

非イオン界面活性剤の水道水質検査方法の妥当性評価について

徳島県立保健製薬環境センター

中石 明希

Validation of the analytical method for non-ionic surfactant in tap water

Aki NAKAISHI

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

水道水中の非イオン界面活性剤分析の標準検査方法「固相抽出ー吸光光度法」について、厚生労働省の「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」に基づき妥当性評価を行った。添加回収試験の結果、真度が109%、併行精度が1.6%及び室内精度が9.0%であった。今回の結果は、真度、併行精度及び室内精度のいずれも水道水質検査法の妥当性評価ガイドラインの目標値を満足していた。

Key words : 非イオン界面活性剤 non-ionic surfactant, 固相抽出 solid-phase extraction, 妥当性評価 validation

I はじめに

界面活性剤は親水基の解離性により、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤に分類される。非イオン界面活性剤は、イオンに解離する基を持たず、エーテル型、エステルエーテル型、エステル型、アルカノールアミド型に大別され、エーテル型のポリオキシエチレンアルキルエーテルやポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等はPRTR法の第一種指定化学物質に指定されている。また、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルは、その分解物として内分泌かく乱作用があるとされるノニルフェノールを生成することが指摘されており、環境影響が懸念されている。非イオン界面活性剤は、他のイオン性界面活性剤との併用ができることや、比較的安価であることから、洗浄剤、分散剤、医薬品・化粧品などの乳化剤として汎用されてきた。

水道水の水道法第4条に基づく水質基準は、「水質基準に関する省令（厚生労働省令第101号）」¹⁾により現在51項目について定められており、水道事業者等には遵守義務及び検査義務が課せられている。これらの項目の分析方法については、「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定め

る方法（厚生労働省告示第261号）」²⁾（以下「告示」という。）において定められている。非イオン界面活性剤の水質基準は「0.02 mg/L以下」と定められており、告示では、別表第28「固相抽出ー吸光光度法」及び別表第28の2「固相抽出ー高速液体クロマトグラフ法」の2通りの方法が認められている。いずれの方法も、発色までの前処理方法は同様で、非イオン界面活性剤の総量を測定する方法となっている。そこで今回は、標準検査方法「固相抽出ー吸光光度法」により非イオン界面活性剤の分析法を確立し、妥当性評価を行ったので、その結果を報告する。

II 方法

1 試薬・装置

チオシアン酸アンモニウム、硝酸コバルト(II)六水和物、水酸化ナトリウム、塩化カリウムは試薬特級、トルエンは残留農薬・PCB試験用（5000倍濃縮保証品）、メチルアルコールはLC/MS用を使用し、4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシノール（PAR）は鹿1級を用いた。精製水はMilli-Q Gradient-A10（メルク(株)製）で製造した超純水を使用した。非イオン界面活性剤標準原液にはヘプタオキシエチレンドデシルエーテル溶

液 (1000 mg/L, メチルアルコール溶液) で関東化学(株)製の JCSS 対応のものを使用した。

試料を固相カートリッジ Oasis HLB Plus 及び Sep-Pak PS-2 (いずれも Waters(株)製) へ加圧送液するために加圧送液装置 AQUAloaderIII (ジーエルサイエンス (株) 製) を使用し、試料の振とうには振とう装置 MW-YS (宮本理研工業 (株) 製) を用いた。発色後の試料の吸光度の測定には分光光度計 UV-2700 ((株) 島津製作所製) を使用した。

2 試料水・試薬の調製

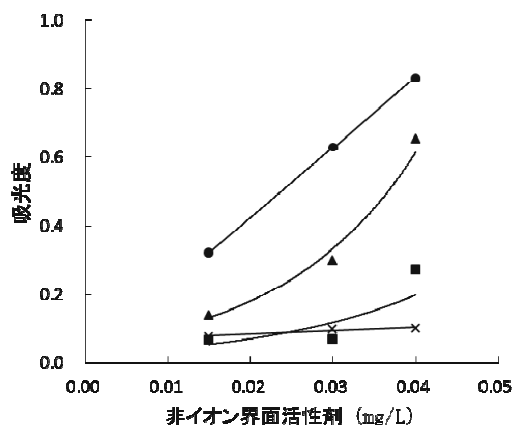
非イオン界面活性剤標準原液 (1000 mg/L) をメチルアルコールで 100 倍希釈して 100 mL とし、10 mg/L 標準液を用時調製した。この標準液を適宜精製水で希釈して、前処理条件の検討用や検量線作成用の試料水とした。

チオシアノコバルト(II) 酸アンモニウム溶液及び PAR 溶液等の調製は告示に従い行った。

III 結果及び考察

1 前処理条件等の検討

告示では、固相に関してはシリカゲルベースの C18 固相またはスチレンジビニルベンゼン共重合体を充填した固相あるいはそれと同等以上の性能を有するものを使用することとされており、溶出はトルエン 5 mL で行うこととされている。そこで、告示に従い種々の固相カートリッジを使い分析を試みたが結果にばらつきが見られ十分な精度が得られなかった。そこで、他の報告例等³⁾ を参考に、固相カートリッジ及び溶出条件を検討した。告示に示されていないポリマーを充填し



● : Oasis HLB Plus でメチルアルコール-トルエン (1:19) 混液 1 mL + トルエン 4 mL により溶出

▲ : Sep-Pak PS-2 でメチルアルコール-トルエン (1:19) 混液 1 mL + トルエン 4 mL により溶出

■ : Oasis HLB Plus でトルエン 5 mL により溶出

× : Sep-Pak PS-2 でトルエン 5 mL により溶出

図 1 抽出条件の検討結果

た Oasis HLB Plus とスチレンジビニルベンゼン共重合体を充填した Sep-Pak PS-2 について比較したところ、Oasis HLB Plus を用い、メチルアルコール-トルエン (1:19) 混液 1 mL で溶出後にトルエン 4 mL で溶出した場合に、直線性も高く吸光度も高くなった (図 1)。そこで、前処理の固相抽出カートリッジには Oasis HLB Plus を用い、メチルアルコール-トルエン (1:19) 混液 1 mL で溶出後にトルエン 4 mL で溶出することとした。0.03 mg/L の標準溶液 1000 mL を本法で前処理し測定した場合と固相抽出を行わずに標準溶液 0.03 mg をトルエンに直接添加し発色させた場合から求めた回収率は 74.2% であった。今回採用した測定方法を図 2 に示す。

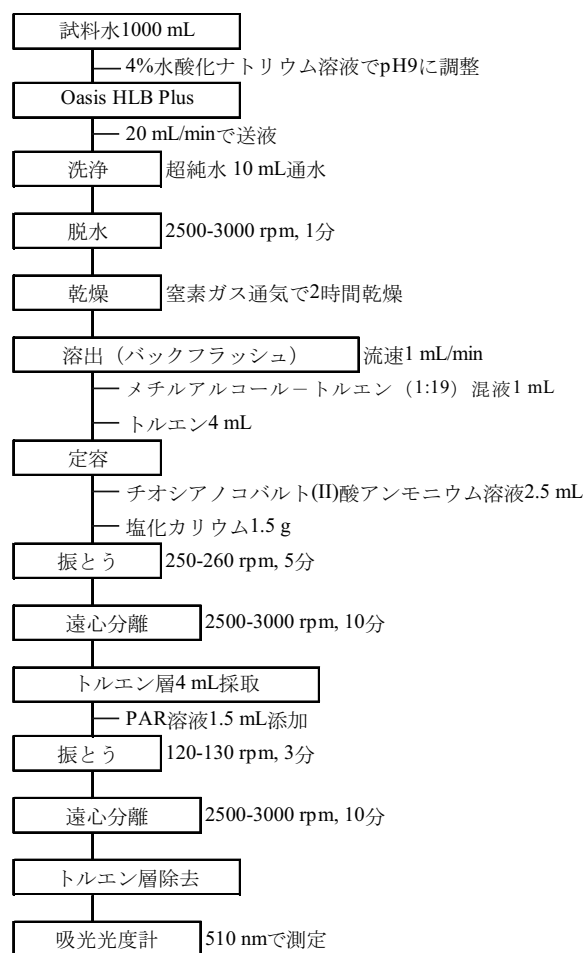


図 2 測定方法

本法で測定を行うに当たり、告示には明記されていないものの結果に影響を与えると考えられる点が少なからずあったため、その他留意した点等を以下に記す。

・試料を固相カートリッジへ送液後、窒素ガスを通気させて固相カートリッジを乾燥させる際に、水分が残っているとその後の抽出効率が落ちるため、送液前と乾燥後に固相カートリッジの重量を量り、重量差が ± 0.01 g 以内であることを確認した。

・溶出時の流速が抽出効率に影響するとされていることから、マニホールドを用い、流速は1 mL/min程度になるように調節した。

・試料を溶出後発色させる際に使用する遠心分離管は操作性・非吸着性等を考慮し、15 mLのポリエチレン製のチューブを使用した。

・錯化及び発色反応における振とうの回転数については、告示では詳細が明記されていないが、測定値のばらつきに影響するとの報告があるため⁴⁾、錯体生成反応は250-260 rpm、5分で、発色反応は120-130 rpm、3分振とうを実施することとした。

・錯化反応後にトルエン4 mLを別の遠心分離管に移す際に、パスツールピペットの先端がチオシアノコバルト(II)酸アンモニウム溶液と遠心分離管の壁に触れないように注意した。

・吸光度の測定の際に、参照セルには精製水を入れて測定した。

2 検量線の作成

水質基準項目の検査方法における定量下限は、「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について（健水発第1010001号）」⁵⁾において明記されており、固相抽出-吸光光度法により非イオン界面活性剤を分析する場合は原則として基準値の4分の1以下であることとされている。非イオン界面活性剤の基準値は0.02 mg/Lであることから、固相抽出-吸光光度法で分析する場合、定量下限値は0.005 mg/L以下とする必要がある。そこで非イオン界面活性剤濃度0.005 mg/Lから0.04 mg/Lの範囲で標準液1000 mLを調製し、図2の測定方法と同様の手順で前処理後、錯化・発色反応させ吸光度を測定し、検量線の直線性を検討した。その結果、決定係数が0.995と良好な結果が得られた（図3）。また、0.005 mg/Lを繰り返し

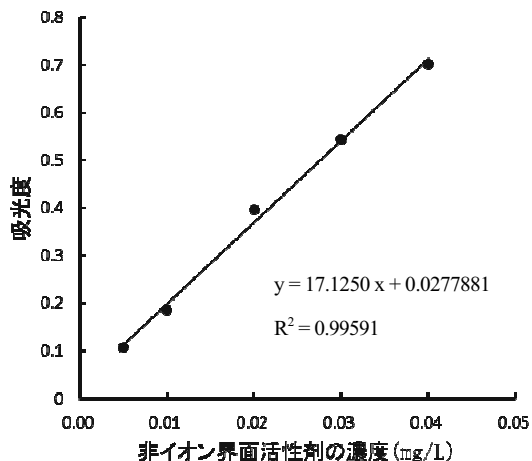


図3 非イオン界面活性剤の検量線

返し測定したところ、変動係数は8.8%であり、確保すべき精度である20%以下であった。そこで、定量下限値は0.005 mg/Lとした。

3 妥当性評価

妥当性評価にあたり、非イオン界面活性剤の添加濃度を基準値の4分の1とし、0.005 mgを精製水1000 mLに添加し、最適化した分析条件で測定した。2併行で5日間の測定により真度、併行精度及び室内精度を算出した。妥当性評価の結果を表1に示す。今回の方法では、真度が109%、併行精度が1.6%及び室内精度が9.0%であった。厚生労働省の水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン⁶⁾では、基準値の4分の1の添加濃度の場合、真度、併行精度及び室内精度の目標値は、それぞれ70-120%、15%未満、20%未満とされている。今回の結果は、真度、併行精度及び室内精度のいずれも目標値を満足していた。

空試験は、告示では、精製水について検水と同様の前処理を行い分析し、定量下限値を下回ることを確認することとされている。今回の妥当性評価では、空試験は定量下限値0.005 mg/Lを下回っていることが確認できた。

表1 非イオン界面活性剤の妥当性評価結果

評価項目	結果	目標
真度 (%)	109	70-120
併行精度 (RSD %)	1.6	<15
室内精度 (RSD %)	9.0	<20

妥当性が確認された本法で、非イオン界面活性剤について徳島市内の水道水質検査を実施したところ、定量下限値0.005 mg/L未満であった。

IV まとめ

非イオン界面活性剤について、固相抽出-吸光光度法により妥当性評価を行った。真度、併行精度及び室内精度のいずれも妥当性評価ガイドラインの目標値を満足した。また、徳島市内の水道水について検査したところ、非イオン界面活性剤は定量下限値の0.005 mg/L未満であった。

参考文献

- 1) 厚生労働省令第101号：水質基準に関する省令，平成15年5月30日（2003）
- 2) 厚生労働省告示第261号：水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法，平成15年7月22日（2003）
- 3) 小島節子，山守英明：発泡苦情に対する分析事例，名古屋

屋市環境科学研究所報, 39, 58-62 (2009)

- 4) 佐久間弘毅：非イオン界面活性剤 振とう方法における発色強度についての検討, (一社) 全国給水衛生検査協会 全国技術研究発表会 (2015)
- 5) 厚生労働省健康局水道課長通知：水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管

理における留意事項について, 平成15年10月10日, 健水発第1010001号 (2003)

- 6) 厚生労働省健康局水道課長通知：水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて, 平成24年9月6日, 健水発第0906第1号 (2012)