

氏 名	わた なべ のぶ ひさ 渡 邊 信 久
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1391 号
学位授与の日付	平 成 6 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 衛 生 工 学 専 攻
学位論文題目	有機スズ化合物の環境動態に関する研究 — 船底塗料、防汚剤に使用されるトリブチルスズを中心として —

論文調査委員 (主 査)
教 授 高 月 紘 教 授 井 上 頼 輝 教 授 松 井 三 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、船底塗料等に使用されるトリブチルスズ (TBT) の環境中での挙動を予測するために、TBT の分析方法の検討、環境中での分解性の吟味、水-底質系での移動現象のモデル化とその適用および環境モデルの作成・試算を行ったもので、6章からなっている。

1章では有機スズの起源、環境中濃度、毒性、及び規制について述べている。環境中でのトリブチルスズの濃度は現在、海水で ng/L、底質で $\mu\text{g}/\text{kg}$ のオーダーであること、また TBT の毒性は、哺乳類よりも軟体動物、甲殻類に選択性をもつこと、さらに TBT の規制は世界各国で行われているが、全面禁止には致らず、個人での使用を規制したものが多くことなどが具体例を上げ記述されている。

2章では、ガスクロマトグラフによる有機スズの分析方法について総説を述べ、水素化-パージ/トラップ-原子吸光法による迅速な分析方法を確立している。ガスクロマトグラフ分析は、アルキル化-有機スズ用フィルター付き FPD (蛍光検出器) の方法が定着したが、なぜその方法が好まれたかを、他の方法と比較しつつ、論じている。水素化-パージ/トラップ-原子吸光法は、水中の有機スズを水素化反応で気相に追い出し (水素化合物は揮発性である)、これを液体窒素浴中のトラップ/カラムに捕集し、加熱・沸点差分離を行い、原子吸光法で定量する方法であるが本研究で用いた分析装置は、原子吸光光度計以外の部分は、すべて申請者の試作のものである。特に検討を要した点は、不安定な有機スズ水素化合物を分解させずに検出器に送るための、トラップ/カラムの設計、不活性化処理、及び昇温プログラムの条件設定であった。

第3章では、有機スズの物理的・化学的性質を整理した後、特に TBT に的を絞って、水中での分解性、生物分解性、底質中での分解、さらに揮散による水素から大気への移行の可能性について論じている。水中の TBT の光分解は、マトリックス水の性質で大きく影響を受けること、沿岸海水での生物分解は、速やかであるが粒径 $1\mu\text{m}$ 付近以上の微生物を除去すると、分解は極端に遅くなることを明らかにしている。

また、嫌気状態の底質中では、TBTは無生物的に分解するが、半減期は1年以上であること、水中のTBTの揮散は、水中からの消失に大きく寄与することはないことなどを見出している。

4章では、海水-底質土間の吸着を調べた後、底質間隙水中の見かけの拡散係数の推定、水-底質海面での物質移動速度係数の測定、さらに底質土粒子からの脱着の実測を行っている。ジブチルスズ(DBT)、TBTの吸着の可逆性は、底質土に依存するか底質間隙を屈曲毛細管と早立てるモデルを整理して、分配係数から見かけの拡散係数を推定できることを示している。DBT、TBTの水-底質界面の移動は、境界膜モデルで表現でき、物質移動速度係数は直上水の乱れに影響されること、底質土粒子からの脱着は、瞬間脱着と一次脱着で表現でき、物質によってはかなり異なる値を示しTBTは、DBTよりも脱着しやすいことなどを明らかにしている。

5章では、コンパートメントモデルの一般的な取扱いを説明し、水-底質系のモデルの作成、TBTに関するパラメータ値の測定、及びいくつかのシナリオに基づく試算を行っている。水-底質系を、3コンパートメント(水、浮泥層、底質下層部)でモデル化し、TBTの使用が続くときの定常状態での運命について考察をすすめ、船底から溶出するものよりも、剝離する塗料(浮泥層まで沈降する)の方が、環境影響が大きいことを明らかにしている。さらに、底質中のTBTに由来するリスクを、巻上げられだときの水中濃度の上昇で評価し、そのリスクの持続性についても推定を加えている。

6章では、論文の要約と研究の展望を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は現在水環境汚染物質として注目されている有機スズ化合物に関して環境中での挙動を明らかにするため、その分析法の確立と環境中の分解性の実測や移動現象の解析を行ったもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. 環境中の有機スズを高感度に分析する方法として水素化一原子吸光法のトラップカラム条件に改良を加えた結果、100 ng/L オーダーの有機スズを1検体当たり15分程度と言う迅速でかつ安定した分析を可能にした。
2. トリブチルスズ(TBT)の環境中での分解経路としての水中での光分解、大気への揮散などについて実験的に検討を加え、環境条件が分解半減期に与える影響を明らかにした。このことにより従来からの分解半減期の測定値が広い範囲に及ぶことが説明可能となった。
3. ジブチルスズ(DBT)、トリブチルスズ(TBT)の底質への吸着、間隙水中の拡散、水-底質界面の輸送、底質土からの脱着などの現象を、実験によるパラメータ推定とモデル解析により明らかにした。その結果TBTの底質粒子への脱着はDBTや亜鉛に比べ著しく速いことを見出した。
4. コンパートメントモデルを用いてTBTの環境運命の予測を行い環境中の総括半減期を推定した。その結果、TBTの進入経路によって環境への影響が大きく異なることを見出し、さらに、底質巻上げ時の水中濃度の上昇程度とその持続性についても予測を可能にしている。

以上、要するに、本論文はトリブチルスズに代表される有機スズ化合物の水環境中での挙動を明らかにしたもので環境保全工学の面で学術上、実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成6年5月12日論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。