表面活性物質による大気と水質汚染の研究*

藤永 太郎, 岡崎 敏**

表面活性物質に基づく水および大気汚染の測定法としてポーログラフ法を検討した。

0.005M 塩化カリウム溶液中での酸素極大波が表面活性物質の存在により抑制され、表面活性物質の濃度とその極大抑制能との間に Semerano の関係式がなりたつことを利用して表面活性物質の定量を行なった。水試料については試料水に塩化カリウムを添加することにより直接定量を行ない、ガス試料についてはこれをドライアイス-メタノール浴で冷却したトラップ中のメタノールに捕集し、このメタノール溶液に塩化カリウムを加え、蒸留水で希釈してポーログラムを記録した。

本法により京都および大阪両市の上水および排気ガス中の表面活性物質の定量を行なった。

1 緒 言

表面活性物質がしばしばポーログラフ法の電極反応にきわめて大きな効果を示すことはあまねく知られているところである。それらの効果は次の三つに大別しうられると思われる。すなわち、(1) 直流ポーログラフ波の極大抑制¹⁾、(2) 交直流ポーログラフ波に及ぼす拡散電流の阻害²⁾、(3) 交流ポーログラフ法におけるテンサンメトリー波の出現³⁾である。

著者らはかねて、これらの各効果を無機分析化学の立場において広範に検討してきた⁴⁾。今回さらにこれらの効果を表面活性剤の検出定量に応用するため基礎的な研究を行なった。本報においてはまず(1)の効果である酸素極大波に及ぼす表面活性物質の抑制作用を取り上げ、分析化学的应用のための基礎的条件を検討するとともに、その方法を利用して表面活性物質に基づく大気および水質の汚染の定量に応用しようとした。すなわち、最近の大気の汚染は主として石油化学工業および自動車の排気であるとされており、その汚染には従来急激に生体に作用する二酸化イオウ、酸化窒素などが着目されてきたが、またしだいに高分子の表面活性物質の緩徐な毒作用も注目されはじめてきている。他方、水質の汚染においても従来主として鉍酸その他無機、有機の劇毒物が注目されてきたが、最近では合成洗剤、吸着剤、混和剤などの表面活性物質による緩徐な毒作用が重要視されはじめている。したがって、ポーログラフ法の電極反応に及ぼす表面活性物質の鋭敏な効果に応用すれば、これらの気圏および水圏における汚染のこゝろ跡量をも簡便か

つ感度よく検出定量できるであろうと考え、本研究を始めたものである。以下に得られた結果の最初の一部を報告する。

2 装置および試薬

2.1 装 置

ポーログラフは島津自記ポーログラフ RP-2 型を用いた。

電極の毛管特性は $m=1.22 \text{ mg sec}^{-1}$, $t=3.32 \text{ sec}$ (0.005M 塩化カリウム溶液中, 開回路, $h=60 \text{ cm}$, $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定), 電解セルは柳本製水銀油対極用セルを用いた。

ガスクロマトグラフは柳本自動分取ガスクロマトグラフ GCG-3DH を用いた。

排気ガスの捕取装置としては Fig. 1 に示すようなものを使用した。

Fig. 1 Apparatus for the collection of gaseous sample

A : Gaseous sample inlet, B : Trap
C : Vacuum bottle, D : Dry ice-methanol bath
E : Methanol, F : Gas flow meter
G : Water, H : Drain

* ポーログラフ法による分析化学的研究 (第 48 報)

** 京都大学理学部化学教室：京都市左京区北白川追分町

2.2 試 薬

0.25M 塩化カリウム保存溶液: 市販特級塩化カリウムを白金ルツボ中において赤熱後放冷し, 再蒸留水に溶解させ, 0.25M 塩化カリウム溶液を調製した。

メチルアルコール: 市販特級品を用いた。

蒸留水: 柴田製硬質ガラス蒸留器を使用し, 過マンガン酸カリウムを添加して蒸留したのち再蒸留を行なった。蒸留に際しては常に新鮮な過マンガン酸カリウムが存在していることが必要であり, また蒸留水はガラス共せんびん中に密せんにして保存し, 長期間空気中に放置しないほうがよい。室内に放置した蒸留水はしだいに極大抑制作用をあらわすようになる(後述するように常にブランク値と比較するから多少の汚染は補償される。)

2.3 試 料

上水の試料としては京都大学理学部構内の水道および大阪市生野区における水道から採取した。

ガソリンは市販自動車用ガソリンをそのままおよび分取ガスクロマトグラフによって四つのフラクションに分けたもの, さらに 142°C 以上の分留残液を供試した。

排気ガスとしては 1964 年型国産小型乗用車の排気口においてアイドリング状態の排気を Fig. 1 に示した採取装置を用い, その 3 l をメタノール 5 ml にトラップした。

3 実験および実験結果

3.1 実験方法

試料溶液の調製: 水試料の場合には, 50 cc メスフラスコに 0.25M 塩化カリウム保存溶液の 1 ml を加えたのち, 試料水で全量を 50 cc とし 0.005M 塩化カリウム溶液とした。ガソリン, オイルなど水に不溶性の試料については, これらの試料をあらかじめ一定量のメチルアルコールに溶解させ, この一定量および 0.25M 塩化カリウム溶液の 1 ml を加えたのち, 蒸留水で 50 cc に希釈した。この場合, メチルアルコールの最終濃度は特記しないかぎり 10% になるように調製した(高沸点試料の場合には 20% に調製した)。またガス試料の場合には, Fig. 1 の装置を用いてガス中の表面活性成分をドライアイス-メタノールで冷却した一定量のメチルアルコールにトラップさせ, これに 0.25M 塩化カリウムの 1 ml を加えたのち, 蒸留水で 50 cc に希釈し供試液とした。

ポーラログラフの測定は 25°C ± 0.1°C の恒温そう中で行なったが, 酸素の極大波は溶存酸素量によって著しく影響を受けるため, -1.6V 対水銀池における酸素第 2 波の拡散電流をも記録して溶存酸素量の管理を行なった。通常は恒温そう中に 30 分間放置したのち, そのま

まポーラログラムを記録したが, 酸素量が一定でない場合には試料溶液, ブランク溶液ともに熱帯魚飼育用送風ポンプを用い, フィルターおよび洗浄びんを通して清浄にした空気を通して飽和させた。

3.2 酸素極大波に及ぼす各種効果の検討

3.2.1 塩化カリウム濃度の影響 Fig. 2 は酸素極大波の波高に及ぼす塩化カリウム濃度の影響を示している。極大波は塩化カリウム濃度が 0.005M 付近で最大と

Fig. 2 Effect of the concentration of KCl on the oxygen maximum

Fig. 3 Effect of methanol on the oxygen maximum

なり 0.01M 以上になると塩類効果が著しくなり波高が減少する。したがって、以下本研究においてはすべて 0.005M 塩化カリウム溶液中での酸素極大を用いて定量を行なうことにした。

3.2.2 メチルアルコールの影響 Fig. 3 は 0.005M 塩化カリウム溶液中での酸素極大波の波高に及ぼすメチルアルコール濃度の影響を示している。10% メチルアルコールの添加による波高の減少は約 5% で実用上さすつかえない。したがってガソリン、オイルなどの試料に対しては 0.005M 塩化カリウム、10% メチルアルコール溶液を供試液とすることにした。なお、20% メチルアルコールの添加により波高は約 18% 減少するが、特に水に難溶性の試料や高濃度に油性のものを溶解する必要がある場合には、20% メチルアルコール溶液を用いることにした。

3.3 酸素極大波に及ぼすガソリンと排気の効果

3.3.1 ガソリン添加量と極大抑制能との関係 Sermerano⁵⁾ によれば、極大抑制剤の濃度と抑制能すなわち酸素極大波の減少の度合との間には次の関係式が成立する (極大電流値 I_a^0 および I_a の作図法については Fig. 4 参照)。この式は従来、活性剤の極大抑制能を規定するために用いられてきた。

Fig. 4 Oxygen maximum and its suppression by surface active substance

I_m^0, I_m : Total maximum current,
 I_a^0, I_a : Maximum current,
 I_l : Limiting current,
 I_m^0, I_a^0 : In the absence of SAS,
 I_m, I_a : In the presence of SAS

$$\log \frac{I_a^0}{I_a} = C_s \cdot S \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここに I_a^0 は表面活性剤不存時の酸素極大電流、すなわち全極大電流値から限界電流値を差し引いた値である。 I_a は C_s という濃度の表面活性剤共存時の酸素極大電流、 C_s は表面活性剤濃度および S は比抑制係数と呼ばれる表面活性剤に固有の比例定数である。(1) 式よりすれば $\log I_a^0/I_a$ 対表面活性剤濃度のプロットは原点を通る直線を与えるはずである。しかし実際には直線関係は得られるが、その直線が原点を通らないことが多い。これはごく微量の表面活性剤の存在によって濃度 0 付近の極大がきわめて鋭敏な影響を受けるためであると思われる。Fig. 5 は 0.005M 塩化カリウム、10% メチルアルコール溶液中における酸素極大波に及ぼすガソリンの極大抑制能とガソリン濃度との関係を (1) 式に基づいてプロットした検量線である。

Fig. 5 Relation between the concentration of gasoline and suppression of the oxygen maximum

3.3.2 ガソリン成分の極大抑制効果 Fig. 6 のガソリンのガスクロマトグラムに示した各フラクション(A, B, C, D) および 142°C 以上の分留残液について極大抑制比 (I_a/I_a^0) を比較検討した。その結果、Table I に示されるように、高沸点のフラクションほどその効果は著しく、ペンタンのような低分子炭化水素はほとんど極大抑制効果を持っていないことが明らかとなった。Table I において I_a^0 は 20% メチルアルコ

Fig. 6 Gaschromatogram of gasoline

(1) Air, (2) *iso*-Pentane, (3) Cyclo pentane,
(4) 2-Methyl pentane, (5) *n*-Hexane,
(6) Cyclo hexane

Stationary phase: Silicon D. C. 550, 4 m,
Carrier gas: H₂, Column temp.: 55°C

Table I Suppression of oxygen maximum by gasoline and its components

Substances added	I_a/I_a^0
None	1.00
Gasoline	0.17
Gaschromatographic fraction	
A	0.96
B	0.35
C	0.26
D	0.06
Residue (b. p. > 142°C)	0.00

ールを含む 0.005M 塩化カリウム 溶液中での極大電流値, I_a は同溶液 50 ml 中に 2 μ l の各フラクションを添加した場合の極大電流値である。

3.3.3 排気ガスの極大抑制効果 メチルアルコール 5ml を集気管に採り, これをドライアイス-メチルアルコール浴で冷却し (Fig. 1), 排気ガスを 1000 cc/5min の流速で 3 l 通気して捕集した。極大抑制効果を Fig. 5 の検量線からガソリン濃度に換算すると, $3 \times 10^{-3}\%$ ガソリン溶液, すなわち, 5ml のメチルアルコールにガソリンとして 1.5 μ l 溶解したものと当量の表面活性物質を含むことになる。

3.4 水中表面活性物質による極大抑制効果

Fig. 7 は各種の試料水および陰イオン表面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS) の極大抑制効果を示している。試料水の極大抑制能を DBS のそれと比較した結果, 大阪市の上水には DBS 換算量 1.1 ppm の表面活性物質が検出されたのに対して, 京都市の上水には 0.1 ppm しか検出されなかった。

Fig. 7 Suppression of the oxygen maximum by water samples

(1) Distilled water
(2) City water in Kyoto
(3) City water in Osaka
(4) Distilled water+1.1 ppm DBS

4 考 察

表面活性物質に基づく汚染度の測定に際して, 規準をいかに設定するかが重要な問題になる。本報においては水試料の場合, DBS を標準とし汚染度を DBS 換算量として表わした。これによって大阪市の上水につき 1.1 ppm という値を得たが, これは水道水について一般に報告されているアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS) 換算量 (<0.5 ppm) よりも大きい。通常, 表面活性剤の定量に用いられるメチレンブルー法では ABS のような陰イオン活性剤しか測定にかからないのに対して, 本法では全表面活性物質の量が測定されるため高い値を与えるものと考えられ, むしろ本法による測定値のほうが有意義であると思われる。大気汚染の場合にはこの問題はさらに困難である。今回はメチルアルコール中にトラップされた表面活性物質の量をガソリン量に換算したが, Table I から明らかなように, 微量存在する高分子物質が非常に大きな抑制作用を示すことから, それがどのような物質であるかを明らかにすることが必要であり, さらに検討する予定である。

表面活性物質に基づく水および大気汚染にはもちろん各種の物質が関与しており, おのおの場合の目的になった実験条件ならびに汚染の性格づけが必要であるが, 今回報告したポーラログラフ法による方法は表面活性物質による汚染度の測定における簡便かつ鋭敏な方法として推奨しうるものと考えられる。

文 献

- 1) N. V. Emelianova, J. Heyrovsky: *Trans-action Faraday Soc.*, **24**, 257 (1926).
I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: "Polarography", p. 156 (1952), (Interscience Publishers).
石橋雅義, 藤永太郎: "ポーラログラフ分析法", p. 26 (1956), (丸善).

- 2) J. J. Lingane: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 584 (1943).
R. W. Schmid, C. N. Reilley: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2087 (1958).
石橋雅義, 藤永太郎, 佐藤昌憲: 日化, **80**, 389 (1959).
- 3) B. Breyer, S. Hacopian: *Aust. J. Sci. Res.*, **A5**, 500 (1952).
藤永太郎, 伊豆津公佑: “微量電気分析法”, p. 75 (1960), (共立出版).
- 4) 藤永太郎, 伊豆津公佑: 本誌, **10**, 63 (1961).
藤永太郎, 永井外代士, 井上竹子: 日化, **85**, 110 (1964).
藤永太郎, 岡崎 敏: 同上, **85**, 600 (1964).
- 5) G. Semerano: *Arch. Sci. biol. (Italy)*, **20**, 329 (1934).
(昭和40年1月24日, 防災化学討論会において発表)

☆

Polarographic estimation of water- and air-pollution due to surface active substances.
Taitiro FUJINAGA and Satoshi OKAZAKI (Chemistry Institute, Faculty of Science, Kyoto University,

Sakyo-ku, Kyoto)

A polarographic method has been proposed for the estimation of the water- and air-pollution due to surface active substances (SAS).

The fact that the oxygen maximum appearing on very dilute (0.005M) KCl solution is suppressed by the presence of SAS is utilized for the estimation. The following Semerano's equation

$$\log \frac{I_a^0}{I_a} = C_S \cdot S$$

was proved to hold in the practical determination.

Water samples were examined directly by the d. c. polarograph after an addition of KCl, but gas samples were introduced at first into methanol kept at dry ice-methanol temperature, and the methanol solution diluted with aqueous KCl solution was examined.

The method was applied to the practical estimation of SAS in city waters in Kyoto and Osaka and of SAS in the car exhaust.

(Received May 19, 1965)

舟阪 渡, 池川信夫編著 “最新ガスクロマトグラフィー——基礎と応用”

B5 I 基礎編 (314 ページ 3,500 円) II 応用編 (546 ページ 4,500 円) 広川書店 (1965)

ガスクロマトグラフィーは数ある機器分析法のうちで, 分析を目的として誕生し, 成長した唯一のものであり, わずか十余年の間に急速な進歩を遂げ, 特にここ2〜3年の発展はめざましく, 毎年 1800 前後の論文が世界で発表されている現状である。このようなときに, 舟阪, 池川両博士の編集のもとで, 各分野最先端の研究者 14 名の協力により, 本書のような大部の労作が出版されたことは, 本邦におけるガスクロマトグラフィーの普及のため, きわめて意義深いものといわねばならない。

本書は基礎, 応用の2冊から成り, 次のような内容をもっている。第1巻の基礎編は概要, 理論 (段理論, 速度論, 昇温法の理論, 固定相液体の理論などの紹介), 装置 (実験室用, プロセス, 分取), 操作 (操作条件の設定, 定性, 定量) の章から成り, 実験室用装置の解説が特に詳しい。第2巻の応用編は, 無機化合物, 脂肪族

炭化水素, 芳香族炭化水素, 酸素化合物, 窒素化合物, ハロゲン化合物, イオウ化合物, ケイ素およびホウ素化合物, 脂肪酸, アミノ酸, 糖類, テルペン類, ステロイド, アルカロイドなど化合物別の14章に, さらに医薬品および生体内アミン, 農薬, 高分子化合物の3章が加わり, 計17章にわたり詳細に述べられている。文献も豊富に引用されており, 必要に応じてひとくちの好例の参考書である。

ただ惜しむらくは人数の分担執筆のため, 内容の重複・精粗, 体裁・用語の不統一が若干みられ, 多少気にはなるのは残念である。

いずれにしても本書は, 現在の時点においてガスクロマトグラフィーの進歩を集大成したものであり, その意味で異色あるものといえよう。

(荒木 峻)