

16. 河川水中の非イオン界面活性剤の分析法の検討

前川 勉, 加藤賢二, 堀川武夫

田川専照, 塩谷勝夫

I 緒 言

界面活性剤による河川水の汚染は、ABSのソフト化によって起泡性についてはある程度解決されたが、低濃度における化学的又は生物学的な作用について不明の点が多く、有機汚染物質としての問題は解決されていない。福井県内には、多くの染色加工工場が立地し、これらの工場の排水の界面活性剤の濃度は高く、特に非イオン界面活性剤が多い¹⁾。著者らは、県内の河川の界面活性剤による汚染状況を把握するために調査を行なった。本報では、河川水中の低濃度の非イオン界面活性剤の分析方法を検討した結果と、染色加工工場が多く立地している日野川水域を中心とした汚染状況調査結果について報告する。低濃度の非イオン界面活性剤の濃縮方法として、泡沫濃縮法や^{2) 3)} 溶媒抽出法⁴⁾があるが、ここでは泡沫濃縮し、チオシアン酸コバルト法で分析する方法について検討した。

II 実験方法

1. 試 薬

チオシアン酸コバルト溶液：チオシアン酸アンモニウム（試薬特級）620 gと硝酸コバルト6水塩（同）280 gを水にとかして1 Lとし、1,2-ジクロロエタンで3回不純物を抽出し、褐色びんに貯えて使用した。その他の試薬は市販特級試薬をそのまま用いた。

非イオン界面活性剤標準液：デカエチレングリコール・ノニルフェニルエーテル（東京化成）を約40℃で真空乾燥し、これを100%として標準液を調整した。

2. 装 置

泡沫濃縮装置は図-1に示したもので、一部のガス管を除き、共通スリ合わせガラス器である。振とう器は、大洋科学製SR-1型横振振とう器、分光光度計は、日立556型分光光度計を使用した。

3. 分析方法

河川水1 Lを泡沫濃縮器に入れ、これに塩化ナトリウム100 g、炭酸水素ナトリウム5 gを加え、さらに酢酸エチル200 mlを加えて窒素ガス（流量約1 L/分）で5分間通気する。酢酸エチル層を上のコックから分液ロートにとり、更に酢酸エチル100 mlを加えて抽出をくりかえす。酢酸エチルは、装置内を洗浄した酢酸エチルと合わせて分液ロートで水を分離し、酢酸エチル層をビーカーに移し、ホットプレート上でゆるやかに乾固する。これを温水10 mlで抽出し、塩化カリウム4 g、チオシアン酸コバルト溶液2 ml、1,2-ジクロロエタン10 mlを加えて横振振とう器で20分間振とうする。

有機層を分離し、遠心分離によって水分をのぞき、分光光度計で波長625 nm付近で定量する。染色工場排水の分析は、陽イオンと陰イオン交換カラムで分離し、チオシ

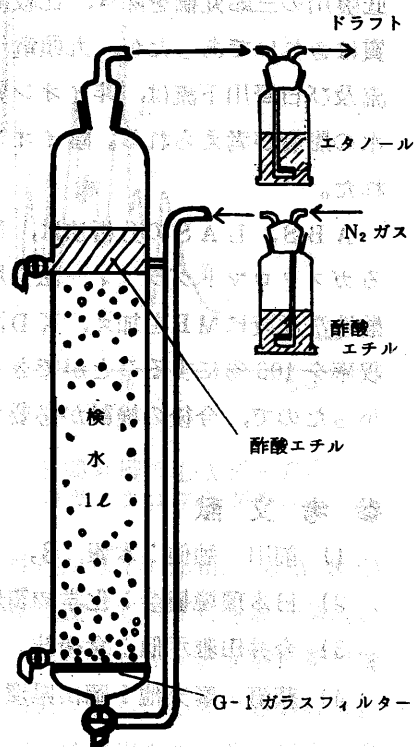


図-1. 泡沫濃縮装置

アン酸コバルト(塩化カリウム)法で分析した¹⁾。底喰川については、この方法でも分析した。

Ⅱ 結果および考察

1. 窒素ガスの通気時間

窒素ガスの通気時間を変えて、標準物の回収率を求め図-2に示した。通気時間5分以上40分以内ですべて一定値に達し、その回収率は平均116%であった。本分析法では、窒素ガスの通気時間を5分間とし、回収の効果を上げるために、抽出を2回くりかえした。

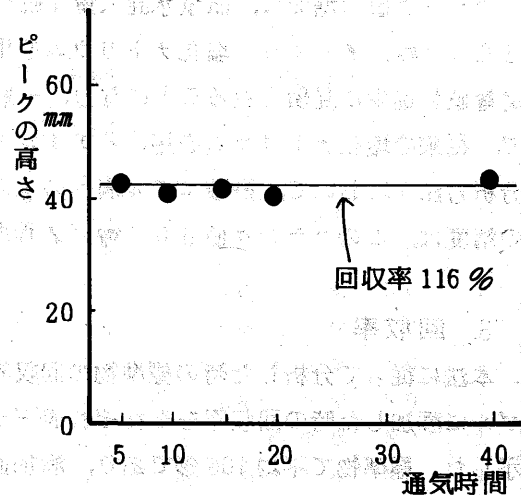


図-2 窒素ガスによる泡沫濃縮器の通気時間と回収率

2. 塩析剤の混入による妨害

泡沫濃縮を行なった場合に、標準物の回収率が100%を越える傾向がみられたので、泡沫濃縮に用いられる塩析剤の混入による影響について検討した。塩析剤は、試料水の一部が酢酸エチル層に残ることにより混入するので、混入する水(10%NaCl-0.5%NaHCO₃溶液)の量を変えて、ブランクおよび標準物の吸光度の変化を求め、図-3に示した。混入する水量が増加すると、ブランク値はわずかに増加しただけであるが、標準物では、混入水量約0.5mlまで吸光度が急激に増大し、約1ml以上ではほぼ一定となり、約17%増大した。一般に、塩化ナトリウムを用いるチオシアン酸コバルト法⁴⁾⁵⁾が使われているが、この場合、図-3の波線に示したように、ブランクの吸光度への影響が、塩化カリウムを用いる本法より数倍大きく、標準物でも塩化カリウムの場合と同様であった。

次に、塩析剤の各々の混入水量1mlに相当する量を添加して、ブランクと標準物の吸光度の変化を

求め、表-1に示した。すなわち、ブランクと標準物の吸光度の増大は、塩化カリウム又は塩化ナトリウムを用いる方法のいずれの場合も、炭酸水素ナトリウムを添加したものだけが吸光度が増大

表-1 塩析剤の混入によるブランクおよび標準物定量への影響

試薬の添加			検出量 mg	
KCℓ	塩析剤添加量 ml		ブランク	標準物 (1mg)
	10% NaCl	0.5% NaHCO ₃		
4	0	0	0.000	1.00
4	1	0	-0.001	1.01
4	0	1	0.020	1.16
4	1	1	0.024	1.17
NaCℓ	10% NaCl	0.5% NaHCO ₃	ブランク	標準物 (1mg)
	0	0	0.000	1.00
	1	0	0.003	1.00
	0	1	0.095	1.17
	1	1	0.097	1.16

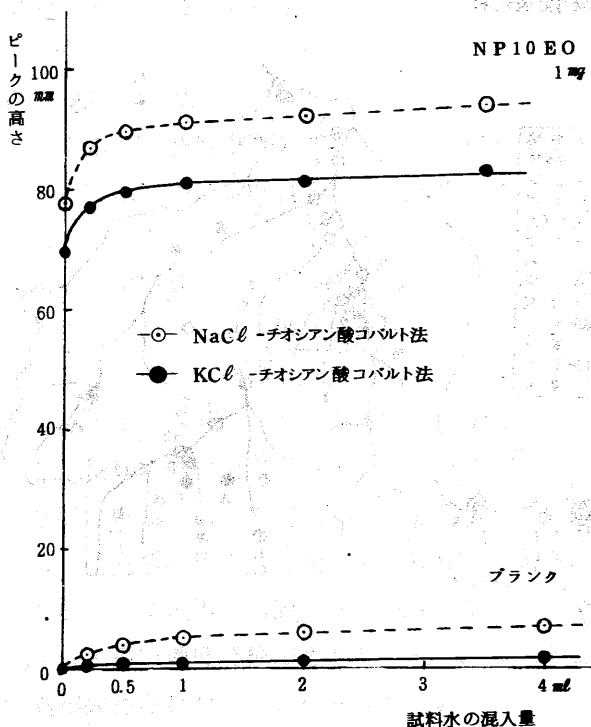


図-3 泡沫濃縮時の塩析剤の混入による妨害

し、二種類の塩の相乗効果もみられなかった。

ブランク値の増加は、試量水混入量 1 ml の場合、塩化カリウムを用いるチオシアン酸コバルト法では 0.02 mg/l であり、塩化ナトリウムを用いる場合には 0.1 mg/l であった。このブランク値だけ定量値が過少に見積られることになり、一般の河川水では、非イオン界面活性剤濃度がかなり低いので、従来の塩化ナトリウムを用いるチオシアン酸コバルト法は誤差が大きいと考えられる。本法（3. 分析方法）において、酢酸エチル層への水の混入量が約 1 ml 程度までは不可避であるので、分析方法の精度は、このブランク値 0.02 mg/l 程度である。

3. 回収率

本法に従って分析した時の標準物の回収率およびサンプルに添加した時の回収率をそれぞれ表-2と表-3に示した。標準物で平均106%であり、添加回収率もほぼ満足される値である。回収率が高くなるのは、塩析剤の混入によるためと考えられる。

表-3. 泡沫分離によるサンプルへの添加回収率

サンプル	添加量 (mg/l)	検出量 (mg/l)	回収率 (%)
北 潟 湖	0	0.01	104
	2	2.08	
底 喰 川	0	2.82	96.4
	5	7.64	

表-2. 泡沫濃縮法による標準物の回収率

添 加 量 (mg/l)	検 出 量 (mg/l)	回 収 率 (%)
0.10	0.090	90
0.20	0.214	107
0.50	0.568	114
0.80	0.866	108
1.0	1.10	110
2.0	1.99	99.5
2.0	2.24	112
5.0	5.39	108
10.0	10.39	104
平 均	—	105.8

4. 県内河川水の非イオン界面活性剤の調査結果

県内の主要河川の末端、

湖水および染色加工工場

が多く立地している日野

川水系とこれに排水する

主な工場排水（A,B,C）、

更に、非汚染水として、

山間地からの湧水（勝山

市鹿谷町、飲用水）につ

いて分析を行なった。

採水は、昭和54年11月

（浮橋は別途に採水）に

行なった。調査地点は、

図-4のとおりである。

調査地点名			
1 湧 水	勝山・鹿谷	14 釜の川	三島橋
2 北 潟 湖	湖 央	15 井の口川	穴地蔵橋
3 九頭竜川	高 屋 橋	16 耳 川	和田橋
4 "	布施田橋	17 三方五湖	日向橋
5 竹田川	栄 橋	18 "	久々子湖
6 足羽川	水 越 橋	19 "	水月湖
7 底喰川	三郎丸橋	20 "	三方湖
8 日野川	日光橋	21 北 川	西津橋
9 "	清水山橋	22 南 川	大手橋
10 "	豊 橋	染色工場排水	
11 浅水川	三六橋	A 染色工場	A
12 "	黒澤川流入部	B 染色団地排水	B
13 鞍谷川	浮 橋	C 染色工場	C

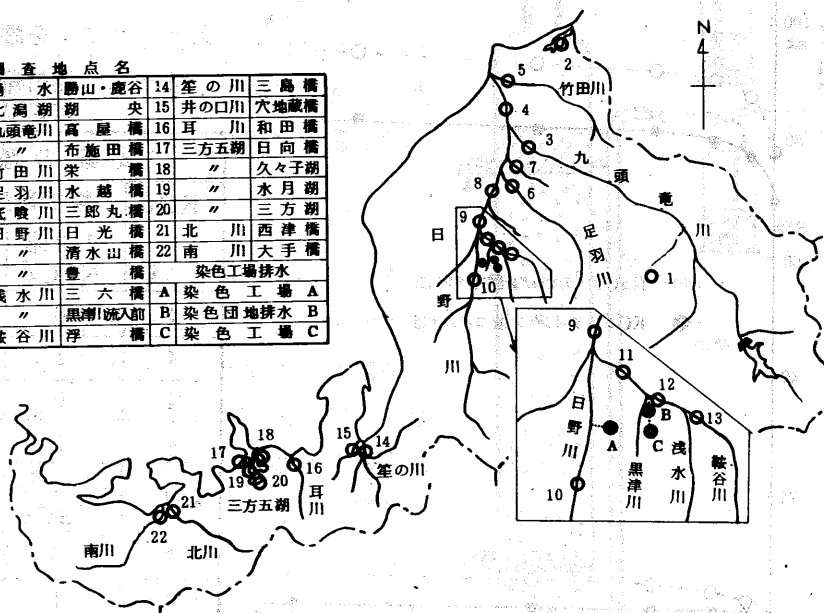


図-4. 非イオン界面活性剤の調査地点

調査の結果を表-4に示し、有機汚濁の指標としてCOD値を同表に示した。

非汚染水である湧水では、全く検出されず、染色工場等の大規模な発生源のほとんどない北潟湖、三方五湖、嶺南地方の5河川、および日野川上流(豊橋)では、いずれも検出限界以下であった。これに対して、九頭竜川および日野川、浅水川下流では、いずれも検出され、三六橋では0.42 ppmと高い濃度であった。三六橋の上流には、工場B、Cがあり、これが流入する前(表12)で濃度が低いことから、染色工場排水が浅水川で約50倍に希釈されていたと推察され、日野川に合流し、流下しながら希釈されている状況が認められる。底喰川は三郎丸橋で、

2 ppmと非常に大きい値を示しているが、この上流で福井市の下水道排水が流入しており、この下水に多くの染色加工工場排水が流入していることから、染色加工工場の寄与がかなり大きいと思われる。

水質の比較的きれいな、高屋橋と布施田橋で0.03~0.05 ppm検出されたが、Wickboldのライン川やLippe川で0.11~0.24 ppm検出した報告²⁾と比較すると、九頭竜川下流の非イオン界面活性剤による汚染は、かなり進んでいると考えられ、同一サンプルで分析した陰イオン界面活性剤の濃度⁶⁾より、国内生産量の比とは逆に、約2倍以上高いことから裏付けられる。

Ⅳ 結 語

河川水の低濃度の非イオン界面活性剤を測定するために、泡沫濃縮しチオシアン酸コバルト法で分析する方法について検討を加え、県内の主要河川と染色工場などが多く立地する日野川水系の調査をした。

1. 泡沫濃縮に用いる塩析剤のうち、炭酸水素ナトリウムは、ブランクおよび定量値に正の誤差を与える。試料水1 mlが酢酸エチル層に残留した場合を考えると、定量値は約15%高い値を示し、ブランク値から約0.02 ppmの負の誤差が生ずることが認められた。この誤差は、汚染の少ない河川水の非イオン界面活性剤の濃度が0.02 ppm以下であることが多いことから、更に改良が必要である。

2. 従来の塩化ナトリウムを用いるチオシアン酸コバルト法では、ブランク値の誤差が塩化カリウムを用いる方法より数倍大きく、低濃度の河川水の分析法としては不十分である。

3. 県内の河川の非イオン界面活性剤濃度は、染色工場等のない流域の河川では検出限界以下であったが、九頭竜川と日野川・浅水川・足羽川の下流域で0.02~0.42 ppm検出され、底喰川では、2 ppmと高い濃度で検出された。特に、水質の比較的きれいな高屋橋や布施田橋で非イオン活性剤の汚染が認められたことは注目される。

表-4 県内の河川水および染色工場排水の非イオン界面活性剤濃度

調 査 地 点				非イオン界面活性剤	COD	調 査 地 点				非イオン界面活性剤	COD
1	湧 水	勝山市鹿谷		ND	0.1	14	笙の川	三島橋		ND	3.1
2	北潟湖	湖 央		ND	5.0	15	井の口川	穴地藏橋		ND	4.2
3	九頭竜川	高屋橋		0.028	1.8	16	耳 川	和田橋		ND	1.4
4	九頭竜川	布施田橋		0.050	2.1	17	三方五湖	日向湖		ND	1.2
5	竹田川	栄 橋		ND	4.0	18	三方五湖	久々子湖		ND	3.6
6	足羽川	水越橋		0.021	1.6	19	三方五湖	水月湖		ND	4.5
7	底喰川	三郎丸橋		2.05 (2.44)※	6.6	20	三方五湖	三方湖		ND	5.4
8	日野川	日光橋		0.075	1.9	21	北 川	西津橋		ND	2.1
9	日野川	清水山橋		0.10	1.7	22	南 川	大手橋		ND	0.6
10	日野川	豊 橋		ND	1.1	染色工場排水					
11	浅水川	三六橋		0.42	6.5	A	染 色 工 場 A		3.3		120
12	浅水川	黒津川流入前		0.029	2.4	B	染色団地排水 B		23.9		90
13	鞍谷川	浮 橋		ND	-	C	染 色 工 場 C		28.0		200

※印はイオン交換法による分析値 ND<0.02 ppm (単位は ppm)

「おれは元々おれのおれで、おれは御家の世に成る」

- [illegible]