

ノート

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) のLC/MS分析と環境濃度について

佐来栄治, 早川修二

A Study of Linear Sodium Alkylbenzenesulfonate LC/MS analysis and environmental concentration.

SARAI Eiji and HAYAKAWA Shuji

液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS)を用いて直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS, 同族体5種)について測定法の検討と河川環境調査等を行った。環境庁(現, 環境省)が示した分析法¹⁾では移動相にアセトニトリルを使用していたが, 移動相をメタノールに変えてもLASを良好に測定することができた。河川調査の結果, 対象としたデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの5物質とも, 河川水, 底質中から検出された。LASの水中での分解試験を行ったところ, 5物質とも速やかに分解し, 水中での残留が少ないことがわかった。

キーワード: 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS), LC/MS, 陰イオン界面活性剤

はじめに

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(以下LASと略)は, 陰イオン界面活性剤(水に溶けたときに, 陰イオンに電離する界面活性剤)である。界面活性剤とは, 1分子中に油になじみやすい親油基と, 水になじみやすい親水基とを有する化合物で, 親水基が水中で1)マイナスに乖離するもの2)プラスに乖離するもの3)pHによりマイナスに乖離したりプラスに乖離するもの4)イオンに乖離しないものの4種に分類されている。その物性は, 表面張力を低下させる性質のほかに, 浸透性, 湿潤性, 乳化性, 気泡性, 分散性等の多くの特異的な性質があり, 特に洗浄能力を利用して家庭では洗濯用あるいは台所用合成洗剤として広く使用されている。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ナトリウム(ABS), LAS, α -オレフィンスルホン酸ナトリウム(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)等がある。

わが国では, ソフト化(微生物による分解が良いもの)の行政指導が行われ, ABSはLASに替わり, また, LASより更に分解されやすいAOS, AS, AES等の生産量も増加している。平成10年度の界面活性剤の生産量を見ると, 年々減少しているものの陰イオン界面活性剤が1

位であることから現在でも環境中にLAS等の陰イオン界面活性剤が放出されていると思われる。今回, LASの分析法¹⁾(以下分析法と略)として平成12年に環境庁(現, 環境省)から示された「要監視項目等調査マニュアル」を参考にして, LASの環境濃度(河川水, 底質中濃度)の測定と水中での分解性について検討を行ったので報告する。

調査方法

1. 調査対象物質

調査対象として以下に示す5物質を対象とした。

- 1) デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C10)
- 2) ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C11)
- 3) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C12)
- 4) トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C13)
- 5) テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C14)の直鎖アルベンゼンスルホン酸及びその塩

2. 調査対象河川

図1に示した三重県北部の三滝川, 大井の川(天白川)と支流の雨池川, 鈴鹿川, 金沢川の下流を対象とした。



図1 調査対象河川

3. 試薬・器具・装置

試薬

対象物質：Dodecylbenzenesulfonic Acid Sodium Salt (soft type) 東京化成（市販の調査対象物質は、5種類の混合物のためMSの測定条件を検討後、FIA法（フローインジェクション法:注1）により濃度比の決定を行った。）

n-ヘキサン、アセトン：和光純薬製残留農薬分析用

メタノール：関東化学社製液体クロマトグラフ用

精製水：蒸留水製造装置の蒸留水を全ガラス製蒸留器で2回蒸留したもの。

試料採水ビン、コニカルビーカー等ガラス器具：使用前にアセトン、n-ヘキサンで洗浄したもの。

珪藻土：Kieselguhr (Merk社製) Particle size 160 μ m 90% through.

固相抽出カートリッジ：Sep-Pak Plus ODS, 同 PS-2 (Waters社製) を使用前に、メタノール 10mL および精製水 20mL でコンディショニングを行ったもの。

器具及び装置

LC/MS：Agilent Technology 社製 1100 シリーズ

高速溶媒抽出装置：日本ダイオネクス株式会社製 AS E-200

抽出セル：容積 33ml ステンレス製のセルの底にセルロースフィルターを詰め、使用前に高速溶媒抽出装置を用いて洗浄を行ったもの。

全自動固相抽出装置：Zymark 社製 オートトレース™ SPM

フィルター：セルロースアセテート製の孔径0.20 μ m のもの (ADVANTEC製)

注1) FIA 法（フローインジェクション法）：LC/MS において試料を、直接 MS 部に導入して測定質量数、フラグメンター電圧、キャピラリー電圧等の分析条件を検

討する方法。

4. 試験操作

水質試料：試料水 500mL をコニカルビーカーに分取後、全自動固相抽出装置を用いて 16mL/min の速度で固相抽出カートリッジに対象物質を通水捕集し、通水後 10mL の精製水でカートリッジを洗浄する。その後バックフラッシュでメタノール 5mL を用いて溶出を行った。溶出液は、加温（約 40 $^{\circ}$ C）しながらゆるやかに窒素ガスを吹き付けて約 0.2mL に濃縮後、メタノールで 1mL にメスアップし、フィルターでろ過後、LC/MS 測定試料とした。

底質試料：前報²⁾に示したとおり、湿泥（小石、貝類、動植物片などの異物を除いた後、孔径 1mm のふるいでふるいわけたもの）10g と珪藻土 10g をガラス製乳鉢を用いて均質に混合し抽出セルに詰め、メタノールを用いて高速溶媒抽出をおこなった。溶出液をメタノールで 60mL にメスアップ後、その 1mL を分取し、フィルターでろ過後、LC/MS 測定試料とした。

5. 分解試験

サンプリングした河川水試料について、経過日数（0,1,3,5,8 日）毎に試料水 500mL を分取し試料中の LAS 濃度の測定を行った。

検討結果および考察

1. LC/MS 分析条件の検討

1.1 イオン化条件の検討

分析法では、移動相の条件として 10mM 酢酸アンモニウム水溶液：アセトニトリル＝35：65 であったが、今回は 20mM 酢酸アンモニウム水溶液：メタノール＝1：1 の条件で、FIAによる MS のイオン化条件（キャピラリー電圧およびフラグメンター電圧）について検討を行った。

MS 条件は、分析法に示された検出モード (ESI negative) で行い、Scan 法で測定を行った。

1.1.1 キャピラリー電圧の検討

図2にフラグメンター電圧(150V)を一定とし、キャピラリー電圧を 2,000 ～ 5,000V まで 1,000V づつ変化させた場合の LAS のマススペクトルを示した。どのキャピラリー電圧においても、LAS 各同族体の定量イオン LAS-C10 m/z=297, LAS-C11 m/z=311, LAS-C12 m/z=325, LAS-C13 m/z=339, LAS-C14 m/z=353 が測定された。キャピラリー電圧が高いほど、マスフラグメントイオン強度も若干高くなる傾向にあった。

図3に、LAS-C10 についてキャピラリー電圧を 2,000 ～

5,000V まで 1,000V づつ変化させ、フラグメンター電圧も 0 ～ 300V まで 50V づつ変化させた場合の感度変化を示した。キャピラリー電圧が 2,000V では少し感度が悪いものの、他の電圧についてはあまり差は見られなかった。

他の LAS-C11 ～ 12 についてもほぼ同様の結果であった。

今回の測定では、キャピラリー電圧を 5,000V としたが、今後は 4,000V でも支障がないと思われる。

1. 1. 2 フラグメンター電圧の検討

図 4 に、キャピラー電圧 (5,000V) を一定とし、フラグメンター電圧を 0 ～ 200V まで 20V づつ変化させた場合の LAS-C10 ～ C14 の感度変化を示した。

その結果、フラグメンター電圧 140V 付近で感度が最大となった。

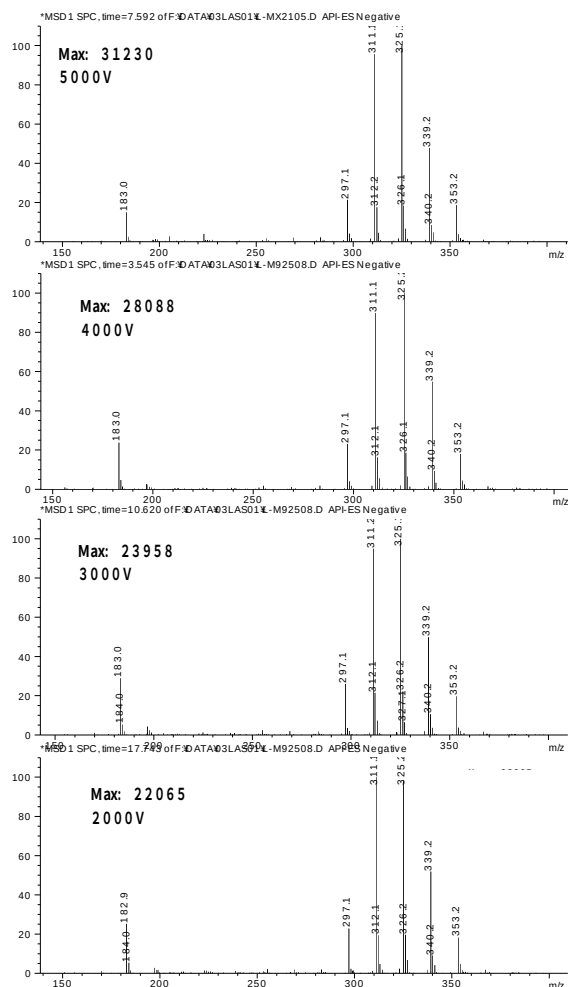


図2 キャピラー電圧の違いによるマスペクトルのパターン

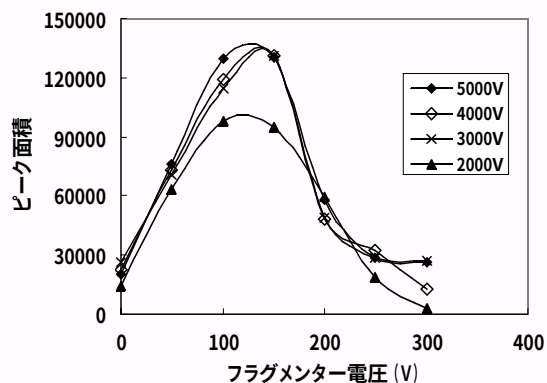


図3 キャピラリー電圧とピーク強度の関係

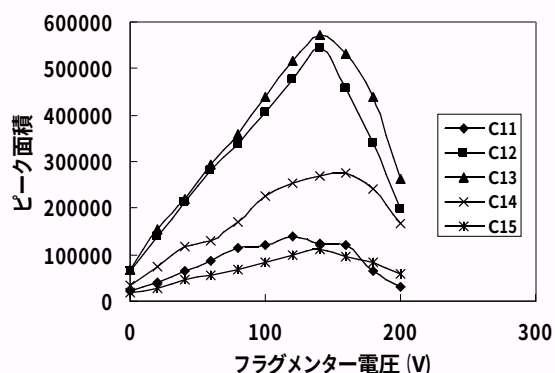


図4 フラグメンター電圧とピーク強度の関係

表1 LC/MS分析条件

LC 条件

- ・カラム：Inertsil C 8 (250 × 2.1mm, 3 μ m)
- ・流速：0.2mL/min
- ・移動相：20mM酢酸アンモニウム水溶液／メタノール =17/83

- ・カラム恒温槽：40℃

- ・注入量：10 μ L

MS (質量分析計) 条件

- ・検出モード：ESI negative
- ・乾燥ガス：N₂ (350 °C, 10L/min)
- ・ネブライザー圧：50psig
- ・フラグメンター電圧：140V
- ・キャピラリー電圧：5000V
- ・測定質量数：LAS-C10 297.1
LAS-C11 311.1(312.1)
LAS-C12 325.1(326.2)
LAS-C13 339.2(340.2)
LAS-C14 353.2

1. 1. 3 測定条件

これまでの検討の結果、LC/MS 条件として表 1 に示す条件が得られた。

以後の測定は、表 1 の LC/MS 分析条件のとおり行った。

1.2 標準溶液の濃度比の決定

LAS 標準液（C10～14の混合物）を，FIA で測定し，それぞれのフラグメントイオン強度（同位体を含む）とモル比等から各濃度比を求めた．

表 2 に分析法¹⁾ に示された値と今回の測定結果を示した．分析法¹⁾ に示された LAS の構成比（LAS-C10～14 の割合）とは若干異なったが，今回の河川水，底質中濃度の定量には測定結果の割合を用いて行った．

表 2 LAS の分析法と測定結果の構成比

	分析法 ¹⁾	測定結果
LAS-C10	10.0	8.4
LAS-C12	34.5	32.6
LAS-C13	31.8	34.4
LAS-C14	17.7	17.6
LAS-C15	6.0	6.9

（単位 %）

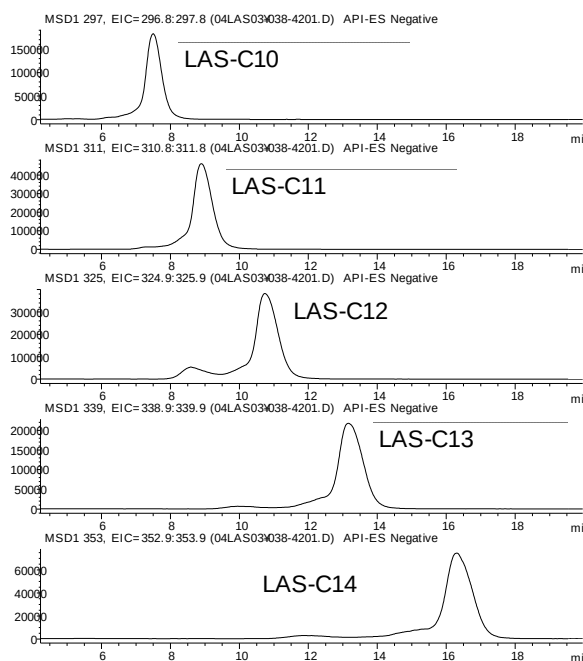


図 5 標準物質のイオンクロマトグラム

2. 検量線の作成

図 5 に，LAS の標準液（混合物）のイオンクロマトグラムを示した．また，図 6 には LAS-C10～14 の検量線を示した．LAS-C10 17ng，LAS-C11 34ng，LAS-C12 37ng，LAS-C13 40ng，LAS-C14 27ng まで良好な検量線が得られた．

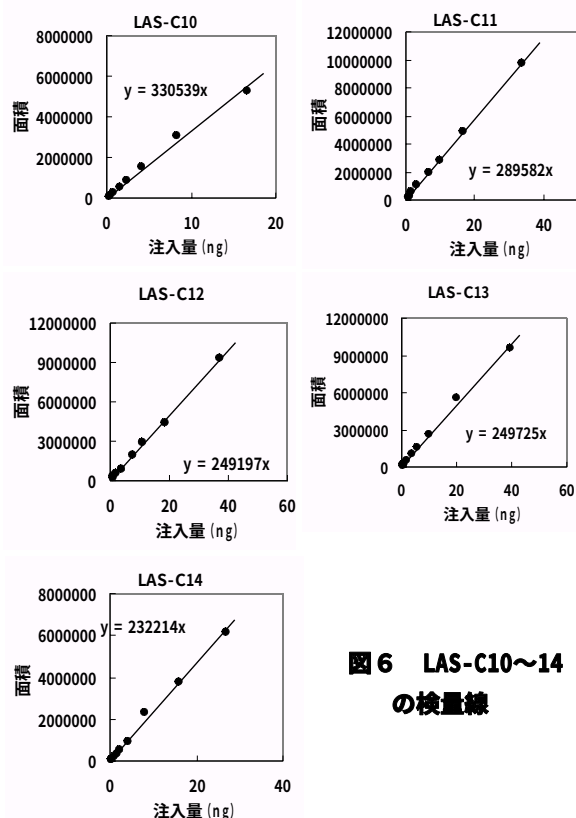


図 6 LAS-C10～14 の検量線

3. 固相捕集カートリッジ（前処理）の検討

Sep-Pak Plus ODS および PS-2 を用いて検出下限値と回収率の検討を行った．

表 3 に，分析法¹⁾ に示された水質の目標検出下限値（ $\mu\text{g/L}$ ）と今回算出した検出下限値を示す．

表 3 検出下限値の比較（水質）

	分析法 ¹⁾	測定結果	
		ODS	PS-2
LAS-C10	0.2	0.005	0.004
LAS-C11	0.2	0.007	0.016
LAS-C12	0.2	0.025	0.027
LAS-C13	0.2	0.031	0.019
LAS-C14	0.2	0.001	0.001

（単位 $\mu\text{g/L}$ ）

なお，LAS-C14 には空試験でブランクがなかったので，装置検出下限値 (IDL, n=7) から算出し，LAS-C10～13 については空試験でブランクがあったので，分析法検出下限値 (MDL, n=6) から算出した．

今回の検出下限値は，分析法¹⁾ に比べ良好であり，水試料については， $0.1 \mu\text{g/L}$ ，底質試料については， $0.5 \mu\text{g/g, dry}$ を検出下限値とした．

表 4 に，3 回蒸留水と河川水に LAS の標準液 (1 μg) を

添加して Sep-Pak Plus ODS および PS-2 カートリッジを用いた回収試験の結果を示す。

その結果、両カートリッジとも LAS の直鎖が長くなると回収率が減少する傾向にあり、3 回蒸留水と河川水とも Sep-Pak Plus PS-2 カートリッジのほうが、Sep-Pak Plus ODS カートリッジに比べ回収率が若干良好であった。

しかしながら、河川環境中のノニルフェノールエトキシレート（非イオン界面活性剤）の LC/MS 分析³⁾との同時分析を考慮して、ノニルフェノールエトキシレートの回収率が良好であった Sep-Pak Plus ODS カートリッジを用いることとした。

表 4 LASのODS, PS-2カートリッジからの回収率

	ODS		PS-2	
	3回蒸留水	河川水	3回蒸留水	河川水
LAS-C10	93	94	98	98
LAS-C11	100	64	102	76
LAS-C12	106	55	111	71
LAS-C13	98	56	125	79
LAS-C14	52	35	76	41

(単位 %)

4. 調査結果

4.1 河川水中濃度

表5 に、平成 15 年 10 月～平成 16 年 7 月に行った河川調査結果を示す。

対象物質とした 5 物質が検出され、LAS-C11, 12, 13 の検出濃度が高く、LAS-C14 が低い傾向が見られた。

検出範囲は、LAS-C10 0.39 ～ 12 μ g/L, LAS-C11 0.95 ～ 72 μ g/L, LAS-C12 0.52 ～ 77 μ g/L, LAS-C13 0.13 ～ 140, LAS-C14 nd ～ 0.91 μ g/L であった。

また、名古屋市の LAS (LASC-10 ～ 14 の合計) の調査結果⁴⁾ (水中検出範囲 1 ～ 667 μ g/L) と今回の結果 (2.1 ～ 300 μ g/L) の比較を行ったところ、最高値に差はあったが濃度レベルは同程度であった。

4.2 河川底質中濃度

表 6 に、平成 16 年 2, 7 月に行った河川調査結果を示す。

水試料と同様に、対象物質とした 5 物質が検出されたが、LAS-C11, 12 の検出濃度が高く水試料とは若干検出傾向が違っていた。底質中濃度についても名古屋市の LAS の調査結果と比べると水中濃度と同様、濃度レベルは同程度であった。

5. 分解実験結果

図 7 に、金沢川、雨池川、大井の川の河川水中における LAS の分解曲線を示した。

表 5 河川調査結果 (水質)

		H15.10	H16.1	H16.2	H16.3	H16.5	H16.6	H16.7
金沢川	LAS-C10	6.4	12	16	8.8	18	20	4.0
	LAS-C11	17	50	39	24	52	52	6.3
	LAS-C12	14	77	28	25	51	43	9.3
	LAS-C13	6.6	8.0	1.4	2.2	110	16	2.9
	LAS-C14	0.22	0.91	nd	0.28	0.67	0.45	0.07
	LAS-total	44	150	83	60	230	130	22
鈴鹿川	LAS-C10	0.40	2.9	-	1.8	-	0.98	-
	LAS-C11	1.5	9.7	-	6.4	-	2.5	-
	LAS-C12	0.99	9.5	-	5.7	-	1.8	-
	LAS-C13	0.34	0.89	-	0.29	-	0.47	-
	LAS-C14	nd	nd	-	nd	-	nd	-
	LAS-total	3.3	23	-	14	-	5.8	-
大井の川	LAS-C10	0.34	5.0	3.2	7.8	21	5.8	0.78
	LAS-C11	0.95	17	9.2	22	72	14	1.3
	LAS-C12	0.60	19	8.3	20	70	12	0.52
	LAS-C13	0.24	1.8	0.56	1.6	140	4.5	0.10
	LAS-C14	nd	0.17	nd	0.19	0.75	0.12	nd
	LAS-total	2.1	43	21	52	300	37	2.7
雨池川上流	LAS-C10	-	-	-	-	3.5	9.5	3.2
	LAS-C11	-	-	-	-	7.6	15	6.8
	LAS-C12	-	-	-	-	9.9	8.7	5.5
	LAS-C13	-	-	-	-	19	2.5	2.0
	LAS-C14	-	-	-	-	nd	nd	nd
	LAS-total	-	-	-	-	40	36	17
雨池川下流	LAS-C10	-	-	-	-	8.8	7.8	4.4
	LAS-C11	-	-	-	-	28	17	9.9
	LAS-C12	-	-	-	-	26	16	7.3
	LAS-C13	-	-	-	-	61	5.9	2.4
	LAS-C14	-	-	-	-	0.30	0.15	nd
	LAS-total	-	-	-	-	120	47	24
三浦川	LAS-C10	0.39	1.8	2.0	0.58	-	1.3	-
	LAS-C11	1.5	5.3	5.5	2.1	-	3.4	-
	LAS-C12	1.5	4.5	3.7	2.9	-	2.6	-
	LAS-C13	0.89	0.19	0.13	0.16	-	0.69	-
	LAS-C14	nd	nd	nd	nd	-	nd	-
	LAS-total	4.3	12	11	5.8	-	8.0	-

(単位 μ g/L)

表 6 河川調査結果 (底質)

		H16.2	H16.6			H16.2	H16.6
金沢川	LAS-C10	6.4	12	大井の川	LAS-C10	nd	5.0
	LAS-C11	17	50		LAS-C11	0.95	17
	LAS-C12	14	77		LAS-C12	0.60	19
	LAS-C13	6.6	8.0		LAS-C13	nd	1.8
	LAS-C14	nd	0.91		LAS-C14	nd	nd
	LAS-total	44	150		LAS-total	1.6	42
鈴鹿川	LAS-C10	0.40	2.9	三浦川	LAS-C10	nd	1.8
	LAS-C11	1.5	9.7		LAS-C11	1.5	5.3
	LAS-C12	0.99	9.5		LAS-C12	1.5	4.5
	LAS-C13	nd	0.89		LAS-C13	0.89	nd
	LAS-C14	nd	nd		LAS-C14	nd	nd
	LAS-total	2.9	23		LAS-total	3.9	12

(単位 μ g/g, dry)

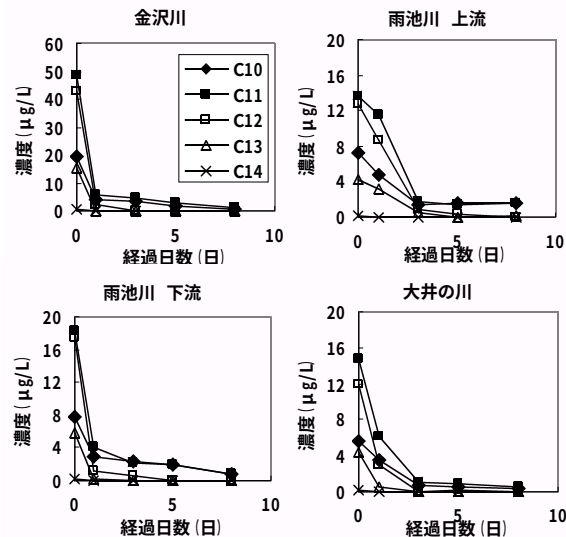


図 7 金沢川、雨池川、大井の川の各河川水を用いたLASの分解曲線

各物質とも何れの河川水でも速やかに分解することが示され、河川水中に放出された LAS は、速やかに分解

することが示唆された。

まとめ

LC/MS を用いて LAS の分析および河川の環境調査を行った結果、以下の知見が得られた。

1) FIA で LAS のイオン化条件を検討した結果、20mM 酢酸アンモニウム水溶液：メタノール＝1：1 の条件で測定可能であった。

2) LAS のイオン化条件は、キャピラリー電圧によるイオン強度の差は大きかったが、フラグメンター電圧による差は小さかった。今回、フラグメンター電圧 5,000V で行ったが、4,000 あるいは 3,000V でも測定に支障がないと思われた。

3) 固相抽出カートリッジ Sep-Pak Plus ODS, PS-2 について LAS のブランクおよび回収試験を行った。その結果ブランクは同程度であったが、回収率は Sep-Pak Plus PS-2 のほうがやや良好であった。しかしながら、ノニルフェノールエトキシレートとの同時分析のため、実際には Sep-Pak Plus ODS を用いて測定を行った。

4) 河川環境中（水、底質）から、対象とした LAS-C10 ～ 15 が検出された。水中では、LAS-C11,12,13 が高く、底質中では、LAS-C11,12 が高かった。

5) 分解試験を行ったところ河川水の種類によらず、対象物質の LAS-C10 ～ 14 は、速やかに分解することがわかった。

今回、河川環境中で LAS の濃度がどの程度であるか LC/MS を用いて分析を行い、LAS の河川環境中でのおよその濃度を知ることができた。今後は、AOS, AES, AO 等他の陰イオン界面活性剤や家庭用洗剤、シャンプー中の陰イオン界面活性剤とそれらの河川濃度の関係についても調査し汚染の実態等を把握していく必要があると考える。

文 献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）」平成12年12月
- 2) 佐来栄治，早川修二，山川雅弘：高速溶媒抽出装置を用いた河川底質中のノニルフェノール，ビスフェノールAなどの分析について，3,82-93(2001)2
- 3) 佐来栄治：河川環境中のノニルフェノールエトキシレート(非イオン界面活性剤)のLC/MS分析，未発表
- 4) 小島節子，渡辺正敏：名古屋市内の水環境中のアルキルフェノールポリエトキシレート(APE)および分解生成物の分布，水環境学会誌，21,5,302-309(1998)
- 5) 日本水環境学会「水環境と洗剤研究会委員会」編：非イオン界面活性剤と水環境，技法堂出版，(2000)

