紫外線によるジブロモフェノール類の分解

山梨大学大学院　学　○戸田　直樹
山梨大学大学院　正　　平山けい子
山梨大学大学院　正　　平山　公明

1.諸言

過去の研究において、テトラブロモビスフェノール A（以下 TBBPA）の緩速濾過による除去実験を行ったところ、2,6-ジブロモフェノール(以下 2,6-DBP)が生成されることが明らかになった [1)]。TBBPA はプラスチック、電化製品等の難燃剤として世界中で最も使われている。そのため TBBPA の影響については多くの研究が行われている。WHO の報告によると、TBBPA に暴露された魚は成長阻害や生存数の減少の他に異常な泳ぎ方をする魚が確認された [2)]。

2,6-DBP もプラスチックの難燃剤として使用されており、その製造過程や処理において水環境中に放出される可能性がある。自然環境中では *Enteropnenusta* のような海底微生物の中にモノブロモフェノールやジブロモフェノールを生産するものが存在している。また 2,6-DBP は魚の異臭の原因物質である [3)]。

緩速ろ過を用いた 2,6-DBP の除去率は約 20%と高くない。そこで、本研究では紫外線(ultraviolet :UV)を用いて 2,6-DBP の除去を行なうと共にその類似物質である 2,4-ジブロモフェノール(以下 2,4-DBP)と 3,5-ジブロモフェノール(以下 3,5-DBP)の除去を試みて UV による DBP 類の分解性を評価した。

2.研究方法

本研究では冷陰極殺菌ランプ(以下 UV ランプ：ハリソン東芝ライティング社製)を用いて 2,4-DBP、2,6-DBP、3,5-DBP の除去実験を行った。

500mL ビーカー中に約 20mg/L の DBP 溶液を 300mL 入れ、UV 照射を行ない、経時的に採水し、DBP 濃度、TOC 濃度、臭化物イオン濃度を測定した。なお、DBP 溶液の初期 pH は 5, 7, 10 に調整した。

写真 1 は UV 照射装置の概要であり、図 2 は UV ランプのスペクトルを示している。

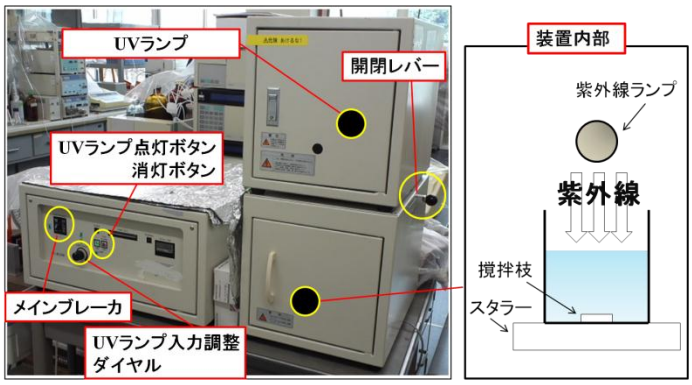

写真 1　UV 照射装置の概要

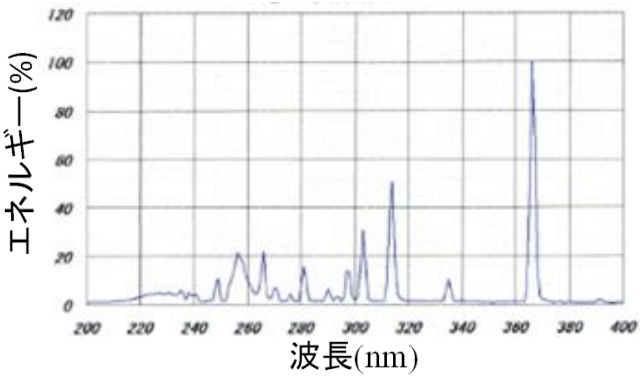

図 2　UV ランプのスペクトル

使用した UV ランプの特性は、以下の通りである。ランプ電圧：120±10V、ランプ電力：1500W、照度：UV-25(波長 241～271nm) 41.77mW/cm^2 。

3.結果と考察

3.1 ジブロモフェノール類の除去

図 3 は UV 照射による 2,6-DBP の除去を示している。20mg/L の 2,6-DBP は UV によって 2 分後には 100%除去された。また 2,4-DBP、3,5-DBP も約 2 分後には 100%除去された。アルカリ性条件下において酸化力の高い OH ラジカルが生成しやすいため、pH10 のとき pH5 または pH7 よりも除去効果が高かった。分解のしやすさは 2,6-DBP ≧ 2,4-DBP > 3,5-DBP の順であった。

キーワード　ジブロモフェノール、臭化物イオン、無機化、UV 照射、TOC

連絡先　〒400-0017 甲府市武田 4-3-11 山梨大学大学院医学工学総合研究部　Tel 055-220-8595 E-mail：keikoh@yamanashi.ac.jp

UV 照射 30 分後の pH10、20mg/L の 2,6-DBP の TOC 除去率は 100%となり、DBP 類の無機化が確認された。

UV 照射 30 分後の pH10 における臭化物イオン生成量は 2,6-DBP、2,4-DBP、3,5-DBP でそれぞれ 79.6%, 76.4%, 76.6%だった。100%無機化しているので 25%程度の臭素が気体となっている可能性が考えられる。

3.2 ジブロモフェノール類の分子軌道特性

表 1 は分子軌道計算ソフトの Cache (Fujitsu 製)で経験式 MOPAC, PM5 によって計算した分子軌道パラメータの要約である。

求電子密度は、OH ラジカルのような求電子剤による電子の奪われやすさを表している。OH ラジカルは UV 照射によって生じたオゾンから生成される。

3,5-DBP の除去性は 2,4-DBP と 2,6-DBP に比べて低かった。3,5-DBP の臭素原子の求電子密度と HOMO 密度は他の 2 つの DBP より低いので、DBP 類の分解性は求電子密度と HOMO 密度に基づく可能性が推察される。

4.まとめ

1)pH10、20mg/L の各 DBP は UV 照射によって 2 分後には 100%除去された。

2)pH10、20mg/L の 2,6-DBP の TOC は 30 分後には 100%分解され、無機化が確認できた。

3)pH10、20mg/L の各 DBP は 30 分後には臭化物イオンが 75～80%解離した。

4)分解のしやすさは 2,6-DBP ≥ 2,4-DBP > 3,5-DBP であった。DBP の臭素原子部分の求電子密度と HOMO 密度が低いと分解性も低くなる可能性がある。

5.参考文献

1)向山慎太郎,「緩速ろ過によるビスフェノール類の除去特性に関する検討」,山梨大学 2006 年度修士論文

2) 「European UnionRisk Assessment ReportTBBP-A」,CAS No:79-94-7,2006

3)「国際化学物質簡潔評価文書 2,4,6-トリブロモフェノールや他の単純臭素化フェノール」,国立医薬品食品衛生研究所安全情報部,2008

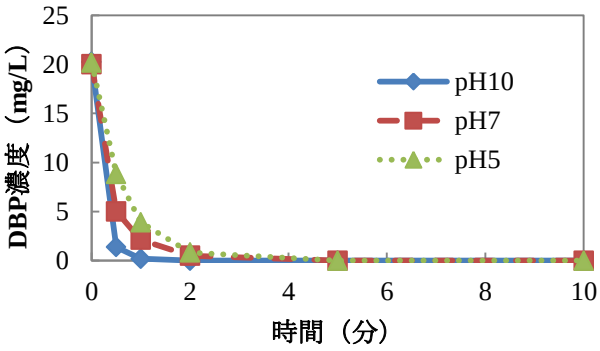

図 3　2,6-DBP 濃度の経時変化

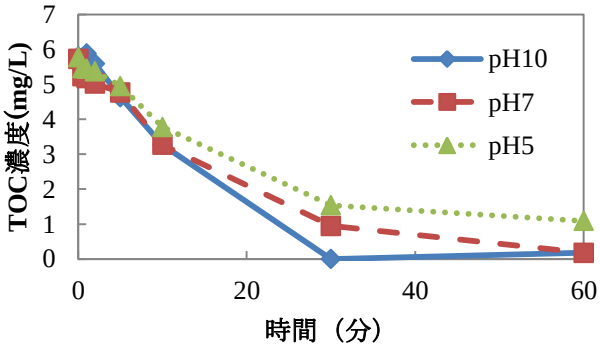

図 4　2,6-DBP の TOC 濃度の経時変化

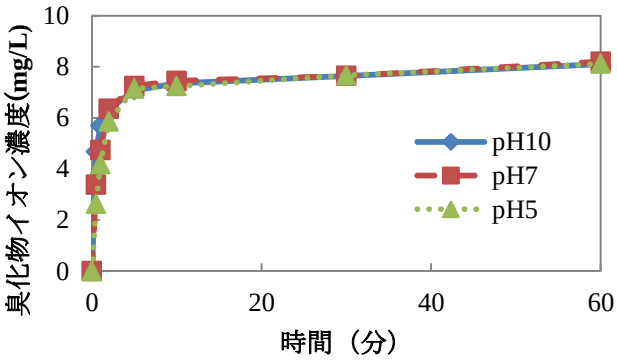

図 5　2,6-DBP の臭化物イオン濃度の経時変化

表 1　DBP 類の臭素原子の求電子密度と HOMO 密度

DBP 類	原子 No.	求電子密度	HOMO 密度
2,6-DBP	Br13	0.293	0.125
	Br14	0.118	0.029
2,4-DBP	Br7	0.107	0.045
	Br8	0.276	0.142
3,5-DBP	Br9	**0.122**	**0.045**
	Br10	**0.070**	**0.019**