

## 瀬田川、淀川における蛍光増白剤の分布

早川和秀・奥村亮士<sup>1)</sup>・藤原学<sup>1)</sup>

### 要 約

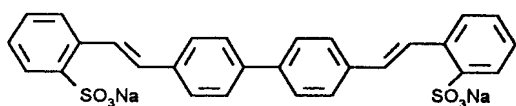
瀬田川及びその下流の淀川水系（宇治川、桂川、木津川）での蛍光増白剤の測定を行い、蛍光増白剤のDSBP、DAS1（図1）が、21~1740ng/ℓの濃度範囲で検出された。各河川の蛍光増白剤フラックスを比較した結果、瀬田川からの蛍光増白剤の流出に比べ、宇治川、桂川、木津川では、より多くの蛍光増白剤フラックスが検出された。さらに、それらには下水処理放流水から排出される蛍光増白剤の負荷量に加わっていることが明らかとなった。すなわち、琵琶湖下流の淀川水系では、琵琶湖から流出する分に比べて下水の処理放流水に由来する蛍光増白剤の影響が大きいといえる。

### 1. はじめに

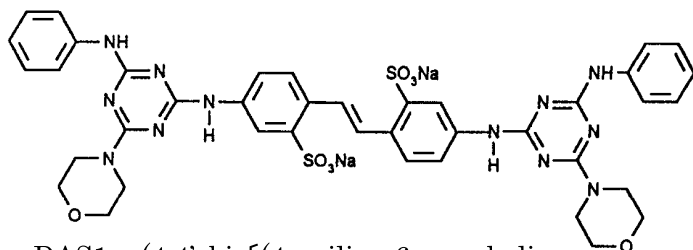
ダイオキシン類や農薬などに代表されるように、現代社会では人の健康や生態系に影響を及ぼす可能性がある有害な有機化学物質が数多く環境中に放出されている。しかし、それら有害化学物質を河川や湖沼で調査したデータは少なく、環境中の化学物質の現存量や毒性、生態系への影響などまだわかっていないことが多い。よって、有害化学物質の今後の取組みには、水環境中での有害化

学物質の分布や挙動解析、実験室での毒性評価、モデルなどによるリスク解析などを包括的に研究を進める必要がある。特に有害化学物質の現存量、分布を調べるフィールド調査についていえば、毒性影響の可能性を持つ化学物質について河川や湖沼における現存量、分布を調査することはいうまでもない。単に調査するだけでなく、様々な種類の化学物質を類型化するとともに分布を制御する物理、化学的な環境要因を調べ、地球化学的な見地から挙動を解析することが、環境中の化学物質について解析を進める上で有用な情報となる。

蛍光増白剤 (Fluorescent Whitening Agents) は、洗剤や衣類、紙、プラスチックなどを白く鮮やかに見せるために0.5%程度混入されている物質である。主に家庭から排出される排水に含まれ、微生物による分解を受けず環境水中に長く滞留することから、水系の生活排水の指標となりうることが指摘されている (Hayashi et al. 2002, Hayakawa et al. 2005)。また、比較的親水



DSBP: (4,4'-bis(2-sulfofostyryl)biphenyl)



DAS1: (4,4'-bis[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilbene-2,2'-disulfonate)

図1 代表的な蛍光増白剤の化学構造

1) 龍谷大学大学院理工学研究科

性の化学性質をもつことから、環境中に放出される化学物質の中でも水溶性の物質挙動を解析するのに都合がよい物質といえる。

蛍光増白剤が環境水中で危険な濃度に達しているという報告はこれまでにないが、湖沼や河川での研究報告がまだ少なく、また蛍光増白剤は内分泌攪乱作用があるスチルベンを原材料として合成されることからこの化合物の分布や挙動については関心を払う必要がある。

我々の研究グループは、これまでの数年にわたって蛍光増白剤の研究を行い、琵琶湖へ流入する河川、琵琶湖水、底質での蛍光増白剤の分布と挙動を明らかにしている（高田2003、山路2003、早川ら2004）。そこで本年は、琵琶湖からの蛍光増白剤の流出とその下流域である淀川について調査を行い、琵琶湖からの蛍光増白剤の流出が淀川へ与える影響及び淀川での蛍光増白剤の分布の特徴について把握、検討を行った。

## 2. 方法

瀬田川の採水は、2004年8月27日、9月1日、11月29日、12月13日、20日に、瀬田唐橋もしくは南郷洗堰にて採水を行った。試水は、ステンレスバケツで採取し500mlガラス褐色瓶に入れて持ち帰った。試料採水時に、水温、pH、電導度を計測した後、研究室に試水を持ち帰り蛍光増白剤、塩化物イオン、濁度、吸光度を測定した。

淀川流域の調査は2004年9月1日、3日、9月9日、10日、12月3日、9日に宇治川、桂川、木津川を含む支流14地点と本流11地点にて行った（図2）。現場で水温、pH、電導度を測定した後、研究室に試水を持ち帰り、蛍光増白剤、溶存態有機炭素、塩化物イオンを測定した。支流については現場で

河川の川幅、水深、流速を測定し、河川流量を求め、本流については淀川河川工事事務所より公表される流量データを用いた。淀川流域の下水放流水の採水は2004年12月22日に流域の東宇治浄化センター、石田処理場、鳥羽浄化センター、洛西浄化センターから下水放流水及び、下水放流量（ $m^3/s$ ）の情報を提供していただいた。

採取した試水（500mlまたは1 l）は、ガラス繊維フィルター Whatman GF/Fでろ過し、分析操作が翌日になる場合は、試水を4℃で保管した。全ての操作は、試料の光分解を避けるため、褐色瓶の使用もしくは暗室で行った。

蛍光増白剤の分析方法は、Stoll and Giger (1997) の方法に則って以下のとおり行った。試水のpHを中和させた後、固相抽出カラム（WatersセツパックtC18）に通水して蛍光増白剤をカラムに



図2 蛍光増白剤測定を行った淀川水系のサンプリング地点

表1 瀬田川での蛍光増白剤

	濃度 (ng/ℓ)		フラックス (g/h)	
	平均	SD	平均	SD
DSBP	73	42	17	11
DAS1	18	7	4	2

n=10

吸着させた。その後0.01Mテトラブチルアンモニウム/メタノール溶液にて蛍光増白剤を溶出した。溶出液は濃縮、定溶した後、紫外線反応コイル、蛍光検出器付き高速液体クロマトグラフ (Agilent 1100、励起波長350nm、蛍光波長450nm) で測定した。溶離液には、0.1M酢酸アンモニウム緩衝溶液 (pH6.5)、移動相にはアセトニトリル/メタノール (1:1) を用い、グラジエント溶離法で1 ml/minで流した。カラムは、ナカライテスク製 ODSカラムCosmosil-5 C18-MSを用いた。クロマトグラム上の各ピークのリテンションタイムで化合物を同定し、定量は絶対検量線法にて行った。

河川水中の塩化物イオンは、河川水試料をろ過し、イオン電極法を用いて塩化物イオンを求めた。溶存態有機炭素の測定は、GF/Fフィルターでろ過を行った試水を-20℃で冷凍保存したものを

いた。サンプルを測定直前に解凍し、全有機炭素計 (島津TOC-5000A) にて測定した。

### 3. 瀬田川の調査結果

2004年に観測した瀬田川での蛍光増白剤の濃度とフラックスを表1に示した。瀬田川での蛍光増白剤濃度とフラックスは採取毎の変動が大きかった。その変動には、瀬田川水量との関係性も見られなかった。南湖での蛍光増白剤濃度は、DEBP、DAS1ともに10-25ng/ℓ程度である (奥村 私信) ことから、瀬田川での蛍光増白剤は南湖水の流入以外に流域からの負荷があるものと考えられる。蛍光増白剤は下水処理場で完全に除去できず下水処理放流水中に含まれることが知られる (早川ら2004)。瀬田川の上流 (南湖の出口) には、湖南中部下水処理場、大津市下水処理場があり、それらからの放流水の放流状況が蛍光増白剤濃度に影響を与えるものと推定される。

### 4. 淀川水系の調査結果

淀川水系の3回の観測から各調査地点での蛍光増白剤平均濃度とその標準偏差を図3に示した。淀川水系 (宇治川、桂川、木津川およびその支流)

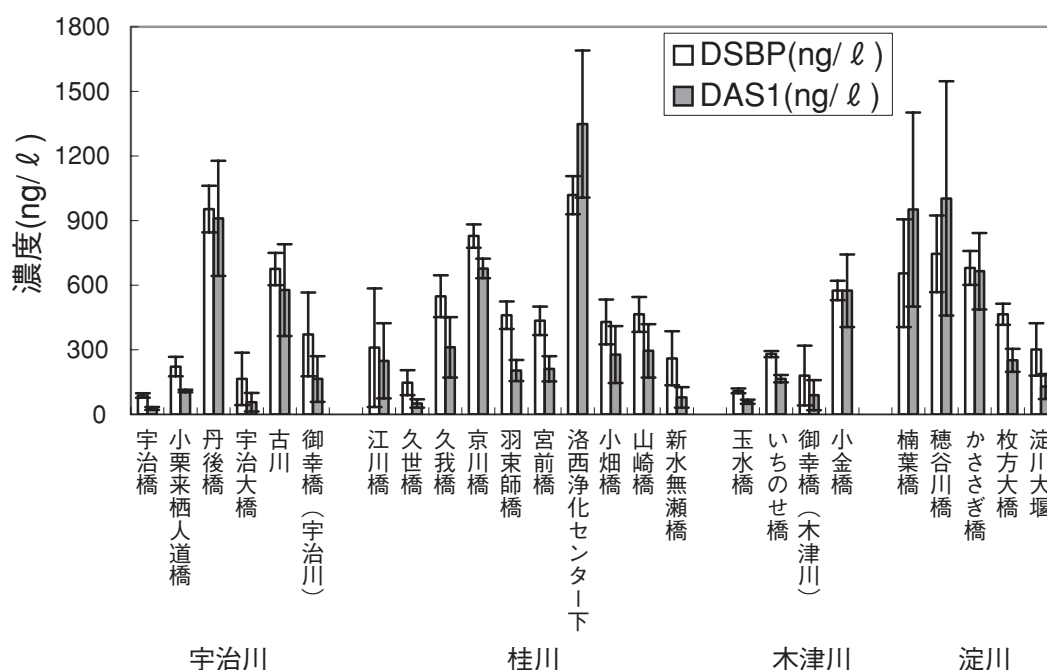


図3 淀川における蛍光増白剤濃度分布 2004年3回観測平均標準偏差

での蛍光増白剤の現地調査の結果、DSBP、DAS 1 の濃度は、21~1740ng/ℓであった。宇治川、桂川、木津川で蛍光増白剤濃度を比較すると桂川において比較的蛍光増白剤濃度が高かった。本調査で見られた値は過去に文献で報告されている蛍光増白剤の毒性を示す濃度(化成品工業協会1992)よりとても低い値であり、毒性影響はない。以前に我々の研究グループが野洲川の蛍光増白剤を計測した例では(山元2003、早川ら2004、奥村2005)、野洲川ではDSBPとDAS 1 が12-1500ng/ℓの範囲で検出されている。その他、蛍光増白剤の報告例では、東京の多摩川で、0.1-9 μg/ℓの範囲で検出例がある(Hayashi et al. 2002)。スイスの河川で~1 μg/ℓ程度(Stoll and Giger 1998, Poiger et al. 1999)であった。それらに比べると、淀川水系の値は同じオーダーにあるといえるが、野洲川流域に比べると目立って蛍光増白剤濃度の高い採水地点がいくつか見られた。特に高い値が見られたのは、丹後橋、洛西浄化センター下流の採水地点で、これらの地点は下水処理場の下流直下にあたる。前述したように、蛍光増白剤は下水処理放流水に多く含まれる。よって、これらの地点は下水処理放流水の影響を受けていると思われる。

## 5. 下水処理放流水の影響

上述のように、下水処理場からの放流水が河川水中の蛍光増白剤濃度に大きな影響を及ぼすことが考えられる。そこで調査結果から、下水処理場からの蛍光増白剤負荷が河川に与える影響を検討

表2 桂川での下水放流水の影響

桂川	下水処理場 上流	下水処理場 下流
	久世橋	久我橋
水流量 (m <sup>3</sup> /s)	—	—
DSBP濃度 (ng/ℓ)	310	828
DAS 1 濃度 (ng/ℓ)	248	678
塩化物イオン濃度 (mg/ℓ)	43	42.1

するため、下水処理場からの処理放流水と放流口の上流と下流の河川水を比較した。

事例として、桂川の例を表2に示した。下水処理場の上流、下流の蛍光増白剤濃度を比較すると、DSBP、DAS 1 ともに下流では蛍光増白剤濃度が2倍以上に高くなっており、下水処理放流水によって相当量の蛍光増白剤が負荷されていると考えられる。残念ながら両河川では流量データが得られなかったため、量的な議論は行えなかった。一方、塩化物イオン濃度は河川上流と下流で濃度があまり変わらなかった。一般に生活排水は塩化物イオン濃度が高いとされることから、下水処理放流水の影響が下流に現れることが想像されたが、河川水中の塩化物イオン濃度が下水放流水中の塩化物イオン濃度と同等であったことが上流と下流での違いに表れなかったといえる。このことは塩化物イオン以上に蛍光増白剤が生活排水影響の良い指標であることを示す例だといえる。

もう一つの事例として、流量データが得られた山科川の場合を表3に示した。この観測では下水処理場の上流と下流で流量が約2倍になっているので、上流からの河川流量とほぼ同流量の下水処理放流水が排出されている。DSBP、DAS 1 の濃度とフラックス値は上流と下流で比較すると、濃度で3倍以上、フラックス値で6倍以上の増加が見られた。量的計算を行うと、下水処理放流水は1.2

表3 山科川での下水放流水の影響

山科川	下水処理場 上流	下水処理場 下流
	小栗来栖人道橋	丹後橋
水流量 (m <sup>3</sup> /s)	1.37	2.93
DSBP濃度 (ng/ℓ)	266	859
DAS 1 濃度 (ng/ℓ)	102	710
DSBPフラックス (g/h)	1.31	9.06
DAS 1 フラックス (g/h)	0.503	7.49
塩化物イオン濃度 (mg/ℓ)	15.1	59.7



～1.3 $\mu\text{g}/\ell$ 程度の蛍光増白剤濃度のものが排出されることとなる。その値は、多摩川の河川水で検出される範囲であり、とりわけ濃度が高いわけではない。スイスでの下水処理水中の蛍光増白剤濃度が3-6 $\mu\text{g}/\ell$ であったという報告もある (Poiger et al. 1999)。しかしながら、この河川においては、河川水中の蛍光増白剤濃度が低いため、相対的に下水処理放流水が蛍光増白剤の主なソースとなっているといえる。また、下水処理場からの放流水中の塩化物イオン濃度が河川水に比べ高く、塩化物イオン濃度も下流で下水放流水の影響を受けることが見い出された。

以上の結果より、下水処理場より下流河川で蛍光増白剤濃度が高くなっており、下水処理放流水が下流河川での蛍光増白剤の主なソースとなっていることが確認された。

## 6. 河川水中の蛍光増白剤フラックス

調査結果をもとに、瀬田川、宇治川、桂川、木津川の蛍光増白剤フラックスの関係を求めたものを図4に示した。本調査結果は各河川3回（瀬田川は5回）の平均値に基づくもので、各河川の普遍的な状態を描き出すにはデータが不足している。調査時の河川水量の平均値を見ると、瀬田川で $97 \pm 85 \text{ m}^3/\text{s}$ で変動幅が大きい。文献によると瀬田川流量は $91.6 \text{ m}^3/\text{s}$  (1975-1985年10年平均、國松2000)である。宇治川、桂川、木津川の文献値は

それぞれ、178、27、 $46 \text{ m}^3/\text{s}$  (1955-2001年年平均近畿地方建設局2002)で、本調査結果と異なっているが、それぞれの値は文献値から大きく外れているわけではない。このことから、本結果はデータ不足とはいえ、概況を見るにおいてそれほど外れた結果ではないと考える。それぞれの河川での蛍光増白剤の結果は図にあるとおり、宇治川、桂川からのフラックスが比較的大きい。とりわけ桂川は他河川に比べ河川流量が少ないわりに蛍光増白剤フラックスが高い。また、瀬田川と宇治川を比較すると両者の間に蛍光増白剤の大きな負荷があることがわかる。桂川、宇治川流域は、多くの居住人口を抱えており、下水処理水の流入もあることから、生活排水由来の蛍光増白剤が多く負荷していることがわかる。また、三河川合流後も蛍光増白剤がさらに負荷されていることが、三河川の蛍光増白剤合計値 $419 \text{ g}/\text{h}$ に対して淀川（枚方）で $556 \text{ g}/\text{h}$ であることからわかる。フラックスから計算される琵琶湖流出分が淀川（枚方）で占める割合は約7%であり、淀川各河川の大部分の蛍光増白剤は琵琶湖より下流流域から排出されるものであることが明らかとなった。淀川各河川流域の広域公共下水処理率が85%以上あることから、未処理生活排水が河川へ流入する割合は少ないと思われる。一方で、公共下水道での蛍光増白剤の除去効率は8～9割程度であることを考えると、下水処理場で完全に除去されない生活排水由来の蛍光増白剤が、下水処理放流水を通じて河川へ排出されている。すなわち、淀川流域では、生活排水由来の蛍光増白剤が公共下水の処理放流水を通じて排出され、それらが河川水中の蛍光増白剤の大部分を占めるといえる。

## 謝 辞

下水処理放流水及び放流量については、宇治市東宇治浄化センター、京都市石田処理場、京都市鳥羽処理場、京都府立洛西浄化センターの各機関に協力をいただいた。横田喜一郎氏には、サンプリングや考察など多くの点でサポートをいただいた。以上の方々のご協力に謝意を表します。

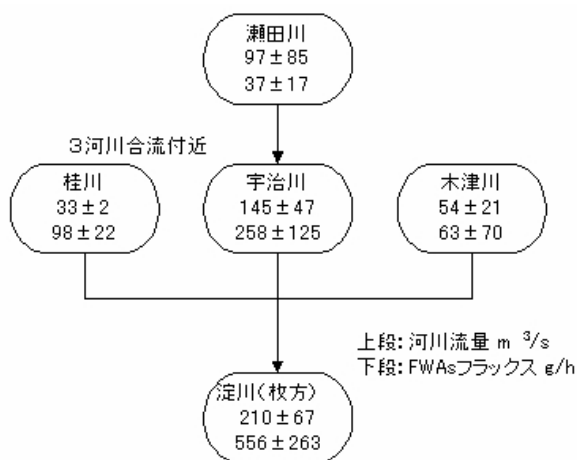


図4 淀川での蛍光増白剤の平均フラックス(観測平均値±標準偏差, n=3)

## 引用文献

- 早川和秀、山路修久、高田秀重、山元博貴、藤原学 (2004): 生活排水から琵琶湖へ流れ込む微量化学物質—蛍光増白剤の研究報告—。滋賀県琵琶湖研究所所報, 21, 64-69.
- Hayakawa, K., Okumura, R., Yamamoto, H., Fujiwara, M. (2005): Distribution of fluorescent whitening agents as an indicator of domestic wastewater. Korean Journal of Limnology, special issue, 62-66.
- Hayashi, Y., Managaki, S. and Takada, H. (2002): Fluorescent whitening agents in Tokyo Bay and adjacent rivers: Their application as anthropogenic molecular markers in coastal environments. Environ. Sci. Tech., 36, 3566-3563.
- 化成品工業協会 (1992): 蛍光増白剤—安全性の知識—。
- 近畿地方建設局 (2002): 淀川水系流域委員会資料。
- 國松孝男 (2000): 水収支。琵琶湖—その環境と水質形成。技報堂出版, 83-99.
- 奥村亮士 (2005): 琵琶湖・淀川水系における蛍光増白剤の分布と挙動。修士論文、龍谷大学。
- Poiger, T., Kari, F.G., Giger, W. (1999): Fate of fluorescent whitening agents during in the river Glatt. Environ. Sci. Tech., 33, 533-539.
- Stoll, J.-M.A, and Giger, W. (1997): Determination of detergent-derived fluorescent whitening agent isomers in lake sediments and surface waters by liquid chromatography. Analytical Chemistry. 69: 2594-2599.
- Stoll, J.-M.A, and Giger, W. (1998): Mass balance for detergent-derived fluorescent whitening agents in surface waters of Switzerland. Water Res., 32, 2041-2050.
- 高田秀重 (2003): 琵琶湖における有機汚染物質の挙動解明。平成14年度琵琶湖研究所委託研究報告書。
- 山元博貴 (2003): 野洲川流域における蛍光増白剤の分布とその挙動。卒業論文、龍谷大学。
- 山路修久 (2003): 分子指標を用いた琵琶湖における有機汚染物質の挙動解明。修士論文、東京農工大学。