

港湾堆積物への有機スズ類の吸着に有機物が与える影響

横浜国立大学大学院環境情報学府 ○加賀山 亨, 東洋建設株式会社 山崎 智弘
 (独)港湾空港技術研究所 中村 由行, 横浜国立大学大学院環境情報研究院 益永 茂樹
 (独)港湾空港技術研究所 小沼 晋

Effects of organic matter on adsorption of organotin compounds to harbor sediments by Akira KAGAYAMA (Graduate School of Env. & Inf. Sci. Yokohama National Univ.), Tomohiro YAMASAKI (Toyo Construction), Yoshiyuki NAKAMURA (Port and Airport Research Institute), Shigeki MASUNAGA (Graduate School of Env. & Inf. Sci. Yokohama National Univ.), Susumu KONUMA (Port and Airport Research Institute)

1. はじめに

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TBTの底泥から水中への回帰に関する研究はほとんどない。本研究ではこの回帰現象を解明する前段階として、港湾堆積物を用いて有機スズ類(MBT, DBT, TBT, 以下BTsと呼ぶ)の吸着実験を行い、特に有機物に注視してBTsの粒子態・溶存態の吸着平衡状態について考察した。

2. 実験方法

吸着実験に使用した堆積物の性状を表1に示す。堆積物に純水40mLとBTs混合標準液を必要量添加し、pH7、塩分0%、室温・暗条件で20hr振とうさせ吸着平衡とした後、水試料と湿泥試料に遠心分離で分離した。水試料はNaBEt₄でエチル化後ヘキササン抽出、湿泥試料はNaBEt₄でエチル化後トルエン抽出し、分析量は共にGC-ICP-MSによった¹⁾。吸着実験は【実験1】として、各堆積物においてBTs曝露濃度を0~500ppbと変化させた実験を行い、吸着平衡係数Kdを求めた。次に【実験2】として、堆積物中有機物への吸着に与える影響を明らかにするために、BTs曝露濃度を500ppbとし、『原泥』と『原泥を750℃で燃焼し有機物を除去した泥』とを、田子の浦港湾泥および水俣港湾泥それぞれにおいてブレンドし、同一有機物成分で強熱減量Lを変化させた実験を行った。

3. 実験結果・考察

【実験1】では、各堆積物における平衡水濃度Cp(μg/mL)と平衡泥濃度q(μg/g)の関係は線形吸着等温式で近似可能であり、各堆積物の近似直線の傾きをKd(=q/Cp)とした。各堆積物の強熱減量LとKdの関係を図1に示す。Lの増加と共にKdが増加する傾向にある。これより、有機物量を表すパラメータとして強熱減量Lを用い、次式でqを表す。

$$q = ((1 \cdot aL^{2/3}) \times C_{MM} + aL^{2/3} \times C_{OM}) \times A \times C_p \quad \dots \textcircled{1}$$

ここに、A: 単位質量当り堆積物全体の外部表面積 (m²/g), aL^{2/3}はAのうち有機物が占める表面積割合, a: 定数, C_{MM}: 無機物の吸着能, C_{OM}: 有機物の吸着能である。

【実験2】では、実験で得られたq(L)を①式でfittingし係数を求めq(L)の推定値とした。原泥の平衡泥濃度q_{LMAX}で基準化したq(L)/q_{LMAX}とLとの関係を図2に示す。

田子の浦港湾泥および水俣港湾泥それぞれから求められたq(L)の推定値とBTs添加量より水濃度Cp(L)を算出し、吸着平衡係数Kd(L)=q(L)/Cp(L)を定式化した。【実験1】の実験値との比較を図1に併せて示す。BTsがイオン化して無機鉱物へ吸着すると考えられ、低有機物量堆積物において、その表面積などが与える影響は大きいと考えられる。図1の小図を見ると、推定値【水俣】>推定値【田子の浦】となっており、両堆積物の表面積の違いを反映していると推測できる。さらに有機物種の違いにより高有機物量域において、特にTBTでは推定式によるKdの違いが顕著である。これは両堆積物のC_{OM}に差があることが影響していると考えられ

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L(%)	C/N比	サンプル質量(g)
豊浦標準砂		0.39		5.0
盤洲干潟砂		1.85		5.0
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

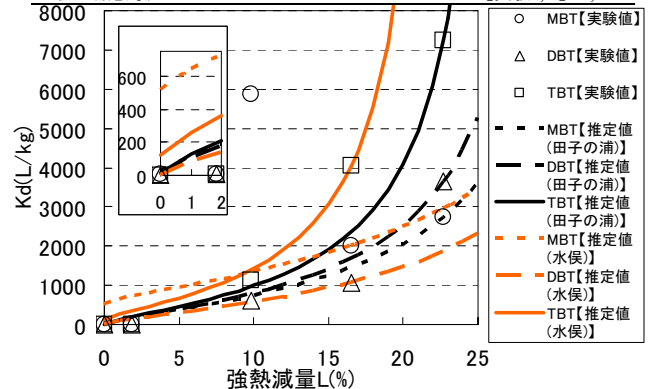


図1 強熱減量Lと吸着平衡係数Kdの関係

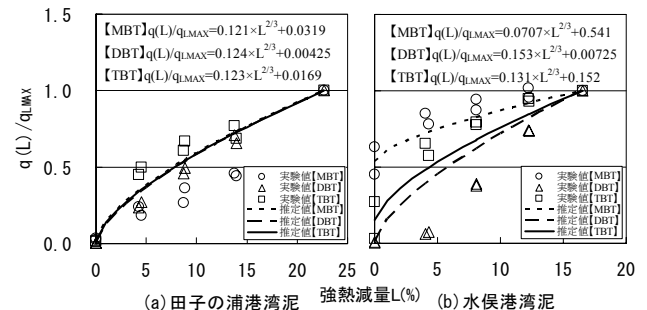


図2 同一有機物種におけるLと吸着量の関係

る。また、BTs曝露濃度を変化させた実験では曝露濃度500ppb以上でラングミュア型の吸着特性を示したのに対し、別途行ったTBTのみを曝露した実験では、同曝露濃度以上においても線形的な吸着特性を示した。これはTBTとMBTやDBTの吸着が競合していると推測され、環境中のTBT吸着特性を評価する上でBTs存在比も重要な要素になることが考えられる。

4. まとめ

有機スズ類の吸着特性では堆積物の強熱減量が支配的なパラメータであるものの、粒子表面積や他の吸着競合物質の存在も重要な影響因子であることが確認できた。今後は様々な現場水域で推定式を利用する為、塩分濃度やpH等の環境条件がKdに与える影響を考察していくことが課題である。

参考文献

- 1) R. Babu Rajendran et al. (2000): A quantitative extraction method for the determination of trace amounts of both butyl- and phenyltin compounds in sediments by gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst*[London], 125, 1757-1763.