

(2) 有明海沿岸感潮域におけるLASの挙動(第I報)

吉牟田博子, 松本 高次, 馬場小百合
竹下 勇, 古賀 靖浩

1 はじめに

本県南部の有明海沿岸感潮域では、底泥の微細な粘土鉱物が潮の干満でまさあげられ、SSとして千数百ppmから二千ppm程度まで達することもある。(以下「浮泥」という。)

この浮泥の性状は、昭和54年に調査したデータでは、粒度分布は44ミクロン以下が90%以上を占め、74ミクロン以下の化学組成も一般の粘土類の組成と大差なく、大部分が粘土と考えられた。(文献1)。

この浮泥の多い検体の陰イオン界面活性剤の分析では、従来からJISK0102に基づくメチレンブルー法で行っていた。しかし浮泥を含んだままの状態では、メチレンブルーの脱色を呈し、この分析方法では定量が困難と思われた。(文献2)。

そこで高速液体クロマトグラフィー(以下、「HPLC」という。)を用いた分析方法を検討し、環境濃度の測定を実施したので、その概要を報告する。

2 調査の概要

この調査は佐賀県公害センターの調査研究として、昭和61年度から63年度まで実施した。各年度毎の調査の概要は以下に示すとおりである。

(1) 昭和61年度の概要

HPLCによる陰イオン界面活性剤の分析方法を、各県の所報あるいは学会誌などから調査し、前処理を鹿児島県で実施されている方法を採用しようと、セップパックの操作性や回収率を検討した。その結果を表1に示した。

おおむね良好だったのでこれを採用した。

HPLCの条件では、機器購入の際にJASCO Finepak Sil C₁₈のカラムが装置されていたため、このODS系カラムを使用した。移動相については、陰イオン界面活性剤の主成分であるアルキルベンゼンスルホン酸塩をアルキル基の炭素数毎に分離しようと検討した。検討した移動相は以下の3種類である。

- ① アセトニトリル
- ② リン酸ナトリウムを0.08%添加したエタノール50：水50

表1 添加回収試験結果

区分	試料名	添加量 μg	回収量 μg	回収率%
水	佐賀江大橋	20	17.75	88.7
	修理田橋	"	10.13	50.6
	新郷橋	"	11.14	55.7
	新直代橋	"	24.11	120.5
	本庄橋	"	14.83	74.2
質	佐賀江大橋	200	168.20	84.1
	蒸留水	50	38.93	77.9
	"	"	38.08	76.1
	"	"	39.60	79.2
	"	"	35.90	71.8
	"	100	83.61	83.6
底質	百貫貫	30	18.27	60.9
	諸富橋	"	19.62	65.4

③ 80%エタノール

①と②は、カラム内の圧力が上昇し、カラムの洗浄などを行ってもうまくいかなかった。③は単一ピークではあるが、検量線の直線性も良く、対称性も良かったのでこれを採用した。検量線及び標準と試料のクロマトグラムを図1及び図2に示した。

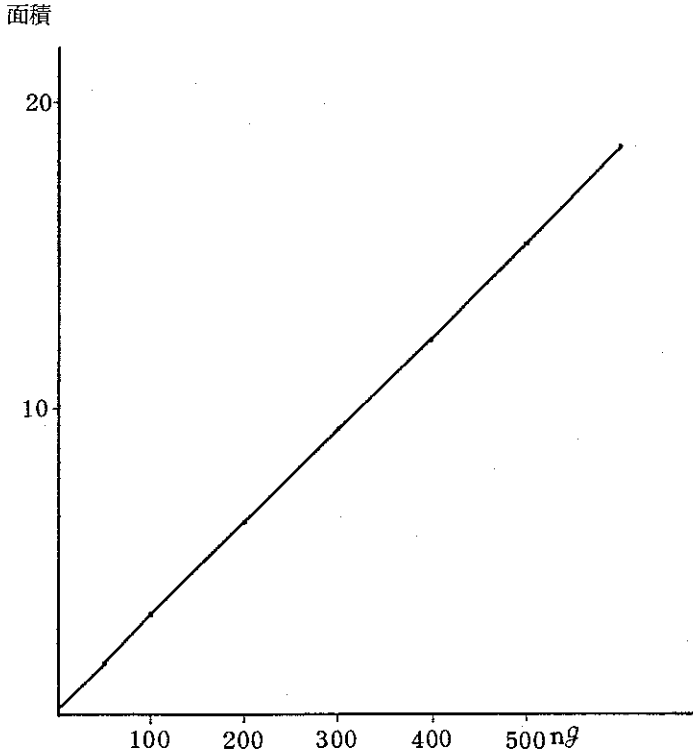


図1 トデシルベルゼンスルホン酸ナトリウム検量線

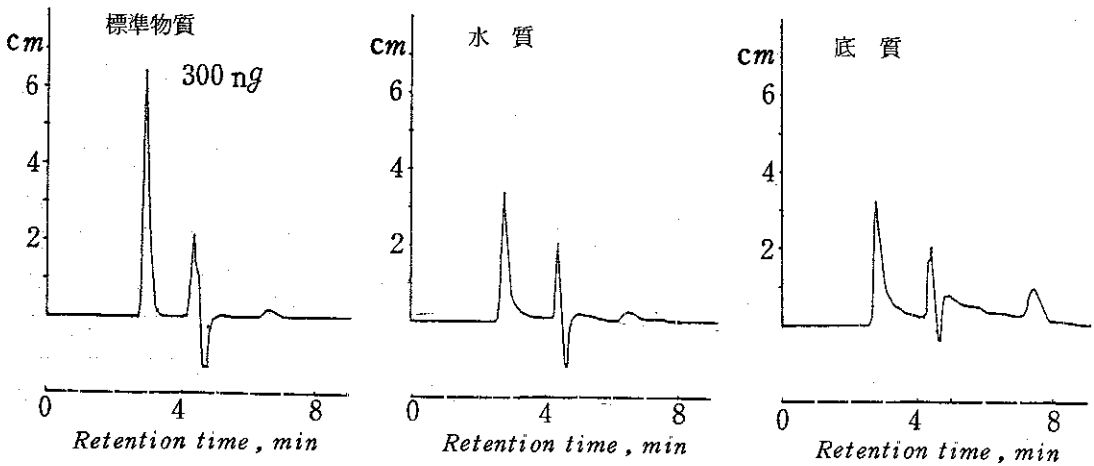


図-2 LASのクロマトグラム

(2) 昭和62年度の概要

61年度で検討した分析方法により、河川水、底質及び家庭雑排水の陰イオン界面活性剤濃度を測定した。

(3) 昭和63年度の概要

浮泥の多い検体での、陰イオン界面活性剤の挙動を調べるため、検水を約20ℓろ過し、浮泥と水に分離して、それぞれ陰イオン界面活性剤濃度を測定した。同一地点の底質もあわせて測定を実施した。

大容量の水をろ過するのに、真空ポンプ1台、ジェットサッカ-1台、ろ過器3台を用い、ろ紙(径47mm)は1検体に10~41枚を使用して行い、1検体に1日近くを費やした。

3 調査方法

(1) 試料の採取及び調査地点

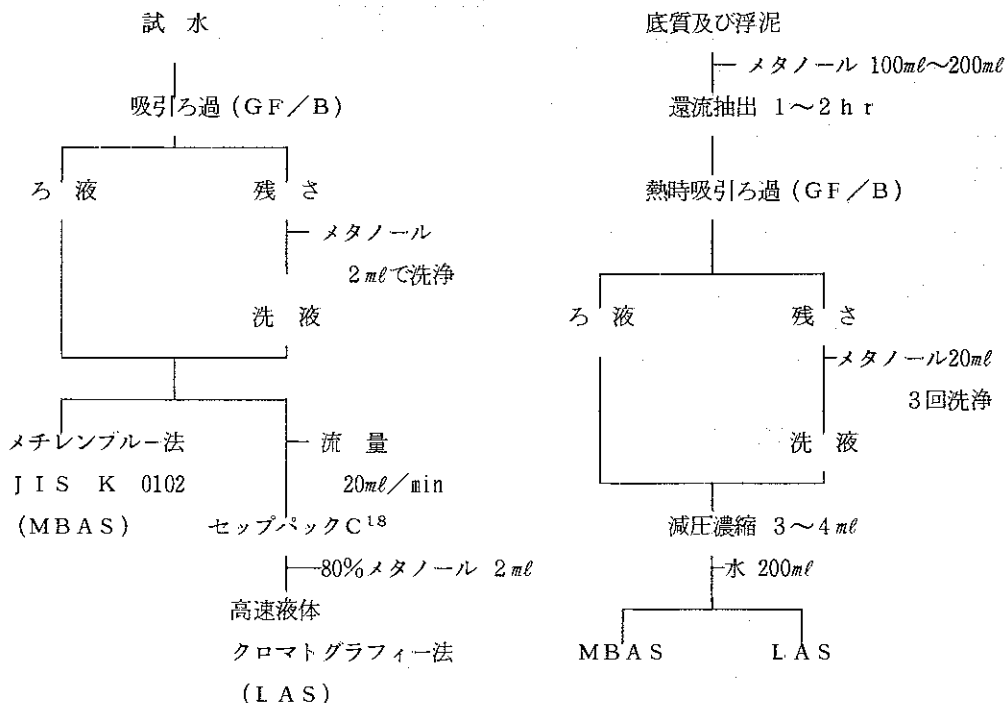
昭和61年度及び62年度の分析検体は、県内10地点で底質資料を採取した。

昭和63年度は、浮泥採取のために、有明海沿岸感潮河川の5地点、有明海沿岸海域の4地点、対照地点として、佐賀市内都市河川の1地点、玄海海域の1地点で5~20ℓを採水し、アシ化ナトリウムを1ℓにつき1g加えた。

(2) 分析方法

試料の前処理及びHPLCの条件は、それぞれ図3及び表2に示した。

図3 分析操作及び分析方法



注) セップパックの前処理

あらかじめ、カートリッジをメタノール3mlで湿潤し、次いで蒸留水5mlで洗浄しておく。

表2 HPLCの条件

装置：日本分光製TRI-ROTAR-V
 カラム：WAKOSIL 5C18 4.6mm×250mm
 プレカラム：WAKOSIL 5C18 4.6mm×50mm
 カラム温度：40℃
 溶離液：エタノール：水（80：20）
 流速：0.7ml/min
 検出器：日本分光製UVIDECE-100-V
 測定波長：225nm
 標準物質：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（和光純薬製）
 注入量：10μl

4 調査結果

(1) 昭和62年度の水質、底質及び家庭雑排水の測定結果を表3～表5に示した。

表3 昭和62年度河川水測定結果

地点名	LAS μg/ml	MBAS μg/ml	MBAS/LAS
佐賀江大橋	0.36	0.35	0.97
修理田橋	0.17	0.08	0.47
新郷橋	0.32	0.30	0.93
中島橋	0.20	0.14	0.70
本庄橋	0.27	0.21	0.78
新直代橋	0.12	0.06	0.50
千歳橋	0.08	0.06	0.75
堂地橋	0.08	0.06	0.75
彦島橋	0.06	0.03	0.50
円長寺水門	0.17	0.04	0.24
有明海(411)	0.02	0.01	0.50
“(302)	0.03	0.01	0.33
“(404)	0.02	0.01	0.50
“(243)	0.02	0.01	0.50
“(106)	0.02	0.01	0.50
神野上水取水	0.03	0.02	0.67

表4 昭和62年度河川底質測定結果

試料名	LAS μg/g・乾	MBAS μg/g・乾	MBAS/LAS
百貫橋	14.61	24.12	1.65
又川井堰	0.16	1.08	6.75
諸富橋	3.39	4.86	1.43
本庄橋	13.43	18.60	1.38
六五郎橋	1.76	24.21	13.75
住ノ江橋	14.59	21.62	1.48
久保田橋	10.86	14.36	1.32
相生橋	6.71	13.78	2.05
立野橋	5.77	8.28	1.43
舞鶴橋	3.52	7.05	2.00

表5 基山家庭雑排水測定結果

LAS μg/ml	MBAS μg/ml	MBAS/LAS
6.89	7.23	1.05
5.61	4.98	0.89
3.86	5.79	1.50
3.25	6.43	1.98
3.40	5.13	1.51
3.89	5.44	1.40
3.82	6.44	1.69
7.68	11.26	1.47
5.99	8.01	1.34
9.96	20.52	2.06

昭和63年度の底質・浮泥及びろ過水の測定結果を表6に示した。

表6 陰イオン界面活性剤分析結果

地点名	底質 (mg/kg 乾)			浮泥 (mg/kg 乾)			ろ過水 (mg/l)		
	LAS	MBAS	比	LAS	MBAS	比	LAS	MBAS	比
立野	17.02	15.24	0.90	217.45	256.12	1.18	0.89	0.05	0.06
大溝	18.61	82.30	4.42	1,184.66	1,065.29	0.90	1.16	0.20	0.17
横沢	14.19	43.12	3.04	295.44	237.34	0.80	0.79	0.05	0.06
百貫	25.20	31.36	1.24	189.19	448.30	2.37	0.51	0.01	0.02
三川	8.72	9.13	1.05	33.04	33.12	1.00	0.46	0.005	0.01
諸富	10.16	11.61	1.14	35.88	44.97	1.25	0.16	0.04	0.25
B-2	35.12	20.38	0.58	30.09	36.57	1.22	0.13	0.01	0.08
B-3	12.68	13.27	1.05	229.17	118.15	0.52	0.16	0.01	0.06
B-4	17.82	21.83	1.23	241.60	210.75	0.87	0.74	0.01	0.01
B-5	13.33	28.35	2.13	224.23	104.97	0.47	0.55	0.008	0.01
唐津西	24.50	5.19	0.21	769.67	347.49	0.45	0.05	0.01	0.20

比: MBAS/LAS

HPLCによる分析結果をLAS, メチレンブルー法による分析結果をMBASと表示した。なお, MBASの標準はドデシル硫酸ナトリウムを使用し, LASの標準はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを使用するため, MBASとLASを比較しやすいように, MBASはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムに換算して示した。

MBASは陰イオン界面活性剤だけでなく, メチレンブルーと反応して錯体をつくる物質をすべて計測してしまうので, 通常MBASの方がLASより高くなる。

昭和62年度の底質及び家庭雑排水では, ほとんどMBASの方が高くなったが, 62年度の河川水及び63年度の測定結果では, LASの高くなることが多く, 原因を検討した。

採用した前処理やHPLCの条件で, 正の妨害をするかもしれないと考えられたもののうち, 手元にあった以下の物質を同一条件でHPLCで測定したが, ピークは検出されなかった。何が正の妨害となったのかの特定はできなかった。

- | | |
|------------------|--------------|
| ① フェノール | ② キシレン |
| ③ 2-エチルヘキシルアルコール | ④ n-ブチルアルコール |
| ⑤ ドデシル硫酸ナトリウム | ⑥ ベンゼン |

(2) 昭和63年度の測定結果のうち、底質と浮泥の値を棒グラフで比較したものを図4～図7に示した。



図4 底質および浮泥のLAS濃度 (河川域)
mg/kg dry

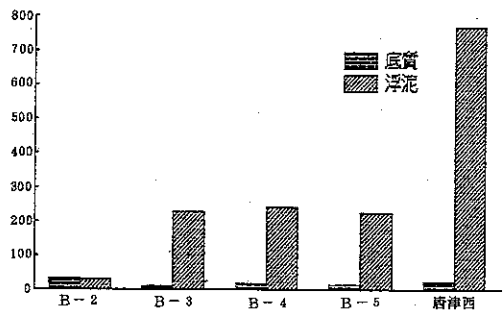


図5 底質および浮泥のLAS濃度 (海域)
mg/kg dry

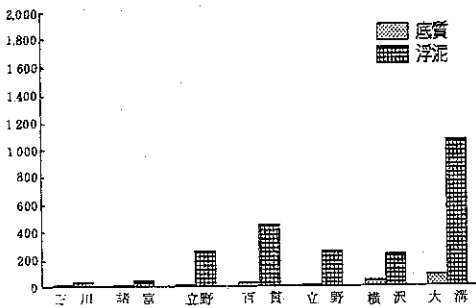


図6 底質および浮泥のMBAS濃度 (河川域)
mg/kg dry

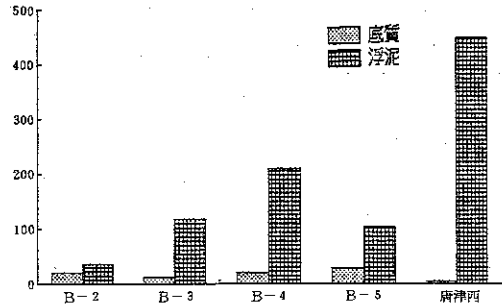


図7 底質および浮泥のMBAS濃度 (海域)
mg/kg dry

図4の有明海B-2地点で、LASが底質 35.12mg/kg ・乾に対し、浮泥 30.09mg/kg ・乾と底質の方が少し高くなったほかは、LAS、MBASとも浮泥が底質より相当高くなった。

また、対照地点に選んだ玄海海域の唐津西、佐賀市内都市河川の大溝橋でも、LAS、MBASとも懸濁粒子の方が底質より相当高くなった。

浮泥の方が底質より粒度が細かいので乾燥試料当りの吸着量は、浮泥の方が大きいことを裏付ける結果となった。

対照地点のデータは、懸濁態のLASやMBASの存在を示唆する結果となり、通常の水域でも懸濁物中に吸着されているものと思われた。

(3) 昭和63年度のろ過水と浮泥の分析結果から、検体中のLASが水中と浮泥

とに、どの程度の率で分配しているかを計算した結果を図8に示した。

河川域では、懸濁粒子中に1.1%から5.2%、海域では、懸濁粒子中に0.9%から19.2%となった。

今回の検体のSSは、河川域では46.1mg/lから308.7mg/l、対照の大

溝橋で11.3mg/l、海域では53.3mg/lから142.6mg/l、対照の唐津西で18.2mg/lだったので、千数百mg/l程度にSSが高い場合は、もっと懸濁粒子中の割合が高くなるものと思われた。

水質を溶存態と懸濁態全体ととらえた場合は、ろ過残渣をメタノールなどでよく洗いこむことが必要と思われた。

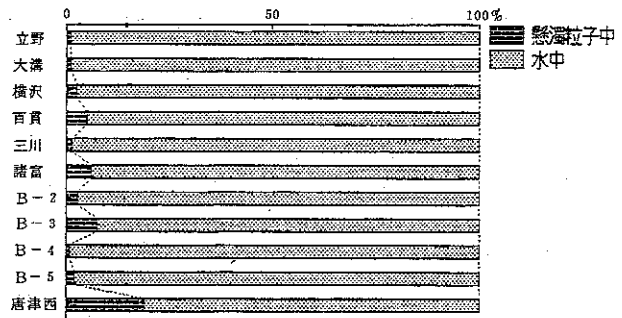


図8 LASの懸濁粒子中と水中との分配率

5 おわりに

今回は、環境濃度の測定に重きをおき、HPLCの条件検討の途中で測定に移行したため、陰イオン界面活性剤以外の物質をもあわせて計測したものと思われた。

しかし、通常の水域の方が、懸濁粒子中のLASの濃度が高いことが判明し、浮泥の浄化作用を示唆することとなった。

また、この結果は昭和63年11月長崎で開催された九州衛生公害研究協議会で発表したが、そこでも以下の指摘を受けた。

- ① 当県では、陰イオン界面活性剤の炭素数ごとのピークの後には、大きな不明ピークが検出される。貴県ではセップパックで捕集された物質が、単一ピークに凝縮された形となっている。移動相を検討されてはどうか。
- ② HPLCで分離分取したものをMSにかけて、非常に多くの物質に分離する。スルホン基のついたものが妨害しているのではないか。
- ③ 目的物質が溶媒ピークの後ろになるように、HPLCの条件を整えるのが基本です。

陰イオン界面活性剤の主成分であるアルキルベンゼンスルホン酸塩はアルキル基の炭素数の多い方、ベンゼン環の位置が中央でない方が、環境中では生物分解を受けやすいと言われている。

HPLCの条件を更に検討し、炭素数毎に分離すれば、ろ過水・浮泥・底質中のLASの炭素数毎の割合が判明し、その違いから浮泥の浄化作用やLASの挙動に言及できるものと思われるので、今後も分析を継続することとしている。

参考文献

- 1) 佐賀県、有明海浮泥に関する調査研究報告書 昭和54年3月
- 2) 佐賀県公害センター所報 第6号