

河川底質調査 (第 1 報)
—札幌市内河川底質中の LAS について—

Research of River Sediments (Part I)
—Distribution of LAS in the River
Sediments in Sapporo City—

大森 茂 中島 純夫 山下 悟 鈴木 寿一
湯浅 正和 小林 毅 横田 秀幸 川瀬 洋三
市川 修三 高杉 信男

Shigeru Ohmori, Sumio Nakajima, Satoru Yamashita,
Toshikazu Suzuki, Masakazu Yuasa, Takeshi Kobayashi,
Hideyuki Yokota, Youzo Kawase, Shyuzo Ichikawa
and Nobuo Takasugi

高速液体クロマトグラフィー (以下「HPLC」) を用いて札幌市内河川底質中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下「LAS」) 濃度を測定した。その結果、茨戸川水系から 0.2 ppm ~ 13 ppm の範囲で LAS が検出され、他の水系と比較して高濃度であった。

また、LAS 濃度とメチレンブルー比色法による MBAS 濃度とを比較すると、各地点での比 (MBAS / LAS) の平均が 7.9 であり、底質試料においては、MBAS 濃度から陰イオン界面活性剤の濃度を評価することは難しいと考えた。

1. 緒 言

LAS は、現在、合成洗剤や工業用洗浄剤の中で最も多く使用されている¹⁾陰イオン界面活性剤であることから、環境汚染、特に水質汚濁に与える影響が憂慮されている。

しかしながら、底質中の LAS の分析例は少なく²⁾、その残存量及び存在形態等いまだ解明されていない部分が多い。

我々は、札幌市内河川底質中の LAS の調査を行い、若干の知見を得たので報告する。

2. 方 法

2-1 LAS の分析方法

2-1-1 試 料

昭和56年10月に、札幌市内河川20地点の底質土をエクマンバージ式採泥器またはスコップにより採取した。採取した底質土を 3,000 rpm で20分間遠心分離した後、上澄液を除去し、110℃で約2時間乾燥後、メッシュ No. 4 のふるいを通過したものを乾燥試料とした。

2-1-2 試薬及び器具

メチレンブルー溶液：メチレンブルー 0.25 g をとり蒸留水で 1 ℓ とし、1,2-ジクロロエタン及び四塩化炭素で洗浄した。

LAS 標準物質：花王ネオペレックスを精製したもの (熊本県衛生公害研究所から提供を受け

た)。

フィルター：住友電気工業機製フルオロポア一、
ポアサイズ $0.45 \mu\text{m}$ ，直径 25mm

2-1-3 装置

高速液体クロマトグラフ：日立 638-50型検出器・日立 635 MLC ディテクター

2-1-4 試験溶液の調製

宇都宮ら²⁾の方法に準じた。すなわち，乾燥試料 30g を円筒ろ紙に入れ，ベンゼン-メタノール(1:1)を用いてソックスレー抽出器で8時間抽出した。抽出後，減圧下 50°C で溶媒を留去し，水浴上で溶媒を完全に除去後，蒸留水 100ml を加え，沸とう水浴上で10分間加熱してLASを溶解させた。さらに蒸留水 100ml での抽出を2回行い，ろ紙5Aで不溶性物質をろ過し，試験溶液とした。

試験溶液 100ml を分液ロートにとり， 0.1N 硫酸 5ml ，メチレンブルー溶液 10ml を加え振り混ぜた。四塩化炭素 40ml で1回抽出し，次に1,2-ジクロルエタン 25ml で2回抽出し，四塩化炭素抽出物と，1,2-ジクロルエタン抽出物を別なフラスコに分取した。それぞれの抽出溶媒をエバポレーターで濃縮乾固後，HPLCに用いる移動相で 3ml とした後，フィルターでろ過し，HPLC用試験溶液とした。

2-1-5 HPLCによる定量

HPLC用試験溶液を用いて，LASの定量を表1の条件で行った。

2-1-6 検量線

移動相で調製したLASの10, 25, 50, 75 ng相当について，アルキル側鎖の炭素数10~13からなる各ピーク高の総計を絶対検量線法により作成した。

2-2 MBASの分析方法

2-1-1の試料で調製した乾燥試料を用い，以下，下水試験方法⁴⁾に準じて行った。

表1 HPLCの条件

| | |
|--------|---|
| カラム | 島津PCH-05/S 2504 ($4 \text{mm}\phi \times 250 \text{mm}$) |
| 移動相 | 0.08%(w/v)リン酸水素二ナトリウム-50%エチルアルコール |
| カラム温度 | 室温 |
| 流量 | $0.6 \text{ml}/\text{min}$ |
| 検出波長 | UV 220 nm |
| 感度 | 0.02 AUFS |
| チャート速度 | $5 \text{mm}/\text{min}$ |
| 注入量 | $5 \mu\text{l}$ |

3. 結果及び考察

3-1 検量線

LASとして，10~75 ngの範囲で直線性を示し良好な結果を得た(図1)。

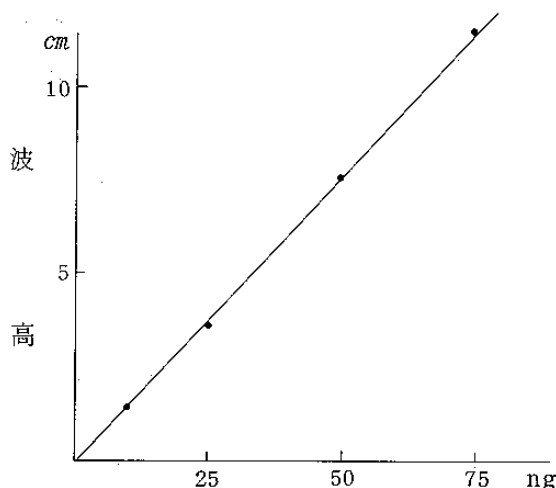


図1 LASの検量線

3-2 添加回収実験

LASが検出されなかった底質を用いて，添加回収実験を行った。試料 10g をとり，これにLAS $15 \mu\text{g}$ を添加した後，2-1 LASの分析方法に従いLAS量を測定し，回収率を求めた。平均回収率は，96.4%と良好な結果を得た(表2)。

表2 底質からのLAS回収率

| 添加量 (μg) | 含有量 (μg) | 回収率 (%) | 平均値 (%) |
|--------------------------|--------------------------|------------|----------------|
| 150 | 130.4 | 86.9 | 96.4 \pm 7.5 |
| | 137.9 | 91.9 | |
| | 142.8 | 95.2 | |
| | 157.8 | 105. | |
| | 155.3 | 103 | |

3-3 HPLCによるLASのクロマトグラム

標準物質及び底質中のLASのクロマトグラムは図2のとおりである。標準物質によるクロマトグラムは、アルキル側鎖の炭素数が10~13まできれいに分離したが、底質のクロマトグラムはLASピークを妨害するものがあり、前処理として、イオン交換樹脂等によるカラムクリーンアップ⁵⁾が必要と考えた。

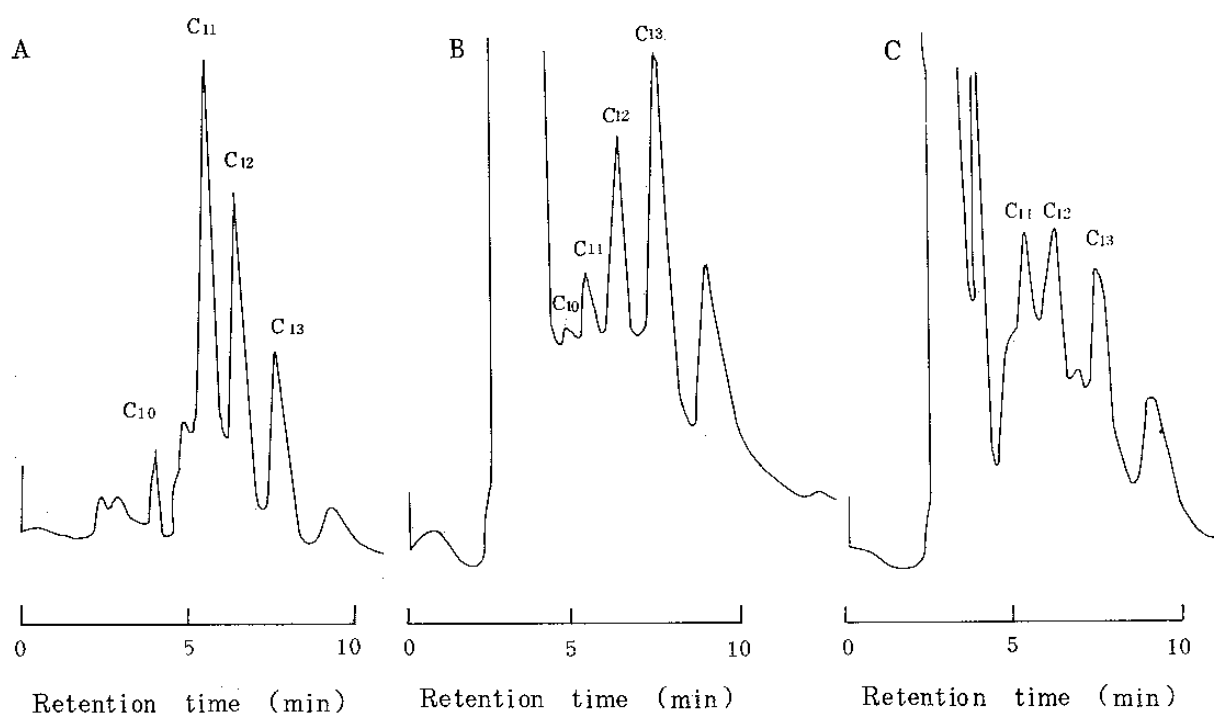


図2 LAS標準物質及び底質中のLASのクロマトグラム

- A: LAS標準物質
- B: 四塩化炭素抽出(底質)
- C: 1,2-ジクロロエタン抽出(底質)

3-4 底質試料の保存によるLASの分解

2-1-1で調製した乾燥試料を4℃の冷蔵庫で3カ月保存した後測定したものは、直ちに測定したものと比べ、差が見られなかった(表3)。このことから、底質試料を乾燥状態にし、かつ冷蔵庫に置くことにより長期間の保存が可能と考えた。

表3 底質試料の保存によるLASの分解

| 地点名 | 含水率 (%) | 直後 LAS濃度 (ppm) | 3カ月 保存後 LAS濃度 (ppm) |
|-------|------------|----------------------|------------------------------|
| 旧発寒川 | 13.1 | 13 | 15 |
| 伏籠橋 | 17.8 | 1.8 | 1.8 |
| 新川中央橋 | 20.2 | 4.0 | 4.8 |

3-5 河川底質中のLAS濃度

札幌市内河川底質中のLAS濃度を調査した結果、茨戸川水系から0.2 ppm~13 ppmの範囲でLASが検出され、他の水系と比較して高濃度であった(図3)。

この水系が高濃度となった原因としては、流速の低下による沈降、吸着及び流域周辺における生活排水の流入などが考えられ、今後、さらに詳細な調査を実施したい。

3-6 河川底質中のLASとMBASの相関

調査した20地点のうち、LASを検出した9地点についてのLAS濃度とMBAS濃度の関係は図4のとおりである。相関係数は0.990であり、また各地点での比(MBAS/LAS)の平均は、7.9であった。

LAS以外のMBASとしては、都市下水由来の、ある種のタンパク分解物、または、腐植質など種々考えられることから、底質試料においては、MBAS濃度から陰イオン界面活性剤の濃度を評価することは難しいと考えた。

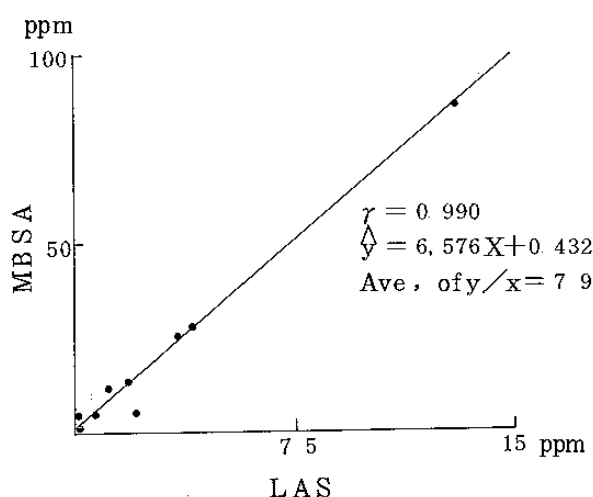


図4 河川底質中のLASとMBASの相関

3-7 底質中のLAS組成

一般市販洗濯用合成洗剤に含まれるLAS及び高濃度のLASを検出した地点のLAS組成は表

4のとおりである。なお、市販洗剤中のLASは、アルキル側鎖の炭素数が9以下及び14以上は少量しか含まれていないので、10~13を合計した量を総量として計算した。

市販洗剤中のLASの主成分は、アルキル側鎖の炭素数が11及び12であり、底質中においては12及び13であった。

本波ら⁶⁾は、種々の吸着剤にLASを添加し、7日間振とう後、吸着したLAS組成を調べている。それによると、アルキル側鎖が長いほど、LASは吸着される傾向にあると報告している。この点、今回行った河川底質の結果とよく一致していた。

表4 市販洗剤及び底質中のLAS同族体のパーセント濃度

| 試料 | アルキル側鎖 (%) | | | |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ |
| (市販洗剤) | | | | |
| A | 10 | 39 | 33 | 18 |
| B | 15 | 39 | 30 | 16 |
| (底質) | | | | |
| 月寒鉄北橋 | 0 | 18 | 38 | 44 |
| 茨戸耕北橋 | 0 | 17 | 33 | 50 |
| 旧発寒川 | 0 | 16 | 36 | 48 |
| 伏籠橋 | 0 | 17 | 34 | 49 |
| 新川中央橋 | 1 | 18 | 33 | 48 |

4. 結 語

- 1) HPLCにより河川底質中のLAS濃度を測定したところ、茨戸川水系から0.2 ppm~13 ppmの範囲でLASが検出され、他の水系と比較して高濃度であった。
- 2) HPLCによるLAS濃度とメチレンブルー比色法によるMBAS濃度を比較すると各地点での比(MBAS/LAS)の平均が7.9であり、底質試料においては、MBAS濃度から陰イオン界面活性剤の濃度を評価することは難しいと

考えた。

- 3) 今回行った分析方法は、クリーンアップの操作が十分とはいえず、イオン交換樹脂等のカラムクリーンアップを加えた分析方法を検討する必要があると考えた。

(なお、本調査の一部は、昭和56年度環境庁委託業務として行ったものである)

5. 文 献

- 1) 日本石鹼洗剤工業会：日本洗剤新報，p 101 (1981)
- 2) 宇都宮暁子，伊藤伸一，節田節子，内藤昭治，下里武治：衛生化学，**26**，159 - 166 (1980)
- 3) 安部喜也：陸水学雑誌，**33**，44 - 50 (1972)
- 4) 日本下水道協会編：下水試験方法，168 - 171 (1974)
- 5) 橋本 茂，桜井健三，永井敏雄：分析化学，**25**，639 - 643 (1976)
- 6) 本波裕美，山本修一，半谷高久：地球化学，**13**，51 - 55 (1979)