

~ 2 章 ~

既往研究

1. はじめに

TBTに関する既往の研究では、特に1980年代後半から1990年代前半にかけて精力的に研究が進められ、TBTの物性や、生態毒性や生物濃縮、粒子との吸脱着実験が行なわれている。さらに1990年代から2000年代にかけて、コンパートメントモデルによる将来予測が行なわれている。ここではこれらの既存研究のうち、TBTと粒子の吸着機構、吸着に影響を与える物性、を示した上で既往の、吸着実験の結果、分解に関する知見、コンパートメントモデル、について特に本研究を行うにあたり必要な事項まとめた。その他のTBTの物性等については、(独)産業技術総合研究所が詳細リスク評価書¹⁾として取りまとめられているので、本章で割愛した知見については同書を参照していただきたい。

2. TBTと粒子の吸着機構

(1) 結合の種類

溶存態のTBTが粒子へ吸着する際の主要な結合の種類は、イオン結合、疎水結合、錯形成である。

(2) 結合のメカニズム

a) イオン結合

イオン結合とは、例えば Na^+ と Cl^- による NaCl (塩)などの陽イオンと陰イオンの静電気引力による強い結合である。TBTでは、 TBT^+ と粒子含有の負電荷が結合する。溶液中で物質がイオン化する程度は、pHや物質の解離定数 pK_a により異なる。Laughlinら²⁾は海水環境に相当する $\text{pH}7 \sim 8$ でTBTの存在形態は主にTBT-OHおよびTBT-Clとしている。またWeidenhauptら³⁾は、TBT全形態に対する TBT^+ の存在割合は $\text{pH}4$ 程度でほぼ100%であり、 $\text{pH}8$ でほぼゼロに近いとしている。したがって海水環境中では TBT^+ は僅かながら存在すると考えられる。一方、粒子含有の負電荷は、pHや粒子の陽イオン交換容量CECや電荷零点 pH_0 により異なる。

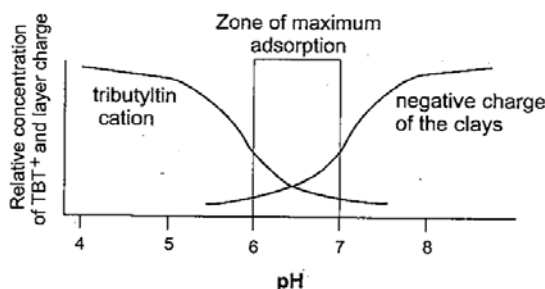


図-1 カチオン態の割合 (Hochら, 2002)

b) 疎水結合

疎水結合は疎水相互作用ともいう。疎水性とは、水に溶けにくいことを示す言葉で、分子内に炭化水素基をもち、電氣的に中性で、非極性の物質ほどその傾向は大きい(対義語は親水性)。代表的な指標としては、オクタノール-水分配係数 K_{ow} がある。例えば、水は水素原子同士が水素結合によりくっついているが、この間に疎水性の分子が入ってくると、水分子は疎水性分子と水素結合ができないため、疎水性分子のない方向の水分子と水素結合を行う。すなわち水分子は水分子同士でますます結合力を強め、水分子の運動力(熱力学的にはエントロピー)が低下するため、疎水性分子と混ざりにくくなり、疎水性分子を水の中から追い出す作用である。追い出された疎水性分子は、疎水性分子同士あるいは土

粒子表面の有機物と結合しやすくなる。TBTは3つのブチル基(C₄H₉)を有しているため疎水性が強く、粒子含有の有機物と疎水結合する。

c) 錯形成

有機物の脱プロトン配位子(SiO⁻やOH⁻やCOOH⁻やフェノール基)とTBTの陽イオン(カチオン)との間の錯体的な結合である。Arnoldら⁴⁾は、吸着はTBTカチオンが、負に帯電したフミン酸の配位子(つまりカルボン酸塩とフェノール)との間で錯化することに支配されていたとしている。Boltら⁵⁾は有機物は主にOH基による重合体鎖であり、有機物の表面は通常、負に帯電している。その他、有機物の特徴としては、非常に大きな内面積であること、OH基の解離により電荷を可変できること、金属との錯形成能力を有していることを挙げている。金属との錯形成能力は、重金属などを粒子に吸着させる要因となることが考えられる。

3. 結合に影響を与える物性

(1) イオン結合に影響を与える物性

a) 解離定数pKa

解離定数pKaとは、物質がイオン化するpHのことである。TBT化合物では、TBT-OHやTBT-Clなどの化合物がTBT⁺となり溶液中に存在しやすくなるpHのことである。Weidenhauptら³⁾やMaら⁶⁾は、TBTのpKaは6.25としている。

b) 陽イオン交換容量CEC

陽イオン交換容量CECとは、単位質量粒子あたりに陽イオンが吸着する量であり、塩素置換容量のセミマイクロSchollrnberger法などにより分析される。この値が大きいほど粒子が負電荷を多く保持することから、TBT⁺を多く吸着することができる。

c) 電荷零点pHo

電荷零点pHoとは、粒子表面が電氣的に中性となるpHであり、海水環境でのpHが約8の場合、pHoが8未満の粒子では粒子中の陽イオンが解離して粒子自体は負に帯電する。したがって、pHoが小さい粒子ほどTBT⁺を多く吸着することができる。

(2) 疎水結合に影響を与える物性

a) オクタノール - 水分配係数Kow

オクタノール - 水分配係数Kowとは、親油性や疎水性や生物濃縮を表す一般的な指標である。Weidenhauptら³⁾やArnoldら⁷⁾はTBT-OHのlogKowは4.1としている。

b) 有機物含有量TOC

粒子含有の有機物量を表す指標としてTOC(全有機物炭素量)がある。炭化水素の量が多いほど疎水結合の受け手となり得るため、一般に粒子含有のTOCが大きいほどTBTは疎水結合しやすくなる。

4. 吸着実験の結果

(1) 濃度の影響

Behraら⁸⁾は、吸着実験でTBT曝露濃度が大きくなるにしたがい、吸着等温線は線形型からLangmuir型となることを示し、さらに未処理の砂の場合、TBT濃度がある値を超えると粒子表面が疎水性になり、既に吸着したTBTのブチル基と、溶存態TBTのブチル基の間で疎水結合が起こるためB.E.T.型となるとしている（図-2および図-3参照）。

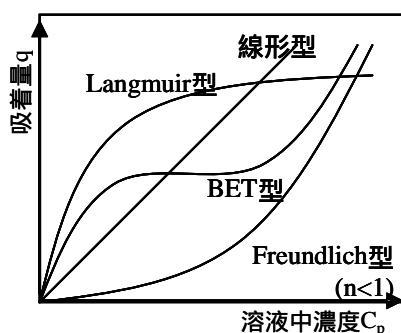


図-2 吸着等温線の型

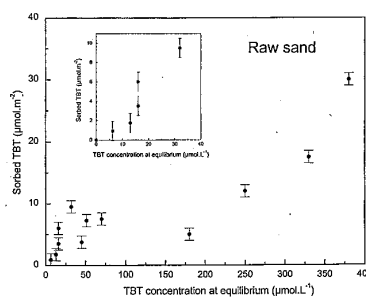


図-3 未処理砂の濃度分配 (Behraら, 2003)

(2) 有機物の影響

Laughlinら²⁾は沿岸堆積物を用いた吸着実験において、分配係数 K_d は、堆積物の総有機鉱物や腐植物、Mn、高粘性物と明らかな相関があり、中でも有機炭素と水との分配係数 K_{oc} との相関が最も高いとしている。Meador⁹⁾は過去に行われた様々な実験結果を集計した結果、TBTの粒子と水の分配係数 K_d は、粒子中の有機炭素割合OC (g/g-dry) が大きいほど粒子への分配が高くなり、式(1)で表されるものとしている（図-4参照）。つまり、様々な条件においても有機物の影響は大きく、 $\log OC < -1.5$ の範囲においては、 K_{oc} やTOCなどの指標で概略は推定できる。

$$\log_{10} K_d = 4.51 + \log_{10} OC \quad (1)$$

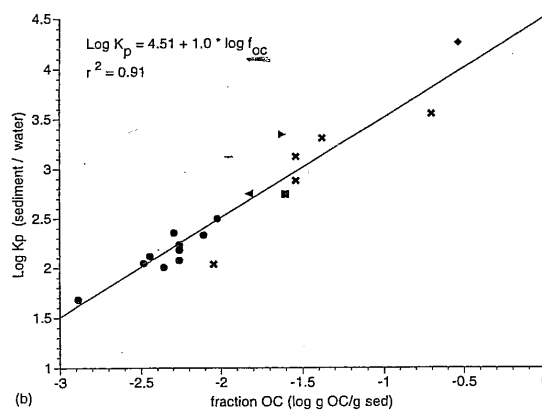


図-4 有機物量と分配係数の関係 (Meador, 2000)

福嶋¹⁰⁾は、腐植物質は化学物質を貯蓄（プール）し運ぶ（キャリアー）機能があるとし、特にフミン酸を含む粒子に化学物質が多く貯蓄しているとしている。

(3) pHの影響

Laughlinら²⁾は沿岸堆積物を用いた吸着実験においてpH6~7の間に吸着係数 K_d の極大値があり、pHに依存しているとしている。Hochら¹¹⁾はイライトやカオリナイト、モンモリロナイトを用いた吸着実験において、吸着係数 K_d はpH6~7において最大を示し、一般的な海域でのpH8では29~70であったとしている。Weidenhauptら³⁾はTBT⁺と鉱物の相互作用は、

負に帯電している表面サイト(XO^-)へのTBT⁺カチオンの吸着により支配されているため、吸着はTBT⁺カチオンの量を決めるpHに強く依存するとし、TBT⁺と XO^- の濃度最大値が重なるときに、吸着は最大となるとしている(図-1参照)。

(4) 塩分の影響

Arnoldら¹²⁾はTBTのオクタノールと水の分配実験において、塩を加えるとクーロン相互作用が弱くなり一定体積内に多くのTBTが溶解しやすくなる(塩溶効果)。さらに塩を加えるとさらにクーロン相互作用が弱くなるため凝集しやすくなり、溶解度が減少する(塩析効果)としている。Laughlinら²⁾はTBTのオクタノール-水分配係数 K_{ow} は塩分の関数として変化し、塩分0~25%にかけては、 Cl^- が増加すると Bu_3SnCl となり電氣的に安定し、比較的水中に溶解するため K_{ow} が小さくなる。塩分25%以上ではTBT Cl が平衡状態に達し、TBT Cl になれないTBTがオクタノールに分配されるため K_{ow} が上昇するとしている。その結果、Laughlinら²⁾や日本化学会¹³⁾は海水濃度の半分あたりで水中濃度 C_p と粒子中含有濃度 q の比で表される $K_d (=q/C_p)$ は極小となるとしている。しかしHochら¹¹⁾はイライトやカオリナイト、モンモリロナイトを用いた吸着実験において、有機物をほとんど含まない鉱物での吸着係数 K_d は塩分0%で最大であり、塩分増加に伴い減少するとしている。

(5) 温度の影響

Maら⁶⁾は、25 および35 の条件下での実験において、35 の方が水-堆積物の分配では堆積物に、直上水-間隙水の分配では間隙水に、より吸着している結果を示している。

大竹¹⁴⁾は、吸着には「物理吸着」と「化学吸着」があるとしている。「物理吸着」は、吸着力が弱く吸着平衡は迅速に成立するため、低温において支配的である。一方「化学吸着」は、強い吸着であり、活性化エネルギーは物理吸着に比べて大きいため、低温域では物理吸着に比べ支配的ではない。温度が上昇すると「物理吸着」は分子運動が活発になるため吸着量は減少するものの、「化学吸着」は活性化エネルギーを得ることができるため吸着量は増大する。さらに温度上昇すると「化学吸着」も吸着平衡の制約より再び吸着量は低下すると考えられる。Maら⁶⁾の行った実験の温度条件は、「化学吸着」が増加した温度範囲であったと考えられる。

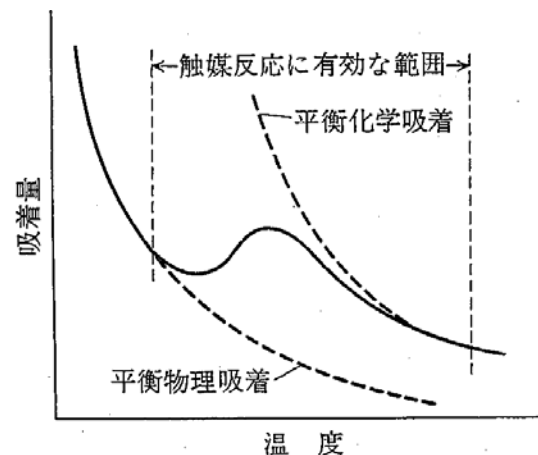


図-5 吸着に対する温度影響(大竹, 1978)

5. 分解に関する知見

産総研のリスク評価書¹⁾では、分解は「生物による分解」と「光分解」と「OHラジカル(遊離基)による分解」が主であるとしている。また渡辺ら¹⁵⁾は「生物による分解」と「光分解」が主であり、半減期は既存の文献でばらつきが大きいとしている。半減期がばらつく理由は場ごとの環境条件が異なるためと考えられる。生物分解は好氣的条件下と嫌氣的

条件下で分解速度は異なり，一般的には嫌氣的条件下の方が分解速度は遅いと考えられている．また光分解は，主に海水表面のミクロ層で紫外線^{1, 13, 16}により活発に起こる．表面ミクロ層は油脂類が豊富に存在しているため TBT が蓄積しやすく，強い日光とともに十分な酸素が供給されるため分解が進みやすい

¹⁵⁾．モデル計算の結果，表層ミクロ層での物質保持量は，水層の 1/100 程度で無視できるが分解量は水の約半分に達している¹⁵⁾．OHラジカルによる分解は，主に大気層で起こるとしている¹⁾．

表-1に示すとおり，環境や場所の相違により分解速度は異なっている（詳細はリスク評価書¹⁾の表1-6および表1-7参照のこと）

表-1 分解速度

環境・場所	分解速度	半減期	参照
好氣的条件下での生物分解		1～2週間	産総研(2004)
大気中のOHラジカルによる分解		9h程度	産総研(2004)
水中		数日	日本化学会(2001)
堆積物中		数年	日本化学会(2001)
蒸留水(TBTO)	0.038/日	18.2	環境庁(1990)
池の水(TBTO)	0.043/日	16.1	環境庁(1990)
池の水+砂(TBTO)	0.16/日	4.2	環境庁(1990)
底質	$1.7E^{-8}$ /秒	472日	渡辺ら(1992)
浮泥	$5.7E^{-8}$ /秒	141日	渡辺ら(1992)
水中	$4.0E^{-7}$ /秒	20日	渡辺ら(1992)
水表面	$3.9E^{-6}$ /秒	2日	渡辺ら(1989)
Poole湾Tamar沿岸		13.1～61.5月	Langstonら(1995)

Maら⁶⁾は，生物分解は堆積物表層で起こるとしている．また日本化学会¹³⁾では滅菌処理をすると半減期は一桁伸びるとし堆積物中の主な分解要因は生物分解としている．

一方，リスク評価書¹⁾では，4 での条件下では分解は無視できる程度としている．また日本化学会¹³⁾では5 条件下で分解はしなかったとしている．

6. コンパートメントモデル

U.S.EPA¹⁷⁾では，堆積物中の濃度および堆積物 - 水系の運命予測を行うにあたり，間隙水から直上水にむけての溶存態の拡散と，巻上げによる粒子態の回帰に分けてモデル化している．粒子態の巻き上げでは，巻き上げ粒子からの脱着と，粒子そのものの回帰の2つの過程を考慮している．また分解も考慮し，それぞれについて定式化している．国内での研究例として，以下の2例を示す．

(1) 渡辺モデル

渡辺ら¹⁵⁾のモデル概念図を図-6に示す．このモデルは，化学物質のスクリーニングに適切な計算手法を評価することを目的としており，大枠の計算を行っている．その結果，表層ミクロ層が分解層の役割を果たし，堆積物層が貯蓄層の役割を果たしていることを示している．

さらに渡辺ら¹⁸⁾は堆積物層を中心としたモデルに発展させている．モデル概念図を図-7に示す．このモデルでは再懸濁層（いわゆる浮泥層）に加え，堆積物層を複数の層に分け，堆積物内の間隙水の拡散を考慮している．結果として，再懸濁層で貯留された物質は，ほとんどを水中に放出し堆積物への供給はわずかとしている．また堆積物中では分解性が低いため蓄積の場となるとしている．

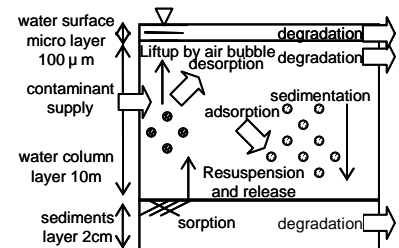


図-6 渡辺ら（1989）モデル

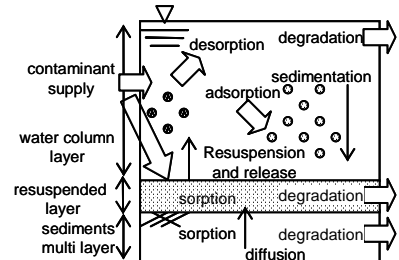


図-7 渡辺ら（1992）モデル

(2) 産総研モデル

産総研¹⁾のモデル概念図を図-8に示す。このモデルでは堆積物からの巻き上げや溶出を考慮していない。しかし移流拡散が計算できる3次元モデルである。また生態系モデルと連結することにより海水層での懸濁物質の推定ができるモデルである。

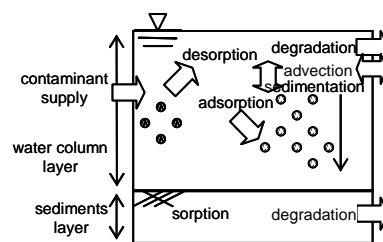


図-8 産総研モデル

参考文献

- 1) (独)産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター：詳細リスク評価書シリーズ 8 トリブチルスズ，丸善株式会社，p.196，2006.
- 2) Laughlin, Jr. R. B., Guard, H. E. and Coleman, W. M. : Tributyltin in seawater: speciation and octanol-water partition coefficient, *Environ. Sci. Technol.*, 20, pp. 201-204, 1986.
- 3) Weidenhaupt, A., Arnold, C., Muller, S., R., Haderlein, S., B., Schwarzenbach, R., P. : Sorption of organotin biocides to mineral surfaces, *Environ.Sci.Technol.*, 31, pp.2603-2609, 1997.
- 4) Arnold, C., Ciani, A., Muller, S., R., Amirbahman, A. and Schwarzenbach, R., P. : Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids, *Environ.Sci.Technol.*, 32, pp.2976-2983, 1998.
- 5) Bolt, G., H., Bruggenwert, M., G., M. (訳,岩田, 三輪, 井上, 陽) : 土壌の化学，1980.10.
- 6) Ma, H., Dai, S. and Huang, G. : Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms, *Wat. Res.*, 34(10), pp. 2829-2841, 2000.
- 7) Arnold, C., Ciani, A., Muller, S. R., Amirbahman, A. and Schwarzenbach, R. P. : Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids, *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp. 2976-2983, 1998.
- 8) Behra, P., Theobald, E., L., Bueno, M. and Ehrhardt, J., J. : Sorption of tributyltin onto a natural quartz sand, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, pp.4-12, 2003.
- 9) Meador, J., P. : Predicting the fate and effects of tributyltin in marine systems, *Rev.Environ.Contam.Toxicol.*, 166, pp.1-48, 2000.
- 10) 福嶋正巳：有害化学物質キャリアーおよびプールとしての腐植物質の機能，水環境学会誌，vol.27，No.2，pp.82-85，2004.
- 11) Hoch, M., Azcarate, J., A. and Lischick, M. : Adsorption behavior of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions, *Environ.Toxi.and Chem.*, 21(7), pp.1390-1397, 2002.
- 12) Arnold, C., G., Weidenhaupt, A., David, M., M., Muller, S., R., Haderlein, S., B. and Schwarzenbach, R., P. : Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl- and triphenyltin:Effect of pH and ion composition, *Environ.Sci.Technol.*, 31, pp.2596-2602, 1997.
- 13) 日本化学会：内分泌かく乱物質研究の最前線，季刊化学総説 50，pp.193-198，2001.
- 14) 大竹伝雄：化学工学，pp.158-159，(株)岩波書店発行，1978.9.
- 15) 渡辺信久，酒井伸一，高月紘：有機スズ化合物の環境動態と運命予測，環境科学会誌，2(4)，pp. 275-286，1989.
- 16) 濱田奈保子，水石和子，渡邊悦生：トリブチルスズ化合物の海洋微生物による分解，海洋と生物，151，26(2)，pp.148-153，2004.
- 17) U.S.EPA,Office of water office of water regulations and standards criteria and standards division : Briefinf report to the EPA science advisory board on the equilibrium partitioning approach to generation sediment

quality criteria, EPA 440/5-89-002, 1989.

- 18) 渡辺信久，酒井伸一，高月紘：水 - 底質系におけるブチルスズの動態と環境運命，水環境学会誌，15(10)，pp. 672-682，1992.