

港湾域における有機スズ化合物の環境動態に関する研究  
Environmental Behavior of Organotin Compounds in Harbor Sediments

環境マネジメント専攻 責任指導教員：益永茂樹  
山崎智弘 (Tomohiro YAMASAKI)

ABSTRACT

The highly toxic tributyltin (TBT) compounds has low solubility and high hydrophobicity, it is easy to be accumulated in the harbor sediments. In this study, we suggested that it was necessary to take into account the mixing process in the surface mixed layer and resuspension layer in order to estimate the sedimentation rate accurately. And the sorption of TBT to the particle was found to be ruled primarily by the organic carbon content, temperature and less significantly by pH and salinity. Good correlation between distribution coefficient  $K_d (=q/C_p)$  and amount of the organic matter in the sediment particle (TOC) was found. We suggested that  $K_d$  was affected by organic carbon mineralization processes.

1. はじめに

有機スズ化合物の一種であるトリブチルスズ化合物 (TBT) は内分泌かく乱化学物質であり、生態系への悪影響が懸念されている。TBT は 1960 年代半ばから 1990 年代にかけて主に船舶や漁網の防汚剤として使用された化学物質であり、国内では 1990 年に化審法により規制され、1997 年に製造中止されている。TBT は光や微生物により分解されるとジブチルスズ化合物 (DBT) やさらにモノブチルスズ化合物 (MBT) が生成する。しかし堆積物中の分解速度は比較的遅く難分解性である。また TBT は 3 つのブチル基を含むため疎水性が強く、環境中では主に粒子に吸着した形態で存在し、堆積物内に蓄積している。国土交通省港湾局や環境省は全国の堆積物粒子中の TBT 含有濃度の実態把握調査を行い、主要港湾の堆積物から高濃度の TBT を検出している<sup>1), 2)</sup>。また DBT は一般に TBT よりも生態毒性が低いとされているが、最近では DBT の存在量が TBT より多いとの報告がある<sup>3)</sup>。

有機スズ化合物の生態系への影響を推定するためには、堆積物粒子中の含有濃度  $q$  と間隙水中濃度  $C_p$  の分配や、間隙水から海水への移動などの挙動を把握した上で、生物の生息環境に応じた曝露状況を考慮する必要がある。

本研究では、環境中での有機スズ化合物の挙動を把握することを目的とし、①粒子態の鉛直 1 次元挙動のモデル化、②堆積物中の粒子態と溶存態の濃度分配に関する室内吸着実験、③名古屋港における現地調査、④堆積物からの溶出モデルの作成を研究対象項目とし、成果について取りまとめた。

2. 鉛直 1 次元モデル

過去数十年の間に堆積物中に蓄積された有害化学物質の鉛直濃度分布構造を再現するために、堆積物表層における混合層、及び堆積物直上の再懸濁層、さらに河川流域での貯留効果を考慮した解析モデル (図-1 参照) を構築し、宍道湖・中海水系に適用した。Pb-210ex および Cs-137 の堆積分布を再現し堆積環境を推定した上で、ダイオキシン類の堆積分布を再現した。解析の結果、混合層および再懸濁層が分布構造を決定する上で重要な役割を果たしていた。また再懸濁層厚  $\delta$  は堆積物のシルト粘土含有率と良い相関が確認できた (図-2 参照)。

3. 室内吸着実験

港湾堆積物等を用いて吸着に影響するパラメータを変えた吸着実験を行った結果、TBT の吸着に最も支配的な

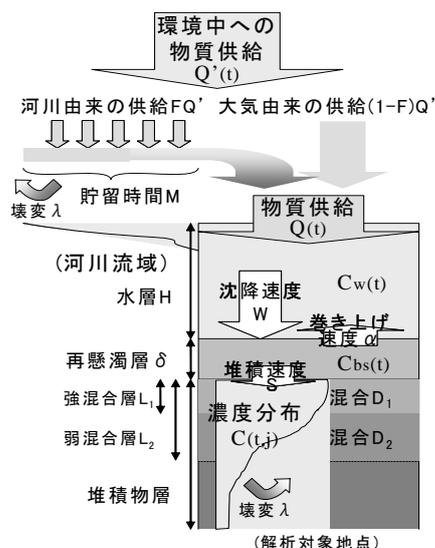


図-1 Model concept

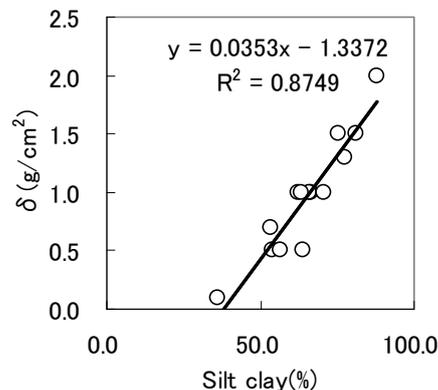


図-2 Correlation of resuspension layer thickness  $\delta$  and silt-clay content

パラメータは有機物量であり、さらに有機物種 (C/N比が指標) が異なると吸着能が異なることを指摘した。さらに TBT の堆積物粒子含有濃度  $q$  と水中濃度  $C_p$  の比である分配係数  $K_d (=q/C_p)$  と TOC 含有量の関係は Meador の式<sup>4)</sup>で概ね表されるが、TOC 含有量が大きな堆積物の場合や DBT が共存する場合は、同式より大きな  $K_d$  となることを指摘した (図-3 参照)。また TBT の  $K_d$  は温度にも影響を受けることを確認した。さらに、 $K_d$  に対する塩分や pH の影響は有機物が少ない堆積物では顕著であったが、有機物が豊富な堆積物では効果が僅かであった。

#### 4. 名古屋港における現地調査

名古屋港の海水と堆積物のTBTとDBT, MBTの濃度分布を調査した(図-4参照)。その結果, 堆積物中のTBTは港奥の堆積物に高濃度で存在し, 港湾面積約83km<sup>2</sup>あたりの溶出フラックスは約2~13 g-Sn/dayと推定した。堆積物中におけるC/N比が7.8~11.6の粒子に対するTBTおよびDBTの分配係数Kd (=q/Cp) と, TOC含有量との相関式を式(1)と(2)に示す(図-5参照)。

$$\log Kd_{TBT} = 2.0 \log TOC + 7.72 \quad (R = 0.96) \quad (1)$$

$$\log Kd_{DBT} = 2.0 \log TOC + 7.47 \quad (R = 0.88) \quad (2)$$

また室内吸着実験と同様に, 分配係数Kdは堆積物粒子のC/N比により異なり, 有機物の成分構成に影響を受ける可能性を確認した。さらに各物質の移動フラックスを算定し, TBTは堆積物から海水へ, 逆にDBTは海水から堆積物へ移行していることが推定された<sup>5)</sup>。

#### 5. 堆積物からの溶出モデルと将来予測

名古屋港での堆積物中のTBT濃度およびTOCの鉛直分布の実測値を用い, モデル計算により堆積物からの溶出フラックスの経時変遷を推算した。また溶出抑制対策の一つである覆砂を50cm厚で設置することにより海水への溶出フラックスを抑制できる可能性を示唆した。

#### 6. まとめ

生態影響が懸念されるトリブチルスズ化合物(TBT)を対象物質として, 環境中の挙動について基礎的な研究・考察を行った。実務への応用に関しては, 本研究成果を利用し「港湾域の環境影響評価」を実施することが期待できる。例えば, TBTに汚染された堆積物(浚渫土など)を人工干潟に有効利用する際の埋立材から海水への溶出量の推定などである。

しかし最終的なアウトプットは溶出したTBTが, または堆積物表層のTBT濃度が生態系に悪影響を与えるかが判断基準となるため, その判断基準値の策定が必要である。基準値を策定するためには, 本研究の”堆積物-海水系”の基礎的研究に加え, ”海水-生物系”さらに”堆積物-海水-生物系”のバイオアッセイなどの知見と融合させることが必要である。しかし”堆積物-海水-生物系”での挙動は”堆積物-海水系”の挙動と比べ複雑かつより多くの影響因子があるものと考えられる。本研究により”堆積物-海水系”の挙動をほぼ推定することが可能となったため, 本研究の成果は”堆積物-海水-生物系”の研究をより効率よく実施・評価するための先駆的な知見となると考えられる。

課題としては, 有機物分解が進んだ粒子への分配係数Kdの定式化, 非平衡状態(特に吸脱着速度)の把握, 分解速度に関する知見の整理が挙げられる。

#### 参考文献

- [1] 細川恭史, 安井誠人, 吉川和身, 田中裕作, 鈴木幹夫: 港湾における底質中の内分泌攪乱化学物質の全国調査, 海岸工学論文集, 48, pp. 1111-1115, 2001.
- [2] 環境省: 化学物質と環境, www.env.go.jp/chemi/kurohon/, 1996-2004.
- [3] 田尾博明, Rajendran, R. B., 長縄竜一, 中里哲也, 宮

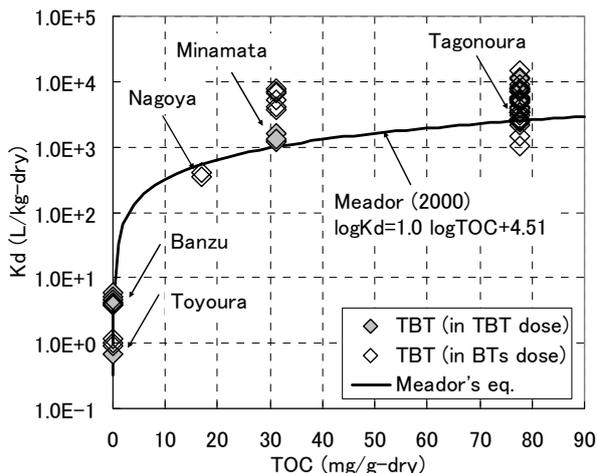


図-3 Correlation of TOC and Kd on the sorption experiment

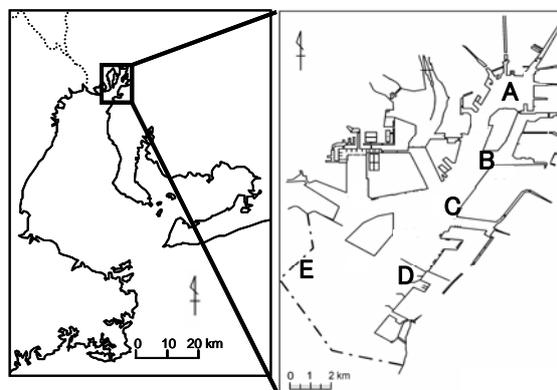


図-4 Measurement stations

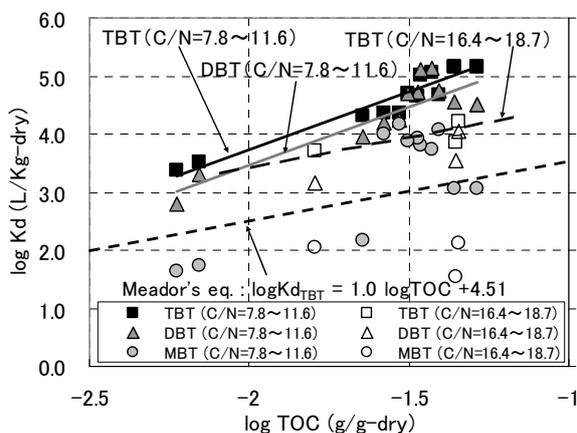


図-5 Correlation of TOC and Kd on the field observation

崎章, 功刀正行, 原島省: 瀬戸内海における有機スズ化合物の分布と起源, 環境科学, Vol.9, No.3, pp. 661-671, 1999.

- [4] Meador, J. P.: Predicting the fate and effects of tributyltin in marine systems, Rev. Environ. Contam. Toxicol., 166, pp. 1-48, 2000.
- [5] 山崎智弘, 中村由行, 益永茂樹: 港湾域における有機スズ化合物の存在特性と水中回帰に関する現地調査, 土木学会論文集, Vol.62, No.3, pp.287-296, 2006.