

東京都内河川水中の非イオン界面活性剤濃度

菊 地 幹 夫 池 袋 清 美 本 波 裕 美
(非常勤研究員) (非常勤研究員)

1 はじめに

界面活性剤の年間の生産量は約 120 万¹⁾ (1992 年) に達し、家庭用合成洗剤の他にもいろいろな用途で使われている。界面活性剤のうち陰イオン界面活性剤による環境汚染についてはこれまで多くの河川でメチレンブルー法により監視されてきたが、非イオン界面活性剤については測定河川もまた測定頻度も少ない。これは一つには従来最も一般的な JIS K 0102 工場排水試験方法によるチオシアン酸 (II) コバルト法では分析の感度が低く、また分析操作も煩雑でルーチン分析としては不十分であったからである。

そこで本研究では、毒性の高い溶媒であるベンゼンを使用せずに、かつ高感度、簡便で迅速な非イオン界面活性剤の分析方法を検討し、河川水への適用を図ることとした。非イオン界面活性剤の微量分析方法は JIS 法の他にもヨウ素ビスマス法、臭化水素酸分解法などが報告されているが、このうち JIS 法とのデータの連続性があると期待できる稲葉の方法¹⁾ を検討した。また非イオン界面活性剤の中でも残留性が高いことで知られているアルキルフェノール系非イオン界面活性剤 (以下 APE という。) については高速液体クロマトグラフィー (以下 HPLC という。) による分析を検討した。なお、米国では広範囲の河川で APE について水質・底質調査が行われ、調査 30 河川のうち 20 数% の河川の水質で $\mu\text{g}/\ell$ のレベルで APE が検出されている²⁾。

2 実験方法

(1) 非イオン界面活性剤の比色分析

基本的には稲葉の方法¹⁾ をそのまま使用した。本法による分析のフローを図 1 に示した。ただしブランクの吸光度を下げるために発色試薬 4-(2-ピリジルアゾ) レゾルシノール (以下 PAR という) の濃度を 1/10 にした。非イオン界面活性剤の濃度はポリオキシエチレンノニル

フェニルエーテル (エチレンキシド付加モル数: 約 10、東京化成工業³⁾、以下 NPE₁₀ という) に換算して表した。

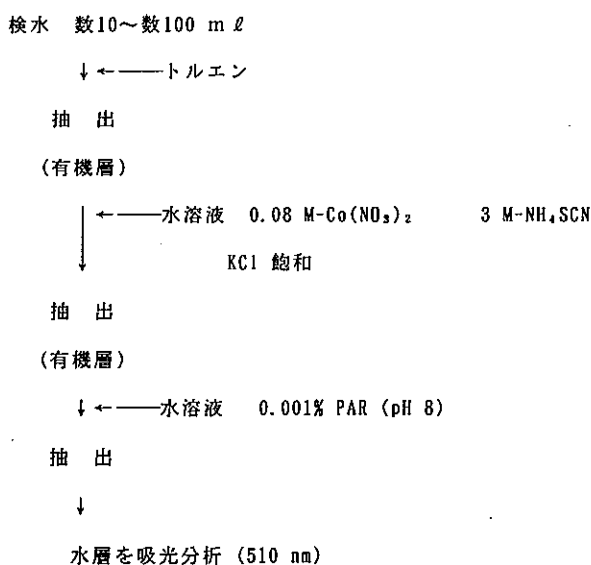


図 1 非イオン界面活性剤の比色分析方法

(2) APE の HPLC 分析

Bond Elute C₁₈ (バリアン) を用いて固相吸着法で河川水から分離濃縮した後、メタノールで溶離した。この溶離液を Ahelらの方法³⁾ にしたがって HPLC 分析した。

HPLC の条件

ポンプ: 東ソー HLC-803 D

検出器: 日立 FP-1000

励起波長 229 nm, 蛍光波長 310 nm

カラム: 東ソー ODS-120 T 0.46 ϕ × 25 cm

温度: 40 °C

溶離液: メタノール/水 (85/15)

流速 1 ml/分

APE の濃度は NPE₁₀ またはポリオキシエチレンオクタチルフェニルエーテル (エチレンキシド付加モル数:

約 10、和光純薬工業(株)、以下OPE₁₀ という)として個別に求め、両者を足して表した。

(3) 陰イオン界面活性剤の分析

メチレンブルー法(JIS K 0102 工場排水試験方法)により分析した。濃度はドデシル硫酸ナトリウムに換算して表した。

(4) 河川水の採取と検水の保存

河川水は毎年 2 月に水質監視課が次の 5 地点で採水したものを -20 °C で冷凍保存し、分析の直前に解凍して、検体とした。

空堀川(三郷橋)、南浅川(横川橋)、白子川(水道橋)、野川(天神森橋)、多摩川(田園調布堰上)

3 結果と考察

(1) 非イオン界面活性剤の比色分析

検量線は良い直線性を示し、本法による分析では数 10 μg の非イオン界面活性剤があれば十分であり(図 2)、

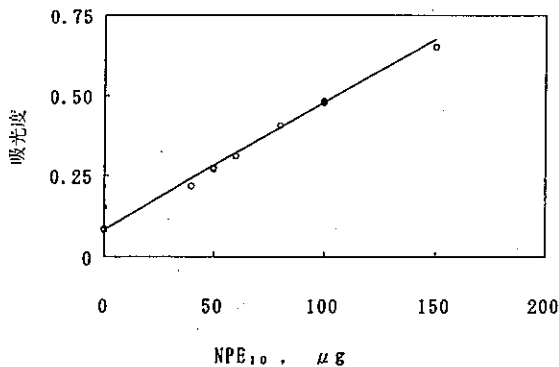


図 2 吸光度と NPE₁₀ の関係

JIS 法とくらべて 10 倍以上感度が高いことが分かる。なお、実験にはイオン交換後に蒸留した水を用いることが必須で、蒸留後イオン交換した水はブランクを高くした。またデータの再現性を高めるためには有機溶媒と水との分離に十分に注意することが必要であった。なお、JIS 法では 2 l の検水を必要とする場合でも、本法では 100 ml 程度で分析することができることなどから、本法では 1 日で数検体を分析することができ、従来の JIS 法と比べて分析所要時間を 1/10 以下とすることができた。また検水を数百 ml 用いることも可能であることから、低濃度での分析値の信頼性を高めることができた。

(2) APE の HPLC 分析

HPLC 法では APE をアルキル鎖長の違いにより分離定量することができたが、アルキル基はノニル基が殆どを占め、オクチル基は 1 割以下であった。検水によっては妨害ピークが現れる場合があるが、Bond Elute C₁₈ からの溶離液をヘキサンで洗浄することで妨害ピークを除去できた。

(3) 河川水での界面活性剤の濃度

河川水での陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤と APE の濃度を図 3 ~ 7 に示す。大まかにはいずれの界面活性剤も同様な変化の傾向を示すことが分かる。

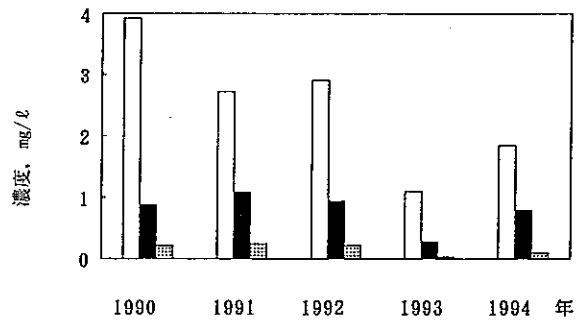


図 3 空堀川における界面活性剤濃度

□ : 陰イオン界面活性剤 ■ : 非イオン界面活性剤
▨ : APE

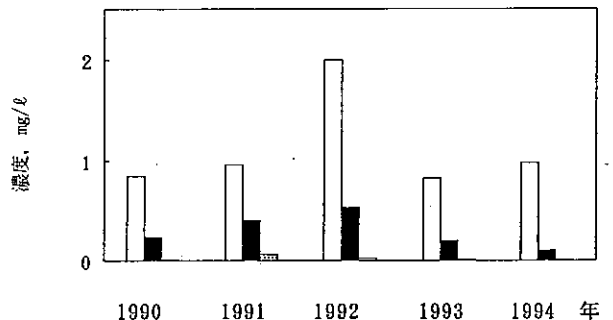


図 4 南浅川における界面活性剤濃度

□ : 陰イオン界面活性剤 ■ : 非イオン界面活性剤
▨ : APE

非イオン界面活性剤の濃度は陰イオン界面活性剤濃度と良い相関を示す(図 8)。このことはすでに報告した結果⁴⁾と一致し、また陰イオン界面活性剤濃度から非イオン界面活性剤濃度を大まかに推定できることを示す。し

かし非イオン界面活性剤とその一成分であるAPE との相関はやや悪い(図9)。特に多摩川と白子川では非イオン界面活性剤中に占めるAPE の割合が他の河川と比べてやや高めめの値をとる。流域にAPE の大きな発生源があるかどうかの調査は今後の課題である。

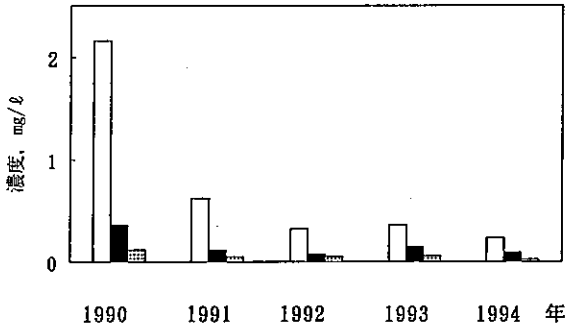


図5 白子川における界面活性剤濃度

□：陰イオン界面活性剤 ■：非イオン界面活性剤
 ▨：APE

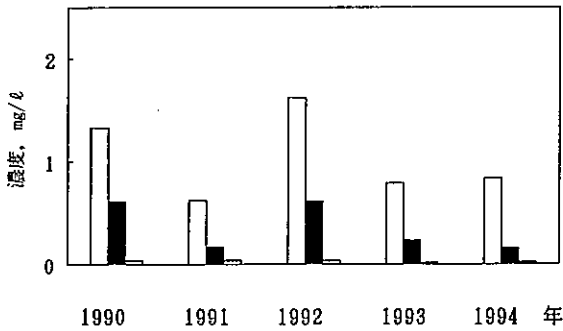


図6 野川における界面活性剤濃度

□：陰イオン界面活性剤 ■：非イオン界面活性剤
 ▨：APE

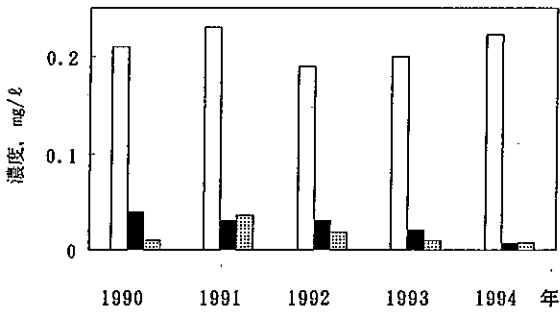


図7 多摩川における界面活性剤濃度

□：陰イオン界面活性剤 ■：非イオン界面活性剤
 ▨：APE

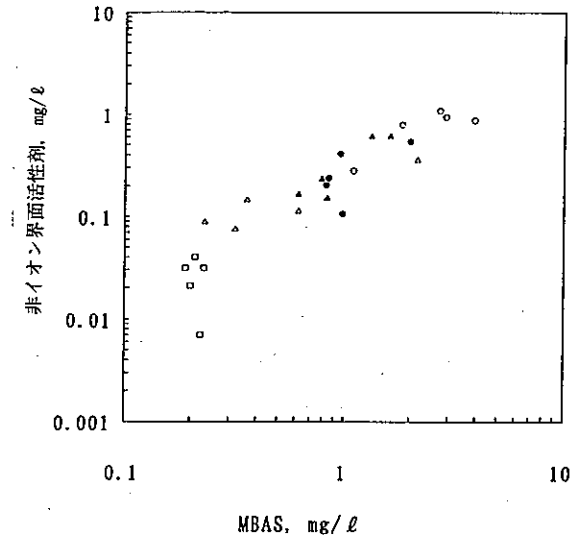


図8 非イオン界面活性剤濃度と陰イオン界面活性剤濃度の関係

○：空堀川 △：白子川 □：多摩川
 ●：南浅川 ▲：野川

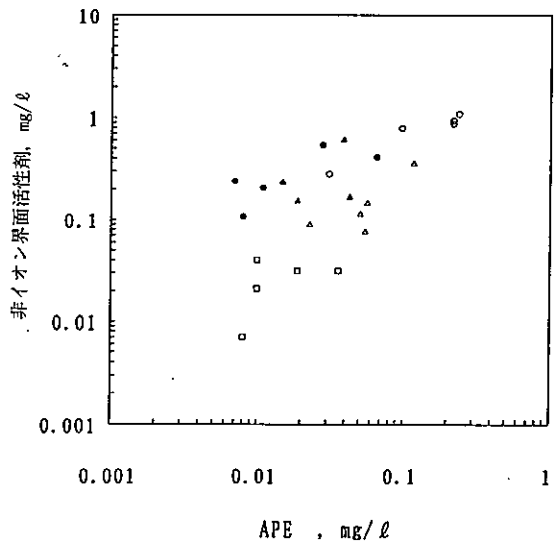


図9 非イオン界面活性剤濃度とAPE濃度の関係

謝 辞

水質調査にあたって、採水は水質保全部水質監視課にお願いし、また陰イオン界面活性剤の分析は渡辺正子氏にお願いした。これらの方々のご協力に感謝します。

参考文献

- 1) K. Inaba : Determination of trace levels of polyoxyethylene-type nonionic surfactants in environmental waters, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 31, 63-73 (1987).
- 2) C. G. Naylor ら : Alkylphenol ethoxylates in the environment, J. Am. Oil Chem. Soc., 69, 695-703 (1992).
- 3) M. Ahel, W. Giger : Determination of nonionic surfactants of the alkylphenol polyethoxylate type by high-performance liquid chromatography, Anal. Chem., 57, 2584-2590 (1985).
- 4) 菊地幹夫ら : 東京都内河川水中の界面活性剤の濃度分布と挙動, 水質汚濁研究, 11, 248-256 (1988).