



技 術 資 料

H A C C P 対応食品工場
における残留塩素計の適用

テクノエコー株式会社

はじめに

水は、食品工場において洗浄水として、製造加工用としてあらゆる場面で使用されています。蒸気、消火用水などの食品とは関係ない目的の使用では、特に水質に注意する必要はありませんが、食品の取り扱いや製造加工の場面では使用水の種類と水源の種類を確認し、目的に合致した消毒された水を使用することが必要です。

我が国では、水道を使用する場合には水道法にて水質基準が定められ、衛生上必要な措置として給水栓における水の遊離残留塩素を0.1 mg/L以上保持するように塩素消毒が行われています。しかしながら、井戸水や小規模の給水設備を使用している場合など、使用水の種類によっては十分な消毒が行われず、下痢原性大腸菌などにより食中毒が発生する危険性があります。

したがって、食品工場の衛生管理のためには、使用目的に合致した消毒された水を使用することが重要です。ここでは、水の消毒に使用されている塩素の濃度管理と濃度計についてご紹介いたします。

1．塩素消毒の必要性

水の消毒方法は、塩素、二酸化塩素、オゾン、紫外線等の方法が適用されています。飲用適の水については水道法で塩素消毒が定められていることもあり、維持管理がしやすく安価なことが長所となり次亜塩素酸ナトリウム溶液を使用して塩素消毒をすることが一般に普及しています。

塩素消毒の歴史は古く19世紀末から始まり、我が国でも1952年の水道法の公布により水道における消毒を行って以来、現在に至っています。近年では塩素消毒に伴う副生成物のトリハロメタンをはじめとする有機塩素化合物の問題があるものの、塩素が水の安全性を高め、他の消毒方法に比較して微生物の広い範囲に消毒効果が期待でき、消毒効果が持続する、安価であるなどの数々の利点と特長があるために、食品工場における水の消毒では、今後とも塩素消毒が汎用されると考えられます。

2．塩素消毒の濃度と利用分野

2 - 1．飲用適の水

飲用適の水は、WHOの飲料水の水質ガイドライン又はそれ以上の基準に従い、消毒用の残留塩素が含有されていなければなりません。そのため、井戸水、小規模給水装置を使用する場合には、消毒のために塩素注入器を用いて使用水を消毒しなければなりません。食品工場で一般に使用される洗浄水としては、食品と直接接触させる加工用水が多量に使用されていますが、その残留塩素濃度は1～3 mg/L程度です。

2 - 2 . 3 0 mg/Lまでの有効塩素を含有した水

多くの食品工場では洗浄水として、飲用適の水より多少残留塩素濃度が高い水を安全衛生管理上使用している場合があります。この水は、主に飲料水の洗ビン用洗浄水や設備内の洗浄水として広く使用されています。

2 - 3 . 2 0 0 mg/Lまでの有効塩素を含有した水

各プラントの環境条件や使用目的により有効塩素濃度は若干異なりますが、洗浄の目的のために比較的高濃度の有効塩素を含有した洗浄水が使用されています。

牛乳用洗ビン工程では、約100 mg/L程度、カット野菜洗浄では、50 ~ 100 mg/L程度の有効塩素を含有した水を使用しています。

3 . 塩素濃度測定技術

消毒剤の塩素濃度分析は、間欠的な測定（手分析）と連続的な測定をする機器分析に大別されます。塩素濃度計は機器分析に分類され、連続測定が可能ならぬに濃度記録が得られるという利点があるため、塩素滅菌器の濃度制御、ユースポイントでの濃度記録、濃度警報用として多様な利用価値があります。

塩素濃度の分析方法は、濃度によって分析方法が異なります。ここでは、濃度別に手分析と連続測定器の原理を紹介します。

3 - 1 . 飲用適の水における残留塩素濃度測定

飲用適の水の残留塩素濃度は1 mg/L程度であり、手分析方法としてはD P D法などの簡易比色法が普及しており、簡単に濃度測定が可能です。

機器分析方法としての残留塩素計は各種の機器が市販され、いずれも電気化学式を採用した機器で、検水中の残留塩素濃度に比例した電気信号を検出部の電極（センサ）により電気信号に変換し、濃度表示させます。測定方式の違いによりガルバニ電池式、ポーラログラフ式がありますが、現在では、直線性やpH特性などの諸特性からポーラログラフ式が採用されることがほとんどです。このポーラログラフ式には検出電極を回転する回転電極式と一定水頭で電極部に検水を通水させる2通りの方法があります。

ここでは、機械的駆動部がなく単純な構造で、一定水頭の検出器を備え、コストが安価な、3電極式の無試薬型残留塩素計（SR - 10 - B P S）を紹介します。

この方式は、検水調整槽から一定水頭で検水を測定槽に通水し、ビーズにより電極部を機械洗浄しながら連続測定する無試薬型残留塩素計です。

3 - 2 . 3 0 mg/Lまでの有効塩素を含有した水の測定方法

この濃度を測定する方法は、手分析では、D P D法などの比色法ではスケールアウトし分析が不可能なために、よう素滴定法を使用する必要があります。

3 - 1 . に示した通常のポーラログラフ式残留塩素計では、電極表面の汚染による感度低下があり長期間の使用に耐えられません。そのために、この濃度範囲を測定できる専用有効塩素計が必要です。

この機器は、電極洗浄にビーズによる機械洗浄と電気化学洗浄を連続併用することにより、電極面の汚染物質の影響をなくし、電極材質と電極位置を最適な配置にすることで、検水pH変動や電導度の変動についての影響を少なくしたものです。

この有効塩素計を使用することにより2 ~ 3 0 mg/Lまでの連続測定が可能となりました。現場指示計型のFR - 2 1 - 3 0とパネル埋込み型のSR - 2 1 - 3 0の2機種を用意致しました。

3 - 3 . 2 0 0 mg/Lまでの有効塩素を含有した水の測定方法

食品洗浄水では、飲用適の水に次亜塩素酸ナトリウムを注入し2 0 0 mg/Lまでの濃度を調整し使用することが多く、この濃度を測定するには、手分析はよう素滴定法を使用し機器分析では専用に設計された有効塩素濃度計を使用します。ER - 3 0型は、検水中の有効塩素濃度測定専用が開発された機器であり、高濃度測定のための数々の特長を有しています。

いま、飲用適の水に次亜塩素酸ナトリウムを加え有効塩素濃度2 0 0 mg/L程度の試料水を作成したときの試料水pH値は、次亜塩素酸ナトリウムに混在している水酸化ナトリウムの影響によりpH 1 0前後のアルカリを示します。この時の次亜塩素酸(HOCl)と次亜塩素酸イオン(CLO⁻)の存在比は図 - 1の通りで、ほとんど次亜塩素酸イオンとして存在しているために、次亜塩素酸のみではなく次亜塩素酸イオンを測定できなければなりません。

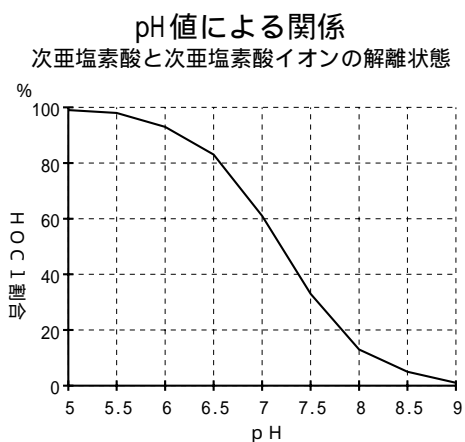


図 - 1 解離状態

このため、高濃度用機器では、センサ材質と、測定印加電圧を検討することにより従来の残留塩素計では測定不可能であった次亜塩素酸イオンの測定に成功したことによりpH 7 ~ 1 4までの範囲においての測定が可能となりました。

また、3 - 2 . と同様に本器もビーズ洗浄と電気化学洗浄を連続併用して電極面の汚染吸着を防止し、常に清浄な一定状態の電極面状態での測定が実施されているために、長期間の使用においても感度低下が発生しません。

現場指示計型のFR - 3 0 - 3 0とパネル埋込み型のSR - 3 0 - 3 0の2機種を用意致しました。

4 . 塩素計の特性と適用例

4 - 1 . 飲用適の水

4 - 1 - 1 . 残留塩素計 (SR - 10 - BPS) の特性

飲料適の水の濃度測定では、一般的に2 ~ 3 mg/Lフルスケールの残留塩素計を使用します。シンプルな構造で取り扱いが簡単な、3電極を採用することにより、従来の2電極式に比較し、電極劣化や消耗が少なく、諸特性が優れた3電極ポーラログラフ式の特性の一端を紹介します。

【直線性】

図 - 2 に示すと通り、0 ~ 3 mg/Lまでの良好な直線性を有しています。

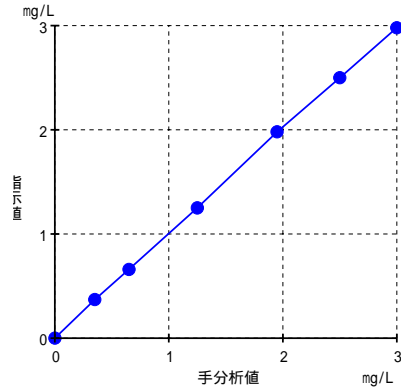


図 - 2 直線性

【pH特性】

検水中の次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンの解離はpH値により決定されます。本器では次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンでは感度差があるためにアルカリ側では指示値の低下が発生します。図 - 3 から検水pH値は6 ~ 8で使用されます。

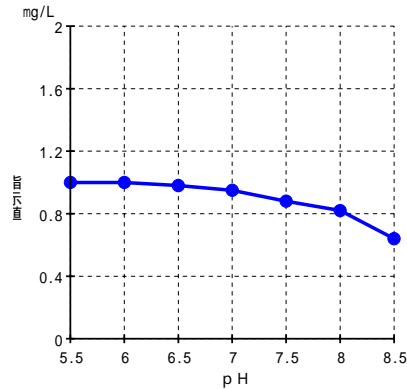


図 - 3 pH特性

【電導度特性】

電気化学方式では、検水中の電導度の影響を受けます。そのため低イオンの水（例えば純水）での測定は困難であり、安定した測定のためには100 μ S/cm以上の電導度が必要となります。

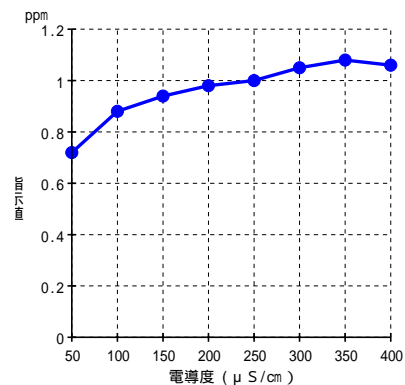


図 - 4 電導度特性

以上のように残留塩素計の使用条件では、主にpH、電導度、共存される鉄分やマンガンの影響を受けるために、あらかじめ使用される水の分析を行い測定が可能であるかの検討をすることが必要となります。

4 - 1 - 2 . 残留塩素計適用例

小規模給水装置における二次滅菌水での使用例を示します。

この例では、検水中残留塩素濃度 1 mg/L を目標に設定され自動注入装置と連動されています。図 - 5 に運転中の手分析値と指示値の関係を示します。

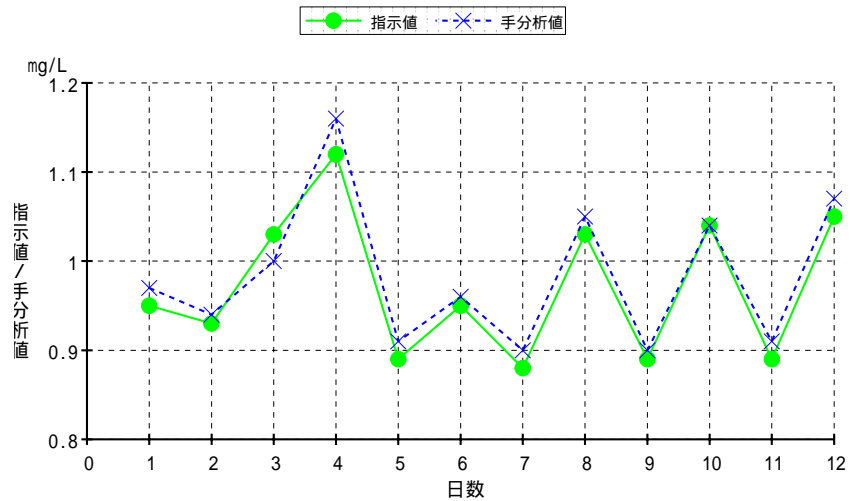


図 - 5 運転データ

4 - 2 . 30 mg/L までの有効塩素を含有した水への適用

4 - 2 - 1 . 有効塩素計の特性

【直線性】

図 - 6 に示すとおり、本器では、30 mg/L までの良好な直線性を有しています。しかしながら、本器の特性上、低濃度側での有効測定範囲は 2 mg/L であり、それ以下の飲用的の水程度の濃度に関しては正確な濃度情報は得られませんので、低濃度での使用は注意が必要です。

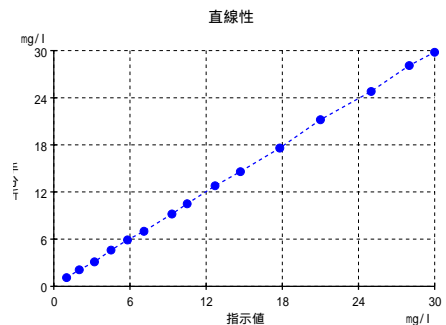


図 - 6 直線性

【pHの影響】

本器では、次亜塩素酸イオンに対しても十分な感度を有するために、検水 pH 範囲として pH 7 ~ 10 までの使用が可能です。

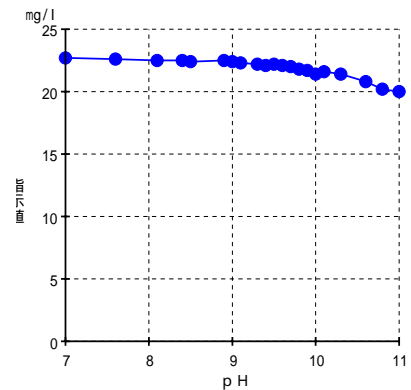


図 - 7 pH 特性

図 - 8 と図 - 9 に従来のポーラログラフ法と本器の比較を示します。

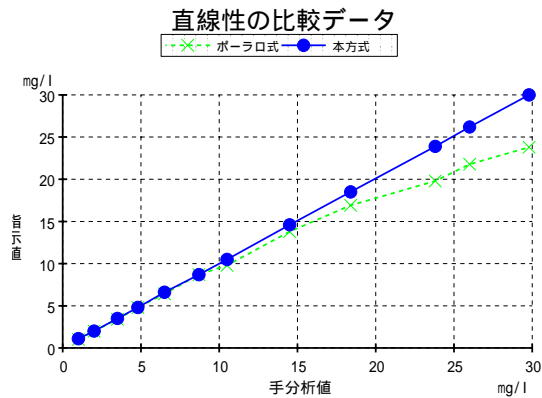


図 - 8 直線性の比較

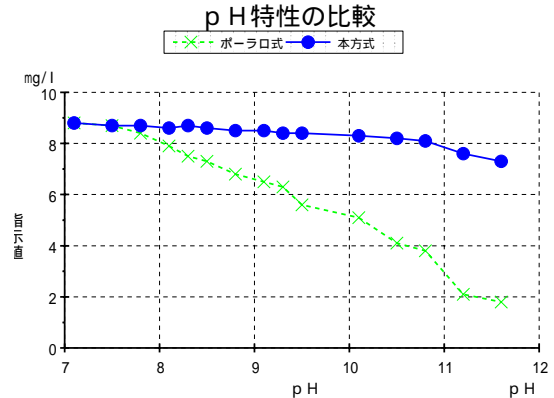


図 - 9 pH特性の比較

4 - 2 - 2 . 適用例

清涼飲料水用ペットボトルの洗浄水として飲用適の水に次亜塩素酸ナトリウムを注入し管理濃度値 $20 \text{ mg/L} \pm 2 \text{ mg/L}$ に適用した例を示します。

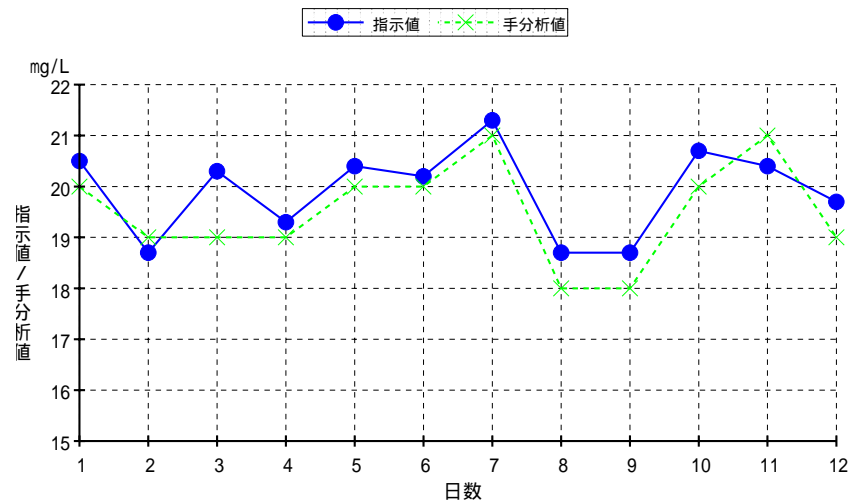


図 - 10 運転データ

4 - 3 . 2 0 0 mg/Lまでの有効塩素を含有した水への適用

4 - 3 - 1 . 高濃度有効塩素計の特性

2 0 0 mg/Lの高濃度の有効塩素に常時接触する電極系は、従来の残留塩素計のシステムでは電極表面の酸化被膜の形成、吸着などにより瞬時に電極面が汚染され、感度低下が発生し測定が困難でした。

そこで、電極材質の検討と図 - 1 1 に示した通り、感度低下を発生させない洗浄方式を新たに構築することにより、高濃度の連続測定が可能となりました。

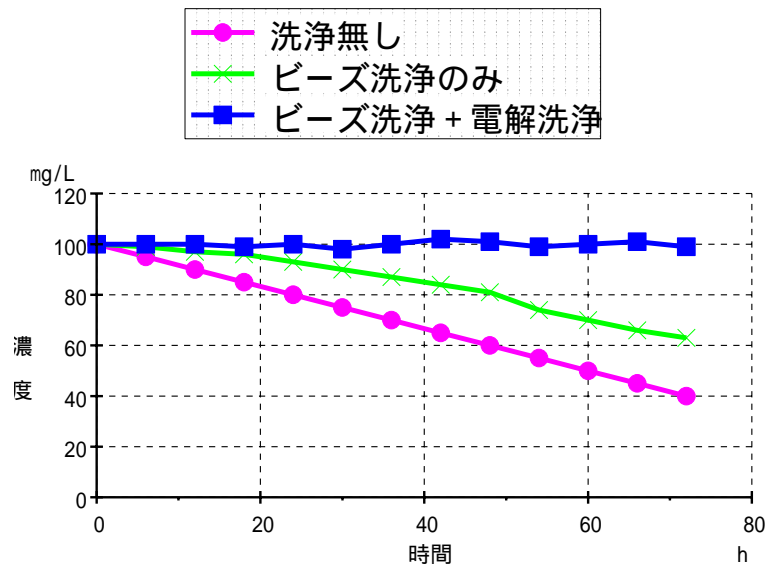


図 - 1 1 感度劣化と安定性

【直線性】

図 - 1 2 に示すとおり 2 0 0 mg/Lまでの良好な直線性を有するが、低濃度での指示値に対する信頼性はなく、一般的にフルスケールの 1 / 1 0 以上が有効測定下限値です。

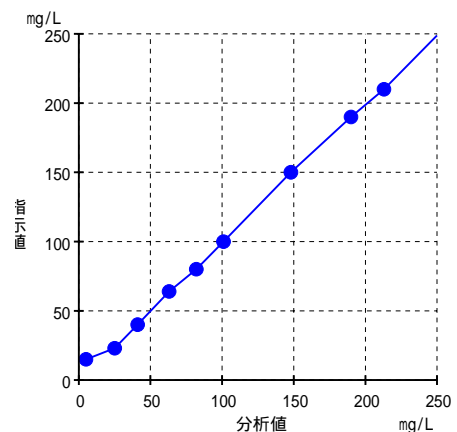


図 - 1 2 直線性

【pHの影響】

本器は、アルカリ側での使用に対して満足できるように設計されたいるために、図 - 1 3 に示すとおり pH 1 4 までの使用に耐えます。

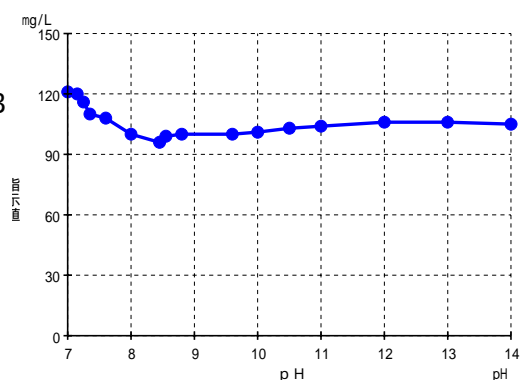


図 - 1 3 pH特性

4 - 3 - 2 . 適用例

牛乳用洗ビン工程で使用した例を示します。

ユースポイントでの測定例で、1 0 0 mg/Lの濃度を目標として制御された検水についての手分析濃度と指示値の関係を図 - 1 4 に示します。

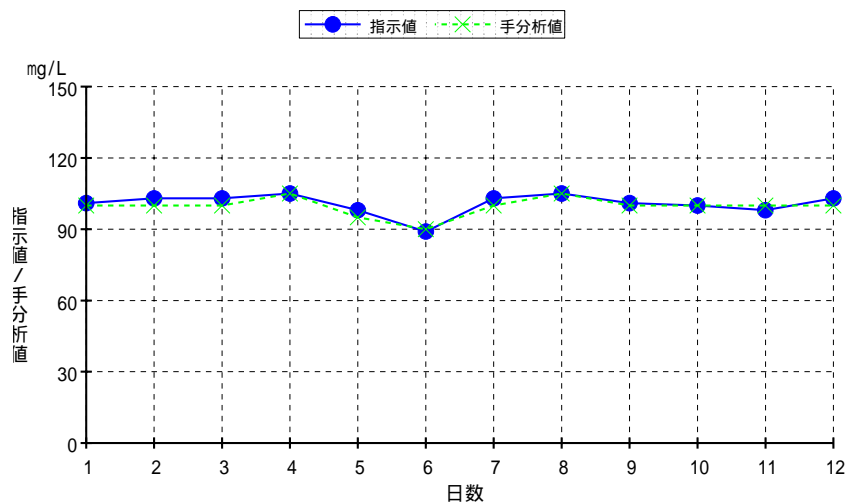


図 - 1 4 測定データ

4 - 3 - 3 . 電導度管理による手法についての問題点

比較的高濃度の有効塩素濃度管理用機器として電導度計による手法が従来から応用されてきましたが、この測定方法は、今回紹介しました有効塩素計のように有効塩素成分を直接測定することではなく、次亜塩素酸ナトリウムのイオン成分全てを測定する方法です。このために、検水条件が変化せずに、次亜塩素酸ナトリウムも経時的に劣化していない一定品質品を使用した場合には、有効塩素濃度と電導度の関係は良好な関係を得られます。

有効塩素濃度と電導度の関係

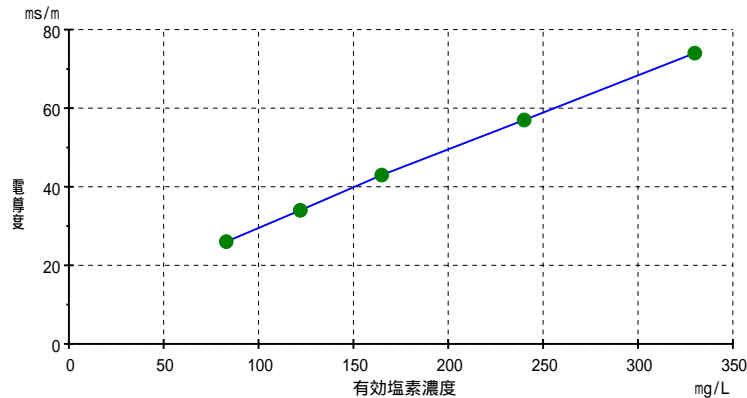


図 - 1 5 一定条件下での有効塩素濃度と電導度の関係

しかしながら、次亜塩素酸ナトリウムが劣化した状態での使用や酢酸等の他物質が混入する場合には図 - 1 6 の通り、電導度値と有効塩素濃度値に相関関係が見られなくなります。

有効塩素濃度と電導度の関係

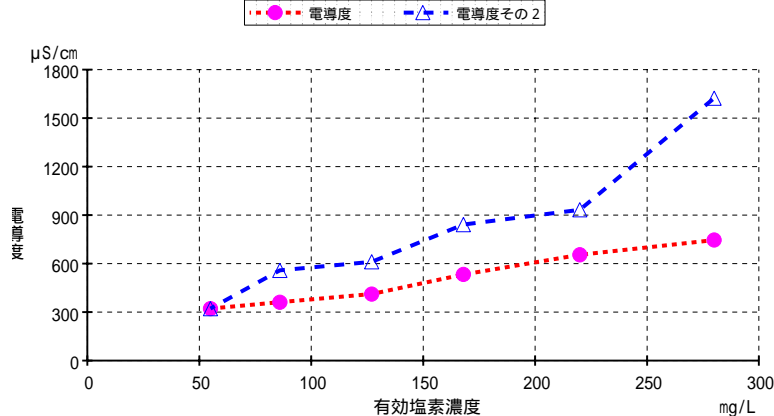


図 - 1 6 有効塩素濃度と電導度の関係

- - - - では、一定条件下での測定をおこない、- - - - では、新しい次亜塩素酸ナトリウムと劣化した次亜塩素酸ナトリウムを交互に添加させたときの電導度と有効塩素濃度値を比較しました。この結果使用条件が異なれば電導度値は有効塩素濃度と良好な関係を示さなくなることがわかります。

このようなことから、滅菌殺菌を最重点に考慮したアプリケーションでは電導度測定では有効塩素濃度を直接測定できないために好ましくないと考えられます。

5 . ユースポイントでの連続記録計について

残留塩素計、有効塩素計は、その出力信号により所定濃度の液を作るために制御に使用される場合が多数ですが、使用する場所（ユースポイント）での濃度記録が安全衛生上の観点から大変重要です。従来では、人手を要した定期的な手分析や濃度測定は管理外となっていました。適切な塩素濃度において必要十分な時間、洗浄ができたかを記録することは工程要因分析上からも極めて重要なファクターです、この度、弊社から専用機が完成販売を開始しましたのでご紹介いたします。

この機器は、ER - 33Rシリーズと称され、ユースポイントでの塩素濃度連続記録を簡単に採取することを目的とした機器です。

写真に示しましたように、一体型で場所を選ばずに簡単に設置できます。

主な工事は、入口と出口のホース配管と商用D電源（AC100V）を差し込むだけです。



ER - 33R型

この機種には、測定濃度に応じて以下の3機種を用意しています。

型 式	測定レンジ	効測定範囲	最小目盛り
ER - 33R - 2	0 ~ 2 mg/L	0.10 ~ 2.00mg/L	0.05mg/L
ER - 33R - 20	0 ~ 20 mg/L	1.0 ~ 20.0mg/L	0.5mg/L
ER - 33R - 200	0 ~ 200 mg/L	20 ~ 200mg/L	5mg/L

6．日常管理と点検

ここで紹介した塩素計は、正常な測定をするために日常的及び定期的な管理保守が必要となる。いずれもシンプルな構造のため、簡単な作業内容で保守管理ができます。

表 - 1 に保守管理の一例を示します。

これらの機器は絶対測定器ではないために、定期的な校正作業が必要となりますが、pH計で使用されるような標準液は、塩素の場合にはなく、実際の作業では検水濃度を分析することによりスパン校正を実施します。機器の信頼性向上のために、定期的な手分析値のクロスチェックが望まれます。

表 - 1 標準的な保守内容と周期

保守項目	点検内容	保守周期
検水調整槽	目視にて汚れ、詰まり、流量の確認	日常点検
測定槽	目視にて汚れ、詰まり、流量の確認	日常点検
センサ	目視にて汚れ状態、ビーズの量	1カ月
モニタ	目視にて表示に異常のなきこと確認	日常点検
測定値チェック	分析値との比較を行う	1週間～1カ月
校正	ゼロ点、スパン校正	1週間～3カ月

7．まとめ

H A C C P 対応工場における水の安全衛生上の管理について、その指針となる塩素濃度の測定法について紹介しました。

連続型の測定器は、塩素濃度の制御に、連続記録監視に、警報装置にと多様な活用が考えられますが、本稿で紹介しましたように測定濃度により測定方式が異なり、使用水の性状により測定が不可能となる場合もあります。このため、これらの測定機器を有効に使用するためには、どのような水を、どの濃度で測定し、どのような管理を行うかを機器導入前に明確にする事が重要です。

ご導入前に、ご不明な点や測定に関しますご相談につきましてはどのようなことでも結構ですので弊社までご連絡いただければ幸いです。

<本製品に関するお問い合わせ先>

ご遠慮なく下記までお問い合わせ下さい。

テクノエコー株式会社

〒358-0045 埼玉県入間市寺竹523-3

TEL 042-937-1061 (代表)

FAX 042-936-5231

URL <http://www.technoecho.co.jp>

E-MALL info@technoecho.co.jp