

HPLC による蛍光増白剤の光分解過程の分析

片山 倫子, 八木澤晶子, 宮崎伊津子

(東京家政大学家政学部)

平成6年12月10日受理

High Performance Liquid Chromatography of the Decomposition Process of the Detergent Fluorescent Whitening Agent during Exposure to UV Light

Michiko KATAYAMA, Akiko YAGISAWA and Itsuko MIYAZAKI

Tokyo Kasei University, Itabashi-ku, Tokyo 173

Keywords: photodegradation 光分解, fluorescent whitening agent 蛍光増白剤.

1. 緒 言

著者らは、衣料用洗剤中に配合されている蛍光増白剤が洗濯排水として環境中に放出され消失する過程を明らかにすることを目的として蛍光増白剤の光分解性および生分解性等に関する研究を続けており、蛍光増白剤が界面活性剤に比べ生分解性が悪い¹⁾が、110日間の土壌還流により暗条件下で生分解が生じたこと²⁾、蛍光増白剤の光分解生成物の中には数株のブタン資化性菌により生分解を生じる物質があること³⁾、等についてすでに報告している。また蛍光増白剤が分解していく過程において残留量を定量する方法としては、① UVスペクトルによる吸光度変化を追跡する方法^{1) 2)}、② 蛍光強度で定量する方法⁴⁾、③ 全有機炭素量で定量する方法²⁾、④ 特定検出波長によるHPLC分析による方法⁵⁾等について検討し、分解過程の追跡には数種の分析法を組み合わせることが重要で、特に③の全有機炭素量による追跡と、④のHPLCによる分析が有効であることが判明した。①のUVスペクトルによる方法や②の蛍光強度による方法ではその系の中に何らかの変化が生じていることはわかるが、その変化の内容については推定が困難であり、とくに②の蛍光強度については、光異性化等によって蛍光強度が激減した場合に見られるような、物質の蛍光特性のみが大きく変わった状態については、蛍光強度で残留量を推定しても環境中に残留する蛍光増白剤由来の有

機化合物量を算出することは不可能であると判断した。

そこで著者らは④のHPLCによる分析をさらに進めフォトダイオードアレイ検出器による三次元クロマトグラムによる分析を試みたところ、各ピークの純度の検討および光分解により生じた分解中間体の個々の吸収スペクトルの検討が容易で、これまでの四つの方法よりもさらに詳細な情報がわかり、蛍光増白剤の分解過程の追跡手段として有効であると考え、ここに報告する。

2. 実験方法

蛍光増白剤としては、図1に示したビススルホスチリルビフェニル型のものを用いた(FWA-1とする)。これは市販の衣料用洗剤に配合されている代表的な蛍光増白剤である。実験にはスイス チバガイギー社より提供されたFWA-1の高純度品を用いた。露光方法としてはFWA-1水溶液を入れた石英三角フラスコを恒温光照射装置(TAITEC製 LX-3000)の中に一定期間静置する方法をとった。この装置は生物培養機器として市販されており、24時間の温度と照度条件をプログラムによりコントロールでき、光源には家庭用等として一般に用いられている蛍光管の40 W(ネオルミスーパー FLR40SW/M 白色)を15本および20 W(ネオルミスーパー FLR20SW 白色)を4本恒温庫の中に取り付けてあり、この中の最高照度は約

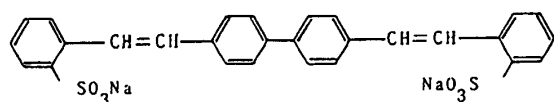


図1. FWA-1

20,000 lxである。光源の強度について予備実験をしたところ、この庫内(30℃)で5日間静置した際の水溶液の吸収スペクトル変化は、屋外の太陽光線に9時間露光した場合の吸収スペクトル変化とほぼ同程度であった。

露光液のHPLC分析の、単一検出波長による測定は日立635S型液体クロマトグラフおよび波長可変UVモニターによった。またカラムとしてはセンシュー科学製ODS-2202-N(6φ×200mm)を用い各々のピーク面積(μV・s)を検出した。

三次元HPLCの測定は、島津高速液体クロマトグラフおよびフォトダイオードアレイ紫外・可視検出器(検出波長200~410nm(SPD-M6A))を用いた。またカラムとしてはセンシュー科学製ODS-2201-N(6φ×200mm)を用いた。

HPLC分析に用いた溶離液はアセトニトリル/メタノール/0.05Mリン酸二アンモニウム(30:10:60)で、測定は40℃でおこなった。

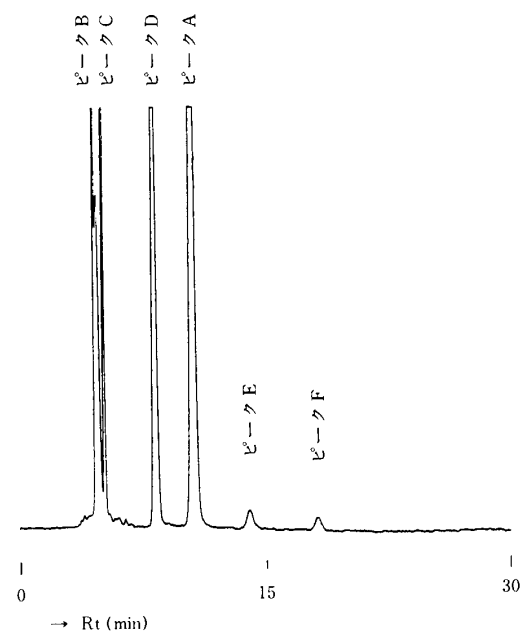


図2. FWA-1水溶液(50 ppm)の1日間露光液のHPLC

3. 結果および考察

図2はFWA-1(50 ppm)水溶液の1日間露光液を検出波長を350 nmとして分析したHPLCである。未

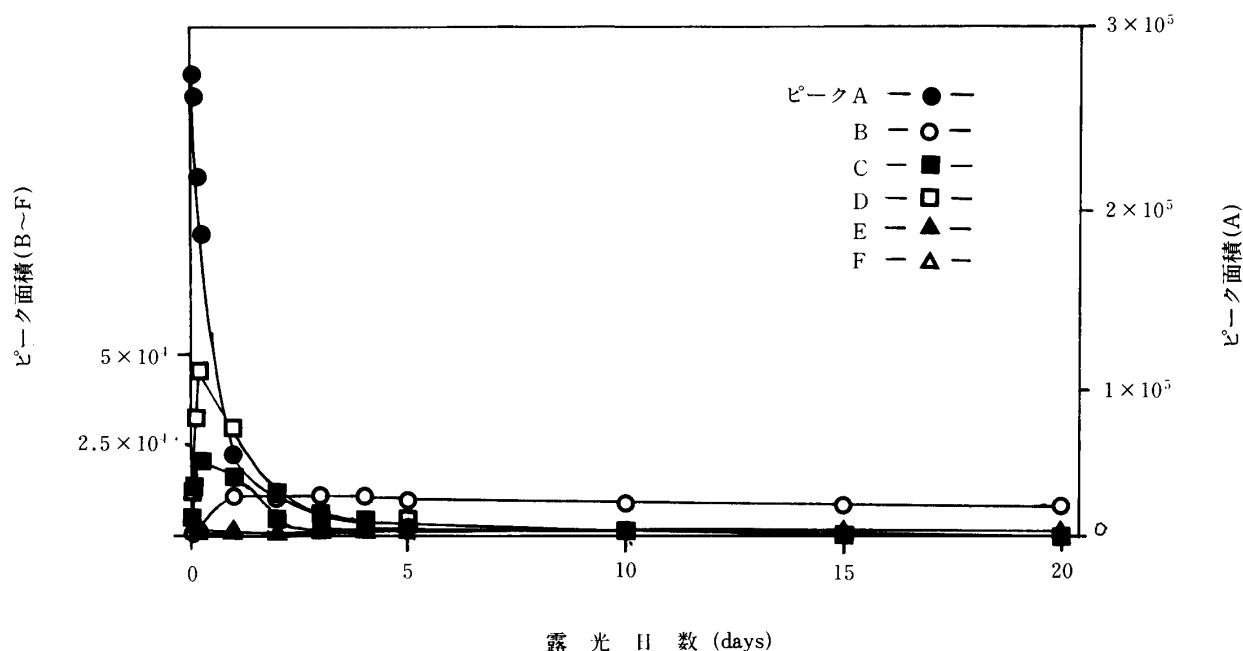


図3. FWA-1(50 ppm)水溶液の露光によるピーク面積の変動

HPLC による蛍光増白剤の光分解過程の分析

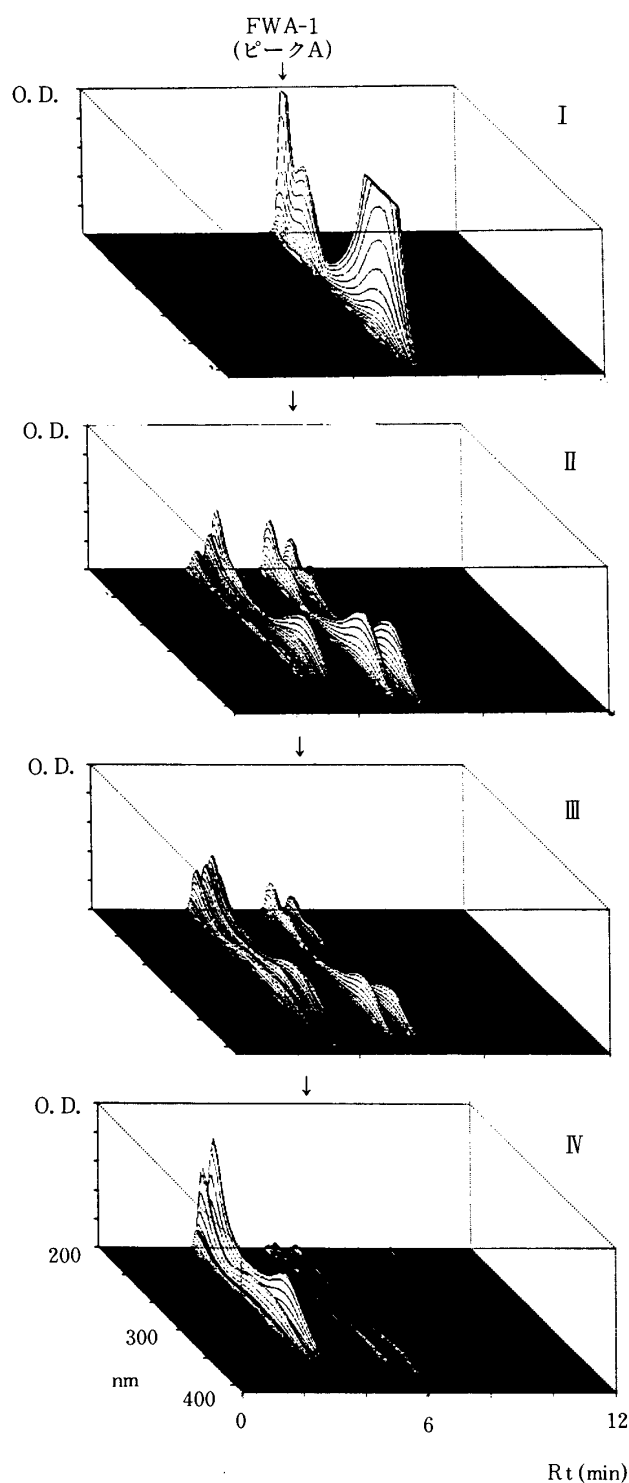


図4. 三次元HPLCによるFWA-1 (1,000 ppm) 水溶液の分析

露光の FWA-1 (ピークA) が露光により、BからFまでのピークに示されるような光分解生成物に分かれている。この過程を露光日数と各ピーク面積の変化から追跡すると、図3に示したように、ピークA (Aの

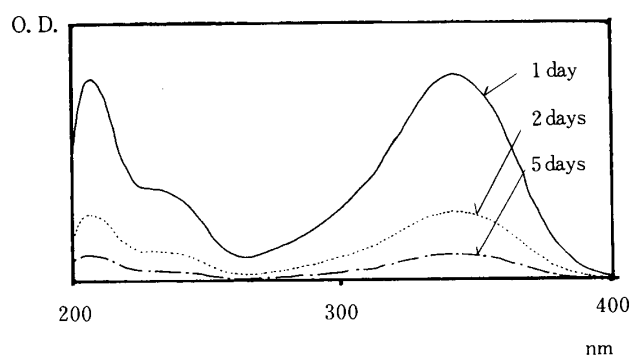


図5. ピークDのUV スペクトル

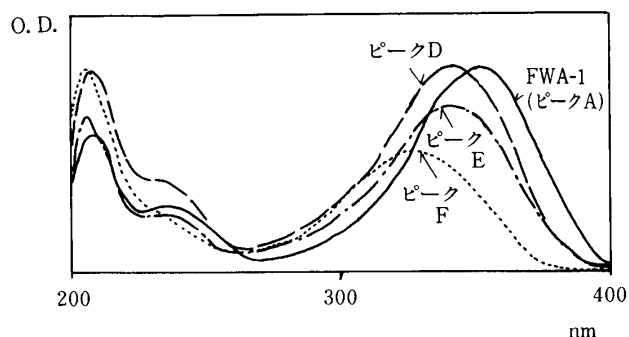


図6. FWA-1 および光分解生成物のUV スペクトル

みスケールは右側)は露光とともに急激に減少し、20日後には数%になった。それとは逆にピークBが増加するが2日後から20日後までピークBの量はほぼ一定である。またピークC、ピークDは露光後数時間で増加するものの、5日後には、少量となる。またピークE、ピークFもごく少量だけ出現した後に消滅することがわかる。

この過程を三次元 HPLC で追跡すると、図4に示したようにさらにピークの変動が明確になる。これは図の上から FWA-1 (1,000 ppm) 水溶液の未露光 (I)、1日間露光 (II)、2日間露光 (III)、5日間露光 (IV) した際の三次元クロマトグラムである。露光によりピークAが、消滅し、新しく生じた数個のピークが変化していく様子がわかる。これらの光分解生成物由来のピークについて各々のスペクトル特性を知るためには、従来の方法ではこれらのピークの一つ一つを分取し、その吸収スペクトルを測定しなければならないが、この三次元クロマトグラムでは各ピークの純度を調べた後に、そのピークの吸収スペクトルを取り出すことが可能である。図5は、ピークDのピーク純度をしらべた

後に1日間露光, 3日間露光, 5日間露光後のサンプルから得られたピークDの三つのスペクトルを示したものであるが, よく波形が一致している。同様の方法で各ピークの吸収スペクトルをしらべたところ, 分離のよい三つのピークについて図6の吸収スペクトルが得られた。露光によりFWA-1 (ピークA) よりも短波長側に $\lambda_{\max}$ のある光分解生成物ピークD, ピークE, ピークFが出現したことが明らかとなった。これは露光により, $\lambda_{\max}$ が短波長側へシフトする吸収スペクトル変化とよく一致している。

以上の結果から, 蛍光増白剤の光分解生成物の分析方法として三次元HPLCが有効であることを報告したが, この手法は, さらに可視部の分析を加えると染料の分解性の検討も可能であるので, 現在, 著者らは

この手法により染料および蛍光増白剤の生分解および光分解による環境中における消失過程の追跡を進めている。

本研究は日本家政学会第46回大会(大妻女子大学)において発表(2Ra-1)した。

引用文献

- 1) 片山倫子, 倉田由美子, 阿部幸子: 家政誌, **33**, 124~128 (1982)
- 2) 片山倫子: 農化, **58**, 449~455 (1984)
- 3) 片山倫子: 家政誌, **40**, 1025~1028 (1989)
- 4) 片山倫子, 阿部幸子: 家政誌, **30**, 903~906 (1979)
- 5) 片山倫子: 農化, **58**, 457~462 (1984)