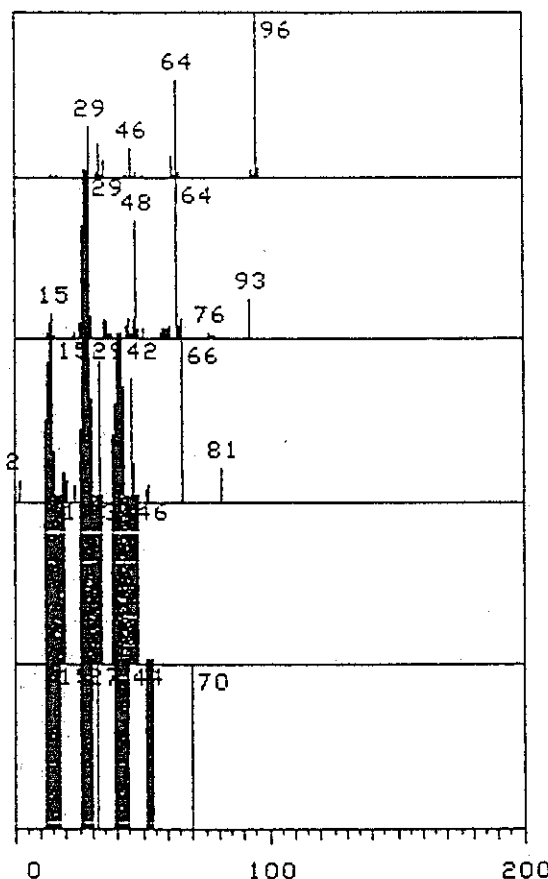
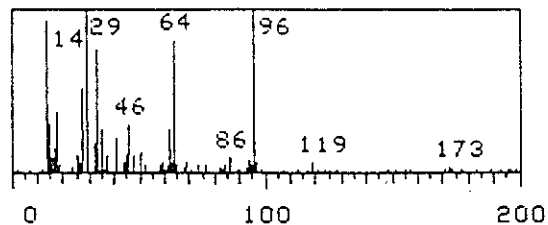


2/22 GENSUI SCAN X100
 SAMPLE NO. : 120 SCAN NO. : 265-261 TIME(MIN): 9.7



S.I.=0.603
 LIB.NO. 45943 REF.NO. 1
 1,4-DIOXANE-D8
 MW=96 C4 D8 O2
 RT=0.0 CLASS CON. KMSD
 IONI.EI INLET GC

S.I.=0.485
 LIB.NO. 6422 REF.NO. 594445
 ETHANESULFONYL CHLORIDE % ETHYLSU
 MW=127 C2 H5 O2 S1 CL1
 RT=0.0 CLASS CON. WNMS
 IONI. INLET

S.I.=0.430
 LIB.NO. 1859 REF.NO. 758189
 ETHANAMINE, N,N-DIFLUORO- % ETHYL-
 MW=81 C2 H5 N1 F2
 RT=0.0 CLASS CON. WNMS
 IONI. INLET

S.I.=0.404
 LIB.NO. 1392 REF.NO. 1859092
 ETHANOL-2-O2 ##
 MW=46 C2 H4 O2 O1
 RT=0.0 CLASS CON. WNMS
 IONI. INLET

S.I.=0.391
 LIB.NO. 1640 REF.NO. 78977
 PROPANENITRILE, 2-HYDROXY- % LACTON
 MW=71 C3 H5 N1 O1
 RT=0.0 CLASS CON. WNMS
 IONI. INLET

図-5 原水のマススペクトルと検索結果 (サロゲート)

表-1 標準物質による検量線データ

| 濃度(μg/ml) | | 濃度比 | 面積値 | | 面積比 |
|-----------|-------|------|----------------|----------------|-------|
| ジオキサン | サロゲート | | ジオキサン m/e88 | サロゲート m/e96 | |
| 0 | 0.5 | 0 | 73 | 7474 | 0.010 |
| 0.02 | 0.5 | 0.04 | 595 | 7762 | 0.077 |
| 0.05 | 0.5 | 0.1 | 1053 | 7208 | 0.146 |
| 0.1 | 0.5 | 0.2 | 1871 | 7521 | 0.249 |
| 0.2 | 0.5 | 0.4 | 3819 | 8179 | 0.467 |
| 0.5 | 0.5 | 1 | 8459 | 7083 | 1.194 |
| 1 | 0.5 | 2 | 18642 | 7394 | 2.521 |

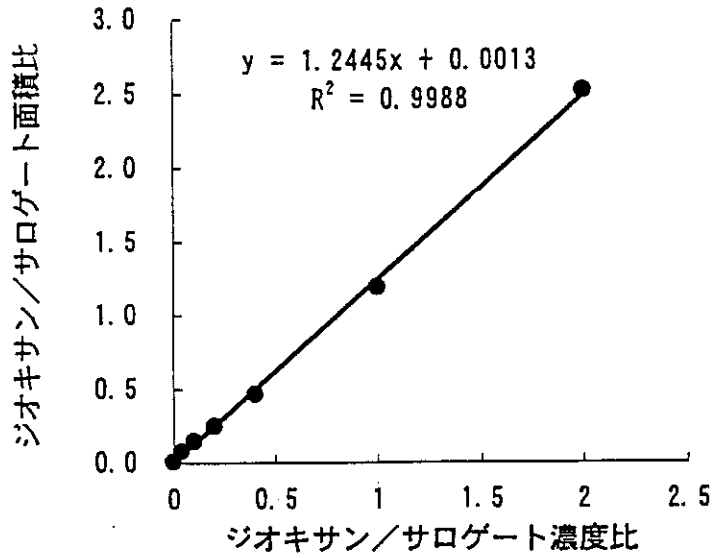


図-6 標準列によるジオキサン検量線 (機関 A)

表-2 標準列による検量線データ

| 濃度(μg/ml) | | 濃度比 | 面積値 | | 面積比 |
|-----------|-------|------|----------------|----------------|-------|
| ジオキサン | サロゲート | | ジオキサン m/e88 | サロゲート m/e96 | |
| 0 | 0.5 | 0 | 77 | 8900 | 0.009 |
| 0.02 | 0.5 | 0.04 | 428 | 7788 | 0.055 |
| 0.05 | 0.5 | 0.1 | 949 | 8309 | 0.114 |
| 0.1 | 0.5 | 0.2 | 2125 | 8898 | 0.239 |
| 0.2 | 0.5 | 0.4 | 4075 | 8748 | 0.466 |
| 0.5 | 0.5 | 1 | 10207 | 8695 | 1.174 |
| 1 | 0.5 | 2 | 20062 | 8731 | 2.298 |

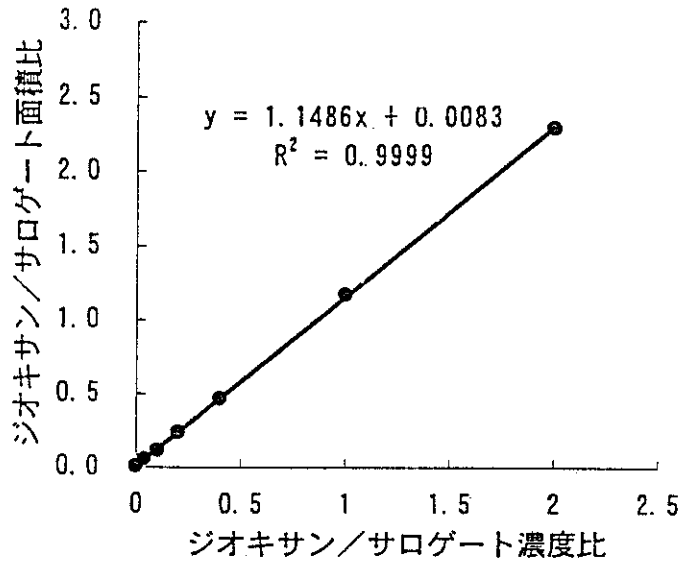


図-7 標準列によるジオキサン検量線 (機関 B)

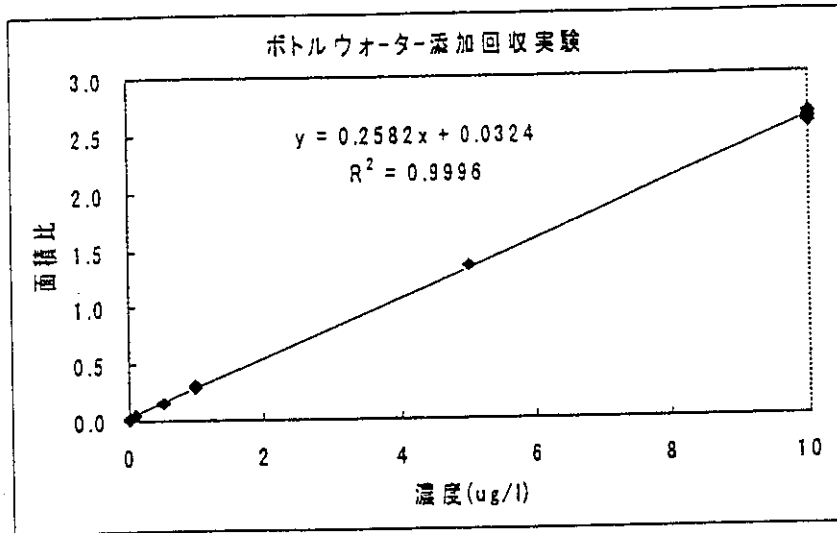


図-8 検量線 (機関 C)

Compound Name : dioxne
 Q Ion (M/Z) : 88
 Logarithmic Regression
 Area = 12895283.156 * Quantity 1.374811

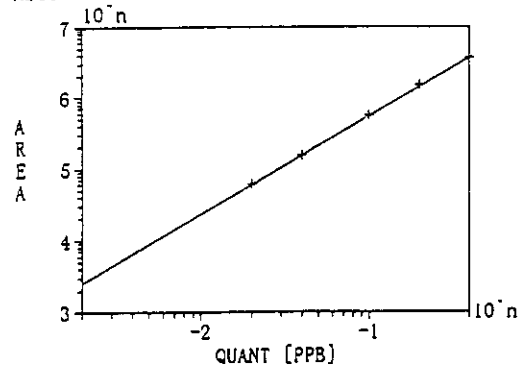


図-9 1,4-ジオキサンの検量線 (内部標準なし) (機関 D)

表-3 1,4-dioxane ボトルウォーター添加回収実験結果

| | 面積値から算出 | | | サロゲート補正から算出 | | |
|----------------|---------|--------|-----|-------------|--------|-----|
| | 測定値 | -Blank | 回収率 | d体補正 | -Blank | 回収率 |
| 固相 blank | 6317 | | | 0.024 | | |
| 固相 blank | 5479 | | | 0.020 | | |
| 固相 blank | 4068 | | | 0.015 | | |
| 平均 | 5288 | | | 0.020 | | |
| 固相 0.1ug/l | 8462 | 3174 | | 0.047 | 0.027 | |
| 固相 0.1ug/l | 10551 | 5263 | | 0.057 | 0.037 | |
| 固相 0.1ug/l | 8899 | 3611 | | 0.051 | 0.031 | |
| 固相 0.1ug/l | 9836 | 4548 | | 0.054 | 0.034 | |
| 固相 0.1ug/l | 9097 | 3809 | | 0.046 | 0.027 | |
| 平均 | 9369 | 4081 | 49 | 0.051 | 0.031 | 119 |
| 標準偏差 | | | | 0.004 | | |
| 変動係数% | | | | 8.6 | | |
| 直打ち 0.1ug/l 相当 | 8529 | | | 0.026 | | |
| 直打ち 0.1ug/l 相当 | 8404 | | | 0.027 | | |
| 直打ち 0.1ug/l 相当 | 8282 | | | 0.025 | | |
| 平均 | 8405 | | | 0.026 | | |
| 固相 0.5ug/l | 29627 | | | 0.152 | | |
| 固相 1ug/l | 58734 | 53446 | | 0.309 | 0.289 | |
| 固相 1ug/l | 59341 | 54053 | | 0.314 | 0.294 | |
| 固相 1ug/l | 58183 | 52895 | | 0.294 | 0.274 | |
| 固相 1ug/l | 55970 | 50682 | | 0.301 | 0.282 | |
| 固相 1ug/l | 58183 | 52895 | | 0.308 | 0.288 | |
| 平均 | 58082 | 52794 | 63 | 0.305 | 0.285 | 114 |
| 標準偏差 | | | | 0.008 | | |
| 変動係数% | | | | 2.5 | | |
| 直打ち 1ug/l 相当 | 84556 | | | 0.250 | | |
| 直打ち 1ug/l 相当 | 84390 | | | 0.250 | | |
| 直打ち 1ug/l 相当 | 84443 | | | 0.249 | | |
| 平均 | 84463 | | | 0.250 | | |
| 固相 5ug/l | 272264 | | | 1.358 | | |
| 固相 10ug/l | 518334 | 513046 | | 2.650 | 2.631 | |
| 固相 10ug/l | 508053 | 502765 | | 2.593 | 2.573 | |
| 固相 10ug/l | 504367 | 499079 | | 2.616 | 2.597 | |
| 固相 10ug/l | 507225 | 501937 | | 2.561 | 2.542 | |
| 固相 10ug/l | 542956 | 537668 | | 2.626 | 2.607 | |
| 平均 | 516187 | 510899 | 64 | 2.609 | 2.590 | 111 |
| 標準偏差 | | | | 0.034 | | |
| 変動係数% | | | | 1.3 | | |
| 直打ち 10ug/l 相当 | 802429 | | | 2.335 | | |
| 直打ち 10ug/l 相当 | 796645 | | | 2.322 | | |
| 直打ち 10ug/l 相当 | 799915 | | | 2.346 | | |
| 平均 | 799663 | | | 2.335 | | |

表-4 1,4-dioxane 原水添加回収実験結果

| | 面積値から算出 | | | サロゲート補正から算出 | | |
|--------------------|---------|--------|-----|-------------|--------|-----|
| | 面積値 | -Blank | 回収率 | d体補正 | -Blank | 回収率 |
| 原水 blank | 80793 | | | 0.261 | | |
| 原水 blank | 78974 | | | 0.258 | | |
| 原水 blank | 82438 | | | 0.269 | | |
| 平均 | 80735 | | | 0.263 | | |
| 原水 1ug/l (1ug/l相当) | 122410 | 41675 | | 0.551 | 0.289 | |
| 原水 1ug/l (5ug/l相当) | 118997 | 38262 | | 0.554 | 0.291 | |
| 原水 1ug/l | 111587 | 30852 | | 0.563 | 0.300 | |
| 原水 1ug/l | 118439 | 37704 | | 0.560 | 0.297 | |
| 原水 1ug/l | 116305 | 35570 | | 0.552 | 0.289 | |
| 平均 | 112478 | 36813 | 43 | 0.556 | 0.293 | 119 |
| 標準偏差 | | | | 0.005 | | |
| 変動係数% | | | | 0.9 | | |
| 直打ち 1ug/l 相当 | 85555 | | | 0.254 | | |
| 直打ち 1ug/l 相当 | 85113 | | | 0.243 | | |
| 直打ち 1ug/l 相当 | 85618 | | | 0.244 | | |
| 平均 | 85429 | | | 0.247 | | |
| 原水 5ug/l | 344802 | | | 1.590 | | |
| 原水 10ug/l | 585483 | 504748 | | 2.872 | 2.609 | |
| 原水 10ug/l | 586112 | 505377 | | 2.807 | 2.544 | |
| 原水 10ug/l | 580830 | 500095 | | 2.806 | 2.543 | |
| 原水 10ug/l | 630260 | 549525 | | 2.786 | 2.524 | |
| 原水 10ug/l | 620758 | 540023 | | 2.786 | 2.523 | |
| 平均 | 558041 | 519954 | 63 | 2.811 | 2.549 | 109 |
| 標準偏差 | | | | 0.035 | | |
| 変動係数% | | | | 1.3 | | |
| 直打ち 10ug/l 相当 | 814326 | | | 2.282 | | |
| 直打ち 10ug/l 相当 | 824908 | | | 2.462 | | |
| 直打ち 10ug/l 相当 | 828970 | | | 2.290 | | |
| 平均 | 822735 | | | 2.344 | | |

表-5 1,4-dioxane 浄水添加回収実験結果

| | 面積値から算出 | | | サロゲート補正から算出 | | |
|---------------|---------|---------|-----|--------------|-------|-----|
| | 面積値 | i-Blank | 回収率 | d体補正 i-Blank | 回収率 | |
| 浄水 blank | 76464 | | | 0.264 | | |
| 浄水 blank | 83015 | | | 0.274 | | |
| 浄水 blank | 81823 | | | 0.276 | | |
| 平均 | 80434 | | | 0.271 | | |
| 浄水 1ug/l | 122400 | 41966 | | 0.558 | 0.287 | |
| 浄水 1ug/l | 120911 | 40477 | | 0.574 | 0.303 | |
| 浄水 1ug/l | 122782 | 42348 | | 0.572 | 0.301 | |
| 浄水 1ug/l | 119626 | 39192 | | 0.572 | 0.301 | |
| 浄水 1ug/l | 122314 | 41880 | | 0.561 | 0.290 | |
| 平均 | 121607 | 41173 | 48 | 0.568 | 0.296 | 120 |
| 標準偏差 | | | | 0.007 | | |
| 変動係数% | | | | 1.3 | | |
| 直打ち 1ug/l 相当 | 85555 | | | 0.254 | | |
| 直打ち 1ug/l 相当 | 85113 | | | 0.243 | | |
| 直打ち 1ug/l 相当 | 85618 | | | 0.244 | | |
| 平均 | 85429 | | | 0.247 | | |
| 浄水 5ug/l | 339179 | | | 1.568 | | |
| 浄水 10ug/l | 603460 | 523026 | | 2.786 | 2.515 | |
| 浄水 10ug/l | 606137 | 525703 | | 2.811 | 2.540 | |
| 浄水 10ug/l | 600831 | 520397 | | 2.761 | 2.490 | |
| 浄水 10ug/l | 596559 | 516125 | | 2.825 | 2.554 | |
| 浄水 10ug/l | 598339 | 517905 | | 2.822 | 2.551 | |
| 平均 | 601065 | 520631 | 63 | 2.801 | 2.530 | 108 |
| 標準偏差 | | | | 0.027 | | |
| 変動係数% | | | | 1.0 | | |
| 直打ち 10ug/l 相当 | 814326 | | | 2.282 | | |
| 直打ち 10ug/l 相当 | 824908 | | | 2.462 | | |
| 直打ち 10ug/l 相当 | 828970 | | | 2.290 | | |
| 平均 | 822735 | | | 2.344 | | |

表-6 試料測定結果

| | ジオキサン | サロゲート | 面積比 | 濃度比 | 検液濃度 ($\mu\text{g/ml}$) | 試料濃度 ($\mu\text{g/L}$) | 回収率 (%) |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|-----------------------------|------------|
| 原水 1 | 2144 | 5305 | 0.404 | 0.324 | 0.162 | 0.81 | - |
| 原水 2 | 2314 | 5880 | 0.394 | 0.315 | 0.158 | 0.79 | - |
| 原水 3 | 2324 | 5847 | 0.397 | 0.318 | 0.159 | 0.80 | - |
| 原水+0.2 μg 1 | 4716 | 5408 | 0.872 | 0.700 | 0.350 | 1.75 | 97.2 |
| 原水+0.2 μg 2 | 4778 | 5775 | 0.827 | 0.664 | 0.332 | 1.66 | 92.2 |
| ミネラル水 1 | 135 | 6508 | 0.021 | 0.016 | 0.008 | <0.1 | - |
| ミネラル水 2 | 144 | 6434 | 0.022 | 0.017 | 0.008 | <0.1 | - |
| ミネラル水+0.2 μg 1 | 2846 | 5710 | 0.498 | 0.399 | 0.200 | 1.00 | 100 |
| ミネラル水+0.2 μg 2 | 2806 | 5455 | 0.514 | 0.412 | 0.206 | 1.03 | 103 |

表-7 試料測定結果

| | ジオキサン | サロゲート | 面積比 | 濃度比 | 検液濃度 ($\mu\text{g/ml}$) | 試料濃度 ($\mu\text{g/L}$) | 回収率 (%) |
|------------------------|-------|-------|--------|--------|------------------------------|-----------------------------|------------|
| 原水 1 | 2160 | 6020 | 0.3588 | 0.3052 | 0.153 | 0.76 | |
| 原水 2 | 2400 | 6080 | 0.3947 | 0.3364 | 0.168 | 0.84 | |
| 原水 3 | 2205 | 6206 | 0.3553 | 0.3021 | 0.151 | 0.76 | |
| 原水+0.2 μg 1 | 5227 | 6192 | 0.8442 | 0.7277 | 0.364 | 1.82 | 102 |
| 原水+0.2 μg 2 | 5559 | 6314 | 0.8804 | 0.7593 | 0.380 | 1.90 | 106 |

表-8 添加回収試験 (内部標準法/絶対検量線法)

| 添加量 (μg) | 回収量 (μg) | 相対標準偏差 | 回収率 (%) |
|--------------------------|--------------------------|--------------|------------|
| 0.02 | 0.025 / 0.02 | 0.23 / 0.23 | 125 / 100 |
| 0.06 | 0.08 / 0.065 | 0 / 0.13 | 133 / 107 |
| 0.5 | 0.51 / 0.46 | 0.016 / 0.13 | 103 / 89 |
| 1.0 | 1.03 / 0.76 | 0.004 / 0.16 | 104 / 76 |

試料量: 200 ml, 各濃度でn=4

表-9 表流水、伏流水中の1,4-ジオキサンの測定結果

| 区分 | 採取日 | 1,4-ジオキサン ($\mu\text{g/L}$) | 陰イオン界面活性剤 ($\mu\text{g/L}$) | 非イオン界面活性剤 ($\mu\text{g/L}$) | 1,1,1-トリクロロエタン ($\mu\text{g/L}$) | TOC (mg/L) | KMnO ₄ 消費量 (mg/L) | 水源の種類 |
|----|------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--|--------|
| 1 | 2.22 | 0.8 | 130 | 10 | 0.2 | 4 | | 河川水・原水 |
| 2 | 3.1 | 0.21 | 210 | n.d. | | 3 | | 河川水・原水 |
| 2 | 3.1 | 0.21 | 210 | n.d. | | 3 | | 伏流水・原水 |
| 3 | 3.1 | 0.11 | 20> | | | 1 | | |
| 4 | 3.1 | 0.1> | 20> | | | 1.8 | | |
| 5 | 3.3 | 0.53 | 31 | | | 2.02 | | |
| 6 | 3.3 | 0.3 | (4)(**) | | | 1.08 | | |
| 7 | 3.3 | 0.2 | | | | | | 浄水場原水 |
| 8 | 3.3 | 0.2 | | | | | | 浄水場原水 |
| | 3.3 | 22 | 60 | 20> | | | | 河川水 |
| 9 | 3.3 | 0.2 | | | | | | 浄水場原水 |
| 10 | 3.3 | 0.57 | 28 | | | 1.47 | | |
| 11 | 3.4 | 0.79 | 100 | 20 | 0.5 | 5.8 | | 河川水・原水 |
| 12 | 3.1 | 0.23 | 140 | | | 2.7 | | |
| | 3.8 | 0.1> | 70 | 30 | | | | 河川水 |
| | 3.8 | 0.1> | 110 | 40 | | | | 河川水 |
| | 3.8 | 0.3 | 140 | 50 | | | | 河川水 |
| | 3.8 | 0.3 | 20 | 20> | | | | 河川水 |
| | 3.8 | 2.6 | 190 | 70 | | | | 河川水 |
| | 3.10 | 13 | | | | | | 河川水 |
| | 3.10 | 0.23 | 140 | n.d. | n.d. | 2.9 | | 河川水・原水 |
| | 3.10 | 0.21 | 210 | n.d. | n.d. | 3 | | 河川水・原水 |
| 14 | 3.11 | 1.7 | 43 | | 0.1> | 6.4 | | |
| | 3.11 | 2.1 | 40 | | 0.1> | 5.2 | | |

表-10 井戸水中の1,4-ジオキサンの測定結果

| 区分 | 採取日 | 1,4-ジオキサン ($\mu\text{g/L}$) | 陰イオン界面活性剤 ($\mu\text{g/L}$) | 非イオン界面活性剤 ($\mu\text{g/L}$) | 1,1,1-トリクロロエタン ($\mu\text{g/L}$) | TOC (mg/L) | KMnO ₄ 消費量 (mg/L) | 水源の種類 |
|----|------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--|-------|
| 1 | 1.22 | 1.15 | 20> | | 0.1 | | | |
| 2 | 1.22 | 1.23 | 20> | | 0.1> | | | |
| 3 | 1.22 | 1.55 | 20> | | 0.2 | | | |
| 4 | 1.22 | 1.15 | 20> | | 0.1 | | | |
| 5 | 1.22 | 0.1> | 20> | | 0.1> | | | |
| 6 | 1.22 | 0.1> | 20> | | 0.1> | | | |
| 7 | 3.1 | 9.1 | 10> | 0.02> | 0.2 | | 1.7 | 浄水場井戸 |
| 8 | 3.1 | 5.2 | 10> | 0.02> | 1.8 | | 0.7 | 浄水場井戸 |
| 9 | 3.1 | 13 | 10> | 0.02> | 0.1> | | 2.5 | 浄水場井戸 |

表-11 浄水中の1,4-ジオキサンの測定結果

| 区分 | 採取日 | 1,4-ジオキサン ($\mu\text{g/L}$) | 陰イオン界面活性剤 ($\mu\text{g/L}$) | 非イオン界面活性剤 ($\mu\text{g/L}$) | 1,1,1-トリクロロエタン ($\mu\text{g/L}$) | TOC (mg/L) | KMnO ₄ 消費量 (mg/L) | 水源の種類 |
|----|------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--|--------|
| 1 | 3.1 | 9 | | | | | | 浄水場配水池 |
| 2 | 3.3 | 0.2 | | | | | | |
| 3 | 3.10 | 0.9 | | | | | | |

4. まとめ

1,4-ジオキサンは水溶性が高いため、固相抽出法における回収率は良好でないが、サロゲート法を用いることによって精度良く測定することの可能性が明らかとなった。

検量線は原点を通る直線となり、この検量線を用いて 0.02mg/L の標準液を定量したところ、S/N 比 10 以上のピークが得られ、再現性良く (n=4,標準偏差ゼロ) 検出をすることが可能であった。また、測定方法について回収率等を調べたが、一連の操作で問題となる操作箇所はみられなかった。

次に、水 200mL に 1,4-ジオキサン 0.02 μ g、0.06 μ g、0.5 μ g、1 μ g 及び 1,4-ジオキサン-d8 を各 0.5 μ g 添加し、回収試験を行った。表-2 に示すとおり、各濃度において内部標準法で求めた平均回収率は、92~125%であった。検出下限値付近の低濃度では若干高めであったもののこの濃度レベルの回収率としてはほぼ満足できる結果と考えられた。再現性もサロゲート法によった測定値は、相対標準偏差 RSD で比較すると良好な結果であった。

低濃度添加回収試験の結果から、環境庁の定めた統計的手法を用いて求めた検出下限値は 0.07 μ g/L であったので、指定化学物質等検討調査で採用している検出下限値 0.1 μ g/L を十分にクリアすることが判明した。

表流水、地下水及び浄水について、予備的実態調査を行った結果、ある程度の 1,4-ジオキサンの存在が確認された。

平成 10 年度は予備的な実態調査として 1,4-ジオキサンの存在量調査を行い、殆どの試料で検出される可能性が認められ、未規制検討項目としての方向性を見出すことが出来た。しかしながら、今回検討した試料数があまりにも少ないことから、平成 11 年度以降は全国的な広範囲な実態調査が必要である。

(参考文献)

安部明美：固相抽出—GC/MS による 1,4-ジオキサンの分析法と環境水への応用
環境化学、Vol. 7 (No1), p 95-100 (1997).

IV. 非イオン界面活性剤の発泡性に関する調査

1. はじめに

近年、家庭用及び工業用に使用される界面活性剤のうち、非イオン系界面活性剤の使用量が増加する傾向にある。しかしながら、非イオン界面活性剤の安全性は現在までの知見では、明確な毒性が示されていないことから基準あるいはガイドライン等が示されていない。

平成 8 年には、埼玉県下において工場から排出された非イオン界面活性剤が原因で水道水が発泡する事故が発生し、水道水源水域並びに浄水処理過程における界面活性剤の挙動や存在状況を把握することが急務となった。このことから、非イオン界面活性剤の存在状況を把握するための検査方法の確立が必要であるが、非イオン界面活性剤には化学構造上の多くの種類があり、個々の化合物を測定すべきかあるいは、トータルとして測定すべきかの妥当性については非イオン界面活性剤の評価の上で重要な岐路となる。本研究班では、水道水あるいは水道原水中の非イオン界面活性剤を、汚染・汚濁との観点からの重要性に焦点を当て、トータルで評価することの試みを行ってきた。

本分科会では、昨年度より水質評価を行うための試験法の検討、水源及び浄水処理過程における実態調査、及び粉末活性炭処理による除去効果等の検討を実施し、非イオン界面活性剤に対する適正管理に資する研究を行ってきた。

平成 9 年度は、非イオン界面活性剤をトータルとして測定するための比色による検査方法の検討とこの定量下限 0.05mg/L の検査方法を用いた全国実態調査並びに、発泡性に関する基礎的検討を実施した。

そこで、平成 10 年度は、水質評価を行うための試験法に関して 4-(2-ピリジアルアゾ)-レゾルシノールによる吸光光度法を用いた非イオン界面活性剤の総合評価法(稲葉の簡易測定法)の検討、並びにロスマイルス法による発泡性試験法の検討、さらに原水・浄水等における実態調査を行った。

2. 実験方法

2.1 水質評価のための 4-(2-ピリジアルアゾ)-レゾルシノールによる吸光光度法の検討

非イオン界面活性剤を水道水、水道原水あるいは浄水処理過程の観点から評価することは、汚濁・汚染の未然防止と水質管理上から極めて重要な意味を持つと考えられる。特に、トータルとして測定して評価することは、管理の迅速性・簡便性の上から必要である。そのため、比色法である 4-(2-ピリジアルアゾ)-レゾルシノールによる吸光光度法(稲葉の簡易測定法)について、検量線及び定量下限値の検討を行った。

本法は、非イオン界面活性剤をトルエンで抽出後、テトラチオシヤノコバルト(II)酸アンモニウムと反応させ、このとき生じる錯化合物を 4-(2-ピリジアルアゾ)-レゾルシノールで発色させ、波長 510nm 付近での吸光度を測定し、非イオン界面活性剤の濃度を求める方法である。測定時間は MBAS のそれと同程度である。操作が簡単で迅速な定量法であるが溶媒と水層との分離に注意を払う必要がある。本法の定量下限値は、検水量 350mL のとき

ヘプタオキシエチレンドデシルエーテルとして 0.05mg/L である。

【試薬】

- (1) トルエン (C₆H₅CH₃)
- (2) チオシアノコバルト (Ⅱ) 酸アンモニウム溶液：チオシアン酸アンモニウム (NH₄SCN)456 g を精製水 1L に溶解する。別に、硝酸コバルト(6 水塩) (Co(NO₃)₂·6H₂O)46.6 g を精製水 1L に溶解し、使用時に 1:1 に混合する。
- (3) 塩化カリウム (KCl)
- (4) PAR 溶液：4- (2-ピリジルアゾ) -レゾルシノール(C₁₁H₉N₃O₂)0.1 g を pH11 程度にして 1L に溶解し、使用時に pH9.5±0.1 になるように精製水で 10 倍希釈する。
- (5) 非イオン界面活性剤標準原液 (1 mg C₁₂H₂₅O(C₂H₄O)₇H₂O/mL)：ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル C₁₂H₂₅(C₂H₄)₇H₂O 1.000 g をメスフラスコ 1L に採り、精製水で溶かして全量を 1L とする。
- (6) 非イオン界面活性剤標準液 (35mg C₁₂H₂₅O(C₂H₄)₇H₂O/mL)：非イオン界面活性剤標準原液 3.5mL をメスフラスコ 100mL に採り、精製水を加えて全量を 100mL とする。本溶液は使用の都度調製する。

【試験操作】

- (1) 前処理：検水 350mL 又はその適量 (ヘプタオキシエチレンドデシルエーテルとして 0.0175~0.070mg を含む量) を分液ロート 500mL に採り、トルエン 7 mL を加えて 5 分間振とうする。5 分間静置した後、トルエン層を共栓付遠心分離管 10mL に移し、チオシアノコバルト (Ⅱ) 酸アンモニウム溶液 3.5mL 及び塩化カリウム 2g を加えて 5 分間振とうし、回転数約 2500rpm で 10 分間遠心分離する。トルエン層を正確に 5mL 別の共栓付遠心分離管 10mL に移し、PAR 溶液を 4 mL 加え、静かに 3 分間振とうする。これを回転数約 2500rpm で 10 分間遠心分離する。トルエン層を除去し、水層を検液とする。
- (2) 分析：検液の一部を吸収セル (10mm) に採り、光電分光光度計を用いて波長 510nm 付近における吸光度を測定する。
- (3) 検量線の作成：非イオン界面活性剤標準液 0、0.5~2mL を段階的に数個の分液ロート 500mL に採り、各々に精製水を加えて 350mL とする。以下(1)及び(2)と同様に操作して吸光度を測定し、非イオン界面活性剤の量 (mg) と吸光度との関係を求める。
- (4) 濃度の計算：(2)で求めた吸光度を(3)の検量線に照らして試験溶液中の非イオン界面活性剤量をヘプタオキシエチレンドデシルエーテル量 (a mg) として求め、次式によって試料 1L 中の非イオン界面活性剤の mg 量を算出する。

$$\text{非イオン界面活性剤 [C}_{12}\text{H}_{25}\text{O(C}_{2}\text{H}_{4}\text{O})}_{7}\text{Hmg/mL]} = a \times 1000/\text{検水 mL}$$

また、稲葉の簡易測定法では、非イオン界面活性剤中のエチレンオキシド(EO)付加モル数によって発色が異なると考えられるため、界面活性剤工業会から提供された標準品 23 種類について、本法における発色の特性を調べた。

2.2 ロスマイルス法による発泡性試験法の検討

JIS K3362 に記載されたロスマイルス法による発泡性試験法を用いて、界面活性剤工業

会から提供された非イオン界面活性剤 23 種類および陰イオン界面活性剤 5 種類について発泡性を調べた。

2.2.1 供試試料

1) 非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤として、以下の 23 種類を用いた。

(1)POE 系アルキルフェニルエーテル

- ・ NPE2 (EO 付加モル数 2) 、NPE5、NPE10、NPE15、NPE20
- ・ OPE2、OPE5、OPE10、OPE15、OPE20

(2)POE 系アルキルエーテル

- ・ C₁₀AE2、C₁₀AE5、C₁₀AE10、C₁₀AE15
- ・ C₁₂AE2、C₁₂AE5、C₁₂AE9、C₁₂AE15
- ・ C₁₆AE2、C₁₆AE5.5、C₁₆AE7、C₁₆AE10、C₁₆AE15

2) 陰イオン界面活性剤

陰イオン界面活性剤として LAS、DBS(C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na)、SDS(CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na)、AS(C_{12/14/16})、AES(C_{12/14}、EO2)の 5 種類を用いた。

2.2.2 試験方法および装置

界面活性剤の起泡力と泡の安定度の測定は、JIS K3362 の合成洗剤試験方法（ロスマイルス法）に基づいて行った。起泡力測定装置を図-1 に示す。所定濃度の試料水溶液 200mL を 25 度の温度条件のもとで 900mm の高さから 30 秒間で液面上に落下させたときに生ずる泡の高さを測って起泡力とし、その 5 分後の高さを泡の安定度とした。

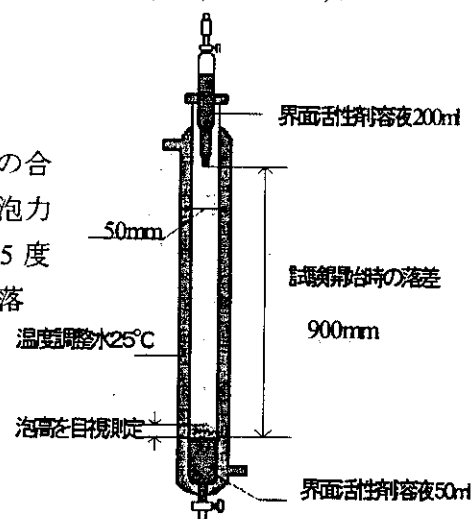


図-1 ロスマイルス法試験装置

2.3 水源及び浄水処理過程における実態調査

稲葉の簡易測定法を用いて、原水(利根川水系江戸川表流水)及び浄水、さらに取水口近傍上流で流入する支川及び排水中の非イオン界面活性剤の実態調査を行った。また、汚濁指標となるいくつかの水質項目を同時に測定し、非イオン界面活性剤濃度との関係を検討した。さらに、ロスマイルス法による発泡性試験法を用いて、実試料の発泡を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 4-(2-ピリジアルアゾ)-レゾルシノールによる吸光光度法の検討

3.1.1 吸光光度法の精度に関する検討

簡易測定法は、非イオン界面活性剤をトルエンで抽出後、テトラチオシアン酸コバルト(II)酸アンモニウムと反応させ、このとき生じる錯化合物を 4-(2-ピリジアルアゾ)-レゾル

シノール(PAR)で発色させ、波長 510nm 付近で吸光度を測定し、非イオン界面活性剤の濃度を求める方法である。

本法による検量線の一例を図-2 に示した。本検討においては、標準としてどのような種類の界面活性剤を用いるかの結論が出ていないため、従来どおり市販のヘプタオキシエチレンドデシルエーテル(和光純薬工業製)を標準として用いた。図示したように、検量線は良好な直線性を示したが、①ブランク値が高いこと(吸光度 0.04 程度：図ではブランク値を差し引いて表示している)、②測定範囲が狭いこと(最大 0.2mg/L 程度)が問題点であった。

この対策として、前者については精製水に超純水を使うこと、分析前に器具をトルエンで洗浄することで高感度かつ安定したブランク値を得ることができ、ブランク値を差し引くことで測定への影響を排除した。後者については、精製水を用いて希釈することで高濃度の試料も測定可能であることを確認した。

また、繰り返しの実験から、図-3 に示したように吸光度の変動係数(CV)を 10%以下とした場合、定量下限値は 0.02mg/L 付近と考えられた。

これらの結果から、簡易測定法は操作が簡便であり、分析に要する時間も 1 回あたり 4 時間程度、数~10 検体程度まで同時に分析できることから、浄水処理の現場では有効な測定方法であると考えられた。

3.1.2 界面活性剤の種類と発色の特性

簡易測定法は、種類が多様な非イオン界面活性剤を包括的に測定する手法であるが、界面活性剤中の EO 付加モル数の違いが発色に影響を与えるため、種類によって発色に特性があると考えられた。そこで、界面活性剤工業会から提供された標準品 23 種類について、AE 型・APE 型による違いや EO 付加モル数によって発色がどのように違うかを検討した。

結果を図-4 に示した。ここでは濃度をすべて 0.2mg/L と一定にしたときの吸光度を求めて比較したが、どの種類の界面活性剤も EO 付加モル数が 5~10 前後で最大の発色を示すことが分かった。また、EO 付加モル数が 2 付近と 15~20 では、発色がきわめて低くなる傾向があった。種類ごとの比較では、APE 型・AE 型とも大差なく、最大発色を示す EO 付加モル数 5~10 付近ではいずれも 0.3 前後の吸光度が得られた。

一方、これまで標準としてきた市販品(ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル)は、濃度 0.2mg/L において吸光度 0.6 前後を示し、今回検討したいずれの標準品よりも約 2 倍近い発色を示した。

このことから、今後のモニタリングにあたっては、非イオン界面活性剤の製造及び使用実態や環境中での存在形態等を踏まえて、適切な標準品の選択あるいは検査方法の表現(例えば、ペンタオキシエチレンドデシルエーテルとして)について検討する必要があると考えられた。

3.2 ロスマイルス法による発泡性試験法の検討

3.2.1 非イオン界面活性剤 1mg/L における発泡性について

非イオン界面活性剤の安全性は現在までの知見では、明確な毒性が示されていないことから基準あるいはガイドライン等が示されていない。このことから、発泡性を検討することは汚染・汚濁指標の拠り所として重要な意味づけとなる可能性がある。そこで、ここで

は既知の指標として標準化されている JIS K3362 に記載されているロスマイルス法による発泡性試験法に準じて、非イオン界面活性剤の発泡性を調べた。

実験は、界面活性剤工業会から提供された標準品 23 種類について濃度 1 mg/L の試験溶液を調製し、規定の起泡力測定装置を用いて 200mL の試験溶液を 900mm の高さから約 30 秒で液面に落下させたときに生じる泡の高さを測ってこれを起泡力とし、その 5 分後の高さを泡の安定度とした。また、中間の 3 分後についても泡の高さを測定し、泡の消える速さの指標とした。

なお、試験溶液は超純水で調製し、実験時の水温は約 20℃、実際の落下時間は 30 秒±3 秒程度であった。

1) 起泡力(落下直後)

界面活性剤の種類及び EO 付加モル数と起泡力の関係を図-5 に示した。また、3 分後、5 分後の結果についても一連の図中に示した。

落下直後の発泡は、EO 付加モル数が 2 または 3 の低モル数では弱く、モル数 5 以上になると強まる傾向が見られた。しかし、AE 型の C₁₀、C₁₂ ではモル数 5 以上で起泡力が頭打ちになったのに対し、APE 型の NPE と AE 型の C₁₆ はモル数が大きくなるにしたがって起泡力も大きくなる傾向が見られた。また、APE 型の OPE はモル数 10 以降で起泡力が頭打ちとなった。

2) 3 分後

3 分後では、付加モル数 10 以上で明瞭な泡の残留が認められ、特に NPE と AE 型の C₁₆ で顕著であった。また、モル数 5 以下ではすべての種類で高さが 2mm 以下となった。

3) 安定度(5 分後)

5 分後では、NPE と AE 型の C₁₆ の EO 付加モル数 10 以上で数 mm の高さの泡が残ることが分かった。

これらの結果をまとめると、非イオン界面活性剤の発泡性は EO 付加モル数が 5 以上で顕著となり、いずれの種類もモル数 10 付近で濃度 1mg/L の時に 10mm 程度の泡を生じることが観察された。特に、NPE のモル数 15 以上では起泡力が大きかった。また、NPE と AE 型の C₁₆ の 2 種類は安定度も大きく、泡が消えにくい性質であることが明らかとなった。

なお、同条件で陰イオン界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)について測定を行ったところ、落下直後の起泡力で 2mm、3 分後に 0.5mm の泡を生じたが、5 分後の安定度では 0mm となり、非イオン系界面活性剤に比べ発泡性は弱いことが見られた。

3.2.2 非イオン界面活性剤の濃度変化に伴う発泡性の検討

1mg/L の一定濃度における発泡性とは別に、発泡性と検査方法の限界と定量性にプロトコルを明らかにするため、非イオン界面活性剤濃度変化に伴う発泡性を検討した。

1) 起泡力

非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤の濃度変化に伴う起泡力の試験結果をそれぞれ

れ図-6(1)(2)、図-7に示した。何れの界面活性剤も低濃度でややばらつきが見られるものの、概ね濃度が増加すると起泡力も増大する傾向にあった。但し、C₁₆AE5.5のみは1ppmを超えると濃度が増加しても起泡力はほとんど増加しなかった。

非イオン界面活性剤の起泡力に関する種類による違いは、NPE>OPE>C₁₂AE>C₁₀AE>C₁₆AEの順で高い傾向にあったが、総じて見ると大きな差は見られず、概ね0.1ppmでは1mm以上の明らかな泡立ちが観察された。また、エチレンオキシドの付加モル数による起泡力の違いを0.5~1ppmに着目してみると5から15までは増加傾向にあり、15から20にかけては減少傾向にあった。(図-8参照)

陰イオン界面活性剤については種類によるばらつきが大きく、起泡力はAES>DBS>LAS≒AS>SDSの順であった。また5種類すべてにおいて0.05~0.1ppmでわずかな泡立ちが観察されたが、本実験では定量が不可能であり、0.2~5ppmの間で明らかな泡立ちが観察された。

またLASとNPについて試料溶液を調整する際の希釈水を純水と地下水で変えた場合に発泡性に違いが生じるかどうか調べたところ、0.05~5ppmの濃度範囲において起泡力については、NPではほとんど違いが見られなかったが、LASでは地下水を用いた方が純水に比べて約4~5倍高かった。(図-9参照)

2) 泡の安定度

AE系、NPE系、OPE系非イオン界面活性剤の泡の安定度は先に図-8に示した。非イオン界面活性剤については概ね起泡力が高ければ5分後の泡立ちも高く、C₁₆AEを除いて種類による違いはほとんど見られなかったが、C₁₆AEは他に比べ非常に泡の安定度が高く、エチレンオキシドの付加モル数が小さいほどその傾向は顕著に見られた。

陰イオン界面活性剤については総じて泡立ちが低いため、特に種類の違いによる傾向は見られなかった。また、1ppmで5分後に泡立ちが観察されたのはASとAESのみであった。

本試験結果を「3.2.1 非イオン界面活性剤1mg/Lにおける発泡性について」の結果と比較すると多少の違いが見られた。この原因は試験条件が若干異なることやロスマイルス法の再現性などであると考えられ、この点についてもう少し検討する余地があると考えられる。

3.3 水源及び浄水処理過程における実態調査

簡易測定法を用いて、利根川水系江戸川表流水を取水している当企業団の取水口原水、原水を凝集沈殿・急速砂ろ過によって処理した浄水、さらに取水口近傍上流で江戸川に流入する支川及び排水について非イオン界面活性剤の実態調査を行った。

あわせて汚濁指標として、陰イオン界面活性剤、過マンガン酸カリウム消費量、電気伝導率、塩素イオン、アンモニア性窒素を測定し、非イオン界面活性剤濃度との関係を検討した。また、ロスマイルス法による発泡性試験法を用いて実試料の発泡を測定した。

3.3.1 原水及び浄水の測定結果

表-1に取水口原水、表-2に浄水の測定結果を示した。ここでは、本検討のため採取した

試料のほかに、平成 9 年度の冬季に採取し冷凍保存してあった試料についても測定を行ったので、あわせて結果を記載した。

原水中の非イオン界面活性剤は、平成 11 年 1 月下旬から 3 月上旬に 0.02~0.03mg/L が検出されたが、そのほかは定量下限以下であった。また、非イオン界面活性剤が検出されたときの陰イオン界面活性剤濃度は 0.09~0.16mg/L であり、陰イオン系と非イオン系の濃度比を求めると 4~5.5 であった。なお、非イオン界面活性剤の代替指標を求めるため、表に示したように関連する水質項目についても測定を行ったが、原水で非イオン界面活性剤が検出された回数が少なかったため、さらにデータを集積したうえで評価を行う必要があることを認めた。

一方、浄水についてはすべての試料で定量下限以下であった。この原因として、当企業団では冬季に陰イオン界面活性剤を要件として連続的に粉末活性炭処理を実施していることが考えられた。なお、通常の活性炭注入率は 3~5mg/L 程度であった。

3.3.2 江戸川に流入する支川及び排水の測定結果

取水口近傍上流で江戸川に流入する支川及び排水について、位置関係を示したものが図-10、水質の概要を示したものが表-3 である。これらの地点は、アンモニア性窒素、BOD、陰イオン界面活性剤が高く、生活系の汚濁が強く認められる水質である。

非イオン界面活性剤の測定結果を表-4 に、非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤の関係をプロットしたものを図-11 に示した。非イオン界面活性剤は 11 月から上昇が見られ、同時に陰イオン界面活性剤も上昇した。陰イオン系と非イオン系の濃度比は 2.8~17.7 の範囲にあったが、水温が低くなるとその比が小さくなる傾向が見られた。

次に、非イオン界面活性剤と他の水質項目との間の相関を求めたものを表-5 に示した。非イオン界面活性剤は陰イオン界面活性剤、過マンガン酸カリウム消費量、アンモニア性窒素と相関が高く、これらを代替指標とすることが可能であると考えられた。

3.3.3 実試料の発泡性

ロスマイルス法を用いて実試料の発泡性を測定した結果は、先に示した表-1,2 に記載した。原水及び浄水においては、すべての試料で発泡は認められなかった。江戸川に流入する支川及び排水ではいずれの地点でも発泡が認められたが、特に界面活性剤濃度が高い新川第二排水機場で顕著であった。

