九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

# 有明海における有機スズ化合物の環境動態の数値実験

平松，和昭
九州大学大学院農学研究院生産環境科学部門地域環境科学講座水環境学研究室

四ケ所，四男美
九州大学大学院農学研究院生産環境科学部門地域環境科学講座水環境学研究室

森，健
九州大学大学院農学研究院生産環境科学部門地域環境科学講座水環境学研究室

井上，英
九州大学生物資源環境科学府生物機能科学専攻海洋生命科学講座水産生物環境学研究室 | 九州大学大学院農学研究院生産環境科学部門地域環境科学講座水環境学研究室

https://doi.org/10.15017/21066

出版情報：九州大学大学院農学研究院学芸雑誌. 55 (1), pp.27-43, 2000-11. 九州大学大学院農学研究院
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

九大農学芸誌（Sci. Bull. Fac. Agr., Kyushu Univ.）
第55巻　第1号　27-43　（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

平松和昭・四ヶ所四男美
森　健・井上　英*
九州大学大学院農学研究院生産環境科学部門地域環境科学講座水環境学研究室
（2000年6月27日受付，2000年8月18日受理）

# Numerical Simulations of the Environmental Behavior and Fate of Butyltin Compounds in the Ariake Sea

Kazuaki HIRAMATSU, Shiomi SHIKASHO, Ken MORI and Suguru INOUE*
Laboratory of Drainage and Water Environment, Division of Regional Environment Science, Department of Bioproduction Environmental Science, Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan.

## 緒　言

有機スズ化合物（トリブチルスズ（TBT），トリフェニルスズ（TPT））を含有する防汚塗料がわが国で使用が開始された時期は，昭和30年代半ば頃からといわれている．従来，沿岸域での漁業生産現場においては，漁場に設置された養殖関連施設をはじめ，定置網漁具などの大型の漁網・網に付着する繁殖力の強い汚損生物の除去に多くの労力を費やしてきた．そのため，殺生物剤として有効な有機スズ化合物は，主に船底防汚塗料や漁網防汚剤等に幅広く用いられるようになった．しかし，昭和50年代になってから，有機スズ化合物は環境中で広く残留し，特に生物濃縮性が高いこと，外因性内分泌攪乱作用があることなど知られるようになった（里見・清水，1992）．外因性内分泌攪乱物質いわゆる環境ホルモン（endocrine disruptors, hormone mimics, envionmental hormones）である．

そのため，国外においては，昭和57年（1982年）にフランスが有機スズ化合物を含有した船底塗料の長さ25m以下の小型船への使用を法律で禁止したのをはじめ，昭和62年（1987年）以降，アメリカ，イギリス，カナダ，スウェーデン，スイスにおいて，25m以下の船舶への使用禁止や魚類養殖資材への使用禁止などに関する法的な規制措置がとられている（里見・清水，1992）．

一方，国内では，平成2年（1990年）に高い濃縮性を持つTBTO（トリブチルスズ＝オキシド）が化審法（化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律，通商産業省所轄）の第1種特定化学物質に指定され，製造・輸入が禁止された．次いで，同年にTBTO以外のTBT化合物13種類，TPT化合物7種類が化審法の第2種特定化学物質に指定され，行政上の規制が強化された．その後，各業界の使用自粛と行政指導が相まって，現在では外航船を除き使用されていないともいわれている（環境庁リスク対策検討会，1998）．

しかし，九州地区を中心とした閉鎖性内湾での調査（井上，1999；井上ら，投稿中）では，比較的高い濃度のTBTが水中や底泥中から検出されている．現在でも，規制のない国に船籍を置く外国船では有機スズ含有塗料が使用されているが，検出された高濃度はこのような外国船由来のものなのか，あるいはそれ以外に起源を持つものなのかは定かでなく，そのため対策も立てにくいのが現状である．

* 九州大学大学院生物資源環境科学府生物機能科学専攻海洋生命化学講座水産生物環境学研究室
* Laboratory of Fisheries Environmental Science, Division of Marine Biological Chemistry, Department of Bioscience and Biotechnology, Graduate School of Biresource and Bioenvironmental Sciences, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

本研究では，有機スズ化合物としてTBTを取り上げ，有明海北部海域を対象に環境動態モデルを構築し，これを用いた数値実験によって，まず，実測されたTBT濃度からTBT負荷量を逆推定する．次に，得られた逆推定結果を基にTBTの環境動態を明らかにし，さらに想定シナリオに基づく将来予測を行う．なお，逆推定には遺伝的アルゴリズム（Genetic Algorithm, GA）を用いる．GAは生物の進化過程を抽象化したアルゴリズムで，様々な最適化問題に柔軟に対応できる点を特長とする．

なお，本研究を遂行するにあたり，本学農学研究院生物機能科学部門・本城凡夫教授および大嶋雄治助手，生産環境科学部門・大坪政美教授に水環境中のTBTの環境動態のモデリングに関して様々なご助言を頂いた．記して謝意を表します．

## モデルと解析方法

### 1．計算対象海域

有明海の長崎県多比良～熊本県長洲ライン以北，海域面積618km$^2$を計算対象とする（図1）．井上（1999）は，同海域を対象に水中や底泥中のTBT濃度の観測を1998年に行っている．1998年の観測は湾奥部の筑後川河口域や三池港地先を中心に実施され，水中濃度（総濃度表現）の平均値が38.7$\mu$g/m$^3$，底泥表層部（底泥表面2cm）の平均値が4,382.0$\mu$g/m$^3$（吸着態濃度39.4$\mu$g/kg）という比較的高い濃度が測定されている．以上の観測データをTBT環境動態モデルの検証に用いる．

### 2．1ボックス・マルチコンパートメントモデル

水の流れやそれに伴う物質の流れは，本来，三次元的であるため，これらを正確に表現しようとすると，複雑な偏微分方程式系となる（例えば平松，1994）．しかし，本研究で対象とするTBTの動態に関しては，現地での観測値も少なく，個々の素過程に関する実験的知見も未だ充分でない．このような不明の部分が多い現象を取り扱う場合，複雑な偏微分方程式系は得策ではなく，むしろ概略的な全体像さえも見失ってしまう危険性がある．そこで，TBTの環境動態と運命の平均的な大枠をつかむことを主目的として以下のモデリングとする．

すなわち，図2に示すように，対象海域を1ボックスとし，このボックス内を，表面ミクロ層コンパートメント，水コンパートメント，浮泥層コンパートメント，底質コンパートメントの4コンパートメントで表現する（環境庁水質保全局，1990；渡辺ら，1989）．コンパートメント間は，濃度差・濃度勾配によるTBT輸送（境膜輸送と拡散），物質輸送（気泡の浮上，水の移流，底質の巻き上げ，SSの沈降，等）に伴うTBT輸送を考慮する．各コンパートメント内では非定常平衡（高月ら，1989）を仮定し，様々な形態で存在するTBT（溶存態，吸着態，生物濃縮など）を総量の変化として記述し，分解も考慮する．また，対象海域へのTBTの供給は，船底等からの塗料の溶出によって水コンパートメントに供給さる溶存態TBTと，船底塗料等がpaint chipsとして剥離し浮泥層コンパートメントに供給される吸着態TBTを想定する．また，系外からはTBT濃度ゼロの河川水が定常的に流入し，それと同量の海水が水コンパートメントから系外（外海）に流出すると仮定する．なお，Fent（1996）によると，スイスの河川水では木材の防腐剤起源と思わ

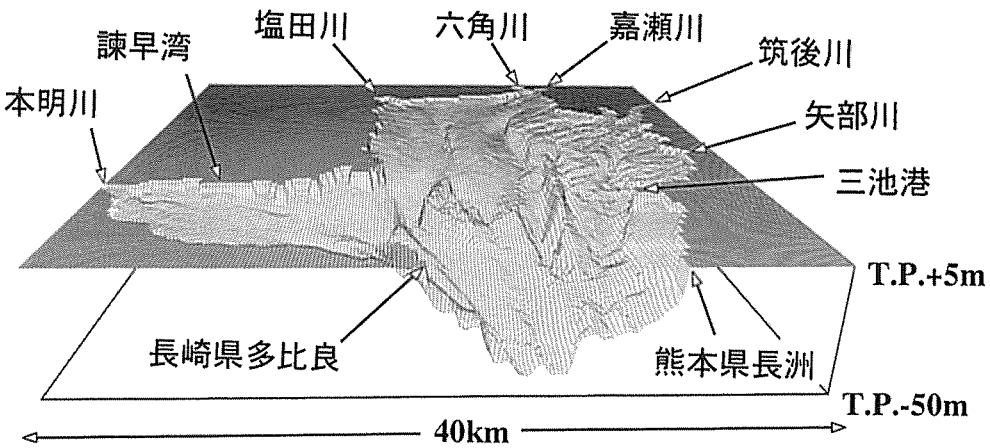


図1 計算対象海域（有明海北部）

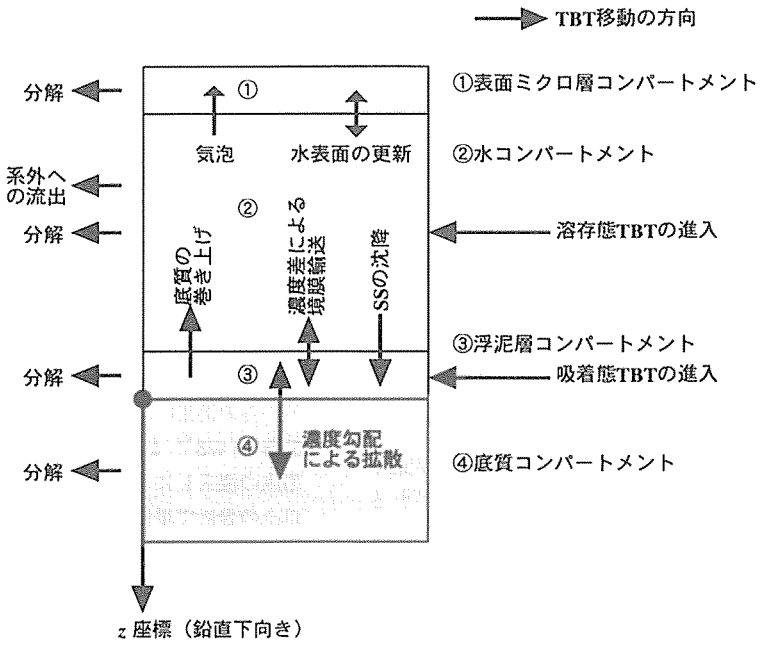


図2　1ボックス・4コンパートメントモデル

れるTBTが観測されているが，今回の計算では河川水のTBT濃度はゼロとする．また，各コンパートメントでのTBT濃度は，総濃度表現（固－液混合状態での単位体積に含まれるTBT総量，$\mu g/m^3$）を採用する．

### 3．総濃度と溶存態濃度・吸着態濃度の関係

底質中の吸着態濃度 $C_{Solid}$（$\mu g/kg$，固相部分単位質量当たりの吸着態TBT量）と溶存態濃度 $C_{Water}$（$\mu g/m^3$，間隙水単位体積当たりの溶存態TBT量）が分配平衡に達していると仮定する．$K$を固－液分配係数（＝(吸着態濃度)/(溶存態濃度)＝($\mu g/kg$)/($\mu g/m^3$)＝$m^3/kg$）とすると，

$$C_{Solid} \equiv K\ C_{Water} \tag{1}$$

従って，総濃度 $C_{Total}$（$\mu g/m^3$，固－液混合状態での単位体積に含まれるTBT総量）は，$\varepsilon$を間隙率（固－液混合状態での体積に占める間隙水の体積の比），$\rho$を固相部分の密度（(固相部分の質量)/(固相部分の体積)＝$kg/m^3$）とすると次式となる．

$$C_{Total} = \{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho K\} C_{Water} \tag{2}$$

従って，

$$C_{Water} = \frac{1}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho K} C_{Total} \tag{3}$$

$$C_{Solid} = \frac{K}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho K} C_{Total} \tag{4}$$

となる．水中では，SS値を間隙率$\varepsilon$に換算することで，(3)式と(4)式を用いて溶存態と吸着態のTBT量を計算できるが，通常の海域のSS値では$\varepsilon \cong 1$なので，(3)式，(4)式から，

$$C_{Water} \cong C_{Total} \tag{5}$$

$$C_{Solid} \cong K C_{Total} \tag{6}$$

となる．

### 4．底質系－水系でのTBTの移動

ここでは，浮泥層コンパートメントと底質コンパートメントを併せて底質系，また水コンパートメントと表面ミクロ層コンパートメントを併せて水系と呼ぶ．

まず，底質系から水系へのTBTの移動には，①底質系から水系に溶出する溶存態TBT，②底質系の巻き上げに伴って吸着態として水系に供給されるTBT，③巻き上げによって吸着態として水系に供給されたTBTがその後脱着して溶存態として水系に存在するもの，④底質系の間隙水中の溶存態TBTが巻き上げ

に伴って水系に供給され溶存態として存在するもの，以上の4過程が考えられる．前述のように非定常平衡を仮定し，TBT濃度を総濃度（溶存態濃度＋吸着態濃度）でモデリングすれば，②，③および④はまとめて取り扱えることになり，決定が難しい脱着速度定数等は不要となる．一方，水系から底質系へのTBTの移動も同様で，⑤上記①の逆過程，⑥水系のSSの沈降によって底質系に供給される吸着態TBT，⑦沈降に伴い水系の溶存態TBTが底質系の間隙水中の溶存態TBTとして取り込まれる場合，以上の3過程であり，非定常平衡の仮定から⑥と⑦は総合的に取り扱うことができる．

## 5．各コンパートメントのモデリング

以下では各コンパートメントのモデリングを詳述する．なお，表1にTBT環境動態モデルで使用される変数の一覧を示している．

(1) 表面ミクロ層コンパートメント

渡辺ら（1989）によると，表面ミクロ層は，強い日光，充分な酸素供給等により生物の活性が強く，subsurface water（準表面水）とは生物的・化学的に性質が大きく異なる．その厚さはサンプリング方法に依存し，数十$\mu$m～数百$\mu$mである．表面ミクロ層では，以前から汚染物質の蓄積が観測されており，準表面水の10～1000倍の濃度との報告もある．一方，TBT自体は蒸気圧は小さく蒸発しにくく，紫外線領域の光に光分解を受ける．以上より，表面ミクロ層ではTBTの蓄積と分解が著しく，分解反応槽的な役割を果たしているものと考えられる．

単位時間当たりの表面ミクロ層コンパートメント内のTBTの総量の変化（[S1]）は，気泡による水コンパートメントからの輸送（[S2]），機械的擾乱に起因する水表面の更新による水コンパートメントとの間での輸送（[S3]）および分解（[S4]）の和で表現され，各項は次式となる．

$$\left.\begin{aligned}
[S1] &= A\delta_s\frac{dC_s}{dt}\\
[S2] &= bAC_w\\
[S3] &= -\omega A\delta_s(C_s-C_w)\\
[S4] &= -r_sA\delta_sC_s
\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

濃度差あるいは濃度勾配による水コンパートメントとの間の輸送（境膜輸送あるいは拡散）も考えられるが，(7)式の[S2]，[S3]に比べ非常に小さいと考えられるため無視する．各式をまとめて整理すると次式となる．

$$\frac{dC_s}{dt}=\left(\frac{b}{\delta_s}+\omega\right)C_w-(\omega+r_s)C_s \quad (8)$$

(2) 水コンパートメント

気泡による表面ミクロ層コンパートメントへの輸送（[W2]＝－[S2]），機械的擾乱に起因する水表面の更新による表面ミクロ層コンパートメントとの間の輸送（[W3]＝－[S3]），底質の巻き上げによって浮泥層コンパートメントから供給される吸着態TBT（[W4]），SSの沈降によって浮泥層コンパートメントに供給される吸着態TBT（[W5]），濃度差による浮泥層コンパートメント間の溶存態TBTの輸送（[W6]），船底等からの溶出によって供給される溶存態TBT（[W7]），分解（[W8]）および系外との水交換（濃度ゼロの河川水の流入）によって失われるTBTの総量（[W9]），以上の合計で単位時間当たりの水コンパートメント内のTBTの総量の変化（[W1]）は記述され各項は次式となる．

$$\left.\begin{aligned}
[W1] &= AH\frac{dC_w}{dt}\\
[W2] &= -bAC_w\\
[W3] &= \omega A\delta_s(C_s-C_w)\\
[W4] &= m_rA\frac{K_m}{\varepsilon_m+(1-\varepsilon_m)\rho_mK_m}C_m\\
[W5] &= -m_dAK_wC_w\\
[W6] &= kA\left\{\frac{1}{\varepsilon_m+(1-\varepsilon_m)\rho_mK_m}C_m-C_w\right\}\\
[W7] &= I_w\\
[W8] &= -r_wAHC_w\\
[W9] &= -QC_w
\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

非定常平衡の仮定より，水コンパートメント内のTBT濃度は，

$$\left.\begin{aligned}
&(\text{溶存態 TBT 濃度}) \cong C_w\ (\mu g/m^3)\\
&(\text{吸着態 TBT 濃度}) \cong K_wC_w\ (\mu g/kg)
\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

となる．以上の各式をまとめて整理すると次式となる．

$$\begin{aligned}
\frac{dC_w}{dt} &= \frac{\omega\delta_s}{H}C_s\\
&\quad -\frac{1}{H}\left\{b+\omega\delta_s+m_dK_w+k+r_wH+\frac{Q}{A}\right\}C_w\\
&\quad +\frac{1}{H}\frac{m_rK_m+k}{\varepsilon_m+(1-\varepsilon_m)\rho_mK_m}C_m+\frac{I_w}{AH}
\end{aligned} \quad (11)$$

表1　TBT環境動態モデルの変数一覧（アルファベット順）

| 変数名 | 使用されるコンパートメント(*) | 説　明 | 値および単位 | 決定の方法 |
|---|---|---|---|---|
| $A$ | S, W, M | 計算対象海域の面積（コンパートメントの断面積） | $618\times10^{8}m^{2}$ | 海底地形図 |
| $b$ | S, W | 水中の気泡によるTBT輸送係数 | $2.8\times10^{-5}m/s$ | 渡辺ら(1989) |
| $C_b$ | M, B | 底質コンパートメントのTBT総濃度 | $\mu g/m^{3}$ | 計算対象 |
| $C_m$ | W, M, B | 浮泥層コンパートメントのTBT総濃度 | 〃 | 〃 |
| $C_s$ | S, W | 表面ミクロ層コンパートメントのTBT総濃度 | 〃 | 〃 |
| $C_w$ | S, W, M | 水コンパートメントのTBT総濃度 | 〃 | 〃 |
| $D_i$ | M, B | 底質内の内部拡散係数 | $1.0\times10^{-9}m^{2}/s$ | 環境庁水質保全局(1990) |
| $H$ | W | 水深（水コンパートメントの厚さ） | 10.2m | 海底地形図 |
| $I_m$ | M | 吸着態TBTの進入速度（船底等から剥離したpaint chips） | $\mu g/s$ | GAで逆推定 |
| $I_w$ | W | 溶存態TBTの進入速度（船底等からの溶出） | $\mu g/s$ | 〃 |
| $k$ | W, M | 水，浮泥層コンパートメント間の物質輸送係数 | $2\times10^{-6}m/s$ | 渡辺ら(1992) |
| $K_b$ | M, B | 底質コンパートメント内の固－液分配係数 | $1.0m^{3}/kg$ | 環境庁水質保全局(1990) |
| $K_m$ | W, M, B | 浮泥層コンパートメント内の固－液分配係数 | $2.0m^{3}/kg$ | 〃 |
| $K_w$ | W, M | 水コンパートメント内の固－液分配係数 | $5.0m^{3}/kg$ | 〃 |
| $m_d$ | W, M | 水中のSSの沈降量 | $9\times10^{-6}kg/(m^{2}\cdot s)$ | 著者らの実測値から推定 |
| $m_r$ | W, M | 底泥の巻き上げ－浮上量 | 〃 | 〃 |
| $Q$ | W | 系外との水交換量 | $253m^{3}/s$ | 流量年表 |
| $r_b$ | B | 底質コンパートメント内のTBTの分解速度定数 | $1.7\times10^{-8}s^{-1}$ | 渡辺ら(1992) |
| $r_m$ | M | 浮泥層コンパートメント内のTBTの分解速度定数 | $5.7\times10^{-8}s^{-1}$ | 〃 |
| $r_s$ | S | 表面ミクロ層コンパートメント内のTBTの分解速度定数 | $3.9\times10^{-6}s^{-1}$ | 渡辺ら(1989) |
| $r_w$ | W | 水コンパートメント内のTBTの分解速度定数 | $4.0\times10^{-7}s^{-1}$ | 渡辺ら(1992) |
| $t$ | S, W, M, B | 時間（独立変数） | s | |
| $w$ | S, W | 機械的擾乱による水表面の更新率 | $2.8\times10^{-4}s^{-1}$ | 渡辺ら(1989) |
| $z$ | M, B | 浮泥層，底質コンパートメントの界面が原点の空間座標（独立変数，鉛直下向き） | m | |
| $\delta_m$ | M | 浮泥層コンパートメントの厚さ | 0.005m | 著者らの実測値（渡辺ら(1992)も参考） |
| $\delta_s$ | S, W | 表面ミクロ層コンパートメントの厚さ | 0.0001m | 渡辺ら(1989) |
| $\varepsilon_b$ | M, B | 底質コンパートメント内の間隙率 | 0.97 | 著者らの実測値から推定 |
| $\varepsilon_m$ | W, M, B | 浮泥層コンパートメント内の間隙率 | 〃 | 〃 |
| $\rho_b$ | M, B | 底質コンパートメント内の固相密度 | $2{,}600kg/m^{3}$ | 土粒子の密度 |
| $\rho_m$ | W, M, B | 浮泥層コンパートメント内の固相密度 | 〃 | 〃 |

(*)S：表面ミクロ層コンパートメント，W：水コンパートメント，M：浮泥層コンパートメント，B：底質コンパートメント

(3) 浮泥層コンパートメント

底質系からの巻き上げや底質系への paint chips の進入を考慮し，また同時に底質系での TBT 濃度の鉛直プロファイルを1次元拡散方程式で記述しようとすると，水コンパートメントと底質コンパートメントの間に，TBT 濃度が一定の薄層を導入すると計算上都合がよい（渡辺ら，1989）．また，現実にも，水とある程度固化した底泥との間には厚さ数 mm の浮泥層が存在する．

以上から，厚さ方向に間隙率，固相密度，固－液分配係数，TBT 濃度は不変で，『底質の巻き上げ－浮上』と『SS の沈降－堆積』により，頻繁な更新が生じている層として，浮泥層コンパートメントを導入した．

単位時間当たりの浮泥層コンパートメント内の TBT の総量の変化（[M1]）は，巻き上げによって水コンパートメントに供給される吸着態 TBT（[M2]＝－[W4]），SS の沈降によって水コンパートメントから供給される吸着態 TBT（[M3]＝－[W5]），濃度差によって水コンパートメント間で輸送される溶存態 TBT（[M4]＝－[W6]），底質コンパートメント表層の濃度勾配による拡散によって輸送される溶存態 TBT（[M5]），船底などから paint chips 等として供給される吸着態 TBT（[M6]）および分解（[M7]），以上の各項の和で記述され，各項は次式となる．

$$\left.\begin{aligned}
&[M1]=A\delta_m\frac{dC_m}{dt}\\
&[M2]=-m_rA\frac{K_m}{\varepsilon_m+(1-\varepsilon_m)\rho_mK_m}C_m\\
&[M3]=m_dAK_wC_w\\
&[M4]=-kA\left\{\frac{1}{\varepsilon_m+(1-\varepsilon_m)\rho_mK_m}C_m-C_w\right\}\\
&[M5]=-A\left[-\varepsilon_bD_i\frac{\partial}{\partial z}\left\{\frac{C_b}{\varepsilon_b+(1-\varepsilon_b)\rho_bK_b}\right\}\right]_{z=0}\\
&[M6]=I_m\\
&[M7]=-r_mA\ \delta_mC_m
\end{aligned}\right\}\quad(12)$$

非定常平衡の仮定より，浮泥層コンパートメント内の TBT 濃度は，

$$\left.\begin{aligned}
&(\text{溶存態 TBT 濃度})\\
&\quad=\frac{1}{\varepsilon_m+(1-\varepsilon_m)\rho_mK_m}C_m\ (\mu g/m^3)\\
&(\text{吸着態 TBT 濃度})\\
&\quad=\frac{K_m}{\varepsilon_m+(1-\varepsilon_m)\rho_mK_m}C_m\ (\mu g/kg)
\end{aligned}\right\}\quad(13)$$

となる．以上の各式をまとめて整理すると次式となる．

$$\begin{aligned}
\frac{dC_m}{dt}=&\frac{1}{\delta_m}(m_dK_w+k)C_w\\
&-\frac{1}{\delta_m}\left\{\frac{m_rK_m+k}{\varepsilon_m+(1-\varepsilon_m)\rho_mK_m}+r_m\delta_m\right\}C_m\\
&+\frac{1}{\delta_m}\left[\varepsilon_bD_i\frac{\partial}{\partial z}\left\{\frac{C_b}{\varepsilon_b+(1-\varepsilon_b)\rho_bK_b}\right\}\right]_{z=0}+\frac{I_m}{A\delta_m}
\end{aligned}\quad(14)$$

(4) 底質コンパートメント

深さ方向に固－液分配係数が不変で間隙率は深さ方向に変化し，深さ方向の濃度勾配による拡散によって TBT は輸送される層として，底質コンパートメントを定義する．底質コンパートメントの TBT 輸送の基礎式は次式の1次元拡散方程式となる．

$$\frac{\partial C_b}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial z}\left\{\varepsilon_bD_i\frac{\partial}{\partial z}\left\{\frac{C_b}{\varepsilon_b+(1-\varepsilon_b)\rho_bK_b}\right\}\right\}-r_bC_b\quad(15)$$

$$(\text{B.C.})\frac{C_m}{\varepsilon_m+(1-\varepsilon_m)\rho_mK_m}=\frac{C_b}{\varepsilon_b+(1-\varepsilon_b)\rho_bK_b}\quad(16)$$

(15)式の右辺第2項は分解によって失われる TBT の総量を表す．また，底質内の溶存態と吸着態の TBT 濃度は以下で得られる．

$$\left.\begin{aligned}
&(\text{溶存態 TBT 濃度})\\
&\quad=\frac{1}{\varepsilon_b+(1-\varepsilon_b)\rho_bK_b}C_b\ (\mu g/m^3)\\
&(\text{吸着態 TBT 濃度})\\
&\quad=\frac{K_b}{\varepsilon_b+(1-\varepsilon_b)\rho_bK_b}C_b\ (\mu g/kg)
\end{aligned}\right\}\quad(17)$$

間隙率 $\varepsilon_b$ が深さ方向に変化しない場合，(15)式は次式となる．

$$\frac{\partial C_b}{\partial t}=\frac{\varepsilon_bD_i}{\varepsilon_b+(1-\varepsilon_b)\rho_bK_b}\frac{\partial^2C_b}{\partial z^2}-r_bC_b\quad(18)$$

ここで，上式の2階微分項の係数，すなわち，

$$D_{eff}\equiv\frac{\varepsilon_bD_i}{\varepsilon_b+(1-\varepsilon_b)\rho_bK_b}\quad(19)$$

は実効拡散係数である．

なお，閉鎖性内湾では，河川起源の SS が堆積し，堆積後は圧密作用を受ける．上記のモデルには，この

『堆積－圧密過程』が取り込まれていない．しかし，計算期間が20～30年といった長期間に及んだ場合でも，海底面の上昇分は水コンパートメントの厚さ（水深）に比べ非常に小さいため，無視できる．従って，SSの堆積は考慮せず，（浮泥の巻き上げ－浮上量 $m_r$）＝（SS 沈降量 $m_d$）とする．

### 6．遺伝的アルゴリズムによる TBT 負荷量の逆推定

TBT の環境動態モデルでは，TBT の対象海域への負荷量として，船底などからの paint chips 等の剥離によって吸着態として供給される TBT と，船底等からの溶出で溶存態として供給される TBT を想定した．両負荷量は，当然その値が定かでない．そこで，海域での TBT の実測値と計算値が一致するように負荷量を逆推定する．すなわち，逆推定の対象は，単位時間当たりの吸着態 TBT の進入速度 $I_m$（$\mu$g/s）と溶存態 TBT の溶出速度 $I_w$（$\mu$g/s）である．

逆推定には遺伝的アルゴリズム（GA）を用いた．GA は生物の進化過程を抽象化したアルゴリズムであり，問題を人工的な遺伝子列（染色体）に表現し，交叉，突然変異，淘汰・増殖という生存競争に基づく探索原理により，最適化問題の解を効率的に探索することが可能である．GA は，例えば平松・四ヶ所（1997），平松ら（1997），Hiramatsu *et al.*（1999）によって各種の水環境問題への応用が試みられている．

ここで用いた単純 GA の処理手順を図 3 に示す．逆推定するパラメータ $I_w$ と $I_m$ をそれぞれ 5 ビット，計10ビットの遺伝子列で表現し，個体総数30，適応度比例戦略，エリート保存戦略，一様交叉（交叉率50％），

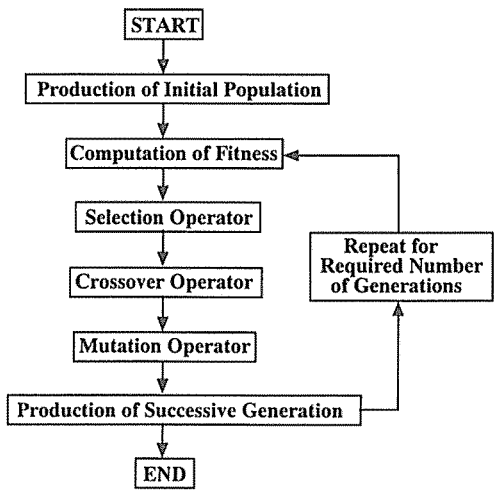


図 3　単純 GA の処理手順

突然変異率 5 ％を採用し，30世代の世代交代の後に得られた最大適応度の解を最適値とした．なお，一般に単純 GA では 1 点交叉が用いられるが，平均して良好な探索結果を与えると言われる一様交叉を使用した（平松・四ヶ所，1997；平松ら，1997；Hiramatsu *et al.*，1999）．

井上（1999）の有明海における TBT 濃度の実測値から，目標濃度は，水中で $C_{w,ob}=38.7\mu g/m^3$，底泥表層部（底泥表面 2 cm）で $C_{w,ob}=4{,}382.0\mu g/m^3$ とした．なお，モデルから得られた水コンパートメントの計算値を $C_{w,ca}$，$z=0$，1，2 cm における底質濃度の計算値の平均を $C_{b,ca}$ とすると，遺伝的操作に使用する適応度 $F_t$ は次式で定義した．

$$F_t=\frac{1}{|\log_{10}C_{w,ob}-\log_{10}C_{w,ca}|+|\log_{10}C_{b,ob}-\log_{10}C_{b,ca}|} \quad (20)$$

前述のように，現時点では有明海の TBT の実測値は少なく，しかもそれは限られた海域での値である．そのため，(20)式の適応度は，実測値と計算値のオーダ的な一致が得られればよいとする考えから設定したものである．

### 7．数値計算の方法

表面ミクロ層コンパートメント，水コンパートメント，浮泥層コンパートメントの計算には Runge-Kutta-Gill 法，底質コンパートメントには Crank-Nicolson 法を用い，計算時間ステップ $\triangle t=3{,}600$s とした．また，井上（1999）の有明海における TBT 濃度の実測値によると，底泥面から下方 $z=10$cm になると濃度はほぼゼロとなっている．このことを考慮して，差分格子間隔を $z=1$ cm とし，差分格子点は51点とした．また，$z=50$cm においては濃度ゼロの Dirichlet 型境界条件を用いた．

## モデルパラメータの決定

### 1．有明海の物理環境

有明海の海底地形データより得られる T.P.が 0 m 以下の海域面積と平均水深から，コンパートメント断面積 $A=6.18\times10^8m^2$，水コンパートメントの厚さ $H=10.2$m とした．また，系外との水交換量 $Q$ は，図 1 に示した計算対象海域に流入する主要 6 河川，すなわち本明川，塩田川，六角川，嘉瀬川，筑後川および矢部川の10年間の日流量データ（流量年表）から計算した平均流入量に，その他の小河川の流域面積分を比例的に上乗せして $Q=253m^3/s$ とした．

## 2．浮泥の巻き上げ－浮上量とSS沈降量

ここでは，$m_d=m_r$とし，平均的な巻き上げ量・沈降量を与えることにする．平松（1994）によると，有明海のような半日周潮（周期約12.4h）が卓越する海域では，図4のように，満潮から干潮まで（あるいは干潮から満潮まで）を1サイクルとした底質の巻き上げ・沈降が繰り返されている．つまり，底質に作用する底面剪断応力と，それに対する底質の強度の相対関係で巻き上げ量が決まり，巻き上げられた底質は潮止まりになると沈降する．なお，著者らの諫早湾での観測によると，小潮時には流れによる巻き上げは非常に少ない．

各地で観測された沈降量は，例えば，広島湾，東京湾，三河湾で1.2～3.7kg/(m$^2$·y)（清水ら，1985），大阪湾で1.9kg/(m$^2$·y)（堀江ら，1986），瀬戸内海で1.5～3.8kg/(m$^2$·y)（谷本ら，1990），有明海で455～2,424kg/(m$^2$·y)（全国沿岸漁業振興開発協会，1991）で，有明海では潮流や波に伴う巻き上げのため，極めて高い沈降量となっている．

以下では，図4のように，底面剪断応力がピーク時点では，盛んな巻き上げは終了し沈降も生じていないとして，上げ潮・下げ潮最強流速時の水中SSの鉛直プロファイルから，図中③での巻き上げ量を推定する．まず，諫早湾中央部（平均水深約5m）で著者らが行った大潮時の測定では，SS濃度は，表層で25g/m$^3$，中層で31g/m$^3$，底層で226g/m$^3$なので，底面積1m$^2$の水柱（高さ5m）含まれるSSは，

$$25\text{g/m}^3\times5\text{m}\times1/4+31\text{g/m}^3\times5\text{m}\times2/4+226\text{g/m}^3\times5\text{m}\times1/4=391\text{g/m}^2 \quad (21)$$

一方，小潮時では巻き上げに伴うSSの上昇は見られない．この391g/m$^2$が大潮時には1日に4回発生し，小潮時には発生しないことから，平均的には，

$$391\text{g/m}^2\times4\text{回}\times365\text{日}\times1/2=285{,}430\text{g/(m}^2\cdot\text{y)}=285\text{kg/(m}^2\cdot\text{y)} \quad (22)$$

従って，単位時間・単位面積当たりのSS沈降量$m_d$と単位時間・単位面積当たりの浮泥の巻き上げ－浮上量$m_r$は，$m_d=m_r=285\text{kg/(m}^2\cdot\text{y)}=9\times10^{-6}\text{kg/(m}^2\cdot\text{s)}$とする．

## 3．間隙率と固相密度

土粒子の密度から，底質コンパートメント内の固相密度$\rho_b$と浮泥層コンパートメント内の固相密度$\rho_m$は$\rho_b=\rho_m=2{,}600\text{kg/m}^3$とする．次に，底質コンパートメント内の間隙率$\varepsilon_b$と浮泥層コンパートメント内の間隙率$\varepsilon_m$であるが，ここで，有効密度を$\rho_e$，固相密度を$\rho_s$，水の密度を$\rho_w$，間隙率を$\varepsilon$とすると$\varepsilon=(\rho_s-\rho_e)/(\rho_s-\rho_w)$となるので，諫早湾での底泥表層部（浮泥部分）の有効密度の実測値$\rho_e=1{,}068\text{kg/m}^3$（近藤ら，1996）および$\rho_s=2{,}600\text{kg/m}^3$，$\rho_w=1{,}020\text{kg/m}^3$から，$\varepsilon_m=0.97$とする．また，底質コンパートメントの$\varepsilon_b$の鉛直プロファイルは実測値がないため，便宜的に$\varepsilon_b$（$z=0-50$cm）$=0.97$とする．

## 4．その他のパラメータ

環境庁水質保全局（1990），渡辺ら（1989, 1992）を参考に以下のように決定した．まず，機械的擾乱による水表面の単位時間当たりの更新率$\omega=2.8\times10^{-4}\text{s}^{-1}$，気泡によるTBT輸送係数$b=2.8\times10^{-5}$m/s，内部拡散係数$D_i=1.0\times10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$，表面ミクロ層コンパートメントの厚さ$\delta_s=0.0001$m，浮泥層コンパートメント

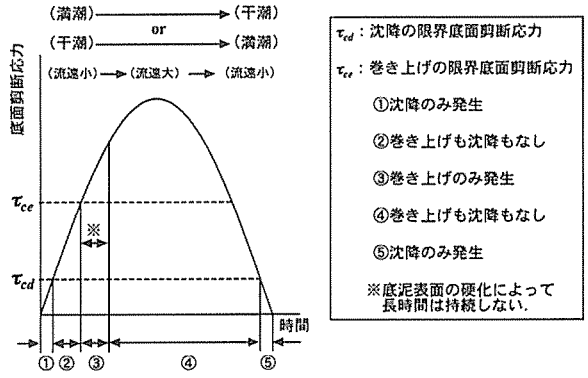


図4　潮汐流場における底質の巻き上げとSSの沈降の概念図

の厚さ $\delta_m$=0.005m とした．なお，著者らが長崎県諫早湾で行った調査では，底面上の浮泥部分の厚さは約5mmであり，$\delta_m$=0.005m はこのことも考慮して決定した．分解速度定数に関しては，表面ミクロ層コンパートメントが $r_s=3.9\times10^{-6}s^{-1}$，水コンパートメント内が $r_w=4.0\times10^{-7}s^{-1}$，浮泥層コンパートメント内が $r_m=5.7\times10^{-8}s^{-1}$，底質コンパートメント内を $r_b=1.7\times10^{-8}s^{-1}$，固－液分配係数は，水中でのSS中TBT濃度換算係数（固－液分配係数）を $K_w=5.0m^3/kg$，浮泥層コンパートメント内が $K_m=2.0m^3/kg$，底質コンパートメント内を $K_b=1.0m^3/kg$，また水コンパートメント－浮泥層コンパートメント間の物質輸送係数 $k=2.0\times10^{-6}m/s$ とした．

## 結果と考察

### 1．GAによるTBT負荷量の逆推定

初期濃度がゼロで定常的なTBT負荷量の場合，5年間の連続計算で各コンパートメントの濃度はほぼ定常に達することが予備計算で明らかになった．そこで，GAによる探索計算を効率的に行うため，(20)式の適応度の計算には5年間の計算の後に得られた $C_{w,ca}$ と $C_{b,ca}$ を使用した．

最適化計算の結果，浮泥層コンパートメントに進入する単位時間当たりの吸着態TBTは $I_m=0\mu g/s$，水コンパートメントに進入する溶存態TBTは $I_w$=90,000$\mu$g/sが得られた．すなわち，計算上は，船底などからのpaint chips等の剥離によって吸着態として供給されるTBTはゼロで，船底等からの溶出で溶存態として供給されるTBTが有明海のTBT汚染の主因との結論となった．

この最適値を用いた場合の各コンパートメントでの濃度変化を図5，6，7に示す．同図のように，$C_{w,ca}$=28.5$\mu$g/s，$C_{b,ca}$=5089$\mu$g/sと，目標濃度 $C_{w,ob}$=38.7$\mu g/m^3$，$C_{b,ob}$=4382.0$\mu g/m^3$ におおむね近い値が得られている．なお，図6，7のように，底質コンパートメントでは計算開始5年後でも濃度の微増傾向が残るが，GAによる最適化計算を効率的に行うため，上述のように適応度の計算には5年後の計算値を使用した．

高橋・大八木（1988）によると，TBT含有船底塗料からの溶出速度は定常状態で0.82$\mu$gSn/($cm^2$·d)である．$I_w$=90,000$\mu$g/sをこの溶出速度で換算すると，船底面積は約378,000$m^2$（614m四方）となる．この数字は，本計算で対象にした海域面積618$km^2$の約1/1,600に相当する．

### 2．定常状態でのTBTの運命

前節の最適化計算で得られたTBT負荷量を用いて求めた定常状態のTBTの運命を図8に示す．本計算では，分解速度定数として，表面ミクロ層コンパートメントで $r_s=3.9\times10^{-6}s^{-1}$，水コンパートメントで $r_w=4.0\times10^{-7}s^{-1}$，浮泥層コンパートメントで $r_m=5.7\times10^{-8}s^{-1}$，底質コンパートメントで $r_b=1.7\times10^{-8}s^{-1}$ を使用した．これを半減期に換算すると，それぞれ2，20，141，472dとなる．この分解速度と各コンパートメントの体積によって図8の分解量がおおむね規定されていることが分かる．厚さを $\delta_s$=0.0001m とした

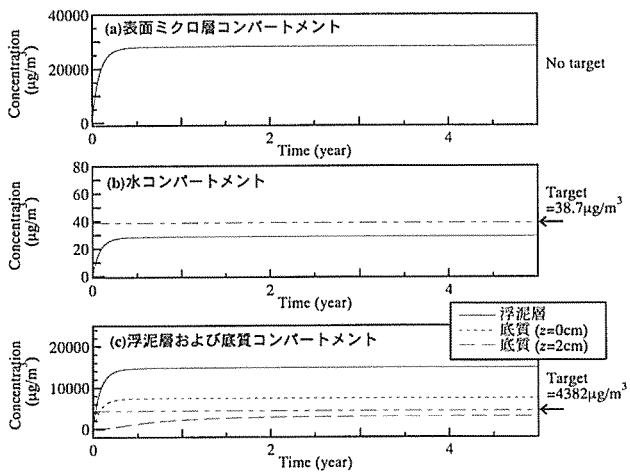


図5　逆推定負荷量による各コンパートメントの濃度変化

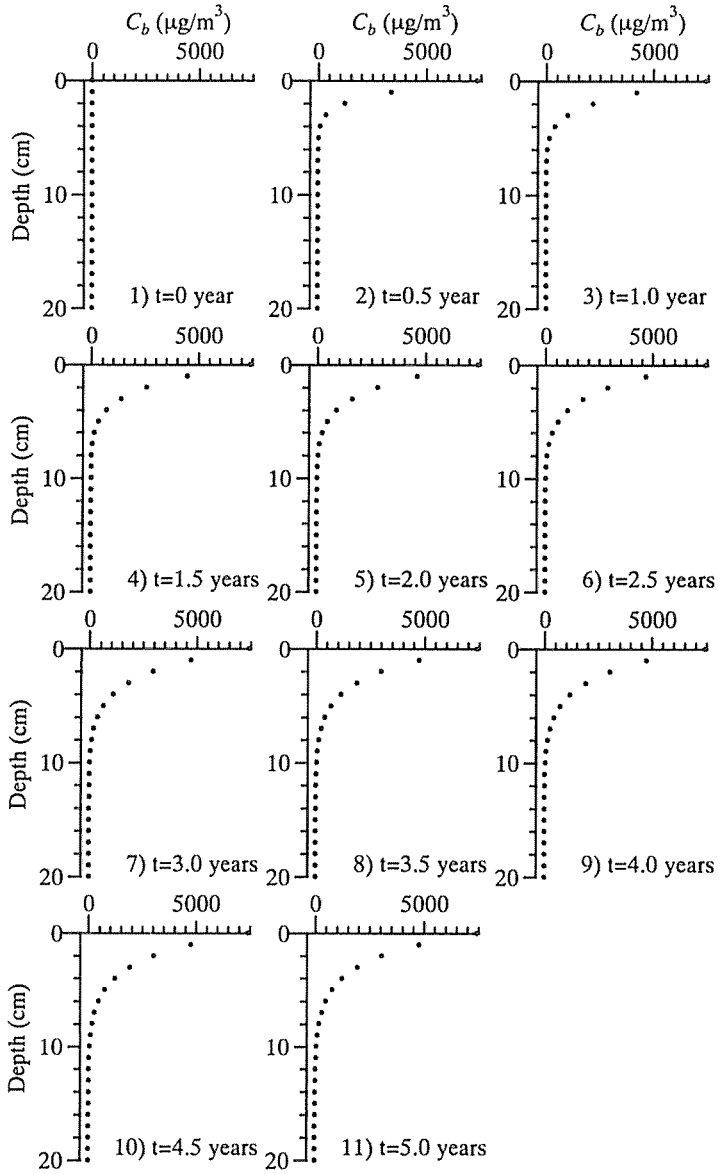


図6 逆推定負荷量による底質コンパートメントの濃度プロファイルの経時変化

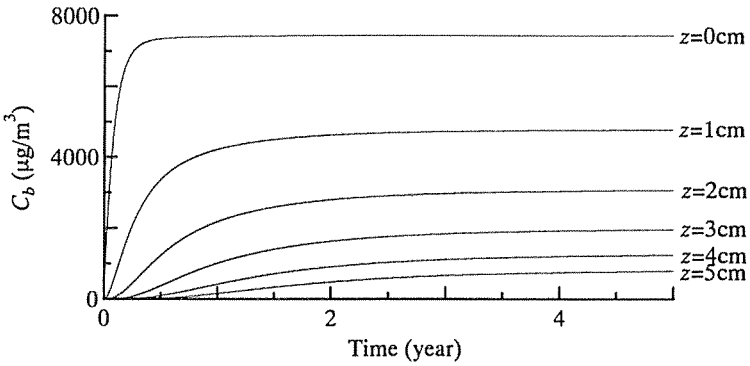


図7　逆推定負荷量による底質コンパートメントの濃度変化

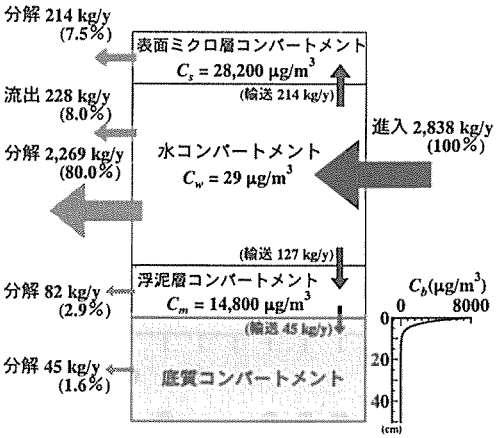


図8　逆推定によって得られたTBTの運命（年間総量）

表面ミクロ層コンパートメントでの分解量が比較的大きい点が注目される．TBT進入量に対する比をみると，各コンパートメントでの分解量は，表層ミクロ層，水，浮泥層，底質の各コンパートメントでそれぞれ7.5%，80.0%，2.9%，1.6%で，系外への流出は8.0%となった．なお，図8のように底質コンパートメントでは分解量は小さいが，非常に小さな内部拡散係数（$D_i$=1.0×10$^{-9}$m$^2$/s）に比べると比較的大きな分解速度であるため，図6に示したように，下層へのTBT輸送が抑制されている．

### 3．モデルパラメータの感度分析

現時点ではTBTの環境動態の各素過程の定量的な評価手法が確定されていないことや，実測データが極めて少ないことから，本研究ではかなり大胆にパラメータ値の決定を行っている．そこで，感度分析を導入し，各パラメータの変動（設定誤差）が計算出力に与える影響度を評価しておく．また，感度分析をおこなうことで，計算対象海域のTBTの環境動態の支配因子を知ることもできる．

いま，$m$個のパラメータ $\alpha_i$（$i$=1, $m$）を持つモデルから，$n$個の計算出力 $f_k$（$\alpha_1$, ……, $\alpha_m$）（$k$=1, $n$）が得られているとする．このとき，相対感度 $S_{kj}$ を次式で定義する．

$$S_{kj}=\frac{\alpha_j}{\triangle\alpha_j}\left\{f_k\left(\alpha_1,\cdots,\alpha_j+\frac{\triangle\alpha_j}{2},\cdots,\alpha_m\right)-f_k\left(\alpha_1,\cdots,\alpha_j-\frac{\triangle\alpha_j}{2},\cdots,\alpha_m\right)\right\}/f_k(\alpha_1,\cdots,\alpha_j,\cdots,\alpha_m)\quad;(k=1,\ n),\ (j=1,\ m)\qquad(2)$$

すなわち，$S_{kj}$ はパラメータの変化率に対する計算出力の変化率で，$S_{kj}$=0 は計算出力に変化が生じないこと，$S_{kj}$>0 はパラメータが増加すると計算出力も増加することを意味する．また，$|S_{kj}|$=1 ではパラメータの変化が $\alpha_j$ の付近では線形的に計算出力に伝搬することになる．図9に，$\triangle\alpha_j/\alpha_j$=1/10とした場合の $I_m$ 以外の全パラメータの相対感度の計算結果を示す．なお，図9によると，浮泥層コンパートメントの間隙率 $\varepsilon_m$ と底質コンパートメントの間隙率 $\varepsilon_b$ の相対感度が際だって大きく，現地観測等による正確な値の決定が要求されるパラメータといえる．また，$I_w$ の感度も大きく，当然のことながらTBTの環境動態の支配因子となっている．

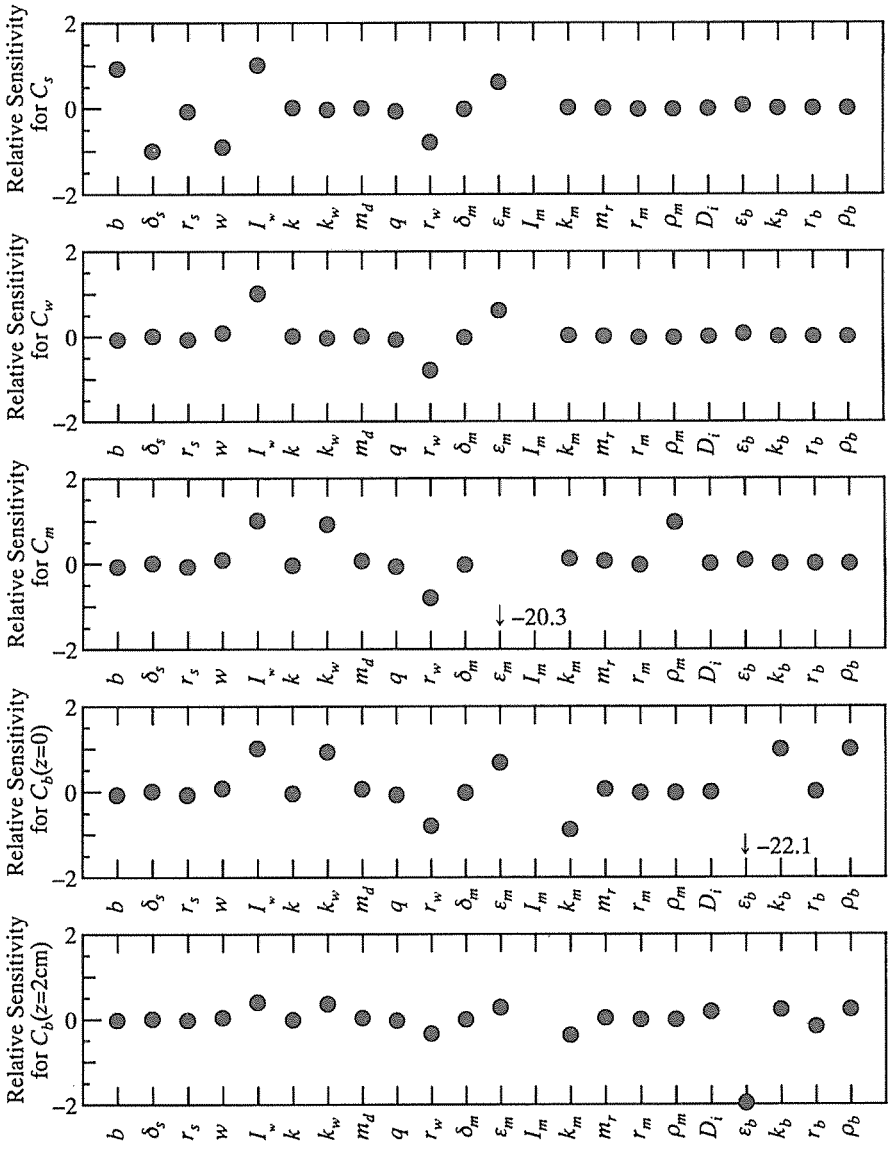


図9　モデルパラメータの相対感度

## 4．想定シナリオに基づく動態予測

日本における TBT の使用実態は，緒言で述べたような経緯で今日に至っている．以下では，TBT の使用がゼロになった場合に現在の濃度が将来的にどのように変化するかを想定シナリオの下で計算を行い，対象海域の自浄能力を評価する．

用いるシナリオを表 2 に示す．すなわち，溶存態としての負荷のみとし，1970年から盛んに使用され，化

表 2　想定シナリオ

| 計　算　期　間 | 使　用　量　$I_w$ |
|---|---|
| 1970年（昭和45年）～1990年（平成 2 年）（21年間） | 逆推定値（90,000 $\mu$g/s）の 2 倍 |
| 1991年（平成 3 年）～1998年（平成10年）（ 8 年間） | 逆推定値（90,000 $\mu$g/s） |
| 1999年（平成11年）～2010年（平成22年）（12年間） | 使用量ゼロ |

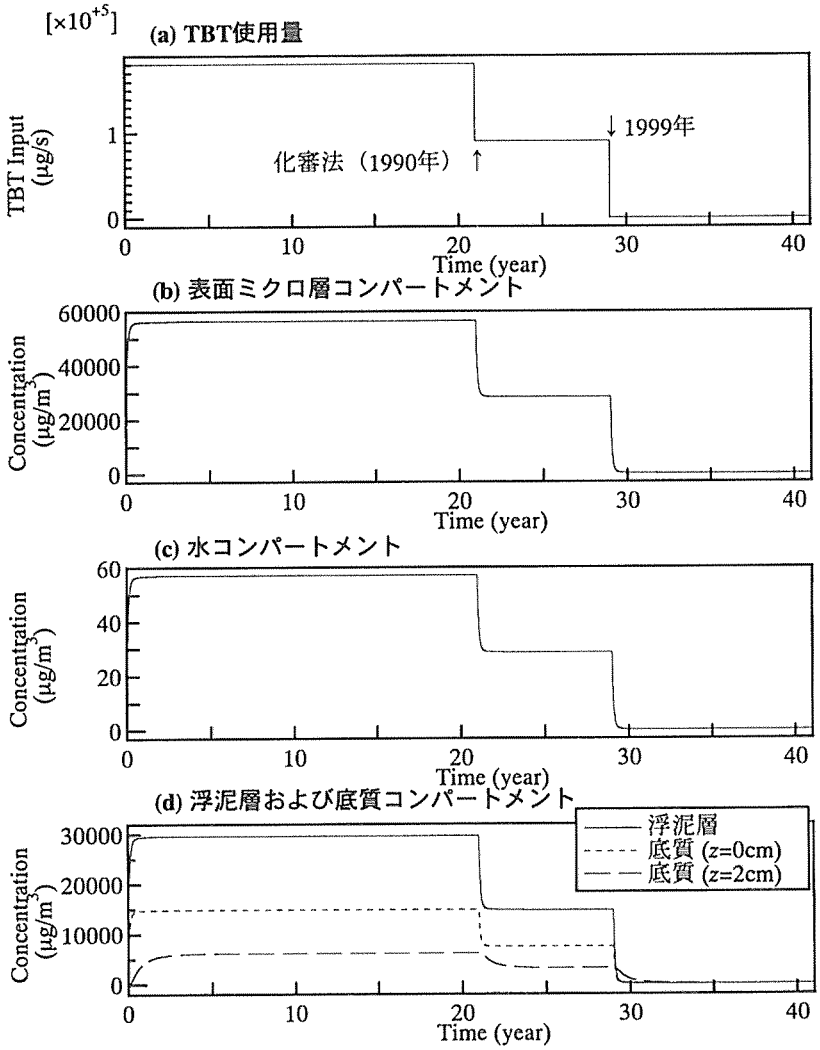


図10　想定シナリオによる各コンパートメントの濃度変化（全計算期間）

審法で指定された1991年から使用量が半減し，1999年から使用量がゼロになったとする，計41年間のシナリオである．図10，11，12，13に計算結果を示す．前述のように，表面ミクロ層，水，浮泥層，底質の各コンパートメントのTBTの分解速度は半減期に換算するとそれぞれ2，20，141，472dである．そのため，同図のように，底質コンパートメントで濃度の低下に若干の期間を要するが，全体としては，数年でほぼ濃度はゼロに近くなる．

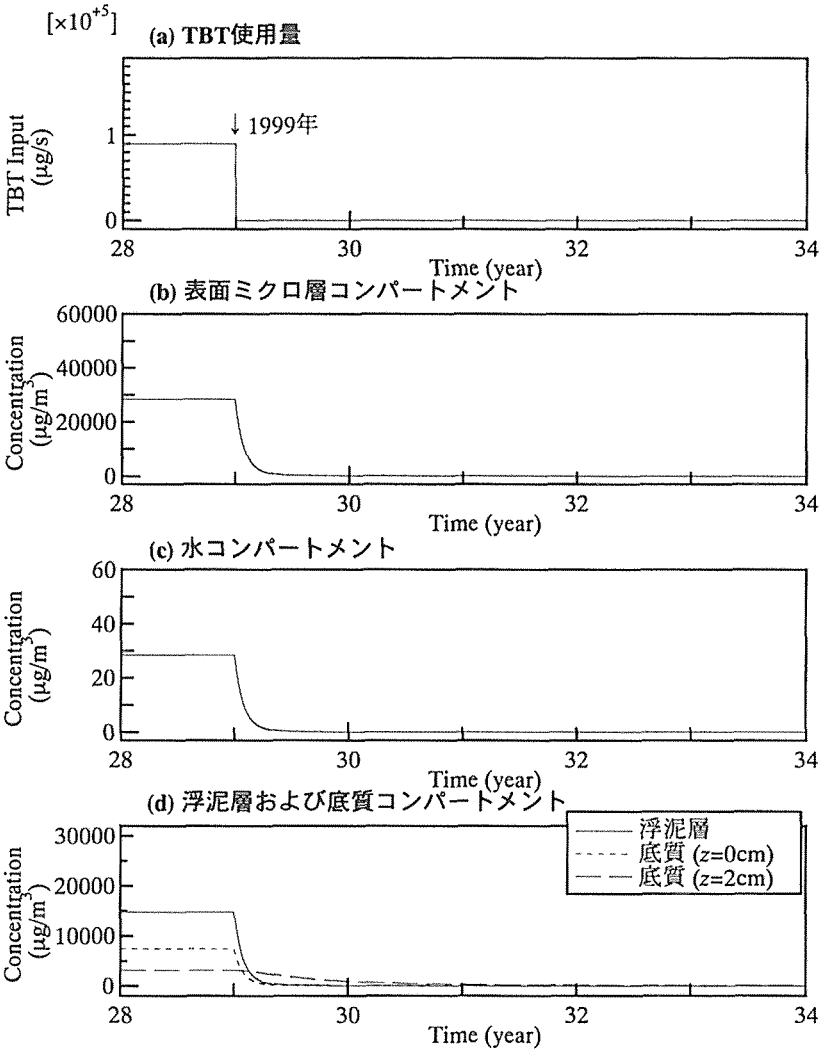


図11 想定シナリオによる各コンパートメントの濃度変化（1999年付近）

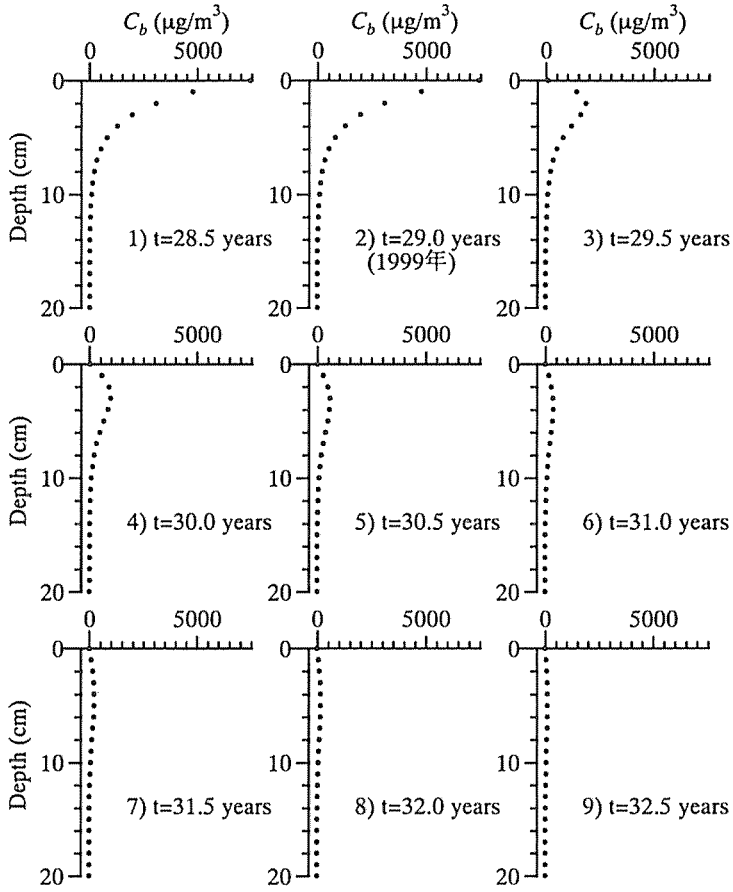


図12　想定シナリオによる底質コンパートメントの濃度プロファイルの経時変化

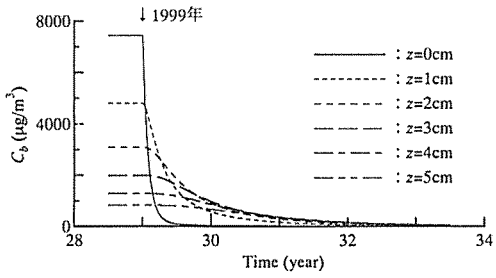


図13　想定シナリオによる底質コンパートメントの濃度変化（1999年付近）

## 要　　約

本研究では，有明海を対象に，1ボックス・マルチコンパートメントモデルを用いたTBTの環境動態モデルを構築し，このモデルを通してTBTの環境動態を検討した．まず，遺伝的アルゴリズム（GA）による最適化によって，現地観測で得られた実測値を目標値に，TBT負荷量の逆推定を行った．次に，得られた現況モデルから，TBTの環境運命や環境動態の支配因子を明らかにするとともに，想定シナリオの下での将来予測を行った．

まず，GAによるTBT負荷量の逆推定の結果，計算対象海域に1年間に進入するTBTは溶存態TBTが中心で，その量は約2,800kgであり，これをTBT含有船底塗料の溶出速度で船底面積に換算すると，計算対象海域の全海域面積の1/1,600に相当することが示された．また，海域に進入するTBTの80%は水コンパートメント内で分解され，残りは表面ミクロ層コ

ンパートメントで7.5%分解，8.0%が系外流出，4.5%が浮泥層および底質コンパートメントで分解される，との環境動態も明らかになった．さらに，モデルパラメータの感度分析の結果，浮泥層および底質コンパートメントの間隙率の相対感度が際だって大きく，現地観測等による正確な値の決定が必要であることが示された．また，想定シナリオに基づく予測計算から，TBTは分解速度が比較的速いため，進入量がゼロとなれば水系および底質系ともに数年でほぼ濃度ゼロになることも示された．

現時点では，TBTの環境動態の各素過程の定量的な評価手法が十分に確定されておらず，また実測データが極めて少ないことから，本研究ではかなり大胆なモデリングを行った．しかしながら，得られた値はオーダ的には現況を表現しているものと考えられる．今後は，実測データ等の蓄積を待って，より詳細なモデリングを行っていく予定である．

## 文　　献


Fent, K. 1996 Ecotoxicology of Organotin Compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, **26**(1): 1-117

平松和昭 1994 水質環境解析（その7）—濁り環境の解析手法—．農業土木学会誌，**62**(4)：335-341

平松和昭・四ヶ所四男美・森　健 1997 多層パーセプトロンモデルによる河川感潮域の塩素量解析．農業土木学会論文集，**17**：483-492

平松和昭・四ヶ所四男美 1997 人工知能（AI）による河川感潮域の水環境の予測．平成9年度農業土木学会九州支部シンポジウム，1-22

Hiramatsu, K., S. Shikasho and K. Mori 1999 Nonlinear Prediction of River Water-Stages by Feedback Artificial Neural Network. *Journal of the Faculty of Agriculture Kyushu University*, 44(1・2): 134-147

堀江　毅・三好英一・関根好幸・宮原祐二 1986 微細有機懸濁物の沈降特性について．第33回海岸工学講演会論文集，227-341

井上　英 1999 九州北部沿岸域におけるトリブチルスズ汚染．九州大学修士論文

井上　英・大嶋雄治・今田信良・本城凡夫 2000 北部九州とその周辺水域におけるトリブチルスズ汚染．水環境学会誌（投稿中）

環境庁リスク対策検討会監修 1998 環境ホルモン—外因性内分泌攪乱化学物質問題に関する研究班中間報告書．環境新聞社，東京

環境庁水質保全局 1990 平成元年度環境庁委託業務結果報告書—水質環境保全対策調査．91-118

近藤雅秋・戸原義男・平松和昭・四ヶ所四男美・森　健 1996 潮流による底泥の巻き上げ特性に関する研究．農業土木学会論文集，**182**：109-115

里見至弘・清水　誠編 1992 有機スズ汚染と水生生物影響．恒星社厚生閣，東京

清水　徹・伊達悦二・井澤博文 1985 広島湾におけるセディメントトラップ捕集物から推定した水中懸濁物質の沈降フラックス．水質汚濁研究，8：304-313

高橋一暢・大八木義彦 1988 自己研磨型船底防汚塗料からの銅及びトリブチルスズの溶出挙動．色材，**61**(4)：208-214

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，1989年7月号：23-28

谷本照己・川名吉一郎・塩沢孝之・星加　章 1990 海底境界域における沈降・再懸濁．沿岸海洋研究ノート，**28**(1)：25-33

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)：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)：672-682

全国沿岸漁業振興開発協会 1991 平成3年度特定地域沿岸漁業開発調査 有明海北部地域調査報告書．平成4年3月：1-233

## Summary

The environmental behavior and fate of tributyltin (TBT) in the northern Ariake Sea, resulting from the use of TBT-containing antifouling paints, was assessed by numerical simulations. First, incorporated with the non-steady state equilibrium, a mathematical model was constructed based on the multiple-compartment modeling consisting of the surface micro-layer, the water, the mud-layer and the bottom compartments. The movement of TBT among the four compartments was modeled in the form of the transport of adsorptive TBT by erosion of bottom mud and settling of suspended sediment, and the transport of dissolved TBT by film penetration and water advection. One-dimensional diffusion equation was introduced into the bottom compartment. Next, the appropriate amount of TBT input for realizing the recent measurements of TBT concentration in the water and the sediments of the northern Ariake Sea, was optimally searched by a simple genetic algorithm. The relative sensitivities of model parameters were also calculated in order to identify the relatively important parameters for estimating the environmental behavior and fate of TBT. Finally, the future of TBT contamination of the Ariake Sea was predicted under the simple scenario for stopping the use of TBT-containing antifouling paints. It was concluded that the multiple-compartment non-steady state equilibrium model worked well for estimating the environmental behavior and fate of TBT and for predicting the future situation of TBT pollution in spite of its simple model structure.