

多環ムスク類及びトリクロサンの水中での光分解に対する溶存物質の影響

Photodegradation in aquatic environments of polycyclic musks and triclosan and their relationships with dissolved matter

広島大学大学院 学生会員 久保康一郎

広島大学大学院 正会員 尾崎則篤, 金田一智規, 大橋晶良

広島大学大学院 非会員 田中辰憲

広島大学工学部 非会員 野坂麻衣

1. はじめに

PPCPs(Pharmaceuticals and Personal Care Products)は医療品や化粧品に含まれる化学物質群の総称で, その使用用途から近年使用後に廃棄されたこれらの物質が, 下水処理水などを通じて環境中に流出, 残留し比較的低濃度で生態系への影響を及ぼす可能性が指摘されている⁽¹⁾. 本研究では研究での対象物質として香料成分である多環ムスク類(OTNE, HHCB, AHTN)と抗菌剤であるトリクロサンにスポットを当てる.

流出したこれらの物質のある程度は流下の過程で消失することがわかっており, 処理場からの流出負荷と下流での検出負荷に差があると報告されている⁽²⁾. この原因として光分解や揮発, 生物分解などがある. 中でも光分解は対象物質の分解の重要な要素となっていると考えられている.

光分解には直接的な光分解と, 活性酸素種の影響による間接光分解がある. 間接光分解には溶存有機物や溶存鉄の影響が先行研究⁽²⁾により示唆されており, 本研究ではフミン酸溶液を使用した実験系での光分解試験, 河川水中の対象物質の挙動の観察により, 対象物質の光分解への溶存有機物の影響を実験的に検討していく.

2. 実験方法

HHCB, AHTN, OTNE, トリクロサンの各試薬(アセトン溶媒)を, 濃度が約 $10 \mu\text{g L}^{-1}$ になるように milli-Q 水またはフミン酸溶液または河川水でメスアップする. それらの溶液をセパラブルフラスコに入れ, 石英ガラスで水封したものをサンプルの回収回数分作成し, 光源(National 400 W マルチハロゲン灯)下に 8 日間静置して光分解実験を行った. また, 対象物質の揮発による影響を確認するために, 水封せずにビーカーに入れたものを日向に 4 時間静置する実験もこれとは別に行った. サンプルの pH は, 塩酸と水酸化ナトリウムを用いて pH=6 に調整した. フミン酸溶液の濃度は 10 mg L^{-1} に設定したが, ガラス繊維ろ紙(Whatman 社製 GF/F, 孔径: $0.7 \mu\text{m}$)でろ過し, 実際の溶解量を調べたところ 8.9 mg L^{-1} であった.

黒瀬川の 4 地点から河川水を採取し, 対象物質の濃度の流下に伴う濃度変化を調べる.

3. 調査・実験結果

3. 1. 純水・フミン酸溶液を用いた光分解試験

純水・フミン酸溶液での対象物質の濃度減少について検証を行った(表 1). 純水溶液では物質濃度が減少し, 対象物質が直接光分解していることが確認された. 一方, フミン酸溶液中では OTNE, HHCB の反応速度が純水よりも 10 倍程度大きくなり, 水中の溶存有機物(フミン酸)がこれら物質の間接光分解を促進していることがわかった. トリクロサンについても, フミン酸溶液中での反応速度が

表 1 純水・フミン酸溶液での反応速度定数(d^{-1})

	純水	フミン酸
OTNE	0.043	0.46
HHCB	0.041	0.37
AHTN	0.096	0.10
TCS	0.074	0.16

キーワード 光分解, PPCPs, ムスク類, トリクロサン, 河川

連絡先 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1 広島大学大学院工学研究科 社会基盤環境工学専攻 事務室

TEL : 082-424-7819

純水中よりも2倍程度大きくなっていた。AHTNは純水溶液、フミン酸溶液中では反応速度に差は見られなかった。

3. 2. 河川における追跡調査

実験室と河川での濃度減少を比較するため、河川での調査を6月と9月の2回行った。両日とも流下に伴い対象物質濃度はおおむね減少した。太陽光による日射量は210-230 W m⁻²程度(日平均)で、実験室の人工光の約10倍に相当する。流下に伴い対象物質濃度が減少することは本研究室で過去に行われた調査結果⁽³⁾にも一致している。それらと今回の結果から反応速度定数と日射量の関係を求めたところ、多環ムスク類については両者が比例関係にあることがわかった(図1)。

3. 3. 河川水を用いた光分解試験

環境中において河川水に溶存する物質が対象物質の間接光分解にどのように影響しているかを検証するために黒瀬川の河川水を用い、それらを太陽光の当たる場所に静置して光分解試験を行った。結果を図2に示す。対象物質の添加濃度は6月が100 µg L⁻¹で、9月が10 µg L⁻¹であった。この条件では多環ムスク類の3物質の中ではHHCBが最も反応速度が小さいとわかった。AHTNはいずれも低濃度での反応速度がやや大きく、低濃度の方がより分解されやすい可能性が示唆された。

4. 反応速度定数の試算

フミン酸で行った室内実験で得た反応速度定数と日射量の関係から、対象水のDOCが把握できている9月のサンプルにおける反応速度定数を試算した。このとき、フミン酸の実験において求めた反応速度定数と純水での反応速度定数の差に、(1)フミン酸溶液と河川水のDOCの比、(2)人工光と全光強度の比を乗じることにより計算を行った。フミン酸溶液と河川水のDOC、全光強度を表2に示す。

算出した反応速度定数を測定値から算出した反応速度定数と比べると、比較の対象とした「添加・密閉・9月」の反応速度はいずれも計算値を上回っていた(表3)。OTNE, HHCBに関しては実測値が計算値の2倍程度であった。AHTNについては10倍近く大きく、有機物量、全光強度のだけではなくまだ何か他の要素が分解に寄与している可能性が示唆された。

参考文献

1) 亀田ら：水環境学会誌, Vol30, No12, pp707-713, 2007
2) 尾崎ら：土木学会論文集 Vol.69, No.7, pp. 571-579
3) 尾崎ら： 今後の水環境保全に貢献する解析・管理手法等に関する調査検討業務報告書, pp97-108

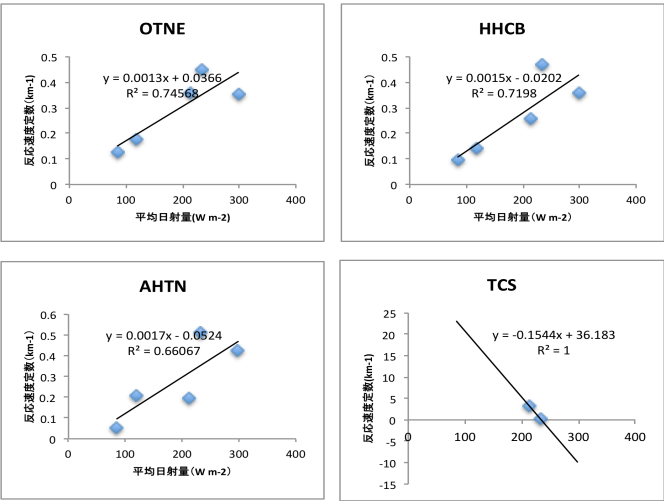


図1 反応速度定数(km⁻¹)と平均日射量の関係

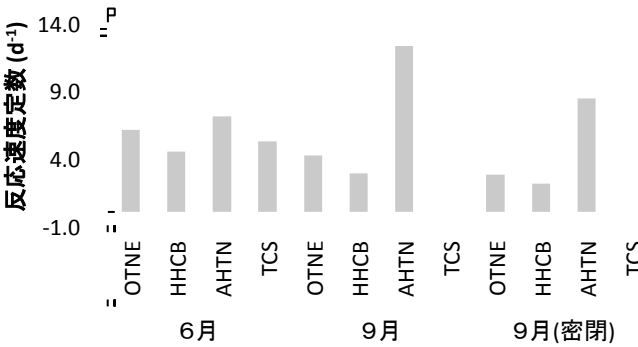


図2 対象物質を添加した系の反応速度定数(d⁻¹)

表2 河川水とフミン酸のDOC,全光強度の比

	河川水	フミン酸	河川/フミン
DOC(mg L ⁻¹)	2.69	6.82	0.39
全光強度 (W m ⁻²)	355	38	9.34

表3 反応速度定数の計算値と実測値の比較

	反応速度定数(d ⁻¹) (計算値)	反応速度定数(d ⁻¹) (実測 9月添加密閉)
OTNE	1.70	2.77
HHCB	1.36	2.08
AHTN	0.37	8.35
TCS	0.59	-