

〈論 文〉

## 水—底質系におけるブチルスズの動態と環境運命

渡 辺 信 久\* 酒 井 伸 一\*\* 高 月 紘\*\*

Environmental Behavior and Fate of Butyltin Compounds  
in a Water-Sediment System

Nobuhisa WATANABE\*, Shin-ich SAKAI\*\* and Hiroshi TAKATSUKI\*\*

\* Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences, Tojo-cho 8-34, Tennoji-ku, Osaka 543  
Japan

\*\* Kyoto University Environmental Preservation Center, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-01 Japan

## Abstract

Environmental behavior and fate of butyltin compounds in a water-sediment system has been studied.

Following results on butyltin behavior have been obtained experimentally:

- 1) Sea water-sediment soil partitioning coefficient is 1,500~3,000 ( $l \cdot kg^{-1}$ ) both for dibutyltin (DBT) and tributyltin (TBT) when the sorption is reversible;
- 2) Degradation of TBT in anaerobic sediment seemed to be abiotic and its half life is 460 days;
- 4) Flux across the water-sediment interface can be represented by the film model for butyltin compounds, and its transport coefficient is order of  $10^{-6}$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) and affected by turbulence of the overlaying water; and
- 5) TBT desorbs from sediment soil more easily than DBT: spontaneous desorption ratio are 0.16 and 0.015 (—), and first order desorption kinetic coefficient are  $2.3 \times 10^{-4}$  and  $4.2 \times 10^{-5}$  ( $s^{-1}$ ) respectively.

Fate analysis of TBT in a sea water-sediment system shows;

- 1) TBT from paint chips has severer impact (raising concentrations and high persistence) than dissolved TBT; and
- 2) Resuspension of highly contaminated sediment causes recontamination of the overlaying water: a few centimeters of erosion of TBT contaminated sediment will raise the concentration in the overlaying water up to the level of the pore water.

**Key Words:** tributyltin, sediment, fate, sorption, resuspension

## 1. はじめに

人為化学物質による環境汚染が広範囲に渡り懸念されている。そのうち水環境で近年深刻な問題になっているもののひとつに、船底塗料や防汚剤として主として海域で使われる有機スズによる汚染がある。生体へ

の高蓄積性から、魚介類中の濃度がわが国の厚生省が示すADIより計算される基準濃度に迫る勢いである<sup>1)</sup>。近年のトリブチルスズ(以下、TBTと呼ぶ)の使用量の減少から、水中の濃度はかなり低下した。しかし水環境中でのTBTはほとんど底質中にあり、また依然として残留するものと思われる。一方、海域で

\* 大阪市立環境科学研究所 〒543 大阪市天王寺区東上町8-34

\*\* 京都大学環境保全センター 〒606-01 京都市左京区吉田本町

の TBT の使用は全面的になくなるものとは考えにくく<sup>2)</sup>、長期的な視点にたつて底質を考慮した TBT の環境運命についてもさらに調べられる必要がある。

底質中の TBT の運命を考える上で、底質中での拡散による移動の解析と同時に、水-底質界面付近での挙動を調べる必要がある。本研究では実験的に、分配、分解、界面を通過するフラックスおよび脱着の速度論的な性質を調べた。さらに、長期平均的な TBT の環境運命と、短期的な視点から底質の巻き上げ時に汚染された底質から放出される TBT の評価を行った。

2. 底質のモデル化

2.1 水-固体共存系での濃度の表示方法

底質中では、溶存態濃度と収着態濃度は収着平衡に達していて次の式が成立するとする。

$$q = K_p C_p \tag{1}$$

ここで、

$q$  : 収着態濃度 (mol・kg<sup>-1</sup>)

$K_p$  : 分配係数 (m<sup>3</sup>・kg<sup>-1</sup>)

$C_p$  : 間隙水中濃度 (溶存態) (mol・m<sup>-3</sup>)

底質の間隙率を  $\epsilon$  (-)、底質土および間隙水密度を  $\rho_s$  (kg・m<sup>-3</sup>) および  $\rho_w$  (kg・m<sup>-3</sup>) とすると、バルク体積  $V$  (m<sup>3</sup>) 中に存在している化学物質の量は、 $C_p \epsilon V + q(1-\epsilon)\rho_s V$  となる。従つて次のような体積基準の総濃度と溶存態および収着態濃度との関係式が導かれる。

$$C_p = \frac{1}{\epsilon + (1-\epsilon)\rho_s K_p} C_{sed} \tag{2}$$

$$q = \frac{K_p}{\epsilon + (1-\epsilon)\rho_s K_p} C_{sed} \tag{3}$$

ここで、

$C_{sed}$  : 体積基準の総濃度 (mol・m<sup>-3</sup>)

である。

2.2 底質中の拡散

底質中の化学物質の移動は、底質粒子が運動しない

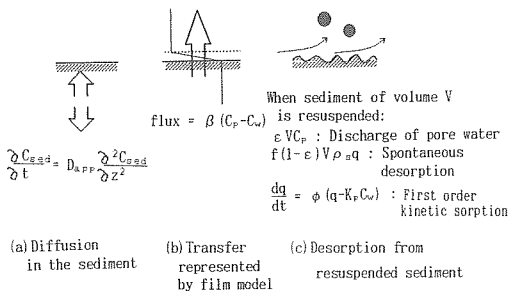


Fig. 1 Transfer of chemical in the water-sediment system: conceptual model

状態では、間隙水中の分子拡散によるのみおこる (Fig. 1(a))。同時に底質粒子への収着が起こるときには「収着による遅れ」が観察されることが知られている<sup>3),4)</sup>。収着による遅れは、拡散係数が非収着性の物質に関する拡散係数に比べて著しく小さい「見かけの拡散係数」で表現される。拡散の基礎式は次式の通り。

$$\frac{\partial C_{sed}}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C_{sed}}{\partial z^2} \tag{4}$$

ただし、見かけの拡散係数  $D_{app}$  の定義は

$$D_{app} = \frac{D_1}{1 + (1/\epsilon - 1)\rho_s K_p} \tag{5}$$

ここで  $D_1$  は、非収着性物質の底質内部での拡散係数<sup>3)</sup>であり、水中での拡散係数を屈曲率と間隙率で除したものと考えることができる。

2.3 水-底質界面での境膜抵抗モデル

水-底質界面での化学物質の輸送は、界面付近の底質中の溶存態濃度と水中の濃度の差を推進力とする式で表現されるとする<sup>5)</sup> (Fig. 1(b)参照)。

$$(flux) = \beta(C_p - C_w) \tag{6}$$

ここで、

$\beta$  : 水-底質界面での物質移動定数 (m・s<sup>-1</sup>)

である。

2.4 巻き上げによる移動

巻き上げによって水中に放出される化学物質の由来は、間隙水中に溶存していたものと、粒子から脱着したものとに分かれる。収着の速度論モデルはすでにいくつかの提案がされている<sup>6)</sup>が、ここでは環境に与える影響を大まかにシミュレートする目的から、脱着過程を瞬間脱着と一次脱着の2つの部分に分かれるものとした<sup>7)</sup>(Fig. 1(c))。均一濃度の底質土が体積  $V$  だけ巻き上げられると、粒子が完全に放出されると仮定すれば、巻き上げられた瞬間に水中に放出される化学物質量は、次の式で表現される。

巻き上げられた瞬間に水中に放出される

$$\text{化学物質量} = \epsilon V C_p + f(1-\epsilon)V\rho_s q \tag{7}$$

ここで、

$f$  : 瞬間脱着割合 (-)

(7)式の前項は間隙水の放出によるもので、後の項は瞬間的に脱着する部分である。

また、それ以降は分配係数×水中濃度と収着態濃度の差を推進力として一次的に脱着するものとする。

$$\frac{dq}{dt} = \phi(K_p C_w - q) \tag{8}$$

ここで

$\phi$  : 脱着速度定数 (s<sup>-1</sup>)

### 3. 収着, 分配, 移動に関する実験

#### 3.1 有機スズの収着

水-底質系での有機スズの動態を調べる上で、最初に収着現象について調べる必要がある。ここでは、実環境での底質土および海水を用いて収着実験を行った。

三重県鳥羽市鳥羽駅前港の港湾と加茂川河口部で、エクマンバージ型採泥器で採取した泥を使用した。港湾底質土は貝がらが多く、砂混じりの目の荒い底質土である。加茂川河口部底質土は粘土質であった。使用した海水は、港湾で採取したものをガラスファイバー濾紙 (GA100) したものである。TBT およびジブチルスズ (以下、DBT と呼ぶ) は、塩化トリブチルスズおよび二塩化ジブチルスズ (共に東京化成) をエタノールに溶解したものを原液として用いた。

50ml 容の共栓付き遠沈管に乾燥させた底質土を、0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0g とり、TBT $200\mu\text{gSn}\cdot\text{l}^{-1}$  およびジブチルスズ (以下、DBT と呼ぶ)  $50\mu\text{gSn}\cdot\text{l}^{-1}$  に調整した天然海水30ml を注ぎ入れ、密栓して24h 振とうした (吸着実験)。遠心分離の後、上澄み液をガラスファイバー濾紙で濾過して、分析用検液とした。さらに上澄み液を全量捨てて、新たに海水をそそぎ込み24h 振とうする (脱着実験)。振とう終了後の上澄み液を同様に採取して分析する。水中の溶存態濃度の分析値と最初の有機スズの存在量から、底質土に収着している有機スズの量を計算して、収着態濃度を求めた。コントロール実験として、有機スズを添加した海水だけを振とうする実験も行った。

上述の収着を調べる実験とは別に、底質→水の溶出の様子を調べる実験のため、「高濃度添加底質土」を作成した。700g の風乾させた加茂川河口底質土に海水500ml を加え、ドリルミキサーで攪はんしながら、30ml のエタノールに溶解したDBT (0.4gSn), TBT (0.6gSn), および比較物質として10g の硫酸亜鉛7水和物を添加し、さらに5分間攪はんした。数日放置した後、上層水を捨て、湿泥をプラスチックタッパーに入れて保存した。約1ヵ月後に、固相と液相の有機スズおよび亜鉛の濃度を測定した。

検液中の有機スズの分析は、1 ml 以下をとって、トリエチルスズを内部標準物質とした水素化-パージ/トラップ-原子吸光法<sup>8)</sup>で行った。底質土中のDBT およびTBT は、内部標準物質を加えた3g の湿状態の底質土を、0.5ml 塩酸+20ml メタノールで振とう抽出し、定容後、最大1 ml を水素化-パージ/トラップ-原子吸光法で分析した。亜鉛の分析は、直接噴霧原子吸光法で行った。

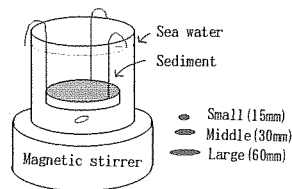
#### 3.2 嫌気状態の底質中でのTBTの分解

加茂川河口部で採取した底質土 (初期濃度は、TBT: 約 $500\mu\text{gSn}\cdot\text{kg}^{-1}$ , DBT: 約 $200\mu\text{gSn}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) に海水を注ぎ、スラリー状にしてよくかき混ぜ、30ml 容の試験管に押し込み、アルミキャップで蓋をした。同様のサンプルを30本用意し、そのうち15本を蒸気滅菌 ( $121^\circ\text{C}$ , 60分) した。室温・暗所で保存し、適宜取り出して有機スズの濃度を分析した。

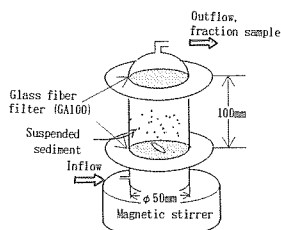
未滅菌サンプルに関しては、水-底質土界面で1mm 程度の酸化層 (赤茶色) が確認され、酸性の抽出液には硫化水素の特異臭があった。滅菌サンプルではこのような現象は見られなかった。

#### 3.3 境膜抵抗モデルでの物質移動定数

底質→水の物質移動の実験は、Fig. 2(a)のような装置で行った。3.1で作成した高濃度添加底質土20g (含水率約50%) をステンレス皿 (面積 $64\text{cm}^2$ ) にのせ、試薬さじで表面をたいらにならし (厚さは2~3mm になる)、浸みだしてくる水をドライヤーで乾燥させ、1l の海水の入ったビーカーに静かに挿入する。すぐにスターラーを回転させ、約10分後からサンプル (5ml) 採取を開始する。サンプル液の有機スズ濃度と、亜鉛濃度を測定した。ステンレス皿の上部/下部での混合が十分であることは亜鉛の濃度を測ることで確認した。蒸発による水量の減少を抑えるため、実験中はビーカーの上部をアルミホイルで覆った。水の乱れの状態を変化させるために、スターラーを小 (15mm), 中 (30



(a) Experiment on transfer between water and sediment



(b) Continuous contactor of resuspended sediment: upflow column

Fig. 2 Experimental devices

mm), 大 (60mm) の3種類に変えて実験を行った。

水→底質の物質移動の実験は, 有機スズを添加していない加茂川河口部底質土を用いて, 同様の操作を行う。ステンレス皿を挿入するときに, 若干, 底質土表面の粒子が浮上する。この影響を避けるため, ステンレス皿を挿入してから水が澄むまで (数時間) 放置した後, スターラーを回転させ, 上部から標準物質 (DBT:  $50\mu\text{gSn}$ , TBT:  $50\mu\text{gSn}$ , Zn: 2 mg) を添加した。以降 5 ml ずつサンプルを採取した。

### 3.4 巻き上げに伴う移動に関する実験

高濃度添加底質土を用いて, 巻き上げられたときに底質から直上水へ移動する有機スズおよび亜鉛の量を調べる実験を行った。Fig. 2(b)に示す連続的に溶媒を交換する実験装置 (アップフローカラム) を用いた。アップフローカラムは, 上下をグラスファイバー濾紙で仕切り, 中央部 (容量100ml) に試料となる底質土 (約 1 g) を入れる。下方より海水を供給し, 上方よりサンプル水を採取する。海水がカラムのなかで満ちてから, スターラーの攪はんを開始し, 完全混合槽となるようにした。

## 4. 結果・考察

### 4.1 有機スズの底質土への取着

24h 振とう後の水中濃度-固相中濃度を両対数でプロットした Fig. 3。加茂川河口域の底質土に関しては, 取着は可逆的で分配係数は DBT, TBT 共に  $1,500\sim 3,000$  ( $l\cdot\text{kg}^{-1}$ ) の間で, 低濃度 ( $\mu\text{gSn}\cdot l^{-1}$  以下) 域で大きくなる傾向にある。一方, 港湾センター底質土は, 取着は不可逆的で24h 振とう後の分配係数

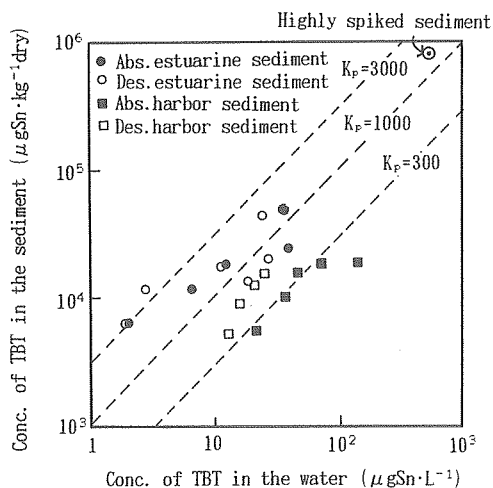


Fig. 3 Absorption and desorption of TBT with two sediments: estuarine sediment and harbor sediment

は吸着平衡で DBT, TBT 共に  $100\sim 300$ , 脱着平衡で DBT:  $300\sim 1,000$ , TBT:  $400\sim 700$  となった。

数種類の底質土について同時に実験的検討を加えた Unger ら<sup>9)</sup>および Harris ら<sup>10)</sup>は海水-底質土の TBT の分配係数として, それぞれ100 (砂状の底質土)  $\sim 8,000$  (微細でデトリタスの多く含まれている底質土), および  $1,000\sim 1,400$  を報告した。また Cardwell ら<sup>11)</sup>は多くの文献レビューの結果, 典型的な値として  $3,000$  を提案している。これらの既往の報告値と本研究の結果は一致しているものと考えられる。

Unger らは TBT の取着は可逆的であったと報告している。本研究の結果, 2種類の底質土のうち1つに関しては可逆的であるが, 他方では不可逆的であった。多くの他の物質について, さらに顕著な不可逆性が認められること<sup>12)</sup>を考慮すると, TBT の可逆性も底質土の性質に依存しているものと考えられることができる。

一方, 比較物質として用いた Zn は大きな不可逆性を示した。Zn の分配係数は高濃度添加底質土では  $K_p = 17$  (水中濃度  $220\text{mg}\cdot l^{-1}$ ) であったが, 同じ底質土を用いて別に行った取着実験では吸着時 (24h) で  $K_p = 80$  (水中濃度  $30\text{mg}\cdot l^{-1}$ ), 脱着時で  $K_p = 540$  (水中濃度  $7\text{mg}\cdot l^{-1}$ ) であった。

### 4.2 嫌気底質土での TBT の分解

試験管中に保存した底質土中の有機スズの濃度の経時変化を Fig. 4 に示す。TBT に関しては, 非滅菌サンプルと蒸気滅菌したサンプルの両方で同様にわずかつ濃度が減少した。DBT に関しては, 変化が見られない。この結果から, TBT は無生物的な分解を受け, その半減期は460d と推定される。DBT の濃度に変化がないのは, TBT の分解生成物としての DBT の生成と DBT の分解がつりあっているのか, あるいは TBT の

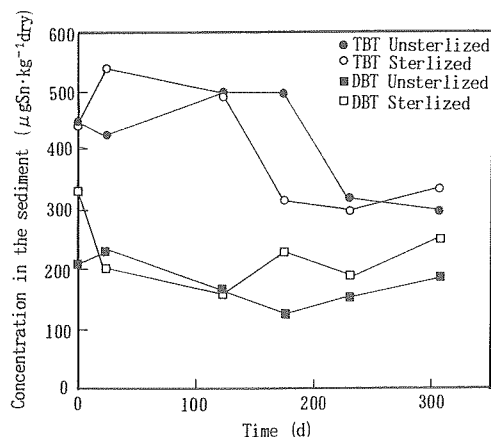


Fig. 4 Concentration of TBT and DBT in the anaerobic sediment

分解生成物が DBT 以外ののものであって DBT 自体は変化を受けていないのか、どちらによるものかは不明である。

底質土中の TBT の分解半減期は、条件によってかなり幅があるようである。これまでに、1 週間以内(微細な底質土による触媒的な反応)<sup>13)</sup>、112d(嫌気状態での水-底質土混合系)<sup>14)</sup>、162d(好気状態での底質土)<sup>15)</sup>、 $1.85 \pm 0.09$ y(現地観測のコアサンプルより推定)<sup>16)</sup>、815d(嫌気状態)<sup>17)</sup>の報告が見受けられる。このうち TBT は半減期約 1 週間で触媒的に分解するとした Lee ら<sup>13)</sup>は、底質中での TBT の主要な分解生成物はモノブチルスズであるとしており、DBT の増減の見られなかった本研究の結果もそれと近い結論であると考えられる。しかし、1 週間と 460d という半減期の大きな開きから、TBT を触媒的に分解できる底質土は実環境で底質土のごく一部分に限られているものと考えられるべきであろう。

#### 4.3 3 境界抵抗モデルでの物質移動

底質→水の移動の実験では水中濃度が経時的に上昇し、水→底質の移動の実験では水中濃度が減少した。また、その速度はスターラーが大きいほど速くなった。一例として、Fig. 5 に TBT の例を示す。

得られたデータから計算した(6)式における水-底質界面物質移動定数の値を Table 1 に示す。スターラーが大きくなるにしたがって  $\beta$  の値も大きくなる。 $\beta$  の

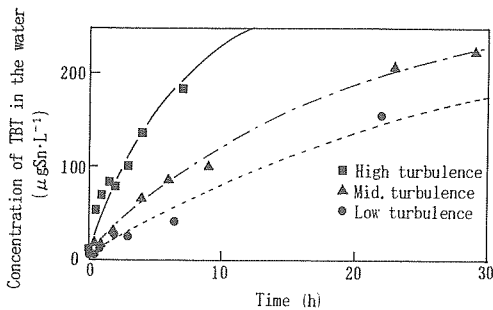


Fig. 5 Release of TBT from sediment bed (Experiment Fig. 2(a))

Table 1 Water - sediment transfer coefficient

	DBT		TBT	
	Sed.→Water	Water→Sed.	Sed.→Water	Water→Sed.
Low Turbulence	$0.72 \times 10^{-6}$ *	$0.41 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-6}$	$0.53 \times 10^{-6}$
Middle Turbulence	$0.89 \times 10^{-6}$	/ no data	$2.2 \times 10^{-6}$	/ no data
High Turbulence	$1.6 \times 10^{-6}$	$0.68 \times 10^{-6}$	$6.6 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-6}$

\* ( $\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$ )

Flux across the water-sediment interface is represented by the film model in which flux is proportional to the difference of concentrations of two phases in contact:  $(\text{flux}) = \beta(C_w C_p)$ .

値はおおむね、 $10^{-6}(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ のオーダーであった。オーダー的には従来の他の物質に関する報告<sup>18),19)</sup>と同様の結果が得られたものと見なせよう。さらにこの実験結果から、物質移動定数の値は直上水の乱れの程度に影響を受けることが示された。

一方、Zn に関しては分配係数として適当な一定の値を適用できないため、(6)式のモデルによる取り扱い是不適当であるものと考えられる。

#### 4.4 巻き上げに伴う水中への放出

アップフローカラム実験装置を完全混合と見なして解析し、流出水中の TBT 濃度とカラム中の粒子に吸着している TBT の初期存在量に対する割合の経時変化を Fig. 6 に示す。流出水中の TBT は最初の 1 分間で最高濃度に達した後、初期に、急激な濃度減少(すなわち急激な溶出)が起こった。その後は、ほぼ一定速度で溶出した。この結果を以下のように解析する。粒子に吸着している TBT の経時変化の曲線において、一定速度で溶出する部分でベストフィットな直線を引き、その直線の y 切片から間隙水に含まれる割合(最大でも 0.1% 以下である)を差し引いたものが、瞬間的に脱着した割合(すなわち  $f$ )である。また、一定の溶出速度になった部分に以下の式を適用して、脱着速度定数を求めた。

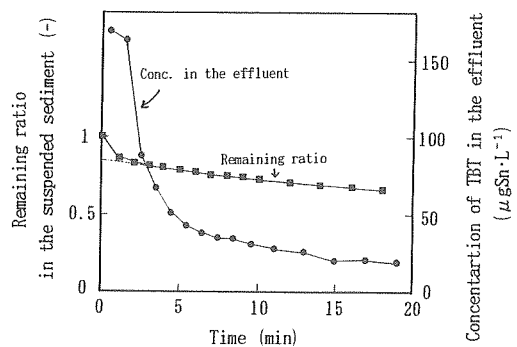


Fig. 6 Concentration of TBT in the effluent and the remaining ratio in the suspended sediment (Experiment Fig. 2(b))

Table 2 Value of parameters of desorption kinetics

Zn		DBT		TBT	
$f^*$	$\phi^{**}$	$f$	$\phi$	$f$	$\phi$
0	$(4.8 \pm 1.8) \times 10^{-5}$	0.015	$(4.2 \pm 2.2) \times 10^{-5}$	0.16	$(2.3 \pm 0.8) \times 10^{-4}$

\*:  $f(-)$ , \*\*:  $\phi (l \cdot sec^{-1})$

When contaminated sediment soil is stripped to ambient water, the "f" ratio of initially absorbed is spontaneously discharged. After that, the first order kinetic desorption takes place as follows:

$$\frac{dq}{dt} = \phi(K_p C_w - q)$$

$$\phi = \Phi / m \cdot (q - K_p C_w) \tag{9}$$

$\phi$ : 脱着速度定数 (s<sup>-1</sup>)

$\Phi$ : 1分間に脱着した量 ( $\mu g S n \cdot s^{-1}$ )

$m$ : 実験に用いた底質土の量 (g-dry)

得られた  $f$  および  $\phi$  の値を, Table 2 に示す。Zn と DBT に比べ TBT は大変溶出しやすく,  $f$  の値から TBT に関しては巻き上げられた直後に, 底質中に存在していた量の16%が放出されることになる。さらに, その後も TBT は目安として1分間に1.4%ずつ溶出する。一方 Zn, DBT は脱着しにくく,  $f$  は1.5%あるいはそれ以下で, 脱着速度定数も TBT よりも1オーダー小さい。

本実験の結果では, 瞬間脱着割合が大きいほど, 脱着速度定数が大きくなるように見受けられたが, 必ずしもそうではない。田中らの報告したトリクロロエチレンの破碎ゴミや焼却灰に対する  $f$  および  $\phi$  の値は, それぞれ0.3 (-) および  $2.2 \times 10^{-5} s^{-1}$  である。破碎ゴミからの, トリクロロエチレンの脱着は, 初期に TBT 以上の相当量 (3割) の瞬間脱着をするものの, その後の一次脱着は Zn, DBT よりもさらに遅い。 $f$  および  $\phi$  の値は取着様式に関連するものと思われ, これについては今後の検討課題でもある。

本実験でえられた値は実環境の濃度よりも2~3桁高いレベルで TBT を添加した単一種類の底質土での実験に基づくものであり, さらに環境濃度レベルで他の種類の底質土について検討する必要がある。

## 5. 環境モデルによる底質の評価

### 5.1 TBT の環境運命

環境中の化学物質について考える際に, 分解性・取着性等の個々の挙動の解明と同時に, これらの挙動を組み合わせることによる運命予測が大切である。このような目的で評価環境を用いたアプローチが多く提案

Water:

$$V_w \frac{dC_w}{dt} = -\beta A \left( C_w - \frac{1}{\epsilon_{ml} + (1 - \epsilon_{ml}) \rho K_p} C_{ml} \right) - m_{dep} A K_p C_w - I_w V_w C_w - Q C_w + I_w$$

Muddy Layer:

$$V_{ml} \frac{dC_{ml}}{dt} = \beta A \left( C_w - \frac{1}{\epsilon_{ml} + (1 - \epsilon_{ml}) \rho K_p} C_{ml} \right) + m_{dep} A K_p C_w + A D_{app} \left. \frac{\partial C_{sed}}{\partial z} \right|_{z=0} - r_{ml} V_{ml} C_{ml} + I_{ml}$$

Lower Part of Sediment:

$$\frac{\partial C_{sed}}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C_{sed}}{\partial z^2} - r_{sed} C_{sed}$$

where  $D_{app} = \frac{1}{1 + (1/\epsilon - 1) \rho K_p} D_i$

Fig. 7 Behaviour of TBT in the evaluative environment: water, muddy layer and lower part of sediment-Basic Equations

されている<sup>21)-23)</sup>。このモデル化によって化学物質の環境中での運命の概観を得ることが可能であると考えられる。TBT の環境運命に関しては, 水中での分解性の良さから低・中程度の環境残留性が予測されている<sup>24)</sup>が, 底質に焦点を当てたモデルの解析は少ない。ここでは水-底質系での TBT の運命の予測を目的として, 底質のみに座標軸を設けたコンパートメントモデルを作成した。

基礎式を Fig. 7 に示す。底質を上層の鉛直方向に均一濃度となる部分と, 下層の鉛直方向に濃度分布を形成する部分に分けた。上層の均一濃度部分は, 粒子が運動するため, 「浮泥層」と呼ぶ。下層部では, 化学物質は拡散によって移動する。浮泥層と底質下層部の界面では溶存濃度が等しく(境界条件), 浮泥層から水への化学物質の輸送は, 境膜モデルで表現する。また, 同時に SS の沈降による水から浮泥層への輸送も考慮した。底質での化学物質の分解を考えるときには, 浮泥層を好気状態, 底質下層部を嫌気状態と見なす。TBT の環境への進入は, 塗面から溶出する, あるいは剝離した塗料が沈降する間に溶解することによって水中に進入する部分 ( $I_w$ ) と, 剝離塗料が沈降し浮泥層にまで到達する部分 ( $I_{ml}$ ) の両方があるものと考えられる。

パラメータの値は, Table 3 に示すように設定した。

Table 3 Value of parameters in calculation of equations

Parameters describing the evaluative environment			
$V_w$	Volume of water	$1 \times 10^7$	( $m^3$ )
$A$	Boundary area between water and muddy layer	$1 \times 10^6$	( $m^2$ )
$V_{m1}$	Volume of muddy layer	$5 \times 10^5$	( $m^3$ )
$\epsilon_{m1}$	Porosity of muddy layer	0.96	(-)
$\epsilon_{sed}$	Porosity of lower part of sediment	0.85	(-)
$\rho$	Density of sediment soil (dry)	2500	( $kg \cdot m^{-3}$ )
$m_{dep}$	SS deposition rate	$6.3 \times 10^{-8}$	( $kg \cdot m^{-2} \cdot sec^{-1}$ )
$Q$	Water advection rate	0	( $m^3 \cdot sec^{-1}$ )
Parameters describing property of TBT			
$r_w$	Degradation rate in water	$4.0 \times 10^{-7}$	( $l \cdot sec^{-1}$ )
$r_{m1}$	Degradation rate in muddy layer	$5.7 \times 10^{-8}$	( $l \cdot sec^{-1}$ )
$r_{sed}$	Degradation rate in lower part of sediment	$1.7 \times 10^{-8}$	( $l \cdot sec^{-1}$ )
$K_p$	Partition coefficient	3	( $m^3 \cdot kg^{-1}$ )
$\beta$	Water / muddy layer transfer coefficient	$2 \times 10^{-6}$	( $m \cdot sec^{-1}$ )
$D_{app}$	Apparent diffusivity coefficient	$5 \times 10^{-13}$	( $m^2 \cdot sec^{-1}$ )
Input rate of TBT			
$I_w$	Input rate of TBT to water	-*	( $mol \cdot sec^{-1}$ )
$I_{m1}$	Input rate of TBT to muddy layer	-*	( $mol \cdot sec^{-1}$ )

\* Any value can be applied depending on the aim of calculation

本研究の実験結果を基に特に推定した値は、 $K_p$ ,  $r_{sed}$ ,  $\beta$  である。 $K_p$ は低濃度域の値として  $3 (m^3 \cdot kg^{-1})$  ( $3,000 (l \cdot kg^{-1})$ ) に相当を用いる。また、特に浮泥層の厚みについては、好氣的な部分を考慮して 5 mm とした。有効拡散係数は、(TBT と分配係数のオーダーが等しい) に関する実測値を参考にした。そのほかの評価環境 (水コンパートメントの大きさが  $1km \times 1km \times 10m$  であることなど) に関する値は、既報<sup>25)</sup>を用いた。

本モデルを用いて、定常的に TBT が使用されているときの、TBT の環境運命を計算した。環境への進入量として、水と浮泥層 (塗料片による) へ進入する量が等しいものと仮定する。これは、コポリマータイプ

の TBT 船底塗料からの TBT の溶出速度が実験室内で  $0.4 \sim 0.8 \mu g Sn \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$  と測定されている<sup>26)</sup>のに対して、船底に実験パネルを取り付けて実測した溶出速度が、船体の部位によって異なり、 $2.9 \sim 11.5 \mu g Sn \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$  であった<sup>27)</sup>ことから、塗面から剝離する量はかなり大きく、沈降中に溶解する量を考えると  $I_w$  と  $I_{m1}$  はおそらく同じオーダーになるものと推察されるためである。さらに総進入量は、水中濃度が  $4 ng Sn \cdot l^{-1}$  (わが国の一般海域における暫定的な環境基準である  $10 ng TBT \cdot l^{-1}$  に等しい) になるように値を設定した。これは、環境基準を満たすための許容進入量の推定を念頭においたものである。

Fig. 8 では、計算結果に基づいた各コンパートメン

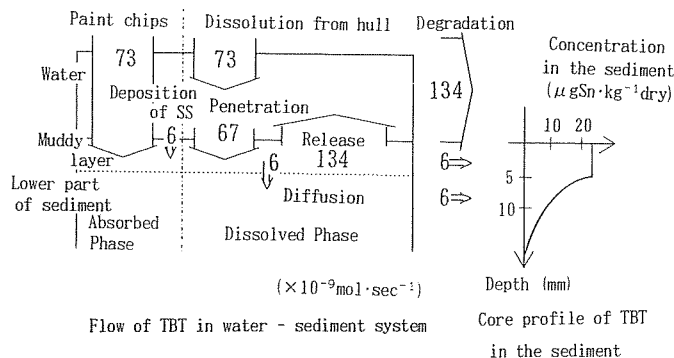


Fig. 8 Fate of TBT in an evaluative environment of water-sediment system

ト間での TBT の流れを示した。この図から以下のことが読み取れる。1)水一浮泥層間では溶存態の輸送が SS の沈降によるものを卓越している。2)浮泥層中に存在する TBT の90%は水中へ移動し、5%が底質下層部へ拡散、5%が浮泥層内で分解を受ける。3)評価環境中での分解はほとんど水中でなされている。4)底質下層部での濃度分布は深さ方向に対数的に減衰し、半減深さ $0.693(r_{sed}/D_{app})^{-0.5}$ は3.8mmと計算される。これらのことから、浮泥層は一旦進入した塗料片の TBT を蓄え、ほとんどを水中に放出する貯留槽的な役割をしていることがわかる。底質下層部へ供給する量はわずかであるが、底質下層部は分解性が低いため蓄積の場となる。

ところでモデル式には示していないが、進入した塗料片が浮泥層の附着態として振舞うためには、1)塗料片の可溶化、2)可溶化後の浮泥層中粒子への再吸着のプロセスを経なければならない。Fig. 8によると、浮泥層中附着態 TBT は主として塗料片として供給され、その後は可溶化・溶出によって流出している。その滞留時間は16dと計算され、その間に沈降した塗料は浮泥層内で可溶化し、粒子との附着は十分平衡に達しているものと考えられる。ただし、粒子への再吸着が塗料片の可溶化に追いつかない場合(多量の塗料片が一度に進入した場合などに考えられる)、境膜モデルで計算される直上水への TBT の回帰量は、塗料片の浮泥層表面での溶解を考慮していないため、本当の回帰量よりも少なく見積もられる恐れがある。

また、水中濃度が、 $4 \text{ ngSn}\cdot\text{l}^{-1}$ となるような TBT 環境進入量は、多くの仮定を含んでいるが、評価環境(水深10m, 水面1 km 四方)に対し、 $1.46\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ と計算される。これは、塗面からの溶出速度を4

$\mu\text{gSn}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (比較的溶出量の少ないコポリマータイプの TBT 塗料での実船底での実測値<sup>27)</sup>)とすると、船底面積にして38m<sup>2</sup>に対応する。また、盛岡ら<sup>28)</sup>が推定した大阪湾での TBT 進入量を湾全体(総面積1,400 km<sup>2</sup>)でおしなべると、水中濃度を  $4 \text{ ngSn}\cdot\text{l}^{-1}$ に保つためには、TBT 進入量を現在よりもさらに1オーダー程低くする必要はある。

Table 4 では水中進入分と浮泥層進入分の寄与毎に、各コンパートメントでの濃度と存在量を示している。仮に、水中進入分と浮泥層進入分の量が同じ(共

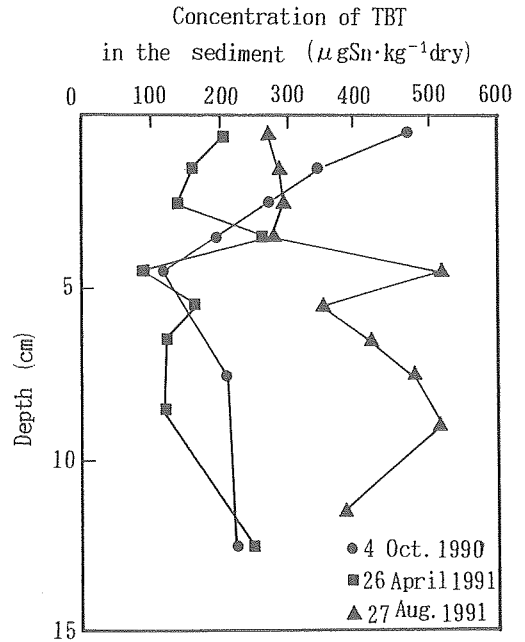


Fig. 9 Core profile at Kamogawa estuary, Toba

Table 4 Contribution by individual unit inputs

	Concentration			Amount of TBT				Overall Half life in the Whole Environment (days)
	Water (ngSn·l <sup>-1</sup> )	Muddy Layer (μgSn·kg <sup>-1</sup> )	Lower Part of Sediment(1cm) (μgSn·kg <sup>-1</sup> )	Water (mol)	Muddy Layer (mol)	Lower Part of Sediment (mol)	TOTAL (mol)	
Unit inputs (1×10 <sup>-7</sup> mol·sec <sup>-1</sup> ) to water compartment	2.85	8.20	1.29	0.239	0.0361	0.159	0.434	35
Unit inputs (1×10 <sup>-7</sup> mol·sec <sup>-1</sup> ) to muddy layer compartment	2.61	23.1	3.66	0.219	0.102	0.450	0.771	62
Total	5.46	31.3	4.95	0.458	0.138	0.609	1.205	48*

\* Half life when both unit inputs occur



に $1.0 \times 10^{-7}$  ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 場合, それぞれの寄与による水中濃度は $2.85$ および $2.61 \text{ ngSn} \cdot \text{l}^{-1}$ で, 寄与の程度は変わらない。しかし, 浮泥層中濃度 ( $31.3 \mu\text{gSn} \cdot \text{l}^{-1}$ ) と底質下層部濃度の $74\%$ が浮泥層進入分に起因している。水中濃度の上昇には水中進入分と浮泥層進入分が同程度の寄与をしているのとは対比的に, 底質汚染の大きな原因は浮泥層進入分であることが明白になる。また評価環境全体に存在する TBT の量と進入量から計算される総括的な半減期は Fig. 8 の場合は $48 \text{ d}$ であるが, これを水中進入分と浮泥層進入分に分けて計算するとそれぞれ $35 \text{ d}$ ,  $62 \text{ d}$ となり, 浮泥層進入分のほうが環境に与える影響が長く続くものと考えられる。しかし, 総じて TBT の水系環境での持続性は比較的小さいと見なせよう。

### 5.2 巻き上げ時の底質からの放出

環境運命を推定するモデルで計算される各コンパートメントでの濃度は, モデルの性質上, 長期的な平均濃度になる。しかし, 環境に与える影響を考えると, 長期平均的な濃度と同時に, 一次的な濃度上昇が起こったときの影響を評価することが重要である。特に底質中に多く存在する TBT が機械的な擾乱を受けて直上水に放出されると, 普段影響を受けていなかった生物に被害が出ることが懸念される。そのため, 底質中 TBT の環境影響を評価するために, 巻き上げ時の水中濃度レベルを予測した。

粒子の運動や堆積が頻繁に起こっていると考えられる河口域では, 底質の上部だけではなく, 十数 cm の深さまで均一濃度となっていることがある。Fig. 9 は, 実験で用いた底質土を採取した加茂川河口部での実測例である。89年の冬, 90年の春, 夏の3度に渡り同一地点でサンプルを採取して分析した。上層部の濃度プロフィールは季節毎に変化がみられるが, 深さ $10 \text{ cm}$ 付近では均一濃度になっている。このような地点では環境中の TBT のほとんどが底質中に遍在しているため, その巻き上げによる水中への放出量の見積が大切である。

そこで, 均一濃度の底質が巻き上げられた時に直上水へ放出される化学物質の量から, 水中濃度を推定する。考慮する直上水への放出経路は, 巻き上げられた底質土が十分に砕けていると仮定した際の, 間隙水の放出, 瞬間脱着および一次脱着である。ここでは, TBT と同様に DBT についても評価した。底質中の TBT, DBT の分布は初期には深さ方向に一定で濃度 $300 \mu\text{gSn} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dry}$  (分配係数を $3,000$ とするので間隙水中濃度は $100 \text{ ngSn} \cdot \text{l}^{-1}$ となる) および水中濃度 $0 \text{ ngSn} \cdot \text{l}^{-1}$ の初期状態から, 巻き上げ深さ:  $0.5, 1, 5 \text{ cm}$  で $1 \text{ h}$ の巻き上げが起こったときの水中濃度の変化を

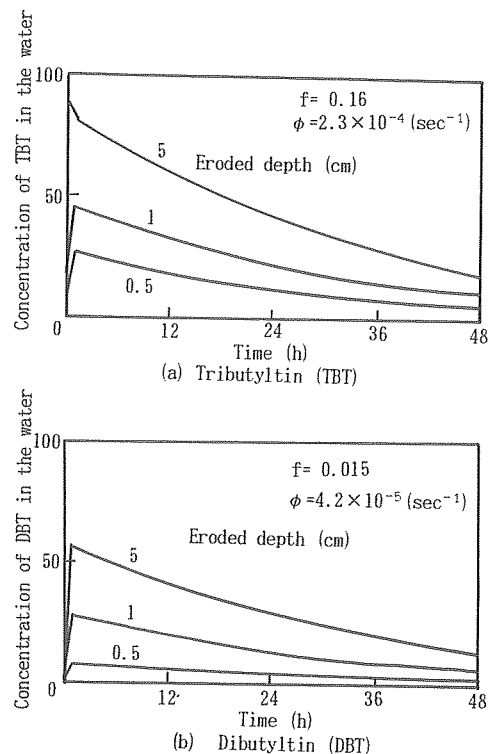


Fig. 10 Effect of resuspension of contaminated sediment to concentration in the overlying water: variation with the eroded depth and chemical species

計算した。1 h の巻き上げの後には速やかに底質土は沈降し, Fig. 7 の基礎式に従った挙動をするものとする。ただし, 巻き上げが生じるのは系外との水の交換が頻繁であると考えられるため, 系外流出による半減期を $1 \text{ d}$ とした。

Fig. 10 に計算結果を示す。瞬間脱着によって, 巻き上げ直後に水中濃度が上昇する。その後 $1 \text{ h}$ の間, 巻き上げられた粒子中の濃度と水中濃度 $\times$ 分配係数の差を推進力とした脱着が起こり, さらに水中濃度が上昇する。Fig. 10(a)の巻き上げ深さ $5 \text{ cm}$ の曲線は, 濃度が減少しているが, これは瞬間脱着による水中濃度の上昇が著しかったため粒子に再吸着しているためである。1 h の巻き上げの後, 主として系外流出により水中濃度は速やかに減少する。

TBT は DBT に比べて脱着しやすいことは $3.4$ で実験的に明らかになったが, モデルを通して, どの程度の深さの巻き上げが起こったらどのような影響が出るかを知る目安として次のように表現することができる。1) 水深 $10 \text{ m}$ の評価環境において, 瞬間脱着による TBT の濃度上昇が間隙水の初期濃度の半分に達する

のは2.5cmの巻き上げが起こったときである。2)また、巻き上げが1h継続するとき、TBTの水中濃度が間隙水の初期濃度の半分に達するのは、1cmの巻き上げが起こったときである。これらの巻き上げ深さをDBTについても同様に求めると、1)25cm、2)9cmである。これらのことから、底質に存在するTBTの巻き上げに伴う放出によって水中の濃度は間隙水の濃度レベルに容易に近づくことがうかがわれる。一方、DBTについては巻き上げによって水中濃度が上昇しても、せいぜい間隙水の2~3割程度であることが予想される。

## 6. 結 論

水一底質系におけるブチルスズの挙動(分配、分解、水一底質界面での輸送および脱着の速度論的性質)に関する実験を行い以下の結果を得た。

1)底質土の種類によって海水一底質土系での分配係数および、24h振とう条件下での可逆性に違いが見られた。可逆的な吸着を示した底質土ではDBT、TBT共に分配係数が1,500~3,000 ( $l \cdot kg^{-1}$ )で低濃度域で分配係数が大きくなる傾向が見られた。24h振とう条件下で不可逆であった底質土での分配係数は、TBTで吸着時100~300、脱着時400~700、DBTで吸着時100~300、脱着時300~1,000であった。

2)嫌気状態の底質土中のTBTの減少を10カ月間に渡り調べた結果、蒸気滅菌したサンプルと未滅菌サンプルで差が見られず徐々に減少したため、非生物学的な分解が起こっているものと思われた。この非生物学的なTBTの分解半減期は460dと見積ることができる。

3)水一底質界面での輸送に境界膜モデルを適用し、物質移動速度定数を求めたところ、 $10^{-6}$  ( $m \cdot s^{-1}$ )のオーダーで、水の乱れが大きいほど定数が大きくなる。

4)海水と底質土が連続的に接触する装置を用いて、底質土から脱着するブチルスズを経時的に調べた。瞬間脱着割合と一次脱着速度定数を求めたところ、DBTとTBTでは大きく性質が異なる。瞬間脱着割合はDBT:0.015、TBT:0.16(-)、また一次脱着速度定数もそれぞれ、 $4.2 \times 10^{-5}$ および $2.3 \times 10^{-4}$  ( $s^{-1}$ )と、約一桁の差がみられた。しかし、この値は単一の底質土を用い、実環境よりも2~3桁高い濃度レベルで行った実験に基づくので、さらに他の底質土、実環境の濃度レベルでの検討を要する。

以上の結果を用いて、ブチルスズの水一底質系評価環境での運命予測を行った。その結果、1)水一底質間でのTBTの輸送は溶存態のものがSS沈降によるものを卓越している、2)底質上部(浮泥層)では塗料片

として沈降したTBTが蓄積し、直上水への再溶出をしている、3)環境中での分解はほとんど水中でなされているものと予測された。さらに使用されるTBTが、水中に溶出するものと、塗料片として底質にまで沈降するものに分けて評価すると、水中溶出分より、沈降分の方が環境中での総括半減期が長くなる(それぞれ62dおよび35d)。また、水中溶出分と沈降分が同量とした場合の各コンパートメント中濃度への寄与程度を比較すると、水中濃度についてはほぼ同じであるが、底質中濃度については全濃度の70%以上が沈降分由来であった。これらのことから、水中溶出分に比して沈降分の方が環境インパクトが大きいということになる。

底質の巻き上げが生じたときに、底質に存在していたブチルスズが底質から水中へ移行する際の水中の濃度上昇を、実験で得られた脱着速度に関するパラメータの値を用いて予測した。水深10mの評価環境の場合、TBTに関しては数cmの巻き上げによって水中濃度が間隙水中濃度と同じレベルまで上昇する可能性がある。一方、DBTについては、せいぜい間隙水中濃度の2~3割程度であるものと考えられる。

(原稿受付 1992年5月31日)

(原稿受理 1992年8月3日)

## 参 考 文 献

- 1) 森田昌敏(1990)有機スズによる海洋汚染, 公衆衛生, 54, 556-559.
- 2) Huggett, R.J., Unger, M.A., Seligman, P.F. and Valkirs, A.O. (1992) The marine biocide tributyltin - assessing and managing the environmental risks, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 232-237.
- 3) 寺島泰, 菅原正孝, 鈴木秀男(1979)水中重金属の底質への移動機構について, 水質汚濁研究, 2, 89-96,
- 4) Formica, S.J., Baron, J.A., Thibodeaux, L.J. and Valsaraj, K.T. (1988) PCB transport into lake sediment. Conceptual model and laboratory simulation, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1435-1440.
- 5) Boudreau, B.P. and Guinasso, N.L.Jr. (1982) The influence of diffusive sublayer on accretion, dissolution, diagenesis at the sea floor, The dynamic environment of the ocean floor (K.A. Fanning and F.T. Manheim Eds.), 115-145, Lexington Books, University of Miami.
- 6) 清水芳久(1992)有機汚染物質の土壌への吸着, 衛生工学研究, 6, 61-68.
- 7) 李東勲, 田中信寿, 神山桂一(1990)廃棄物埋立層内におけるトリクロロエチレンの輸送現象に関する研究-湿潤廃棄物中のガスによる輸送並びに飽和水による輸送-, 衛生工学研究論文集, 26, 61-70.
- 8) Donard, O.F.X., Rapsomanikis, S. and Weber, J.H. (1986) Speciation of inorganic tin and alkyltin compounds by atomic absorption spectrometry using electrothermal quartz

- furnace after hydride generation, *Anal. Chem.*, **58**, 772-777.
- 9) Unger, M.A., MacIntyre, W.G. and Huggett, R.J. (1988) Sorption behavior of tributyltin on estuarine and fresh water sediments, *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**, 907-915.
- 10) Harris, J.R.W. and Cleary, J.J. (1987) Particle-water partitioning and organotin dispersal in an estuary, Proc. Organotin Symp. Oceans'87, 1370-1374, IEEE.
- 11) Cardwell, R.D. and Meador J.P. (1989) Tributyltin in the environment: an overview and key issues, Proc. Organotin Symp. Oceans'89, 537-544.
- 12) Di Toro, D.M. (1985) A particle interaction model of reversible organic chemical sorption, *Chemosphere*, **14**, 1503-1538.
- 13) Lee R.F. (1989) Fate of tributyltin, Proc. Organotin Symp. Oceans'89, 512-515, IEEE.
- 14) Maguire, R.J. and Tkacz, R.J. (1985) Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor, *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 947-953.
- 15) Stang, P.M. and Seligman, P.F. (1986) Distribution and fate of butyltin compounds in the sediments of San Diego Bay, Proc. Organotin Symp. Oceans'86, 1256-1261, IEEE.
- 16) de Moira, S.J., King, N.G. and Miller, M.C. (1989) Tributyltin and total tin in marine sediments: profiles and apparent rate of TBT degradation, *Environ. Technol. Lett.*, **10**, 901-908.
- 17) U.S. EPA (1988) EPA notice of partial conclusion of special review, intent to cancel, deny registrations of TBT anti-foulants, *Fed. Regist.*, **59**(192), 39022-39041.
- 18) van Raaphorst, W. and Brinckman, A.G. (1985) The calculation of transport coefficients of phosphate and calcium fluxes across the sediment-water interface, from experiments with undisturbed sediment cores, *Wat. Sci. Technol.*, **17**, 941-951.
- 19) Watanabe, N., Sato, E. and Ose, Y. (1985) Adsorption and desorption of polydimethylsiloxane, PCBs, cadmium nitrate, copper sulfate, nickel sulfate, and zinc nitrate by river surface sediments, *Sci. Total Environ.*, **41**, 153-161.
- 20) 田中信寿, 李東勲, 松藤敏彦, 神山桂一 (1990) 廃棄物埋立層内での分解反応を伴うトリクロロエチレン輸送に関する研究, 廃棄物学会誌, **1**, 1-9.
- 21) 高月紘, 酒井伸一, 渡辺信久 (1989) 環境汚染物質と動態モデル, 化学工業, **40**, 575-580.
- 22) Mackay, D. and Paterson, S. (1991) Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: a level III fugacity model, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 427-436.
- 23) Cohen, Y., Tsai, W., Chetty, S.L. and Mayer, G.J. (1990) Dynamic Partitioning of organic chemicals in regional environment: a multimedia screening-level modeling approach, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1549-1558.
- 24) Maguire, R.J. (1991) Environmental assessment of tributyltin in Canada, Proc. 1st IAWPRC Int. Symp. Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants in Water (S. Matsui Ed.), 150-157, T.I.C.Lit, Osaka, Japan.
- 25) 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**, 275-286.
- 26) 高橋一暢 (1988) 自己研磨型船底防汚塗料からの銅およびトリブチルスズの溶出挙動, 色材, **61**, 208-214.
- 27) 長田修, 内藤正一, 柴田俊明, 藤井忍 (1990) 海洋汚染を伴わない船底の防汚技術に関する研究, 環境保全研究成果集 (II), **71**, 環境庁企画調製局研究技術課.
- 28) 盛岡通, 東海明宏, 趙顯書 (1991) 地域水系モデルによる防汚塗料に含まれる TBT のリスクと便益の見積り, 衛生工学研究論文集, **27**, 135-143.