

II-449 有機スズ化合物の分解特性について

京都大学環境保全センター 学生会員 渡辺 信久，正会員 酒井 伸一，高月 紘

1. はじめに

有機スズ化合物は、殺生物剤、塩化ビニルの安定化剤、触媒等として広く用いられ、近年、その使用量は増加の一途をたどっている。中でも殺生物性が強いために、船底塗料や養殖の網の防汚剤として用いられるトリブチルスズ化合物（TBT）については、魚介類を通じての人間への健康影響が懸念されている。

使用されたTBTは環境中で移動・分解・蓄積する。放出されたTBTの運命予測について、著者らは既に試算の一例を報告した^{1,2)}。この環境運命に特に大きな影響を及ぼすパラメータは、環境中での分解速度定数である。しかし、TBTの環境中での分解に関するパラメータについては既に多くの報告があるが、ばらつきも大きい。ここでは分解の半減期について、従来の知見と実験を交えて検討した。

2. 光分解に対する検討

2.1. 従来の知見

TBTの光分解については様々な論議が展開されている。これは実験面での制約によるところが大きい。太陽光による光分解の実験は、蒸発によるサンプルの減少を避けるため、硬質ガラスやポリカーボネートの容器（短波長領域を吸収）を通過した光でおこなわれるのがほとんどである。しかし、人工光源を用いた実験から、地表面に届く太陽光の短波長領域のみが分解に寄与すると考えられる。

人工光源を用いたTBTの光分解の半減期については、0.6～18日以上^{3,4)}という値が報告されている。これらの相違は、光源の中心波長と照射強度の違いに起因するものと考えられたため、ここでは系統だてた追実験を行った。

2.2. 実験

人工光源として、低圧水銀ランプ（中心波長253nm）と高圧水銀ランプ（中心波長365nm）を用いた。蒸留水にTBT標準溶液を添加（初期濃度10 $\mu\text{gSn/L}$ ）した後、光源を適当な距離の場所に設置して照射した。用いた硬質ガラスは紫外線領域の光を十分に透過しないため、低圧水銀ランプを用いた実験では、フタをしない容器の上部から照射した。随時、10（あるいは5）mLのサンプルを採取し、試験管に保存してから分析を行った。また、同時に暗所でのコントロール実験も行った。

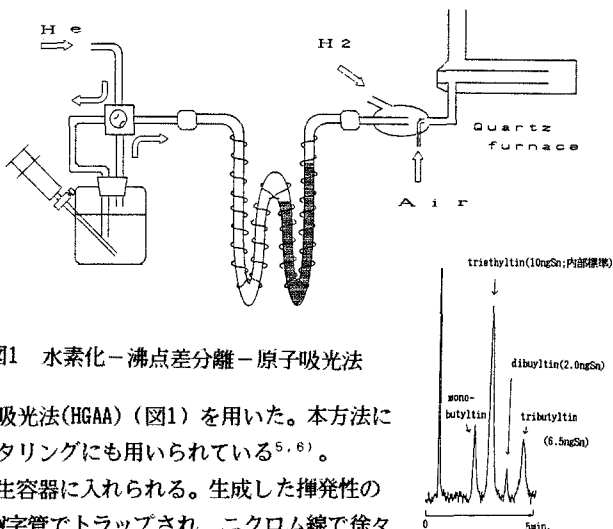


図1 水素化-沸点差分離-原子吸光法

分析は、水中のブチルスズ化合物を迅速に定量できる水素化-沸点差分離-原子吸光法（HGAA）（図1）を用いた。本方法については既に多くの報告があり、環境モニタリングにも用いられている^{5,6)}。

サンプルは、酢酸を加えて、水素化物発生容器に入れられる。生成した揮発性のスズ水素化物は、液体窒素浴に入れられたW字管でトラップされ、ニクロム線で徐々に加熱し、沸点の低いものから順に放散される。これを電熱石英管に送り、原子吸光度計で定量する。クロマトグラムの例を、図2に示す。

図2 クロマトグラムの例

2.3. 結果・考察

照射された溶液のTBT濃度の経時変化から対数回帰曲線を求め、半減期を得た。分析チャートの上では、

TBTの分解生成物であるジ、モノブチルスズのピークが見られた。またコントロール実験から、 $1\mu\text{gSn/L}$ 以上の濃度では数日間の後にも硬質ガラスへの吸着による著しい減少は見られなかった。

得られた光分解の半減期をMaguire³⁾及び高橋⁴⁾の報告とあわせて、光源の中心波長と照射強度で整理したものを表1に示す。Maguireらの実験では照射強度が不明だったため、半減期は（）内で示してある。表1により、従来の光分解に関するデータは光源の波長と照射強度について整理することにより、整合性のあるものとなると考えられた。

3. 生物分解に対する検討

TBTは殺生物剤として強力な効果を持つ反面、生物によって分解されることが知られている。生物分解の実験的研究から得られた半減期⁷⁻¹³⁾を表2に示す。研究者毎に、実験方法、条件が異なるため、単純に比較できないが、TBTが早く分解するための条件として、1)生物が馴致していること、2)光がよくあたること、3)初期濃度が低いことが考えられる。

分解に寄与する生物種について、Lee¹³⁾は、光のあたる条件下では微小藻類（microalgae）が分解に大きな役割を果たすと報告している。一方、Blair¹⁴⁾はTBTの塗面に生息する生物層（biofilm）が、TBTを濃縮するが分解はしないことを報告しており、全ての生物がTBTを分解するわけではない。

これらのことから、水中のTBTの生物学的半減期は、分解のしやすい条件の下では10日程度だが、馴致及び光の条件の揃っていない領域を考慮すると、数十日以上と考えられる。

底質中でのTBTについては、表3に示しているStang⁹⁾らおよびMaguire¹⁰⁾らの実験が、ともに予め底質中に高濃度で存在していたTBTの減少を追ったもの（生物が十分に馴致していると考えられる）であることを考慮すると、これらの数字は比較的早い分解が起こったときの半減期である可能性がある。今後、嫌気条件等を考慮した実験的研究を展開することが望まれる。

- 1) 渡辺ら(1989)環境科学会誌, 2(4), 275-286. 2) 渡辺ら(1989)土木学会第44回年次学術講演会講演概要集, II-386. 3) Maguire, R.J. et al. (1983) J. Agric. Food Chem., 31, 1060-1065. 4) 高橋ら(1987)日本化学会誌, 1987, 181-185. 5) Valkirs, A.O. et al. (1987) Analyst, 112, 17-21. 6) Stallard, M.O. et al. (1989) Appl. Organomet. Chem., 3, 105-113. 7) Seligman, P. Fet. al. (1986) Environ. Sci. Technol., 20, 1229-1235. 8) Seligman, P. F. et al. (1988) Mar. Pollut. Bull., 19, 531-534. 9) Stang, P. M. et al. (1986) Oceans'86, 4, 1256-1261. 10) Maguire, R.J. et al. (1985) J. Agric. Food. Chem., 33, 947-953. 11) Thain, J. E. et al. (1987) Oceans'87, 4, 1398-1404. 12) Hattori, Y. et al. (1988) Wat. Sci. Technol., 20, 71-76. 13) Lee, R. F. et al. (1989) Environ. Sci. Technol., 23, 1515-1518. 14) Blair, W. R. et al. (1988) Oceans'88, 4, 1668-1672.

表1 TBTの光分解の半減期

中心波長(nm) 照射 (mW/cm ²)	250	300	350	365
100~200 5~7 3~4 1.5~2 0.3~0.4		5 55(曝気) 65		7 58 257 ⁴⁾ 300以上
照度不明	(14(7'酸共存) ³⁾) (26 ³⁾) (150(7'酸共存) ³⁾) (432以上 ³⁾)			

注) 単位はhr

表2 ブチルスズ化合物の生物分解の半減期

馴致	初期濃度	光	半減期
○	○	○	6-13日 ^{7,8)} , 6日 ¹¹⁾
○	○	×	7-19日 ^{7,8)} , 140日 ¹⁰⁾ 162日(底質) ⁹⁾ 112日(底質) ¹⁰⁾
○	×	○	6-11日 ⁷⁾
×	○	○	60日 ¹¹⁾ , 90日(DBT) ¹¹⁾ , 3-10日 ¹³⁾
○	×	×	7-12日 ^{7,8)} 12-18日 ¹²⁾ 12-22日(DBT) ¹²⁾ 245日(初期濃度1mgSn/L) ¹⁰⁾

馴致 ○; 予め汚染あり ×; 汚染のないところ
初期濃度 ○; $0.4\mu\text{gSn/L}$ 以下 ×; $0.4\mu\text{gSn/L}$ 以上
光 ○; 光があたる ×; 光があたらない