

## 高速液体クロマトグラフィーによる 環境水中の蛍光増白剤の定量

江崎光洋<sup>1</sup>・古賀公泰<sup>1</sup>・松原英隆<sup>1</sup>

### Determination of Fluorescent Brightening Agents in Environmental Water with High Performance Liquid Chromatography

Mitsuhiro ESAKI, Kimiyasu KOGA and Hidetaka MATSUBARA

環境水中における洗剤由来の蛍光増白剤を, Sep-Pak フロリジルカートリッジカラムに液固抽出し高速液体クロマトグラフィーで分離定量する方法を検討した。その結果, 下水試料などのマトリックスに影響されない良好な結果が得られた。本分析法を用い, 福岡市内を流れる御笠川について FBA の環境調査を行った結果, FBA の濃度は  $0.21 \sim 11.0 \mu\text{g}/\text{l}$  であった。また, 下水処理プロセスにおける挙動調査を行った結果, FBA はおもに活性汚泥への吸着によって除去されていることがわかった。

**Key words** : 蛍光増白剤 fluorescent brightening agents, フロリジル Florisil, 環境水 environmental water, 下水処理 sewage treatment, 活性汚泥 active sludge, 高速液体クロマトグラフィー high performance liquid chromatography

#### I はじめに

市販の衣料用合成洗剤には, 界面活性剤やビルダー等の洗浄成分の他, 直接染料型の蛍光染料を配合しているものが多い。これは, 洗濯の際に衣類に染着し  $300 \sim 400 \text{ nm}$  付近の紫外線を吸収し,  $420 \text{ nm}$  前後の蛍光を発する性質を持っている<sup>1)</sup>。このように, 視覚的に繊維の白さを助長する働きを持っていることから蛍光増白剤 (Fluorescent Brightening Agents; 以下 FBA と略す) と呼ばれている。洗剤に配合される FBA としては, ビスチリルピフェニル誘導体の FB 351 や, ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジルスルホン誘導体の FB 71, FB 225 などが単独あるいは混合配合されている。洗濯時における未染着 FBA は, 界面活性

剤とともに生活排水として下水道, あるいは公共用水域へと排出されている。環境水中に排出される FBA は, MBAS や LAS 濃度と相関があるとの報告<sup>2,3)</sup>もあり, 界面活性剤の間接的な指標になるものと考えられる。環境水中における FBA の分析法としては, リン酸塩の添加<sup>4)</sup>や, 第 4 級アンモニウム塩を添加<sup>4,5)</sup>し, ODS 系カートリッジカラムに液固抽出後, 高速液体クロマトグラフィー (以下 HPLC と略す) で分離定量する方法が報告されている。しかし, これらの方法を下水試料などに適用した場合, 共存する妨害物質等のマトリックスにより FBA の回収率は  $0 \sim 45\%$  と大きく低下した。

このようなことから, FBA を Sep-Pak フロリジルカートリッジカラムに液固抽出し, HPLC で分離定量する方法を検討した。また, 環境中における洗剤由来の FBA の挙動と濃度分布を把握するため, 福岡市内を流れる御笠川とその支流についての分析調査, 及び下水

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

処理過程における FBA の挙動について調査を行った。

## II 材料および方法

### 1. 試料

#### 1) 環境水試料

海水試料は博多湾中部海域沿岸で採水し、河川試料は御笠川の支流を含め、上流から下流まで9地点で採水を行った。また、下水試料は福岡市 A 下水処理場の B 系列において、処理プロセスに沿って採水を行った。

#### 2) 合成洗剤試料

市販のコンパクト粉末洗剤3社6品目を用いた。

### 2. 器具および装置

#### 1) 紫外線ランプ:

VILBER LOURMAT 社製  
VL-30 L 型 (365 nm - 30 W)

#### 2) マイクロチューブポンプ:

東京理化学器械製 MP-3 型

#### 3) 高速液体クロマトグラフ

ポンプ: 島津 LC-9 A

インジェクタ: レオダイン 7125

カラム: Inertsil ODS 2

(ID 4.6 × 250 mm)

ガスクロ工業製

① 紫外検出器: 日本分光 870 - UV

② 蛍光検出器: 日本分光 820 - FP

\* (① → ②) の順で直列に配管した)

#### 4) 全有機炭素測定装置: 島津 TOC 500 型

### 3. 試薬

#### 1) アセトニトリル, メタノール

: 和光純薬 (高速液体クロマトグラフ用)

#### 2) 塩化ナトリウム, リン酸二水素ナトリウム: 特級

#### 3) セルロースパウダー: MERCK 社製

#### 4) ジメチルスルホオキシド

: 和光純薬製 (蛍光分析用純溶媒)

#### 5) Sep-Pak フロリジルカートリッジ

: Waters 社製

#### 6) 0.45 μm カートリッジフィルター

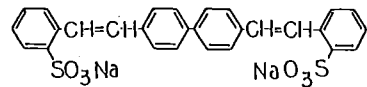
: アドバンティック製

#### 7) FBA 標準試料

FB 351 (trans), 及び FB 225 (trans) は標準試薬として市販されていないため、製造業者であるチバガイギー(株)、日本化薬(株)からの試供品を用いた。FB 71 (trans) は和光純薬の衣料用合成洗剤試験品を用いた。

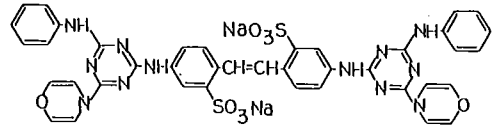
図-1 にその化学構造を示す。

一方, FB 71 や FB 225 などのスチルベン系の FB



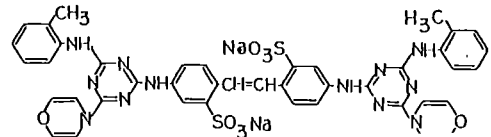
C.I.No.FB351

disodium 4,4'-bis (2-sulfo-styryl) biphenyl



C.I.No.FB71

disodium 4,4'-bis [(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl) amino] stilbene-2,2'-disulfonate



C.I.No.FB225

disodium 4,4'-bis [(4-toluidino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl) amino] stilbene-2,2'-disulfonate

図-1 FBA の化学構造

[trans 体標準品 0.05 g]

メタノール 500 ml に溶解

N<sub>2</sub> 気流中で 24 時間紫外線照射  
(UV 365 nm 30 W)

GF / C でろ過

ロータリーエバポレーターで蒸発乾固

約 20 ml の水で溶解

セルロースパウダー 5 g 添加

一晩放置

GF / C でろ過

凍結乾燥

[cis 体粉末]

繰り返す

図-2 紫外線照射による cis 体の調製

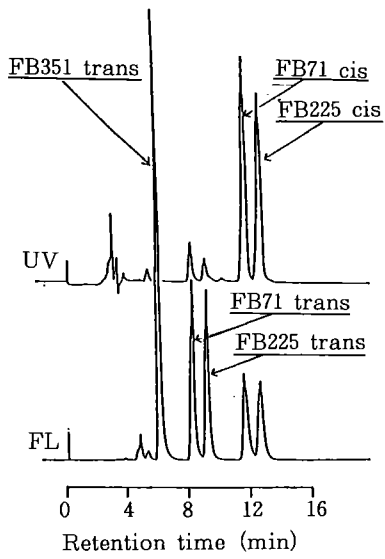


図-3 FBA 標準溶液の HPLC クロマトグラム

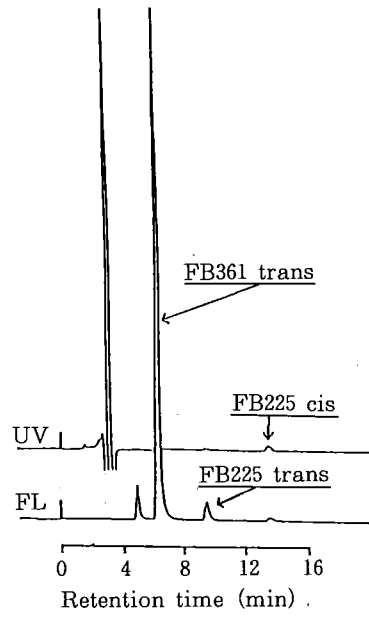


図-4 市販洗剤 (D) の HPLC クロマトグラム

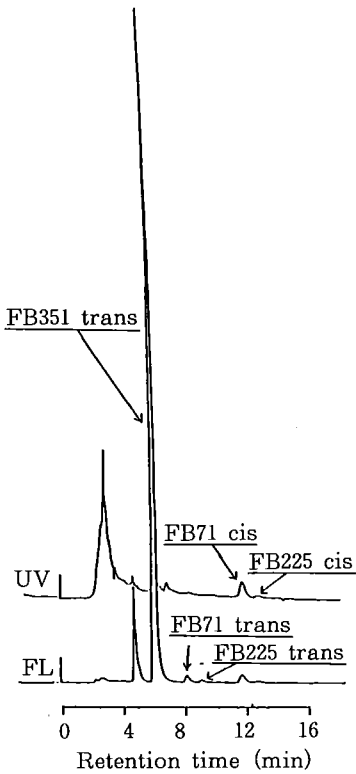


図-5 生水試料の HPLC クロマトグラム

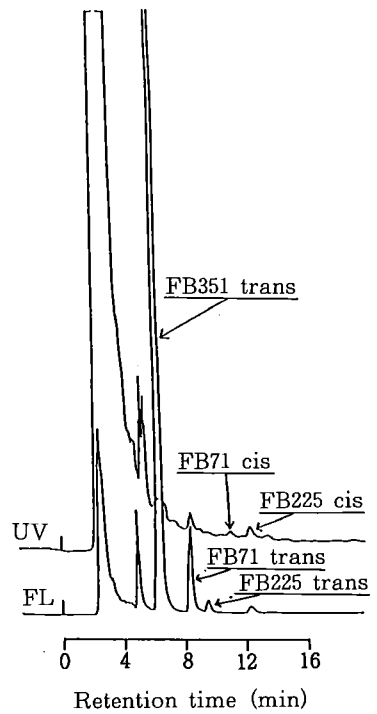


図-6 活性汚泥試料の HPLC クロマトグラム

A は紫外線による trans - cis 互変性<sup>9)</sup>があり、環境中に排出された trans 体は紫外線の光エネルギーによって蛍光性の低い cis 体へと変化する<sup>20)</sup>。このことから、環境中における両異性体を分離定量するため、F B 71、及び F B 225 の trans 体については、W. T. Weller の方法<sup>9)</sup>に準じて紫外線照射による cis 体の調整、及び確認を行った。図-2 にその操作フローを示す。F B A の trans 体標準品 3 種類、及び調整によって得られた 2 種類の cis 体は、ジメチルスルホオキシドに溶解させ、それぞれ 1000 mg/1 溶液としたあと H P L C 溶離液で順次希釈し、5 種混合標準溶液とした。図-3 に標準溶液の H P L C クロマトグラムを示す。

尚、スチリルビフェニル系の F B 351 は構造内に 2 つのエチレン結合を持ち、trans - trans、trans - cis、cis - cis の 3 異性体の存在が考えられるが、今回の紫外線照射法においては異性体の確認は出来なかった。

#### 4. 分析方法

##### 1) 環境水試料

試料水を 0.45  $\mu$ m のガラス繊維ろ紙でろ過したあと、0.05 mol 濃度となるように塩化ナトリウムを添加した。これを、あらかじめ 0.05 mol 一塩化ナトリウム溶液で飽和させた Sep - Pak フロリジルカートリッジに負荷 (10 ml/分) し、液固抽出を行った。メチルアルコール 10 ml で F B A を溶出した後、ロータリーエバポレータで濃縮乾固し H P L C の溶離液で定容とした。さらに、0.45  $\mu$ m のカートリッジフィルターでろ過したものを H P L C 試料液とした。この試料液 10  $\mu$ l を H P L C に注入し、保持時間とピーク高さによる絶対検量線法を用い F B A を定量した。表-1 に H P L C の条件を示す。

表-1 H P L C 分析条件

Column	: Inertsil ODS-2 (ID 4.6 $\times$ 250mm, 5 $\mu$ m)
Column Temp	: Ambient
Mobile phase	: 15.9m M - NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CN (63:37)
Flow rate	: 1.0ml / min
Detector	: FI / Ex = 360nm Em = 435nm : UV / 280nm 0.005AUFS
Inject. Vol.	: 10 $\mu$ l

##### 2) 活性汚泥試料

採取した活性汚泥は、速やかに水層と汚泥層とに分別

し、水層は 1) の方法で分析を行った。汚泥層は、さらに高速遠心分離によって濃縮を行い、暗所で風乾ののち粉碎した。この試料 1 g にメタノール 40 ml を加えて振り混ぜ、F B A を抽出した。静置後、上澄液を別の容器に取り、再びメタノール 40 ml を加えて同様の操作を行い、上澄液を先の容器に合わせた。このメタノール抽出液を 0.45  $\mu$ m のガラス繊維ろ紙でろ過後、ロータリーエバポレータで濃縮乾固し、以下環境水試料と同様の操作を行った。

##### 3) 洗剤試料

洗剤 100 mg にメタノール 50 ml を加えて振り混ぜ、静置後、上澄液を H P L C 溶離液で順次希釈した。

なお、F B A の分析にあたっては、操作中の光による trans 体・cis 体の相互異性化を考慮し、操作は出来るだけ直射光を避けた場所で行った。

##### 4) MBAS, TOC

JIS - K 0102 工場排水試験方法<sup>20)</sup>に準じ、M B A S はメチレンブルー吸光光度法で、T O C は試料を超音波処理したあと塩酸性とし、N<sub>2</sub>ガスで 15 分間バージした後、T O C 分析装置で定量した。

### III 結果及び考察

#### 1. F B A 液固抽出条件の検討

環境水中における F B A の濃縮捕集方法としては、これまで Sep - Pak C<sub>18</sub>などの ODS カートリッジカラムを用いた液固抽出法が報告されている。安部ら<sup>4)</sup>は、河川水試料に過塩素酸テトラエチルアンモニウムを添加、辻ら<sup>2)</sup>は、リン酸二水素ナトリウムを添加した後、それぞれ Sep - Pak C<sub>18</sub>カートリッジに吸着する方法を報告している。しかし、これらの方法を下水試料に適用した場合、共存する妨害物質等の影響により F B A の回収率は 0 ~ 45% と大きく低下した。松原ら<sup>13)</sup>は、環境水中の極性有機化合物の回収に NaCl 添加によるフロリジル液固抽出を行い、良好な結果を得ている。そこで、水中の F B A を Sep - Pak フロリジルに吸着捕集させるため、NaCl 濃度の検討を行った。その結果を表-2 に示す。

表-2 によると、F B 351 の trans 体では NaCl が 0.05 mol 以上で、96 ~ 97% の回収率が得られた。F B 71 及び F B 225 の trans 体の場合、分析操作中に cis 体への異性化が起こったものと思われ、見掛の回収率は低くなった。逆に cis 体の場合、添加量以上が検出されたことになり、回収率も大幅に増加した。しかし、trans 体・cis 体の合計量から考えると、NaCl が 0.05 mol 以上で 92 ~ 98% の回収が得られたことになり、

trans 体の 3～4 割が cis 体へと転化したものと考えられる。このことから、液固抽出における NaCl の濃度は 0.05 mol とした。

## 2. 環境試料を用いた FBA 添加回収実験

環境水中のマトリックスによる影響を調べるため生水、河川水、及び海水試料を用い、FBA の添加回収実験を行った。結果を表-3 に示す。

表-2 フロリジル液固抽出における NaCl 添加濃度の影響

FBA added 1 $\mu$ g (n=3)		Recovery of FBA to distilled water						
		FB351 trans (%)	FB71 trans (%)	FB71 cis (%)	FB71 total* (%)	FB225 trans (%)	FB225 cis (%)	FB225 total* (%)
NaCl mol	0	19	52	55	54	55	59	57
	0.001	41	52	101	76	55	103	79
	0.005	59	53	137	95	54	134	94
	0.01	87	56	141	98	58	138	98
	0.05	96	62	124	93	63	122	92
	0.1	97	62	128	95	64	128	96

\* ) trans, cis 体の平均回収率

表-3 環境水を用いた FBA の添加回収実験

Sample Vol. 100ml		FB351 trans	FB71 trans	FB71 cis	FB71 total*	FB225 trans	FB225 cis	FB225 total*
Sewage water	present ( $\mu$ g)	0.67	tr	tr	tr	tr	tr	tr
	added ( $\mu$ g)	1.0	10.0	10.0	20.0	10.0	10.0	20.0
	found ( $\mu$ g)	1.72	7.80	13.6	21.4	7.88	13.3	21.2
	recovery (%)	105	78	136	107	79	133	106
	RSD% (n=3)	1.0	1.7	4.4	—	1.3	4.3	—
River water	present ( $\mu$ g)	0.25	tr	tr	tr	tr	tr	tr
	added ( $\mu$ g)	1.0	10.0	10.0	20.0	10.0	10.0	20.0
	found ( $\mu$ g)	1.29	6.55	13.5	20.0	6.75	13.4	20.2
	recovery (%)	104	66	135	100	68	134	101
	RSD% (n=3)	0.3	3.0	4.4	—	3.0	4.7	—
Sea water	present ( $\mu$ g)	0.006	tr	tr	tr	tr	tr	tr
	added ( $\mu$ g)	1.0	10.0	10.0	20.0	10.0	10.0	20.0
	found ( $\mu$ g)	0.92	5.71	10.6	16.3	5.96	10.9	16.9
	recovery (%)	91	57	106	82	60	109	84
	RSD% (n=3)	5.7	9.0	9.3	—	9.4	10	—

\* ) 回収率は trans, cis 体の平均回収率

FB 351 の trans 体は、各試料とも 91 ~ 105 % と良好な回収率が得られた。FB 71 及び FB 225 の trans 体は、先の結果と同様に操作中の光によって cis 体への異性化が起こったものと思われ、見掛の回収率は 57 ~ 79 % と低くなった。しかし、両者の cis 体回収率は 106 ~ 136 % と増加しており、trans, cis 両異性体の合計量から考えると、生水、及び河川試料で 100 ~ 107 % と良好な回収率が得られたことになる。また、海水試料については 82 ~ 84 % の回収率であった。相対標準偏差については、各物質とも生水、及び河川試料で 5 % 未満と良好な再現性が得られたが、海水試料では 10 % 前後と若干のばらつきが認められた。

一般に FBA の分析は trans 体・cis 体の相互異性化を防ぐため、暗室もしくは 450 nm 以下の紫外線をカットしたイエローライトのもとで行われている。今回、通常の実験室内で操作を行ったため、FB 71 及び FB 225 において cis 体への異性化が顕著に現れた結果となった。しかし、環境中での FBA は光エネルギーにより trans 体・cis 体が相互に異性化しているものと考えられ、それぞれの異性体の分別定量より、その総量が問題

225 については trans 体・cis 体の合計量について考えることとした。

### 3. 市販洗剤中の FBA の定量

洗剤中の FBA の配合量を把握するため、市販されている粉末コンパクト洗剤の中から、3 社 6 品目について FBA の分析を行った。結果を表-4 に、洗剤試料の HPLC クロマトグラムを図-4 に示す。

表-4 市販粉末コンパクト洗剤中の FBA

メーカー	商品名	FB351 (%)	FB71 (%)	FB225 (%)	Total (%)
L 社	D	0.083	—	0.063	0.146
L 社	H	0.095	—	—	0.095
K 社	Z	0.066	0.26	—	0.326
K 社	A	0.087	0.26	—	0.347
K 社	B	0.071	0.29	—	0.361
P 社	L	0.087	0.38	—	0.467

表-4 によると、FB 351 は 6 種類の洗剤すべてから検出され、0.071 ~ 0.095 % の割合で配合されていた。FB 71 は 4 種類の洗剤から検出され、配合割合は 0.26 ~ 0.38 %、FB 225 は 1 種類の洗剤から検出され、配

合割合は 0.063 % であった。このように洗剤中の FBA は、FB 351 の単独、あるいは FB 71、FB 225 との混合配合であることが確認された。また、各 FBA の合計量としては、0.095 ~ 0.47 % の配合量であった。

### 4. 御笠川流域における FBA の定量

河川における洗剤由来の FBA の挙動、及びその濃度を把握するため、福岡市の主要河川の一つである御笠川について環境調査を行った。採水地点は、御笠川の支流を含め上流から河口に至るまでの 9 地点を選んだ。また、御笠川中流域には、福岡市をはじめ春日市、大野城市、筑紫野市、太宰府市、那珂川町の 6 自治体の下水処理を受け持つ M 流域下水道終末処理場があり、約 16 万 m<sup>3</sup>/日の処理水を放流している<sup>13)</sup>。このため、同終末処理場の放流水についても調査を行った。調査項目は FBA の他、生活排水の指標として MBAS、TOC の測定も行った。図-7 に採水地点を、表-5 にその調査結果を示す。

御笠川の源流付近である地点①は、生活排水の影響が少なく FBA 濃度も 0.21 µg/l と低い値であった。地点②、及び③は住宅街を流れる御笠川支流の小河川である。特に地点②の高雄川は、TOC 8.6 mg/l、MBAS 0.76 mg/l と生活排水の影響が顕著に現れており、FBA も 11.0 µg/l と今回の河川調査の中で最高値を示した。各 FBA の検出割合としては、FB 351 が 39%、FB 71 が 53%、FB 225 が 8% であった。高雄川合流後の地点④、及び地点⑥の牛頸川ではそれぞれ 3.69 µg/l、3.41 µg/l、の FBA が検出された。各 FBA の検出割合をみると、上流の地点②でのそれと同様なものであり、両地点とも FB 71 が 50% 以上を占めていた。また、牛頸川合流後の地点⑤、及び地点⑦の諸岡川における FBA はそれぞれ 4.27 µg/l、4.44 µg/l と上流域に比べ若干上昇したが、検出割合は上流域におけるそれと同様なものであった。

M 流域下水道終末処理場の処理水は、御笠川と諸岡川の合流点付近に放流されている。同処理場放流水の FBA は 8.91 µg/l であり、各 FBA は検出割合は FB 351 が 68%、FB 71 が 23%、FB 225 が 9% であり、河川上流域における FBA の検出割合と比べて FB 351 の検出割合が高かった。また、TOC は 11 mg/l、MBAS は 0.06 mg/l であり、標準活性汚泥法による処理水としては一般的な値であった。諸岡川、及び下水処理水の合流を受けた地点⑧の FBA は 5.42 µg/l であった。各 FBA の検出割合をみると FB 351 が 66%、FB 71 が 27%、FB 225 が 7% であり、M 処理場放流水と同様に FB 351 の検出割合が高かった。また、上流域と比べ TOC 濃度は 9.0 mg/l

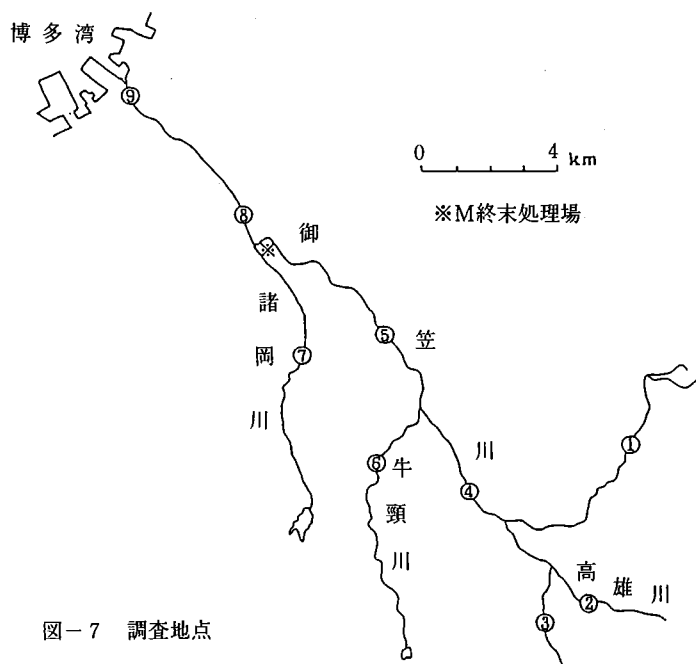


図-7 調査地点

表-5 御笠川流域における調査結果

採水地点	FB351 trans ( $\mu\text{g}/1$ )	FB71 Total ( $\mu\text{g}/1$ )	FB225 Total ( $\mu\text{g}/1$ )	FBA Total ( $\mu\text{g}/1$ )	MBAS ( $\text{mg}/1$ )	TOC ( $\text{mg}/1$ )
1	0.21	tr	tr	0.21	0.04	4.0
2	4.33	5.81	0.87	11.0	0.76	8.6
3	1.65	1.53	0.30	3.48	0.29	5.8
4	1.50	1.89	0.30	3.69	0.25	6.9
5	1.51	2.36	0.40	4.27	0.27	7.1
6	1.28	1.83	0.30	3.41	0.33	5.0
7	1.75	2.09	0.60	4.44	0.27	6.7
8	3.56	1.46	0.40	5.42	0.13	9.0
9	2.95	1.39	0.40	4.74	0.19	8.4
M処理場 放流水	6.10	2.02	0.79	8.91	0.06	11

1と上昇したが、逆にMBAS濃度は $0.13\text{mg}/1$ と低下した。これは、御笠川の流量（平水流量）における下水処理水の占める割合が53%<sup>12)</sup>と高いためと思われる。御笠川河口の地点⑨においても、若干の濃度低下はあったものの、各FBAの検出割合はそれぞれ62%、29%、9%と、地点⑧と同様なものであった。

このように、地点①から地点⑦におけるFBA濃度は $0.21\sim 11.0\mu\text{g}/1$ であり、3種類のFBAの検出割合はFB351が約40%、FB71が約50%、FB225が約10%であった。また、M終末処理場の処理水、及びその影響を受けた地点⑧、⑨におけるFBAの検出割合はFB351が約65%、FB71が約26%、

F B 225 が約 8 % であった。このことから、F B 351 及び F B 225 は、下水処理過程における生物処理では分解されにくいのではないかと思われた。また、御笠川流域における 9 地点の F B A 濃度と M B A S 濃度との関係について調べたところ、両者には  $r = 0.87$  と高い正の相関が認められ、F B A は環境水域における界面活性剤の間接的な指標となるものと思われた。さらに、T O C 濃度との関係においても  $r = 0.74$  と正の相関が認められた。

### 5. 下水処理プロセスにおける F B A の挙動

御笠川流域における F B A 調査の結果、中流域に放流口をもつ M 終末処理場の放流水の F B A 濃度は  $8.9 \mu\text{g}/\text{l}$  と比較的高い値であった。片山ら<sup>13)</sup>は活性汚泥による F B A の生分解試験を行い、F B 225 及び F B 351 は共に生分解性が悪く、特に F B 351 は著しく悪いと報告している。このことから、実際の下水処理過程における F B A の生分解性等を調べるため、福岡市 A 下水処理場の B 系列においてその挙動調査を行った。図-8 に同処理系列の概略及び採水ポイントを示す。また、表-6 に当日の処理状況を示す。

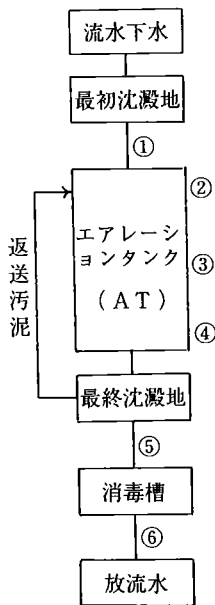


図-8 A 下水処理場 B 系列の概略及び採水ポイント

#### 1) 活性汚泥試料における F B A の添加回収実験

エアレーションタンク (以下 A T と略す) 内における活性汚泥中の F B A 調査に先立ち、乾燥活性汚泥試料を用いた F B A の回収実験を行った。すなわち、乾

表-6 A 下水処理場 B 系列の当日処理状況

流入水量	153500	$\text{m}^3/\text{日}$
最初沈澱地滞留時間	2.95	時間
A T 滞留時間	2.62	時間
最終沈澱地滞留時間	2.49	時間
送風倍率	1.76	倍
返送率	57.5	%
余剰汚泥引抜量	2001	$\text{m}^3/\text{日}$
塩素注入率	1.57	ppm

燥汚泥試料に 5 種の F B A 標準試料を添加し、メタノール 40 ml で 2 回抽出を行い、その回収率を調べた。その結果を表-7 に示す。

F B 351 (trans) の乾燥汚泥からの回収率は 92 % と良好な結果が得られた。F B 71, 及び F B 225 は cis-trans 異性化が起こったものと考えられ、trans 体検出量が高くなった。しかし、両異性体の総量を見ると F B 71 で 94 %, F B 225 で 75 % の回収率が得られた。

#### 2) 処理過程における F B A の挙動

生下水試料としては、最初沈澱地流出水を用いた。A T は入口から出口までの 3 ケ所、次いで最終沈澱地流出水、消毒後の放流水の順で採水を行った。また、それぞれの採水ポイント間には表-6 に示したように数時間の滞留時間があるが、今回は試料採取時のタイムラグは考慮せずに調査を行った。結果を表-8 及び図-9 に、生下水及び活性汚泥試料の H P L C クロマトグラムを図-5, 6 に示す。

最初沈澱地流出水における F B 351 (trans) は  $14.5 \mu\text{g}/\text{l}$ , F B 71 は  $4.8 \mu\text{g}/\text{l}$ , F B 225 は  $2.8 \mu\text{g}/\text{l}$  であり、合計  $22.1 \mu\text{g}/\text{l}$  の F B A が検出された。駒城ら<sup>15,16)</sup>は、F B A の衣類への染色効率を調べるためバンドルテストを行い、その物質収支について報告している。それによると、およそ 50 % の F B A が衣類に染着し、残りの 50 % が排出されるとしている。今回、F B 351 が  $14.5 \mu\text{g}/\text{l}$  と他の F B A と比べて高い濃度で検出された。この原因として、洗剤に用いられる 3 種類の F B A の中で最も配合量の多い F B 71, 及び配合量は少ないが F B 71 と化学構造の酷似する F B 225 は、共に水への溶解性が低いため洗濯液中では懸濁した状態で存在している。このため、下水道の管渠内や最初沈澱地において沈降したものと推定される。逆に F B 351 は水への溶解性が高く、沈降等の影響を受けなかったものと考えられる。

A T 入口における活性汚泥混合液の水相 F B A 濃度



は 32.8  $\mu\text{g}/\text{l}$ , AT 中域では 18.5  $\mu\text{g}/\text{l}$ , AT 出口では 12.5  $\mu\text{g}/\text{l}$  と徐々に低くなり, 入口から出口までの FBA 除去率は 62% であった。AT 入口濃度が最初沈澱地流出水に比べて高く検出された原因として, 入口付近にある返送汚泥流入口による影響などが考えら

れた。AT における水相の除去率を 3 種の FBA についてみると, FB 351 が 69%, FB 71 が 51%, FB 225 が 61% であった。活性汚泥混合液の汚泥相 FBA 濃度は, AT 入口が 63.9  $\mu\text{g}/\text{l}$ , AT 中域が 66.6  $\mu\text{g}/\text{l}$ , AT 出口が 72.7  $\mu\text{g}/\text{l}$  と徐々に高くなって

表-7 活性汚泥試料を用いた FBA の添加回収試験

		FB351 trans	FB71 trans	FB71 cis	FB71 total*	FB225 trans	FB225 cis	FB225 total*
dry	present ( $\mu\text{g}$ )	4.18	6.16	0.43	6.59	0.88	0.81	1.69
active	added ( $\mu\text{g}$ )	1.00	10.0	10.0	20.0	10.0	10.0	20.0
sludge	found ( $\mu\text{g}$ )	5.10	20.3	5.20	25.5	12.0	4.62	16.6
	recovery (%)	92	141	48	94	111	38	75

\* ) 回収率は trans, cis 体の平均回収率

表-8 A 下水処理場 B 系列における FBA 調査

採 水 地 点	FB351 trans				FB71 Total				FB225 Total				FBA Total				MLSS 活性汚泥 混合液
	水相	汚泥 相	活性汚泥 混合液	乾燥 汚泥	水相	汚泥 相	活性汚泥 混合液	乾燥 汚泥	水相	汚泥 相	活性汚泥 混合液	乾燥 汚泥	水相	汚泥 相	活性汚泥 混合液	乾燥 汚泥	
	(a)	(b)	(c)		(a)	(b)	(b)		(a)	(b)	(c)		(a)	(b)	(c)		
	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\text{mg}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\text{mg}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\text{mg}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\text{mg}/\text{kg}$	$\text{mg}/\text{l}$
①	14.5	-	-	-	4.8	-	-	-	2.8	-	-	-	22.1	-	-	-	-
②	17.5	23.6	41.1	15.7	10.2	32.7	42.9	21.8	5.1	7.6	12.7	5.0	32.8	63.9	96.7	42.6	1500
③	10.5	25.6	36.1	17.1	5.5	32.6	38.1	21.8	2.5	8.4	10.9	5.6	18.5	66.6	85.1	44.4	1500
④	5.5	30.5	36.0	20.6	5.0	33.5	38.5	22.7	2.0	8.7	10.7	5.9	12.5	72.7	85.2	49.2	1480
⑤	4.8	-	-	-	2.8	-	-	-	2.0	-	-	-	9.5	-	-	-	-
⑥	4.2	-	-	-	2.2	-	-	-	1.7	-	-	-	8.0	-	-	-	-

注) MLSS<sup>®</sup> : Mixed Liquor Suspended Solids (活性汚泥混合液中の汚泥濃度)

a) AT 採水地点②~④は, 活性汚泥混合液中の水相 FBA 濃度

b) 活性汚泥混合液 1 リットル中の MLSS に含まれる FBA 量 (活性汚泥混合液中の汚泥相濃度)

c) 活性汚泥混合液中の総 FBA 濃度 (水相+汚泥相)

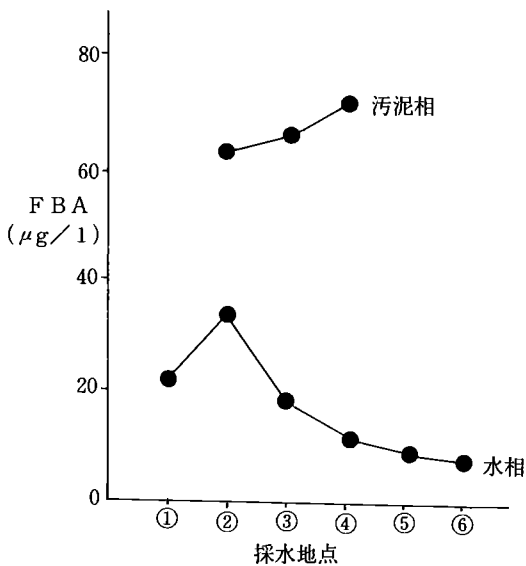


図-9 下水処理過程における FBA の挙動

おり、水相の FBA が汚泥と接触し吸着されていったものと思われる。また、活性汚泥混合液の除去率をみると、F B 351 で 12%、F B 71 が 10%、F B 225 が 16% であった。このことから、AT における FBA の濃度減少は、活性汚泥への吸着がほとんどであり、生物分解による FBA の濃度減少は 10～15% 程度であると推定される。また、乾燥活性汚泥中の FBA 濃度は入口で 42.6 mg/kg、中域で 44.4 mg/kg、出口で 49.2 mg/kg であり、汚泥相同様、徐々に増加していた。

AT を出た活性汚泥混合液は最終沈殿地で沈降分離され、その上澄液は塩素処理を施されて環境中へ放流される。最終沈殿地流出水の FBA 濃度は 9.5 μg/l であり、塩素処理後の放流水は 8.1 μg/l であった。当日の処理状況によると塩素注入率は 1.57 ppm であり、FBA は下水処理過程における塩素消毒程度ではほとんど分解しないものと思われた。

このように、下水処理過程における FBA の挙動調査を行った結果、FBA はおもに活性汚泥への吸着によって除去されているものと思われた。また、放流前の塩素処理による FBA の分解はほとんどないものと考えられた。

#### 7. まとめ

- 1) Sep-Pak フロリジルカートリッジを用い、環境水中における洗剤由来の FBA を定量する方法を検討した。添加回収実験の結果、生下水などのマトリクスの影響が大きい試料についても良好な回収率が得られた。
- 2) 本分析法を用い御笠川流域の FBA 調査を行った結果、その濃度は 0.21 μg/l～11.0 μg/l であり、

特に上流域における小河川で高く検出された。また、FBA と MBA との関係調べたところ  $r = 0.87$  と高い正の相関が得られた。また、TOC との関係でも  $r = 0.74$  と正の相関が認められた。このようなことから、FBA は環境水域における界面活性剤の間接的な指標となるものと思われた。

3) 下水処理過程における FBA の挙動を調査した結果、FBA はおもに活性汚泥への吸着によって除去されているものと考えられた。また、放流前の塩素処理程度では、ほとんど分解しないものと思われた。

活性汚泥は、後に余剰汚泥として汚泥処理系列に送られ、嫌気性消化処理を受けることになるが、今後は汚泥処理過程における FBA の挙動を調査してみたいと考えている。

本調査にあたり、FBA の標準試料を快く提供下さった住友化学(株)、日本化薬(株)、チバガイギー(株)の関係者の方々、及び神奈川県公害センターの安部主任研究員に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 化成品工業協会；蛍光増白剤「安全性の知識」
- 2) 辻清美，他；衛生化学，34，501～507，1988
- 3) 加藤邦夫，他；岐阜県公害研究所年報，11，40～43，1983
- 4) 安部明美，他；水質汚濁研究，6，399～405，1983
- 5) Mcpherson B. P.，他；J. Am. Oil Chem. Soc.，57，11，489～495，1981
- 6) W. T. Weller；J. Soc. Dyers Colour.，95，187～190，1979
- 7) 山下芳夫；有機合成化学，29，519～525，1971
- 8) 松尾昌季，他；日本化学会誌，10，1944～1966，1972
- 9) 鶴川昌弘，他；大阪府立公衆衛生研究所報，第 23 号，87～93，1985
- 10) 日本規格協会；工場排水試験方法 JIS-K 0102，1986
- 11) 松原英隆，他；第 23 回水質汚濁学会講演集，103～104，1989
- 12) 福岡市下水道局；福岡市の下水道（平成元年度版）
- 13) 片山倫子，他；家政学雑誌，33，124～128，1982
- 14) 日本下水道協会；下水試験方法，1984
- 15) 駒城素子，他；日本家政学会誌，38，5，401～405，1987
- 16) 駒城素子；染料と薬品，29，2～10，1984