

B-70 酸化チタンによる除草剤 Asulam の分解挙動と影響因子

○橋内 博紀^{1*}・深堀 秀史²・藤原 拓²・大年 邦雄²

¹高知大学大学院総合人間自然科学研究科 (〒783-8502 高知県南国市物部乙 200)

²高知大学教育研究部自然科学系農学部部門 (〒783-8502 高知県南国市物部乙 200)

* E-mail: b09m6f43@s.kochi-u.ac.jp

1. はじめに

農地では除草剤をはじめ多種多様な農薬が散布されているが、開放系で使用されるため、河川や地下水などへの漏出を完全に抑制することは困難である。そのため、水道水源の汚染や、水生生物への影響が懸念され対策が求められている。

除草剤の1つであるAsulamは、厚生労働省「水道水質基準水質管理目標設定項目農薬類」にリストアップされており、発ガン性も疑われている化学物質である¹⁾。図 1 に示すように、解離性のアミノ基とスルホンアミド基を有することから水に溶けやすく (溶解度 4000 mg/L)、地下水やゴルフ場排水からも検出されている^{2,3)}。

本研究では、酸化チタンを用いたAsulamの分解処理を検討する。光触媒である酸化チタンは、紫外線照射下で強力な酸化力を発揮し、溶存有機化合物を分解できることが知られている⁴⁾。そこで、紫外線強度やpHがAsulamの分解速度に及ぼす影響を検討するとともに、LC/MS/MSを用いてAsulamの分解挙動について考察した。

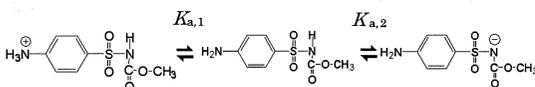


図 1 Asulam の解離状態

2. 実験

本研究で用いた回分式光触媒反応装置を図 2 に示す。直径 3.5 cm、高さ 8.0 cm、有効容積 50 mL のガラス製バイアルに、濃度 10 mg/L の Asulam 水溶液を 50 mL 入れ、酸化チタン (Degussa P-25) を 0.5 g/L となるように投入した。初期 pH は硝酸および水酸化ナトリウムを添加して調整した。スターラ

ーで攪拌しながら、バイアルの側面から波長 350 nm の紫外線を照射した。光触媒反応中に pH の変動が予想されることから、随時 pH を調整した。反応は 25°C で行い、水溶液の pH、紫外線強度を変えた際の分解挙動を調査した。実験条件を表 1 に示す。所定時間照射後、フィルター (ADVANTEC, DISMIC-13HP, 孔径 0.20 μm) で酸化チタン粉末を濾別し、LC/MS/MS (Waters, ACQUITY UPLC-Xevo TQ) を用いて Asulam の定量および分解により生じた中間体の推定を行った。

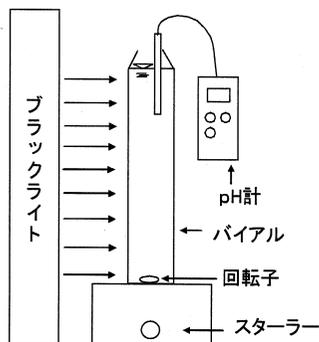


図 2 回分式光触媒反応装置

3. 結果と考察

(1) 影響因子

(a) pHと分解速度

光触媒反応は酸化チタン表面で進行する反応であり、対象物質と酸化チタンとの接触が反応速度に影響する⁵⁾。酸化チタンの表面荷電は pH に依存しており、pH 6 付近を境に低 pH 側では正に、高 pH 側では負に帯電する⁴⁾。一方、Asulam もアミノ基とスルホンアミド基を有しており、pH < 2 でカ

表 1 実験条件

RUN	1	2	3	4	5	6	7
対象物質	Asulam						
初期濃度(mg/L)	10						
溶液量(mL)	50						
水温(°C)	25±2						
酸化チタン投入量/試料溶液量(g/L)	0.5						
採水時間(min)	0, 5, 15, 30, 60, 120						
pH	3.3±0.2	6.0±0.2	7.0±0.2	8.0±0.2	6.0~8.0		
UV照射強度(μW/cm ²)	1000				250	500	750

チオン型、2 < pH < 4.6 で中性型、4.6 < pH でアニオン型の構造をとる (図 1)。荷電状態によっては、酸化チタン表面と Asulam 分子の間に静電的引力または斥力が生じ、分解速度が変化する可能性があるため⁴⁾、異なる pH で分解実験を行い、pH が分解速度に与える影響を検討した (表 1、RUN 1-4)。

農地流出水の pH は中性に近いと予想されるため、初めに pH 6、7、8 における分解速度を比較した (RUN 2-4)。図 3 に各 pH における Asulam の濃度変化を示す。また、酸化チタンによる光触媒反応は擬一次反応として扱うことが可能であるため、反応速度定数 k を式 (1) より算出した。

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \dots (1)$$

各実験条件における k の値を表 2 に示す。対照として、酸化チタンおよび Asulam の荷電状態の異なる pH 3.3 で分解実験を行った (RUN 1)。pH 6-8 の範囲において、酸化チタン表面は弱く負に帯電しており、Asulam 分子もアニオン型で存在している。一方、pH 3.3 では、酸化チタン表面は正に帯電しているが、Asulam は大部分が中性型で存在している。酸化チタン表面と Asulam 分子の静電的反発から、pH 6-8 で分解速度が低下すると予想されたが、RUN 1-4 で反応速度定数に大きな差は見られず、Asulam の光触媒分解において pH の影響が小さいことが明らかとなった。

(b) 紫外線強度と分解速度

紫外線強度を 250-1000 μW/cm² の間で変化させて実験を行い、反応速度定数 k から Asulam の分解速度に対する影響を評価した (表 1、RUN 3, 5, 6, 7)。異なる紫外線強度で処理した際の Asulam 濃度の経時変化を図 4 に、反応速度定数を表 2 に示す。反応速度定数 k と紫外線強度の間に比例関係がみられており、紫外線強度から反応速度定数を予測することが可能と思われる。また、波長 350 nm の紫外線に

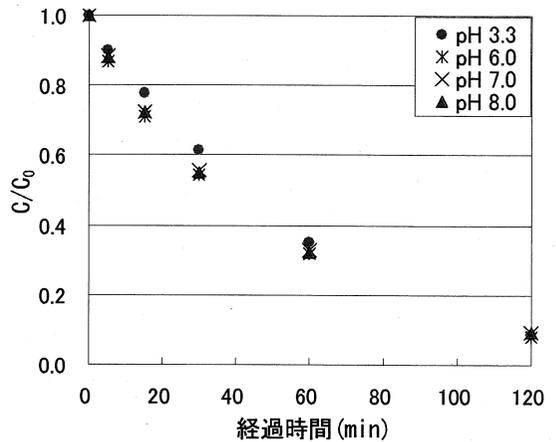


図 3 pH による分解挙動の変化

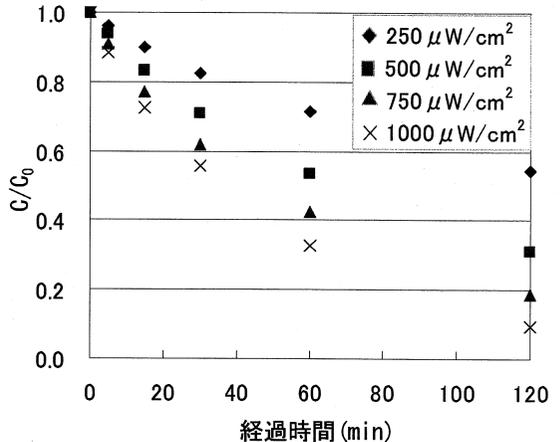


図 4 UV 照射強度による分解挙動の変化

表 2 反応条件と反応速度定数 k (min⁻¹)

RUN	反応速度定数 k (min ⁻¹)
1	0.0203
2	0.0206
3	0.0195
4	0.0196
5	0.0050
6	0.0096
7	0.0138

に関して、 $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ は晴天時日中の太陽光に含まれる紫外線強度に相当し、比較的弱い紫外線強度でもAsulamの分解が可能であることが示された。

(2) 中間体の推定

酸化チタンによる有機物の分解反応は、主に水酸化物イオンが酸化されて生成したヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) を介して進行する。ヒドロキシルラジカルは非常に高い酸化力を有しており、ほぼ全ての有機化合物を分解できるが、その分解過程で元の化合物よりも毒性の高い反応中間体が生成する恐れもあるため、主要な分解経路を把握することが重要である。

本研究では、LC/MS/MSを用いて主要な中間体の構造を推定した。MSスキャン分析より、中間体として分子量246と262の2種類の化合物が検出された。既往文献より、水系の有機化合物の分解では、ヒドロキシルラジカルによる水酸化が起こることが知られている⁶⁾。検出された中間体の分子量はAsulamより16または32大きいことから、Asulamに水酸基が1つまたは2つ導入された化合物であると予想された。得られた中間体のマススペクトルより、Asulamの芳香環を含むフラグメントに変化が見られたため(データ未掲載)、水酸基が芳香環に導入されていると思われる。

次に、LC/MS/MSクロマトグラムのピークエリアをもとに、一水酸化物と二水酸化物の生成挙動を追跡した(図5)。紫外線照射開始直後より一水酸化物が蓄積し、やや遅れて二水酸化物が蓄積することが明らかとなった。また、両水酸化物とも紫外線照射3時間後にはほぼ消失していた。酸化チタンによる芳香族化合物の分解反応では、芳香環の水酸化反応の後に環開裂反応が起きることが報告されており⁶⁾、Asulamは芳香環の水酸化反応の後に環開裂を受けていると予想される(図6)。

4. まとめ

光触媒である酸化チタンを用いて除草剤Asulamの分解処理を行い、水溶液のpHや紫外線強度の影響と分解挙動について検討した。pHはAsulamの分解速度に影響しなかったが、紫外線強度と分解速度の間に比例関係がみられた。また、反応中間体としてAsulamの一水酸化物および二水酸化物が検出され、Asulamは芳香環の水酸化反応を経て環開裂を受けていると推測された。

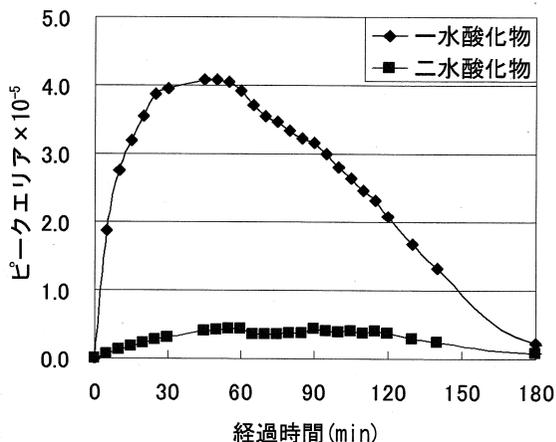


図5 Asulamの一水酸化物および二水酸化物のピークエリア変化

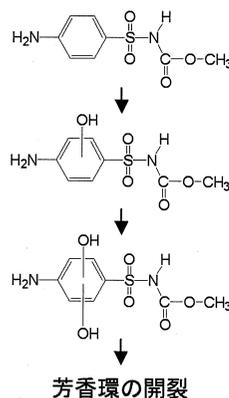


図6 Asulam分解時の中間体と予想分解経路

参考文献

- 1) 植村 振作ら：農薬毒性の事典 改訂版，三省堂，pp.2-3
- 2) 社団法人日本水道協会：水道水質データベース 水道統計 水質分布表 原水，2007
- 3) 中村 基ら：水中のアシュラムの固相抽出/蛍光光度定量，分析化学，第49巻，pp. 65-68，2000
- 4) 田中 修三ら：二酸化チタンを用いたトリクロロフェノールの光触媒分解に及ぼすpHの影響，用水と排水，第36巻，pp. 883-888，1994
- 5) M. N. Chong et al., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, Water research, Vol. 44, pp. 2997-3027, 2010
- 6) P. Calza et al., Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO_2 suspensions, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 67, pp. 197-205, 2006