

# 注目される環境試料中の 界面活性剤分析

千葉事業所 環境分析グループ 吉田 寧子  
環境技術センター 木村 義孝 / 村上 雅志

## 1 はじめに

界面活性剤は1分子中に親油基と親水基をもつ化合物であり、親水基の水中での解離状態により陰イオン系、陽イオン系、両性イオン系、非イオン系に分類される。非イオン系界面活性剤は親水基がイオンに解離しない性質をもち、動物や植物に対する毒性が比較的低く、他のイオン系界面活性剤と併用できることから、陰イオン系界面活性剤と並んで非常に多く使用されている。

また、平成11年7月に公布された「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」(いわゆるPRTR法)により、人の健康や動植物に有害性のある354物質について、事業者による排出量等の届け出が平成14年度より開始されており、いくつかの界面活性剤も対象化合物に指定されている。これらの指定物質については経済産業省および環境省による集計結果の公表が進んでいる<sup>1)</sup>。これらの分析法は「いわゆるPRTR法対象物質に対応する化学物質分析法一覧」として環境省ホームページに記載されている<sup>2)</sup>。物質リストの内、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)、ポリ(オキシエチレン) = アルキルエーテル(AE)、ポリ(オキシエチレン) = オクチルフェニルエーテル

(OPEO)、ポリ(オキシエチレン) = ノニルフェニルエーテル(NPEO)、N,N-ジメチルドデシルアミン = N-オキッド等の界面活性剤は届け出されない家庭からの排出量が約93%以上を占めており<sup>3)</sup>、環境試料においてその動態を把握することは非常に重要である。

一方、パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)やパーフルオロオクタン酸(PFOA)に代表されるパーフルオロ化合物(PFCs; Per-Fluoro Compounds)も全地球規模での分布、環境中での難分解性、生物濃縮性の観点から最近注目されている物質である<sup>4)</sup>。

本稿では、AEやOPEO,NPEOに代表されるエーテル型非イオン系界面活性剤の分析法を中心に、PFOSに代表されるフッ素系界面活性剤に

ついてはその特徴と分析法上の留意点について述べる。

## 2 非イオン界面活性剤の定量法

### 2.1 非イオン系界面活性剤の種類と分析法の留意点

表1に代表的な非イオン系界面活性剤の例を示す。非イオン系界面活性剤はその構造によりエステル型、エーテル型、エステル・エーテル型等に分類される。

界面活性剤分析法を検討する上で重要となるのは表1に示すように、アルキル鎖長(R-)およびエトキシ鎖長(EO; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)それぞれに幅を持つ混合物である点である。使用される用途、環境中では生分解等による鎖長の変化により個々の鎖長を持つ化合物の比率が非常に大きな変動を持つ(分子量分布が広い)点

表1 非イオン系界面活性剤の例<sup>5)</sup>

非イオン系 (ノニオン系)	エーテル型	ポリオキシエチレン アルキルエーテル	AE	R-O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H
		ポリオキシエチレン アルキルフェニルエーテル	APE	R-  -O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H
	多価アルコール エーテル型	アルキルグリコシド	APE	R-O-A
	エステル型	ポリオキシエチレン 脂肪酸エステル		R-CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H
		しょ糖脂肪酸エステル		R-CO <sub>2</sub> -A
		ソルビタン脂肪酸エステル		R-CO <sub>2</sub> -A
	多価アルコール エステル型	ポリオキシエチレン ソルビタン脂肪酸エステル		R-CO <sub>2</sub> -A-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H
その他	脂肪酸アルカノールアミド		R-CON(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	

R; 炭素数8~22の長鎖アルキル基, A; 多糖類

を十分に考慮しないと定量値の信頼性が低くなることは避けられない。分析の目的によっても適切な分析法を選択する必要があり、PRTR法対応等の場合は実際に使用されている界面活性剤を標準品として定量することも重要な要素である。

## 2.2 ポリオキシエチレンアルキルエーテル(AE)分析法<sup>6)</sup>

ポリオキシエチレンアルキルエーテル(AE)はPRTR(1種307号)にも指定されている物質であり、環境中での動態把握が重要な物質であり、アルキル鎖、エトキシ鎖に分布を持ち分子量分布も広いことから、液体クロマトグラフィ/質量分析法(LC-MS法)の適用を試みた。定量法としてはアルキル鎖長が $C_{12}$ でエトキシ鎖長が1~14の14化合物の個別定量法および各アルキル鎖長( $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{15}$ )毎に定量する方法の2種について検討を行った。ここでは個別定量法について述べる。

### (1) 前処理

水質試料については試料水を固相カートリッジに通水して目的物質を捕集し、その後、イオン交換カラムカートリッジを装着して溶出する。溶出液を窒素気流により濃縮した後、定容してLC-MS測定供試液とする。

### (2) 測定および定量

各測定対象物質の $[M+NH_4]^+$ イオンを定量用イオンとしたSIMモード測定を実施し、 $C_{12}EO(7)-d_{25}$ を内標準物質として検量線を作成した。

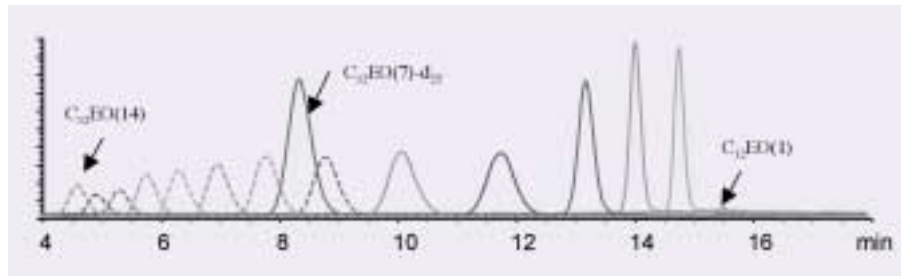


図1 標準溶液測定クロマトグラム(5 µg/L)

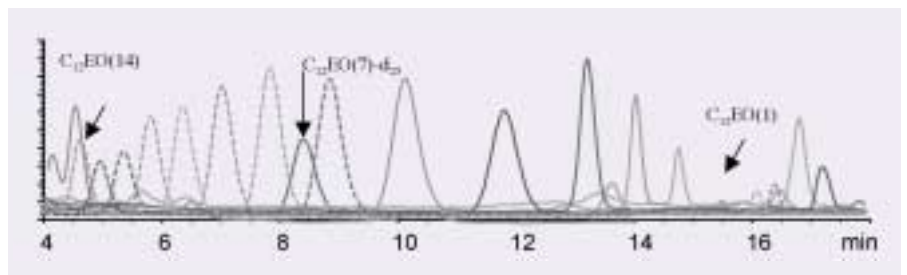


図2 下水道流入水測定クロマトグラム

1 µg/L ~ 300 µg/L (試料相当濃度0.01 µg/L ~ 3 µg/L)の範囲で作成した検量線の相関係数 $r^2$ は $C_{12}EO(1 \sim 14)$ の14化合物全てで0.999以上となり、良好な値を得ることができた。また、5 µg/L (試料中濃度として0.05 µg/L相当)の標準溶液を用いて7回繰り返し測定の結果から装置検出下限値(IDL; Instrumental Detection Limit)を求めた結果、得られたIDLは0.0018 ( $C_{12}EO(6)$ ) ~ 0.0091 ( $C_{12}EO(1)$ ) µg/Lであった。

精製水を用いた添加回収試験の結果、サロゲートの平均回収率は85.1%、個別対象化合物の回収率は91.3 ( $C_{12}EO(14)$ ) ~ 100.2 ( $C_{12}EO(10)$ )%であった。図1に5 µg/L標準溶液測定クロマトグラムを図2に下水道流入水測定クロマトグラムの例を示す。

## 2.3 ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(APE)

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(APE)はアルキル鎖長がC9およびC8のものがPRTRに指定されている。特にポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(ノニルフェノールエトキシレート; NP(n)EO)は環境中でのさまざまな生分解経路<sup>7-9)</sup>により魚類への環境ホルモン作用が確認されたノニルフェノールへ変わることが知られている。

ここではLC-MSを用いたポリオキシエチレンノニルアルキルフェニルエーテル及び関連物質分析法として、NP(n)EO、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(OP(n)EO)及びポリオキシエチレンノニルフェノキシ酢酸(NP(n)EC)について述べる<sup>10)</sup>。

### (1) 前処理法

NP(n)EO, OP(n)EOについては試料水にサロゲート物質(NP(1)EO- $^{13}C_2$ , NP(2)EO- $^{13}C_2$ , NP(8)EO- $^{13}C_4$ 及びNP(10)

表2 APE関連物質のLC-MS測定条件<sup>10)</sup>

	NP(n)EO, OP(n)EO	NP(n)EC
Instrument	Agilent 1100LC/MSD SL	
HPLC		
Column	Shodex GF-310 2D 2.0 × 150mm	SUMIPAX ODS-L -05-2015 2.0 × 150mm
Mobile phase	(A) 50mM Ammonium acetate (B) Acetonitrile	(A) 5mM Ammonium acetate (B) Methanol
MS		
Ionization Mode	ESI / Positive SIM; [M + NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	ESI / Negative SIM; [M - H] <sup>-</sup>

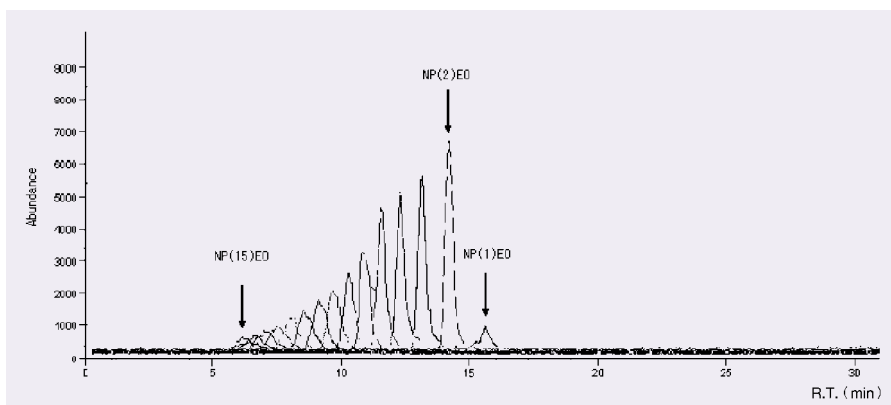


図3 NP(n)EO標準溶液測定クロマトグラム (4 μg/L)

EO-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>)を加え<sup>11)</sup>, ディスク型固相カートリッジを用いて抽出後溶出・濃縮し, 溶媒で定容した後, GPCカラムに注入して目的成分の画分を分取し, 再度濃縮してLC-MS測定供試液とした。

NP(n)ECについては試料を固相カートリッジに通水後, あらかじめコンディショニングしたイオン交換系カラムカートリッジを下方に接続し, 溶媒で溶出する。この画分を捨てた後, 固相カートリッジを取りはずし, イオン交換系カラムカートリッジにリザーバーを接続して溶出した画分を濃縮した後溶媒を用いて定容して, LC-MS測定用供試液とした。

## (2) 測定および定量

測定はLC-MSにより行うが, NPEO, OPEOおよびNPECについて

はピーク形状の安定性, 繰り返し測定の再現性を検討した結果, 最終的に2種類の測定条件の設定とした。IDLはNP(1)EOを除きNP(n)EO, OP(n)EO, NP(n)ECのいずれも0.01 μg/Lを下回る値が得られた。検量線はNP(n)EO, OP(n)EOで2-400 μg/L(試料中濃度で0.005~1.0 μg/L), NP(n)ECで2.5-500 μg/L(試料中濃度で0.01~1.25 μg/L)で相関係数0.999以上の良好な直線関係が得られた。NP(n)EOの測定クロマトグラム例を図3に示す。

## 3 フッ素系界面活性剤の定量法

PFOSに代表されるパーフルオロ化合物(PFCs)は撥水撥油処理剤, 乳化剤, 添加剤(メッキ浴, 塗料, 金属の光沢処理), 防曇剤, 撥油紙,

離型剤およびフォトリソグラフィなどさまざまな産業分野で使用されてきたが<sup>4)</sup>, 近年生物濃縮性, 難分解性, 毒性学的な研究の進展につれて特定の物質については規制の動きが見られている<sup>12)</sup>。PFCsの構造を図4に示す。炭素数(x)の違い, 末端基(Y)の違いにより多種多様な化合物が合成, 使用されている。

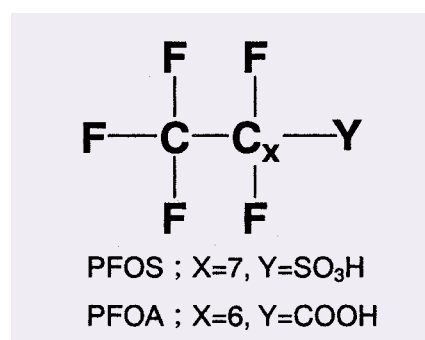


図4 PFCsの構造

## 3.1 PFOS, PFOAの分析法

### (1) 前処理

水質試料は試料を固相抽出後, 溶媒で溶出し, 窒素ガス気流下で定容したものをLC-MS測定供試液とする<sup>13)</sup>。血液試料については全血試料に硫酸水素テトラブチルアンモニウムおよび緩衝液などを加えて振とう抽出, 遠心分離後, 窒素気流下で濃縮し, フィルターでろ過したものを測定供試液とする<sup>14)</sup>。

### (2) 測定および定量

表3に測定条件を, 図5に測定クロマトグラム例を示す。検出下限は水質試料で0.1 ng/L, 血液試料で0.1 ng/gである。

PFCs全般にいえることであるが, 特にPFOSやPFOAを分析する際にはテフロン樹脂製品からの溶出が懸

表3 LC-MS測定条件

Instrument	Agilent 1100LC/MSD SL
HPLC	
Column Mobile phase	SUMIPAX ODS L-05-2015, 2.0 × 150 mm, 5 μm A;10 mM Ammonium Acetate / B;Acetonitrile
MS	
Ionization Mode	ESI / Negative SIM; [ M-H ] <sup>-</sup>

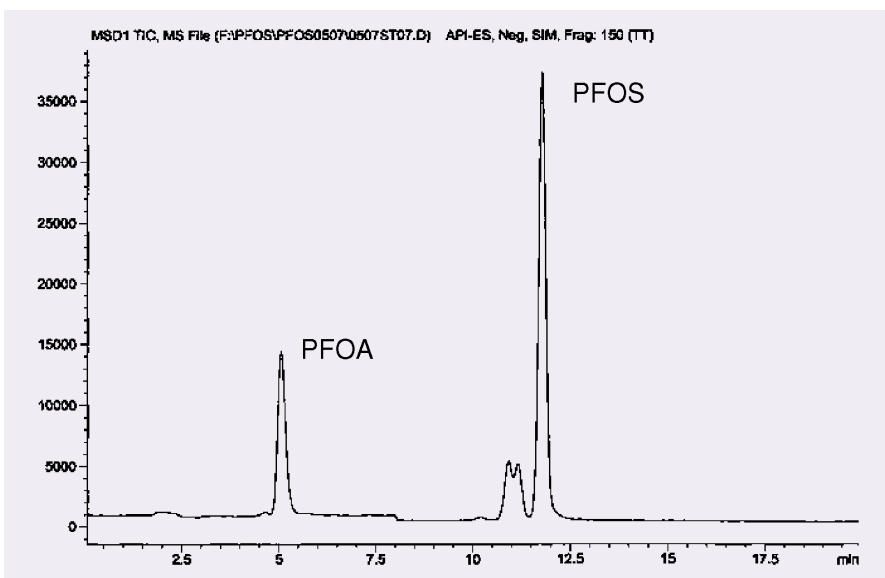


図5 PFOS, PFOA 標準溶液測定クロマトグラム (10 μg/L)

念されるため、実験操作に於いてはできる限り使用しないことが望ましいとされている。

#### 4 おわりに

界面活性剤は洗剤用途以外にも工業用原材料、加工食品の乳化剤、化粧品・医薬品の乳化分散剤、コンクリート・石膏ボードの添加剤といった様々な産業分野、用途で非常に多くの種類（組成）のものが使用されており、その性質、環境中での挙動等もさまざまである。したがって、目的とする対象化合物に適した分析法を選択することはもちろん定量に用いる標準物質の選択にも注意を払う必要がある。また、環境試料に於いてはマトリックス（媒体）に由来

する妨害や干渉の影響、生分解等により生成する派生物質についても考慮することも今後さらに重要となっていくものと考えられる。

#### 文献

- 1) 環境省ホームページ資料  
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>
- 2) 環境省ホームページ資料  
<http://www.env.go.jp/chemi/anzen/prtr/index.html>
- 3) 環境省ホームページ資料  
[http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyou\\_H15/hyou4.pdf](http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyou_H15/hyou4.pdf)
- 4) J.P. Giesy and K. Kannan (2002) Environ. Sci. Tech., 36,147A-152A
- 5) 日本石鹼洗剤工業会ホームページ資料  
[http://www.jsda.org/a\\_kaimen07.html#2-47-3](http://www.jsda.org/a_kaimen07.html#2-47-3)
- 6) 吉田寧子ら (2005) LC/MSを用いたポリオキシエチレンアルキルエーテルの定量法, 第14回環境化学討論会講演要旨集
- 7) 宇都宮暁子(2001)ノニルフェノールエトキシレートとその分解性生物の微量分析法と環

境濃度, 水環境学会シンポジウム非イオン界面活性剤に関する最近の動向講演資料集, 15-23.

- 8) Renner, R. (1997) European bans on surfactant trigger transatlantic debate, Environ. Sci. Tech, 31, 316A-320A.
- 9) Jobling, S. and Sumpter, J.P. (1993) Detergent components in sewage effluent are weakly estrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes, Aquatic Toxicology, 27, 361-372.
- 10) 吉田寧子ら (2004) 高速液体クロマトグラフ/質量分析法を用いたアルキルフェノールエトキシレート及び関連物質の定量, 水環境学会誌, 27, 41-46.
- 11) 吉田寧子ら (2003) <sup>13</sup>C標識体を用いた環境試料中のノニルフェノールエトキシレート定量法, 第12回環境化学討論会講演要旨集
- 12) Renner, R., (2005) Canada bans fluoropolymer stain repellents, Environ. Sci. Tech., 39, 56A-57A
- 13) 平成14年度化学物質分析法開発調査報告書 (環境省環境保険部環境安全課)
- 14) Hansen, K. J. et al. (2001), Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices, Environ. Sci. Tech., 35, 766-770



吉田 寧子  
(よしだ やすこ)  
千葉事業所  
環境分析グループ



木村 義孝  
(きむら よしたか)  
環境技術センター



村上 雅志  
(むらかみ まさし)  
環境技術センター