

~ 付録 4 ~
分解実験

1. はじめに

TBTは疎水性が強く、海水中に放出されると比較的速やかに懸濁粒子やプランクトンなどに吸着し、拡散しながら沈降し、堆積物に長期間蓄積される。TBTの分解は、主に光分解・生物分解・OHラジカルによる分解の3経路が考えられ¹⁾、ジブチルスズ化合物(DBT)さらにモノブチルスズ化合物(MBT)が生成する。光分解は主に紫外線により海水表層で起こるため、透明度の低い港湾域の堆積物に蓄積されているTBTへの影響は小さい。また海水中および堆積物中でのOHラジカルによる分解は、気中と比較して遅い。一方、生物分解は温度が4~5 程度では生物活性が低下するため分解は起こらない^{1,2)}。また堆積物深層では嫌気性となりやすく、比較的分解は進みにくい。しかし堆積物表層では藻類や微生物などの影響により比較的速く分解が起こる³⁾ため重要な分解経路となる。

本研究では、環境中のTBTの除去方法のひとつとして藻類のアオサに着目し、バッチ式の曝露実験によりアオサのTBTに対する体内吸収および表面付着による回収速度と分解量を考察した。さらに光分解を排除した条件における有機スズ化合物(TBT, DBT, MBT)の曝露実験により微生物による分解速度を見積もった。

2. 実験方法

(1) アオサ - 海水系におけるTBTの曝露実験

【実験1】として、塩化トリブチルスズ(TBTCl, Wako 98%)を1000 ng-Sn投入した人工海水2L(曝露濃度500 ng-Sn/L)に研究室で1週間培養したアナアオサ(*Ulva pertusa*) 5 gを入れ、3日間の海水濃度の経時変化を測定した。なお海水試料はWhatman GF/Fによりろ過処理した。

【実験2】として、TBTClを0, 20, 200, 2000 ng-Sn投入した人工海水2L(曝露濃度0, 10, 100, 1000 ng-Sn/L)に同様の事前培養を行ったアナアオサ 10 gを入れ、30日後のアオサ中の含有濃度を測定した。なお曝露期間中は3日に一度の頻度で1Lを曝気した新たな曝露水と交換した。

光条件は、いずれの実験も明暗12 時間交互とした。

(2) 砂 - 水系における有機スズ化合物の分解実験

【実験3】として、容量50 mLの共栓沈殿管に豊浦標準砂(初期の強熱減量は約0.4%)約5 gを入れ、超純水40 mL(pH7)を注入した。[試料A]は分解前の試料とし、TBTCl, 塩化ジブチルスズ(DBTCl, Wako 97%), 塩化モノブチルスズ(MBTCl, STREM CHEMICALS 95%)を各20000 ng-Sn添加し(曝露濃度各500 ng-Sn/L), 室温・暗条件で20時間振とうとした。[試料B]は分解後の試料とし、各物質を400 ng-Sn添加し(曝露濃度各10 ng-Sn/L = 環境中の海水濃度と同程度), 室温・暗条件で504日間静置した。試料は水および砂に分離しそれぞれ測定した。

(3) 有機スズ化合物の分析

前処理として、水試料およびアオサ試料中の有機スズ化合物はテトラエチルほう酸ナト

リウムでエチル化後，ヘキサンに抽出^{4, 5)}し，砂試料はトルエンで分離・抽出した^{4, 6)}．分析はGC-ICP-MSにより定量した．

3. 分析結果

(1) アオサ - 海水系におけるTBTの曝露実験

【実験1】における海水中の有機スズ化合物濃度の経時変化を図-1に示す．アオサのTBTに対する回収量が海水濃度の減少量に相当すると仮定した場合，その回収速度は約 $0.035 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ であった．また同時に定量された海水中のDBTおよびMBTは，TBTの分解物質である．DBTは約 $10 \sim 25 \text{ ng-Sn/L}$ の範囲で減少傾向で推移していた．一方MBTは曝露開始から時間とともに直線的に濃度増加し，約 $25 \sim 30 \text{ ng-Sn/L}$ の範囲で一定となる傾向であった．

【実験2】における曝露開始から30日後のアオサ中の有機スズ化合物含有濃度を図-2に示す．曝露濃度 10 および 100 ng-Sn/L のアオサ中のTBT含有濃度を比較すると約 10 倍であり，曝露濃度に比例していた．一方，同じく曝露濃度 100 および 1000 ng-Sn/L を比較すると約 4 倍であり，曝露濃度に比例していなかった．さらにアオサに含まれたMBTの存在量はDBTより大きかった．なお， Sn^{2+} はほとんど存在していなかった．

(2) 砂 - 水系における有機スズ化合物の分解実験

【実験3】における分解前の[試料A]および504日間の分解を経た[試料B]について，全有機スズ化合物量に対する各物質の水中および砂中の存在比を図-3に示す．時間経過に伴い分解が進むと，全TBTおよび全DBTの存在比が減少し，粒子態のMBTおよび Sn^{2+} が増加していた．

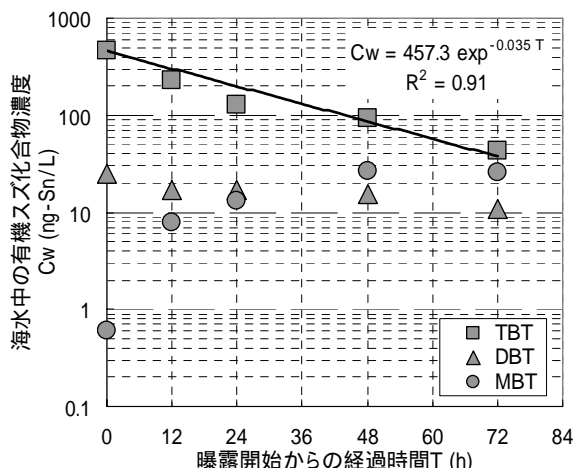


図-1 海水中の有機スズ化合物濃度の経時変化

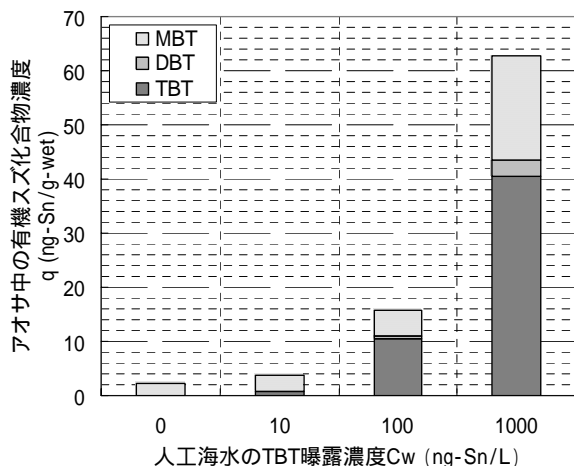


図-2 アオサ中の有機スズ化合物濃度

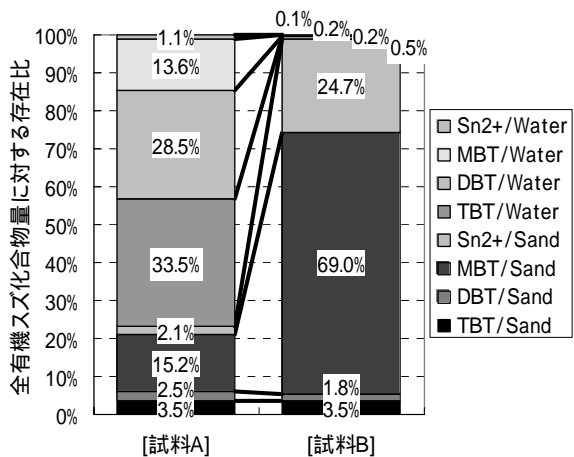


図-3 有機スズ化合物の存在比

4. 考察

(1) アオサ - 海水系におけるTBTの曝露実験

【実験1】の結果より、アオサのTBTに対する回収速度は3日間で海水濃度を約1オーダー減少させる能力を持つことが確認できた。またアオサはTBTを分解し、さらにMBTとして海水中に代謝する。その代謝量は回収量の1割以下であった。つまり海水中に曝露したTBTは主にアオサ中に蓄積していることを示唆している。

次に【実験2】の結果において、TBTの曝露濃度 1000 ng-Sn/Lの場合において、アオサ中の含有濃度が海水中の曝露濃度に比例していない理由としては、TBTがアオサに対して悪影響を与え、回収量が制限されたためと考えられる。これは曝露期間30日間のアオサの成長量においても確認できた。つまり曝露濃度 0, 10, 100 ng-Sn/Lの場合ではアオサの湿重量が約3~4 g増加したが、曝露濃度 1000 ng-Sn/Lの場合では約1 gしか増加せず成長が阻害されていた。また曝露濃度 0 ng-Sn/Lの場合におけるアオサ中のMBT含有濃度は、アオサ自体の初期含有濃度である。アオサに取り込まれたTBTは、アオサ自体およびアオサ表面に存在する菌類等により分解されると考えられる。各曝露濃度の分析結果からMBTの初期含有濃度を控除すると、曝露濃度 100 ng-Sn/Lの場合でのアオサ中の全有機スズ化合物量に対する各物質の存在比は MBT:DBT:TBT=約20:2:78であり、曝露濃度 10 ng-Sn/Lでは MBT:DBT:TBT=約47:0:53であった。これはアオサが取り込んだTBTの一部をMBTに分解し体内に蓄積していることを示唆している。

(2) 砂 - 水系における有機スズ化合物の分解実験

【実験3】において時間経過に伴う有機スズ化合物の濃度変化は、主に微生物分解の影響と考えられる。本実験における分解速度の算出は、全有機スズ化合物量に対する各物質の溶存態と粒子態を合わせた存在比を対象として以下の手順で行った。第一に、[試料A]における全有機スズ化合物量に対する各物質の存在比がMBT:DBT:TBT=約29:31:37とそれぞれ約1/3であり、曝露設定量と分析結果が整合していることを確認した。第二に、[試料A]の各物質の上記の存在比が[試料B]の分解前の存在比と同等と仮定し、[試料B]の分解前後のTBTの存在比の減少率 ($0.89 = 1 - (0.5+3.5) / (33.5+3.5)$ 、図-3参照)を分解率とし、実験期間504日におけるTBTの分解速度を算出した。第三に、TBTの分解分の存在比をDBTの分解前の存在比に加算し、DBTの分解後の存在比との比較によりDBTの分解速度を算出した。第四に、MBTについてもDBTと同様の手順により分解速度を算出した。算定の結果、分解速度はTBTで 0.0044 day^{-1} (半減期 157 day)、DBTで 0.0134 day^{-1} (半減期 52 day)、MBTで 0.0007 day^{-1} (半減期 1016 day)であった。渡辺ら⁸⁾はTBTの半減期として、底質で約100~200 day 程度(代表値として145 day)としている。本実験でのTBTの半減期は渡辺らの結果と類似であり妥当と言える。

一般にブチル基の数の多いTBTの分解はDBTより速い³⁾。また各物質のスズ原子とブチル基の結合エネルギーは、TBT:486.4 (eV)、DBT:487.1 (eV)、MBT:487.2 (eV)、既吸着のTBT:487.5 (eV)である⁷⁾。溶存態では各物質は吸着していない状態で存在するためTBTはDBTより結合エネルギーが小さく相対的に分解しやすい。一方、粒子に吸着したTBTはDBTより結合エネルギーが大きく分解しにくい可能性がある。

本実験においてTBTの分解速度がDBTより遅い理由として，[試料B]の曝露濃度は10 ng-Sn/Lであり[試料A]に比べ小さく，溶存態として曝露したTBTの大部分は速やかに砂粒子に吸着し，砂粒子上での分解が支配的であったためと考えられる．またTBTの分解で生成したDBTは，さらにMBTやSn²⁺に分解される．豊浦標準砂の電荷零点pH₀は6.3であり，曝露水のpH=7より低いため，粒子表面は負に帯電する．そのためMBT⁺やSn²⁺は電気的な結合により粒子に吸着し，さらに分子構造が小さいため時間をかけて砂粒子の内部に浸入することにより，粒子内部も含めた大きな吸着サイトに対して結合することが可能となる．その結果，粒子態のMBTやSn²⁺の存在比が多くなったと考えられる．

5. 結論

アオサに対するTBTの曝露実験の結果，アオサがTBTを回収する速度は約0.035 (h⁻¹) ととても速かった．また海水中のTBTはアオサ中に回収した後，一部をMBTに分解していることを確認した．また微生物分解が主体となる分解実験の結果，TBTの分解速度は0.00441 (day⁻¹)であった．またTBTの分解物質であるDBTおよびMBTの分解速度を算定した．さらに実海域環境と同程度のTBTの海水中濃度条件で，かつDBTやMBTが共存する条件下では，有機スズ化合物は約500日後には分解および粒子への吸着により，大部分は粒子態のMBTやSn²⁺となることを確認した．

微生物によるTBTの分解速度はダイオキシン類の分解速度と比較して速いものの，アオサによる回収速度はさらに速く，環境水域中のTBTの除去対策としてアオサは有効な資源となる可能性が指摘できる．

参考文献

- 1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構，(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 8 トリブチルスズ，丸善株式会社，p.196，2006.
- 2) 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.
- 3) Huizhong Ma, et al. : Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms, *Wat.Res.*, 34(10), pp.2829-2841, 2000.
- 4) 付録2-4. および
山崎智弘，中村由行，武井義之：アットカラム濃縮試料大量導入を用いた有機スズ化合物の分析，第15回環境化学討論会要旨集，pp.664-645，2006.
- 5) R., Babu Rajendran et al. : Contamination and Biomethylation of Organotin Compounds in Pearl/Fish Culture Areas in Japan, *Analytical Sciences*, vol.20, pp.45-53, 2004.
- 6) Rajendran, R.B. ら：GC-ICP-MSによる底質中の極微量有機スズ化合物の定量，第9回環境化学討論会，講演要旨集，pp.186-187，2000.
- 7) Philippe Behra, et al. : Sorption of tributyltin onto a natural quartz sand, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, pp.4-12, 2003.
- 8) 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.