

「事例報告」

水道水中の陰イオン界面活性剤の保存安定性の改善に関する検討
－直接試料導入-HPLC 法によるスクリーニング検査－吉 川 循 江 堀 切 佳 代
横浜市衛生研究所 横浜市衛生研究所

要旨：水道水に含まれる陰イオン界面活性剤のうち直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) の検査法である固相抽出-HPLC (蛍光検出) 法では、250倍濃縮を行いメタノールで溶出する。しかし、試料の保存期間 (72時間)、濃縮操作 (固相抽出と窒素吹き付け) や確認試験までの間に LAS が分解・吸着されている可能性がある。そこで、濃縮操作を省略して LAS を含む試料を直接 HPLC に導入する方法を検討したところ感度は良好であった。しかし、自己水源型専用水道施設の原水・処理水を用いたスクリーニング検査では、LAS-C₁₃及び LAS-C₁₄の真度がおおむね低かった。さらなる改善を目的として試料にメタノールを添加し4℃保存したところ、分解・吸着を抑制でき LAS-C₁₃及び LAS-C₁₄の保存安定性が向上した。平成28年度全国会議 (水道研究発表会) pp730-731 において一部発表した。

キーワード：陰イオン界面活性剤、液体クロマトグラフ法、地下水、専用水道、水質試験

分類項目：機器分析 (120205)、合成洗剤 (120307)

1. はじめに

直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) は日本では使用量が多い陰イオン界面活性剤のひとつであり、化学物質排出移動量届出制度 (Pollutant Release and Transfer Register: PRTR) データ¹⁾によると、1年間に401t (2020年度) が環境中に排出・移動されたと見積もられている。LAS の用途²⁾の80%は家庭用洗濯洗剤とされており、合成洗剤として市販されている。

水道法水質基準における陰イオン界面活性剤は LAS を検査するが、固相抽出-HPLC (蛍光検出) 法が2003年に告示³⁾され現在でも使用されている。LAS は炭素数の異なる直鎖アルキル基 (C₁₀～C₁₄) の同族体として、アルキル基に結合するフェニル基の位置が異なる (2～5フェニル) の異性体が26種類あり、この混合物を検査している。

LAS の回収率は C₁₀～C₁₄の炭素数が長くなるほど低下する^{4), 5)}とされ、一因として炭素数が長い LAS-C₁₃及び LAS-C₁₄の通水流路やガラス製採水ビンへの吸着⁶⁾、ポリエチレン製採水ビンへの吸着⁵⁾が考えられており、吸着した LAS を洗い出

すため器具や流路を精製水やメタノールで洗浄する⁴⁻⁶⁾試みや固相カートリッジからの溶出をバックフラッシュに変更する⁷⁾試みがある。

水道水の LAS の検査では LAS の250倍或いは500倍濃縮を実現するために、様々な固相抽出カートリッジの検討^{4), 6), 8-10)}が試みられたが、必須とされる固相抽出カートリッジを使用する限り溶出する妨害物質の影響は避けがたい。メタノールに不純物として含まれることがあるキシレン、トルエンが妨害ピークとなる¹¹⁾ことは知られている。また、蛍光検出器で検出された妨害物質⁶⁾は、UV 検出器や LC-MS/MS を用いて LAS とは異なることを示す確認試験¹²⁾が必要とされる。こうした様々な課題を抱えつつ HPLC 法では固相抽出と窒素吹き付けによる濃縮が必須とされている。

LAS の分解性については水中では生分解が主とされ半減期は数時間～数日と考えられている¹³⁾。また、微生物分解を受けて生じる LAS の分解中間生成物の検出¹⁴⁾や LAS の分解挙動に関する検討^{7), 15)}が報告されている。

LAS 検査用試料の保存では LAS の分解を防ぐ目的で採水直後に塩酸 (4N) を添加して pH 3

以下に調整し、4℃で保存する報告^{14), 16)}がある一方、水道水の検査法³⁾では試料の保存時間は最大72時間が想定されているが、分解を防ぐ規定はなく、保存期間のLAS分解・吸着を防ぐことは難しい⁵⁾。また、公用水域の検査法¹⁷⁾でも安定性を保つ操作は規定されていない。

近年LASの検査にLC-MS^{7), 18-20)}やLC-MS/MS^{21), 22)}が使用されてきた。しかし、質量分析法においてもC₁₀~C₁₄の炭素数が長くなるほど回収率の低下^{7), 22)}が確認され、水道原水は顕著であり、この現象は水道水中に含まれるカルシウムが影響を及ぼしていることが分かってきている²²⁾。一方、固相抽出-HPLC法においてカルシウムが及ぼす回収率の低下は明らかにされていない。

2023年4月、LASの検査法³⁾には直接注入LC-MS/MS法が追加された。この方法でも試料の保存方法には分解・吸着を防ぐ規定はない。一方、アセトニトリルを前処理方法の時点で添加することになった。加えて、分離カラムにオクチル基を化学結合したシリカゲル(C8カラム)が採用された。

そこで、告示法として示されている固相抽出-HPLC法の濃縮操作を省略して試料を直接HPLCに導入する方法で、LASの保存安定性について検討した。次に自己水源型専用水道施設の様々な水質の原水・処理水を用いてスクリーニング検査を行った。さらに、メタノールを添加する方法²⁰⁾を参考にして、試料にメタノールを添加することによる回収率の相違を比較したので報告する。

2. 実験

2.1 試薬

陰イオン界面活性剤混合標準液(1,000mg/L)は和光純薬製水質試験用を、アセトニトリルは関東化学製高速液体クロマトグラフィー用を、過塩素酸ナトリウム1水和物は和光純薬製試薬特級を、メタノールは関東化学製HPLC用(医薬品試験用)を使用した。

2.1.1 検量線用標準溶液の調製

告示に示されている固相抽出-HPLC法³⁾では、LAS標準原液、標準溶液の調製にはメタノールを用いるが、本法では界面活性剤の親水基と親油基を持つ性質を利用して精製水に溶解し、試料と

標準溶液の組成を一致させた。

LAS標準原液(LAS-C₁₀~C₁₄各1mg/L含む)は、メスフラスコ(ガラス製)を用いて陰イオン界面活性剤混合標準液から精製水で希釈調製した。次にLAS標準原液からLAS-C₁₀~C₁₄の5同族体をそれぞれ0.004、0.01、0.02、0.05、0.1mg/L含む混合標準溶液を精製水で調製した。

なお、メタノール添加標準溶液はガラス製バイアルに各濃度の標準溶液を1.5mLとりメタノール0.3mLを加え、転倒混和して試験に供した。

2.2 試料

2.2.1 水道水

遊離残留塩素を含む水道水(硬度54~62mg/L)を当所の給水栓から採水して使用した。

2.2.2 ミネラルウォーター

遊離残留塩素を含まないミネラルウォーター(硬度30mg/L)を使用した。

2.2.3 実試料

実試料として、2010年度~2014年度に横浜市内の地下水を水源とする自己水源型専用水道施設26施設から原水及び処理水を採水容器500mL(ポリ容器及びガラス容器)に採水し使用した。

なお、全26施設は異なる自己水源型専用水道施設で、敷地内から汲み上げた地下水を浄水処理設備にて凝集沈殿、塩素系消毒剤添加等の処理過程を経て処理水として施設内に供給している。

2.2.4 試験溶液の調製

採水容器に採水した試料を直接試料導入法においては濁度1度以上の試料についてははる過し、ガラス製バイアルにとり試験溶液とした。LAS-C₁₀~C₁₄同族体(0.004mg/L、0.01mg/L、0.02mg/L)溶液は試料にLAS標準溶液1mg/Lを6μL、15μL、30μL添加し全量1.5mLとした。

メタノール添加試験溶液またはアセトニトリル添加試験溶液はガラス製バイアルにLAS-C₁₀~C₁₄同族体溶液1.5mLをと、メタノール0.3mLまたはアセトニトリル0.3mLを加え混合した。

2.3 HPLC分析条件

LASの分析条件は固相抽出-HPLC法³⁾に準じ、試料は告示法に示されている固相抽出の操作及び窒素吹き付け操作を省きHPLCに直接導入した。

HPLC装置はDIONEX社製UltiMate3000を用い

た。装置構成は高圧グラジエントポンプ HPG-3400、カラム恒温槽 TCC-3200、オートサンプラ WPS-3000TSL、SST 10mm をセルとして装着した蛍光検出器 RF-2000である。

分離カラムはシリカベースの①オクタデシル基 (ODS) のついたダイオネクス製 Acclaim120 (3 μm 、4.6mm I. D.、150mm)、②オクチル基のついた和光純薬製 wakosil AS-Aqua (4.6mm I. D.、250mm) のいずれかをカラム温度40°C で用いた。

なお、② As-Aqua カラムは波形処理に手間がかからないので、分離性能などを比べてスクリーニング検査に適するか否か判断するために使用した。

HPLC 用移動相は告示法³⁾と同一の組成を用い、アセトニトリル650mL、精製水350mL、過塩素酸ナトリウム 1 水和物14g を混合し溶解した。流量1.0mL/min で送液した。

試験溶液は4°C に設定したオートサンプラーに装填し1,000 μL 容量のシリンジで導入した。試験溶液注入量は LAS の面積値が一致するようにメタノール添加なしの試験溶液は500 μL 、メタノールまたはアセトニトリルを添加した試験溶液は600 μL とした。蛍光検出器の励起波長は221nm、蛍光波長284nm とした。

2.4 検量線の検証

固相抽出-HPLC 法³⁾では、試料 (LAS 計0.02~0.5mg/L) に含まれる LAS を固相抽出操作と窒素吹き付け操作をすることで250倍に濃縮する。一方、標準液は濃縮操作をせずに濃縮後の濃度に相当する LAS 計5~125mg/L の濃度範囲の LAS 溶液を作成して HPLC に一定量注入することになっている。ここでは、注入できる標準溶液の容量内で十分な感度が得られるか否かを検討した。

LAS-C₁₀~C₁₄ の5同族体の混合標準溶液を5濃度 (0.004、0.01、0.02、0.05、0.1mg/L) のピーク面積値から、絶対検量線法により検量線を作成した。

混合標準溶液を精製水で希釈調製した検量線と標準溶液にメタノールを添加した検量線をそれぞれの濃度で比較した。

2.5 水道水における添加回収試験方法

水道水試料にメタノールを添加した試料と添加

しない試料の LAS の水質基準値の 1/50 に相当する LAS-C₁₀~C₁₄ の5同族体それぞれの0.004mg/L 溶液または0.01mg/L 溶液における添加回収試験を行った。カラムは① ODS カラムと② As-Aqua カラムを用いた。クロマトグラフでは各ピークの S/N 比を算出した。再現性試験は添加回収試料を調製後の時間ごとに5回分集計して真度 (%) と相対標準偏差 RSD (%) を求めた。メタノールを添加した試料は1時間後、26時間後、30時間後の結果を集計した。メタノールを添加しない試料は4時間後、6時間後、8時間後、10時間後の結果を集計した。なお、メタノールを添加しない試料では8時間を過ぎたところから LAS-C₁₄ のピーク形状が悪くなり定量できなくなるので0.01mg/L 溶液の結果を集計した。

2.6 LAS 同族体の保存安定性試験方法

LAS 同族体の保存安定性を明らかにするため9種類の試験溶液を比較した。メタノール添加は田中ら²⁰⁾を参考に、アセトニトリル添加は三浦¹⁹⁾を参考に移動相の組成に合わせるため検討した。

試料は精製水、水道水、ミネラルウォーターを用い LAS-C₁₀~C₁₄ 同族体 (0.004mg/L) 溶液を調製し、メタノール添加やアセトニトリル添加による違いを比較した。

9種類の試験溶液を10本ずつ調製して4°C に維持したオートサンプラーに保存し、LAS-C₁₀~C₁₄ 同族体 (0.004mg/L) 溶液の濃度を(1)~(9)の順に測定した。各試験溶液は3時間22分ごとに測定された。試験溶液を調製した時刻2013年7月9日18時30分を0時間として約40時間の濃度変化を調べた。

- (1)水道水、(2)ミネラルウォーター
- (3)精製水、(4)水道水+メタノール
- (5)ミネラルウォーター+メタノール
- (6)精製水+メタノール
- (7)水道水+アセトニトリル
- (8)ミネラルウォーター + アセトニトリル
- (9)精製水 + アセトニトリル

約40時間後 (10本目) の LAS-C₁₀~C₁₄ 同族体の真度 (%) を計算した。

2.7 実試料のスクリーニング検査方法

水道法の51項目の検査をする際に固相抽出-

HPLC 法で行う LAS の検査は、当所では前処理操作を開始するのが保存期限72時間の間際になりやすい。そのため、固相抽出操作を省略して試料を直接 HPLC 法に導入する方法で LAS のスクリーニングを行い、後日、固相抽出-HPLC 法³⁾で改めて定量することを2007年から試みている。

その方法は、試料及び試料に対応する標準添加試料を1組としておおむね次の順に測定し、1試料につき8データを取得した。

1日目：直接試料導入-HPLC 法 (② As-Aqua カラム)

2日目：直接試料導入-HPLC 法 (① ODS カラム)

3日目：固相抽出-HPLC 法 (① ODS カラム)

4日目：固相抽出-HPLC 法 (② As-Aqua カラム)

ポリ容器に採水した試料から LAS の検出が疑われた際は、ガラス容器に採水した試料からも試験溶液を調製して試験に供した。検出されたピークを同定するために常に標準添加試験用試験溶液 (0.004mg/L または 0.02mg/L) を調製してクロマトグラムを比較した。

低濃度の方が回収率の低下が大きいことが報告⁵⁾されていたため、LAS-C₁₀~C₁₄の5同族体それぞれの定量下限値として必要な0.004 mg/L を原則として試験した。

3. 結果

3.1 LAS-C₁₀~LAS-C₁₄検量線の直線性

LAS の水質基準値0.2mg/L の 1/50に相当する0.004mg/L~0.1mg/L まで LAS-C₁₀~C₁₄同族体の検量線 (カラム①) を図-1 (a~e) に示した。その結果、各 LAS 濃度とピーク面積の相関係数 (R²) は0.999以上を示す良好な直線性が得られた。

メタノール添加標準溶液及び標準溶液を用いた場合の検量線はそれぞれ一致し、LAS-C₁₀~C₁₄の傾き (感度) に差がなかった。各検量点の真度及び併行精度 (n=3) は求められている²³⁾真度 (80~120%) 及び併行精度 (20%以下) を満たしていた。

3.2 水道水における添加回収試験

3.2.1 メタノール添加あり

水道水試料にメタノールを添加した場合の LAS の水質基準値の 1/50に相当する LAS-C₁₀~C₁₄の5同族体それぞれの0.004mg/L 溶液における① ODS カラムを用いたクロマトグラフを図-2(a)に示した。便宜上分けたピーク15本におけるピーク面積の S/N 比は3.6~26.0を示した、LAS-C₁₄₋₂の S/N 比が3.6と低いが一定の定量感度は得られた。また、水道水の再現性試験結果を表-1に示した。LAS-C₁₀~C₁₄の同族体それぞれの0.004mg/L 濃度における真度は90%以上であり、5回繰り返し精度は相対標準偏差 RSD (%) として1時間後、調製26時間後でも10%以内だった。

次に、② As-Aqua カラムで得られた LAS-C₁₀~C₁₄の5同族体それぞれの0.004mg/L 溶液におけるクロマトグラフを図-2(b)に示した。ピーク5本におけるピーク面積の S/N 比は22.3~49.5を示した。① ODS カラムと比べて分離が悪いため、同族体のピークが1本になり S/N 比は高くなった。また、水道水の再現性を表-1に示した。調製30時間後の LAS-C₁₄ (n=5) の真度は90%以内、LAS-C₁₀~C₁₄の同族体それぞれの0.004mg/L 濃度における精度 RSD (%) は5.0%以内だった。

これらのことから、水道水試料にメタノールを

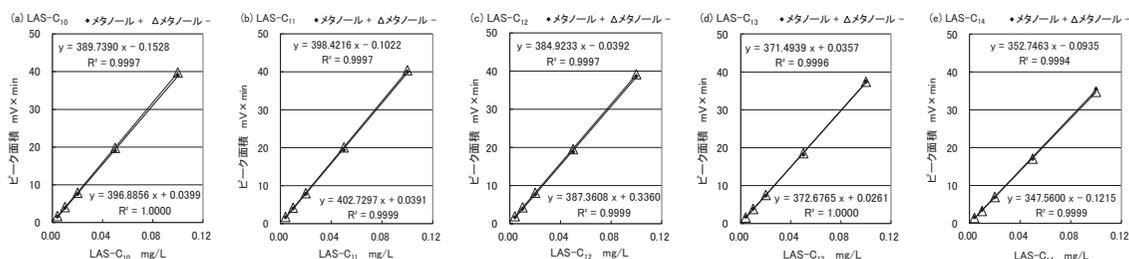


図-1：直接試料導入-HPLC 法 (蛍光検出) による LAS-C₁₀~C₁₄同族体の検量線(a)~(e)

各 LAS-C₁₀~C₁₄濃度0.004mg/L~0.1mg/L ●：メタノール添加あり、回帰式 (上) △：メタノール添加無、回帰式 (下)

添加した場合には、いずれのカラムも調製後24時間程度はLASとして0.02mg/L（水質基準値の1/10）、LAS-C₁₀~C₁₄の5同族体として各0.004mg/Lの濃度において求められている²³⁾真度70~130%、併行精度20%以下を満たしていた。定量下限値を各0.004mg/Lとした。

3.2.2 メタノール添加なし

メタノールを添加しない場合の水道水試料の再現性試験結果を表-1に示した。LAS-C₁₄の0.004mg/L濃度における真度は4時間後73.8%、6時間後

間後57.6%で時間が経過すると真度が低下した。

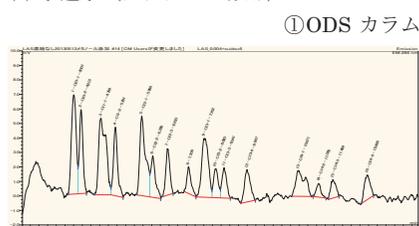
3.3 LAS 同属体の保存安定性試験結果

LAS 同属体の保存安定性試験の結果として、0.004mg/L溶液の約40時間の濃度変化を図-3に示した。LAS-C₁₃、LAS-C₁₄濃度は精製水中では大きく変動しないが、水道水中では徐々に減少した。水道水にメタノールを添加して保存すると減少が抑制された。約40時間後（10本目）のLAS-C₁₀~C₁₄同族体の真度を表-2に示した。LAS-C₁₄の真度は水道水では30.5%に減少するが、水道水にメタノールを添加すると68.0%の減少で留まった。アセトニトリルを添加して保存しても減少が抑制された。LAS-C₁₀とLAS-C₁₁は約40時間後でも100%の真度を示していた。

3.4 実試料における添加回収試験

直接試料導入-HPLC法において実試料No. 1

(a) 水道水 (メタノール添加)



(b) 水道水 (メタノール添加)

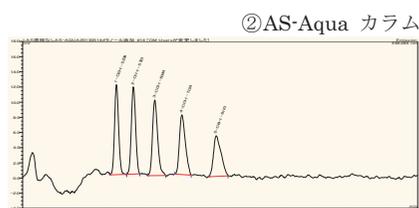


図-2 HPLC法のクロマトグラフ

水道水にメタノールを添加した試料のLAS-C₁₀~C₁₄の5同族体（各々0.004mg/L溶液）

(a)ODS カラム (b)AS-Aqua カラム

ODS カラム	
ピーク No.	S/N 比
C ₁₀₋₁	26.0
C ₁₀₋₂	22.0
C ₁₁₋₁	20.1
C ₁₁₋₂	18.0
C ₁₂₋₁	20.8
C ₁₂₋₂	10.9
C ₁₂₋₃	12.2
C ₁₃₋₁	15.4
C ₁₃₋₂	7.6
C ₁₃₋₃	7.9
C ₁₃₋₄	8.5
C ₁₄₋₁	6.7
C ₁₄₋₂	3.6
C ₁₄₋₃	4.9
C ₁₄₋₄	6.4
AS-Aqua カラム	
ピーク No.	S/N 比
C ₁₀	49.5
C ₁₁	48.0
C ₁₂	41.6
C ₁₃	32.9
C ₁₄	22.3

表-2 LAS-C₁₀~C₁₄ 同族体の保存後（4℃約40時間後、10本目）の真度（%）

施設 No.	添加濃度	LAS 真度 (%)				
		C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
水道水	0.004	101.0	102.0	92.7	63.7	30.5
水道水 +MeOH	0.004	101.4	116.2	108.0	106.1	68.0
水道水 +CH ₃ CN	0.004	102.8	102.1	99.2	89.1	84.2
MW 水	0.004	112.7	105.3	81.2	68.9	64.9
MW 水 +MeOH	0.004	103.2	100.8	99.7	95.6	81.1
MW 水 +CH ₃ CN	0.004	109.3	106.0	107.3	109.4	82.8
精製水	0.004	118.3	104.1	94.2	81.1	96.5
精製水 +MeOH	0.004	108.1	108.3	116.1	112.9	97.4
精製水 +CH ₃ CN	0.004	109.4	103.0	106.6	114.8	110.2

MW：ミネラルウォーター MeOH：メタノール CH₃CN：アセトニトリル

表-1 水道水の再現性試験結果（直接試料導入-HPLC法）

調製後の時間	メタノール添加あり n=5										メタノール添加なし n=5									
	LAS-C ₁₀		LAS-C ₁₁		LAS-C ₁₂		LAS-C ₁₃		LAS-C ₁₄		LAS-C ₁₀		LAS-C ₁₁		LAS-C ₁₂		LAS-C ₁₃		LAS-C ₁₄	
	真度 (%)	RSD (%)																		
1h 後*	104.5	6.57	101.9	7.83	105.9	7.32	109.0	4.75	96.9	9.40										
4h 後*											108.9	5.09	102.5	7.28	96.1	5.80	99.2	11.29	73.8	21.83
6h 後*											102.4	5.03	99.1	4.27	95.4	5.61	89.9	11.02	57.6	11.68
8h 後*											102.4	2.16	99.6	1.41	91.3	4.16	77.4	4.49	54.2	7.63
10h 後*											101.8	2.65	93.5	2.03	85.3	2.23	71.9	10.29	43.5	11.54
26h 後*	106.3	5.87	108.1	3.27	114.2	6.90	106.5	9.98	107.1	7.10										
30h 後†	98.2	3.40	99.7	3.28	102.6	4.70	98.4	3.31	93.1	3.70										

*：ODS カラム †：AS-Aqua カラム

1時間後、4時間後、6時間後、26時間後、30時間後：各LASの濃度が0.004mg/Lの結果
8時間後、10時間後：各LASの濃度が0.01mg/Lの結果

-No.15に LAS-C₁₀~C₁₄の 5 同族体を各0.02mg/L 添加して真度 (%) を求め、結果を表-3に示した。また、試料の物性値も示した。LAS-C₁₃の真度が

80%を超えて回収された、No. 1 処理水、No. 5 処理水、No.15処理水の水質はカルシウムやマグネシウム濃度が低かった。これらの施設の浄水処理

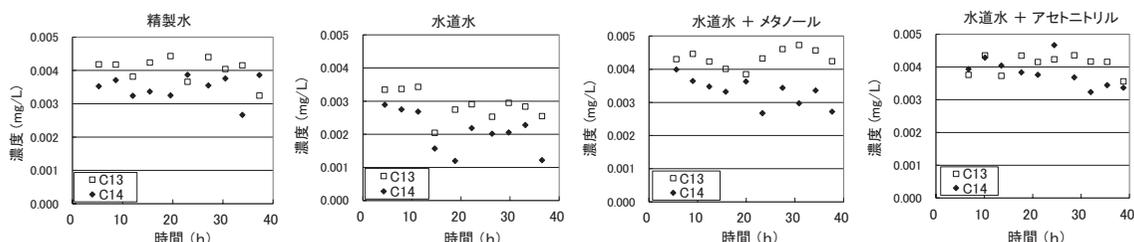


図-3 LAS-C₁₀~C₁₄ 同族体の保存安定性

表-3 自己水源型専用水道施設の添加回収試験結果 (メタノール添加なし直接試料導入-HPLC法)

施設 No.-	原水 又は 処理水	添加 濃度	LAS 添加回収 真度 (%)					Na mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	硬度 mg/L	蒸発残 留物 mg/L	TOC mg/L	色度	濁度	pH
			C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄									
No.1	原水	0.02	101.0	96.0	77.0	48.5	30.5	12	4.4	26	83	180	0.31	1.4	<0.1	8.1
No.1	処理水	0.02	108.0	107.5	110.5	108.5	102.0	2.1	<0.1	<0.1	<2	<3	<0.3	<0.5	<0.1	6.4
No.2	原水	0.02	103.0	100.0	93.0	71.5	57.5	120	6.0	13	58	430	1.3	20	<0.1	8.5
No.2	処理水	0.02	98.5	95.0	85.0	58.0	38.5	130	6.1	13	58	470	0.61	<0.5	<0.1	6.8
No.3	原水	0.02	110.0	103.5	87.0	58.0	38.0	11	3.8	22	70	150	<0.3	0.8	<0.1	8.1
No.3	処理水	0.02	94.5	87.0	73.0	47.5	34.0	13	3.8	22	70	160	<0.3	<0.5	<0.1	8.0
No.4	原水	0.02	106.5	94.0	71.5	41.5	26.5	12	4.6	28	89	160	0.36	1.8	0.1	8.1
No.4	処理水	0.02	103.5	95.5	73.5	43.0	29.0	18	4.7	28	89	190	0.33	1.6	0.2	7.9
No.5	原水	0.02	96.0	91.0	77.0	53.5	38.0	33	6.7	19	75	220	1.2	5.7	<0.1	8.0
No.5	処理水	0.02	87.5	86.5	88.5	87.0	74.5	82	<0.1	<0.1	<2	270	1.2	1.3	<0.1	8.1
No.6	原水	0.02	111.5	102.0	83.0	47.5	25.0	6.5	6.4	13	58	150	<0.3	4.7	<0.1	7.2
No.6	処理水	0.02	99.5	93.5	81.5	49.0	27.0	7.5	6.3	13	57	130	<0.3	1.0	<0.1	7.3
No.7	原水	0.02	102.0	97.5	83.5	51.5	30.5	12	5.2	18	67	150	0.39	2.5	0.1	8.2
No.7	処理水	0.02	96.5	92.5	77.5	47.0	25.0	16	5.4	18	67	170	0.40	1.4	<0.1	7.8
No.8	原水	0.02	104.0	99.0	89.5	76.5	69.5	9.5	9.6	33	120	230	0.46	2.9	<0.1	7.9
No.8	処理水	0.02	102.0	97.0	83.0	64.0	55.5	13	9.9	34	120	230	0.46	1.2	<0.1	7.8
No.9	原水	0.02	101.0	97.5	85.5	66.0	53.5	9.7	9.3	27	110	200	0.35	2.8	<0.1	7.8
No.9	処理水	0.02	99.0	94.5	83.0	68.0	61.0	12	9.3	27	110	210	0.34	2.0	<0.1	7.8
No.10	原水	0.02	103.5	100.0	91.0	82.0	71.5	10	4.1	20	67	180	<0.3	2.9	<0.1	8.0
No.10	処理水	0.02	105.0	97.5	84.0	73.0	63.5	12	4.2	20	68	170	<0.3	0.93	<0.1	8.0
No.11	原水	0.02	105.5	101.0	87.5	78.5	71.0	12	13	23	110	220	<0.3	2.4	<0.1	6.6
No.11	処理水	0.02	103.0	100.0	88.0	78.0	67.5	12	13	23	110	210	<0.3	1.1	<0.1	6.6
No.12	原水	0.02	102.5	97.5	85.5	74.0	64.0	25	17	24	130	250	3.0	7.4	<0.1	7.6
No.12	処理水	0.02	105.0	101.0	85.5	71.0	55.5	79	5.2	7.2	39	300	2.8	3.5	<0.1	7.4
No.13	原水	0.02	107.5	101.0	86.5	73.0	61.5	16	8.0	27	100	200	0.66	4.3	<0.1	8.0
No.13	処理水	0.02	104.0	100.0	87.5	75.0	64.5	19	7.7	26	96	210	0.65	2.8	<0.1	7.8
No.14	原水	0.02	103.0	100.5	97.0	70.5	51.0	30	6.6	15	66	210	0.95	6.9	0.2	8.1
No.14	処理水	0.02	102.0	98.0	89.0	61.5	42.0	50	6.3	15	62	260	1.1	2.4	<0.1	7.5
No.15	原水	0.02	104.5	104.0	98.5	74.0	60.5	55	5.1	12	51	270	1.4	17	<0.1	8.2
No.15	処理水	0.02	102.0	103.0	98.5	86.5	66.0	94	0.74	1.3	6.4	360	0.56	0.76	<0.1	6.8

0.02 : LAS-C₁₀ ~ C₁₄ 各0.02mg/L 添加メタノール添加なし

の詳細は、報告²⁴⁾したように原水の全量を逆浸透膜ろ過またはイオン交換していた。その他の LAS-C₁₃及び LAS-C₁₄の真度 (%) はおおむね低く、メタノール添加なしの真度はカルシウム等に影響されていることが懸念された。

次に、実試料 No.21-No.26に LAS-C₁₀~C₁₄の 5 同族体を各0.02mg/L 添加して真度を求めた。さらに、No.21-No.31に LAS-C₁₀~C₁₄の 5 同族体を

各0.004mg/L 添加し、メタノールを添加して真度を求めた。得られた真度と物性値を表 -4に示した。No.21-No.26の結果ではメタノールを添加して 4℃ 保存することで、添加濃度を 1/5 の 0.004mg/L に減らしても LAS-C₁₃及び LAS-C₁₄の真度 (%) がいずれも改善した。

No.28原水の硬度210mg/L、No.28処理水の硬度 190mg/L、No.29原水、No.29処理水の硬度130mg/L、

表 -4 自己水源型専用水道施設の添加回収試験結果 (直接試料導入-HPLC 法 2012~2014年度)

施設 No.-	原水 又は 処理水	添加 濃度	MeOH 添加の 有無	LAS 添加回収 真度 (%)					Na mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	硬度 mg/L	蒸発残 留物 mg/L	TOC mg/L	色度	濁度	pH
				C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄									
No.21	原水	0.02	無	107.0	102.0	96.5	85.0	74.0	40	4.2	11	46	210	0.89	9.3	<0.1	8.1
No.21	原水	0.004	有	101.4	102.0	99.2	99.3	96.8									
No.21	処理水	0.02	無	107.5	101.0	89.5	64.5	44.0	52	4.2	11	46	240	0.50	2.4	<0.1	7.3
No.21	処理水	0.004	有	100.1	107.5	102.4	99.0	92.7									
No.22	原水	0.02	無	101.0	96.5	94.0	60.5	27.5	11	4.5	28	87	220	0.41	2.4	4.1	7.9
No.22	原水	0.004	有	102.3	87.6	107.0	85.7	104.8									
No.22	処理水	0.02	無	101.5	94.5	90.5	60.5	29.0	17	4.6	28	89	200	0.35	1.8	0.16	7.9
No.22	処理水	0.004	有	100.4	96.3	101.1	102.7	88.0									
No.23	原水	0.02	無	104.0	98.0	97.0	59.0	22.5	21	12	24	110	230	3.0	5.8	<0.1	7.9
No.23	原水	0.004	有	87.6	100.7	105.9	107.6	93.0									
No.23	処理水	0.02	無	107.0	103.0	106.5	79.5	50.5	8.6	0.74	1.5	6.7	47	<0.3	0.85	<0.1	7.7
No.23	処理水	0.004	有	108.3	101.9	91.0	104.5	82.2									
No.24	原水	0.02	無	99.0	92.5	77.0	57.5	41.0	9.4	7.5	31	110	190	<0.3	1.6	0.14	8.1
No.24	原水	0.004	有	104.3	107.6	93.7	97.0	94.8									
No.24	処理水	0.02	無	97.5	87.5	78.5	61.0	45.5	16	7.5	31	110	230	<0.3	<0.5	<0.1	7.7
No.24	処理水	0.004	有	105.2	101.7	101.5	102.3	80.8									
No.25	原水	0.02	無	100.5	97.0	87.0	68.0	58.0	10	4.1	21	70	150	<0.3	1.4	<0.1	7.9
No.25	原水	0.004	有	96.6	76.1	102.3	92.8	77.2									
No.25	処理水	0.02	無	97.5	91.0	76.5	60.0	44.5	11	4.2	20	68	160	0.33	0.70	<0.1	7.8
No.25	処理水	0.004	有	96.5	101.8	108.8	95.6	95.3									
No.26	原水	0.02	無	102.0	93.5	79.0	56.0	40.0	10	13	26	120	170	0.50	4.6	0.13	7.9
No.26	原水	0.004	有	100.2	97.5	108.4	84.4	85.6									
No.26	処理水	0.02	無	101.5	97.0	84.5	59.0	35.5	39	7.0	14	65	180	0.49	<0.5	<0.1	7.9
No.26	処理水	0.004	有	102.9	92.4	114.1	99.1	99.1									
No.27	原水	0.004	有	112.4	107.4	110.4	108.8	99.7	12	8.6	26	100	200	0.56	6.3	0.13	7.8
No.27	処理水	0.004	有	129.2	127.0	111.7	113.3	97.2	12	4.6	13	52	130	0.36	1.3	<0.1	7.3
No.28	原水	0.004	有	112.4	113.4	123.0	96.3	83.7	15	24	47	210	380	0.35	2.1	0.10	7.9
No.28	処理水	0.004	有	122.9	102.3	128.4	91.2	85.6	20	19	45	190	340	0.32	0.82	<0.1	7.9
No.29	原水	0.004	有	101.3	99.5	97.4	79.3	143.9	13	15	29	130	260	<0.3	1.6	<0.1	6.5
No.29	処理水	0.004	有	114.2	103.5	105.3	87.5	116.4	14	15	29	130	250	<0.3	<0.5	<0.1	6.5
No.30	原水	0.004	有	99.1	100.7	116.3	120.5	84.8	12	13	23	110	220	<0.3	0.73	<0.1	6.6
No.30	処理水	0.004	有	109.8	95.4	146.9	92.5	108.0	12	13	23	110	230	<0.3	<0.5	<0.1	6.8
No.31	原水	0.004	有	118.1	105.9	120.3	99.7	122.0	39	4.7	13	52	230	0.75	9.0	<0.1	8.2
No.31	処理水	0.004	有	106.6	97.2	108.6	98.1	88.3	71	0.20	0.84	2.9	250	0.70	2.7	<0.1	8.2

0.02 : LAS-C₁₀~C₁₄ 各0.02mg/L 添加メタノール添加なし

0.004 : LAS-C₁₀~C₁₄ 各0.004mg/L 添加メタノール添加あり

No.24原水、No.24処理水の硬度110mg/Lの真度を見ると硬度が100mg/Lを超え200mg/L程度の試料でもLAS-C₁₃及びLAS-C₁₄の保存安定性が改善された。なお、メタノールを添加しなくてもLAS-C₁₃の真度が79.5%であったNo.23処理水は原水全量を逆浸透膜ろ過²⁵⁾していた。

表-4に示したメタノール添加あり試料No.21-No.31での添加回収試験結果を、原水及び処理水ごとに集計して表-5に示した。3年度分の水質の異なる11施設の原水、処理水であるにもかかわらず、LAS (LAS-C₁₀~C₁₄の5同族体の総和)として水道水質基準の1/10の濃度である0.02mg/Lの濃度において、原水の真度101.4%、精度6.50%、処理水の真度103.0%、精度5.69%であった。いずれも真度の目標70-130%、室内精度の目標25%以下(有機物)²³⁾を達成した。

同11施設の告示法である固相抽出-HPLC法で行った添加回収試験結果を原水及び処理水ごとに集計して表-5に示した。直接試料導入-HPLC法は告示法である固相抽出-HPLC法と比較するとLAS-C₁₃及びLAS-C₁₄の真度が原水、処理水ともに良好であった。

3.5 スクリーニング検査の検出疑い事例

実試料26施設の検査結果の中からLAS検出2事例(メタノール添加なし、添加あり)を示した。

表-5 自己水源型専用水道施設の真度・精度

直接試料導入-HPLC法メタノール添加あり		各LAS 0.004mg/L 添加					LAS計 0.02mg/L 添加
		C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	
原水	真度(%)	103.2	99.8	107.6	97.4	98.7	101.4
n=11	RSD(%)	8.20	10.32	8.72	12.28	19.54	6.50
処理水	真度(%)	108.7	102.5	110.9	98.7	94.0	103.0
n=11	RSD(%)	9.16	8.98	13.71	7.22	11.60	5.69
固相抽出-HPLC法濃縮あり		各LAS 0.004mg/L 添加					LAS計 0.02mg/L 添加
		C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	
原水	真度(%)	94.7	95.5	96.0	83.3	77.5	89.4
n=11	RSD(%)	2.39	6.07	6.09	6.75	19.50	5.19
処理水	真度(%)	95.9	95.5	99.2	86.3	77.2	90.8
n=11	RSD(%)	9.49	8.36	7.87	8.31	9.21	6.87

LAS計0.02mg/L 添加: 各々LAS 0.004mg/L 添加の合計値での真度とRSD (%)を算出した

3.5.1 LAS 検出事例 (メタノール無)

自己水源型専用水道施設の原水No.10におけるLASの検出疑い事例を図-4(a)(b)(c)(d)に示した。

直接試料導入-HPLC法(メタノール添加なし)でガラス容器に採水図-4(a)した試料から0.059mg/L、ポリ容器に採水図-4(b)した試料から0.011mg/L検出された(②As-Aquaカラム使用)。LAS-C₁₃、C₁₄はポリ容器では検出されなかった(測定順はポリ容器の方が2時間早い)。採水容器を比較するとガラスの容器からの検出量が多かった。ピークの同定にあたりLAS-C₁₀~C₁₄を各0.02mg/L添加して比較するとLAS-C₁₃に肩ピークが出現しLAS-C₁₃は確定に至らなかった。

2日目にカラムを①ODSカラムに代えて測定しLAS-C₁₀~C₁₄のクロマトグラムを確認した。ポリ容器に採水した試料からは検出されたが図-4(c)、ガラス容器からは検出されなくなった図-4(d)。

3日目に、固相抽出-HPLC法³⁾に準拠し、固相抽出を行いメタノール溶液にして4℃に保存しておいた試験溶液を測定したところ、ポリ容器に採水した試料からは検出されず、ガラス容器からは何らかのピークが検出されたが、ピークの形状がLASとは異なり同定には至らなかった。

3.5.2 LAS 検出事例 (メタノール有)

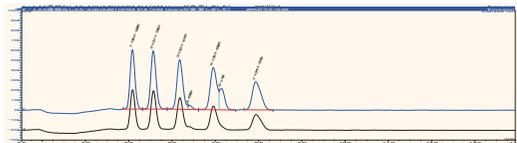
自己水源型専用水道の処理水No.27におけるLASの検出疑い事例を図-4(e)(f)に示した。②AS-AquaカラムではLAS-C₁₁ C₁₂ C₁₃が定量下限値未満であるが検出されたように見え図-4(e)、①ODSカラムではピークの形状がLASとは異なりLAS-C₁₀ C₁₁ C₁₃が検出されたように見えて②AS-Aquaの結果とは異なり、同定には至らなかった図-4(f)。

4. 考察

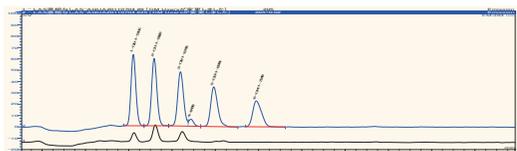
4.1 試料へのメタノールの添加

田中ら²⁰⁾を参考に、標準溶液及び試料へメタノールを添加して保存したところ、外部精度管理調査^{4),26)}において指摘されているLAS-C₁₄の低い設定値に対する中央値(または平均値)の割合(71.8%、79.0%)と比べて、LAS-C₁₃及びLAS-C₁₄についても良好な真度が得られた。水道水のLAS検査法³⁾では試料の保存時間は最大72時間が想定

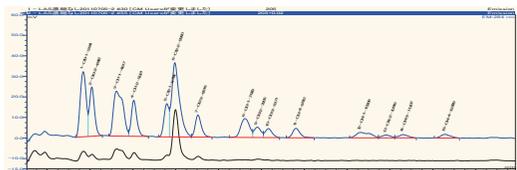
(a) ガラス容器に採水 ②AS-Aqua カラム 0.02mg/L



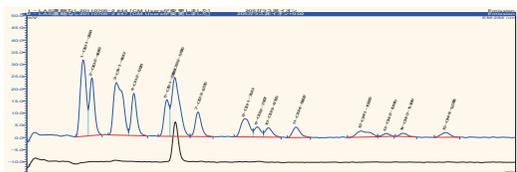
(b) ポリ容器に採水 ②AS-Aqua カラム 0.02mg/L



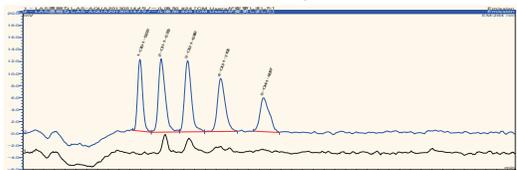
(c) ポリ容器に採水 ①ODS カラム 0.02mg/L



(d) ガラス容器に採水 ①ODS カラム 0.02mg/L



(e) ガラス容器に採水メタノール添加 ②AS-Aqua カラム 各 LAS-C₁₀~C₁₄ 0.004mg/L 添加



(f) ガラス容器に採水メタノール添加 ①ODS カラム 各 LAS-C₁₀~C₁₄ 0.004mg/L 添加

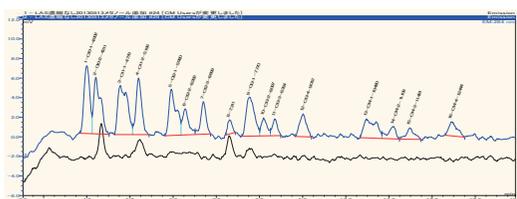


図-4 検出事例の HPLC 法のクロマトグラフ

自己水源型専用水道水の LAS-C₁₀~C₁₄の5同族体

原水 No.10 : メタノール添加無(a), (b), (c), (d)

処理水 No.27 : メタノール添加あり(e), (f)

AS-Aqua カラム② : (a), (b), (e) ODS カラム① : (c), (d), (f)

ガラス容器に採水 : (a), (c), (e), (f) ポリ容器に採水 : (b), (d)

青 : 標準添加(各0.02mg/L), 青 : 標準添加(各0.004mg/L 添加)

黒 : 自己水源型専用水道水

されているが、分解・吸着を防ぐための規定はない。直接試料導入-HPLC法においては試料の保存に際しメタノールを添加して4℃に保存する方法で保存安定性に改善が認められた。LASの回収率はC₁₀~C₁₄の炭素数が長くなるほど^{4), 5), 7), 22)}、濃度が低い⁵⁾ほど低下する。この課題には試料の保存方法に改善点が見いだせると考えられた。

4.2 濃縮操作の省略の可否

これまでに固相抽出による濃縮操作の省略の可否はLC-MS法¹⁸⁻²⁰⁾やLC-MS/MS法^{21), 22)}で検討されてきた。一方で、LASは環境省が公共用水域に定めた水生生物保全環境基準に2013年に追加され、その最小基準値は0.006mg/Lで、水道法水質基準値0.2mg/Lの約1/33の濃度に設定された。その際に示されたLC-MS/MS法¹⁷⁾では目標検出下限値は0.00003mg/Lに設定され、濃縮することで^{7), 17)}河川水中の夾雑物を取り除き、低い検出下限値が達成されている。

低濃度で検出感度の低い物質をHPLCで分析する場合、固相抽出は夾雑物の除去よりも検査対象成分の濃縮が主な目的であると考えられる。しかし固相抽出による濃縮操作では、試料に含まれる夾雑物が目的成分とともに溶出され妨害ピークとなることがある。また、試料のクリーンアップを目的とする前処理の場合には、試料の水質によってその必要性が異なる。試料が自己水源型専用水道施設から採水する原水、浄水では(表-3表-4)、河川水を水源とする原水に比べて濁度等が低く、共存成分の濃度が低いため、クリーンアップを目的とする前処理を必ずしも必要としない。

また、表-5で示したように、直接試料導入-HPLC法はLAS-C₁₃及びLAS-C₁₄の真度が原水、処理水ともに良好な結果が得られており、濃縮操作を省略しても水質基準項目の水質検査として十分な感度を得られた。本検討や竹中ら¹⁹⁾が示したように試料の濃縮は必ずしも必要ないと考えられた。

4.3 スクリーニング検査の利点

標準的なHPLC装置を用いれば、濃縮を行うことなく、試料にメタノールを添加して保存して試験溶液とすることで、水道水の検査法として求

められている LAS-C₁₀~LAS-C₁₄の各同族体を 0.004mg/L の濃度まで容易に定量することができた。本法のように、標準溶液のみならず試料についてもメタノールを添加して直接 HPLC に導入することで、定量性と感度を同時に解決することができた。3.4 実試料における添加回収試験で示したように硬度 200mg/L 程度の水道水試料にも対応できる可能性が見いだせた。

直接試料導入-HPLC 法は高額な機器を使用する LC-MS/MS 法^{22), 27)}と比べて感度が劣ることはなく、イオンサプレッションによる感度低下を受けない。また、LC-MS/MS は極めて高額な機器であり水質検査用に複数台整備することは当所では難しく、72 時間以内に試験を開始するフェノール類、ハロ酢酸、LAS に加えて臭素酸を 1 台で測定することは困難を極める。

また、ひとりの検査員に分担されている検査項目を順次検査するため、試料採取から試験開始まで 24 時間のシアン、省略不可の TOC の検査が当所では優先され、イオンクロマトで行う Na と硬度、前処理に時間を要する LAS は保存限度 72 時間にせまる操作開始になりやすい。そのため固相抽出操作を省略して試料を直接 HPLC 法に導入する方法で LAS のスクリーニングを行い、後日、固相抽出-HPLC 法³⁾で改めて定量することを 2007 年から試みている。

出来るだけガラスの器具を使用してガラスバイアルに試料を速やかに採りメタノールを加えて、4℃ 保存にしている。その結果、LAS が検出されている試料が判明した場合には固相抽出-HPLC 法の試験開始時間を 24 時間早める等の対応をしてきた。こうした取り組みでより高い信頼性が得られると考えられる。

4.4 LAS の保存安定性

合成洗剤中の LAS 物質の同族体組成比は LAS-C₁₀: 7 ~ 16 %、LAS-C₁₁: 19 ~ 39 %、LAS-C₁₂: 20 ~ 50 %、LAS-C₁₃: 5 ~ 27 %、LAS-C₁₄: 1 ~ 3 % とされる^{2), 10)}。同族体組成比が最も低い LAS-C₁₄ は生活廃水から検出されず¹⁶⁾、河川水からも LAS-C₁₄ は検出されなかった²⁸⁾とされ、検出事例における LAS-C₁₄ の濃度は低い⁷⁾。LAS は経日的に濃度が減少し、様々な生分解過

程があると考えられ同族体組成比が変化する^{28), 29)}。河川水中の LAS は水温が高いほど³⁰⁾、また、C₁₀~C₁₄ の炭素数が長い同族体ほど速く分解される¹⁵⁾とされ、LAS 濃度が低い地点では LAS-C₁₀、LAS-C₁₁ と比べ LAS-C₁₂、LAS-C₁₃ の割合が小さく、LAS 濃度によって同族体組成比が異なる結果²⁹⁾が得られている。

一方、LAS の標準品は 26 種の異性体を含む混合物である。標準品はメーカーによって異性体の組成比が異なっている。本検討で使用している LAS 標準液は LAS-C₁₀~C₁₄ をそれぞれ同じ濃度 1 mg/L (総量 5 mg/L) 含む (同族体組成比が同じ) 混合溶液である。ほかに 26 種の異性体混合物の総量を 1 mg/L とする製品もある。現在、CRM や JCSS 認証された標準品が販売されていない。

これらの要因で、実試料から検出される同族体組成比と LAS 標準液の同族体組成比は異なり、時間経過とともに組成比が変化することからクロマトグラフから受ける印象が異なる。

そのため、水道水試料から検出された事例でも妨害ピークと区別することが必要になる。当所では 3.5 スクリーニング検査の検出疑い事例で示したように試料と試料に対応する標準添加試料を調製して試験して、便宜上分けたピーク 15 本の面積を合算しており、それ以外のピークは不純物とみなしている。

告示法である固相抽出-HPLC 法³⁾は定められた試料の保存期限 72 時間以内を遵守して試料の固相抽出操作を開始し、採水容器をメタノールで洗いこみしても、メタノール添加-直接試料導入-HPLC 法とは同じクロマトグラムが得られない。

一方、直接注入-LC/MS/MS 法³⁾では試験操作の前処理の段階で試料にアセトニトリルを添加している。仮に、LAS を含む試料 (LAS 添加試料) を採水容器に採水して 70 時間経過したのちにバイアルに採りアセトニトリルを添加すると回収率の低下が認められるのではないかと懸念される。

同族体組成比の変化を最小限に抑え、再現性のある結果を得るには、試料の保存安定性を改善することが必須と考えられた。

5. おわりに

厚生労働省は公定法の逐次改正システムを採用

している。このシステムに沿って新しい検査法が必要な項目を示し検査法の提案募集が行われる。2007年の第1期「優先して募集すべきもの」³¹⁾のひとつとしてLASの検査法が挙げられていた。

2023年3月までの水道水のLASの検査方法³⁾は固相抽出-HPLC法のみで、この方法に変更が加えられたのは2005年の機器の感度を考慮した試料量の変更(1,000mL→500mL)に伴い、濃縮倍率が(500倍→250倍)変更された1回のみである。

2023年4月、告示法に液体クロマトグラフ-質量分析法が追加された。これは直接注入-LC/MS/MS法であり溶媒添加法^{19), 27), 32)}を踏まえた変更と推測される。

試料の保存方法³⁾については、固相抽出-HPLC法と直接注入-LC/MS/MS法は同一であり、「試料は、精製水で洗浄したガラス瓶又はポリエチレン瓶に採取し、速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し、72時間以内に試験する。」と示されており、2023年4月現在、LASの分解・吸着を防ぐための変更はされなかった。

保存安定性が悪い、固相抽出-HPLC法において48時間後に固相抽出操作をはじめるとLASが検出されない事例は3.5スクリーニング検査の検出疑い事例で示したとおりである。現状では、固相抽出-HPLC法に使用する試料(500mL)を採水した採水容器にメタノールを添加して保存することはできない。

分離カラムについてはオクチル基のついたカラムが直接注入LC-MS/MS法で採用され³⁾、外部精度管理にも使用している検査機関が報告^{4), 33)}されているが、図-2で示したように②AS-Aquaカラムの分離性能は①ODSと比べて悪い。ピークの数5本に減り、保持時間が前に動くことでS/Nは向上するのでスクリーニング検査には適していると考えられた。

近年、検量線の妥当性評価²⁹⁾が導入され試料中の濃度範囲が広くなり裁量が広がった。しかし、LASの固相抽出-HPLC法の前処理において、固相抽出操作や窒素吹き付け操作に関して「省略してよい」とは書かれておらず、メタノールを添加すること、濃縮倍率を変えること、メタノール溶

出量や最終液量などの操作を変えることは告示法に逸脱していると見なされる懸念がある³⁴⁾。

今後、試料の保存方法や直接試料導入-HPLC法について多機関バリデーションが行われ、妥当性評価されることを期待したい。

著 者 貢 献

吉川 循江：着想・企画、調査・収集、
解析・検証、執筆・推敲
堀切 佳代：調査・収集

参 考 文 献

- 1) 環境省, 化学物質の環境リスク評価 届出排出量及び移動量の対象化学物質別集計結果 1. 排出・移動先別の集計表 1-1 全国・全業種 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩, 2020.
- 2) 環境省, 化学物質の環境リスク評価 化学物質の生態リスク初期評価の結果 健康影響に関する暫定的有害性評価 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩 (4)製造輸入量及び用途 ①生産量・輸入量 表 1-1 国内生産量・輸出量・輸入量の推移 平成17年, 2006.
- 3) 厚生労働省, 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 告示261号, 2003.
- 4) 栃本博, 他, 固相抽出-高速液体クロマトグラフ法による陰イオン界面活性剤の分析に関する外部精度管理, 東京都健康安全研究センター研究年報, 第58号, pp.343-348, 2007.
- 5) 宮野啓一, 他, 陰イオン界面活性剤分析法の検討(第2報), 大阪府立公衛研所報, 第44号, pp.73-79, 2006.
- 6) 坪田てるみ, 他, 水道法における陰イオン界面活性剤分析法の検討について, 滋賀県衛生科学センター所報, 第40号, pp.78-80, 2005.
- 7) 佐来栄治, 他, 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, 三重県環境研年報, 第49号, pp.65-70, 2004.
- 8) 宮野啓一, 他, 陰イオン界面活性剤分析法の検討, 大阪府立公衛研所報, 第43号, pp.17-22, 2005.
- 9) 吉川循江, 他, 陰イオン界面活性剤分析における固相カラムの選択, 横浜市衛生研究所年報, 第45号, pp.125-130, 2006.
- 10) 日本水道協会, 水質基準改正に伴う検査方法の検討に係る資料集, 水道協会雑誌, 第73巻, 第3号, pp.21-47, 2004.
- 11) (社)日本水道協会工務部水質課長, メタノールの不純物ピークについて<情報提供>, 2011年5月27日.
- 12) 眞鍋晋, (8-44) 陰イオン界面活性剤分析における妨害ピーク検出, 全国水道研究発表会(平成21.5), pp.482-483, 2009.

- 13) 財団法人化学物質評価研究機構 安全性評価技術研究所, CERI 有害性評価書 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩 (アルキル基の炭素数10~14及びその混合物に限る), pp.4-5, 2006.
- 14) 真名垣聡, 他, 高速液体クロマトグラフィー質量分析計による直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩および分解産物の分析方法の開発と環境試料への応用, 水環境学会誌, 第28巻, 第10号, pp.621-628, 2005.
- 15) 竹中里紗, 他, 直接注入-HPLC法による陰イオン界面活性剤の水中での挙動に関する調査, 水道協会雑誌, 第86巻, 第4号, pp.2-10, 2017.
- 16) 辻幸志, 他, 晴天時に住宅地域から排出された生活廃水中のLASの動態, 水環境学会誌, 第30巻, 第10号, pp.579-583, 2007.
- 17) 環境省, 要調査項目等調査マニュアル 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) の分析法, 著:水・大気環境局 水環境課, 2010.
- 18) 北原敏, 他, 陰イオン界面活性剤分析におけるLC-MS法への応用, 水道協会雑誌, 第83巻, 第1号, pp.2-6, 2014.
- 19) 三浦晃一, (8-26) LC/MSによる陰イオン界面活性剤の分析, 第56回全国水道研究発表会 平成17.5, pp.590-591, 2005.
- 20) 田中航也, 他, 水道水質基準項目への液体クロマトグラフ質量分析法の検討, 用水と廃水, 第50巻, 第11号, pp.65-72, 2008.
- 21) 佐藤英幸, 他, (8-51) LC/MS/MS法による陰イオン界面活性剤の分析方法の検討, 第59回全国水道研究発表会 平成20.5, pp.582-583, 2008.
- 22) 古川浩司, 他, 内部標準物質を用いたLC/MS/MSによる水道水中の陰イオン界面活性剤の直接注入法, 環境科学会誌, 第30巻, 第1号, pp.1-10, 2017.
- 23) 厚生労働省健康局水道課長通知 健水発0906第1号, 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて, 2012.
- 24) 吉川循江, 他, 地下水を水源とする専用水道の浄水処理の相違とその水質, 環境技術, 第43巻, 第9号, pp.539-545, 2014.
- 25) 吉川循江, (8-44) 地下水を水源とする専用水道の浄水処理工程の相違とその水質, 平成26年度全国水道研究発表会, pp.614-615, 2014.
- 26) 宮野啓一, 他, 大阪府水道水質検査外部精度管理結果 —陰イオン界面活性剤 (平成18年度)—, 大阪府立公衆衛生研究所報, 第47号, pp.81-88, 2009.
- 27) 古川浩司, 他, LC-MS/MSを用いた溶媒添加法による水道水中の陰イオン界面活性剤の分析, 水道協会雑誌, 第87巻, 第12号, pp.13-25, 2018.
- 28) 古武家善成, 兵庫県内河川におけるLASの濃度とその同位体・異性体の存在割合, 陸水学雑誌, 第46巻, 第4号, pp.279-286, 1985.
- 29) 古武家善成, 河川環境における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) の生分解と吸着 —兵庫県内明石川水系での事例—, 陸水学雑誌, 第49巻, 第1号, pp.27-36, 1988.
- 30) 古武家善成, 他, 近畿地方の河川にみられる陰イオン界面活性剤 (MBAS) の長期変動とその要因, 水環境学会誌, 第16巻, 第5号, pp.362-371, 1993.
- 31) 厚生労働省, 水道水質検査法の提案募集 (第1期) 提案の募集に際して「優先して募集すべきもの」, 水道水質検査法検討会, 2007.
- 32) 小林憲弘, 水道水質検査における陰イオン界面活性剤 (LAS) のLC-MS/MS分析法の開発, 和光純薬時報, 第91巻, 第1号, pp.2-5, 2023.
- 33) 千葉県水道水質連絡協議会 水質精度管理委員会, 平成26年度 水質検査精度管理結果 第2回外部精度管理 (陰イオン界面活性剤), pp.32-72, 2014.
- 34) 木下輝昭, 他, 平成25年度 東京都水道水質外部精度管理調査結果について —亜鉛, 銅及び陰イオン界面活性剤—, 東京都健康安全研究センター年報, 第65号, pp.277-285, 2014.

(令和5年4月14日受付)