

(8-31) 水道水中の陰イオン界面活性剤の安定性・定量性の改善に関する検討
- 大容量試料導入高速液体クロマトグラフィー法 -

○吉川 循江(横浜市衛生研究所) 堀切 佳代(横浜市衛生研究所)

【はじめに】陰イオン界面活性剤には側鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩(ABS), 直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS), α-オレフィンスルホン酸塩(AOS), アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム(AES), アルキル硫酸エステルナトリウム(AS)等が知られている。毒性を持つLASは日本では家庭での使用量が多くPRTRデータ¹⁾によると2014年度は7,300t排出されている。このLASが水道法水質基準(0.2mg/L)とされ、検査法告示では固相抽出-HPLC(蛍光検出器)による方法のみが採用されている。この方法はガラス器具やポリエチレン製採水容器などに吸着²⁾されやすいこと、トルエン、キシレンが妨害ピークとなること、固相カートリッジから妨害物質が溶出されること、直鎖アルキル鎖の炭素数が長い^{2,5)}ほど、また窒素ガス吹付による濃縮操作において回収率が低下することが指摘されていた。これら吸着に関する課題にはメタノールを試料に添加する方法、メタノールで器具や容器を洗いこみ吸着を抑制する方法^{2,3)}などが報告されていた。近年報告されたLC-MSによる方法⁶⁻⁷⁾は感度が充分にあるため試料の濃縮操作(250倍)は必要とされず、器具への吸着を考慮する必要がなく、固相に由来する妨害ピークを生じにくい。しかし、当所にはLC-MSが整備されていない。また、時間制限が厳しいシアン、省略不可のTOCが優先され、Na, 硬度, NH₄-NやLASは72時間間際の測定開始になりやすい。そこで固相抽出操作を省略して試料を直接HPLC法に導入する方法でLASのスクリーニングを行い、その後告示法で定量することを試みた。採水から測定開始までの時間を短縮でき、検出できる可能性が高まった試料があったので報告する。

【方法】HPLCの分析条件を表1に示した。

【容器・器具】採水容器(ポリプロピレン, ガラス), オートサンプラー用バイアル(ガラス)を使用した。

【試薬】LAS標準液1mg/Lは和光純薬製LAS標準原液(1mg/mL)50μLをメスフラスコ(ガラス)に採り、精製水またはMeOHで50mLとした。検量線は0.004~0.1mg/Lの5点検量

線を作成した。MeOHは関東化学医薬品試験用、AcCNは関東化学HPLC用を使用した。
【試料】①ポトルドウォーター-A(硬度30)及びB(硬度62)。水道水(硬度54~62, 当所給水栓水)。②横浜市内の地下水を水源とする自己水源型専用水道水2010年度7施設, 2011年度8施設, 2012年度8施設, からそれぞれ原水及び処理水を採水した。添加回収試験用にはC₁₀~C₁₄LASを各0.02mg/L添加した試料を用いた。③自己水源型専用水道水2013年2施設,

2014年度3施設から原水及び処理水を採水した。添加回収試験用にはC₁₀~C₁₄LASを各0.004mg/L添加した試料を用いた。

【試料・標準溶液の調整】2010年度~2012年度バイアルに採水しHPLCに500μL注入した。2013年度~バイアルに1500μL採水しMeOHまたはAcCNを300μL添加し600μL注入した。

【結果1】水道水及び精製水を用いC₁₀~C₁₄LAS各0.004mg/L溶液を調整しMeOHまたはAcCNを添加してバイアル(ガラス)に保存(4℃)し安定性を調べ、C₁₃及びC₁₄の結果を図1に示した。添加しない場合と比較して水道水におけるC₁₃及びC₁₄の安定性は向上した。2種のカラムにおけるC₁₀~C₁₄LAS各

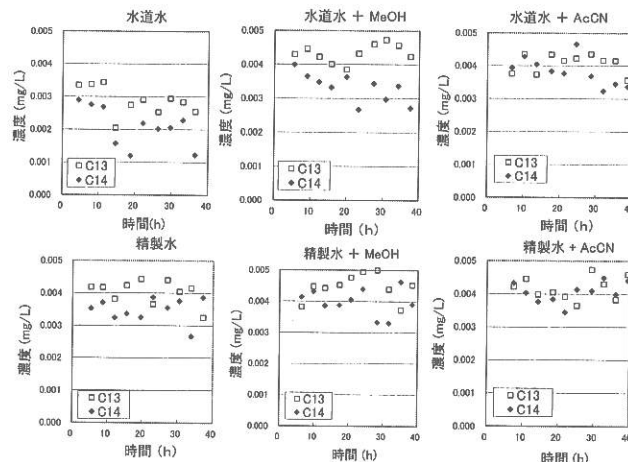


図1 C₁₃及びC₁₄LASの経時安定性 (C18カラム使用)

0.004mg/L標準溶液(MeOH添加)のクロマトグラフを図2に示した。水道水におけるC18カラム15本の異性体ピーク(C₁₀2本, C₁₁2本, C₁₂3本, C₁₃4本, C₁₄4本)の各ピークのS/N比は3.6以上で十分な測定感度を得られた。As-Aquaカラム5本の各ピークのS/N比は22.3以上であった。

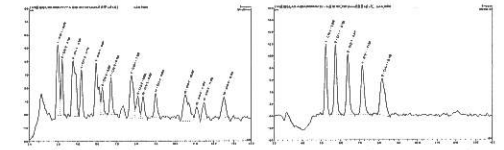


図2 C₁₀~C₁₄LAS各0.004mg/L標準溶液(MeOH添加)のクロマトグラフ(左:C18カラム, 右:As-Aqua)

【結果2】自己水源型専用水道水の原水及び浄水における添加回収試験結果並びにその水質を表2に示した。

2011年度の処理水102, 110は逆浸透膜, イオン交換で硬度を1mg/L未満にしているためMeOH無添加でもC₁₃, C₁₄LASの回収率が高い。2014年度の原水501, 503, 505では0.004mg/Lの低濃度にもかかわらず、C₁₃, C₁₄LASの回収率は101, 109と比較して低下しておらずMeOHの効果は認められた。硬度130mg/L程度の試料には対応できる可能性がある。

自己水源型専用水道水の検出疑い2事例を表3に示した。2011年の1例は当所で初めて原水からピークが検出され確認試験を行った。ポリ容器に比べガラス容器に採水した試料の検出量が高かった。ピーク同定にあたり標準溶液を添加して確認したところ、C₁₃に肩ピークが出現し確定に至らなかった。翌日、試料をバイアルに汲み直しC18カラムで確認したところ検出されなかった。2013年の1例はC18カラムで処理水にC₁₀₋₂, C₁₁₋₂ピークを認めた。ピーク同定にあたり標準溶液を添加したところ、C₁₀₋₂に肩ピークが出現した。翌日、As-Aquaで確認したところC₁₀, C₁₁, C₁₂にピークを認めた。添加したMeOHの効果で経日的な濃度減少が防止できた。

【考察】検査法告示では試料の保存に関して保存剤の添加等の指示がないが、MeOH或いはAcCNを添加するとC₁₃, C₁₄の保存安定性が向上し、後日行う確認試験等で信頼性のある結果が得られると考えられた。大容量試料を直接HPLC法に導入する場合は既存方法を軽微に変更するだけで、既存の機器, 分析条件が使用できる。固相抽出操作を省略することにより機器に導入するまでの時間を短縮でき、4℃に維持しやすい。LASは分解⁸⁾, 生分解⁹⁾, 化学分解⁹⁾, 微生物分解¹⁰⁾が指摘されており、すみやかに測定を行える点で回収率, 再現性改善の効果が期待できる。

表2 地下水を水源とする自己水源型専用水道水の原水及び浄水における添加回収試験結果並びにその水質

年度	原水	処理水	LAS添加回収濃度(mg/L)					蒸発残留物 mg/L	濁度 度	硬度 mg/L	Na mg/L	色度 度	TOC mg/L	pH
			C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄							
2010	原水 101	0.0202	0.0192	0.0154	0.0097	0.0061	180	0.1 未満	83	12	1.4	0.3	8.1	
	処理水 102	0.0216	0.0215	0.0221	0.0217	0.0204	3 未満	0.1 未満	1 未満	2.1	0.5 未満	0.3 未満	6.4	
	原水 109	0.0192	0.0182	0.0154	0.0107	0.0076	220	0.1 未満	75	33	5.7	1.2	8.0	
2014	原水 501	0.0041	0.0040	0.0039	0.0032	0.0058	260	0.1 未満	130	13	1.6	0.3 未満	6.5	
	処理水 502	0.0046	0.0041	0.0042	0.0035	0.0047	250	0.1 未満	130	14	0.5 未満	0.3 未満	6.5	
	原水 503	0.0040	0.0040	0.0047	0.0048	0.0034	220	0.1 未満	110	12	0.73	0.3 未満	6.6	
2014	処理水 504	0.0044	0.0038	0.0059	0.0037	0.0043	230	0.1 未満	110	12	0.5 未満	0.3 未満	6.8	
	原水 505	0.0047	0.0042	0.0048	0.0040	0.0049	230	0.1 未満	52	39	9.0	0.75	8.2	
	処理水 506	0.0043	0.0039	0.0043	0.0039	0.0035	250	0.1 未満	2.9	71	2.7	0.70	8.2	

文献

- 1) 平成26年度PRTRデータの概要~化学物質の排出量・移動量の集計結果。2) 宮野啓一, 小泉義彦, 高木総吉, 安達史忠, 渡邊功:大阪府立公衛研所報, 2006, 44, 73-79。3) 坪田てるみ, 金田恵美子, 小林博美, 山本春樹, 山中直:滋賀衛科セ所報, 2005, 40, 78-80。4) 板本博, 小杉有希, 富士栄聡子, 保坂三継, 矢口久美子:東京都健康安全研究センター研究年報, 2007, 58, 343-348。5) 左来栄治, 早川修二:三重保環研年報, 2004, 49, 65-70。6) 環境省 水・大気環境局 水環境課:要調査項目等調査マニュアル, 平成22年10月。7) 田中航也:用水と廃水, 2008, 50(11), 933-940。8) 古武家吉成:陸水学雑誌, 1988, 49, 27-36。9) 化学物質の環境リスク評価 第6巻 第1編 化学物質の環境リスク初期評価等(第6次とりまとめ) II.化学物質の環境リスク初期評価 (III)化学物質の生体リスク初期評価(11物質:追加実施分)の結果 [1] 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩 http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/。10) 真名短聡, 小嶋早和香, 原田新, 中田典秀, 高田秀重:水環境学会誌, 2005, 28, (10), 621-628。