

広島大学大学院工学研究科 学生会員 ○田中 辰憲

広島大学大学院工学研究科 正会員 金田一 智規

広島大学大学院工学研究科 正会員 尾崎 則篤

広島大学大学院工学研究科 正会員 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、フレーバーなど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。さらに TCS は環境中でダイオキシンに変化する可能性があるという点からも危険視されている²⁾。

これらの物質の環境中での主な変化、移動にかかわる基礎的な過程として生物分解、汚泥への吸着、光分解、揮発などが挙げられるが、本研究ではその中でも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 (TCS 中の水酸基の解離状態によって分解性が異なると考えられている)³⁾。

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、 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 程度の溶液 100mL を測定必要数に応じて作製した。サンプルをメスフラスコに密封し、それらを光源 (National M400LBUP 400W マルチハロゲン灯) から 90cm の位置で照射した。サンプル設置場所では、メスフラスコのガラスによる光の減衰を考慮すると、溶液に照射され

る光の強度は約 18kLux , エネルギーに換算して、約 12.1W m^{-2} となった。この値は、冬に屋外で自然光を測定して得た値とほぼ同じ光強度であった。またこのときの紫外線 (UV-A) 強度は 5.4W m^{-2} 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、溶出にはジクロロメタンを使用した。回収したサンプルに内部標準としてベンゾフェノン-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。測定期間は暗条件 10 日間、明条件 12 日間で行った。

3. 実験結果

3.1 暗条件実験結果

まず対照実験として、暗条件下での実験を行った (図-1)。この実験での抽出前の溶液中の各物質の添加濃度は、OTNE: $62.0\mu\text{g L}^{-1}$, HHCB: $128.8\mu\text{g L}^{-1}$, AHTN: $76.6\mu\text{g L}^{-1}$, TCS: $105.0\mu\text{g L}^{-1}$ であった。

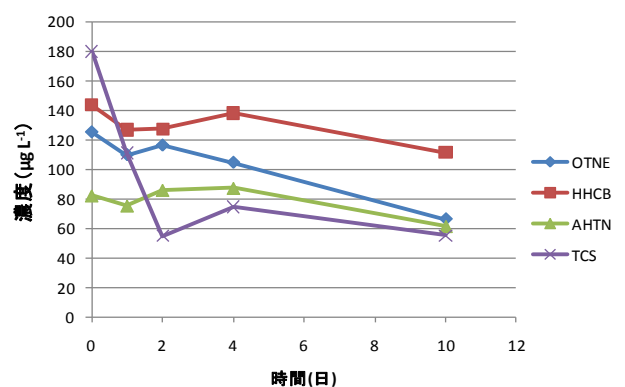


図-1. 暗条件下での濃度の経時的変化

TCS 以外の 3 物質については、10 日目までの測定では、いずれも後に示す光照射実験の結果ほどの減少は見られなかった。また TCS は 2 日間で急激に濃度が落ちているが、それ以降濃度の減少は見られなかった。2 日目までで急激に減少したことから、添加後の TCS は一定の期間、安定しない可能性がある。

TCS, OTNE に関しては添加した濃度と初期の濃度に差がみられるが、物質ごとにみると濃度の増減に一貫した傾向がみられることから結果を信用し、採用した。

3.2 光照射実験結果

図-2 は、硫酸、炭酸水素ナトリウムで pH=4.0 と pH=6.5 に pH を調整したものと、pH 調整を行わなかったもの(pH=8~9)の 3 系列で光照射実験を行った結果である。この実験での抽出前の溶液中の各物質の添加濃度は $100\mu\text{g L}^{-1}$ であった。尚、pH 調整した TCS に関しては、12 日目のサンプルが測定できなかった為(測定エラーと考えられた)、4 日目までの結果を示している。

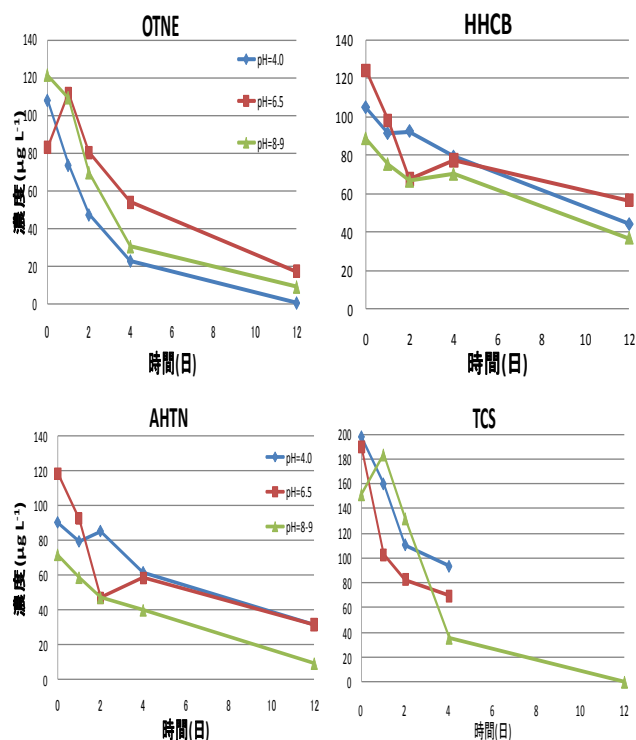


図-2. 異なる pH での光分解

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いることが分かる。また、初期濃度は同じ物質であっても違いが見られるが、物質ごと、pH ごとに見ると多少の測定値の乱れはあるものの一貫した傾向を示しており、pH の違いが抽出またはその後の測定の検出感度に影響をあたえている可能性がある。OTNE は 4 日目までの減少が大きく、他の 3 物質に関しては 2 日目まで急激に減少し、そこからゆっくりと濃度が低下している。また HHCB、AHTN は、いずれも 12 日目までで減少はしているものの OTNE ほどの減少は見られなかった。いずれの物質も暗条件よりも濃度の減少が大きく、光による分解を裏付けている。暗条件では 2 日目以降の濃度の減少が見られなかった TCS に関して、光照射によって 2 日目以降の濃度の減少がみられることから、

光により分解された可能性が考えられる。

明、暗の違い、また pH による依存性を定量化するために一次反応を仮定しその反応速度定数 $k(\text{d}^{-1})$ を求めた(表 1)。

表-1. 反応速度定数 (d^{-1})

	pH=4.0	pH=6.5	pH=8~9	暗条件
OTNE	0.416	0.148	0.216	0.062
AHTN	0.089	0.093	0.169	0.028
HHCB	0.070	0.052	0.067	0.019
TCS	0.192	0.229	0.393	0.087

表-1 の結果、対象とした 4 物質とも、光を照射した方は暗条件の結果と比べると分解の反応速度定数が大きくなっていることから光は分解を促進する効果があると考えられる。物質ごとに見ると、多環ムスク類である HHCB、AHTN と比べて、OTNE、TCS の反応速度定数は大きく、光による分解が早いことが分かった。pH ごとにみると、TCS、AHTN は pH が高い方の分解が早く、それとは対照的に OTNE は、一番低い pH の溶液の分解が早いという結果となった。TCS に関して、このことは既往の文献の傾向と一致している⁽³⁾。また、HHCB は異なる pH で減少の仕方、速度に差はほとんどなく、pH による影響はほとんどないようにみえた。

4. まとめ

対象とした 4 物質とも、光照射を行ったものは暗室に静置したものよりも濃度の減少が大きく、光照射の条件以外は同じ条件にしていることから、これらの物質は光により分解されたと考えられ、反応速度定数の値からも、光は分解を促進する効果があると考えられる。また、異なる pH 間で行った光照射実験の結果、トリクロサン、AHTN に関しては pH が高い方の分解が早く、反対に OTNE は pH の低いものの分解が早いという結果となった。HHCB には光分解の pH による影響はほとんど見られなかった。

5. 参考文献

- (1) 亀田ら、水環境学会誌、30、(2007) 707-713
- (2) Lucia et al. *Chemosphere* 65 (2006) 1338-1347
- (3) Tixier et al. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), 3482-3489