

環境水中の LAS 分析における試料保存方法の検討

大久保香澄

Examination of Sample Storage Conditions in Analysis of LAS in Environmental Water

Kasumi OOKUBO

1. はじめに

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩（以下、LAS という。）は、界面活性剤の一種であり、主に家庭用、業務用洗浄剤に用いられているほか、一部、繊維を染色加工する際の分散剤や農薬の乳化剤等にも用いられている¹⁾。平成 25 年 3 月に LAS が公共用水域の環境基準生活項目の水生生物保全項目に追加された。これに伴い、水域類型の指定に向け、当県では平成 26 年度から県内 30 地点において、年 2 回調査を行っている。

LAS は環境水中に流入すると、微生物により生分解を受けることが知られている。その生分解速度は、微生物の活性を左右する水温や溶存酸素濃度等の他に、微生物の種類や濃度の影響を受けることが報告されている²⁾。このため、当センターでは、環境水を採水後できるだけ速やかに分析を開始するよう努めている。しかし、試料水の保存方法などは、公定法（告示付表 12）に示されておらず、異なる採水日の試料水をまとめて効率的に分析したい場合も多いため、適切な標準作業手順を定める必要がある。

そこで、試料水の保存方法によって LAS の分解にどの程度違いが生じるのか、比較試験を行ったので報告する。

2. 試験方法

2. 1 試験方法

試料水には、令和 2 年 4 月に採水した敦賀市内を流れる深川（木の芽橋）の河川水を用いた。当該地点は、LAS 濃度が最も厳しい基準値の 20 $\mu\text{g/L}$ （生物特 A 基準）を超過することも度々あり、他の地点より比較的濃度が高いため試験用として選択した。試験は、冷凍（ $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）、冷蔵（ $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）、室温（ $10\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）、濃塩酸添加後冷蔵の 4 通りで保存し、採水直後、1 週間後および 4 週間後の LAS 濃度を測定した。分析操作のフローを図 1 に示す。この試験では、同一の保存条件による分析を 3 併行で実施し評価した（ $n=3$ ）。

なお、濃塩酸は環境水 1 L あたり 1 mL 添加し、酸性下の固相抽出では回収率の低下が懸念されるため、固相抽出前に水酸化ナトリウム水溶液で中和した。

2. 2 試薬

LAS 標準液は、C10~14-LAS 各 1 mg/mL のメタノール溶液である陰イオン界面活性剤混合標準液（富士フィルム和光純薬㈱、水質試験用）を用い、内部標準物質（I.S.）には *p-x* オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム（C8-LAS）1 mg/mL のメタノール溶液（富士フィルム和光純薬㈱、水質試験用）を用いた。メタノール、アセトニトリルなどの溶媒は、LC/MS 用（富士フィルム和光純薬㈱、または関東化学㈱）を用いた。

2. 3 LC-MS/MS 分析条件

LC-MS/MS は、NexeraX2/LCMS-8050（榊島津製作所製）を用い、MRM モードで測定した。分析条件を表 1 に、MRM トランジションを表 2 に示す。

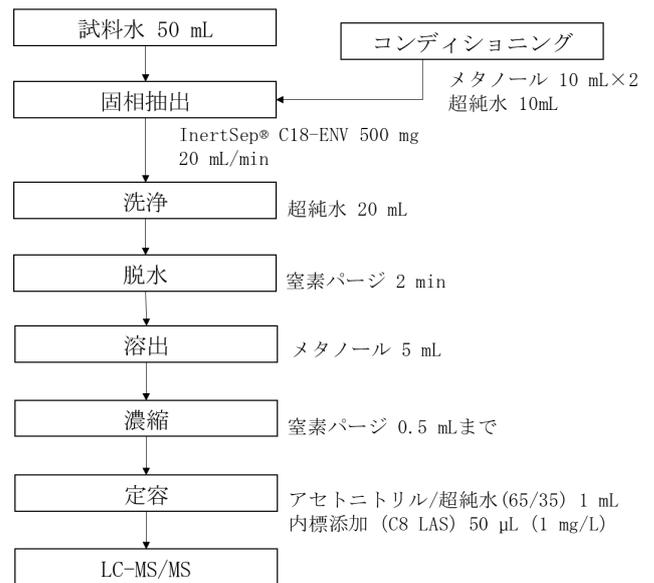


図 1 分析操作のフロー

表 1 LC-MS/MS 分析条件

装置	NexeraX2/LCMS-8050
カラム	SHIMADZU shim-pack XR-Phenyl 2.0 mm i.d. × 100 mm, 2.2 μm
移動相A	0.1% 酢酸および 50 mM 酢酸/メタノールを含む精製水
移動相B	アセトニトリル
	A: 35% B: 65% (アイソクラティック)
流速	0.2 ml/min
カラム温度	40 $^{\circ}\text{C}$
注入量	2 μL
イオン化モード	ESI-
測定モード	MRM

表 2 MRM トランジション

化合物名	Q1(m/z)	Q3(m/z)	CE(V)
C8-LAS(I.S.)	269	183	35
C10-LAS	297	183	32
C11-LAS	311	183	34
C12-LAS	325	183	36
C13-LAS	339	183	37
C14-LAS	353	183	40

3. 結果および考察

測定結果を図 2 に示す。グラフ上の点は併行試験の平均

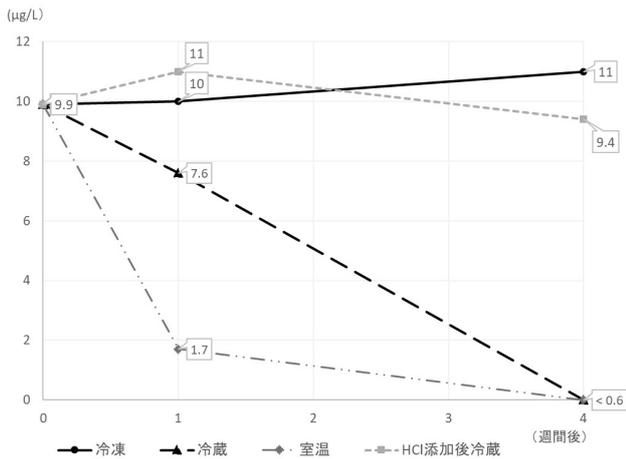


図2 深川（木の芽橋）のLAS濃度経時変化

値 (n=3) である。採水直後のLAS濃度は、9.9 µg/Lであった。冷凍保存および濃塩酸添加後冷蔵保存した場合、採水4週間後の濃度は、11 µg/Lおよび9.4 µg/Lであり、濃度の低下は見られなかった。冷蔵保存した場合、1週間後の濃度は7.6 µg/Lと約25%減少し、4週間後には報告下限値(0.6 µg/L)未満まで低下した。室温保存の場合は、採水後1週間で1.7 µg/Lと約83%濃度減少し、4週間後の測定では、冷蔵保存と同様に0.6 µg/L未満となった。室温保存の場合、1週間後にはすでに8割以上が分解していたため、2週間経過しないうちに0.6 µg/L未満になっていた可能性が考えられる。

これらの結果から、今回調査した条件の中では、冷凍と塩酸添加後冷蔵による保存方法が最も良好なLAS保存性を示した。しかし、塩酸を添加した試料は、固相抽出前に中和が必要であり、分析工程が増えるという欠点がある。このため、冷凍保存が最も簡便で有効な保存方法であるといえる。

4. まとめ

深川（木の芽橋）の河川水を用いて各種保存方法におけるLAS濃度変化について試験した結果、最も保存性が良好なのは、冷凍保存と塩酸添加後冷蔵保存する方法であった。しかし、塩酸を添加した場合、分析前に中和が必要となり、多くの試料を一度に分析する場合は操作が煩雑であるという欠点がある。個々の試料によって、生物分解の進行が様でない可能性も考えられるため、全ての検体に深川（木の芽橋）での結果が当てはまるとはいえないが、環境水中のLAS分析において、冷凍保存がLASの分解を防ぐ最も簡便で有効な保存方法であると考えられる。

参考文献

- 1) 一般財団法人化学物質評価研究機構：CERI 有害性評価書 <https://www.cerij.or.jp>
- 2) 関口一 他：河川水および海水中におけるアニオン界面活性剤の生分解，油化学，24（7），451-455（1975）