

堆積物中に含まれる有機スズ類の水中への回帰に関する現地調査

山崎智弘*・中村由行**・加賀山亨***・益永茂樹****

有機スズ類, 特に TBT は 1970~80 年代にかけて環境中に放出された有害化学物質であり, 現在では港湾堆積物からの再汚染が懸念されている. 名古屋港沖において採水および採泥を行い, 試料中の有機スズ類 (MBT, DBT, TBT) の濃度を GC-ICP-MS により分析した. その結果, 海底面近傍では堆積物からの溶出や巻き上げにより, 比較的大きな濃度となっていた. また TBT の存在量は MBT および DBT に比べ少ないものの, 疎水性の強さから粒子態として存在する割合が大きいことが確認できた. さらに運輸省 (2001) の名古屋港内のデータを用い回帰フラックスの算定し, 汚染された堆積物が水域への再汚染供給源となる可能性を指摘した.

1. はじめに

有機スズ類は日本のみならず世界中において農業や酪農での殺菌剤や殺虫剤など, 対生態毒性を利用した用途で多く使用されてきた. 特に TBT は船底防汚塗料・漁網防汚剤として 1970 年代頃から使用され, 国内では化審法や化管法などの規制により環境水中・生物中の TBT 濃度は一様に減少している. しかしその傾向は頭打ちの状態にある. 現在における TBT の環境中への供給源は, 規制前から使用している漁網, 未規制外国船, 下水処理水, 堆積物などが考えられるが, 中でも堆積物の濃度は規制当初からほぼ変化がない (環境省環境保健部, 2003). これは TBT が難溶解性・難分解性・高蓄積性の物質であるため, 長期間継続して堆積物を汚染し, 水中や生物への汚染供給源となることを示している. 環境省は 1998 年に「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」を公表し, その中で内分泌攪乱作用が疑われる物質をリストアップしている. TBT はリストの中でも優先してリスク評価等に取り組む物質のひとつとして指定されている.

港湾堆積物に付着している粒子態の TBT は, 間隙水に含まれる溶存態の TBT との間に平衡を保って存在している (環境庁水質保全局, 1990). 間隙水中の溶存態 TBT は, 海底面直上の溶存態 TBT との濃度勾配により海水中に溶出する. また堆積物表層粒子の巻き上げにより, 粒子態 TBT および粒子から脱着した溶存態 TBT が海水中へ回帰し, 水域を汚染する.

本研究では, 実海域における調査および分析を行い, 有機スズ類の濃度特性を把握するとともに, 海水中への回帰フラックスを見積もることを目的とした.

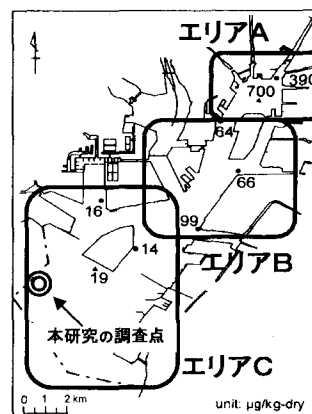


図-1 名古屋港での調査点と堆積物中 TBT 濃度水平分布

2. 調査・分析の方法

調査は, 名古屋港ポートアイランド沖の西航路脇において, 2004 年 9/28 (大潮期) に一潮汐間の集中調査 (北緯 35°59' 04'', 東経 136°46' 15''), および同 9/17~10/4 にかけて連続観測 (北緯 35°59' 09'', 東経 136°46' 17'') を行った. 運輸省港湾局 (2001) では, 名古屋港堆積物の TBT 濃度水平分布を明らかにし, ホットスポットの存在を確認している. 本研究の調査点とあわせて図-1 に示す.

採水は, ニスキ X 採水器 1010X 型 12H (テフロン加工) を用い, 海底面上 0.2, 0.5, 1.0, 5.0 m および海面下 2.0 m の 5 水深において, 日中に下潮, 干潮, 上潮, 満潮の順で行った. 採泥は, 潜水士がフッ素樹脂容器を用いて直上水とともに直接採取した. また連続観測の期間にフッ素樹脂製のセディメントトラップを海底面上 0.5 m と 3.0 m の 2 層に係留し, 数日に一度の間隔で潜水士により懸濁粒子の回収を行った. 環境条件の観測は, 採水時に船上より多項目水質計クロロテックにて, 水温・塩分・クロロフィル・濁度を, WTW 製 multi340 にて pH を計測した. また溶存酸素計 COM-PACT-DO にて溶存酸素を, 超音波流速計 BB-ADCP

* 正会員 修 (工) 東洋建設 (株) 技術本部環境エンジニアリング部

** 正会員 工博 (独法) 港湾空港技術研究所海洋・水工部沿岸環境領域長

*** 修 (工) 横浜国立大学大学院環境情報学府 (現所属: 月島機械 (株))

**** 正会員 工博 横浜国立大学教授大学院環境情報研究院

およびPC-ADPにて流速および流向を観測した。

海水試料は、懸濁粒子を含んだ「原水」と、「原水をろ過した水」とした。ろ過は、グラスファイバーフィルター(WhatmanGF/F47 mmφ)を450℃で2時間燃焼し、1N塩酸150 mlおよび純水500 mlで洗浄処理したろ紙を用いた。有機スズ類の分析は、NaBEt₄でエチル化しヘキサン抽出した後に、GC-ICP-MSにより行った(日本工業標準調査会, 2003)。分析では大容量有機溶媒分析キットを併設したため、検出下限値は0.03 (ngSn/L)であった。堆積物試料は、表層約1 cmの高含水状の層を【最表層】、その下の深さ5 mm程の茶褐色層を【表層(酸化層)】、さらに下10 cmの黒褐色層を【下層(還元層)】とした。また【最表層】と【下層】において、試料中に含まれる間隙水を遠心分離により分取した。有機スズ類の分析は、NaBEt₄でエチル化しトルエン抽出(Rajendranら, 2000)した後に、GC-ICP-MSにより行った。検出下限値は0.3 (ngSn/g-dry)であった。またセディメントトラップ試料は堆積物試料と同様に分析するとともに、回転セル式レーザー測定器により粒度組成を計測した。

3. 調査・分析の結果および考察

(1) 環境条件の観測

水温は、海水面下約2 mまでは日射の影響により時間経過とともに22.5~26.5℃と上昇していたが、海底面上10 m以深では一日を通して一様であり、海底面にかけて26.5~25.5℃と低くなっていた。採水深度での塩分は、一日を通じて海水面下2.0 mでは22~25‰、海底面上5.0 mでは30‰、海底面上0.2, 0.5, 1.0 mでは32.5‰であった。溶存酸素は、海底面上5.0 mで一日を通して約25%であった。海底面上0.5 mでは4~15%であり下潮時に比較的大きな値であり、海底面近傍にかけて減少傾向であった。流速は、下潮時において海水面下約1 mで最大約80 cm/sの流れが観測された。海底面上1 m以深では上潮時に約20 cm/sの最大流速を観測したものの、全体的には10 cm/s弱であった。流向は、下潮時に海水面から海底面にかけて北~東方向(湾奥方向)からの流れが、上潮時には南南西~西方向(沖方向)からの流れが卓越していた。濁度の観測結果を図-2に示す。海水面直下の濁りは、河川水に含まれる懸濁粒子や植物プランクトンによる影響である。海底面上では、濁度は下潮から干潮にかけて高くなり、上潮から満潮にかけて低下している。これは湾奥から懸濁粒子が流入している可能性が考えられる。pHは一日を通じ7.7~7.8であった。

(2) 海水中の濃度分布

分析結果を図-3(a)(b)(c)に、ニスキン採水器内の懸濁粒子濃度を図-4に示す。DBTにおける満潮時の海底面上5.0 m、およびTBTにおける下潮時の海底面上5.0

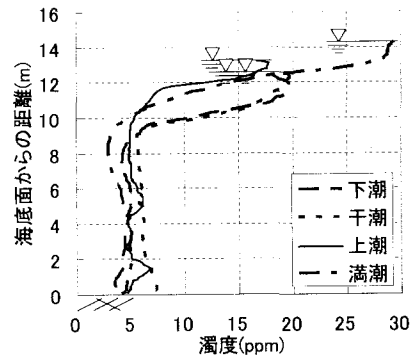


図-2 濁度の観測結果(クロロテック)

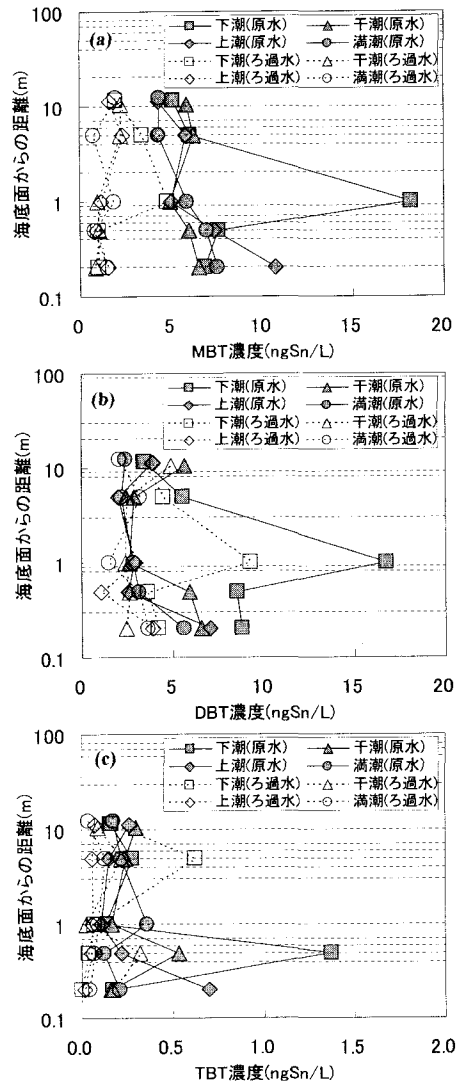


図-3 海水試料の分析結果

mでは、「原水をろ過した水」の分析値が、「原水」の値を上回っており、前処理に起因した異常値と考えられ

る。

各物質とも海底面近傍の原水の濃度は、海水面近傍より相対的に高濃度となっている。さらに海底面近傍の下潮時や上潮時では高濃度の水塊が部分的に発生している結果であった。これらは堆積物表層の間隙水に含まれる有機スズ類の溶存態や粒子態が、潮流により海水中に溶出および巻き上げられている結果と考えられる。一方、ろ過水の濃度は水深方向にほぼ一様であり、溶存態は水域内でよく拡散・混合している結果であった。

MBT は DBT に比べ原水とろ過水の濃度差が大きく、溶存態としての存在割合が小さいことを示している。TBT の濃度は、MBT および DBT の濃度のおよそ1/10であった。

(3) 堆積物中の濃度分布

分析結果を図-5 に示す。TBT の濃度は、粒子態で MBT の約30%、DBT の約60%であり、溶存態で MBT の約3%、DBT の約2%であった。TBT の存在量は比較的少ないものの、粒子態としての存在割合が大きな結果であった。

(4) セディメントトラップ試料中の濃度

分析結果を図-6 に、粒度組成を図-7 に示す。微細粒子は多くの有機物を含んでおり、有機物に多くの化学物質が吸着している(福岡, 2004)。そのため、微細粒子をより多く含んでいた設置高海底面上3.0 m の回収試料が0.5 m より各物質とも概ね大きな濃度を示していた。

また粒子の回収量は設置高海底面上0.5 m が3.0 m より多かった。これは設置高海底面上0.5 m が沈降性粒子と巻き上げ粒子を回収しているのに対し、3.0 m は巻き上げ粒子の回収が0.5 m より少なかったためと考えられる。

(5) 分配係数 K_d

a) 海水試料

有機スズ類の粒子態と溶存態の存在比を表す指標として、線形吸着等温式 ($q = K_d \cdot C_p$: q は粒子態濃度, C_p は溶存態濃度) の比例係数 K_d を用い、分配係数とする。「原水」と「原水をろ過した水」の濃度差が、ろ紙に回収した懸濁粒子に含有していた粒子態の有機スズ類とし、懸濁粒子回収質量から粒子態濃度 q を算出した。「原水をろ過した水」の分析値を溶存態濃度 C_p とし、各物質の K_d と水深の関係を図-8(a) (b) (c) に示す。ただし、DBT における上潮時の水面下2.0 m と海底面上5.0 m と1.0 m、および満潮時の海底面上5.0 m と0.5 m、さらに TBT における下潮時の水面下2.0 m と海底面上5.0 m、および干潮時の海底面上0.2 m では、「原水」と「原水をろ過した水」の濃度差がなかったため、溶存態が支配的であった。また、TBT における下潮時の海底面上0.2 m では、「原水をろ過した水」の濃度がほとんど検出されず、粒子態が支配的であった。これらについ

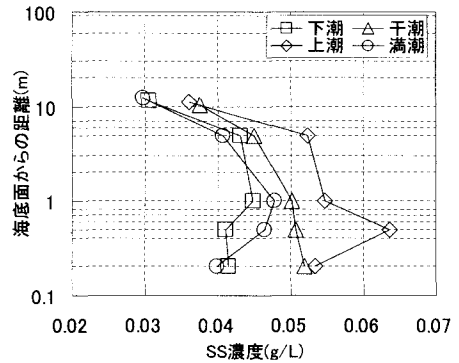


図-4 ニスキン採水器内の SS 濃度

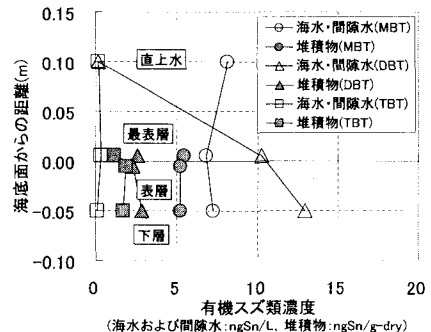


図-5 堆積物試料の分析結果

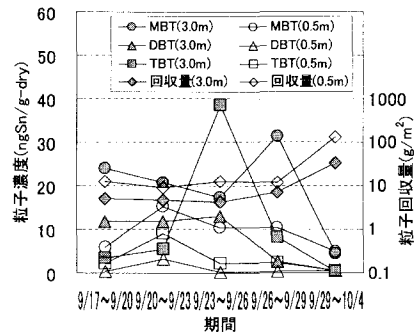


図-6 セディメントトラップ試料の分析結果

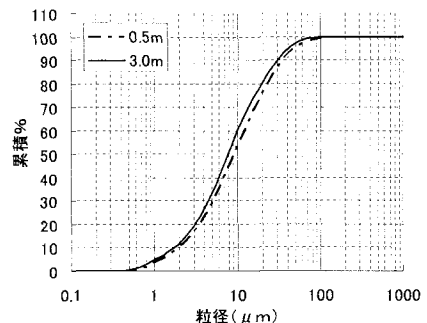


図-7 粒度組成(回転セル式レーザー測定器)

ては K_d の算出を行わず、図中にプロットしていない。

海水試料の K_d は、MBT で 17,000~165,000 (L/kg-dry), DBT で 450~33,000 (L/kg-dry), TBT で

2000~900,000(L/kg-dry)であった。

b) 堆積物試料

各層における K_d を表-1 に示す。ただし【表層】における間隙水中の溶存態濃度は【下層】と同値とした。

c) 考察

海水試料における MBT および DBT では、海水面近傍ほど K_d が小さくなる傾向を示しており、DBT はその傾向が強い。塩分およびクロロフィルの鉛直分布より海水面下数メートルの懸濁粒子は比較的汚染度の小さな河川由来の粒子および植物プランクトンと考えられる。一方、海底面近傍の粒子は主に汚染度の高い堆積物の巻き上げによるものと考えられ、堆積物から水域へ有機スズ類が回帰している現象を裏付けている。また溶存態 MBT は海水中におけるイオン状態で DBT、TBT に比べ多くの電荷を持つことができ、一般的に負に帯電している懸濁粒子とイオン結合しやすい。このため堆積物中から回帰した溶存態 MBT は、DBT より粒子に多く吸着するため、海水面近傍にかけての K_d の減少傾向が小さいと考えられる。TBT は、下潮時や上潮時に海底面近傍で大きな K_d を示している。これも海底面流速が比較的大きな潮時において堆積物からの粒子の巻き上げが主要因になっていると考えられる。さらに水面近傍でも比較的高い K_d 値を示している。TBT は3個のブチル基を持ち疎水性が強いため、疎水相互作用により粒子と強く結合する。また堆積物の C/N 比が10.0であるのに対し、海水面下2mでの懸濁粒子は C/N 比が5.0であり植物プランクトンが支配的で有機物に富んでいると推定できる。したがって、海水中に回帰した溶存態の TBT が鉛直方向に拡散し、水面下の有機物含有懸濁粒子に再度吸着した可能性が考えられる。

試料別の分配係数を比較すると $K_{d_{\text{海水}}} > K_{d_{\text{堆積物}}}$ の関係にある。Meador(2000)は、粒子中の有機炭素濃度が高いほど TBT の K_d は大きくなり、式(1)で表せるとしている。

$$\log K_{d_{\text{TBT}}} = 4.51 + \log \text{TOC (g/g-dry)} \cdots \cdots (1)$$

堆積物試料の強熱減量は約10%であった。一般の港湾堆積物の強熱減量と TOC 含有量の関係より、この強熱減量値の TOC 含有量は30~40 mg/g-dry に相当する。これらより堆積物試料の $K_{d_{\text{TBT}}}$ は 1.0×10^3 (L/kg-dry) 程度となる。また植物プランクトンが支配的で有機物を多く含有する海水中の懸濁粒子においては、 $K_{d_{\text{TBT}}}$ は 1.0×10^4 (L/kg-dry) 程度となり、 $K_{d_{\text{海水}}} > K_{d_{\text{堆積物}}}$ の関係となる。海水試料と堆積物試料の $K_{d_{\text{TBT}}}$ を比較すると、上記推定値と同じオーダーもしくは1桁大きなオーダーであり、妥当な調査分析結果といえる。さらに、堆積物中の間隙水に含まれる溶存態の物質は直上水との濃度勾配や巻き上げに伴い海水中に溶出するが、その濃度は間隙水中濃

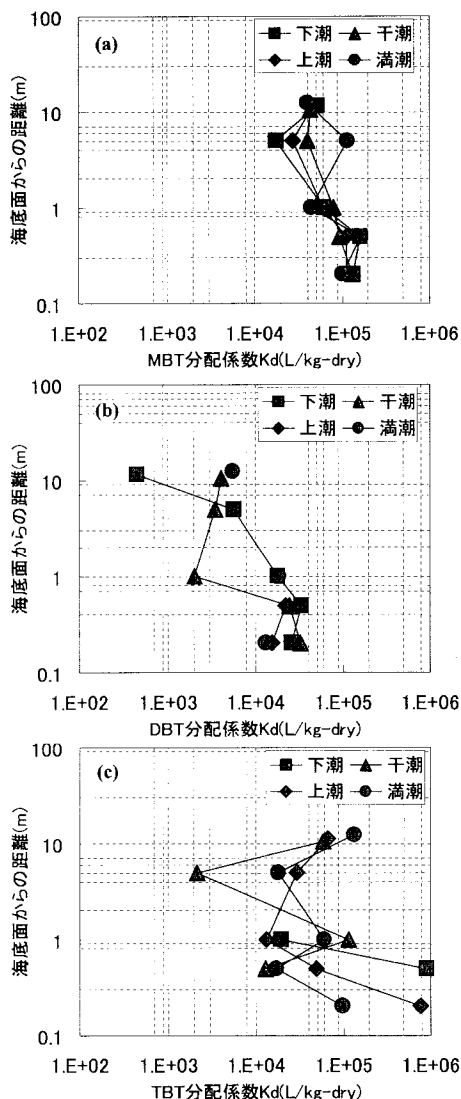


図-8 海水試料の分配係数 K_d

表-1 堆積物試料の分配係数 K_d

	MBT	DBT	TBT
分配係数 K_d			
最表層	8.0E+02	2.5E+02	3.6E+03
表層	7.2E+02	1.8E+02	1.7E+04
下層	7.2E+02	2.2E+02	1.5E+04

度より低濃度となる。一方、巻き上げられる粒子に吸着した物質の濃度が堆積物中のそれと同程度の場合、海水中では平衡状態に達しておらず、結果として海水試料の K_d が大きくなる可能性も考えられる。MBT および DBT においても同様の現象が起きていると考えられる。

物質別の分配係数は $K_{d_{\text{DBT}}} < K_{d_{\text{MBT}}} \leq K_{d_{\text{TBT}}}$ の関係であった。式(1)のように $K_{d_{\text{TBT}}}$ は有機物量の影響を強く受ける。加賀山ら(2005)は異なる港湾堆積物を用いた有機スズ類の吸着実験を行い、有機物含有量が大きな堆積物

ほど $Kd_{TBT} < Kd_{MBT}$ から $Kd_{TBT} > Kd_{MBT}$ の傾向になることを示している。本堆積物試料では TBT の有機物への疎水結合が MBT のイオン結合より卓越したため Kd_{TBT} が最大となったと考えられる。一方、海水中では水酸基が豊富に存在するため、懸濁粒子は陽イオンが解離し負に帯電しやすくなる。MBT のイオンは正の電荷を持つため、懸濁粒子にイオン結合しやすくなる。これにより海水試料では MBT が TBT と同程度の Kd をとることも考えられる。DBT のイオン結合および疎水結合は、それぞれ MBT および TBT 比べ結合しにくく、結果として最も小さな Kd となっていると考えられ、これは加賀山ら (2005) の吸着実験結果と符合している。

4. 港内堆積物からの回帰量推定

堆積物から最大でどの程度の有機スズ類が水域に回帰するか、名古屋港を汚染度別に3つのエリアに分け (図-1 参照)、そのポテンシャルを以下の式にて算定を行う。

$$[\text{溶出 Flux}] F_D (\text{ngSn}/\text{m}^2/\text{day}) = \frac{D}{d} \times (C_p - C_w) \cdots (2)$$

$$[\text{巻き上げ Flux}] F_R (\text{ngSn}/\text{m}^2/\text{day}) = q \times \Phi_s \cdots (3)$$

ここに、 D : 拡散係数 (m^2/day)、 d : 境膜の厚さ (m)、 C_p : 堆積物間隙水中の溶存濃度 (ngSn/m^3)、 C_w : 海底面直上水中の溶存濃度 (ngSn/m^3)、 q : 堆積物中の粒子濃度 ($\text{ngSn}/\text{g-dry}$)、 Φ_s : 単位面積当り巻き上げられる粒子重量 ($\text{g-dry}/\text{m}^2/\text{day}$) とする。物質移動定数 D/d は渡辺ら (1992) の値を引用した。 q は各エリアの観測値の平均とし、 Kd は表-1 における【表層】の値を用いた。 C_p は q を Kd で除して算出した。 C_w は海底面上 0.2 m における溶存濃度の四潮汐時分析値の平均を用いた。巻き上げ粒子重量 Φ_s はセディメントトラップ設置期間中に海底面上 3.0 m と 0.5 m に捕集された粒子重量の差を沈降性粒子を控除した巻き上げ粒子量とし、1 日 1 m^2 当たりの量に換算して全てのエリアにおいて同値とした。以上より、各エリアの回帰フラックス算定結果を表-2 に示す。

この値を、わが国において環境中へ最も多くの TBT が放出され本格的規制以前にあたる 1990 年での東京湾内

表-2 回帰フラックスの算定 (TBT)

エリア	A	B	C
回帰フラックス $F = F_D + F_R$ ($\text{gSn}/\text{km}^2/\text{day}$)	23	3.2	0.65
溶出フラックス F_D ($\text{gSn}/\text{km}^2/\text{day}$)	19	2.6	0.53
物質移動定数 D/d (m/day)		0.57	
堆積物中の溶存濃度 C_p (ngSn/L)	33	4.6	0.98
堆積物中の粒子濃度 q ($\text{ngSn}/\text{g-dry}$)	5.5E+02	7.6E+01	1.6E+01
吸着平衡係数 Kd ($\text{L}/\text{kg-dry}$)		1.7E+04	
直上水溶存濃度 C_w (ngSn/L)		0.06	
巻き上げフラックス F_R ($\text{gSn}/\text{km}^2/\text{day}$)	4.1	0.57	0.12
巻き上げ粒子重量 Φ_s ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)		7.48	

6 港の船舶からの溶出フラックス推定平均値、碇泊中; $20.1 (\text{gSn}/\text{km}^2/\text{day})$ 、航行中; $1.4 (\text{gSn}/\text{km}^2/\text{day})$ ((独法) 産業技術総合研究所, 2004) と比較する。本研究におけるエリア A (湾奥部) での堆積物からの回帰フラックスの算定値は碇泊中の推定値とオーダー的に一致している。またエリア B および C における算定値は航行中の推定値とほぼ等しい。これらより現在においても、堆積物から海水中への TBT の回帰が、1990 年の船舶からの溶出と同等の汚染源として振舞う可能性があることが指摘できる。

5. ま と め

名古屋港ポートアイランド沖において、採水および採泥を行い、有機スズ類 (MBT, DBT, TBT) の濃度を分析した。その結果、海底面近傍では堆積物からの溶出や巻き上げにより、海水面下と比較して大きな濃度分布となっていることが分かった。また TBT は存在量的には MBT および DBT に比べ少ないものの、その疎水性の強さから粒子に吸着して存在する割合が大きいことが分かった。さらに汚染された堆積物は、溶出や巻き上げにより水域を再汚染する主要因となる可能性があることを指摘した。今後は、港湾奥でのホットスポットにおける有機スズ類の堆積物からの回帰フラックスの把握を行うことが課題である。

謝辞: 現地観測では (独法) 港湾空港技術研究所の中川康之主席研究官の協力を得たことを付記し、謝意を表する。

参 考 文 献

- 運輸省港湾局 (2001): 平成 12 年度港湾における内分秘攪乱化学物質に関する調査報告書, pp. 84.
- 加賀山亨・山崎智弘・中村由行・益永茂樹・小沼晋 (2005): 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會講演集, pp. 19.
- 環境省環境保健部 (2003): H14 年版化学物質と環境, pp. 249-271.
- 環境庁水質保全局 (1990): 底質環境保全対策調査, 平成元年度環境庁委託業務結果報告書, 平成 2 年 3 月, pp. 133-140.
- (独法) 産業技術総合研究所 (2004): 詳細リスク評価書トリブチルスズ (TBT), 詳細リスク評価書シリーズ 2, pp. IV-56.
- 日本工業標準調査会 (2003): 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.
- 福岡正巳 (2004): 有害化学物質キャリアーおよびプールとしての腐植物質の機能, 水環境学会誌, vol. 27, No. 2, pp. 82-85.
- 渡辺信久・酒井伸一・高月紘 (1992): 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.
- Meador, J.P. (2000): Predicting the fate and effects of tributyltin in marine systems, Rev. Environ. Contam. Toxicol., 166, pp. 1-48.
- Rajendran, R.B., H. Tao, T. Nakazato and A. Miyazaki (2000): A quantitative extraction method for the determination of trace amounts of both butyl- and phenyltin compounds in sediments by GC-ICP-MS, Analyst [London], 125, pp. 1757-1763.