

ドライフラワー製品の残留塩素の低減処理

Reduction of residual chlorine in dried flower products

福島技術支援センター 繊維・材料科 佐藤優介 中島孝明 伊藤哲司
提案企業 東北花材株式会社

塩素漂白処理後のドライフラワーに対する残留塩素量の確認方法と残留塩素の低減方法を調べた。DPD 法によりドライフラワーから 0.05-0.10[ppm]程度の残留塩素を検出することができた。チオ硫酸ナトリウム水溶液に浸漬させることでドライフラワーの残留塩素が低減することが分かり、効率の良い処理条件も判明した。また、企業の作業現場で残留塩素の測定と脱塩素処理ができることを確認した。

Key words: 黄変、残留塩素、脱塩素、DPD 法

1. 緒言

塩素漂白処理を行ったドライフラワー（図1）を数か月保管すると黄変してしまう。黄変には製品に残留した塩素が起因している恐れがあるため、漂白処理後における残留塩素量の確認方法と残留塩素の低減が必要である。

残留塩素とは、次亜塩素酸イオン(ClO⁻)等の遊離残留塩素、アミンやアンモニアと結合したクロラミンと呼ばれる状態の結合残留塩素があり、遊離残留塩素と結合残留塩素を合わせたものである。また、残留塩素は酸化反応を起こし易い塩素で、付着した物は変色の原因となり易い。

今回は、残留塩素の脱塩素処理と作業現場で使用できる残留塩素の確認方法について調べ、提案を行うこととした。



図1 アジサイのドライフラワー

2. 実験

2. 1. 残留塩素の脱塩素処理

残留塩素の測定方法には、電流滴定器による測定やヨウ素滴定法、硫酸第一鉄アンモニウム (FAS) による滴定法、ジエチルパラフェニレンジアミン (DPD) による呈色反応を利用した DPD 法がある。

DPD 法は、操作が簡便で試薬の保存性が高く、測定に係るコストが低い。また、遊離残留塩素と結合残留塩素をそれぞれを分別定量できるため、東北花材(株)で塩素漂白処理を行ったアジサイ製品の残留塩素を、DPD 法を使用した市販の残留塩素測定器(柴田科学(株)製)を用い測定した。その結果、結合残留塩素が 0.05~0.10[ppm]となり DPD 法で測定できることが分かった。

脱塩素処理は水道水のカルキ抜きとして使用されるチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて行い、残留塩素は

DPD 法で求めた。

2. 1. 1 脱塩素処理条件

試料は東北花材(株)で塩素漂白を行ったアジサイを用いた。脱塩素処理は、蒸留水 100[ml]に対してチオ硫酸ナトリウム五水和物(特級 MW=248.18 富士フィルム和光純薬(株)製)を添加した水溶液を作成し、試料 0.4[g](浴比 1:250)を浸漬させた後、蒸留水で洗浄し恒温乾燥機(PHH-101 エスペック(株)製)を用い 50[°C]で乾燥させた。浸漬条件は、室温で水溶液の濃度と浸漬時間を変化させた。処理条件を表 1.1、表 1.2 に示す。

表 1.1 浸漬条件(浸漬時間を一定)

試料 No.	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
Na ₂ S ₂ O ₅ 添加量[mmol]	0.01	0.03	0.06	0.19	0.32	0.64	1.27
浸漬時間[分]	60						

表 1.2 浸漬条件(添加量を一定)

試料 No.	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
浸漬時間[分]	5	15	30	60	120	180	300	1440
Na ₂ S ₂ O ₅ 添加量[mmol]	0.64							

2. 1. 2 測定方法

脱塩素処理を行った試料 0.4[g]を取り、蒸留水 100[ml]に浸漬させた(浴比 1:250)。

浸漬した蒸留水を DPD 法で呈色させ、分光光度計(UV-2500PC (株)島津製作所製)で吸光度を測定した。

DPD 試薬は、10[ml]測定用に個包装された DPD 試薬(柴田科学(株))を使用した。測定手順は、試料の浸漬液から 10[ml]分取し、DPD 試薬を 1 包添加し溶解させた後ヨウ化カリウム(特級 富士フィルム和光純薬(株)製) 2[g]を添加し十分溶解させた。溶液を 2 分間静置後、光路長 10[mm]の石英セルに分取し測定した。脱塩素処理を行わない試料 0.4[g]を 100[ml]の蒸留

水に 24 時間浸漬させた浸漬液を、上述の測定手順で測定したところ、550[nm]付近にピークが見られたため 550[nm]にて吸光度を測定した。

2. 2. 作業現場で使用できる残留塩素量の確認方法

東北花材(株)の加工現場では井戸水を使用しているため、本研究では脱塩素処理及び残留塩素の測定に使用する水に、当所で使用している井戸水を使用した。

脱塩素処理は「3. 1. 残留塩素の脱塩素処理」の結果を基に、チオ硫酸ナトリウム水溶液を用い、残留塩素は DPD 法を使用した市販の残留塩素測定器(柴田科学(株)製)にて測定した。

2. 2. 1 脱塩素処理条件

東北花材(株)で塩素漂白を行ったアジサイ 8[g]を、チオ硫酸ナトリウム水溶液 2,000[mL] (1.58[g/L] 浴比 1:250 当所の井戸水で調整)に 2 時間浸漬させ、井戸水で洗浄した後、恒温乾燥機を用い 50[°C]で 1 時間乾燥させた。乾燥後、井戸水 2,000[mL]に試料を 24 時間浸漬させた。比較対象として別の試料 8[g]を、脱塩素処理を行わず井戸水 2,000[mL]に 24 時間浸漬させた。

2. 2. 2 測定方法

試料を浸漬させた井戸水 10[mL]をサンプルホルダーに入れ、DPD 試薬 1 袋とヨウ化カリウム 0.2[g]を加える。2 分静置した後に比色用樹脂版(柴田科学(株)製)により目視で残留塩素濃度を測定した。また、事前に井戸水の残留塩素濃度測定も行った。

3. 結果

3. 1. 残留塩素の脱塩素処理

表 2. 1 及び図 2. 1 は浸漬時間を 60 分とし、チオ硫酸ナトリウム添加量を変化させ各添加量で吸光度を測定した結果を示す。表 2. 2 及び図 2. 2 はチオ硫酸ナトリウム添加量を 0.64[mmol]とし、浸漬時間を変化させて吸光度を測定した結果を示す。

表 2. 1 浸漬時間 60 分での添加量と吸光度変化

試料 No.	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
Na ₂ S ₂ O ₃ 添加量[mmol]	0.01	0.03	0.06	0.19	0.32	0.64	1.27
吸光度	0.028	0.026	0.018	0.017	0.014	0.012	0.012

表 2. 2 添加量が 0.64[mmol]での浸漬時間と吸光度変化

試料 No.	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
浸漬時間 [分]	5	15	30	60	120	180	300	1440
吸光度	0.016	0.013	0.012	0.012	0.010	0.008	0.007	0.007

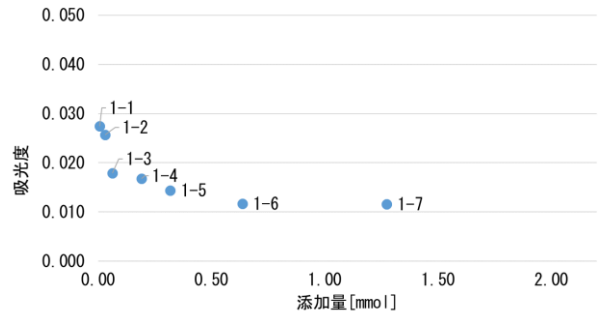


図 2. 1 浸漬時間が 60 分での添加量と吸光度変化

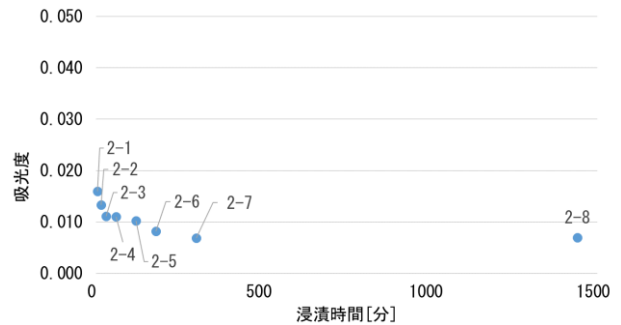


図 2. 2 添加量 0.64[mmol]での浸漬時間と吸光度変化

が低下することが分かった。処理条件は、チオ硫酸ナトリウムの添加量が 0.64[mmol]で 120 分浸漬させた条件 2-5 が良好であった。この条件でドライフラワー 1[g]を処理するには、濃度 1.58[g/L]のチオ硫酸ナトリウム水溶液に 2 時間浸漬させることで、同等の脱塩素処理条件となる。

3. 2. 残留塩素量の確認

井戸水には残留塩素は確認されなかった(0.05[ppm]未満)(図 3. 1)。

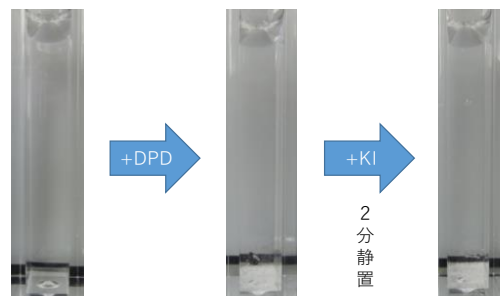


図 3. 1 井戸水の残留塩素濃度測定

脱塩素処理を行わないアジサイを浸漬した井戸水からは、残留塩素が確認された(0.05-0.10[ppm])(図3.2)。

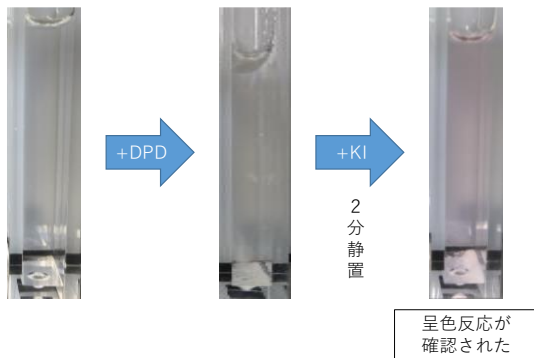


図3.2 脱塩素処理を行わないドライフラワーを浸漬した井戸水の残留塩素濃度測定

また、井戸水で脱塩素処理を行ったアジサイからは残留塩素が確認されなかった(0.05[ppm]未満)(図3.3)。

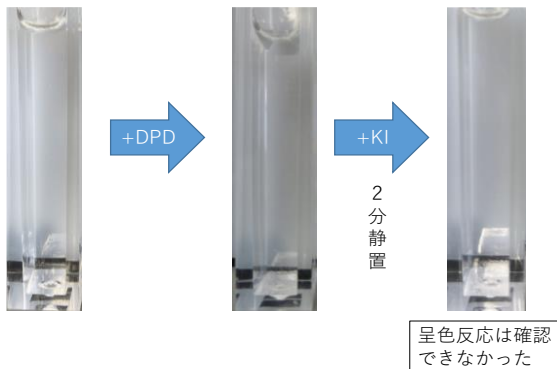


図3.3 脱塩素処理を行ったドライフラワーを浸漬した井戸水の残留塩素濃度測定

井戸水を使用したチオ硫酸ナトリウム水溶液で脱塩素処理を行い、市販の残留塩素測定器を使って残留塩素を確認したところ、残留塩素の減少が確認できた。(0.05-0.1[ppm] → 0.05[ppm]未満)

4. 結言

- ・残留塩素の確認方法にはDPD法を用いることで、脱塩素処理に井戸水を使用した場合でも簡便に測定可能であることが分かった。
- ・ドライフラワーの残留塩素には、次亜塩素酸などの遊離残留塩素はほぼ存在せず、全て結合残留塩素であった。結合残留塩素は、漂白に使用した塩素がアジサイや地下水に僅かに含まれるアンモニアと結合しクロラミン等として残留してしまう。この結合残留塩素は、遊離残留塩素ほど酸化力はないが、黄変の原因となることが考えられる。
- ・残留塩素の低減にはチオ硫酸ナトリウム水溶液への

浸漬が有効であり、効率の良い処理条件を見つけることができた。これにより黄変が防げるかどうかを、保管し経過観察を行う。