

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 馬部 文恵^{*1} 中富 光信 山岡雄一郎
小中ゆかり^{*2} 花尾香奈恵 橋本 和久 尾川 健^{*3}
上野 博昭 今村 光徳 岡村 秀雄^{*4}

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イルガロール、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，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、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、前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⁾。今年度は、前年度調査したイルガロール、M1、ジウロンに加え、マレイミド、Sea-nine211、KH101(ピリジンリフェニル)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 環境局業務第二課

*2：現 環境局環境保全課

*3：現 衛生研究所生活科学部

*4：神戸大学 海事科学部

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⁴⁾、ジウロン、イルガロール、M1(イルガロールの分解産物)、マレイミド、Sea-nine211、KH101(ピリジントリフェニル)とした。

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

海水については、水温(表層水・下層水)、水深、透明度を測定した。

5 調査時期

調査は各地点で、夏期(平成 15 年 8 月)と冬期(平成 16 年 2 月、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、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。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。

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、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。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。

(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、マレイミド、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。

結 果

1 調査地点

冬期における調査地点の概要は、表 3-1、3-2 のとおりであった。水深は、五日市漁港では 5m ~ 6m 程度、観音マリーナでは 9m 程度、宇品漁港では 6m ~ 13m 程度、環境基準点ではおおむね 10 m 前後であった。透明度は、海田湾中央を除く各

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 0.25 μm
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	: 1 μl
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)⁵⁾

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

表 2-2 HPLC 分析条件(KH101)⁶⁾

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	: アセトニトリル : 水 : IPC-TBA-P (65 : 34 : 1)
流量	: 1ml/min
注入量	: 20 μl
カラム温度	: 50
検出器	: SPD-M10A

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

表 3-1 調査地点の概要

調査年月日	平成 16 年 2 月 24 日		
地点名	水温()	水深(m)	透明度(m)
五日市漁港南A	9.0	5.8	3.5
五日市漁港南B	8.5	5.7	3.5
五日市漁港南C	9.5	5.4	3.5
五日市漁港北A	10.0	5.2	4.5
五日市漁港北B	10.5	6.0	4.0
五日市漁港北C	10.5	6.2	4.0
五日市漁港北D	10.0	6.0	4.0
観音マリーナA	10.5	9.0	5.0
観音マリーナB	10.0	9.2	5.0
観音マリーナC	10.5	9.0	5.5
江波沖	10.5	13.8	4.5

表 3-2 調査地点の概要

調査年月日	平成 16 年 3 月 2 日		
地点名	水温()	水深(m)	透明度(m)
宇品漁港A	9.5	5.9	4.0
宇品漁港B	10.0	11.8	4.0
宇品漁港C	10.0	13.4	4.5
仁保沖	10.5	10.2	3.5
海田湾中央	10.5	9.4	2.5
金輪島	10.5	12.5	3.5
草津港	10.5	9.4	3.0

地点で、冬期においては 3.0m ~ 5.5m と良好であった。しかし夏期の調査では、すべての地点で 1.5m ~ 2.0m となり、赤潮の影響が考えられた。

水温は夏期の調査時で、表層が 28.5 ~ 29.5 , 下層が 23.5 ~ 26.5 であった。冬期の水温は、表層が 8.5 ~ 10.5 , 下層が 10.5 ~ 11.0 であった。

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 5 表 6、表 7 のとおりで、調査物質のうちイルガロール、M1、ジウロンが検出された。

マレイミド、Sea-nine、KH101 は、すべての地点で検出されなかった。

(1) 調査地点の傾向について

ジウロンは、前年度と同じく多くの地点で検出された。高い値が検出されたのは、8月の五日市漁港北Bの表層で 0.35、五日市漁港南Aの表層で 0.26 などであった。

前年度は検出されなかったイルガロール、M1 も、今年度は検出された。M1 は、五日市漁港、観音マリーナの検出率が高く、最も高い値だったのは、8月の観音マリーナAの 1.1 であった。

イルガロールは、3月の金輪島の下層のみで検出された。これは、近くにある造船所の影響が大きいと考えられる。

(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。下層は表層に比べ、検出されない地点も多かった。検出率でみると、ジウロンは表層の方が高いが、反対に M1 は下層の方が高い傾向となった。

(3) 季節的な傾向について

全体的な傾向として、水温が高い夏期の方が低い冬期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、前年度と同じく夏期、冬期とも高い値を示した。

(4) 港における傾向について

前年度に行った調査で、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が、前年度ほどはっきりしなかった。

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。

同一地点では表層の濃度が高く、下層が低いことから、検出された物質は、海水の表面に留まりやすいものと思われる。

しかし、比較的分解しやすいイルガロールが検出されずに、その分解生成物である M1 が多くの地点で検出されたことから、イルガロールより分解されにくい M1 は、下層に留まり検出されたものと思われる。

ま と め

今年度は、前年度のイルガロール, M1, ジウロンに加え, マレイミド, Sea-nine211, KH101 を追加して調査を行った。その結果, 前年度は検出されなかった M1 が多くの地点で検出された。このことは, 前年度に引き続き検出されたジウロンに留まらず, M1 など他の物質による汚染も広がりつつあることが示唆された。今後も, さらに新しい調査物質を加えつつ, 汚染の状況把握を努めたいと考えている。

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) 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
- 5) 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)
- 6) 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)

表 5-1 船底塗料分析結果(表層水)

調査年月日 平成 15 年 8 月 25 日 (µg/l)						
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン	マレイミド	Sea-nine211	KH101
五日市漁港南A	ND	0.29	0.26	ND	ND	ND
五日市漁港南C	ND	0.24	ND	ND	ND	ND
五日市漁港北A	ND	0.31	ND	ND	ND	ND
五日市漁港北B	ND	0.34	0.35	ND	ND	ND
観音マリーナA	ND	1.1	ND	ND	ND	ND
観音マリーナC	ND	0.11	ND	ND	ND	ND
江 波 沖	ND	ND	ND	ND	ND	ND
宇品漁港A	ND	ND	ND	ND	ND	ND
宇品漁港C	ND	ND	ND	ND	ND	ND
金 輪 島	ND	0.12	ND	ND	ND	ND
仁 保 沖	ND	ND	ND	ND	ND	ND
戸坂取水口(8/7)	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 5-2 船底塗料分析結果(下層水)

調査年月日 平成 15 年 8 月 25 日 (µg/l)						
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン	マレイミド	Sea-nine211	KH101
五日市漁港南 A	ND	1.1	ND	ND	ND	ND
五日市漁港北 A	ND	0.99	ND	ND	ND	ND
観音マリーナ A	ND	0.98	ND	ND	ND	ND

表 6-1 船底塗料分析結果(表層水)

調査年月日 平成 16 年 2 月 24 日 (µg/l)						
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン	マレイミド	Sea-nine211	KH101
五日市漁港南A	ND	ND	0.17	ND	ND	ND
五日市漁港南B	ND	ND	0.19	ND	ND	ND
五日市漁港南C	ND	ND	0.060	ND	ND	ND
五日市漁港北A	ND	ND	0.079	ND	ND	ND
五日市漁港北B	ND	ND	ND	ND	ND	ND
五日市漁港北C	ND	ND	0.074	ND	ND	ND
五日市漁港北D	ND	ND	0.073	ND	ND	ND
観音マリーナA	ND	ND	0.066	ND	ND	ND
観音マリーナB	ND	ND	0.10	ND	ND	ND
観音マリーナC	ND	ND	0.042	ND	ND	ND
江 波 沖	ND	ND	0.044	ND	ND	ND
戸坂取水口(2/4)	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 6-2 船底塗料分析結果(下層水)

調査年月日 平成 16 年 2 月 24 日 (µg/l)						
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン	マレイミド	Sea-nine211	KH101
五日市漁港南 A	ND	ND	0.088	ND	ND	ND
五日市漁港南 B	ND	ND	ND	ND	ND	ND
五日市漁港南 C	ND	ND	0.062	ND	ND	ND
五日市漁港北 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND
五日市漁港北 B	ND	ND	ND	ND	ND	ND
五日市漁港北 C	ND	ND	ND	ND	ND	ND
五日市漁港北 D	ND	ND	ND	ND	ND	ND
観音マリーナ A	ND	ND	ND	ND	ND	ND
観音マリーナ B	ND	ND	0.054	ND	ND	ND
観音マリーナ C	ND	ND	0.052	ND	ND	ND
江 波 沖	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 7-1 船底塗料分析結果(表層水)

調査年月日 平成 16 年 3 月 2 日 (μg/l)						
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン	マレイミド	Sea-nine211	KH101
宇品漁港 A	ND	ND	0.096	ND	ND	ND
宇品漁港 B	ND	ND	0.12	ND	ND	ND
宇品漁港 C	ND	ND	0.089	ND	ND	ND
金 輪 島	ND	ND	0.054	ND	ND	ND
海田湾中央	ND	ND	0.067	ND	ND	ND
仁 保 沖	ND	ND	0.068	ND	ND	ND
草 津 港	ND	ND	ND	ND	ND	ND
戸坂取水口(3/3)	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 7-2 船底塗料分析結果(下層水)

調査年月日 平成 16 年 3 月 2 日 (μg/l)						
地 点 名	イルガロール	M 1	ジウロン	マレイミド	Sea-nine211	KH101
宇品漁港 A	ND	0.090	ND	ND	ND	ND
宇品漁港 B	ND	ND	ND	ND	ND	ND
宇品漁港 C	ND	0.10	ND	ND	ND	ND
金 輪 島	0.092	ND	ND	ND	ND	ND
海田湾中央	ND	ND	ND	ND	ND	ND
仁 保 沖	ND	0.10	ND	ND	ND	ND
草 津 港	ND	ND	ND	ND	ND	ND