

港湾堆積物中有機スズ類の動態に関する研究

益永・中井&松田研究室 加賀山 亨

1. 緒言

トリブチルスズ(TBT)は使用規制開始より 10 数年が経過し、船舶由来など水域への新たな負荷は減少しているものの、過去に底質として堆積した TBT が二次的汚染源となることが懸念されている。しかし堆積物から水中への TBT Flux に関する研究はほとんどない。そこで本研究では一つのケーススタディとして、文献 1) が報告している名古屋港の高濃度 TBT 汚染堆積物(ホットスポット)がはらむ TBT Flux のポテンシャルを推定するため、まず港湾堆積物を用いた有機スズ類(モノブチルスズ(MBT), ジブチルスズ(DBT), TBT, 以下 BTs と呼ぶ)の吸着実験を行い、TBT の溶存態・粒子態の吸着平衡状態を考察した。さらに名古屋港で観測を行い、堆積物中の溶存態と粒子態の TBT 濃度の比と巻き上げ粒子重量速度の推定を行った。これらの結果を利用して、堆積物から水中への TBT Flux の推定を試みた。

2. 分析法

吸着実験と名古屋港の観測における BTs の分析は、水試料は NaBEt₄ でエチル化後ヘキサン抽出、堆積物試料は NaBEt₄ でエチル化後トルエン抽出し、分析定量は GC-ICP-MS(GC: Agilent6890N、ICP-MS: Agilent7500c)によった。

3. 吸着実験

【実験方法】実験に使用した各堆積物の性状を表 1 に示す。堆積物に純水 40 mL と BTs 混合標準液を必要量添加し、室温・暗条件で 20 hr 振とうして吸着平衡とした後、水試料と湿泥試料に遠心分離した。

【実験①】各堆積物において BTs 暴露濃度を 0~1000 ppb と変化させた試料群で実験を行い、各試料の平衡水濃度 C_p (ng Sn/L) と平衡泥濃度 q (ng Sn/Kg) の関係を考察した。その結果、BTs の堆積物への吸着は Langmuir 型吸着等温式で最も良く近似できた。ホットスポットを含め環境中で観測される濃度レベルであれば線形型でも表現可能であったため、線形近似式の傾きを各堆積物が持つ代表的な吸着平衡係数 K_d ($=q/C_p$) とした。各堆積物の K_d と強熱減量 L の関係を図 1 にプロットしたところ、両者には相関が見られた。これより、有機物量を表す指標として強熱減量 L を用い、理論的には次式で K_d を推定できる。

$$K_d = (C_{OM} * (a * L^{2/3}) * K_O + C_{MM} * (1 - a * L^{2/3}) * K_M) * A \quad \dots \textcircled{1}$$

ここに、 A : 堆積物全体の単位質量当りの外部表面積 (cm^2/Kg)、 $aL^{2/3} : A$ のうち有機物が占める表面積割合、 a : 定数、 C_{OM} : 有機物単位表面積当たりの吸着容量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、 C_{MM} : 無機物単位表面積当たりの吸着容量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、 K_O : 有機物相における吸着平衡定数 ($\text{L}/\mu\text{g}$)、 K_M : 無機物相における吸着平衡定数 ($\text{L}/\mu\text{g}$) である。

【実験②】 K_d (実験①の線形近似式の傾きをその堆積物が持つ代表的な K_d と定義したが、ここでは便宜的に q/C_p を K_d とする)と堆積物中有機物量との関係を定量的に把握するため、『原泥』と『原泥を 750°C で燃焼し有機物を除去した泥』を混合し、同一有機物成分で強熱減量 L を変化させた試料を田子の浦港湾泥・水俣港湾泥それぞれにおいて作り、BTs 暴露濃度 500 ppb で実験を行った。本実験で得られた原泥の K_d ($K_{d, \text{LMAX}}$) で各試料の K_d ($K_d(L)$) を基準化した値 ($K_d(L)/K_{d, \text{LMAX}}$) と強熱減量 L の関係を図 2 にプロットし、それらを①式により近似した曲線も併せて示した。実験値と推定値の間に若干の差はあるが概ね一致していた。この近似式と【実験①】で得た両堆積物の K_d から、それぞれの K_d 推定式を L により定式化し、 K_d 推定曲線として図 1 に併せて示した。二つの推定曲線の差は①式中の $C_{OM} * C_{MM}$ が各堆積物間で異なるためと推測される。しかし TBT に関しては大きな差

表 1 各堆積物の性状

堆積物の種類	表面積(m^2/g)	強熱減量(%)	C/N比(-)	サンプル質量(g)
豊浦標準砂	0.4	0.39		5
盤洲干潟砂	4.7	1.85		5
名古屋港湾泥	10.3	9.79	10.00	0.1
水俣港湾泥	17.3	16.52	11.79	【実験1, 2】0.1, 0.05
田子の浦港湾泥	7.5	22.70	13.67	【実験1, 2】0.1, 0.05

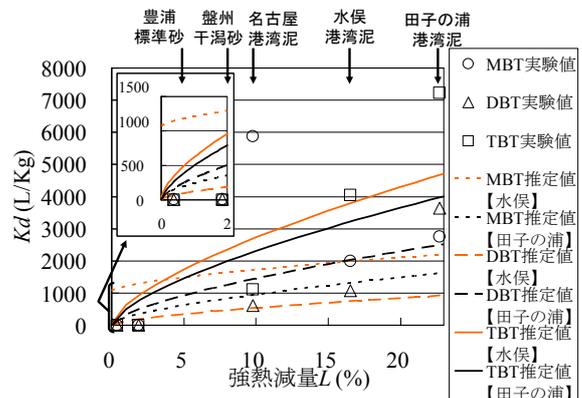


図 1 強熱減量 L と吸着平衡係数 K_d の関係

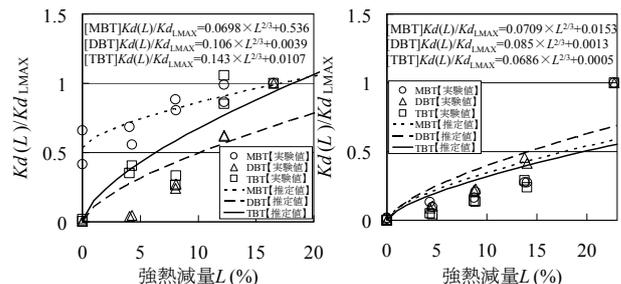


図 2 強熱減量 L と基準化値の関係

(左図: 田子の浦港湾泥 右図: 水俣港湾泥)

が見られなかった。

他に曝露溶液の pH・塩分が K_d に与える影響を検討したが、TBT はほぼ影響を受けなかったため、有機スズ Flux の推定には、【実験②】で田子の浦泥から算出した K_d 推定式(②式とする)を用いた。

4. 名古屋港現地観測

名古屋港ポートアイランド沖の一地点(図 3 参照)にて 2004 年 9/28 に堆積物、同年 9/17~10/4 に水中懸濁物質の採取を行った。採取方法は、堆積物がスミス・マッキンタイヤー型採泥器にて、懸濁物質が海底面上 0.5 m(以下、下層とする)・3.0 m(以下、上層とする)に sediment trap として 2L 容器を各層 5 本設置し、3 日周期の回収・設置にて行った。採取堆積物の性状は表 1 に示した。

採取堆積物中の溶存態・粒子態 TBT 濃度比は、表層 5 mm 付近で 12276 L/Kg(a)、それより下層で 12123 L/Kg であった。採取堆積物の強熱減量から吸着実験で得られた②式で推定される K_d が 2285 L/Kg(b) であり、現場環境の方が大きな値を示した。よって②式で得られた K_d を名古屋港の現場に適用する場合は、5.32(a/b)を補正係数として考慮した。また sediment trap で捕集された粒子重量から、1 時間に 1 m² 当りに沈降する粒子重量を算出したところ、採取期間中の平均が上層で 2750 mg/m²/hr、下層で 6013 mg/m²/hr であった。上層の値は水面付近から沈降してきた粒子が大部分を占める一方で、下層は沈降粒子だけでなく、巻き上がってすぐに捕集された堆積物も多く含むと考えられる。従って下層と上層のそれぞれの平均値の差が堆積物から巻き上がった粒子重量と考えられる。よって捕集期間中の平均巻き上げ粒子重量速度を 3262 mg/m²/hr と推定した。



図 3 名古屋港概要図

5. 有機スズ Flux の推定

文献 1) で報告されている名古屋港のホットスポットを対象に、それらが持つ TBT Flux のポテンシャルの推定を試みた。文献 1) の観測地点を図 3 に St.1~8 として示し、各地点の堆積物中の粒子態 TBT 濃度 q と強熱減量 L を表 2 にまとめた。堆積物の汚染レベルから 3 つの区画に分け、それぞれの区画ごとに粒子態濃度・強熱減量を平均して代表値とした。本研究では以下の式で TBT Flux の推定を行った。

$$\text{溶出 Flux } F_D = \beta \times (C_p - C_w) \quad \text{巻き上げ Flux } F_R = q \times \Phi_s$$

ここに、 F_D : 堆積物中溶存態の水中回帰速度 (ng Sn/m²/s)、 F_R : 堆積物中粒子態の水中巻き上げ速度 (ng Sn/m²/s)、 β : 物質移動定数 (m/s)、 C_p : 間隙水中濃度 (ng Sn/L)、 C_w : 直上水中濃度 (ng Sn/L)、 q : 粒子態濃度 (ng Sn/g-dry)、 Φ_s : 巻き上げ粒子重量速度 (g/m²/s) である。 β は文献 2) で示されている値、 C_w は本研究の現地観測で採水した海底面上 0.2 m の水濃度、 Φ_s は上記 4 項で示した値、をそれぞれ全区画において共用した。 C_p は、②式と各区画の強熱減量から算出した K_d 推定値に、4 項で得た補正係数を乗じて求めた現場推定 K_d から推定した。各パラメータと TBT Flux を表 3 に示した。文献 3) が TBT 使用規制前の東京湾各港で推定した、碇泊中の船舶から生じる溶出量が 0.12~0.74 mg Sn/km²/s であることを考えると、汚染源として無視できない可能性が示唆される。しかし、推定 Flux の大部分が巻き上げ Flux であり、粒子の沈降性を考慮すると、この推定値は主に水生生物に対する毒性を一時的に高めるポテンシャルと考えられる。だが、粒子態 TBT は巻き上げられると瞬間的に多量が脱着して溶存態になると指摘されており²⁾、正味の溶存態の負荷はそれだけ多く見積もられると推測され、必ずしも一時的な影響だけではないと示唆される。本研究ではポテンシャルの推定という目的で $\beta \cdot \Phi_s$ を各区画で共用しており、より正確にはこれらを環境条件で特徴づける必要があるだろう。

表 2 文献 1)・本研究の調査地点の特徴

	area A		area B			area C		本研究の観測地点	
	St.1	St.2	St.3	St.4	St.5	St.6	St.7		St.8
堆積物中粒子態 TBT 濃度 (ng Sn/g-dry)	390	700	64	66	99	14	16	19	1.9
area 内設定平均濃度 q (ng Sn/g-dry)	545		76			16		-	
強熱減量 L (%)	7.7	15.6	17.1	10.1	8	5.2	5.1	16	9.8
area 内平均強熱減量 L (%)	11.65		11.73			8.63		-	
現場実測 K_d (L/Kg)	-		-			-		12150	
②式による K_d 推定値 (L/Kg)	2566		2578			2101		2285	
換算後の現場推定 K_d (L/Kg)	13646		13709			11176		12150	

表 3 各区画における推定 TBT Flux と各パラメータ

	area A	area B	area C
溶出 Flux F_D (ng Sn/m ² /s)	2.63E-04	3.61E-05	8.98E-06
物質移動定数 β (m/s)	0.0000066	0.0000066	0.0000066
間隙水濃度 C_p (ng Sn/L)	39.94	5.54	1.43
直上水濃度 C_w (ng Sn/L)	0.07	0.07	0.07
巻き上げ Flux F_R (ng Sn/m ² /s)	0.49	0.07	0.01
粒子態濃度 q (ng Sn/g)	545	76	16
巻き上げ粒子重量 Φ_s (g/m ² /s)	9.06E-04	9.06E-04	9.06E-04
$F = F_D + F_R$ (ng Sn/m ² /s)	0.49	0.07	0.01
F^* (mg Sn/area/s)	3.93	1.83	0.70
F^{**} (mg Sn/km ² /s)	0.49	0.07	0.01

参考文献

- 1) (財) 港湾空間高度化環境研究センター, 平成 12 年度 港湾における内分泌攪乱化学物質に関する調査報告書, 2001
- 2) 渡辺ら, 水環境学会誌, 15, 672-682, 1992
- 3) (独) 産業総合技術研究所, 詳細リスク評価書 トリブチルスズ (TBT), 2004