

~ 1 章 ~

序論

1. 研究背景

本研究では、有機スズ化合物の一種のトリブチルスズ化合物（TBT化合物）を対象物質とした。以下に研究背景を述べる。

(1) トリブチルスズ化合物の用途

TBT化合物は1960年代半ばから1990年代にかけて、日本のみならず世界中において農業や酪農での殺菌剤や殺虫剤など、生態毒性を利用した用途で多く使用されてきた。特に船底防汚塗料・漁網防汚剤として1970年代頃から用いられてきた。

(2) 生態毒性

TBT化合物の生物に対する問題は、1970年代にフランスで牡蠣の石灰化する現象で発生した。その他の生態毒性には、海産巻貝の一種であるイボニシのインボセックスが知られている^{1,2)}。またメダカの産卵頻度や卵生存率の低下²⁾などの報告例がある³⁾。生物濃縮性は比較的低いと考えられているが、イルカなどの哺乳類からも検出されている⁴⁾。

(3) 規制

環境省は1998年に「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」を公表し、その中で内分泌攪乱作用が疑われる物質をリストアップ（2005年にリスト廃止）している。TBT化合物はリストの中でも優先してリスク評価等に取り組む物質のひとつとして指定されている（現在では、低用量での哺乳類や生態系への影響評価がなされ、明らかな内分泌かく乱作用は認められなかったとされている⁵⁾）

国内の規制としては1990年に「化学物質の審査および製造等の規制に関する法律」（化審法）によりビス（トリブチルスズ）オキシド（TBTO）が第一種特定化学物質に、その他13種のTBTが第二種特定化学物質に指定されている。これを受け1992年に船舶用塗料塗布の使用が自粛され、1997年に製造が中止されている。さらに化管法でも規制対象物質となっている。

(4) 現状

現在においても規制が続けられているが、TBT化合物はいまだに環境中に存在している。

現在におけるTBTの環境中への供給源は、規制前から使用している漁網、未規制外国船、下水処理水、堆積物などが考えられるが、中でも堆積物の濃度は規制当初からほぼ変化がない⁶⁾。この理由は、TBT化合物は光や微生物により分解されるが、堆積物中の分解速度は比較的遅く難分解性であり、また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、港湾堆積物に多く蓄積されているためである。そして長期間継続して堆積物を汚染し、水中や生物への汚染供給源となる可能性が十分考えられる。

国土交通省⁷⁾や環境省⁸⁾では、港湾堆積物に含まれるTBT化合物の経年変化をモニタリング調査しており、国内の主要港湾で高濃度に分布している箇所を確認している。

環境省による環境中のモニタリング調査⁸⁾では、現在では規制により環境水中・生物中のTBT濃度は一様に減少し、海水中濃度は国内幾何平均値で20 ng/L以下と低濃度になって

いるものの(図-1参照),しかしその傾向は頭打ちの状態にある.堆積物からは高濃度に検出されている国内の主要港湾もある.このような海域では,堆積物から海水への溶出や堆積物表層粒子の摂食を曝露経路とする生態系への影響が懸念される.

(5) 研究目的

廃棄物等の海洋投棄による汚染を防止するための国際条約であるロンドン条約 96 年議定書への対応の一環として,浚渫土砂の海洋投入における規制基準や一連の手続きの作成が進められている.ロンドン条約 96 年議定書に対応した各国の底質基準を表-1 に示す.中には,イギリスのように DBT と MBT を含めて有機スズ化合物全体として設定している場合がある⁹⁾. TBT が分解す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. 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¹⁰⁾.

日本においても同条約への批准を行う方針であり,同様に基準値を早急に策定する必要がある.本研究は環境中での有機スズ化合物の挙動についての基礎研究を行うことにより,基準値策定に資する知見を提供することを目的とした.

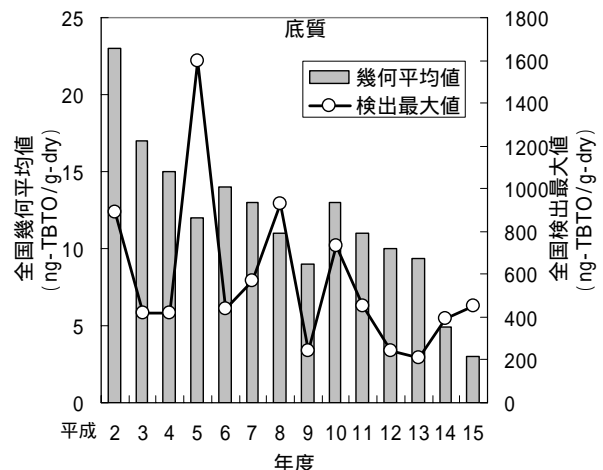


図-1 底質TBT化合物の経年変化

表-1 各国の規制値

	TBT (ppb)		有機スズ化合物 (ppb)		
	上位基準	下位基準	下位基準		下位基準
	投棄不可基準	安全基準	投棄不可基準	安全基準	安全基準
ベルギー	7	3			
ドイツ	300 60	20			
オランダ	240	0.007	1		
イギリス			100	1000	500

図中矢印の左は現在の基準値,右は将来の基準値

2. 研究方針と論文構成

環境中での有機スズ化合物の挙動を把握するために図-2 に示す 4 項目を研究の柱とした.

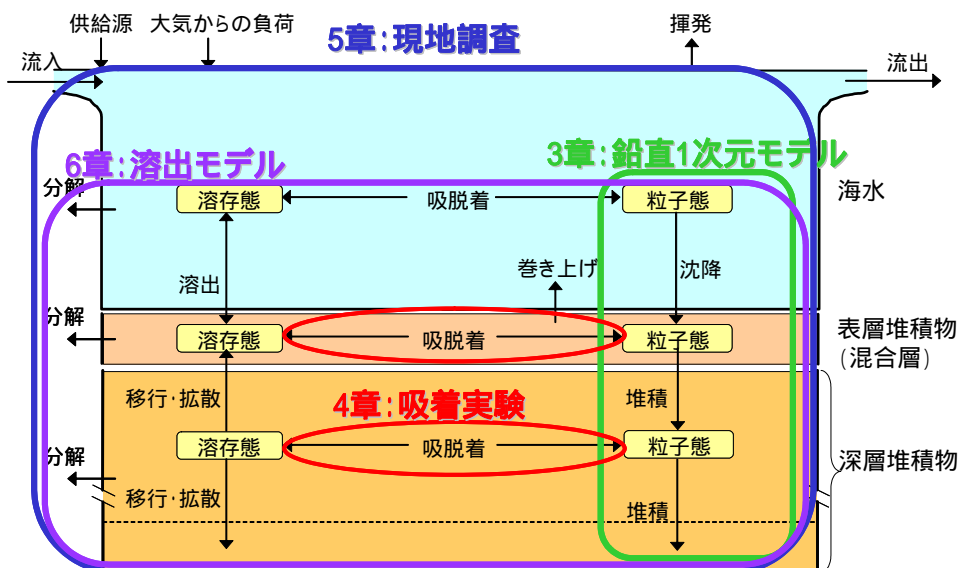


図-2 環境中の挙動と研究項目

すなわち， 粒子態の鉛直 1 次元モデル， 堆積物中の粒子態と溶存態の濃度分配に関する吸着実験， 現地調査， 堆積物からの溶出モデルであり，それぞれ 2 章から 6 章に記述した．それぞれの研究項目の目的は，以下のとおりである．

- 鉛直 1 次元モデル : 考慮すべきスキームとパラメータの選定
- 吸着実験 : 港湾域で吸着を支配する環境因子の把握
- 現地調査 : 濃度分布および濃度分配の特性と挙動フラックスの把握
- 溶出モデル : 堆積物および海水濃度と溶出フラックスの将来予測

3. 各章の概要

(1) 2章：既往研究

有機スズ化合物のTBT（トリブチルスズ化合物）は，1970年代にフランスで牡蠣の石灰化を引き起こし，問題となった内分泌かく乱化学物質である．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．本既往研究調査では，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，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，についてまとめた．

(2) 3章：鉛直1次元モデル

ダイオキシン類などの有害化学物質は 1970 年代以降の規制等により環境中への排出量が減少しているものが多いが，湖沼や沿岸海域の堆積物には依然として高濃度に残留しており，生態系への影響が懸念されている．本研究では，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．

本内容は，「海岸工学論文集，第 51 巻，pp.976-980，2004.」¹¹⁾に発表したものである．

(3) 4章：吸着実験

有機物を含んだ港湾堆積物を用い，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パラメータは有機物量であり，有機物種の構成を反映しているC/N比により吸着能が異なることを指摘した．本室内実験において，TBTの堆積物 - 水の分配係数KdとTOCの関係はMeadorの式で概ね表されるが，TOC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Kdとなることを指摘した．またTBTのKdは温度にも影響を受けることを確認した．さらに，Kd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．

本内容は，「水環境学会論文集」¹²⁾に投稿中のものである．

(4) 5章：現地調査

有機スズ化合物のトリブチルスズ (TBT) は難分解性，高疎水性のため，海水中の懸濁粒子に吸着，沈降し港湾堆積物に蓄積している。本研究では名古屋港の海水と堆積物の TBT とジブチルスズ (DBT)，モノブチルスズ (MBT) の濃度分布を調査した。その結果，TBT は港奥の堆積物に高濃度で存在し，港湾面積約 83km² あたりの溶出フラックスは約 2～13 g-Sn/day と推定した。TBT および DBT の堆積物粒子含有濃度 q と間隙水中濃度 C_p の比である分配係数 $K_d (=q/C_p)$ と，TOC 含有量との相関式を示した。 K_d は粒子の 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指摘した。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。

本内容は，「土木学会論文集 G，vol.62，No.3，pp.287-296，2006。」¹³⁾に発表したものである。

(5) 6章：溶出モデル

港湾堆積物には TBT (トリブチルスズ化合物) やダイオキシン類などの疎水性の大きな化学物質が蓄積しており，間隙水を経て海水に溶出することにより生態系への悪影響が懸念されている。堆積物中の粒子含有濃度と間隙水中濃度の分配係数 K_d は，粒子含有の有機物量 TOC との相関が強い。本研究では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) 7章：まとめ

研究内容である 3 章から 6 章の成果についてまとめた。

(7) 付録1～8

付録には本文中に記載していない知見について補足として添付した。

a) 付録1：鉛直1次元モデルの補足

3 章に記載した鉛直 1 次元モデルについて，パラメータの設定方法や設定した過程の検証，各パラメータの相関や感度解析について記述した。

本内容は，「港湾空港技術研究所報告，第 43 巻，第 3 号，2004。」¹⁴⁾に発表したものである。

b) 付録2：分析手法

4 章および 5 章における有機スズ化合物の分析を行う手法について，前処理の手順や分析機器の設定条件などについて記述した。

本内容は，「第 15 回環境化学討論会，要旨集，pp.644-645，2006。」¹⁵⁾に発表したものを一部含んでいる。

c) 付録3：吸着実験の補足

4 章に記載した吸着実験について，その他の実験結果について記述した。

本内容は，「港湾空港技術研究所報告」¹⁶⁾として執筆中のものである。

d) 付録4：分解実験

有機スズ化合物（TBT, DBT, MBT）の微生物による分解実験の結果とともに，海産藻類のひとつであるアオサによる TBT の取込実験の結果について記述した．

e) 付録5：現地調査の補足

5章に記載した現地調査について，サンプリング状況や，粒度組成などの詳細な測定値，全地点における挙動フラックスなどを記述した．

f) 付録6：現地調査の海水中の分配係数Kd

5章では堆積物中の分配係数 Kd について着目して論じているが，ここでは海水中の分配係数 Kd について記述した．

本内容は，技術雑誌「用水と廃水」¹⁷⁾に投稿中のものである．

g) 付録7：現地調査の潮時影響

5章では主に 2005 年度に実施した地点間影響について論じているが，ここでは 2004 年度に実施した潮時影響について記述した．

本内容は，「海岸工学論文集，第 52 巻，pp.971-975，2005.」¹⁸⁾に発表したものである．

h) 付録8：公表審査会の配布資料

2006.8.9 に開催された本論文の公表審査会において配布した資料を添付する．内容は発表したパワーポイントの資料，および予備審査時に指摘いただいた事項に対する回答である．

参考文献

- 1) Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M. Yamazaki, S. and Morita, M. : ImPOSEX in Japanese Gastropods (Neogastropoda and Mesogastropoda) : Effects of tributyltin and triphenyltin from antifouling paints, *Marine Pollution Bulletin*, 31, pp.402-405, 1995.
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部：トリブチルスズ（TBT）が魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告（案），<http://www.env.go.jp/chemi/end/kento1301/04.pdf>，pp.1-32，2001.
- 3) 大嶋雄治，Kukuh Nirmala，横田佳子，島崎洋平，郷譲治，今田信良，本城凡夫，小林邦男：トリブチルスズ(TBT)の魚類血液への蓄積と TBT と PCB 複合汚染による産卵・ふ化への影響，*環境毒性学会誌(Jpn. J. Environ. Toxicol)*, 1(1)，pp.26-35，1998.
- 4) Takahashi, S., Tanabe, S., Takeuchi, I., and Miyazaki. N. : Distribution and specific bioaccumulation of butyltin compounds in a marine ecosystem, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 37, pp.50-61, 1999.
- 5) 環境庁：<http://www.env.go.jp/chemi/end/endindex.html>，2000.
- 6) 環境省環境保健部：H14年版化学物質と環境，pp.249-271，2003.
- 7) 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*，第 48 巻，pp.1111-1115，2001.
- 8) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2004s/，2005.
- 9) National action levels for dredged material as developed by Contracting Parties to the OSPAR Convention, submitted by Belgium, LC/SG 27/2, 12 March, 2004.
- 10) 田尾博明，Rajendran, R. B., 長縄竜一，中里哲也，宮崎章，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.
- 11) 山崎智弘，中村由行：表層混合層と再懸濁層を考慮した化学物質の堆積物中鉛直分布モデル，*海岸*

工学論文集，第 51 巻，pp.976-980，2004.

- 12) 山崎智弘，中村由行，益永茂樹：トリブチルスズ化合物の港湾堆積物への吸着特性（仮題），水環境学会論文集，投稿中.
- 13) 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 G，Vol.62，No.3，pp.287-296，2006.
- 14) 中村由行，山崎智弘：堆積物表層混合層と再懸濁層を考慮した化学物質の鉛直分布構造の解析，港湾空港技術研究所報告，第 43 巻，第 3 号，2004.
- 15) 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.644-645，2006.
- 16) 中村由行，山崎智弘，小沼晋，加賀山亨，益永茂樹：有機スズ化合物の港湾堆積物への吸着特性に関する実験，港湾空港技術研究所報告，執筆中.
- 17) 山崎智弘，中村由行，益永茂樹：有機スズ化合物の海水中での懸濁粒子 - 水分配に関する現地調査，用水と廃水，投稿中，2006.
- 18) 山崎智弘，中村由行，加賀山亨，益永茂樹：堆積物中に含まれる有機スズ類の水中回帰に関する現地調査，海岸工学論文集，第 52 巻，pp.971-975，2005.