

閉鎖性内湾における底泥中の有機スズ化合物の分布と 底泥粒子の輸送過程

Distribution of Organotin Compounds in the Bottom Sediment and Transportation Process of Sediment Particles in a Semi-enclosed Bay

橋本英資¹・長尾正之²・神徳優子³・高杉由夫⁴

Eisuke HASHIMOTO, Masayuki NAGAO, Yuko JINTOKU and Yoshio TAKASUGI

Horizontal distribution of the organotin compounds in the bottom sediment was examined in the Kaita Bay that is located at the head of Hiroshima Bay. The concentration of the organotin compounds was the highest at the portion in a front sea area of the shipyard and has decreased along with the distance from this portion. This result suggested that the bottom sediment particles that absorb the organotin compounds were transported from the shipyard sea area. Moreover, the transportation process of the bottom sediment particles was examined using the transport numerical model of particle. Result of model computation indicated that the horizontal distribution of the organotin compounds is affected by estuarine circulation due to the river inflow.

1. はじめに

海域に流入した物質は、海水の流れに伴って海中を輸送されつつ沈降して最終的に底泥に移行する。このため底泥は物質の収納庫のようなものであり、海域の環境状態を反映したものとなる。また、再懸濁等を通じて水質や海中生物の生態系にも大きな影響を及ぼすなど、海域環境の問題を解明する上で底泥の挙動を明らかにすることは非常に重要である。

有機スズ化合物は、その優れた殺菌、防汚効果により船舶用の防汚塗料や漁網防汚剤として有用されてきた。これらは船底等から海水中に溶出するとともに海中の懸濁物質に吸着して沈降・堆積、あるいは塗料片として直接沈降して底泥に移行する(竹内, 1992)。近年、海中生物への危険性が認識され、その使用が禁止された。このため海水中の有機スズ化合物の濃度は激減し、検出頻度も減少したが、底泥中には今なおその存在が認められる。

本研究では、広島湾奥部の海田湾をモデル海域として、底泥中の有機スズ化合物の水平分布と挙動を調べた。また、3次元粒子追跡数値モデルを用いて観測された水平分布の支配要因である輸送過程について考察した。

2. 海域および方法

海田湾は幅約 1 km, 奥行約 3.5 km, 平均水深約 10 m の小湾であり、湾内には湾奥部に瀬野川、湾口部に猿猴川という二つの河川が流入している(図-1)。本湾は、細長い袋状の地形であり、停滞性が極めて強く、夏季に

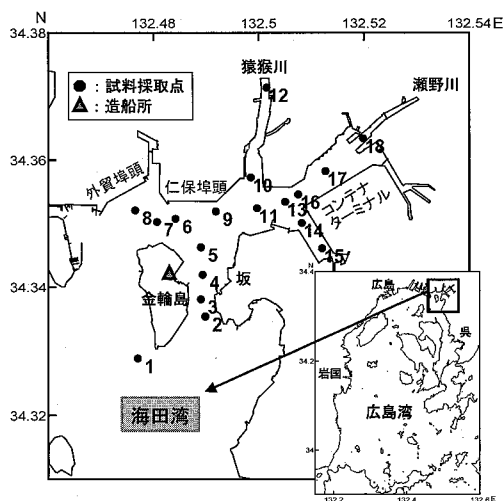


図-1 海田湾および底泥試料採取点。

は底層で強い貧酸素化がみられる。また、広島港の一部として国内外への輸送拠点の一つになっており、岸沿いにはコンテナターミナルなどの施設や造船所を有し、船舶の航行が頻繁である。なお、図-1 に示す湾奥の地点 17 では、(独)産業技術総合研究所が設置した観測ブイにおいて 1999 年 2 月から 2006 年 10 月まで、水質、流動、気象の連続モニタリングが行われた(橋本ら, 1999)。

底泥中の有機スズ化合物濃度の分布を調べるための試料の採取は 2002 年 9 月から 2003 年 3 月にかけて実施した。海田湾内の 18 地点(図-1)において、200 型エクマンバジ探泥器を用いて海底表面約 15 cm の底泥を採取した。また、採取点 4 と 16 においては、直径 11 cm の不攪乱柱状探泥器 HR 型(離合社製)を用いて採取した底泥を、表層から 4 cm 間隔で区切り深さ約 20

1 正会員 (独法)産業技術総合研究所
2 正会員 博(工) (独法)産業技術総合研究所
3 修(学) 元広島大学大学院生物圏科学研究科
4 農博 (独法)産業技術総合研究所

cm までの鉛直濃度分布についても調査した。さらに、海水中の濃度を調べるため、採取点 2, 4, 6, 8, 11, 15, 17 の海底上 1 m において、バンドン採水器を用いて約 2 L の海水を採取した。このうち採取点 4 と 15 の試料については、水深方向の違いについても調べた。

採取試料から船底防汚塗料や漁網防汚剤として使用されてきたトリブチルスズ (TBT) とトリフェニルスズ (TPT) のほか、TBT の分解生成物であるジブチルスズ (DBT) の計 3 種類の有機スズ化合物濃度を分析した。これらの分析にはプロピル誘導体化 GC/MS 法を用いた。

3. 結 果

海田湾で採取した底泥試料を、TBT, TPT, DBT について分析した結果、全ての試料から有機スズ化合物が検出された。TBT, TPT, DBT 濃度の水平分布をそれぞれ図-2(a), (b), (c) に示す。図ではそれぞれの濃度を地図上の円の大きさ(上図)と棒グラフ(下図)で示した。三つの化合物とも濃度は、湾外(採取点 1) および河川内(採取点 12, 18) では低く、湾内で高くなっていた。

TBT (図-2(a)) では、濃度が最も高かったのは採取点 4 で、 $1.118 \mu\text{g/g-dry}$ であった。環境省は日本沿岸域で特定発生源の影響を直接受けていない地点で有機スズ化合物のモニタリングを行っている。前述の値は環境省モニタリング調査の平成 15 年度結果(環境省環境保健部環境安全課, 2005)の最大値に比べて約 2.5 倍であった。湾内の水域を、金輪島～坂間の南湾口(採取点 2, 3, 4, 5), 外貿埠頭沖の西湾口(採取点 7, 8), 仁保埠頭沖から猿猴川河口にいたる湾中央(採取点 6, 9, 10, 11, 13, 16), コンテナターミナル西側の西水路(採取点 14, 15) および湾奥(採取点 17, 18) に区分すると、最も濃度が高いのは南湾口で、次に西水路、湾中央、西湾口、湾奥と続き、大局的にみると最も高い濃度が検出された採取点 4 から遠ざかるにしたがって低くなっていた。

TPT (図-2(b)) は、TBT に比べて全体に 1～2 オーダー低い濃度であったが、その中で最も高かったのは採取点 3 で、 $0.064 \mu\text{g/g-dry}$ であった。日本沿岸域での平成 15 年度調査結果(環境省環境保健部環境安全課, 2005)の最大値と比べると、約 0.12 倍であった。水域毎の濃度では南湾口が最も高く、次に湾中央であり、西水路、西湾口、湾奥と続く。TBT に比べると西水路での濃度が低くなっているものの、最も高い南湾口から遠ざかるにしたがって低くなる傾向は TBT と同様であった。

一方、DBT (図-2(c)) では、最高濃度は採取点 10 で、 $0.296 \mu\text{g/g-dry}$ であり、この値は、平成 15 年度調査結果(環境省環境保健部環境安全課, 2005)の最大値との比較では約 0.46 倍であったが、次に濃度が高かった採取点 15 とほぼ同じであった。水域毎の濃度でみると、

西水路で最も高いが、次に高い湾中央とはそれほど大きな差はなかった。この二つの水域に次いで南湾口、湾奥、西湾口と続く濃度の違いもその差は小さかった。このように、DBT の分布は TBT, TPT ほど採取点間の濃度に差がなく、TBT や TPT の分布とは異なっていた。

なお、採取点 4 と 16 で採取した底泥試料中での鉛直分布には、いずれの有機スズ化合物についても明瞭な規

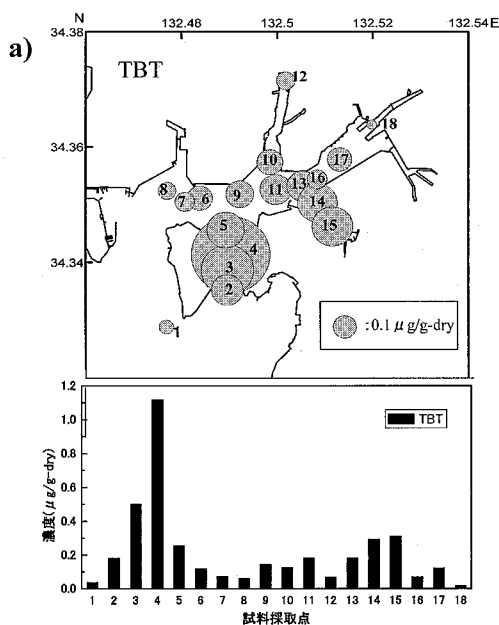


図-2(a) 底泥中の有機スズ化合物(TBT)の水平分布。

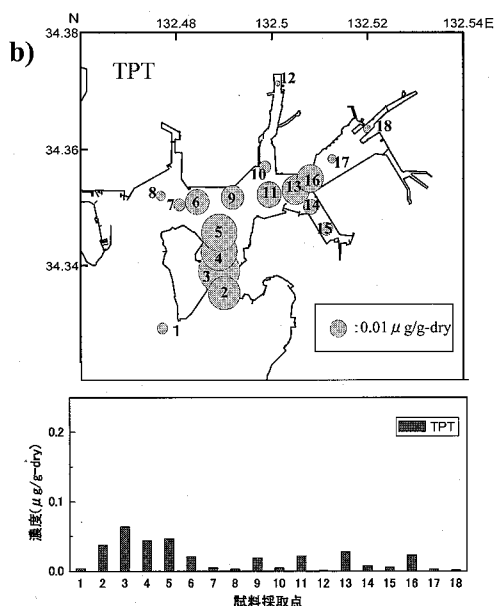


図-2(b) 底泥中の有機スズ化合物(TPT)の水平分布。

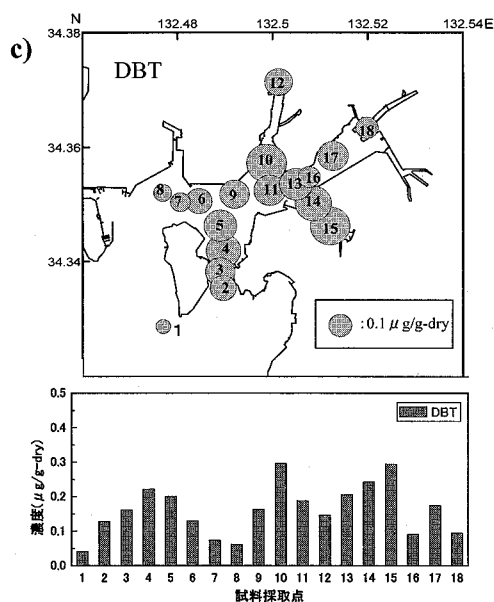


図-2(c) 底泥中の有機スズ化合物(DBT)の水平分布。

則性は認められず、底泥は鉛直的に攪乱されていると判断された。また、海水試料の分析結果では、海底近くで採水した試料の一部(採取点6, 8, 11, 15)において低濃度のTBTが検出されたが、それ以外の採取点の海中には有機スズ化合物は検出されなかった。

4. 考 察

(1) 有機スズ化合物の分布と挙動

海田湾底泥中の有機スズ化合物濃度の水平分布は、湾内で高く、湾外や河川内では低くなっていた。その中でTBTおよびTPTの濃度については南湾口の金輪島と坂間の水域(採取点4)で最も高く、そこから遠ざかるにしたがって低下していくという傾向がみられた。金輪島には過去に有機スズ化合物を含む船底防汚塗料等を使用したと考えられる造船所があり、採取点4はその前面水域に位置している。TBTとTPTの水平分布は、造船ドック等から塗料片として、あるいは船底等から海水中に溶出し、懸濁物質に吸着、沈降して採取点4付近の底泥に堆積したTBTやTPTが周囲に輸送・拡散した結果、このような分布が形成されたことを示唆している。

一方、DBTは湾内には極端なピーク濃度の箇所はみられず、前述のTBT、TPTとは異なった分布傾向を示していた。この原因として、次の二つの仮説が考えられる。

- 1) DBTの発生源は、TBTやTPTとは異なる。
- 2) 検出されたDBTは、TBTの分解生成物である。

このうち、1)については、海田湾近辺の海域ではDBTの使用が確認されなかったことから検出された

DBTは海洋由来のものではない。また、河川上流側に向かうにつれて濃度が低下していたことからDBTの起源は陸上でもなく、TBTやTPTと異なる由来とは考えにくい。

次に、2)のTBTが分解してDBTが生じる過程は様々であるが、Maguire・Tkacz(1985)は、海水や底泥中のTBTの減少について、光分解などの化学的過程および生分解などの生物学的過程を挙げている。そして、その中でも生分解を重視し、海水と底泥を対象に微生物の生育を阻害する物質を添加した系と添加しなかった系の二つの系において分解実験を行っている。その結果、阻害物質を添加した系では海水、底泥いずれも分解は起こらなかったが、添加しなかった系ではTBTの半減期は底泥中で10ヶ月以上であったのに対し、海水中では5ヶ月以上と、底泥中の約半分であり、TBTが底泥中よりも海水中において分解しやすいことを示している。

一方、化学的過程の光分解については、海田湾は汚濁が進行し、透明度が高い冬季でも最大約4.5m、夏季では約1.5m程度と低いため、海底まで光が届くのはごく浅い水域に限定される。したがって、TBTの分解は主に生分解に因るところが大きく、それも、海水中に長く留まったTBTほど、より分解されるという状況が生じているものと考えられる。なお、TBTの分解生成物は、DBTの他に、DBTがさらに分解したモノブチルスズ化合物(MBT)があるが、環境中のMBTの濃度はTBTやDBTに比べて極めて低いため、DBTのMBTへの分解は起こりにくいと考えられている(竹内, 1992)。

以上より、海田湾底泥中のDBTはTBTの分解生成物であり、湾内に流入したTBTが主に海水中に存在したときに分解されて生じたものと推測される。そこで、TBTとDBTを合わせた全ブチルスズ化合物の濃度に占めるDBT濃度の割合($DBT/(DBT + TBT)$)を「TBT分解率」と定義し、湾内のTBT分解率について調べた。図-3は、TBTの発生源と推察される採取点4からの距離とTBT分解率との関係を示したものである。

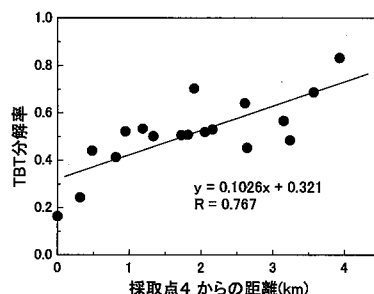


図-3 採取点4からの距離とTBT分解率(全ブチルスズ化合物に対するDBT濃度の比)との関係。

両者の相関は高く（相関係数：0.767），発生源から距離が離れるほど，言い換えれば輸送時間が長くなるほど，TBT が分解され，DBT がより生成されていることを示している．TBT が底泥中よりも海水中で分解しやすいということとこの結果とを合わせて考えると，海水に滞留している時間が長い懸濁粒子に吸着した TBT ほど分解されたと結論づけることができる．以上の結果は，TBT が吸着した底泥粒子が海水中に存在し，海水の動きに伴って湾内を移動したことを裏付けている．

以上のことから，海田湾の底泥中の有機スズ化合物（TBT，TPT，DBT）は，採取点 4 付近が主な発生源であり，有機スズ化合物が吸着した底泥粒子が周囲に輸送・拡散した結果，図-2 の分布となったと考えられる．

（2）底泥粒子の輸送過程

底泥の分布が流れの強さと深く関わっていることは一般的によく知られている．図-4 は湾奥の採取点 17 における流速の鉛直分布である．この海域の卓越潮流である M_2 潮の振幅は約 0.02 ms^{-1} であり，極めて弱い．一方，残差流は，たかだか 0.01 ms^{-1} 程度ではあるが，上層で湾口向き，下層で湾奥向きの河口循環流が認められる．

海田湾内の有機スズ化合物は，大部分が底泥中に存在している．このような状態で有機スズ化合物が周囲へ輸送・拡散していくためには，まず，海底にある底泥粒子が海水中へ再懸濁する必要がある．しかし，湾内の流れは微弱であり，潮流と残差流を合わせても流れの応力により底泥を巻き上げ，再懸濁させるほどの強さはない．それには他の要因が作用していると考えられる．

高杉ら（2001a）は，広島湾における底泥中のプランクトンシスト分布の拡大は，強風により底泥が巻き上がり，海水中へ再懸濁することに起因することを示している．また，海田湾は船舶の往来が頻繁で，大型船舶通過直後にはスクリューで巻き上げられた底泥により濁った海水が観測される．このことから海田湾で底泥を巻き上

げ，再懸濁を引き起こす要因として，強風や大型船舶による海底の攪乱が挙げられる．海田湾での底泥中の有機スズ化合物の分布は，これらの海底攪乱により再懸濁した有機スズ化合物の吸着した底泥粒子が，海水の流れにより輸送・拡散して形成されたものと考えられる．

そこで，海田湾の底泥粒子の輸送について粒子追跡モデルを用いて調べた．使用したモデルは，藤原ら（1997）により開発された 3 次元粒子追跡モデルに粒子の沈降を考慮したものである（高杉ら，2001b）．モデルは海田湾を中心とした東西 7.7 km，南北 7.0 km の領域で，水平メッシュ幅は 100 m，鉛直方向は海面から 2，2，3，3，5，5 m の 6 層とそれ以降，海底までの計 7 層とした．水平渦動粘性係数は $10 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ，海底摩擦係数はマニングの粗度係数，各層間の内部摩擦係数は 0.0020 とし，沖側の開境界で卓越潮汐である M_2 潮汐（振幅：1.02 m）を与え，実測値のある採取点 17（図-4）での M_2 潮流が再現されていることを確認した．また，湾内の最低限の基本的な状態を再現するため，二つの河川からは 2001 年の最小流量を与えた（猿猴川 $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ，瀬野川： $1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ）．

粒子追跡の計算では，有機スズ化合物が吸着した底泥粒子が海底攪乱により巻き上がったものと仮定し，初期放出点において鉛直方向 1，3，5，7，10 m 深に各 30 個ずつ，計 150 個を投入し，その行方を追跡した．このとき，陸岸では粒子はスリップするものとし，また，海底に到達した粒子は海底に止まらず，直ちに海底直上の層に再懸濁するとした．粒子の沈降速度については，広島湾奥部の江田内湾で粒径 $0.00001 \sim 0.0012 \text{ m}$ の懸濁粒子に対して $0.00002 \sim 0.003 \text{ ms}^{-1}$ の範囲の報告がある（谷本ら，1994）．一方，船舶通過直後に生じる海水の濁りが短時間で解消することから底泥粒子の沈降速度は大きいと考えられ，ここでは 0.001 ms^{-1} として計算した．

図-5 は，有機スズ化合物の濃度が最も高かった南湾口の採取点 4 付近を放出点としたときの追跡結果で，放出から 8 日と 14 日後の海底近傍における粒子位置を示す．放出後，粒子はすぐに沈降し，一部の湾外への移動はあるものの，河口循環流に伴って大半は底層を湾奥向きに向かって移動する．そして，8 日後には湾中央域に，そして 14 日後には粒子のほとんどは湾奥の海底に到達しており，粒子が時間とともに湾奥部の海底近傍に輸送されている様子がわかる．この結果は，海田湾における底泥中の有機スズ化合物の分布（図-2）によく類似しており，有機スズ化合物が発生源から底泥粒子として周囲に輸送・拡散することによりその分布が形成されることを裏付けている．

なお，沈降速度の小さい粒子の場合にも，14 日後には大部分の粒子が湾中央から湾奥の広い範囲に移動した

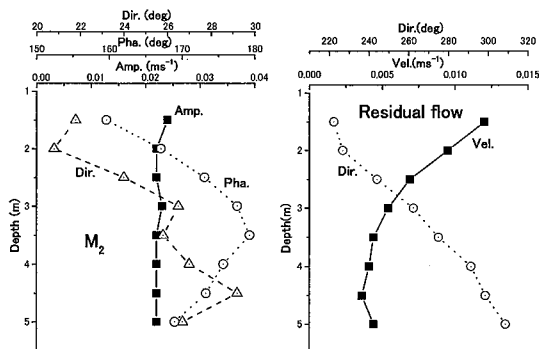


図-4 採取点 17 付近における流速の鉛直分布．左図： M_2 潮流（Amp.：振幅，Pha.：位相，Dir.：流向）．右図：残差流（Vel.：流速，Dir.：流向）．

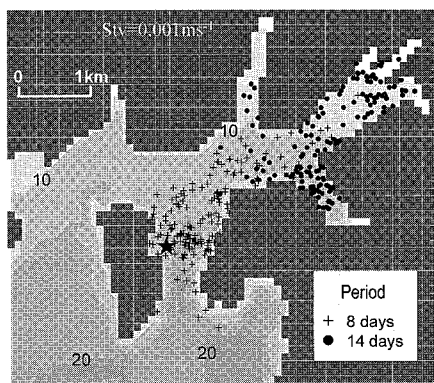


図-5 海底近傍の粒子位置 (沈降速度: 0.001ms^{-1})。放出から8日 (+) および14日 (●) 後。★は放出点、湾内の数字は水深。

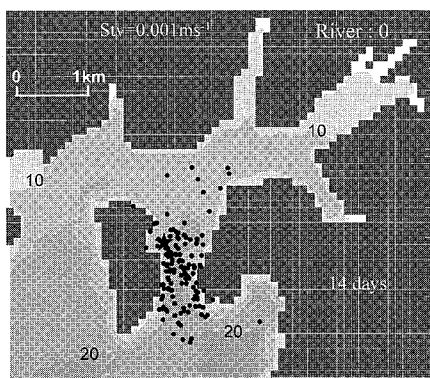


図-6 河川水の流入がない場合の海底近傍の粒子位置 (沈降速度: 0.001ms^{-1})。放出から14日後。

が、海底に止まる粒子は水深の浅い湾奥部の一部のみで、全体としては海底近傍に止まることなく海中を浮游状態にあり、着底にはさらに時間を必要とした。

一方、図-6は河川からの淡水供給がない場合における14日後の海底近傍の粒子位置である。ほとんどの粒子が放出点近くの南湾口周辺の海底に留まり、湾奥への移動は全くみられない。このことから海田湾の底泥粒子の輸送、言い換えれば底泥中の有機スズ化合物の分布形成には、河口循環流が重要な役割を果たしていることがわかる。

5. ま と め

海田湾において底泥中の有機スズ化合物の水平分布を調べた結果、有機スズ化合物のうち、TBTおよびTPT濃度は、造船所の前面水域で最も高く、この水域から遠ざかるにしたがって低下していた。一方、DBTはこれらとは異なる分布傾向を示していたが、その理由はDBTがTBTの分解生成物と考えることで説明できた。以上より、有機スズ化合物の水平分布は、造船所前面水

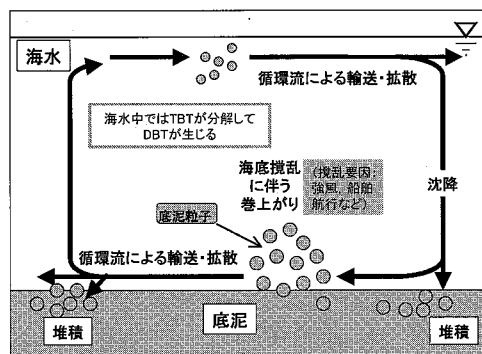


図-7 底泥粒子の輸送・堆積模式図。

域で発生した物質が底泥粒子に吸着され、粒子とともに輸送されたことで形成されたと結論づけられる。

底泥中の有機スズ化合物の分布形成に関わる底泥粒子の輸送・堆積過程を模式的に示したものが図-7である。閉鎖性内湾で造船ドックなどから海中に放出された有機スズ化合物は速やかに海底に堆積し、底泥に移行するが、強風や大型船舶の航行などの影響で海底攪乱が生じると底泥の一部は巻き上げられ海中に再懸濁する。そして、この再懸濁した底泥粒子は河口循環流を主体とする流れによって運ばれ、再び海底へ沈降・堆積する。この過程を繰り返すことにより底泥中の有機スズ化合物の分布は形成される。この形成過程は、有機スズ化合物に限らず、閉鎖性内湾において一般の底泥物質の分布に共通したものと考えられる。

参 考 文 献

- 環境省環境保健部環境安全課(2005):平成16年度(2004年度)版(オンライン)「化学物質と環境」, http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2004s/sec4_10.html, 参照2007-05-11.
- 高杉由夫・橋本英資・長尾正之・朱 小華(2001a):風が広島湾底泥中の有害プランクトンシストの分布に及ぼす影響, 海と空, 77巻, 2号, pp.73-82.
- 高杉由夫・橋本英資・長尾正之・埜口英昭(2001b):海域攪乱が内湾生物環境に与える影響評価技術に関する研究, 独立行政法人産業技術総合研究所 海洋資源環境研究部門報告, 1号, pp.1-22.
- 竹内正博(1992):有機スズ汚染と水生生物影響(Ⅲ. 海域環境での挙動と運命), 恒星社厚生閣, pp.56-61.
- 谷本照巳・星加 章(1994):大阪湾と江田内湾における懸濁粒子の沈降速度. 海の研究, 3巻, 1号, pp.13-20.
- 橋本英資・朱 小華・長尾正之・高杉由夫・上嶋英機(1999):海洋環境修復に向けての新たな取り組み-海田湾におけるマリンラボ設置と長期モニタリング-, 中国工業技術研究所報告, 53号, pp.15-20.
- 藤原正幸・末永慶寛・中田英昭・永澤 亨・山田東也(1997):オイルー・ラグランジュ法によるマレイ卵・仔魚輸送の数値実験, 水産工学, 34巻, pp.147-154.
- Maguire, R. and R. Tkacz (1985): Degradation of the Tri-butyltin in Water and Sediment from Toronto Harbor, J. Agric. Food Chem. Vol. 33, No. 5, pp. 947-953.