

# 9. ODSカラム吸着法を用いた河川水中のLASおよび蛍光増白剤の調査研究 - 主としてLASの存在状況 -

Study on LAS and FWA in River Water  
by ODS Column Adsorption Method

平山 南見子	Namiko HIRAYAMA
高橋 篤	Atsushi TAKAHASHI
松尾 清孝	Kiyotaka MATSUO
古塩 英世	Hideyo KOSHIO
黒沢 康弘	Yasuhiro KUROSAWA
大嶋 道孝	Michitaka OSHIMA

## 1 はじめに

洗剤による河川や湖沼の汚染が問題となっているが、現在、環境水中の洗剤成分の測定については、主にJIS K 0102による陰イオン界面活性剤測定法に代表されるメチレンブルー法が用いられている。しかしこの方法では洗剤成分以外の物質でもメチレンブルー活性物質(MBAS)として測定される可能性があるため、種々の新しい分析法が試みられている。今回、筆者らは主要な陰イオン界面活性剤である直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)について、ODSミニカラムを用い、蛍光増白剤(FWA\*)も同時に吸着できる、操作が簡易で精度もよい分析法を検討し、市内中小河川11か所についてその濃度及び存在状況を調査した。さらにMBAS、BOD等、他の測定項目との関係を検討したところ、若干の知見が得られたので報告する。

\* Fluorescent Whitening Agent

## 2 実験方法

今回調査対象としたLAS及びFWAの化学名と構造式をFig.1に示した。なお市販の洗剤に含まれるFWAは数種類あるが、今回の調査ではFig.1に示した化合物を対象とした。

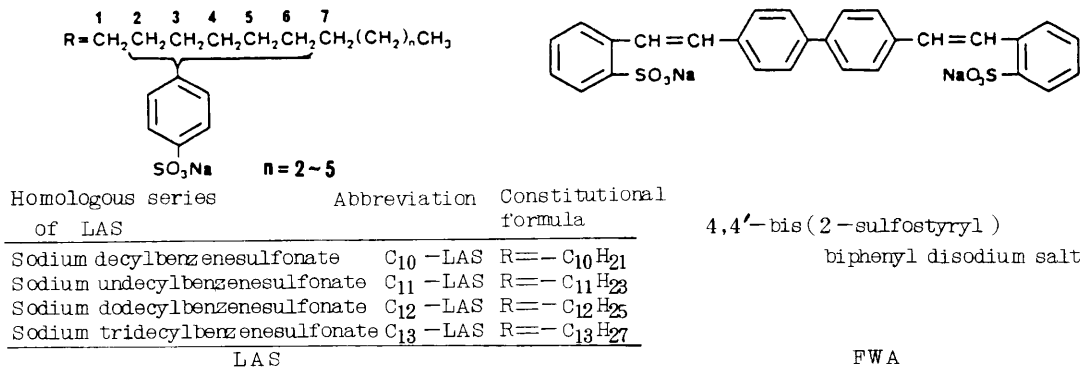


Fig. 1 Constitutional formula of LAS and FWA

## 2.1 試薬

### (1) 標準試薬

L A S

C<sub>12</sub>-L A S : 和光純薬, 標準品の *n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた。

C<sub>10-13</sub>-L A S (C<sub>12</sub>-L A S を除く) : 宇都宮らの方法<sup>3)</sup>に基いて合成した。

F W A

日本チバガイギー社製, 高純度試薬の 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphenyl disodium salt を用いた。

### (2) その他の試薬

メチルアルコール

和光純薬, 液体クロマトグラフ用

アセトニトリル

和光純薬, 液体クロマトグラフ用

過塩素酸ナトリウム

和光純薬, 特級

## 2.2 装置

高速液体クロマトグラフ

日本分光トライローター型

検出器

日本分光 U V D E C - 100 - I V 型紫外分光検出器及び日本分光 F P - 550 型分光けい光光度計

## 2.3 カラムの充てん

スラリー溶媒としてパッキングソルベント R - 1 0 ( ガスクロ工業製 ) を用い, 高粘度スラリー法 ( 充てん圧力  $4.50 \text{ Kg/cm}^2$  ) で行った。

## 2.4 分析方法

L A S 及び F W A の高速液体クロマトグラフ ( H P L C ) による分析条件は Table 1 のとおりである。

H P L C に供する試料の前処理を次に示す。

- (1) 河川水等を孔径  $1 \mu\text{m}$  のグラスファイバーフィルター ( ワットマン社 G F / B ) でろ過し, 適当量 (  $2.0 \text{ ml}$  ) を注射筒にとり,  $0.1 \text{ M NaClO}_4$  溶液を  $1 \text{ ml}$  加える。
- (2) あらかじめ  $0.1 \text{ M NaClO}_4$  溶液でバージした O D S ミニカラム ( ウォーターズ社製, セブパック C<sub>18</sub> ) を注射筒の先端にとりつけた後, ゆっくりと押し出し, L A S 及び F W A を O D S ミニカラムに吸着させる。
- (3) メチルアルコール  $2.0 \text{ ml}$  を入れた別の注射筒の先端に吸着させたミニカラムをとりつけ, 再びゆっくりと押し出し, L A S 及び F W A を O D S ミニカラムから溶出させ, 容量  $5.0 \text{ ml}$  の共栓丸底フラスコに採取する。

(4) メチルアルコールを減圧下溜去し、Table 1に示した溶離液を1ml加え、HPLC導入用の試料とする。

**Table 1 analytical conditions of HPLC**

Column : Nucleosil 10 C<sub>18</sub> , 4.6 × 150 mm

Eluent : ① L A S 0.1 M NaClO<sub>4</sub> in acetonitrile/water ( 5 5 : 4 5 V/V )

② F W A 0.1 M NaClO<sub>4</sub> in acetonitrile/water ( 3 0 : 7 0 V/V )

Flow rate : 1 ml/min

Detection : ① U V 2 2 0 nm ( 0.0 1 ~ 0.0 2 A U F S )

② Fluorimetric , E<sub>x</sub> 3 5 8 nm E<sub>m</sub> 4 0 3 nm

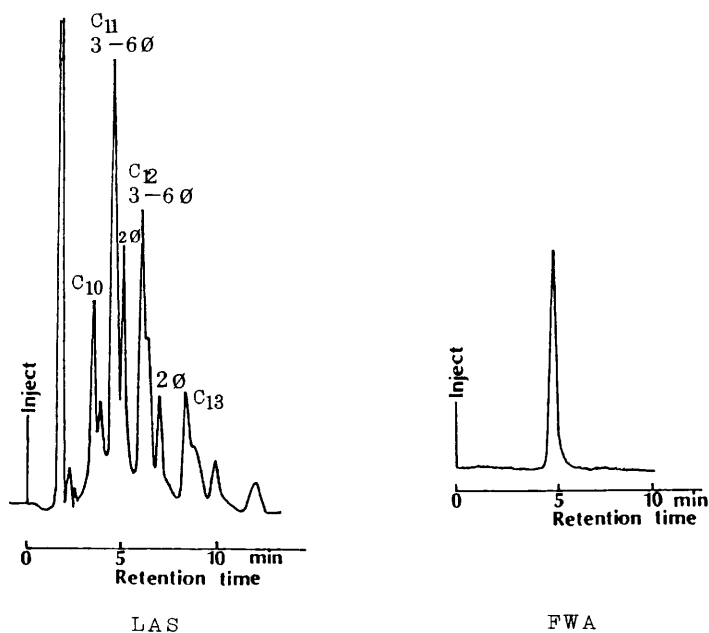
なお、定量はピーク面積法により行いC<sub>12</sub>-LAS以外のC<sub>10</sub>~C<sub>13</sub>-LASはC<sub>12</sub>-LASに換算して行った。

また、MBAS、BOD、COD、DO及びPO<sub>4</sub>-Pの分析はJISK0102に基づいて行った。

### 3 結果と考察

#### 3-1 クロマトグラムの例及び回収率試験

LAS及びFWAについて河川水を分析したクロマトグラムの例をFig. 2に示し、C<sub>10</sub>~C<sub>13</sub>-LASのそれぞれに対応するピークを記入した。



**Fig. 2 Chromatograms of LAS and FWA in river water**

本分析法による回収率を標準添加法により検討し、結果をTable 2に示した。

C<sub>10</sub>~C<sub>13</sub>-LASについては0.2 mg/lを含む河川水2.5 mlに9 μg添加した場合、5回の平均回

収率 90.3%, 変動係数 8.1% であった。また FWA は  $9.8 \mu\text{g}/\text{l}$  を含む河川水  $10 \text{ ml}$  に  $80 \text{ ng}$  添加した時, 5 回の平均回収率 87.1%, 変動係数 3.6% であった。

Table 2 Recovery test of LAS and FWA from river water

	Sample taken	Originally present	Added	Found	Recovery	C.V.
LAS ( $C_{10\sim 13}$ )	25 ml	$4.4 \mu\text{g}$	$9 \mu\text{g}$	$12.1 \mu\text{g}$	90.3 %	8.1 %
FWA	10 ml	98 ng	80 ng	155 ng	87.1 %	3.6 %

n=5

### 3-2 市内河川水の分析調査結果

市内河川の定期水質調査<sup>4)</sup>における試料について本分析法によって LAS 及び FWA の測定を行い, 他の汚濁項目との関係を検討した。なお試料採取地点を Fig. 3 に示した。LAS, MBAS 及び FWA の測定値, BOD 及び D.O. の平均値とともに LAS と MBAS の比率を求め, あわせて Table 3 に示した。

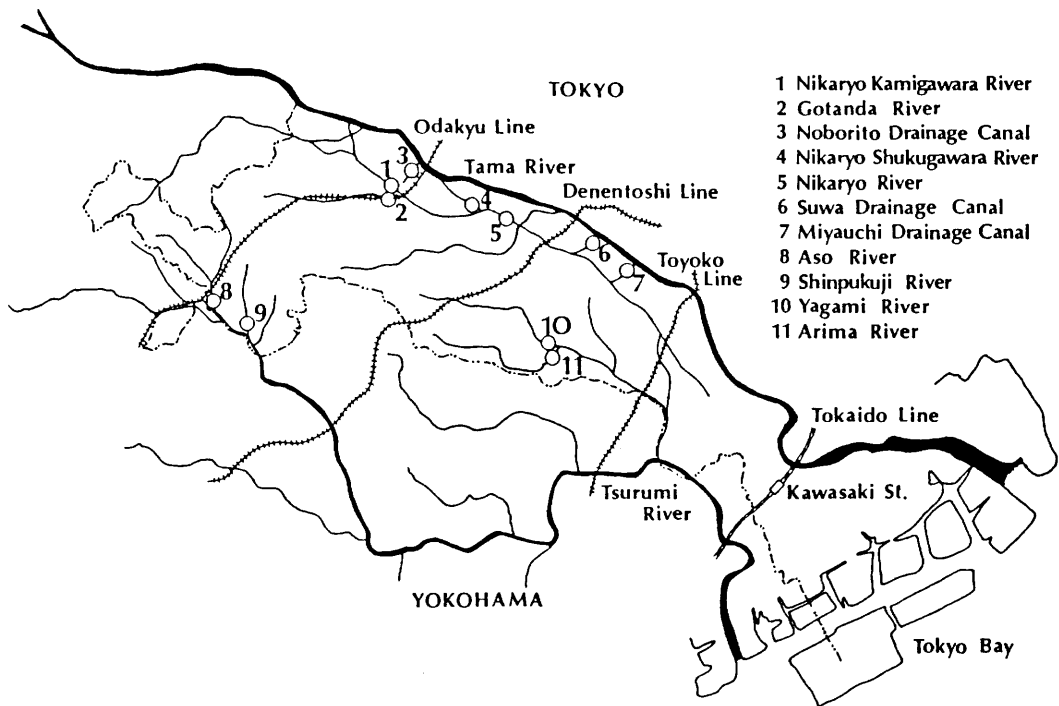


Fig. 3 Sampling stations of river

Table 3 Concentration levels of LAS, MBAS and FWA

St. No	LAS mg/l	MBAS mg/l	LAS/MBAS %	FWA $\mu$ g/l	BOD <sub>mg/l</sub>	DO mg/l
1	0.22-0.50	0.25-1.2	4.08-88.0	2.8-4.5	9.4	8.5
2	0.34-0.84	0.66-1.9	4.42-52.7	1.8-8.5	16	7.2
3	0.53-1.61	1.1-3.1	4.42-68.6	2.2-5.0	17	3.2
4	0.43-0.91	0.73-1.6	5.69-58.9	1.7-3.4	12	4.1
5	0.55-1.05	0.55-1.5	7.00-100	1.9-3.1	7.5	7.7
6	1.15-1.50	3.5-6.1	2.46-32.9	2.0-5.1	46	4.4
7	0.77-1.84	3.1-4.9	15.7-59.4	1.0-1.8	37	5.1
8	0.27-0.87	0.50-1.6	4.82-57.1	2.3-6.8	9.7	7.2
9	0.49-1.47	0.64-2.5	3.74-100	2.3-6.6	14	7.1
10	1.74-2.05	3.5-5.4	38.0-49.7	1.8-2.2	22	3.8
11	1.74-2.04	4.4-4.5	37.8-46.4	1.7-2.6	27	3.6

'82, Nov. ~ '83, Jan.

検出されたLASの濃度範囲は0.22~2.05 mg/l, MBASは0.25~6.1 mg/l, FWAは1.0~8.5  $\mu$ g/lであり, MBASに占めるLASの割合(LAS/MBAS)は15.7~100%で平均して53.4%であった。またBOD及びDOの平均値から各地点の汚濁状況を見るといずれの地点も汚濁が進んでおり, なかでもSt.3, 4, 6, 7, 10, 11はBODが高く, DOが低く, 汚濁が著しい。

次にLASとMBASの関係をみたところ, Fig. 4に示したようになり, MBAS濃度が高いところで両者の関係のばらつきが大きい傾向がみられた。

またTable 4に示したように他の水質調査項目との関係をみたところ, MBASはLASよりもBOD, CODとの相関が特に高いことがわかった。

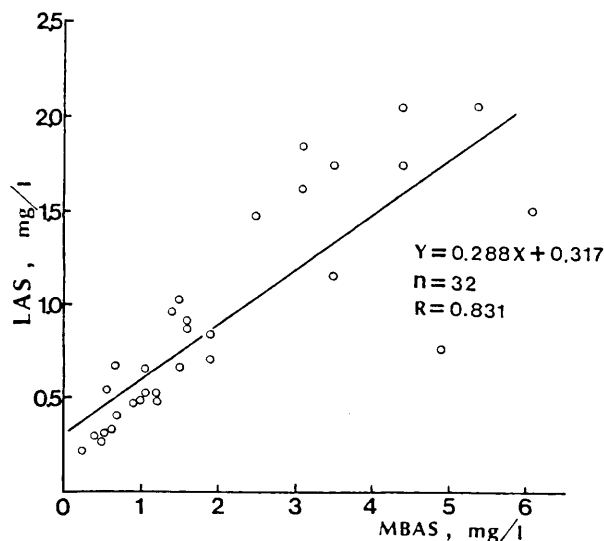


Fig. 4 Correlation between MBAS and LAS

Table 4 Correlation matrix

	MBAS	LAS	BOD	COD
MBAS				
LAS	0.831			
BOD	0.908	0.663		
COD	0.943	0.676	0.950	
PO <sub>4</sub> -P	0.831	0.538	0.891	0.914

### 3.3 LAS同族体の分布及び存在状態

調査河川における $C_{10}$ 、 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 及び $C_{13}$ のLAS同族体の分布の平均値は $C_{10}$ : 6.5%,  $C_{11}$ : 45.2%,  $C_{12}$ : 35.1%,  $C_{13}$ : 13.2%で、 $C_{11}$ -LASが約二分の一を占めていた。

また本分析法では孔径 $1\mu m$ のフィルターを用い、ろ過した試料中に存在する溶存態のLASのみを測定している。そこでLASの存在状態を知るため、溶媒抽出法でいくつかの試料について溶存態と懸濁態の比率を検討した。その結果 $C_{10\sim 12}$ -LASは大部分溶存態として、 $C_{13}$ -LASは40~60%が懸濁態として存在していた。 $(\bar{x}=55\%, n=5)$ またMBASの約90%は溶存態の形で存在していた。 $(\bar{x}=89.3\%, n=12)$

### 3.4 河川水中におけるLAS及びMBASの減衰状況

次に河川水中に存在するLASがどのように変化するのか、さらによく検討するためにMBASとLASの減衰状況について調べた。矢上川(St.10)と有馬川(St.11)から採取した河川水を、 $20^{\circ}C$ の恒温室内で蛍光灯照射のもとに放置した。Fig. 5に示したようにLASは最初の2日間は減少しなかったが、MBASは減少する傾向がみられた。この違いは、MBASの分析において、高級アルコール系等、他の分解しやすい界面活性剤、あるいは他の有機物の分解が測定値に影響を与えるためと考えられる。いずれにしてもLAS、MBASとも7日後にはほとんど検出されなくなった。

次にLASの減衰状況をクロマトグラムのパターンで定性的にみたところ、Fig. 6に示したように、 $C_{11}$ -LAS、 $C_{12}$ -LAS、 $C_{13}$ -LASのいずれも2の位置にベンゼン環のついたものから分解が始まることがわかった。

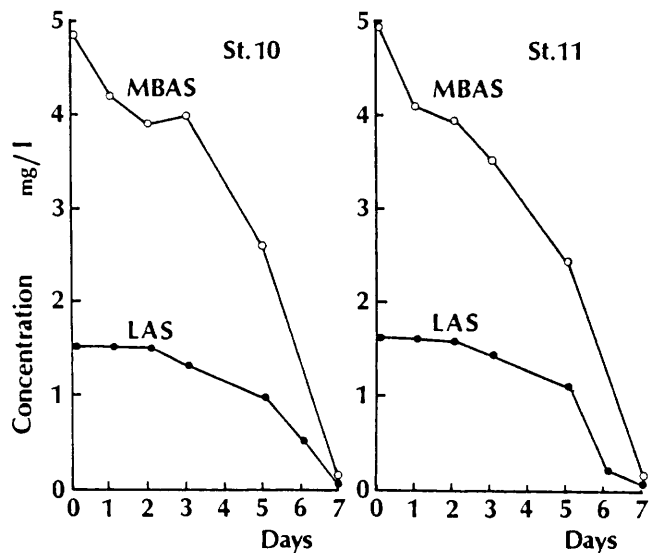


Fig. 5 LAS and MBAS decreasing curves in river water

### 3.5 LASとDOとの関係

次に各河川中のLAS同族体のうち、最も濃度が高く確認しやすい $C_{11}$ -LASにおける2の位置にベンゼン環のついたもの(2 $\theta$ )と3~6の位置についたもの(3~6 $\theta$ )の比率を調べ、他の水質調査項目との関係をみたところ、溶存酸素量(DO)との間に、Fig. 7に示したような関係がみられた。

すなわちDOの高い河川ほど2の位置にベンゼン環の付加したものの割合が低い傾向がみられた。ちなみにBODとの相関係数は $r=0.67$ であった。

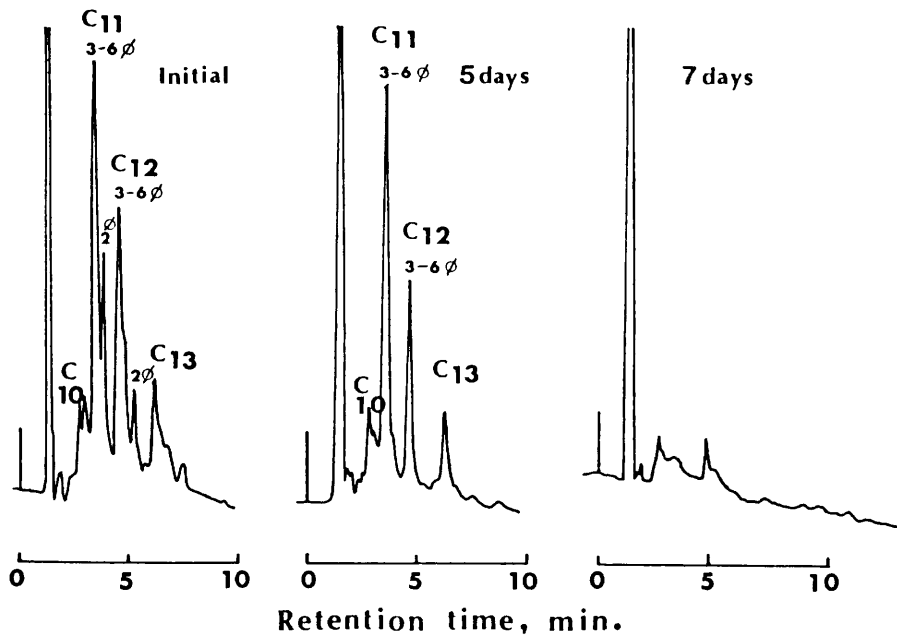


Fig. 6 Chromatograms of LAS remaining in river water

D O における測定値の分布状態をヒストグラムであらわすと Fig. 8 のようになる。

この図から、各河川が D O の高いグループと D O の低いグループに明らかに分けられることがわかる。各々のグループにおける C<sub>11</sub>-LAS の 2 の位置にベンゼン環のついたものと、3~6 の位置についたものの比率をみたところ、D O の低いグループでは 0.60、D O の高いグループでは 0.40 であった。

すなわち D O の高い河川では 2φ 異性体の割合が低いが、D O の低い河川は 2φ 異性体の割合が高く、LAS の分解に溶存酸素濃度が大きな影響を与えていることがわかる。

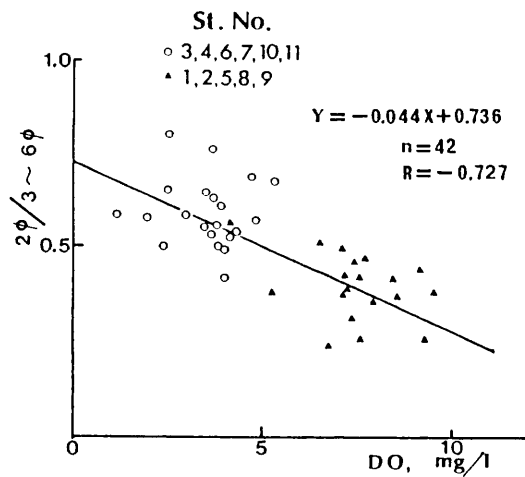


Fig. 7 Correlation between DO and C<sub>11</sub>-LAS isomer distribution

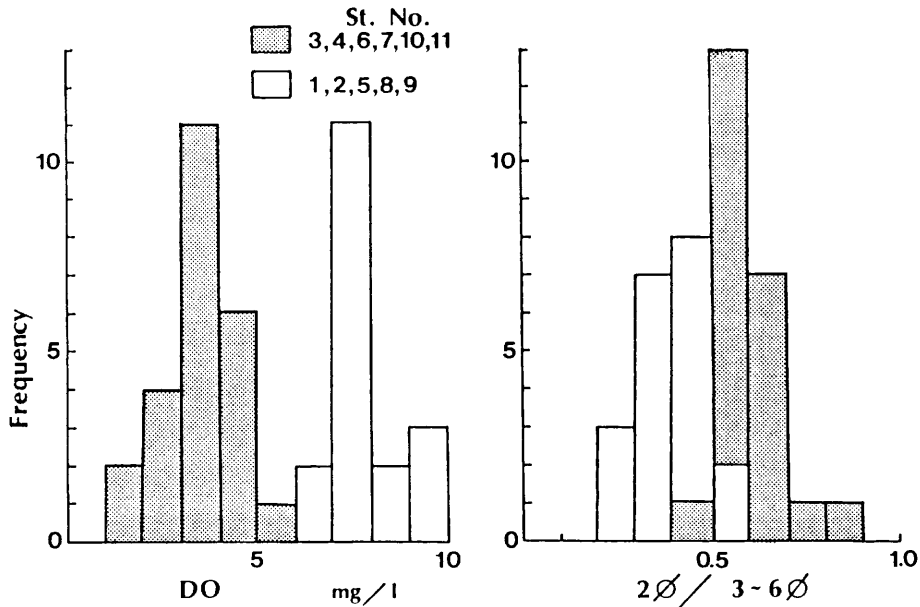


Fig. 8 Histogram of DO and C<sub>11</sub>-LAS isomers

#### 4 まとめ

- (1) ODSカラム吸着法によるLAS及び蛍光増白剤(FWA)の分析法を検討した。
- (2) ODSカラム吸着法を用いて、川崎市内中小河川中のLAS及びFWAの分布状況を調査したところ、LASの濃度範囲は0.22~2.05 mg/l、FWAは1.0 µg/l~8.5 µg/lであり、MBAに占めるLASの割合は15.7~100%で平均53.4%であった。
- (3) LAS同族体の平均的な分布を調べたところC<sub>11</sub>-LASが約50%を占めていた。
- (4) LASの減衰状況をみたところ、C<sub>11</sub>~13 LASのいずれも2の位置にベンゼン環のついたものから分解が始まることがわかった。
- (5) C<sub>11</sub>-LASにおける2の位置にベンゼン環のついたもの(2Ø)と3~6の位置に付いたもの(3~6Ø)の存在比は溶存酸素量(DO)が高い河川ほど小さく、LASの分解に溶存酸素濃度が大きな影響を与えていることがわかった。  
(FWAの測定については神奈川県公害センターの方々に御協力いただいたことを感謝する。)

#### 文 献

- 1) A. Nakae, K. Tsuji and M. Yamanaka: Anal. Chem., **52**, 2275 (1980)
- 2) 辻清美, 節田節子, 内藤昭治, 安部明美: 神奈川県衛生研究所研究報告, №11, P.65 (1981)
- 3) 宇都宮暁子, 池田辰男他, 分析化学, **29**, 837 (1980)
- 4) 川崎市公害局, 水質年報 昭和57年度