

**~ 4 章 ~**

**吸着実験**

## 1. はじめに

環境中の TBT の生態影響を評価するためには、主要な貯蔵の場となっている港湾堆積物中の存在特性、特に堆積物粒子への吸着特性を把握することが重要である。TBT の粒子への吸着に関する既往研究では、主に珪砂やカオリナイトなどの無機鉱物を用いた実験<sup>1, 2, 3, 4)</sup>が行われており、有機物を豊富に含んだ堆積物での知見<sup>5, 6)</sup>はまだ少ない。また粒子態濃度と溶存態濃度の分配係数  $K_d$  の値についても数オーダーの差<sup>5, 7)</sup>がある。また実際の港湾堆積物においては、しばしば TBT を上回る DBT の存在が確認されている<sup>8, 9)</sup>が、DBT や MBT の共存による影響については報告例がない。

本研究では、主に有機物を豊富に含んだ港湾堆積物に対する TBT と分解産物である DBT および MBT の吸着特性を把握することを目的とし、吸着実験を行い、曝露条件と分配係数の関係について考察した。

## 2. 実験の方法と条件

吸着実験に使用した堆積物の物性を表-1に示す。田子の浦港堆積物は2003. 6. 26に、水俣港堆積物は2003. 8. 10に採取し風乾したものを各地方整備局より入手した。名古屋港湾堆積物は2004. 9. 28に採取した。盤洲干潟砂は2004. 2. 24に採取し分級した。豊浦標準砂は製品を購入した。

田子の浦港および水俣港堆積物の粒度組成および全有機炭素量 (TOC) および全窒素量 (T-N) は採取時の値を引用<sup>10)</sup>し、他の堆積物はふるい分け試験および TN アナライザー (FlashEA, Thermo Finnigan) にて測定した。また各堆積物の強熱減量を測定した (JIS A 1226)。表面積は窒素吸着法 (ベルソープ, 日本ベル株) にて測定した。陽イオン交換容量 (CEC) はセミマイクロ Schollrnberger 法にて測定した。電荷零点 pH<sub>0</sub> は塩酸と水酸化ナトリウムによる滴定試験にて求めた。表面積と CEC と pH<sub>0</sub> は、原泥および原泥を 750 °C で燃焼し有機物を除去した泥について測定した。

吸着実験は、50 mL の共栓沈殿管に堆積物 0.04 ~ 5.0 g-dry と超純水 40 mL を入れ、pH およ

表-1 堆積物の物性

Sediment		Tagonoura port	Minamata port	Nagoya port	Banzu tidal flat	Toyoura shore
particle size (mm)	2.00-0.850	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
	0.850-0.250	0.0	0.5	0.4	0.0	about 20
	0.250-0.075	7.9	8.9	2.9	treated 100	about 80
	0.075-0.005	72.1	74.5	50.9	0.0	0.0
	0.005>	20.0	16.1	45.6	0.0	0.0
lg.loss (%)		22.7	16.5	9.8	2.0	0.4
TOC (mg/g-dry)		77.7	> 31.2	16.9	nealy 0	nealy 0
C/N		13.7	11.8	10.0	3.9	4.6
surface area (m <sup>2</sup> /g-dry)	no treated	7.5	17.3	10.3	4.7	0.4
	treated	3.1	3.2	4.8	no data	no data
CEC (meq/100g-dry)	no treated	39	> 30	21	4.6	0.5
	treated	5.6	> 3.1	no data	no data	no data
pH <sub>0</sub>	no treated	6.3	< 6.7	6.3	6.7	6.6
	treated	6.9	6.8	6.6	no data	no data

び塩分を調整した後，TBT (tributyltin chloride, Wako 98.0% 環境分析用) の標準液，またはTBTとDBT (dibutyltin chloride, Wako 97.0% 和光一級)，MBT (monobutyltin chloride, STREM CHEMICALS 95%) (以下BTsと表す) を等量 (Sn換算でMBT:DBT:TBT=1:1:1) 含んだ混合標準液を設定量添加し室温・暗条件で20hr 振とう (300回/min, 振幅40 mm, TAIYO RECIPRO SHAKER SR-) した。その後，遠心分離器 (KOKUSAN H-103N SERIES) にて水と湿泥に分画しそれぞれ試料とした。

水試料および堆積物試料の前処理方法を図-1に示す。

水試料の前処理<sup>11)</sup>は以下の手順で行った。500 mL保存瓶に試料を入れ500 mLにメスアップし，マグネティックスターラー (AS-ONE MAGNETIC STIRRER REMIX RS-6D) により200 rpmで攪拌しながら，酢酸アンモニウム緩衝液1 mL を入れ pH5 に調整し，トリプロピルスズ (TPrT) を内標準物質として添加した。さらに5%テトラエチルほう酸ナトリウムを1 mL 加え十分に混合した後，45分間静置した。次にヘキサン15 mL を加え，マグネティックスターラーで1500 rpm, 45分間攪拌した。20分間静置した後，ヘキサン相を50 mL 共栓沈殿管に回収し，硫酸ナトリウム約1 gを添加し，1分間振とうして脱水を行い，2000 rpmで2分間遠心分離を行った。その後ヘキサン相を回収し，分析サンプルとした。

粒子試料の前処理<sup>12)</sup>は以下の手順で行った。実験に用いた50 mL 共栓沈殿管の水試料を除去した後 (湿泥試料が0.5 gを超える砂質土の実験では，0.5 gを別の50 mL 共栓沈殿管に分取した)，TPrTを内標準物質として添加し，10分間静置した後，塩化ナトリウム2 g, 0.1%

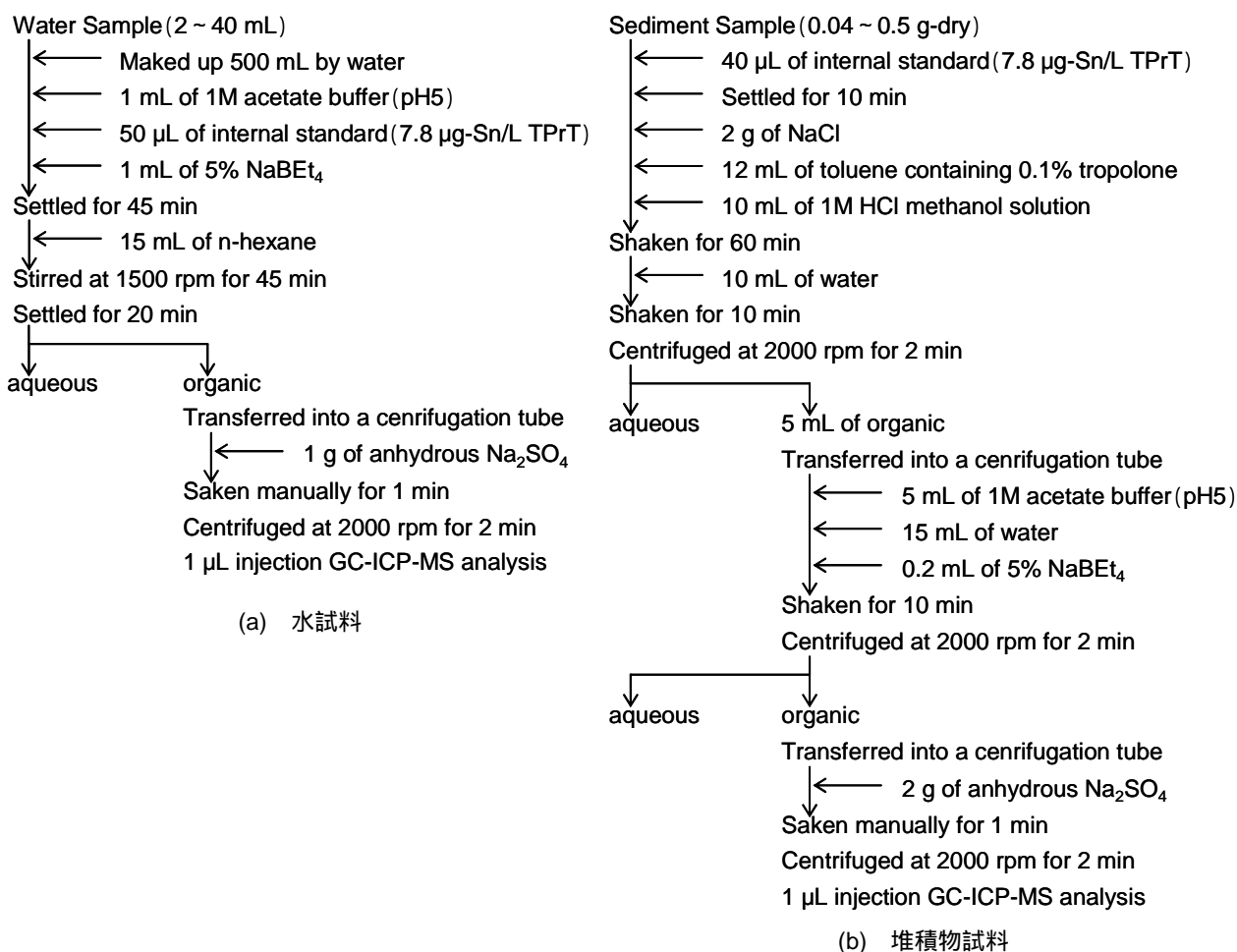


図-1 前処理の方法

トロポロン-トルエン12 mL, 1N塩酸-メタノール10 mL を加え, シェーカーにより300回/min, 振幅40 mmで60分間攪拌した。次に超純水を10 mL 加え, さらに10分間攪拌した後, 2000 rpmで2分間遠心分離し, 50 mL 共栓沈殿管にトルエン相を5 mL 分取した。次に酢酸アンモニウム緩衝液5 mL, 超純水15 mL, 5%テトラエチルほう酸ナトリウム0.2 mLを加え, 10分間攪拌し, 2000 rpmで2分間遠心分離を行い, トルエン相を50 mL共栓沈殿管に回収した。そして硫酸ナトリウム 約2 gを添加した後, 1分間振とうして脱水を行い, 2000 rpm, 2分間遠心分離を行った。その後トルエン相を回収し, 分析サンプルとした。

分析定量は共にGC-ICP-MS (Agilent 6890N, 7500c) を用いた。試料1 µLをスプリットレス注入し, GCにて試料中に含まれる有機スズ化合物を分離後, ICP-MSにて質量分析により各有機スズ化合物に含まれるスズ元素(原子質量120)の重量として定量した。スズ元素の最も多い同位体は原子質量120である。さらにキャリアガスに含まれるキセノン元素(原子質量124)の計測値によりICP-MSの感度を補正した<sup>13)</sup>。

水試料と堆積物試料の有機スズ化合物濃度の算出は, 曝露濃度0 µg-Sn/Lの試料中の濃度をブランク値とし, それぞれの試料中の濃度より控除した。また堆積物試料に含まれる間隙水には水試料と同濃度の有機スズ化合物が含まれているものとし, 間隙水体積に含まれる有機スズ化合物質量を堆積物試料中に含まれる有機スズ化合物質量より控除し乾燥質量あたりの濃度を算出した。

実験条件を表-2に示す。【実験1】は曝露濃度を250~1000 µg-Sn/Lと変化させた実験を行い, 粒子態濃度 $q$ と溶存態濃度 $C_p$ の分配係数 $K_d$ が線形吸着等温式( $K_d=q/C_p$ )で表される濃度範囲を調べた。この結果を踏まえ【実験2】から【実験6】までは曝露濃度を500 µg-Sn/Lとした。そして以下に記す変化パラメータの $q$ や $C_p$ および分配係数 $K_d$ に対する影響を考察した。【実験2】では『原泥』と『原泥を750 で燃焼し有機物を除去した泥』をブレンドして同一有機物成分で有機物量を変化させた実験を行った。【実験3】は振とう中の温度を変化させた実験を行った。【実験4】は同一有機物成分で有機物量と塩分を変化させた実験を行った。【実験5】は同一有機物成分で有機物量とpHを変化させた実験を行った。【実験6】は塩分0‰, pH7における全ての堆積物を対象とした実験を行った。なお【実験1】, 【実験2】, 【実験6】では, TBT標準液またはBTs混合標準液を曝露したそれぞれ2種類の実験を行った。

表-2 実験条件

Exp. No.	1	2	3	4	5	6
Sediments	Tagonoura, Minamata, and Nagoya	Tagonoura, Minamata	Tagonoura		All sediments	
sediment weight (g-dry)	0.04 ~ 0.1	0.04 ~ 0.05	0.04	0.08 ~ 0.1	0.04 ~ 5.0	
TOC (mg/g-dry)	no treated	Tagonoura: 0 ~ 77.7 Minamata: 0 ~ 31.2	no treated	0 ~ 77.7	no treated	
water volume (mL)	40					
Dose material	TBT or BTs		TBT	BTs	TBT or BTs	
Dose concentration (µgSn/L)	250, 500, 750, 1000	500				
Temperature( )	Room temperature		14 ± 2 23 ± 1.5 31 ± 1	Room temperature		
Salinity (‰)	0			0 ~ 30	0	
pH	7			5 ~ 8	7	

### 3. 実験結果

【実験1】において，田子の浦港，水俣港堆積物を対象にTBT標準液を濃度250～1000  $\mu\text{g-Sn/L}$ で曝露した結果を図-2に示す．曝露濃度の上昇に伴い粒子態濃度 $q$ および溶存態濃度 $C_p$ が増加し，濃度250～1000  $\mu\text{g-Sn/L}$ の範囲においていずれの堆積物も $q$ と $C_p$ の間にほぼ線形的な関係が得られた．したがって，分配係数 $K_d$ を線形吸着等温式 $K_d=q/C_p$ で表す（図中の原点を通る勾配に相当）．

次に，田子の浦港，水俣港，名古屋港堆積物を対象にBTs混合標準液を濃度250～1000  $\mu\text{g-Sn/L}$ で曝露した結果を図-3(a)(b)(c)に示す．曝露濃度を変えると，TBTは500  $\mu\text{g-Sn/L}$ までは $q$ ， $C_p$ ともに単調な増加がみられるが，500から750  $\mu\text{g-Sn/L}$ においては $C_p$ が減少し $q$ は増加した．MBTもTBTと類似した挙動を示した．一方，DBTは250～1000  $\mu\text{g-Sn/L}$ の濃度範囲において $q$ ， $C_p$ ともに単調に増加した．

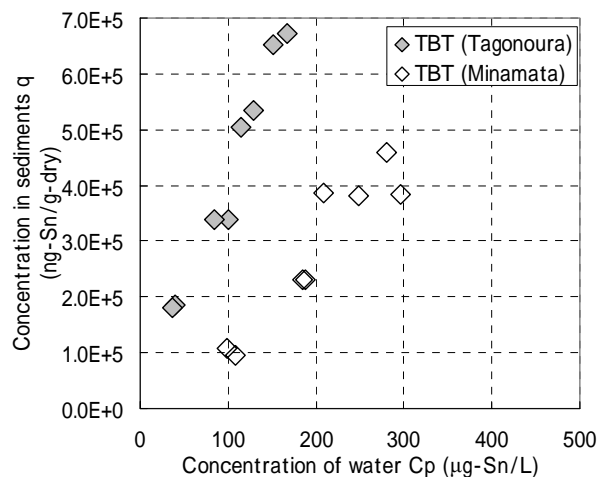
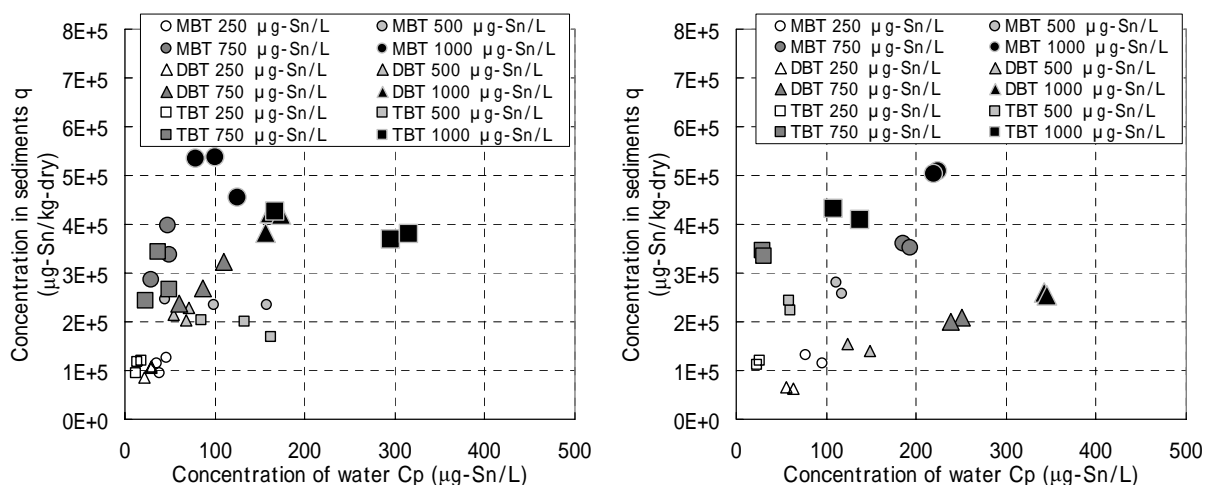
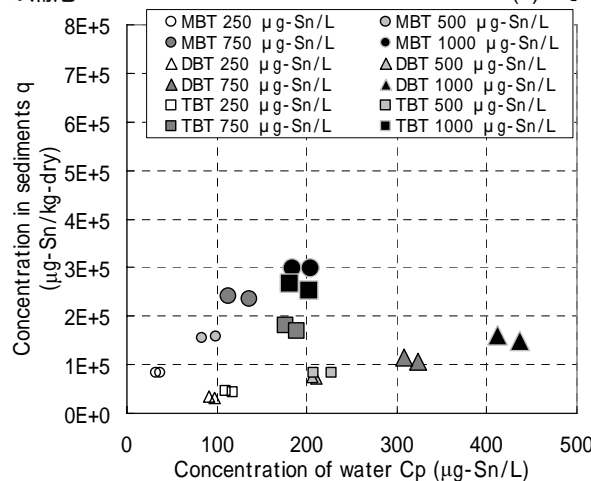


図-2 【実験1】TBT曝露(濃度影響)



(a) 田子の浦港

(b) 水俣港



(c) 名古屋港

図-3 【実験1】BTs曝露(濃度影響)

【実験2】から【実験6】は，【実験1】におけるTBTの $q$ および $C_p$ が単調な関係であった濃度500  $\mu\text{g-Sn/L}$ で行った．結果について $K_d (=q/C_p)$ を中心にまとめる．

【実験2】において，田子の浦港，水俣港堆積物を対象にTBT標準液を曝露した結果を図-4に示す．TBTの $K_d$ と有機物含有量TOCの関係について既往の研究を取りまとめたMeadorの式<sup>14)</sup>を図中に併せて示した．水俣港堆積物の $K_d$ はMeadorの式とほぼ合致したが，田子の浦港堆積物のTOCが大きな試料の $K_d$ は，Meadorの式より大きかった．

同様にBTs混合標準液を曝露した結果を図-5に示す．DBTおよびMBTが同時に吸着する場合のTBTの $K_d$ を，TBTのみを曝露した実験（図-4参照）と比較すると，田子の浦港堆積物では大きな差がないものの，水俣港堆積物ではBTs混合標準液を曝露した方が大きかった．一方，DBTはTOCとの相関が良い．またMBTはTOC=0 mg/g-dryにおいても比較的 $K_d$ が大きかったが，TOCの増加によってそれほど $K_s$ は増加しなかった．

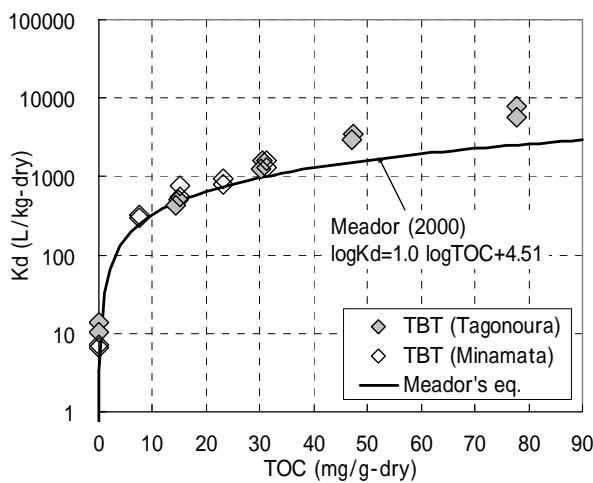


図-4 【実験2】TBT曝露(有機物量の影響)

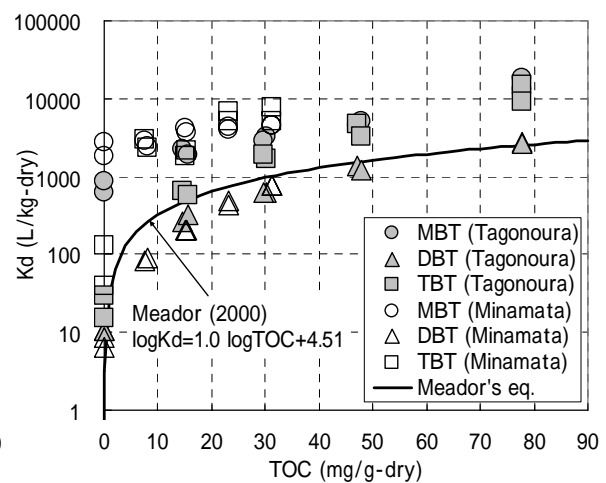


図-5 【実験2】BTs曝露(有機物量の影響)

【実験3】において，田子の浦港堆積物を対象にTBT標準液を曝露したの結果を図-6に示す．温度上昇とともに分配係数 $K_d$ が大きくなった．

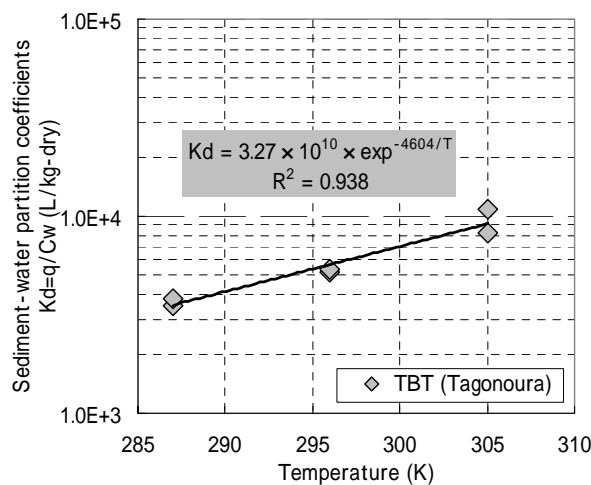


図-6 【実験3】TBT曝露(温度影響)

【実験4】において、田子の浦港堆積物を対象にBTs混合標準液を曝露し、塩分0%での分配係数K<sub>do</sub>で各塩分でのK<sub>d</sub>を基準化したTBTの結果を図-7に示す。TOCが0 mg/g-dryの場合は、0~10%の間でK<sub>d</sub>の極小値があった。TOCの増加に伴いこの傾向が鈍化し、原泥では塩分の影響が少なかった。

【実験5】において、田子の浦港堆積物を対象にBTs混合標準液を曝露し、pH7での分配係数K<sub>do</sub>で各pHでのK<sub>d</sub>を基準化したTBTの結果を図-8に示す。TOCが0 mg/g-dryの場合は、pHが6~7の間で極大値があった。TOCの増加に伴いこの傾向が鈍化し、原泥ではpHの影響が少なかった。

【実験6】において、全堆積物を対象にTBT標準液またはBTs混合標準液を曝露した結果を図-9に示す。砂質土から粘性土にかけてTOCの増加に伴いK<sub>d</sub>が大きくなった。

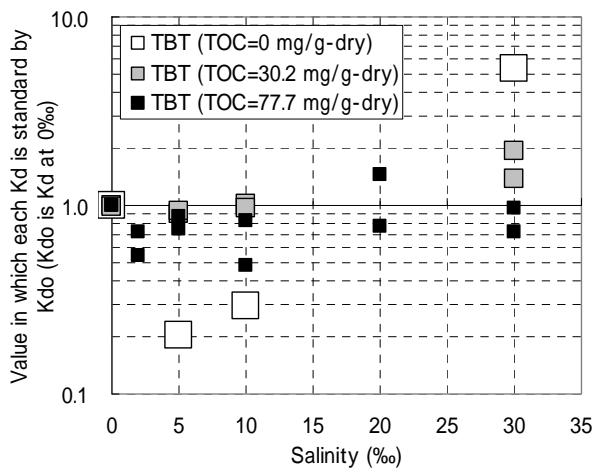


図-7 【実験4】BTs曝露(塩分影響)

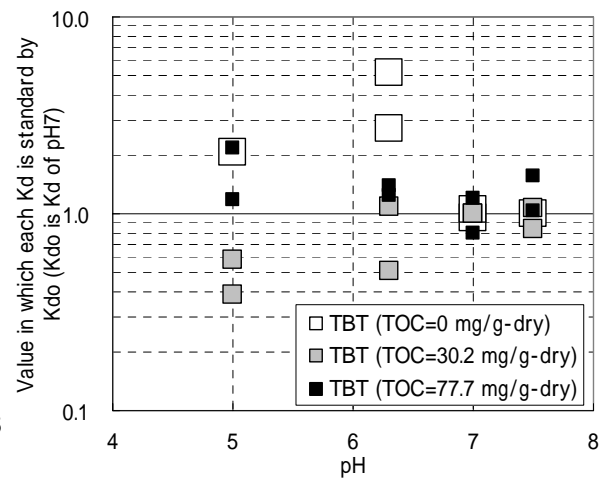


図-8 【実験5】BTs曝露(pH影響)

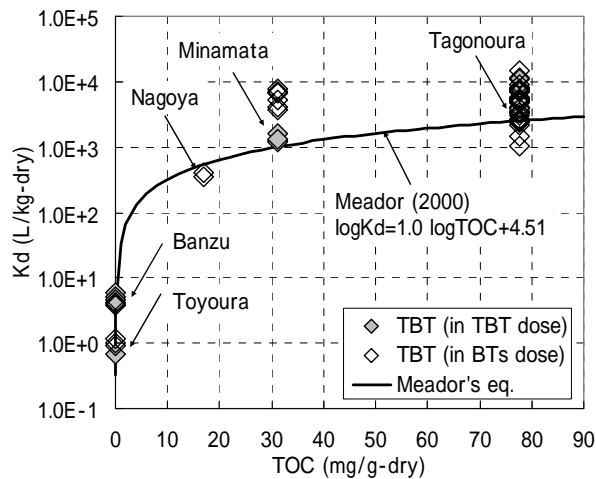


図-9 【実験6】TBTおよびBTs曝露  
(全堆積物を対象)

## 4. 考察

### (1) 吸着機構（イオン結合・錯形成・疎水結合）

TBTの吸着過程は主に以下の3要素である。

一般的に粘土鉱物は海水中では負に帯電している<sup>3,16)</sup>。一方，TBTの解離定数 $pK_a$ （陽イオン態の存在比が50%となる $pH$ ）は6.25<sup>3,6)</sup>程度であり， $pH$ によりTBTカチオンの存在量が異なる<sup>3,4)</sup>。したがって鉱物の負電荷と溶存態TBTカチオンによりイオン結合し，特にそれぞれの存在割合の積が大きくなる $pH=6.25$ 付近で吸着量が大きくなる。

堆積物に付着している有機物には負に帯電した配位子（カルボキシル基やフェノール基など）が存在し，溶存態TBTカチオンと錯形成する<sup>16,17)</sup>。

分子内に炭化水素基をもち，電氣的に中性で，非極性の物質ほど疎水結合する。TBTはブチル基を3つ有しているため疎水性が強く，同様に炭化水素基を有する粒子表面の有機物に疎水結合する<sup>4,7)</sup>。特に $pH$ が大きい領域（7以上）では支配的な吸着要素となる<sup>17,18)</sup>。

吸着表面積は水俣港堆積物が田子の浦港堆積物より大きい（表-1参照）。しかしながら【実験1】のTBT標準液を曝露した結果（図-2参照）では田子の浦港堆積物の分配係数 $K_d$ が水俣港堆積物より大きい。この理由は堆積物の有機物含有量や陽イオン交換容量（CEC），電荷零点（ $pH_o$ ）の違いが吸着に影響したと考えられる。つまりTOCが大きいほど錯形成や疎水結合による吸着量が増加し，またCECは大きいほど， $pH_o$ は小さいほどイオン結合による吸着量が増加する。いずれのパラメータにおいても田子の浦港堆積物が水俣港堆積物より分配係数 $K_d$ が大きくなることを支持している。特に【実験2】の結果（図-4参照）において2つの堆積物を用いた実験結果がほぼ同一の曲線上にのることから，TOCの寄与が最も大きいと考えられる。

### (2) 吸着状態の遷移

【実験1】のBTs混合標準液を曝露した結果（図-3(a)(b)(c)参照）において，TBTの分配係数 $K_d$ を線形吸着等温式 $K_d=q/C_p$ で表すとすると，曝露濃度の上昇に伴い $K_d$ はある値から減少し，さらに増加した後に再減少した。このような現象では以下の挙動が推察できる。低い曝露濃度の範囲では，粒子上の吸着サイトが未飽和な状態なため，溶存態濃度 $C_p$ と粒子態濃度 $q$ は一定の割合で吸着平衡となる。さらに $C_p$ が増加し吸着サイトが飽和に近づくと $q$ が一定値に漸近する（Langmuir吸着等温式で表される）。しかしながら他の炭化水素基を有する物質，例えばDBTが共存すると，DBTが粒子表層に吸着することにより，粒子表層のブチル基の密度が高くなり疎水性が向上する。疎水性の向上に伴い，既に吸着したTBTやDBTのブチル基の上層に，さらにTBTが疎水結合する。このような現象はBehraら<sup>4)</sup>も確認しており多層吸着（B.E.T.吸着等温式で表される）と呼ばれる。田子の浦港および水俣港堆積物では，さらに曝露濃度が上昇すると二層目への吸着も飽和状態になり， $C_p$ が増えても $q$ がほとんど増加しないため $K_d$ は再減少したと考えられる。

しかし粒子一層目が飽和でTBTが吸着できない状態においても，分子構造が比較的小さなDBTの $K_d$ は一定となっていた。粒子二層目のTBTが飽和な状態ではDBTも吸着しにくくなり，DBTの $K_d$ も若干減少していた（図-3(a)(b)参照）。一方，MBTは分子構造がさらに小さく，粒子の内部まで入り込むことができるため，DBTやTBTに比べ吸着可能な



サイトが広い．このため  $K_d$  は一定となりやすい．しかし田子の浦堆積物では MBT の  $K_d$  も上昇している(図-3(a)参照)．これは MBT も疎水基(ブチル基)を1つ有しているため疎水結合が起こりえる<sup>19)</sup>．粒子表面の疎水性が十分に高まった条件下では，MBT も疎水結合により吸着することにより  $K_d$  が上昇したと考えられる．

以上より TBT の吸着を推定する際には，疎水基を有する他の吸着競合物質の影響を考慮する必要性が指摘できる．

### (3) 多層吸着に必要な疎水密度と有機物構成

TBT と DBT はともに疎水性の物質( $\log K_{ow}$  は海水中の TBT で約 3.7<sup>20)</sup>，DBT で約 0.6<sup>21)</sup>) であり，主に有機物に吸着すると考えられる．一方，MBT は TBT や DBT と比較して疎水性が弱く，また主にイオン結合として鉱物へ吸着すると考えられる．そのため多層吸着に寄与する物質として TBT と DBT を対象とした．

【実験1】の BTs 混合標準液を曝露した結果(図-3(a)(b)(c)参照)より，堆積物粒子の全有機炭素量 TOC に対する TBT と DBT の合計吸着量 (mol/g-TOC) を図-10 に示す．いずれの堆積物においても曝露濃度約 500 ~ 750  $\mu\text{g-Sn/L}$  で TBT が2層目へ吸着している．したがって田子の浦港堆積物では約  $5.0 \times 10^{-5}$  mol/g-TOC で TBT が2層目に吸着するために必要な疎水密度が得られたことになる．同様に水俣港堆積物およびの名古屋港堆積物では約  $1.0 \sim 1.5 \times 10^{-4}$  mol/g-TOC となる．

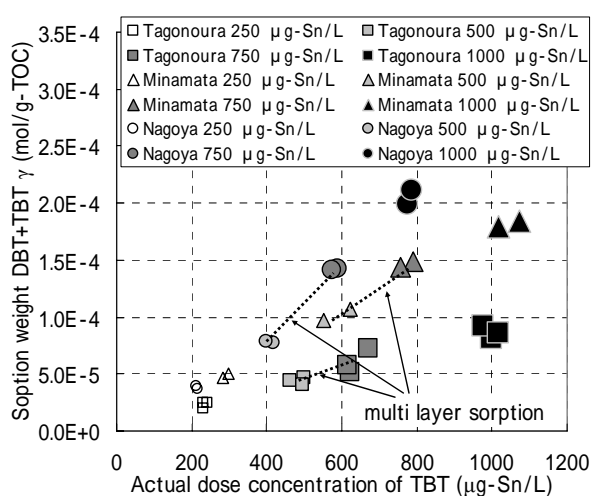


図-10 有機物の吸着能

堆積物により  $\gamma$  の値が異なる理由は，TOC を構成する有機物種の影響が考えられる．有機物種は大きく3つ(フミン酸・フルボ酸・ヒューミン)に分類される．フミン酸はフルボ酸やヒューミンに比べ多くのカルボキシル基やフェノール基を有しており，化学物質が多く吸着することが知られている<sup>22)</sup>．フミン酸の C/N 比は約 16，フルボ酸の C/N 比は約 22.5 ~ 90 であり<sup>23)</sup>，フミン酸の存在割合が大きいほど堆積物の C/N 比は小さくなる傾向がある．TOC は田子の浦港堆積物で 77.7 mg/g-dry，水俣港堆積物で 31.2 mg/g-dry，名古屋港堆積物で 16.9 mg/g-dry であるものの，C/N 比は田子の浦港堆積物で 13.7，水俣港堆積物で 11.8，名古屋港堆積物で 10.0 である(表-1 参照)．したがって C/N 比が大きな田子の浦港堆積物は，水俣港堆積物や名古屋港堆積物と比べ単位有機物質量あたりのフミン酸の割合が小さく，単位有機物質量あたりの吸着能が小さいと考えられる．

### (4) 有機物の影響と Meador 式との差異

有機物がほとんどない堆積物への TBT の吸着は，鉱物へのイオン結合が主体である．

【実験2】の TBT 標準液を曝露した結果(図-4 参照)より，TOC=0 mg/g-dry における田子の浦港堆積物の  $K_d$  は水俣港堆積物より大きい．これは田子の浦港堆積物の CEC が大きいためと考えられる．しかしイオン結合のみによる吸着量はとても小さく，TOC が大きな

場合の  $K_d$  と比較して数オーダー小さい。TOC の増加に伴い、錯形成および疎水結合による吸着が増加して  $K_d$  が上昇したと考えられる。したがって、有機物が豊富に含まれる港湾堆積物への TBT の吸着では有機物への吸着が支配的であることが示唆できる。Meador による  $K_d$  と TOC の関係式は主に TOC が約 30 mg/g-dry 以下の実験条件の結果を取りまとめたもので、TOC が大きな堆積物についてはデータ数が少ない<sup>14)</sup>。本実験結果では、TOC が大きな領域では  $K_d$  は Meador の式より増加する可能性を示唆した。

【実験 2】において、TBT 標準液または BTs 混合標準液を曝露した結果(図-4 および 図-5 参照)の TBT の  $K_d$  を比較すると、田子の浦港堆積物では差異が小さい。一方、水俣港堆積物では BTs 混合標準液を曝露した場合の方が大きい。この理由は、水俣港堆積物は田子の浦港堆積物に比べ単位質量あたり有機物量は少なく吸着能が大きいため、吸着サイトに吸着した DBT や TBT の密度が高く疎水性が向上しやすい。そのため、水俣港堆積物では多層吸着に移行したものと考えられる。

また TBT が多層吸着している状態においても DBT は TOC と良い相関を示しており、DBT は多層吸着していないことが示唆される。これらより TBT は DBT の影響を受けるが、DBT は TBT にくらべ疎水性が弱いため TBT の影響を受けないと考えられる。DBT の  $K_d$  は Meador の式より少し小さめの結果であった。

また MBT は TOC が低い範囲での  $K_d$  が TBT や DBT と比較して大きい。これは MBT の吸着は鉱物へのイオン結合が支配的であることを示している。

#### (5) 温度の影響

化学物質の粒子への物理的な吸着は、低温域において支配的である<sup>15)</sup>。温度の上昇に伴い分子運動が活発になるため一般に物理的な結合力は弱くなるが、一方で溶存態 TBT が粒子と衝突する頻度が多くなる。さらに化学反応に要する熱量が得やすくなるため、TBT の疎水結合や錯形成が促進される。また Ma ら<sup>6)</sup>は 25 と 35 で比較実験をし、35 の条件でより多くの TBT が粒子に吸着した結果を示している。したがって、環境中の温度域においては、温度上昇と共に  $K_d$  が増加する傾向があると言え、【実験 3】における 14 ~ 32 の範囲での TBT 標準液による結果(図-6 参照)では、 $K_d$  は温度  $T$  (K)を用いて式 (1)で表される。

$$K_d = 3.27 \times 10^{10} \times \exp^{-4604/T} \quad (1)$$

#### (6) 塩分の影響

水中では物質はクーロン相互作用で反発しい、ファンデルワールス力で引き合う。塩を加えると、クーロン相互作用が弱くなり、一定体積内に多くの物質が溶解しやすくなる(塩溶効果)。さらに塩を加えると、さらにクーロン相互作用が弱くなり物質同士が凝集しやすくなり、溶解度が減少する(塩析効果)<sup>24)</sup>。つまり 0 ‰から極小値をとる塩分までは  $TBT^+$  が溶解しやすく水中の  $Cl^-$  と結合するため溶存態 TBT が増加し、粒子への吸着量は減少する。そのため  $K_d$  が減少する。既往の研究<sup>5,7)</sup>においても塩分が数‰から 15‰の間で  $K_d$  の極小値が存在することが確認されている。しかし【実験 4】の結果(図-7 参照)より、有機物を豊富に含んだ堆積物では、錯形成や疎水結合による吸着が支配的になるため、 $TBT^+$  が関係する塩分の効果は相対的に小さくなる。

## (7) pHの影響

TBTの存在形態はpHにより異なる。TBTカチオンの存在比はpH4でおよそ100%となり、pH8.5でおよそ0%に漸近する<sup>3)</sup>。一方、pH<sub>0</sub>以上のpHでは粒子は負に帯電する。したがって、TOCが少ない堆積物ではイオン結合が支配的な結合であるため、TBT<sup>+</sup>の存在割合と粒子の負電荷量が重なり合うpH6から7の間でK<sub>d</sub>の極大値をとる<sup>3)</sup>。

一方、カチオン態でないTBTの形態は、pH7以下ではTBTOH<sup>2+</sup>とTBTCIが、pH7から8ではTBTCIとTBTOHが、pH8から10ではTBTOHが支配的である<sup>25)</sup>。【実験5】の結果(図-8参照)より、TOCが大きな堆積物ではこれらのTBTによる有機物への吸着が支配的となるため、特に環境中のpH8程度においてはTBT<sup>+</sup>の存在割合が小さくpHの効果は僅かとなる。一方、DBTやMBTはTBTより陽イオン時の電荷数の大きいため、TBTよりpHの影響を受けやすく、pH7から8にかけてK<sub>d</sub>は大きく減少する(付録3参照)。

## (8) 砂質土と粘性土の違い

【実験6】の結果(図-9参照)より、TOCの低い砂質土でのK<sub>d</sub>は、粘性土に比べ3オーダー低く、TBTの吸着に支配的なパラメータは有機物量であることが確認できた。また【実験2】の結果と比較しても同傾向であった(図-4および図-5参照)。この結果は、汚染堆積物を覆砂により封じ込める際の、覆砂層への吸着効果や溶出量の定量化などに応用できると考えられる。

## 5. 結論

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。本実験において、TBTの堆積物-水の分配係数K<sub>d</sub>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K<sub>d</sub>となる可能性を指摘した。またTBTのK<sub>d</sub>は温度にも影響を受けることを確認した。さらに、K<sub>d</sub>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。

## 参考文献

- 1) Marion Hoch, Jacinto Alonso Azcarate and Martin Lischick : Adsorption behavior of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions, *Environ. Toxicol. and Chem.*, 21(7), pp.1390-1397, 2002.
- 2) M.Hoch, D.Schwesig : Parameters controlling the partitioning of tributyltin(TBT) in aquatic systems, *Applied Geochemistry*, 19, pp.323-334, 2004.
- 3) Andre Weidenhaupt, Cedric Arnold, Stephan R. Muller, Stefan B. Haderlein and Rene P. Schwarzenbach : Sorption of organotin biocides to mineral surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp.2603-2609, 1997.
- 4) Philippe Behra, Emilie Lecarme Theobald, Maite Bueno and Jean Jacques Ehrhardt : Sorption of tributyltin onto a natural quartz sand, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, pp.4-12, 2003.

- 5) W. J. Langston, N. D. Pope : Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments, *Marine Pollution Bulletin*, 31, pp.32-43, 1995.
- 6) Huizhong Ma, Shugui Dai, and Guolan Huang : Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms, *Wat.Res.*, 34(10), pp.2829-2841, 2000.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 5章 および  
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.
- 10) 国土交通省港湾局，財団法人港湾空間高度化環境研究センター：平成 15 年度港湾底質環境の保全に関する調査( 港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針改訂版の作成( フォローアップ資料の検討 )) 報告書，pp.7-49，2004.
- 11) 日本工業標準調査会：工業用水・工場排水中の有機スズ化合物測定方法 - ガスクロマトグラフィー / 誘導結合プラズマ質量分析法，TR-K0007，15pp.，2003.
- 12) Rajendran, R.B. et al. : 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.
- 13) De Smaele, T., Moens, L., Dams, R. and Sandra, P. : Capillary gas chromatography-ICP mass spectrometry : a powerful hyphenated technique for the determination of organometallic compounds, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355, pp.778-782, 1996.
- 14) Meador, J. P. : Predicting the fate and effects of tributyltin in marine systems, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 166, pp.1-48, 2000.
- 15) 大竹伝雄：化学工学 第 2 版，pp.158-159，(株)岩波書店，1978.
- 16) G. H. Bolt, M. G. M. Bruggenwert : 土壌の化学，pp.58-82，学会出版センター，1980.
- 17) Cedric Arnold, Andrea Ciani, Stephan R. Muller, Aria Amirbahman and Rene P. Schwarzenbach : Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids, *Environ.Sci.Technol.*, 32, pp.2976-2983, 1998.
- 18) Marion Hoch, Jacinto Alonso Azcarate and Martin Lischick : Assessment of adsorption behavior of dibutyltin(DBT) to clay-rich sediment in comparison to the highly toxic tributyltin(TBT), *Environmental Pollution*, 123, pp.217-227, 2003.
- 19) M. Carmen Hermosin, Piedad Martin, and Juan Cornejo : Adsorption mechanisms of monobutyltin in clay minerals, *Environ.Sci.Technol.*, 27, pp.2606-2611, 1993.
- 20) (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：詳細リスク評価書トリブチルスズ( TBT )，丸善株式会社，p.193，2006.
- 21) Cornelis, C., Bierkens, J., Goyvaerts, M. P., Joris, I., Nielsen, P., Schoeters, G. : Framework for quality assessment of organotin in sediments in view of re-use in land, Study by order of DEC nv in the framework of the TBT clean project, p.119, 2005.
- 22) 福嶋正巳：有害化学物質キャリアーおよびプールとしての腐植物質の機能，水環境学会誌，27(2)，pp.82-85，2004.
- 23) 有田正光，江種伸之，小尻利治，中井正則，中村由行，平田建正，吉羽洋周：地圏の環境，p.99，

東京電気大学出版局，2001.

- 24) Cedric G. Arnold, Andre Weidenhaupt, Margaret M. David, Stephan R. Muller, Stefan B. Haderlein, and Rene P. Schwarzenbach : Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl- and triphenyltin: Effect of pH and ion composition, *Environ.Sci.Technol.*, 31, pp.2596-2602, 1997.
- 25) Roy, B. Laughlin, Jr., Harold, E. Guard and William, M. Coleman, : Tributyltin in seawater: Speciation and octanol-water partition coefficient, *Environ.Sci.Technol.*, 20, pp.201-204, 1986.