

# 福岡市内河川水および博多湾における 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの実態調査

小原浩史・平野真悟・豊福星洋・松尾友香

福岡市保健環境研究所環境科学課

## Survey on Sodium Linear Alkylbenzenesulfonates of Rivers in Fukuoka City and Hakata Bay

Koji OHARA, Shingo HIRANO, Seiyo TOYOFUKU and Yuka MATSUO

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

### Summary

The Ministry of the Environment announced adding linear alkylbenzenesulfonate and its salt (LAS) to the inside "environmental standards concerning preservation of aquatic life" of the environmental standards about preservation of the living environment concerning the water pollution based on Basic Environment Law on March 27, 2013. The water quality desired value was classified by the type of the water area, and in ocean space, it was set as 10 $\mu$ g/L from 6, and it was set as 20 to 40 $\mu$ g/L in freshwater environment (a river and a lake).

Then, also in this laboratory, the analysis method using solid-phase extraction LC-MS/MS was examined, and it investigated at fluvial environment reference point 19 point and Hakata bay environmental standards point 3 point which flow through the inside of Fukuoka. As a result, in all the environmental standards points of the river and the Hakata bay which investigated this time, it was less than 20 $\mu$ g/L of the freshwater environment which is a water quality desired value, and 6 $\mu$ g/L of ocean space.

**Key Words** : 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム Sodium linear alkylbenzenesulfonates, 陰イオン界面活性剤 Anionic surfactant, 液体クロマトグラフタンデム質量分析装置 LC-MS/MS

### 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）は、陰イオン系、陽イオン系、両性イオン系、非イオン系の4種ある界面活性剤の中で、陰イオン系に分類され、主に家庭用洗剤に使われる合成洗剤の一種となっている。

近年、より洗浄力が強い非イオン系界面活性剤のポリオキシエチレンアルキルエーテルの使用量増加により、LASの使用量は減少しているが、非常に生産量の多い種類であることに変わりはない。なお、LASは人や生態系への有害性が認められる物質として、化学物質排出把握管理促進法の第一種指定化学物質に指定されている。

今回、平成22年10月に環境省から出された「要調査項目等調査マニュアル」<sup>1)</sup>や他の地方環境研究所が行っている試験操作<sup>2~3)</sup>を参考に分析方法の検討を行い、福

岡市内を流れる河川、博多湾について実態調査を行ったので報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 調査対象物質及び試薬

アルキル基の炭素数がC10からC14までのLASを調査対象物質とし、標準品として水質試験用LAS標準原液（関東化学製C10~C14: Total 1mg/mL in methanol）、内部標準物質としてp-オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム（以下C8-LAS）（和光純薬工業製 Wケミカル 97+%（HPLC））を用いた。その他の試薬としては、ギ酸（和光純薬工業製LC/MS用）、ギ酸アンモニウム（和光純薬工業製 高速液体クロマトグラフ用（1mol/L））、超純水（和光純薬工業製 PFOS・PFOA分析用）、アセ



## 2.4 調査地点及び調査日

福岡市内を流れる河川の実態調査地点 19 地点及び博多湾の実態調査地点 3 地点で実態調査を行った。調査地点を Fig.1 に示す。調査は 2013 年 4 月に行い、各河川最下流の実態調査地点については、海水の影響を受けないよう干潮時にサンプリングを行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 装置の検出下限値 (IDL) 及び定量下限値 (IQL)

LC-MS/MS に C10~C14-LAS を繰り返し 8 回注入し、内部標準法で変動係数(CV%), IDL(3 $\sigma$ ), IQL(10 $\sigma$ )を求めた。CV%はすべて 5%未満とばらつきが少なく、IDL は 0.23 から 0.68ng/L であった。装置の検出下限値 (IDL) 及び定量下限値 (IQL) を Table 2 に示す。

Table 2 IDL and IQL

Compounds	Standard Concentration	Average Standard Deviation ( $\sigma$ )	CV(%)	IDL	IQL	
C10-LAS	5.0	5.2	0.14	2.7	0.43	1.4
C11-LAS	17.5	18.1	0.13	0.7	0.39	1.3
C12-LAS	14.0	15.1	0.23	1.5	0.68	2.3
C13-LAS	7.5	8.1	0.10	1.2	0.30	1.0
C14-LAS	2.5	2.5	0.08	3.0	0.23	0.76

n=8 unit: ng/L

### 3.2 測定方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL)

内部標準物質の C8-LAS を添加後、C10-LAS が 10 $\mu$ g/L、C11-LAS が 35 $\mu$ g/L、C12-LAS が 28 $\mu$ g/L、C13-LAS が 15 $\mu$ g/L、C14-LAS が 5 $\mu$ g/L の濃度になるよう調整した河川水について固相抽出(1,000 倍濃縮)を行い、CV%, MDL(3 $\sigma$ ), MQL(10 $\sigma$ )を求めた。なお、添加回収試験に用いた河川水には C10~C13-LAS が含まれていたため、その値を除いて MDL, MQL の算出を行った。CV%はすべて 5%以下とばらつきが少なく、試料換算濃度で MDL は 0.23 から 4.5ng/L であった。MQL は 0.76 から 15ng/L であった。以上のことより、C10~C14-LAS の定量下限を 20ng/L とした。測定方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) を Table 3 に示す。

Table 3 MDL and MQL

Compounds	Standard Concentration	Average Standard Deviation ( $\sigma$ )	CV(%)	MDL	MQL	
C10-LAS	10	11	0.39	3.7	1.2	3.9
C11-LAS	35	39	1.51	3.8	4.5	15
C12-LAS	28	30	0.57	1.9	1.7	5.7
C13-LAS	15	16	0.78	5.0	2.4	7.8
C14-LAS	5.0	3.7	0.08	2.1	0.23	0.76

n=5 Sample concentration conversion unit: ng/L

### 3.3 添加回収試験

内部標準物質の C8-LAS を添加後、C10-LAS が 10 $\mu$ g/L、C11-LAS が 35 $\mu$ g/L、C12-LAS が 28 $\mu$ g/L、C13-LAS が 15 $\mu$ g/L、C14-LAS が 5 $\mu$ g/L の濃度になるよう調整した河川水について、ODS 系固相カラムによる固相抽出(1,000 倍濃縮)を行い、添加回収試験(n=5)を行った。なお、添加回収試験に用いた河川水には C10~C13-LAS が含まれていたため、その値を除いて回収率の算出を行った。添加回収試験の結果を Table 4 に示す。回収率は 74.2%から 112%と良好であった。

Table 4 The addition recovery test to river water

Compounds	C10-LAS	C11-LAS	C12-LAS	C13-LAS	C14-LAS
Recovery rate	106	112	106	105	74.2

n=5 unit: %

### 3.4 実態調査結果

2013 年 4 月に福岡市内を流れる河川環境基準点 19 地点及び博多湾の実態調査地点 3 地点で実態調査を行った。福岡市内を流れる河川及び博多湾環境基準点における同族体別 LAS 調査結果を Table 5 に示す。

Table 5 LAS results of an investigation classified by isomeric form in river and Hakata bay environmental standards point of flowing through inside of Fukuoka

		C10	C11	C12	C13	C14	Total
Tounoharu R.	Hamada	1.3	3.1	1.5	0.93	<0.020	6.9
Tatara R.	Najima	1.0	1.7	0.59	0.31	<0.020	3.6
	Amouzu	0.84	1.9	0.88	0.55	<0.020	4.2
Sue R.	Kyuyu	2.8	4.2	0.96	0.25	<0.020	8.2
Umi R.	Tounomoto	0.22	0.46	0.23	0.17	<0.020	1.1
Mikasa R.	Itazuke	0.82	1.9	0.96	0.62	<0.020	4.3
	Kanashima	0.60	1.4	0.72	0.55	<0.020	3.3
	Chidori	1.1	2.2	1.1	0.72	<0.020	5.1
Naka R.	Shiobaru	1.5	4.0	1.9	1.1	<0.020	8.5
	Sumiyoshi	0.80	1.9	0.70	0.35	<0.020	3.8
	Nanotsu	0.61	1.3	0.67	0.38	<0.020	3.0
Hii R.	Kyuimagawa	0.92	1.8	0.72	0.47	<0.020	3.9
Kanakuzu R.	Tobiishi	0.40	0.70	0.47	0.21	<0.020	1.8
Muromi R.	Muromi	0.15	0.48	0.32	0.23	<0.020	1.2
Nagara R.	Koutokujji	1.6	3.6	1.8	1.1	<0.020	8.1
Jyuro R.	Iki	0.18	0.43	0.22	0.16	<0.020	1.0
Nanadera R.	Kaminamazugawa	0.67	1.6	0.83	0.60	<0.020	3.7
Enokuchi R.	Genyo	1.0	1.8	0.71	0.36	<0.020	3.9
Zuibaiji R.	Syodai	0.50	1.1	0.57	0.35	<0.020	2.5
Hakata bay	W-3	<0.020	0.033	<0.020	<0.020	<0.020	0.11
	C-4	<0.020	0.057	0.030	<0.020	<0.020	0.15
	E-2	0.032	0.071	0.036	0.022	<0.020	0.18

unit:  $\mu$ g/L

今回対象とした C10~C14-LAS のうち、河川ではすべての調査地点で C10~C13-LAS が検出されたが、C14-LAS についてはすべての調査地点で定量下限値未満であった。また、博多湾で調査を行った 3 地点については、W-3 で C11-LAS が C-4 で C11,C12-LAS が、E-2 で C10~C13-LAS が検出された。なお、C14-LAS については 3 地点とも定量下限値未満であった。

同族体別の検出範囲は、河川では調査を行ったすべての環境基準点でC10～C13-LASが検出され、C10-LASが0.15～2.8 $\mu\text{g/L}$ 、C11-LASが0.43～4.2 $\mu\text{g/L}$ 、C12-LASが0.22～1.9 $\mu\text{g/L}$ 、C13-LASが0.17～1.1 $\mu\text{g/L}$ であった。博多湾はC10-LASが<0.020～0.032 $\mu\text{g/L}$ 、C11-LASが0.033～0.071 $\mu\text{g/L}$ 、C12-LASが<0.020～0.036 $\mu\text{g/L}$ 、C13-LASが<0.020～0.022 $\mu\text{g/L}$ であった。C14-LASは調査を行ったすべての河川および博多湾の環境基準点地点において定量下限値未満であった。また、LASが検出された地点におけるC10～C14-LASの総量は0.11～8.5 $\mu\text{g/L}$ であった。

各調査地点におけるC10～C14-LASの検出濃度を見ると、調査を行った河川のすべての地点において、C11-LASが最も高かった。次にC12-LASが19地点中13地点で高かったが、濃度的にはC12-LASとC10-LASは同程度であった。博多湾については、いずれの地点も低濃度であった。

#### 4 まとめ

C10～C14-LASについて固相抽出LC-MS/MSを用いた分析法を検討した後、福岡市内を流れる河川の環境基準点19地点及び博多湾の環境基準点3地点で実態調査を行った。この結果、C10-LASが<0.020～2.8 $\mu\text{g/L}$ 、C11-LASが0.033～4.2 $\mu\text{g/L}$ 、C12-LASが0.030～1.9 $\mu\text{g/L}$ 、C13-LASが0.022～1.1 $\mu\text{g/L}$ の範囲で検出され、C14-LASはすべての調査地点において定量下限値未満であった。また、LASが検出された地点におけるC10～C14-LASの総量は、河

川が1.0～8.5 $\mu\text{g/L}$ 、博多湾が0.11～0.18 $\mu\text{g/L}$ であった。この結果、今回調査を行った河川、博多湾のすべての環境基準点において、水質目標値である淡水域の20 $\mu\text{g/L}$ 、海域の6 $\mu\text{g/L}$ を下回った。

今回調査を行ったすべての河川環境基準点でLASが $\mu\text{g/L}$ レベルで検出された。福岡市の下水道処理人口普及率は平成21年3月末以降99.5%<sup>5)</sup>となっており、家庭の雑排水が直接河川に流れ込むことはほとんどないため、LASはあまり検出されないと考えていた。この原因は不明であり、今後季節変動や降雨後の濃度変化、また環境補助地点での調査を行い、動向を明らかにしていく予定である。

#### 文献

- 1)要調査項目等調査マニュアル：環境省 水・大気環境局 水環境課、平成22年10月
- 2)佐来栄治、早川修二：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、三重県保健環境研究部年報、6、65～70、2004
- 3)古谷典子、洲村弘志、下濃義弘、田中克正：榎野川水系における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩の濃度分布、山口県環境保健研究センター所報、45、75～77、2002
- 4)環境省 HP <http://www.env.go.jp/water/chosa/>
- 5)福岡市：水処理センター管理年報、2008

#### 要約

環境省は、2013年3月27日、環境基本法に基づく水質汚濁に係る生活環境の保全に関する環境基準のうち「水生生物の保全に係る環境基準」に直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)を追加することを発表した。水質目標値は水域の種類によって区分され、海域では6～10 $\mu\text{g/L}$ 、淡水域(河川・湖沼)では20～40 $\mu\text{g/L}$ に設定された。

そこで、当研究所においても固相抽出LC-MS/MSを用いた分析法を検討し、福岡市内を流れる河川環境基準点19地点及び博多湾環境基準点3地点で調査を行った。この結果、今回調査を行った河川、博多湾のすべての環境基準点において、水質目標値である淡水域の20 $\mu\text{g/L}$ 、海域の6 $\mu\text{g/L}$ を下回った。