

# DPD 法による残留塩素測定時の異常発色についての検討

財団法人 群馬県環境検査事業団

○中村 亜美 小野 理沙子 須田 佳孝 玉木 哲也

## 1 はじめに

浄化槽法定検査における水質検査項目のうち、残留塩素濃度の測定は DPD 法によると定められているが、現場の検査員からは、法定検査時に DPD 法で残留塩素の測定を行ったところ、発色しない・呈色するが瞬時に退色する・変色する等の事例が報告されている。このような異常発色は法定検査業務において誤判断につながる恐れがあり、その原因究明と対応策の検討が課題となっている。

残留塩素測定用 DPD 試薬（以下「DPD 試薬」という。）の妨害物質としては、臭素、ヨウ素、二酸化塩素、オゾン、マンガン、クロム、アルミニウム、鉄、銅、亜硝酸性窒素等が知られている。また、アルカリ度・酸度が強い試料は発色しないあるいは瞬時に退色する、残留塩素濃度が高濃度の場合にも退色する等の報告があるが<sup>1)</sup>、今回、検査員から報告のあった施設における異常発色の原因を解明するため、次のような検討を行った。

## 2 調査概要

異常発色を示した施設では、検査員から強い塩素臭を感じるという報告があり、また DPD 試薬メーカーに問い合わせたところ、高濃度の塩素溶液では発色しないことがあるとの知見から、(1)塩素濃度の違いによる検討を行った。塩素濃度が高濃度の場合、DPD 試薬が赤桃色以外の呈色を示すことが確認されたが、試薬の種類によって呈色に違いが生じた為、各メーカーの DPD 試薬による差異について検討した。また、アルカリ度・酸度が高い試料において発色しないことがあるとの知見から、(2)pH の違いによる検討を行った。さらに、検査員から異常発色の報告があった施設について、(3)現地調査を行った。また、群馬県内の保守点検業者を対象に、(4)異常発色についてのアンケート調査を行った。

## 3 検討方法及び結果

### (1) 塩素濃度の違いによる検討

純水に消毒剤 X（主成分：トリクロロイソシアヌル酸）を溶解し、希釈して各濃度の塩素溶液を作製し、高濃度残留塩素計（HI96771.HANNA instruments,ヨウ素試薬吸光光度法）を用いて残留塩素濃度を測定した。塩素濃度 500 mg/L 以上は、高濃度残留塩素計の測定範囲外である為、希釈後に測定を行った。各濃度の塩素溶液 10 ml に対して、市販の DPD 試薬（A 社、B 社、C 社）による発色状況を確認した。また、13 500 mg/L 以上の濃度の消毒剤の水溶液を調整することが困難であったため、台所用漂白剤（主成分：次亜塩素酸ナトリウム）の希釈液に対して同様に濃度測定、DPD 試薬による発色状況の確認を行った。

高濃度の塩素溶液では、呈色しない又は茶褐色等の呈色が確認され、各 DPD 試薬メーカーにより呈色に違いが生じた（表－1，表－2）。これは、メーカーによる DPD 試薬の成分の違いが影響していると推測された。黄色・茶褐色になる原因の一つとして、C 社の場合はヨウ化カリウムの添加量が A 社と B 社の含有量に比べ5倍以上多く、ヨウ化カリウムの量の違いが大きく影響していることが推察される。

表－1 塩素濃度が高濃度における DPD 試薬の呈色（消毒剤 X）

残留塩素濃度 (mg/L)	DPD 試薬添加前の試料の色	DPD 試薬添加後の発色状況				
		A 社	B 社	C 社		
13 500	薄黄色透明	薄黄色透明	無色透明 (白色浮遊物)	茶褐色透明 (茶褐色沈殿物, 浮遊物)		
7 200	無色透明		薄茶半透明	黒褐色不透明		
3 600			黄褐色半透明	赤褐色不透明		
1 440		無色透明	茶褐色不透明	茶褐色不透明		
720						
400		※ 無色透明 (16/20) 茶色不透明 (1/20) 黄色透明 (3/20)			茶褐色半透明 (茶褐色浮遊物)	
200		橙色透明				
100		茶褐色半透明			赤褐色不透明 (黒色浮遊物)	赤色透明 (黒色浮遊物)
89		茶褐色不透明			黄褐色透明	橙色透明
68		橙色透明			赤褐色透明	赤褐色透明
56		赤褐色透明				
53	橙色不透明					
49	赤色不透明					
41	赤褐色透明					

(注：※欄は呈色にばらつきがあったため、( ) 内にそれぞれ呈色した数を示す。)

表－2 塩素濃度が高濃度における DPD 試薬の呈色（台所用漂白剤）

残留塩素濃度 (mg/L)	DPD 試薬添加前の試料の色	DPD 試薬添加後の発色状況			
		A 社	B 社	C 社	
44 000	薄黄色透明	薄黄色透明	薄黄色透明 (黒色粒子)	薄黄色透明	
22 000	無色透明			薄黄色透明	黄色透明
11 000					茶褐色半透明
4 400	無色透明	薄黄色透明			
2 200					

そこで、ヨウ化カリウムの添加量の違いにより、DPD 試薬の発色に違いが生じるか検討した。C 社の DPD 試薬では、遊離残留塩素用の DPD 試薬にヨウ化カリウム 100～500 mg を添加するとの指定がある。ヨウ化カリウムが含まれていない遊離残留塩素用 DPD 試薬 (C 社) を用いて残留塩素測定時に添加するヨウ化カリウムの量を変化させ呈色反応を観察した。

塩素濃度 400 mg/L(消毒剤 X) においてヨウ化カリウム添加量が約 1 mg 以下では発色せず、約 3.5 mg では茶色、黄色または透明に呈色、30 mg から 500 mg では茶色不透明に呈色した。このことから、メーカーにより呈色が異なる原因の一つにヨウ化カリウムの影響があると考えられる。

## (2) pHの違いによる検討

実験で使用した DPD 試薬についてアルカリ度・酸度が高い試料において発色しないことがあるとの知見から pH の違いによる発色の違いを検討するため、以下のような実験を行なった。

### 1) 薬品により pH を変化させた試料の発色状況の違いについて

純水に消毒剤 X を溶解し、残留塩素濃度を約 0.7~1.0 mg/L に調製した試料に塩酸 (HCl) および水酸化ナトリウム (NaOH) を添加して pH を変化させたものについて、DPD 試薬 (A 社, B 社, C 社) による発色状況を比較したところ表-3 及び表-4 のようになった。

表-3 HCl により pH を変化させた試料の発色状況

試料の種類 (消毒剤 X 溶液)	pH	DPD 試薬添加後の発色状況		
		A 社 【比色板が示す濃度 (mg/L)】	B 社	C 社
pH 未調整	3.6	桃色 【0.7-1.0の間】	桃色	桃色
pH 調整	3.0	桃色 【0.7-1.0の間】	桃色	桃色
	2.0	薄桃色 (pH3 より薄い) 【0.2-0.3の間】	薄桃色 (A 社より薄い)	薄桃色 (A 社より薄い)
	1.0	無色透明 【0】	無色透明	無色透明

表-4 NaOH により pH を変化させた試料の発色状況

試料の種類 (消毒剤 X 溶液)	pH	DPD 試薬添加後の発色状況		
		A 社 【比色板が示す濃度 (mg/L)】	B 社	C 社
pH 未調整	3.6	桃色 【0.7】	桃色	桃色
pH 調整	8.0	桃色 【0.4-0.5の間】	桃色	桃色
	9.0	桃色 【0.4-0.5の間】	桃色	桃色
	10.0	桃色 【0.3-0.4の間】	薄桃色 (他社より薄い)	桃色
	11.0	桃色 【0.3-0.4の間】	無色透明	桃色
	12.8	無色透明 【0】	無色透明	無色透明

変色域には差があるが、3社の DPD 試薬は共に pH の上昇および低下につれ発色が弱くなり、pH 1 および pH13 において発色しなかった。

### 2) pH の異なる浄化槽処理水の発色状況の違いについて

実際の浄化槽の消毒前の処理水で pH の異なるもの (検査時の pH が pH 3 付近, pH 7, pH 8 付近) をそれぞれ複数用意した。この試料 100 ml に対して消毒剤 X により作製した塩素溶液 (濃度約 150 mg/L) を 1 ml 添加したものについて、DPD 試薬を用いて発色状況を比較した。pH 8 付近の試料の発色の強さは、pH 7 の試料のものとはあまり差がなかった。しかし、pH 3 付近の試料は、pH 7 の試料に比べ発色が弱く、発色しないものもあった。

DPD 試薬のメーカーから測定時の対応として、pH が高い又は低い試料については試料の中和後に測定することと示されていたことから、pH 7 の試料に比べ発色が弱いまたは発色しなかった pH 3 付近の試料について、中和処理を行い、中和前の試料と中和後の試料の発色状況を比較したが、差はみられなかった。

このことから、今回の実験では、pH が低い浄化槽処理水においては、pH 7 の浄化槽処理水より DPD 試薬添加時の発色が弱くなることが確認できたが、その原因は、単に pH の違いによるものではなく、他の要因が関与しているものと推測される。

### (3) 異常発色の報告のあった施設の現地調査

検査員から異常発色の報告のあった施設の現地調査を行った。法定検査時にはどちらの施設も残留塩素測定時の試料が茶褐色を呈した。DPD 試薬は A 社のものを使用した。

#### 1) 施設 A

【処理方式】性能評価型 合併 嫌気ろ床担体流動方式 7人槽 【建築物用途】集会場

【調査時の水質】pH 6.6 透視度 50 以上 BOD 1 mg/L 残留塩素濃度 2.0 mg/L 以上

常時使用は無く極めて水道使用量は少ない。側溝直前の排水升に雨水排除管が接続されていた(図-1-a)。また浄化槽直後の排水升と側溝直前の雨水排除管の接続のある升との距離が近く、逆勾配であった(図-1-b, c)。消毒槽内に越流堰を超えない程度まで逆流した形跡があった(図-1-d)。

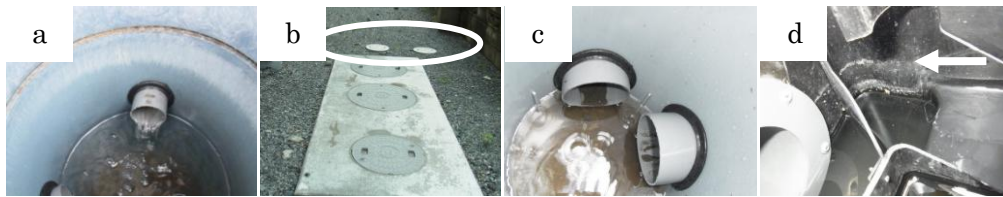


図-1 施設 A の状況

(a.側溝直前の排水升 b.浄化槽全体および排水升の位置 c.浄化槽直後の排水升 d.消毒槽内の水位上昇の形跡)

#### 2) 施設 B

【処理方式】構造例示型 合併 嫌気ろ床接触ばっ気方式 7人槽 【建築物用途】住宅

【調査時の水質】pH 8.0 透視度 50 以上 BOD 1 mg/L 残留塩素濃度 2.0 mg/L 以上

常時使用は無く1~2週に1回程度の使用で水道使用量は少ない。槽内の状況については、消毒薬筒は傾いて設置してあり、消毒薬筒受け・集水樋は乾いていた(図-2-a, b)。集水樋の固定部が破損しており(図-2-c)、流入升から水を入れると集水樋と薬筒受けの接合部分から短絡が認められた。消毒薬筒受け部分に窪みがあり、微量ずつ短絡した水が少し溜まっていた(図-2-d)。pH8.0と高めの数値を示したが発色への影響は見られなかった。

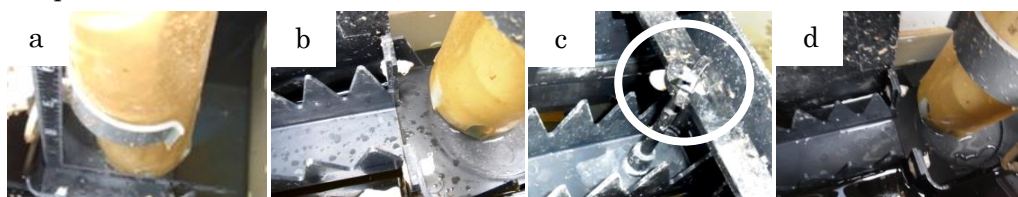


図-2 施設 B の状況

(a.消毒薬筒の傾き b.流入前の集水樋 c.集水樋の固定部 d.流入後の集水樋)

今回の調査で、残留塩素の測定結果は茶褐色を呈さなかったが、比色板で測定できる 2.0 mg/L より濃い濃赤色に発色した。施設 A・B に共通して、逆流、短絡等により消毒剤への接触状況に何らかの異常が見られた。また、使用が少なく、BOD 及び透視度から分かるように処理水質が良好であった。このことから残留塩素濃度が高くなってしまう原因の一つとして、放流先からの逆流や消毒設備周辺の構造の異常による短絡等があると推察される。そのため、法定検査時に DPD 試薬の異常発色を生じた際は、より注意して検査を行うことが必要である。

#### (4) アンケート調査

検査員から報告されたような DPD 試薬の異常発色の有無について、群馬県内の保守点検業者のうち 114 社を対象にアンケート調査を行った。76 社から回答があり、その結果の一部を次に示す (図-3~6)。

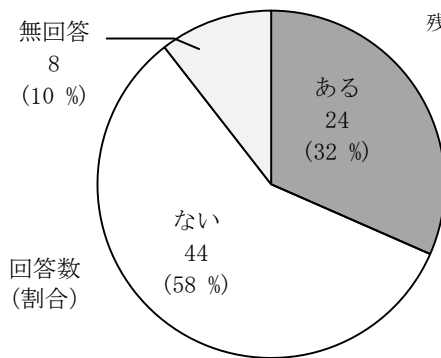


図-3 異常発色の有無

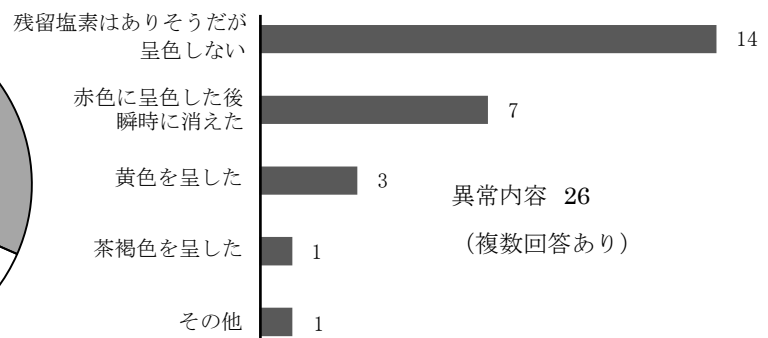


図-4 異常発色の状況

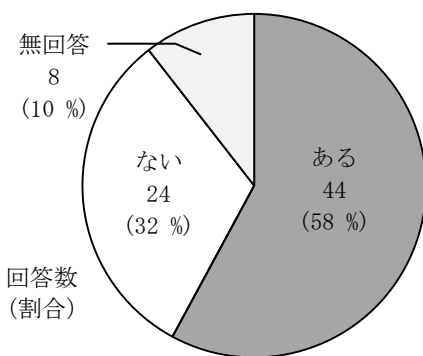


図-5 消毒剤落下の有無

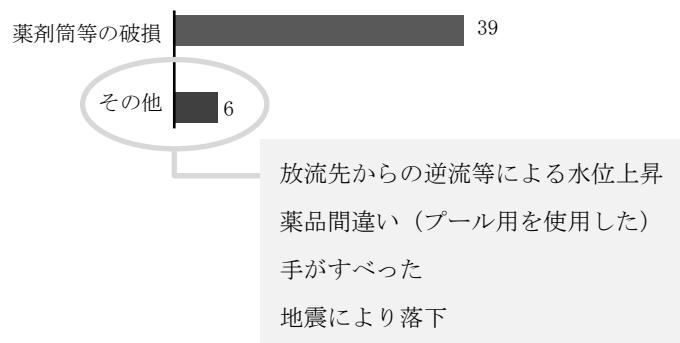


図-6 消毒剤落下の原因

アンケート結果から約 32%の保守点検業者で DPD 試薬の異常発色を経験していることが明らかとなった。『ある』と回答した保守点検業者の多くが『残留塩素はありそうだが呈色しない』と回答した。この場合、呈色していないにも関わらず「塩素はありそうだ」と判断していることから、臭気を感じることでできる程度に塩素濃度が高い場合もあると推測される。「マンホール開放時に塩素臭がするような塩素濃度が高いと思われる施設において呈色しない」「反応が強すぎる時に呈色しない」などのコメントも多数あった。

また、『消毒剤が消毒槽に落下していたことがあるか』という質問に『ある』と回答した保守点検業者は 58%で、その原因は『薬剤筒等の破損』が多かった。さらに、槽内水位が上昇することで薬剤筒が浮上し、消毒剤が常に水に接触している状況も報告された。このような状況が起きた後に検査を行った場合、高濃度の塩素が検出される可能性がある。

## 4 まとめ

DPD 試薬による残留塩素測定時に残留塩素が存在するにも関わらず呈色しない場合、その原因の一つとして、塩素濃度が高濃度であること、pH が著しく高いあるいは低いこと等が考えられる。茶褐色や黄褐色に呈色する場合、原因の一つとして塩素濃度が高濃度である可能性が考えられる。また、メーカーによる呈色の差は DPD 試薬の成分が異なるためと推測されるが、茶褐色になる原因としてはヨウ化カリウムが影響していると考えられる。

塩素濃度が高濃度で異常発色が生じている場合、純水で赤色に発色する濃度（測定可能範囲）まで希釈してから測定することで、残留塩素の有無とおよその濃度を確認することができ、残留塩素測定時の誤判断防止につながると思われる。また、このような異常発色がみられた場合、高濃度の残留塩素が放流されている可能性があるため、放流先への影響も懸念される。塩素濃度が高濃度の処理水については、塩素濃度を把握し、希釈操作や亜硫酸ナトリウム等により中和処理することで、放流先への影響を防止すべきであるとともに、高濃度となった原因を究明し、適切な措置を行う必要がある。

アンケート結果から、約 32 %の保守点検業者が DPD 試薬の異常発色を経験しており、保守点検の際に異常発色が生じる可能性は十分に考えられる。また、約 58 %の保守点検業者が、消毒剤が槽内に落下していた経験があり、このような施設では塩素濃度が高いことが推察できる。今回、検査員から報告があった施設では、放流水および雨水の逆流、集水樋と薬筒受けの接合部分からの短絡が見られた。このことにより塩素濃度が高濃度になり異常発色が生じたと推察される。

なお、残留塩素の測定時に塩素濃度が高濃度であることにより、異常発色が生じた場合、その原因として異常な水位上昇や消毒槽付近の内部設備の異常が生じている可能性があるため注意する必要がある。

## 5 今後の課題

法定検査の精度を向上させるため、残留塩素の測定に関して次のような検討課題が考えられる。

- ① 今回調査を行った消毒剤以外の成分の異なる消毒薬での検討
- ② 今回調査を行った DPD 試薬以外の DPD 試薬での pH による呈色の違いについての検討  
(特に今回調査した pH の低い浄化槽の処理水においては、塩素の添加量よりも残留塩素が低く検出され、中和して測定を行っても変化が見られなかったため、pH の低い処理水に対する残留塩素測定法について検討を行う必要がある。)
- ③ 消毒剤の落下又は薬筒の浸水による消毒槽内の残留塩素の濃度変化についての検討
- ④ 浄化槽放流水における妨害物質についての検討

## 6 謝辞

本調査を行うにあたり、快く調査にご協力頂いた浄化槽の管理者、群馬県内の保守点検業者、DPD 試薬販売会社、消毒剤製造会社、消毒剤販売店の皆様に深く感謝いたします。

## 7 参考文献

- 1) 笠原理化工業株式会社：正しい残留塩素計の理解と使い方 Q&A, 水質検査講習会資料