

(3) 有明海沿岸感潮域におけるLASの挙動(第Ⅱ報)

松本 高次, 瀧野 良子, 馬場小百合
古賀 靖浩, 久保 順治

1 はじめに

本県の有明海沿岸感潮域には浮泥が多く、水質測定でも、この浮泥の取り扱いに苦慮している。一方、この浮泥は自然浄化に大きく寄与していると言われていいる。

第1報では、この有明海沿岸感潮域におけるLASの挙動把握を試みたが、高速液体クロマトグラフィー(以下「HPLC」という。)の条件に問題があり、LASの測定結果に疑問を残したこととなっている。

そこで、平成元年度から調査研究を継続して実施したので、その概要を報告する。調査は残された問題点であるHPLCの条件検討を行ってから環境濃度の測定を実施した。

2 HPLCの条件検討

文献等を参考にして、HPLCの最適条件を見出すため次のように、検討していった。

(1) カラムの選定

第1報で使用したカラムは、ODSC₁₈であったが、このカラムでネオベレックスを分析すると各LASの異性体まで分離する。そこで、今回の調査では、異性体の比率を出すことが目的でなく、又実試料では、異性体と他の物質の同定が困難なため、異性体まで単一ピークとなるC₈のカラムを使用した。

(2) 溶離液の検討

溶離液は、第1報と同様アセトニトリルと次亜塩素酸ナトリウムの混合液としたが、その混合比により、各LASの分離状態が変化する。このため混合比を55:45から80:20と条件を検討し、この内、分離状態及びリテンションタイムの良好な70:30を採用した。

(3) 溶離液流量及び温度の検討

流量については、1ml/min, 700μl/min, 500μl/min, 温度については、40°C, 50°Cの条件で検討を行ったが、今回は、最も分離状態の良かった流量700μl/min, 温度50°Cとした。
上記から、今回の分析におけるHPLCの分析条件は表-1のとおりとした。

表-1 HPLCの条件

装 置	日本分光製TRI-ROTAR-V
カ ラ ム	Inertsil C8 4.6×25mm
カ ラ ム 温 度	50°C
溶 離 液	アセトニトリル:0.1N過塩素酸ナトリウム(70:30)
流 速	700μl/min
検 出 器	日本分光製UVIDECE-100-W
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

又、標準物質 (C₁₂) の検量線及びクロマトグラムを図-1及び図-2に示す。

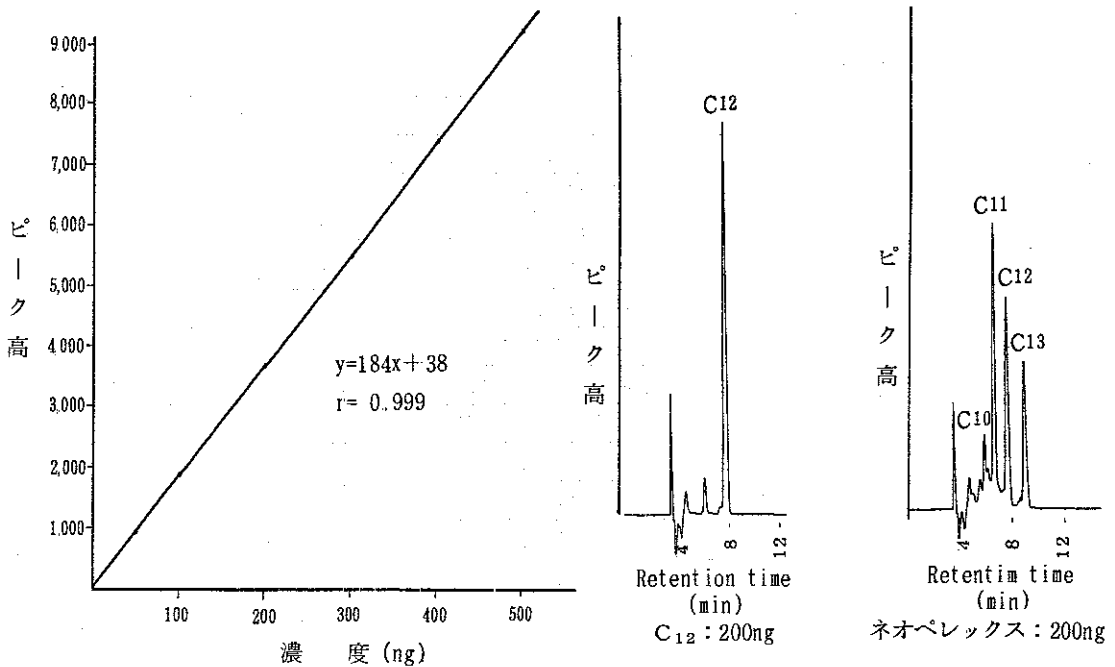


図-1 検量線 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナリウム)

図-2 LASのクロマトグラム

3 調査方法

(1) 試料の採取及び調査地点

有明海の環境基準点 8 地点と、筑後川、嘉瀬川、塩田川の感潮域の 4 地点で底質試料を採取した。

また、浮泥を採取するために同一地点で 20 l の水を採取し、直ちにアジ化ナトリウム 1 g/l を加えて試料とした。

(2) 調査項目

平成 2 年度は LAS だけでなく、次の項目も測定した。

pH, COD, SS, T-N, NO₃-N, NO₂-N, NH₄-N, T-P, PO₄-P, 電気伝導度, Ca, Mg, Na, K, クロロフィル a

(3) 分析方法

LAS 測定用の試料の前処理は第 1 報のとおりである。HPLC の条件は検討の結果、表-1 のとおりである。その他の項目は JIS K 0102 等の公定法による。

4 調査結果及び考察

(1) 平成2年度の水質、底質及び浮泥の測定結果を表-2～表-3に示す。

表-2 LAS及びMBAS分析結果表

	底質(mg/kg・乾)			浮泥(mg/kg・乾)			ろ過水(mg/l)		
	LAS	MBAS	MBAS/LAS	LAS	MBAS	MBAS/LAS	LAS	MBAS	MBAS/LAS
有明海 A-1	5.19	21.63	4.17	405.95	2,432.82	5.99	0.04	0.04	1.00
A-2	5.49	16.07	2.93	499.09	2,728.18	5.47	0.06	0.04	0.67
B-1	3.68	13.00	3.53	413.58	1,676.63	4.05	0.05	0.06	1.20
B-2	8.05	22.85	2.84	132.97	1,098.36	8.26	0.04	0.03	0.75
B-3	4.07	12.44	3.06	223.59	1,237.97	5.53	0.02	0.03	1.50
B-4	4.68	16.31	3.49	211.11	626.66	2.97	0.03	0.03	1.00
B-5	5.40	15.75	2.92	91.37	295.42	3.23	0.02	0.03	1.50
六 C	7.35	30.71	4.18	151.42	287.60	1.77	0.08	0.04	0.50
六五郎橋(筑後川)	1.18	3.84	3.25	24.85	198.15	7.97	0.01	0.02	2.00
久保田橋(嘉瀬川)	5.98	18.53	3.10	7.86	35.98	4.58	0.03	0.02	0.67
住ノ江橋(六角川)	4.32	7.08	1.64	11.64	40.27	3.46	0.03	0.02	0.67
百貫橋(塩田川)	17.32	25.15	1.45	9.37	24.99	2.67	0.03	0.02	0.67

表-3 水質調査結果(LAS, MBASを除く。)

地点名	pH	COD (mg/l)	SS (mg/l)	T-N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)	NO ₂ -N (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	T-P (mg/l)	PO ₄ -P (mg/l)	電気伝導度 (μS/cm)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	クロロフィルa (mg/m ³)
有明海 A-1	9.0	4.9(3.8)	14.0	0.652	0.051	0.013	N.D	0.039	0.006	-	157	436	3,840	157	19.2
A-2	8.9	4.2(3.8)	10.2	0.919	0.090	0.015	0.006	0.034	0.006	-	160	466	4,150	166	18.2
B-1	9.0	5.2(3.7)	22.0	0.683	N.D	0.002	N.D	0.059	0.006	-	140	400	3,640	149	34.4
B-2	8.8	-(3.0)	15.2	0.553	0.048	0.022	N.D	0.043	0.006	-	150	446	4,000	163	32.0
B-3	8.7	-(2.9)	15.8	0.469	0.104	0.027	0.002	0.036	0.006	-	173	481	4,560	173	28.8
B-4	8.6	-(3.4)	25.2	0.689	0.129	0.038	N.D	0.062	0.008	-	176	507	4,500	178	47.1
B-5	8.3	-(2.8)	18.8	1.545	0.318	0.045	N.D	0.057	0.008	-	176	449	4,600	170	23.4
六 C	8.7	5.6(2.4)	68.4	1.009	0.015	0.019	N.D	0.147	0.006	-	161	459	4,200	165	82.8
六五郎橋(筑後川)	7.4	5.0	14.4	1.488	0.544	0.025	0.156	0.134	0.085	143.5	10.5	3.07	8.83	3.43	12.9
久保田橋(嘉瀬川)	7.4	29.6	905.0	2.741	0.136	0.059	0.248	0.939	0.158	12.22	96.4	259	2,240	100	63.1
住ノ江橋(六角川)	7.2	21.7	704.0	2.747	0.312	0.080	0.116	0.783	0.124	13.90	114	287	2,600	110	44.1
百貫橋(塩田川)	7.6	29.3	1,038.0	3.512	0.566	0.061	0.181	0.921	0.160	2.36	18.9	41.2	376	19.7	34.6

N.D: 検出下限値以下

-: 測定せず

()内は、アルカリ法で測定

① LASとMBASの比較

底質と浮泥では、MBAS/LAS比がそれぞれ1.46~4.18倍、1.77~8.26倍となっている。

又、ろ過水は、0.5~1.50倍(六五郎橋を除く。)となっている。この原因は、底質及び浮泥中には、メチレンブルーと反応し錯体を作る物質が多く存在しているものと思われる。ろ過水は、MBAS/LAS比が、1より小さくなっている地点があるが、これは、濃度が低く測定誤差の範囲と思われる。

② 底質と浮泥の比較

底質の浮泥を比較すると百貫橋を除き、各地点とも浮泥の方が、LAS、MBAS共に底質よりも大幅に高い値になっている。(表-4)

これは、第1報の調査結果と同じ傾向であり、底質より粒子の小さい浮泥の方が、LAS等の吸着能力が大きいことを示している。

又、河川では、底質の性状が砂質である六五郎橋、住ノ江橋は、粘土質の久保田橋、百貫橋よりLAS等の浮泥/底質が高くなっている。

表-4 浮泥と底質の比較

地点名	浮泥/底質	
	LAS	MBAS
有明海 A-1	78.2	112.6
A-2	90.9	169.4
B-1	112.5	129.0
B-2	16.5	47.9
B-3	55.0	99.8
B-4	45.1	38.5
B-5	16.9	18.7
六 C	20.5	8.73
六五郎橋(筑後川)	21.1	51.6
久保田橋(嘉瀬川)	1.32	1.95
住ノ江橋(六角川)	2.69	5.65
百貫橋(塩田川)	0.54	0.97

③ LASの組成比

LASの分子量毎の組成を表-5に示す。通常、この組成比は、水質では、側鎖の短いC₁₁-LASがもっとも高く、底質では、側鎖の長い方が存在比は多いと云われている。

今回の結果でも、ろ過水は、海域・河川共にC₁₁-LASが、C₁₂-LAS、C₁₃-LASよりも割合が高くなっており、底質も海域・河川共にろ過水と比較するとC₁₂-LAS、C₁₃-LASの比率が高くなっている。

表-5 LAS中の炭素数別組成比

地点名 炭素数	地点名															
	A-1	A-2	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	六 C	六五郎橋	久保田橋	住ノ江橋	百貫橋	海域範囲	河川範囲	全体	
底質	C ₁₁	36.3	37.8	46.2	38.3	36.3	37.6	40.1	42.5	36.7	38.9	41.3	38.3	36.3~46.2	36.7~41.3	36.3~46.2
	C ₁₂	33.9	36.2	31.9	33.4	32.4	30.9	34.4	33.5	38.7	30.9	31.9	34.9	30.9~36.2	30.9~38.7	30.9~38.7
	C ₁₃	29.8	26.0	21.9	28.3	31.4	31.5	25.5	24.0	26.6	30.2	26.8	26.8	21.9~31.5	26.6~30.2	21.9~31.5
	計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-
浮泥	C ₁₁	9.4	8.5	15.6	0	10.8	24.8	34.3	27.6	0	63.0	62.5	72.1	8.5~34.3	62.5~72.1	8.5~72.1
	C ₁₂	69.0	68.4	57.1	100	62.8	33.1	30.4	37.7	0	1.7	2.7	0	30.4~69.0	0.0~2.7	0.0~69.0
	C ₁₃	21.6	23.1	27.3	0	26.4	42.1	35.3	34.7	100	35.3	34.8	27.9	21.6~42.1	27.9~35.3	21.6~42.1
	計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-
ろ過水	C ₁₁	61.5	61.1	53.1	69.1	52.1	58.4	58.8	58.2	51.1	56.3	52.9	53.6	52.1~69.1	51.1~56.3	51.1~69.1
	C ₁₂	31.4	26.8	36.9	20.7	40.2	30.6	18.5	16.2	32.2	18.5	25.1	16.4	16.2~40.2	16.4~32.2	16.2~40.2
	C ₁₃	7.1	12.1	10.0	10.2	7.7	11.0	22.7	25.6	16.7	25.2	22.0	30.0	7.1~25.6	16.7~30.0	7.1~30.0
	計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-

範囲の集計には、B-2、六五郎橋の浮泥を除いている。

しかしながら、浮泥は、海域でC₁₂-LASが高い傾向にあり、河川では、C₁₁-LASが高くなっている。河川のC₁₁-LASが高くなっている原因としては、河川におけるLASの濃度が全ての地点で低濃度であったため、各LASのピークが低く同定が難しかった。このため、各LASの組成比率は、疑問が残る。海域でC₁₂-LASが高くなった原因については、不明であるが浮泥の特異性によるものではないかと思われる。

5 おわりに

第1報に続き調査を行ったが、第1報の問題点であったLASのピークの分離及びMBASとLASの逆転現象の解消はクリアーできた。

しかしながら、LAS標準物質（ネオペレックス）では、C₁₀-LASまで分離できたものの実試料では、ピークが妨害されたため今回の分析では、組成比の検討には加えることが出来なかった。HPLC条件の更なる検討が必要と思われる。

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
- 3) 鹿児島県環境センター所報 第1号
- 4) 佐賀県公害センター所報 第7号（本論文第I報）
- 5) 宇都宮暁子，伊東伸一，節田節子，内藤昭治，下里武治，衛生化学，Vol26 1980
- 6) 熊本県衛生公害研究所報 第18号