

(8-53) 各種調製 DPD 試薬の遊離・結合残留塩素に対する選択性

○吉川 循江(横浜市衛生研究所) 堀切 佳代(横浜市衛生研究所)
 田中 礼子(横浜市衛生研究所) 荒井 桂子(横浜市衛生研究所)
 山口 正(横浜市衛生試験所) 日高 利夫(横浜市衛生試験所)

[はじめに] 水系感染症を未然に防止するため、日常的な水道水等の衛生管理に残留塩素の保持¹⁾・検査が求められている。残留塩素の検査方法については検査方法告示(平成16年4月施行)²⁾において提示されている。その方法の中から、連続自動測定器や電流滴定器など特殊な機器を用いない方法を選択した場合には、ジエチル-p-フェニレンジアミン(DPD)試薬を利用することになる。特に、遊離残留塩素(遊離塩素)と結合残留塩素(結合塩素)の分別はその殺菌力が大きく異なることから重要であり、それぞれ分別定量できるDPD法は精度が高いとされている。その分別には、DPD試薬に対する遊離・結合塩素の呈色反応速度の差を利用している³⁾。告示のDPD法においては、DPD試薬とpH6.5りん酸緩衝液を別々に調製しておき、測定時に検水とともに混和する。しかし、検査を行う者の利便性を考慮して、DPD試薬とpH6.5りん酸緩衝液をあらかじめ混和してある調製済みのDPD試薬(調製DPD試薬)が各種販売されている。

そこで、遊離・結合塩素を含有する試験溶液に対して、各種調製DPD試薬が選択性のある呈色反応を示すか否かの比較検討をしたので報告する。

[方法]

試料: DPD試薬

- ①粉体+緩衝液(告示法どおり)3種; 微粉末1種 (A:シ社, 販売中止品), 細粒2種(B:カ社, C:ワ社)
- ②粉体(分包品)6種; 微粉末1種 (D:シ社), 細粒5種 (E:ス社, F:オ社, G:サ社, H:ハ社, L:カ社)
- ③液体 4種; 2液混合 (I:ス社 1A・1B, M:ハ社1A・1B), 1液 (J:カ社, K:キ社, N:リ社)

試験溶液の調製: 遊離・結合塩素を含有するモデル試験溶液

精製水に塩化アンモニウム水溶液を添加して、アンモニア態窒素として0.5mg/Lの溶液を調製した。市販ミネラルウォーターに塩化アンモニウム水溶液を添加して、アンモニア態窒素として1.0, 2.0, 5.0mg/L溶液を調製した。各濃度の溶液に次亜塩素酸ナトリウム(Cl₂)を段階的に添加して、遊離・結合塩素濃度を变化させた試験溶液を調製した。

試験方法: 遊離・結合塩素濃度の異なる各試験溶液10mLを、あらかじめDPD試薬を表示(使用方法)どおりに加えた試験管に入れ、混和後に510nmの吸光度を測定して遊離塩素を求めた。なお、結合塩素との発色により、正の妨害を生じるために³⁾、反応時間はできるだけ速やかに5~10秒とした。その後、ヨウ化カリウム末を添加して2分間放置した後、510nmの吸光度を測定して総残留塩素を求めた。また、結合塩素は総残留塩素と遊離塩素の差から求めた。

[結果及び考察]

1. 調製DPD試薬の市場調査

検討にあたっては、カタログやインターネット等を利用してDPD試薬の製品名、剤形等を調査した後、それらを手にした。告示法どおりにDPD試薬とpH6.5りん酸緩衝液を別々に混和する製品が4種類確認された。調製済みDPD試薬については、剤形別(錠剤, 粉体, 液体)に区分したところ18社延べ26製品に及んだ。なかには、アメリカやハンガリー製の製品もあった。その中から9社製(シ, カ, ワ, ス, オ, サ, ハ, キ, リ社)の11製品を剤形別にA~Mに区分し、検討に供した。

2. 遊離・結合塩素に対する選択性

(1) 告示法(粉体+緩衝液)の比較

遊離・結合塩素濃度を变化させた試験溶液(アンモニア態窒素として0.5mg/L濃度)に対して、告示法どおりの製品A, B, Cを反応させた。図1に製品B, Cの結果を示した。これら3製品については、不連続点に至るまで呈色がほとんど認められず、遊離・結合塩素に対する選択性は認められるものの、特に製品B, Cの呈色反応は同一ではなかった。その理由及び要因については、結合塩素濃度の最大値付近の呈色反応速度が製品毎に異なるためと考えられる。また、各製品の製造後の経過日数, 保存温度, 包装容器の遮光性, 含有不純物の影響, 粒子の大小の違いによる溶け易さの相違等の要因が考えられるが詳細は明らかにできなかった。

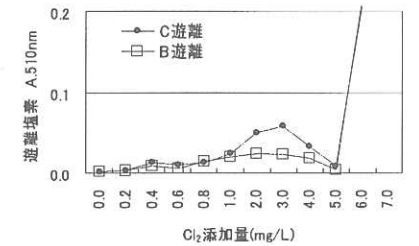


図1 告示法製品B, Cの不連続点に至る呈色反応の相違

(2) 各種調製DPD試薬の比較

遊離・結合塩素濃度を变化させた試験溶液に対して、各種調製DPD試薬11製品を反応させた。図2に代表例として製品E, K, Hの結果を示した(アンモニア態窒素0.5mg/L)。製品E(粉体)についてはアンモニア態窒素として0.5, 1.0, 2.0mg/L濃度の試験溶液において、不連続点に至るまで呈色が認められず(遊離塩素が検出されず)、同様に不連続点以降に遊離塩素が検出された5製品は、粉体(分包品)の製品D, F, G, L及び液体を2液混合する製品Iであった。これらの6製品は、遊離・結合塩素に対する選択性が認められた。

また、製品K(1液)及び製品H(粉体)は、アンモニア態窒素として0.5または1.0mg/L濃度の試料において、不連続点に達する前(結合塩素のみ存在する)、すなわちCl₂添加量の比として約10倍までにはっきりとした呈色が認められた。同様の製品としては、液体を2液混合する製品M, 1液の製品J, Nであった。これらの5製品については、遊離・結合塩素に対する選択性が認められず、結合塩素を遊離塩素と見誤らせる結果を示すため、地下水を原水とし結合塩素を含む可能性のある検水、或いは温泉水を利用した公衆浴場水等の検水を測定する際には注意が必要と考えられた。

なお、製品Nについては、2007年秋の時点ですでにメーカー自身がホームページ上で「呈色に選択性がない」ことを公表し注意を喚起していた。また、製品Jについては、当所が「遊離・結合塩素の選択性がみられないのではないか」と指摘したところ、メーカーが検証した後に自主的に販売を中止(2007年12月)した。

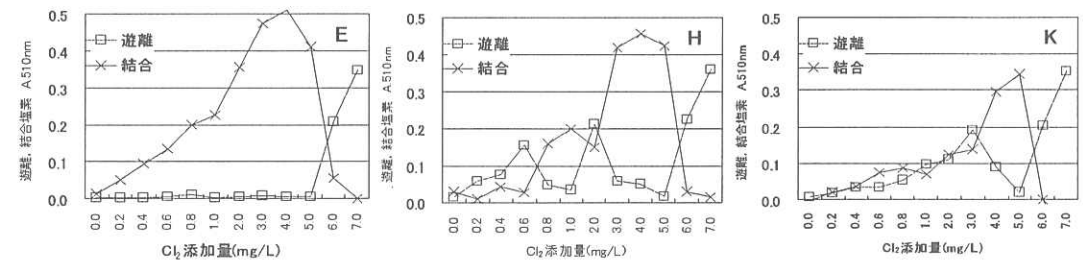


図2 調製DPD試薬(製品E, K, H)の遊離及び結合塩素に対する選択性

[まとめ] 検討に供した調製DPD試薬は26種類中11種類であるが、遊離・結合塩素に対する選択性に相違が認められた。今後は、大量に流通使用されている調製DPD試薬の信頼性を確保するためにも、遊離・結合塩素の分別定量に関して統一性のある結果が得られるよう製品の規格化を進めることが必要と考えられた。

文献 1) 水道法施行規則(昭和32年12月14日、厚生省令第45号)第17条(衛生上必要な措置)第1項(平4厚令70・一部改正、平9厚令59・旧第16条繰下、平15 厚令142・一部改正)
 2) 厚生労働省告示 第318号 平成15年9月29日 水道法施行規則第17条第2項の規定に基づき厚生労働大臣が定める遊離残留塩素及び結合残留塩素の検査方法
 3) 衛生試験法・注解2005. 日本薬学会編, 2005; 734-735