

多環ムスク類及びトリクロサンの水中での光分解特性

広島大学大学院工学研究科 学生会員 ○田中 辰憲, 正会員 金田一 智規, 尾崎 則篤, 大橋 晶良

1. はじめに

近年, 生理活性の強い多種多様な医薬品類やパーソナルケア製品が環境中に存在していることが海外で数多く報告され, 国内でも医薬品類の環境中の挙動や生態毒性及び生態リスクアセスメント研究が盛んになっている¹⁾。本研究グループでは, 洗剤やシャンプーなどの香料として使用されている HHCB, AHTN (これらは多環ムスク類として分類されている), OTNE, また抗菌剤として使用されているトリクロサン(TCS)を対象物質として環境動態に関する研究を行っている。

抗菌剤である TCS は, 生態系の中で分解者として重要な役割を担っている細菌類を標的としていることから, その影響の評価が重要である²⁾。さらに TCS は環境中でダイオキシンに変化する可能性もあると指摘されている³⁾。

本研究では, これらの物質の水中での光分解の程度を明らかにすることを目的とし, 基礎的な段階として人工太陽光下で純水中での分解を調べた結果を報告する。また, pH の異なるサンプルにそれぞれ光を照射して, pH の依存性を調べた。これらの物質は環境中で一定程度光分解されると考えられるが, それを実証的に検討した事例はほとんどない。TCS に関しては水中での光分解を調べた事例があり, その分解性は pH 依存性があると知られている⁴⁾。

微量化学物質の光分解には, 紫外光の吸収による分子の切断, 開裂が起こる直接光分解ばかりでなく, 光増感作用がある物質によってフリーラジカルが生成し, それによって分解が起こる間接光分解がある⁵⁾。また水環境中では, 過酸化水素, 硝酸イオンなどの光化学反応により OH ラジカルが生成することが知られている⁶⁾。これらのことから, サンプルの pH 調整の際に硝酸を使用し, 対象物質の間接光分解の影響についても検討した。

2. 実験方法

HHCB, AHTN, OTNE, TCS, 各試薬の mix 溶液(アセトン溶媒)を Milli-Q 水に溶解させ, 各物質の濃度が $100\mu\text{g L}^{-1}$ となるように 1000mL の溶液を 3 つ作製した。作製した溶液はそれぞれ硝酸または塩酸と, 水酸化ナトリウムで pH=3, 6, 9 に調整し, 円筒形のセパラブルフラスコ(径: 120mm, 水深: 約 9cm)に入れ, 上から石英ガラス板(径: 120mm, 厚さ: 2mm)をかぶせて, さらに側面をパラフィルムで固定して光に照射した。このとき, 測定時間ごとに 100mL の溶液を回収して測

定を行っているため水深が変化するが(約 5~10cm), 水の紫外線吸収係数から透過率を求めると, 水深が 10cm の場合は, 比較的短波長の光でもそのほとんどを通す計算になるため(320nm で 99.8%), 10cm 程度の水深では光の減衰の影響はほとんどないと考えている。

また, 容器は水を張ったトレー内に設置して温度センサー付きのヒーターをトレー内に置き, 水温を 25°C に保った。

サンプルは光源(National M400LBUP 400W マルチハロゲン灯)から 90cm の位置で照射し, このとき水面での全光強度は約 $14\sim 15\text{W m}^{-2}$, 紫外線強度(UV-A+B)は約 $5\sim 6\text{W m}^{-2}$, UV-B は 0.05W m^{-2} 以下であった。

回収したサンプルは固相抽出器で抽出を行った。この際固相カラムは Waters 社製 Sep pack tC18 を使用し, サンプルは 1mL min^{-1} で通水させた。溶出にはジクロロメタンを使用した。溶出させたジクロロメタン溶液に内部標準として benzophenone-d10 を加え, 窒素パージによって 2mL まで濃縮させ GC/MS で測定した。この抽出法での各物質の抽出回収率は 72~84%であった。光照射期間は 12 日間で行った。

3. 実験結果

3.1 暗条件実験結果

はじめに, 暗条件下での実験を行った(図 1)。TCS 以外の 3 物質については, 12 日目までの測定では, いずれも濃度の減少は見られなかった。

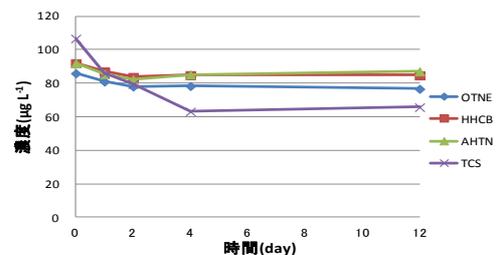


図 1. 暗条件下での濃度変化

TCS に関する GC/MS での測定結果のばらつきは, これまでの実験でも何度か見られ, TCS の OH 基が影響しているのではないかと考えている。

3.2 光照射実験結果

図 2 は, 硝酸と水酸化ナトリウムで pH=3, 6, 9 に pH を調整した 3 系列のサンプルで光照射実験を行った結果である。照射後に pH を測定した際は, pH の変化は殆どなかった(<± 0.2)。

キーワード: 多環ムスク, トリクロサン, 間接光分解

連絡先: 住所 広島県東広島市鏡山 1-4-1 連絡先 082-424-7877

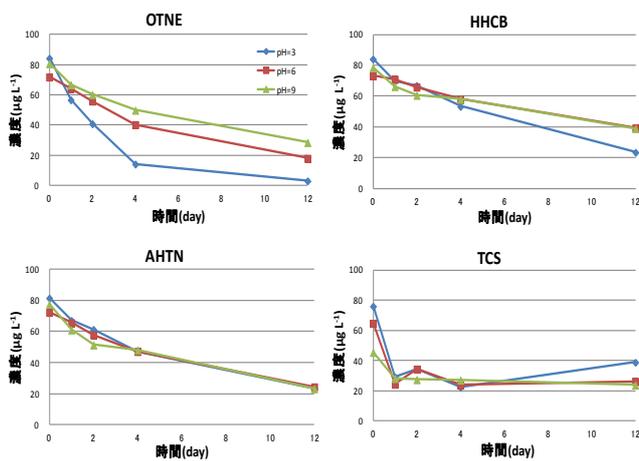


図 2. 光照射実験結果 (硝酸)

図 2 の結果をみると、物質によって減少のしかたは異なるものの、時間が経過するにつれて濃度が減少しており、このことから対象物質は光により分解すると考えられる。

一次反応を仮定し、その反応速度定数 k (d^{-1}) を求めた(図 3)。TCS については明らかに一次反応と異なっていた為、結果を省略する。

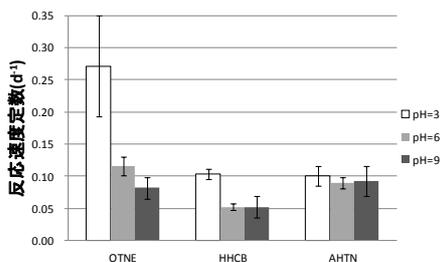


図 3. 一次反応速度定数 (硝酸) (±バーは 95%CI)

図 3 の結果を物質ごとに見ると、OTNE、HHCB は pH=3 のサンプルの分解が比較的早くなった。一方 AHTN の光分解速度に関しては、pH に依存しないことが分かった。

OTNE、HHCB の結果について、pH の低いサンプルの分解速度が早くなった原因として、単に pH が下がったことによるものと、硝酸の投入による間接光分解の影響⁵⁾の 2 つが考えられる。このことを検証するため、pH を調整する際に使用していた硝酸の代わりに塩酸を用い、同様の光照射実験を行った(pH=9 では酸を投入しておらず、結果は共通である)。

実験結果の反応速度定数 k (d^{-1}) の計算結果を図 4 に示す。

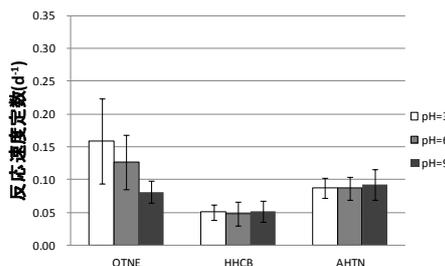


図 4. 一次反応速度定数 (塩酸) (±バーは 95%CI)

図 4 から、多環ムスク 2 物質における光分解反応速度は殆

ど pH に依存しないという結果が得られ、OTNE に関して、pH=3 のサンプルの反応は硝酸投入時より抑えられた。このことから、OTNE と HHCB の 2 物質に関しては、硝酸イオンの光増感作用によって間接的な光分解が起こっていると考えられ、OTNE についてはそれに加えて、その光反応は pH に依存する可能性が考えられた。

また、本研究グループでは同じ物質の土壌表面での光分解に関する研究も行っており⁷⁾、そこでは土壌表面での光分解は遮蔽がない場合の分解速度定数(k_s)と土壌層による分解速度定数(k_l)で表わされるとしている。本実験条件は光の減衰は殆どないものとしており、また光強度等の条件もほぼ変わらないことから土壌表面での k_s と本実験での k とを比較できると考えた。実験でのすべての土壌(2 種類×2)の k_s の平均と、本研究の塩酸を用いた場合の全 pH 条件での k の平均とを比較した(図 5)。

その結果 HHCB と OTNE の反応速度定数は土壌表面でのそれと同オーダーであった。一方 AHTN では、土壌表面ではかなり小さかったにも関わらず水中では他と同程度であるという結果であった。TCS は本研究で k 値を得られなかったため、はっきりとは言えないが数日で半分以上分解されるという点では分解程度は近く、その点では AHTN のみに例外的な差があったといえる。

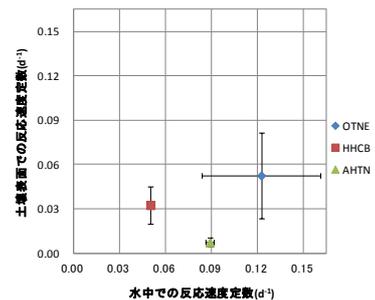


図 5. 水中、土壌中での反応速度定数の比較 (±バーは s. d.) (水中 $n=3$, 土壌中 $n=4$)

4. まとめ

対象物質は、暗条件ではほとんど濃度が下がらなかったが、光照射実験では測定時間ごとに濃度の減少がみられたため、これらの物質は光により分解されると考えられる。ただし分解に影響を与える因子は物質ごとに異なっており、実環境中での分解を検討するには、その機構に対する理解を踏まえたものにする必要があると考えられる。

5. 参考文献

- (1) 亀田ら, 水環境学会誌, 30, (2007) 707-713
- (2) 杉下ら, 日本水環境学会年會講演集, 42, (2008) 461
- (3) Lucia et al. *Chemosphere* 65 (2006) 1338-1347
- (4) Tixier et al. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), 3482-3489
- (5) Burrows et al. *J. Photochem. Photobio.* 67 (2002) 71-108.
- (6) Mopper et al. *Science* 250 (1990) 661-664
- (7) 上村ら, 日本水環境学会年會講演集, 46, (2012) 58