

図-4 非イオン界面活性剤の発色特性

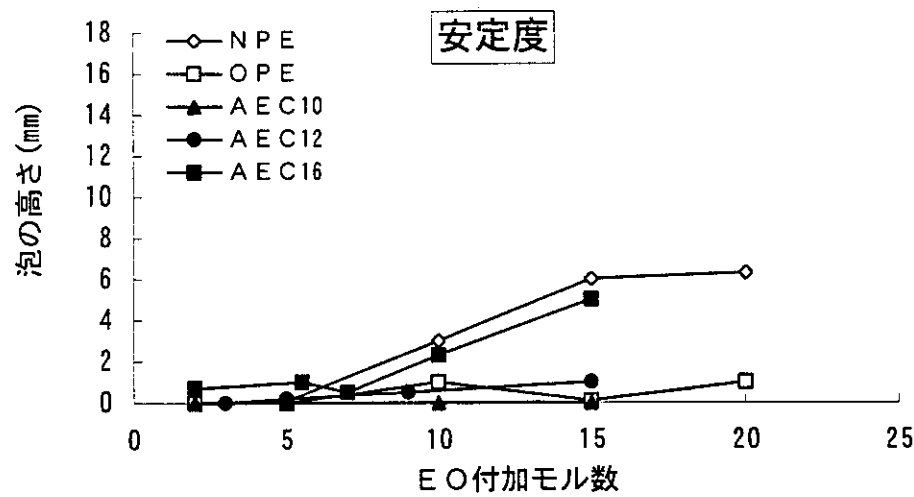
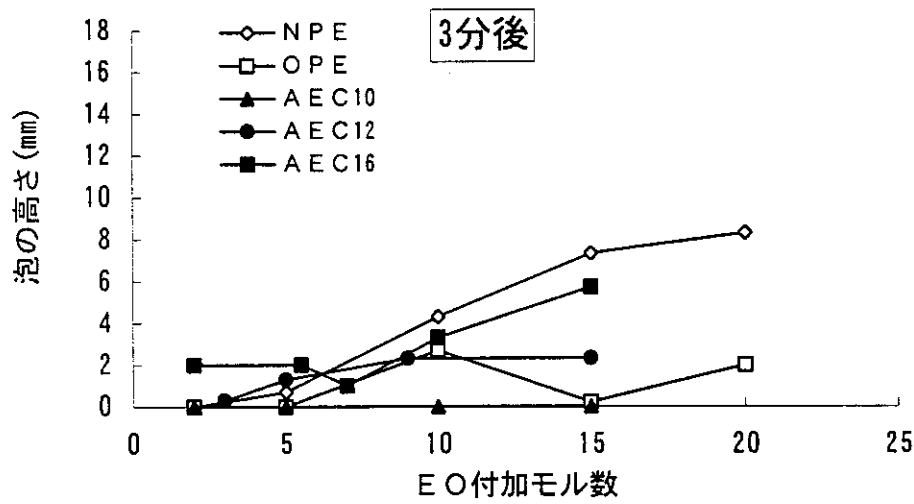
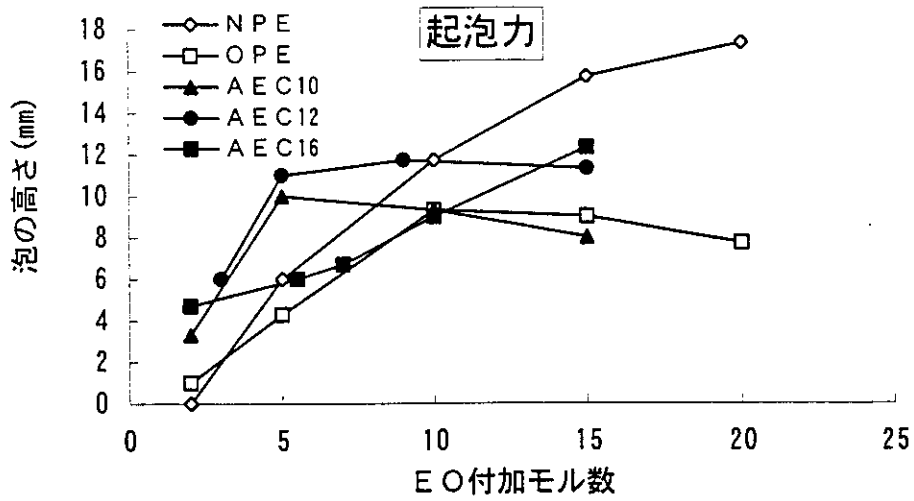


図-5 非イオン界面活性剤の発泡性

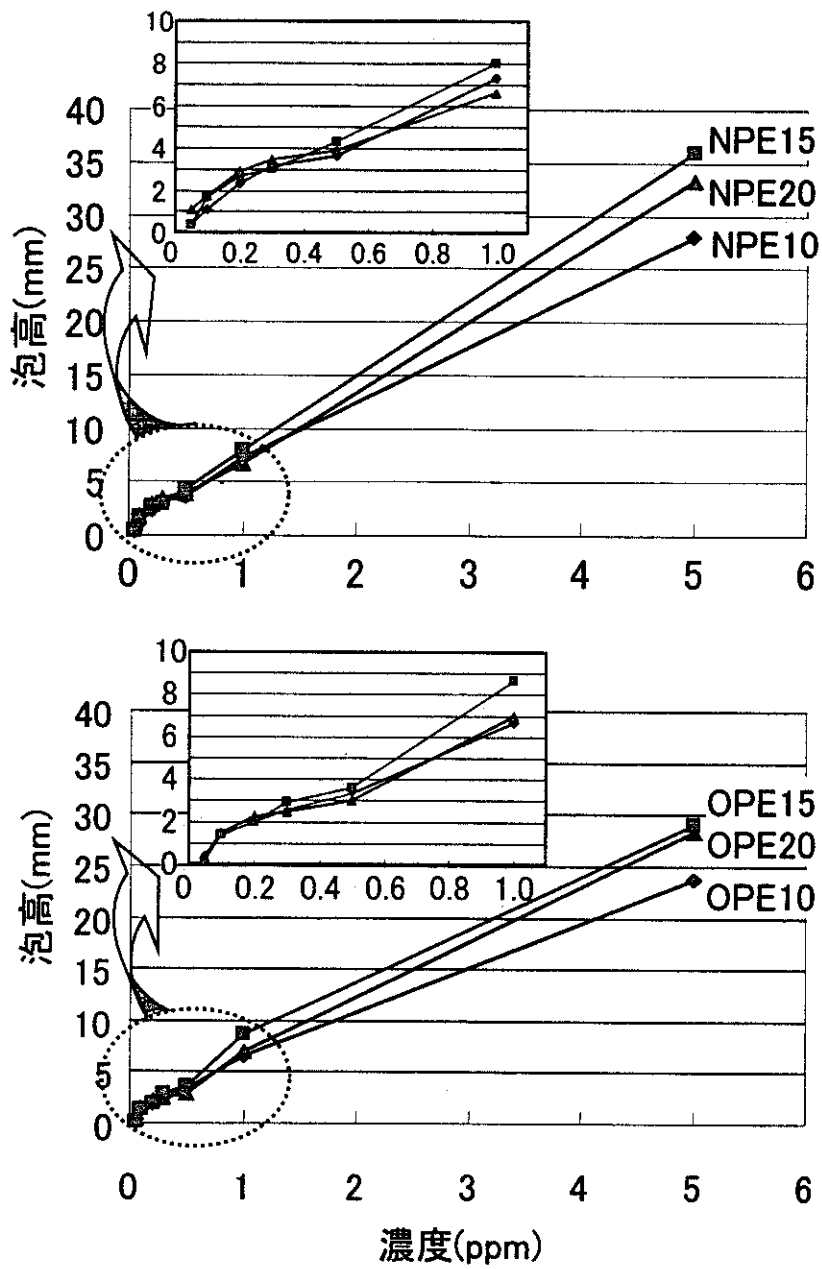


図-6 (1) APE 系非イオン界面活性剤の起泡力

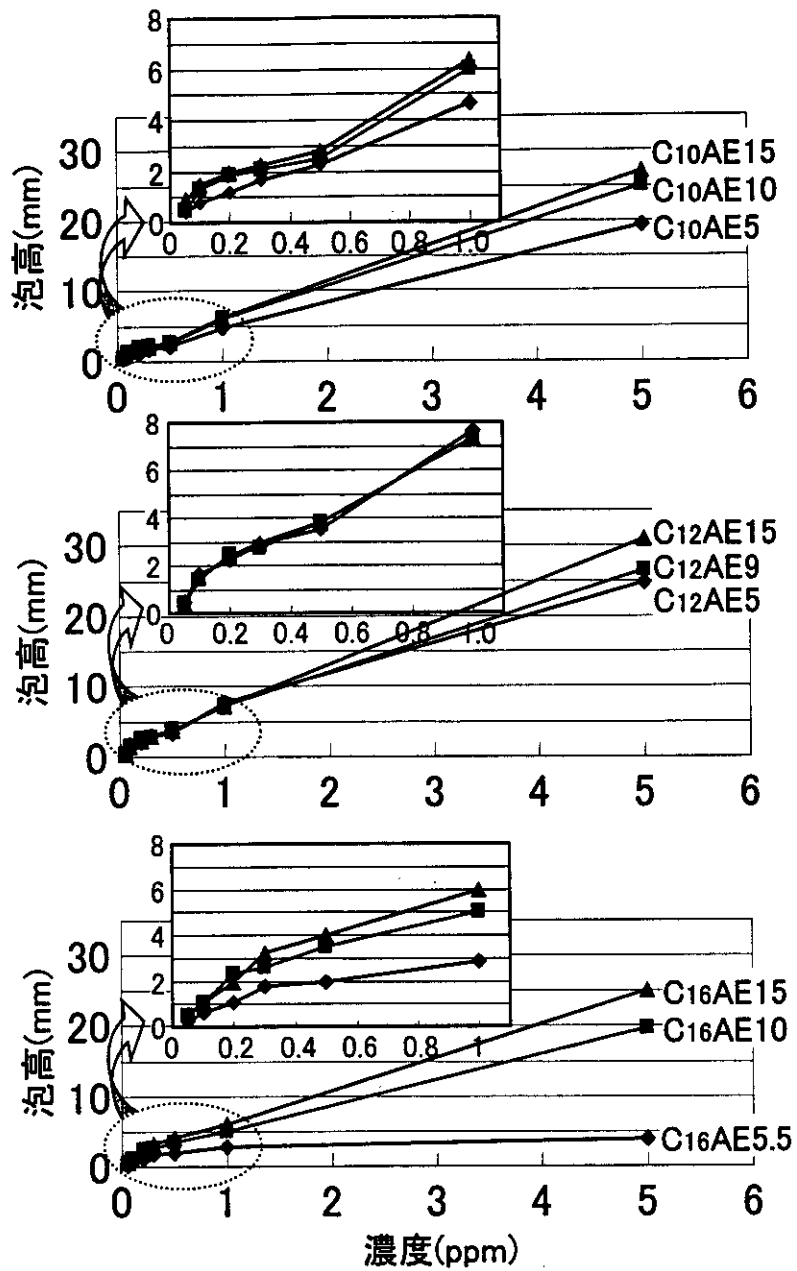


図-6 (2) AE 系非イオン界面活性剤の起泡力

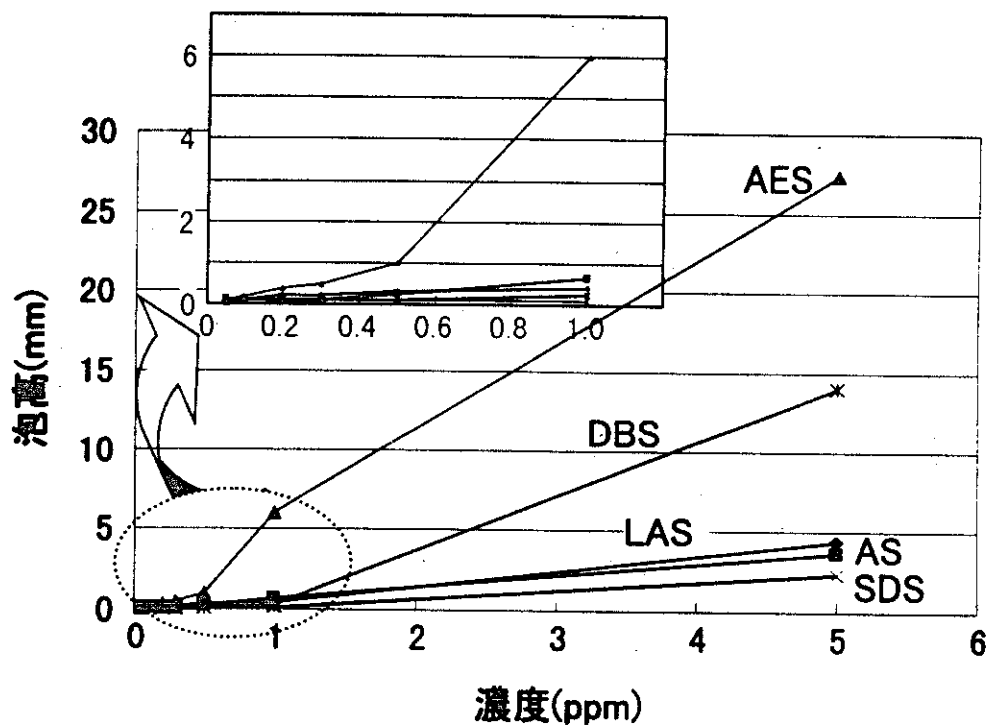


図-7 陰イオン界面活性剤の起泡力

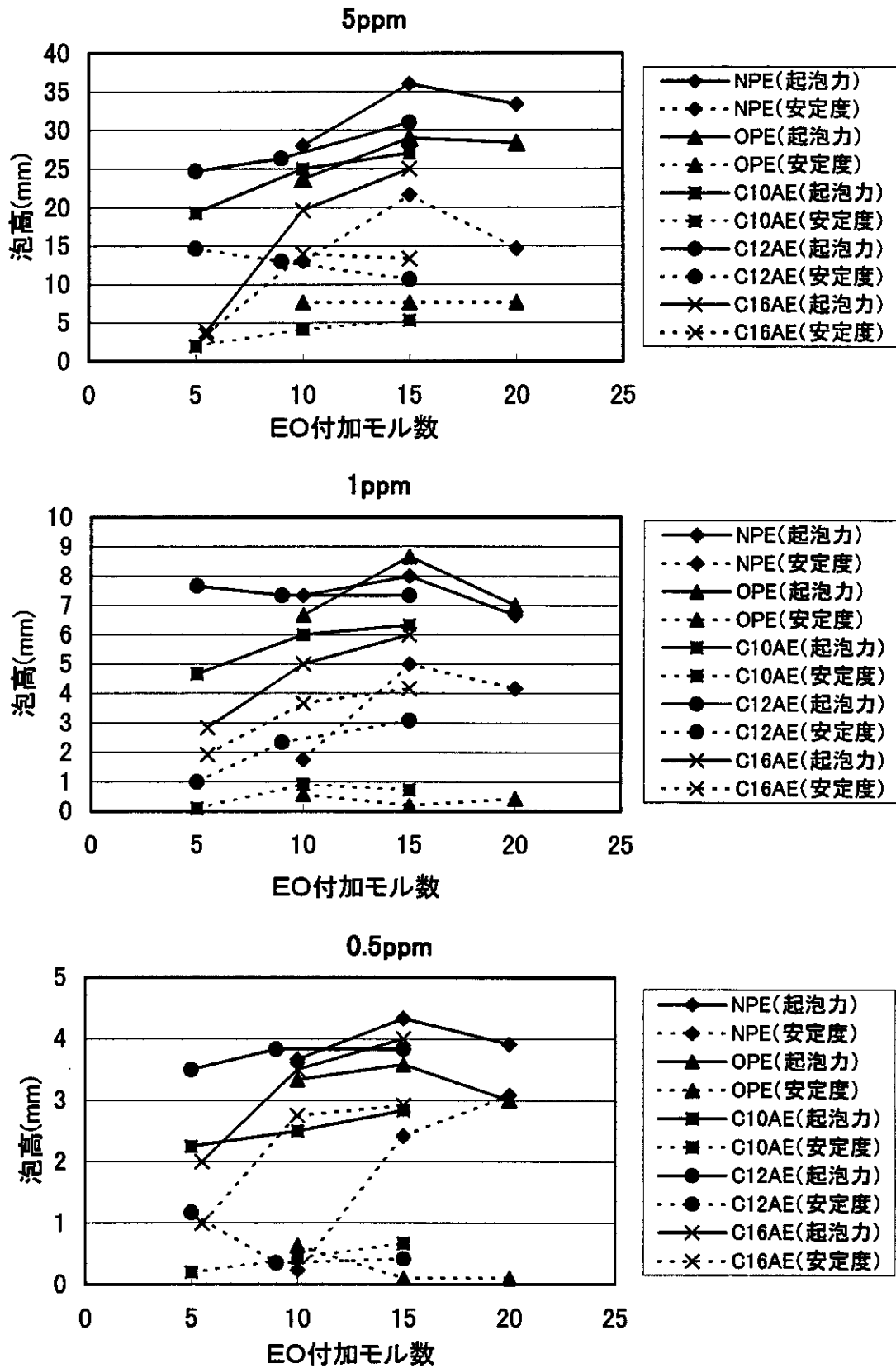


図-8 非イオン界面活性剤の泡高とEO付加モル数の関係

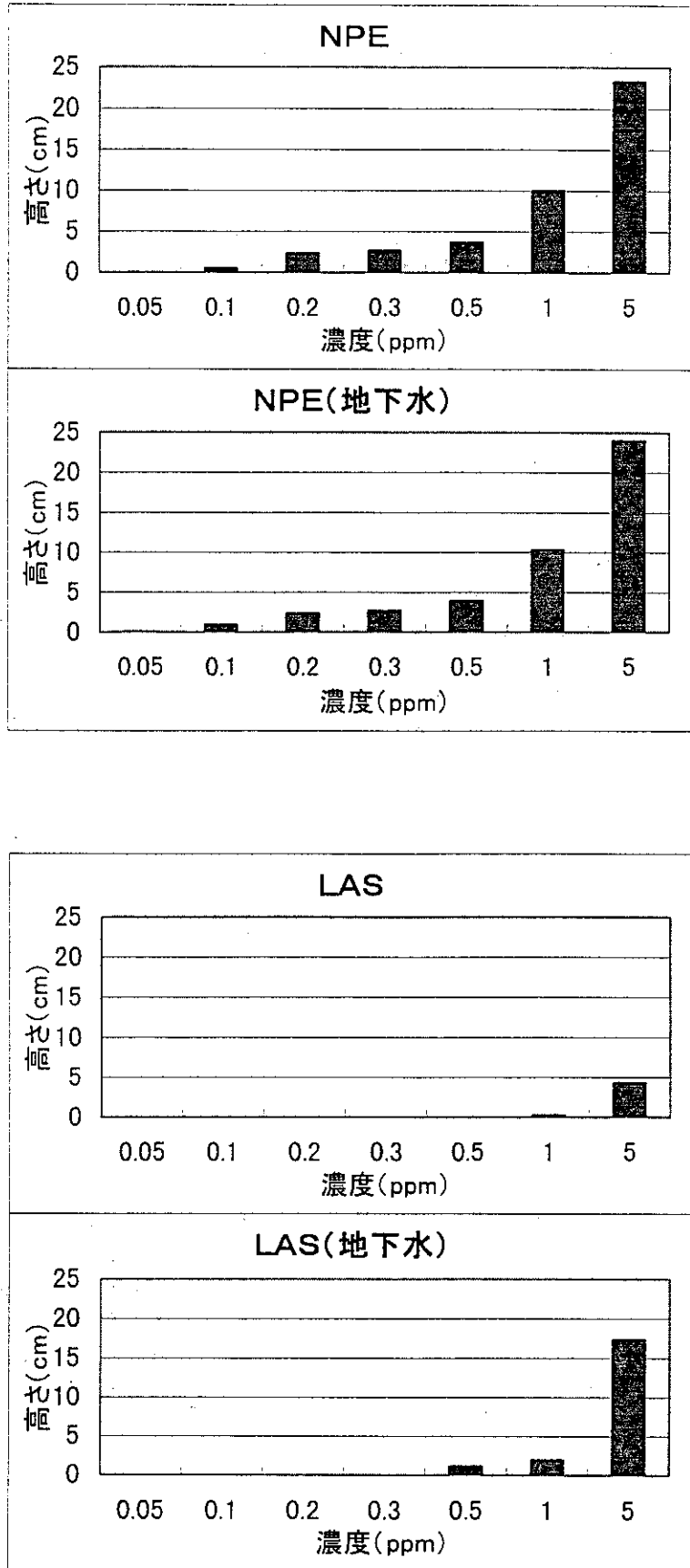


図-9 希釈水を地下水と純水にしたときの NPE 及び LAS の起泡性試験結果

表-1 取水口原水の測定結果

採水地点	採水日	非イオン (mg/L)	陰イオン (mg/L)	発泡性(mm)		濃度比 (陰イオン/非イオン)	KMnO4 (mg/L)	電気伝導率 ( $\mu$ s/cm)	塩素イオン (mg/L)	アンモニア (mg/L)
				起泡力	安定度					
取水口	H9.12.4	<0.02	0.04	-	-	-	6.2	248	25.2	0.15
	H10.1.8	<0.02	0.10	-	-	-	5.7	275	29.1	0.4
	H10.1.23	<0.02	0.11	-	-	-	-	-	-	-
	H10.2.5	<0.02	0.08	-	-	-	6.4	366	40.6	0.4
	H10.2.16	<0.02	0.07	-	-	-	-	-	-	-
	H10.3.5	<0.02	<0.04	-	-	-	7.6	227	21.1	0.14
	H10.10.1	<0.02	<0.04	-	-	-	6.4	211	11.6	0.04
	H10.10.19	<0.02	-	-	-	-	12.4	159	8.2	0
	H10.11.5	<0.02	<0.04	-	-	-	5.1	267	20.5	0.05
	H10.11.16	<0.02	-	-	-	-	4.2	281	25.4	0.09
	H10.12.3	<0.02	0.06	-	-	-	5.2	293	28.1	0.13
	H10.12.7	<0.02	0.07	-	-	-	7.7	286	27.8	0.15
	H10.12.14	<0.02	0.09	-	-	-	4.8	333	34.5	0.23
	H11.1.7	<0.02	0.08	-	-	-	4.6	284	25.9	0.46
	H11.1.11	<0.02	0.13	-	-	-	5.0	292	29.5	0.53
	H11.1.18	<0.02	0.13	-	-	-	4.9	304	33.3	0.5
	H11.1.25	0.02	0.11	-	-	5.5	5.8	313	34.2	0.64
	H11.2.4	0.03	0.12	-	-	4	6.4	315	33.3	0.42
	H11.2.8	0.03	0.16	-	-	5.3	6.5	316	34.0	0.53
	H11.2.15	0.03	0.15	0.0	0.0	5	6.5	317	32.9	0.53
	H11.2.22	0.03	0.13	0.0	0.0	4.3	6.2	297	30.9	0.46
H11.3.4	0.02	0.09	0.0	0.0	4.5	7.9	308	35.8	0.37	
H11.3.8	0.03	0.14	0.0	0.0	4.7	7.7	321	36.6	0.44	
H11.3.15	<0.02	0.11	0.0	0.0	-	7.2	330	38.5	0.38	
H11.3.23	<0.02	0.05	0.0	0.0	-	7.8	222	19.2	0.15	

注)97年12月～98年3月の試料は凍結保存したもの



表-2 浄水の測定結果

採水地点	採水日	非イオン (mg/L)	陰イオン (mg/L)	発泡性(mm)		濃度比 (陰イオン/非イオン)	KMnO4 (mg/L)	電気伝導率 ( $\mu$ s/cm)	塩素イオン (mg/L)	アンモニア (mg/L)
				起泡力	安定度					
浄水	H9.12.4	<0.02	0.05	-	-	-	1.8	261	27.7	<0.04
	H10.1.8	<0.02	0.06	-	-	-	1.4	296	30.3	<0.04
	H10.1.23	<0.02	0.06	-	-	-	2.6	356	-	-
	H10.2.5	<0.02	0.07	-	-	-	2.3	400	47.8	<0.04
	H10.2.16	<0.02	0.06	-	-	-	2.7	381	51.2	<0.04
	H10.3.5	<0.02	0.03	-	-	-	2.2	260	27.3	<0.04
	H10.3.16	<0.02	0.04	-	-	-	2.4	247	25.1	<0.04
	H10.10.1	<0.02	<0.04	-	-	-	1.2	235	15.5	<0.04
	H10.10.19	<0.02	-	-	-	-	2.3	195	12.9	<0.04
	H10.11.5	<0.02	0.02	-	-	-	2.0	293	23.5	<0.04
	H10.11.16	<0.02	-	-	-	-	1.6	304	27.8	<0.04
	H10.12.3	<0.02	0.05	-	-	-	1.8	313	30.3	<0.04
	H10.12.7	<0.02	0.06	-	-	-	2.2	328	32.9	<0.04
	H10.12.8	<0.02	0.10	-	-	-	2.4	300	-	-
	H10.12.14	<0.02	0.08	-	-	-	2.1	364	39.5	<0.04
	H10.12.25	<0.02	0.11	-	-	-	2.2	352	-	-
	H11.1.7	<0.02	0.06	-	-	-	2.1	307	30.3	<0.04
	H11.1.11	<0.02	0.06	-	-	-	2.0	321	34.7	<0.04
	H11.1.18	<0.02	0.07	-	-	-	2.4	332	38.1	<0.04
	H11.1.25	<0.02	0.06	-	-	-	2.4	352	41.5	<0.04
	H11.2.4	<0.02	0.08	-	-	-	1.9	363	41.4	<0.04
	H11.2.8	<0.02	0.06	-	-	-	2.3	353	40.8	<0.04
	H11.2.15	<0.02	0.07	0.0	0.0	-	1.9	341	41.0	<0.04
	H11.2.22	<0.02	0.07	0.0	0.0	-	2.1	332	38.2	<0.04
H11.3.4	<0.02	0.05	0.0	0.0	-	2.3	325	40.5	<0.04	
H11.3.8	<0.02	0.07	0.0	0.0	-	2.1	337	39.7	<0.04	
H11.3.15	<0.02	0.08	0.0	0.0	-	2.6	366	45.5	<0.04	
H11.3.23	<0.02	0.06	0.0	0.0	-	1.8	234	23.2	<0.04	

注)97年12月～98年3月の試料は凍結保存したもの

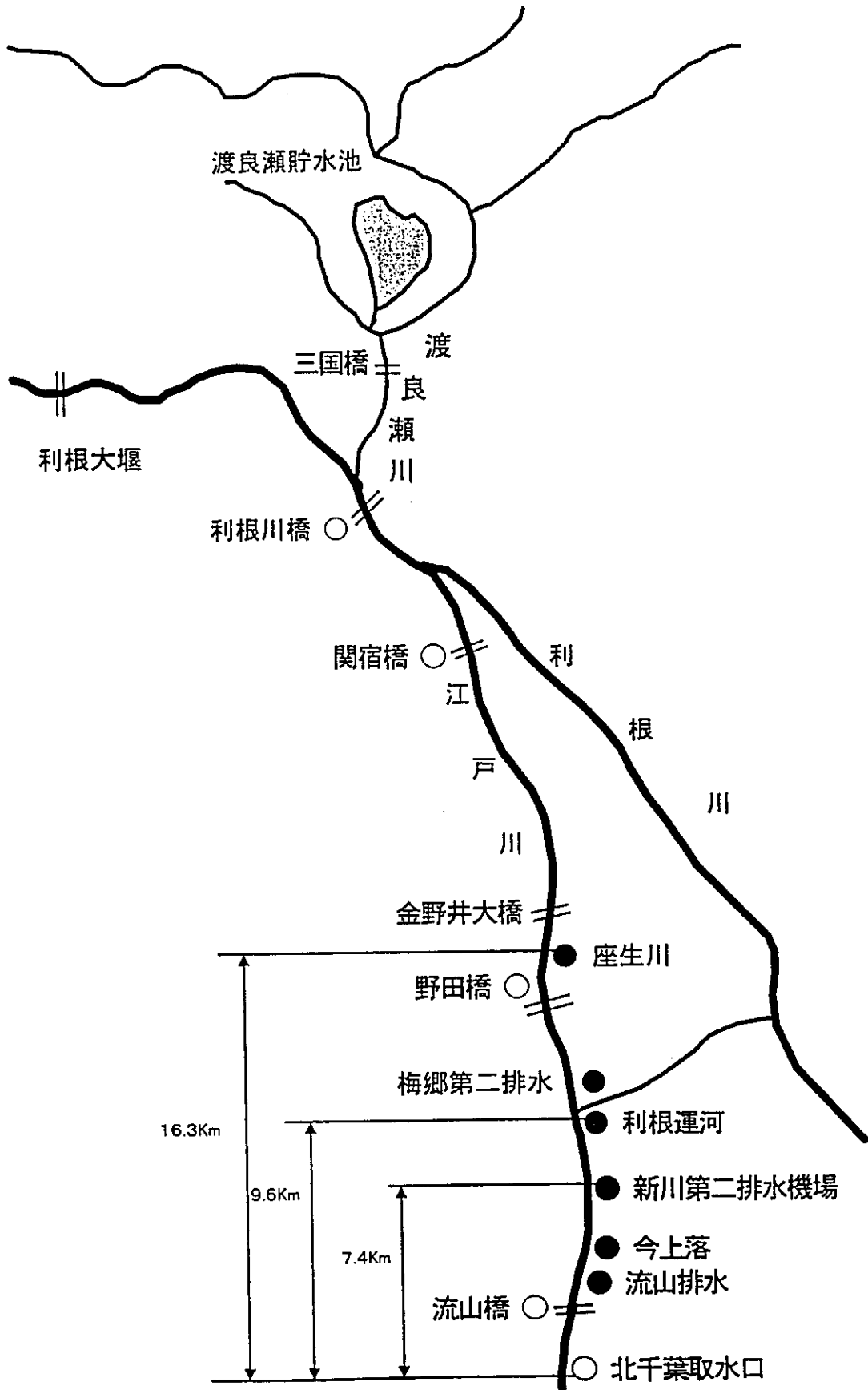


図-10 支川及び排水の位置

表-3 江戸川に流入する支川及び排水の水質

	アンモニア性窒素(mg/l)			B O D(mg/l)		
	昭和61年度～ 平成7年度	平成8年度	平成9年度	昭和61年度～ 平成7年度	平成8年度	平成9年度
新川第二排水機場	6.2	6.9	6.7	36.5	40.1	21.8
利根運河	4.8	3.2	4.1	11.0	13.2	13.2
座生川	4.6	5.3	3.5	20.8	26.2	29.6

	陰イオン界面活性剤(mg/l)			流 量(m <sup>3</sup> /秒)		
	昭和61年度～ 平成7年度	平成8年度	平成9年度	昭和61年度～ 平成7年度	平成8年度	平成9年度
新川第二排水機場	3.1	3.4	2.9	0.19	0.11	0.07
利根運河	1.0	0.75	0.88	1.64	2.58	2.52
座生川	1.9	1.8	1.4	0.82	-	-

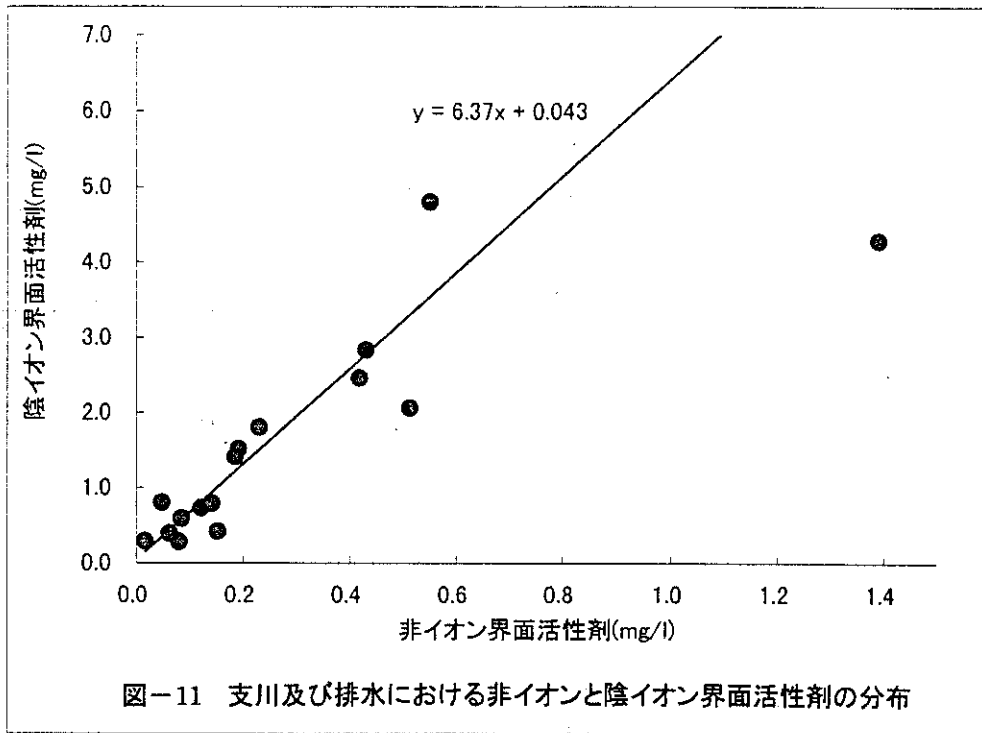
注)座生川は現在河川改修中

表-4 支川及び排水の測定結果

	採水日	非イオン (mg/l)	陰イオン (mg/l)	KMnO4 (mg/l)	電気伝導率 ( $\mu$ s/cm)	塩素イオン (mg/l)	アンモニア (mg/l)	濃度比 (陰イオン/非イオン)	発泡性(mm)	
									起泡力	安定度
新川第二 排水機場	H10.10.1	<0.02	0.26	14.5	106	4.5	0.42	—	—	—
	H10.11.5	0.12	0.73	16.5	477	40.6	2.9	6.0	—	—
	H10.12.3	0.18	1.41	20.0	484	41.7	5.4	7.6	—	—
	H11.1.7	0.43	2.83	24.4	526	45.4	7.2	6.6	—	—
	H11.2.4	1.39	4.29	49.5	590	60.8	12	3.1	—	—
	H11.3.4	0.55	4.80	36.0	587	60.1	14	8.7	18.0	6.0
利根運河	H10.10.1	<0.02	0.21	27.0	300	19.2	0.82	—	—	—
	H10.11.5	0.08	0.59	16.0	469	43.7	2.5	7.0	—	—
	H10.12.3	0.14	0.79	30.5	623	78.9	4.8	5.6	—	—
	H11.1.7	0.06	0.39	20.0	403	39.3	2.5	6.2	—	—
	H11.2.4	0.15	0.42	10.4	376	39	1.2	2.8	—	—
	H11.3.4	0.08	0.28	13.2	373	39.9	2.3	3.5	3.0	0.0
座生川	H10.10.1	0.02	0.29	22.0	394	41.8	1.0	17.7	—	—
	H10.11.5	0.05	0.80	24.0	516	65	2.5	16.8	—	—
	H10.12.3	0.19	1.51	27.5	549	65.9	4.7	7.9	—	—
	H11.1.7	0.42	2.46	37.0	678	97	7.6	5.9	—	—
	H11.2.4	0.51	2.06	40.5	772	102	6.9	4.0	—	—
	H11.3.4	0.23	1.80	36.0	594	82.5	6.2	7.8	10.0	1.0

表-5 非イオン界面活性剤と他水質項目の相関

	非イオン	陰イオン	KMnO4	電気伝導率	塩素イオン	アンモニア
非イオン	1.000					
陰イオン	0.847	1.000				
KMnO4	0.772	0.757	1.000			
電気伝導率	0.521	0.593	0.719	1.000		
塩素イオン	0.395	0.453	0.695	0.940	1.000	
アンモニア	0.823	0.979	0.782	0.678	0.542	1.000



#### 4. まとめ

平成 10 年度は、存在状況を把握するための比色試験方法の検討、水質評価を行うための発泡性評価試験法の検討並びに水源及び浄水処理過程における実態調査を行った。

非イオン界面活性剤の定量試験法の検討では、4-(2-ピリジアルアゾ)-レゾルシノールによる吸光度法(簡易測定法)の検討とロスマイルス法による発泡性試験法の検討を行った。

簡易測定法は、操作が簡便であり浄水処理の現場では有効な測定方法であるが、非イオン界面活性剤中の EO 付加モル数の違いが測定に強く影響するため、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・環境中での存在形態等を踏まえた標準品の選択あるいは相対比較などの検討が必要であることが明らかになった。

一方、ロスマイルス法による 1mg/L 濃度における発泡性試験法の検討では、非イオン界面活性剤の発泡性は、EO 付加モル数が 5 以上で顕著となるが、特に APE 型の NPE と AE 型の C<sub>16</sub> の 2 種類は発泡性が強いことがみられた。このようなことから、非イオン界面活性剤の発泡性は EO 付加モル数によって異なることから、測定方法や生態系も含めた評価手法について論議しつつ開発していく必要がみられた。また、測定方法については、ロスマイルス法自体が、高濃度を対象としたものであるため、原理等は変更せず低濃度でも数値化によって対応可能な評価のプロトコールの構築について検討していく必要性が認められた。

水源及び浄水処理過程における実態調査では、江戸川表流水を取水している原水と浄水について非イオン界面活性剤を測定したところ、原水では最大 0.03mg/L を検出したが、浄水ではすべて定量下限以下であった。また、取水口近傍上流で江戸川に流入する支川及び排水では、1mg/L を超える非イオン界面活性剤が検出された地点があり、ロスマイルス法による発泡性試験法でも著しい発泡が認められた。さらに、支川及び排水の試料で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見られたことから、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。なお、今後はさらに測定回数増やして今後データを集積して再度評価を行う必要がある。

また、非イオン界面活性剤の濃度依存的な発泡限界は 0.05~0.1ppm、陰イオン界面活性剤は 0.2~5ppm であり、陰イオン界面活性剤よりも非イオン界面活性剤の方がほぼ同程度~10 倍、起泡力が高いことを認めた。また、一部の陰イオン界面活性剤については泡高として定量できないものの 0.05ppm で目視によるわずかな泡立ちが観察された。このことより、今回の実験により非イオン界面活性剤は、陰イオン界面活性剤と同等かそれ以上の起泡力があることが明らかになり、発泡性の観点からは現在の基準値の見直しや、新たに非イオン界面活性剤の基準化の必要性があると考えられる。

#### 5. 今後の課題

今後は、水源及び浄水処理過程における実態調査を継続するとともに、稲葉の簡易測定法における標準品の問題解決、試料の保存方法等について研究する必要性を認めた。また、界面活性剤の起泡力に密接な関係のある温度、水の硬度、pH やアルキル基の炭素鎖長、EO 付加モル数の違いによる起泡力の違い、また水環境中では複数の界面活性剤が共存していることから、相加性、相乗性についても検討が必要であると考えられる。また、ロスマイルス法による発泡性の試験法については、低濃度でも数値化して評価できるプロトコール

の検討を行う必要性が認められた。さらに、水道原水、浄水については、種々の洗剤の市場が変化していることから、さらに実態調査を続ける必要性がみられた。

## V. 有機化学物質の一斉分析法の開発に関する調査

### はじめに

昨年度における未規制化学物質検討委員会では、各サブグループにおいて分析方法の検討がなされていた。しかしながら、分析方法の検討は緻密なデータの積み重ねと長期間の問題解決に向けての試行錯誤が求められることから、分析方法のサブグループとして独立して検討することとした。本年度は、分析方法上、未確定要素が大きい農薬類について検討し、ほぼ確立できたので本年度報告とする。対象項目は、水道水或いは水道源水の汚染の観点から、今後、監視項目の候補或いはその可能性を有する農薬類として1.ベンタゾン、2,4-D、トリクロピル、2.メタラキシル、ジチオピル、シアナジン、ピリプチカルブ、トリクロピルプトキシエチル、カルボフラン、テルプチラジン、3.カルボフランについて検討した。また、分析方法作成の前提として極力一斉あるいは多成分同時分析方法の確立を目指した。今回の対象項目は、物理化学的特性から、三種の測定方法に分けざるを得なかった。尚、本研究における基礎的データは、日本水道協会水質試験方法等調査専門委員会における情報に基づいて検討した。

### 1. ベンタゾン、2,4-D、トリクロピル

#### 1.1 固相抽出-誘導体化-GC/MS 法

ベンタゾン、トリクロピル及び2,4-Dの固相抽出GC/MS法による同時分析を検討した。トリクロピル、2,4-DはGC/MSに直接感度がないのでジアゾメタンによりメチルエステル化を行い測定することにした。また固相抽出については、固相の種類、pH、溶出液及び回収率の検討を行った。その結果、試料をpHを3.5に調整しPS-2を用いアセトンあるいはアセトン-ヘキサン混液で溶出する方法で70~90%の回収率があり、また、定量下限値は、ベンタゾン0.01 µg/L、2,4-D、トリクロピル0.02 µg/Lであった。

##### 1.1.1 試薬

1) 内標準物質：スペルコ Acenaphten-d10、Antracene-d10

2) 固相：

C18 (化学結合型シリカゲル)：ボンドエルト、500mg、6mLカートリッジ

PS-2 (スチレンジビニルベンゼン共重合体)：Waters、265mg、Sep-Pak Plus shortbody

ENV+ (スチレンジビニルベンゼン共重合体)：Isolute、200mg、6mLカートリッジ

AC-1 (活性炭)：Waters、Sep-Pak Plus shortbody

##### 1.1.2 装置

1) GC/MS システム

測定法：EI SIM 注入法：スプリットレス法

(1)カラム：J&W DB-5MS (30m、0.25mmID、0.25 µm)

(2)カラム温度：40°C (1min) -25°C/min -120°C-5°C/min -150°C-25°C/min-280°C



(3)インジェクター温度：250℃

(4)キャリアーガス：Constantvelocity 40cm/sec、Surge pressure 15psi

(5)試料注入量：1μL

2) 固相抽出全自動前処置装置 Zymark Autotrace 溶出速度：10mL/min

### 1.1.3 結果および考察

#### 1) GCでの分離

各農薬の構造式を図-1に示した。また、保持時間とSIMの測定質量数を表-1に示した。この条件でのそれぞれメチルエステル化した農薬のクロマト分離は十分であり、SIMにおいても同時測定が可能であった。

#### 2) メチルエステル化のスペクトル

ジアゾメタンで誘導化した農薬のスペクトルを図-2～図-4に示した。

#### 3) 検量線

10～1000pgの範囲の内部標準物質を用いた検量線を作成した。3物質とも50pg程度まで直線性があった。ベンタゾンメチルエステルが最も感度が良く10pgまで直線性があった。

#### 4) 固相抽出の試料pHの検討

試料のpHを塩酸(1+9)で調整し、pHと回収率の関係を求めたのが表-2である。いずれの固相を用いてもpH3が最も効率が高かった。従って今後の検討には試料をpH3に調製し固相抽出することにした。しかしAC-1は回収率ゼロであった。

#### 5) 固相抽出の溶出液の検討

pHの検討で固相として、C18とPS-2が適当と思われたので、C18とPS-2を用いて溶出液の検討を行った。溶出液は2mLずつ計10mL分取し、それぞれの分画の農薬濃度を測定した。

検液は、2,4-D、ベンタゾン、トリクロピルの1mg/Lの精製水10mLを用い、塩酸でpH3.0に調整した。試験液の溶媒濃度はアセトン3%になる。固相抽出の手順は、固相カートリッジをアセトン6mLで洗浄後、メタノール6mLで溶媒和した。その後、精製水3mLで洗浄し、農薬添加試料10mLを流した。精製水6mLで洗浄し、120分間吸引乾燥した。(吸引時間を多めにとった理由は溶出溶媒の検討に水溶性のアセトンを使用するためである。)

固相を乾燥させた後、溶出液を流し2mLずつ計10mL分集し、ジアゾメタンで誘導化した後、GC/MSで農薬を測定した。アセトン溶出液は、窒素パーズで乾固近くまで濃縮し、ヘキサミンに転溶しメチル化した。メチル化はサンプルに対し10%ジアゾメタン試薬を添加し、室温で60分静置した。また、ジアゾメタン試薬は、当日に調整したものを使用した。

表-3 に C18 における溶出液と溶出量の関係を示した。この結果、C18 に関しては、検討した全ての溶媒で初流の 2mL において 98%以上が溶出していた。これより、溶出液量は 6mL 程度で十分であると考えられた。また表-4 に PS2 における溶出液と溶出量の関係を示した。この結果、PS2 はアセトンが適していたが、アセトン-ヘキサン混液でも 10mL 使用すれば十分溶出することがわかった。

#### 6) 回収率の検討

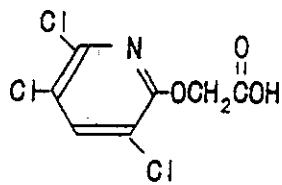
##### ○ C18 による方法

原水（濁度 5.6、電気伝導度 13.9）をガラス繊維ろ紙で濾過し、塩酸（1+9）を添加し pH を 3.2 にした。6000mL の原水に 10mg/L の標準混液を 600  $\mu$ L（6  $\mu$ g）添加した。このときの農薬濃度は、1  $\mu$ g/L になる。オートトレースで 1000mL のサンプルを濾過し、乾燥後溶出は手動でおこなった。溶出液は、アセトン：ヘキサン（30：70）を 8mL 使用した結果を表-5 に示す。

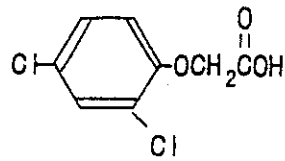
トリクロピルは回収率 93%でこの手法で十分満足できる結果を得た。しかし、2,4-D とベンタゾンでは回収率が 70%以下で、C18 による 1000 倍濃縮は問題があると考えられ、固相にサンプルを通すのに 100 分かかったため、破過による回収率の低下と考えられる。しかしアセトン溶出においてはほぼ 90%近い回収率であった。

##### ○ PS-2 による方法

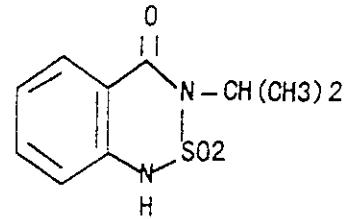
精製水を試料として C18 と同様な方法で回収率を求めた。固相の乾燥は Auto trace で 60 分窒素をパージした結果を表-6 に示す。



Triclopyr



2,4-D



Bentazone

図-1 各農薬の構造式

表-1 各物質の保持時間と Quan Mass

Analyte	Rt	Quan Mass
Acenaphten-d10*	11:17	162
Antracene-d10*	17:32	188
2,4Dメチルエステル	14:10	234 199
トリクロピルメチルエステル	15:19	210 269
ベンタゾンメチルエステル	19:11	254 212

\* Internal Standard

表-2 pH調整による回収率(%)の変動

メチルエステル	pH				
	3.0	4.0	5.0	7.0	
ENV	2,4D	0.0	0.0	9.4	0.0
	トリクロピル	19.9	14.4	14.6	0.0
	ベンタゾン	5.6	4.7	4.8	0.0
C <sub>18</sub>	2,4D	64.1	18.5	10.3	0.0
	トリクロピル	98.2	59.5	18.5	0.0
	ベンタゾン	102	61.1	9.2	0.0
PS2	2,4D	112	23.1	19.5	0.0
	トリクロピル	134	50.5	38.8	0.0
	ベンタゾン	106	68.5	27.8	0.0

試料: 0.01mg/l 精製水100ml

溶出液: アセトン・ヘキサン混液 (30:70) 5ml

Background Subtract C:\GCQ\DATA\MIX3\71824D3 Date: 07/18/97 19:30:19  
 Comment: STD 500PG  
 Average of: 674 to 678 Minus: 666 to 670 100% = 30741

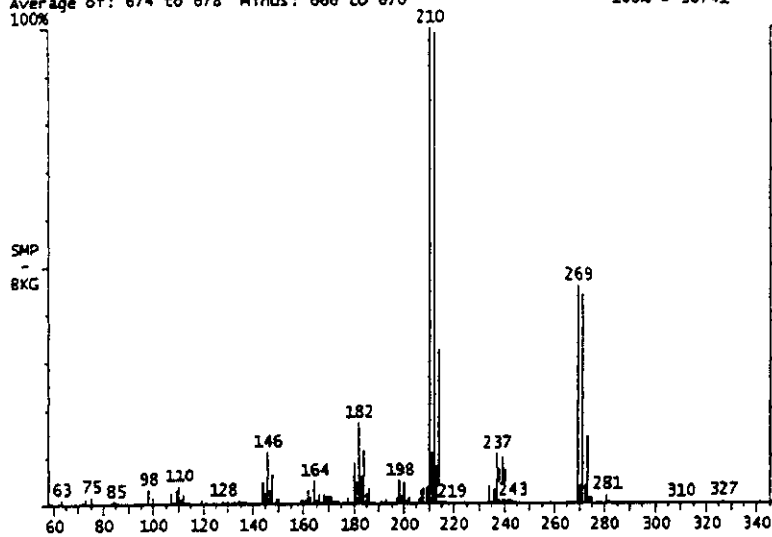


図-2 トリクロビルメチルエステルのスペクトル

Background Subtract C:\GCQ\DATA\MIX3\71824D1 Date: 07/18/97 18:22:14  
 Comment: STD1000PG  
 Average of: 604 to 608 Minus: 623 to 627 100% = 40761

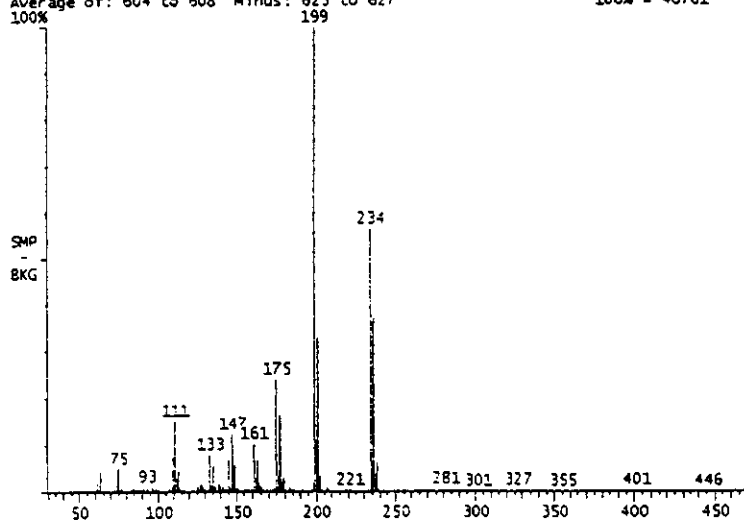


図-3 2,4-Dメチルエステルのスペクトル

Background Subtract C:\GCQ\DATA\MIX3\71824D1 Date: 07/18/97 18:22:14  
 Comment: STD1000PG  
 Average of: 908 to 912 Minus: 928 to 932 100% = 60800

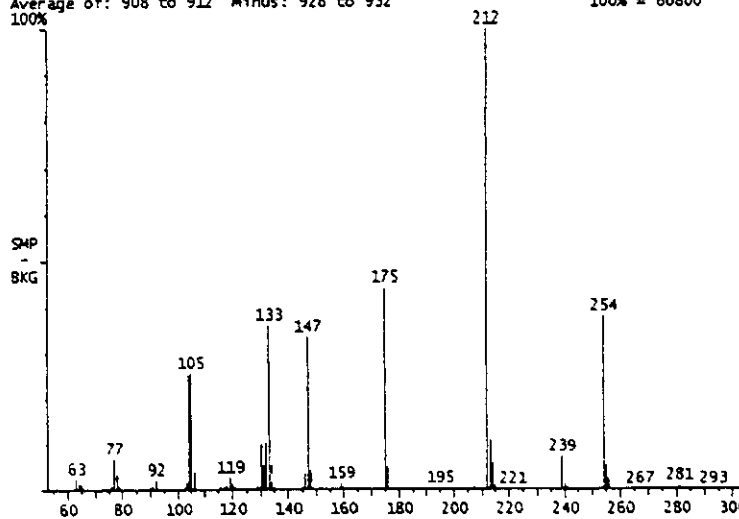


図-4 ペンタゾンメチルエステルのスペクトル