

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効果

九州大学工学部 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こともある。

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.実験方法

2.1 TBT、TPT の抽出及び定量 TBTCI 及び TPTCI を各々100 μ g ずつ添加した底泥試料(含水率 136%)100g に、各種 CD(α 、 β 、 γ)、直鎖オリゴ糖のデキストランを底泥試料の乾燥質量の 20%加えて混合し 20°Cで 48 時間静置した。その際、何も添加しない底泥試料を BLANK とした。その後底泥試料 15g に水を 30ml 加え、20°Cで 24 時間振とうした後 3000rpm で 5 分間遠心分離を行い、得られた固相、液相の TBT、TPT を定量した。定量分析には高木ら¹⁾及び岩村ら²⁾の方法を用いてヘキサンで抽出した。

2.2 蛍光スペクトルの測定 TBTCI、TPTCI を 1.0×10^{-4} mol/L、各種 CD(α 、 β 、 γ)を 8.0×10^{-3} mol/L、メタノールを 5%とした。また、TBT、TPT 存在下での励起波長をそれぞれ 260nm、265nm とした。

2.3 蛍光 X 線分析 β 、 γ -CD によって底泥から有機スズ化合物を抽出した際、その液相に生成した白色沈殿

物を凍結乾燥した。蛍光 X 線分析を行い、沈殿物中のスズの存在を調べた。

3.実験結果及び考察

固相と液相から抽出した TBT 及び TPT の回収率をそれぞれ図 1、2 に示す。

図 1 より、BLANK 及び環状構造をもたないデキストランを添加した試料からの TBT の回収率は約 90%であるのに対し、 α 、 β 、 γ -CD を添加した試料では 60~70%程度であった。TBT は殆ど固相中から回収され、液相への溶出量は極めて少なかった。

図 2 に示すように TPT の場合は、回収率は α -CD、デキストランを添加した場合には 90%前後の値であるのに対し、 β 、 γ -CD では 50~60%程度であった。TPT も殆ど固相中から回収され、液相への溶出量は極めて少なかった。

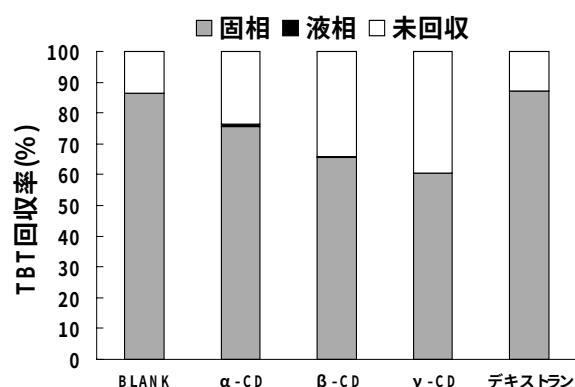


図1 CD、デキストランによる底泥からの TBT 回収率
添加 CD、デキストラン量 ; 底質乾燥質量の 20%

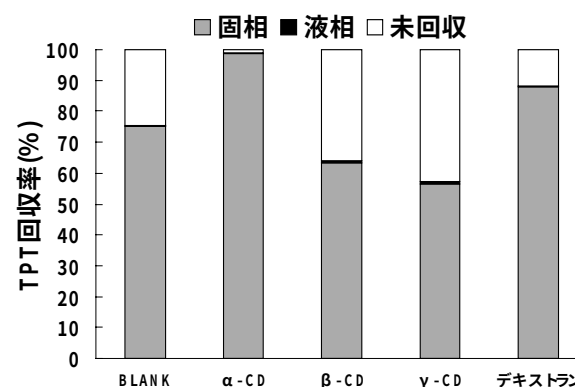


図2 CD、デキストランによる底泥からの TPT 回収率
添加 CD、デキストラン量 ; 底質乾燥質量の 20%

BLANK と比較して、 α -CD やデキストランを添加した試料からの TBT、TPT の回収率は共に高いのに対し、 β 、 γ -CD を添加した試料からの回収率は全試料中でも特に低かった。TBT、TPT を抽出する際、 β または γ -CD を添加した試料の液相からのみ白色沈殿物が生成した。この白色沈殿物について蛍光 X 線分析を行い、TBT、TPT の抽出の際回収されなかったスズの分析を行った。スズの特異 X 線は 3.443 keV のエネルギーをもつが、 β 、 γ -CD 添加試料のどちらからも 3.443 keV において明確なピークは確認されなかった。これは、初期に添加したスズが非常に微量で、その存在量が蛍光 X 線分析の検出限界以下であったと考えられる。

一般に、CD が包接錯体を形成するとゲスト分子の蛍光強度が増大するといわれている。底泥からの TBT 及び TPT の回収率の低下が、CD との相互作用によるものかを蛍光スペクトルの測定により検討した。図 3、4 それぞれに、各種 CD 存在下での TBT、TPT の蛍光スペクトルを示す。TBT、TPT 共に、 α -CD 存在下では蛍光強度に変化は殆ど見られなかった。一方、 β 及び γ -CD 存在下ではピークの波長に変化はないものの、蛍光強度の増加が見られた。特に、 γ -CD 存在下での変化は他と比較して著しく大きい。故に TBT や TPT は、 β 及び γ -CD、特に γ -CD と何らかの反応があったと考えられる。またその反応により、TBT と TPT のヘキサンの溶解度が低下し、底泥からの回収率が低下した可能性がある。

一般に α 及び β -CD はベンゼン環 1 個を包接し、 γ -CD は 2 個包接すると報告されている³⁾。 α -CD の場合には、空洞径が小さいためにベンゼン環の包接は浅く結合も弱い。 β -CD の場合には深く強く結合される。 β -CD より更に大きな空洞径を持つ γ -CD の場合では、深い包接が可能ではあるが結合はゆるい。このように β 、 γ -CD はベンゼン環を深く包接することができ、TPT の低い回収率と蛍光度の変化から、 β 及び γ -CD が TPT と包接錯体を形成している可能性がある。TBT についても、スズ原子の修飾基であるブチル基と各 CD の空洞径の大きさとの関係や実験結果から、CD と包接錯体を形成する可能性が示唆された。

4. 結論

底泥中の TBT、TPT は、 β 及び γ -CD を用いることで一部脱離することが可能であることが示唆された。

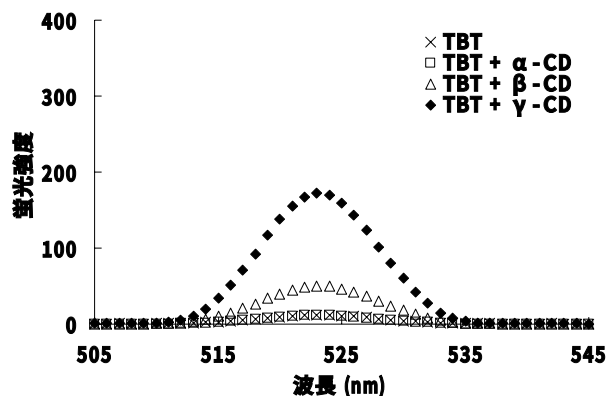


図 3 各種 CD 存在下での TBT の蛍光スペクトル
($\lambda_{ex}=260nm$)

TBT : $1.0 \times 10^{-4} mol/L$ CD : $8.0 \times 10^{-3} mol/L$
メタノール濃度 5%

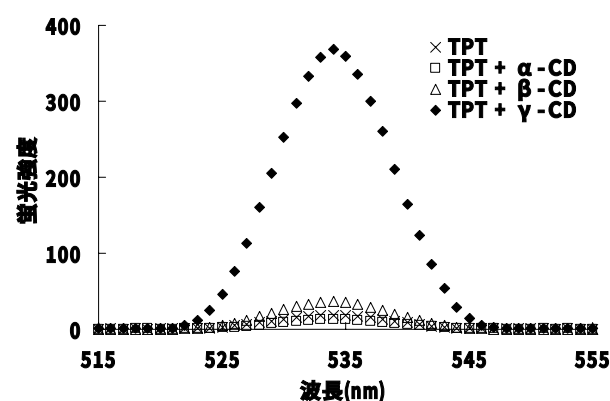


図 4 各種 CD 存在下での TPT の蛍光スペクトル
($\lambda_{ex}=265nm$)

TPT : $1.0 \times 10^{-4} mol/L$ CD : $8.0 \times 10^{-3} mol/L$
メタノール濃度 5%

5. 謝辞

TBT、TPT 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。

6. 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)
- 3) 戸田不二緒 監修・上野昭彦 編集 シクロデキストリン ―基礎と応用― 産業図書(1995)