

広島湾北部における有機スズ代替船底防汚剤による

海域の汚染状況について

常政 典貴 中富 光信^{*1} 山岡雄一郎 宮野 高光
花尾香奈恵^{*1} 片岡真喜夫 橋本 和久 上野 博昭
今村 光徳^{*2} 久保田昭利 岡村 秀雄^{*3}

船舶や魚網用の防汚剤として長年用いられてきた TBT 等の有機スズ剤は、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 年代後半以降有機スズ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防汚剤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。当所では、前年度に引き続き、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、代替船底防汚剤の濃度を調査した。

その結果、マリーナ、漁港、海域の環境基準点の海水から Sea-nine211、M1、ジウロンが検出され、広島湾北部でも代替船底防汚剤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：有機スズ代替船底防汚剤、Sea-nine211、M1、ジウロン

はじめに

従来から船底塗料として使用されてきた有機スズ化合物は、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、「船舶についての有害な防汚方法の管理に関する国際条約(AFS 条約)」が採択された。これにより、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。当所では、平成 14 年度から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、代替船底防汚剤の濃度調査を行っている^{3),4)}。今年度は、イルガロール、M1、ジウロン、Sea-nine211、KH101(ヒノリゾール)の調査を行なったので報告する。

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 4 地点(五日市漁港南北、宇品漁港、草津港)、海域の環境基準点 3 地点(江波沖、仁保沖、海田湾中央)、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。

:五日市漁港南	:仁保沖
:五日市漁港北	:金輪島
:観音マリーナ	:海田湾中央
:江波沖	:草津港
:宇品漁港	:戸坂取水口



図 1 調査地点

*1：現 社会局環境衛生課

*2：現 環境局業務第二課

*3：神戸大学 海事科学部

と の漁港は、大半がプレジャーボートで、わずかに漁船が停泊している程度。 のマリーナは、プレジャーボートのみ。 の漁港は、漁船とプレジャーボートが同じ位の割合。 の漁港は、漁船の出入りはあるものの、停泊している船舶はほとんどいない。 は、海域の環境基準点で、

は A 類型、 は B 類型に指定されている。はドックの出入り口に位置し、以前は有機スズ化合物の値が高かった地点。 は、上水の取水口である。

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⁵⁾、ジウロン、イルガロール、M1(イルガロールの分解産物)、Sea-nine211、KH101(ピリジントリフェニルボラン)とした。(図 2 参照)

3 調査試料

海水については、各調査地点で表層水、下層水(海底からおおむね 50cm 程度)をそれぞれ 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、表層水のみ採取した。

4 調査項目

海水・河川水のいずれについても、調査物質に加えて、水温と pH を測定した。

5 調査時期

調査は各地点で、春季(平成 16 年 5 月)、夏季(平成 16 年 8 月)、秋季(平成 16 年 11 月、12 月)と冬季(平成 17 年 3 月)に実施した。

6 分析方法

(1) 前処理方法

a KH101 以外の物質

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。

まずアセトニトリル 5ml と Milli-Q 水 5ml で固相をコンディショニングした後、ガラス繊維ろ紙でろ過した試料を毎分 10ml の速さで 1l 通水した。次に Milli-Q 水で脱塩後、窒素ガスで乾燥させた。アセトニトリル 10ml で溶出させた後、1ml に濃縮して分析試料とした。

ガスマス用の試料は、窒素ガスで溶媒を飛ばした後、アセトンに再溶解して調整した。

b KH101

前処理は固相抽出で行い、固相には waters 製の Sep-PakplusC18-ENV を使用した。

まずアセトニトリル 5ml と Milli-Q 水 10ml で固相をコンディショニングした後、ガラス繊維ろ紙

でろ過した試料を毎分 10ml の速さで 1l 通水した。次に Milli-Q 水で脱塩後、窒素ガスで乾燥させた。アセトニトリル 15ml で溶出させた後、1ml に濃縮して分析試料とした。

いずれの場合も、ガラス繊維ろ紙に残った沈殿物をメタノールと Milli-Q 水で洗浄して、ろ過した試料に合わせた。

(2) 定量方法

イルガロール、M1 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、Sea-nine211、KH101 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 2-1、表 2-2 に示すとおりである。

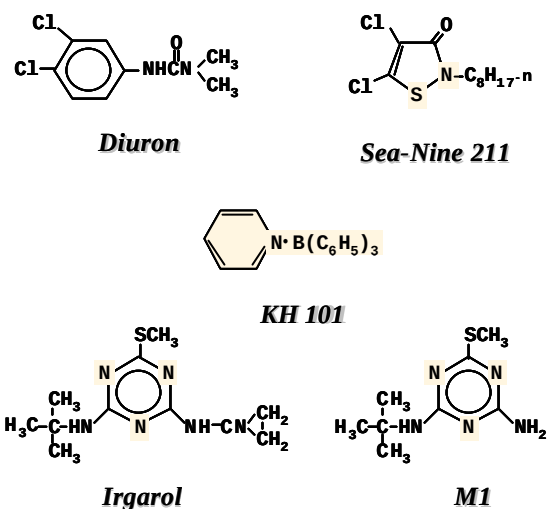


図 2 調査物質の構造

結 果

1 調査地点

調査地点の概要を表 3 にまとめた。また、観音マリーナ、五日市漁港南北、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、より詳しい調査を行なった。地点には、港の奥から abcd の記号を付けた。

海水温は 8 月が最も高く、3 月が最も低い結果となった。また、5 月と 8 月は表層が高く、11 月と 3 月は下層が高かった。表層と下層の差が最も大きかったのは 5 月で、2.0 ~ 5.0 となった。

広島市水産振興センターの調査データによると、例年 4 月から 10 月にかけては表層が下層を上回り、11 月から 3 月は下層が表層を上回るとの結果が出ており、今回の結果もそれを裏付ける結果となった。

表 1 GC/MS の分析条件

使用機種：AUTOMASS-50(日本電子株)
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 2-1 HPLC 分析条件(KH101 以外)⁶⁾

使用機種：EZChrom ELITE (HITACHI)
カラム：TSK-GEL OCTADECYL-2PW 6.0×150mm (東ソー株)
溶離液：アセトリル：水(0.05mol KH ₂ PO ₄ pH3.1) (20:80→70:30)
流量：1ml/min
注入量：20μl
カラム温度：40
検出器：Diode Array Detector L-2450

表 2-2 HPLC 分析条件(KH101)⁷⁾

使用機種：LC-10AD(島津製作所)
カラム：ODS-3 4.6×250mm (ジールサイエンス)
溶離液：アセトリル：水：IPC-TBA-P (65:34:1)
流量：1ml/min
注入量：20μl
カラム温度：50
検出器：SPD-M10A

IPC-TBA-P：Tetrabutylammonium Phosphate
(0.5mol/l Water Soln.)

また同時に測定した pH でも、表層下層の温度差が最も大きかった 5 月において、やはり差が最も大きくなった。8 月にはその差が小さくなり、11 月と 3 月ではほとんど差が認められなかった。

2 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 4 のとおりで、調査物質のうち M1、ジウロン、Sea-nine が検出された。

イルガロール、KH101 は、すべての地点で検出されなかった。

(1) 各物質の検出率について

各物質の分析結果から計算すると、最も検出率が高かったのはジウロンで、全サンプル 144 のうち 52.0%にあたる 75 のサンプルからジウロンを検出した。次に高かったのが Sea-nine で 21.5%、M1 は 4.8%であった。

ジウロンの四季の検出率は、それぞれ 55.5%、94.4%、33.3%、25.0%で、夏季>春季>秋季>冬季の順となった。

Sea-nine の検出率は冬季>夏季>秋季の順で高く、それぞれ 50.0%、33.3%、5.5%となり、春季には検出されなかった。

(2) 表層と下層の傾向について

わずかな地点を除いて、表層が下層より高い値を示した。特に、表層と下層の温度差が大きかった春季において顕著であった。

(3) 季節的な傾向について

ジウロンの表層では、多少の例外はあるものの、値は春季>夏季>秋季>冬季の順で高かった。また、春季に検出されなかった場合には、夏季が最も高い値となった。

他の物質や下層では、明確な傾向はみられなかった。

(4) 港における傾向について

たくさんのプレジャーボートが停泊している、五日市漁港南北、宇品漁港、が高い値を示し、出入りするだけでほとんど停泊している船舶のいない草津港が低い値となった。

高い値を示した五日市漁港南北、宇品漁港では、季節に関係なく奥が高く入り口が低い傾向となった。

観音マリーナは、岸壁の下部が柱状構造となっており、周囲の海水と混合しやすくなっているために、他の漁港に比べて値が低かったものと思われる。

考 察

前年度の調査の結果と同じく、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。

広島湾などの閉鎖性の高い海域では、一般的に夏には表面水の温度が上昇し、下層の低水温との差が大きくなり、高温の軽い海水が低温で重い海水の上を層状に覆い、上下の混合しにくい安定した鉛直構造が形成される（成層期）。一方、秋以降に表層の海水が冷やされると、表層の海水は沈み込み、下層の海水と混合し、表層から底まで均一な水温、塩分になることが知られている（鉛直混合期）。

今回の調査結果からも、水温が高い時期に鉛直構造が形成され、上下の海水が混合されにくい状況になっていることが確認された。5月、8月に検出率が高かったこと、表層が下層より高い値を示したことなどは、このことが原因と考えられる。

ま と め

この調査は2年前から実施しており、今年度はジウロン、イルガロール、M1(イルガロールの分解産物)、Sea-nine211、KH101(ピリジントリフェニル)の調査をおこなった。その結果、ジウロンの検出率は32.9%(2002)、50.0%(2003)、52.0%(2004)と年々増加した。またSea-nine211は2003年度からの調査であったが、初年度2%の検出率が、翌年には21.5%に増加した。これらから、汚染は広がりつつあると考えられる。

代替船底防汚剤は、有機スズ剤の国内使用禁止に伴って開発され使用されはじめたが、10年程度の使用により、広島湾北部のかなりの地域で汚染が確認された。もともと、有機スズ剤の毒性・蓄積性に危機感を持って使用されはじめたものであるが、小林らによるウニ受精卵発生への影響の研

究によれば、Sea-nine211は有機スズ化合物よりも影響が強い結果となっている⁸⁾。今回の調査結果では、Sea-nine211は検出率が増加傾向にあり、今後とも他の物質とともに推移を見守って行く必要があると考えている。

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) 常政典貴ほか:代替船底塗料物質による海域の汚染状況について, 広島市衛生研究所年報, 22, 67~72(2003)
- 4) 常政典貴ほか:広島湾北部における有機スズ代替船底防汚剤による海域の汚染状況について, 広島市衛生研究所年報, 23, 74~80(2004)
- 5) 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
- 6) 清田光晴:高速液体クロマトグラフィーによる微量有機防汚剤の分析, 塗料の研究, 131, 2~8(1998)
- 7) 高橋一暢:船底防汚塗料からの防汚剤の溶出速度試験, 船底防汚塗料研究委員会第2回研究会講演要旨集, 7~14(2003)
- 8) Naomasa Kobayashi, Hideo Okamura: Effects of new antifouling compounds on the development of sea urchin, Marine Pollution Bulletin, 44, (2002), 748-751

表 3 調査地点の概要

調査地点	2004.05.24			2004.08.24			2004.11.29(12.17)			2005.03.01		
	p	H	Temp.	p	H	Temp.	p	H	Temp.	p	H	Temp.
五日市漁港南 - a	9.1		22.0	8.0		28.5	7.7		16.5	8.0		10.0
	8.5		17.5	7.8		26.5	7.9		17.5	8.1		12.0
五日市漁港南 - b	9.1		21.5	7.9		27.5	7.8		16.0	8.1		10.5
	8.5		17.5	7.8		27.0	7.9		17.0	8.1		11.0
五日市漁港南 - c	9.1		20.0	8.2		27.5	7.9		16.5	8.0		10.0
	8.5		17.0	7.8		26.5	7.9		17.5	8.1		11.5
五日市漁港北 - a	9.2		22.0	8.1		28.0	7.9		16.5	8.1		10.0
	8.5		17.0	7.8		27.0	7.9		17.0	8.1		11.0
五日市漁港北 - b	9.1		21.5	8.1		28.0	7.9		17.0	8.1		10.0
	8.6		17.5	7.9		26.5	7.9		17.5	8.1		11.5
五日市漁港北 - c	9.2		22.0	8.1		28.5	8.0		17.0	8.1		10.0
	8.6		17.0	7.8		26.5	8.0		17.5	8.1		11.5
五日市漁港北 - d	9.2		21.5	8.1		27.5	7.9		16.5	8.1		10.0
	8.5		17.0	7.9		26.0	8.0		17.0	8.1		11.5
観音マリーナ - a	8.9		21.0	7.9		28.0	7.9		18.5	8.1		11.0
	8.6		17.0	7.7		25.5	8.0		20.0	8.1		11.5
観音マリーナ - b	9.0		20.5	8.0		28.0	7.9		18.5	8.1		11.0
	8.6		17.0	7.7		25.0	8.0		20.0	8.1		11.5
観音マリーナ - c	9.0		20.0	7.9		28.0	8.0		18.5	8.1		11.0
	8.5		17.0	7.7		25.5	8.0		20.0	8.1		11.5
江波沖	8.9		19.0	7.8		26.5	8.0		17.5	8.1		11.0
	8.5		15.5	7.7		25.0	8.0		19.0	8.1		11.0
宇品漁港 - a	9.0		19.5	8.0		26.5	7.9		18.5	8.0		9.5
	8.6		17.0	7.8		26.0	8.0		19.5	8.0		11.0
宇品漁港 - b	9.0		19.0	7.9		26.5	7.9		18.5	8.0		10.0
	8.4		16.5	7.6		25.5	8.0		19.5	8.0		11.5
宇品漁港 - c	9.1		19.0	8.0		26.5	8.0		18.5	8.0		10.0
	8.3		17.0	7.6		24.5	8.0		19.5	8.0		11.0
仁保沖	8.9		20.5	7.9		27.5	7.9		18.5	8.0		11.0
	8.5		16.0	7.6		25.0	8.0		19.5	8.0		11.0
海田湾中央	8.7		21.5	7.9		28.5	7.9		18.5	8.0		10.5
	8.4		16.0	7.6		25.0	8.0		19.0	8.0		11.5
金輪島	9.0		21.5	8.0		27.0	7.9		18.0	8.1		10.5
	8.5		16.0	7.6		24.5	8.0		19.0	8.1		11.0
草津港	9.0		21.5	8.1		28.0	8.0		19.0	8.1		11.0
	8.5		16.5	7.7		25.0	8.0		20.0	8.1		11.5
戸坂取水口	7.3		18.0	8.0		24.0	7.6		15.5	7.3		7.0
	--		--	--		--	--		--	--		--

上段：表層

下段：下層

表 4 分析結果

(μg/l)

調査地点	2004.05.24					2004.08.24					2004.11.29(12.17)					2005.03.01				
	Irgarol	M1	Diuron	Sea-nine211	KH101	Irgarol	M1	Diuron	Sea-nine211	KH101	Irgarol	M1	Diuron	Sea-nine211	KH101	Irgarol	M1	Diuron	Sea-nine211	KH101
- a	ND	ND	0.43	ND	ND	ND	ND	0.20	0.031	ND	ND	ND	0.13	ND	ND	ND	ND	0.079	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.088	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.034	ND
- b	ND	ND	0.33	ND	ND	ND	ND	0.15	0.048	ND	ND	ND	0.092	ND	ND	ND	ND	0.053	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.080	ND
- c	ND	ND	0.069	ND	ND	ND	ND	0.36	0.19	0.074	ND	ND	ND	0.051	ND	ND	ND	ND	0.077	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	ND
- a	ND	ND	0.26	ND	ND	ND	ND	1.3	0.10	0.079	ND	ND	ND	0.055	ND	ND	ND	ND	0.042	ND
	ND	ND	0.089	ND	ND	ND	ND	0.057	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.045	0.029	ND
- b	ND	ND	0.33	ND	ND	ND	ND	0.031	0.18	0.092	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.091	ND	ND	ND	ND	0.050	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	ND
- c	ND	ND	0.43	ND	ND	ND	ND	0.12	0.047	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.048	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.064	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.046	ND
- d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.030	0.13	0.090	ND	ND	ND	0.044	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	0.081	ND	ND	ND	ND	0.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.023	ND
- a	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.21	0.059	ND	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.082	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.097	ND
- b	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.14	0.076	ND	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.087	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.029	ND
- c	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.032	0.089	0.059	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.033	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.051	0.051	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	0.17	ND	ND	ND	ND	0.043	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
- a	ND	ND	0.22	ND	ND	ND	ND	0.22	ND	ND	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	0.054	ND	ND
	ND	ND	0.14	ND	--	ND	ND	0.091	ND	--	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	ND	0.036	--
- b	ND	ND	0.16	ND	ND	ND	ND	0.24	ND	ND	ND	ND	0.13	ND	ND	ND	ND	0.065	ND	ND
	ND	ND	0.094	ND	--	ND	ND	0.20	ND	--	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	ND	0.028	--
- c	ND	ND	0.18	ND	ND	ND	ND	0.16	ND	ND	ND	ND	0.087	ND	ND	ND	ND	0.046	ND	ND
	ND	ND	0.095	ND	--	ND	ND	0.12	ND	--	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	ND	0.067	--
	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	0.086	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.025	ND
	ND	ND	0.10	ND	--	ND	ND	0.067	ND	--	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	ND	0.035	--
	ND	ND	0.15	ND	ND	ND	ND	0.074	0.032	ND	ND	ND	0.058	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	0.18	ND	--	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	ND	0.069	--
	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	0.14	0.033	ND	ND	ND	ND	0.027	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	0.12	ND	--	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	ND	0.085	--
	ND	ND	0.17	ND	ND	ND	ND	0.060	0.059	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.052	ND
	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	0.045	ND	--	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	ND	ND	--
	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	ND	ND	--	ND	ND	ND	ND	--
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

上段：表層 下段：下層 ND：検出せず