

LC/MSによる水環境中の界面活性剤の分析*

キーワード

① LC/MS ② 界面活性剤 ③ 河川濃度 ④ 環境負荷 ⑤ 文献解析

古武家 善 成**

1. はじめに

界面活性剤は家庭用洗剤の主成分としてなじみ深いように、身近な生活環境や産業分野において、国内のみでも年間100万t以上も使用されている化学物質群である。界面活性剤は、水溶液中のイオン状態により、陰イオン系、陽イオン系、両性イオン系、非イオン系の4種類に大別されるが、その中で陰イオン系および非イオン系は、両種類で国内生産量の90%以上を占める主要な界面活性剤である。界面活性剤の多くは難分解性ではないが、多量な生産・使用により環境負荷が多いことや、嫌気状態では分解が進まないことなどにより、水環境中で広く検出される。

水環境中の界面活性剤の分析は、後述するようにUVや蛍光検出器を用いた液体クロマトグラフィー(HPLC)による方法が主流であった。しかし、近年、液体クロマトグラフィー/質量分析法(LC/MS)の環境試料への適用が進むにつれて、界面活性剤の分析においてもLC/MS法による分析例が増加している。ここでは、その現状について分析事例をあげながら概観する。

2. 界面活性剤分析の歴史からみたLC/MS手法

初めに、分析法としてのLC/MS法の発展経過を、界面活性剤の調査・研究の歴史の中で検討する。以下の結果は、1975年4月より発行されてい

る科学技術文献速報・環境公害編(編集・発行:日本科学技術情報センター,1996年10月より科学技術振興事業団)に掲載された国内外の文献抄録を解析したものである。界面活性剤に関係するキーワードを用いて検索を行い、1975~2001年までの27年間で検索された環境分野の界面活性剤に関する1,831編の文献から解析を行った¹⁾。

扱われている界面活性剤の種類別割合(界面活性剤の種類が明示された文献のみ)は陰イオン系:56.1%,非イオン系:37.1%,陽イオン系:6.5%,両性イオン系:0.3%の割合であった。また、研究分野別の割合(全文献)は毒性:29.2%,分析法:21.0%,分布・挙動:18.7%,生分解:10.9%,処理場での挙動:4.7%,分解処理:4.6%,リスクその他:10.9%の割合であった。このように、分析法に関する文献は全文献の2割を占めており、「分析法」は「生分解を含む環境動態」および「毒性」と並び、界面活性剤研究の3本柱の1つになっている。

この3大研究分野に関する文献数の経年変化をFig.1に示す。3分野の文献数の変化は、①1970年代、②1980~90年代前半、③1990年代後半以降の、おおむね3つの時期に区別され、全体として増加傾向にある。その中で、「分析法」の文献数は、1990年代前半までは3分野の中でもっとも少なかったが、それ以降同じ程度まで増加している。

* Analysis of Surfactants in Water Environment by LC/MS

**Yoshinari KOBUE 兵庫県立健康環境科学研究所センター

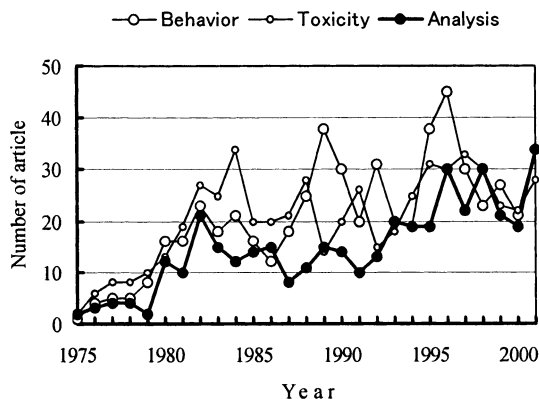


Fig.1 界面活性剤の3大研究分野に関する文献数の経年変化

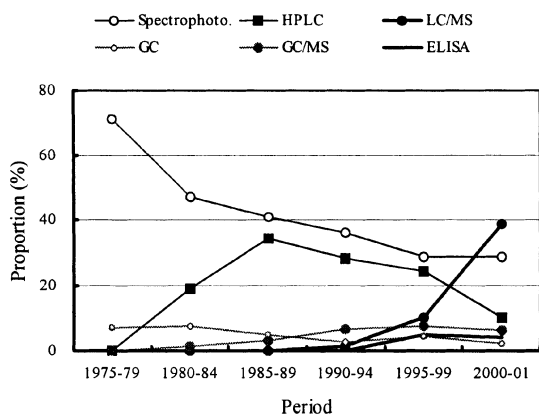


Fig.2 「分析法」文献で扱われている分析手法の変遷

全体に占める割合も、全時期を通せば前述のように21%であるが、1998年以降は24~29%と高くなり、増加を裏づけている。

そこで、この増加の詳細を検討するために、「分析法」の文献で扱われている分析手法別に経年変化を求めた。5年単位(2000年以降については2000~01年の2年分のみ)で比較した場合の分析手法別文献数の変化を、割合で表わして Fig.2 に示す。

1980年代前半までは半数程度を占めていた吸光光度法は急激にその割合を減少させ、代わってHPLC法の割合が増加する。しかし、HPLC法の割合も90年代前半からは減少に転じ、90年代後半になると、LC/MS法の割合が急速に増加していることがわかる。ただし、図では示していないが、文献数自体は吸光光度法、HPLC法ともに80年代後半以降も減少はしておらず、LC/MS法の文献数が大きく増加した。

一方、GC法やGC/MS法については、80年代後半にGC法からGC/MS法への交代がみられるが、全体の割合としては10%を超えない。この解析結果は「分析法」に関する文献を基にしたものであり、環境調査の分野である「分布・挙動」に関する文献を扱っていない。しかし、この結果のみでも界面活性剤研究に用いられる主要な分析法が、吸光光度法→HPLC法→LC/MS法と変化していることが明瞭に認められる。

急増したLC/MS法の適用対象は、非イオン界面活性剤、とくにノニルフェノールポリエトキシレート(NPEO)であった。2000~01年次のLC/MS法(Fig.2)に関する文献の内訳は、その79%を「非イオン系への適用」が占めていた。「分析法」全体で見ても、「非イオン系への適用」の割合は同年次で56%となり、「陰イオン系への適用」の割合の2倍を超えた。これは、全世界的に内分泌攪乱化学物質問題が高揚し、エストロゲン様活性が検出されたノニルフェノールの前駆物質であり、それ自身も弱い活性を有する²⁾NPEOへの関心が高まったからである。

3. 分析事例

前述のように、1990年代後半よりLC/MS法を用いた界面活性剤の分析例が急速に増加している。この背景には、1990年代以降、LC/MS分析に大気圧イオン化法が本格的に導入³⁾され、実用に耐えるコンベンショナルな分析機器が開発されたことがある。また、界面活性剤の分析法は吸光光度法からHPLC法へと発展していたことから、LC技術を基礎としたLC/MS法への移行が比較的にスムーズに進んだと考えられる。

そこで、LC/MSによる界面活性剤分析の検討例、河川や下水処理場での調査例を概観する。ここでは、国内での最近の主な事例について、カラムや移動相条件を含めて示す(Table 1)。界面活性剤は、その物理化学的性質により、環境中では大半が水環境に存在することから、事例としてはいずれも水環境の調査例である。対象とされた種類については、海外では陽イオン系界面活性剤も一部見受けられたが、国内では陰イオン系および非イオン系界面活性剤のみであり、さらに、陰イオン系の場合は直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩

Table 1 LC/MS法による界面活性剤の国内分析例

LAS

目的	対象	カラム	移動相	検出濃度(μg/L)	文献
分析法検討		C8	5mMCH ₃ COONH ₄ /CH ₃ CN=35:65		岡野・池田 2001
環境調査	兵庫県内河川水	Shodex C18M 4E	H ₂ O/CH ₃ OH=20:80	0.1-5	古武家 2002
環境調査	兵庫県内河川水	Shodex C18M 4E	H ₂ O/CH ₃ OH=20:80	0.4-11	Kobuke 2003

イオン化法:ESI-Neg.

APEO・AE

目的	対象	カラム	移動相	検出濃度(μg/L)	文献
環境調査	琵琶湖・淀川(NPEO)	Inertsil Ph		0.7-12	鷗川ら 1999
生分解実験	NPEO	Asahipak GF-310HQ			鎌田ら 1999
環境調査	多摩川・荒川・隅田川(NPEO)	μ-Bonda C-18	H ₂ O/CH ₃ OH=50:50 → 0:100	2-35nM (約1-20μg/L)	Maruyama et al 2000
分析法検討・環境調査	酒匂川(NPEO, C12AE)	Asahipak GF-310HQ	0.1mMHCOONa/CH ₃ CN=80:20 → 0:100	(NPEO+C12AE):2-5	伊藤ら 2000
分析法検討	NPEO	Inertsil Ph	H ₂ O/CH ₃ OH=30:70		宇都宮ら 2000
環境調査	相模川(NPEO)	Inertsil Ph	H ₂ O/CH ₃ OH=30:70	0.03-5	宇都宮ら 2000
分析法検討	NPEO, OPEO	Inertsil Ph-3	H ₂ O/CH ₃ OH=40:60 → 30:70		佐々木ら 2000
分析法検討	NPEO	Asahipak GF-310HQ	30mMCH ₃ COONH ₄ /CH ₃ CN=90:10 → 45:55		滝登ら 2000
環境調査	兵庫県内河川水(NPEO)	Shodex GF-310 4D	H ₂ O/CH ₃ OH=70:30 → 10:90	16-170	古武家 2000
環境調査	多摩川・荒川・江戸川・淀川(AE)	ODS	(THF/H ₂ O)/(CH ₃) ₂ CHOH=100:0 → 10:90	0.2-12	西山ら 2000
環境調査等	東京近郊河川(NPEO, C ₁₂ AE)	Asahipak GF-310HQ	0.1mMHCOONa/CH ₃ CN=80:20 → 0:100	(NPEO+C12AE):0.05-82	相澤ら 2000
分析法検討・環境調査	東京近郊河川(NPEO)	Asahipak GF-1G 7B	20mMCH ₃ COONH ₄ /CH ₃ CN=100:0 → 0:100	9	伊藤ら 2000
環境調査・下水処理場調査	多摩川(NPEO)	Mightysil RP-18 GP	H ₂ O/CH ₃ OH=15:85	河川:0.01-3, 下水:0.2-0.6(放流水)	川中ら 2000
下水処理場調査	NPEO			1-8	永光ら 2001
環境調査	兵庫県内河川水(NPEO)	Shodex GF-310 4D	H ₂ O/CH ₃ OH=70:30 → 10:90	0.3-25	古武家 2001
環境調査・下水処理場調査	淀川水系(NPEO)			河川:0.04-25, 下水:0.5-110	塩手ら 2001
環境調査・下水処理場調査	利根川水系(NPEO, C ₁₂₋₁₅ AE)	Shodex GF-310 4D	((10mMHCOONH ₄ +0.01%HC(O)OH)/CH ₃ CN)/CH ₃ CN=100:0 → 0:100	河川:NPEO:0.1-16, AE:0.3-13 下水:NPEO:2-590, AE:0.2-1800	丸山ら 2001
環境調査	埼玉県内河川(NPEO, C ₁₂ AE)			NPEO:0.2-13, C ₁₂ AE:0.00-0.04	斎藤ら 2002
分析法検討		Inertsil Ph-3	10mM HCOONH ₄ /CH ₃ OH=35:65 → 5:95		伊藤ら 2002
下水処理場調査	NPEO	Develosil C30-VG5	5mMCH ₃ COONH ₄ /CH ₃ OH=15:85	約1-20μg/L	加藤ら 2002
分析法検討	NPEO, OPEO	Shodex GF-310 2D	50mMCH ₃ COONH ₄ /CH ₃ CN=70:30 → 10:90		吉田ら 2003

イオン化法:ESI-Pos.

(LAS)に、非イオン系の場合は、NPEOを主としオクチルフェノールポリエトキシレート(OPEO)を加えたアルキルフェノールポリエトキシレート(APEO)、およびアルコールポリエトキシレート(AE)に、それぞれ限られている(NPEOの分解生成物であるNPECについても測定例があるが、ここでは触れない)。分析例数としては、前述の状況を反映してAPEO・AEが多数を占めている。

LASの分析ではC₈またはC₁₈の化学結合型シリカ系のカラムが用いられ、分離すべき同族体・異性体が少ない(通常、アルキル鎖長10~14)のために、移動相としてはメタノールまたはアセトニトリルに水または塩を組み合わせた組成で、アイソクラティック溶出法が使用されている。イオン化法としては、ESI-負イオンモードが用いられている。

一方、APEO・AEの場合は、エトキシ基(EO)の付加モル数の違いで多数の異性体が存在することから、カラムとしてはサイズ排除型が多く用いられており、移動相の組成はLASの場合と類似するが、多くの場合グラディエント溶出法が使用

されている。イオン化法としては、いずれもESI-正イオンモードが用いられている。

NPEOの河川での検出濃度(全濃度)についてみると、高濃度側で10~20μg/lが検出される場合が多いが、80μg/lや、100μg/lを超える濃度(この場合は、繊維染色工場群からの排水の影響を強く受けた地点での検出例)も検出される。これらの検出濃度は、スイス、米国、カナダ、イタリアなど海外での検出例よりもおおむね高く、下水道整備状況の違いを反映していることが推察されている⁴⁾。

LASを中心とした陰イオン界面活性剤の国内での生産・使用量が1993年以降減少することにより、陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤との環境負荷は拮抗してきている⁵⁾。非イオン界面活性剤の生産量全体に占めるAPEOの割合は必ずしも大きくないが、LAS濃度との比較に際しては、生分解性や底質への吸着性などの環境動態要因とともに、環境負荷の観点からの検討も必要である。

4. 河川水中の微量LASの検出とその変動要因

最後に、筆者が行ったLC/MS法による河川水

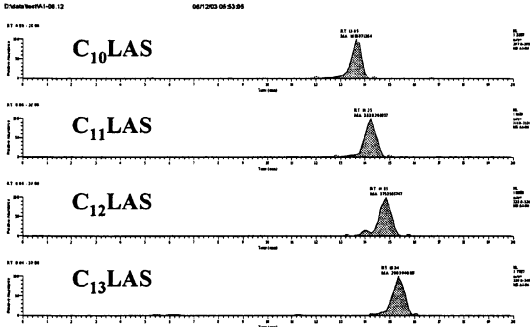


Fig.3 明石川河川水中のLAS同族体のLC/MS-SIMクロマトグラム

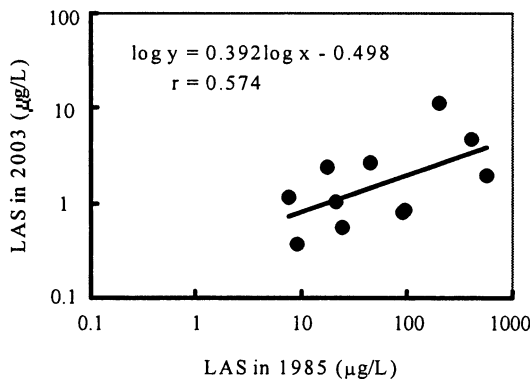


Fig.4 明石川水系のLAS濃度および1985年の調査結果との比較

中の微量LASの分析および解析事例⁶⁾を示す。本研究では、兵庫県東播磨地域の明石川水系においてLAS濃度分布を調査し、18年前の1985年のHPLCによる分析結果との比較から、その変動要因について解析することを目的とした。

前処理として、河川水を孔径 $1\mu\text{m}$ のガラスファイバーフィルターでろ過し、ろ過残渣のメタノール溶出液を加えた試水11について、ODS系カートリッジカラムとメタノールとを用いて固相抽出し、最終的に1ml(1,000倍濃縮)に調整されたメタノール溶液をLC/MS分析に供した。なお、前処理条件の検討から、酸性状態での保存試料を中性にして固相抽出することにより、回収率の向上が得られた。

LC/MS分析にはイオントラップ型Thermoquest LCQを用いた。カラムにはShodexC18M4E(カラム温度 40°C)を用い、80%メタノール/20%水のアイソクラティック溶出、流速 $0.5\text{ml}/\text{min}$ 、ESI

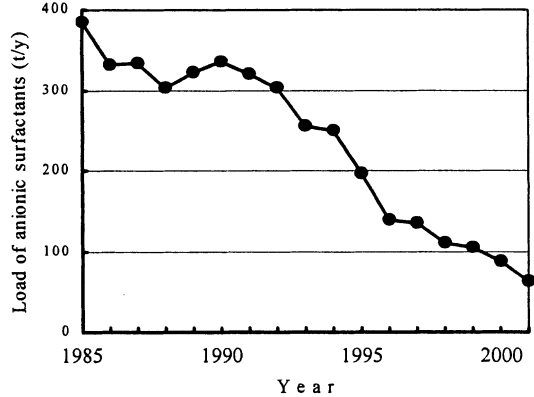


Fig.5 明石市における陰イオン界面活性剤環境負荷量推定量の推移

-SIM負イオンモードの各条件で測定した。LAS同族体のモニターイオン $[\text{M}-\text{Na}]^{-}$ は、 C_{10} :297, C_{11} :311, C_{12} :325, C_{13} :339, C_{14} :353とした。1,000倍濃縮系でのLAS同族体の定量限界は $0.17\mu\text{g}/\text{l}$ であった。河川水中のLASの測定例をFig.3に示す。この場合は、 C_{14} LASは検出されなかった。

今回の測定結果を1985年の結果と比較して両対数スケールでFig.4に示す。2003年の調査では、1985年と同じ地点で全濃度として $0.4\sim 11\mu\text{g}/\text{l}$ のLASが検出された。両濃度の間には、有意水準95%では統計的に有意でないが、正の相関性が認められ、18年前と現在とでLASの負荷源があまり変化していないことを推察させる。しかし、濃度的には $1/10$ またはそれ以下となっており減少が顕著である。

その要因を考察するために、界面活性剤生産量(≒使用量)、人口、製造品出荷額(工業活動の指標)、下水道普及率などの統計データを基礎とした界面活性剤環境負荷簡易予測モデル⁵⁾を用いて、明石市域からの陰イオン界面活性剤の環境負荷の推移を推定した。結果をFig.5に示す。

明石市では、1985年から2001年にかけて人口が11%増加し、製造品出荷額が6%増加した。しかし、LASを中心とする陰イオン界面活性剤の生産・使用量が1993年以降減少していること、および下水道普及率が40%から89%まで増加したことにより、環境負荷は85年の $385\text{t}/\text{y}$ から2001年の $62\text{t}/\text{y}$ へと $1/6$ に減少している。明石川水系における

LAS 濃度のデータは、それぞれ単年度の調査結果ではあるが、その減少の程度は、ここで推定した環境負荷の減少割合と比較的よく一致している。

これらの解析結果から、明石川水系において河川水中の LAS 濃度が大幅に減少した主な要因は、下水道整備の進展と LAS 自体の生産・使用量の減少にあり、減少に対する下水道整備の効果は寄与率51%と推定された。

5. おわりに

LC/MS による水環境中の微量界面活性剤の分析は、その感度や同定能の高さから、今後さらに発展すると考えられる。その場合に、界面活性剤の分析だけの問題ではないが、分析機器としての LC/MS がどこまで普及するかが鍵となる。価格の問題はもとより、機種によるマススペクトルや感度の違い、データベースの確立など、機器に固有の問題も多い。早急な対応が望まれる。

本研究の一部は、環境省環境安全課の環境中化学物質安全性総点検調査により実施された。

— 参考文献 —

- 1) 古武家善成：環境分野における界面活性剤研究の歴史—文献の統計解析より—，第6回日本水環境学会シンポジウム講演集，27-28，2003
- 2) Jobling, S. and Sumpter, J. P.: Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: An *in vitro* study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes, *Aquatic Toxicology*, 27, 361-372, 1993
- 3) 環境庁環境保健部環境安全課：LC/MS を用いた化学物質分析法開発マニュアル，109pp., 2000
- 4) 古武家善成：2.2 アルキルフェノールエトキシレート (APE)，「非イオン界面活性剤と水環境」(日本水環境学会水環境と洗剤研究委員会編)，pp.39-45，技報堂出版，東京，2000
- 5) 古武家善成：界面活性剤の環境負荷の変動予測および環境濃度との比較，*水環境学会誌*，643-646，2000
- 6) Kobuke, Y.: LAS in urban rivers and factors contributing to reduction of their concentrations, *Proceedings of the 4th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water (Oral Presentation)*, 86/1-86/6, 2003