



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	三次元励起・蛍光スペクトル法による下水中の界面活性剤および蛍光増白剤の分析
Author(s)	渡辺, 隆司; 工藤, 憲三; 深澤, 達矢 他
Description	第9回衛生工学シンポジウム (平成13年11月1日 (木) -2日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 2 環境保全 . P2-9
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 9, 128-132
Issue Date	2001-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7157
Type	departmental bulletin paper
File Information	9-2-9_p128-132.pdf



2-9

三次元励起・蛍光スペクトル法による 下水中の界面活性剤および蛍光増白剤の分析

渡辺隆司、工藤憲三、深澤達矢、清水達雄（北海道大学大学院工学研究科）

1. はじめに

物質はその物質に特有のエネルギーを有する光を吸収して励起される。したがって強い吸収のある波長では強く励起され、吸収の弱い波長では少ししか励起されないので蛍光も弱い。すなわち蛍光の強弱は吸収の強弱に対応しており、物質固有のものである。三次元励起・蛍光スペクトル法は最大励起波長、最大蛍光波長および蛍光強度を同時に測定できるため、溶存蛍光物質の定性・定量が可能であると言える。また、試料中に含まれる複数の溶存蛍光物質を同時に測定できるため、試料水の水質特性を把握できる。さらに、紫外外部吸光光度法に比べて高感度であり、またろ過程の前処理で測定可能というメリットも有するため、三次元励起・蛍光スペクトル法を用いれば水質を簡便に評価可能であると言える。

本研究では、家庭排水等に含まれる蛍光増白剤および合成界面活性剤をピークの位置と高さから定性・定量することを目的とした。これらの化学物質は洗剤に含まれており、下水処理場で除去されなかったものが環境水中へ放出され、汚染や生態系へ悪影響を及ぼすことがわかっている物質である。

2. 三次元励起・蛍光スペクトルの概要

従来、蛍光物質の分析には、固定励起波長を照射し、固定蛍光波長の蛍光強度を測定してきた。しかし、環境水においては物質の構成成分が様々であり、最大励起波長・最大蛍光波長にずれが生じるため定性・定量に問題があった。

しかし、三次元励起・蛍光スペクトル法ではX軸で励起波長を、Y軸で蛍光波長を、Z軸で蛍光強度を等高線状に示すことができる。これにより蛍光強度が最大になるピークを確認でき、従来の方法によるピークのずれの問題を解決される。つまり、三次元励起・蛍光スペクトル法を用いれば蛍光物質を適切に評価することができる（図1）。

また、三次元励起・蛍光スペクトル法は、複数の蛍光物質を同時に測定できるため、総合的な水質評価が可能である。S市S下水処理場で採取した生下水の測定結果を図2に示す。測定の結果、生下水中にフルボ酸様物質、蛋白質様物質^{1) 2)}、尿由来の物質³⁾、蛍光増白剤および合成界面活性剤のピークを確認した。

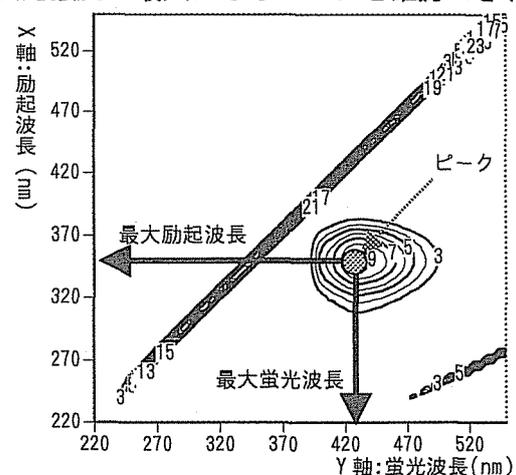


図1 三次元励起・蛍光スペクトル図

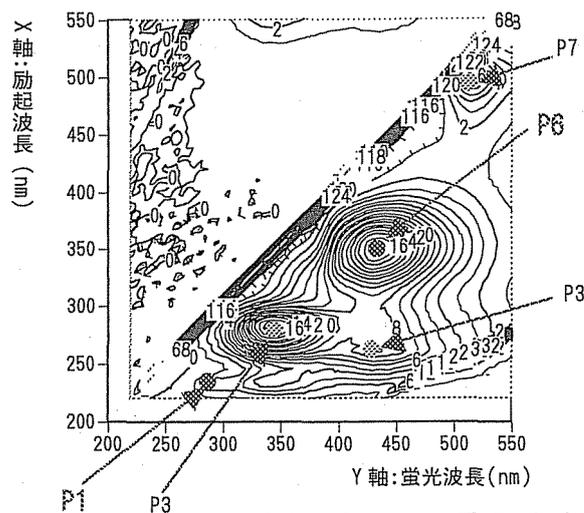


図2 生下水の三次元励起・蛍光スペクトル図と確認されたピーク

下水処理過程の各処理水で確認

- ・ P1→合成界面活性剤のピーク
- ・ P3→フルボ酸様物質のピーク
- ・ P4→蛋白質様物質のピーク
- ・ P6→蛍光増白剤のピーク
- ・ P7→尿由来物質のピーク

今回研究対象としたのはP1 および P6

3. 実験方法

試料は各下水処理過程の生下水、初沈流出水、活性汚泥処理水および終沈流出水を用いた。試料は採取後直ちに ADVANTEC G.F.75 (0.30 μ m) のガラスフィルターでろ過した後分析した。三次元励起・蛍光スペクトルは、NaOH と HCl で試料水の pH を 6~8 に調節した後、室温下で測定した。測定機器はキセノンランプを光源とした SHIMADZU 社製 RF-5300PC を使用し、1 cm 無蛍光セルを用い、スリット幅として励起波長 3 nm、蛍光波長 5 nm で測定した。スキャン範囲は励起、蛍光波長ともに 220~550 nm とし、スキャン幅は励起、蛍光波長ともに 5 nm とした。蛍光強度は室温下で 10 ppb 硫酸キニーネ溶液 (0.1 M H₂SO₄ 溶液) の励起波長 350 nm/蛍光波長 450 nm における蛍光強度を 1 Q.S.U. (Quinine Sulfate Unit) としてすべて相対蛍光強度に補正した。得られた値は Microsoft Excel を用いてブランク値を差し引き、さらに相対蛍光強度として処理した後、処理データを日本ポラロイド (株) の Delta graph によって等高線表示した。

4. 蛍光増白剤の定性・定量

蛍光増白剤は洗濯用洗剤に配合されており、現在使われているのは DSBP と DAS1 の二種類である。そのうち DSBP も方が主に使用されている。井田らは蛍光増白剤と合成界面活性剤が相乗的に作用し、より強い生態毒性を発揮することを報告している⁴⁾。

まず、三次元励起・蛍光スペクトル法を用いて、市販されている蛍光増白剤添加の洗濯用洗剤および無添加のものを測定した。結果を図 3、4 に示す。実験結果より、紫外線を吸収し、青色の可視光線を放出するという蛍光増白剤の性質と一致する。したがって、このピークが蛍光増白剤のピークであると定性できた。

また、各下水処理過程の試料を測定したところ、各試料において蛍光増白剤のピークと一致するピークが確認できた。これより、三次元励起・蛍光スペクトル法が下水中の蛍光増白剤の定性・定量に適用できることがわかった。

次に各下水処理過程における蛍光増白剤の蛍光強度変化を比較した。結果を図 5 に示す。この結果より、下水処理において蛍光強度は約 50%減少する。蛍光増白剤の標準物質濃度と蛍光強度が比例する (図 6) ことから、蛍光増白剤は下水処理によって約 50%除去されると言える。

Thomas らは、HPLC を用いて各下水処理過程の蛍光増白剤濃度を報告している⁶⁾。図5に示すように、三次元励起・蛍光スペクトル法を用いた分析結果と類似している。

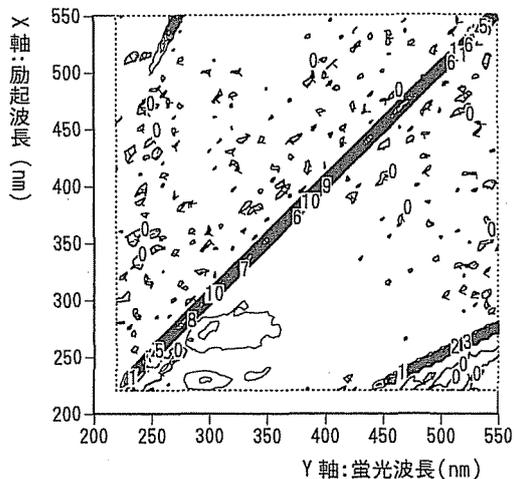


図3 蛍光増白剤無添加の洗濯用洗剤の三次元励起・蛍光スペクトル図

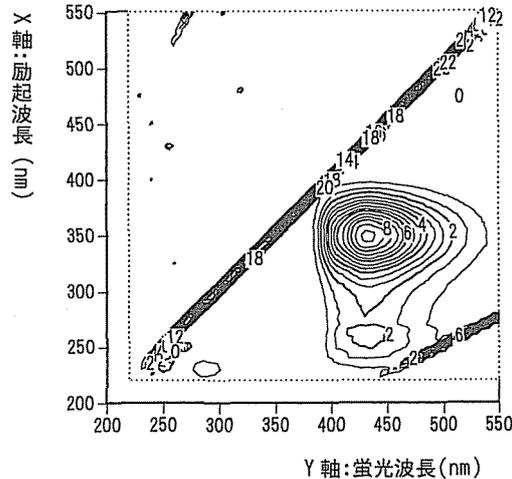


図4 蛍光増白剤添加の洗濯用洗剤の三次元励起・蛍光スペクトル図

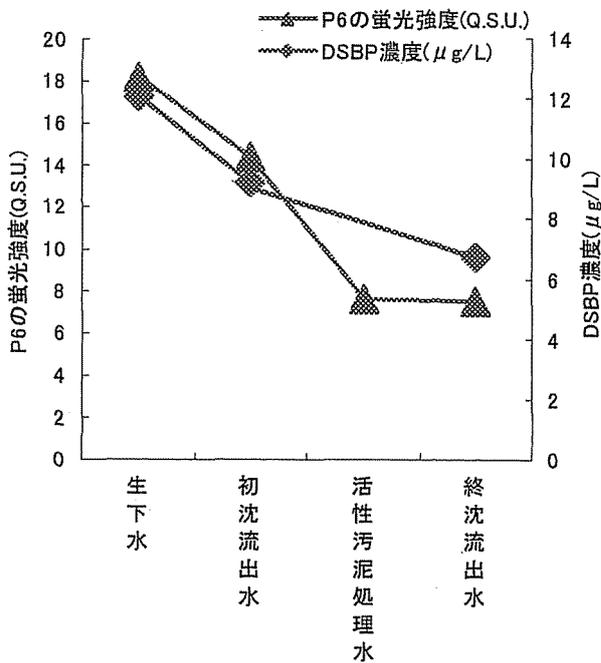


図5 下水処理過程における蛍光増白剤の蛍光強度変化 (DSBP は文献値)

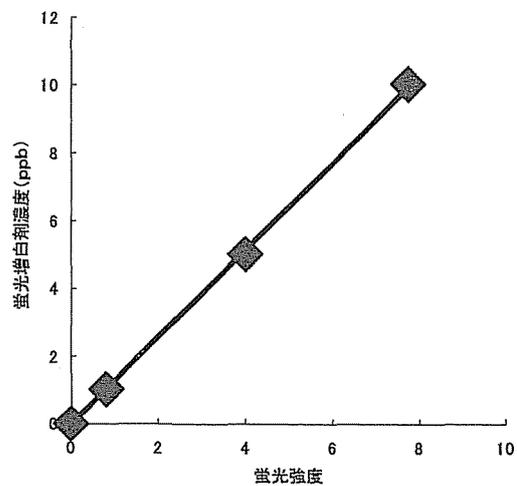
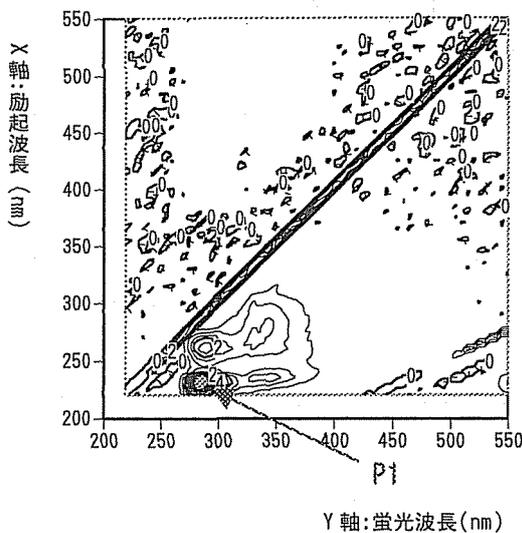


図6 蛍光増白剤濃度と蛍光強度の相関図

5. 合成界面活性剤の定性・定量

三次元励起・蛍光スペクトル法を用いて、市販されている各家庭用洗剤を測定したところ、石鹼を除くすべての洗剤に共通のピークが確認された（図7）。陰イオン合成界面活性剤の標準物質として直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）、ドデシル硫酸ナトリウムを、非イオンとしてノニルフェノールエトキシレート（NPEO）、ヘプタオキシエチレンドデシルエーテルを使用した。今回の研究では、使用量の合計が約90%となる陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤を界面活性剤とし、使用量が少ない陽イオン界面活性剤と両性界面活性剤に関しては無視した。これらには蛍光を示すものと示さないものがあったが、蛍光を示した標準物質に確認されるピークは家庭用洗剤のピークと一致した。よって、P1 および P8 は合成界面活性剤と定性できると言える。



Peak (励起波長/蛍光波長)	P1 (230/300)	P8 (275/300)
市販の洗剤		
台所用洗剤	◎	◎
風呂用洗剤	◎	◎
シャンプー	◎	◎
リンス	◎	◎
トイレ用洗剤	◎	◎
洗濯用洗剤	◎	◎
石鹼		
陰イオン界面活性剤		
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)	◎	◎
ドデシル硫酸ナトリウム		
非イオン界面活性剤		
ノニルフェノールエトキシレート(NPEO)	◎	◎
ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル		

図7 風呂用洗剤の三次元励起・蛍光スペクトル図

標準物質濃度と蛍光強度は比例関係にあり（図8）、これより三次元励起・蛍光スペクトル法により合成界面活性剤は定量可能であることがわかった。下水処理過程において、蛍光を示す合成界面活性剤濃度は約70%除去されている（図9）。

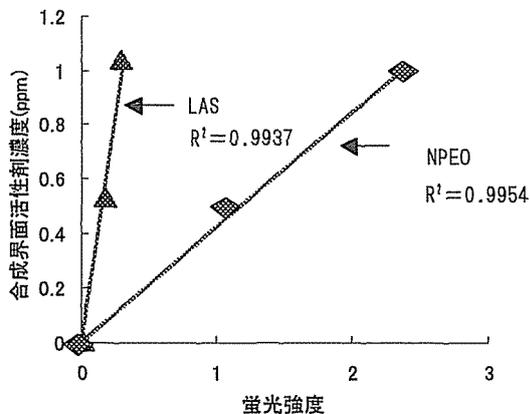


図8 合成界面活性剤濃度と蛍光強度の相関図

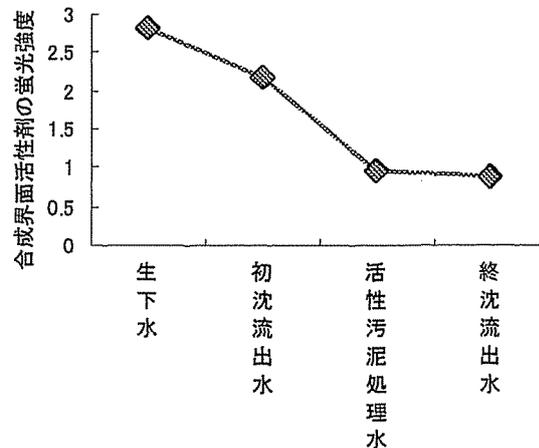


図9 下水処理過程における合成界面活性剤の蛍光強度変化

6.まとめ

三次元励起・蛍光スペクトル法を用いた実験結果より、以下のことがわかった。

(1) 蛍光増白剤

- ・ 蛍光増白剤の定性・定量ができた
- ・ 下水処理によって約 50%除去される

(2) 合成界面活性剤

- ・ LAS および NPEO の定性・定量ができた
- ・ 下水処理によって蛍光を示す合成界面活性剤の約 70%が除去される

7.今後の課題

三次元励起・蛍光スペクトル法により、今回研究対象とした界面活性剤および蛍光増白剤以外にも蛋白質様物質やフルボ酸様物質のピークなど、水質評価に重要な指標となるピークが確認されている。今後、他のピークに関する研究を行い、複数の視点から全体の水質評価を試みたい。

<参考文献>

- 1) Coble, P. G., Schultz, C. A. and Mopper, K. : Fluorescence contouring analysis of DOC Intercalibration Experiment samples a comparison techniques. Mar. Chem. 41, 173-178, (1993)
- 2) Sierra, M. M. De Souza., Donard, O. F. X., Lamotte, M., Belin, C. and Ewald, M. : Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters. Mar. Chem. 47, 127-144, (1994)
- 3) 亀田 豊：高度処理との連携による湖沼の水質改善と水質評価方法に関する研究 博士論文 (1999)
- 4) 井田裕之、青山 勲：酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)を用いた家庭用排水由来水質汚濁物質の急性相乗毒性の評価 第 34 回日本水環境学会年会講演集 208 (2000)
- 5) Thomas Poiger, Jennifer A. Field, Thomas M. Field, Hansruedi Siegrist, Walter Giger : Behavior of fluorescent whitening agents during sewage treatment, Wat. Res. Vol. 32, No. 6, 1939-1947, (1998)