

8. 水源水質事故時における陰イオン界面活性剤の迅速測定法の検討

前田伊佐武
藪内 宣博
稲田 康志
北本 靖子

1. はじめに

水道水における陰イオン界面活性剤（LAS）は、泡立ちを防止する観点から水質基準として「0.2mg/L以下」が設定されており¹⁾、河川や湖沼に多量に流出すると発泡現象を伴う水源水質事故の原因となりうる。よって、水源水質事故時には、0.2mg/L超過のおそれの有無を素早く確認するために、水道原水中の濃度を迅速に測定できる方法が必要となる。

陰イオン界面活性剤の測定法としては、厚生労働省告示²⁾に規定されている固相抽出-高速液体クロマトグラフ法（告示法）や、環境水や工場排水における測定法^{3)~5)}があるが、濃縮や抽出などの前処理に時間を要し、分析操作が煩雑である。一方、簡易水質測定キットによる測定は、迅速に行えるものの、操作手順を簡略化するために試薬の変更や前処理の省略等が行われており、目視による発色の比較であるため、太陽光や蛍光灯といった光線の差に起因する読みとりのばらつきが生じやすい。

そこで、本調査では、感度と選択性の高い測定を短時間で行うことが可能である直接注入LC-MS/MS法、及びより迅速な測定が可能である分光蛍光光度法について検討を行った。

2. 調査方法

2. 1 検討対象物質

表-1に対象物質名とその略称を示す。以下、これらについては略称を用いる。

2. 2 試薬及び器具

陰イオン界面活性剤混合標準液は、富士フィルム和光純薬社製各アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（デシル：C10、ウンデシル：C11、ドデシル：C12、トリデシル：C13、テトラデシル：C14、1mg/mL、メタノール溶液、水質試験用）を用いた。アセトニトリルは、関東化学社製のLC/MS用を用いた。ギ酸アンモニウムは、ハネウェル社製のLC/MS用を用いた。ギ酸は、富士フィルム和光純薬社製のLC/MS用を用いた。精製水は、Milli-Q Integral 10（Merck Millipore社製）により製造したものを用いた。ガラス器具は、使用前にメタノール及び精製水で洗浄し、使用溶液で共洗いしてから使用した。

表-1 検討対象物質

化合物名	略称
デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	C10
ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	C11
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	C12
トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	C13
テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	C14

表-2 装置及び分析条件（LC-MS/MS）

LC条件		MS/MS条件			
装置	島津製作所製 Nexera	装置	島津製作所製 LCMS-8030 plus		
カラム	Waters社製 ACQUITY UPLC BEH C8 (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm)	イオン化法	ESI法 (Negative)		
		インターフェイス電圧	3.5 kV		
移動相A	50 mMギ酸アンモニウム (0.1%ギ酸)	ネブライザーガス	2.5 L/min	ドライイングガス	15.0 L/min
移動相B	アセトニトリル	DL温度	250 ℃		
グラジエント条件 (移動相B)	55 %(0 min) - 95%(4.0 - 6.0 min) - 55 %(6.01 - 10.0min)	モニターイオン (m/z)	C10 : 297.15>183.10 , 297.15>119.10		
流量	0.25 mL/min		C11 : 311.20>183.10 , 311.20>119.10		
カラム温度	40 ℃		C12 : 325.20>183.10 , 325.20>119.10		
注入量	50 μL		C13 : 339.20>183.10 , 339.20>119.10		
			C14 : 353.20>183.10 , 353.20>119.10		

2. 3 装置及び分析条件

LC-MS/MSの装置及び分析条件を表-2に示した。また、分光蛍光光度計の装置及び分析条件を表-3に示した。

2. 4 検討内容

2. 4. 1 原水の濁質除去処理方法

原水のような濁質分を含む水については、分析機器へ導入する前に濁質を除去する前処理操作が必要となる。その際、LASはガラス器具に吸着されやすく、吸着を抑制するためにメタノールを試料に予め添加することが有効であると報告されている⁶⁾⁷⁾。そこで、分光蛍光光度法について、メタノール濃度が10%となるように添加した原水に、各LAS濃度が0.012mg/Lとなるように混合標準液を加えた試料をガラス繊維ろ紙（孔径1.0μm）で吸引ろ過、または遠心分離操作を行ったものについてその影響を検討した。また、メタノールを添加していない原水添加試料を吸引ろ過後、ろ過量に対して10%となるようにろ過器のガラス表面をメタノールで洗浄したものについても検討を行い、洗浄効果を確認した。遠心分離は3000rpmで10分間行い、上澄み液を分取して分析用の試料とした。直接注入LC-MS/MS法については、原水に各LAS濃度が0.020mg/Lとなるように混合標準液を加え、吸引ろ過後にろ過量に対して1：1となるようにろ過器のガラス表面をアセトニトリルで洗浄し、その洗浄効果を確認した。原水の各前処理操作を図-1に示す。各前処理操作後の原水をそれぞれ5回繰り返し測定して真度を求めた。

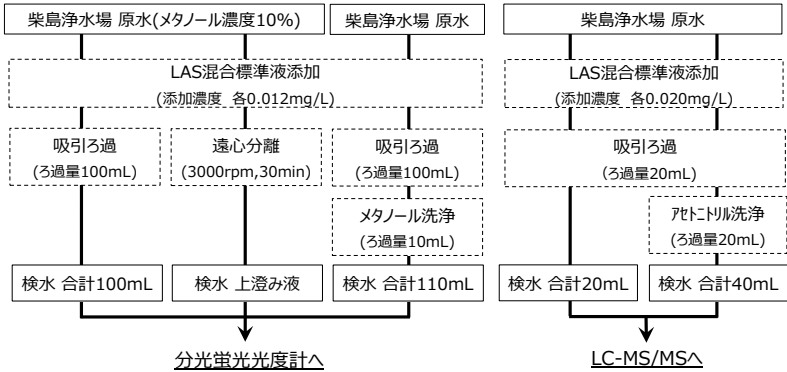


図-1 原水の前処理操作

2. 4. 2 水系移動相、LCカラム、試料溶液におけるアセトニトリル濃度

直接注入LC-MS/MS法における水系移動相とLCカラムについて、表-4に示すそれぞれ3種類の条件について最適な分析条件の検討を行った。加えて、試料溶液における有機溶媒（アセトニトリル）濃度について最適な試料調製方法の検討を行った。

表-4 検討対象物質

移動相①	10mM酢酸アンモニウム
移動相②	0.1%ギ酸-50mMギ酸アンモニウム
移動相③	0.1%ギ酸
カラム①	ACQUITY UPLC BEH C18 (Waters社製)
カラム②	ACQUITY UPLC BEH C8 (Waters社製)
カラム③	Xbridge BEH C8 (Waters社製)

2. 5 検量線作成及び添加回収試験

精製水に各LAS濃度が0.004～0.120mg/Lとなるよう混合標準液を添加し、検量線を作成した。また、原水（本市柴島浄水場原水）及び水道水（本市柴島浄水場下系浄水）に、直接注入LC-MS/MS法については各LAS濃度が0.004mg/Lとなるように、分光蛍光光度法については原水は各LAS濃度が0.012mg/Lとなるように、水道水は各LAS濃度が0.004mg/Lとなるように混合標準液を加え、それぞれ5回の測定を行い、真度と併行精度を求めた。なお、直接注入LC-MS/MS法における定量値は、安定同位体物質でラベル化したC12-LAS-13Cを用いて補正した。ガラス器具やバイアル等への吸着を防ぐために、精製水及び水道水添加試料については、アセトニトリルと1:1の割合で混合したものを直接注入LC-MS/MS法用の検水とした。原水添加試料については、濁質を除去するためガラス繊維ろ紙（孔径1.0μm）により吸引ろ過したのち、直接注入LC-MS/MS法についてはアセトニトリル、分光蛍光光度法についてはメタノールで試料容器及びろ紙の洗浄を行い、ろ液を各測定法の検水とした。

3. 結果と考察

3. 1 原水の濁質除去方法の評価

表-5に直接注入LC-MS/MS法、及び分光蛍光光度法における原水添加試料の評価結果を示す。分光蛍光光度法について、前処理操作の違いで比較すると、「遠心分離」（89％）に比べて「吸引ろ過」（55％）のほうが真度は低かった。これについては、「吸引ろ過」によりろ紙やろ過器のガラス表面にLAS成分が吸着したためと考えられる。また、「吸引ろ過」の場合と比べて、「吸引ろ過+洗浄」の真度（91％）が高くなり、「遠心分離」と「吸引ろ過+洗浄」では、各物質において真度は概ね一致していることから、ろ過操作の過程において主にろ紙に吸着したLAS成分が、メタノールで洗浄を行うことにより洗い流されて回収されたものと考えられる。直接注入LC-MS/MS法についても、「吸引ろ過」（81～89％）の場合と比べて、「吸引ろ過+洗浄」の真度（85～99％）

が高くなり、アセトニトリルで洗浄することによりLASが洗い流されたものと考えられる。以上の結果から、原水の濁質除去方法として、「遠心分離」あるいは「吸引ろ過+洗浄」が優れていることが分かった。

表-5 原水添加試料の評価結果（真度）

添加試料	前処理操作	直接注入LC-MS/MS法					分光蛍光光度法
		C10	C11	C12	C13	C14	C10～C14混合
原水	吸引ろ過	85	89	89	81	83	55
	遠心分離						89
	吸引ろ過+洗浄	85	92	99	96	99	91

3. 2 水系移動相、LCカラム、試料溶液におけるアセトニトリル濃度

カラム①を用いて、精製水とアセトニトリルを1:1の割合で混合したものに、各LAS濃度が0.004mg/Lとなるよう混合標準液を添加した溶液（以下、LAS添加試料）を検水とし、移動相①～③におけるTICを比較した結果、移動相②におけるピークはピーク割れがみられるものの他の移動相の場合と比べてテーリングの度合いは小さく、TICクロマトグラムにおける各成分のピーク分離の程度も良好であった。この結果を受けて、移動相②を用いてLAS添加試料を検水とし、カラム①～③におけるTICを比較した結果、カラム②におけるピークは他のカラム場合と比べてピーク割れがなく、ひとつにまとまったシャープなピーク形状となった。さらに、移動相②およびカラム②を用いてLAS添加試料のアセトニトリル濃度を变化させた場合におけるTICを比較した結果、濃度の増加に伴いピークがブロード化していく傾向がみられた。以上の結果から、試料調製の簡便性も考慮すると、アセトニトリルと試料水を1:1の割合で混合し、移動相②とカラム②を用いて分析する方法が最適であると考えられた。この最適分析条件で得られたTICクロマトグラムを図-2に示す。

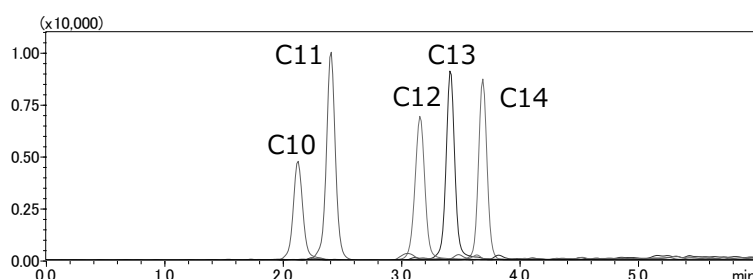


図-2 各LAS濃度0.040mg/LのTICクロマトグラム

3. 3 添加回収試験

3. 1および3. 2の検討結果から結論付けた最適な分析条件で行った直接注入LC-MS/MS法及び分光蛍光光度法における添加回収試験結果を表-6に示す。何れの分析法においても相関係数0.99以上の良好な検量線が得られた。真度については水道水では74～94％、原水では86～103％となり、妥当性評価ガイドライン目標の70～130％を満たす良好な回収率が得られた。併行精度は何れの試料も20％以下となった。

表-6 添加回収試験結果

添加試料	直接注入LC-MS/MS法										分光蛍光光度法	
	C10		C11		C12		C13		C14		C10～C14混合	
	真度 (%)	併行精度 (%)	真度 (%)	併行精度 (%)	真度 (%)	併行精度 (%)	真度 (%)	併行精度 (%)	真度 (%)	併行精度 (%)	真度 (%)	併行精度 (%)
原水	87	2.5	89	5.2	86	6.3	91	4.4	92	2.1	89	1.1
	92	1.9	93	3.3	103	2.2	102	2.7	100	3.8		
水道水	86	3.4	74	4.6	93	4.0	92	7.1	88	2.6	81	2.6
	86	2.0	82	2.0	91	2.5	94	2.8	92	3.4		

3. 4 原水の蛍光強度値

分光蛍光光度法にて原水試料（有機溶媒の添加なし）を測定したところ、120程度の蛍光強度値が得られた。このことから原水中にはLAS以外の蛍光を発する物質が一定量含まれていることが分かった。また、この蛍光強度値は同じ原水の添加試料（各LAS濃度0.012mg/L）の強度値の約1/3であることから各LAS濃度約0.004mg/Lに相当する。しかしながら、この濃度は基準値の10%ほどであり、水源水質事故時における定量値への影響は無視しうる程度であると考えられる。

4. まとめ

- 1) 試料水中の濁質除去方法について、「遠心分離」あるいは「吸引ろ過+洗浄」が優れていることが分かった。
- 2) 本検討条件において、アセトニトリルと試料水を1:1の割合で混合し、移動相②とカラム②を用いて分析する方法が最適であると考えられた。
- 3) 4. 2)で得られた分析条件にて添加回収試験を行った結果、妥当性評価ガイドライン目標の70～130%を満たす良好な真度が得られ、また、併行精度は何れの試料も20%以下であった。
- 4) 原水において各LAS濃度0.004mg/L相当の蛍光強度値が得られたが、水源水質事故時の定量に影響はない。
- 5) 直接注入LC-MS/MS法は、告示法と比べて約1時間程度所要時間を短縮することが可能であるが、装置の立ち上げや標準液調製に要する時間を除いても標準試料も合わせると測定に1時間以上を要する。一方、分光蛍光光度計では所要時間は約15分程度である。
- 6) 実際の水源水質事故時には、両法を用いて同時に測定を開始し、測定時間が短い分光蛍光光度法で得られた定量結果の妥当性を直接注入LC-MS/MS法にて確認していく運用がより確実な測定結果を得る上で有効であると考えられる。

5. 参考文献

- 1) 「水質基準に関する省令」平成15年5月30日厚生労働省令第101号、最終改正 平成27年3月2日厚生労働省令第29号
- 2) 「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」別表第24 平成15年7月22日厚生労働省告示第261号、最終改正 平成30年3月28日厚生労働省告示第138号
- 3) 日本下水道協会「下水試験方法」（2012）
- 4) 日本水道協会「上水試験方法」（2011）
- 5) JIS K0102「工場排水試験方法」（2016）
- 6) 田中航也、稲田康志、小椋淳二、塩出貞光：大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績、第56集、pp. 35-43（2004）
- 7) 田中航也、服部晋也：水道水質基準項目への液体クロマトグラフィー質量分析法の検討、用水と廃水、第50巻、第11号、pp. 65-72（2008）