

(ノート)

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)の分析における底質試料の保存・調製に関する比較検討

Studies on Preparation and Preservation of Sediment for Determination of Linear Alkylbenzenesulfonates (LAS)

井出 智子 浦島 幸雄 東海林祐三 西野 茂幸
川村 貢 小溝 好恵 山崎 忠茂 前田 博之
岡田 隆幸 高杉 信男

Tomoko Ide, Yukio Urashima, Yūzō Toukairin,
Shigeyuki Nishino, Mitsugu Kawamura, Yoshie Komizo,
Tadashige Yamazaki, Hiroyuki Maeda, Takayuki Okada
and Nobuo Takasugi

河川底質のLASの分析における試料の保存、調製の相違によるLASの分析値の減少を調べた。その結果、湿試料、凍結試料に関してはLASの損失がなく、風乾、凍結乾燥課程で損失が起こることが確認された。

1 緒言

市販合成洗剤の主成分である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)は、水質汚濁、底質汚染の指標としてその濃度が測定されている。LASは環境中で微生物による生分解を受けやすいため、試料を採取してからの時間の経過とともに分析値は大きく減少する。よって、水質試料の保存の際には、公定法は定まっていないが、一般にMBASの分析法に準じて0.1%アジ化ナトリウムを添加する方法が採られている。しかし底質試料においては適切な保存方法がないために、各研究所で様々な方法が採られている。¹⁾⁻³⁾

以上のことより底質試料のLASを分析するにあたり、試料の保存法、調製法によるLASの分析値の減少を比較検討したので報告する。

2 方法

2-1 調査法

湿試料、風乾試料、凍結保存した試料、凍結乾燥した試料に関してLASの添加回収率を求め、比較した。

試料は、底質1(河川中流の小石混じりの砂質)、底質2(河川下流の粘土状底質)、底質3(河川下流の目の細かい砂質)の3種類用意した。

また、7カ所の河川底質について調製法を変えた試料を用いてLASの濃度を測定し比較した。

2-2 分析法

2-2-1 試薬

- (1) LAS標準品; 花王ネオペレックスF-25
- (2) 陽イオン交換樹脂; AG50WX-4(50-100メッシュ)

アセトン精製後、メタノールで超音波洗浄を

繰り返し内径15×300 mmのガラスカラムに高さ15cmに充填した。

2-2-2 抽出精製

宇都宮らの方法⁴⁾に準じて行った。

試料50 gをベンゼン：メタノール(1:1)溶液100 mlで10分間ずつ3回超音波抽出を繰り返し行った。減圧下40℃で溶媒を留去し、残渣に水150 mlを加え沸騰水中で20分加熱しLASを溶解した。さらに水100 mlで加熱溶解させ、溶解液を合わせ、ろ紙5 Aで濾過し試験液とした。

試験溶液100 mlに対し1 N硫酸1 ml, 0.025% (W/V)メチレンブルー溶液を20 ml加え10分放置後、前処理操作として四塩化炭素30 mlで2回抽出した。ついで、1,2-ジクロロエタン30 mlで2回メチレンブルーとLASの錯化合物を抽出した。溶媒を減圧下で留去した後、メタノール20 mlで陽イオン交換樹脂に吸着させメタノール200 mlで溶出させた。ついで、1,2-ジクロロエタン30 mlで2回、メチレンブルーとLASの錯化合物を抽出した。溶媒を減圧下で留去した後、メタノールを正確に2 ml加えて溶解し高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の試料とした。

カチオン性物質と結合しているLAS(以下〔Complex LAS〕と記載)は、四塩化炭素の画分に抽出されるため、四塩化炭素層も1,2-ジクロロエタン層と同様に処理しHPLCの試料とした。なお今回のLASの値は、単独で存在しメチレンブルーと錯体を形成するLAS(〔Free LAS〕と記載)と、Complex LASの和で表した。

2-2-3 HPLCによるLASの分析

次の条件によりLASの分析を行った。

カラム：Lichrisorb RP-8(5 μm)

4.6 mm×250 mm

移動層：0.1M NaClO₄/MeOH:H₂O

v/v = 4:1

カラム温度：40℃

流速：1.0 ml/min

注入量：2 μl

検出波長：224 nm

検量線：花王ネオベレックスF-25(C₁₀からC₁₃の炭素鎖を持つ)を用い、ピーク高さ法により検量線を作成した。(図1, 図2参照)

2-2-4 メチレンブルー活性物質(MBAS)分析法

超音波抽出後、水への溶解まで行った試料溶液を用いてJISK 0102, 30に従って行った。

2-3 試料の調製法

① 湿試料

採泥後直ちに2 mm目のふるいを通し、3000 rpmで20分間遠心分離し、沈澱物を充分混和し湿試料とした。

② 風乾試料

①の湿試料の適量をドラフト内で3日～1週間風乾させた。

③ 凍結保存試料

①の湿試料を-20℃で凍結させ1カ月保存した。融解は4℃で行った。

④ 凍結乾燥試料

③の凍結保存試料を液体窒素で完全に凍結し凍結乾燥機で乾燥させた。

2-4 添加回収法

湿試料50 gにLAS 100 μgを添加し4℃6時間暗所に放置した後分析し、回収率を求め湿試料における添加回収率とした。他の調製試料に関しては、湿試料50 gにLASを100 μg添加した後、各々の処理を行い回収率を求めた。

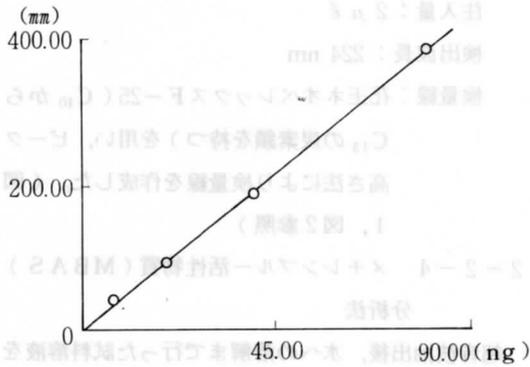


図1 LASの検量線

3 結果と考察

3-1 試料の調製法の違いによる LAS の添加回収率の変化

表1に底質1から底質の3の各調製法におけるLASの添加回収率を示した。湿試料からは、100%近い回収率が得られた。それに対しLASを添加した後に風乾処理を行った風乾試料は回収率の低下がみられ12-36%の回収率となった。これは風乾中にLASが微生物分解を受けた結果起こった減少と考えられる。

なお、微生物分解を抑える目的で、凍結した試料の回収率を求めたところ、回収率は90-100%と良好で、凍結中にLASの分解がないことが確かめられた。また、分析の際には乾燥した試料のほうが処理しやすいため、凍結乾燥も行った。その結果、回収率は57-70%と、風乾による損失ほどではないが凍結による回収率より低下した。凍結乾燥では微生物分解は抑えられていると考えられるため長時間低圧状態にしておいた事によりLASの損失が起こったものと考えられる。

底質1から底質3までの粒径は異なっていたが、各調製法の回収率は同様の結果を示した。

またLASと同時にMBASを測定したが、試料の調製法による回収率の変化はLASの場合と同様の傾向を示した。

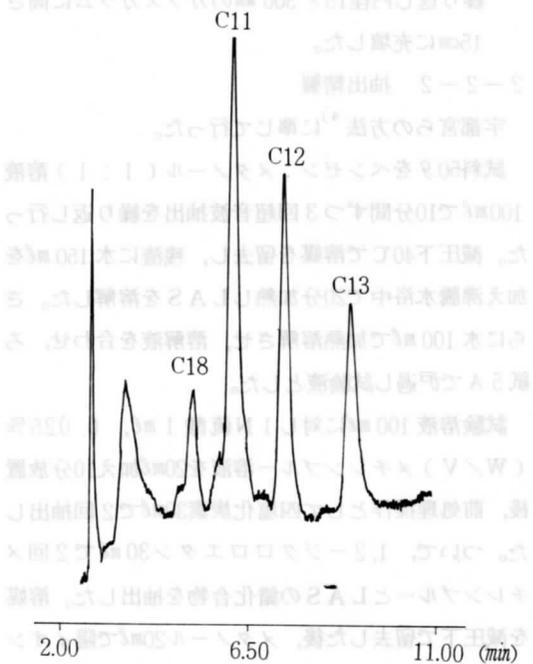


図2 LASの標準品のクロマトグラム

表1 試料の調製法の違いによるLASの回収率の変化

| 調製法 | 底質 | 底質1(%) | 底質2(%) | 底質3(%) |
|--------|----|--------|--------|--------|
| 湿試料 | | 102 | 99.0 | 102 |
| 風乾試料 | | 35.9 | 35.7 | 12.7 |
| 凍結保存試料 | | 89.0 | 101 | 111 |
| 凍結乾燥試料 | | 70.4 | 57.6 | 68.1 |

3-2 調製法の異なる河川底質におけるLASの分析結果

3-1により、底質試料の調製法によりLASの分析結果に変動がみられることが確認されたので7カ所の河川底質を湿試料と風乾試料に調製しLASの分析を行った。その結果表2に示すように風乾後は全検体に分析値の低下がみられ、F以外からはLASは不検出であった。また同試料に関してMBASも同時に測定したところLASと同様に風乾後に

分析値の低下がみられた。

また風乾処理以後のLASの分析値の変動を確認するために、3カ月後Fの風乾試料のLASの分析を行ったところ、1.9ppmと変化はみられなかった。この事より風乾が完了した後はLASは微生物分解を受けないために分析値が変動しないものと思われる。

表2 実河川底質での調製法の違いによるLAS, MBASの分析値の変動

| | 湿 試 料 | | 風 乾 試 料 | |
|---|-----------|------------|-----------|------------|
| | LAS (ppm) | MBAS (ppm) | LAS (ppm) | MBAS (ppm) |
| A | < 0.4 | < 0.2 | < 0.4 | < 0.2 |
| B | 1.0 | 0.9 | < 0.4 | 0.2 |
| C | 1.4 | 10 | < 0.4 | 1.1 |
| D | 0.5 | 1.8 | < 0.4 | < 0.2 |
| E | 0.9 | 2.3 | < 0.4 | 0.3 |
| F | 2.7 | 4.1 | 2.0 | 3.1 |
| G | < 0.4 | 1.4 | < 0.4 | 0.3 |

3-3 底質におけるLASの挙動における考察

今回のLASの分析では、LASの値はFree LASとComplex LASの合計で表したが、3-1, 3-2の結果に関しFree LASとComplex LASの比較を行った。その結果が表3, 4である。

3-1では、Free LASの添加を行っているが、表3で示すように一部はComplex LASとして検出されることが確認された。また同一の試料でも底質の処理によりFree LASとComplex LASの比率に変化があることが確認された。

また3-2の分析結果よりLASが検出されたほとんどの地点でComplex LASの方が高い値を示した(表4)。この事は宇都宮らの結果²⁾と一致した。

Complex LASは対をなすカチオン性物質により四塩化炭素層への抽出率が異なる。²⁾ゆえに底質に

よって含まれるカチオン性物質の種類、量によりLASの分析結果は異なってくるものと考えられる。

よって、Complex LASの比率の高い底質のLASの分析を行うにあってはさらに効率のよいLASの抽出法を検討する必要がある。

また、今回はLASの直鎖の長さによる解析は行わなかった。今後は、吸着性や残存性に対するLASのC₁₀からC₁₃までの直鎖の長さの関与についても検討したい。

4 まとめ

1) 河川底質の保存、調製法の違いによるLASの分析値の減少を求めめるために添加回収実験を行った。その結果、凍結保存試料は保存前の湿試料と同じく100%、風乾試料で12-36%、凍結乾燥試料で57-70%の回収率が得られた。

粒径の異なった3種類の底質について検討したところ同様の結果が得られた。

2) 1)の結果から底質のLASの分析においては湿試料を直接分析試料とする必要がある。なお採泥直後に分析できない場合は凍結して保存する。

3) 実河川底質を湿試料と風乾試料に調製しLAS, MBASの分析を行ったところ、風乾試料では分析値の低下がみられた。

4) Free LASの添加回収を行ったところ一部はComplex LASとして検出されることが分かった。また河川底質の分析結果、Complex LASの比率が高いことが確認された。

Complex LASの挙動について解明し、効率のよい抽出法を得ることが今後の課題であろう。

表3 添加回収されたLASのFree LASとComplex LASの比較

| 調製法 | 底質 1 | | 底質 2 | | 底質 3 | |
|--------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|
| | Complex LAS(%) | Free LAS(%) | Complex LAS(%) | Free LAS(%) | Complex LAS(%) | Free LAS(%) |
| 湿試料 | 77.4 | 22.5 | 87.9 | 12.0 | 64.8 | 35.1 |
| 風乾試料 | 59.8 | 40.1 | 38.7 | 61.2 | 65.9 | 34.0 |
| 凍結保存資料 | 45.8 | 54.3 | 25.1 | 74.8 | 56.3 | 43.6 |
| 凍結乾燥試料 | 72.1 | 27.8 | 45.9 | 54.9 | 62.0 | 37.9 |

表4 実河川底質におけるFree LASとComplex LAS

| 地点 | 湿試料 | | 風乾試料 | |
|----|------------------|---------------|------------------|---------------|
| | Complex LAS(ppm) | Free LAS(ppm) | Complex LAS(ppm) | Free LAS(ppm) |
| A | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 |
| B | < 0.4 | 1.0 | < 0.4 | < 0.4 |
| C | 1.4 | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 |
| D | 0.5 | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 |
| E | 0.9 | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 |
| F | 2.1 | 0.6 | 1.6 | 0.4 |
| G | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 |

5 文 献

- 1) 稲葉一穂, 須藤隆一: 水質汚濁研究, 199, 19 (1988)
- 2) 宇都宮暁子, 伊藤伸一, 原田節子, 内藤昭治, 下里武治: 衛生化学, 26(4), 159 - 166 (1980)
- 3) 吉川サナエ, 佐野仁, 原田忠彦: 水質汚濁研究 8 (11), 755 - 754 (1985)
- 4) 宇都宮暁子, 内藤昭治, 富田勲: 衛生化学, 32 (4), 258 - 266 (1986)

| 地点 | 湿試料 | | 風乾試料 | |
|----|-------------------|----------------|-------------------|----------------|
| | Complex LAS (ppm) | Free LAS (ppm) | Complex LAS (ppm) | Free LAS (ppm) |
| A | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 |
| B | < 0.4 | 1.0 | < 0.4 | < 0.4 |
| C | 1.4 | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 |
| D | 0.5 | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 |
| E | 0.9 | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 |
| F | 2.1 | 0.6 | 1.6 | 0.4 |
| G | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 | < 0.4 |