

樺野川水系における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩の濃度分布

山口県環境保健研究センター

古谷 典子・洲村 弘志・下濃 義弘・田中 克正

Distribution of Linear Alkylbenzenesulfonates in the Fushino Basin

Noriko FURUYA, Hiroshi SUMURA, Yoshihiro SHIMONO, Katsumasa TANAKA
Yamaguchi Prefectural Research Institute of Public Health

はじめに

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)は家庭用合成洗剤や繊維工業用染色助剤等の主成分である陰イオン界面活性剤として大量に使用されている。近年では、これらの生産量は減少傾向を示しているものの¹⁾、平成13年度PRTR集計結果²⁾によると大気・公共用水域への排出量は全国では約50t/年、山口県では約1.2t/年であり、環境負荷量、環境残留性、生態毒性などを考慮すればLASは依然として重要な環境汚染物質である。

これまで山口県では、環境水中の陰イオン界面活性剤の分析をメチレンブルー吸光光度法により行ってきたが、この方法は比色法であるため夾雑物により妨害を受けやすく、またLASのみを検出することができない³⁾。さらにLASは炭素数の異なる異性体の混合物であり、毒性、分解性等が異なることが報告されているが^{4,5)}、比色法では異性体別の濃度を測定することができない。そこで樺野川水系におけるLASの濃度及び異性体組成比を把握するために、液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS)による分析を行った。

調査方法

(1) 調査地点

平成15年8月21日に、山口市及び小郡町内に位置する樺野川8地点、及び支流の5地点において表層水を採取した(図1)。

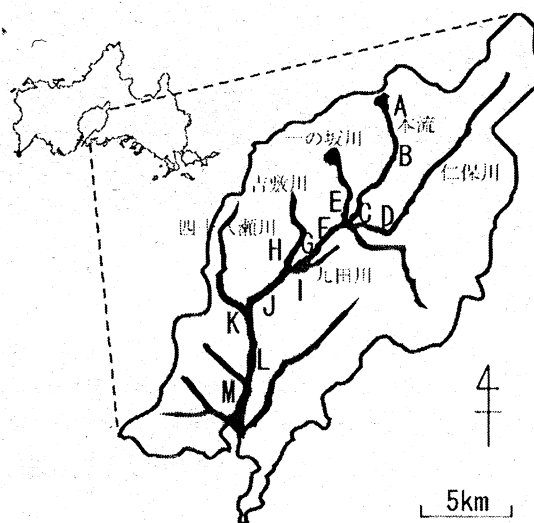


図1 調査地点

(2) 試薬

本試験では、LAS標準溶液としてLAS標準液(デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C₁₀LAS)、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C₁₁LAS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C₁₂LAS)、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C₁₃LAS)、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C₁₄LAS)各0.1mg/mlメタノール溶液、和光純薬社製)を用いた。メタノール及びアセトニトリルは残留農薬試験用(5000倍濃縮保証、和光純薬社製)、酢酸アンモニウムは試薬特級(和光純薬社製)を用いた。

(3) 試料の前処理方法^{6,7)}

河川水1Lを、あらかじめメタノール10ml、精製水5mlの順にコンディショニングした固相カートリッジ(Sep-Pak Plus PS-2, Waters社製)に通水した。

その後、精製水5mlでカートリッジを洗浄し、シリンジで通気して間隙水を除去した後、メタノール5mlで溶出した。溶出液は窒素吹き付けにより乾固させた後、アセトニトリル/水(65:35)で溶解後、2mlに定容し、LC/MS測定試料とした。

(4) 装置及び測定条件(6,7)

装置はSHIMADZU社製LCMS-2010を使用した。

分離カラムはWaters社製 XTerra MS C18 (3.0mmi.d.×250mm, 5 μ m)を用い、カラム温度は40 $^{\circ}$ Cとした。移動相にはアセトニトリル/10mM酢酸アンモニウム水溶液(65/35)を用い、流量は0.4ml/min, 試料注入量は10 μ lとした。

イオン化はエレクトロスプレーイオン化法の負イオンモードを用い、プローブ電圧5kV, プローブ温度300 $^{\circ}$ C, CDL電圧25V, CDL温度300 $^{\circ}$ C, ネブライザーガス流量5.0l/minとした。定量はSIMモードで行い、LASからNaが解離して得られる[M-Na]⁻イオン(m/z=297, 311, 325, 339, 353)をモニターして行った。

(5) 定量

定量は、環境中で検出されるC₁₀LAS~C₁₄LASについて行った。

また、LASは直鎖アルキルベンゼンスルホン酸の他に、ナトリウム塩、カルシウム塩等が生産されており、LC/MSによる測定ではこれらを個別に定量することはできない。このため、生産量の多いナトリウム塩に換算して定量した。

結果及び考察

(1) 低濃度添加回収試験

精製水1LにC₁₀LAS~C₁₄LASを各100ng, 200ng, 300ngの3種類の濃度で添加し、前述の方法に従い前処理を行った。4回の繰り返し試験の結果、回収率は61~115%であった。

また、添加回収試験の結果より、本分析法における検出限界値及び定量限界値を算出した⁸⁾。検出限界値は、C₁₀LAS~C₁₄LASそれぞれ0.080, 0.058, 0.084, 0.086, 0.086 μ g/L, 定量限界値は0.27, 0.19, 0.28, 0.29, 0.29 μ g/Lであった。

(2) 樺野川水系におけるLASの測定結果

河川水中のLAS濃度を異性体別に図2に示す。13地点中、A地点及びB地点以外の11地点からLASが検出され、C₁₀LASが0.11~1.0 μ g/L, C₁₁LASが0.070~1.8 μ g/L, C₁₂LASが0.11~1.4 μ g/L, C₁₃LASが0.091~0.33 μ g/Lであった。C₁₄LASは1地点のみで

検出されたが、定量限界値未満であった。また、検出された地点におけるC₁₀LAS~C₁₄LASの総量は0.39~4.5 μ g/Lで、平成12年度に環境省が実施した要調査項目水質測定調査の結果(河川:<0.2~1100 μ g/L)⁹⁾と比較するとかなり低く、樺野川水系におけるLASによる汚染は軽微であると考えられる。

流域別では、上流域及び下流域よりも、中流域で若干濃度が高い傾向にあった。これは、中流域には農地、市街地、住宅地等が立地し、他の地域より人口及び産業の集積が多いことが一因として挙げられる。また、樺野川水系では下水道、農業集落排水処理施設、合併処理浄化槽等の整備により事業所や家庭からの汚水の大部分は処理された後、放流されているが、中小支流では生活排水が直接流入する地域がある。支流においてLAS濃度が比較的高かったのはこのためと考えられる。

異性体別にみると、検出された11地点中9地点でC₁₁LASの占める割合が最も多く、約40%であった。また、上流域から下流域にかけて炭素数がより少ない異性体の割合が増加する傾向が見られた。

LASは流下の過程で、微生物による分解、堆積物等への吸着等により濃度や異性体組成が変化する。特に、微生物による分解は温度に依存し、冬季よりも夏季に活発となりLAS濃度が低くなると言われている^{3,10,11)}。今回の調査では、LASは比較的低濃度であったが、微生物による分解や、比較的水量が多かったことが影響していると考えられる。このことから、今後は冬季におけるLASの濃度分布及び異性体組成について調査し、季節変動を把握する必要がある。

またLASは分解によりアルキルベンゼンやスルホンカルボン酸となる。前者は難分解性であるため環境中にLASよりも高濃度で存在する可能性がある。さらに近年ではポリオキシエチレンアルキルエーテルやアルカノールアミドなどの非イオン界面活性剤の使用量が増えており、これらの物質の濃度分布について調査する必要がある。

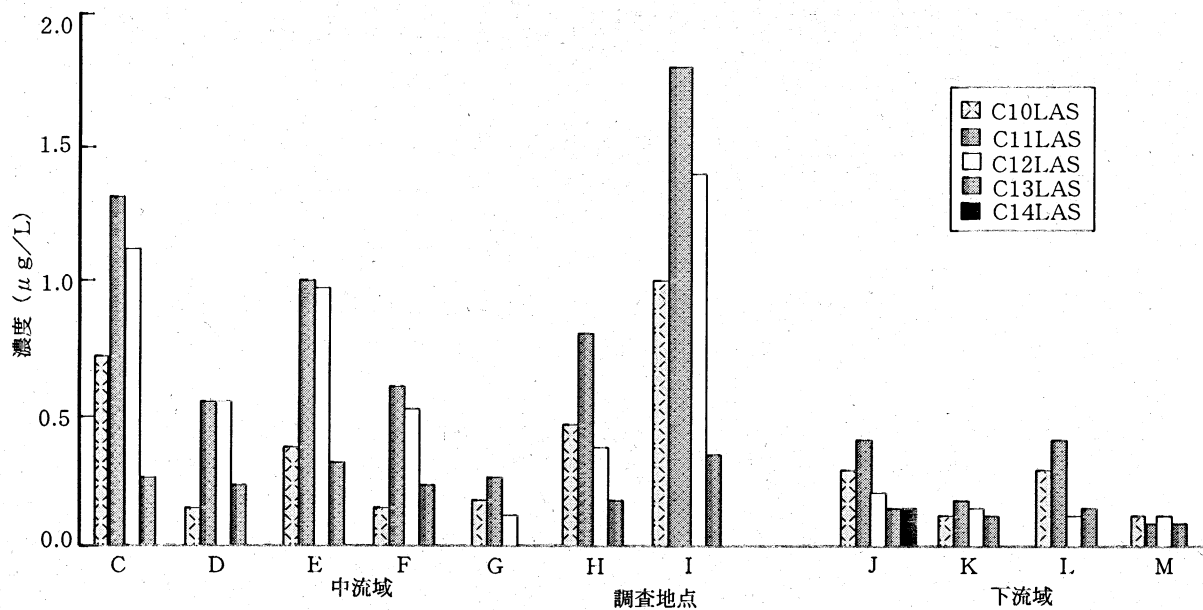


図2 調査地点のLAS濃度

※A地点及びB地点は検出限界未満

謝辞

本研究を行うにあたり、LC/MSを使用させていただいた山口県産業技術センターに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) (独)製品評価技術基盤機構: <http://www.safe.nite.go.jp/pdf/No-05.pdf>
- 2) 環境省: <http://www.prtr-info.jp/prtrinfo/>
- 3) 高田秀重: 水環境学会誌, 16, 308~313 (1993)
- 4) 国立医薬品食品衛生研究所: <http://www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/ehchsg/ehctran/tran3/ehc15/ehc15.html>
- 5) (財)化学物質評価研究機構: http://qsar.cerij.or.jp/SHEET/F2001_20.pdf
- 6) 環境省環境管理局水環境部水環境管理課: 要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物), 174~181 (2001)
- 7) 古武家喜成: 第20回環境科学セミナー講演要旨集, 20~23 (2003)
- 8) 環境省環境保健部環境安全課: 「検出限界及び定量限界の算出について」(1994)
- 9) 環境省: <http://www.env.go.jp/water/chosa/h12.pdf>
- 10) 高田秀重ほか: 水質汚濁研究, 11, 569~576 (1988)
- 11) 横山ひろみほか: 環境化学, 1, 535~541 (1991)