

**~ 付録 6 ~**

**現地調査の海水中の  
分配係数  $K_d$**

## 1. はじめに

生物の生息環境に応じた曝露状況を考慮し生態系への影響を把握するためには、海水中や堆積物表層における有機スズ化合物の挙動を解明する必要がある。本研究では、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 DBT, MBT を対象物質として濃度分布を調査した。本紙では海水中の溶解態濃度と懸濁粒子中の含有濃度の分析結果より、各物質の存在形態や分配特性について考察した。

## 2. 方法

### (1) 現地調査

調査地点は名古屋港の港奥から港口にかけて 4 地点とした(図-1 参照)。名古屋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>1)</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>2)</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地点とし、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 を設けた。

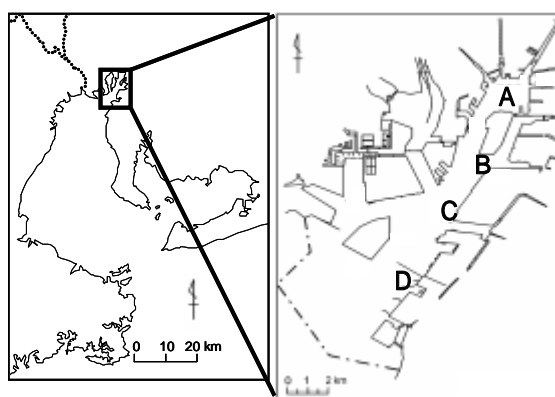


図-1 調査地点

調査方法と採取深度を図-2 に示す。調査は潮時の影響が最小限となる小潮の 2005 年 9 月 26 日にニスキン 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 および海水面) を行った。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取した。また潜水士によりアクリルコアで堆積物表層の採泥を行った。さらに多項目水質計 (アレック電子 クロロテック ACL-208) により海水中の水温、塩分、溶存酸素濃度、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実験室に運搬した。

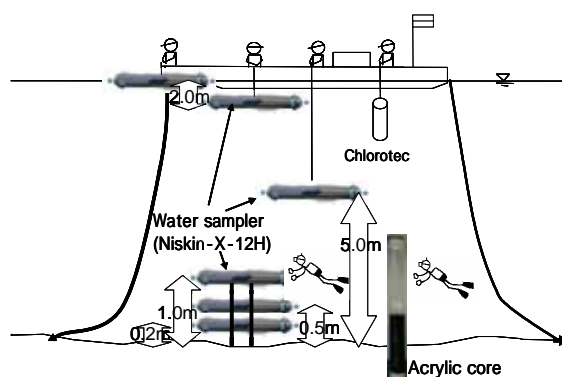


図-2 調査方法と採取深度

### (2) 分析

海水試料は、懸濁態試料と Whatman GF/F にてろ過処理した溶解態試料に分別した。有機スズ化合物 (TBT, DBT, MBT) の前処理手順を図-3 に示す。有機スズ化合物の分析は分

析注入量を 50  $\mu\text{L}$ /サンプルとし，大容量溶媒試料導入装置 (GL サイエンス, OPTIC2) にて濃縮し，GC-ICP-MS (Agilent 6890N, 7500c) にて試料中に含まれる有機スズ化合物を分離後，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>3)</sup>．

また懸濁粒子および堆積物表層の粒度分布をコールターカウンターにより測定した．さらに懸濁態試料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 TON を JIS K0102 に則り分析した．

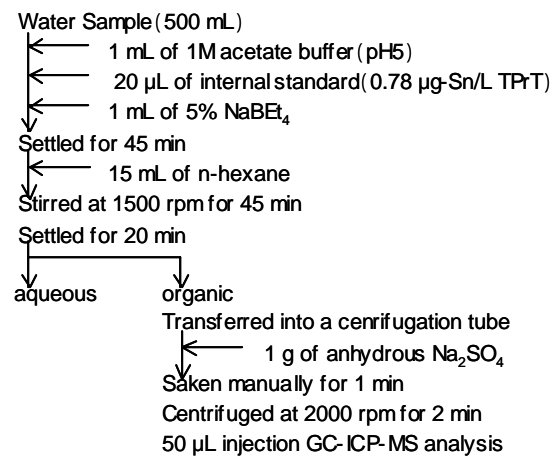


図-3 有機スズ化合物の前処理手順 (海水試料)

### 3. 結果

濁度およびクロロフィル-a の鉛直分布を図-4(a)(b)に示す．水深は，地点 A: 11.3 m, B: 10.9 m, C: 12.9 m, D: 9.8 m であった．濁度は各地点ともほぼ同様のプロファイルであった．クロロフィル-a は海水面近傍で植物プランクトンの生産のために比較的大きな値を示していた．

有機スズ化合物の分析結果について，海水試

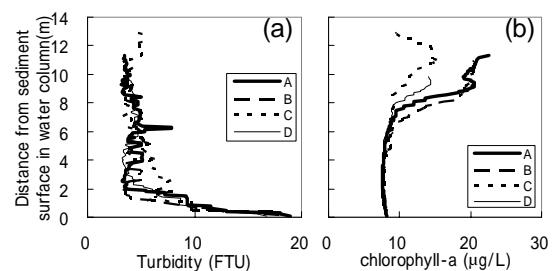


図-4 環境条件: (a)濁度, (b)クロロフィル-a

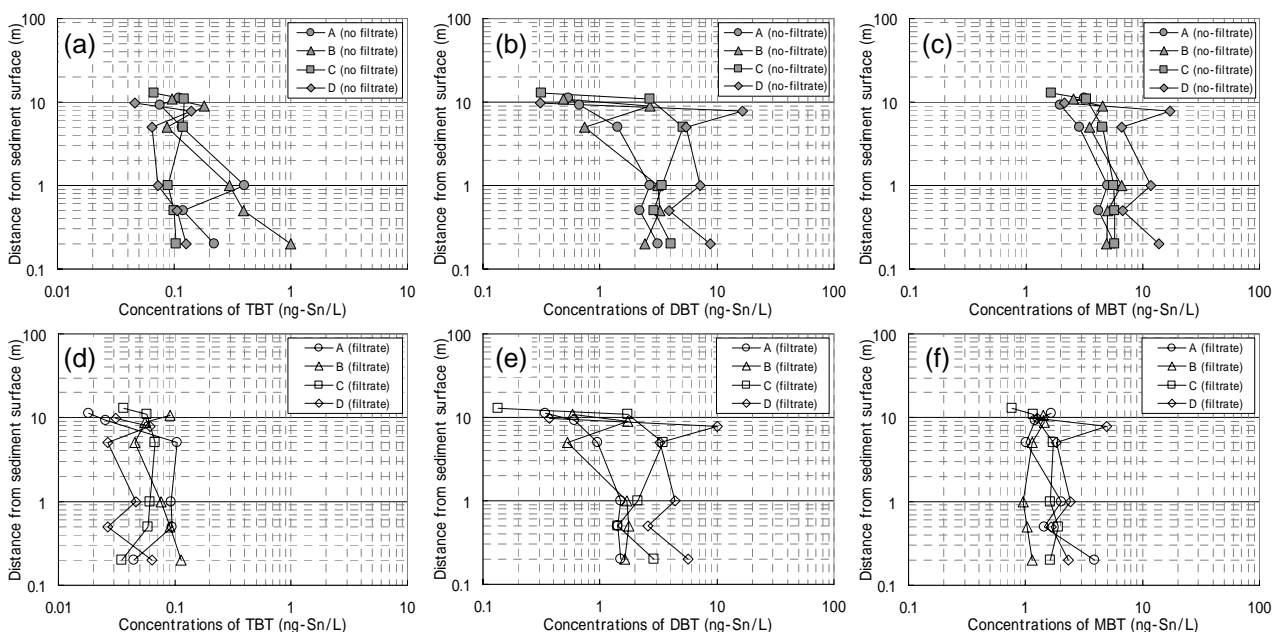


図-5 有機スズ化合物の分析結果: (a)~(c)海水試料の全濃度, (d)~(f)海水試料の溶存態濃度, (a)(d)TBT, (b)(e)DBT, (c)(f)MBT

料の懸濁態濃度を含む全濃度を図-5(a)(b)(c)に，溶存態濃度を図-5(d)(e)(f)に示す．TBTの溶存態濃度は全点で約 0.02 ~ 0.1 ng-Sn/L の範囲であり，港口から堆積物の汚染度が大きな港奥にかけて大きくなる傾向がある．逆に DBT および MBT の全濃度や，DBT の溶存態濃度は港奥から港口にかけて大きくなる傾向がある．また全物質の溶存態濃度は水深方向に顕著な傾向はないが，全濃度は地点によっては海底面近傍が海水面近傍に比べ高くなる傾向があり，汚染された懸濁粒子が巻き上がっていることが示唆される．

海水中の SS 鉛直分布を図-6 に，粒度分布を図-7 に示す．海水面下 2.0m での懸濁粒子の主な粒径(上位 4 クラス)は全地点とも 10 ~ 32  $\mu\text{m}$  の範囲でほぼ一様であり，図-4(b)より植物プランクトンの影響と考えられる．一方，堆積物上 1.0 m 以深での懸濁粒子の主な粒径は地点 A で 8 ~ 25  $\mu\text{m}$ ，地点 B で 4 ~ 16  $\mu\text{m}$ ，地点 C で 5 ~ 12  $\mu\text{m}$ ，地点 D で 8 ~ 20  $\mu\text{m}$  の範囲であり，海水面近傍の粒径と比べ小さい．海底面近傍の高濁度層(図-4(a)参照)の懸濁粒子は海水中の沈降性粒子に加え，堆積物からの比較的粒径の小さな巻き上げ粒子(地点 A では堆積物表層粒子の約 7 割が粒径 5  $\mu\text{m}$  以下)が含まれていると考えられる．堆積物表層の粒径は港奥の地点ほど小さくなる傾向にあり，シルト・粘土( $d=75 \mu\text{m}$  以下)の含有率は，地点 A で 98%，地点 B で 92%，地点 C で 79%，地点 D で 57%であった．

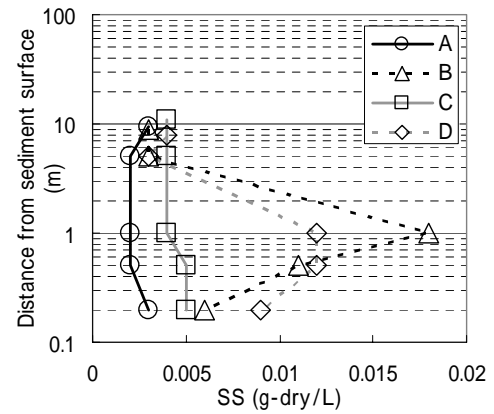


図-6 SS

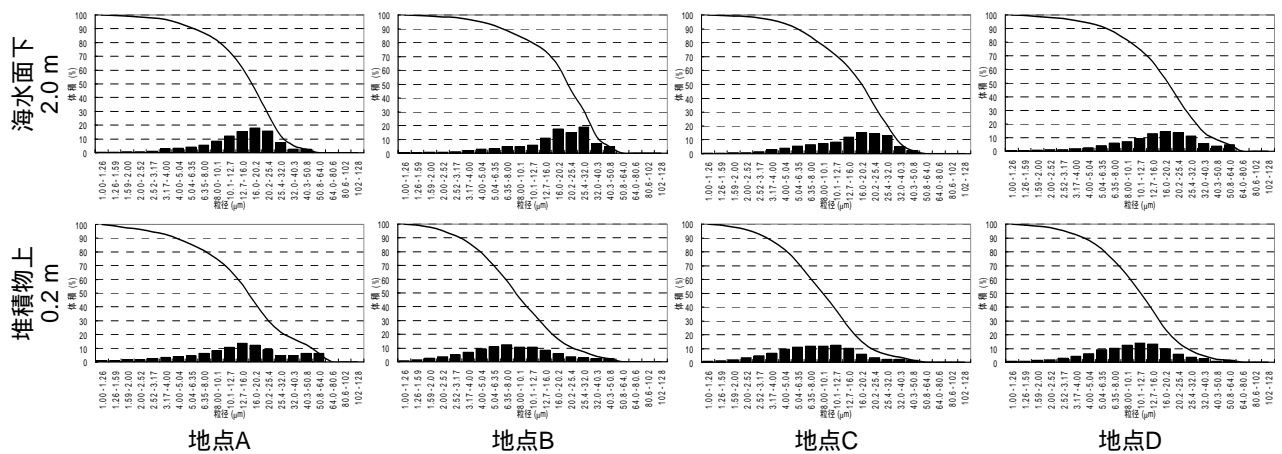


図-7 海水面下2.0m および堆積物上0.2m 層での懸濁物質の粒度分布

海水試料の TOC と TON および C/N 比 (=TOC/TON) を表-1 に示す．C/N 比は全点で約 4 ~ 11 であった．また海水面近傍は海底面近傍に比べ，TOC は大きく C/N 比は小さな傾向がある．これら結果より懸濁粒子は海水面近傍では植物プランクトンが支配的であり，海底面近傍では堆積物からの巻き上げ粒子が混在していることが示唆される．

表-1 海水試料の TOC と TON および C/N 比

| 地点       | TOC (mg/L) |     |     |     | TON (mg/L) |      |      |      | C/N |      |     |      |
|----------|------------|-----|-----|-----|------------|------|------|------|-----|------|-----|------|
|          | A          | B   | C   | D   | A          | B    | C    | D    | A   | B    | C   | D    |
| 水面下2.0m  | 1.7        | 1.6 | 1.6 | 1.4 | 0.30       | 0.33 | 0.31 | 0.23 | 5.7 | 4.8  | 5.2 | 6.1  |
| 堆積物上5.0m | 1.3        | 1.4 | 1.5 | 1.0 | 0.23       | 0.22 | 0.29 | 0.09 | 5.7 | 6.4  | 5.2 | 11.1 |
| 堆積物上1.0m | 1.3        | 1.5 | 1.2 | 1.3 | 0.21       | 0.16 | 0.16 | 0.18 | 6.2 | 9.4  | 7.5 | 7.2  |
| 堆積物上0.5m | 1.3        | 1.5 | 1.1 | 1.2 | 0.17       | 0.16 | 0.14 | 0.16 | 7.6 | 9.4  | 7.9 | 7.5  |
| 堆積物上0.2m | 1.2        | 1.2 | 1.1 | 1.2 | 0.32       | 0.12 | 0.16 | 0.16 | 3.8 | 10.0 | 6.9 | 7.5  |

#### 4. 考察

懸濁態試料には懸濁粒子が含まれている．そのため前処理過程において，懸濁粒子の量が大きくなるに伴い，添加する内標準物質のトリプロピルスズ化合物（TPrT，図-3 参照）が懸濁粒子に吸着することによる TPrT の回収率の低下（過大評価要因），および懸濁粒子からの TBT および DBT，MBT の抽出量の低下（過小評価要因）が懸念される．しかし本研究と同じ抽出溶媒を用いた田尾らの研究<sup>4)</sup>では懸濁態試料においても回収率は良いとしている．本研究での懸濁態試料の前処理に起因する分析誤差は約 2 割以内であった．

全濃度（図-5(a)(b)(c)参照）と溶存態濃度（図-5(d)(e)(f)参照）の差に相当する有機スズ化合物が図-6に示す懸濁粒子に含有されるものとする．懸濁粒子中の含有濃度を図-8(a)(b)(c)に示す．懸濁粒子中のTBT含有濃度は地点Aの堆積物上1.0 mを除くと海水面近傍および海底面近傍で大きくなる傾向がある（図8-(a)参照）．この理由は，海水面近傍はTOC含有量の豊富な植物プランクトンに溶存態TBTが多く吸着することが，海底面近傍ではTBT含有濃度が大きな堆積物粒子が巻き上げられた影響が考えられる．

DBTの溶存態濃度および懸濁粒子中の含有濃度はともにTBTのおよそ10倍であり（図-5(d)(e)，図-8(a)(b)参照），TBTの分解のみではDBTの存在量が説明できない<sup>5)</sup>．したがって陸域からDBTが新たに供給されている可能性が疑われる．田尾ら<sup>4)</sup>は瀬戸内海におけるDBTの新たな供給源としてプラスチック安定剤としての使用を挙げており，名古屋港においても同様の供給源がある可能性が指摘できる．

MBTの溶存態濃度および懸濁粒子中の含有濃度の水深方向の濃度分布はそれぞれDBTと類似の形状となっている（図-5(e)(f)，図-8(b)(c)参照）．この理由はDBTの分解がMBTの濃度に強く影響しているためと考えられる．

さらに海水中の分配係数 $K_d$ （=懸濁粒子中の含有濃度（図-8(a)(b)(c)）/海水中の溶存態濃度（図-5(d)(e)(f)））を図-9(a)(b)(c)に示す．TBTとMBTは，DBTに比べ $K_d$ がやや大きく

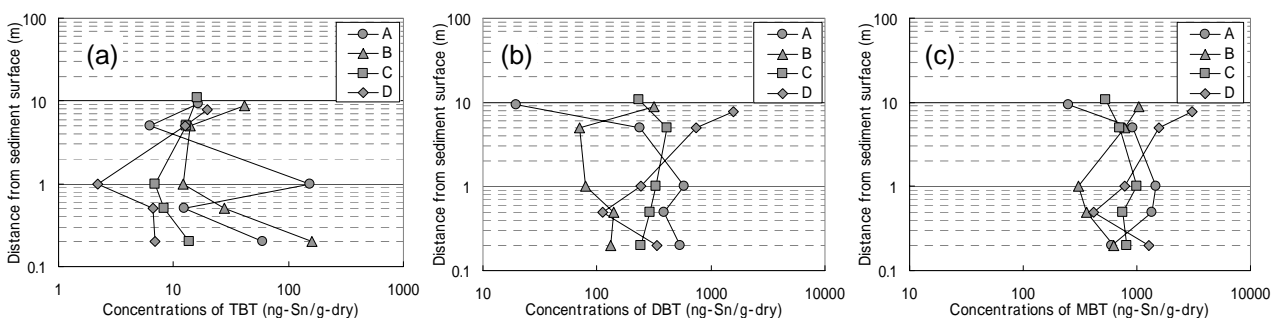


図-8 懸濁粒子中の含有濃度：(a)TBT，(b)DBT，(c)MBT

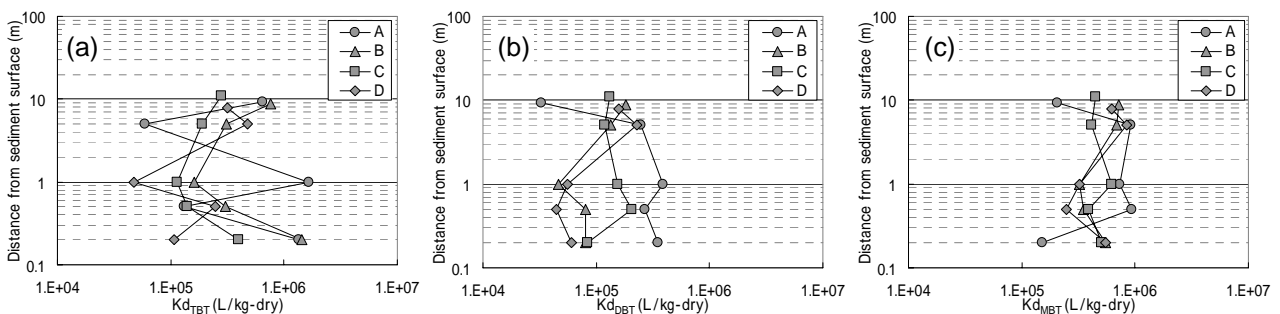


図-9 海水中の分配係数 $K_d$ ：(a)TBT，(b)DBT，(c)MBT

粒子態として存在しやすいことを示唆している。この理由は、粒子への主な吸着形態がTBTはブチル基が3つあることによる疎水結合、MBTは3価のイオンとなることによるイオン結合であり、強い結合力を有する。一方DBTはいずれの結合形態も有するものの、それぞれの結合力は弱くTBTやMBTと比べ溶存態として存在しやすいと考えられる。これはDBTの全濃度と溶存態濃度の差がTBTやMBTと比較して小さいことから示唆できる(図-5(b)(e)参照)。

TBTおよびDBTは疎水性が強く、TOC含有量と相関が高い<sup>5)</sup>。海水試料中の懸濁粒子のTOC含有量(図-6と表-1より算出)とTBTおよびDBTの分配係数Kd(図-9(a)(b)参照)の関係を図-10にプロットで示す。併せて堆積物試料のTOC含有量と分配係数Kd(=堆積物粒子中の含有濃度/間隙水中濃度)の近似式<sup>5)</sup>と既往の室内吸着実験等の成果を取りまとめたMeadorの式<sup>6)</sup>を点線で示す。ただし、堆積物試料のlogTOCは-1.3以下と海水試料と比べ低く、TBTおよびDBTのlogKdは約5以下であった<sup>5)</sup>。

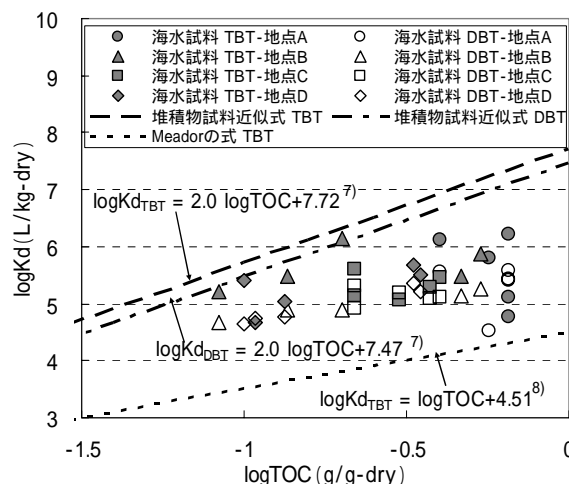


図-10 TOC含有量と分配係数Kdの関係

海水試料のKdはTBTおよびDBTとも全点において、Meadorの式に比べ大きい。この理由は室内実験と現地調査の差であり、実環境では室内実験に比べKdが1オーダー程度大きくなる<sup>5)</sup>。また海水試料のKdは堆積物試料のKd(logKd<約5)と比べ同等以上であるものの、近似式によりlogTOCの大きな海水試料を推定した値よりは小さい。この理由は、TBTでは第一に堆積物中に塗料片が含まれている可能性があり、堆積物試料のKdはみかけ上大きくなり、これを基に近似式を導出していることが考えられる。第二に植物プランクトンへの吸着のために懸濁粒子中の含有濃度が大きくなるものの、比較的未汚染(生産されたばかり)の植物プランクトンも存在するために懸濁粒子全量に対する含有濃度は低くなり、その結果海水試料のKdは小さくなることが考えられる。一方DBTでは、陸域から新たに供給され、大部分が溶存態として存在するためKdが小さくなったと考えられる。

## 5. 結論

本研究では、名古屋港の海水中での有機スズ化合物(TBT, DBT, MBT)の濃度分布を測定し、存在形態や溶存態濃度と懸濁粒子中の含有濃度の分配特性について考察した。その結果、TBTの存在量はDBTに比べ1オーダー小さく生態影響は減少傾向にあるものの、DBT濃度は増加する可能性があり注意深く監視を行う必要があることが示唆された。またTBTおよびMBTは懸濁粒子に吸着して存在する割合が大きいことを確認した。さらに懸濁粒子中のTBT含有濃度は、特に海水面近傍および海底面近傍が大きくなる可能性を指摘した。この理由として、海水面近傍では植物プランクトンへの吸着が、海底面近傍では堆積物からの巻き上げ粒子の影響を受けることを示した。また海水試料の分配係数Kdは、堆積物試

料のKdよりは同等以上であるものの、堆積物試料のKdを用いた近似式により推定した値より小さくなった。

堆積物中の挙動は間隙水の移流・拡散が遅いため平衡状態として取り扱うことが可能であるが、海水中の挙動は一般的に非平衡な状態と考えられる。したがって、海水中の有機スズ化合物をはじめとする疎水性化学物質の挙動を推定するためには、植物プランクトンや巻き上げ粒子などの非定常的な挙動を定量化した上で、それぞれに対する吸脱着速度を考慮して海水中の溶存態濃度および懸濁粒子中の含有濃度を推定することが推定精度の向上のためには重要であることを指摘した。今後の課題として、植物プランクトンの生産の定量化や、海底面近傍での微粒子の巻き上げに関する知見の整理、吸脱着速度を検証する実験等が挙げられる。

## 参考文献

- 1) 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。
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 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*，**9**(3)，pp.661-671，1999.
- 5) 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.
- 6) Meador, J. P. : Predicting the fate and effects of tributyltin in marine systems , *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **166** 1-48(2000) .