

**～ 付録 8 ～**  
**公表審査会の**  
**配布資料**

# 港湾域における有機スズ化合物の 環境動態に関する研究

博士論文の構成と発表内容

1. 研究背景
2. 既往の研究
3. 鉛直モデル
4. 吸着実験
5. 現地調査
6. 溶出モデル
7. まとめ

環境マネジメント専攻

D2 山崎 智弘

東洋建設(株) 技術本部

環境エンジニアリング部

指導教員 益永教授

# 研究背景

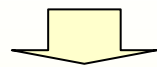
**TBT (tributyltin compounds:トリブチルスズ化合物)**

有機スズ化合物の一種

内分泌かく乱物質, 生態系への悪影響が懸念

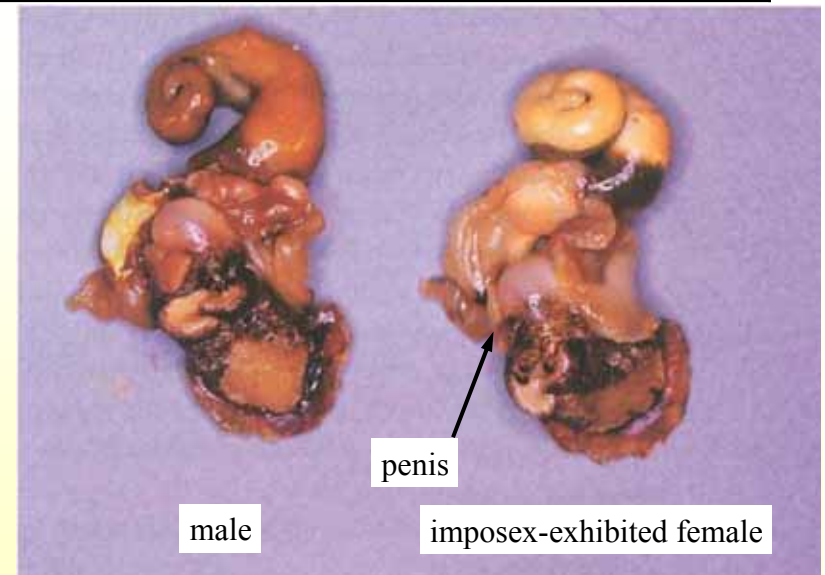
生態毒性の報告例:

対象生物	曝露条件	期間	影響
メダカ	1.0 $\mu$ g-TBTO / g-weight /day	3週間	産卵頻度・卵生存率の低下
イボニシ(メス)	1.0 ng-TBTCl / L-water	3ヶ月	インポセックスの出現



国土交通省や環境省:

環境中濃度の実態調査  
(経年的なモニタリング調査)  
を実施

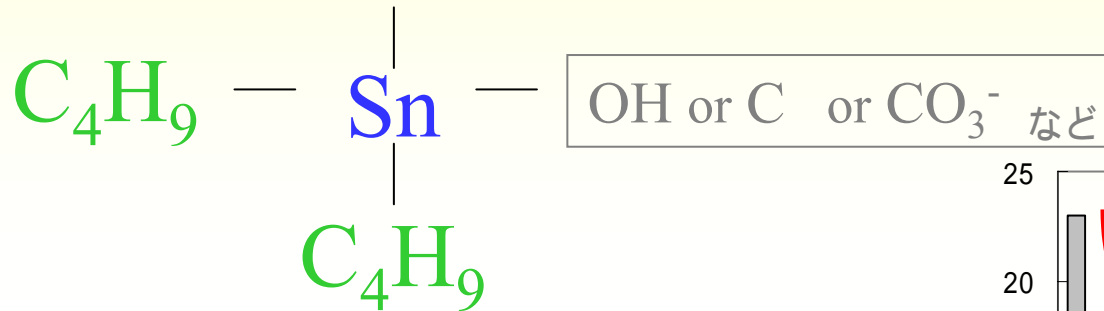


Male and imposex-exhibited female of the rock shell (*Thais clavigera*) (from NIES Annual Report, 1999)

# 研究背景

## TBT(トリ-ブチルスズ化合物)

TBTの構造  $C_4H_9$



使用時期: 1960年代半ば ~ 1990年代

用途: 主に船舶や漁網の防汚剤

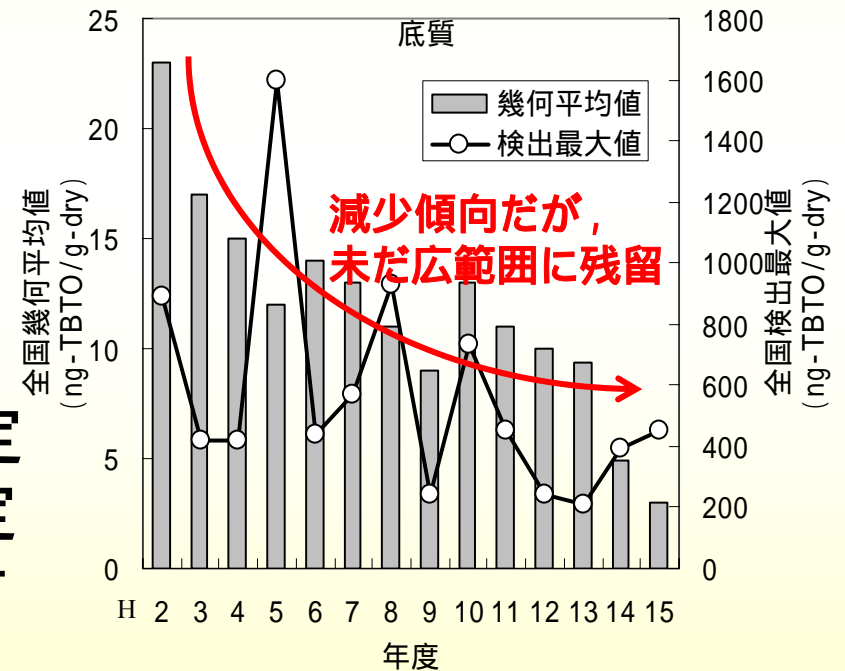
規制: 1990年 化審法 第一種特定  
化学物質にTBTOを指定

1992年 船舶塗料使用自粛

1997年 製造中止

1998年 内分泌かく乱物質に指定

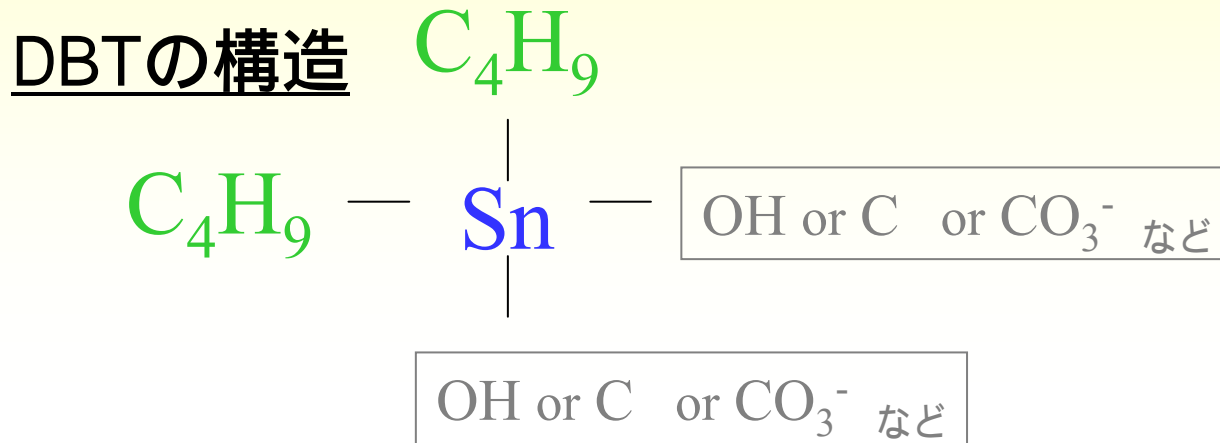
現状: 国内の数多くの港湾堆積物から高濃度のTBTが検出




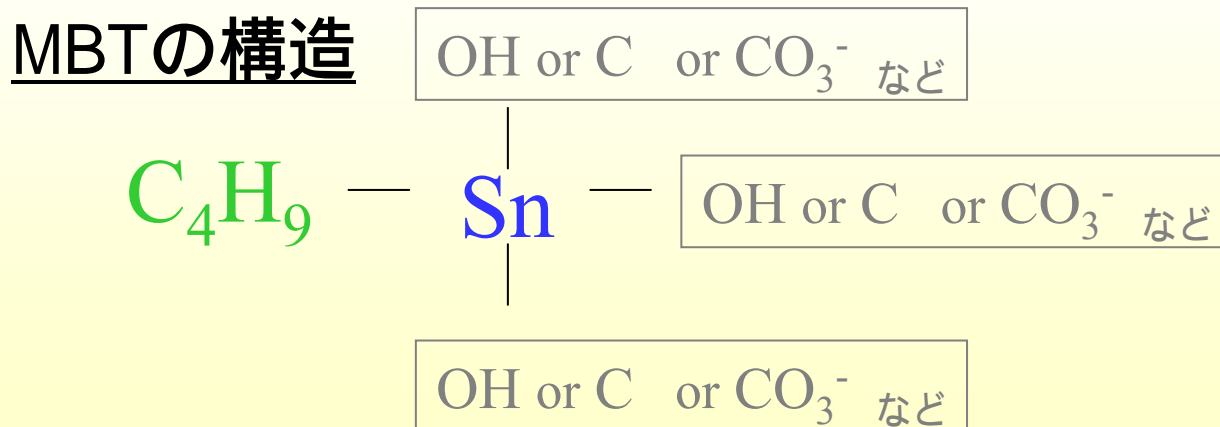
環境省モニタリング調査結果  
[www.env.go.jp/chemi/kurohon/](http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/)

# TBTの分解物

## DBT(ジ-ブチルスズ化合物)



## MBT(モノ-ブチルスズ化合物)



ブチル基の減少により、毒性・疎水性が低下

# 研究背景

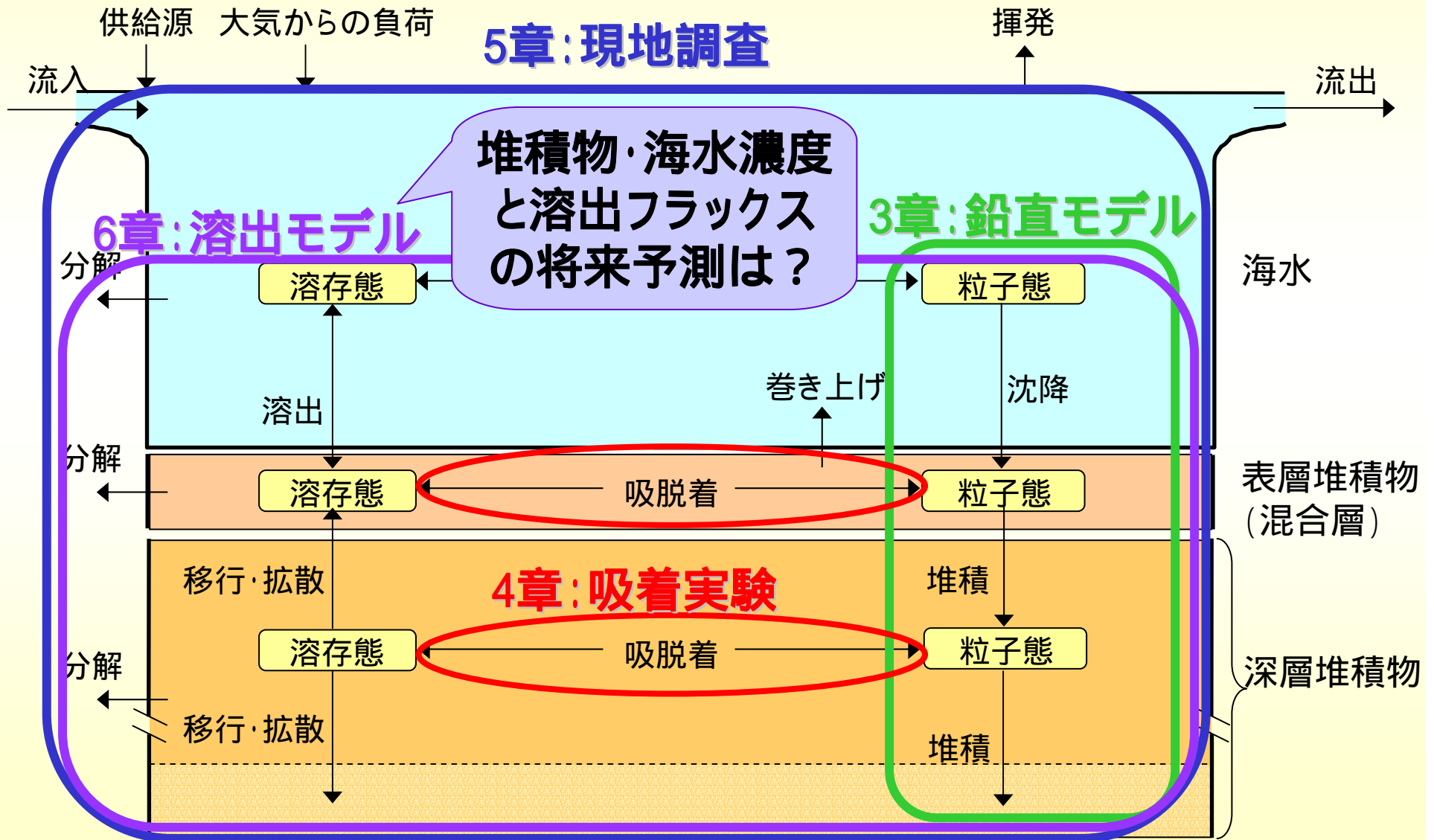
## その他の生態毒性の報告例

水中濃度		藻類	二枚貝	巻貝	甲殻類	魚類
0.1 ppt	=ng/L		TBT 遊泳阻害(幼生)			
1			TBT 殻形態異常(成体) TBT 足糸発達障害(成体)	TBT インボセックス		
10		TBT 細胞分裂抑制 TBT 細胞静止	TBT 成長抑制(成体) TBT 摂食速度減少(幼形) TBT 胚異常(胚) TBT 産卵影響(成体) TBT 酸素消費阻害(幼形)	TBT 卵巣発達阻害		TBT 胸腺萎縮
100			TBT 殻肥大化(成体) TBT 産卵阻害(成体) TBT リンパへ悪影響(成体)		TBT 脚発生停滞 TBT 形態異常	TBT 成長阻害 TBT 生殖腺発達阻害 TBT 赤血球数減少 TBT 組織破壊 TBT 生残率減少
1 ppb	=μg/L	TBT 致死 TET 成長阻害	TBT 致死(幼生) TBT 致死(成体)		TBT 致死 TChT 致死	TBT 忌避行動 TBT 致死 TET 生理影響
10		DBT 成長阻害 TPrT 成長阻害 TMT 致死 TPrT 基礎生産阻害		TPrT 繁殖能攪乱 TPrT 致死(成体・卵)	TPrT 致死 TET 致死 TMT 致死	
100		TET 基礎生産阻害	DBT 致死		DBT 致死	TET 致死
1 ppm		DBT 基礎生産阻害				TMT 発生影響
10	=mg/L					
100				TOT 致死	TOT 致死	

日本造船協会:有機スズ系防汚剤の使用規制に関する調査研究, RR-E102, 平成14年度報告書, 2003.

# 環境動態を把握するための研究項目

1章: 研究背景, 2章: 既往研究

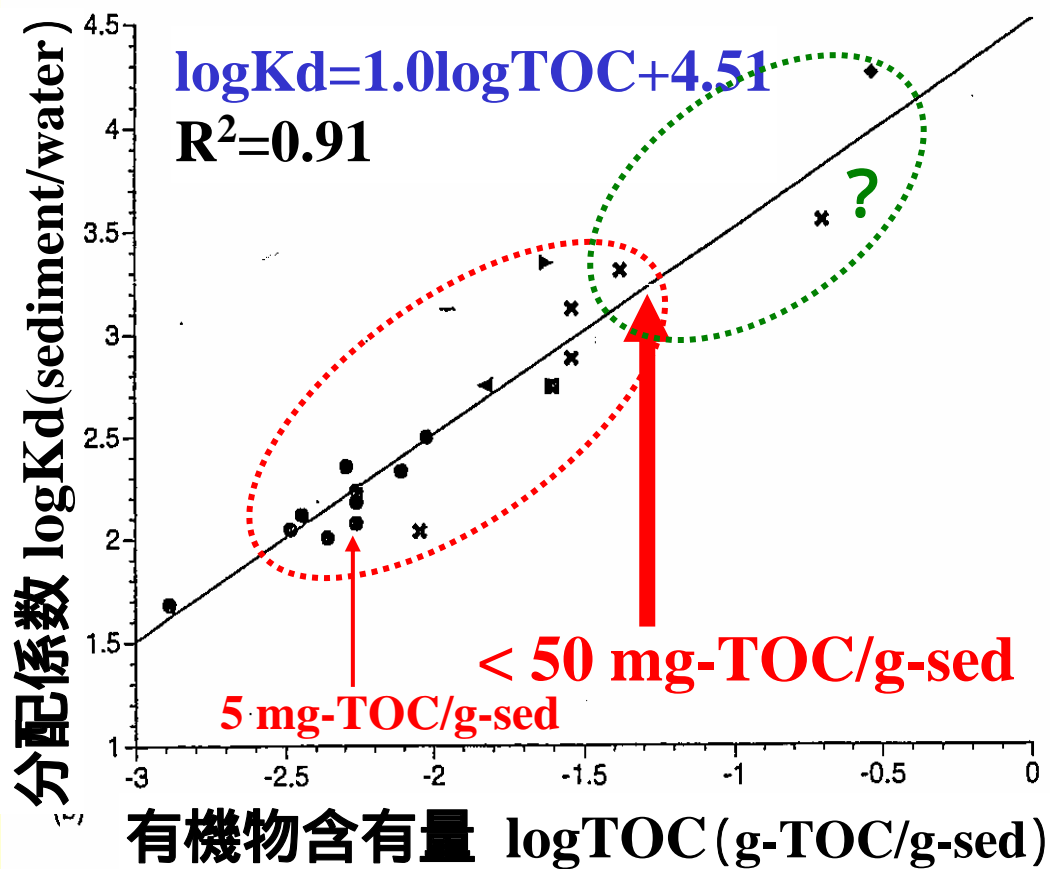


# 既往の研究

1970's : フランスで牡蠣の石灰化現象

1980's後半 ~ 1990's前半 : 物性, 生体毒性, 生物濃縮, **吸脱着実験**

1990's ~ 2000's : コンパートメントモデルによる将来予測



有機物含有量と分配係数の関係 (Meador, 2000)

有機物を豊富に含む  
懸濁物質や港湾堆積  
物のデータが少ない。  
TOCの2乗で影響!  
室内実験の結果を含  
んでいる。

実海域での様々な  
環境要因(塩分やpH,  
吸着競合物質など)が  
反映されていない。  
Kdは1~2オーダー上昇!

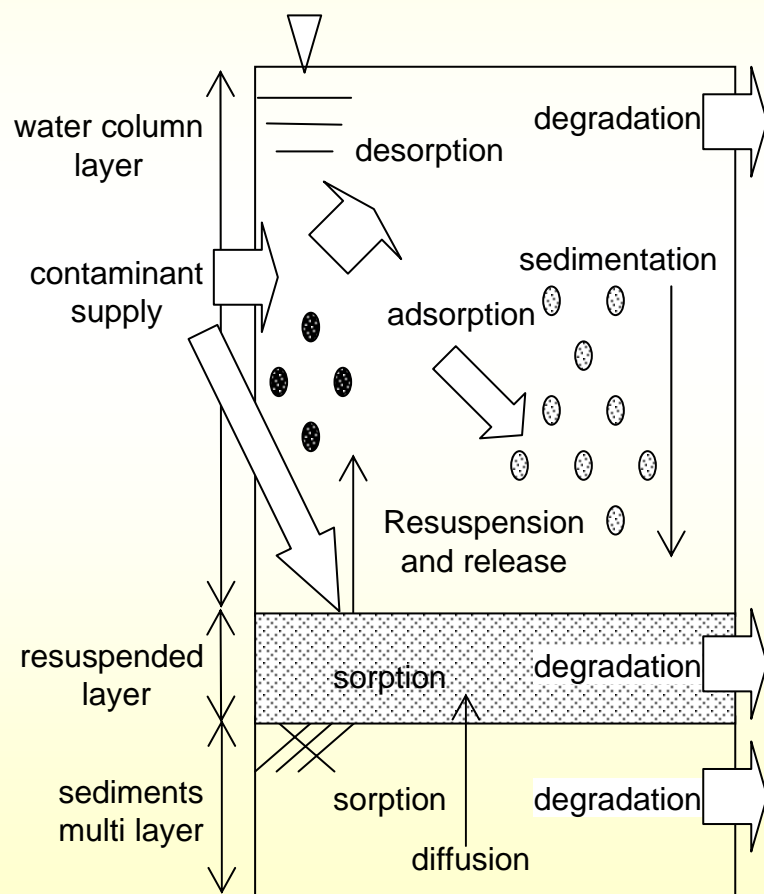


# 既往の研究

1970's : フランスで牡蠣の石灰化現象

1980's後半 ~ 1990's前半 : 物性, 生態毒性, 生物濃縮, 吸脱着実験

1990's ~ 2000's : コンパートメントモデルによる将来予測



渡辺ら (1992) モデル

分配係数 $K_d$ を有機物量によらず各層で一定としている。  
有機物量で $K_d$ は変化

汚染堆積物以外に主眼が置かれている。

規制で新たな供給は減少

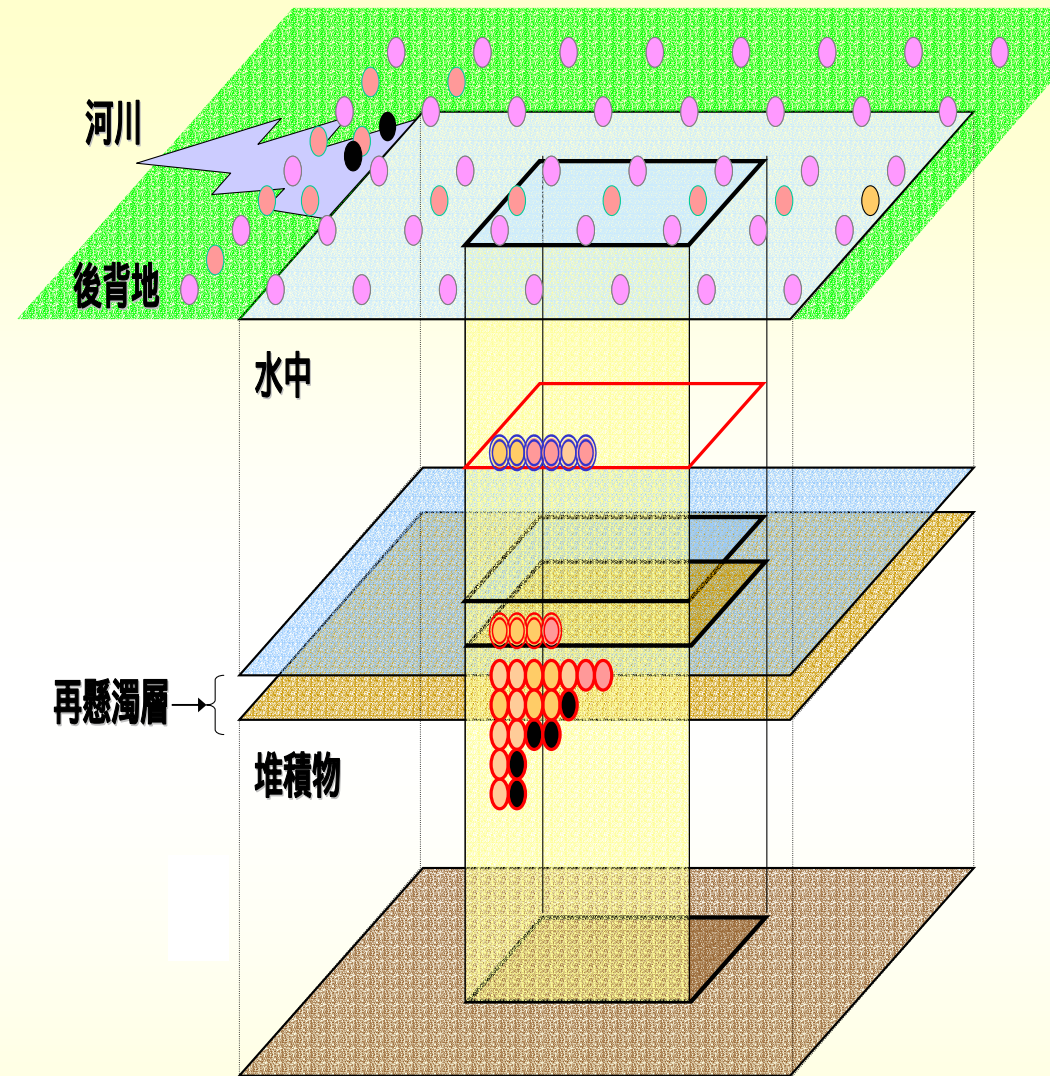
現在の汚染源である港湾堆積物を中心とした挙動が不明。

毒性の高いTBTが対象であり、濃度の高いDBTの挙動は不明。

DBTも規制対象となりえる

- 1.研究背景
- 2.既往研究
- 3.鉛直モデル
- 4.吸着実験
- 5.現地調査
- 6.溶出モデル
- 7.まとめ

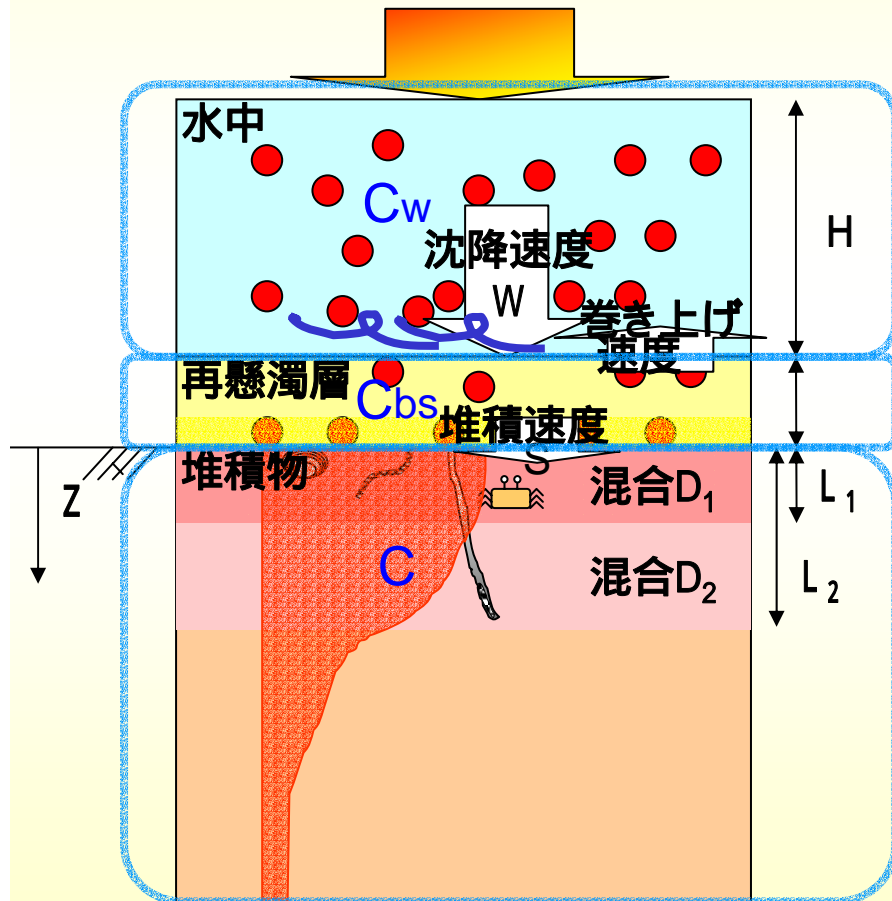
考慮すべき  
スキームと  
パラメータは？



海岸工学論文集, 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, 第51  
巻, pp.976-980, 2004. 他2論文

# 鉛直モデルの概要

供給量Q: 観測地点へ換算した供給量  
(河川流域での滞留効果を考慮)



物質固有の  
パラメーター

水中の基礎式

$$H \frac{\partial C_w}{\partial t} = -WC_w + \alpha C_{bs} + Q \quad \dots (1)$$

再懸濁層の基礎式

$$\delta \frac{\partial C_{bs}}{\partial t} = WC_w - \alpha C_{bs} - SC_{bs} \quad \dots (2)$$

堆積物内の基礎式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - S \frac{\partial C}{\partial z} - \lambda C \quad \dots (3)$$

場所と粒子により決定する  
堆積パラメーター

ここに,  $\lambda$  は壊変・分解定数

# 堆積パラメータの設定

## 対象場所と物質

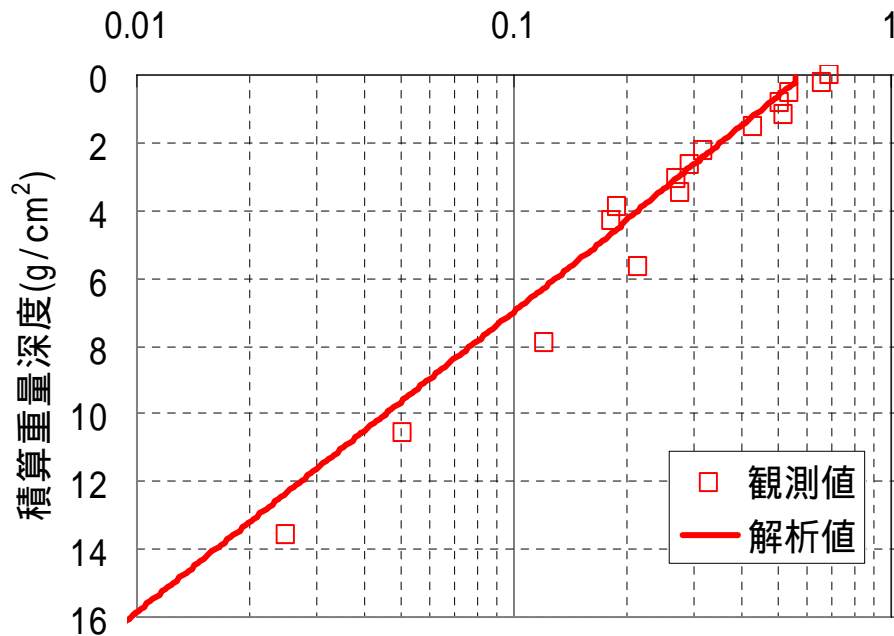
場所：宍道湖・中海

物質：Pb-210ex  
および Cs-137

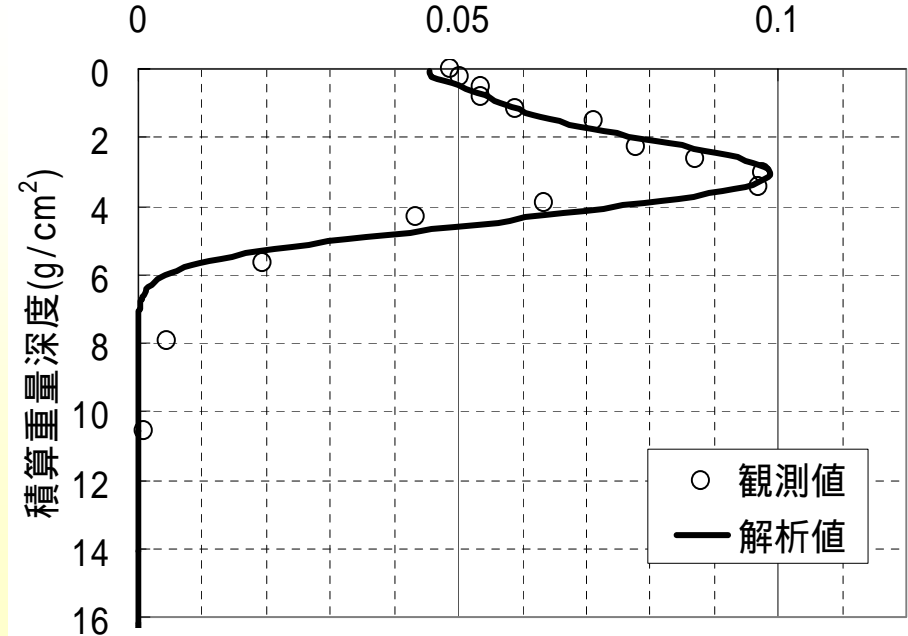
観測日：1994.10



Pb-210ex濃度(Bq/g)



Cs-137濃度(Bq/g)



## 鉛直モデルの成果

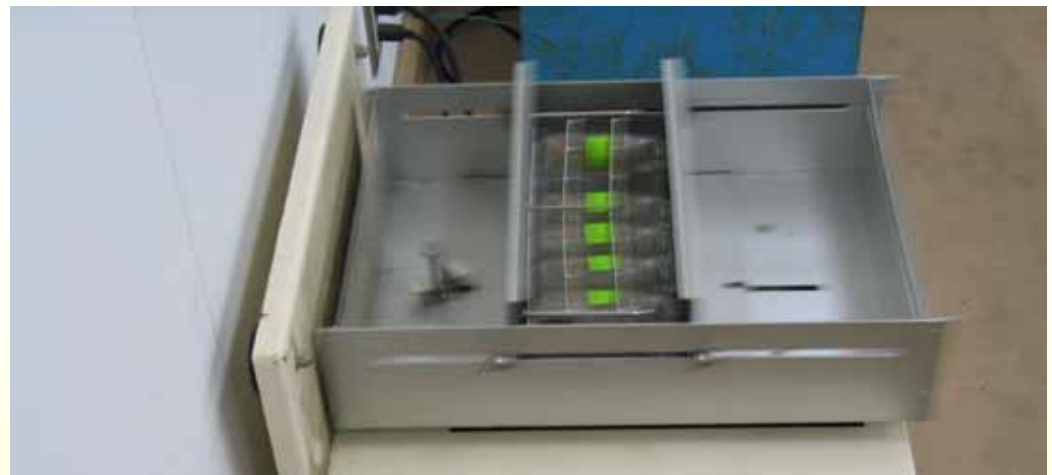
堆積物の粒子濃度を再現するスキームは、  
再懸濁層  
堆積物表層の生物混合層  
を考慮する必要がある。

堆積パラメータ(再懸濁層厚、堆積速度 $S$ 、混合係数 $D$ )の設定方法を提案

再懸濁層は、化学物質の貯留効果があることを確認

- 1.研究背景
- 2.既往研究
- 3.鉛直モデル
- 4.吸着実験
- 5.現地調査
- 6.溶出モデル
- 7.まとめ

港湾域での吸着  
を支配する  
環境因子は？



水環境学会論文集, 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), 投稿予定, 2006. 他1論文

# TBT化合物の吸着機構

(at pH7.0 , 塩分0‰ , 競合物質なし , 温度20 , 粘土鉱物pHo=6)



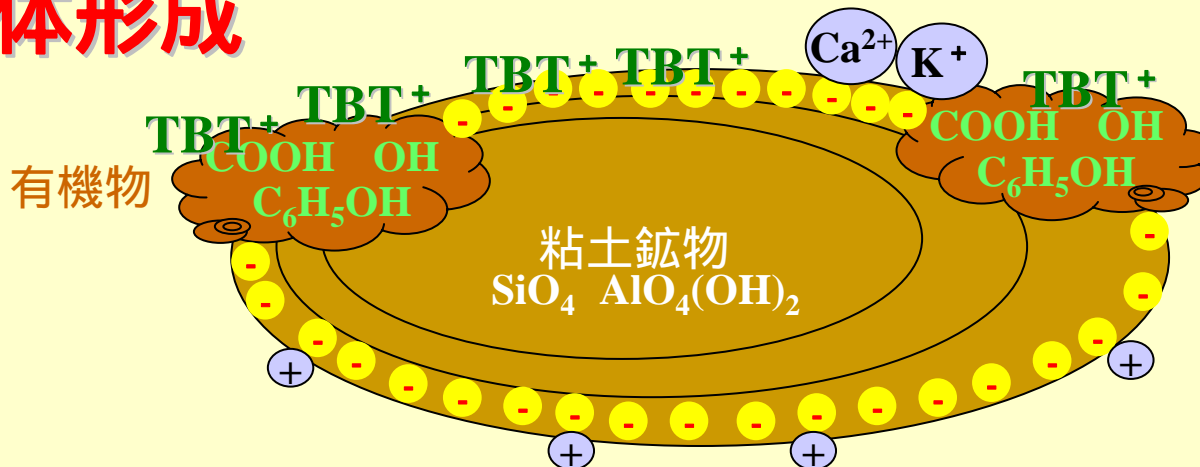
TBTはpHにより存在形態が異なります。  
粒子もpHにより帯電が異なります。

溶液中のTBTカチオンが粒子に結合します。

粒子態

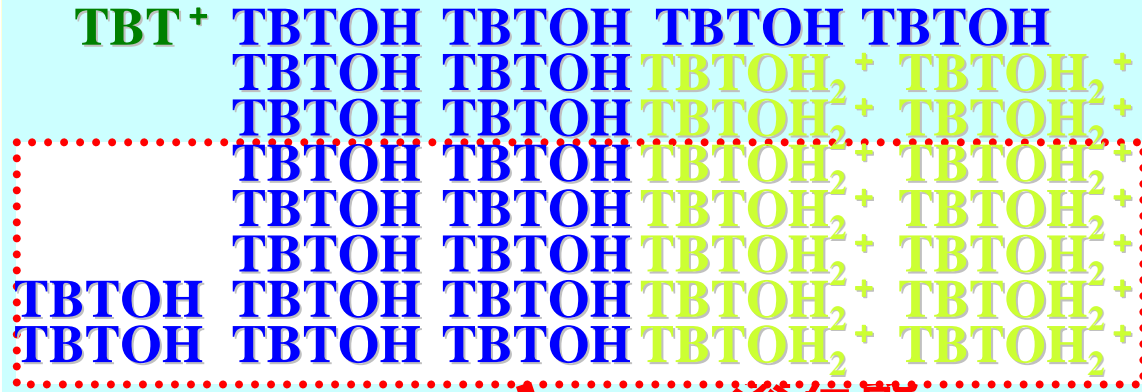
イオン結合

錯体形成



# TBT化合物の吸着機構

(at pH7.0, 塩分0‰, 競合物質なし, 温度20, 粘土鉱物pH<sub>0</sub>=6)

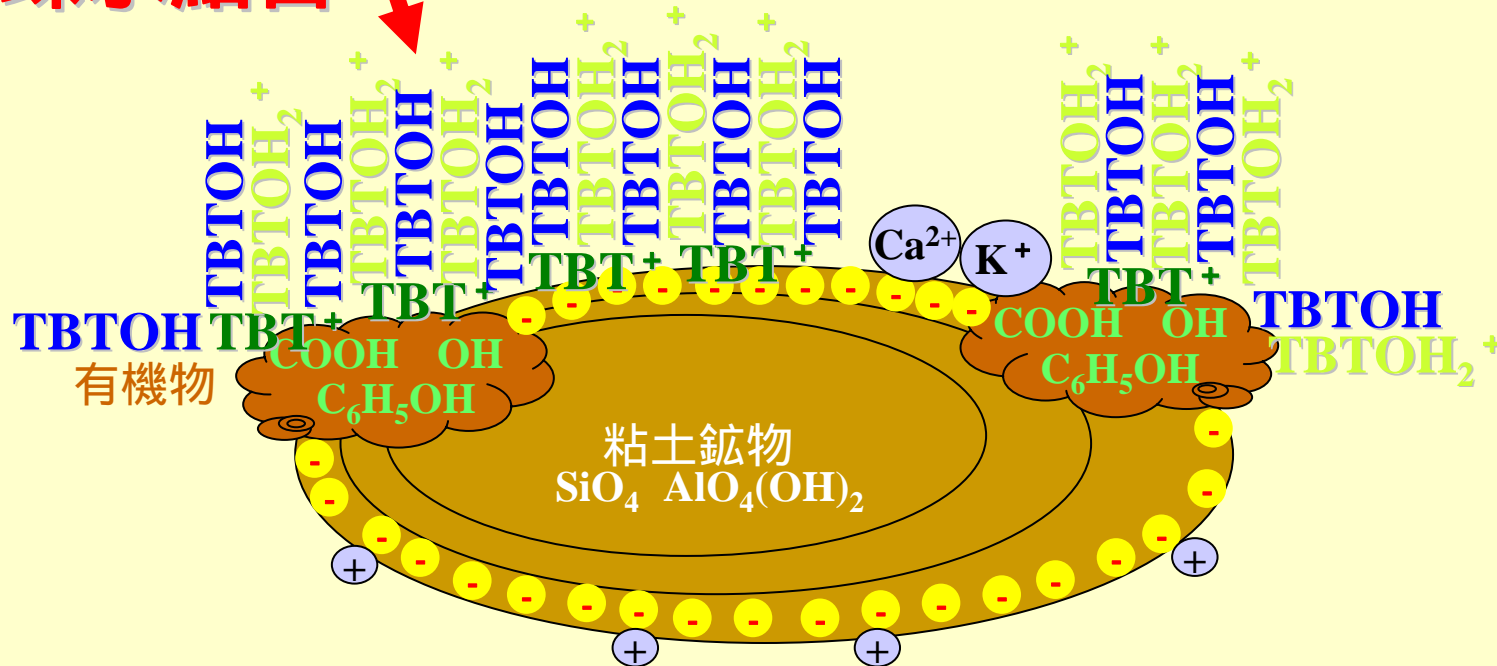


溶存態

さらに有機物や結合したTBTカチオンに, 他のTBT化合物が結合します.

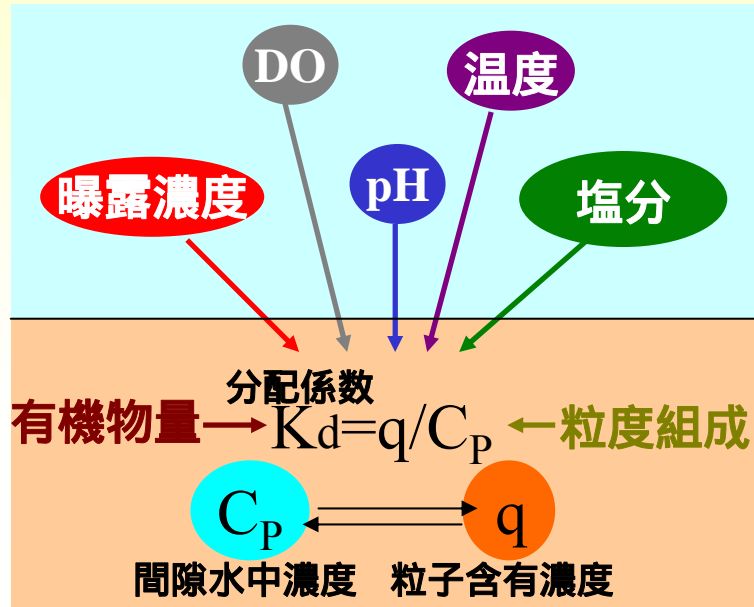
疎水結合

粒子態





# 実験概要



# 実験条件

純水40mL

塩分 0 ~ 30%

DO80%

pH5 ~ 8

曝露濃度 0 ~ 1000  $\mu\text{g-Sn/L}$

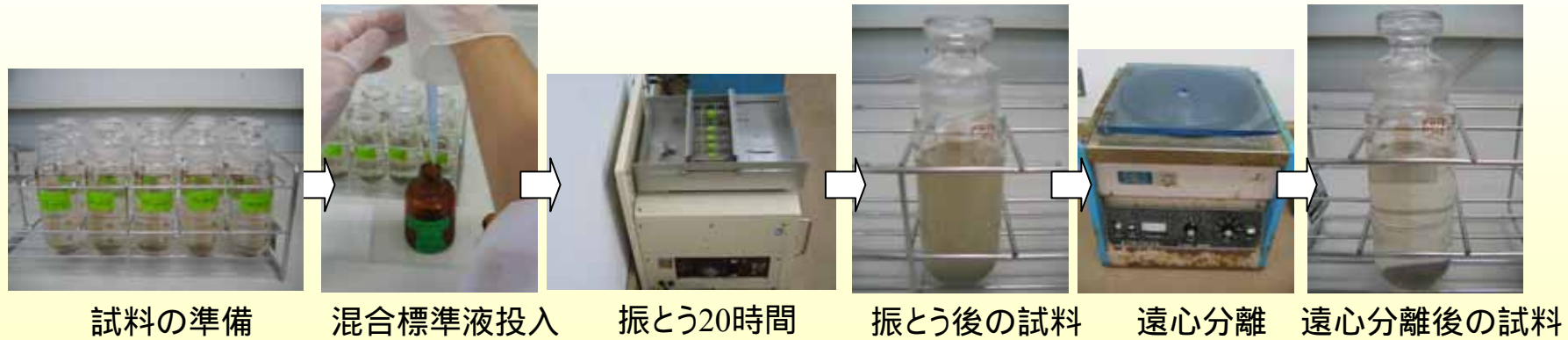
温度 (10 ~ 30 )

単独系(TBTのみ)

混合系(MBT,DBT,TBT)

堆積物 0.04(港湾堆積物) ~ 5(砂)g  
TOC 0 ~ 77.7mg/g-dry

# 実験手順

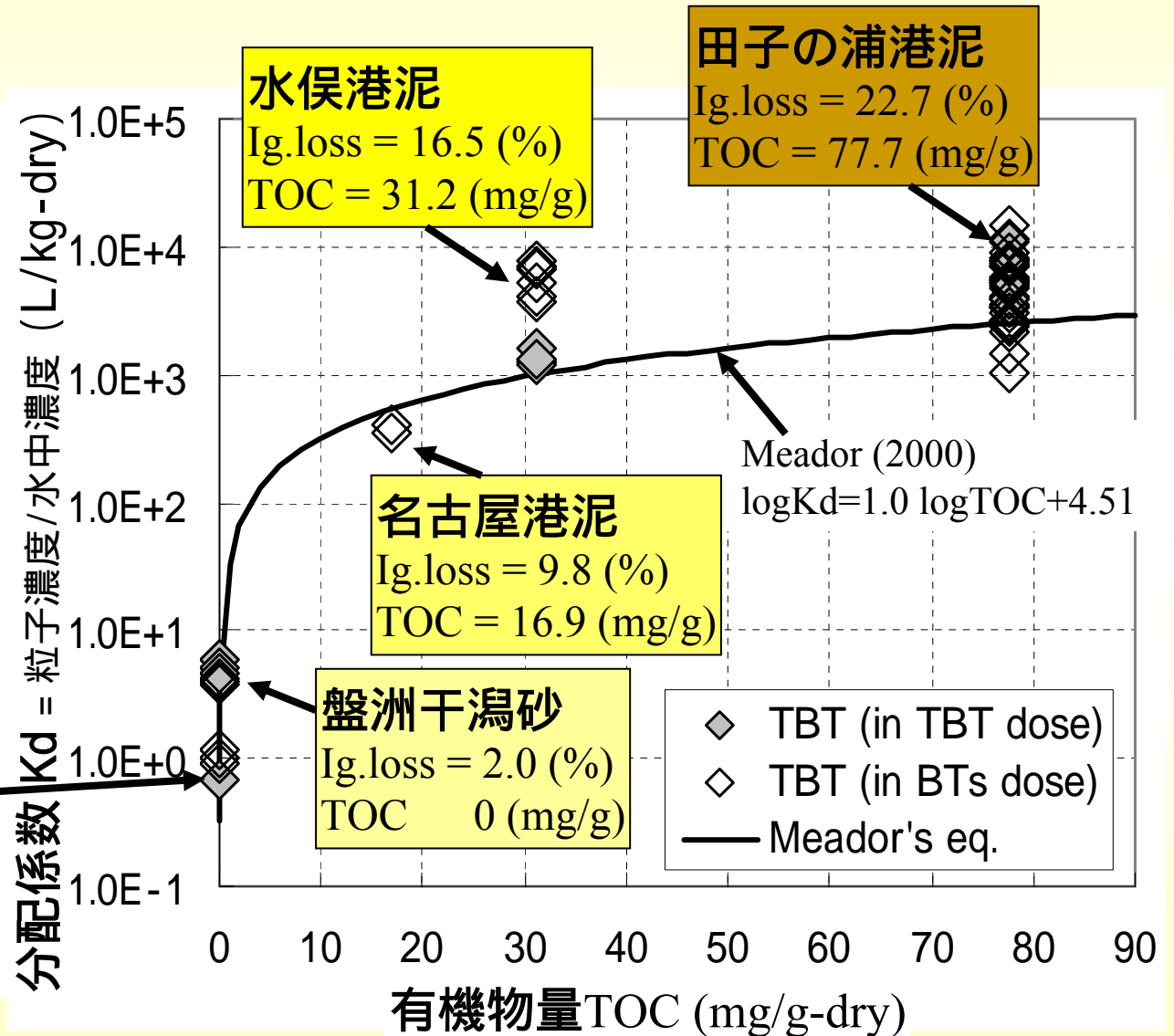


⇒ 前処理(水試料・堆積物試料) ⇒ 分析

# 有機物量の影響

Exp. No.	6
堆積物名	豊浦標準砂 盤洲干潟砂 名古屋港泥 水俣港泥 田子の浦港泥
堆積物質量 (g-dry)	0.04 ~ 5.0
TOC (mg/g-dry)	0 ~ 77.7
水容量 (mL)	40
曝露物質	TBT or BTs
曝露濃度 (μgSn/L)	500
温度 ( )	室温
塩分 (‰)	0
pH	7

**豊浦標準砂**  
Ig.loss = 0.4 (%)  
TOC 0 (mg/g)



## 吸着実験の成果

港湾堆積物へのTBTの吸着は、

有機物への吸着(疎水結合)が支配的。

DBTが共存すると、有機物種によって、  
阻害要因になったり、多層吸着を助長  
させる要因となる。

有機物が豊富な堆積物では、

- ・ 高温ほど吸着する。
- ・ 塩分およびpHの影響は小さい。

- 1.研究背景
- 2.既往研究
- 3.鉛直モデル
- 4.吸着実験
- 5.現地調査
- 6.溶出モデル
- 7.まとめ

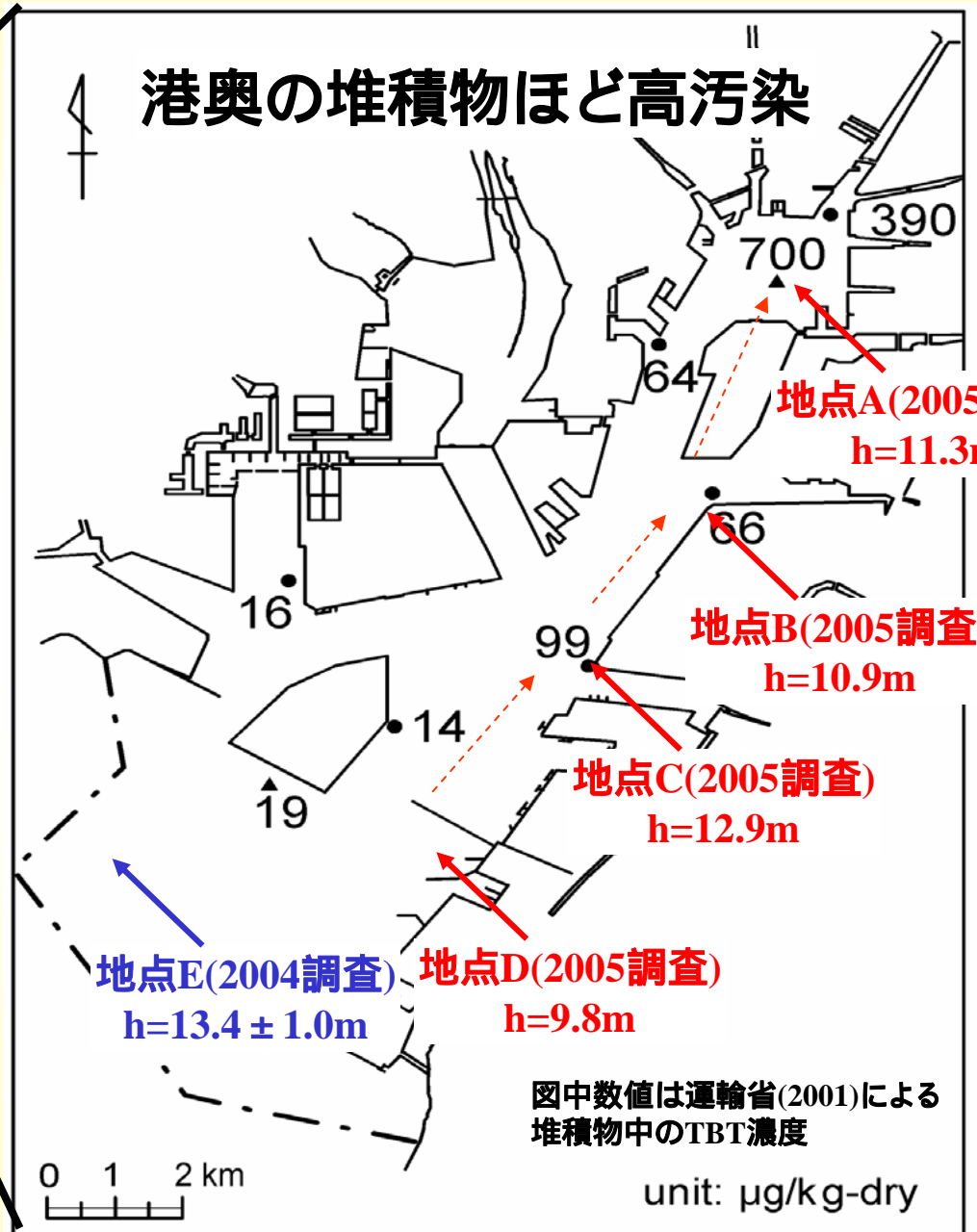
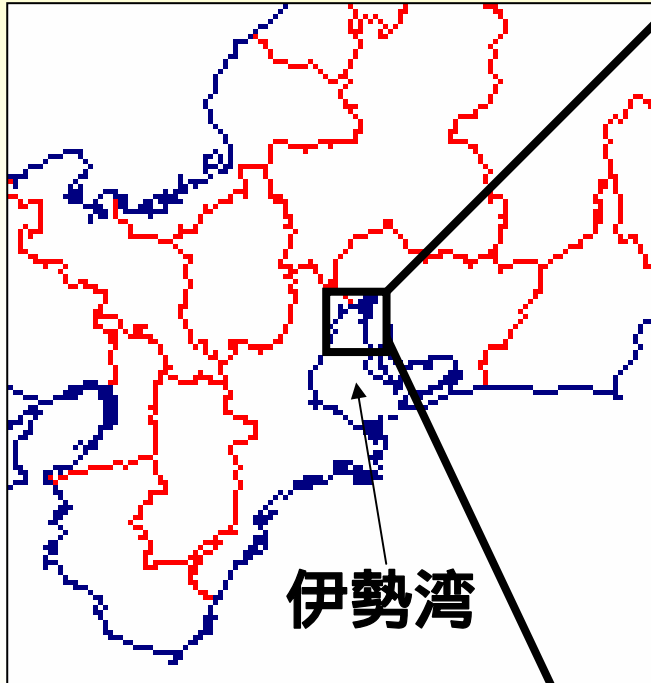
実際の港湾域の  
濃度分布特性と  
フラックスは？



**海岸工学論文集**, 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, 第52巻, pp.971-975, 2005.

**土木学会論文集**, 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, vol62, No.3, 2006. 他3論文

# 調査場所：名古屋港



2004.9/28 (大潮)  
定点調査：地点E

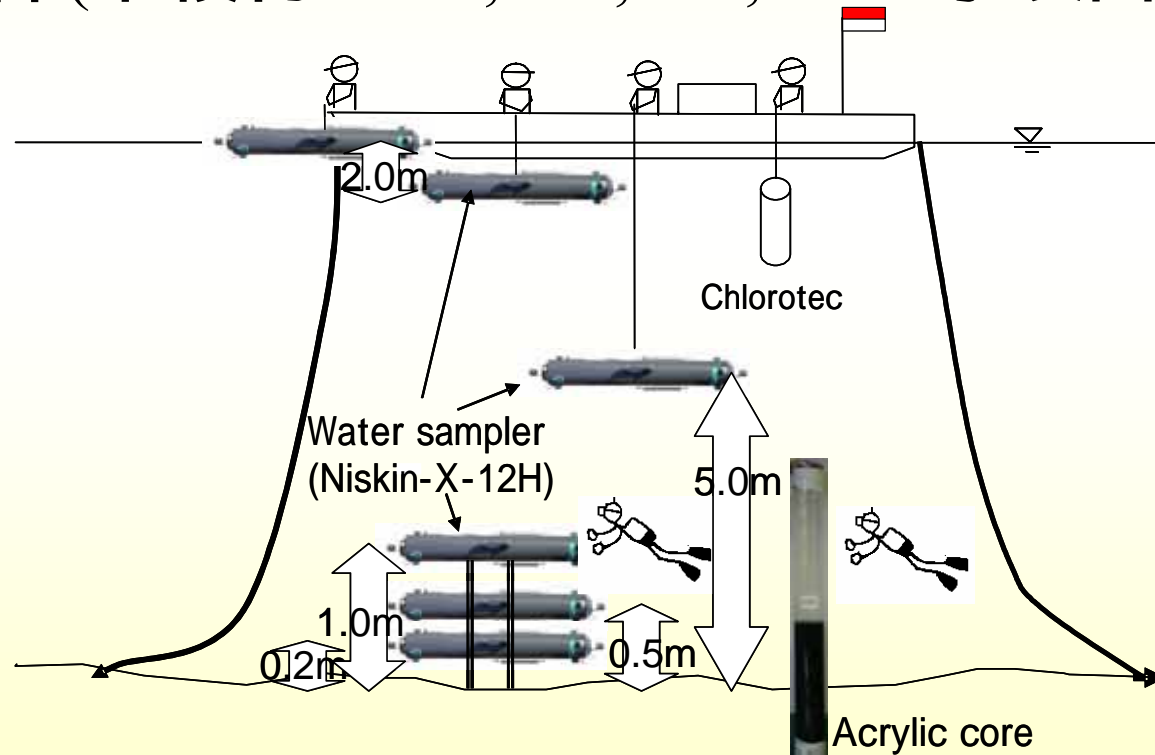
2005.9/26 (小潮)  
縦断調査：地点A ~ D

## 採水

ニスキンX採水器(12H型, テフロン加工)



深度: 6層 (堆積物上0.2, 0.5, 1.0, 5mと水表面, 水面下 2m)



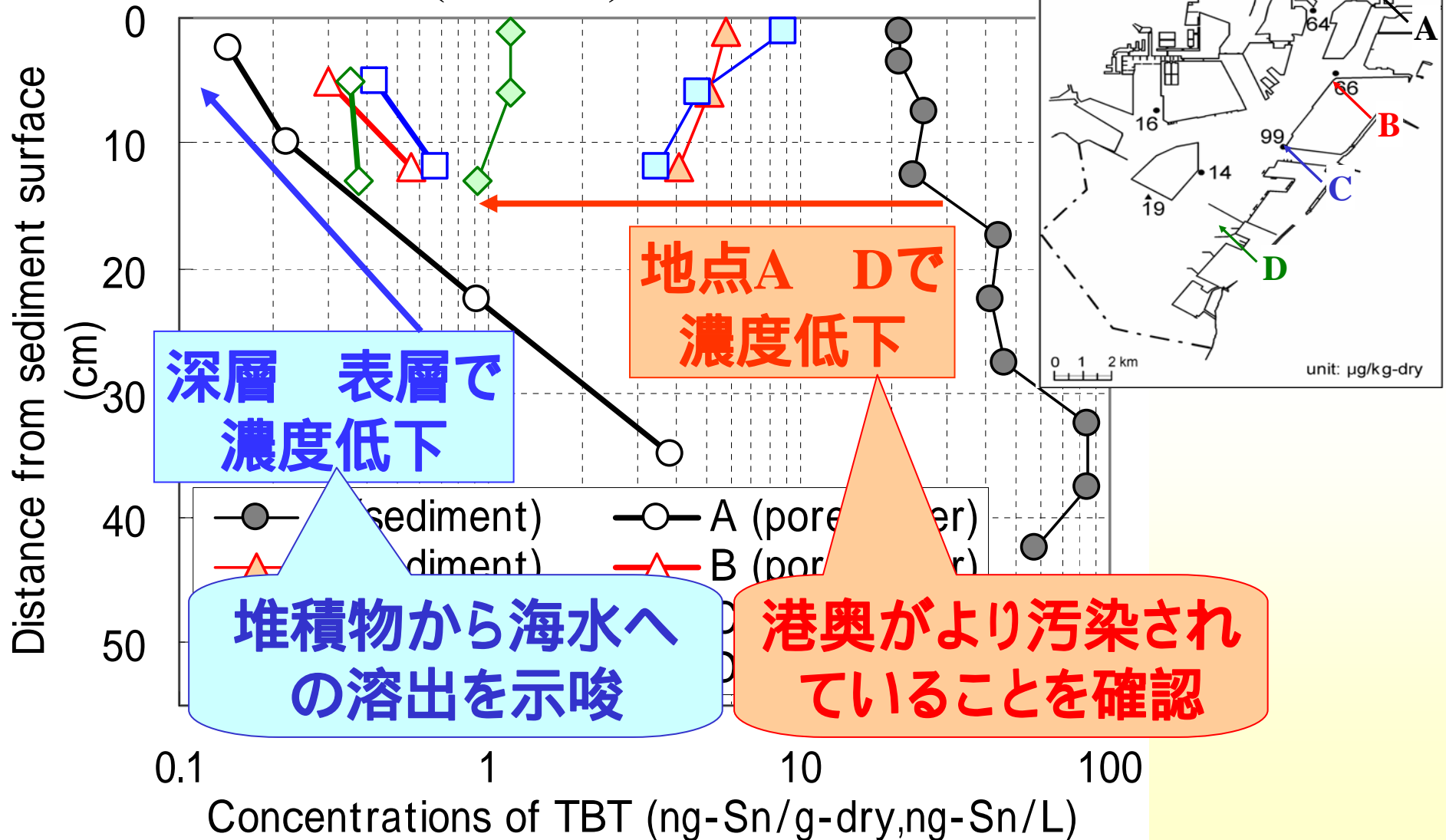
## 採泥

堆積物表層約20 ~ 40cm

# 分析結果(試料:堆積物,物質:TBT)

粒子含有濃度(塗り潰し)

間隙水中濃度(白抜き)



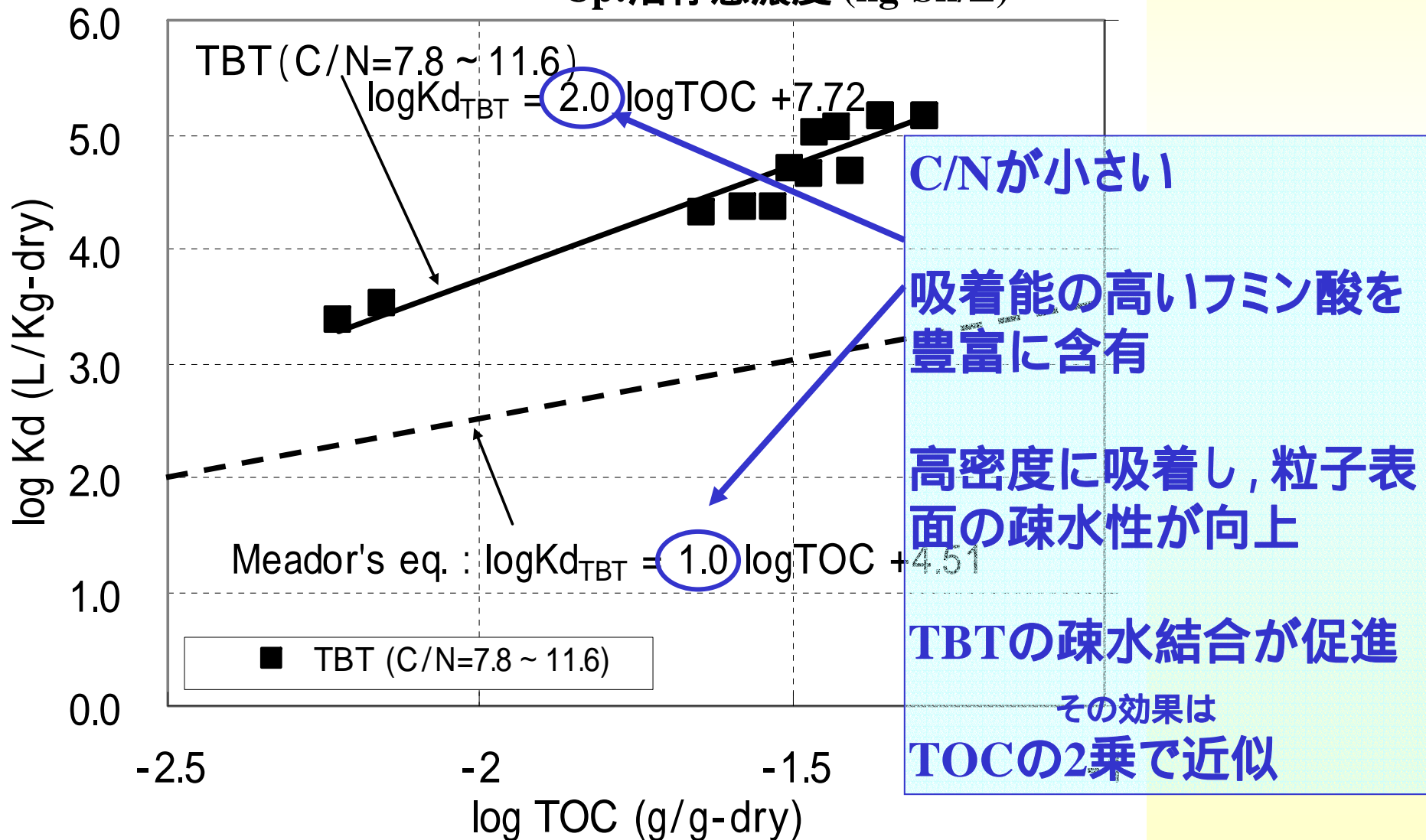
# 分配係数Kd と TOC含有量 (試料:堆積物)

$$K_d = q / C_p$$

K<sub>d</sub>:分配係数 (L/kg-dry)

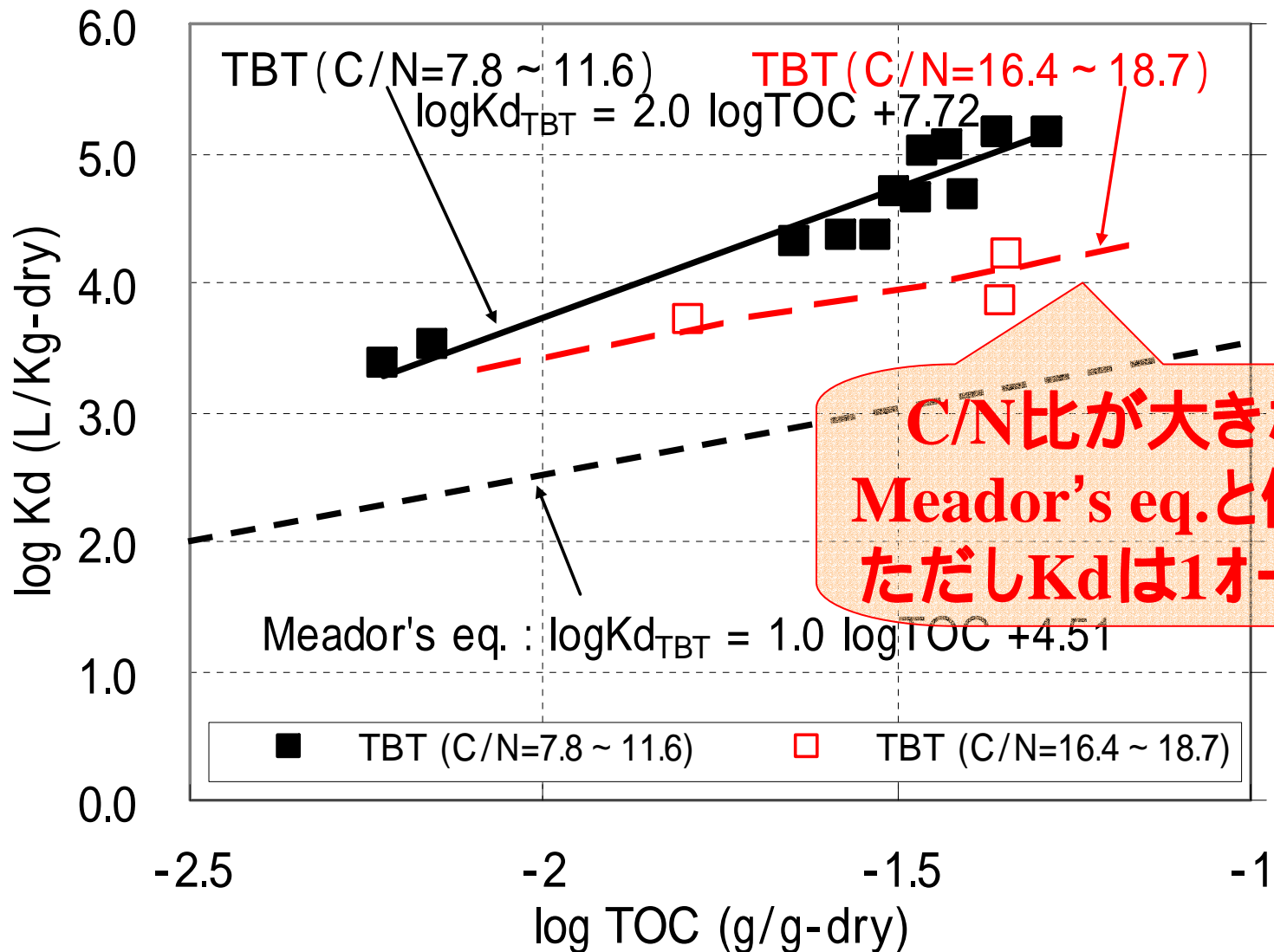
q :粒子態濃度 (ng-Sn/kg-dry)

C<sub>p</sub>:溶存態濃度 (ng-Sn/L)





# 分配係数Kd と TOC含有量(試料:堆積物)



C/N比が大きな場合は、  
Meador's eq.と傾きは同等。  
ただしKdは1オーダー大きい。

## 現地調査の成果1

### 分配係数Kd と TOC含有量(試料:堆積物)

Meador's eq. (2000)

$$\log Kd_{TBT} = 1.0 \log TOC + 4.51$$

本研究の提案式

C/N=7.8 ~ 11.6

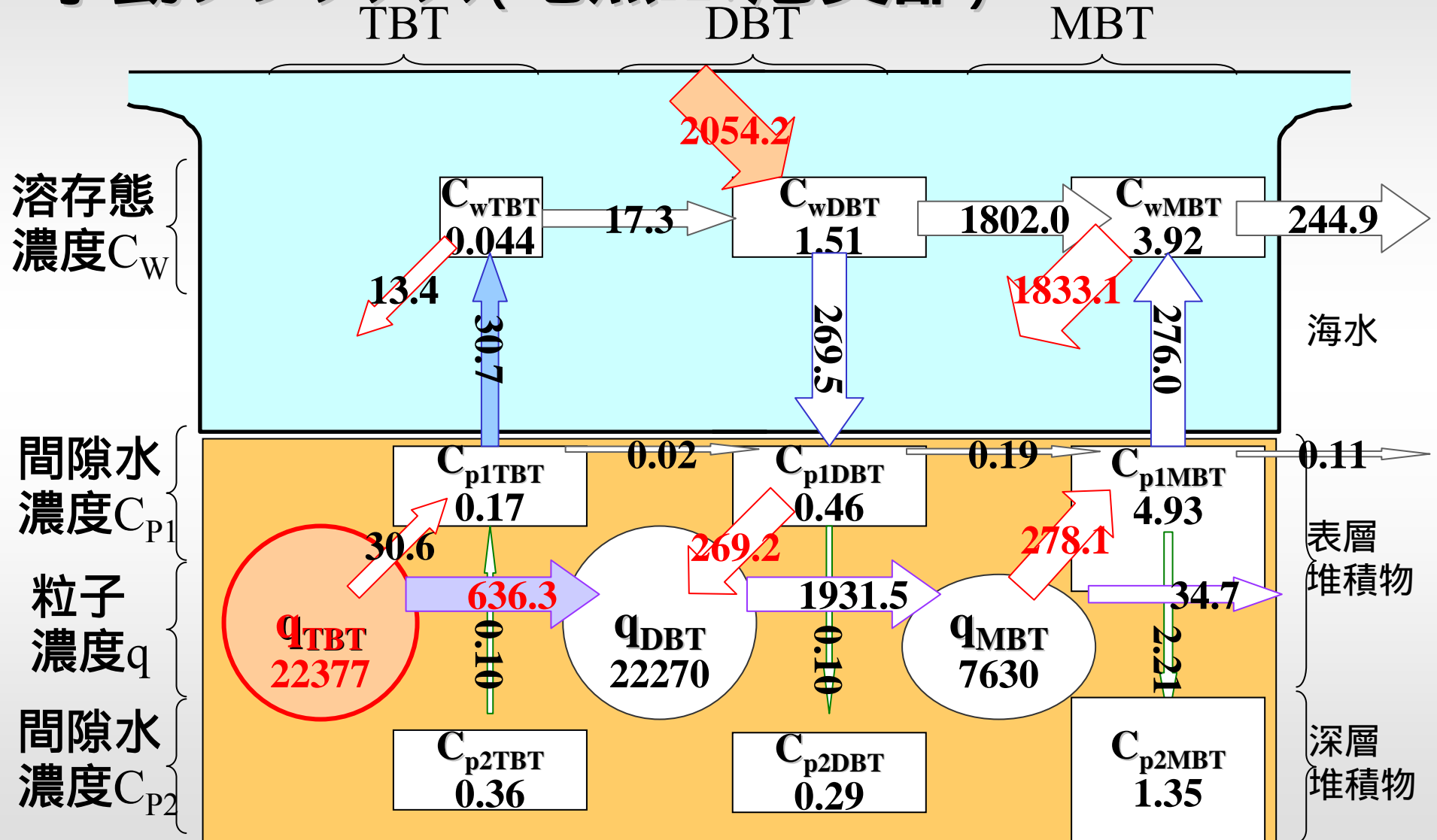
$$\log Kd_{TBT} = 2.0 \log TOC + 7.47$$

C/N=16.4 ~ 18.7

$$\log Kd_{TBT} = 1.0 \log TOC + 5.44$$

# 現地調査の成果2

## 拳動フラックス(地点A: 港奥部)



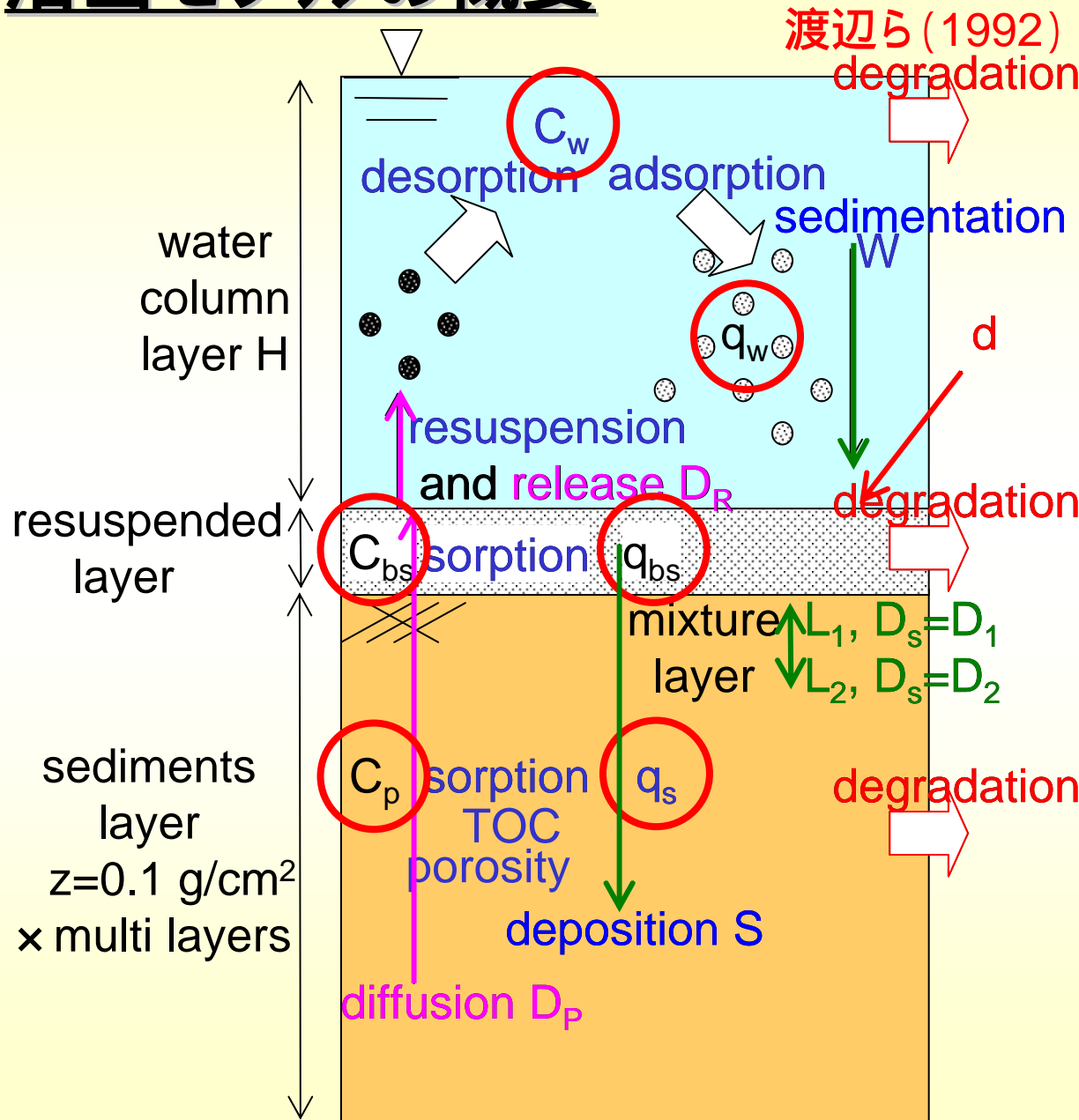
( $q$ : ng-Sn/kg-dry,  $C_p, C_w$ : ng-Sn/L, Flux: ng-Sn/m<sup>2</sup>/day)

1. 研究背景
2. 既往研究
3. 鉛直モデル
4. 吸着実験
5. 現地調査
6. 溶出モデル
7. まとめ

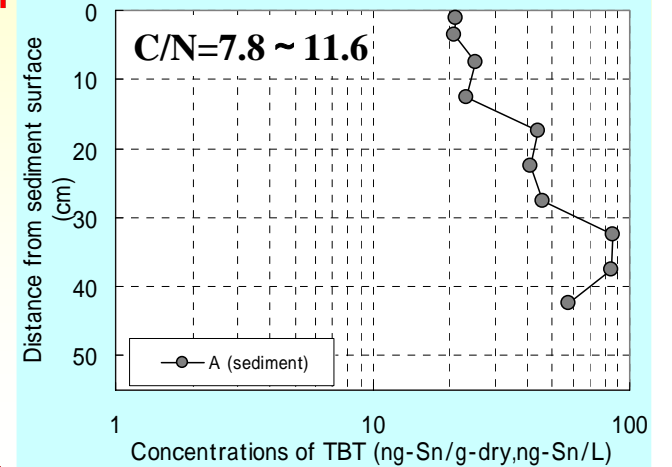
堆積物・海水濃度  
と溶出フラックスの  
将来予測は？



# 溶出モデルの概要



吸着実験の成果より  
吸着は有機物量が主影響  
現地調査の成果より



$$\log Kd = 2.0 \log TOC + 7.72$$

鉛直モデルの成果より

$$H \frac{\partial q_w}{\partial t} = -Wq_w + \alpha q_{bs} - \lambda q_w$$

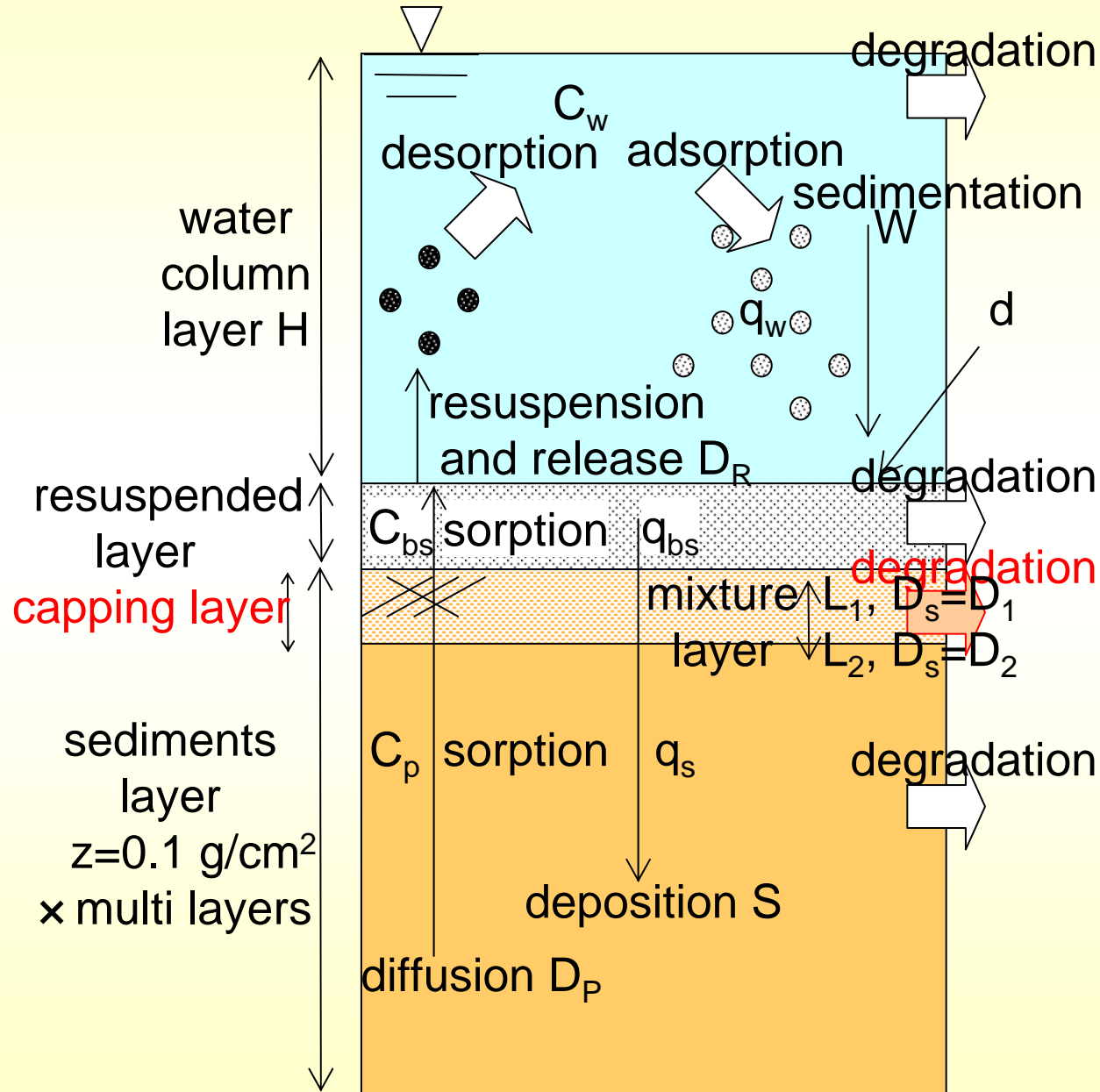
$$\delta \frac{\partial q_{bs}}{\partial t} = Wq_w - \alpha q_{bs} - Sq_{bs} - \lambda q_{bs}$$

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 q_s}{\partial z^2} - S \frac{\partial q_s}{\partial z} - \lambda q_s$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C_p}{\partial z^2} - \lambda C_p$$

$$FLUX = \frac{D_R}{d} (C_{bs} - C_w)$$

# 溶出抑制効果のための覆砂を考慮する場合



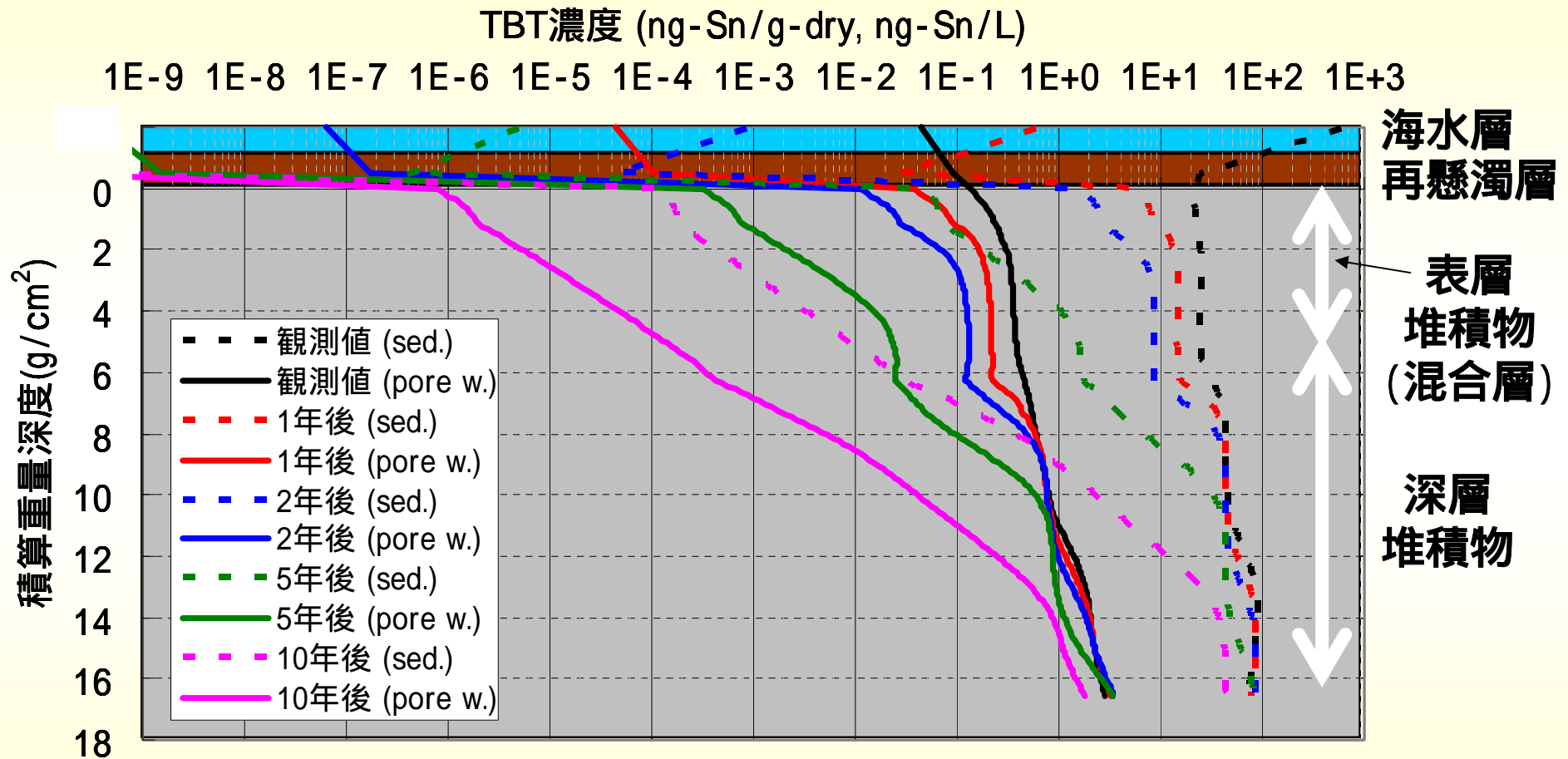
# パラメーターの設定値

		粒子密度 (g/cm <sup>3</sup> )	間隙率n (%)	TOC (mg/g-dry)	層厚 (cm)	層厚 (g/cm <sup>2</sup> )
海水層		2.0	99.9999	500.0	11.3	H=2.26 × 10 <sup>-3</sup>
再懸濁層		2.4	98.0	70.0	4.2	δ=0.2
覆砂層	材質:砂	2.6	45.0	0.5	50.0	71.5
堆積物層	強混合層 <sup>1)</sup>	2.36 ~ 2.57	76.2 ~ 93.8	21.4 ~ 53.6	5.0	L <sub>1</sub> =1.2
	弱混合層 <sup>1)</sup>				10.0	L <sub>2</sub> =5.2
	混合なし				25.9	10.2

		混合係数 (g <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> /day)	沈降・巻上・堆積速度 (g/cm <sup>2</sup> /day)	拡散係数 (cm <sup>2</sup> /min)	分解速度 (day <sup>-1</sup> )
海水層			W=9.22 × 10 <sup>-6</sup>	D <sub>R</sub> =3.38 × 10 <sup>-4</sup>	0.0346
再懸濁層			=1.0 × 10 <sup>-3</sup>		0.00492
覆砂層	材質:砂	1)	S=1.92 × 10 <sup>-3</sup>	D <sub>p</sub> =D <sub>R</sub> × n <sup>2</sup>	1)
堆積物層	強混合層 <sup>1)</sup>	D <sub>1</sub> =2.73 × 10 <sup>-3</sup>			0.00147
	弱混合層 <sup>1)</sup>	D <sub>2</sub> =2.73 × 10 <sup>-5</sup>			
	混合なし	D=0.0			0.0

1): 覆砂層を設定する場合の強混合層および弱混合層は、覆砂層表層とし、原堆積物内の混合および分解はないものとする。

# 計算結果(現状での将来予測)

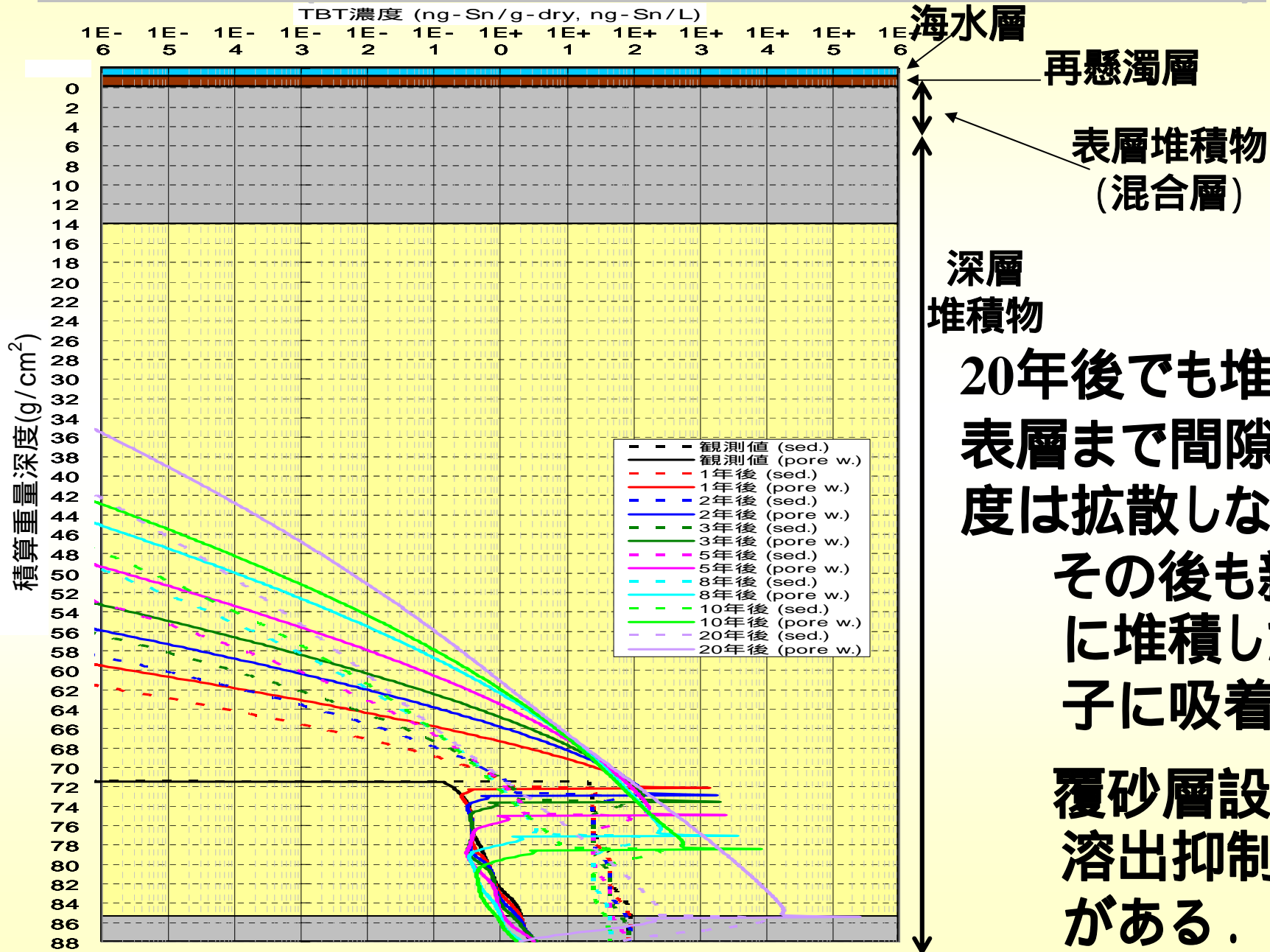


1年後に3オーダー, 2年後に6オーダー低くなる.

海水としては生態系に対して影響のない濃度レベル



# 計算結果(覆砂層を設置した場合の将来予測)



## 溶出モデルの成果

名古屋港奥部 (堆積物表層粒子の含有濃度 約20 ng-Sn/g-dry, 2005) では数年後に生態系に影響のない濃度レベルとなる可能性がある。

TBTは分解速度が比較的速いため、過去 (ex., 約700 ng-Sn/g-dry, 1999) の影響は甚大であったと推察できる。

高濃度の港湾では引き続き問題となる。

覆砂層の設置は溶出抑制に効果がある。

# 本研究の課題1

## 吸脱着が1日で平衡と仮定

平衡到達時間が1日より短い場合，堆積物表層での粒子から間隙水へのTBTの供給が促進されるため，溶出量が増加する．また覆砂層での間隙水濃度の拡散では覆砂層での吸着が促進されるため，溶出しにくくなる．

## 分解速度の妥当性の確認が必要

分解速度は，光条件や微生物の存在量など場所ごとに異なる．分解がTBT濃度の減少に支配的な影響を与えることから，分解速度に関する知見をさらに深めることが重要である．

## 本研究の課題2

### **海水中の懸濁物質の挙動が不明**

巻き上げ粒子からの脱着や、植物プランクトンへの吸着などの詳細で不明。海底面の流速や日照条件などを考慮したモデルを組み込む余地がある。

### **堆積物深層では未分解と仮定**

数年間にわたる同地点での現地調査を行い、堆積物深層での濃度変化について検証する必要がある。

### **生物の巣穴の影響が未考慮**

堆積物内と海水層の海水交換が促進されるため、堆積物から海水中への溶出フラックスは大きくなる。

# 对外発表論文

- 1) 山崎智弘, 中村由行, 岡田知也: 宍道湖堆積物中の表層混合層を考慮した化学物質分布モデル,  
第38回日本水環境学会年会講演集, p295, 2004.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 加賀山亨, 山崎智弘, 中村由行, 益永茂樹, 小沼晋: 港湾堆積物への有機スズ類の吸着に有機物が与える影響,  
第39回日本水環境学会年会講演集, p.19, 2005.
- 5) 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.
- 6) YAMASAKI, T., NAKAMURA, Y., MASUNAGA, S.: Field observations on the transport of tributyltin compounds from inner bay sediments,  
Yokohama International Workshop for the Revival of the Tokyo Bay Ecosystem, pp.134-136, 2005.
- 7) 山崎智弘, 中村由行, 益永茂樹: TBTの堆積物-海水分配に関する現地調査,  
第40回日本水環境学会年会講演集, pp.189, 2006.
- 8) 石渡恭之, 山崎智弘, 中村由行, 井上徹教, 益永茂樹: 有機スズ化合物の堆積物からの巻上溶出実験,  
第40回日本水環境学会年会講演集, pp.188, 2006.
- 9) 山崎智弘, 中村由行, 武井義之: アツ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.
- 10) 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, vol.62, No.3, 2006.
- 11) 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.
- 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, 投稿予定, 2006.

ご清聴, ありがとうございます.