

原著

福岡県内河川における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩 (LAS) の濃度

志水信弘・柏原学・古閑豊和・森山紗好・土田大輔・藤川和浩・
熊谷博史・石橋融子・松本源生・田中義人

福岡県内河川のLASの測定結果を用いて、県内のLASの動態を考察した。その結果、LAS濃度の年間平均値は、調査した全70地点のうち2014年度では65.7 %、2015年度では90.0%の地点において0.02 mg/L未満であった。また、LAS濃度の年間平均値が0.05 mg/L以上の地点は、全2014年度では11.4 %、2015年度では1.4 %の地点であった。2014年度は、全ての地域で春季及び夏季にLAS濃度の最大値及び地域平均値が高く、特徴的な季節変動を示した。一方、2015年度は、LAS濃度の顕著な季節変動はなかった。2014年度のLAS濃度の季節変動の要因として、降水量及び河川流量の影響が示唆された。

[キーワード: LAS、河川、河川流量、降水量]

1 はじめに

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(以下 LAS とする。)は、洗剤原料であり、2014 年度 PRTR データによるとその排出量の約 6 割が家庭における洗濯用・住居用洗剤の使用によるものと推定されている¹⁾。そのため環境中での検出例も多く、毒性情報に基づく水生生物に対する影響を考慮し²⁾、2012 年度に水生生物の保全に係る水質環境基準(以降、水生生物環境基準とする。)に追加された。これを受けて福岡県では、重点施策として 2014 年度より公共用水域の類型指定事業を進めており、基礎資料として県内の LAS 動態の知見が必要とされている。

そこで、本研究では 2014 年度より実施している LAS の公共用水域常時監視測定結果を基に、県内各地域の特性、変動を明らかにするとともに、その要因を考察した。

2 研究方法

2・1 調査地点及び調査期間

調査地点は、県内の公共用水域のうち河川に設定され、福岡県が測定を実施している環境基準点(豊前海流入河川(21 地点)、遠賀川水系河川(6 地点)、筑前海流入河川(15 地点)、博多湾流入河川(4 地点)、筑後川水系河川(7 地点)、矢部川水系河川(8 地点)、大牟田市内河川(9 地点)、合計 70 地点)を対象とした。調査は、2014 年度及び 2015 年度にそれぞれ 4 回(2014 年度は、5、7、11 及び 1 月、2015 年度は、5、7、10 及び 1 月)、季節毎に行った。試料水は、ポリエチレンビンに採取して実験室に持ち帰った。

2・2 分析方法及び使用機器

LAS は、アルキル鎖が C₁₀~C₁₄ の 5 同族体を対象とし、標準物質として陰イオン界面活性剤混合標準液(和光純薬工業(株)製)をメタノールで希釈し、使用した。また、内部標準物質として、p-n-オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液(和光純薬工業(株)製)を同様に希釈し、使用した。水は、関東化学(株)製の LCMS 用試薬を使用した。メタノール及びアセトニトリルは、和光純薬工業(株)製の LCMS 用試薬を使用した。

分析は、環境省告示第 59 号付表 12 に基づき固相抽出-質量分析法により LAS を測定した。固相抽出カラムは、GL サイエンス(株)製 InertSep mini RP-1 を使用した。液体クロマトグラフ質量分析計は、日本ウォーターズ(株)製 Quattro micro API を使用し、それぞれ表 1 及び表 2 に示す LC 条件及び MS 条件により測定した。

測定結果は、5 同族体の値を環境省環境管理局水環境部長通達(以降、通達とする。)³⁾に従い数値処理し、合計値として LAS 濃度を求めた。

表 1 LC 条件

Column	Inertsil C8-4(3 µm, 2.1mm i.d. × 150 mm) A: 0.1 % Formic acid, 50mM Ammonium acetate in water
Mobile phase	B : Acetonitrile A:B=45:55
Column temp.	40 °C
Flow rate	0.2 ml/min
Injection vol.	10 µl

表2 MS条件

Capillary voltage	0.5 kV		
Cone voltage	60 kV		
	Compounds	(m/z)	(eV)
Monitor ion (m/z)	LAS-C8	269 > 183	35
	LAS-C10	297 > 183	35
&	LAS-C11	311 > 183	35
	LAS-C12	325 > 183	35
Collision energy (eV)	LAS-C13	339 > 183	40
	LAS-C14	353 > 183	40

3 結果及び考察

3・1 県内河川のLAS濃度

測定結果について、地域毎、年度毎にその最小値及び最大値並びに総検体数に対する検出検体数を検出率(%)として表1に示した。LASの定量下限値は、最も厳しい水生生物環境基準の0.006 mg/Lの1/10とした。また、通達に従って調査地点毎にLAS濃度の年間平均値を算出し、水生生物環境基準を参考に設定した5濃度階級に分け、それぞれに属する地点数として同表に示した。

県内のLAS検出状況は、筑後川水系河川を除き、検出率が85.7~100%であり、8割以上の検体で検出された。一方、筑後川水系河川の検出率は、60.7~75.0%となっており、他の地域より10~20%ほど検出率が低かった。検出されたLASの最大値は、0.0016~0.53 mg/Lと大きく異なっており、いずれの地域も2015年度より2014年度が高かった。また、1980年代に報告された兵庫県⁴⁾や大阪府⁵⁾の河川水中LAS濃度範囲は、それぞれ0.004~2.5 mg/L、0.019~1.4 mg/Lであり、本調査の方が最小値、最大値共に

低かった。これは水処理によるLAS除去率(89~96%)¹⁾が⁶⁾が高く、福岡県の汚水処理人口普及率も90.5%(2014年度末)⁷⁾まで向上しているため、報告年代よりLAS排出量が低下しているためと考えられる。

次に、各地点のLAS濃度の年間平均値(以降LAS年間平均値とする。)について、水生生物環境基準の最も厳しい基準値(生物特A)に相当する0.02 mg/L未満の地点数を中心に地域毎に考察を行った。

豊前海流入河川のLAS年間平均値は、2014年度では21地点中16地点が0.02 mg/L未満であったが、1地点が0.05 mg/L以上の高い値であった。しかし、2015年度には20地点が0.02 mg/L未満となった。遠賀川水系では、2014年度には6地点中3地点が0.02 mg/L未満であったが、2015年度には全ての地点が0.02 mg/L未満となった。筑前海流入河川では、2014年度には15地点中10地点が0.02 mg/L未満であったが、2地点が0.05 mg/L以上の高い値であった。しかし、2015年度には13地点が0.02 mg/L未満となった。博多湾流入河川及び筑後川水系河川では、各年度とも全地点が0.02 mg/L未満であった。矢部川水系では、2014年度には8地点中6地点が0.02 mg/L未満であったが、2015年度には全ての地点が0.02 mg/L未満となった。大牟田市内河川では、2014年度に9地点中4地点が0.05 mg/L以上の高い値を示し、0.02 mg/L未満の地点はなかった。しかし、2015年度には5地点が0.02 mg/L未満となり、0.05 mg/L以上の地点も1地点となった。

結果をまとめると、2014年度では65.7%、2015年度では90.0%の地点においてLAS年間平均値が0.02 mg/L未満であり、過半数の調査地点が水生生物環境基準の生物特A

表3 LAS測定結果の概要

水域	年度	総検体数	検出率(%)	検出値の範囲		年間平均値の階級別地点数				
				最小値(mg/L)	最大値(mg/L)	0.05 mg/L以上	0.04 mg/L以上 0.05 mg/L未満	0.03 mg/L以上 0.04 mg/L未満	0.02 mg/L以上 0.03 mg/L未満	0.02 mg/L未満
豊前海流入河川 (21地点)	2014	84	91.7	0.0006	0.16	1	0	0	4	16
	2015	84	88.1	0.0006	0.034	0	0	0	1	20
遠賀川水系河川 (6地点)	2014	24	95.8	0.0006	0.085	0	1	0	2	3
	2015	24	95.8	0.0006	0.017	0	0	0	0	6
筑前海流入河川 (15地点)	2014	60	96.7	0.0006	0.21	2	0	1	2	10
	2015	60	91.7	0.0006	0.19	0	1	0	1	13
博多湾流入河川 (4地点)	2014	16	93.8	0.0006	0.040	0	0	0	0	4
	2015	16	93.8	0.0006	0.015	0	0	0	0	4
筑後川水系河川 (7地点)	2014	28	75.0	0.0006	0.0074	0	0	0	0	7
	2015	28	60.7	0.0006	0.0016	0	0	0	0	7
矢部川水系河川 (8地点)	2014	32	92.9	0.0006	0.20	1	0	0	1	6
	2015	32	85.7	0.0006	0.017	0	0	0	0	8
大牟田市内河川 (9地点)	2014	36	100	0.0010	0.53	4	2	1	2	0
	2015	36	100	0.0023	0.15	1	0	0	3	5

相当の値を満足した。一方、LAS 年間平均値が 0.05 mg/L 以上である地点は、2014 年度では 8 地点(全地点の 11.4%)、2015 年度では 1 地点(全地点の 1.4%)と少数であった。

地域的特徴として、豊前海流入河川、筑前海流入河川及び大牟田市内河川では、LAS 年間平均値が 0.05 mg/L 以上の地点を有し、且つ 2015 年度も 1~4 地点で LAS 年間平均値が 0.02 mg/L 以上であった。これらの地域では、福岡

県内では比較的流量の少ない河川が多く、また周辺環境も都市近郊の住宅地や農村部であり、生活排水等の影響を受けやすいと予想される。上野ら⁸⁾は、流量が少なく、下水放流口下流など生活排水の影響を受ける地点では LAS 濃度が比較的高くなることを報告しており、これらの地域でも同様の要因により LAS が検出されると考えられた。

一方、上述以外の地域(遠賀川水系河川、博多湾流入河

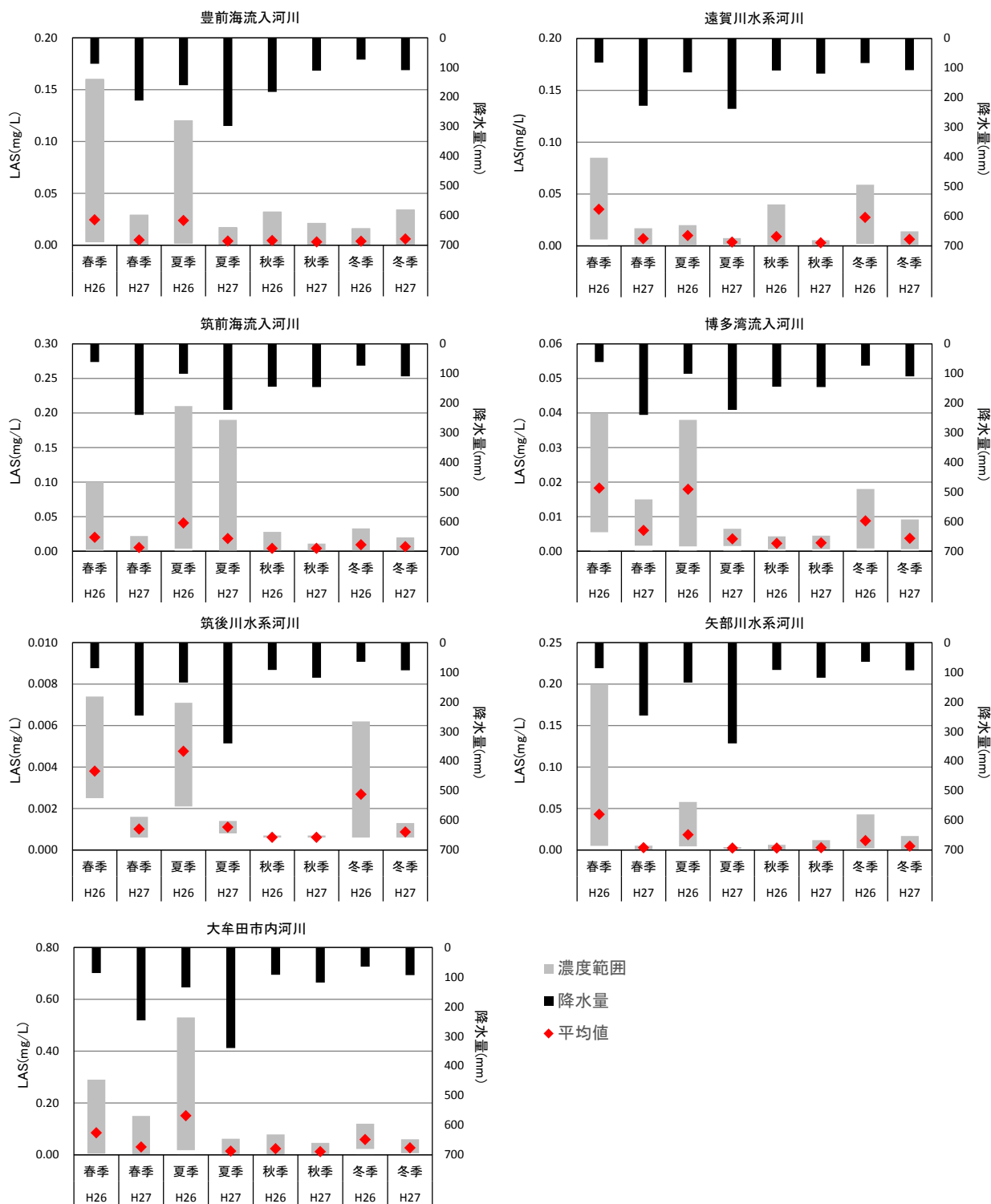


図1 年度及び季節別の各地域の LAS 濃度範囲、平均値及び採取前月の月間降水量

川、筑後川水系河川及び矢部川水系河川)では、2015年度に全ての地点でLAS年間平均値が0.02 mg/L未満であり、特に博多湾流入河川及び筑後川水系河川では2014年度より2年連続で0.02 mg/L未満であった。これらの地域の河川は、一級河川の支川や多々良川、宇美川など福岡県内では比較的流量が多く、生活排水の影響が小さくなり、LAS濃度が低くなるのが要因の一つと考えられた。

3・2 LAS濃度の季節変動

福岡県内におけるLAS濃度の変動を検討するために、調査結果を年度及び季節毎に整理し、地域毎にLAS濃度範囲と地域平均値を求め、グラフとして図1に示す。地域別に見ると、豊前海流入河川では2014年度の春季及び夏季にLAS濃度の最大値及び地域平均値が高く、その他はほぼ同程度である。遠賀川水系河川では、1年を通じてLAS濃度の最大値及び地域平均値とも2014年度値が高かった。筑前海流入河川では、2014年度の春季及び夏季に最大値及び地域平均値が高く、2015年度の夏季は2014年度と同等に高かった。博多湾流入河川、筑後川水系河川、矢部川水系河川及び大牟田市内河川では、2014年度の春季、夏季及び冬季に最大値及び地域平均値が高かった。

これらのLAS動態の特徴をまとめると、2015年度は各地域において1年を通じ同様な濃度範囲と地域平均値を示し、顕著な季節変動は見られなかった。一方、2014年度は全ての地域で春季及び夏季のLAS濃度の最大値及び平均値が高く、これに次いで冬季の値が高くなるという季節変動を示した。

表3の年平均値が0.02 mg/L未満の地点数は、博多湾流入河川及び筑後川水系を除く地域において、2014年度より2015年度の地点数が増加しており、全県的に2014年度のLAS濃度が高かったことを示していた。この原因は、上述のとおり2014年度の季節変動によるものと考えられる。

次に、この2014年度の季節変動の要因について以下のように考察を行った。LASは、主に家庭から排出され最終的に河川に達するとされ¹⁾、流域の世帯数についても年度間では増減がほぼないと考えられる。つまり、LASの排出源は限定され、排出負荷量はほぼ一定と考えられる。この場合、河川のLAS濃度はLAS排出負荷量を河川流量で除したものとなり、河川流量に反比例すると考えられる。河川流量については、データのある調査地点が少なく、検討できないことから、降水量とLAS濃度について考察を試みた。

各地域の降水量は、筑前海流入河川については福岡、豊前海流入河川については行橋、遠賀川水系河川については飯塚、その他地域については久留米のアメダス観測所の降水量データ⁹⁾を用いて検討した。福岡県では採水を月の上旬に行うので、採取時の河川流量は前月の降水量の影響を

受けたと考えられる。そこで、2014年度と2015年度の採取前月の月間降水量を図1のグラフの第2軸に示す。その結果、2014年度の春季及び夏季の降水量は、2015年度の25～54%程度と極端に少なかった。また、2014年度秋季の降水量は、2015年度と同程度であったが、2014年度冬季は2015年度の58～78%と若干少なかった。このことから2014年度の春季、夏季及び冬季の河川流量は、2015年度の同時期と比して減少し、その結果2014年度のLAS濃度が相対的に高めになると推察される。この推定は、2014年度のLAS濃度の季節変動とほぼ一致しており、降水量及び河川流量が河川のLAS濃度に影響を与える可能性を示唆している。

今回のようにLAS濃度は、様々な要因の影響を受ける可能性があり、その評価に際してはLAS濃度だけでなく、その他の要因を広く検討する必要があると思われる。

4 まとめ

- ① 福岡県内の河川のLAS濃度の年平均値は、2014年度は65.7%、2015年度では90.0%の地点において0.02 mg/L未満であった。
- ② 福岡県内の河川のLAS濃度の年平均値が0.05 mg/L以上である地点は、2014年度では11.4%、2015年度では1.4%の地点であった。
- ③ 2014年度は、全ての地域で春季及び夏季にLAS濃度の最大及び地域平均値が高く、特徴的な季節変動をした。一方、2015年度は、LAS濃度の顕著な季節変動はなかった。
- ④ LAS濃度の2014年度の季節変動の要因の一つとして、降水量及び河川流量の影響が示唆された。

文献

- 1) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省環境保健部環境安全課：平成26年度PRTRデータの概要、2016。
- 2) 中央環境審議会水質部会：水生生物の保全に係る水質環境基準の項目追加等について（第2次報告）、2012。
- 3) 環境省環境管理局水環境部長通達：環水企第92号、2001。
- 4) 古武家ら：陸水学雑誌、46(4)、279-286、1985。
- 5) 野中ら：水質汚濁研究、12(3)、194-200、1989。
- 6) 菊池幹夫、東海明宏：日本化学会誌、2、221-226、1992。
- 7) 国土交通省：平成26年度末の汚水処理人口普及状況について、http://www.mlit.go.jp/report/press/mizukokudo13_hh_000276.html
- 8) 上野ら：第50回日本水環境学会年会講演要旨集、589、2016。
- 9) 気象庁：各種データ・資料、<http://www.jma.go.jp/jma/menu/menureport.html>

(英文要旨)

Concentration of Linear Alkylbenzene Sulfonate in River Water from Fukuoka Prefecture

Nobuhiro SHIMIZU, Manabu KASHIWABARA, Toyokazu KOGA, Sayo MORIYAMA, Daisuke TSUCHIDA, Kazuhiro FUJIKAWA, Hiroshi KUMAGAI, Yuko ISHIBASHI, Gensei MATSUMOTO and Yoshito TANAKA

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,

Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan

Results from monitoring of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in rivers in Fukuoka Prefecture, were used to investigate patterns in the LAS concentrations. The average annual concentrations of LAS were less than 0.02 mg/L at 68.6 % of the sampling sites in 2014 and at 90.0 % of the sampling sites in 2015, and more than 0.05 mg/L at 11.4 % of the sampling sites in 2014 and at 1.4 % of the sampling sites in 2015. There was seasonal variation in the maximum and local averages of the LAS concentrations in 2014, with the concentrations increasing slightly in spring and summer than in the other seasons. By contrast, there was no seasonal variation observed in the LAS concentrations in 2015. Precipitation and river flow could have affected the seasonal variation of LAS concentrations in 2014.

[Key words; linear alkyl benzene sulfonate, river flow, precipitation]