

## 〈研究発表〉

## ダイヤモンド電極を用いた残留塩素濃度モニター

丸山 貴大<sup>1)</sup>, 亀子 雄大<sup>1)</sup>, 宮村 和宏<sup>1)</sup><sup>1)</sup> 株式会社アドバンスドテクノ

(〒601-8551 京都市南区吉祥院宮ノ東町2 E-mail:takahiro.maruyama@horiba.com)

## 概要

食品加工工場での野菜洗浄工程において、食の安全の観点で残留塩素濃度の管理は重要であるが、現存する試薬を使用する比色法では、測定ミスや手間が多い、自動化しにくいなど課題があった。本研究では、耐久性があり且つ試薬を使用しないダイヤモンド電極による電気化学測定法を採用した連続測定モニターを新規に開発した。本発表では、測定原理、装置概要および基本性能紹介に加えて、懸念されるであろう pH 影響による評価や、実際の野菜洗浄液中の残留塩素濃度測定も実施し、実用上での有用性についても紹介した。

キーワード：ダイヤモンド電極, HACCP, 食品, 残留塩素

原稿受付 2024.6.26

EICA: 29(2・3) 123-126

## 1. 背景

現在、食品関連事業者に対し2021年6月に厚生労働省によって導入が義務化された HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Points)<sup>1)</sup> に基づいた管理が求められている。HACCP とは、1950年代にアメリカの NASA が宇宙食品の安全性を確保するために開発したシステムで、その後食品産業への応用が広まったもので、現在は食品の安全性と品質の確保に不可欠な要素となっており食品業界における衛生管理手法の基準となっている。その中でも、食品の洗浄工程における残留塩素濃度の管理は、食中毒などの危険元を取り除く上で極めて重要である。また一方では、水中の残留塩素濃度が過剰になると、製品の品質や安全性に影響を及ぼす可能性がある。そのため食品の洗浄槽内での適切な残留塩素の濃度管理が極めて重要である。

現在の食品加工工場では、各作業員による手分析による測定が一般的であり、試験紙や比色法を用いた手法で行われている。しかしこれには作業員の測定精度、記入ミス、測定作業や作業員に対するトレーニング等の工数増加など懸念が多い。このような問題に対処するために、作業員に依存しない連続測定が可能な残留塩素濃度測定用モニターの導入が重要である。従来の方法であるボルタンメトリーでも残留塩素濃度の連続測定は可能であるものの、洗浄槽における野菜などから発生する有機物の妨害影響や pH が変化する環境での測定は難度が高い。そこで、本研究では世界初のダイヤモンド電極を採用した小型の残留塩素濃度モニターを開発した。このモニターは防水性能を備えており、野菜の洗浄環境下にも設置できる。また、

HACCP の順守において重要なデータの保存と通信も可能である。この研究により、食品加工業界における残留塩素濃度の効率的な管理が実現し、HACCP の実践における品質管理の向上に貢献することが期待される。

## 2. 測定原理と方法

## 2.1 残留塩素の形態

残留塩素の形態は Fig. 1 に示すように、遊離残留塩素と結合残留塩素に分かれ、さらにその中で遊離残留塩素は塩素ガス ( $\text{Cl}_2$ )、次亜塩素酸 ( $\text{HClO}$ )、次亜塩素酸イオン ( $\text{ClO}^-$ ) に分かれる。これらは溶液の pH によって存在比率が変わり、pH 7.5 以下の酸性側では  $\text{HClO}$  の濃度が増加し、 $\text{ClO}^-$  の濃度が減少する。反対にアルカリ性側では  $\text{ClO}^-$  の濃度が増加し、 $\text{HClO}$  の濃度が減少するという性質がある。化学平衡反応式を式 1 に示す。

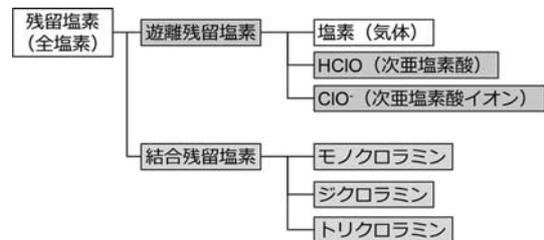


Fig. 1 Form of residual chlorine



実際の洗浄環境下では様々な pH の槽があるため、現場では  $\text{HClO}$ 、 $\text{ClO}^-$  の双方を測定する必要がある。

## 2.2 遊離残留塩素の殺菌力について

次亜塩素酸 (HClO) は、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) の主成分で、水分子の1つの水素が塩素 (Cl) に置換された物質である。HClO 分子中の塩素原子の酸化数は +1 であり、強い求電子種として作用する。すなわち相手物質の電子密度の高い結合部位を選択的に攻撃して電子を奪い、自ら  $\text{Cl}^-$  となる。上記の働きが HClO における酸化作用である。またこの過程で殺菌、洗浄、漂白、脱臭等の作用効果を示すことが分かっている。式 1 により pH に依存して溶液中の HClO と  $\text{ClO}^-$  の存在比率が変動する。その中でも pH 7.5 以下の酸性領域における次亜塩素酸水溶液の殺菌効果は溶液中の濃度の高い HClO に依存することが分かっている。

細胞の形質膜はリン脂質二重層を基本構造としており電荷を帯びた物質の透過を妨げる。そのため  $\text{ClO}^-$  は細胞の形質膜を透過できず細胞外部から酸化作用を及ぼすことになる。一方で、電気的に中性な HClO は膜を透過し、細胞内部からも様々な酸化作用を及ぼし、機能の破壊や酸化ストレスを与えることができる<sup>2)</sup>。その結果、 $\text{ClO}^-$  と比較して HClO の殺菌効果は 80 倍ほど強力になるといわれている<sup>3)</sup>。一方で、アルカリ性側では溶液中の  $\text{OH}^-$  と  $\text{ClO}^-$  により相乗的に効果を示す。高濃度の  $\text{OH}^-$  は細胞壁や形質膜の構成成分を膨潤・分解し  $\text{ClO}^-$  の細胞内部への透過を促進させることができる。そのため薬剤耐性の高い芽胞に対しても、速やかな殺菌効果を得ることができる<sup>4)</sup>。よって酸性側では HClO が、アルカリ性側では  $\text{ClO}^-$  によって殺菌を行うことができる。

## 2.3 残留塩素の測定

測定原理と方法としてホウ素をドープしたダイヤモンド電極 (BDD (Boron-Doped Diamond) 電極)<sup>5,6)</sup> を作用極に、比較極に銀-塩化銀、対極に白金を採用した 3 電極式としている。BDD 電極を通じて試料に対し電圧を印加した際の電流値を計測し、それを濃度に変換するボルタンメトリー法を使用している。また、BDD 電極は従来の白金や金電極に比べ電位窓が広いという特性があるため、HClO と  $\text{ClO}^-$  双方を測定可能である。具体的には、試料が電解水などの酸性溶液では、主成分である次亜塩素酸に対して負の電圧を印加することで HClO を還元させ、その際の電流値を測定する。一方で、試料が次亜塩素酸ナトリウム溶液などのアルカリ性溶液では、主成分である次亜塩素酸イオンに正の電圧を印加し酸化させ、その際の電流値を測定する。中性付近の溶液では酸化電流と還元電流それぞれを測定することで、各濃度の算出や pH 影響を受けにくい測定が可能である。

## 2.4 電解洗浄

本測定装置では計測前に毎回、電極に対してプラスとマイナスに数 V の電圧を印加することにより、電解洗浄を施している。従来の白金電極でも同様の電解洗浄を行っているが、頻繁に行うことで白金電極へのダメージがあり、極端な場合は白金電極が溶解する恐れがある。そのため白金電極に対しては通常、ビーズ研磨によって電極の表面の洗浄を行っている。ビーズ研磨とはセラミックの粒子を水流によって電極表面に当てることにより、電極表面を常に研磨し、きれいな状態を保つ方法である。だがビーズ研磨にはデメリットとして研磨の性能がサンプルの流量に依存するという点と、ビーズを入れておくためのスペースの確保が必要になるという点、ビーズの補給等のメンテナンスが必要になるという点があげられる。今回採用したダイヤモンド電極は従来の白金電極や金電極と比べ科学的に安定しており物理的な耐久性が高いことがあげられる。また同様に電解洗浄に対しても非常に高い耐久性があるため、毎測定ごとに電解洗浄を行うことが可能である。これにより、ビーズ研磨を無くし、電解洗浄のみで電極表面の汚れを除去することが可能となった。その結果、ビーズ研磨のデメリットを解消し省スペース化による小型の測定用セルが実現することができた。

## 2.5 野菜洗浄中の測定シーケンス

野菜洗浄中の測定において、野菜から溶出する有機物により、測定値が徐々に低下する場合がある。そのため、有機物の影響を低減する工夫が必要である。本装置では、毎測定ごとの電解洗浄により有機物の影響はかなり低減されるが、電解洗浄に加えて測定前にマイナスに電圧を印加している。そうすることで、野菜洗浄槽に存在するマイナスに電荷をもったアニオン性有機物を電極表面から剥離させ、直後に次亜塩素酸イオン濃度を計測することで、有機物の影響を低減している。これらの測定方法と装置に内蔵するポンプの流量制御により、本装置の機能を実現している。

## 3. 装置構成

本装置は外観は Fig. 2 のようになっており、幅 125 mm、奥行 125 mm、高さ 100 mm のコンパクトな外形寸法を有し、装置内部にはセンサー、ポンプ、制御部、表示部、操作部が搭載されている。センサー外形は幅 26 mm 奥行 36 mm 高さ 10 mm の小サイズの樹脂ブロックに流路を形成し、作用極の BDD 電極 (縦 5 mm、横 10 mm のシート状)、対極の白金電極 (縦 10 mm、横 10 mm のシート状)、比較極の塩化銀処理を行った棒状の銀電極を組み込み、低流量でも測定可



Fig. 2 Residual chlorine concentration monitor

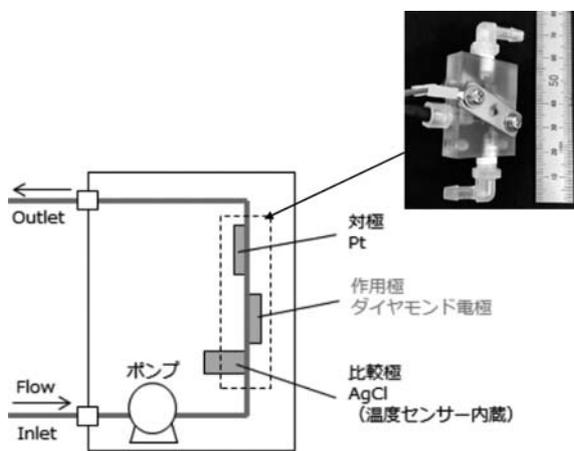


Fig. 3 Device configuration diagram

能な形状をとっている (Fig. 3)。また塩化銀電極に関しては内部にサーミスタを組み込んでいるため同時にサンプルの温度の測定も可能となっている。測定用セルにサンプルを送液することを目的としたポンプはチュービングポンプを採用することで適切な流量な制御を可能にしている。制御部は測定結果の演算、ポンプの制御、結果の表示、通信等を行っている。測定を開始すると内蔵するポンプでサンプルを吸引し、決められたシーケンスに沿って連続的に測定が行われる。初期設定されている流量は約 12 mL/min、測定周期は約 15 秒ごとであり測定結果を表示部の LCD に表示される。またデータの保存先として SD カードを使用しており測定されたデータの長期間の記録が可能となり残留塩素濃度データの解析などにも使用できる。さらに、外形寸法が幅 125 mm、奥行 125 mm、高さ 60 mm のデータ通信用の別筐体と接続することで任意の通信方法に変換し外部とのデータ通信も可能となっている。

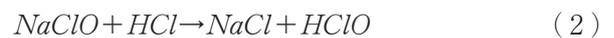
## 4. 実験方法

### 4.1 直線性評価

本評価対象として酸性側に次亜塩素酸ナトリウム、アルカリ性側に希塩酸混合次亜水を使用した。それぞれの試薬を水道水で希釈し、目標とする濃度 (mg/L) へ調製を行った。濃度の確認は比色法を用いた手分析で行った。各濃度のサンプルに対してそれぞれ 5 分ずつ装置による測定を実施した。

### 4.2 pH 依存性評価

本装置の基本性能の評価を実施した。まず、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) を水道水で希釈し、200 mg/L に調製した。その後、pH を計測しながら塩酸 (HCl) を段階的に滴下した。NaClO に対し HCl を添加することで、溶液内では塩化ナトリウム (NaCl) と次亜塩素酸 (HClO) の生成が行われる。反応式を式 2 に示す。



式 1 で示されるように溶液内の HClO と  $\text{ClO}^-$  は pH 依存する。これを元に溶液内での存在比率を算出し理論値とする。併せて各 pH の時点での本装置での酸化還元電位の測定を実施し、理論値と装置での測定結果との比較を行った。

### 4.3 野菜洗浄中の測定

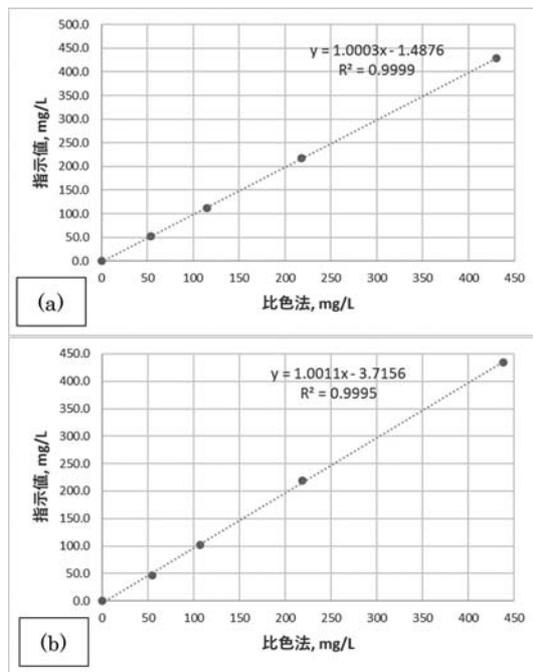
模擬的な洗浄槽として 2 L の次亜塩素酸ナトリウム溶液と微酸性電解水を用意しスターラーで攪拌させる。溶液に対し市販の野菜をカットそれぞれ 100 g 投入し浸漬させる。一定時間後野菜を取出し使用した洗浄液を廃棄、その後洗浄前と同じ液に入れ替える操作を行い測定後再び破棄。最後に水道水で測定した結果である。カットの方法はキャベツとニンジン千切り、ごぼうはささがき、白菜は 10 mm 角程度である。

## 5. 評価結果

### 5.1 直線性評価

測定した一次の電流値から検量線を作成し濃度に換算した。次亜塩素酸ナトリウム、希塩酸混合次亜水での直線性のグラフを Fig. 4 に示す。

酸性の溶液 (HClO) ではおおよそ 300 mg/L を超える濃度より直線性は悪くなるが、300 mg/L 以内においては良い直線性を示した。また、応答性においても 3 分以内に 95% 以上の応答を示している。



((a) Sodium hypochlorite, (b) Dilute hydrochloric acid mixed hypochlorite)

Fig. 4 Linearity Evaluation Results

## 5.2 pH 依存性評価

Fig. 5 に pH 5.5 の還元電流値を基準にした電流値の変化率と pH 9 の酸化電流を基準にした電流値の変化率、HClO と ClO<sup>-</sup> の存在比率、還元電流と酸化電流の合算値から演算した場合のグラフを示す。この結果から本装置の基本性能は理論値に近いことがわかる。よって還元電流と酸化電流の合算値から pH 影響を受けずに遊離塩素の濃度の測定を行うことができることがわかる。

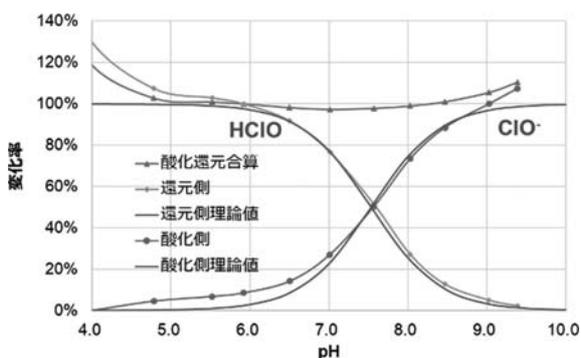
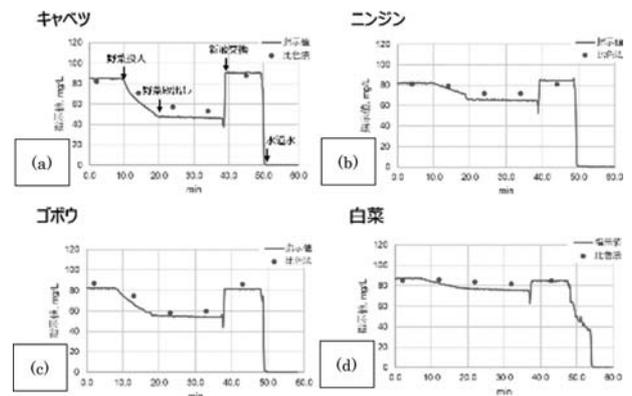


Fig. 5 Abundance ratio of each free chlorine by pH

## 5.3 野菜洗浄中の測定

各種野菜洗浄中の測定例を Fig. 6 に示す。キャベツ、ニンジン、ゴボウ、白菜それぞれの結果から、本残留塩素濃度計における測定結果と手分析によって測定した比色法を用いた測定結果を比較して概ね一致することがわかる。



((a) cabbage, (b) carrot, (c) burdock, (d) Chinese cabbage)

Fig. 6 Measurement example when washing cut vegetables (acidic electrolyzed water)

## 6. 最後 に

この装置は、野菜洗浄プロセス中の洗浄槽や洗浄液供給タンクなどに容易に取り付けが可能であり、さらに SD カードへのデータの保存や通信機能を有している。そのため、今後の衛生管理の IoT 化や現場環境の改善において重要な役割を果たすことが期待される。また、本装置には含まれていない溶液中の pH 測定などの機能に関しては、弊社の別製品を組み合わせることで他の項目の測定も可能となる。本研究では主にカット野菜の洗浄に焦点を当てているが、この技術は洗卵や魚類の洗浄にも応用可能である。さらに、ダイヤモンド電極を用いた亜硝酸態窒素濃度の測定など、残留塩素に限らない測定対象の拡張にも注力していきたいと考えている。また今後、リアルタイムで計測し自動的に記録する機能を備えることから、残留塩素濃度の計測を CCP (Critical Control Point) のモニタリング項目として選定することも可能になると考えている。今後もユーザーニーズに応えるために、さらなる技術開発を行い、食の安全と安心に更なる貢献を果たしていきたい。

## 参考文献

- 1) Hazard Analysis and Critical Control Point.  
[https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou\\_iryuu/shokuhin/haccp/index.html](https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/haccp/index.html)
- 2) 浦野博水, 次亜塩素酸を活用した衛生管理技術, 美味技術学会誌 15(1): 27-30 (2016)
- 3) 厚生労働省: 次亜塩素酸水と次亜塩素酸ナトリウムの同類性に関する資料  
<https://www.mhlw.go.jp/index.html>
- 4) 中村伸吾, 鑿原征宏, 福田孝一, 山中望, 石原雅之, 細菌・ウイルス等微生物に対する次亜塩素酸水の効果とその活用, 防医大誌 (2017) 42(1): 8-14
- 5) M. Murata, T. A. Ivandini, M. Shibata, S. Nomura, A. Fujishima, Y. Einaga, J. Electroanal. Chem., 612, 29 (2008)
- 6) T. Watanabe, K. Akai, Y. Einaga, Electrochem. Commun., 70, 18 (2016)