

代替船底塗料物質による海域の汚染状況について

常政 典貴 馬部 文恵 中富 光信 小中ゆかり
佐伯 彩路^{*1} 橋本 和久 尾川 健 今村 光徳
岡村 秀雄^{*2}

船舶や魚網用の防汚剤として長年用いられてきた TBT 等の有機すず剤は、水圏生態系に対する慢性影響が懸念され、先進諸国においては、1980 年代後半以降有機すず剤の使用を制限してきた。また我が国においても、事業者の自粛や行政指導により、平成 9 年以降 TBT 含有塗料の製造が中止された。

一方、それに代わる代替船底塗料が世界中で使われることになり、海水への残留を示す調査結果が報告され始めている。そこで今回、広島湾河口付近のマリーナ、漁港、海域の環境基準点及び河川において、代替船底塗料物質の濃度を調査した。

その結果、マリーナ、漁港、海域の環境基準点の海水からジウロンが検出され、広島湾北部でも代替船底塗料物質により汚染されていることが明らかとなった。

キーワード：代替船底塗料物質、ジウロン、イルガロール、M1

はじめに

従来から船底塗料として使用されてきた有機すず化合物は、その毒性と蓄積性から問題となり¹⁾、日本では事業者の自粛や行政指導により、平成 9 年以降 TBT 含有塗料の製造は中止された。また世界的には、国際海事機関(IMO)の小委員会である海洋環境保護委員会(MEPC)で、2003 年からの塗装禁止、2008 年からの使用禁止が決議され、全面禁止に向けて動き始めたところである。しかし、それに代わる防汚剤による汚染が早くも世界的に広がっていることが報告され始めており²⁾、その現状把握が求められている。そこで今回、広島湾北部のマリーナ、漁港、海域の環境基準点及び河川において、代替船底塗料物質の濃度を調査したので、その結果を報告する。

調査方法

1 調査地点

調査地点は図 1 のとおりで、太田川河口付近のマリーナ 1 地点(観音マリーナ)、港 5 地点(五日市漁港南北、広島港、宇品漁港、草津港)、海域の環境基準点 4 地点(江波沖、仁保沖、金輪南、宇品似島中間点)、その他 1 地点(金輪島)及び河川水の影響の有無を調べるために、太田川中流域 1 地点(戸

坂取水口)でも調査を行った。

2 調査物質

調査物質は、代替物質の候補とされた 21 種類の内³⁾、ジウロン、イルガロール、M1(イルガロールの分解産物)とした。

3 調査試料

(1) 水質試料

海水については、それぞれ表層水、下層水(海底からおおむね 50cm 程度)を 1l 採取した。下層水の採取には、バンドーン採水器を用いた。また河川水については、表層水のみとした。



図 1 調査地点

*1: 現 (財)広島市下水道公社

*2: 神戸商船大学 海洋環境管理

(2) 底質試料

海の調査地点において、エックマンバージ式採泥器で試料を採取した。また河川の調査地点においては、採取しなかった。

4 調査項目

(1) 水質試料

海水については、水温(表層水・下層水)を測定した。

(2) 底質試料

底質については、含水率、強熱減量、pH、泥温を測定した。

5 調査時期

調査は各地点で、7月、10月、12月、3月の年4回実施した。

6 分析方法

(1) 前処理方法

a 水質試料

海水、河川水の前処理は固相抽出で行い、固相にはwaters製のOASIS-HLBを使用した。

まずメタノール5mlとMilli-Q水5mlで固相をコンディショニングした後、毎分10mlで試料1lを通水した。次にMilli-Q水で脱塩後、窒素ガスで乾燥させた。メタノール10mlで溶出させた後、溶媒を飛ばしアセトニトリル1mlに再溶解して分析試料とした。

b 底質試料

底質の前処理は、農薬の底質前処理法⁴⁾で行った。

まず湿泥約10gを遠沈管に採った後、アセトン25mlを加えて10分間振とう、10分間の超音波抽出、1分間3000回転で10分間の遠心分離をする一連の操作を3回繰り返した。その後、アセトン抽出液を5%のNaCl溶液400mlに入れ、ジクロロメタンで2回抽出を行った。ジクロロメタン抽出液は、フロリジルカラムでクリーンアップした後、分析試料とした。

(2) 定量方法

イルガロール、M1(イルガロール分解産物)については、ガスクロマトグラフ質量分析計を用い、ジウロンについては、高速液体クロマトグラフを用いて定量を行った。

ガスクロマトグラフ質量分析計と高速液体クロマトグラフの分析条件は、それぞれ表1、表2に示すとおりである。

表1 GC/MSの分析条件

使用機種：QP-5050(島津製作所)
カラム：J&W DB-5ms 30m×0.25mm 0.25μm
昇温条件：70 (1min)→30 /min→130 --10 /min→280 (2min)
キャリアーガス：He, 1ml/min
注入法：スプリットレス(1分後パージ)
注入量：1μl
注入口温度：250
インターフェイス温度：250
イオン源温度：250
イオン化エネルギー：70eV

表2 HPLC分析条件

使用機種：LC-10AD(島津製作所)
カラム：ODS-2 (ジ-ILサイエンス)
溶離液：アセトニトリル：水(1：1)
流量：1ml/min
注入量：20μl
カラム温度：40
検出器：SPD-M10A

結 果

1 調査地点

調査地点の概要は表3のとおりで、湾から沖に
でるほど水深が深くなった。しかし透明度は、赤
潮の発生のため、7月の調査ではすべての地点で
1.0m～2.0mであった。以後は序々に改善され、12
月、3月の江波沖ではそれぞれ8.0m、5.0mとな
っていた。

水温は7月の調査時が最高で、表層で27.0～
30.0、下層で22.0～26.5であった。その後水温
は低下し、3月の調査時が最低で、表層で8.0
～10.5、下層で10.0～11.0であった。

2 底質の性状

底質の性状を調べた結果は表4のとおりで、含
水率は観音マリーナを除いて港が低く、海域の環
境基準点と金輪島が高い値となった。強熱減量は
宇品漁港が21.9%と最も高く、五日市漁港と広島

表3 調査地点の概要

調査年月日	平成 14 年 7 月 30 日		
地点名	水温()	水深(m)	透明度(m)
五日市漁港南	28.5	5.5	2.0
五日市漁港北	29.5	5.0	1.5
観音マリーナ	30.0	9.0	1.0
江 波 沖	29.0	11.0	1.0
広 島 港	27.0	8.5	1.5
宇 品 漁 港	29.5	6.0	1.0
仁 保 沖	30.0	10.0	1.0
金 輪 島	30.5	27.0	1.5
金 輪 南	29.5	19.0	1.5
宇品似島中間	28.5	19.0	2.0
草 津 港	30.0	9.0	1.0

港は低い値となった。その他の地点は、10～13%程度であった。値が最も高かった宇品漁港は、有機物の堆積が進んでいるものと思われる。pHは草津港と金輪島が最も低く、五日市漁港北と宇品港が最も高い値となった。また、観音マリーナ、金輪島、草津港は硫化水素臭がしており、腐敗が進んでいるものと思われる。その他の地点は、弱い磯臭が無臭であった。

表4 底質の性状

調査年月日	平成 14 年 7 月 30 日		
地点名	含水率(%)	強熱減量(%)	pH
五日市漁港南	37.1	6.0	8.4
五日市漁港北	33.0	6.5	8.9
観音マリーナ	50.1	11.5	8.5
江 波 沖	47.8	10.7	8.4
広 島 港	28.9	5.3	8.7
宇 品 漁 港	35.6	21.9	8.9
仁 保 沖	47.6	11.1	8.6
金 輪 島	59.1	13.2	8.3
金 輪 南	58.2	12.8	8.5
宇品似島中間	54.1	12.0	8.6
草 津 港	54.1	12.0	8.3

3 水質試料分析結果

各地点の水質試料を分析した結果は、表5、表6、表7、表8のとおりで、調査物質のうちジウロンのみが検出された。

(1) 調査地点の傾向について

7月の調査では、五日市漁港の南北、宇品漁港、観音マリーナの表層で高い値が検出された。一方、宇品似島中間点、草津港、戸坂取水口では、検出されなかった。その他の地点では、0.044～0.086 µg/l が検出された。この値は、以前有機すず化合物の値が高かった金輪島周辺における、現在の有機すず化合物の値と同程度の数値である。

(2) 表層と下層の傾向について

全体的な傾向として、表層が下層より高い値を示した。例外的な傾向として、10月・3月の五日市漁港北、3月の宇品漁港は逆の傾向を示した。五日市漁港北については、上流から流れ込んでいる河川水の影響によるものと思われる。

(3) 季節的な傾向について

全体的な傾向として、水温が高い季節の方が低い季節より高い値を示した。例外的な傾向として、五日市漁港南Aの表層は、いつも高い値を示した。また11月の観音マリーナAも高い値を示した。

(4) 港における傾向について

7月に行った調査で高い値を示した五日市漁港南北、観音マリーナ、宇品漁港については、それぞれの港で3～4点の調査地点を設け、詳しい調査を行った。地点には港の奥の方からABCDの記号を付けた。

全体的な傾向として、港の奥が高く入り口が低い傾向となった。これには、調査した時刻が干潮から満潮となる途中であったことも影響していると思われる。五日市漁港北のAが、港の奥に位置しているにもかかわらず値が低い傾向なのは、港の奥から流れ込んでいる川の影響があるものと思われる。

4 底質試料分析結果

底質試料については、7月に採取した試料のみを分析した。その結果、イルガロール・M1・ジウロンとも検出されなかった。

今回の調査では、農薬の前処理方法を使って分析を行ったが、事前の添加回収試験においては、検出できる濃度が高かったため、微量に含まれている物質は検出されていない可能性がある。

表 5-1 船底塗料分析結果(表層水)

調査年月日	平成 14 年 7 月 30 日 (μg/l)		
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン
五日市漁港南 B	ND	ND	0.21
五日市漁港北 C	ND	ND	0.73
観音マリーナ A	ND	ND	0.17
江 波 沖	ND	ND	0.048
広 島 港	ND	ND	0.048
宇品漁港 A	ND	ND	0.20
仁 保 沖	ND	ND	0.086
金 輪 島	ND	ND	0.076
金 輪 南	ND	ND	0.044
宇品似島中間	ND	ND	ND
草 津 港	ND	ND	ND
戸坂取水口(7/11)	ND	ND	ND

表 6-1 船底塗料分析結果(表層水)

調査年月日	平成 14 年 10 月 10 日 (μg/l)		
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン
五日市漁港南 A	ND	ND	0.10
五日市漁港南 B	ND	ND	0.19
五日市漁港南 C	ND	ND	0.069
五日市漁港北 A	ND	ND	0.039
五日市漁港北 B	ND	ND	0.061
五日市漁港北 C	ND	ND	0.041
五日市漁港北 D	ND	ND	0.054
観音マリーナ A	ND	ND	0.031
観音マリーナ B	ND	ND	ND
観音マリーナ C	ND	ND	0.033
江波沖	ND	ND	0.020
戸坂取水口(10/2)	ND	ND	ND

表 5-2 船底塗料分析結果(下層水)

調査年月日	平成 14 年 7 月 30 日 (μg/l)		
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン
五日市漁港南 B	ND	ND	0.050
五日市漁港北 C	ND	ND	0.023
観音マリーナ A	ND	ND	0.032
江波沖	ND	ND	0.076
広島港	ND	ND	ND
宇品漁港 A	ND	ND	0.096
仁保沖	ND	ND	ND
金輪島	ND	ND	0.032
金輪南	ND	ND	ND
宇品似島中間	ND	ND	ND
草津港	ND	ND	ND

表 6-2 船底塗料分析結果(下層水)

調査年月日	平成 14 年 10 月 10 日 (μg/l)		
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン
五日市漁港南 A	ND	ND	0.10
五日市漁港南 B	ND	ND	0.021
五日市漁港南 C	ND	ND	0.016
五日市漁港北 A	ND	ND	0.092
五日市漁港北 B	ND	ND	0.072
五日市漁港北 C	ND	ND	0.088
五日市漁港北 D	ND	ND	0.10
観音マリーナ A	ND	ND	0.053
観音マリーナ B	ND	ND	ND
観音マリーナ C	ND	ND	ND
江波沖	ND	ND	ND

表 7-1 船底塗料分析結果(表層水)

調査年月日	平成 14 年 12 月 24 日 (μg/l)		
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン
五日市漁港南 A	ND	ND	0.12
五日市漁港南 B	ND	ND	0.017
五日市漁港南 C	ND	ND	0.071
五日市漁港北 A	ND	ND	0.012
五日市漁港北 B	ND	ND	0.048
五日市漁港北 C	ND	ND	0.040
五日市漁港北 D	ND	ND	0.033
観音マリーナ A	ND	ND	0.11
観音マリーナ B	ND	ND	0.063
観音マリーナ C	ND	ND	0.020
宇品漁港 A	ND	ND	0.097
宇品漁港 B	ND	ND	0.093
宇品漁港 C	ND	ND	0.069
江波沖	ND	ND	ND
戸坂取水口(12/12)	ND	ND	ND

表 7-2 船底塗料分析結果(下層水)

調査年月日	平成 14 年 12 月 24 日 (μg/l)		
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン
五日市漁港南 A	ND	ND	ND
五日市漁港南 B	ND	ND	ND
五日市漁港南 C	ND	ND	ND
五日市漁港北 A	ND	ND	ND
五日市漁港北 B	ND	ND	ND
五日市漁港北 C	ND	ND	ND
五日市漁港北 D	ND	ND	ND
観音マリーナ A	ND	ND	ND
観音マリーナ B	ND	ND	ND
観音マリーナ C	ND	ND	ND
宇品漁港 A	ND	ND	ND
宇品漁港 B	ND	ND	ND
宇品漁港 C	ND	ND	ND

表 8-1 船底塗料分析結果(表層水)

調査年月日	平成 15 年 3 月 11 日 (μg/l)		
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン
五日市漁港南 A	ND	ND	0.19
五日市漁港南 B	ND	ND	0.024
五日市漁港南 C	ND	ND	0.016
五日市漁港北 A	ND	ND	ND
五日市漁港北 B	ND	ND	0.012
五日市漁港北 C	ND	ND	ND
五日市漁港北 D	ND	ND	ND
観音マリーナ A	ND	ND	ND
観音マリーナ B	ND	ND	ND
観音マリーナ C	ND	ND	ND
宇品漁港 A	ND	ND	0.012
宇品漁港 B	ND	ND	0.024
宇品漁港 C	ND	ND	0.013
江波沖	ND	ND	ND
戸坂取水口(3/5)	ND	ND	ND

表 8-2 船底塗料分析結果(下層水)

調査年月日	平成 15 年 3 月 11 日 (μg/l)		
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン
五日市漁港南 A	ND	ND	ND
五日市漁港南 B	ND	ND	ND
五日市漁港南 C	ND	ND	ND
五日市漁港北 A	ND	ND	0.016
五日市漁港北 B	ND	ND	0.017
五日市漁港北 C	ND	ND	ND
五日市漁港北 D	ND	ND	0.021
観音マリーナ A	ND	ND	0.011
観音マリーナ B	ND	ND	ND
観音マリーナ C	ND	ND	ND
宇品漁港 A	ND	ND	0.020
宇品漁港 B	ND	ND	ND
宇品漁港 C	ND	ND	0.025

考 察

今回の調査の結果、マリーナと港で濃度が高く、海域の環境基準点で低かったこと、また河川からは検出されなかったことから、発生源はマリーナ、港と考えられる。

港により濃度が違うことから、出入りする船舶数だけではなく、停泊している船舶数が影響しているものと思われる。

同一地点では表層の濃度が高く、下層が低いこと、また底質から検出されなかったことから、調査対象とした物質は、海水の表面に留まりやすく、底質への残留・蓄積はされにくいものと思われる。

同じ港でも季節によって値が変化したこと、停泊している船舶の数が影響していると考え、観音マリーナの停泊数と停泊位置の季節変化を調べた。その結果、大きな変化はなく、関係は見出せなかった。

ま と め

今回の調査の結果、マリーナ・港を中心としたジウロンによる汚染が明らかとなった。代替船底塗料として調査・検討された物質の種類が多いこ

とから、ジウロン以外の物質による汚染も考えられる。今後は、船底塗料の主成分である亜酸化銅(Cu_2O)を指標とすることも考えながら、他物質の濃度の調査も進めて行きたい。

また底質の分析については、今回農薬の底質前処理法を使って実施したが、検出限界が高いので、より低い濃度でも検出できる分析法を今後検討して行きたい。

文 献

- 1) 里見至弘 他：有機スズ汚染と水生生物影響，水産学シリーズ，92，恒星社厚生閣(1992)
- 2) 岡村秀雄：水環境における新規防汚剤の運命および生態影響，平成 11 年度～平成 14 年度科学研究費補助金 基盤研究(C)(2) 研究成果報告書，平成 15 年 3 月
- 3) 社団法人 日本造船研究協会：船底塗料の新規防汚剤に関する調査研究(最終年度)，平成 5 年 3 月
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課：外因性内分泌攪乱物質調査暫定マニュアル(水質・底質・水生生物)，平成 10 年 10 月