

発泡苦情に対する分析事例

小島 節子, 山守 英朋

Analysis Cases of Surfactants to Notice of Bubble Floating from the Citizens

Setsuko Kojima , Hidetomo Yamamori

はじめに

最近, 市内河川等での発泡による苦情が年に数件持ち込まれ, 原因究明を依頼される.

泡立ちがある試料については洗剤による汚染を疑いその成分である界面活性剤の分析を行う. 陰イオン界面活性剤の測定法としては JIS K0102 で指定されているメチレンブルー吸光光度法 (MBAS), エチルバイオレット吸光光度法, 非イオン界面活性剤の測定法としては JIS K0102 で指定されているテトラチオシアナトコバルト (II) 酸吸光光度法¹⁾, 上水試験法の 4-(2-ピリジアルアゾ)-レゾルシノール (PAR) による吸光光度法²⁾などがある. これらの分析法は機器分析と違い吸光分析法のため簡便ではあるが, メチレンブルー, エチルバイオレット, テトラチオシアナトコバルト (II) 酸アンモニウム, PAR 試薬と反応する物質の総量の測定であり, 原因物質である界面活性剤の特定はできない. また, 検出感度も HPLC や LC/MS に比べて悪い.

界面活性剤の分析としては LC/MS/MS での同定・定量が望ましいが, 今回は汎用性機器である HPLC により陰イオン界面活性剤の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) や非イオン界面活性剤のノニルフェノールエトキシレート (NPnEO) を測定して原因物質の解明を行った.

ここでは最近持ち込まれた発泡苦情に対して行った界面活性剤の分析事例について報告する.

発泡事例

1. 調査方法

持ち込まれた試料水は GF/C でろ過してろ過水を界面活性剤の分析に用いた.

1.1 陰イオン界面活性剤の吸光光度法

陰イオン界面活性剤の分析は JIS K0102 のメチレンブルー吸光光度法 (MBAS) に準拠して測定し, ドデシル硫酸ナトリウム相当量として表した.

陰イオン界面活性剤の環境基準はないが水質基準として 0.2mg/L が定められている. この値は発泡を防止する観点から定められている. 平成 20 年度の市内河川常時監視の環境基準点における MBAS 濃度は 0.01~0.1mg/L³⁾であり, 通常では発泡現象は起きない.

1.2 非イオン界面活性剤の吸光光度法

非イオン界面活性剤の分析は上水試験法の 4-(2-ピリジアルアゾ)-レゾルシノール (PAR) による吸光光度法に準拠して行い, ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル相当量で表した. Fig.1 に分析法を示した.

非イオン界面活性剤の環境基準はなく水質基準として 0.02mg/L が定められており, 陰イオン界面活性剤と比べると起泡力が高いため 10 倍厳しい値となっている.

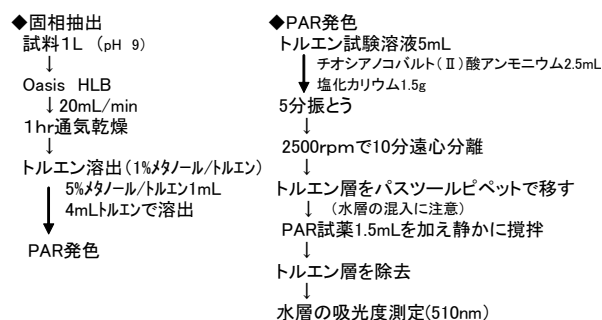


Fig.1 非イオン界面活性剤の分析法 (PAR 法)

1.3 機器分析法

HPLC 装置は Waters 社製 600E ポンプと蛍光検出器 474, フォトダイオードアレイ 996 検出器を用いた.

① HPLC による LAS の測定 (A 法)

試料水を Sep Pak Plus C18 カートリッジで固相抽出後遠心分離により脱水してメタノール 4mL で溶出, 溶出液を窒素ガスで乾固してメタノールで定容にしたものを試料液とした.

(HPLC 測定条件)

カラム : Develosil ODS(4.6×250mm,5 μ m)

野村化学社製

溶離液 : 0.1M NaClO₄ 水溶液 : CH₃CN (40:60)

流速 : 1.0mL/min 温度 : 40°C

測定波長 : Ex 225nm, Em 295nm

この条件では C10-LAS~C14-LAS をフェニル基の付く位置の違いによる異性体別にピークが検出できる.

(Fig.8 の最上段のクロマトグラム)

② HPLC による LAS の測定 (B 法)

試料水を Sep Pak Plus PS-2 で固相抽出, 遠心分離で脱水後 Sep Pak Plus NH2 を連結して酢酸メチルで溶出する. この溶出液は窒素ガスで乾固してメタノールで定容して NPnEO の測定に用いる. Sep Pak Plus NH2 から 10mM トリメチルアミン含有メタノール 6mL で溶出, 溶出液を窒素ガスで乾固してメタノールで定容にしたものを試料液とした.

(HPLC 測定条件)

カラム : Inertsil Ph (4.6×150mm,5 μ m)

ジーエルサイエンス社製

溶離液 : メタノール : 25mM 酢酸アンモニウム (65 : 35)

流速 : 1.0mL/min 温度 : 40°C

測定波長 : Ex 225nm, Em 300nm

この条件では C10-LAS~C14-LAS それぞれ 1 ピークのクロマトグラムとなる (Fig.3 の①).



Fig.2 調査地点

③ HPLC による NPnEO の測定

前処理は①または②で行い HPLC 測定条件については溶離液以外は②と同じ.

溶離液 : メタノール : 水 (70:30)

標準物質 NPnEO (n=10) のクロマトグラムを Fig.4 の①に示した.

2. 藤前ポンプ所放流水の調査

2.1 調査の経緯

藤前ポンプ所は港区藤前二丁目に位置し, 藤前排水区の排水を新川の河口に排出している. この排水区は新川と日光川に挟まれた低平地で, 全域内水地区となっており, かつてはほぼ全域水田であったが, 現在は藤前流通業務団地として整備され, 準工業地域となっている. このポンプ所の放流先の新川の河口には藤前干潟があり, 市民による汚染の監視が行われており, 年に 2~3 回発泡が発見され, 検体が持ち込まれた.

Table 1 藤前ポンプ所測定結果(単位mg/L)

採水年月		HPLC分析			比色分析	
		LAS	NPnEO	検出EO	MBAS	PAR法
2007.2月	藤前ポンプ所放流水	1.0*	2.6	(1EO~4EO)	1.0	0.24
	K 運輸	2.4*	—		2.4	
	T 工業	—	971	(1EO~18EO)	54	
2007.7月	藤前ポンプ所放流槽	<0.01	0.015	(1EO~4EO)	0.14	0.020
	藤前ポンプ所放流水	<0.01	0.026	(1EO~4EO)	0.06	0.022
	T 工業	0.55	11	(1EO~17EO)	6.6	33
2008.2月	新川河口部	1.03	0.80	(1EO~17EO)	1.08	0.83
	藤前ポンプ所放流水	0.28	0.04	(1EO~17EO)	0.61	0.15
	T 工業	0.03	1.22	(1EO~18EO)	2.8	0.58
2008.4月	藤前ポンプ所放流水				0.15	0.57
2008.8月	T 工業				8.4	

* A法、無印はB法で測定
— 検出されず

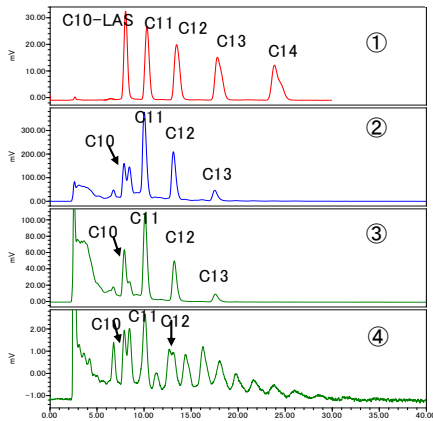


Fig.3 LASのクロマトグラム(2008.2月)
 ①C10-LAS~C14-LAS(各10mg/L)
 ②新川河口部
 ③藤前ポンプ所放流水
 ④T工業

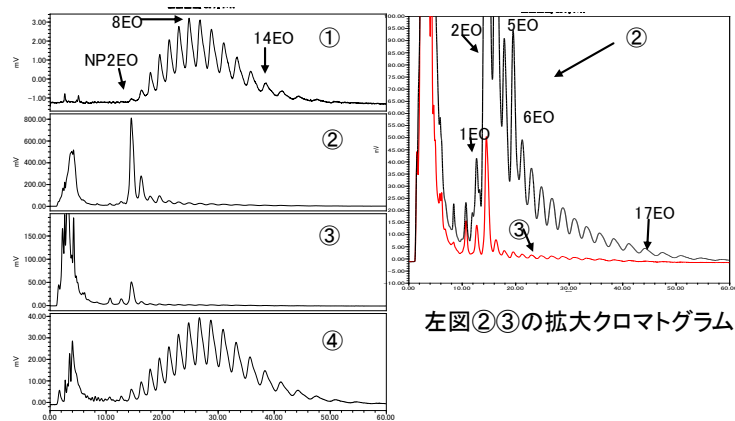


Fig.4 NPnEOのクロマトグラム(2008.2月)
 ①NPnEO(n≐10)10mg/L
 ②新川河口部
 ③藤前ポンプ所放流水
 ④T工業

左図②③の拡大クロマトグラム

2007年2月～2008年8月にかけて持ち込まれた試料(ポンプ所の槽内の水, 放流水, 流入してくる工場・事業所排水, 新川の河川水等)について分析を行った。調査地点を Fig.2 に示した。

2.2 調査結果

藤前ポンプ所関連の調査結果を Table 1 に示した。

2007年2月に新川の発泡により持ち込まれた藤前ポンプ所の放流水から MBAS が 1.0mg/L, 非イオン界面活性剤 (PAR 法) が 0.24mg/L 検出された。このため, HPLC により LAS, NPnEO の定量を行ったところ, LAS 1.0mg/L, NPnEO(n=1~4) 2.6mg/L を検出した。LAS は家庭用洗剤として多く使用されているが, NPnEO は家庭用洗剤としてはメーカーが自主規制しており, 工業用の用途でのみ使用されている物質である⁴⁾。従って NPnEO の発生源を調査するため藤前ポンプ所に流入する工場・事業所の排水 8 検体について分析を行った。MBAS が 1mg/L を超えた排水は K 運輸 2.4mg/L, T 工業 54mg/L の 2 検体であり, この 2 カ所の排水について HPLC により LAS, NPnEO を測定したところ K 運輸は LAS が 2.4mg/L, T 工業は NPnEO (n=1~18) が 971mg/L であった。T 工業はバレル研磨を行っており, バレル洗浄剤として非イオン界面活性剤を使用していた。藤前ポンプ所の放流水の NPnEO はこの T 工業に由来することが推察され, 保健所による指導が行われた。T 工業の排水量はわずかであるが NPnEO の分解性が悪いため発泡原因と考えられ, 半年後の 2007 年 7 月に追跡調査が行われた。この時の調査では藤前ポンプ所の放流水の LAS, NPnEO は発泡限界値以下であり,

T 工業も 2007 年 2 月と比べると減少していたが, 水温が高いため LAS, NPnEO の生分解が進んでいたと考えられた。

次に発泡が起きた 2008 年 2 月に測定した HPLC による LAS のクロマトグラムを Fig.3 に, NPnEO のクロマトグラムを Fig.4 に示した。新川河口部で LAS が 1.03mg/L, NPnEO(n=1~17)が 0.80mg/L 検出されて発泡限界値を超えていた。T 工業の値は以前に比べてかなり低くなってはいるが, 明らかに NPnEO のピークは検出されている。最近では発泡苦情が減ってきているが, これは T 工業の操業の縮小 (他地域へ一部移転) の影響が大きいと思われる。

3. 隼人池の発泡原因究明調査

3.1 調査の経緯

隼人池は昭和区隼人町にある市街地の池であり, 調査地点を Fig.2 に示した。池の北側には商業地と住宅地, 東側には八事興正寺, 南には教会・大学・高校などが建ち並ぶ文教地区で公園として整備されている。集水域はセミ分流式下水道で整備されており, 雨水は少ししか入らないような構造になっているので, 水の交換が悪い。水量確保のため, 八事興正寺の地下水や池近くに井戸を掘って地下水を入れている。以前からこの池でしばしば発泡が見られ, MBAS を測定していたが, 原因物質については何も解明できなかった。2009 年 6 月～9 月に機器分析による界面活性剤の分析を行うことになった。

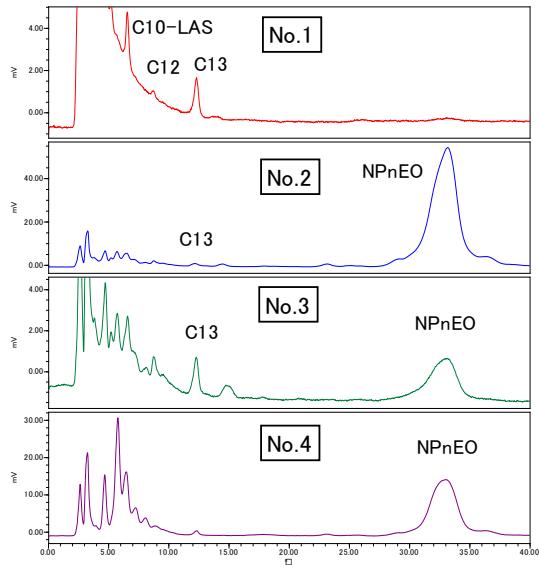


Fig.5 HPLCによるLASの測定 (A法)

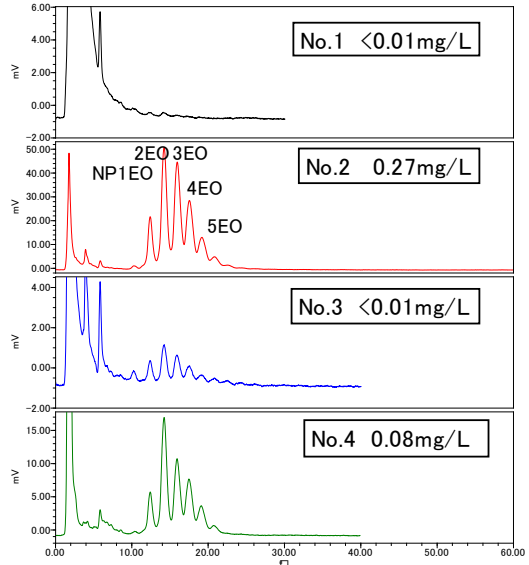


Fig.6 HPLCによるNPnEOの測定

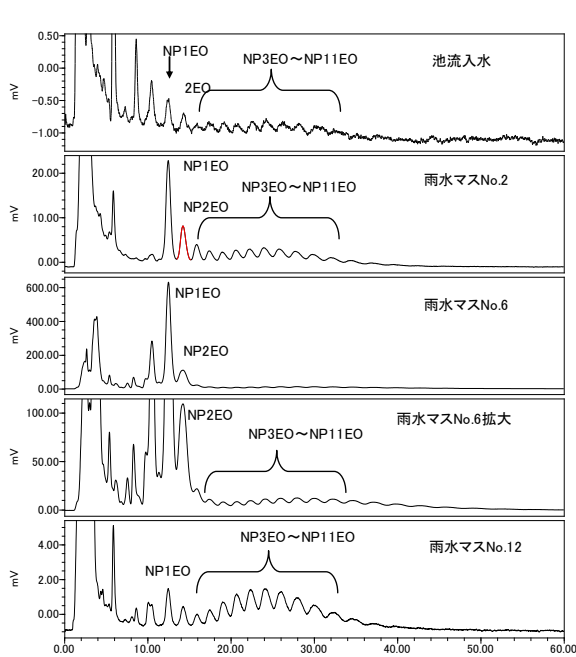


Fig.7 雨水マスのNPnEO測定クロマトグラム (2009.9月)

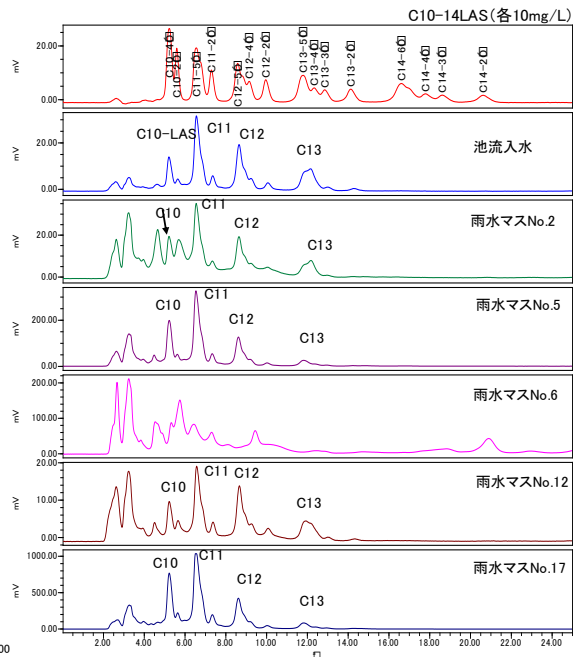


Fig.8 雨水マスのLAS測定クロマトグラム(2009.9月)

3.2 調査結果

2009年6月に隼人池の流入水が発泡苦情として持ち込まれ、MBASを測定した結果0.074mg/Lで、河川水より少し高めであった。HPLCによりLASの測定を行った結果0.15mg/L (C13-LASが0.11mg/L)が検出され、洗剤による汚染が確認できた。

2009年7月に隼人池流入口の下雨水管の枝管の流入水

(No.1)、雨水マスのたまり水 (No.2)、流入水 (No.3)、池の水 (No.4) の泡立ちのある部分の水についてHPLCによりLASを測定した。LASの濃度は0.01~0.02mg/Lと微量であったが、保持時間 (RT) が30分以降にNPnEOの大きなピークを検出した (Fig.5)。HPLCによりNPnEOを定量して、No.2が0.27mg/L、No.4が0.08mg/Lを検出した。No.1とNo.3は痕跡程度のNPnEOを検出した (Fig.6)。

2009年9月にNPhEOの発生源を調査するため、隼人池に流入してくる可能性のある雨水マス15箇所のたまり水および池流入水の分析を行った。3箇所の雨水マス(No.2, No.6, No.12)および池流入水からNPhEOを検出した。Fig.7にクロマトグラムを示した。No.2とNo.6はNP1EOが高く現れ、NP2EO～NP14EOのピークも検出され、同様なピークパターンを示した。NP1EOの占める割合が大きいことからNPhEOの生分解がかなり進んでいることが推察された。No.12はNPhEOの濃度は低い標準物質のNPhEOとよく似たピークを示していた。これら3箇所の雨水マスからの事業所排水の流入が発泡原因となっていると考えられた。

LASは4箇所のマス(No.2, 5, 12, 17)および池流入水から検出され、そのうちの2箇所(No.5, 17)が高濃度であり、これらの排水は明らかに家庭雑排水に由来するものと考えられた。Fig.8にLASが検出された雨水マスのクロマトグラムを示した。No.6についてはNPhEOが高濃度で検出されたためLASのクロマトグラムも示したが、LASにマッチするピークは確認できなかった。なお、今回はたまり水の分析のためNPhEO, LASの濃度で地点間の大小を論じることは困難であり、定性を目的とした。

上下水道局により晴天時におけるこれらの排水の流入を防ぐ措置が取られることになり、発泡原因物質の流入が少なくなり、今後は発泡が起きる状況は減少するものと予想される。

ま と め

種類の異なる界面活性剤を混合すると起泡力や安定度に相乗効果が見られ、混合比率によってはそれらが単独で存在する場合より高まるという報告がある⁵⁾。従って発泡による原因究明には陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤を測定する必要がある。今回の事例では発泡苦情に対してHPLCにより陰イオン界面活性剤のLAS, 非イオン界面活性剤NPhEOを測定することにより、原因物質を特定することができ、対策が立てられた。今後発泡試料が持ち込まれた場合の分析手順について以下に記す。

1) 洗剤による汚染を疑い陰イオン界面活性剤(MBAS)を測定する。河川水より濃度が高く発泡が頻発する場合はHPLCでLASの測定を行う。

2) LAS測定条件のA法で測定して保持時間が30分以降に大きなピークがあればNPhEOの存在が考えられるので、NPhEOの測定を行う。

3) NPhEOが検出された場合は工業用排水の流入が推察されるので、流入してくる可能性のある工場・事業所排水を

調査してNPhEOを測定することにより、発生源が解明できる可能性がある。

4) 発生源の排水が特定できたら対策を立てる。

文 献

- 1) 日本工業標準調査会：工場排水試験法 JISK0102：2008, 71-74, 76-79, 日本規格協会
- 2) 日本水道協会：上水試験方法2001年版―追補版, 109-111
- 3) 名古屋市環境局：http://www.city.nagoya.jp/_res/usr/c/068/623/H20zenndata.pdf
- 4) 日本界面活性剤工業会：<http://www.kaimenko.com>
- 5) 田畑彰久, 亀井翼, 真柄康基, 安藤正典, 相澤貴子：界面活性剤の発泡特性に関する研究, 水道協会雑誌, 71, 10, 2-11 (2002)