

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)

坂口美鈴 吉田芙美香 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

*東部環境工場

1 はじめに

平成25年3月に直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)が、水質汚濁に係る環境基準のうち生活環境の保全に関する環境基準に追加された。これに伴い環境庁告示第59号付表12のLASの分析方法の検討を行い、平成27年度から当センターにて市内河川水及び海水中のLASの分析を行ったので報告する。

2 調査方法

(1) 試薬及び器具

固相カートリッジ：InertSep RP-1（ジーエルサイエンス製）をメタノール、超純水各10mlでコンディショニングしたもの

アセトニトリル-Plus-LC/MS用（関東化学製）、1mol/Lギ酸アンモニウム溶液（和光純薬製）、ギ酸LC/MS用（和光純薬製）、陰イオン界面活性剤混合標準液（和光純薬製C10-LAS～C14-LAS：各1mg/ml）、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液（C8-LAS）（関東化学製）

ガラス器具は、温水での洗浄後、アセトン及びメタノールで2回ずつ洗浄したものを使用した。

(2) 分析方法

(a) 分析装置及び分析条件

液体高速クロマトグラフ質量分析計（LC/MS/MS）：LCMS-8050（島津製作所製）

LC条件

注入量：5 μ L、分離カラム：InertSustainC18 3 μ m 2.1 \times 150mm、カラム温度：40 $^{\circ}$ C、流量：0.2ml/min、移動相：A；アセトニトリル、B；ギ酸(0.1v/v%)・ギ酸アンモニウム水溶液(50mmol/L)、グラジエント（溶媒）：A；50%（4分） \rightarrow 20分 \rightarrow 80%（3分） \rightarrow 50%（5分）計32分

MS/MS条件

検出器：ESI法、ネガティブモード、MRM（SRM）測定、ネプライザーガス流量：3L/min、ドライイングガス流量：10L/min、ヒーティングガス流量：10L/min、インターフェイス温度：300 $^{\circ}$ C、DL温度：250 $^{\circ}$ C、ヒートブロック温度：400 $^{\circ}$ C

使用したプリカーサーイオンとプロダクトイオンの組み合わせ（SRM）は表1の通り

表1 SRM条件

	C8-LAS	C10-LAS	C11-LAS	C12-LAS	C13-LAS	C14-LAS
SRM	269/183	297/183	311/183	325/183	339/183	353/183

(b) 前処理

環境庁告示第 59 号付表 12¹⁾ に準じた。

(3) 実態調査

平成 28 年 2 月 8 日に市内河川の環境基準点 8 ヶ所及び有明海域の環境基準点 4 ヶ所で採水を行った。河川水は海水の影響を抑えるために干潮時間を、海水は満潮時間を考慮して採水した。

3 調査結果

(1) BL の低減について

ガラス器具などからのコンタミによる BL 値を低減するため、他の地方環境研究所が行っている試験操作²⁾を参考に、温水を使用して器具を洗浄する方法、他の検査項目に使用する器具と LAS に使用する器具とを分けて管理する方法を採用した。

(2) 河川水由来の夾雑ピークの分離について

公定法であるイソクラティック条件で河川試料を分析したところ、C8-LAS から C12-LAS の各ピークのリテンション前方に夾雑ピークが確認され、分離の必要性がでてきた。そこで、他の地方環境研究所が行っている試験操作³⁾を参考に、グラジエント条件で測定したところ、夾雑ピークとの分離効果を発揮したため、グラジエント条件を採用した。

(3) 河川試料中の LAS の生分解について

同一検体を採水当日に前処理した場合と、採水から 15 日後に前処理した場合とで比較した。当日に前処理した検体の濃度を 100% とすると、時間経過した検体では、C10-LAS が 1.4%、C11-LAS が 1.2%、C12-LAS が 2.9%、C13-LAS が 1.9%、C14-LAS が 57.2% の検出率だった。これは LAS の生分解が原因であると考えられ、採水した試料は速やかに採水した当日に前処理することにした。

(4) LC/MS/MS 装置の定量下限

報告下限濃度近くの濃縮後濃度各 50ppb LAS 標準溶液を繰り返し測定して (n=7)、装置の定量下限値を確認した。その結果を表 2 に示した。LAS の総和の報告下限値は、熊本県の公共用水域及び地下水の水質測定計画より、試料濃度に換算して 0.6ppb 未満であり、得られた定量下限はこれを十分に満たしていた。

表 2 LAS の定量下限値 (ppb)

	C10-LAS	C11-LAS	C12-LAS	C13-LAS	C14-LAS
定量下限値	0.028	0.022	0.015	0.015	0.024

(5) 添加回収試験

超純水 500ml に LAS 標準液を試料濃度の総和が 0.6ppb となるように添加した溶液で対象物質の添加回収試験を行った。C10-LAS～C14-LAS の回収率は 63～87% と良好な結果が得られた。

(6) 熊本市内河川水の LAS 実態調査結果

市内の環境基準点である河川 8 ヶ所及び海域 4 ヶ所の水試料で LAS の測定を行った結果を、表 3 に示した。試料への添加回収試験は、52%～81% (C10-LAS～C14-LAS) とおおむね良好であった。

河川の LAS の基準値は類型によって 20～50ppb 以下であるが、今回検出された市内河川の LAS 濃度は基準未満であった。

表 3 平成 27 年度の熊本市内河川水の LAS 実態調査結果 (ppb)

調査箇所		C10-LAS	C11-LAS	C12-LAS	C13-LAS	C14-LAS	LAS 総和	
河川	堀川 坪井川合流前	0.51	1.7	1.3	0.65	<0.024	4.3	
	堀川合流前	0.13	0.27	0.11	0.035	<0.024	<0.6	
	坪井川	上代橋	0.56	1.6	1.2	0.52	<0.024	4.0
		千金甲橋	0.42	1.0	0.64	0.24	<0.024	2.4
	井芹川	山王橋	0.22	0.69	0.53	0.23	<0.024	1.7
		尾崎橋	0.26	0.83	0.64	0.30	<0.024	2.0
	白川	吉原橋	0.16	0.55	0.37	0.15	<0.024	1.2
	天明新川	六双橋	0.29	0.92	0.63	0.25	<0.024	2.1
海域	坪井川河口 St-6	<0.028	0.030	0.017	<0.015	<0.024	<0.6	
	白川地先 St-7	<0.028	0.040	0.039	0.019	<0.024	<0.6	
	緑川河口 St-8	0.086	0.23	0.12	0.044	<0.024	<0.6	
	緑川地先 St-9	<0.028	<0.022	<0.015	<0.015	<0.024	<0.6	

4 まとめ

公定法のイソクラティック条件からグラジエント条件に変更したところ夾雑ピークの影響を抑えて測定することができた。

今回の実態調査の結果、C10-LAS は<0.028～0.56ppb、C11-LAS は<0.022～1.7ppb、C12-LAS は<0.015～1.3ppb、C13-LAS は<0.015～0.65ppb の濃度範囲で検出され、C14-LAS は全ての検体で検出されなかった。今後も引き続き調査を行っていく予定であり、本市の水質環境の状況把握と保全に活かしていきたい。

参考文献

- 1) 昭和 46 年 12 月 28 日公布, 環境庁告示第 59 号, 水質汚濁に係る環境基準について, 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.
- 2) 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ル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.
- 3) 小原浩史, 他: 福岡市河川水及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実態調査, 福岡市保健環境研究所報, **38**, 50-53, 2013.