

<報 文>

公共用水域のLAS分析における固相抽出溶媒について\*

吉田恭司\*\*・丹羽智子\*\*\*

キーワード ①直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩 ②LAS ③公共用水域 ④抽出溶媒 ⑤分析法

要 旨

公共用水域における水質環境基準に追加された直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)の測定方法について、固相からの抽出溶媒をメタノールとアセトニトリル・水混液で比較検討した。LAS-C10～C13に関しては、メタノール抽出、アセトニトリル・水混液抽出ともに92～97%の良好な回収率を示したが、LAS-C14に関してはアセトニトリル・水混液抽出の回収率の方が若干低い結果となった。これら2種類の抽出溶媒を用いて公共用水域で採水した実試料中のLAS濃度を測定した値はよく一致した。公共用水域中にはLAS-C14はほぼ検出されないため、固相からの抽出溶媒はアセトニトリル・水混液を用いても実際上の問題はなく、前処理の一部の手順と有機溶剤の使用量を削減できるものと期待される。

1. はじめに

洗剤の成分の一つである直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)は、水生生物の生息又は生育に支障を及ぼすおそれがある化学物質として、先に指定された全垂鉛およびノニルフェノールとともに、2013年に水生生物の保全に係る水質環境基準項目に追加された。地方自治体の環境研究機関でのLASに係る様々な調査事例も報告されている<sup>1~11)</sup>。

公共用水域中のLASは、環境庁告示に掲げる方法<sup>12)</sup>(以下、「公定法」という。)により、固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析装置(LC/MS/MS)で測定する。公定法では、試料を通液させた固相からメタノールで抽出し、これに窒素ガスを吹きつけて蒸発乾固後、アセトニトリル・水混液で再溶解させたものを最終試料としてLC/MS/MSに注入することになっているが、固相からの抽出を直接アセトニトリル・水混液で行うことで、前処理の一部の手順と有機溶剤の使用量を削減できるものと期待されるため、これを検討した。

2. 方法

2.1 試薬等

LASはアルキル鎖がC10～C14の5つの同族体を対象とし、標準物質として陰イオン界面活性剤混合標準液(和光純薬工業(株)製)をアセトニトリルで希釈し使用した。また、内部標準物質としてp-n-オクチルベンゼンスルホン酸ナ

トリウム標準液(和光純薬工業(株)製)を、同様に希釈して使用した。メタノール、アセトニトリル、ギ酸及びギ酸アンモニウムは、それぞれLC/MS用(和光純薬工業(株)製)を使用した。水はミリQ-Advantage LC-Pakから採取した超純水を用いた。LASの捕集に用いる固相には、Waters製のSep-Pak tC18 Plus Short Cartridge(充填剤400mg)を用いた。

2.2 固相抽出及び測定条件

固相抽出方法における前処理のフローを図1に、LC/MS/MSの測定条件を表1に示す。公定法ではHPLCの移動相に0.1%ギ酸+50mmol/Lギ酸アンモニウム溶液を用いることが示されているが、ギ酸アンモニウムの濃度は50mmol/Lよりも5mmol/Lの場合の方がLC/MS/MSのSRMにおけるピーク形状が良好であったため、公定法の1/10の濃度を用いた。図2にLAS標準液のSRMクロマトグラフを示す。LASの分析においては、ノニルフェノールのように各同族体を異性体別に測定<sup>13)</sup>する必要がないため、LCカラムは異性体が分離しないタイプのものを使用した。各LAS標準物質濃度の検量線の最低濃度(0.5µg/L)の繰り返し精度から求めた、この測定条件における定量下限値(MQL)は、各同族体0.01～0.02µg/L、LAS合計として0.06µg/Lであった。

\* Suitable Solvent for Solid-phase Extraction Analysis of LAS in Public Waters

\*\* Kyoji YOSHIDA (愛知県環境調査センター) Aichi Environmental Research Center

\*\*\* Tomoko NIWA (愛知県環境調査センター, 現所属: 愛知県知多県民センター) Aichi Environmental Research Center

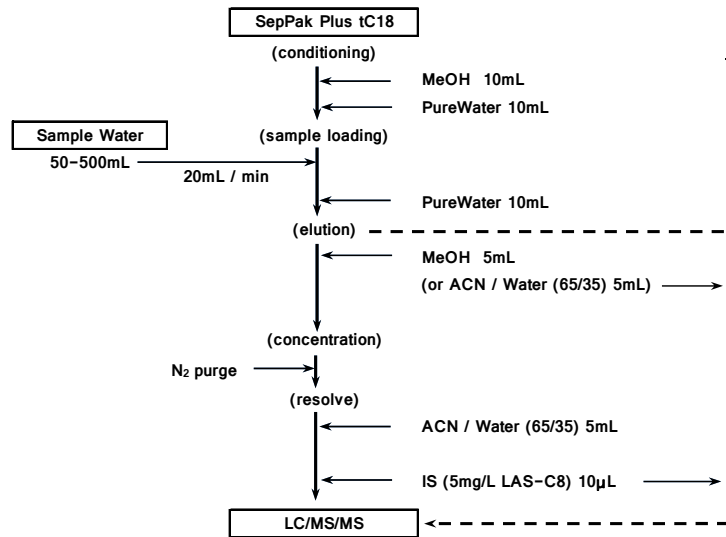


図1 LAS分析の固相抽出フロー  
(MeOH: メタノール, ACN: アセトニトリル)  
※ 点線が今回検討した方法

表1 LC/MS/MSの測定条件

HPLC			
装置	GLサイエンス	LC-800	
カラム	Inertsil C8-4	(250mm×2.1mm, 3µm)	
恒温槽	40°C		
移動相	A: 0.1%ギ酸+5 mmol/L ギ酸アンモニウム B: アセトニトリル (A : B=35 : 65)		
流速	0.2mL/min		
注入量	10µL		
MS/MS			
装置	エービーサイエックス	3200 QTRAP	
イオン化モード	ESI Negative		
イオン源電圧	-4.5kV		
オーブ温度	700°C		
初圧	30psi		
MRM			
	Q1 > Q3 (m/z)	DP (V)	CE (V)
LAS-C8	269 > 183	-55	-42
LAS-C10	297 > 183	-80	-42
LAS-C11	311 > 183	-95	-44
LAS-C12	325 > 183	-95	-50
LAS-C13	339 > 183	-90	-50
LAS-C14	353 > 183	-90	-50

### 2.3 標準物質による添加回収試験

超純水に各同族体が2µg/LとなるようにLAS標準液を添加し、その100mLを固相に通液したのち、5mLのメタノールまたはアセトニトリル・水混液(65:35)で抽出した。メタノール溶出液には窒素ガスを吹き付けてほぼ蒸発乾固させたのち、アセトニトリル・水混液5mLに再溶解させたものに内部標準液を添加し、アセトニトリル・水混液溶出液にはそのまま内部標準液を添加して、これらをLC/MS/MSで分析した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 標準物質による添加回収

LAS標準物質を用いた添加回収試験の結果を表2に示す。LAS-C10~C13に関しては、メタノール抽出、アセトニトリル・水混液抽出ともに92~97%の良好な回収率を示したが、LAS-C14に関しては、メタノール抽出で81.6%、アセトニトリル・水混液抽出で76.1%と他の同族体と比較して回収率が低い傾向が見られた。その結果、LAS合計の回収率としてはメタノール抽出で92.5%、アセトニトリル・水混液抽出で90.8%となり、アセトニトリル・水混液抽出の回収率の方が若干低い結果となった。なお、データは示さないがアセトニトリル・水混液の代わりにアセトニトリルのみで抽出してもLASの回収率はアセトニトリル・水混液を用いた場合とほとんど変わらないか、むしろ低下する傾向にあった。

LASの同族体に関しては、アルキル基が長くなるにつれて固相からの回収率が低下する傾向にあることがこれまで報告されている。東京都で行なわれた水道水質試験

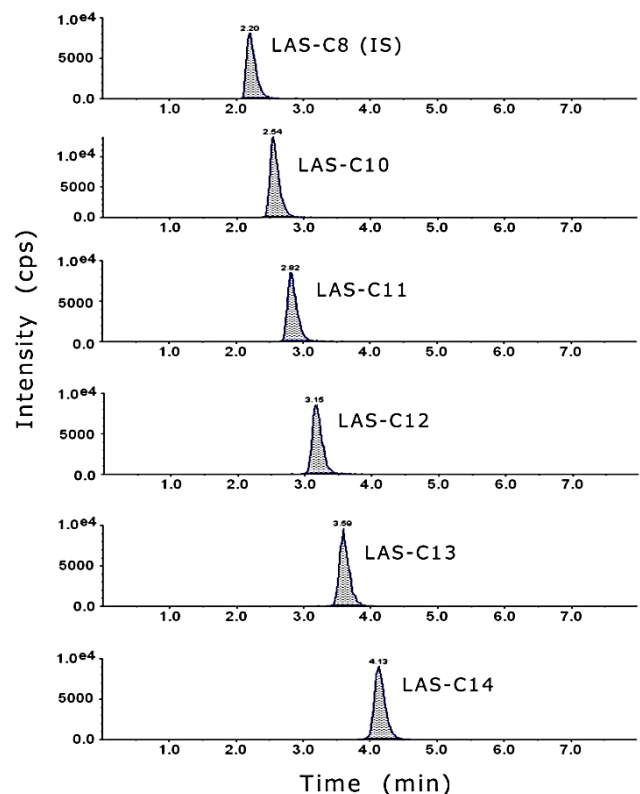


図2 LAS標準液のSRMクロマトグラム  
(各LAS濃度: 10µg/L)

表2 添加回収試験結果

抽出溶媒	LAS 回収率 ±RSD (% , n=6)					
	C10	C11	C12	C13	C14	Total
メタノール	92.4 ±1.1	94.1 ±1.5	97.7 ±1.7	96.8 ±1.6	81.6 ±1.5	92.5 ±1.5
アセトニトリル・水	92.4 ±2.2	93.2 ±1.9	96.8 ±2.0	95.6 ±2.1	76.1 ±1.3	90.8 ±1.9

方法による精度管理調査<sup>14)</sup>では、中央値/設定値の比率はLAS-C10～C14の順に101, 97.5, 88.6, 81.8, 71.8%であり、大阪府で行なわれた水道水質試験方法による精度管理調査<sup>15)</sup>では、平均値/設定値の比率はLAS-C10～C14の順に106, 104, 96.2, 90.4, 79.0%であったとされており、本報告の回収率の傾向とよく一致していた。なお、水道水質試験方法では固相からメタノールで抽出し、これを高速液体クロマトグラフィー蛍光検出器で分析する方法が採用されている<sup>16)</sup>。

### 3.2 実試料への適用

愛知県内の河川、湖沼および海域で採取した50検体について、それぞれ前述の2種類の抽出方法により試験液を調製し、試料中のLAS濃度の比較を行った。得られた結果は、定量下限値未満から0.04mg/L程度の比較的高濃度までの幅広い範囲で、メタノール抽出とアセトニトリル・水混液抽出による環境水中のLAS濃度は非常によく一致していた(図3)。同族体別に比較したところでは、LAS-C10, C11では抽出方法の違いで差は少なく、これらに比べるとLAS-C12, C13では若干ばらつきが認められた。またLAS-C14についてはいずれの抽出方法においても検出されなかった。

志水らは、福岡県内で市販されている家庭用洗濯洗剤および台所用洗剤32製品中のLAS含有量と同族体組成を調べたところ、同族体組成比は概ねLAS-C10 : C11 : C12 : C13 : C14=10 : 30 : 40 : 20 : 0であり、いずれの洗剤にもLAS-C14は検出されないか、もしくは割合が非常に低かったと述べている<sup>17)</sup>。また環境水中のLASに関しては、これまでわが国で報告されている多くの結果では、LAS-C14は検出されていない。

これらのことより、固相から抽出する際にメタノールの代わりにアセトニトリル・水混液を用いることでLAS-C14の回収率が若干低くなる可能性があるが、公共用水域のLAS濃度を監視する上では、実際上の問題は少ないものと考えられ、固相からの抽出を直接アセトニトリル・水混液で行うことで、前処理の一部の手順と有機溶剤の使用量を削減できるものと期待される。

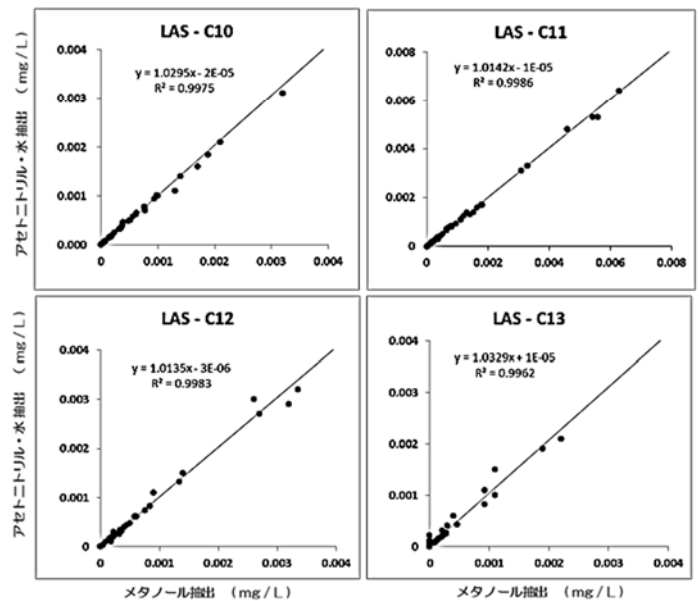
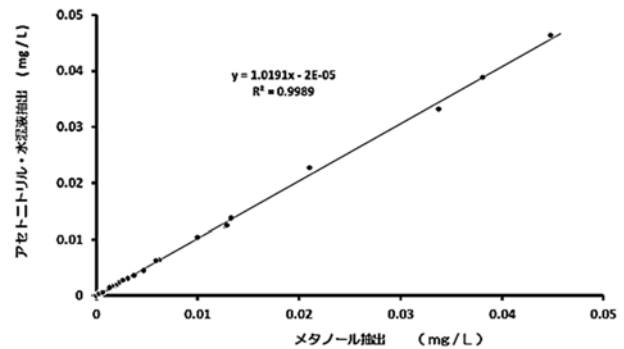


図3 異なる抽出溶媒を用いた場合の公共用水域中のLAS濃度の相関 (上段：LAS合計、下段：同族体別)

### 4. 引用文献

- 古谷典子, 洲村弘志, 下濃義弘, 田中克正: 榎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所報, **45**, 75-77, 2002
- 小原浩史, 平野真悟, 豊福星洋, 松尾友香: 福岡市内河川水および博多湾における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの実態調査. 福岡市保健環境研究所報, **38**, 50-54, 2013
- 戸渡寛法, 宇野映介, 豊福星洋, 松尾友香: 平成25年度ノニルフェノールおよびLASの調査結果. 平成25年度福岡市保健環境研究所報, **39**, 66-70, 2013

- 4) 栗原智也, 荒堀康史, 高木康人: 奈良県内大和川水系における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩の実態調査. 奈良県景観・環境総合センター研究報告, **2**, 61-62, 2014
- 5) 荻野賢治: 環境水中のLAS分析における操作ブランク低減化の検討. 福井県衛生環境研究センター年報, **13**, 87-88, 2014
- 6) 西木美紗子, 寺本佳宏, 岩崎誠二, 佐来栄治: 三重県内における河川の水質分析結果—直鎖アルキベンゼンスルホン酸とその塩(LAS)—. 三重県保健環境研究所年報, **16**, 109-112, 2014
- 7) 藤沼政憲, 佐々木孝章, 宮本啓二: 札幌市の河川における直鎖アルキベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)の調査結果. 札幌市衛生研究所年報, **42**, 77-80, 2015
- 8) 坂口美鈴, 吉田英美香, 清藤順子, 渡邊隆, 福田照美, 津留靖尚, 飯銅和浩, 緒方美治, 濱野晃, 甲斐勇, 藤井幸三: 熊本市内河川水及び有明海水のLASの調査について(平成27年度). 熊本市環境総合センター研究所報, 平成27年度, 2016
- 9) 志水信弘, 柏原学, 古閑豊和, 森山紗好, 土田大輔, 藤川和浩, 熊谷博史, 石橋融子, 松本源生, 田中義人: 福岡県内河川における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)の濃度. 福岡県保健環境研究所年報, **43**, 99-103, 2016
- 10) 工内輝美: 徳島県下の河川における直鎖アルキベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)の測定結果. 徳島県立保健製薬環境センター年報, **6**, 59-62, 2016
- 11) 古川浩司, 川口寿之, 工藤清惣, 中澤智子, 山田悠貴, 船坂鎌三, 奥村明雄: 内部標準物質を用いたLC/MS/MSによる水道水中の陰イオン界面活性剤の直接注入法. 環境科学会誌, **30(1)**, 1-10, 2017
- 12) 環境省告示第59号: 水質汚濁に係る環境基準について(平成25年3月27日一部改正), 付表12 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩の測定方法, 2013
- 13) 佐藤啓太, 市川智宏, 吉田恭司, 丹羽智子: GC/MSによる4-ノニルフェノールの異性体別分析における適切な選択イオンについて. 愛知県環境調査センター所報, **44**, 19-25, 2016
- 14) 栃本博, 小杉有希, 富士栄聡子, 保坂三継, 矢口久美子: 固相抽出—高速液体クロマトグラフ法による陰イオン界面活性剤の分析に関する外部精度管理. 東京都健康安全研究センター研究年報, **58**, 343-348, 2007
- 15) 宮野啓一, 小泉義彦, 高木総吉, 安達史恵, 渡邊 功: 大阪府水道水質検査外部精度管理結果—陰イオン界面活性剤(平成18年度)—. 大阪府立公衆衛生研究所報, **47**, 81-88, 2009
- 16) 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, 別表第24 陰イオン界面活性剤, 2003
- 17) 志水信弘, 古閑豊和, 森山紗好, 土田大輔, 藤川和浩, 田中義人: 家庭用洗剤の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)含有量と排出原単位に関する検討. 福岡県保健環境研究所年報, **42**, 80-85, 2015