

**~ 5 章 ~**

**現地調査**

## 1. はじめに

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。既往の現地調査では、海水や底質、生物中の個別の濃度測定は行っているものの、港湾全域を対象とした堆積物と間隙水の分配や海水への溶出に関する知見は少ない。また、Meador<sup>1)</sup>はTBTの分配実験等の結果をとりまとめ、粒子含有の有機物量と分配係数 $K_d (=q / C_p)$ の関係式を示している。しかし有機物量の比較的少ない粒子を用いた結果に基づいており、港湾堆積物のように有機物が豊富な粒子での適用に課題がある。さらに鉛直1次元のコンパートメントモデルを用いた将来予測の研究<sup>2, 3, 4, 5)</sup>も行われているが、分配係数 $K_d$ を粒子含有の有機物量によらず一定としたり、堆積物以外のTBT供給源に主眼を置いたものであり、現在の主要な汚染源である堆積物からの回帰について十分検証されたものではない。また主たる対象物質はTBTであり、DBTやMBTについての挙動は明らかにされていない。

本研究では、浚渫土砂発生量が多く、かつ堆積物粒子中のTBT含有濃度が高濃度に検出されている名古屋港において、海水中および堆積物中のTBTおよび分解物質であるDBTおよびMBTを対象物質として濃度分布を調査した。分析結果より、各物質の存在形態や堆積物粒子中の含有濃度と間隙水中濃度の分配特性を、粒子に含有される有機物量TOCおよびC/N比により整理した。さらに堆積物および海水中での主要なフラックスを算出し、港湾域での挙動について考察した。

## 2. 方法

### (1) 現地調査方法

調査地点は名古屋港の港奥から港口にかけて5地点とした(図-1参照)。名古屋港は、伊勢湾最奥部に位置し、港湾面積は約83 km<sup>2</sup>、潮位差約2.6 mである。港内の堆積物表層におけるTBTの汚染実態について、環境省<sup>6)</sup>は経年変化を調査している。H8年度で数百ng/g-dry、H14年度で数十ng/g-dryと、経年的に汚染度は減少しているが、未だ高濃度である。また国土交通省港湾局<sup>7)</sup>は港内分布を調査している。H12年度の調査では、港奥で数百ng/g-dry、港口で数十ng/g-dryであることを確認している。本研究の調査地点A~Cは国土交通省港湾局の調査地点と同点とし、さらに港口側の浚渫などの工事が行われていない場所に地点Dおよび地点Eを設けた。

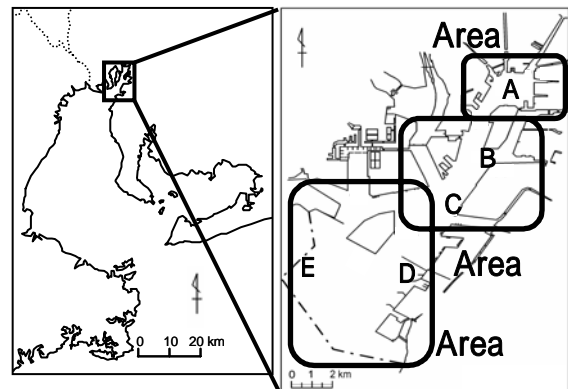


図-1 調査地点

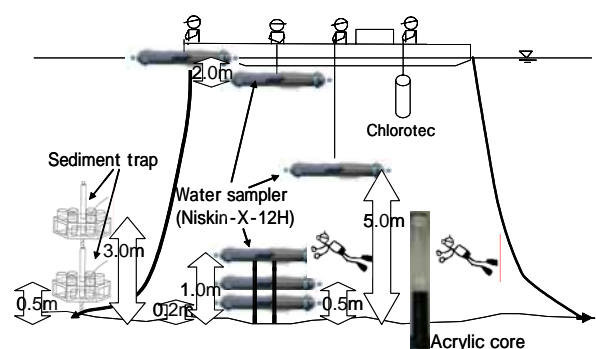


図-2 調査方法と採取深度

調査方法と採取深度を図-2に示す。調査は2回実施し、まず大潮の2004年9月28日に、潮時の影響を調査した。地点Eにおいて下潮・干潮・上潮・満潮時にニスキンX採水器12L水平型( GENERAL OCEANICS INC. 内面テフロン加工)を用いて採水(堆積物上 0.2, 0.5, 1.0, 5.0 m, 海水面下 2.0 m)を行った。海水面近傍のミクロ層<sup>2,5)</sup>に集積しやすい有機スズ化合物による汚染の影響を避けるため、採水器の内面が海水面に触れないように留意した。堆積物上0.2, 0.5, 1.0 mでは、採水器を架台に設置し、採水器内の海水が設置深度の海水と十分置換した後に採水した。また潜水士によりフッ素樹脂容器で堆積物表層の採泥を行った。またセディメントトラップにより懸濁粒子の捕集を行った。さらに超音波流速計BB-ADCP ( RD Instruments ), PC-ADP( Sontek ), Vector( Nortek )にて流速および流向を、Wave Hunter Σ99 ( Iotechnic )にて波高を、COMPACT-CLW ( アレック電子 )にてクロロフィルおよび濁度を、COMPACT-CT ( アレック電子 )にて水温および塩分を、COMPACT-DO ( アレック電子 )にて溶存酸素を観測した(詳細は文献8)参照)。

次に潮時の影響を最小限となる小潮の2005年9月26日に、平面的な場所の相違を調査した。地点A~Dで同様に採水(上記採取深度に加えて海水面を採取)およびアクリルコア(10cm)による採泥を行った。また両調査ともクロロテックACL-208(アレック電子)により海水中の水温、塩分、溶存酸素、濁度、クロロフィル-aを測定した。採取した試料は冷暗条件下で室内に運搬した。

## (2) 分析方法

### a) 有機スズ化合物の前処理

海水試料は、未ろ過試料とWhatman GF/Fを用いたろ過試料に分別した。地点Aの堆積物試料は表層より0~2 cm, 2~5 cm, 以降5 cm間隔に、地点B~Dでは表層より5 cm 間隔に、地点Eでは表層0~5 mm, および5 mm~10 cmに層切りし、遠心分離器(KOKUSAN H-103N SERIES)を用いて層別に粒子試料と間隙水試料に分画した。さらに間隙水試料は隣接する数層を混合し、ろ過処理した。

水試料の前処理<sup>9)</sup>は以下の手順で行った。500 mL保存瓶に試料を500 mL入れ、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、既知量のトリプロピルスズ(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>10)</sup>は以下の手順で行った。50 mL 共栓沈殿管に乾泥試料1~3 g 程度を入れ、既知量の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%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(TAIYO RECI-PRO SHAKER SR-)により300回/min, 振幅40 mmで60分攪拌した。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．

#### b) 有機スズ化合物の分析

有機スズ化合物の分析は大容量溶媒試料導入装置（GLサイエンス OPTIC2）を併設したGC-ICP-MS（Agilent 6890N, 7500c）で行った．分析注入量は50  $\mu$ L/サンプルとし，大容量溶媒試料導入装置にて濃縮し，GC-ICP-MSで原子質量120の数を計測した．検出下限値は海水試料で0.01 ng-Sn/L，粒子試料で0.1ng-Sn/g-dryであった<sup>11)</sup>．なお原子質量120はスズ元素の最も多い同位体質量である．さらにキャリアガスに含まれるキセノン元素の計測値によりICP-MSの感度を補正した<sup>12)</sup>．

#### c) その他の分析

堆積物粒子に含有される有機物量TOC（以後，単にTOC含有量と呼ぶ）およびC/N比をCNアナライザー（Thermo Finnigan FlashEA）により分析した．また，セディメントトラップにて捕集した懸濁粒子の粒度組成をコールターカウンターおよび回転セル式レーザー測定器により測定した<sup>8)</sup>．さらに，海水試料中の化学物質濃度（ノニフェノール，4-t-オクチルフェノール，17 $\beta$ エストラジオール，エストロン，ベンゾ-a-ピレン，水銀，亜鉛，銅，鉛，カドミウム）および全有機窒素，全リン，クロロフィル・フェオフィチン，SS，懸濁粒子の粒度組成を測定した．堆積物試料では海水試料の分析項目に加え，含水率，強熱減量，比重，AVSおよび底生生物を測定した．さらに地点Aでは鉛-210法およびセシウム-137法にて年代測定を行った．

### 3. 結果

#### (1) 調査結果

環境条件（水温，塩分，溶存酸素，濁度，クロロフィル-a）について，調査地点A～Dを図-3(a)～(e)に，地点Eを図-3(f)～(j)に示す．水深は，地点A：11.3 m，B：10.9 m，C：12.9 m，D：9.8 m，E：13.4  $\pm$  1.0 mであった．地点Eでは調査が大潮時に行われたものの，海底境界層近傍の環境条件に潮時相互の差異はほとんどなかった．

水温は，全体的に地点Dから地点C，Bにかけて上昇し，地点Bから地点Aで微減していた．塩分は，海底面近傍で31～33 ‰であり，特に地点Cおよび地点Eでは，それぞれ庄内川および木曾三川からの淡水流入により水表面近傍の塩分が減少していた．溶存酸素は，地点Aおよび地点Eの海底面近傍が貧酸素に近い状態で，水表面にかけて回復していた．濁度は，地点A～Dではほぼ同様のプロファイルであった．地点Eの水表面近傍では河川水の懸濁物質の影響を受けていた．クロロフィル-aは，地点Eでは地点A～Dと比較し少なかった．各地点とも水表面では植物プランクトンの生産のため比較的大きな値を示していた．

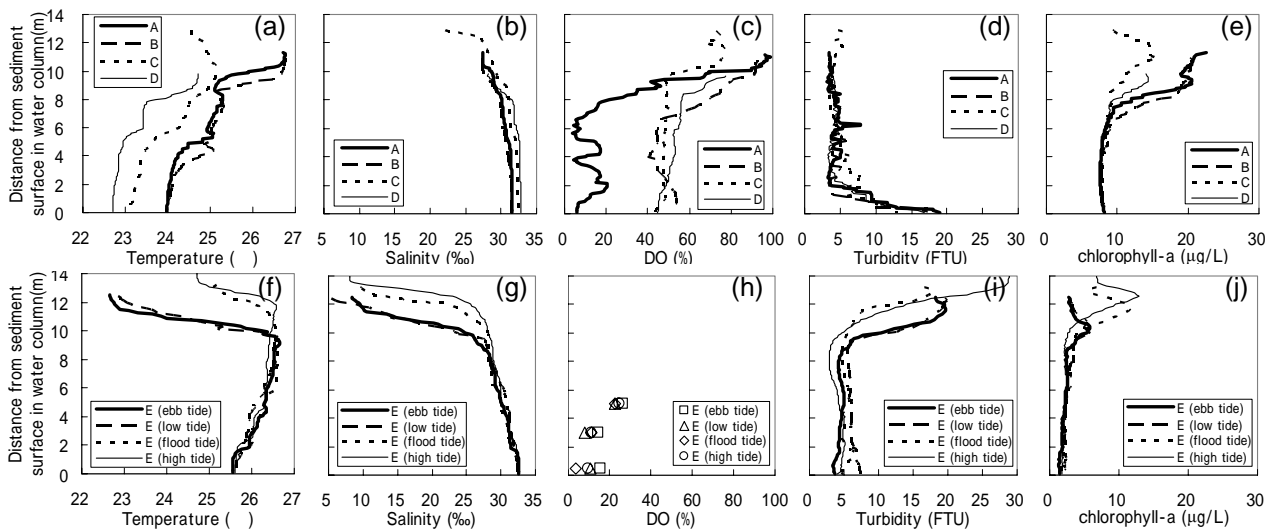


図-3 環境条件：(a)～(e)地点A～Dの地点比較（2005），(f)～(j)地点Eの潮時比較（2004）  
 (a)(f)水温，(b)(g)塩分，(c)(h)溶存酸素，(d)(i)濁度，(e)(j)クロロフィル-a

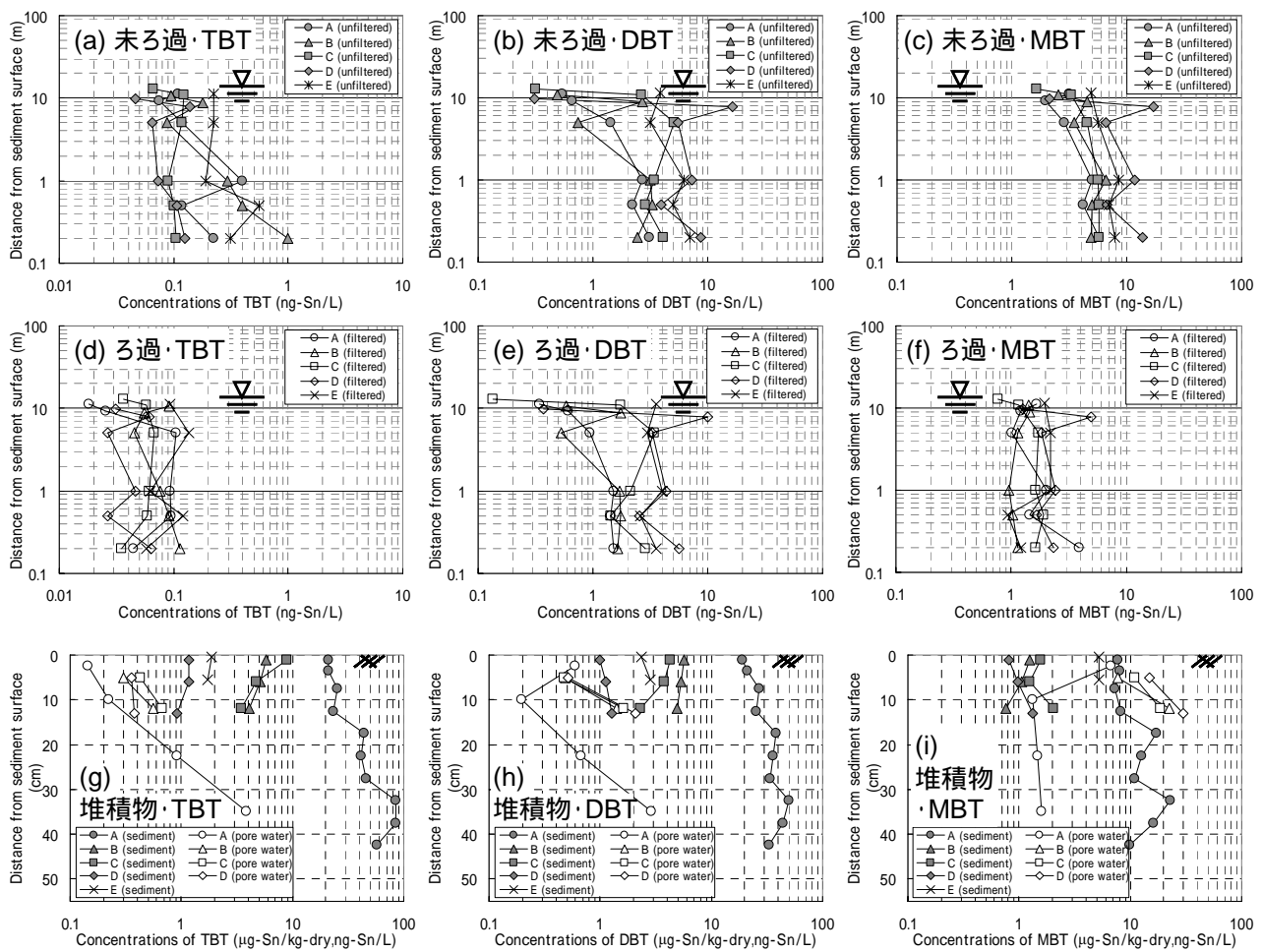


図-4 有機スズ化合物の分析結果：(a)～(c)海水試料の未ろ過水中濃度，(d)～(f)海水試料のろ過水中濃度，  
 (g)～(i)堆積物粒子中の含有濃度および間隙水中濃度，(a)(d)(g)TBT，(b)(e)(h)DBT，(c)(f)(i)MBT

## (2) 分析結果

### a) 有機スズ化合物

有機スズ化合物 (TBT, DBT, MBT) の分析結果について, 海水試料の未ろ過水中濃度を図-4(a)(b)(c)に, ろ過水中濃度を図-4(d)(e)(f)に, 堆積物試料の粒子中の含有濃度および間隙水中濃度を図-4(g)(h)(i)に示す. 地点Eでは海水試料において, 下潮最強時に堆積物直上に部分的に有機スズ化合物の濃度が大きな水塊の発生が認められたものの, 水深方向全体にわたって潮時間に大きな差はなかったため<sup>8)</sup>, 4潮時の平均値を示した.

海水試料については, 以下の結果であった.

- ・図-4(a)と(b)(c)および(d)と(e)(f)を比較すると, 未ろ過水中濃度およびろ過水中濃度ともに, TBTはDBTおよびMBTのおよそ1/10であった.
- ・図-4(a)(d)および(c)(f)と(b)(e)を比較すると, 未ろ過水中濃度とろ過水中濃度の差が懸濁粒子中の含有濃度とした場合, TBTおよびMBTはDBTと比較して粒子態として存在する割合が大きい.
- ・図-4(a)(b)(c)より, 海底面近傍の未ろ過水中濃度は, 水表面と比較して高かった. 一方図-4(d)(e)(f)より, ろ過水中濃度は水深方向に有意な差はなかった.
- ・図-4(d)より, TBTのろ過水中濃度は, 全体的には約0.02~0.1 ng-Sn/Lの範囲であり, 地点Eが地点Aと同程度である以外は, 港口から港奥にかけて僅かに高くなる傾向がある. 逆に図-4(b)(c)(e)より, DBTの未ろ過水中濃度およびろ過水中濃度や, MBTの未ろ過水中濃度は港奥から港口にかけて高くなる傾向がある.

堆積物試料については, 以下の結果であった. なお, 地点Eの間隙水はろ過処理を行わなかったため割愛した.

- ・図-4(g)(h)(i)より, 粒子中の含有濃度は全物質で約1~100  $\mu\text{g-Sn/kg-dry}$ の範囲であり, 港口から港奥にかけて高くなった. また地点Aでは深層に濃度極大層が存在した.
- ・図-4(g)(h)と(i)を比較すると, TBTおよびDBTの間隙水中濃度は0.1 ng-Sn/L 以上で MBTより1オーダー低かった(地点Aの最下層を除く). また間隙水中濃度は, 全物質で堆積物の深層から表層にかけて減少しているが, 地点AのDBTおよびMBTでは堆積物表層において上昇していた. また全物質とも地点Aの間隙水中濃度はB~Dと比較して低かった.
- ・図-4(d)(e)(f)と(g)(h)(i)を比較すると, TBTおよびMBTではいずれの地点においても, 堆積物表層の間隙水中濃度が海水中の溶存態濃度より高かった. 一方, DBTでは全地点で間隙水中濃度の方が低く, 両者の関係は逆転していた.

### b) TOC含有量およびC/N比

TOC含有量とC/N比の分析結果を図-5に示す. TOC含有量は港奥ほど, また堆積物表層ほど大きな値であり, 有機物が豊富であることを示している. またC/N比は, 地点Cの表層と地点A, D, Eは7.8~11.6であり, 地点Cの下層と地点Bは16.4~18.7であった.

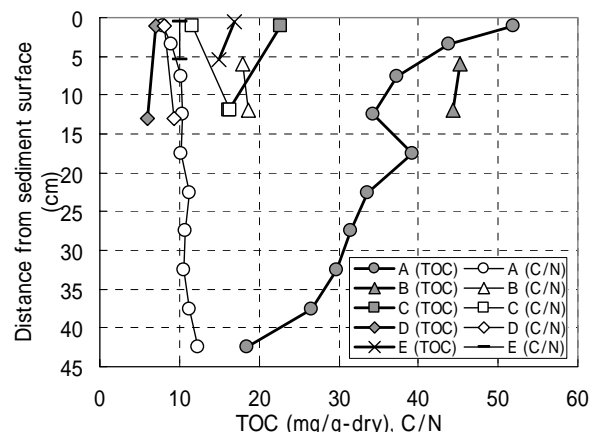


図-5 堆積物中のTOC含有量とC/N比の鉛直分布

## 4. 考察

### (1) 堆積物中の分配係数Kd

堆積物粒子中の含有濃度 $q$  (ng-Sn/kg-dry) と間隙水中濃度 $C_p$  (ng-Sn/L) の比で定義される分配係数  $K_d = q / C_p$  を図-6に示す。TBTの $K_d$ は、港口から港奥にかけて、また堆積物表層が深層と比べ大きくなっており、場所や深度によって異なる。これはTOC含有量の影響と考えられる。海水環境における粒子へのTBTの主な吸着形態は、有機物との疎水結合であるため<sup>13)</sup>、TBTの $K_d$ はTOC含有量と相関が強いと考えられる。C/N比7.8~11.6の堆積物において、TBTの $\log K_d$  (L/kg-dry)は $\log TOC$  (g/g-dry)を用いて式(1)の関係式で近似できる。(図-7参照)ただしC/N比が16.4~18.7の試料は有機物種の構成が異なると考えられ近似の対象外とした。また地点Eは $K_d$ を算出していないため近似式に含めていない。同様にDBTの $K_d$ とTOC含有量の関係を式(2)に示す。

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

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

また参考までにC/N比が16.4~18.7の試料のみを用いた関係式を式(1')および(2')に示す。ただし、3点での近似式のため相関係数は求めていない。

$$\log K_{d_{TBT}} = 1.0 \log TOC + 5.44 \quad (1')$$

$$\log K_{d_{DBT}} = 1.0 \log TOC + 5.06 \quad (2')$$

ここに定数項は疎水性に起因する。疎水性はオクタノール-水分配係数 $K_{ow}$ で表される。海水中でのTBTの形態は主にTBT-OHとして存在する<sup>14)</sup>。TBT-OHの $\log K_{ow}$ は約4.1<sup>13)</sup>であり、DBT-OH<sub>2</sub>の $\log K_{ow}$ は約1.0程度と考えられる。DBTはTBTに比べ疎水性が弱いため、DBTの $K_d$ とTOC含有量の相関はTBTよりやや劣る。

TBTに関する既往の実験結果をまとめたMeadorの関係式<sup>1)</sup>を図-7に併せて示した。 $\log TOC$ の比例係数は、Meadorによる関係式の1.0に対し、本調査結果の相関式では2.0であった。この理由として、C/N比の違いが考えられる。本研究の近似式の対象試料はC/N比が7.8~11.6であり、海水中で生成し比較的分解がされていない有機物を含む粒子が支配的であるとされる。一方、分解が進行した有機物または陸域起源の有機物を含む粒子の場合、C/N比は地点Bのように大きくなる。図-7ではプロット数は少ないものの、C/N比が16.4

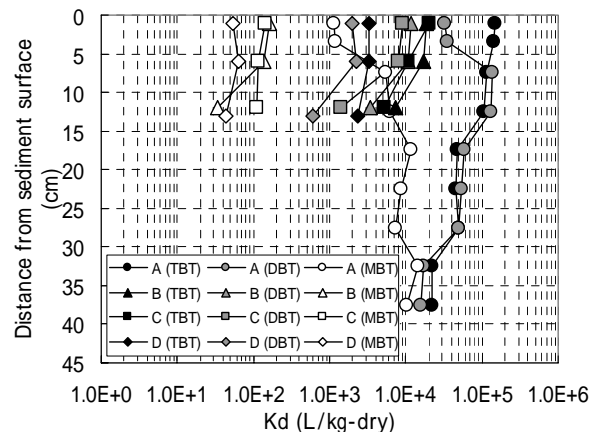


図-6 堆積物中の分配係数 $K_d$ の鉛直分布

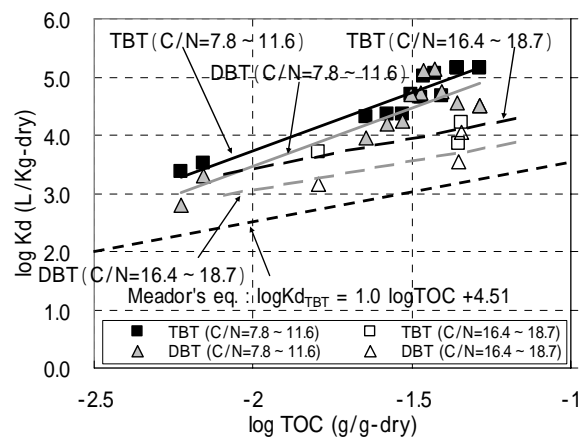


図-7 TOC含有量と $K_d$ の関係

~18.7と大きな場合のTBTの近似線を示した。その結果，logTOCの比例係数（近似線の勾配に相当）はMeadorの関係式と同程度になると考えられる。したがって，TBTの分配係数Kdは有機物の分解状態などの成分構成にも依存し，特に植物プランクトンなど未分解な有機物を多く含んだ粒子の場合，分配係数KdはTOC含有量の二乗で影響することが指摘できる。

また本調査結果による相関式はMeadorによる関係式より1~2オーダー大きなKdとなっている（図-7参照）。この理由として，第一に，Kdは単に化学物質の化学的な分配過程だけでなく，有機炭素の成分構成の影響も受ける<sup>15)</sup>。上述したように，吸着実験に比較的分解が進んだ有機物を含んだ粒子（C/N比が大）を用いた場合，未分解の植物プランクトン等の有機物を含んだ粒子（C/N比が小）に吸着する場合に比べ，Kdは小さくなる。第二に，船底塗料のチップの影響が挙げられる。堆積物中へのTBTの供給過程には，船底塗料等に用いられたTBTがいったん海水中に溶出した後に海水中の懸濁粒子に吸着し粒子とともに沈降・堆積した場合と，塗料片が固形のまま剥離・落下し堆積した場合（船底塗料のチップ）が考えられる。船底塗料のチップが堆積物中にある場合，チップ表面のTBTのみが吸脱着平衡に直接関係するため，TBTの単位質量あたりのKdは，見かけ上大きくなる<sup>16)</sup>。第三に，海水中は堆積物中と比較して分解速度が速く，溶存態濃度が低くなるために海水中では分配平衡に至らず，実験と比較してKdが大きくなる<sup>17)</sup>。堆積物から海水への溶出により間隙水中濃度も低くなるため，堆積物中でも分配平衡に至らずにKdは見かけ上大きくなることが考えられる。

## (2) 存在特性

### a) TBTの挙動

鉛直分布の特性として以下のことが挙げられる。地点Aにおける堆積物粒子中のTBT含有濃度が極大となった層は，TBTが最も使用された時期に堆積した層と考えられる。TBTに対する規制が進められ新たな供給が減少した現在においても堆積物表層の粒子中の含有濃度が高い理由は，第一に堆積物深層から間隙水を經由し堆積物表層に拡散した溶存態TBTが有機物量の豊富な堆積物表層粒子に再吸着するためと考えられる。第二に化学物質を高濃度に蓄積する浮泥層の影響や底生生物による攪乱の影響により，粒子態TBTが部分的に堆積物表層に存在し続ける影響が考えられる<sup>18)</sup>。

平面分布の特性として以下のことが挙げられる。港奥の地点Aは泊地として使用されている。過去に停泊中の船舶から溶出したTBTが懸濁粒子に吸着し沈降堆積したことや，塗料片が落下したことにより，堆積物粒子中のTBT含有濃度は大きくなったと考えられる。また地点B~Eは航路脇に位置し，航行中の船舶から溶出したTBTによる汚染と考えられるが，濃度は泊地より低いと考えられる。

図-4(g)における間隙水中TBT濃度は，堆積物深層から表層にかけて低くなっている。これは，海水中への溶出を示唆している。そこで堆積物表層から海水へのTBTの溶出フラックスを，名古屋港を汚染度別に3つのエリアに分け（図-1参照），式(3)にて算定を行う。

$$F_{rel} = \frac{D_R}{d} (C_p - C_w) \times 1000 \quad (3)$$



ここに、 $F_{rel}$ ：溶出フラックス (ng-Sn/m<sup>2</sup>/day)、 $D_R$ ：海水中の拡散係数 (m<sup>2</sup>/day)、 $d$ ：堆積物直上の境膜厚 (m)、 $C_p$ ：間隙水中濃度 (ng-Sn/L)、 $C_w$ ：堆積物直上水中の溶存態濃度 (ng-Sn/L) とする。

$C_p$  は堆積物試料の最表層の間隙水中濃度を用いた。エリア 1 では地点Aの値を、エリア 2 では地点Bと地点Cの平均値を、エリア 3 では地点Dの値を用いた。 $C_w$  は堆積物上0.2mにおける海水試料のろ過水中濃度を用いた。エリア 1 では地点Aの値を、エリア 2 では地点Bと地点Cの平均値を、エリア 3 では地点Dと地点Eの平均値を用いた。物質移動定数  $D_R/d$  は渡辺ら<sup>4)</sup>の最小値および最大値を引用した。溶出フラックスの算定結果を表-1に示す。

表-1 名古屋港堆積物からのTBTの溶出フラックス

面積: A(km <sup>2</sup> )	8.3	24.9	49.8
溶出フラックス $F_{rel}$ (ng-Sn/m <sup>2</sup> /day)	12.2 ~ 57.4	35.4 ~ 167.1	35.7 ~ 168.3
移動係数 $D_R/d$ (m/day)	0.121 ~ 0.570		
海水中濃度 $C_p$ (ng-Sn/L)	0.145	0.367	0.356
間隙水中濃度 $C_w$ (ng-Sn/L)	0.044	0.074	0.061
エリア別の溶出フラックス : $F_{rel} \times A$ (g-Sn/day)	0.10 ~ 0.48	0.88 ~ 4.16	1.78 ~ 8.38
名古屋港全域での溶出フラックス (g-Sn/day)	2.76 ~ 13.02		

一般に、地点Aのように比較的高汚染の堆積物からは、海水中への溶出フラックスが大きくなると考えられやすい。しかし地点Aでは、TOC含有量が大きいためKdも大きくなり、間隙水中のTBTの多くが堆積物粒子へ吸着するため、間隙水中TBT濃度は他地点より低くなる。一方、海水中の溶存態TBT濃度は、地点間を比較して僅かに港奥が高いものの、間隙水の濃度差ほどは差がない(図-4(d)(g)参照)。この理由は、海水中では潮汐などにより水塊が水深方向や岸沖方向に混合されるためと考えられる。海水中の溶存態TBTが地点間でほぼ差がないとすると、TBTの溶出フラックスは間隙水中濃度に依存する。表-1の試算において、地点Aでは間隙水中濃度が低いため、他地点と比較してTBTが堆積物から溶出しにくく、エリア 1 および 2 からの溶出フラックスが大きな結果となった。本試算では名古屋港全域において1日あたり約2~13 g-Sn(年間1~5 kg-Sn)のTBTが堆積物から海水中に溶出している可能性が示唆できる。

#### b) DBTおよびMBTの挙動

DBTおよびMBTはTBTの分解物質である。TBTの分解は海水中および堆積物表層での光または微生物によると考えられている<sup>19,20)</sup>。堆積物粒子中のDBTおよびMBTの鉛直濃度分布がTBTときわめて似ていることから(図-4(g)(h)(i)参照)、堆積物中のDBTおよびMBTの主な生成由来は過去における堆積物表層でのTBTの分解であり、時間経過とともに深層に堆積したものと考えられる。

海水試料の未ろ過水中およびろ過水中のDBT濃度が、港口ほど高かった理由は、第一に港口ほどTBTの溶出フラックスが大きく、堆積物からの溶出したTBTの分解によることが考えられる。第二に陸域からの供給が考えられる。TBTはDBT、次いでMBTに逐次分解されるものとし、分解のみでDBTの現存量が決まっていると仮定すると、海水試料のDBT濃度がTBTに比べ1オーダー大きな値となるためには、DBTの分解速度はTBTより非常に遅い

必要がある。しかし，そのような既往の分解に関する報告は見当たらない。また海水中の溶存態濃度が間隙水中濃度より大きいため，巻き上げ粒子が海水中でDBTを脱着することは考えにくい。つまりDBTについては堆積物以外の負荷源があると考えられる。田尾ら<sup>21)</sup>は瀬戸内海においてTBTおよびDBTの濃度分布を調査し，DBTがTBTよりも濃度が高い結果を得ている。この理由として彼らは，プラスチック安定剤として使用されているDBTを負荷源として挙げている。名古屋港においても同様のDBT供給源があるものと考えられる。この影響により，全地点において海水中の溶存態濃度が堆積物表層の間隙水中濃度より高くなり，海水中から堆積物中に向けたフラックスとなると考えられる。そのため，図-4(h)における堆積物表層の間隙水中濃度が上昇し，かつ粒子中の含有濃度も多少大きくなる傾向にあると考えられる。

海水試料の未ろ過水中MBT濃度が，港口ほど高かった理由は，第一に海水中の溶存態DBT濃度が大きいこと，第二に堆積物からの溶出フラックスが大きいことが考えられる。MBTはTBTやDBTに比べ堆積物内のKdが1オーダー小さく(図-6参照)，間隙水中濃度が1オーダー大きい(図-4(d)(g)(i)参照)。一方，海水中の溶存態濃度がDBTと同オーダーとなるために(図-4(e)(f)参照)堆積物からの溶出フラックスは大きくなると考えられる。

### (3) 有機スズ化合物のフラックス

地点Aおよび地点DにおけるTBT，DBT，MBTの溶存態物質の挙動を中心に調べるため，以下の仮定に基づいて主要なフラックスを算定した。

- ・各物質濃度およびフラックスは定常状態とする。
- ・海水中の溶存態濃度 $C_w$ は，堆積物上0.2 mのろ過水中濃度とし，水深方向に一様とする。
- ・堆積物粒子の含有濃度 $q$ は堆積物表層0～10 cmの層内の平均値を，間隙水中濃度 $C_p$ は堆積物表層0～10 cmおよび10～15 cmの二層とし，層内の平均値を用いた。
- ・海水と堆積物表層の物質交換は溶存態のみを考慮し，懸濁粒子の沈降や堆積物粒子の巻き上げは評価していない。

・DBTおよびMBTの分解速度 $\lambda$ は，著者らによる分解実験(共栓沈殿管に砂5gと水40g，TBT，DBT，MBTを各400ng-Sn添加し，室温・暗条件で504日間静置後に定量した。その結果，分解速度はTBT  $0.0044 \text{ day}^{-1}$ ，DBT  $0.0134 \text{ day}^{-1}$ ，MBT  $0.0007 \text{ day}^{-1}$ であり，TBTの分解速度は渡辺ら<sup>2)</sup>と同程度であった。)より，海水中および堆積物中ともDBT，MBTはTBTのそれぞれ3.05倍，0.16倍とした。

パラメータの設定値を表-2に示す。堆積物からの溶出フラックス $F_{rel}$  (ng-Sn/m<sup>2</sup>/day)は式(3)にて算出した。

堆積物中の拡散フラックス $F_{p,dif}$  (ng-Sn/m<sup>2</sup>/day)は式(4)にて，海水中・間隙水中・堆積物粒子中の分解フラックス $F_{w,deg}$ ・

表-2 フラックス算定の設定値

地点	A	D	Ref.
水深h (m)	11.3	9.8	
堆積物表層の境膜厚d (m)	0.0002		
堆積物第一層厚 $d_1$ (m)	0.1	0.1	
堆積物第二層厚 $d_2$ (m)	0.05	0.06	
堆積物第一二層間距離 $d_{12}$ (m)	0.075	0.08	
堆積物粒子密度 ( $10^3 \text{ kg/m}^3$ )	2.42	2.63	
堆積物中の間隙率	0.92	0.68	
海水中の拡散係数 $D_R$ ( $10^{-5} \text{ m}^2/\text{day}$ ) $\log D_R (10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}, 25^\circ \text{C})$ $= 1.72 - 0.39 \log M (\text{g} / \text{mol})$	TBT	4.86	Hamerら <sup>22)</sup>
	DBT	5.13	
	MBT	5.47	
堆積物中の拡散係数 $D_S$ ( $10^{-5} \text{ m}^2/\text{day}$ ) $D_S = \phi^2 D_R$	TBT	4.11	2.25
	DBT	4.34	2.37
	MBT	4.63	2.53
海水中の分解速度 $\lambda_w$ ( $\text{day}^{-1}$ )	TBT	0.0346	渡辺ら <sup>4)</sup>
	DBT	0.1054	
	MBT	0.0055	
堆積物中の分解速度 $\lambda_s$ ( $\text{day}^{-1}$ )	TBT	0.0015	渡辺ら <sup>4)</sup>
	DBT	0.0045	
	MBT	0.0002	

$F_{p_{deg}} \cdot F_{S_{deg}}$  (ng-Sn/m<sup>2</sup>/day) は式(5)(6)(7)にて算出した。

$$F_{dif} = \frac{D_s}{d_{12}} (C_{p2} - C_{p1}) \times 1000 \quad (4)$$

$$F_{W_{deg}} = \lambda_w C_w h \times 1000 \quad (5)$$

$$F_{p_{deg}} = \lambda_s C_{p1} \phi d_1 \times 1000 \quad (6)$$

$$F_{S_{deg}} = \lambda_s q \rho (1 - \phi) d_1 \quad (7)$$

ここに、 $D_s$ ：堆積物中の拡散係数 (m<sup>2</sup>/day)、 $d_{12}$ ：堆積物第一二層間距離 (m)、 $C_{p1}$ ,  $C_{p2}$ ：第一層および第二層の間隙水中濃度 (ng-Sn/L)、 $\lambda_w$ ,  $\lambda_s$ ：海水中および堆積物中の分解速度 (day<sup>-1</sup>)、 $h$ ：水深 (m)、 $d_1$ ：堆積物第一層厚 (m)、 $\rho$ ：堆積物粒子密度 (kg/m<sup>3</sup>)、 $\phi$ ：堆積物中の間隙率である。

海水中での懸濁粒子と溶存態、堆積物中での粒子と間隙水の吸脱着フラックスをそれぞれ  $F_{W_{sor}}$ 、 $F_{S_{sor}}$  (ng-Sn/m<sup>2</sup>/day) とし、式(8)(9)にて算出した。

$$F_{W_{sor}} = F_{rel} + (F_{W_{deg-in}} - F_{W_{deg-out}}) \quad (8)$$

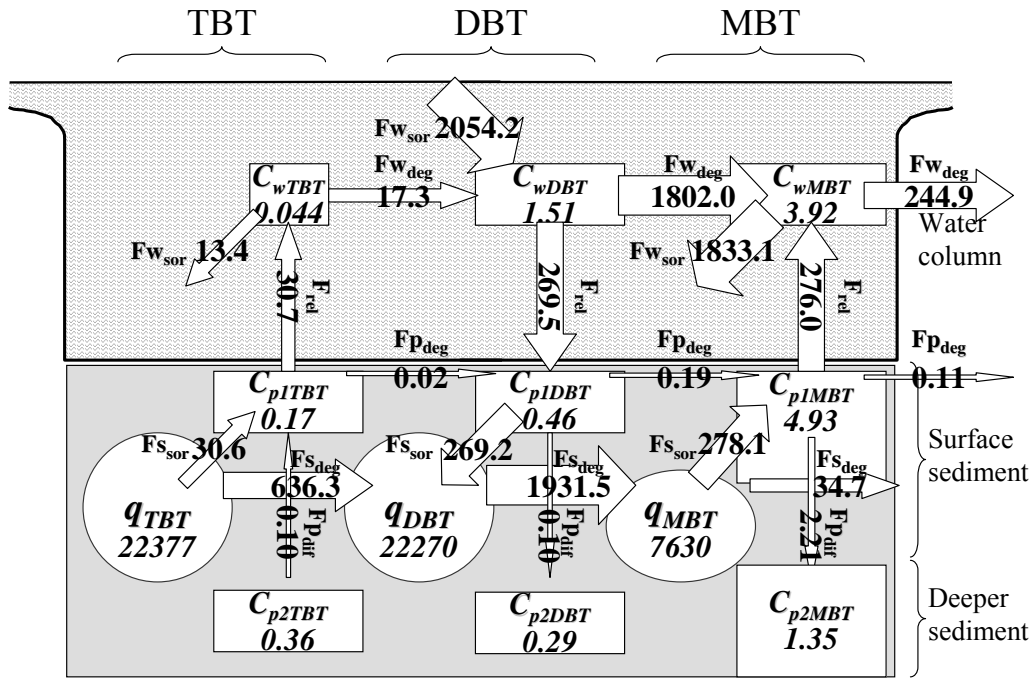
$$F_{S_{sor}} = -F_{rel} + F_{dif} + (F_{p_{deg-in}} - F_{p_{deg-out}}) \quad (9)$$

ここに、 $F_{W_{sor}}$  および  $F_{S_{sor}}$  が正值の場合は粒子への吸着を、負値の場合は粒子からの脱着を表す。 $F_{W_{deg}}$  および  $F_{S_{deg}}$  の添え字が out の項は対象物質の分解フラックスを、in の項は上位物質 (DBTの場合はTBT) の分解フラックスを表す。全フラックスの算定結果を図-8(a)(b)に示す。

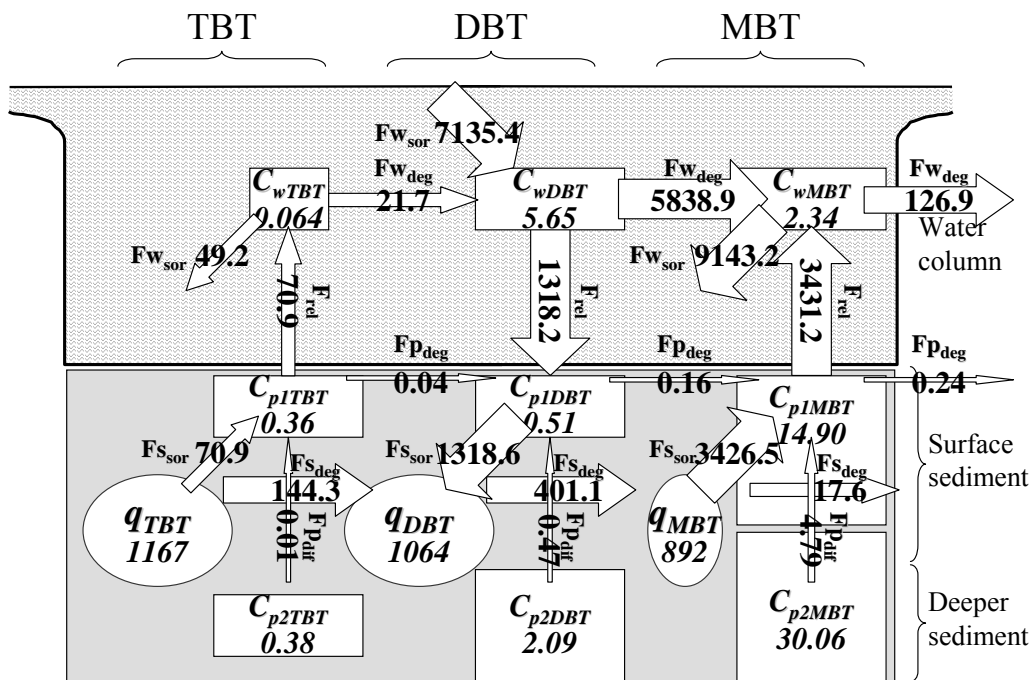
試算の結果、以下のことが考察できる。

TBTにおいては、堆積物粒子中の含有濃度 $q_{TBT}$ の減少には、分解フラックス $F_{S_{deg}}$ が大きく寄与している。しかし、間隙水中濃度 $C_{p1TBT}$ への供給も行われ、その多くは海水中に溶出される。海水中の溶存態濃度 $C_{wTBT}$ では、溶出フラックス $F_{rel}$ による供給分を分解と懸濁粒子への吸着により費やされる。

一方DBTにおいては、海水中の溶存態濃度 $C_{wDBT}$ が大きく、堆積物以外の汚染源 (例えば、陸域起源のプラスチック安定剤として使用されているDBT) の存在が強く疑われる。海水中の溶存態濃度 $C_{wDBT}$ が間隙水中濃度 $C_{p1DBT}$ より大きいため、溶存態のフラックス $F_{rel}$ は海水から堆積物表層へ向かっている。堆積物中での分解速度は海水中に比べ遅いため、海水中からの供給分の多くが堆積物粒子への吸着に費やされている。そのため生物への曝露の機会が多い堆積物表層の粒子中の含有濃度 $q_{DBT}$ はTBTとほぼ同程度となり (図-4(g)(h)参照)、なお蓄積傾向にあると考えられる。一般にDBTはTBTよりも毒性は低いとされているが、毒性についての知見は多くない。今後はDBT含有量の方が高くなることが



(a) 地点A



(b) 地点D

図-8 各フラックスの算定結果  
( $q$ : ng-Sn/kg-dry,  $C_{p1}$ ,  $C_{p2}$ ,  $C_w$ : ng-Sn/L, Flux: ng-Sn/m<sup>2</sup>/day)

予想されるため、DBTについても環境監視を行う必要があると考えられる。

MBTについては、基本的にTBTと同方向のフラックスを有しているが、特に海水中での懸濁粒子への吸着フラックス $F_{w\ sor}$ のオーダーはTBTより2桁大きい。海水中での溶存態濃度 $C_{w\ DBT}$ の分解によるMBTの供給量が多く、また海水中の溶存態濃度 $C_{w\ MBT}$ と間隙水中濃度 $C_{p1\ MBT}$ の差は、 $C_{w\ TBT}$ と $C_{p1\ TBT}$ の差と比べ大きいため溶出フラックスも大きくなる。加えてMBTの分解速度がTBTやDBTと比較して遅い。したがって、海水中の溶存態MBTは懸濁

粒子へ吸着され、粒子態としてMBTが貯蓄されていく可能性が示唆される。またMBTは堆積物からの溶出フラックスが大きいいため、堆積物中においては、粒子中の含有濃度 $q_{\text{MBT}}$ から間隙水中濃度 $C_{p1\text{MBT}}$ への供給も大きくなっている。堆積物粒子中の含有濃度 $q_{\text{MBT}}$ の減少は、分解よりもむしろ間隙水中濃度 $C_{p1\text{MBT}}$ への供給が大きいことが示唆される。

さらに全物質とも堆積物深層からの堆積物表層に向けた拡散フラックス $F_{\text{dif}}$ は、海水と堆積物表層でのフラックス $F_{\text{rel}}$ と比較して数桁小さな値である。この理由は、堆積物深層では拡散係数 $D_s$ が小さくなるとともに拡散距離 $d_{12}$ が長くなるため、拡散に時間を要するためである。したがって、比較的分解の進まない堆積物深層の汚染物質は、数年以上のオーダーで蓄積し続ける可能性が指摘できる。

本試算では、海水中の懸濁粒子中の含有濃度について、挙動が明確に示せていない。汚染された堆積物粒子は脱着により海水中の溶存態濃度を上昇させる要因となる。一方、植物プランクトンや河川由来の懸濁粒子など有機物を豊富に含んだ粒子は比較的汚染されていないため、海水中の溶存態の有機スズ化合物を吸着し、溶存態濃度を減少させる要因となる。これらの挙動を明らかにすることが今後の課題である。また、分解速度や吸脱着速度に関する知見を深めることが必要である。

## 5. 結論

名古屋港内5地点における海水および堆積物の有機スズ化合物(TBT, DBT, MBT)の濃度分布を調査した。調査においては、有機スズ化合物の採取器具との吸着や溶出を避けるために、内面にフッ素樹脂加工した採水器やアクリルコアを用いた。また海水面近傍のミク口層に集積する化学物質の影響を避けるため、採水器の内面が海水面に触れないように留意した。分析の結果、堆積物粒子中のTBT含有濃度は港口から港奥にかけて増加していた。また堆積物粒子の含有濃度 $q$ と間隙水中濃度 $C_p$ の比で表される分配係数 $K_d (=q / C_p)$ は場所ごとに異なり、TOC含有量と非常に良い相関があり関係式を示した。さらに $K_d$ は粒子のC/N比により異なったため、粒子含有の有機物の成分構成に依存している可能性を指摘した。

堆積物からのTBTの溶出フラックスは、堆積物粒子中の含有濃度 $q$ より $K_d$ の値に影響され、 $K_d$ の値が小さな場所ほど溶出フラックスは大きくなった。そして規制により新たな供給源が減少した現在においても、観測された条件の下で名古屋港全域において堆積物から1日あたり約2~13g-SnのTBTが水域に溶出していることが示された。

さらに港内でのTBT, DBT, MBTのフラックスを算定した結果、海水中の溶存態TBT濃度は、ほぼ全量が堆積物粒子中のTBT含有濃度由来であることが示された。また堆積物表層での粒子中のTBT含有濃度の低下は、間隙水中濃度への脱着より分解の影響が大きかった。DBTは堆積物以外の供給源があると考えられ、そのため海水中の溶存態濃度が高くなり、海水から堆積物に向けたフラックスとなることを指摘した。

## 参考文献

- 1) Meador, J. P. : Predicting the fate and effects of tributyltin in marine systems , *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 166, pp. 1-48, 2000.
- 2) 渡辺信久 ,酒井伸一 ,高月紘:有機スズ化合物の環境動態と運命予測 ,*環境科学会誌* ,2(4) ,pp. 275-286 , 1989.
- 3) 高月紘 , 酒井伸一 , 渡辺信久 : 環境汚染物質と動態モデル , *化学工学* , 7月号 , pp. 23-26 , 1989.
- 4) 渡辺信久 , 酒井伸一 , 高月紘 : 水 - 底質系におけるブチルスズの動態と環境運命 , *水環境学会誌* , 15(10) , pp. 672-682 , 1992.
- 5) 平松和昭 , 四ヶ所四男美 , 森健 , 井上英 : 有明海における有機スズ化合物の環境動態の数値実験 , *九大農学芸誌* , 第 55 巻 , 第 1 号 , pp. 27-43 , 2000.
- 6) 環境省 : 化学物質と環境 , [www.env.go.jp/chemi/kurohon/](http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/) , 1996-2004.
- 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* , 48 , pp. 1111-1115 , 2001.
- 8) 付録 7 および  
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* , 52 , pp. 971-975 , 2005.
- 9) 日本工業標準調査会 : 工業用水・工場排水中の有機すず化合物測定方法 - 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 , p. 15 , 2003.
- 10) Rajendran, R. B., 田尾博明 , 宮崎章 : 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.
- 11) 付録 2 および  
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 , 講演要旨集 , pp. 644-645 , 2006.
- 12) 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.
- 13) Arnold, C., Ciani, A., Muller, S. R., Amirbahman, A. and Schwarzenbach, R. P. : Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids, *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp. 2976-2983, 1998.
- 14) Laughlin, Jr. R. B., Guard, H. E. and Coleman, W. M. : Tributyltin in seawater: speciation and octanol-water partition coefficient, *Environ. Sci. Technol.*, 20, pp. 201-204, 1986.
- 15) Gobas, F. A. P. C. and Maclean, L. G. : Sediment-water distribution of organic contaminants in aquatic ecosystems: the role of organic carbon mineralization, *Environ. Sci. Technol.*, 37, pp. 735-741, 2003.
- 16) Unger, M. A., Macintye, W. G. and Hugget, R. J. : Sorption behavior of tributyltin on estuarine and freshwater sediments, *Environ. Toxicol. Chem.*, 7, pp. 907-915, 1988.
- 17) Langston, W. J. and Pope, N. D. : Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments, *Marine Pollution Bulletin*, 31, pp. 32-43, 1995.
- 18) 3 章 および  
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* , 51 , pp. 976-980 , 2004.
- 19) (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 : 詳細リスク評価書シリーズ 8 トリブチ

ルスズ，丸善株式会社，p.196，2006.

- 20) Ma, H., Dai, S. and Huang, G. : Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms, *Wat. Res.*, 34(10), pp. 2829-2841, 2000.
- 21) 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.
- 22) Hamer, K. and Karius, V. : Tributyltin release from harbour sediments - modeling the influence of sedimentation, bio-irrigation and diffusion using data from Bremerhaven, *Marine Pollution Bulletin*, 50, pp. 980 - 992, 2005.