

公共用水域のLAS分析における固相抽出溶媒について

○吉田恭司・丹羽智子

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（LAS）は、水生生物の生息又は生育に支障を及ぼすおそれがある化学物質として、2013年にノニルフェノールとともに水生生物の保全に係る水質環境基準項目に追加された。

公共用水域中のLASは、環境庁告示第59号付表12に掲げる方法（以下、「公定法」という。）により、固相抽出—液体クロマトグラフ質量分析装置（LC/MS/MS）で測定する。公定法では、試料を通液させた固相からメタノールで抽出し、これに窒素ガスを吹きつけて乾固後、アセトニトリル・水混液で再溶解させたものを最終試料としてLC/MS/MSに注入することになっているが、固相からの抽出を直接アセトニトリル・水混液で行うことで、前処理の手間と有機溶剤の使用量を削減できるものと期待されるため、これを検討した。

2 方法

2-1 固相抽出及び測定条件

固相抽出方法における前処理のフローを図1に、LC/MS/MSの測定条件を表1に示す。

公定法ではHPLCの移動相に0.1%ギ酸+50mMギ酸アンモニウム溶液を用いることが示されているが、ギ酸アンモニウムの濃度は50mMよりも5mMの方がピーク形状が良好であったため、公定法の1/10の濃度を用いた。

この測定条件における定量下限値（MQL）は各同族体0.01~0.02µg/L、LAS合計として0.06µg/Lであった。

2-2 標準物質による添加回収試験

超純水に各同族体が2µg/LとなるようにLAS標準液を添加し、その100mLを固相に通液したのち、5mLのメタノールまたはアセトニトリル・水混液（65:35）で抽出した。前者は溶出液に窒素ガスを吹き付けてほぼ蒸発乾固させたのち、アセトニトリル・水混液5mLに再溶解させたものに、後者は溶出液そのものに、内部標準液を添加し、これらをLC/MS/MSで分析した。

3 結果と考察

3-1 標準物質による添加回収

LAS標準物質を用いた添加回収試験の結果を表2に示す。

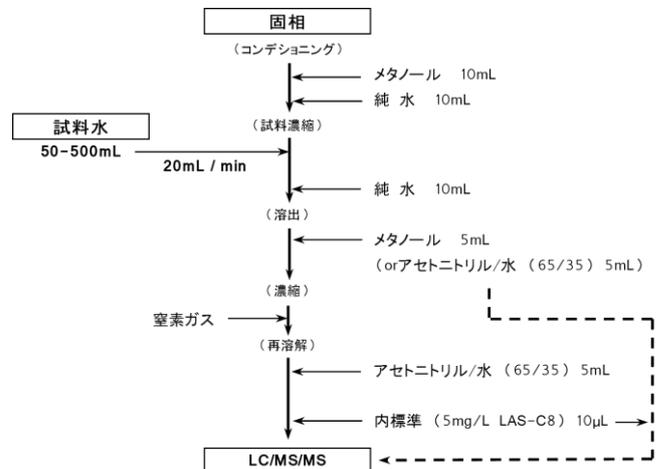


図1 固相抽出操作

※点線が今回検討した方法

表1 LC/MS/MSの測定条件

HPLC				
装置	GLサイエンス LC-800			
カラム	Inertsil C8-4 (250mm×2.1mm, 3µm)			
恒温槽	40℃			
移動相	A: 0.1%ギ酸+5mMギ酸アンモニウム B: アセトニトリル (A:B=35:65)			
流速	0.2mL/min			
注入量	10µL			
MS/MS				
装置	エービーサイエックス 3200 QTRAP			
イオン化モード	ESI Negative			
イonsプレ電圧	-4.5kV			
ターボガス温度	700℃			
ネプライザー圧	30psi			
MRM	Q1 > Q3 (m/z)	DP (V)	CE (V)	
LAS-C8	269 > 183	-55	-42	
LAS-C10	297 > 183	-80	-42	
LAS-C11	311 > 183	-95	-44	
LAS-C12	325 > 183	-95	-50	
LAS-C13	339 > 183	-90	-50	
LAS-C14	353 > 183	-90	-50	

表2 添加回収試験結果

抽出溶媒	LAS 回収率 ±RSD (% , n=6)					
	C10	C11	C12	C13	C14	Total
メタノール	92.4 ±1.1	94.1 ±1.5	97.7 ±1.7	96.8 ±1.6	81.6 ±1.5	92.5 ±1.5
アセトニトリル・水	92.4 ±2.2	93.2 ±1.9	96.8 ±2.0	95.6 ±2.1	76.1 ±1.3	90.8 ±1.9

LAS-C10～C13に関しては、メタノール抽出、アセトニトリル・水混液抽出ともに92～97%の良好な回収率を示したが、LAS-C14はメタノール抽出で81.6%、アセトニトリル・水混液抽出で76.1%と他の同族体と比較して回収率が低い傾向が見られた。その結果、LAS合計の回収率としてはメタノール抽出で92.5%、アセトニトリル・水混液抽出で90.8%となり、アセトニトリル・水混液抽出の方が回収率が若干低い結果となった。

3-2 実試料への適用

愛知県内の河川、湖沼および海域で採取した50検体について、それぞれ前述の2種類の抽出方法により試験液を調製し、試料中のLAS濃度の比較を行った。得られた結果は、定量下限値未満から0.04mg/L程度の比較的高濃度までの幅広い範囲で、メタノール抽出とアセトニトリル・水混液抽出による環境水中のLAS濃度は非常によく一致していた。(図2)

志水ら(2015)は、福岡県内で市販されている家庭用洗濯洗剤及び台所用洗剤32製品中のLAS含有量と同族体組成を調べたところ、同族体組成比は概ねLAS-C10:C11:C12:C13:C14=10:30:40:20:0であり、いずれの洗剤にもLAS-C14は検出されないか、もしくは割合が非常に低かったと述べている。また環境水中のLASに関しては、これまでわが国で報告されている結果からは、多くの場合にLAS-C14は検出されておらず、今回調査した公共用水域の試料においても、いずれもLAS-C14は検出されなかった。

これらのことより、固相から抽出する際にメタノールの代わりにアセトニトリル・水混液を用いることでLAS-C14の回収率が若干低くなる可能性があるが、公共用水域のLAS濃度を監視する上では、実際上の問題は少ないものと思われる。

4 まとめ

LASは多くの家庭用洗剤にも含まれていることもあり、実験室内も予期せず汚染されている場合がある。LASの分析においては操作ブランクの低減が課題となり、前処理についてもできるだけ操作手順を省くことが望ましい。

今回の検討により、公共用水域のLAS分析において、固相からアセトニトリル・水混液で直接抽出しても特に問題がないことが分かった。これにより、メタノールの使用量を減らし、また蒸発乾固させる際のコンタミネーションの危険性の低減と操作時間の削減ができるため、有用な方法であると考えられる。

【参考文献】

- 志水信弘ほか：家庭用洗剤の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)含有量と排出原単位に関する検討。福岡県保健環境研究所年報第42号，80-85，2015

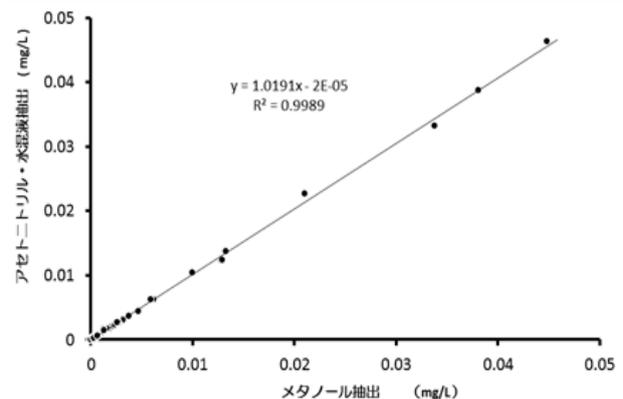


図2 異なる抽出溶媒を用いた場合の公共用水域中のLAS濃度の相関