

を希釈した。1,4-ジオキサン-d8 標準液は、アセトニトリルで 10 μ g/ml になるように標準原液を希釈した。この 200 μ g/ml 1,4-ジオキサン標準液の該当するそれぞれの容量に、各濃度毎に 10 μ g/ml 1,4-ジオキサン-d8 標準液を 100 μ l 添加した後、ジクロロメタンを用いて 0.04 ~ 1 μ g/ml となるように希釈した標準液濃度系列を作成した。

添加回収試験用の 1,4-ジオキサンは 10 μ g/ml になるように標準原液をアセトニトリルで希釈して作成した。

3) 試験方法

検体約 4g を 500ml 容のなす形フラスコに採取し、精製水 150ml, 10 μ g/ml 1,4-ジオキサン-d8 標準液 100 μ l 及び消泡剤数滴を加えた後、水蒸気蒸留を行った。留液を 300ml 分取して、加圧型固相抽出用定流ポンプ (Sep-Pak コンセントレーター Plus; ウォーターズ社製) を用いて固相 Sep-Pak AC-2 (ウォーターズ社製) を 2 連結したものに、10ml/min の速度で通水した。通水後、さらに精製水を 10ml 通水し、固相を洗浄した。窒素を通気して固相から水分を除去した。Sep-Pak Dry (ウォーターズ社製) を Sep-Pak AC-2 の下につけ、ジクロロメタン 5ml を用いて吸着した 1,4-ジオキサンを溶出した。溶出液は、窒素気流下で 1ml に濃縮し、試験溶液とした。

この試験溶液 2 μ l をガスクロマトグラフ-質量分析計に注入し、ガスクロマトグラフ-質量分析法により 1,4-ジオキサンの定量を行った。

なお、Sep-Pak AC-2 は 2 個連結して、ジクロロメタン 20ml, アセトン 30ml, 精製水 40ml を用いて順次コンデショニングを行ったのち使用した。Sep-Pak Dry はジクロロメタン 20ml を用いてコンデショニングを行ったのち用いた。

4) ガスクロマトグラフ-質量分析計操作条件

機種: HEWLETT - PACKARD 社 6890/5973 型

カラム: TC-WAX (ジーエルサイエンス社製) ϕ 0.25mm X 60m, 膜厚 0.5 μ m

注入方法: パルスドスプリットレス (パルス圧; 400kPa, パルス時間; 1 分間)

試料注入口温度: 220 $^{\circ}$ C

昇温条件: 60 $^{\circ}$ C (1 分間保持) - 10 $^{\circ}$ C/分 - 150 $^{\circ}$ C

ガス流量: ヘリウム 1ml/分

イオン源温度: 230 $^{\circ}$ C

イオン化電圧: 70 V

イオン化法: EI

設定質量数: m/z 58, 88 (1,4-ジオキサン)

m/z 64, 96 (1,4-ジオキサン-d8)

3. 3. 研究結果

1) 1,4-ジオキサン-d8 をサロゲートとして用いた本試験での検出限界は、最終容量 1ml の試験溶液の濃度で 0.04 μ g/ml であった。従って、食品調製試料における検出限界は、 $0.04 \mu \text{g/ml} \times 1\text{ml (最終液量)} \div 4 \text{g (食品調製試料量)} = 0.01\text{ppm}$ となる。

2) 食品調製試料を用いずに、同様の操作を行い、最終試験溶液 1ml を調製した。この試験溶液から 2 μ l をガスクロマトグラフ-質量分析計に注入した結果、0.04 μ g/ml 以上の濃度は検出されなかった。従って、本操作の全処理を通した空試験は検出限界以下で

あった。

3) 食品調製試料約 4 g を 500ml のなす形フラスコに分取し、精製水 150ml、 $10 \mu\text{g/ml}$ 1,4-ジオキサン-d8 (アセトニトリル溶液) $100 \mu\text{l}$ 、 $10 \mu\text{g/ml}$ 1,4-ジオキサン (アセトニトリル溶液) $20 \mu\text{l}$ 及び消泡剤数滴を加えた後、試験方法に示した方法と同様に操作し、試験溶液 1ml を調製した。この試験溶液から $2 \mu\text{l}$ をガスクロマトグラフ-質量分析計に注入し、定量した。表 10 に 1,4-ジオキサンの回収率を示す。

表10 1,4-ジオキサン回収率

食品群	添加回収率 (%)
I 群	104
II 群	101
III 群	105
IV 群	101
V 群	106
VI 群	100
VII 群	100
VIII 群	108
IX 群	99
X 群	102
X I 群	104
X II 群	111

この結果から、 $0.2 \mu\text{g}/4\text{g}$ の濃度以下であれば、定量測定には問題ないことが明らかとなった。

4) 食品調製試料 4g を 500ml のなす形フラスコに分取し、精製水 150ml、 $10 \mu\text{g/ml}$ 1,4-ジオキサン-d8 (アセトニトリル溶液) $100 \mu\text{l}$ 及び消泡剤数滴を加えた後、試験方法に示した方法と同様に操作し、試験溶液 1ml を調製した。この試験溶液から $2 \mu\text{l}$ をガスクロマトグラフ-質量分析計に注入し、1,4-ジオキサンを定量した。表 11 に 1,4-ジオキサンの定量結果を示す。

先に述べたように、検出限界を食品 1 g に対して 0.04ppm としたときに検出できなかった。

表11 1,4-ジオキサン定量結果

食品群	定量結果
I群	検出せず
II群	検出せず
III群	検出せず
IV群	検出せず
V群	検出せず
VI群	検出せず
VII群	検出せず
VIII群	検出せず
IX群	検出せず
X群	検出せず
XI群	検出せず
XII群	検出せず

3. 4. 考察

食品調製試料は、調理を要するものについては、加熱調理を行なった。例えば、米類は炊飯し、野菜類は煮る、肉や魚類は焼くなどの実際の食事を想定して調理した。また、ミキサーで均一化する際、混ざりにくいものに対しては、精製水を加えた。詳細な補正計算は省略するが、実際に抽出・濃縮に用いた食品調製試料 4g が添加した精製水と調理により変化した重量を補正し、調理前の重量を求めた（表 12）。例えば、I群の場合は、調理前の重量が 894g であった。ご飯を炊いた後、1715g となっていた。このままでは均一にできなかったために、ご飯 600g に対して精製水 400g を加えてミキサーにより均一化した。従って、計算は、 $4 \div (1715.0 + 1143.3) \times 894 = 1.25(\text{g})$ となる。

表12 測定に使用した食品重量の補正計算

食品群	調理前重量(g)	ミキサーで均一化する際に加えた精製水(g)	調理後重量(g)	調理前使用重量(g)
I群	894.0	1143.3	1715.0	1.25
II群	1061.6	600	1157.5	2.42
III群	202.8	100	202.8	2.68
IV群			変化なし	
V群	727.9		400.2	7.27
VI群			変化なし	
VII群	605.4		609.0	3.98
VIII群	1237.8		1143.7	4.33
IX群			変化なし	
X群	550.2	300	524.0	2.67
XI群	608.9		908.9	2.68
XII群			変化なし	

食事から摂取する可能性のある 1,4-ジオキサンの摂取量を、平成 9 年度特別集計食品群別栄養素摂取量（地域ブロック別）の結果にもとづき、国民栄養調査食品群別表に従って、群別摂取量から算定を試みた（表 13）。全ての群において検出限界未満であったため、最大摂取量は食品調製試料 4g あたり $0.04 \mu\text{g}$ と仮定して算出を行った。例えば、I 群では、調製前重量が 1.25g、摂取量 153.1g であることから、 $153.1(\text{g}) \div 1.25 \times 0.04 = 4.89(\mu\text{g})$ と算出される。この結果から、食事から合計で、最大と見積もって 1,4-ジオキサンを $16.17 \mu\text{g}$ 摂取していることとなる。発がんリスクから算定された一日耐用摂取量は、 $16 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日という数値が提案されている。この数値を用いて計算すると、体重 60kg のヒトは、一日 $16 \times 60 = 960 \mu\text{g}$ の摂取が許容できることとなる。従って、一日摂取できる量の約 1.7% を食事を通して摂取している計算となる。

表13 1,4-ジオキサンの最大摂取量

食品群	調理前使用重量(g)	摂取重量(g)	1,4-ジオキサン最大摂取量 (μg)
I 群	1.25	153.1	4.89
II 群	2.42	17.6	0.29
III 群	2.68	33.8	0.50
IV 群	4.00	19.4	0.19
V 群	7.27	66.7	0.37
VI 群	4.00	131.0	1.31
VII 群	3.98	100.9	1.02
VIII 群	4.33	98.9	0.91
IX 群	4.00	199.8	2.00
X 群	2.67	91.7	1.37
X I 群	2.68	123.7	1.85
X II 群	4.00	146.0	1.46

さらに、陰膳方法により我が国の食品からの摂取レベルの実態を把握し、ヒトの健康に係る 1,4-ジオキサン許容摂取量に占める水道水と食品の寄与を明らかにするための資料を整えていく予定である。

IV. 非イオン界面活性剤の発泡特性および実態調査等

1. 非イオン界面活性剤分析法の検討

1. 1. はじめに

- ①これまで界面活性剤の使用は、主に陰イオン界面活性剤(LAS)等であったことから、水道の水質基準では発泡による利水障害の観点から、1966年メチレンブルー活性物質(MBAS)としてLASに対して0.5mg/Lの基準値が設定された。1992年、発泡の抑制を確実にするため0.2mg/Lに強化された。非イオン界面活性剤は、洗浄用他、その多用途性から年々生産量が増加しており、環境中に排出される可能性は高くなっているにもかかわらず、その存在実態や処理特性は不明であり、水質基準や環境基準は設定されていない。
- ②実際1992年には埼玉県において、工場から河川に排出された非イオン界面活性剤により、水道水が発泡する事故も発生している。
- ③非イオン界面活性剤のうち、アルコールエトキシレート(AE)やアルキルフェノールエトキシレート(APE)の発泡性はLASよりも高く、水道原水中に流入した場合発泡等による利水障害が発生しやすいといわれている。
- ④また、APEの生分解物であるノニルフェノール(NP)等は内分泌かく乱作用が懸念されており、発泡性のみならず健康影響の面からも無視できなくなっている。

本研究では、水道水源水域及び浄水処理過程における、非イオン界面活性剤の挙動を把握し、水道における界面活性剤対応に資するため分析法の確立、実態調査を行った。

1. 2. 研究目的

非イオン界面活性剤は種類も多く、生態学における魚類等に対する毒性も極めて低いレベルで影響が現れることから、低濃度の測定が求められる。このことは、分析化学上多くの矛盾をかかえるものになる。そこで、非イオン界面活性剤をトータルとして評価する比色法について検討を行った。

1. 3. 研究方法(PAR法)

PAR法は、図1に示すように、試料水からトルエン抽出後、Coとチオシアンとして錯体を形成させ発色させるもので、簡単に総量を把握するのに適している。

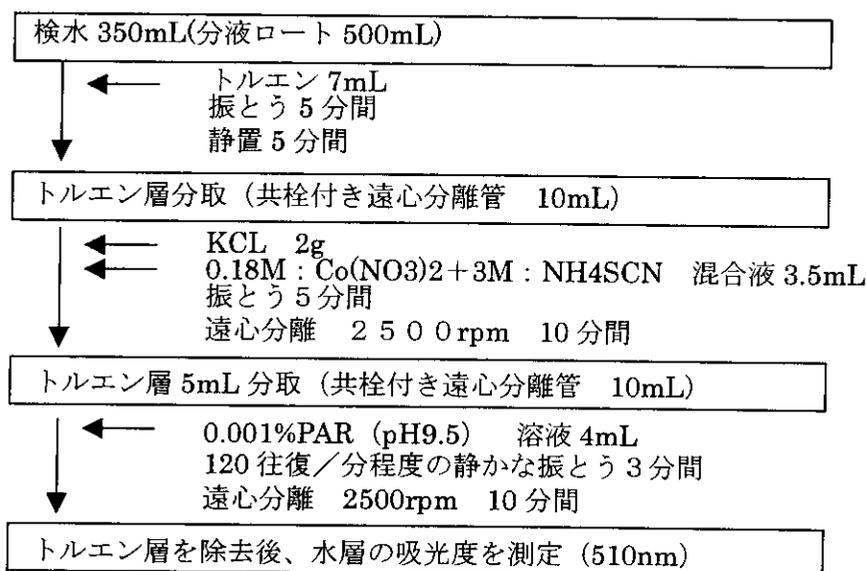


図1 PAR法のフローシート

1. 4. 研究結果及び考察

1. 4. 1. 各種分析方法の検討

現在、非イオン界面活性剤を測定するため、何種類かの試験方法が提案されている。表1に示した5種類の試験方法に大別され、このうち比色法には4種が利用されている。PAR法と鉄法は非イオン界面活性剤(AE、APE等)を総体として測定する方法であるが、どちらもエチレンオキサイド(EO)の付加モル数により感度の変化が大きく、全ての非イオン界面活性剤を測定する事は出来ない。定量下限値は、PAR法: $20 \mu\text{g/L}$ 、鉄法: $10 \mu\text{g/L}$ とほぼ同程度である。

ELISA法は、抗原抗体反応を用いた測定法であり、AEとAPEを分別定量することが出来る。定量下限値は $20 \mu\text{g/L}$ である。

LC/MS法は非イオン界面活性剤を個々に分別定量する方法で、物質により感度は異なるが適当な標準物質により定量が出来る。しかし、現在全ての標準物質がそろっておらず、分析機器は高価である。定量下限値は、 $1 \sim 6 \mu\text{g/L}$ 、濃縮により $0.002 \sim 0.02 \mu\text{g/L}$ である。

表1 非イオン界面活性剤の分析法

種 類	定 量 下 限 値	概 要
比色法		
カリウムテトラチオシアン酸亜鉛 (Ⅱ) 法	0.05mg/L、150mL	溶媒抽出法、AAS、1993 上水試験法
テトラチオシアンコバルト (Ⅱ) 酸法	0.05mg/L、1 L	溶媒抽出法、VIS、1993 上水試験法
PAR 法	0.02mg/L、350mL	溶媒抽出法、VIS
チオシアン酸鉄法	0.01mg/L、500mL	固相抽出法、VIS
臭化水素酸分解-GC 法	0.005mg/L、1 L	ガストリッピング法、GC、衛生試験法
HPLC 法 (誘導体化法など)	$\mu\text{g/L}$ レベル、1 L	溶媒抽出法、固相抽出法、LU、UV
LC/MS 法	ng/L レベル、1L	固相抽出法、MS
ELISA 法	0.02mg/L	

1. 4. 2. PAR法

PAR 法は、図1に示すように、試料水からトルエン抽出後、Co とチオシアンとして錯体を形成させ発色させるもので、簡単で総量を把握するのに適している。

ヘプタオキシエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテルを標準物質として用いた時の定量下限値は0.02mg/L (CV値は10%以下)であった。また、0~0.2mg/Lまでは直線性が得られた。

1. 4. 3. 界面活性剤の平均エトキシ付加モル数と発色性

アルキルフェノールのエトキシレート付加モル数によって発色強度が異なることが考えられることから、付加モル数と発色強度を比較したところ図2のようである。

アルキルフェノールエトキシレートでは(APE)では平均エトキシ付加モル数が10の時、アルキルエトキシレート(AE)では平均エトキシ付加モル数が7~8の時に最大の発色を示した。また、同じ平均エトキシ付加モル数ではAPEとAEには発色強度の差はなかった。

1. 4. 4. 共存物質の影響

共存物質の存在による発色に与える影響をドデシルベンゼンスルホン酸、ポリエチレングリコール、鉄、銅等を用いて比較したが、いずれの存在においても発色に影響することはみられなかった。

以上のことより、PAR法が環境での分解によるエトキシの付加モル数の減少によって発色強度は低下することはみられるが、共存物質による影響も少なく、安定した発色が得られることが明らかとなった。

1. 4. 5. ELISA 法

ELISA 法を用いた非イオン界面活性剤の測定フローを図3に示した。測定対象には、家庭用、産業用の洗剤として広く利用されている非イオン界面活性剤のうちエーテル系のアルキルエトキシレート (AE 型、C12EO7) とアルキルフェノールエトキシレート (APE 型、NPEO10) を用い、これら2種類を分別定量した。なお、参考として陰イオン界面活性剤である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸 (LAS、C12) も ELISA 法で測定した。

その結果、検量線は直線性を示し、定量限界値は 0.02mg/l であった。(固相抽出による濃縮・生成を省略)

測定に要する時間は、検体数によって異なり、2.5~3 時間程度を要したが、1 試料当たりの繰り返し回数によって異なるものの 25~40 検体の同時分析が可能であった。

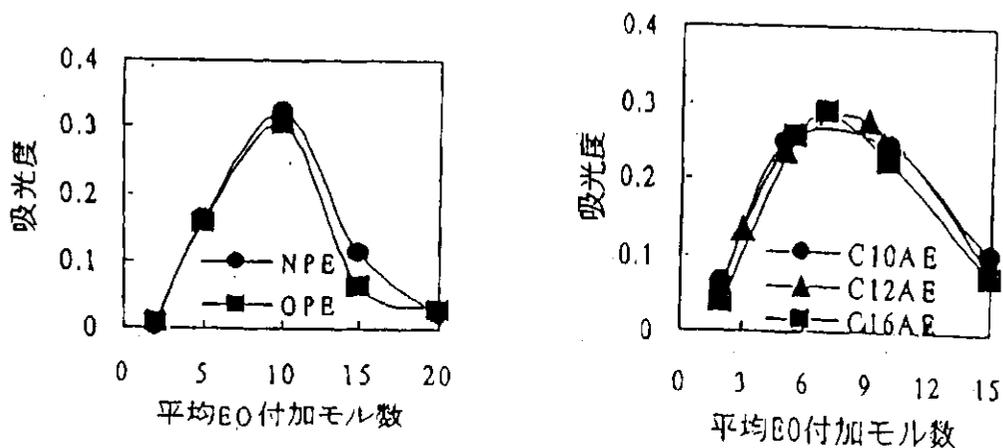


図2 APE・AE の平均付加モル数と吸光度の関係

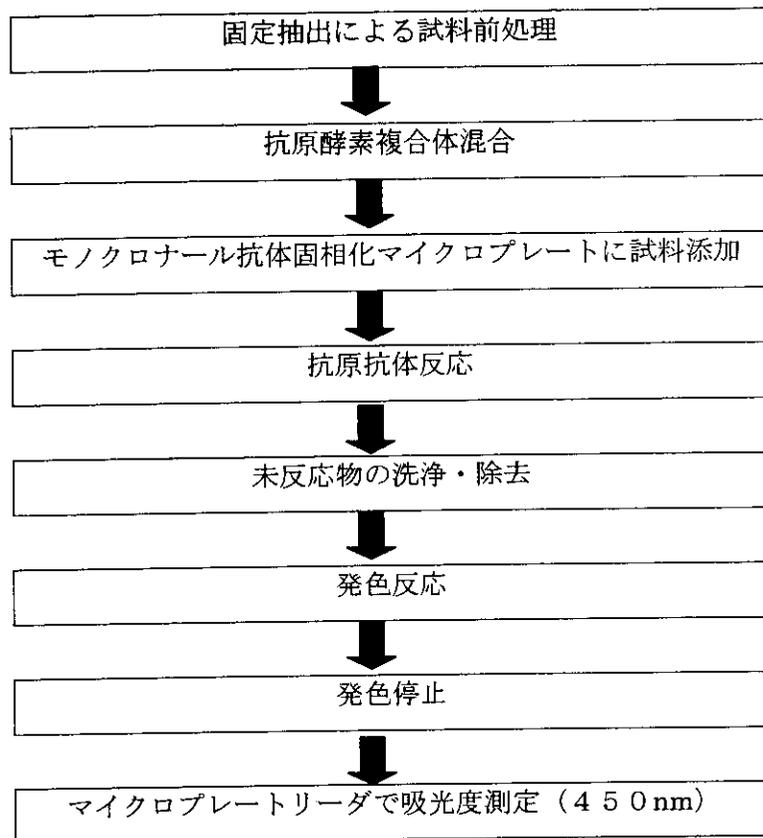


図3 ELISA法の測定フロー

2. 界面活性剤の発泡特性

2. 1. 研究目的

水道水や河川水等の発泡の原因となる界面活性剤は、生産量も多く、使用後は河川や海域に排出されるので、現在は発泡性の観点から陰イオン界面活性剤（アニオン）として 0.2mg/L の基準値が設定されている。一方、近年、非イオン界面活性剤（ノニオン）は他の界面活性剤などと相溶性が高く、乳化、分散、可溶化、浸透、湿潤作用に加え、安全性や経済性にも優れていることから、世界的に需要量が年々増加しており、アニオンの使用量を超える勢いである。しかしながら、哺乳動物に対する毒性が低いものの、発泡性は陰イオン界面活性剤よりも強いことから、浄水処理における障害が予想され、環境水中や水道水中への混入の可能性が懸念される。これらの状況から、陰イオン界面活性剤のみが水質基準として設定されていることは、極めて不具合であり、非イオン界面活性剤についても現行の基準値を見直す時期にきているものと考えられる。

本研究では、界面活性剤による水環境での汚染は、毒性より、発泡等の利便性から問題が生ずると考え、水質管理の1つとして水道水の発泡の観点から、種々の界面活性剤（特にノニオン）について様々な条件で発泡性試験を行い、その特性を明らかにすることを目的とした。

2. 2. 研究方法

2. 2. 1. 供試試料

ノニオンにはアルキルエーテル系 9 種類(C₁₀AE5、C₁₀AE10、C₁₀AE15、C₁₂AE5、C₁₂AE9、C₁₂AE15、C₁₆AE5.5、C₁₆AE10、C₁₆AE15)、ノニルフェノール系 3 種類(NPE10、NPE15、NPE20)、オクチルフェノール系 3 種類(OPE10、OPE15、OPE20)の計 15 種類を用いた。アニオンには LAS、DBS(C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na)、AES(C_{12/14}・EO2)、AS(C_{12/14/16})、SDS(CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na)の 5 種類を用いた。

2. 2. 2. 試験方法

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4に示す。所定濃度の試料水溶液 200mL を所定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 1、3、5 分後の高さを泡の安定度とした。

また、上記のロスマイルス法以外に、一部の界面活性剤について、200mL 共栓付三角フラスコに所定濃度の試験水を取り、pH7 の条件の下で、15 秒間手で激しく振とうし、静置

直後、3、5分後の泡の高さ、発泡の状態を観察する簡易発泡試験も併せて行った。

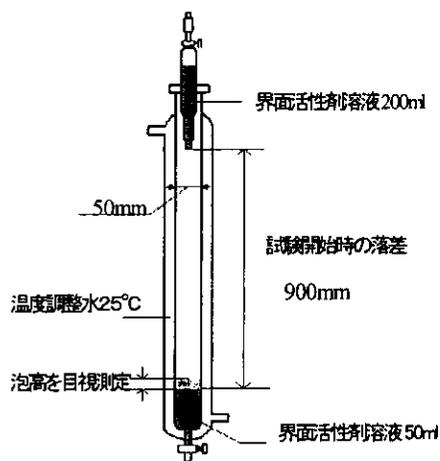


図4 ロスマイルス法試験装置

2. 3. 研究結果および考察

2. 3. 1. 種類による起泡力および安定度の違い

○ロスマイルス法

非イオン界面活性剤の起泡力は $NPE > OPE > C_{12}AE > C_{10}AE > C_{16}AE$ の順であり、本試験における定量可能な発泡限界は $0.05 \sim 0.1 \text{ ppm}$ であった(図5)。一方、陰イオン界面活性剤は種類によってばらつきが大きく、起泡力は $AES > DBS > LAS \approx AS > SDS$ の順であった(図6)。また、5種類すべてにおいて $0.05 \sim 0.1 \text{ ppm}$ でわずかな泡立ちが確認されたが、本実験では定量が不可能であり、発泡限界は $0.3 \sim 5 \text{ ppm}$ であった。今回用いた界面活性剤の中で非イオン界面活性剤と AES の起泡力が高かったことから、エチレンオキシド(EO)の有無が起泡力と密接な関係がある可能性が認められた。

安定度は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、 $C_{16}AE$ を除いて種類による違いはほとんど見られなかった。しかしながら $C_{16}AE$ 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、 1 ppm 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。

○簡易発泡性試験

上記のロスマイルス法は比較的高濃度の試料の発泡性には適している試験法であるが、

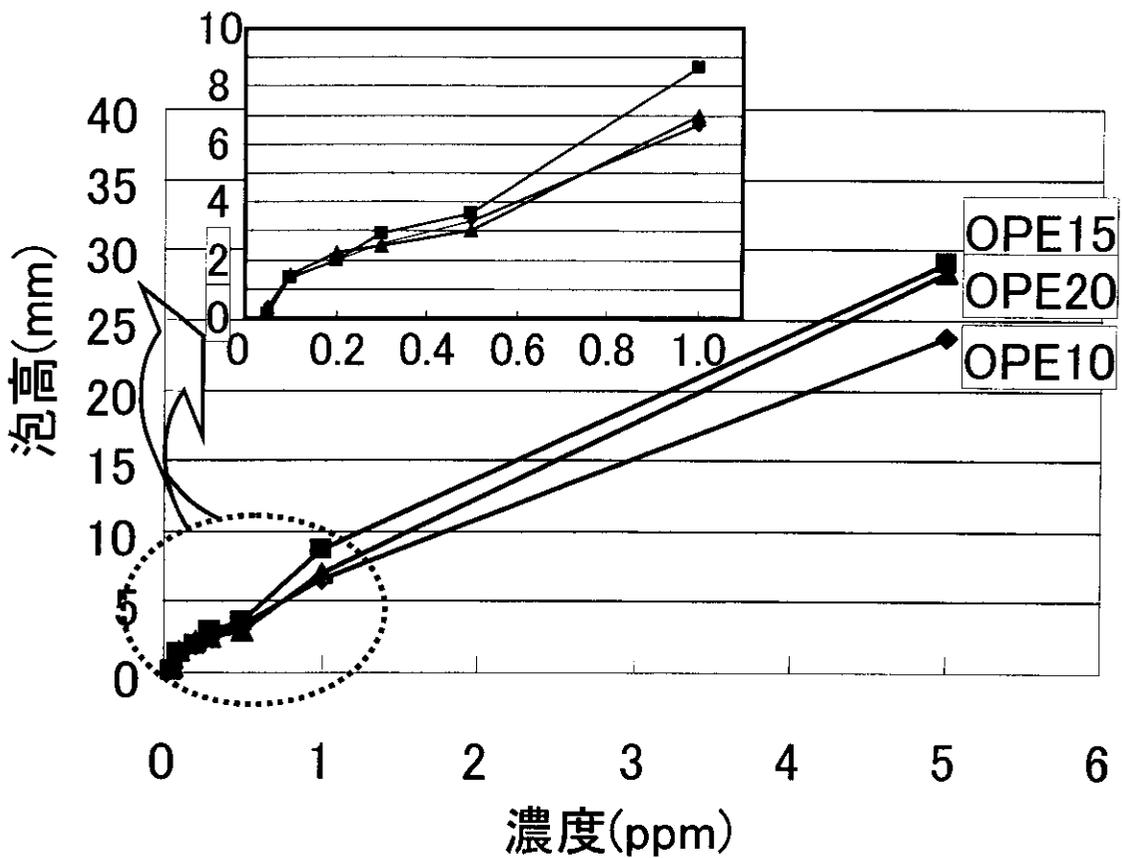
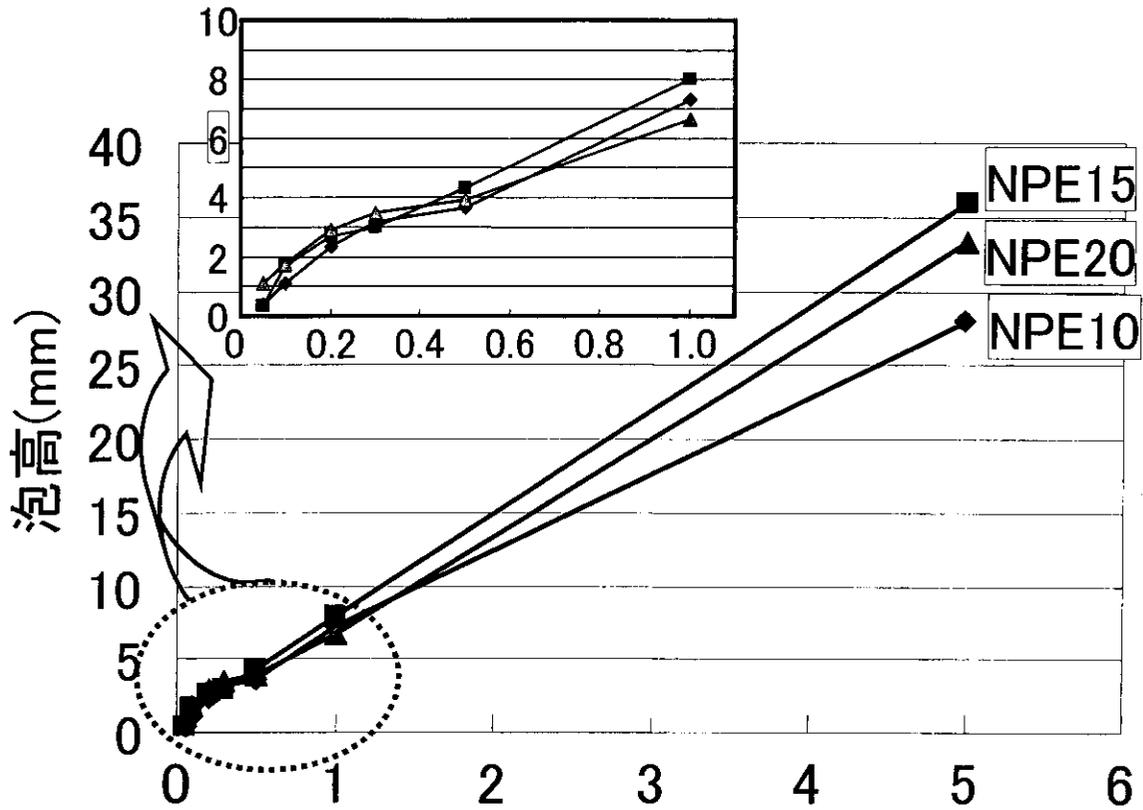


図-5(1) APEにおける濃度と起泡力の関係

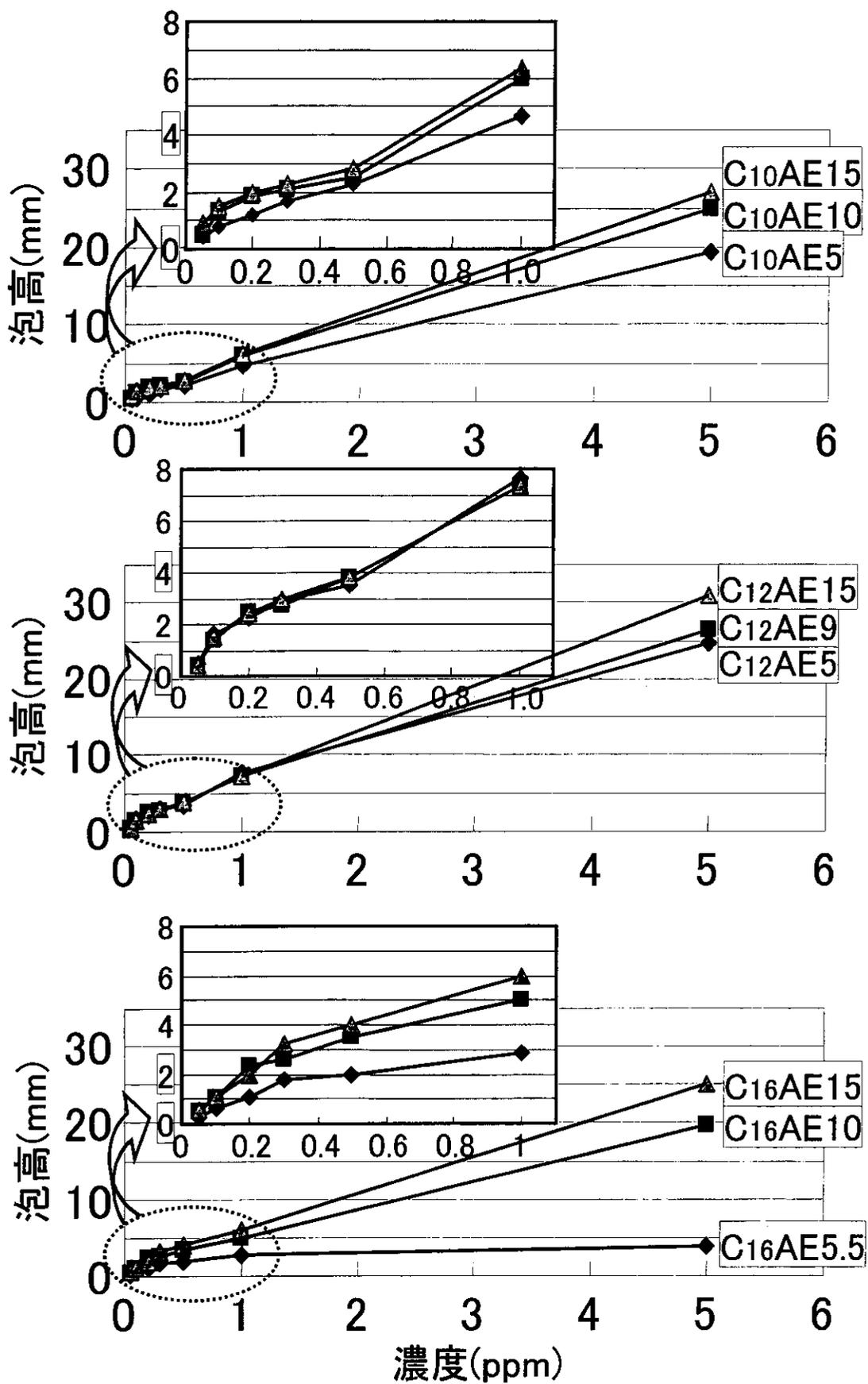


図-5(2) AEにおける濃度と起泡力の関係

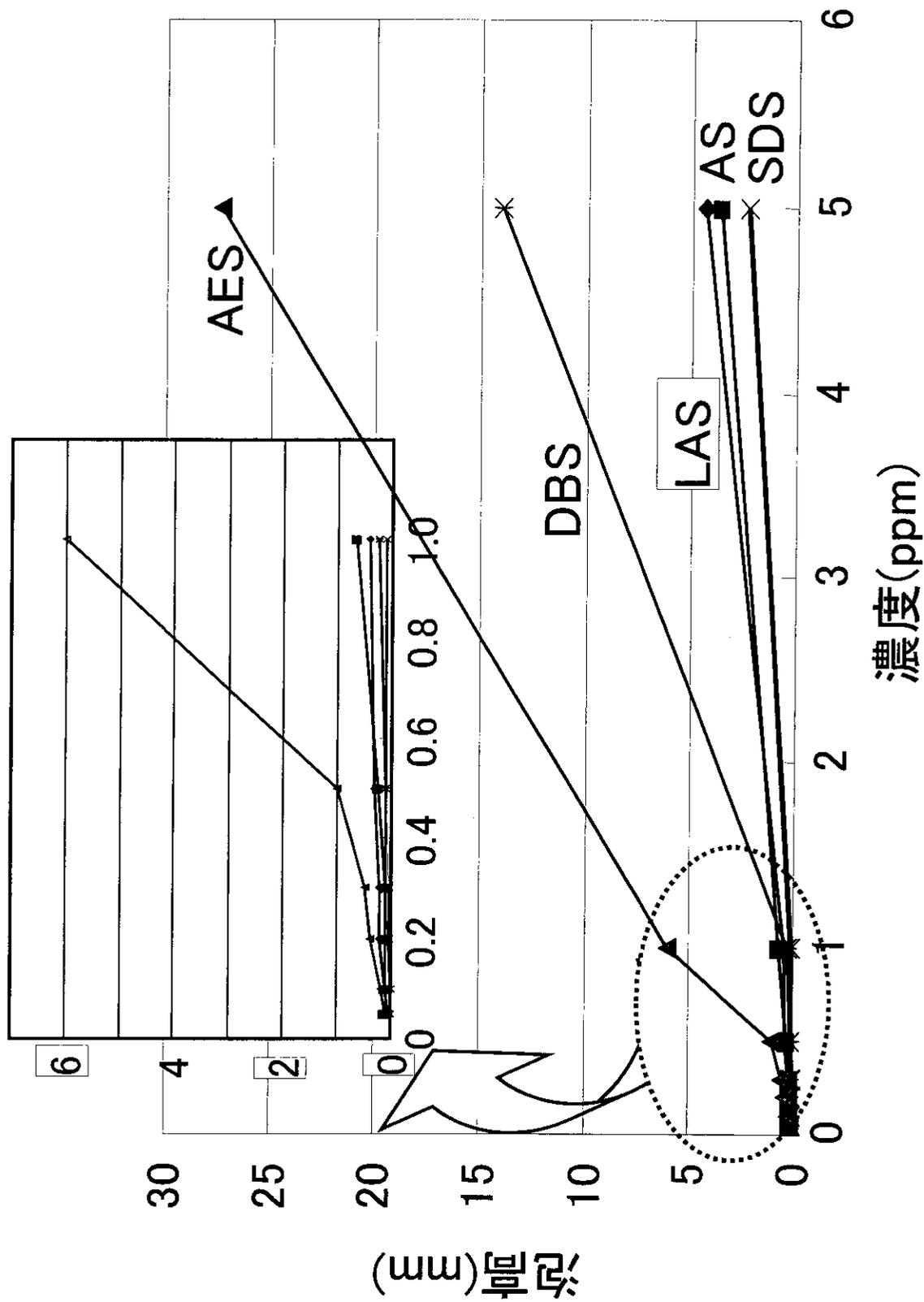


図-6 陰イオン界面活性剤の濃度と起泡力の関係

低濃度においては、十分な発泡性が得られない。そこで、試料を強く攪拌する簡易法でも検討した。

その結果、非イオン界面活性剤の場合、最小発泡限界濃度（泡高 1mm 以下）は、23℃で 0.01~0.03ppm、1mm 以上を限界濃度とした場合には、0.05~0.1ppm であり、後者の場合にはロスマイルス法による結果と一致した。また陰イオン界面活性剤の DBS についても同様であった。

2. 3. 2. EO の付加モル数と起泡力および安定度の関係

○ロスマイルス法

起泡力は EO 付加モル数が 5 から 15 まではモル数の増加に伴い、増加する傾向にあり、15 から 20 では減少する傾向にあった(図 7)。

安定度は 5 分後の泡高が低いため、ややばらつきが見られたものの、起泡力とほぼ同様の傾向が見られた(図 7)。

○簡易発泡性試験

起泡力は EO 付加モル数 10 程度が最大を示した。

2. 3. 3. 温度の変化に伴う濃度と起泡力および安定度の関係

○ロスマイルス法

15~30 度の間では、温度が高くなると起泡力もやや強くなる傾向が見られたが、顕著な差は見られなかった(図 8)。

安定度は温度の変化によって明確な差は見られなかった(図 8)。

○簡易発泡性試験

10℃と 23℃で起泡力を比較すると、0.05~0.2ppm の範囲で 23℃の方が 10℃よりも AE 系で 1.5~3.0 倍、NPE 系で 2.0~3.0 倍高く、水温による影響が明確に見られた。

2. 3. 4. 混合系での相加性、相乗性の有無

○ロスマイルス法

・ノニオンとアニオンの混合系

NPE15 と DBS を様々な比率で混合すると起泡力は相加以上の効果が見られた(図 9)。また、泡の安定度は NPE15 のみの場合より、NPE15 に対して DBS を 9:1、4:1、1:1 の割合で混合した場合で高く、1:4、1:9 においては NPE15 のみよりは低かったものの、DBS のみの場合よりも高かった。このことから、ノニオンとアニオンを混合することにより、

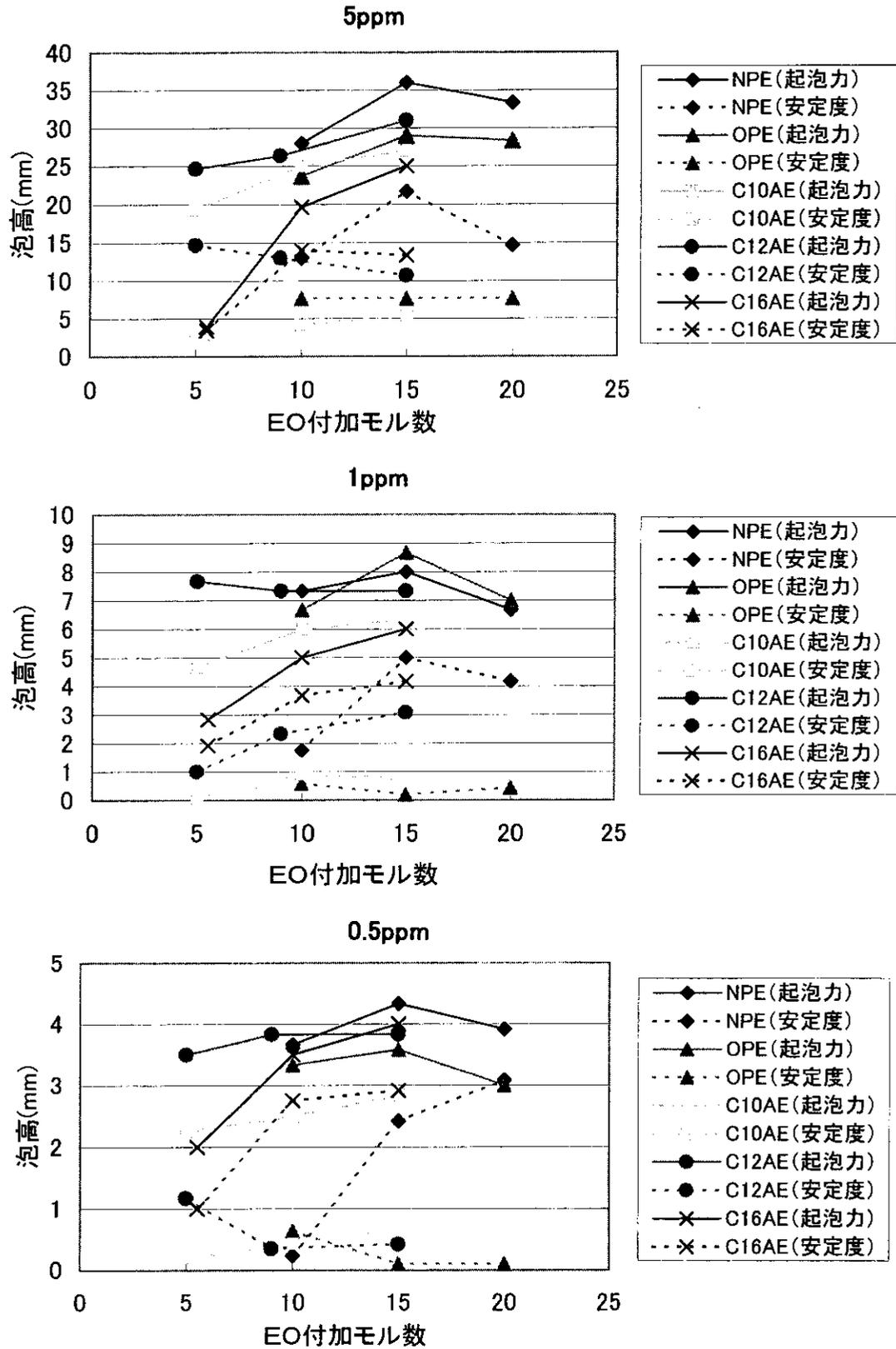


図-7 非イオン界面活性剤のEO付加モル数と起泡力および安定度の関係

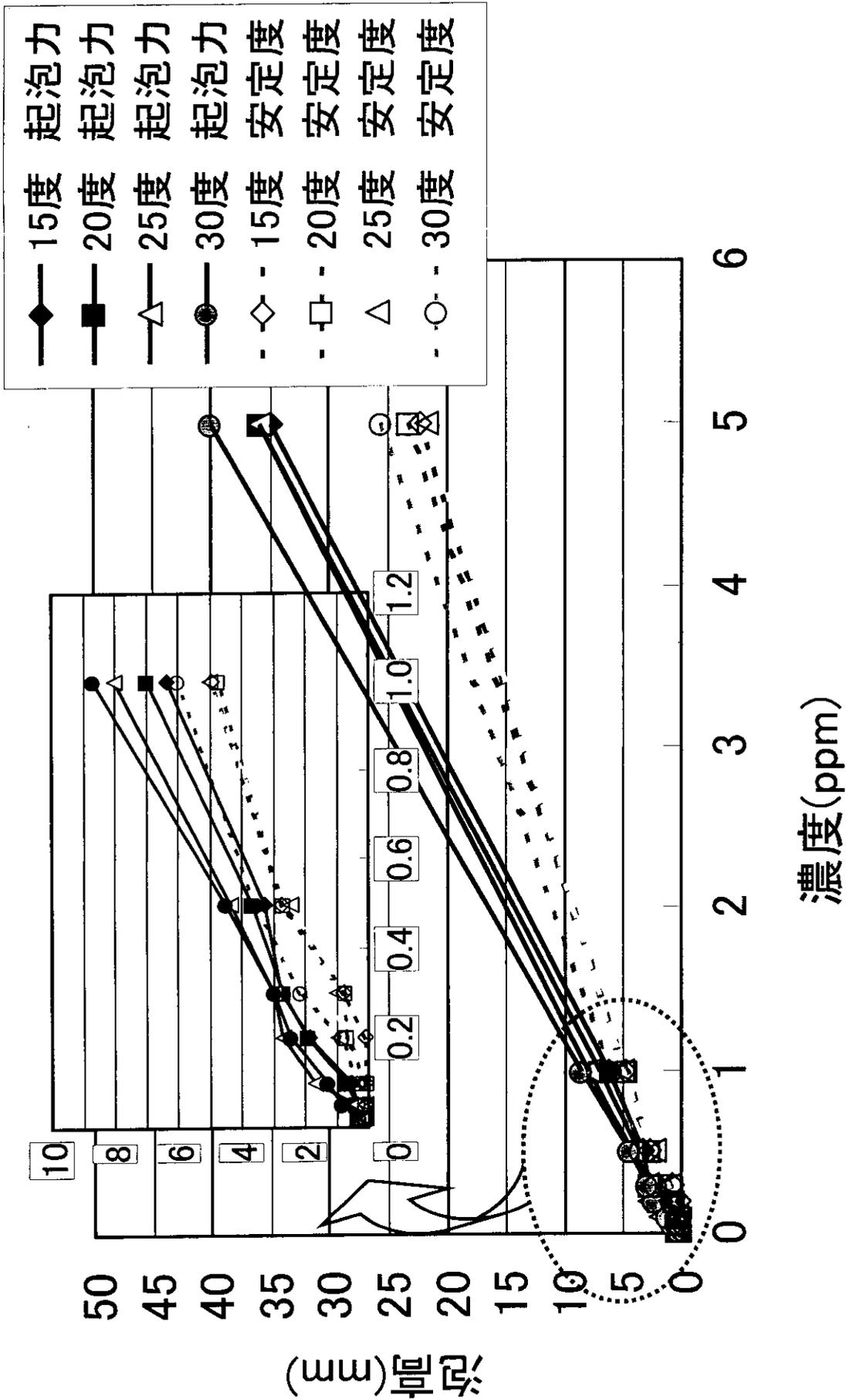


図-8 NPE15の温度変化に伴う濃度と起泡力および安定度の関係

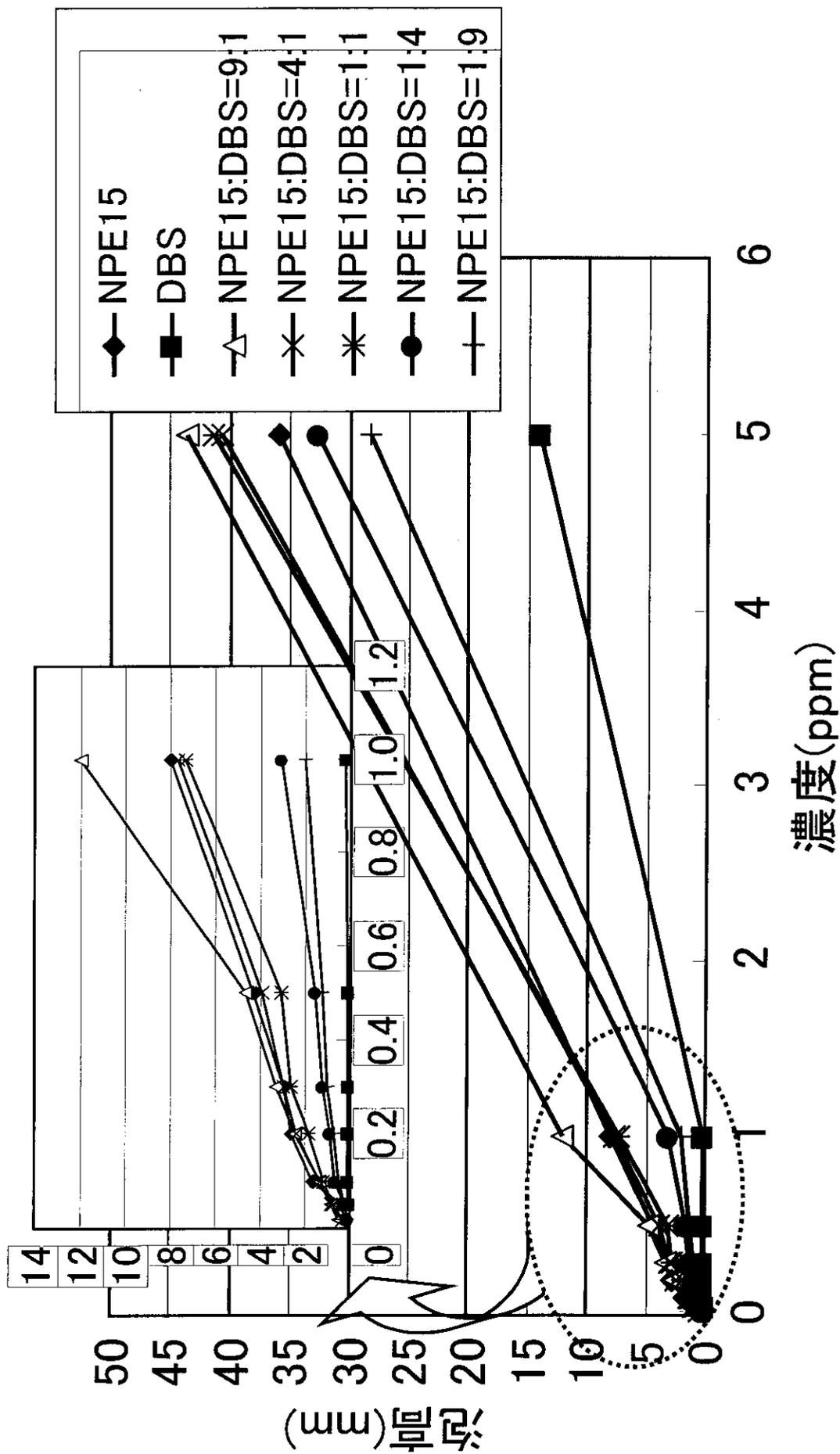


図-9 DBSとNPE15を混合した時の濃度と起泡力の関係

相加以上の効果が見られ、起泡力、安定度ともに増すと考えられる。

・ノニオンである NPE と AE の混合系

NPE15 と C₁₂AE15 を様々な比率で混合すると起泡力は相加以上の効果が見られた(図 10)。また、泡の安定度はノニオンとアニオンの混合系に比べるとかなり劣るもののやや増加する傾向が見られた。このことから、NPE と AE を混合することにより、相加以上の効果が見られ、起泡力、安定度ともにやや増すと考えられる。

○簡易発泡性試験

ノニオン(C₁₂AE9、NPE10)とアニオン(DBS)の混合系について、相乗(相加)効果が認められ、ロスマイルス法とほぼ同様の結果が得られた。

2. 4. 結論

発泡性についての検討では以下のようなことが明らかとなった

○ロスマイルス法

- (1)ノニオンの発泡限界は 0.05~0.1ppm であり、ノニオンはアニオンよりも約 3~10 倍、起泡力に優れていた。
- (2)EO 付加モル数は 15 程度が最も起泡力に優れていた。
- (3)温度が高くなると起泡力が高くなる傾向は見られたがそれほど顕著な差ではなかった。
- (4)ノニオンとアニオンの共存下ではおのおのが単独で存在する場合に比べて起泡力、安定度ともに増大した。また APE と AE の共存下においてもおのおのが単独で存在する場合に比べて起泡力、安定度ともにやや増加した。

○簡易発泡性試験

- (1) 最小発泡限界濃度(泡高 1mm 以下)は温度 23℃で 0.01~0.03ppm であった。また泡高 1mm 以上を発泡限界とした場合には 0.05~0.1ppm であった。
- (2) EO 付加モル数は 10 程度が最も起泡力に優れていた。
- (3) 10℃と 23℃を比較して、水温による影響が顕著に見られた。
- (4) ノニオンとアニオンの混合系について、相乗(相加)効果が認められた。

以上を総合すると何れにしても、本研究で明らかとした発泡特性と実際の環境動態を踏まえて界面活性剤の基準値を見直し、現在の基準値である 0.2mg/L 以下に定める必要があるといえる。また、非イオン界面活性剤をトータルとして測定する方法であるコバルト錯体法(PAR 法)が一部の非イオン界面活性剤を測定できないことから、界面活性剤を種類ごとに濃度規制するよりも、発泡性を総合的な指標として規制することも有効であると考えられる。

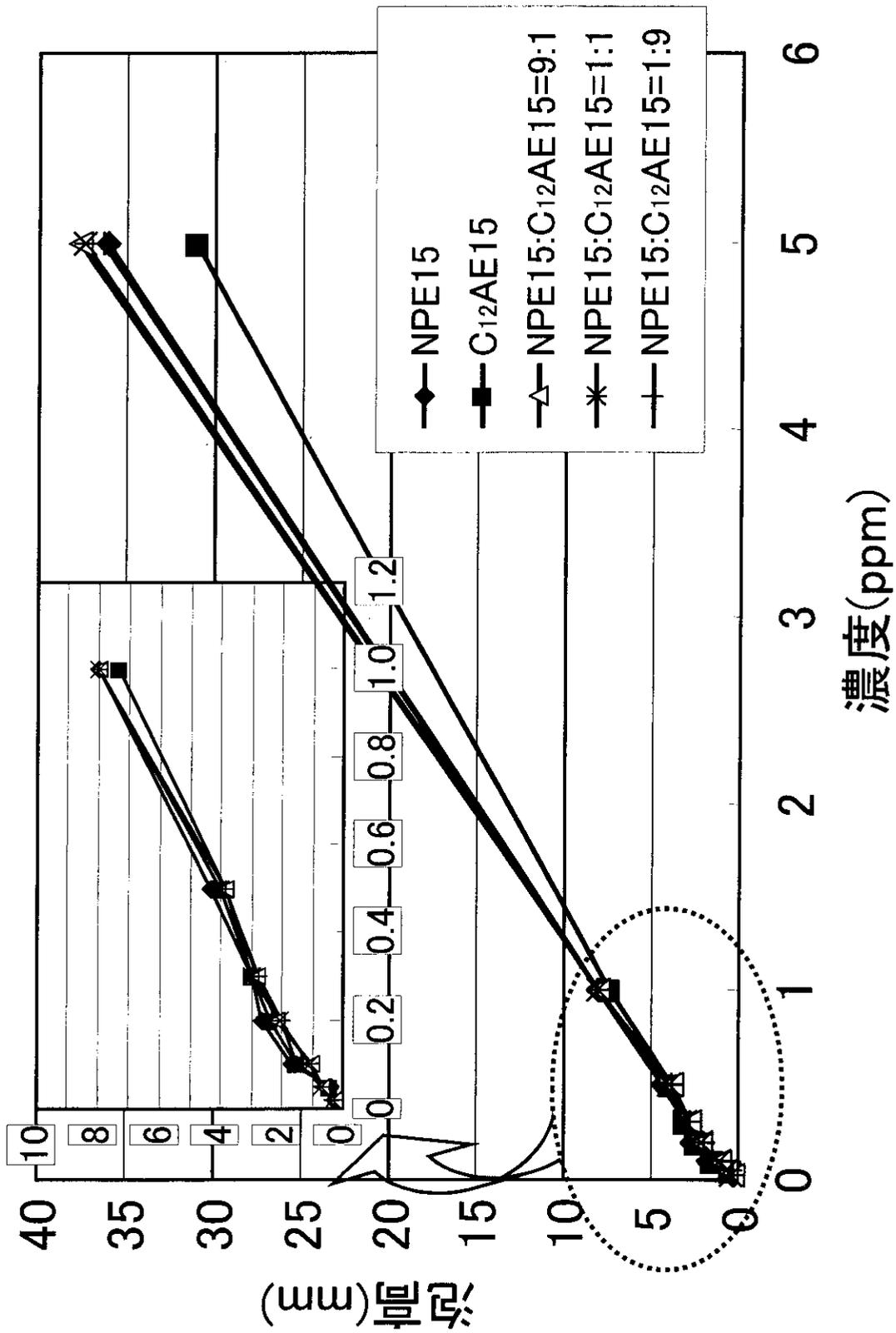


図-10 NPE15とC12AE15を混合した時の濃度と起泡力の関係