.0	+ 2.9	+ 2.8	+ 2.7
样品 B	+ 3.2	+ 3.2	+ 3.2	+ 3.2	+ 3.1	+ 3.0	+ 3.0	+ 2.9	+ 2.9	+ 2.6	+ 2.3	+ 2.1
样品 C	+ 3.0	+ 1.9	- 1.6	- 1.4	- 1.0	- 0.9	- 0.9	- ND	- ND	- ND	- ND	- ND
样品 D	+ 3.0	+ 3.0	+ 3.0	+ 3.0	+ 2.9	+ 2.9	+ 2.9	+ 3.0	+ 3.0	+ 2.9	+ 2.9	+ 2.7

[0105] 上段表示 UV 光谱,下段表示 HClO₂ 的含量(%)。

[0106] +:表示“可同时确认 2 个包含波长 260nm 和 350nm 的峰的吸收部”

[0107] -:表示“仅在波长 350nm 附近可确认极大吸收部”。

[0108] 图 17 是表示样品 A、B、C、D 的 pH 值的经时变化的图。在此,样品 B 在刚作成后调整到了 pH5.7,不过 pH 一度上升到 6 的档上,然后处于降低的趋势。另一方面,可知样品 A 即使经过 30 天也仍维持第 0 天的 pH5.8 的状态,发挥缓冲力。同时,样品 D 也是即使经过

30 天仍维持在第 0 天的 pH5.7 的状态,发挥缓冲力。由以上的情况显示,通过直接加入缓冲剂、或用碳酸钠调整一次 pH 后再加入其它的缓冲剂,从而可以使 pH 更稳定。

[0109] 由以上的情况确认,采用 ASC 的仅将亚氯酸钠水溶液酸性化获得的水溶液,由于向二氧化氯 (ClO_2) 的反应急剧加速,所以含亚氯酸 (HClO_2) 的状态消失,但根据本发明得到的水溶液,通过使 pH 维持在一定范围内,调节由氯化物的氧化还原反应带来的过于不足的氢离子量,结果,通过使 pH 稳定化,长期保持了过渡状态的亚氯酸 (HClO_2)、即使 $\text{H}^+ + \text{ClO}_2^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2$ 的状态,该状况由于维持了亚氯酸水溶液中的分子、离子的平衡,因而还可以保持亚氯酸的含量。

[0110] 由此可见,作为含有具有高的杀菌力、长时间稳定的亚氯酸 (HClO_2) 的水溶液的制造方法,本发明可以说是以往所没有的优势性极高的方法。

[0111] 根据本发明,由于可以使具有高的杀菌力的亚氯酸长时间稳定,所以使通常难于作为商品流通的含亚氯酸的水溶液用于流通过程成为可能,可以使作为杀菌剂有用的亚氯酸普及于社会。

[0112] 以上基于本发明的实施例、参考说明书附图和表进行详细说明,但本发明并不限于此,在权利要求书记载的方案的范围可实施各种方案。

[0113] 工业上的可利用性

[0114] 根据本发明所得的含亚氯酸的水溶液除了杀菌剂外、还可用于漂白剂和除血剂等用途。

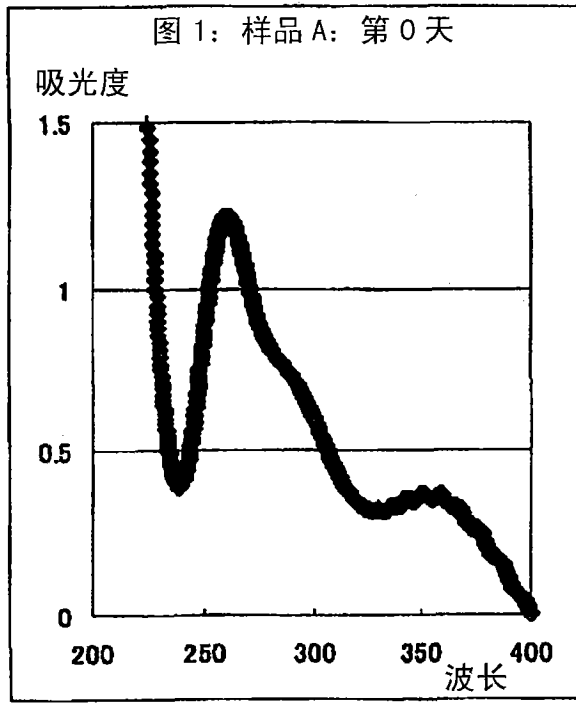


图 1

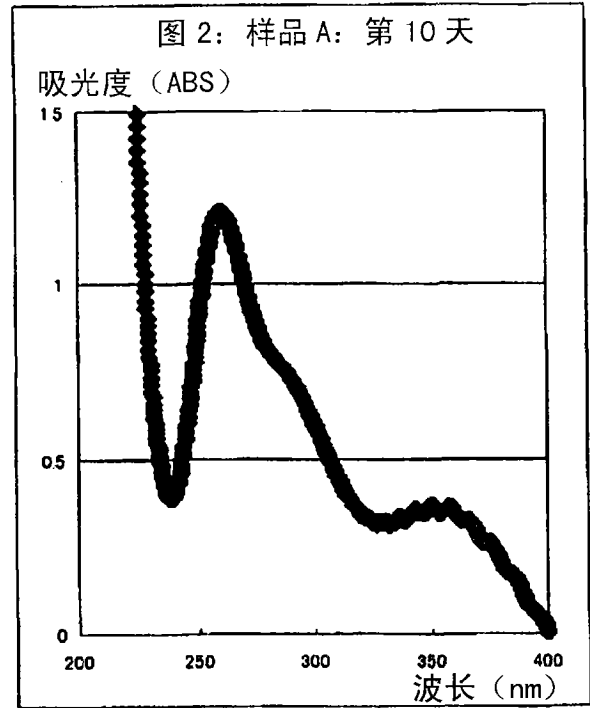


图 2

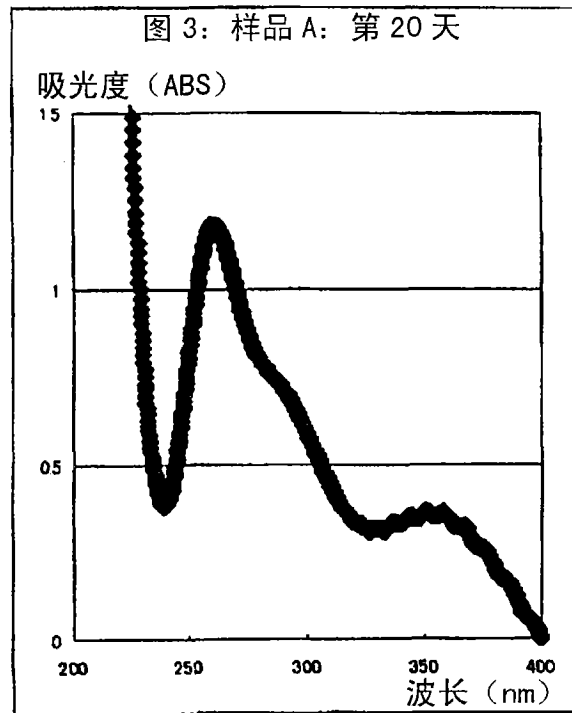


图 3

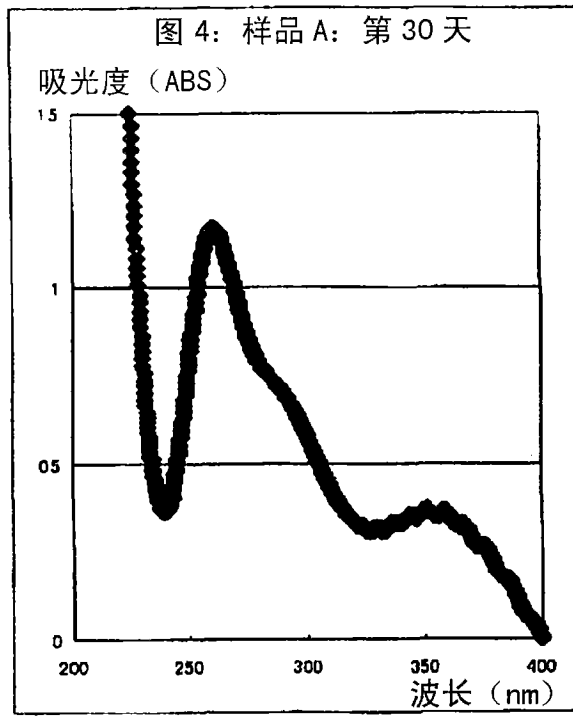


图 4

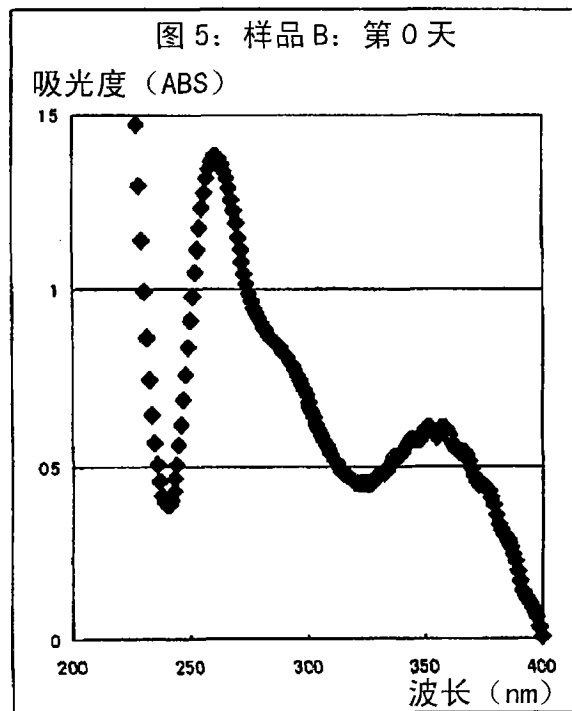


图 5

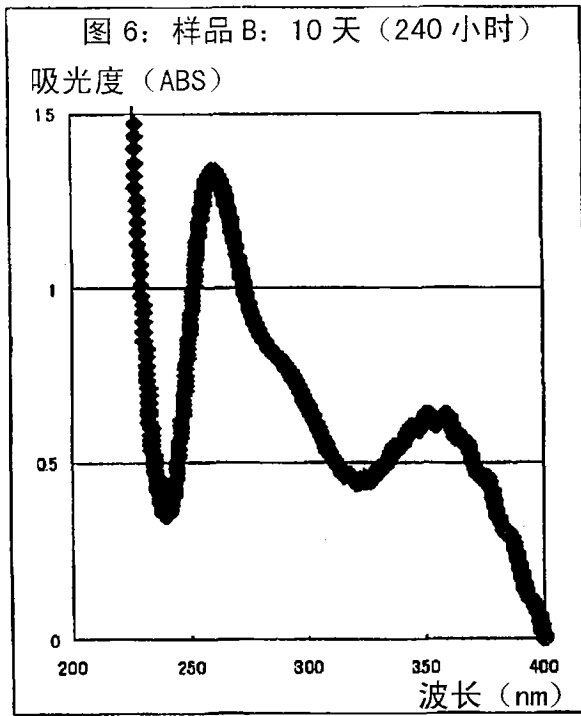


图 6

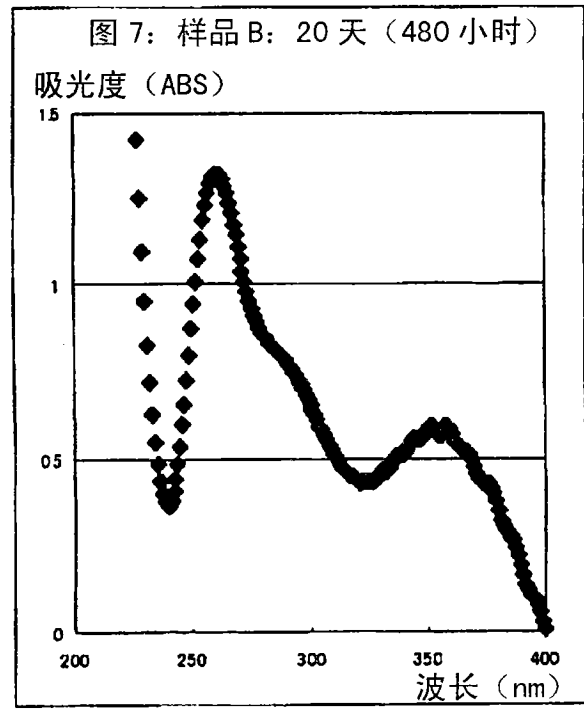


图 7

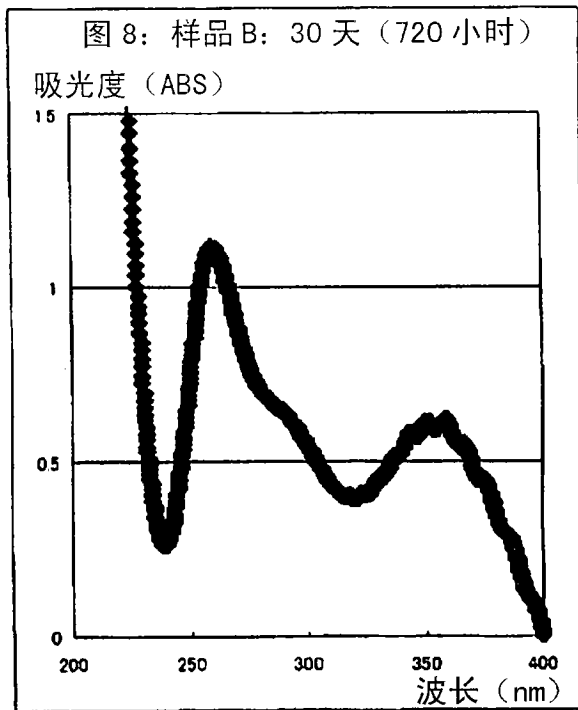


图 8

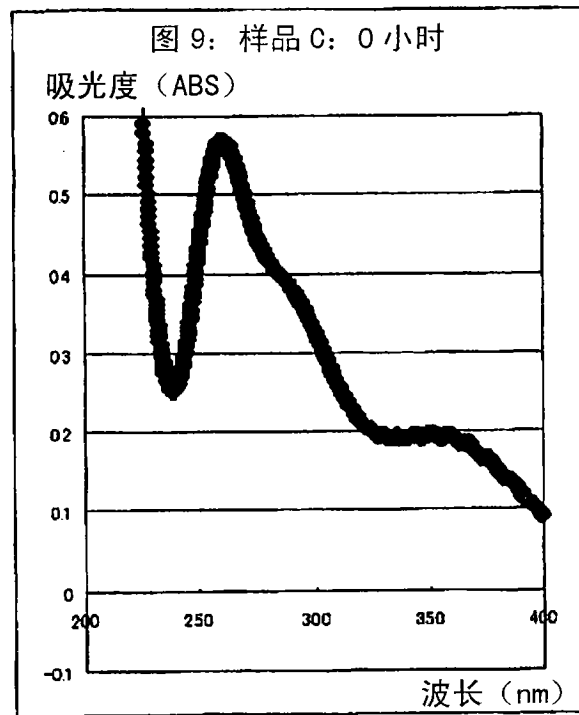


图 9

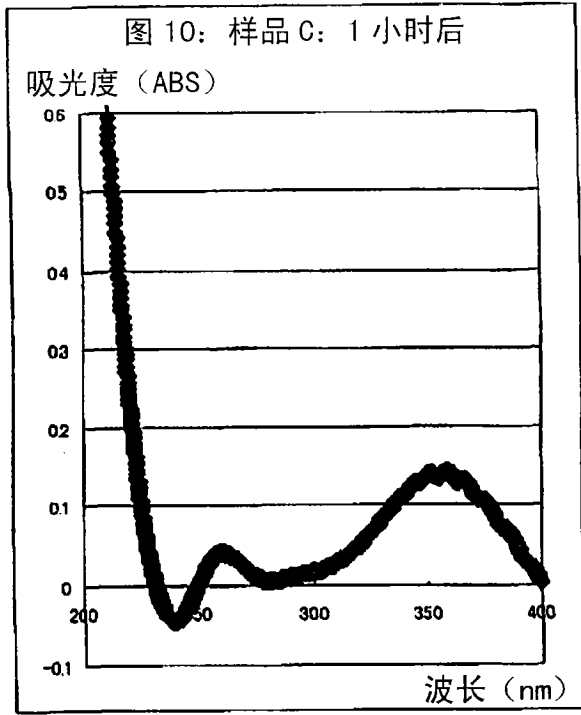


图 10

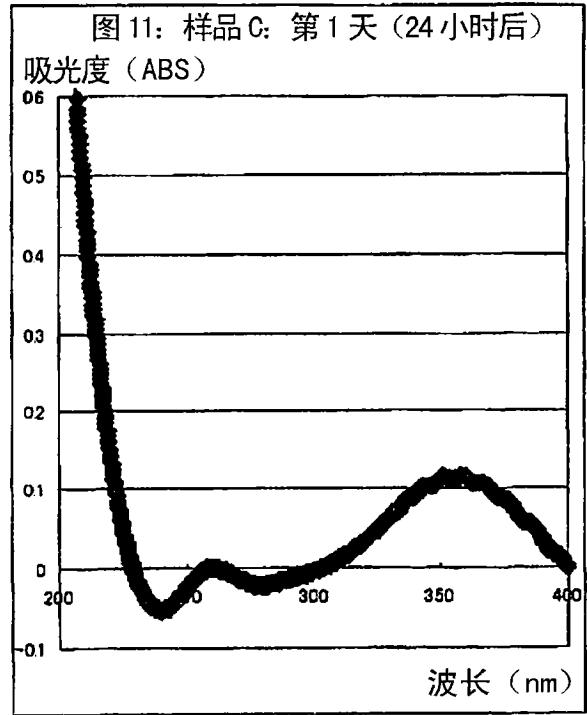


图 11

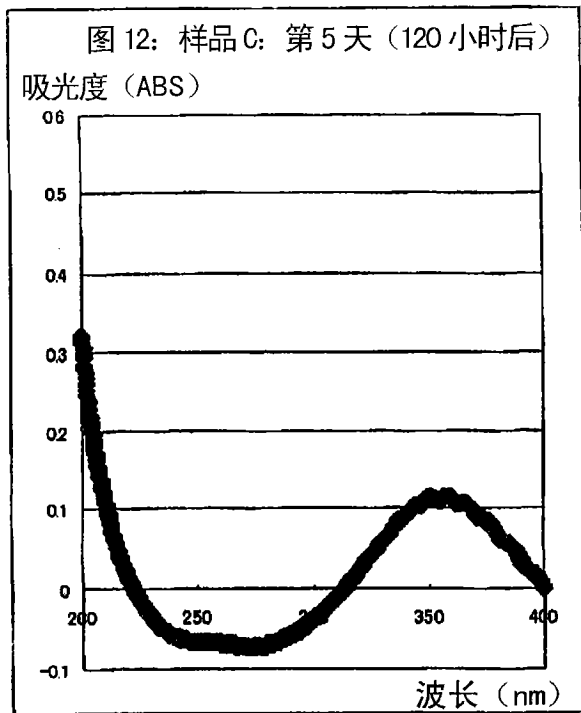


图 12

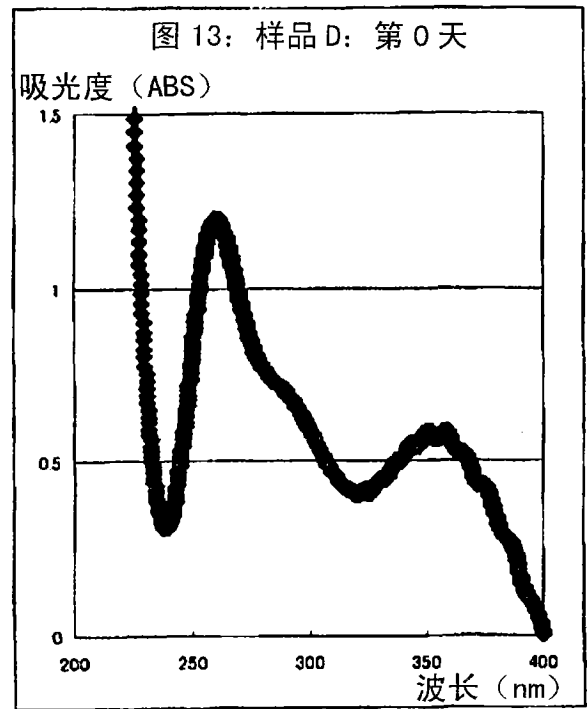


图 13

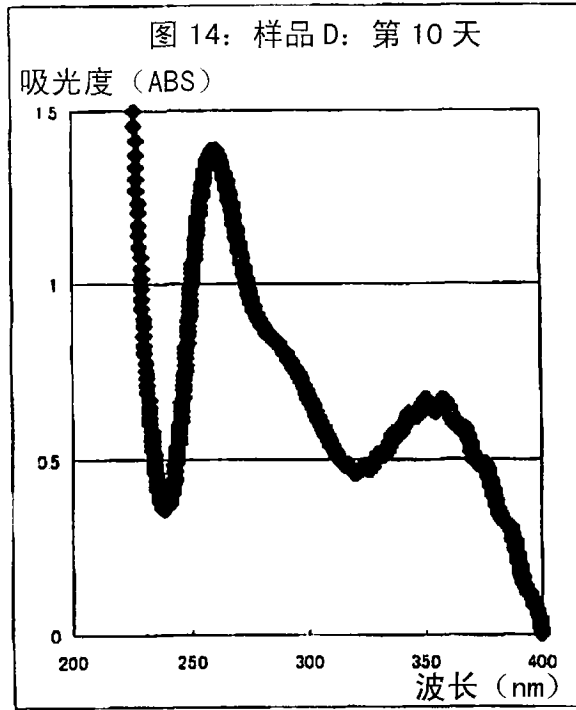


图 14

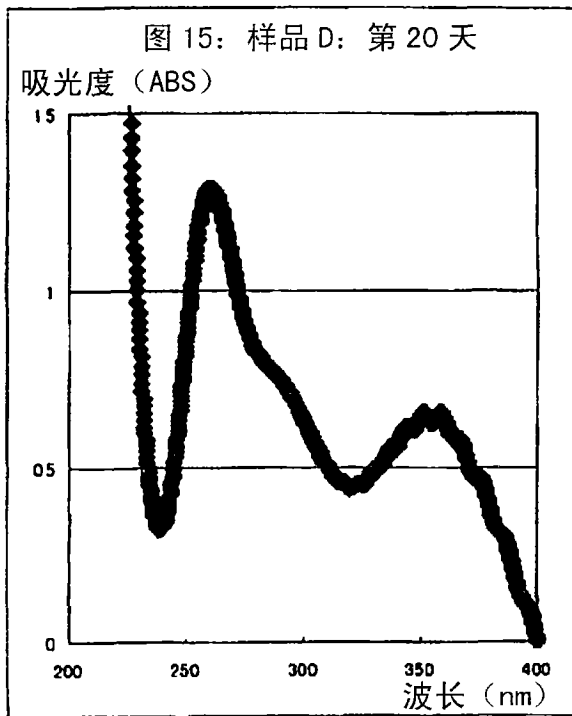


图 15

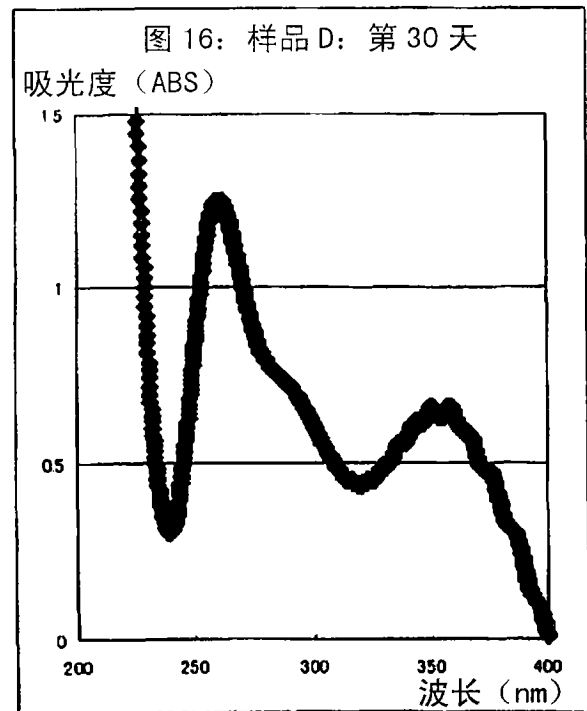


图 16

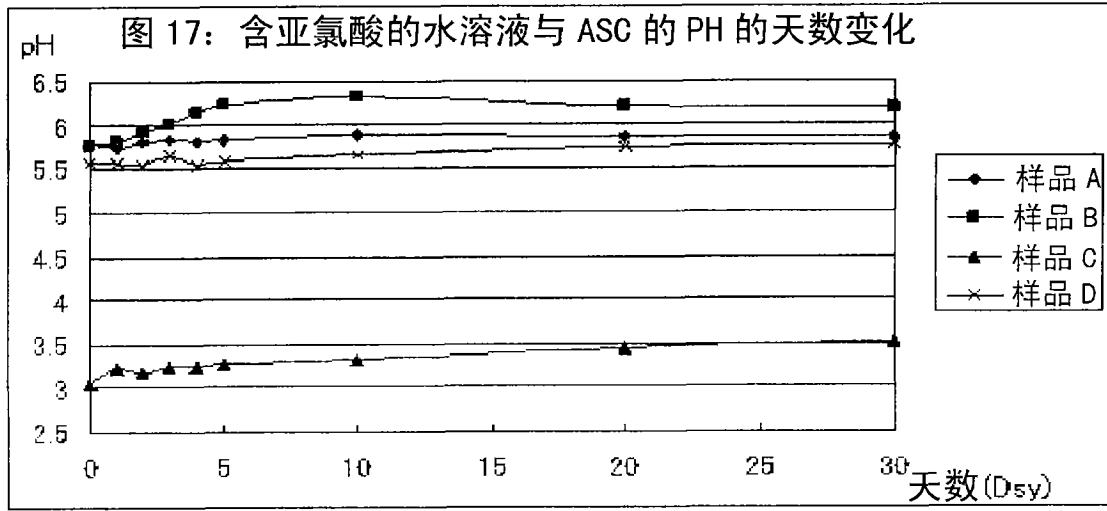


图 17