

港湾堆積物からの化学物質溶出モデル

Release Model of the Chemical Substance from Harbor Sediments

山崎智弘¹・益永茂樹²

Tomohiro YAMASAKI and Shigeki MASUNAGA

Chemical substances, such as a tributyltin compounds and dioxins, are being accumulated in harbor sediments. We are concerned about their adverse effects on ecosystem by their release to seawater through pore water. Sediment–water partition coefficient K_d had the strong correlation with amount of organic matter in sediment particles expressed in terms of TOC. In this study, a chemical substance release model was developed, which can simulate the changes of release flux of TBT from sediment with the passage of time. The actual concentration of TBT and the actual perpendicular distribution of TOC in the sediment in the Nagoya Harbor were used as input data for the model developed in this study. The simulated results indicated that the release flux to sea water could be controlled by installing capping.

1. はじめに

ダイオキシン類など毒性の大きな有害化学物質のいくつかは、国内の港湾堆積物から高濃度に検出されており、生態系への影響が懸念されている。対策として、汚染堆積物の浚渫による除去や、原位置での固化処理や覆砂による溶出抑制が検討されている。覆砂工の効果については、間隙水中の化学物質の拡散挙動を遅延係数にてモデル化する方法(国土交通省, 2006)などが提案されているが、覆砂層内の実挙動を支配する因子が不明なため、実現象と推定値の整合性について妥当性の確認が困難な現状である。

ダイオキシン類と同様に疎水性の有害化学物質であるトリブチルスズ化合物(TBT)に関する山崎ら(2006a, 2006b, 2007)の研究では、溶存態濃度と粒子含有濃度の濃度分配比に支配的な影響を与えるパラメータは、粒子含有の有機物量 TOC および C/N 比であることが分かっている。また山崎・中村(2004)では堆積物層内の粒子含有濃度の鉛直分布を再現するためには、堆積物表層の再懸濁層(いわゆる浮泥層)と底生生物などによる表層混合層の存在が重要であることが分かっている。

本研究ではこれらの知見を基に、堆積物からの疎水性有害化学物質の溶出挙動を推算する際に重要なパラメータを抽出することを目的とし、名古屋港におけるTBTの調査結果を計算対象として、モデル構築を行った。本モデルでは、溶存態濃度の拡散に伴う粒子含有濃度との吸脱着挙動を化学物質濃度の平衡到達時間用いて再現している。さらに本モデルにより堆積物表層に覆砂層を設置した場合の効果および効果的な覆砂材の材質について考察した。

2. 計算方法

(1) 計算地點

計算には名古屋港奥部(北緯 $35^{\circ} 04' 38''$, 東経 $136^{\circ} 52' 45''$)での調査結果(山崎ら, 2006a; 山崎ら, 2006b)を用いた。水深は 11.3 m であり、堆積物粒子含有の TBT 濃度 q および間隙水中の TBT 濃度 C_p , さらに堆積物粒子含有の有機物量 TOC(mg/g-dry) と C/N 比の

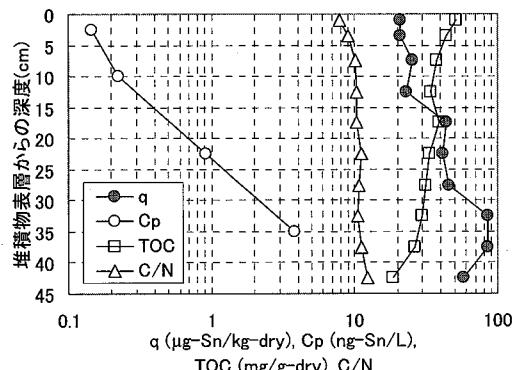


図-1 堆積物中の鉛直分布(粒子含有および間隙水中 TBT 濃度, TOC, C/N)

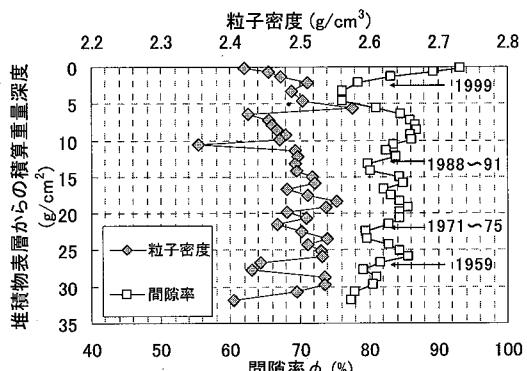


図-2 粒子密度と間隙率の鉛直分布

1 正会員 博(環境) 東洋建設技術本部環境エンジニアリング
部係長

2 正会員 工博 横浜国立大学教授大学院環境情報研究院

鉛直分布を図-1に、粒子密度と間隙率の鉛直分布を図-2に示す。堆積物表層の粒度分布は粒径5μm未満が71%，5μm以上～75μm未満が27%，75μm以上～850μm未満が2%であった。海水層の溶存態TBT濃度 C_w は0.044ng-Sn/Lであり、SSは2～3mg-dry/L、TOCは1.2～1.7mg/Lであった。

(2) モデル概要

堆積物からの溶出挙動は、海水層および再懸濁層をそれぞれ単層で、覆砂層を含む堆積物層は多層で模擬化した鉛直1次元のコンパートメントモデルにて算定した。各コンパートメントでの化学物質の主な挙動を表-1に、モデル概念図を図-3に示す。

(3) モデル式

海水層、再懸濁層、覆砂層を含む堆積物層の粒子含有濃度はそれぞれ式(1)、(2)、(3)で表し、計算は積算重量深度により行った(山崎・中村、2004)。

$$H \frac{\partial q_w}{\partial t} = -Wq_w + \alpha q_{bs} - \lambda q_w \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{\partial q_{bs}}{\partial t} = Wq_w - \alpha q_{bs} - S q_{bs} - \lambda q_{bs} \quad \dots \dots \dots (2)$$

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

ここに、 q_w 、 q_{bs} 、 q_s ：海水層・再懸濁層・堆積物層の粒子含有化学物質濃度($\mu\text{g-Sn/kg-dry}$)、 t ：時刻(day)、 H ：水深(g/cm^2)、 δ ：再懸濁層厚(g/cm^2)、 W ：沈降速度($\text{g/cm}^2/\text{day}$)、 α ：巻き上げ速度($\text{g/cm}^2/\text{day}$)、 S ：堆積速度($\text{g/cm}^2/\text{day}$)、 D_s ：生物による堆積物粒子の混合係数($\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{day}$)、 λ ：化学物質の分解速度(day^{-1})、 z ：堆積物表層からの積算重量深度(g/cm^2)である。

堆積物層内の間隙水中濃度の拡散は式(4)で表す。

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C_p}{\partial z^2} - \lambda C_p \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここに、 C_p ：間隙水中の溶存態濃度(ng-Sn/L)、 D_p ：間隙水中の化学物質の拡散係数(cm^2/min)である。

再懸濁層から海水層への溶存態化学物質の溶出フラックスは式(5)で表す。

$$FLUX = \frac{D_R}{d} (C_{bs} - C_w) \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここに、 D_R ：海水中の化学物質の拡散係数(cm^2/min)、 d ：境膜厚(cm)、 C_{bs} 、 C_w ：再懸濁層・海水層の溶存態濃度(ng-Sn/L)である。

TBTにおける堆積物粒子含有濃度 q_s と間隙水中濃度 C_p の分配係数 $Kd=q_s/C_p(\text{L/kg})$ は、C/N比7～12の堆積物において、TOC(g/g-dry)を用いて式(6)で表される(山崎ら、2006a)。なお海水層の Kd は堆積物層の Kd より1桁小さな値に設定した(山崎ら、2006b)。

$$\log Kd = 2.0 \log TOC + 7.72 \quad \dots \dots \dots (6)$$

表-1 化学物質の主な挙動

コンパートメント	溶存態化学物質	粒子態化学物質
海水層	・移流拡散*) ・懸濁粒子への吸着 ・分解	・移流拡散*) ・海水への脱着 ・懸濁粒子の沈降 ・分解
再懸濁層 (浮泥層)	・海水への溶出 ・堆積物粒子への吸着 ・拡散 ・分解	・海水への巻き上げ ・間隙水への脱着 ・堆積 ・分解
堆積物層 (覆砂層 を含む)	・堆積物粒子への吸着 ・生物の巣穴による水交換*) ・間隙水の移流*) ・拡散 ・分解	・間隙水への脱着 ・生物による混合 ・堆積 ・分解

*) 本モデルでは未考慮

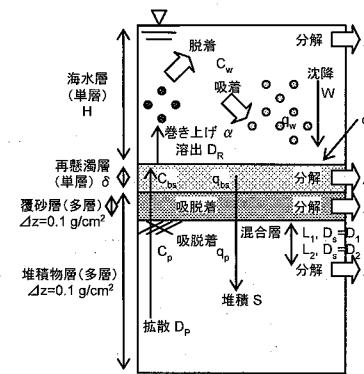


図-3 モデル概念図

(4) 計算格子間隔 Δz および Δt

堆積物層における粒子含有濃度の鉛直方向の計算格子間隔 Δz は0.1g/cm²とし、溶存態濃度の計算では間隙率 ϕ により実長cmに換算した。

TBTの吸脱着反応における平衡時間は短く、堆積物層では間隙水流速に影響されない(Buenoら、1998)。また吸脱着反応の80%以上は30分以内に起こり、24時間以内に平衡に達する(Maら、2000; 石渡ら、2007)。したがって粒子との吸脱着反応および粒子含有濃度の計算時間間隔は $\Delta t_a=30\text{ min} \sim 24\text{ h}$ の範囲で設定した。ただし溶存態濃度の拡散計算については計算安定上 $\Delta t_w=1\text{ min}$ とした。

(5) パラメータ値

各層のパラメータ設定値を表-2に示す。

堆積物層内のTOCと ϕ の鉛直分布は、解析期間を通じ図-1および図-2の値で各深度で一定とした。

堆積物層における生物混合の影響を強く受ける層厚 L_1 および弱く受ける層厚 L_2 について、覆砂層を設ける場合は、覆砂層表層から同深度を混合層とした。

堆積速度 S は鉛-210exおよびセシウム-137による年代測定の結果に基づくことが望ましい。しかし名古屋港奥部では、伊勢湾台風(1959年)などに伴う河川出

表-2 パラメータの設定値

	TOC (mg/g-dry)	粒子密度 ρ (g/cm ³)	間隙率 ϕ (%)	層 厚 (cm)	混合係数 (g ² /cm ⁴ /day)	沈降・巻上・堆積速度 (g/cm ² /day)	拡散係数 (cm ² /min)	分解速度 (day ⁻¹)****)
海水層	500.0	2.0	99.9999	1130	$H=2.26 \times 10^{-3}$	$W=9.22 \times 10^{-6}$	$D_R=3.38 \times 10^{-4}$	0.0346
再懸濁層	70.0	2.4	98.0	4.2	$\delta=0.2$	$\alpha=1.0 \times 10^{-3}^{**}$		0.00492
覆砂層	材質：砂	0.5	2.6	45.0	50.0	71.5	$S=1.92 \times 10^{-3}$ ****)	*)
堆積物層	材質：原泥	50.0	2.42	70.0	50.0	36.3		
強混合層*)				5.0	$L_1=1.2$	$D_1=2.73 \times 10^{-3}$		
弱混合層*)	図-1 参照			10.0	$L_2=5.2$	$D_2=2.73 \times 10^{-5}$	$D_P=D_R \times n^2$	0.00147
混合なし				25.9	10.2	$D=0.0$		0.0

*)：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した。

**)：橋本ら(1998)・渡辺ら(1989)・山崎ら(2005)の中間値とした。

***)：覆砂層設置時は挙動を明確にするため $S=0$ とした。

****)：渡辺ら(1992)より設定した。

水の影響を過去に数度受けしており、河川由来の砂質土が港湾堆積物層中に混入し、年代測定の算出が不明確であった。そこで堆積速度 S は、1959 年以降に人為的な掘削が行われなかったものとし、堆積物の粒子密度が比較的大きな層が出土年時に堆積した層に相当するものとして算出した。出土年と堆積層の関係を図-2 に併せて示す。

有機化学物質の拡散係数 D_R は、分子量 M を用いて式 (7) で表され (Hamer ら, 2005), 海水中での TBT の主な形態である TBT-OH (Laughlin ら, 1986) の質量 $M=307 \text{ g/mol}$ より算出した。堆積物層の拡散係数 D_p は D_R に対して間隙率 ϕ の二乗の割合で減衰するものとした。

$$\log D_R(25^\circ\text{C}) = 1.72 - 0.39 \log M \dots \quad (7)$$

TBT の分解速度 λ の妥当性については、細川ら (2001) は 1999 年に同地点で堆積物表層の TBT 濃度を測定し、 $700 \mu\text{g-Sn/kg-dry}$ との結果を得ている。上記設定の堆積速度 S より 1999 年から 2005 年の 6 年間にこの粒子は堆積物表層より深度 4.2 g/cm^2 に堆積しているとする。この深度での TBT 濃度は $24 \mu\text{g-Sn/kg-dry}$ である (図-1 参照)。この関係では $\lambda=0.00154 \text{ day}^{-1}$ であり、堆積物層内の設定パラメータ $\lambda=0.00147 \text{ day}^{-1}$ と同等であり、妥当な分解速度と言える。

(6) 初期値

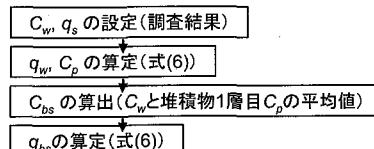
堆積物粒子含有濃度 q_s は図-1 に示す値とした。海水層の溶存態濃度 C_w の初期値は調査結果より 0.044 ng-Sn/L とした。再懸濁層の溶存態濃度 C_{bs} は、 C_w と堆積物表層の間隙水中濃度 C_p の平均値とした。海水層および再懸濁層の粒子含有濃度 q_w , q_{bs} は式 (6) に基づき設定した。覆砂層設置時の q_w , q_{bs} , C_w , C_{bs} , および覆砂層の q_s , C_p はゼロとした。

(7) 計算ケース

計算条件は以下の 2 ケースとし、将来予測を行なう。

Case 1 覆砂なし (評価期間 10 年)

1. 初期値の設定



2. 将来予測の計算

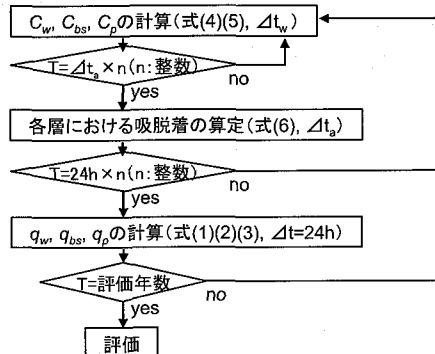


図-4 計算手順

Case 2 覆砂あり (層厚 50 cm, 評価期間 50 年)

ただし、Case 2 においては吸脱着反応および粒子含有濃度の計算時間間隔を $\Delta t_a=30 \text{ min}$ とし、覆砂層内の拡散挙動を明確に示すために、堆積速度 $S=0 \text{ g/cm}^2/\text{day}$ とした。また覆砂材は砂 (低有機物量) または原泥と同量の TOC を含む粒子 (高有機物量) とし、いずれも未汚染粒子とした。

(8) 計算手順

計算手順を図-4 に示す。計算は、まず調査結果を基に各層の濃度初期値を設定した。次に、溶存態濃度の拡散計算および粒子含有濃度と溶存態濃度の吸脱着挙動計算および粒子態の挙動計算をそれぞれの計算時間間隔ごとに実施し、それぞれの結果を反映させながら将来予測を行った。

3. 計算結果

(1) Case1 覆砂なし

覆砂による対策を施さない場合のTBT濃度の将来予測計算のうち、 $\Delta t_a=30\text{ min}$ の結果を図-5に示す。

全体的に濃度は時間経過とともに低下している。 $\Delta t_a=30\text{ min} \sim 6\text{ h}$ における溶存態濃度は、堆積物層 C_p から再懸濁層 C_{bs} さらに海水層 C_w にかけて低濃度となっており、堆積物から海水層に向けての溶出フラックスが存在していることを示している。 Δt_a が $30\text{ min} \sim 3\text{ h}$ では濃度分布に大きな差はないが、 Δt_a が $3\text{ h} \sim 6\text{ h}$ では C_w および C_{bs} は大きくなり同オーダーの値になる傾向にあった。 $\Delta t_a=24\text{ h}$ の場合は C_{bs} と C_w が同濃度となっていた。

一方、堆積物層の濃度分布は Δt_a が $30\text{ min} \sim 24\text{ h}$ の範囲でほとんど差はなかった。

(2) Case 2 覆砂あり

初期状態に覆砂層を 50 cm 厚で設けた場合のTBT濃

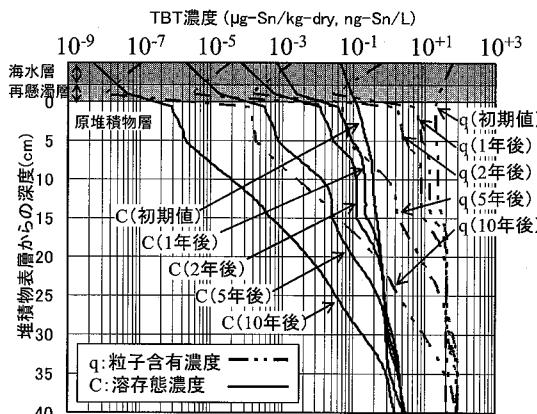


図-5 覆砂なしでの将来予測結果 ($\Delta t_a=30\text{ min}$)

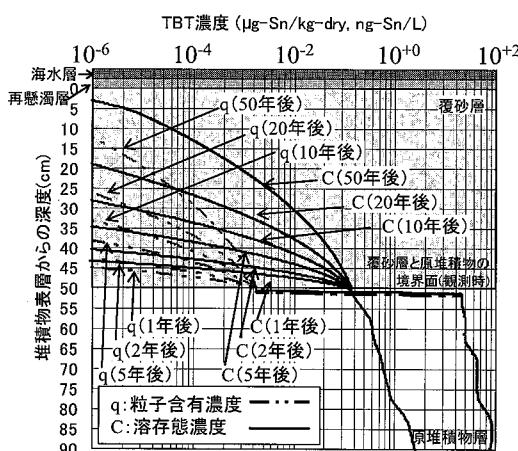


図-6 覆砂層(材質:砂、 50 cm)を設けた場合の将来予測結果 ($\Delta t_a=30\text{ min}$)

度の将来予測結果のうち、材質として未汚染の砂を用いた結果を図-6に示す。

原堆積物層の濃度は堆積および分解しない設定のためほとんど変化しない。

覆砂材として砂を設置した場合、覆砂層内の間隙水中のTBT濃度 C_p は上昇する傾向にあるが、約50年後でもほとんど覆砂層表層には到達しない。覆砂層の粒子含有濃度 q_s は原堆積物層と比較し4オーダー小さな濃度であった。

さらに覆砂材として未汚染の原泥(有機物含有土)を設置した場合、覆砂層下層の粒子にTBT濃度が捕捉されており、覆砂層内の濃度上昇はほとんどなかった。

4. 考察

(1) 濃度分布の推移と要因

図-5において、堆積物層内の間隙水中濃度 C_p は、式(6)に従い、粒子と吸着反応を行っている。そのため C_p は、TOCが大きく粒子含有濃度 q_s が小さい堆積物表層では比較的低濃度となり、逆にTOCが小さく q_s が大きな深層では高濃度となっている。

q_s は、堆積の影響で時間経過に伴い深層へと輸送されている。堆積物表層では分解の影響で濃度低下するとともに、粒子の混合の影響で鉛直方向にほぼ一様の勾配になっている。

再懸濁層は堆積物層よりTOCが大きいため、溶存態濃度 C_{bs} は C_p と比較して小さい。この状態では堆積物層から再懸濁層に溶存態濃度が拡散しやすくなる。しかし海水層の溶存態濃度 C_w と C_{bs} の濃度差が小さくなるため、再懸濁層の存在は海水層への溶出を抑制する効果があると言える。

海水層での濃度分配は一般的に非平衡な状態と考えられている。そのため本計算では現地調査結果に基づき海水層の Kd は、式(6)において算定される Kd より1オーダー小さい値とした。しかし、それでも海水層のTOCが大きいため海水層の Kd は堆積物層より大きな値となっている(山崎ら、2006b)。そのため海水層の粒子含有濃度 q_w が再懸濁層の粒子含有濃度 q_{bs} より大きな結果となったと考えられる。ただし海水層における粒子量は少ないため、海水層に含まれる汚染物質総量は堆積物に含まれる汚染物質総量に比べ非常に小さいと考えられる。

(2) Δt_a の影響

吸着反応の計算時間間隔 Δt_a が大きな場合、式(5)において Δt_a の間に溶出した量を C_w が逐次反映せず小さな値のままになるため、 C_{bs} との濃度差が大きい状態で溶出量を計算する。したがって海水層での総量が大きくなり Kd により分配された結果 C_w 大きくなつたと考えられる。 Δt_a がさらに大きな場合、計算上では最終的

に C_w は C_{bs} と同値となり溶出されない状況になるが、このような挙動は現実的ではない。溶出挙動を再現するためには Δt_a は 3 h 以内であることが計算上好ましい。実験等の結果を勘案すると、 Δt_a は 30 min に設定することが適切と考えられる。

一方、堆積物層では間隙水の拡散速度が吸脱着反応の平衡到達速度より遅い挙動であると考えられ、 Δt_a は 24 h 以内に設定していれば計算結果に大きな影響は及ぼさないと考えられる。

以上より、特に海水層における吸脱着平衡時間 Δt_a を適切に設定することが溶出フラックスおよび溶出量を推定するためには重要である。

(3) 覆砂による溶出抑制効果

覆砂材として未汚染の砂を 50 cm 厚で設置した場合では、約 50 年間にわたり溶出を抑制する効果があることを確認した。仮に 50 年以降に覆砂層表層に汚染された間隙水が到達したとしても、それまでの期間に実際に新たな懸濁物質が覆砂層表層に沈降・堆積するため、これらの粒子に吸着することにより、堆積物から海水への溶出は抑制されることが期待できる。

覆砂を設置した場合、汚染堆積物から海水までの拡散距離を長くすること、および覆砂材へ吸着させること、により溶出抑制効果が期待できる。覆砂材として未汚染の原泥を用いた場合、砂を用いた場合に比べ拡散距離は短くなるものの粒子への吸着量は大きい。したがって、溶出抑制効果をより大きくするためには、高有機物含有量の粒子を覆砂材として用いることが有効と考えられる。

5. まとめ

疎水性が強く堆積物粒子含有の有機物に支配的に吸着する有害化学物質を対象として、堆積物から海水への溶出モデルを構築した。そして名古屋港における TBT の濃度変遷の推算を行った。

その結果、溶出挙動の推算を行うにあたり重要なパラメータは、①化学物質の分解速度 λ 、②海水層の吸脱着平衡到達時間 Δt_a 、③化学物質ごとに異なる濃度分配比 K_d であった。本研究では TBT を対象物質としたが、分解速度の非常に遅いダイオキシン類に本モデルを適用する場合は、上記②および③に関する知見の収集が計算精度を向上させる要因になると考えられる。

覆砂材として砂を 50 cm 厚設置した場合、名古屋港における TBT の溶出は 50 年間にわたりほぼない状態になると推測された。また、覆砂材の有機物含有量が大きいことが溶出抑制効果に有効であることを示唆した。

本モデルの課題としては、実験などとの整合性を確認することや、海水層における巻き上げ粒子からの脱着や植物プランクトンなどの未汚染粒子への吸着についての

知見を収集することが挙げられる。

謝辞：本研究は、第一著者が横浜国立大学大学院時に（独）港湾空港技術研究所と共同で実施した名古屋港での現地調査データを使用した。

参 考 文 献

- 石渡恭之・山崎智弘・中村由行・小沼 晋・益永茂樹(2007)：トリプチルスズ化合物の港湾堆積物から直上海水への回帰に関する実験、第 41 回日本水環境学会年会講演集、pp. 273.
- 国土交通省関東地方整備局・横浜港湾空港技術調査事務所・港湾空間高度化環境研究センター(2006)：平成 17 年度閉鎖性海域における底質改善効果に関する検討調査報告書、p. 87.
- 高月 紘・酒井伸一・渡辺信久(1989)：環境汚染物質と動態モデル、化学工学、7 月号、pp. 23-26.
- 橋本俊也・柳 哲雄・武岡英隆・高田秀重(1998)：東京湾の PCB 分布・堆積モデル、沿岸海洋研究、36 (1), pp. 77-82.
- 平松和昭・四ヶ所四男美・森 健・井上 英(2000)：有明海における有機スズ化合物の環境動態の数値実験、九大農学芸誌、第 55 卷、第 1 号、pp. 27-43.
- 細川恭史・安井誠人・吉川和身・田中裕作・鈴木幹夫(2001)：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.
- 山崎智弘・中村由行(2004)：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、51, pp. 976-980.
- 山崎智弘・中村由行・加賀山亨・益永茂樹(2005)：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、52, pp. 971-975.
- 山崎智弘・中村由行・益永茂樹(2006a)：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.
- 山崎智弘・中村由行・益永茂樹(2006b)：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、48(11), pp. 50-56.
- 山崎智弘・中村由行・加賀山亨・益永茂樹(2007)：トリプチルスズ化合物の港湾堆積物への吸着特性、水環境学会論文集、30(8), pp. 449-455.
- 渡辺信久・酒井伸一・高月 紘(1989)：有機スズ化合物の環境動態と運命予測、環境科学会誌、2(4), pp. 275-286.
- 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.
- Bueno, M., A. Astruc, M. Astruc and P. Behra(1998) : Dynamic Sorptive behavior of tributyltin in quartz sand at low concentration levels : Effect of pH, flow rate, and monovalent cations, Environ. Sci. Technol., 32, pp. 3919-3925.
- Hamer, K. and V. Karius (2005) : Tributyltin release from harbour sediments - modeling the influence of sedimentation, bio-irrigation and diffusion using data from Bremerhaven, Marine Pollution Bulletin, 50, pp. 980-992.
- Laughlin, Jr. R. B., H. E. Guard and W. M. Coleman (1986) : Tributyltin in seawater: speciation and octanol-water partition coefficient, Environ. Sci. Technol., 20, pp. 201-204.
- Ma, H., S. Dai and H. Huang(2000) : Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms, Wat.Res., 34(10), pp. 2829-2841.