シクロデキストリンを用いた底質からの有機スズ化合物の除去回収

九州大学大学院　学生会員　○滝井健太郎　　九州大学工学研究院　正会員　大石京子

1.はじめに

環境ホルモンの一種である有機スズ化合物は、船底防汚剤としての使用が禁止された現在も、その多くが海域底質中に残留している。一方、シクロデキストリン（以下 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α,β,γ-CD と呼ぶ。CD は内部に疎水的、外部に親水的構造を有し内部に選択的に化学物質を取り込み包接錯体を形成する。包接されたゲスト分子には不揮発化や親水化などが生じることから、食品など様々な分野で利用されている。また、CD を重合化させたシクロデキストリンポリマー（以下 CDP）は吸着剤としての利用も報告されている。

本研究では、トリブチルスズ化合物（以下 TBT）とトリフェニルスズ化合物（以下 TPT）を対象として、CD の溶出剤、CDP の吸着剤としての効果について検討した。さらに CDP に吸着させた TBT と TPT をヘキサンにより抽出し回収する方法についても検討した。

2.実験方法

2.1 CD による底質粒子からの有機スズ化合物溶出

SS 3000 mg/L の底質懸濁液に TBTCl を 1.22×10^{-6} mol/L, TPTCl を 1.04×10^{-6} mol/L となるように添加し 24 時間の攪拌により TBT,TPT を底質粒子に吸着させた。その懸濁液に CD（α,β,γ）を 1%（w/v）加え 24 時間の攪拌後、固液分離により得られた底質粒子及び上澄液中の TBT,TPT を定量した。TBT,TPT の定量は岩村らの方法[1)]に従った。

2.2 CDP による有機スズ化合物の吸着とその回収

TBTCl を 1.26×10^{-5} mol/L, TPTCl を 1.04×10^{-5} mol/L として、2.1 の方法により TBT,TPT を底質粒子に吸着させた。その後、固液分離により得られた底質粒子に SS3000mg/L となるように 1%（w/v）β-CD 水溶液を加え、24 時間振とう接触した。固液分離の後、上澄液に CDP（α,β,γ）を 1%（w/v）を加え、24 時間の振とう接触した。再び固液分離し、得られた上澄液中の TBT,TPT を定量した。更に TBT,TPT を吸着させた CDP にヘキサンを加え、抽出した TBT,TPT を岩村らの方法[1)]に従い定量した。

3.実験結果・考察

3.1 CD による底質粒子からの有機スズ化合物溶出

図 1 に CD 存在下における底質粒子と上澄液の TBT 存在割合を、図 2 に TPT の存在割合示す。図 1 より、CD 存在下において上澄液中の TBT 存在割合の増大が、また図 2 より、β,γ-CD の添加による上澄液内の TPT 存在割合の増大が認められた。故に、CD は底質粒子から TBT,TPT を溶出させる作用を有することが示された。また各 CD による溶出効果の違いは、包接錯体形成に関係する可能性があるが、その機構についての確認はできていない。

α,γ-CD と比較して、β-CD の底質粒子からの TBT,TPT 溶出効果が高いことから、以降溶出剤としてβ-CD を用いた。

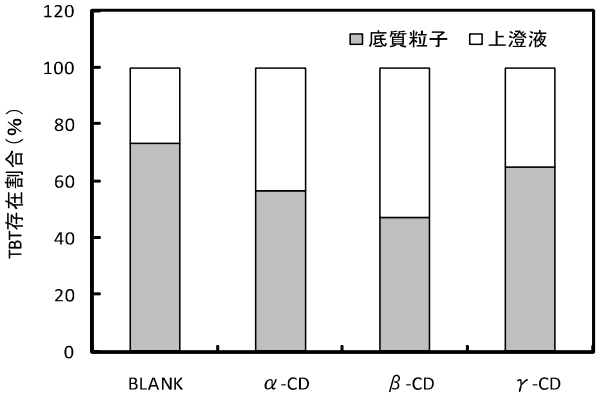

図 1. CD 存在下における TBT 存在割合
SS　3000mg/L　TBT　1.0×10^{-6}mol/L　CD 1%(w/v)

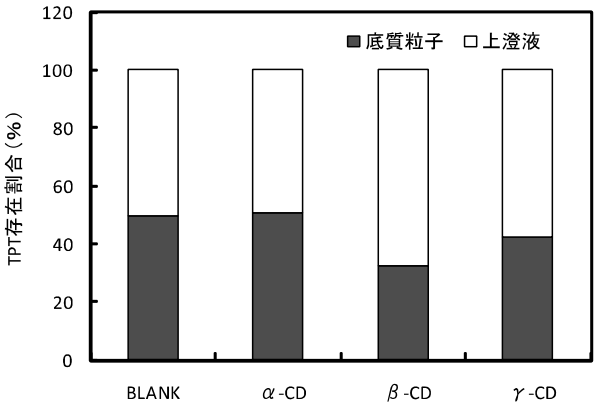

図 2. CD 存在下における TPT 存在割合
SS　3000mg/L　TPT　1.0×10^{-6}mol/L　CD 1%（w/v）

3.2 CDP による有機スズ化合物の吸着とその回収

図 3 に CDP の TBT 吸着率､及び CDP に吸着した TBT のヘキサン抽出による回収率を示す。同様に、図 4 に TPT についての結果を示す。回収率は、初期存在量に対するヘキサン抽出により回収した量で表した。TBT に関して、β,γ-CDP による吸着率は 20%以下であったが、α-CDP では 70%以上の吸着率を示した。一方 TPT に関しては、α,β-CDP が 60%前後、γ-CDP が約 20%の吸着率を示した。

CDP の吸着機構として、(i) CD による包接、(ii) 架橋部への吸着の 2 つが考えられる [2]。(ii) による吸着量はポリマーを構成する架橋剤の質量比に左右される。本研究で用いた CDP の架橋剤エピクロロヒドリンの含有率は全ての CDP で 50%前後であるため、(ii) による吸着量は各 CDP 間で同程度と考えられる。一方、(i) の吸着作用は CD の空洞径の大きさに左右され､吸着質への選択性が生じると考えられる。

β,γ-CDP はそれぞれ異なる CD モノマーからなるポリマーであるが、TBT の吸着では同程度の吸着率を示していることから、その吸着機構としては架橋部（上記（ii））が大きく寄与している可能性が高い。一方、α-CDP による TBT 吸着率はβ,γ-CDP の値よりも高い値を示していることから、その吸着機構はポリマー架橋部（上記（ii））に加え、CD の包接（上記（i））が寄与していると考えられる。CDP による TPT 吸着では、他と比較してγ-CDP による値は若干低いが、架橋部による吸着（上記（ii））が支配的であると考えられる。

3.1、3.2 より、TBT, TPT のいずれに対しても、各 CD の溶出作用と各 CDP の吸着作用との間に相関性が見られなかった。しかし、その原因については確認できなかった。

また、CDP に吸着した TBT,TPT はヘキサンにより概ね 50%以上回収できた。

4.結論

底質からの TBT,TPT 溶出は、β-CD が高い効果を有することが示された。底質粒子から溶出した有機スズ化合物は CDP による吸着除去が可能であり、α-CDP は、TBT 吸着に最も効果的であった。一方 TPT に対しては、γ-CDP と比べてα,β-CDP が高い吸着作用を示した。また、CDP に吸着した TBT,TPT は、ヘキサンによりその一部が回収可能であった。

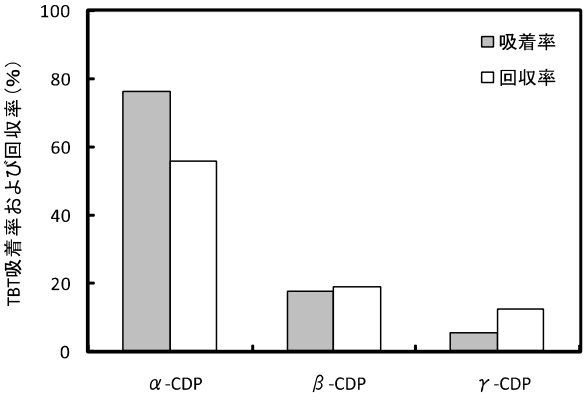

図 3. CDP による TBT の吸着とその回収
吸着： TBTCl 2.36×10^{-6} mol/L, CDP 1%(w/v)
回収：ヘキサン使用

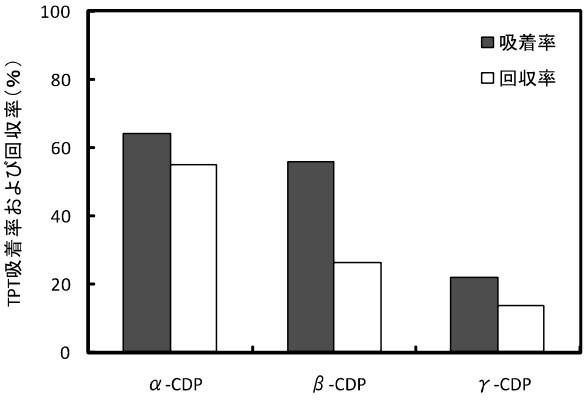

図 4. CDP による TPT の吸着とその回収
吸着： TPTCl 0.88×10^{-6} mol/L, CDP 1%(w/v)
回収：ヘキサン使用

以上の結果、CD を溶出剤、CDP を吸着剤として用いることにより、底質中の有機スズ化合物は除去回収することが可能であることが示された。

5.謝辞

TBT,TPT を分析するにあたり、九州大学農学部水産生物環境学研究室の本城凡夫名誉教授、大嶋雄治准教授、島崎洋平助教にご指導いただいた。また、本研究に用いた CDP は青森県産業技術センター工業総合研究所より提供していただいた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

1) 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)

2) 平岡道夫、柳田博明、小原正明、古賀憲司 編著　ホスト・ゲスト ケミストリー　講談社サイエンティフィク（1984）