

シクロデキストリンによる底泥からの有機スズ化合物の脱離

九州大学大学院 学生会員 ○滝井健太郎

九州大学大学院 正会員 大石京子

九州大学大学院 学生会員 古賀沙織

1.はじめに

近年、重大な環境問題を引き起こしている内分泌攪乱化学物質は、微量でも生態系に悪影響を及ぼし、その対応が遅れている。それらの物質の多くは疎水性物質であることから、水域の底泥や土壌中に蓄積され除去が困難な場合が多い。従って、汚染土壌及び底泥の処理にはこれらに吸着した汚染物質を効率よく除去・回収するシステムの確立が必要である。さらにその技術は、二次汚染がなく環境への負荷が小さいことが求められる。これらの条件を満足する物質としてシクロデキストリン(以下 CD)が挙げられる。CD はグルコースが環状に結合したオリゴ糖で、6,7,8 個結合したものをそれぞれ α , β , γ -CD と呼び、空洞径の大きさが異なる。CD は内部に疎水的、外部に親水的構造を有し、様々な有機物分子と包接錯体を形成する。CD は包接錯体を形成することで、水に不溶性の物質を可溶化したり、逆に溶解性物質を不溶化する性質がある。

本研究ではこのような CD の性質に着目し、底泥からの有機スズ化合物(TBT、TPT)の脱離効果を検討した。

2.1 蛍光スペクトルの測定による CD と TBT、TPT の包接錯体形成の検討

2.1.1 実験方法

TBTCl₃ 及び TPTCl₃ 1.0×10⁻⁴ mol/L の 5%メタノール溶液に、 α , β , γ -CD の 3 種類についてそれぞれ最終濃度が 0 mol/L、1.0×10⁻⁴ mol/L、2.0×10⁻³ mol/L、8.0×10⁻³ mol/L となるように段階的に変化させながら添加した。また各種 CD 1.0×10⁻³ mol/L(メタノール 5%)となる試料も作成し、これらの蛍光スペクトルを測定した。TBT、TPT 存在下でのスペクトルは励起波長をそれぞれ 260nm、265nm で測定した。

2.1.2 実験結果

各種 CD が 8.0×10⁻³ mol/L で存在する場合の TBT 及び TPT の蛍光スペクトルをそれぞれ図 1 と 2 に示す。 α -CD 存在下での TBT と TPT の蛍光強度の増加は確認されなかったが、 β , γ -CD 存在下においては CD の濃

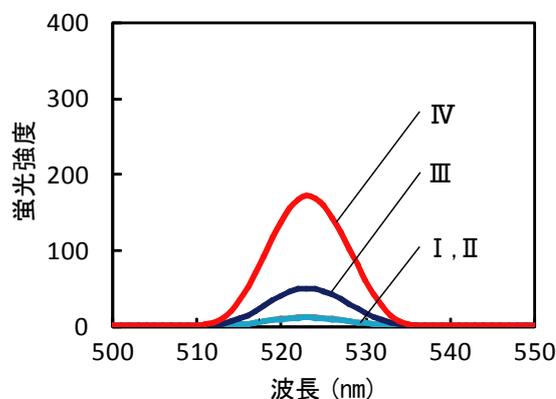


図 1 各種 CD 存在下での TBT の蛍光スペクトル

($\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$)

- I: TBT 1.0×10⁻⁴ mol/L
 II: TBT 1.0×10⁻⁴ mol/L, α -CD 8.0×10⁻⁴ mol/L
 III: TBT 1.0×10⁻⁴ mol/L, β -CD 8.0×10⁻³ mol/L,
 IV: TBT 1.0×10⁻⁴ mol/L, γ -CD 8.0×10⁻³ mol/L
 それぞれメタノール濃度 5%

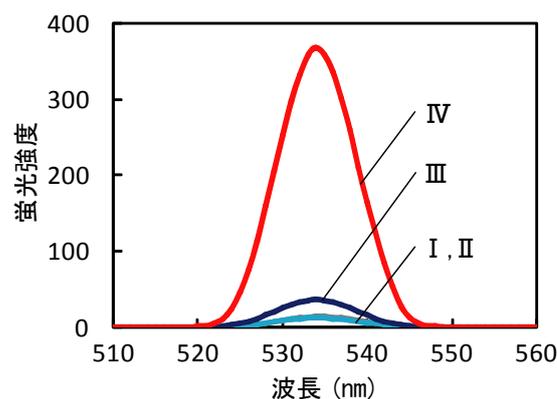


図 2 各種 CD 存在下での TPT の蛍光スペクトル

($\lambda_{ex} = 265 \text{ nm}$)

- I: TPT 1.0×10⁻⁴ mol/L
 II: TPT 1.0×10⁻⁴ mol/L, α -CD 8.0×10⁻⁴ mol/L
 III: TPT 1.0×10⁻⁴ mol/L, β -CD 8.0×10⁻³ mol/L,
 IV: TPT 1.0×10⁻⁴ mol/L, γ -CD 8.0×10⁻³ mol/L
 それぞれメタノール濃度 5%

度上昇に伴いピーク波長の蛍光強度が増加し、特に γ -CD 存在下で顕著であった。また、CD 存在下での蛍光強度の増加は、TBT と比較して TPT の方がより顕著であった。

2.2 CD による底泥からの TBT、TPT の脱離

2.2.1 実験方法

TBTCl₃ 及び TPTCl₃ を各々 100 μ g ずつ添加した底泥(含水率 136%)100g に、添加剤として α , β , γ -CD、直鎖オ

キーワード: シクロデキストリン、有機スズ化合物、底質改善、脱離

連絡先 〒819-0395 福岡市西区元岡 744 TEL 092-802-3423

リゴ糖のデキストランをそれぞれ底泥の乾燥質量の20%加えて混合し20°Cで静置した。48時間後これらから15gを採取し水を30ml加え、20°Cで24時間振とうした。これらを5分間3000rpmで遠心分離した。固相と液相中のTBTとTPTをヘキサンで抽出し、高木ら¹⁾及び岩村ら²⁾の方法を用いてGC/MSにより定量した。添加剤を加えない試料を対照に、添加剤の効果を検討した。回収率は、底泥に添加したTBTCIとTPTCIの量を100%として、液相と固相から抽出した量の割合で算出した。

2.2.2 実験結果

底泥からのTBT及びTPTの回収率を図3に示す。TBT、TPTともに添加剤を加えることで底泥中から脱離したが、液相からの回収量の増加は見られなかった。TBTについては、直鎖オリゴ糖のデキストランを添加した試料、各種CDを添加した試料の底泥中からのTBT脱離量に大きな差は認められなかった。一方、TPTの底泥中の残存量には各試料間に有意差が見られ、特に β 、 γ -CDを添加した試料からは他の試料と比較してより多くの脱離量が認められた。

2.3 考察

図3より、TBTについてはそれぞれの試料の脱離量に有意差はなく、CDによる底泥からの脱離において、包接錯体が形成されている可能性は低いと考えられる。

TPTについては α -CD、デキストランを添加した場合と比較して、 β 、 γ -CDを添加した場合の方がより多くの量を脱離することが認められた。従って、CDによるTPTの底泥からの脱離作用はその化学的構造が関与していると考えられる。一般に、CDによる包接錯体形成能は、UVスペクトル、蛍光スペクトル、NMRスペクトルの化学シフトなどによって確認される。図2において、TPTの蛍光強度が γ -CD存在下で顕著な増加を示していることから、TPTの底泥からの脱離は γ -CDとの包接錯体の形成によって生じたと考えられる。しかし、包接の有無について最も的確な判断ができる¹HNMRスペクトルの測定では化学シフトの位置に変化が認められず、今後、測定条件を含めて検討することが必要である。

添加剤により、底泥中のTBT及びTPTの量は減少したが、液相中の量は極めて小さかった。この理由として、TBT、TPTを抽出するために有機溶媒を添加する際、CDと共に液相へ溶出したTBT、TPTも共沈し、結果として全体的な回収率が小さくなったと考えられる。

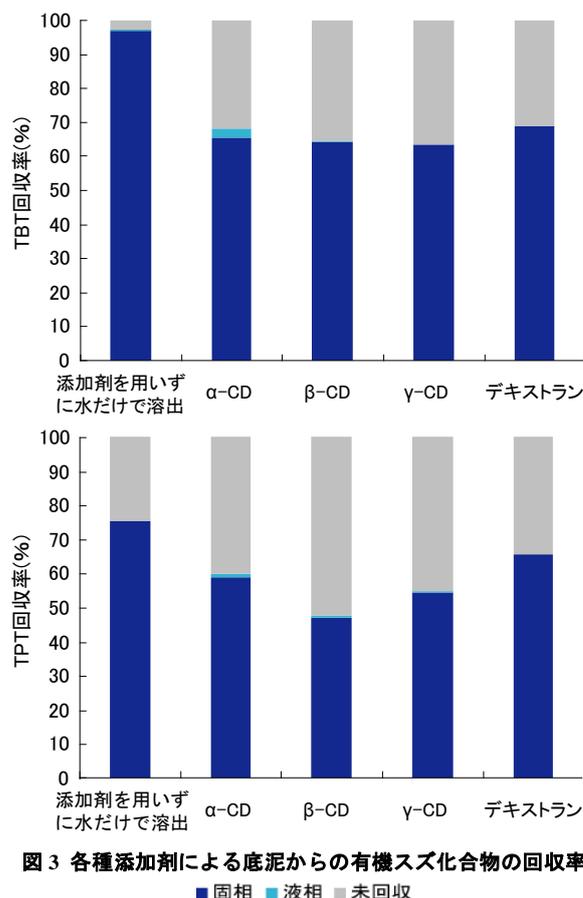


図3 各種添加剤による底泥からの有機スズ化合物の回収率

α 、 β 、 γ -CD、及びデキストラン: 底泥試料の乾燥質量の20%添加
底泥試料15g(含水比136%)
各種CD、デキストランと有機スズ化合物の接触時間48時間、
有機スズ化合物溶出時間24時間

3. 結論

CDには底泥中のTBT、TPTを脱離する効果があることが示された。TBTについては各種CDの添加による脱離量に大きな違いは認められなかった。一方、TPTに対してはそれぞれのCDにより脱離効果は異なり、特に β 、 γ -CDは高い脱離作用を示した。

4. 謝辞

TBT、TPTの分析を行うにあたり九州大学農学部水産生物環境学研究室の本城凡夫教授、大嶋雄治准教授、島崎洋平助教、山内聡氏にご指導いただいた。ここに感謝の意を表す。また、本研究の一部は、(財)国土技術センターの研究開発助成により実施された。

参考文献 1) Sayuri Takagi, Shozo Tomonaga, Sei Ito, Yuji Oshima, Tsuneo Honjo, Mitsuhiro Furuse Effects of in utero TPTCL Exposure on the Learned Behaviors of Mice after Birth : J. Appl. Anim. Res.31 (2007) : 13-20 2) 岩村幸美、門上希和夫、陣矢大助、棚田京子 エチル誘導体化/ガスクロマトグラフィー/質量分析による生物試料中の有機スズ化合物の一斉分析: 分析化学 Vol.49, No.7, pp.523-528 (2000)