

予備審査時の指摘事項と回答

タイトル：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

発表者：山崎 智弘

日時：2006.4.24 10:00～11:00

場所：環境情報 4 号棟 201 号室

審査員：益永教授，松田教授，中井教授，伊藤教授，菊池教授，中村領域長

研究背景に関して

質問 1 TBT の生態影響がはじめて問題となったフランス・Arcachon 湾での濃度について

フランスの Arcachon 湾では、1976 年から 80 年代初頭にかけて養殖カキが石灰化する生育異常が確認されており、これに端を発して世界的な規制が行われている。カキの場合、20 ng-Sn/L で長期間飼育した場合に形態異常が確認されたとの報告がある。Arcachon 湾における 1983 年の濃度は 900 ng-Sn/L であり、1985 年には 100 ng-Sn/L、1980 年代最後には 10 ng-Sn/L にまで減少しているとの報告がある。また別の文献には 1970 年代後半で 100 ng-Sn/L、1990 年代初頭には 1 ng-Sn/L との報告もある。

質問 2 TBT の主要な分解経路である光分解および生物分解の機構について

TBT の Sn（スズ原子）と C（炭素原子）の結合エネルギーは 190-220 kJ/mol である。紫外線 290 nm の光エネルギーは 300 kJ/mol である。したがって、紫外線により TBT のアルキル基が脱離し光分解する。この現象は海水表面のミクロ層で活発に起こる。

一方、光の届きにくい堆積物中では光分解より生物分解が主要因である。既往の研究では、藻類によるブチル基のベータ酸化による分解や、バクテリアによる好気分解が行われるとしている。

なお、付録 4 に藻類の一種であり海浜に大量に存在するアオサを用いた TBT の分解実験の結果を記載している。その結果、アオサの TBT の取り込み速度（海水中からの除去速度）は $0.035 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ であり、環境中の TBT 除去に効果がある可能性を示している。

質問 3 TBT の分解物である DBT の挙動・毒性について

DBT は TBT の分解産物であるとともに、プラスチック安定剤や駆虫剤（鶏用）として現在も使用されている。TBT は規制され環境中への新たなインプットは減少しているため、TBT の分解物としての DBT の環境負荷量も減少していると考えられる。一方、5 章で示した名古屋港の調査結果や、産総研・田尾氏らの瀬戸内海での調査では、陸域からの新たな排出源の寄与が大きいことが示されている。主な挙動（本文 p5-11 図-8 参照）としては、陸域から海水中への流入、海水中での MBT への分解が大きなフラックスと考えられる。また、海水より堆積物中に浸透するフラックスが存在する可能性がある。

DBT の毒性としては、細胞毒性や遺伝毒性が報告されている。藻類に対しては $10 \mu\text{g-Sn/L}$ で成長阻害となり $1000 \mu\text{g-Sn/L}$ で基礎生産阻害を、二枚貝に対しては $100 \mu\text{g-Sn/L}$ で致死となるとの報告がある。

DBT の生態系に対する毒性が明確になっていない現在では、モニタリングや生物試験を行い、規制の必要性を検討することが望まれる。

3章：鉛直1次元モデルに関して

質問4 再懸濁層の定義について

再懸濁層（いわゆる浮泥層）について、統一した定義は今のところないと思われる。本研究では抽象的だが、『海底面における強い流れで容易に移動する高含水率な層』と定義する。鉛直1次元モデルでは、再懸濁層内の化学物質濃度は一様とし、常時の海底面流により再懸濁層の一部が海水中に巻き上がり、また一部が下層の堆積物層に遷移するものとしている。

質問5 混合層のイメージについて

鉛直1次元モデルでは、再懸濁層より下層の堆積物表層に強弱二層の混合層を設けている。上層の強混合層は底生生物（マクロベントス）の生息、例えばゴカイの巣穴の生成などの影響により、堆積物粒子が強く混合される層（表層から数センチ程度）とした。次層の弱混合層は、アナジャコなどの比較的堆積物の深く（表層から数十センチ程度）まで生息する生物による混合であり、生物量が強混合層より少ないことから弱混合層とした。さらに下層では粒子を混合するような底生生物はいないものとした。

4章：吸着実験に関して

質問6 750 で熱処理すると鉛物の組成が変わるが、実験結果に影響はあるか

750 の熱処理で有機物を除去した試料を用いた目的は、有機スズ化合物の有機物への吸着割合を明らかにするためである。実験の結果、有機スズ化合物の有機物への吸着割合は、鉛物への吸着割合と比較し100～1000倍以上であり、港湾堆積物における鉛物への吸着は無視できる程度であることが確認できた。したがって、鉛物の組成が変化していたとしても実験結果に大きな影響を与えるものではないと考えている。なお、原泥および熱処理を行なった試料の物性を比較するために、表面積、陽イオン交換容量CEC、pHoを測定している（本文p4-1表-1参照）。

5章：現地調査に関して

質問7 TBTの吸着に対するTOCとC/Nの役割について

4章の結果より、港湾堆積物においてTBTは主に有機物に吸着することが確認できた。この吸着形態は主に疎水結合と考えられる。疎水結合は、分子内に炭化水素基をもち、電気的に中性で、非極性の物質ほど結合力は強く、TBTはブチル基を3つ有していることから疎水性が強い物質である。TBTの疎水結合の受け手である堆積物粒子含有の有機物についても炭化水素基の存在量が結合量（吸着量）に影響を与えるため、その代表指標としてTOCを選定した。

また同様に4章の結果より、TBTの堆積物と海水の分配係数Kdは、有機物種により異なることが確認できた。有機物種は3つ（フミン酸、フルボ酸、ヒューミン）に大別され、フミン酸はフルボ酸より化学物質が多く蓄積するとの報告がある。個々の堆積物において有機物種の存在割合を同定することも可能であるが、本研究では実務への反映

含有率(%)	フミン酸	フルボ酸	ヒューミン
炭素C	61	45	60<
窒素N	3.8	0.5～2	
酸素O	31	48	
水素H	3.7	3.5	
C/N	16.1	22.5～90	

を考慮し、一般的な調査項目であるTOCとTNの結果より、主要な有機物種がフミン酸であるかフルボ酸であるかを判断することに着目した。フミン酸とフルボ酸のC/N比は上表にあるように、フミン酸の方が小さい。したがって、C/N比が小さい堆積物ほどTBTの吸着能が高いものと評価した。

質問 8 TBT の分配係数 K_d が TOC の 2 乗に比例する理由について

既往の研究では、比較的 TOC が少ない粒子を対象にしており、分配係数 K_d は有機物量の 1 乗に比例することが知られている。TOC の 2 乗に比例するとの知見は本研究のオリジナルな結果のひとつである。

4 章の結果より、比較的 TOC が大きな港湾堆積物の場合、 K_d は TOC の 1 乗で推定される結果より大きくなることを確認した。現地調査の分析結果から近似式を算出した結果、 K_d は TOC の 2 乗に比例する結果を得た。この理由として、TBT の吸着（疎水結合）が堆積物粒子含有のアルキル基密度に影響を受けているためと考えられる。つまり有機物量が大きな場合、アルキル基が密集しているため粒子表面の疎水性が向上し、より多くの TBT が吸着（疎水結合）することが可能になったためと考えられる。

参考までに、アルキル基密度による吸着効果は、質問 7 にある有機物種による吸着能の違いによる効果とは異なり、それぞれ独立、あるいは相乗的に作用するものと考えられる。4 章において、田子の浦港堆積物は前者の効果が、名古屋港堆積物は後者の効果が、また水俣港堆積物では両者の効果が卓越していると想像できる。

6 章：溶出モデルに関して

質問 9 堆積物深層での TBT の分解について

質問 2 にも示したように、堆積物中の TBT 分解は生物分解、特にバクテリアによる好気分解が支配的と考えられる。港湾堆積物で好気的な層は堆積物表層数センチ（または数ミリ）である。また生物分解は堆積物表層で起こるとの文献がある。これらより本研究では再懸濁層を好気的な層とし、堆積物表層の生物混合層を嫌気的な層と仮定し、それぞれの分解速度を与え、堆積物深層では分解しないものと設定した。しかし、この真偽については明らかではない。検証方法として、数年後に本研究の現地調査と同地点でコアサンプリングを行い、堆積物深層での濃度変化を調べることが挙げられる。しかし時間経過が必要なため、本研究内での確認は避け後続研究に委ねるものとする。

なお、名古屋港地点 A（本文 p5-1 図-1 参照）での堆積物表層における堆積物粒子の TBT 濃度は、H12 年で約 700 ng-Sn/g-dry であり、本研究の H17 で約 20 ng-Sn/g-dry であった。この濃度減少は溶出モデルで採用した分解速度の妥当性を証明している。

質問 10 溶出モデルは検証されているか

この溶出モデルは 3～5 章で得られた知見を実務に反映させるためのツールの枠組みとして提起した。そのため現段階では、堆積物粒子の堆積や、堆積物粒子と間隙水間の吸脱着の算定など、本研究で対象とした挙動については既往モデルより精度向上は図れているものの、地下水の移流や堆積物の圧密、生物の巣穴の影響などは考慮してなく、実証実験などの検証も行っていない。

この点については、今後実務を通じてモデルの高精度化を図り、検証作業を行っていく予定である。

以上