

独立行政法人港湾空港技術研究所

# 港湾空港技術研究所 報告

---

REPORT OF  
THE PORT AND AIRPORT RESEARCH  
INSTITUTE

---

VOL.45    NO.4    December 2006

NAGASE, YOKOSUKA, JAPAN

INDEPENDENT ADMINISTRATIVE INSTITUTION,  
PORT AND AIRPORT RESEARCH INSTITUTE

# 港湾空港技術研究所報告 (REPORT OF PARI)

第45巻 第4号 (Vol.45, No.4), 2006年12月 (December 2006)

## 目 次 (CONTENTS)

1. 波崎海洋研究施設で観測された沿岸砂州の中・長期変動特性およびその影響要因  
.....栗山 善昭・柳嶋 慎一 ..... 1  
(Medium-Term Variations of Bar Properties and Their Linkages with Environmental Factors at HORS  
..... Yoshiaki KURIYAMA, Shin-ichi YANAGISHIMA)
2. 波崎海洋研究施設で取得された長期現地観測データに基づく卓越沿岸流の岸沖分布の検討  
.....栗山 善昭・柳嶋 慎一 ..... 15  
(Cross-shore Variation of Long-Term Average Longshore Current Velocity at HORS  
..... Yoshiaki KURIYAMA, Shin-ichi YANAGISHIMA)
3. 有機スズ化合物の港湾堆積物への吸着特性に関する実験  
.....中村 由行・山崎 智弘・小沼 晋・加賀山 亨・益永 茂樹 ..... 31  
(Adsorption Characteristics of Organotin Compounds onto Ports and Harbors Sediments  
.....Yoshiyuki NAKAMURA,  
Tomohiro YAMASAKI, Susumu KONUMA, Akira KAGAYAMA, Shigeki MASUNAGA)
4. 砂質干潟の生態土砂環境場に果たすサクシヨンの役割  
- 巣穴住活動／保水場の性能評価・設計指針 -  
.....佐々 真志・渡部 要一 ..... 61  
(The Role of Suction in Tidal Flat Geoenvironments and Burrowing Activity of Benthos  
-Performance Index for Conservation and Restoration of Intertidal Sandy Flats-  
.....Shinji SASSA, Yoichi WATABE)

# 有機スズ化合物の港湾堆積物への吸着特性に関する実験

中村 由行\*・山崎 智弘\*\*・小沼 晋\*\*\*・加賀山 亨\*\*\*\*・益永 茂樹\*\*\*\*\*

## 要 旨

有機スズ化合物の一種のトリブチルスズ化合物 (TBT) は 1960 年代半ばから 1990 年代にかけて、主に船底や魚網などの防汚剤として用いられてきた。TBT による生物影響は、海産巻貝の一種であるイボニシのインボセックスが知られている。TBT は高疎水性かつ難分解性である。そのため過去に排出された TBT は港湾堆積物に多く蓄積されている。国土交通省や環境省では、港湾堆積物に含まれる TBT の経年変化をモニタリング調査しており、国内の主要港湾で高濃度に分布している箇所を確認している。環境中の TBT の安全性を検討するためには、主要な貯蓄の場となっている港湾堆積物中の存在特性、特に粒子への吸着特性を把握することが重要である。TBT の粒子への吸着に関する既往研究では、主に珪砂やカオリナイトなどの無機鉱物を用いた実験が行われており、有機物を豊富に含んだ堆積物での知見はまだ少ない。また堆積物と水の分配係数  $K_d$  の値についても数オーダーの差異がある。

本研究では、主に有機物を豊富に含んだ港湾堆積物に対する TBT と分解産物であるジブチルスズ化合物 (DBT) およびモノブチルスズ化合物 (MBT) の吸着特性を把握することを目的とした。

吸着実験に使用した堆積物は、田子の浦港堆積物、水俣港堆積物、名古屋港堆積物、盤洲干潟砂、豊浦標準砂である。実験は、50 mL の共栓沈殿管に堆積物 0.04~5.0 g-dry と超純水 40 mL を入れ、pH・塩分を調整した後、TBT 標準液、または TBT と DBT、MBT を等量含んだ混合標準液を設定量添加し、室温・暗条件で 20hr 振とうした。その後、遠心分離にて水と湿泥に分画し、それぞれを試料とした。分析定量は共に GC-ICP-MS によった。

変化させた実験条件は、曝露濃度、有機物量、温度、塩分、pH である。実験の結果、TBT の吸着に最も支配的なパラメータは有機物量であり、有機物種の構成を反映している C/N 比により吸着能が異なることを指摘した。本室内実験において、TBT の堆積物-水の分配係数  $K_d$  と TOC 含有量の関係は Meador の関係式で概ね表されるが、TOC 含有量が大きな堆積物の場合や DBT が共存する場合は、同式より大きな  $K_d$  となることを指摘した。また TBT の  $K_d$  は温度にも影響を受けることを確認した。さらに、 $K_d$  に対する塩分や pH の影響は有機物が少ない堆積物では顕著であったが、有機物が豊富な堆積物では効果が僅かであった。

キーワード：有機スズ化合物，TBT，吸着実験，分配係数  $K_d$ ，TOC 含有量，有機物種，疎水結合

---

\* 海洋・水工部沿岸環境領域長

\*\* 東洋建設株式会社 (横浜国立大学大学院 環境情報学府 博士課程後期)

\*\*\* 海洋・水工部沿岸環境領域 特任研究官

\*\*\*\* 横浜国立大学大学院 環境情報学府 博士課程前期(現・月島機械株式会社)

\*\*\*\*\* 横浜国立大学大学院 環境情報学府 教授

〒239-0826 横須賀市長瀬3-1-1 独立行政法人港湾空港技術研究所

電話：0468-44-5047 Fax：0468-44-6243 e-mail: nakamura\_y@pari.go.jp

# Adsorption Characteristics of Organotin Compounds onto Ports and Harbors Sediments

Yoshiyuki NAKAMURA\* • Tomohiro YAMASAKI\*\* • Susumu KONUMA\*\*\*  
• Akira KAGAYAMA\*\*\*\* • Shigeki MASUNAGA\*\*\*\*\*

## Synopsis

Tributyltin (TBT) compounds, which are a subgroup of the organotin family of compounds, were contained in antifouling paints for ship hull and fishing net from the mid-1960s to 1990s. TBT has caused severe adverse ecological effects; one of them is irreversible imposex development in the rock shell, *Thais clavigera*. Environmentally discharged TBT is highly accumulated in harbor sediments because it is highly hydrophobic and persistent in sedimentary environments. The yearly trends of TBT concentrations in the sediments of major harbors in Japan have been monitored and hot-spots of TBT have been determined by the Ministry of Land, Infrastructure and Transport and the Ministry of the Environment. In order to assess the risk of TBT in the environment, many physico-chemical characteristics and the fate of TBT in sedimentary environments have to be evaluated. Among them, the adsorption characteristics of TBT onto harbor sediments are in strong need of analysis. Many previous studies have applied quartz sand or kaolinite for TBT adsorption experiments, however, there is still little information available for organic rich sediments. Moreover, previous studies have shown a few orders of magnitude difference in sediment-water partition coefficient  $K_d$ .

Based on these backgrounds, this research aimed at the assessment of the adsorption characteristics of TBT, DBT (dibutyltin) and MBT (monobutyltin) compounds onto organic-rich harbor sediments. 0.04-5.0g dry sediment samples from Tagonoura, Minamata and Nagoya harbors and sand samples from Banzu tidalflat and Toyoura seacoast were mixed with 40mL ultrapure water in 50mL centrifuge tubes with pH and salinity control. TBT standard solution or equimolar mixture standard solution of TBT, DBT and MBT were added in the tubes. The tubes were shaken for 20 hours under room temperature and dark condition and then centrifuged. Quantifications of TBT, DBT and MBT concentrations in the separated water and sediment samples were performed by GC-ICP-MS.

The dominant parameter for adsorption of TBT was found to be TOC concentration, with compared to other parameters: doping concentration, temperature, salinity and pH. The adsorption capacity was observed to be varied with C/N ratio which reflects the composition of organic contents. The observed  $K_d$  values were higher than that from Meador's equation, because of richness of TOC in harbor samples and coexistence of DBT.  $K_d$  was also confirmed to be sensitive with temperature. The sensitivity of  $K_d$  with salinity and pH was little for organic-rich sediments while considerable sensitivity was observed for organic-poor sediments.

**Key Words:** Organotin compounds, TBT, Adsorption experiments, Partition coefficient  $K_d$ , Organic content, Hydrophobic bond

---

\* Head of Coastal Ecosystems Division, Marine Environment and Engineering Department, Port and Airport Research Institute

\*\* Toyo Construction Co. Ltd

3-1-1 Nagase, Yokosuka, 239-0826 Japan

Phone : +81-468-44-5047 Fax : +81-468-44-6243 e-mail: nakamura\_y@pari.go.jp

## 目 次

要 旨	31
1. まえがき	35
2. 既往の研究	37
2.1 はじめに	37
2.2 TBTと粒子の吸着機構	37
2.3 結合に影響を与える物性	37
2.4 吸着実験の結果	38
3. 方法	40
3.1 実験	40
3.2 前処理	43
3.3 分析	45
3.4 データ整理	46
4. 結果	47
4.1 濃度の影響	47
4.2 有機物量の影響	49
4.3 温度の影響	50
4.4 塩分の影響	51
4.5 pHの影響	52
4.6 砂の場合	53
5. 考察	54
5.1 吸着状態の遷移	54
5.2 多層吸着に必要な疎水密度と有機物構成	54
5.3 有機物量の影響とMeadorの関係式との差異	55
5.4 温度の影響	55
5.5 塩分の影響	56
5.6 pHの影響	56
5.7 砂質土と粘性土の違い	56
5.8 定式化	56
6. 結論	58
謝辞	58
参考文献	58

1. まえがき

ロンドン条約 96 年議定書は廃棄物等の海洋投棄による汚染を防止するための国際条約であり、同議定書に対応するために、浚渫土砂の海洋投入における規制基準や一連の手続きの作成、ガイドラインの策定が進められている。

ロンドン条約が堆積物管理の問題にとって重要である理由は、航路や泊地などからの浚渫土砂が、我が国を含めた多くの国で海洋投入されており、96 年議定書によって一般廃棄物と同様の規制を受けるためである。我が国では、沿岸部で浚渫された土砂は、大部分が港湾埋立、養浜、干潟・浅場の造成、覆砂等に有効利用されており、一部について海洋投入処分がされている。欧米の多くの国では、我が国よりもはるかに大量の海洋投入が行われてきており、北海などをはじめ、国際的な管理体制の強化が必要であるとされてきた。

96 年議定書によれば、海洋投入処分にあたって、人の健康及び海洋環境（海洋生物ならびに海洋生態系）に対する潜在的な影響を考慮して、国毎に行動基準を作ることが必要となる。同議定書には、生物試験を導入しなければならないという規定はなく、従来の法体系と整合性を図る必要性があることなどから、我が国では当面、溶出量を主体とした現行の法基準「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律（海防法）」及び「廃棄物の処理及び清掃に関する法律（廃掃法）」の枠の中で対応が図られる方針である。96 年議定書への対応としては、平成 19 年度から、改正海防法に即して、安全性の判定が行われ、浚渫土砂海洋投入の審査が行われる予定である。しかしながら、様々な混合物である堆積物（浚渫土砂）に対して、溶出試験という化学分析手法のみで海洋生物への影響を判定することは困難であり、ロンドン条約全体の流れとしても生物試験の導入を推奨する方向で進んでいる。

このような社会的な背景を考慮し、港湾空港技術研究所では、平成 14 年度に沿岸化学物質メソコム実験施設を竣工し、沿岸化学物質に関する総合的な研究に着手してきた。一連の化学物質研究の最終的な目標を堆積物の安全性を確認する手法を確立することにおき、そのために、以下の手順で研究を進めてきている。

- ①沿岸域における有害化学物質汚染の実態把握
- ②底泥中の有害化学物質の分布及び動態に関する実験及びモデル化
- ③化学物質の生物及び生態系への影響評価に関する研究

以上の研究は、特に沿岸海域の堆積物中に蓄積された化学物質に着目し、そこを基点とした化学物質の環境中での輸送過程や生物への移行・蓄積過程を研究対象としている点に、従来の類似研究に見られない特徴がある。まず堆積物中の化学物質の物理的輸送過程を調べるためには形態別に、すなわち溶存態、及び粒子に吸着もしくは化学結合した懸濁態に区分した上で、それぞれの輸送を調べるのが便利である。それらの形態別の区分は、生物への移行・蓄積を調べる上で、ひいては生態系のリスクを評価する上でも欠かせない区分となる。なぜなら、生物への移行経路には、間隙水自体が底生生物に暴露さ

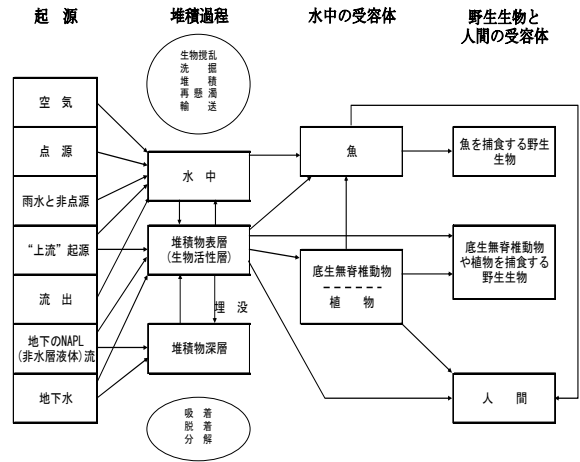


図1-1 堆積物中の化学物質の生物への移行経路 (PIANC, 2006を基に作成)

れる場合、あるいは間隙水から溶出したものが水生生物に暴露・摂取される経路のほか、有機粒子態を直接生物が摂取する経路をも考慮する必要があるからである。生物濃縮や食物連鎖を介した栄養段階の異なる生物への移行がこれらに続く。図-1.1にこれらの暴露経路と化学物質の移行過程を示した。安全性を判定する基準に関して、我が国の従来の考え方の基本となっている溶出量試験による方法は、水からの直接摂取が生物への取り込みの主体であると仮定し、生物影響を判定しようとするものであり、堆積物（粒子態）物質の直接摂取の影響については考慮されていないという問題がある。

生物影響の評価が、仮に溶存成分だけの評価で十分であったとしても、含有量と溶出量の関係、あるいは堆積物粒子に吸着している量と間隙水に溶存している量の平衡分配についての知見を整理することは、一連の堆積物化学物質研究の基盤となる情報を与えるため、極めて重要である。本論文は、多くの化学物質の中から特にトリブチルスズ化合物 (TBT) を例にとり、その分解生成物であるジブチルスズ、モノブチルスズと併せて、堆積物粒子への吸着量と間隙水に溶存する量との平衡分配に関して、広範な環境条件での実験的研究を行った結果をとりまとめたものである。

トリブチルスズ化合物 (TBT) は1960年代半ばから1990年代にかけて、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。特に船底防汚塗料・漁網防汚剤として1970年代頃頃から用いられてきた。港湾域に汚染の発生源を持つ代表的な物質であるといえる。

TBT化合物の生物に対する影響に関しては、1970年代にフランスで牡蠣が石灰化するという現象が明らかにされてから、特に注目されるようになった。その他の生態毒性には、海産巻貝の一種であるイボニシのインボセックスが広く知られている<sup>1,2)</sup>。またメダカの産卵頻度や卵生存率の低下<sup>3)</sup>などの報告例がある。生物濃縮性は比較的低いと考えられているが、イルカなどの哺乳類からも検出されている<sup>4)</sup>。

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 化合物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。

国内の規制としては1990年に「化学物質の審査および製造等の規制に関する法律」(化審法)によりビス(トリブチルスズ) オキシド (TBT0) が第一種特定化学物質に、その他13種のTBTが第二種特定化学物質に指定されている。これを受け1992年に船舶用塗料塗布の使用が自粛され、1997年に製造が中止されている。さらに「特定化学物質の環境への排出量の把握及び管理の改善の促進に関する法律」(化管法)でも規制対象物質となっている。現在においても規制が続けられているが、TBT化合物はいまだに環境中に存在している。

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<sup>5)</sup>。この理由は、TBT化合物は光や微生物により分解されるが、堆積物中の分解速度は比較的遅く難分解性であり、また3つのブチル基を含むため疎水性が強く、環境中では主に粒子に吸着した形態で存在し、港湾堆積物に多く蓄積されているためである。そして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可能性が十分考えられる。

国土交通省<sup>6)</sup>や環境省<sup>7)</sup>では、港湾堆積物に含まれるTBT化合物の経年変化をモニタリング調査しており、国内の主要港湾で高濃度に分布している箇所を確認している。

環境省による環境中のモニタリング調査<sup>7)</sup>では、現在では規制により環境水中・生物中のTBT濃度は一様に減少し、海水中濃度は国内幾何平均値で20 ng/L以下と低濃度になっているものの、堆積物(底質)における濃度減少の傾向は頭打ちの状態にある(図1-2参照)。堆積物からは高濃度に検出されている国内の主要港湾もある。このような海域では、堆積物から海水への溶出や堆積物表層粒子の摂食を曝露経路とする生態系への影響が懸念される。

ロンドン条約96年議定書に対応した、トリブチルスズに関する各国の底質基準を表1-1に示す。中には、イギリスのようにジブチルスズ化合物(DBT)とモノブチルスズ化合物(MBT)を含めて有機スズ化合物全体として設定している場合がある<sup>8)</sup>。TBTが分解するとDBTやさらにMBTが生成する。DBTは一般にTBTよりも生態毒性が低いとされているが、最近ではDBTの存在量がTBTより多いとの報告がある<sup>9)</sup>。日本においても同条約の批准を行うための準備が進められている。

以上のような背景をふまえ、本研究では環境中での有機スズ化合物の挙動についての基礎研究を行うことにより、将来的に生物・生態系影響を考慮するための知見を提供することを、最終的な目的とした。本研究はそのための研究項目のひとつとして、主に有機物を豊富に含んだ港湾堆積物に対する有機スズ化合物の吸着特性を把握することを目的とし、曝露条件を変えた吸着実験を行い、堆積物と水の分配係数Kdについて考察したものである。

本研究を今後の堆積物管理に発展させるためには、第一に、港湾堆積物に蓄積する様々な化学物質の堆積物への吸着特性や、平衡分配に関する知見を整理し予測することが必要となる。一般に、分配平衡関係や吸着特性は、化学物

質自体の物性、堆積物の性質、堆積物を取り巻く物理化学的環境によって支配されている、と考えられる。堆積物の性質の影響については、本研究において様々な港湾堆積物を利用し、有機分に富んだ堆積物から砂分が主体の実験試料までを利用することで、幅広い性質を持つ堆積物を対象とすることができた。また、物理化学的な環境条件については、pH依存性や塩分依存性など、従来、必ずしもそれらへの条件依存性についての知見が一致していないことから、さまざまな堆積物に対して環境条件への依存性を調べた。化学物質の物性の影響については、今回調べたTBT・DBT・MBTという化学種のための研究では限界がある。しかしながら、これらの物質は水・オクタノール分配係数の値に大きな差があることなど、疎水性や水溶性などに違いがあり、本研究では取り上げていない、ダイオキシン類や多環芳香族炭化水素(PAHs)など、他のさまざまな物性を持つ化学物質の吸着特性についても、ある程度の推定が可能になるものと期待できる。

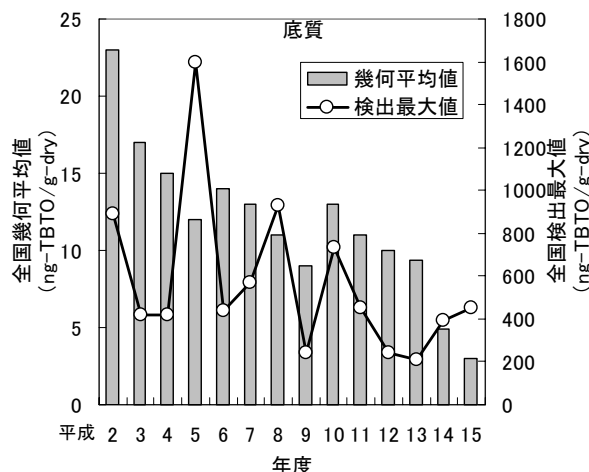


図1-1 底質TBT化合物の経年変化

表1-1 各国の規制値

	TBT (ppb)		有機スズ化合物 (ppb)	
	上位基準	下位基準	下位基準	下位基準
	投棄不可基準	安全基準	投棄不可基準	安全基準
ベルギー	7	3		
ドイツ	300→60	20		
オランダ	240	0.007	1	
イギリス			100	1000→500

## 2. 既往の研究

### 2.1 はじめに

TBTに関する既往の研究では、特に1980年代後半から1990年代前半にかけて精力的に研究が進められ、TBTの物性や、生態毒性や生物濃縮、粒子との吸脱着実験が行なわれている。さらに1990年代から2000年代にかけて、コンパートメントモデルによる将来予測が行なわれている。ここではこれらの既存研究のうち、①TBTと粒子の吸着機構、②吸着に影響を与える物性、を示した上で、③既往の吸着実験の結果、について特に本研究を行うにあたり必要な事項についてまとめた。その他のTBTの物性等については、(独)産業技術総合研究所が詳細リスク評価書<sup>10)</sup>として取りまとめられているので、本章で割愛した知見については同書を参照していただきたい。

### 2.2 TBTと粒子の吸着機構

#### (1) 結合の種類

溶存態のTBTが粒子へ吸着する際の主要な結合の種類は、①イオン結合、②疎水結合、③錯形成である。

#### (2) 結合のメカニズム

##### a) イオン結合

イオン結合とは、例えばNa<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>によるNaCl（塩）などの陽イオンと陰イオンの静電気引力による強い結合である。TBTでは、TBT<sup>+</sup>と粒子含有の負電荷が結合する。溶液中で物質がイオン化する程度は、pHや物質の解離定数pKaにより異なる。Laughlinら<sup>11)</sup>は海水環境に相当するpH7~8でTBTの存在形態は主にTBT-OHおよびTBT-Clとしている。またWeidenhauptら<sup>12)</sup>は、TBT全形態に対するTBT<sup>+</sup>の存在割合はpH4程度でほぼ100%であり、pH8でほぼゼロに近いとしている（図2-1参照）。したがって海水環境中ではTBT<sup>+</sup>は僅かながら存在すると考えられる。一方、粒子含有の負電荷量は、pHや粒子の陽イオン交換容量CECや電荷零点pHoにより異なる。

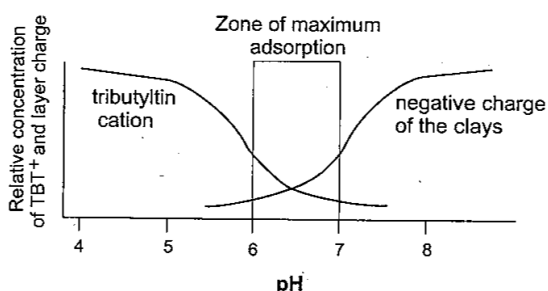


図2-1 カチオン態の割合 (Hochら, 2002)

##### b) 疎水結合

疎水結合は疎水相互作用ともいう。疎水性とは、水に溶けにくいことを示す言葉で、分子内に炭化水素基をもち、電氣的に中性で、非極性の物質ほどその傾向は大きい（対義語は親水性）。代表的な指標としては、オクタノール-水分配係数Kowがある。例えば、水は水素原子同士が水素結合によりくっついているが、この間に疎水性の分子が入ってくると、水分子は疎水性分子と水素結合

ができないため、疎水性分子のない方向の水分子と水素結合を行う。すなわち水分子は水分子同士でますます結合力を強め、水分子の運動力（熱力学的にはエントロピー）が低下するため、疎水性分子と混ざりにくくなり、疎水性分子を水の中から追い出す作用である。追い出された疎水性分子は、疎水性分子同士あるいは土粒子表面の有機物と結合しやすくなる。TBTは3つのブチル基（C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>）を有しているため疎水性が強く、粒子含有の有機物と疎水結合する。

##### c) 錯形成

有機物の脱プロトン配位子（SiO<sup>-</sup>やOH<sup>-</sup>やCOOH<sup>-</sup>やフェノール基）とTBTの陽イオン（カチオン）との間の錯体的な結合である。Arnoldら<sup>13)</sup>は、吸着はTBTカチオンが、負に帯電したフミン酸の配位子（つまりカルボン酸塩とフェノール）との間で錯化することに支配されていたとしている。Boltら<sup>14)</sup>は有機物は主にOH基による重合体鎖であり、有機物の表面は通常、負に帯電している。その他、有機物の特徴としては、非常に大きな内面積であること、OH基の解離により電荷を可変できること、金属との錯形成能力を有していることを挙げている。金属との錯形成能力は、重金属などを粒子に吸着させる要因となることが考えられる。

### 2.3 結合に影響を与える物性

#### (1) イオン結合に影響を与える物性

##### a) 解離定数pKa

解離定数pKaとは、物質がイオン化するpHのことである。TBT化合物では、TBT-OHやTBT-Clなどの化合物がTBT<sup>+</sup>となり溶液中に存在しやすくなるpHのことである。Weidenhauptら<sup>12)</sup>やMaら<sup>15)</sup>は、TBTのpKaは6.25としている。

##### b) 陽イオン交換容量CEC

陽イオン交換容量CECとは、単位質量粒子あたりに陽イオンが吸着する量であり、塩素置換容量のセミマイクロSchollrberger法などにより分析される。この値が大きいほど粒子が負電荷を多く保持することから、TBT<sup>+</sup>を多く吸着することができる。

##### c) 電荷零点pHo

電荷零点pHoとは、粒子表面が電氣的に中性となるpHであり、海水環境でのpHが約8の場合、pHoが8未満の粒子では粒子中の陽イオンが解離して粒子自体は負に帯電する。したがって、pHoが小さい粒子ほどTBT<sup>+</sup>を多く吸着することができる。

#### (2) 疎水結合に影響を与える物性

##### a) オクタノール-水分配係数Kow

オクタノール-水分配係数Kowとは、親油性や疎水性や生物濃縮を表す一般的な指標である。Weidenhauptら<sup>12)</sup>やArnoldら<sup>16)</sup>はTBT-OHのlogKowは4.1としている。

##### b) 有機物含有量TOC

粒子含有の有機物量を表す指標としてTOC（全有機物炭素量、以降TOC含有量と呼ぶ。）がある。炭化水素の量



が多いほど疎水結合の受け手となり得るため、一般にTOC含有量が多いほどTBTは疎水結合しやすくなる。

## 2.4 吸着実験の結果

### (1) 濃度の影響

Behraら<sup>17)</sup>は、吸着実験でTBT曝露濃度が大きくなるにしたがい、吸着等温線は線形型からLangmuir型となることを示し、さらに未処理の砂の場合、TBT濃度がある値を超えると粒子表面が疎水性になり、既に吸着したTBTのブチル基と、溶存態TBTのブチル基の間で疎水結合が起こるためB.E.T型となるとしている。

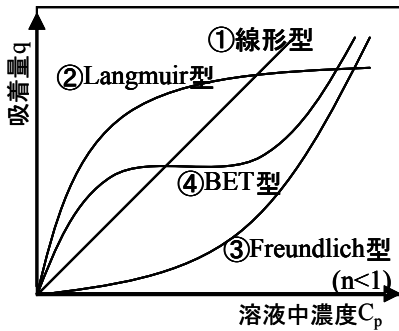


図2-2 吸着等温線の型

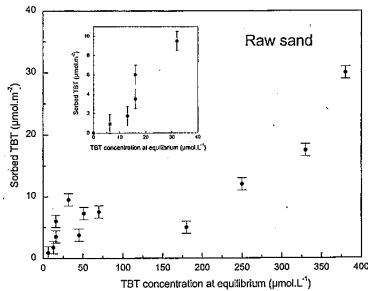


図2-3 未処理砂の濃度分配 (Behraら, 2003)

### (2) 有機物の影響

Laughlinら<sup>11)</sup>は沿岸堆積物を用いた吸着実験において、分配係数Kdは、堆積物の総有機鉱物や腐植物、Mn、高粘性物と明らかな相関があり、中でも有機炭素と水との分配係数Kocとの相関が最も高いとしている。Meador<sup>18)</sup>は過去に行われた様々な実験結果を集計した結果、TBTの粒子と水の分配係数Kdは、粒子中の有機炭素割合OC

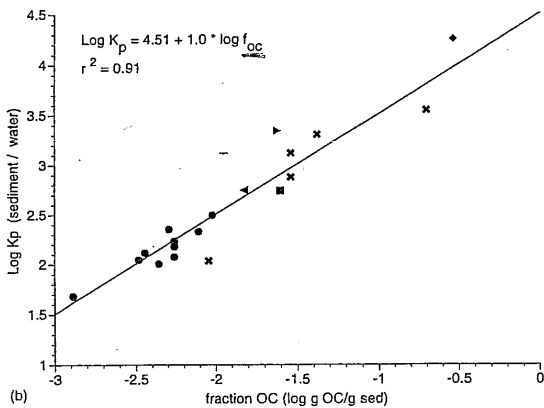


図2-4 有機物量と分配係数の関係 (Meador, 2000)

(g/g-dry) が大きいほど粒子への分配が高くなり、式(1)で表されるものとしている。つまり、様々な条件においても有機物の影響は大きく、logOC<-1.5の範囲においては、KocやTOC含有量などの指標で概略は推定できる。

$$\text{Log}_{10}Kd = 4.51 + \text{log}_{10}OC \quad (1)$$

福嶋<sup>19)</sup>は、腐植物質は化学物質を貯蓄（プール）し運ぶ（キャリア）機能があるとし、特にフミン酸を含む粒子に化学物質が多く貯蓄しているとしている。

### (3) pHの影響

Laughlinら<sup>11)</sup>は沿岸堆積物を用いた吸着実験においてpH6~7の間に吸着係数Kdの極大値があり、pHに依存しているとしている。Hochら<sup>20)</sup>はイライトやカオリナイト、モンモリロナイトを用いた吸着実験において、吸着係数KdはpH6~7において最大を示し、一般的な海域でのpH8では29~70であったとしている。Weidenhauptら<sup>12)</sup>はTBT<sup>+</sup>と鉱物の相互作用は、負に帯電している表面サイト(XO<sup>-</sup>)へのTBT<sup>+</sup>カチオンの吸着により支配されているため、吸着はTBT<sup>+</sup>カチオンの量を決めるpHに強く依存するとし、TBT<sup>+</sup>とXO<sup>-</sup>の濃度最大値が重なるときに、吸着は最大となるとしている(図2-1参照)。

### (4) 塩分の影響

Arnoldら<sup>21)</sup>はTBTのオクタノールと水の分配実験において、塩を加えるとクーロン相互作用が弱くなり一定体積内に多くのTBTが溶解しやすくなる(塩溶効果)。さらに塩を加えるとさらにクーロン相互作用が弱くなるため凝集しやすくなり、溶解度が減少する(塩析効果)としている。Laughlinら<sup>11)</sup>はTBTのオクタノール-水分配係数Kowは塩分の関数として変化し、塩分0~25%にかけては、Cl<sup>-</sup>が増加するとBu<sub>3</sub>SnClとなり電氣的に安定し、比較的水中に溶解するためKowが小さくなる。塩分25%以上ではTBTClが平衡状態に達し、TBTClになれないTBTがオクタノールに分配されるためKowが上昇するとしている。その結果、Laughlinら<sup>11)</sup>や日本化学会<sup>22)</sup>は海水濃度の半分あたりで水中濃度Cpと粒子中含有濃度qの比で表されるKd (=q/Cp)は極小となるとしている。しかしHochら<sup>20)</sup>はイライトやカオリナイト、モンモリロナイトを用いた吸着実験において、有機物をほとんど含まない鉱物での吸着係数Kdは塩分0%で最大であり、塩分増加に伴い減少するとしている。

### (5) 温度の影響

Maら<sup>15)</sup>は、25℃および35℃の条件下での実験において、35℃の方が水-堆積物の分配では堆積物に、直上水-間隙水の分配では間隙水に、より吸着している結果を示している。

大竹<sup>23)</sup>は、吸着には「物理吸着」と「化学吸着」があるとしている。「物理吸着」は、吸着力が弱く吸着平衡は迅速に成立するため、低温において支配的である。一方「化学吸着」は、強い吸着であり、活性化エネルギーは物理吸着に比べて大きいため、低温域では物理吸着に比べ支配的ではない。温度が上昇すると、「物理吸着」は分子運動が活発になるため吸着量は減少するものの、「化

学吸着」は活性化エネルギーを得ることができるため吸着量は増大する。さらに温度上昇すると「化学吸着」も吸着平衡の制約より再び吸着量は低下すると考えられる。Maら<sup>15)</sup>の行った実験の温度条件は、「化学吸着」が増加した温度範囲であったと考えられる。

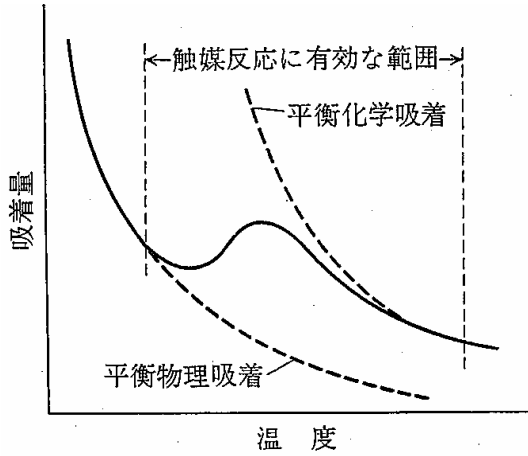


図2-5 吸着に対する温度影響 (大竹, 1978)

### 3. 方法

#### 3.1 実験

##### (1) 堆積物

吸着実験に使用した堆積物の物性を表3-1に、採取地点を図3-1に示す。

田子の浦港堆積物は2003. 6. 26に、水俣港堆積物は2003. 8. 10に採取し風乾したものを各地方整備局より入手した。名古屋港堆積物は2004. 9. 28に採取した。盤洲干潟砂は2004. 2. 24に採取し分級した。分級方法はJIS A 1102に則り、75 $\mu$ m・150 $\mu$ m・300 $\mu$ m・500 $\mu$ mのふるいをを用いた。豊浦標準砂は製品を購入した。豊浦標準砂は、土質材料として国内では標準的に使用され、製品としての性状の安定性が保証されている。その組成は無機物がほとんどの砂である。(例えば豊浦硅石鉱業株式会社が販売している製品がある。)

粒度組成については、田子の浦港および水俣港堆積物は各地方整備局が行った分析結果を引用し、他の堆積物はふるい分け試験を行った。

強熱減量Lは、100 $^{\circ}$ C炉乾燥で水分を蒸発させた堆積物質量 $m_a$  (g)を電気マッフル炉750 $^{\circ}$ Cで3-4時間強熱させ堆積物重量を測定し、重量に変化が無くなるまで繰り返した後の堆積物質量 $m_b$  (g)より、式(2)で算出した。

$$L = \{(m_a - m_b) / m_a\} \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

TOC含有量およびC/N比と $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ は、Thermo Finnigan製 DELTA plus XPで分析した。(前処理方法の

概略：堆積物を乾燥して細かく砕き質量を計測。Agカップに入れ、1N-HClを加え無機炭素を除去。ホットプレート上で1日乾燥後、60度恒温庫で1日乾燥。Snカップに入れ分析) 盤洲干潟砂と豊浦標準砂においては、有機物含有量が微小であり、分析値の再現性に欠けるため参考値とする。

表面積と陽イオン交換容量CECと電化零点pHoは、原泥および原泥を750 $^{\circ}$ Cで燃焼し有機物を除去した泥を測定した。

各堆積物の表面積は液体窒素温度における窒素吸着法(ベルソープ、日本ベル株)によった。

陽イオン交換容量(CEC)はセミマイクロSchollrberger法にて測定した。

電荷零点pHoは塩酸と水酸化ナトリウムによる滴定試験にて求めた。

各港湾堆積物では強熱減量Lに大きな差がある。強熱減量Lの値は水俣港堆積物より田子の浦港堆積物の方が大きいにも関わらず、表面積に関しては田子の浦港堆積物より水俣港堆積物の方が大きくなっている。両堆積物で粒度組成に大きな違いがないものの、C/N比が異なることから、粘土鉱物や付着している有機物の種類に違いがあると考えられる。

田子の浦港・水俣港・名古屋港の堆積物は強熱減量Lが比較的高い上に、C/N比・ $\delta^{15}\text{N}$ の値に顕著な違いがある。これは港湾堆積物に付着している有機物の起源(有機物の種類)に起因している。一般に $\delta^{15}\text{N}$ の値は大気中の $\text{N}_2$ ガスの同位体比を基準値ゼロとしている。 $\delta^{15}\text{N}$ は食物連鎖に伴って濃縮されるため、生物由来の有機物であれば

表3-1 堆積物の物性

Sediment		Tagonoura port	Minamata port	Nagoya port	Banzu tidal flat	Toyoura shore
particle size (mm)	2.00-0.850	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
	0.850-0.250	0.0	0.5	0.4	0.0	about 20
	0.250-0.075	7.9	8.9	2.9	treated 100	about 80
	0.075-0.005	72.1	74.5	50.9	0.0	0.0
	0.005>	20.0	16.1	45.6	0.0	0.0
lg.loss (%)		22.7	> 16.5	9.8	2.0	0.4
TOC (mg/g-dry)		77.7	> 31.2	16.9	nealy 0	nealy 0
C/N		13.7	> 11.8	> 10.0	3.9	4.6
$\delta^{13}\text{C}$		-25.2	-25.1	-24.1	-19.2	-25.0
$\delta^{15}\text{N}$		-0.8	0.5	3.9	2.9	-3.9
surface area (m <sup>2</sup> /g-dry)	no treated	7.5	< 17.3	10.3	4.7	0.4
	treated	3.1	3.2	4.8	no data	no data
CEC (meq/100g-dry)	no treated	39	> 30	21	4.6	0.5
	treated	5.6	> 3.1	no data	no data	no data
pHo	no treated	6.3	< 6.7	6.3	6.7	6.6
	treated	6.9	6.8	6.6	no data	no data

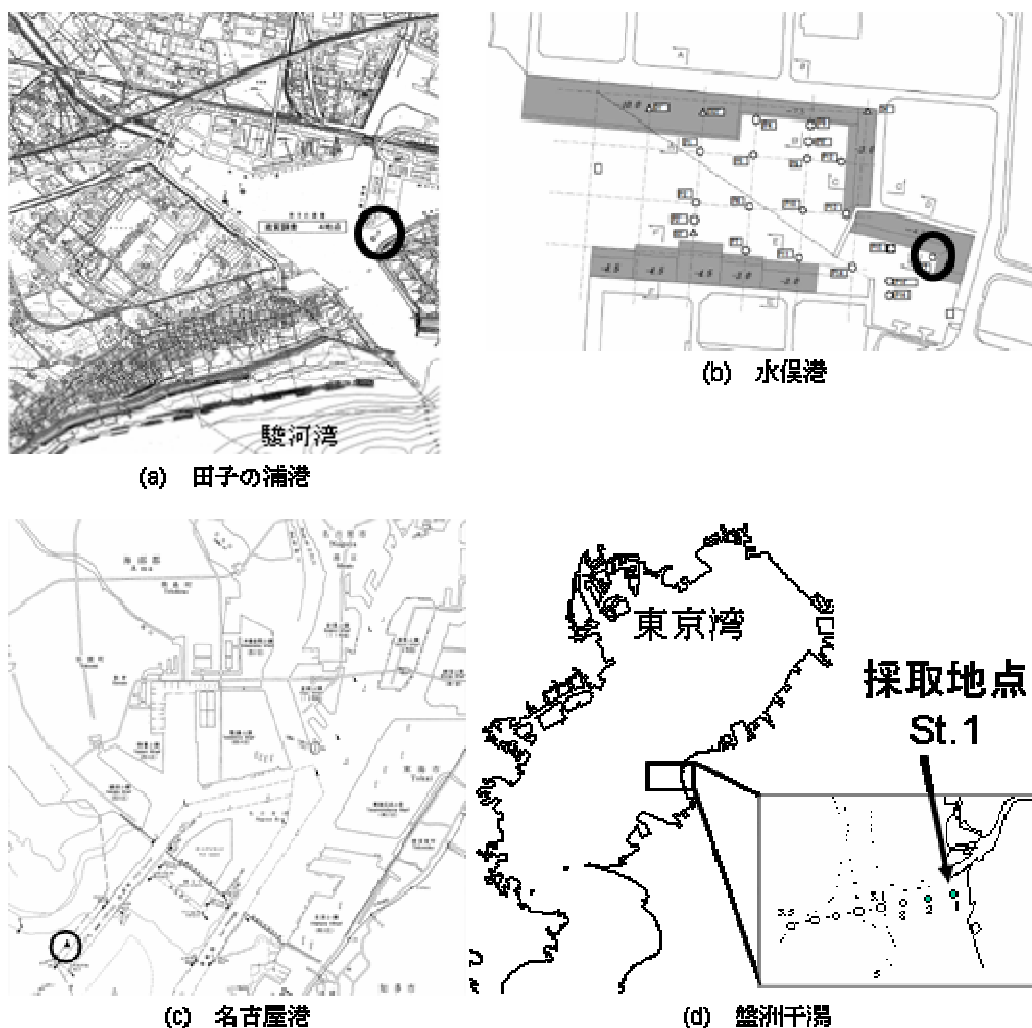


図3-1 港湾堆積物採取位置図

通常 2-6%程度の値をとる。一方、工場などで人工的に作られた有機物由来であれば  $N_2$  ガスより同位体比が小さくなりマイナスを示す可能性がある。名古屋港堆積物・水俣港堆積物の  $\delta^{15}N$  値は生物由来の有機物を含んでいると考えられる。一方、田子の浦港堆積物の  $\delta^{15}N$  値はマイナスの値を示していることから、人為起源の有機物を含んでいると考えられる。田子の浦港では、数十年前にパルプ製紙工場からの過剰排水によりヘドロが蓄積して水質悪化が深刻化した問題が背景にあり、C/N 比においても、他の港湾堆積物と比較して高く、未だ分解しきれない陸起源の有機物（セルロース、ヘミセルロース、リグニンなど）が多く含まれていると考えられる。

## (2) 実験方法

吸着実験は、容量 50mL の共栓沈殿管にテフロン製さじで堆積物 0.04~5.0 g-dry を量り入れ、メスシリンダーで超純水 40mL を添加した。pH・塩分を調整した後、TBT の標準液、または TBT と DBT, MBT（以下 BTs と表す）を

等量含んだ混合標準液を設定量マイクロピペットにより添加した。次にシェーカー (TAIYO RECIPRO SHAKER SR-II) で室温・暗条件の下、300 回/min、振幅 40mm で 20 時間振とうさせ吸着平衡とした。遠心分離機 (KOKUSAN H-103N SERIES) により 2000rpm で 2 分間遠心分離し浮遊粒子を沈殿させ、水試料と湿泥試料に分取し、それぞれを前処理および分析し、水・堆積物試料中に存在する有機スズ化合物濃度を定量した。

写真 3-1 に実験の手順を示す。

実験条件を表 3-2 に示す。【実験 1】は曝露濃度を 250~1000  $\mu\text{g-Sn/L}$  と変化させた実験を行い、粒子態濃度  $q$  と溶存態濃度  $C_p$  の分配係数  $K_d$  が線形吸着等温式 ( $K_d=q/C_p$ ) で表される濃度範囲を調べた。この結果を踏まえ【実験 2】から【実験 6】までは曝露濃度を 500  $\mu\text{g-Sn/L}$  とした。そして以下に記す変化パラメータの  $q$  や  $C_p$  および分配係数  $K_d$  に対する影響を考察した。【実験 2】では『原泥』と『原泥を 750°C で燃焼し有機物を除去した泥』をブレンドして同一有機物成分で有機物量を変化させた実験を行っ

た。【実験3】は振とう中の温度を変化させた実験を行った。【実験4】は同一有機物成分で有機物量と塩分を変化させた実験を行った。【実験5】は同一有機物成分で有機物量とpHを変化させた実験を行った。【実験6】は塩分0‰, pH7における全ての堆積物を対象とした実験を行った。なお【実験1】、【実験2】、【実験3】、【実験6】では、TBT標準液またはBTs混合標準液を曝露したそれぞれ2種類の実験を行った。

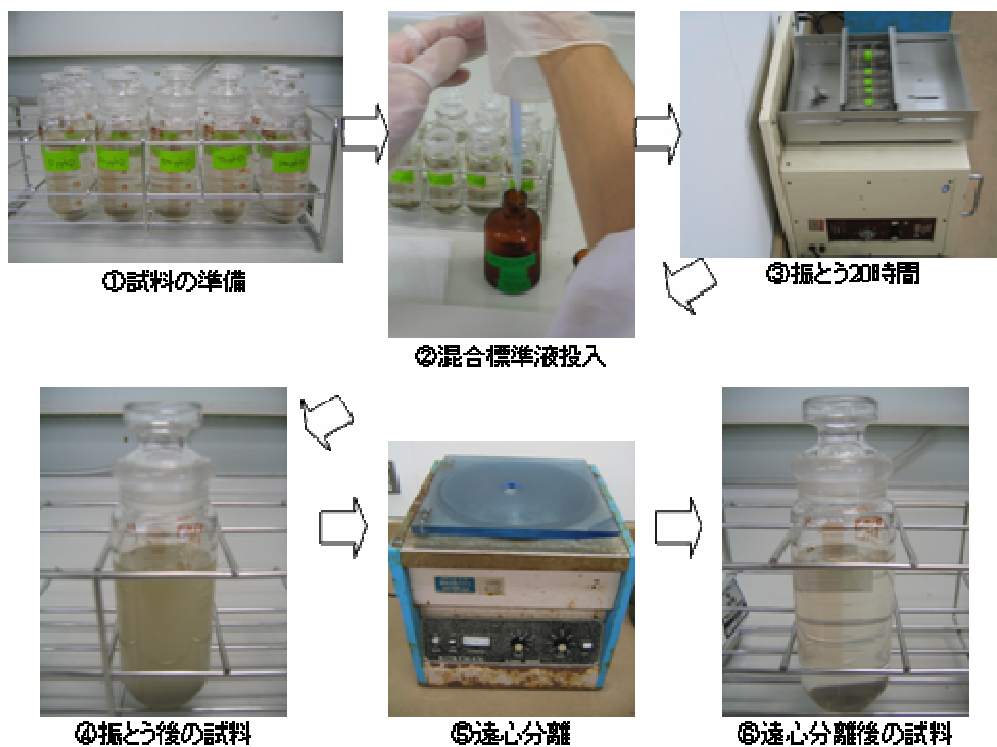


写真3-1 実験の手順

表3-2 実験条件

Exp. No.	1	2	3	4	5	6
Sediments	Tagonoura, Minamata, Nagoya, and Toyoura	Tagonoura, Minamata	Tagonoura Toyoura		All sediments	
sediment weight (g-dry)	0.04~0.1	0.04~0.1	0.04~0.08	0.08~5.0	0.04~5.0	
TOC (mg/g-dry)	no treated	Tagonoura: 0~77.7 Minamata: 0~31.2	no treated	0~77.7		no treated
water volume (mL)	40					
Dose material	TBT or BTs			BTs	TBT or BTs	
Dose concentration (μgSn/L)	250, 500, 750, 1000	500				
Temperature(°C)	Room temperature		14±2 23±1.5 31±1	Room temperature		
Salinity (‰)	0			0~30	0	
pH	7				5~8	7

### 3.2 前処理

#### (1) 試薬

本研究に使用した試薬を以下に示す。

- ・トルエン Wako ダイオキシソ類測定用
- ・ヘキサン Wako 96.0% 環境分析用
- ・メタノール Wako 99.8% 環境分析用
- ・塩酸 Wako 35.0-37.0% 有害金属測定用
- ・酢酸 (1+1) 酢酸 (Wako 99.7% 試薬特級) と超純水を 1 : 1 で混ぜたもの。
- ・アンモニア水 (1+1) アンモニア水 (Wako 25% 有害金属測定用) と超純水を 1 : 1 で混ぜたもの。
- ・テトラエチルホウ酸ナトリウム 林純薬 98%
- ・トロポロン Wako 97.0% 和光一級
- ・塩化ナトリウム (関東化学 99.5% 特級) を 500°C, 24 時間加熱したもの。
- ・硫酸ナトリウム (Wako 残留農薬試験用) を 500°C, 24 時間加熱したもの。
- ・塩化トリブチルすず (IV) (TBTCI) Wako 98.0% 環境分析用
- ・ジブチルすず=ジクロリド (DBT) Wako 97.0% 和光一級
- ・モノブチルすず=トリクロリド (MBT) STREM CHEMICALS 95%
- ・塩化トリプロピルすず (IV) (TPrT) STREM CHEMICALS 95%
- ・酢酸アンモニウム緩衝液 超純水 100 mL に酢酸 (1+1) 30mL 及びアンモニア水 (1+1) 20 mL を緩やかに混合した後、アンモニア水 (1+1) を徐々に滴下して pH5.0 となるよう調整したもの。
- ・5%テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液 (STEB) テトラエチルホウ酸ナトリウム 1 g を超純水 20 mL に溶かして 5%テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液としたものにヘキサン 2 mL を添加して 2 分間振とうした後ヘキサン層を捨てテトラエチルホウ酸ナトリウム溶液中の不純物を除去した。この作業を更に 2 回繰り返したもの。
- ・1N 塩酸 - メタノール 塩酸 8 mL とメタノール 92 mL を混合したもの。
- ・0.1%トロポロン - トルエン トロポロン 86 mg をトルエン 100 mL に溶かしたもの。
- ・1000 mg-Sn/L TBT 標準液 トルエン少量に TBTCI 233 μL を溶かした後に 100 mL にメスアップしたもの。
- ・1000 mg-Sn/L DBT 標準液 トルエン少量に DBT 265.2 mg を溶かした後に 100 mL にメスアップしたもの。
- ・1000 mg-Sn/L MBT 標準液 トルエン少量に MBT 148 μL を溶かした後に 100 mL にメスアップしたもの。

- ・777.93 mg-Sn/L TPrT 標準液 トルエン少量に TPrT 93.8 mg を溶かした後に 50 mL にメスアップしたもの。
- ・10 mg-Sn/L 混合標準液 メタノール少量に 1000mg-Sn/L TBT 標準液, 1000 mg-Sn/L DBT 標準液, 1000 mg-Sn/L MBT 標準液をそれぞれ 500 μL 溶かした後に 50 mL にメスアップしたもの。
- ・10 mg-Sn/L TBT 標準液 メタノール少量に 1000mg-Sn/L TBT 標準液 500 μL を溶かした後に 50 mL にメスアップしたもの。
- ・7.78 mg-Sn/L TPrT 標準液 メタノール少量に 777.93 mg-Sn/L TPrT 標準液 500 μL を溶かした後に 50 mL にメスアップしたもの。
- ・0.06M MES 緩衝液 2-Morpholinoethanesulfonic acid hydrate (SIGMA >99.5% Sigma Ultra) 1.17 g を純水 100 mL に溶かしたもの。
- ・0.06M MOPS 緩衝液 3-N-Morpholino propanesulfonic acid or 4-Morpholinepropanesulfonic acid (SIGMA > 99.5% Sigma Ultra) 1.23 g を純水 100 mL に溶かしたもの。
- ・0.06M Tricine 緩衝液 N-[Tris (hydroxymethyl) methyl] glycine or N-[2-Hydroxy-1,1-bis (hydroxymethyl)ethyl] glycine (SIGMA >99% Sigma Ultra) 1.08 g を純水 100 mL に溶かしたもの。
- ・人工海水 アクアリウムシステムズ インスタントオーシャン プレミアム 800リットル用

#### (2) 前処理方法

##### a) 水試料

- ①500 mL 保存瓶に分析対象溶液を入れ質量を測定し、溶液が入る前の 500 mL 保存瓶質量との差から溶液の質量を求めた。
- ②分析対象溶液を 500 mL 程度に純水でメスアップした。また、スタンダード溶液用の 500 mL 保存瓶に純水約 500 mL を入れた。
- ③分析対象溶液・スタンダード溶液ともに、マグネティックスターラー (AS-ONE MAGNETIC STIRRER REMIX RS-6D) により 200rpm で攪拌しながら、酢酸アンモニウム緩衝液 1 mL を入れ pH を安定させた。
- ④同様に攪拌しながら、7.8 mg-Sn/L TPrT を内標準物質として分析対象溶液およびスタンダード溶液に 50μL 加え、さらにスタンダード溶液には 10 mg-Sn/L 混合標準液 50 μL 添加した。
- ⑤分析対象溶液・スタンダード溶液ともに STEB を 1 mL 加え、十分混合されたのを確認した後、45 分間静置した。STEB を加えることにより BTs 化合物に結合している塩素がエチル基に置換される。



写真3-2 水試料の前処理手順

- ⑥ヘキサン 15 mL を加え、マグネティックスターラーで 1500 rpm, 45 分間攪拌し、エチル基置換が起きたブチルすず化合物をヘキサン相に抽出した。
- ⑦20 分間静置した。静置開始 10 分経過時点で純水を加え、有機層を保存瓶の口の辺りまで上げ、回収しやすくした。
- ⑧有機相をパスツールピペットで 50 mL 共栓沈殿管に回収した。有機相と水相及び有機物が混ざっている泡が生じた場合はパスツールピペットの先端で潰した。潰し切れなかった泡は回収しなかった。
- ⑨50 mL 共栓沈殿管に硫酸ナトリウム 約 1 g を添加した後、1 分間激しく振り脱水を行い、2000 rpm, 2 分間遠心分離を行った。
- ⑩有機相をパスツールピペットで 10 mL スピッツ管に回収し、サンプルとした。

b) 堆積物試料

- ①50 mL 共栓沈殿管に 0.5 g 程度の試料を入れ質量を測定し、試料が入る前の 50 mL 共栓沈殿管質量との差から試料の質量を求めた。また、スタンダード及びブランク用として空の共栓沈殿管を 2 本用意した。
- ②試料が入った共栓沈殿管・スタンダード及びブランク用

- 共栓沈殿管 2 本に 7.8 mg-Sn/L TPrT を内標準物質として 40  $\mu$ L 添加した。さらにスタンダード用共栓沈殿管には 10 mg-Sn/L 混合標準液を 30  $\mu$ L 添加した。
- ③内標準物質を試料に浸透させるため、10 分間静置した後、塩化ナトリウム 2g, 0.1% トロポロン-トルエンを 12 mL, 1N 塩酸-メタノールを 10 mL 加え、シェーカーにより 300 回/min, 振幅 40mm で 60 分攪拌し、トルエン相に抽出した。
- ④純水を 10mL 添加してさらに 10 分間、同様の攪拌速度で攪拌した。
- ⑤2000rpm で 2 分間遠心分離し、50 mL 共栓沈殿管に有機相を 5 mL 分取した。
- ⑥分取した有機相に酢酸アンモニウム緩衝液 5 mL, 純水 15 mL, STEB 0.2 mL 加え、同様の攪拌速度で 10 分間攪拌した。この操作で水相において STEB により BTs 化合物に結合している塩素がエチル基に置換される。
- ⑦2000rpm で 2 分間遠心分離を行い、有機相をパスツールピペットで 50 mL 共栓沈殿管に回収した。
- ⑧回収した有機相に硫酸ナトリウム 約 2g を添加した後、1 分間激しく振り脱水を行い、2000 rpm, 2 分間遠心分離を行った。
- ⑨有機相を 10 mL 共栓沈殿管に回収し、サンプルとした。



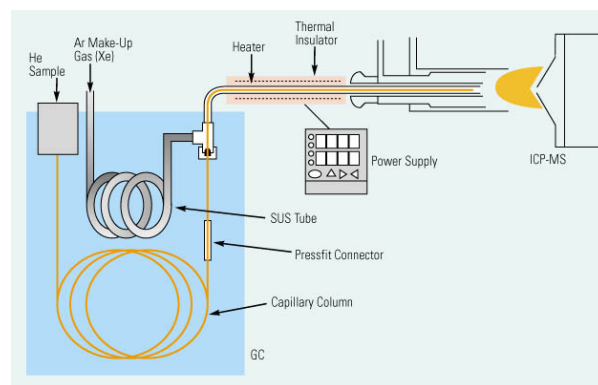
写真3-3 堆積物試料の前処理手順

### 3.3 分析

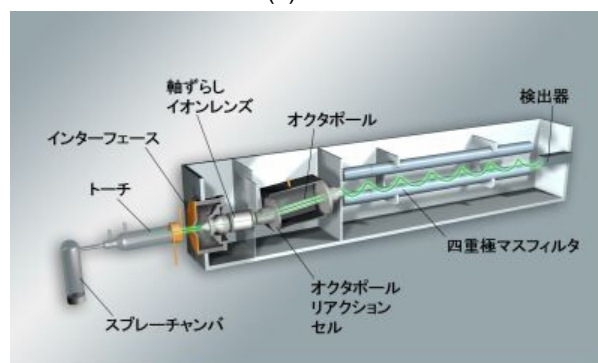
本研究では、GC/ICP-MS を用いて分析を行った。ガスクロマトグラフィー (GC) による化合物の分離と誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) の質量数による元素の識別及び元素量の測定とを組み合わせた GC/ICP-MS は、有機金属を高感度に測定できる技術として注目されている。この分析法により、従来から検討されてきていた GC/ICP 発光分析法と比較して検出限界が 3 桁以上低くなり、実際の生体や環境濃度レベルの測定が可能になった。また、GC-ICP-MS を用いる際には前述の GC/ICP 発光分析法とは異なりサンプルのクリーンアップが不要になり、前処理が簡易になり、短時間で分析が可能なることも特徴の一つである。以下に本研究における機器分析条件を示す。

図 3-2 に分析機器の概要図を示す。

ガスクロマトグラフ (GC) Agilent6890N  
 試料導入法: splitless  
 注入口温度: 270 °C  
 キャピラリーカラム: HP-5 (液相:ジメチルポリシロキサン)  
 0.32 mm i.d.×30 m 膜厚 0.25 μm  
 カラム槽温度: 70°C (0 min) - 15°C/min - 100°C (0 min)



(a) GC



(b) ICP-MS

図3-2 分析機器の概要図



- 30°C/min - 270°C (3.5 min)

キャリアガス：1%Xe - He (2.0 mL/min)

注入量：1 μL

GC-ICP-MS インターフェース温度：250°C

誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) Agilent7500c

キャリアガス：Ar (1.35 L/min)

チューニングガス：1%Xe - He (2.0 mL/min)

測定質量数：118 m/z, 120 m/z 及び 124 m/z

サンプリング時間：100 msec

### 3.4 データ整理

(1) クロマトデータの読み取り方法と1次処理

①分析して得られた 120 m/z のピークがどの有機スズ化合物によるものかをスタンダードのピークの出現時間と比較し、推定した。

②各ピークのエアリア面積を算出した。

③本分析法では Xe をチューニング物質としてキャリアガスに含ませていることから、サンプル分析中、常時検出感度をモニターできるようになっている。一つのサンプルを分析中に検出感度が変化する事があるため、それぞれの測定対象物質 (MBT, DBT, TBT) のピーク出現時間に得られた Xe のピーク高さで、それぞれの測定対象物質のエアリア面積を割った数値で感度を補正した<sup>24)</sup> (以下, Xe 換算値とする)。

また, Xe の質量数 124 は Sn の同位体と同じ質量数であるため, Xe のピーク高さは質量数 124 のピーク高さから質量数 124 の Sn のピーク高さを差し引いて算出した。

④スタンダードで検出された各物質の Xe 換算値から, 測定対象物質の内標準物質に対する相対感度 (RSs) を以下の式(3)により算出し, ブランク及び試料中の測定対象物質の Sn 量 (Cs) を式(4)により定量した。

$$RS_s = \frac{Q_{is}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{is}} \quad (3)$$

RSs: 測定対象物質の内標準物質に対する相対感度

Q<sub>is</sub>: エチル体混合標準液中の内標準物質の Sn 量 (ここでは TPrT の Sn 量)

Q<sub>s</sub>: エチル体混合標準液中の標準試料の Sn 量 (ここでは MBT, DBT, TBT それぞれの Sn 量)

A<sub>s</sub>: エチル体混合標準液中の標準試料の Xe 換算値 (ここでは MBT, DBT, TBT それぞれの Xe 換算値)

A<sub>is</sub>: エチル体混合標準液中の内標準物質の Xe 換算値 (ここでは TPrT の Xe 換算値)

$$C_s = \frac{B_s}{B_{is}} \times \frac{C_{is}}{RS_s} \quad (4)$$

C<sub>s</sub>: 試料中の測定対象物質の Sn 量

B<sub>s</sub>: 試料中の測定対象物質の Xe 換算値

B<sub>is</sub>: 試料中の内標準物質の Xe 換算値

C<sub>is</sub>: 試料中の内標準物質の Sn 量

#### (2) 濃度算定

各堆積物における溶存態および粒子態の濃度の算出は, 次のように行った。

まず, 前処理や分析における有機スズ化合物の不慮の混入や堆積物自体が当初から保有している有機スズ化合物の量など, 各サンプル共通に影響を与える有機スズ化合物の質量を控除するため, 各堆積物において曝露濃度 0ppb のサンプルをブランク値とした。

吸着実験において振とう後, 水試料と堆積物試料にパストールピペットを用いて分離するが, その際, 堆積物試料は湿泥となり, 間隙水が含まれる。この水分に含まれる有機スズ化合物の量は堆積物粒子に吸着したものと異なるため, 控除することが必要である。湿泥質量から当初投入した乾泥質量を引いた質量を間隙水質量とし, 間隙水中の濃度は水試料の濃度と同値として, 間隙水中に含まれる有機スズ化合物質量を湿泥試料の分析で得られた有機スズ化合物質量から控除することにより, 乾泥粒子に吸着している有機スズ化合物量を算定した。図 3-3 に 20 μg の有機スズ化合物を投入し, 分析結果として水試料から 17 μg-Sn, 堆積物試料から 3 μg-Sn の値が得られた場合の溶存態濃度, 粒子態濃度の算出例を示す。

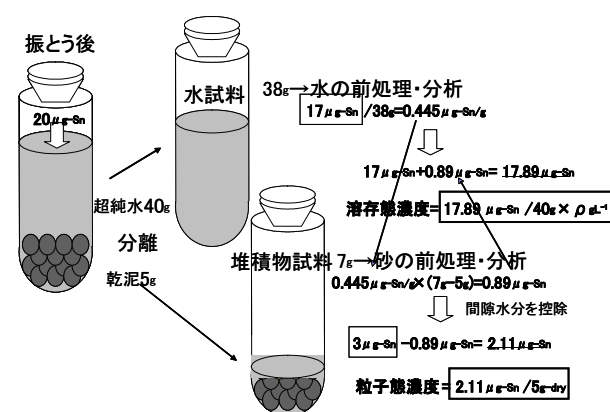


図3-3 濃度算出例

4. 結果

4.1 濃度の影響

【実験1】において、田子の浦港、水俣港の堆積物0.04～0.05 gに対し、TBT標準液を濃度250～1000 μg-Sn/Lで曝露した結果を図4-1に示す。

曝露濃度の上昇に伴い粒子態濃度qおよび溶存態濃度Cpが増加し、濃度250～1000 μg-Sn/Lの範囲においていずれの堆積物もqとCpの間にほぼ線形的な関係が得られた。したがって、分配係数Kdを線形吸着等温式 $Kd=q/Cp$ で表す(図中の原点を通る勾配に相当)。

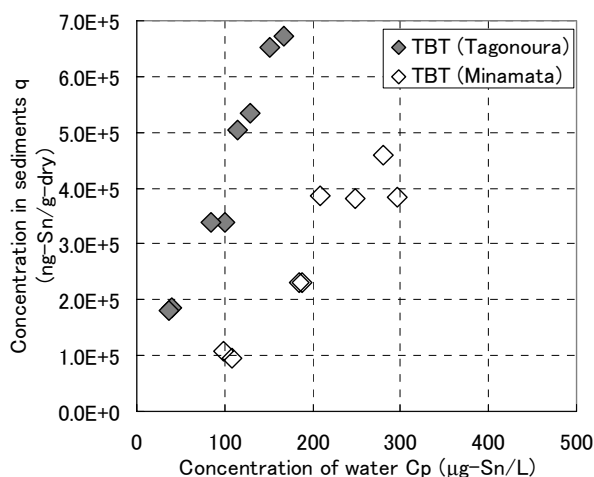
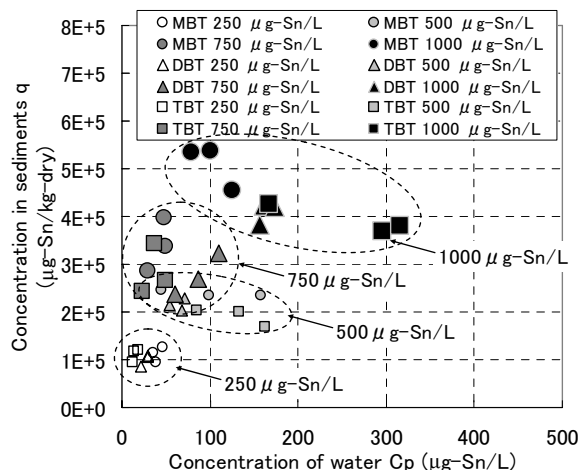


図4-1 【実験1】TBT曝露(濃度影響)

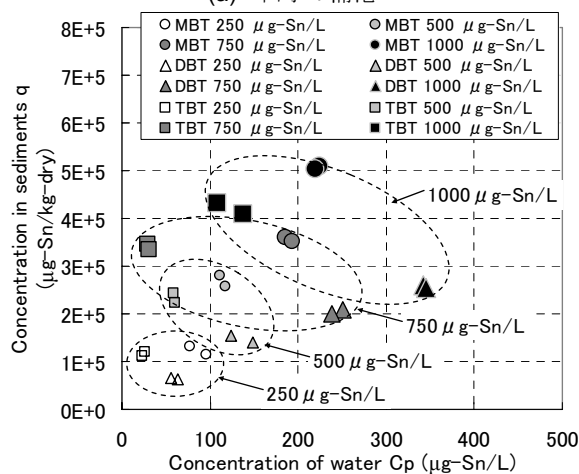
次に、田子の浦港、水俣港、名古屋港の堆積物0.08～0.1 gに対し、BTs混合標準液(BTs混合標準液濃度250μg-Sn/Lとは、MBT, DBT, TBTをそれぞれ250 μg-Sn/L含む溶液を意味する)を濃度250～1000 μg-Sn/Lで曝露した結果をそれぞれ図4-2(a) (b) (c)に示す。また横軸に各物質の曝露濃度、縦軸に分配係数Kdとした図を図4-3(a) (b) (c)に示す。

(ただし、これらの結果は実験日が異なり温度影響の相違があるため、堆積物間のKd値は直接比較できない。)

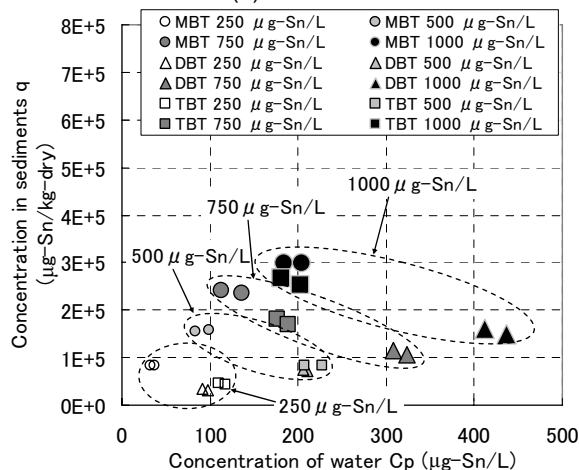
曝露濃度を変えると、TBTは500 μg-Sn/Lまでは、q、Cpともに単調な増加がみられるが、500から750 μg-Sn/LにおいてはCpが減少しqは増加した。MBTもTBTと類似した挙動を示した。一方、DBTは250～1000 μg-Sn/Lの濃度範囲においてq、Cpともに単調に増加した。



(a) 田子の浦港

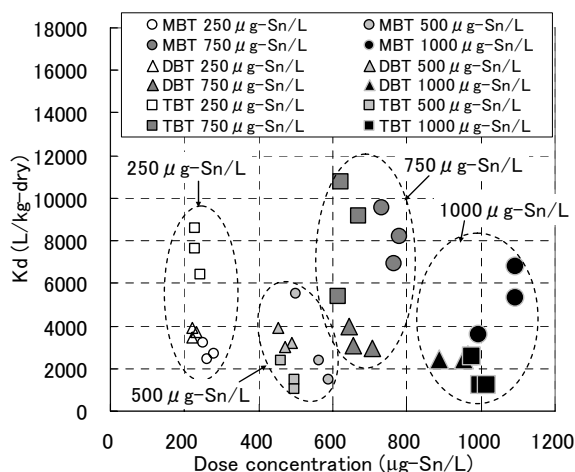


(b) 水俣港

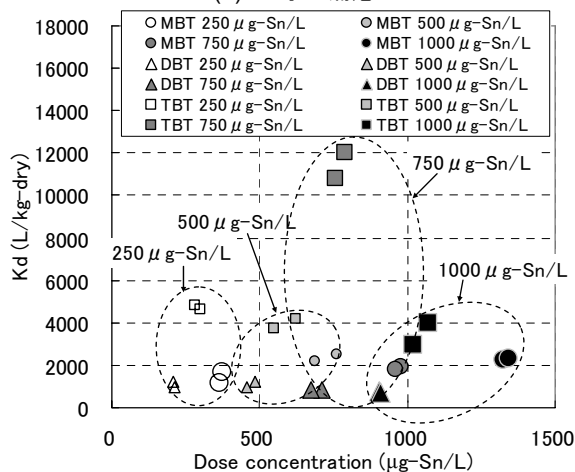


(c) 名古屋港

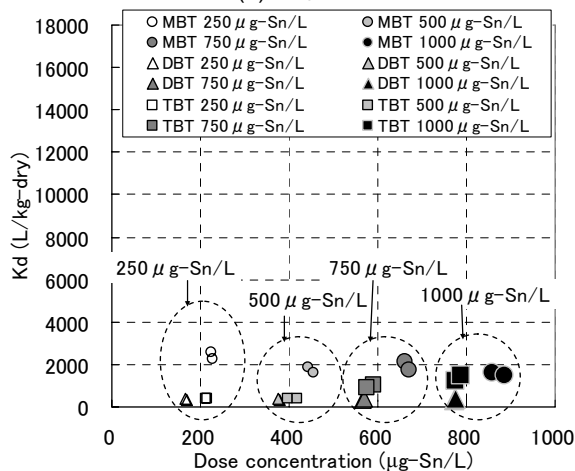
図4-2 【実験1】BTs曝露(濃度影響)



(a) 田子の浦港



(b) 水俣港



(c) 名古屋港

図4-3 【実験1】BTs曝露(濃度影響)

次に、豊浦標準砂粒子5.0 gに対し、TBT標準液またはBTs混合標準液を濃度250～1000 μg-Sn/Lで曝露した結果を図4-4に示す。(ただし、TBTのみ曝露とBTs曝露の実験日が異なるためKd値は直接比較できない。)

TBTのみを曝露したTBTの結果およびBTsを曝露したDBTの結果では、曝露濃度に関わらずqおよびCpは単調に増加した。一方、BTsを曝露したTBTおよびMBTの結果では、粒子への吸着量が飽和になりラングミュア型の曲線となっていた。しかし、環境中では本実験での曝露濃度より十分低濃度であることから、TBTおよびMBTのKdも直線部での線形近似で表すことができると考えられる。吸着等温線は大別して4つの型が提唱されている(図2-2参照)。いずれの型においても低濃度域(原点に近い部分)は直線となっている。今回の比較的高濃度域での実験において線形で近似できたため、低濃度域でも同様に線形で表されると考えられる。

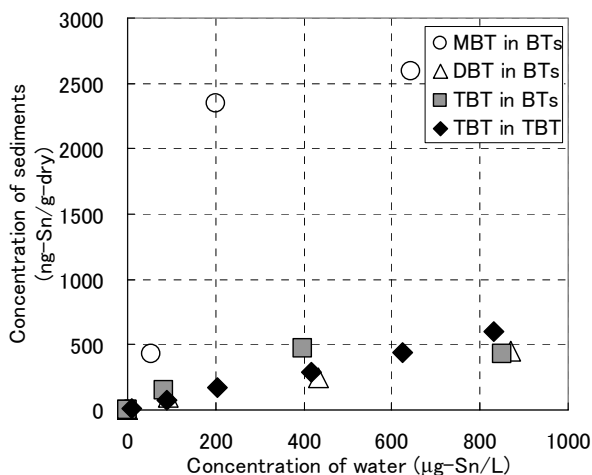


図4-4 【実験1】TBTおよびBTs曝露(濃度の影響)

#### 4.2 有機物量の影響

【実験2】において、田子の浦港、水俣港の堆積物0.04～0.05 g(原泥および原泥を750℃で燃焼し有機物を除去した泥をブレンドし、同一有機物種で有機物量を異なるように調整した試料) に対し、TBT標準液を濃度500 μg-Sn/Lで曝露した結果を図4-5に示す。またTBTのKdと有機物含有量TOCの関係について既往の研究を取りまとめたMeadorのTOC含有量とKdの関係式<sup>18)</sup>を図中に併せて示す。

水俣港堆積物ではMeadorの関係式とほぼ合致したが、田子の浦港のTOC含有量が大きな堆積物試料では、Meadorの関係式よりKdが大きかった。

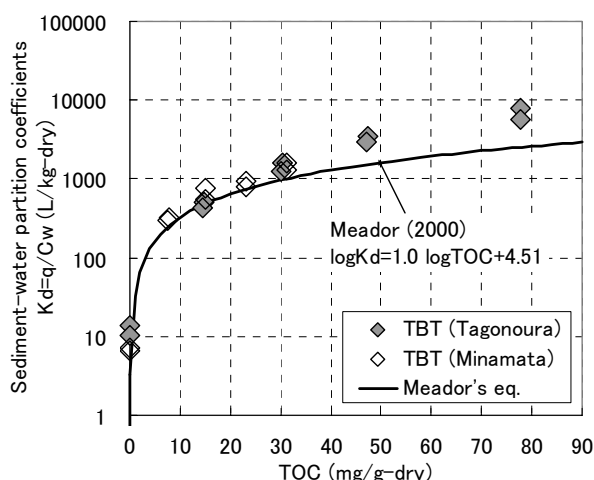


図4-5 【実験2】TBT曝露(有機物量の影響)

同様に田子の浦港、水俣港の堆積物0.04～0.05 g(上記と同様の処理を行った試料) に対し、BTs混合標準液を濃度500 μg-Sn/Lで曝露した結果を図4-6に示す。(ただし、図4-5の結果とは実験日が異なり温度影響の相違があるため、Kd値は直接比較できない。)

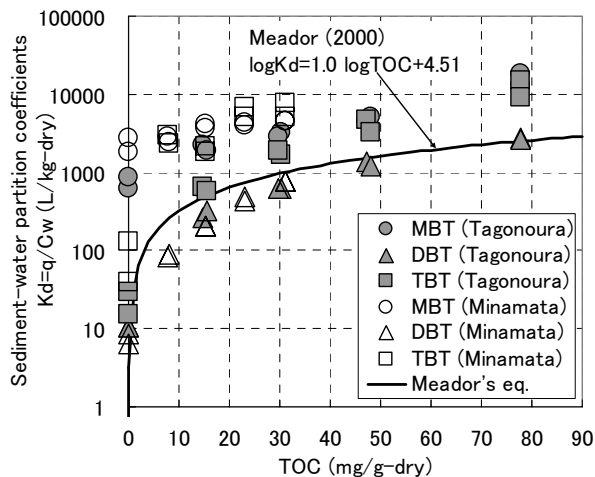


図4-6 【実験2】BTs曝露(有機物量の影響)

DBTおよびMBTが同時に吸着する場合のTBTのKdを、TBTのみを曝露した実験(図4-5参照)と比較すると、田子の浦港堆積物では大きな差がないものの、水俣港堆積物ではBTs混合標準液を曝露した方が大きかった。一方、DBTはTOCとの相関が良い。またMBTはTOC=0 mg/g-dryにおいても比較的Kdが大きかったが、TOCの増加によってそれほどKsは増加しなかった。

次に田子の浦港、水俣港の堆積物0.08～0.1 g(上記と同様の処理を行った試料) に対し、BTs混合標準液を濃度500 μg-Sn/Lで曝露した結果を図4-7に示す。(ただし、図4-5および図4-6の結果とは実験日が異なり温度影響の相違があるため、Kd値は直接比較できない。)

同じ TOC 含有量でも水俣港堆積物の Kd が田子の浦港堆積物の Kd より大きくなったことは、水俣港堆積物は少ない TOC 含有量で多くの TBT を引き寄せていることになる。

また MBT は、図 4-6 では TOC 含有量の増加に伴い、田子の浦港堆積物では増加、水俣港堆積物では微増しているが、堆積物質量を約 2 倍にした図 4-7 では、田子の浦港堆積物では TOC=50～80 mg/g-dry の範囲で一定、水俣港堆積物では TOC=0 mg/g-dry を除き比較的大きな Kd であった。

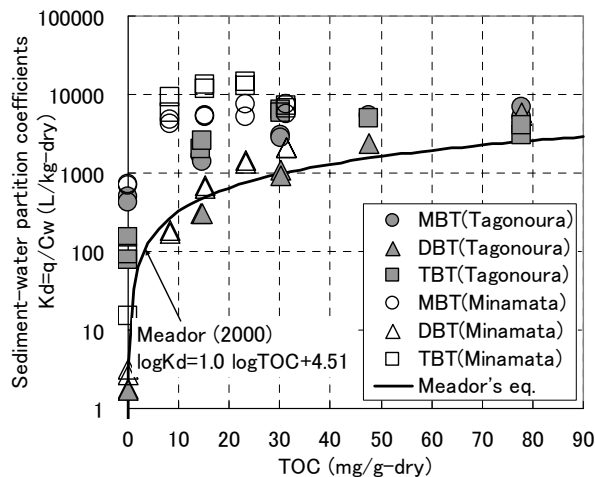


図4-7 【実験2】BTs曝露(有機物量の影響)

### 4.3 温度の影響

【実験3】では、振とう器内を発泡スチロールで3つに区切り密閉し、保冷材および保温材を用いて室温以外の温度変化をつけ、振とう中は温度計でそれぞれの温度を記録した。保冷材の保持時間の都合により振とう時間は14時間とし、十分平衡に達しているものとした。

田子の浦港の堆積物0.04 g に対し、TBT標準液を濃度500 µg-Sn/Lで曝露した結果を図4-8に示す。温度上昇とともに分配係数Kdが大きくなった。

【実験3】における14°C~32°Cの範囲でのTBT標準液による曝露結果では、Kdは温度T(K)を用いて式(5)で表される。

$$Kd = 3.27 \times 10^{10} \times \exp^{-4604/T} \quad (5)$$

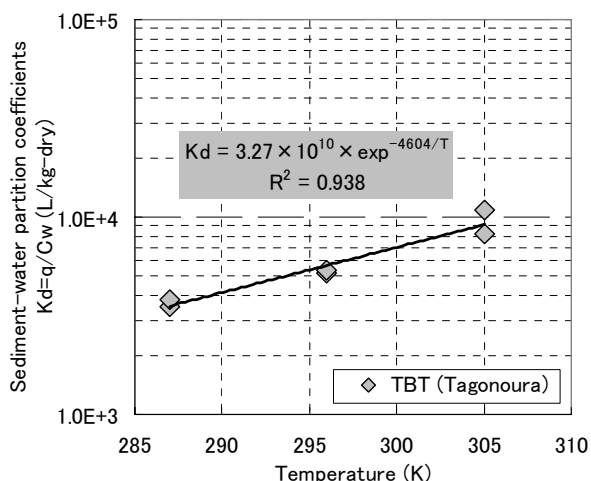


図4-8 【実験3】TBT曝露(温度影響)

同様に、田子の浦港の堆積物0.04 g および0.08 g に対し、BTs混合標準液を濃度500 µg-Sn/Lで曝露した結果を図4-8に重ねて図4-9に示す。曝露溶液と分析物質、および堆積物質量Msと溶液質量Mwの比を凡例に示す。

BTsを曝露したTBTは、温度影響があまりない結果であったが、それ以外の物質は温度上昇に伴ってKdは増加していた。

一方、堆積物質量の影響については、BTsを曝露したMBTについては影響がなかった。またTBTについても明確に違いが確認できなかった。Langstonら<sup>25)</sup>は、TBTに対して堆積物質量の影響はないとしている。これに対しDBTは堆積物質量が大きい方のKdが大きな結果であった。これは、ひとつの可能性として次のことが考えられる。DBTの粒子への結合はMBT(イオン結合が主体)とTBT(疎水結合が主体)の両性質を持っているが、結合力自体は

MBTやTBTより弱い。そのため、吸着サイトである堆積物質量が少ない方がDBTの吸着密度が高くなり、実験による振とうによる粒子からの脱着が起こりやすい状況になる。しかし、環境中では実験のような激しく振とうされることはないため、実際には質量の影響はいずれの物質においてもないと考えられる。

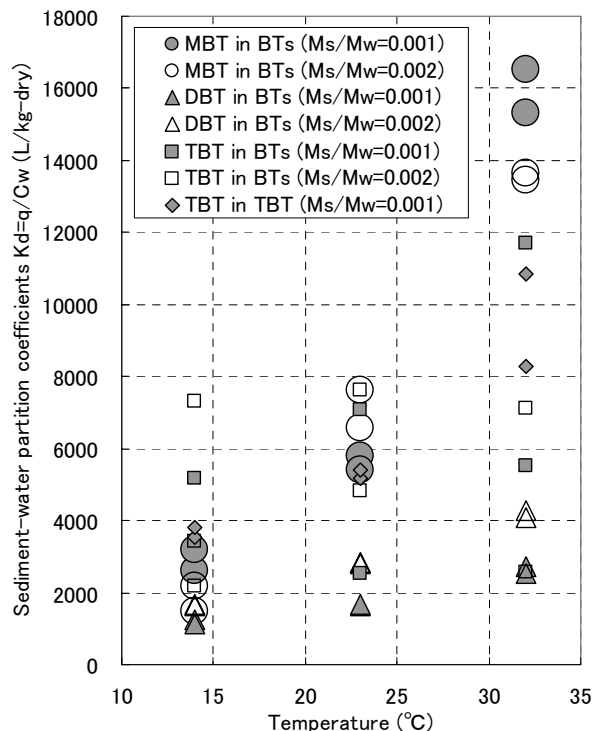


図4-9 【実験3】TBTおよびBTs曝露(温度影響)

#### 4.4 塩分の影響

【実験4】において、田子の浦港堆積物0.08 gに対し、BTs混合標準液（各物質の濃度が500  $\mu\text{g-Sn/L}$ ）で曝露した実験結果を図4-10(a) (b) (c)に示す。図の縦軸は、塩分0%における分配係数K<sub>do</sub>を用いて各塩分におけるK<sub>d</sub>値を基

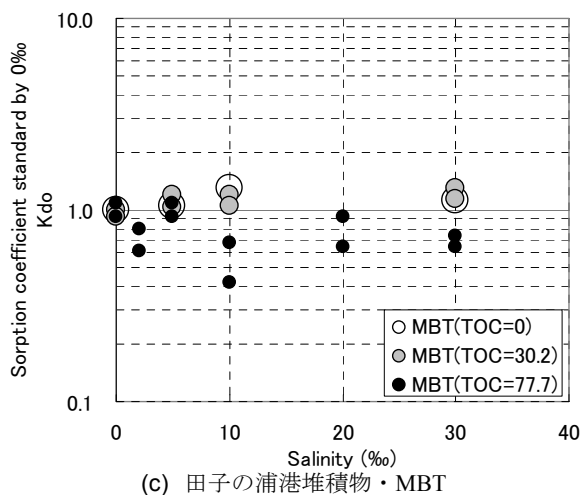
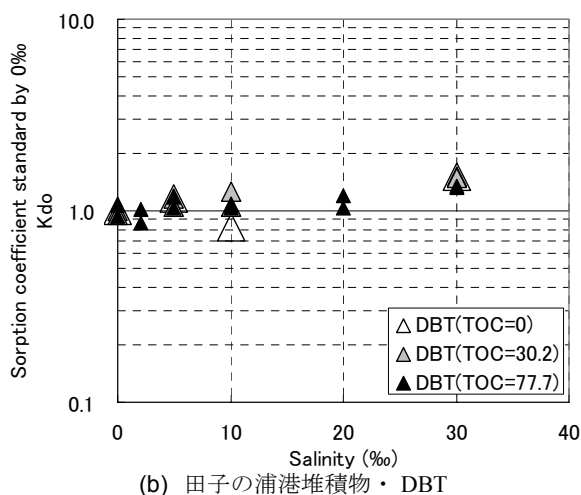
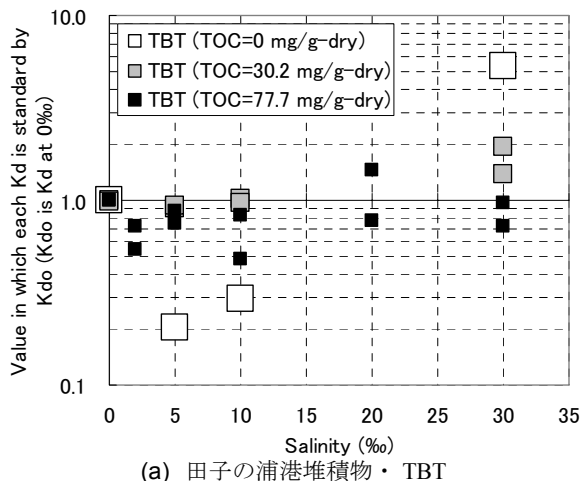


図4-10 【実験4】BTs曝露(塩分・有機物含有量の影響)

準化したものである。

TBTは、TOC含有量が0 mg/g-dryの場合は0~10%の間でK<sub>d</sub>の極小値があった。TOC含有量の増加に伴いこの傾向が鈍化し、原泥では塩分の影響がほぼなくなった。DBTは、TOC含有量が増加すると、塩分の上昇に伴い全体的にK<sub>d</sub>が上昇する傾向にある。MBTは、TOC含有量が豊富な場合K<sub>d</sub>が減少する傾向がある。しかしDBTおよびMBTは、TBTほど大きな変動はない。

同様に豊浦標準砂5.0 gに対し、BTs混合標準液（各物質の濃度が500  $\mu\text{g-Sn/L}$ ）で曝露し、塩分0%における分配係数K<sub>do</sub>を用いて各塩分におけるK<sub>d</sub>を標準化した結果を図4-11に示す。

豊浦標準砂は田子の浦港堆積物に比べ有機物が非常に少なく、鉍物のCECも小さいため、吸着しにくい鉍物である。豊浦標準砂を用いた実験でのTBTは、塩分の上昇とともに塩溶効果でK<sub>d</sub>が減少し、10~20%にかけて塩析効果により微増する。さらに30%にかけて粒子表面が飽和になるためK<sub>d</sub>は減少した。DBTおよびMBTも塩分上昇に伴い飽和には至らないが同様の傾向であった。

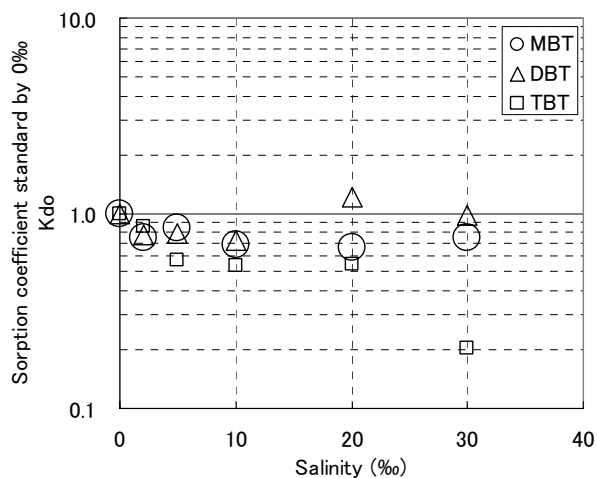
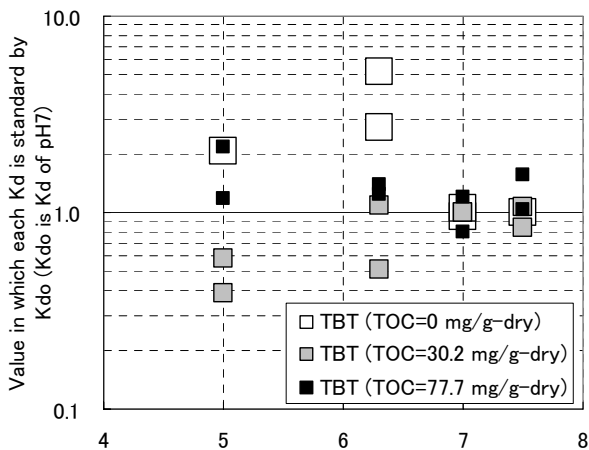


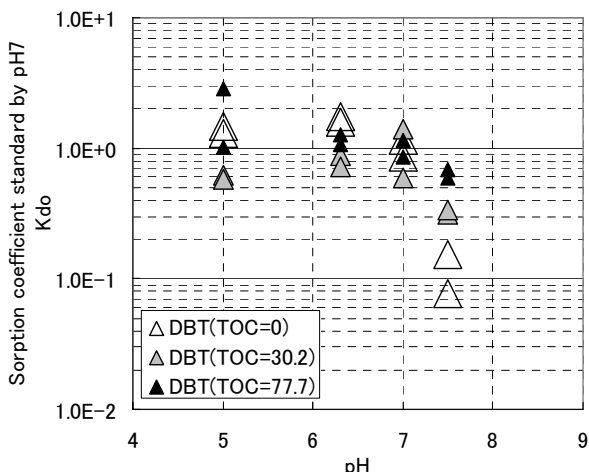
図4-11 【実験4】BTs曝露(塩分・有機物含有量の影響)

#### 4.5 pHの影響

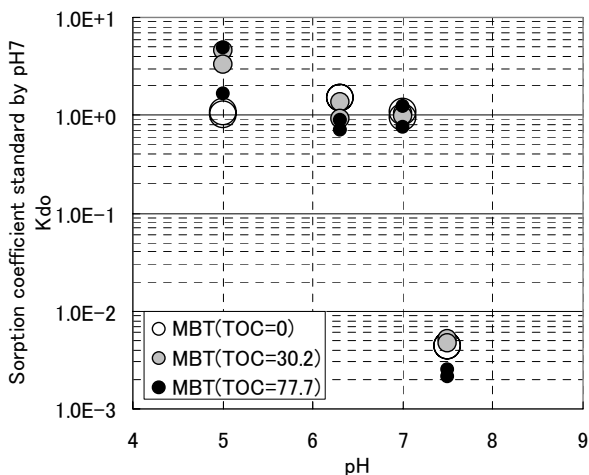
【実験5】において、田子の浦港の堆積物0.08 gに対し、BTs混合標準液（各物質の濃度が500  $\mu\text{g-Sn/L}$ ）で曝露した実験結果を図4-12(a) (b) (c)に示す。図の縦軸は、pH7における分配係数Kdoを用いて各pHにおけるKd値を基準化したものである。



(a) 田子の浦港堆積物・TBT



(b) 田子の浦港堆積物・DBT



(c) 田子の浦港堆積物・MBT

図4-12 【実験5】BTs曝露(pH・有機物含有量の影響)

TBTは、TOC含有量が0 mg/g-dryの場合はpHが6~7の間で極大値があった。TOC含有量の増加に伴いこの傾向が鈍化し、原泥ではpHの影響がほぼなくなった。DBTは、いずれのTOC含有量の場合においてもpH5~7にかけて極大値を取っており、pH7.5での減少が著しい。MBTも同様の傾向を示しており、加えてpH5でのKdが大きくなっている。これはpHが小さいほどBTsは陽イオンとなり、鉍物が負に帯電するpH域においてイオン結合するためと考えられる。またpHが8に近づくほどTBTの陽イオン態の存在割合が小さくなり、MBTのようにイオン結合が主体的な物質ではpHの影響は大きくなる。

同様に豊浦標準砂粒子5.0 gに対し、BTs混合標準液（各物質の濃度が500  $\mu\text{g-Sn/L}$ ）で曝露し、pH7における分配係数Kdoを用いて各pHにおけるKdを基準化した結果を図4-13に示す。

豊浦標準砂を用いた実験においても同様の傾向が確認でき、pH5でのTBTのKdの増加もイオン結合の効果である。

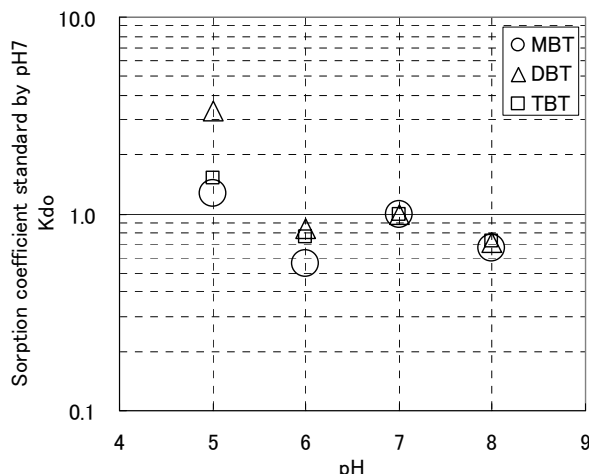


図4-13 【実験5】BTs曝露(pH・有機物含有量の影響)

#### 4.6 砂の場合

【実験6】において全堆積物0.04~5.0 gに対し、TBT標準液またはBTs混合標準液を濃度500 µg-Sn/Lで曝露した結果を図4-14に示す。

砂質土から粘性土にかけて堆積物含有のTOC含有量の増加に伴いKdが大きくなった。また同様の実験手順を行ったにも関わらず、実験日が異なると同じ堆積物でもKdは異なった。TBTのKdは豊浦標準砂では約1 L/kg-dry程度、盤洲干潟砂においても約3~6 L/kg-dry程度であり、有機物がほとんど含まれていないことから疎水結合による吸着が期待できない。したがって、無機質の砂質土へのTBTの吸着は、有機物が豊富な粘性土に比べはるかに小さいことが確認できた。

盤洲干潟砂を粒径で3段階(75~150µm, 150~300µm, 300~500µm)に分級した試料5.0 gに対し、TBT標準液またはBTs混合標準液を濃度500 µg-Sn/Lで曝露した結果を図4-15に示す。

粒径による各物質のKdの差異は小さいことから、粒径の影響をほとんど受けないことが確認できた。

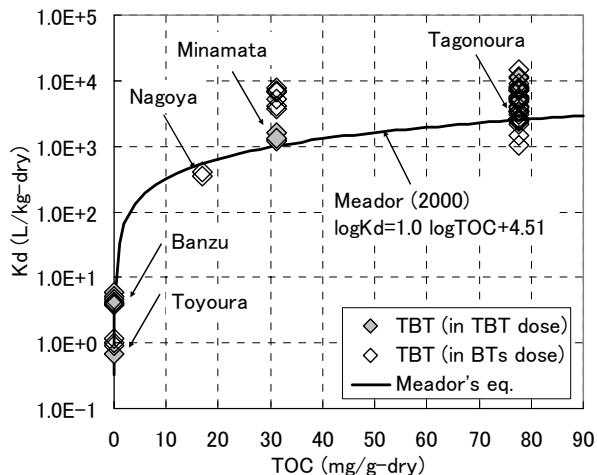


図4-14 【実験6】TBTおよびBTs曝露 (全堆積物を対象)

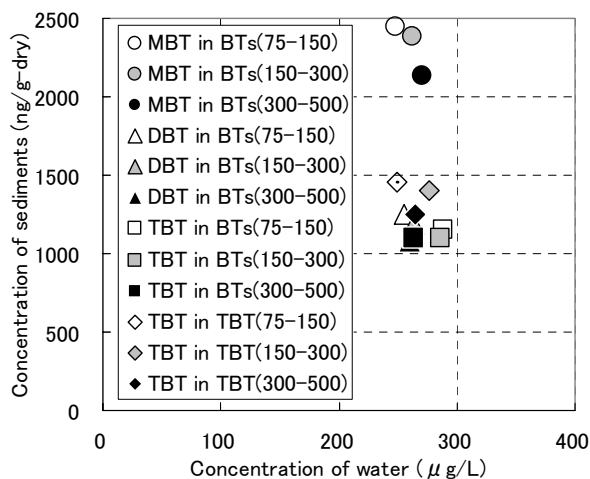


図4-15 【実験6】TBTおよびBTs曝露 (粒径の影響)



## 5. 考察

### 5.1 吸着状態の遷移

吸着表面積は水俣港堆積物が田子の浦港堆積物より大きい(表 3-1 参照)。しかしながら【実験 1】の TBT 標準液を曝露した結果(図 4-1 参照)では田子の浦港堆積物の分配係数  $K_d$  が水俣港堆積物より大きい。この理由は堆積物の有機物含有量や陽イオン交換容量(CEC)、電荷零点(pHo)の違いが吸着に影響したと考えられる。つまり TOC が大きいほど錯形成や疎水結合による吸着量が増加し、また CEC は大きいほど、pHo は小さいほどイオン結合による吸着量が増加する。いずれのパラメータにおいても田子の浦港堆積物が水俣港堆積物より分配係数  $K_d$  が大きくなることを支持している。特に【実験 2】の結果(図 4-5 参照)において 2 つの堆積物を用いた実験結果がほぼ同一の曲線上にのることから、TOC の寄与が最も大きいと考えられる。

【実験 1】の BTs 混合標準液を曝露した実験(図 4-3 参照)において、曝露量の上昇とともに TBT の吸着量  $q$  は単調に増加したものの、 $q$  と平衡関係にある TBT の溶解態濃度  $C_p$  はいずれの堆積物に対しても 500~750  $\mu\text{g-Sn/L}$  の曝露濃度でいったん減少するという現象がみられた。このような現象は以下の挙動の結果であると推察できる。低い曝露濃度の範囲では、粒子上の吸着サイトが未飽和状態なため、溶解態濃度  $C_p$  と粒子態濃度  $q$  は一定の割合で吸着平衡となる。さらに  $C_p$  が増加し吸着サイトが飽和に近づくと  $q$  が一定値に漸近する(Langmuir 吸着等温式で表される)。しかしながら他の炭化水素基を有する物質、例えば DBT が共存すると、DBT が粒子表層に吸着することにより、粒子表層のブチル基の密度が高くなり疎水性が向上する。疎水性の向上に伴い、既に吸着した TBT や DBT のブチル基の上層に、さらに TBT が疎水結合する。このような現象は Behra ら<sup>17)</sup>も確認しており多層吸着(B.E.T.式で表される)と呼ばれる。田子の浦港および水俣港堆積物では、さらに曝露濃度が上昇すると二層目への吸着も飽和状態になり、 $C_p$  が増えても  $q$  がほとんど増加しない。以上の現象について分配係数  $K_d$  を用いて表すと、曝露濃度の上昇に伴い  $K_d$  はある値から減少し、さらに増加した後には再減少することになる。

しかし幅広い曝露濃度の範囲においても、分子構造が比較的小さな DBT の  $K_d$  は一定となっていた。最も曝露濃度が高い範囲では DBT も吸着しにくくなり、DBT の  $K_d$  も若干減少していた(図 4-3(a)(b)参照)。一方、MBT は分子構造がさらに小さく、粒子の内部まで入り込むことができるため、DBT や TBT に比べ吸着可能なサイトが広い。

このため  $K_d$  は一定となりやすい。しかし田子の浦港堆積物では MBT の  $K_d$  も上昇している(図 4-3(a)参照)。MBT も疎水基(ブチル基)を 1 つ有しているため疎水結合が起こりえる<sup>26)</sup>。そのために、粒子表面の疎水性が十分に高まった条件下では、MBT も疎水結合により吸着することにより  $K_d$  が上昇したと考えられる。

以上より、TBT の吸着を推定する際には、疎水基を有する他の吸着競合物質の影響を考慮する必要性が指摘できる。

### 5.2 多層吸着に必要な疎水密度と有機物構成

TBT と DBT はともに疎水性の物質( $\log K_{ow}$  は海水中の TBT で約 3.7<sup>10)</sup>、DBT で約 0.6<sup>27)</sup>)であり、主に有機物に吸着すると考えられる。一方、MBT は TBT や DBT と比較して疎水性が弱く、また主にイオン結合により鉱物へ吸着すると考えられる。そのため多層吸着に寄与する物質として TBT と DBT を対象とした。

【実験 1】の BTs 混合標準液を曝露した実験結果より、堆積物粒子の全有機炭素量 TOC に対する TBT と DBT の合計吸着量  $\gamma$  (mol/g-TOC) を図 5-1 に示す。いずれの堆積物においても吸着平衡関係が上述したように変化しており、曝露濃度約 500~750  $\mu\text{g-Sn/L}$  で TBT が 2 層目へ吸着していると考えられる。したがって田子の浦港堆積物では  $\gamma$  が約  $5.0 \times 10^{-5}$  mol/g-TOC で TBT が 2 層目に吸着するために必要な疎水密度が得られたことになる。同様に水俣港堆積物および名古屋港堆積物では  $\gamma$  は約  $1.0 \sim 1.5 \times 10^{-4}$  mol/g-TOC となる。

堆積物により  $\gamma$  の値が異なる理由は、TOC を構成する有機物種の影響が考えられる。有機物種は大きく 3 つ(フミン酸・フルボ酸・ヒューミン)に分類される。フミン酸はフルボ酸やヒューミンに比べ多くのカルボキシル基やフェノール基を有しており、化学物質が多く吸着することが知られている<sup>19)</sup>。フミン酸の C/N 比は約 16、フルボ酸の C/N 比は約 22.5~90 であり<sup>28)</sup>、フルボ酸の存在割合が大きいほど堆積物の C/N 比は大きくなる傾向がある。TOC は田子の浦港堆積物で 77.7 mg/g-dry、水俣港堆積物で 31.2 mg/g-dry、名古屋港堆積物で 16.9 mg/g-dry であるものの、C/N 比は田子の浦港堆積物で 13.7、水俣港堆積物で 11.8、名古屋港堆積物で 10.0 である(表 3-1 参照)。したがって、C/N 比が大きな田子の浦港堆積物は水俣港堆積物や名古屋港堆積物と比べ単位有機物質量あたりのフミン酸の割合が小さく、単位有機物質量あたりの吸着能が小さいと考えられる。

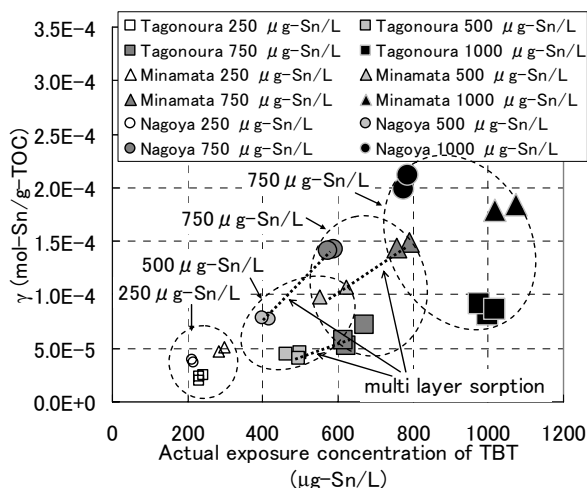


図4-17 粒子含有有機物量あたりのTBTとDBTの合計吸着量

### 5.3 有機物量の影響と Meador の関係式との差異

有機物がほとんど含まれていない堆積物へのTBTの吸着は鉱物に対するイオン結合が支配的である。【実験2】のTBT標準液を曝露した実験結果（図4-5参照）より、TOC=0 mg/g-dryにおける田子の浦港堆積物のKdは水俣港堆積物より大きい。これは田子の浦港堆積物のCECが大きいとと考えられる。しかしイオン結合のみによる吸着量はとても小さく、TOC含有量が大きな場合のKdと比較して数オーダー小さい。TOC含有量の増加に伴い、錯形成および疎水結合による吸着が増加しKdが上昇したと考えられる。したがって、有機物が豊富に含まれる港湾堆積物へのTBTの吸着では有機物が支配的に関わっていることが示唆できる。MeadorによるKdとTOC含有量の関係式は主にTOC含有量が約30 mg/g-dry以下の実験条件での結果を取りまとめたもので、TOC含有量が大きな堆積物についてはデータ数が少ない<sup>18)</sup>。本実験結果では、TOC含有量が大きな領域ではKdはMeadorの関係式より増加する可能性を示唆した。

【実験2】において、TBT標準液またはBTs混合標準液を曝露した結果（図4-5および図4-6参照）において、それぞれのTBTのKd値を比較すると、田子の浦港堆積物では差異が小さい。一方、水俣港堆積物ではBTs混合標準液を曝露した場合の方が大きい。水俣港堆積物は田子の浦港堆積物に比べ単位質量あたりの有機物量は少なく吸着表面積が大きいので、吸着サイトに吸着したDBTやTBTの密度が高く疎水性が向上しやすい。そのため、水俣港堆積物では多層吸着に移行したものと考えられる。

またTBTが多層吸着していると考えられる状態においてもDBTはTOCと良い相関を示しており、DBTは多層吸着していないことが示唆される。これらよりTBTはDBTの影響を受けるが、DBTはTBTにくらべ疎水性が弱

いためTBTの影響を受けないと考えられる。DBTのKdはMeadorの式より少し小さめの結果であった。

またMBTはTOCが低い範囲でのKdがTBTやDBTと比較して大きい。これはMBTの吸着は鉱物へのイオン結合が支配的であることを示している。

4.3章に示したように、DBTは温度上昇や堆積物質量の増加に伴いKdが大きくなる。【実験2】のBTs混合標準液を曝露した実験（図4-7参照）での田子の浦港堆積物の結果は、TOC=30 mg/g-dry程度までは有機物量が少なく吸着サイトが限られているため、DBTの吸着量の増加に伴う粒子表面の疎水性の上昇の効果もあり、粒子表面が飽和の状態ではKdが上昇する。TOC含有量が增大すると、粒子表面が不飽和状態となりKdが一定となる。一方、水俣港堆積物では、同様にTOC=20 mg/g-dry程度までは飽和状態でTBTのKdは大きくなり、さらに多層吸着に移行したものと考えられる。さらにTOC含有量が増加するに伴い粒子表面が不飽和になり、多層吸着に必要な粒子表面の疎水性が得られない条件となるため、TBTの吸着量が減少し、つまり溶存態が多くなるためKdが減少したと考えられる。

### 5.4 温度の影響

化学物質の粒子への物理的な吸着は、低温域において支配的<sup>23)</sup>であり、温度の上昇に伴い分子運動が活発になるため一般に結合力が弱くなる。しかし一方で粒子との衝突頻度が多くなるとともに、化学反応に要する熱量が得やすくなるため、TBTの疎水結合や錯形成が促進され、結果としてKdが大きくなる。またMaら<sup>15)</sup>は25℃と35℃で比較実験をし、35℃の条件でより多くのTBTが粒子に吸着した結果を示している。したがって、環境中の温度域においては、温度上昇と共にKdが増加する傾向があると言える。

TBTのみを曝露した結果ではTBTの吸着は強い温度影響を受けていた。一方、BTs混合標準液を曝露した実験結果ではむしろDBTの方が温度の影響が明確であった。

DBTがTBTより温度依存性が強いことは、TBTはDBTの既吸着分の影響を受けるものの、DBTはTBTの既吸着分の影響を受けないことを示している。BTsを曝露したTBTのKdは、TBTのみを曝露したTBTのKdより大きい場合がある（低温度条件）。この場合にはTBTがDBTの既吸着分の影響を受け、粒子表面の疎水性の向上により多層吸着が起こっている可能性がある。BTsを曝露したTBTのKdが、TBTのみを曝露したTBTのKdより小さい場合（高温度条件）では、粒子表面での吸着が平衡・飽和状態となっているが、疎水性が多層吸着を引き起こすまで高まっていないため、Kdが小さくなっていると考えら

れる。以上より、TBT の吸着を考える際には、競合物質となりえる DBT の吸着を考慮する必要性が指摘できる。

また、MBT についてはイオン結合が主体的であるため単独で温度影響を受け Kd が上昇したと考えられる。さらに堆積物質量の影響を受けないことも MBT が TBT や DBT に影響を受けない過程（つまりイオン結合）での吸着が主体的であることを示唆している。

### 5.5 塩分の影響

水中では物質はクーロン相互作用で反発しあい、ファンデルワールス力で引き合う。塩（酸と塩基の化合物）を加えると、クーロン相互作用が弱くなり、一定体積内に多くの物質が溶解しやすくなる（塩溶効果）。さらに塩を加えると、さらにクーロン相互作用が弱くなり物質同士が凝集しやすくなり、溶解度が減少する（塩析効果<sup>21)</sup>。つまり 0% から極小値をとる塩分までは TBT<sup>+</sup> が溶解しやすく Cl<sup>-</sup> と結合するため溶存態 TBT が増加し、粒子への吸着量は減少する。そのため Kd が減少する。既往の研究<sup>22, 25)</sup>においても塩分が数% から 15% の間で Kd の極小値を確認している。しかし【実験 4】の結果（図 4-10 参照）より、有機物を豊富に含んだ堆積物では、錯形成や疎水結合による吸着が支配的になるため、TBT<sup>+</sup> が関係する塩分の効果は相対的に小さくなる。

### 5.6 pH の影響

TBT の存在形態は pH により異なる。TBT カチオンの存在比は pH4 でおよそ 100% となり、pH8.5 でおよそ 0% に漸近する<sup>12)</sup>。また一般的に粒子は負に帯電しており、pHo 以上の pH で負電荷が増加する。したがって、TOC 含有量が小さな堆積物ではイオン結合が支配的な結合であるため、TBT<sup>+</sup> の溶存濃度と粒子側の負帯電量が重なり合う pH6 から 7 の間で Kd の極大値をとる<sup>12)</sup>。

一方、カチオン態でない TBT 化合物の形態は、pH7 以下では TBTOH<sup>2+</sup> と TBTCl が、pH7 から 8 では TBTCl と TBTOH が、pH8 から 10 では TBTOH が支配的である<sup>11)</sup>。

【実験 5】の結果（図 4-12 参照）より、TOC 含有量が大きな堆積物ではこれらの TBT 化合物による有機物への吸着が支配的となるため、pH の効果は小さくなる。さらに環境中の pH8 程度においては、TBT<sup>+</sup> の存在比が小さいため pH より TOC 含有量に影響を受ける。一方、DBT や MBT は TBT より陽イオン時の電荷数が大きいため、TBT より pH の影響を受けやすく、pH7 から 8 にかけて Kd は大きく減少する。

### 5.7 砂質土と粘性土の違い

【実験 6】の結果（図 4-14 参照）より、TOC 含有量の低い砂質土での Kd は、粘性土に比べ 3 オーダー低く、TBT の吸着に支配的なパラメータは有機物量であることが確認できた。また【実験 2】の結果（図 4-5 および図 4-6 参照）と比較しても同傾向であった。この結果は、汚染堆積物を覆砂により封じ込める際の、覆砂層への吸着効果や溶出量の定量化などに応用できると考えられる。

### 5.8 定式化

TBT の粒子への主な吸着形態を 3 要素（鉱物とのイオン結合・有機物との錯形成・疎水結合）とし、【実験 2】の結果（図 4-5 参照）よりこれらの吸着要素に関連するパラメータを選定し、定式化を行う。

第一にイオン結合に関わる TBT<sup>+</sup> の濃度と鉱物の負帯電度について以下に述べる。

水中の TBT 全濃度のうち TBT<sup>+</sup> の濃度は、水溶液中の TBT 化合物（TBTOH など、以下 TBTX と表す）と H<sup>+</sup> との間に平衡となり、式(6) (7)で表せる<sup>14)</sup>。添え字の aq は溶存態を表す。

$$[TBT_{aq}] \leftrightarrow [TBT_{aq}^+] + [TBTX_{aq}] \quad (6)$$

$$Ka = \frac{[TBTX_{aq}][H^+]}{[TBT_{aq}^+]} \quad (7)$$

pH による TBT<sup>+</sup> の存在割合  $\alpha_{TBT^+}$  は、式(8)となる。

$$\alpha_{TBT_{aq}^+} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pKa}} \quad (8)$$

したがって、溶液中濃度 (mol/L) は、式(9)となる。

$$[TBT_{aq}^+] = \alpha_{TBT_{aq}^+} \times [TBT_{aq}] \quad (9)$$

TBT の価数 n=1 より、電荷濃度  $\langle TBT_{aq}^+ \rangle$  (eq/L) は式(10)となる。ここに  $\langle \rangle$  は電荷濃度を表すものとする。

$$\langle TBT_{aq}^+ \rangle = [TBT_{aq}^+] \times n \quad (10)$$

一方、粒子鉱物の負帯電度  $\beta_M$  は、pH と鉱物の電荷零点 pHo に依存し、式(11)で表す。pH=pHo で電氣的に中性となり  $\beta_M=0$ 、pH<pHo では正に帯電するため  $\beta_M=0$  とする。

$$\beta_M = \frac{10^{pH-pH_0} - 1}{10^{pH-pH_0}} \quad (11)$$

したがって、鉱物の負帯電荷 (eq/L)は陽イオン交換容量  $CEC_M$  (eq/g)と鉱物濃度  $M_M$  (g/L)を用いて、式(12)となる。

$$\langle Mineral^- \rangle = \beta_M \times CEC_M \times M_M \quad (12)$$

イオン結合による吸着はこれらの電荷濃度における平衡によるものとする。



平衡係数  $K_M$ ,  $TBT^+$ が吸着した鉱物の電荷濃度  $\theta_M$  (eq/L)として、Langmuirの吸着平衡理論より、

$$\theta_M = \frac{K_M \times \langle TBT_{aq}^+ \rangle \times \langle Mineral^- \rangle}{1 + K_M \times \langle TBT_{aq}^+ \rangle} \quad (14)$$

したがって、 $TBT^+$ の吸着濃度は価数  $n$  より式(15)となる。

$$[TBTMineral] = \theta_M / n \quad (15)$$

第二に有機物への錯形成についても、上記と同様の手順により平衡係数  $K_O$  および  $TBT^+$ が吸着した有機物の電荷濃度  $\theta_O$ を用いて式(16)(17)となる。

$$\theta_O = \frac{K_O \times \langle TBT_{aq}^+ \rangle \times \langle OC^- \rangle}{1 + K_M \times \langle TBT_{aq}^+ \rangle} \quad (16)$$

$$[TBTOC] = \theta_O / n \quad (17)$$

第三に疎水結合について以下に示す。疎水結合は電気的な化学吸着に比べ反応エネルギーが小さい。まず化学反応による吸着が優先的に反応し強く結合した上で、残された  $TBT$  化合物により疎水相互作用が起こるものとする。

また疎水相互作用とは、水中に溶解することを嫌う現象であるため、鉱物にも疎水結合する可能性はあるが、有機物への疎水結合に比べ無視できる程度とする。有機物にはフェノール基などの疎水基が含まれているため、疎水結合の受け手となりえる。 $TBT$ が疎水結合した有機物の割合  $\theta$  は、係数  $K_{hOC}$ を用いて式(18)で表す。

$$\theta = \frac{K_{hOC} \times [TBT_{aq-chem}]}{1 + K_{hOC} \times [TBT_{aq-chem}]} \quad (18)$$

ここに  $[TBT_{aq-chem}]$  はイオン結合および錯形成に使用された溶存態  $TBT^+$ 濃度を水中での全  $TBT$ 濃度  $[TBT_{aq}]$  から控除した残存溶存態濃度である。また吸着濃度を  $[TBT_{sorb-chem}]$  とする。

疎水結合に寄与する  $TOC$  の全濃度  $OC$  (g  $TOC/L$ )、 $TOC$  質量に対する  $TBT$  の結合量  $\gamma$  (mol/g  $TOC$ )を用いて、有機物への疎水結合濃度  $[TBT_{hyd-OC}]$  (mol/L)は式(19)で表せる。

$$[TBT_{hyd-OC}] = \theta \times OC \times \gamma \quad (19)$$

以上より、3つの吸着過程による平衡状態での粒子態  $TBT$ 濃度および溶存態濃度を式(20)(21)に示す。

$$[TBT_{sorb-total}] = [TBT_{sorb-chem}] + [TBT_{hyd-OC}] \quad (20)$$

$$[TBT_{aq-fin}] = [TBT_{aq-chem}] - [TBT_{hyd-OC}] \quad (21)$$

したがって、吸着平衡係数  $K_d$  は式(22)で表す。

$$K_d = \frac{[TBT_{sorb-total}]}{[TBT_{aq-fin}]} \quad (22)$$

ここに、温度影響は各係数  $K_M$ ,  $K_O$ ,  $K_{hOC}$  に考慮されているものとする。

今後の課題としては、以下の項目が挙げられる。

- 塩分の効果 ( $K_{Cl}$ )を、有機物量を考慮してモデル化する。
- pH の効果 ( $K_{pH}$ )を、有機物量を考慮してモデル化する。
- $TOC$  質量に対する  $TBT$  の結合量  $\gamma$  (mol/g  $TOC$ )を、有機物種と関係付ける。
- $DBT$  は疎水性の向上に寄与するが、他陽イオンと同様に  $TBT$  の吸着競合 (阻害)物質となりえる。この効果 ( $K_{DBT}$ )を、設定する。
- 多層吸着となるための疎水性限界値 ( $\tau$ )を、設定する。
- 多層吸着時の疎水結合の係数 ( $K_{multi}$ )を、設定する。
- 温度影響がイオン結合と疎水結合に同様の効果を与えているかの確認が必要である。

## 6. 結論

有機物を含んだ港湾堆積物を用い、吸着に影響するパラメータを変えた吸着実験を行った結果、TBTの吸着に最も支配的なパラメータは有機物量であり、有機物種の構成を反映しているC/N比により吸着能が異なることを指摘した。本室内実験において、TBTの堆積物-水の分配係数KdとTOC含有量の関係はMeadorの関係式で概ね表されるが、TOC含有量が大きな堆積物の場合やDBTが共存する場合は、同式より大きなKdとなることを指摘した。またTBTのKdは温度にも影響を受けることを確認した。さらに、Kdに対する塩分やpHの影響は有機物が少ない堆積物では顕著であったが、有機物が豊富な堆積物では効果が僅かであった。

本研究および Meador の関係式は室内実験の結果である。環境中での検討を行う際には以下の注意が必要となる。

- ・概ね TOC 含有量と Meador の関係式により吸着量は推測できるが、TOC 含有量が高い場合、Kd で1 オーダーの相違が発生することに留意することが必要である。
- ・DBT をはじめとする競合物質の共存の影響は、重要である。海域には様々な金属イオンなどの陽イオンが存在し、イオン化傾向が強いものほど粒子に吸着しやすく、TBT の競合物質になりやすい (特に  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )。陽イオンは単純に吸着を阻害する物質となり、競合物質の存在があれば Kd は減少する。しかし DBT のように多少なりとも疎水性を有する物質の存在は、多層吸着を促進させることがあるため、一概に阻害効果だけではない。
- ・塩分の効果は、特に汽水域における TOC 含有量が低い粒子を対象とする場合は、考慮する必要がある。
- ・pH の効果は、pH7 から 8 にかけては大きな差はない。海域の pH は 8 前後であることから、特に考慮する必要はない。
- ・多層吸着は無機鉱物でも起こりえる。そのため TOC 質量に対する TBT の結合量  $\gamma$  を有機物種ごとに設定したうえで、疎水性限界値 ( $\tau$ ) を設定することは重要であり必要となる。この多層吸着過程もラングミュアの考え方によることが望ましい。

(2006年9月30日受付)

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、堆積物の吸着表面積の測定については東京大学生産技術研究所の迫田章義教授の御協力をいただいた。ここに記して謝意を表する。

## 参考文献

- 1) Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M. Yamazaki, S. and Morita, M. : Imosex in Japanese Gastropods (Neogastropoda and Mesogastropoda) : Effects of tributyltin and triphenyltin from antifouling paints, *Marine Pollution Bulletin*, 31, pp.402-405, 1995.
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部：トリブチルスズ (TBT) が魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告 (案), <http://www.env.go.jp/chemi/end/kento1301/04.pdf>, pp.1-32, 2001.
- 3) 大嶋雄治, Kukuh Nirmala, 横田佳子, 島崎洋平, 郷譲治, 今田信良, 本城凡夫, 小林邦男：トリブチルスズ(TBT)の魚類血液への蓄積と TBT と PCB 複合汚染による産卵・ふ化への影響, 環境毒性学会誌(*Jpn. J. Environ. Toxicol.*), 1(1), pp.26-35, 1998.
- 4) Takahashi, S., Tanabe, S., Takeuchi, I., and Miyazaki, N. : Distribution and specific bioaccumulation of butyltin compounds in a marine ecosystem, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 37, pp.50-61, 1999.
- 5) 環境省環境保健部：H14年版化学物質と環境, pp.249-271, 2003.
- 6) 細川恭史, 安井誠人, 吉川和身, 田中裕作, 鈴木幹夫：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, 2001.
- 7) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：[www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2004s/](http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2004s/), 2005.
- 8) National action levels for dredged material as developed by Contracting Parties to the OSPAR Convention, submitted by Belgium, LC/SG 27/2, 12 March, 2004.
- 9) 田尾博明, Rajendran, R. B., 長縄竜一, 中里哲也, 宮崎章, 功刀正行・原島省：瀬戸内海における有機スズ化合物の分布と起源, 環境科学, Vol.9, No.3, pp. 661-671, 1999.
- 10) (独)産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター：詳細リスク評価書シリーズ8トリブチルスズ, 丸善株式会社, p.196, 2006.
- 11) Laughlin, Jr. R. B., Guard, H. E. and Coleman, W. M. : Tributyltin in seawater: speciation and octanol-water partition coefficient, *Environ. Sci. Technol.*, 20, pp. 201-204, 1986.
- 12) Weidenhaupt, A., Arnold, C., Muller, S., R., Haderlein, S., B., Schwarzenbach, R., P. : Sorption of organotin biocides to mineral surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp.2603-2609, 1997.

- 13) Arnold, C., Ciani, A., Muller, S., R., Amirbahman, A. and Schwarzenbach, R., P. : Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids, *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp.2976-2983, 1998.
- 14) Bolt, G., H., Bruggenwert, M., G., M. (訳,岩田, 三輪, 井上, 陽) : 土壌の化学, 1980.10.
- 15) Ma, H., Dai, S. and Huang, G. : Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms, *Wat. Res.*, 34(10), pp. 2829-2841, 2000.
- 16) Arnold, C., Ciani, A., Muller, S. R., Amirbahman, A. and Schwarzenbach, R. P. : Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids, *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp. 2976-2983, 1998.
- 17) Behra, P., Theobald, E., L., Bueno, M. and Ehrhardt, J., J. : Sorption of tributyltin onto a natural quartz sand, *J. Colloid and Interface Science*, 263, pp.4-12, 2003.
- 18) Meador, J., P. : Predicting the fate and effects of tributyltin in marine systems, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 166, pp.1-48, 2000.
- 19) 福嶋正巳 : 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, 2004.
- 20) Hoch, M., Azcarate, J., A. and Lischick, M. : Adsorption behavior of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions, *Environ. Toxicol. and Chem.*, 21(7), pp.1390-1397, 2002.
- 21) Arnold, C., G., Weidenhaupt, A., David, M., M., Muller, S., R., Haderlein, S., B. and Schwarzenbach, R., P. : Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl- and triphenyltin:Effect of pH and ion composition, *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp.2596-2602, 1997.
- 22) 日本化学会 : 内分泌かく乱物質研究の最前線, 季刊化学総説 50, pp.193-198, 2001.
- 23) 大竹伝雄 : 化学工学III, pp.158-159, (巒岩波書店発行, 1978).
- 24) T. De Smaele, L. Moens, R. Dams, P. Sandra : Capillary gas chromatography-ICP mass spectrometry: a powerful hyphenated technique for the determination of organometallic compounds, *Fresenius J. Anal.Chem.*, 355, pp.778-782, 1996.
- 25) W. J. Langston, N. D. Pope : Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments, *Marine Pollution Bulletin*, 31, pp.32-43, 1995.
- 26) M.Carmen Hermosin, Piedad Martin, and Juan Cornejo : Adsorption mechanisms of monobutyltin in clay minerals, *Environ. Sci. Technol.*, 27, pp.2606-2611, 1993.
- 27) Cornelis, C., Bierkens, J., Goyvaerts, M. P., Joris, I., Nielsen, P., Schoeters, G.: Framework for quality assessment of organotin in sediments in view of re-use in land, Study by order of DEC nv in the framework of the TBT clean project, p.119, 2005.
- 28) 有田正光・江種伸之・小尻利治・中井正則・中村由行・平田建正・吉羽洋周 : 地圏の環境, 東京電気大学出版局, p.99, 2001.

## CONTENTS

1. Medium-Term Variations of Bar Properties and Their Linkages with Environmental Factors at HORS  
.....Yoshiaki KURIYAMA, Shin-ichi YANAGISHIMA.....1
2. Cross-shore Variation of Long-Term Average Longshore Current Velocity at HORS  
..... Yoshiaki KURIYAMA, Shin-ichi YANAGISHIMA.....15
3. Adsorption Characteristics of Organotin Compounds onto Ports and Harbors Sediments  
Yoshiyuki NAKAMURA, Tomohiro YAMASAKI, Susumu KONUMA, Akira KAGAYAMA, Shigeki MASUNAGA.....31
4. The Role of Suction in Tidal Flat Geoenvironments and Burrowing Activity of Benthos  
-Performance Index for Conservation and Restoration of Intertidal Sandy Flats-  
.....Shinji SASSA, Yoichi WATABE.....61