

**～ 付録 3 ～**

**吸着実験の補足**

## 1. はじめに

ここでは、本文4章中に記述していない内容について補足する。

## 2. 堆積物の性状

豊浦標準砂は、土質材料として国内では標準的に使用され、製品としての性状の安定性が保証されている。その組成は無機物がほとんどの砂である。(例えば豊浦硅石鉱業株式会社が販売している製品がある。)

盤洲干潟砂は、2004年2/24に採取し、粒径別に分級した。分級方法はJIS A 1102に則り、75 $\mu$ m・150 $\mu$ m・300 $\mu$ m・500 $\mu$ mのふるいをを用いた。

名古屋港湾泥は、2004年9/28に採取したものを用いた。

水俣港湾泥・田子の浦港湾泥は、各地方整備局が採取し、風乾させたものを用いた。それぞれの採取日時は水俣港湾泥が2003年8/10、田子の浦港湾泥が2003年6/26である。

採取地点を図-1に示す。

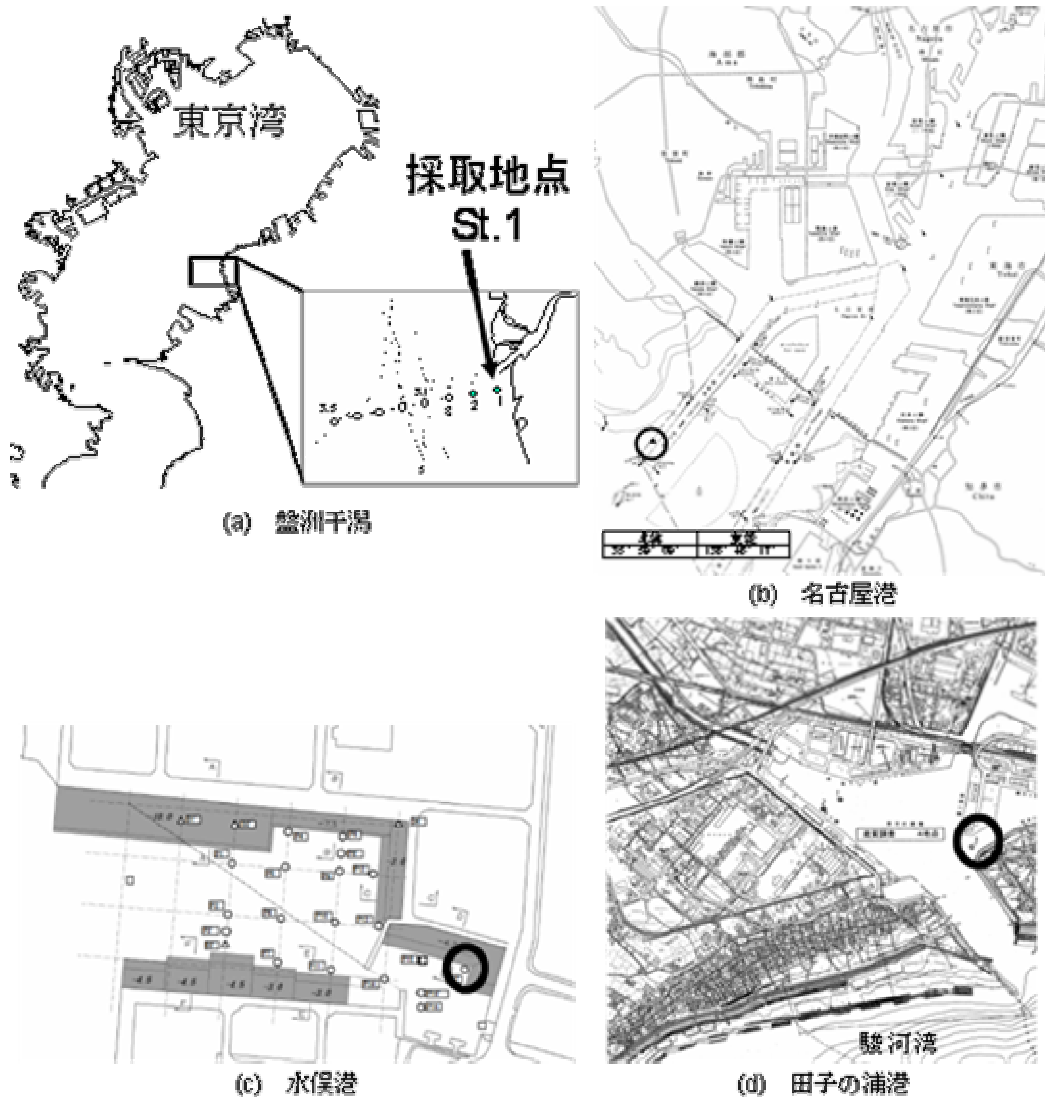


図-1 港湾堆積物採取位置図

本実験で使用した堆積物の種類と性状を表-1に示す。

表-1 堆積物の物性

名称		豊浦標準砂	盤洲干潟砂(分級砂)		
			(i)	(ii)	(iii)
粒度 (mm)・(%)	0.300-0.500	7.0	0.0	0.0	100.0
	0.150-0.300	50.5	0.0	100.0	0.0
	0.075-0.150	42.5	100.0	0.0	0.0
ベットの試験結果(m <sup>2</sup> /g)		0.4	4.7	5.4	4.1
強熱減量(%)		0.4	1.7	2	2
C/N比 (参考値)		(4.59)	-	(3.85)	-
<sup>13</sup> C (参考値)		(-24.99)	-	(-19.22)	-
<sup>15</sup> N (参考値)		(-3.87)	-	(2.93)	-
名称		名古屋 港湾泥	水俣 港湾泥	田子の浦 港湾泥	
粒度 (mm)・(%)	2.000-0.850	0.2	0.0	0.0	
	0.850-0.250	0.4	0.5	0.0	
	0.250-0.075	2.9	8.9	7.9	
	0.075-0.005	50.9	74.5	72.1	
	0.005以下	45.6	16.1	20.0	
ベットの試験 (m <sup>2</sup> /g)	原泥	10.3	17.3	7.5	
	750 燃焼後	4.8	3.2	3.1	
強熱減量(%)		9.8	16.5	22.7	
C/N比		10.0	11.8	13.7	
<sup>13</sup> C		-24.1	-25.1	-25.2	
<sup>15</sup> N		3.9	0.5	-0.8	

各港湾泥の粒度組成は各地方整備局による分析結果を引用した。

各堆積物の表面積は液体窒素温度における窒素吸着法（ベルソープ，日本ベル株）によった。

強熱減量Lは、100 炉乾燥で水分を蒸発させた堆積物質量  $m_a$  (g)を電気マuffle炉 750 で 3-4 時間強熱させ堆積物重量を測定し、重量に変化が無くなるまで繰り返した後の堆積物質量  $m_b$  (g)より、式(1)で算出した。

$$L = \{(m_a - m_b) / m_a\} \times 100 (\%) \dots\dots(1)$$

各港湾堆積物では強熱減量Lに大きな差がある。強熱減量Lの値は水俣港湾泥より田子の浦港湾泥の方が大きいにも関わらず、表面積に関しては田子の浦港湾泥より水俣港湾泥の方が大きくなっている。両堆積物で粒度組成に大きな違いがないため、粘土鉱物や付着している有機物の種類に違いがある。

C/N比と <sup>13</sup>C，<sup>15</sup>Nは、Thermo Finnigan製 DELTA plus XPで分析した。（前処理方法の概略：堆積物を乾燥して細かく砕き質量を計測。Ag カップに入れ、1N-HCl を加え無機炭素を除去。ホットプレート上で1日乾燥後、60度恒温庫で1日乾燥。Snカップに入れ分析）豊浦標準砂と盤洲干潟砂においては、有機物が微小のため再現性に欠けるため参考値とする。

名古屋港湾泥・水俣港湾泥・田子の浦港湾泥は強熱減量Lが比較的高い上に、C/N比・<sup>15</sup>Nの値に顕著な違いがある。これは港湾泥に付着している有機物の起源（有機物の種類）に違いが起因している。一般に<sup>15</sup>Nの値は大気中のN<sub>2</sub>ガスの同位体比を基準値ゼロとしている。<sup>15</sup>Nは食物連鎖に伴って濃縮されるため、生物由来の有機物であれば通常2-6程度の値をとる。一方、工場などで人工的に作られた有機物由来であればN<sub>2</sub>ガスより同位

体比が小さくなりマイナスを示す可能性がある。名古屋港湾泥・水俣港湾泥の  $^{15}\text{N}$  値は生物由来の有機物を含んでいると考えられる。一方、田子の浦港湾泥の  $^{15}\text{N}$  値はマイナスの値を示していることから、人為起源の有機物を含んでいると考えられる。田子の浦港では、数十年前にパルプ製紙工場からの過剰排水によりヘドロが蓄積して水質悪化が深刻化した問題が背景にあり、C/N 比においても、他の港湾泥と比較して高く、未だ分解しきれない陸起源の有機物（セルロース，ヘミセルロース，リグニン）が多く含まれていると考えられる。

### 3. 実験方法

実験は、容量 50mL の共栓沈殿管に堆積物をテフロン製さじにより設定量を量り取り、メスシリンダーで超純水 40mL を添加した。その後、濃度 10 mg-Sn/L とした有機スズ化合物の混合標準液をマイクロピペットにより設定量を添加した。次にシェーカー（TAIYO RECIPRO SHAKER SR- ）で室温・暗条件の下、300 回/min，振幅 40mm で 20 時間振とうさせ吸着平衡とした。その後、遠心分離機（KOKUSAN H-103N SERIES）により 2000rpm で 2 分間遠心分離し浮遊粒子を沈殿させ、水試料と湿泥試料に分取した。そして前処理および分析を行い、水・泥試料中に存在する有機スズ化合物濃度を定量した。

実験の手順を写真-1 に示す。

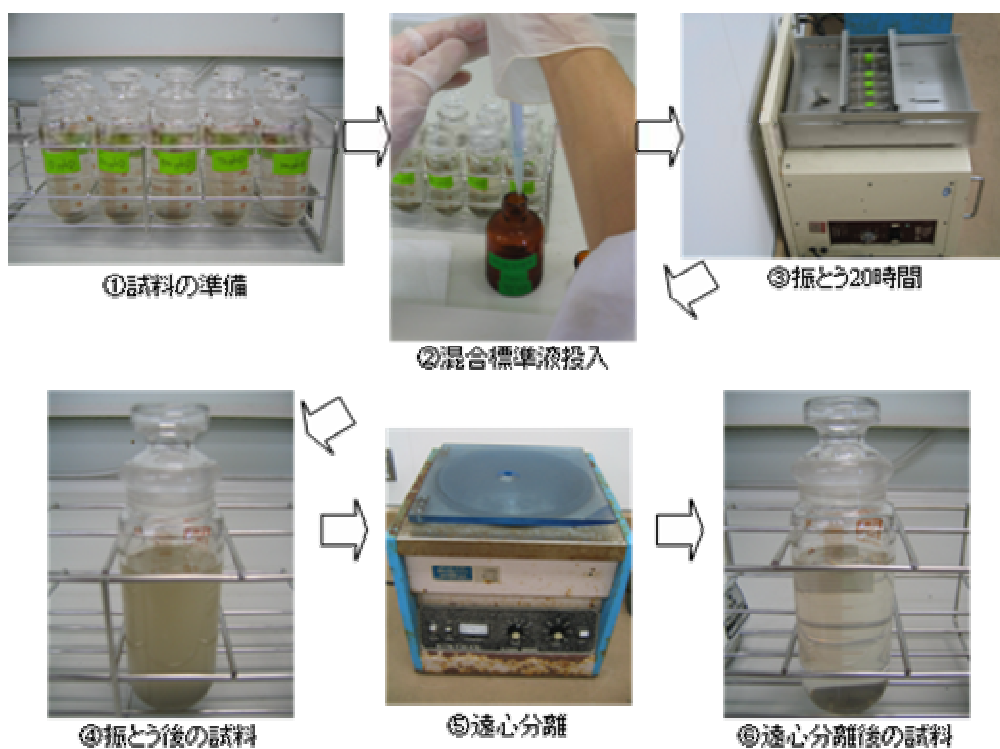


写真-1 実験の手順

#### 4. 濃度の算定方法

各堆積物における溶存態および粒子態の濃度の算出は、次のように行った。

まず、前処理や分析における有機スズ化合物の不慮の混入や堆積物自体が当初から保有している有機スズ化合物の量など、各サンプル共通に影響を与える有機スズ化合物の質量を控除するため、各堆積物において曝露濃度 0ppb のサンプルをブランク値とした。

吸着実験において振とう後、水試料と泥試料にパスツールピペットを用いて分離するが、その際、泥試料は湿泥となり、間隙水が含まれる。この水分に含まれる有機スズ化合物の量は泥粒子に吸着したものと異なるため、控除することが必要である。湿泥質量から当初投入した乾泥質量を引いた質量を間隙水質量とし、間隙水中の濃度は水試料の濃度と同値として、間隙水中に含まれる有機スズ化合物質量を湿泥試料の分析で得られた有機スズ化合物質量から控除することにより、乾泥粒子に吸着している有機スズ化合物量を算定した。図-2 に 20 μg の有機スズ化合物を投入し、分析結果として水試料から 17 μg-Sn，泥試料から 3 μg-Sn の値が得られた場合の溶存態濃度，粒子態濃度の算出例を示す。

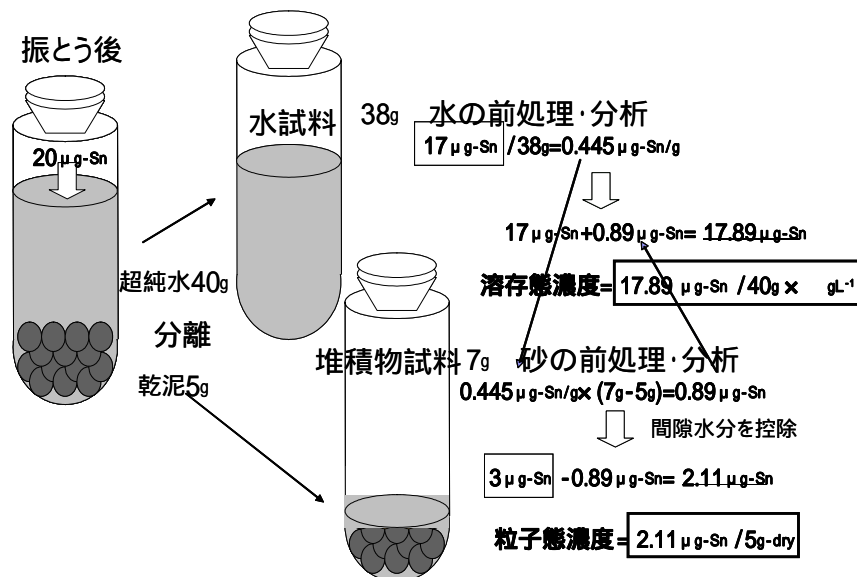


図-2 濃度算出例

## 5. 結果と考察

実際に実施した実験ケースを表-2 に示す．そして紙面の都合上，記載できなかった実験結果とコメントを以下に示す．

表-2 全実験ケースと条件

対象土	田子の浦港No.3												水俣港P17				名古屋港	豊洲干潟砂	豊浦標準砂																							
実験実施日(2004)	2005 5/31												2004 11/15, 12/13, 12/6, 8/23, 7/7, 9/1, 9/8, 6/16/23, 7/28				2004 11/15	2004 12/13	2004 7/14	2004 8/9	2004 11/29	2004 3/5	2004 5/10	2004 3/5	2004 3/22	2004 3/22	2004 4/14,26															
土重量(g)	0.1												0.05				0.1	0.1	5.00																							
強熱減量L(%)	22.7												16.5				16.5	16.5	5.00																							
添加標準物質	BTs			TBT			BTs			TBT			BTs			BTs			TBT			BTs			TBT																	
設定濃度(ppb)/水40mL	500			250			500			250			500			250			500			110			500			500			110			500			1000			1000		
塩分(%)	0												0				0	0	0																							
pH	7												7				7	7	7																							
温度( )	14±2.23 ± 1.5.31 ± 1												室温				室温	室温	室温																							
振とう時間(h)	14												20				20	20	20																							

### (1) BTsの温度影響と実験に用いた堆積物質量の影響

田子の浦港堆積物を用いて温度を変化させた実験（本文中【実験3】）のその他のデータについて図示・コメントする．

この実験では，振とう器内を発泡スチロールで3つに区切り密閉し，保冷材および保温材を用いて室温以外の温度変化をつけ，振とう中は温度計でそれぞれの温度を記録した．保冷材の保持時間の都合により振とう時間は14時間とし，十分平衡に達しているものとした．条件は，TBTのみを曝露したサンプル（本文中に記載）に加え，BTs混合標準液を曝露したサンプル，さらにBTs混合標準液を曝露し堆積物質量を約2倍にしたサンプルも同時に実験した．図-3に曝露溶液と堆積物質量Msの溶液質量Mwに対する比別のBTsそれぞれの分析結果を示す．

BTsを曝露したTBTは，温度影響があまりない結果であったが，それ以外の物質は温度上昇に伴ってKdは増加していた．

TBTのみを曝露した結果では，疎水結合が主体的なTBTが温度影響を受けているにも関わらず，DBTを含んだ結果では，むしろDBTの方が温度影響が明確であった．DBTがTBTより温度影響が明確であることは，TBTはDBTの既吸着分の影響を受けるものの，DBTはTBTの既吸着分の影響を受けないことを示している．BTsを曝露したTBTのKdは，TBTのみを曝露したTBTのKdより大き

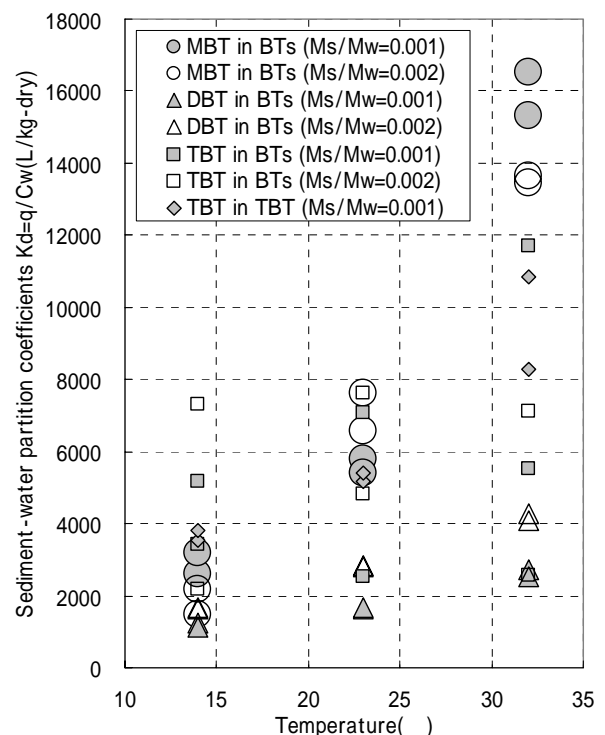


図-3 BTs曝露(温度影響)

い場合もある．これは TBT が DBT の既吸着分の影響を受け，粒子表面の疎水性の向上により多層吸着が起こっている可能性がある．BTs を曝露した TBT の  $K_d$  が，TBT のみを曝露した TBT の  $K_d$  より小さい場合は，粒子表面での吸着が平衡・飽和状態となっているが，疎水性が多層吸着を引き起こすまで高まっていないため，溶存態濃度が比較的高くなり  $K_d$  が小さくなっている．以上より，TBT の吸着を考える際には，競合物質となりえる DBT の吸着を考慮する必要性が指摘できる．

また，MBT についてはイオン結合が主体的であるため単独で温度影響を受け  $K_d$  が上昇した．

一方，堆積物質量の違いによる影響については，BTs を曝露した MBT については影響がなかった．これは MBT が他物質に影響を受けない過程（つまりイオン結合）での吸着が主体的であることを支持している．また TBT についても明確に違いが確認できなかった．Langston ら<sup>1)</sup>は，TBT に対して堆積物質量の影響はないとしている．これに対し DBT は堆積物質量が大きい方の  $K_d$  が大きな結果であった．これは，ひとつの可能性として次のことが考えられる．DBT の粒子への結合は MBT（イオン結合が主体）と TBT（疎水結合が主体）の両性質を持っているが，結合力自体は MBT や TBT より弱い．そのため，吸着サイトである堆積物質量が少ない方が DBT の吸着密度が高くなり，実験による振とうによる粒子からの脱着が起こりやすい状況になる．しかし，環境中では実験のような激しく振とうされることはないため，実際には質量の影響はいずれの物質においてもないと考えられる．

## (2) 曝露濃度の影響

DBT がより脱着しない  $M_s/M_w=0.002$  の条件（より安定して多く吸着する条件）で，田子の浦港，水俣港，名古屋港の堆積物を用いて BTs 曝露濃度を 0～1000  $\mu\text{g-Sn/L}$  に変化させた実験の結果を図-4(a)(b)(c)に示す．ただし，これらの結果は堆積物間で実験日が異なり温度影響の相違があるため，グラフ間での  $K_d$  の比較は一概にできない．また，田子の浦港堆積物については同条件で 2 回実験を行った．グラフ中の凡例の枝番は実験の回数番号を表

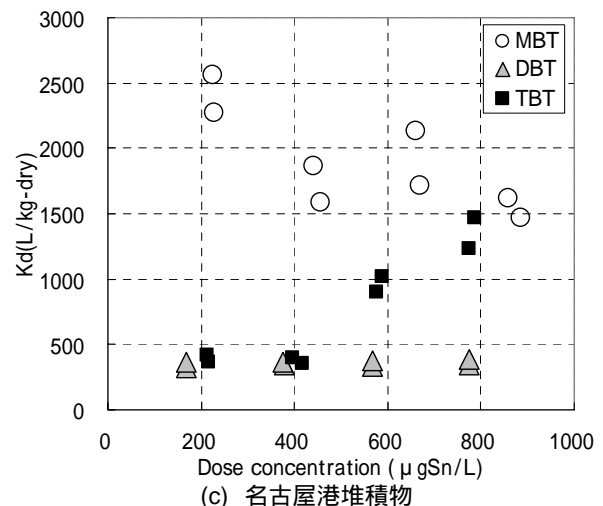
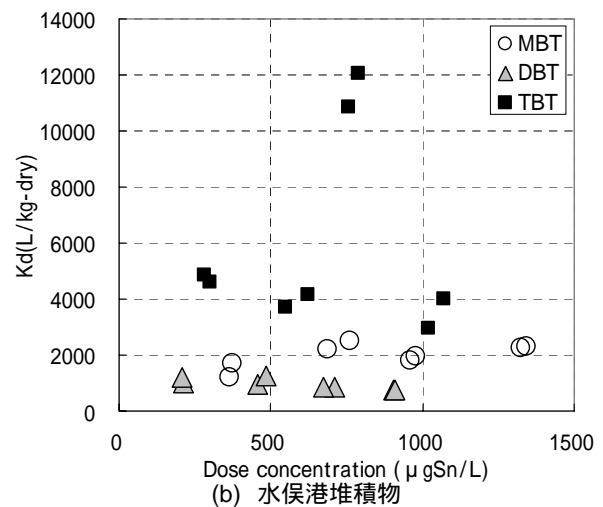
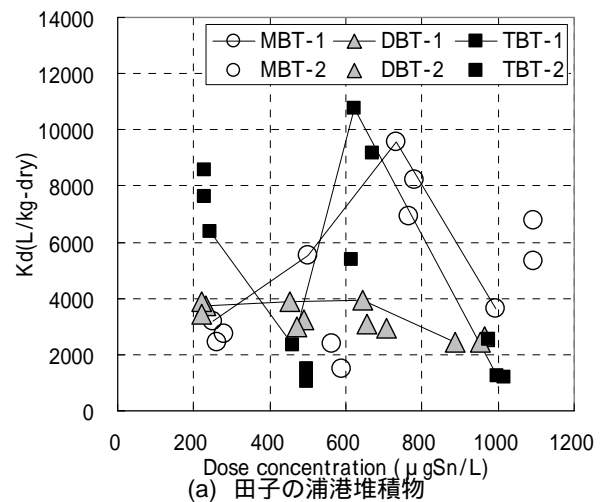


図-4 BTs曝露(濃度影響)

す。グラフ内における考察を行なう。

名古屋港堆積物では、曝露濃度の上昇に伴い MBT 及び DBT の  $K_d$  はほぼ一定であるが、TBT は一定から増加した。これは DBT および TBT の粒子表層への吸着量の上昇に伴い疎水性が向上し、TBT が 2 層目へ吸着したことを示している。水俣港および田子の浦港堆積物においても同様の傾向が見られるが、さらに曝露濃度上昇すると 2 層目への吸着も飽和平衡状態になり、再び溶存態濃度が大きくなるため  $K_d$  は減少している。加えて粒子表層が TBT により覆われてくるため、DBT が吸着しにくくなり、DBT の  $K_d$  も減少している。また MBT は構造が比較的小さく、粒子の内部まで入り込むことができるため、DBT や TBT に比べ吸着サイトが広い。このため名古屋港堆積物の MBT のように  $K_d$  も大きくなり得る。さらに田子の浦堆積物での MBT の  $K_d$  の上昇は、MBT にも疎水基（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>2)</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。

これらの結果より、TOC 質量に対する TBT の結合量（mol/gTOC）を算定する。粒子含有有機物量あたりの TBT と DBT の合計吸着量を図-5 に示す。田子の浦港堆積物では曝露濃度約 750  $\mu\text{g-Sn/L}$  で TBT が 2 層目へ吸着している。したがって粒子に吸着した DBT と TBT の量が約  $5.0 \times 10^{-5}$  mol/gTOC で TBT が 2 層目に吸着するのに必要な疎水性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は約  $1.25 \times 10^{-4}$  mol/gTOC である。ただし、これらの値は温度影響を受ける可能性があるため一概に比較はできない。本文中では、一般的な堆積物条件として水俣港および名古屋港の  $=1.25 \times 10^{-4}$  mol/gTOC を採用した。

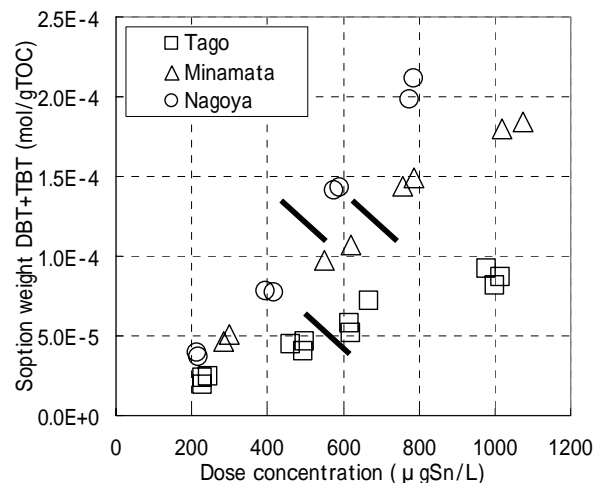


図-5 粒子含有有機物量あたりのTBTとDBTの合計吸着量

このように堆積物により の値が異なることは、TOC を構成する有機物種の影響が考えられる。各堆積物の 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。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。フミン酸の C/N 比は約 16 であり、フルボ酸の C/N 比は約 22.5~90 であり<sup>3)</sup>、つまりフルボ酸の存在割合がおおいほど堆積物の C/N 比は大きくなる傾向がある。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いため、吸着能が低かったと考えられる。

### (3) 有機物含有量TOCの影響

本文中【実験 2】と同条件で、ただし堆積物質量を約 2 倍にした実験の結果を図-6 に示し、【実験 2】との差異について考察する。ただし、これらの結果は堆積物間で実験日が異なり温度影響の相違があるため、比較は一概にできない。

上述の温度影響の項に示したように、堆積物質量が大きくなると DBT の吸着性が良くな



ることや、温度影響により【実験2】と比較して DBT の  $K_d$  が大きくなった。

田子の浦港堆積物では、TOC=30 mg/g-dry 程度までは吸着サイトが少なく、DBT の  $K_d$  の上昇に伴う粒子表面の疎水性の高まりや温度影響の効果もあり、粒子表面が飽和になる。そのため同じ曝露濃度においては吸着サイトの増大とともに TBT の吸着量が増加し、TBT の  $K_d$  も【実験2】と比較して大きくなった。さらに TOC が大きくなると吸着サイトが増大するため粒子表面が不飽和状態となり  $K_d$  が一定となる。一方、水俣港堆積物では、同様に TOC=20 mg/g-dry 程度までは TBT の吸着量が増加するため  $K_d$  は大きくなるが、それ以上では粒子表面が飽和になり  $K_d$  が一定となり、さらに溶存態が多くなるため  $K_d$  が減少した。

同じ TOC でも水俣港堆積物の  $K_d$  が田子の浦港堆積物の  $K_d$  より大きなことは、前述の値が水俣港堆積物の方が大きいことに所由し、少ない TOC で多くの TBT を引き寄せていることになる。

また MBT は、【実験2】では TOC の増加に伴い、田子の浦港堆積物では増加、水俣港堆積物では微増しているが、堆積物質量を約 2 倍にした実験では、田子の浦港堆積物では TOC=50~80 mg/g-dry にかけて一定、水俣港堆積物では TOC=0 mg/g-dry を除き比較的大きな  $K_d$  であった。

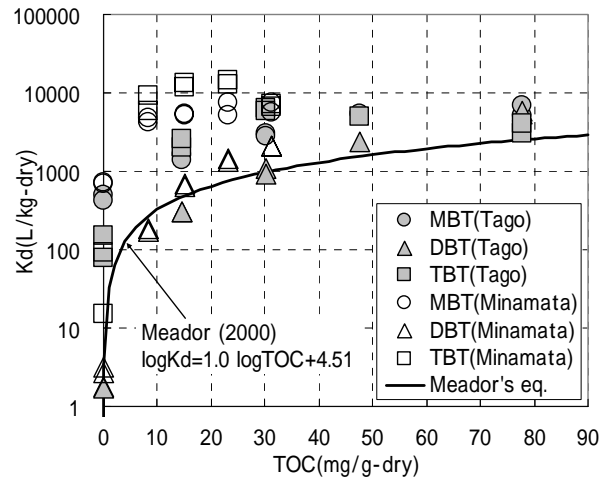


図-6 BTs曝露(有機物含有量の影響)

#### (4) 塩分と有機物含有量TOCの影響

本文中【実験4】における DBT および MBT の結果および豊浦標準砂を用いた実験結果を図-7(a)(b)(c)に示す。塩分 0 ‰での分配係数  $K_{d0}$  で各塩分での  $K_d$  を基準化した。

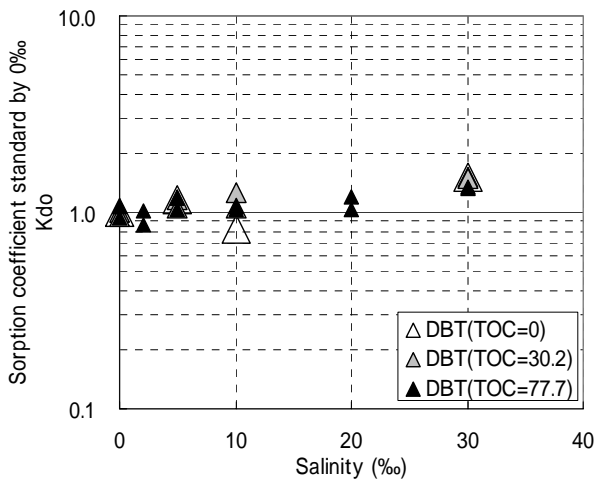
DBT は TOC が増加すると、塩分の上昇に伴い全体的に  $K_d$  が上昇する傾向にある。MBT は TOC が豊富な場合  $K_d$  が減少する傾向がある。しかし、いずれの物質とも TBT ほど大きな変動はない。一方、豊浦標準砂は田子の浦港堆積物に比べ有機物が非常に少なく、鉱物の CEC も小さいため、吸着しにくい鉱物である。豊浦標準砂を用いた実験での TBT は、塩分の上昇とともに塩溶効果で  $K_d$  が減少し、10~20 ‰にかけて塩析効果により微増する。さらに 30 ‰にかけて粒子表面が飽和になるため  $K_d$  は減少した。DBT および MBT も塩分上昇に伴い飽和には至らないが同様の傾向であった。

#### (5) pHと有機物含有量TOCの影響

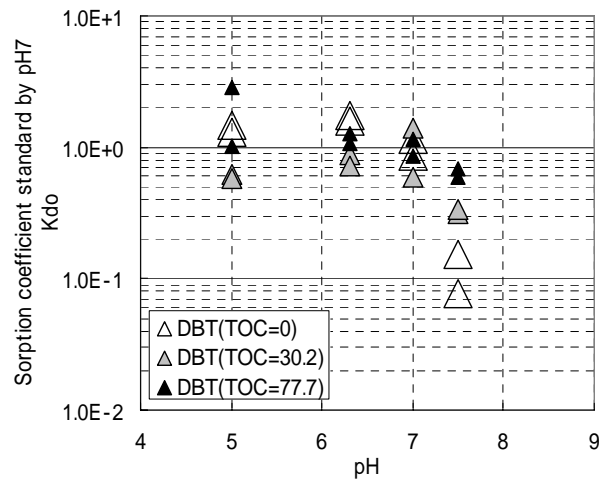
本文中【実験5】における DBT および MBT の結果および豊浦標準砂を用いた実験結果を図-8(a)(b)(c)に示す。pH7 での分配係数  $K_{d0}$  で各 pH での  $K_d$  を基準化した。

DBT はいずれの TOC の場合においても pH5~7 にかけて極大値を取っており、pH7.5 での減少が著しい。MBT も同様の傾向を示しており、加えて pH5 での  $K_d$  が大きくなっている。これは pH が小さいほど BTs は陽イオンとなり、鉱物が負に帯電する pH 域においてイオン結合する。また pH が 8 に近づくほど TBT の陽イオン態の存在割合が小さくなり、MBT

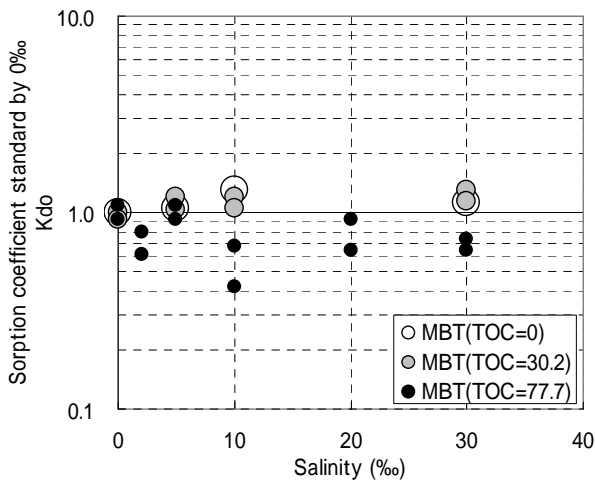
のようにイオン結合が主体的な物質では pH の影響は大きくなる。豊浦標準砂を用いた実験においても同様の傾向が確認でき、pH5 での TBT の  $K_d$  の増加もイオン結合の効果である。



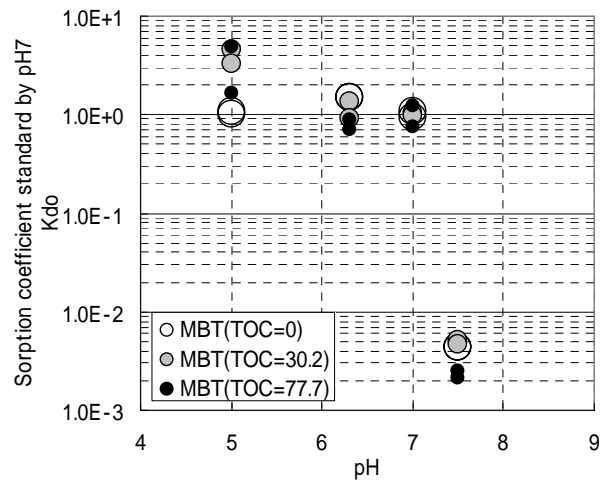
(a) 田子の浦港堆積物・DBT



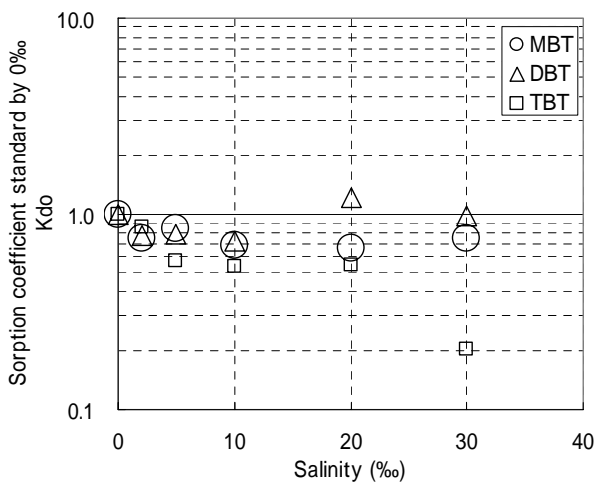
(a) 田子の浦港堆積物・DBT



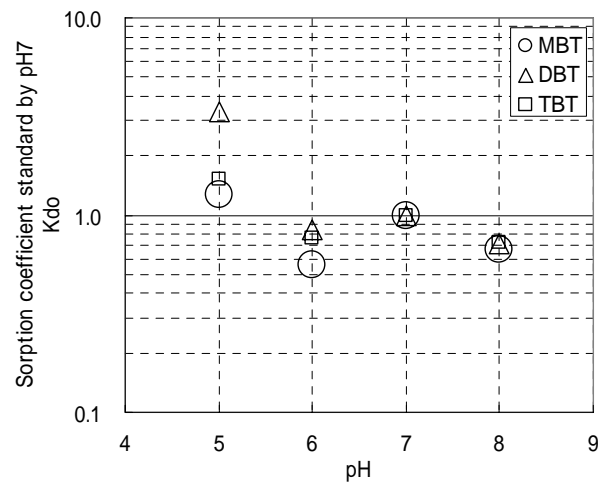
(b) 田子の浦港堆積物・MBT



(b) 田子の浦港堆積物・MBT



(c) 豊浦標準砂・BTs



(c) 豊浦標準砂・BTs

図-6 BTs曝露(塩分・有機物含有量の影響)

図-7 BTs曝露(pH・有機物含有量の影響)

## (6) 砂質土での実験

盤洲干潟砂を粒径で3段階に分級した試料を用い、TBTのみ、およびBTsを500 µg-Sn/L曝露した実験結果を図-8に示す。粒径によって各物質のKdの違いは小さく、粒径の影響を受けないことが確認できた。

また、豊浦標準砂を用いてTBTのみ、およびBTs濃度を0~1000 µg-Sn/Lで変化させた実験結果を図-9に示す。ただし、TBTのみ、およびBTsの実験日が異なるため一概に比較はできない。TBTのみを曝露したTBTの結果およびBTsを曝露したDBTの結果では、曝露濃度に関わらずKd(グラフ中の傾きに相当)は一定である。一方、BTsを曝露したTBTおよびMBTの結果では、粒子への吸着量が飽和になりラングミュア型の曲線となっていた。しかし、環境中では本実験での曝露濃度より十分低濃度であることから、TBTおよびMBTのKdも直線部での線形近似で表すことができる。

TBTのKdは豊浦標準砂での約1 L/kg-dry程度、盤洲干潟砂においても約3~6 L/kg-dry程度であり、有機物がほとんどなく疎水結合による吸着が期待できない。したがって、無機質の砂質土へのTBTの吸着は、有機物が豊富な粘性土に比べはるかに小さな吸着能しかないと確認できた。

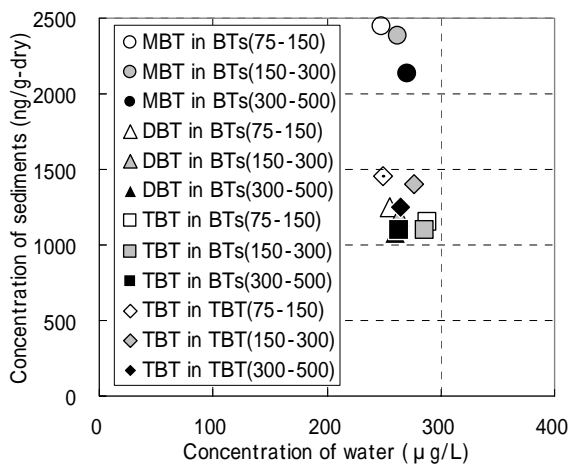


図-8 TBTおよびBTs曝露(粒径の影響)

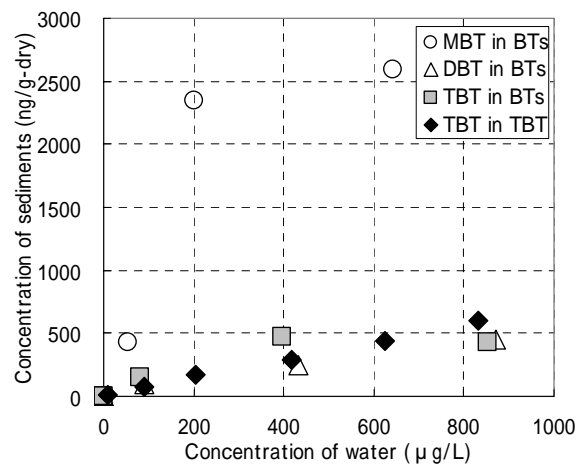


図-9 TBTおよびBTs曝露(濃度影響)

## 参考文献

- 1) W. J. Langston, N. D. Pope : Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments, *Marine Pollution Bulletin*, **31**, pp.32-43, 1995.
- 2) M.Carmen Hermosin, Piedad Martin, and Juan Cornejo : Adsorption mechanisms of monobutyltin in cray minerals, *Environ.Sci.Technol.*, **27**, pp.2606-2611, 1993.
- 3) 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, 東京電気大学出版局, p.99, 2001.