

# 防汚剤の環境中残留濃度

## -有機スズ代替防汚剤を中心として

常政 典貴

### 1. はじめに

従来から船舶、海中構造物、魚網用の防汚剤として使用されてきたTBT等の有機スズ化合物は、その毒性と蓄積性から問題となり、先進諸外国では1980年代後半以降、有機スズ剤の使用を制限してきた。一方わが国では、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律にもとづき、1990年に特定化学物質に指定され、行政上の規制が強化された。さらに1997年以降は、TBT含有塗料の製造は中止されている。

世界的な規制の動きとしては、2001年10月に行われた国際海事機関（IMO）の会議において、「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、条約の発効要件（25カ国及び登録船腹量25%以上の国の批准）が満たされれば、2008年1月1日からの、有機スズ剤を含む船舶塗料の使用が禁止されるはずであったが、発効要件が満たせず、実際には2008年9月17日からの発効となった。

わが国では、有機スズ剤に代わる船底防汚剤については、1991年から3年間、(社)日本造船研究協会の専門部会において代替物質の研究が行われ、第1次候補14種類、第2次候補7種類、合計21種類の防汚剤について調査研究が行われた。従って、わが国では現在、これらの物質が有機スズ剤の代替品として使用されていると考えられる。

防汚剤の成分については、これまで公表されていなかったが、最近になって日本塗料工業会のホームページで、「IMO・2001年の船舶の有害な防汚方法の規制に関する国際条約への適合性に関する(社)日本塗料工業会自主管理」として、リストをウェブページ(<http://www.toroyo.or.jp/jp/anzen/index.html>)で公表している。それによると、よく使われている物質は、TPBP, Diuron, Sea-nine211, Chlorothalonil, Znpt, Cupt, Irgarol 1051 などである。

これらの物質の環境中への残留については、今までにイギリス、スイス、フランス、モナコ、ドイツ、スペイン、オランダ、ギリシャ等のヨーロッパ諸外国の海水・湖水・底質・生物中への残留が報告されてきた。

またわが国では、岡村、張野、常政らによって日本各地の残留についての報告がなされているが、依然その残留実態については不明な点が多いのが現状である。本稿では、これまでに報告された世界中の残留データをまとめ、これから何をなすべきかを考えてみたいと思う。

### 2. 有機スズ代替防汚剤

前述したように、有機スズ剤は使用禁止となったため、現在船舶用に使用できる塗料は、その代替品として開発されたものである。今後これらを有機スズ代替防汚剤と呼ぶこととする。

有機スズ代替防汚剤にはたくさんの種類があり、わが国で製造されている船底塗料に含まれているものだけでもTPBP, Diuron, Sea-nine211, Chlorothalonil, Znpt, Cupt, Irgarol 1051 などがある。さらに全世界で考えるとより多くの種類の防汚剤が使用されていることになる。また防汚剤の使用には地域性があり、TPBPなどは日本や一部のアジア地域で使用されているものの、他の地域では使用されていないという特徴がある。図1に世界中で使用されていると思われる防汚剤を示した。

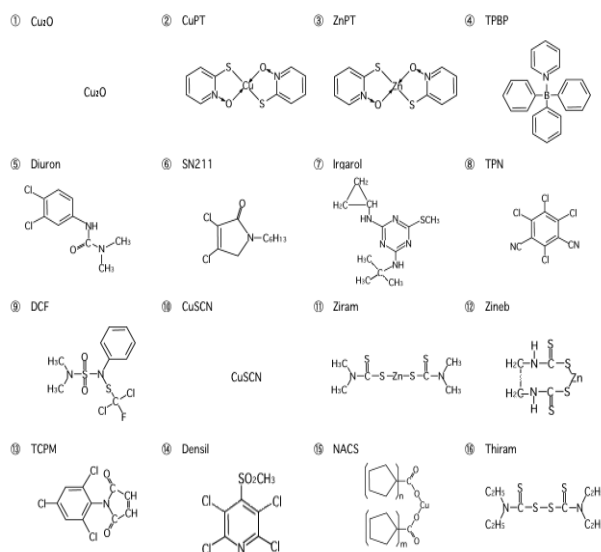


図1 船舶用に使用されている防汚剤

### 3. 有機スズ代替防汚剤の残留

これまで、防汚剤の時代背景や種類について述べてきたが、これからは個々の地域における防汚剤の残留実態について述べることにする。

**3. 1 ヨーロッパと北アメリカ地域** この地域には多くの調査報告があるが、まず Irgarol 1051 の残留から記述することにする。

ヨーロッパ地域で最初に Irgarol 1051 の残留の報告があったのは 1993 年(Readman et al.)<sup>1)</sup> のことで、場所はフランスのリゾートで有名なコートダジュールであった。海水中の濃度は、110~1,700ng/l とかなりの高濃度である。その後もイタリア、スペイン、ギリシャ、モナコ、オランダ、スウェーデン、イギリスの各地から残留の調査報告がされている。そのなかでも値の高かったものをあげると、モナコ(Riviera)14~640 ng/l(Tolosa et al. 1996)<sup>2)</sup>、イギリス(Humber)169~682 ng/l(Zhou et al. 1996)<sup>3)</sup>、イギリス(Blackwater Estuary)150~680 ng/l(Voulvoulis et al. 2000)<sup>4)</sup>、イギリス(East Anglia)1~1,332 ng/l(Lambert et al. 2006)<sup>5)</sup>などがある。底質中の濃度で高かったものには、ギリシャ(Piraeus-Elefsina)<LOD~690 ng/g(Sakkas et al. 2002)<sup>6)</sup>、イギリス(Orwell Estuary)<10~1,011 ng/g(Boxall. 2004)<sup>7)</sup>などがある。

一方、北アメリカ地域の調査報告は、ヨーロッパ地域に比べて少なく、しかもアメリカのカリフォルニアとフロリダ、カナダの一部地域とカリブ諸島に限られている。最初にこの地域で報告があったのは、1999 年(Liu et al.)<sup>8)</sup>のカナダであるが、その付近で使用されていた塗料の中に Irgarol 1051 が含まれていなかったために検出はされなかった。その後カリフォルニアやフロリダなどからの報告が相次いだ。最も値が高かったのはヴァージン諸島で、<1~1,300 ng/l(Carbery et al. 2006)<sup>9)</sup>と報告されている。

次に、Irgarol 1051 の分解物の残留について記述する。Irgarol 1051 の分解物には数種類あるが、ここでは報告例のある M1 について紹介する。Irgarol 1051 に比べると報告されている数は少ないが、ヨーロッパ地域ではイギリスとスペインで報告があり、北アメリカ地域ではカリフォルニアとフロリダで報告例がある。この中で最も値が高かったのはスペイン(Catalonia)で、<LOD~4,000 ng/l(Martinez et al. 2000)<sup>10)</sup>と報告されている。

次に、1950 年代から除草剤として使われてきた Diuron について記述する。この地域で最初に Diuron の報告があったのは、1995 年(Albanis et al.)<sup>11)</sup>のギリシャであった。その後もイタリア、スペイン、スイ

ス、オランダ、スウェーデン、イギリスから報告がされている。その中で値が高かったものは、イギリス(Humber river) 40~8,700 ng/l(House et al. 1997)<sup>12)</sup>、スペイン(Catalonia) up to 2,000 ng/l(Martinez et al. 2000)<sup>10)</sup>、イギリス(Southampton)<LOD ~ 6,742 ng/l(Thomas et al. 2001)<sup>13)</sup>などである。底質中の濃度で高かったものには、イギリス(Orwell Estuary)<12~395 ng/g(Boxall et al. 2000)<sup>14)</sup>、イギリス(Southampton)<LOD ~ 1,420 ng/g(Thomas et al. 2001)<sup>13)</sup>などがある。また 2002 年(Thomas et al.)<sup>15)</sup>の報告では、沿岸域の海水中から Diuron の分解生成物である CPDU, DCPMU, DCPU を検出している。

次に Sea-nine211 の主要成分である DCOIT の残留について記述する。この地域での報告は少なく、しかも 1990 年代後半のイギリスでの調査では、検出限界以下となっている(Thomas1998)<sup>16)</sup>。その後もスペイン、ギリシャ、デンマークなどで報告がある。その中で最も値が高かったのはスペイン(Catalonia)<LOD~3,000 ng/l(Martinez et al. 2000)<sup>10)</sup>であり、その他の値はギリシャ<LOD~49ng/l(Sakkas et al. 2002)<sup>6)</sup>、デンマーク(Korsor Harbour)30~72ng/l(Steen et al. 2004)<sup>17)</sup>などで、北アメリカ地域では検出されていない。スペインのデータを除いて、このように検出された値が低いのは、DCOIT そのものの分解速度が速いだけでなく(Sakkas 2002)<sup>6)</sup>、この製品が 25m 以上の船舶を中心に使用されていることも原因と考えられる。また、底質中の濃度の報告はない。

次に Dichlofluanid の残留について記述する。この地域では、ギリシャ、スペイン、イギリス、カリブ諸

Table. 1 Irgarol cont. in water and sediments

Location	Water cont.	Sediment cont.
	(ng/l)	(ng/g)
USA	<ND-2,218	—
Canada	<LOD	—
Italy	3.0-22	—
Spain	<LOD-450	3-57
Greece	<LOD-120	<LOD-690
France	<LOD-1,700	ND
Germany	11-440	<4-220
Netherlands	1.6-90	<200
Sweden	<LOD-405	—
United Kingdom	<LOD-1,421	<LOD-1,011
Japan	<0.8-296	<0.04-100
Singapore	3020-4200	—
Malaysia	—	<0.02-14
Thailand	—	0.03-3.2
Vietnam	—	0.05-4.0
Hong Kong	110-1620	—
Switzerland	145	8

島, ヴァージン諸島からの報告がある. 海水中の濃度で最も高かったのはスペイン(Catalonia)で, <4~600 ng/l (Martinez et al. 2000)<sup>10)</sup>であり, その他の値は, ギリシャ 20~205ng/l (Lambropoulou et al. 2000)<sup>18)</sup>, ギリシャ (Piraeus-Elefsina) <LOD~214ng/l (Sakkas et al. 2002)<sup>6)</sup>などで, 北アメリカ地域では検出されていない.

底質中の濃度で高かったものには, イギリス (Blackwater Estuary) 7.2~688 ng/g (Voulvoulis et al. 2000)<sup>4)</sup>がある. また2005年 (Hamwijk et al.)<sup>9)</sup>の報告では, マリーナの底質中から Dichlofluanid の分解生成物である DMSA を検出している.

次に Chlorothalonil の残留について記述する. この地域では, ギリシャ, イギリス, カリブ諸島, ヴァージン諸島からの報告があるが, 数は少ない. 海水中の濃度で最も高かったのはイギリス (Blackwater Estuary) 360~1,380 ng/l (Voulvoulis et al. 2000)<sup>4)</sup>であり, 底質中の濃度で高かったものは, ギリシャ <LOD~126ng/g (Sakkas et al. 2002)<sup>6)</sup>がある. また北アメリカ地域では検出されていない.

**3. 2日本とアジア地域** この地域で残留が報告されているのは, 日本, マレーシア, タイ, ベトナムなど限られた地域で, 地域全体の一部しか調査されていない. また報告数においても, ヨーロッパに比べると非常に少ないのが現状である. 日本で最初の残留データは, 1997年に瀬戸内海沿岸の地域を広範囲に調査した岡村ら (2000)<sup>20)</sup>の報告である. ここではまず調査結果を基に地域全体の残留実態を概括した後, 季節変動についても調査を行った大阪湾, 広島湾の報告について少し詳しく記述する.

まず海水中の残留について述べる. Sea-nine211は, ヨーロッパの地域と同様に検出例が少なく, 大阪湾, 舞鶴湾, 広島湾のみである. 検出した平均値の範囲は2~28ng/lであり, 地中海沿岸で検出された値, 2.6~3.7 μg/l (Martinez et al. 2001)<sup>21)</sup>を除けば, ギリシャ <LOD~49 ng/l (Sakkas et al. 2002)<sup>6)</sup>やデンマーク 30~72 ng/l (Steen et al. 2004)<sup>17)</sup>などのデータとほぼ同程度である. なぜこのように残留の報告例が少ないかの原因については, 1993年に Jacobsonら<sup>22)</sup>が報告しているように, 分解による化合物の半減期が1日以下であることが原因であると考えられる.

Diuronは日本の沿岸各地で検出されており, その検出された平均値の範囲は26~372ng/lである. これらの値をヨーロッパの検出値と比べると, イギリスの Hamble, Orwell 河口で, 平均値がそれぞれ123 ng/l, 208 ng/l (Boxall et al. 2000)<sup>14)</sup>, Crouch川, Suttonハーバー, Southamptonで, 平均値がそれぞれ36 ng/l,

65 ng/l, 85 ng/l (Thomas et al. 2001)<sup>13)</sup>であり, ほぼ同等若しくはやや高めと考えられる.

Irgarol 1051も日本の沿岸各地で検出されており, その検出された平均値の範囲は4~64ng/lである. これらの値をヨーロッパの検出値と比べると, イギリスの Hamble, Orwell 河口で, 平均値がそれぞれ25 ng/l, 48 ng/l (Boxall et al. 2000)<sup>14)</sup>, Crouch川, Suttonハーバー, Southamptonで, 平均値がそれぞれ23 ng/l, 8.5 ng/l, 105 ng/l (Thomas et al. 2001)<sup>13)</sup>であり, ほぼ同等若しくはやや低めと考えられる.

Irgarol 1051の分解生成物である M1も日本の沿岸各地で検出されており, その検出された平均値の範囲は3~53ng/lである. ヨーロッパ地域ではイギリスとスペインであり, 北アメリカ地域ではカリフォルニアとフロリダである. この中で値が高かったのはスペイン (Catalonia)で, <LOD~4,000 ng/l (Martinez et al. 2000)<sup>10)</sup>とアメリカ (Chesapeake bay など)で, <1~2,218ng/l (Hall et al. 2004)<sup>23)</sup>が報告されている. ヨーロッパ・北アメリカ地域の方がかなり高い傾向と思われる.

TPBPの残留については, 常政ら (Tsunemasa et al. 2006)<sup>24)</sup>によって検出が試みられたが, いずれも検出限界以下の結果となっている.

次に底質中の残留について述べる. 海水中の残留と同じく, この地域で報告されているのは, 日本, マレーシア, タイ, ベトナムなど限られた地域で, 地域全体のわずかししか調査されていない. また報告数においても, ヨーロッパに比べると非常に少ないのが現状である. Sea-nine211は調査された日本, マレーシア, タイ, ベトナムすべての地域で検出されており, その範囲は<0.02~145 μg/kgである. 最も高い値は, 大槌湾で検出された値 (Harino et al. 2007)<sup>25)</sup>である. ヨーロッパ・北アメリカ地域で検出された報告例はなく, 貴重なデータと言える.

Table. 2 Diuron cont. in water and sediments

Location	Water cont.	Sediment cont.
	(ng/l)	(ng/g)
USA	<2-12	—
Italy	6.2-475	—
Spain	5-2000	—
Greece	ND-560	—
Netherlands	90-1,130	—
Sweden	10-100	—
United Kingdom	<LOD-6,742	<LOD-1,420
Japan	<0.7-3,050	0.64-1,350
Malaysia	—	<0.02-4.8
Thailand	—	<0.08-25
Vietnam	—	0.11-3.0
Switzerland	<0.3-142.5	—

Diuron も日本, マレーシア, タイ, ベトナムすべての地域で検出されており, その範囲は $<0.04\sim 1,350\mu\text{g}/\text{kg}$  である. 最も高い値は, 大阪湾で検出された値 (Harino et al. 2005)<sup>26)</sup>である. この値はイギリス $<12\sim 359\text{ ng/g}$  (Boxall et al. 2000)<sup>14)</sup>やイギリス $<\text{LOD}\sim 1,420\text{ ng/g}$  (Thomas et al. 2001)<sup>13)</sup>などのデータとほぼ同等である.

Irgarol 1051 も日本, マレーシア, タイ, ベトナムすべての地域で検出されており, その範囲は $<0.04\sim 103\mu\text{g}/\text{kg}$  である. 最も高い値は, 大槌湾で検出された値 (Harino et al. 2007)<sup>25)</sup>である. この値は, Boxall ら (2004)<sup>7)</sup>や Sakkas ら (2002)<sup>6)</sup>が報告している値 $<10\sim 1,011\text{ ng/g}$  や  $<\text{LOD}\sim 690\text{ ng/g}$  と比べるとかなり低い値である.

M1 も日本, マレーシア, タイ, ベトナムすべての地域で検出されており, その範囲は $<0.03\sim 4.9\mu\text{g}/\text{kg}$  である. 最も高い値は, タイの Pattaya, Chonburi で検出された値 (Harino et al. 2006)<sup>27)</sup>である. この値は, Thomas ら (2000)<sup>28)</sup>が報告している値 $0.4\sim 5.7\mu\text{g}/\text{kg}$  と同程度である.

Dichlofluanid は調査例は少ないが, 日本, マレーシア, ベトナムで検出されており, その範囲は $<0.1\sim 14\mu\text{g}/\text{kg}$  である. この値は, Thomas ら (2002)<sup>15)</sup>や Voulvouis ら (2000)<sup>4)</sup>が報告している値 $<0.1\sim 688\text{ ng/g}$  と比べるとかなり低い値である.

Pyrethroids は日本, ベトナムで検出されており, その範囲は $<2\sim 420\mu\text{g}/\text{kg}$  である. 最も高い値は, ベトナムの Tra Co で検出された値 (Harino et al. 2006)<sup>26)</sup>である. この物質は, Turley ら (2000)<sup>29)</sup>の報告にもあるように, 光により分解しやすくこれまで検出されてこなかった. 底質から検出されたことは, 蓄積の可能性を考える上で貴重なデータである.

**3.3 大阪湾の残留実態** 2002年の1月から2003年の10月にかけて, 大阪湾の8カ所において, Sea-nine211, Thiabendazole, Diuron, Irgarol 1051, M1 の項目について, 張野ら (2005)<sup>26)</sup>によって調査が行われた. 海水中の検出範囲は, それぞれ $<0.0003\sim 0.004\mu\text{g}/\text{l}$ ,  $<0.0008\sim 0.020\mu\text{g}/\text{l}$ ,  $<0.0007\sim 1.54\mu\text{g}/\text{l}$ ,  $<0.0008\sim 0.267\mu\text{g}/\text{l}$ ,  $<0.0019\sim 0.167\mu\text{g}/\text{l}$  であった. また底質中の検出範囲は, それぞれ $<0.04\sim 2.4\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $<0.04\sim 1.2\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $0.64\sim 1,350\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $<0.04\sim 8.2\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $<0.09\sim 2.9\mu\text{g}/\text{kg}$  であった.

**3.4 広島湾の残留実態** 海水については, 2002年から3年間, マリーナ・漁港・ドック前などで Sea-nine211, Diuron, Irgarol1051, M1, TPBP について

調査が行われた (Tsunemasa et al. 2006)<sup>24)</sup>. 海水中の検出範囲は, それぞれ $<0.023\sim 0.10\mu\text{g}/\text{l}$ ,  $<0.040\sim 0.43\mu\text{g}/\text{l}$ ,  $<0.013\sim 0.092\mu\text{g}/\text{l}$ ,  $<0.031\sim 1.3\mu\text{g}/\text{l}$ ,  $<0.0025\mu\text{g}/\text{l}$  であった. また底質については, 2002年から4年間, 同じ地域で Diuron, Irgarol1051, M1 について調査が行われた (Tsunemasa et al. 2008)<sup>30)</sup>. 底質中の検出範囲は, それぞれ $<4.0\sim 73\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $<1.0\sim 28\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $<1.0\sim 9.0\mu\text{g}/\text{kg}$  であった. 海水中の濃度は, 季節とともに変動しており, 温度が高い5月や8月に高い値を示した. また底質中の濃度は, 季節に関係なく次第に濃度が上昇する傾向が見られた.

#### 4. まとめ

これまで, 世界の地域ごとに有機スズ代替船底防汚剤の残留について述べてきた. ここで強調したいのは, 我々は有機スズ化合物のように残留性の高い物質を望んでいないということです. 分解が早く, 底質などへの残留性が低い物質を選択したはずでした. しかしながら, 有機スズ化合物の時と同じように, 海底の底質にも確実に蓄積が始まっている. 分解が早く海水での検出が困難であろうと思われた, Sea-nine211 においてもである. このまま同じように使い続けられれば汚染は広がり, 底質には分解されずに残ったものが蓄積されていくであろう. 汚染の範囲をこれ以上広げないためには, ある程度の規制が必要なのではないだろうか. かつてイギリスで高濃度の汚染が始まった時, 規制を行ってその数値が10分の1程度まで減少した例もある. 早めの決断が必要なのではないだろうか.

Table. 3 Sea-nine cont. in water and sediments

Location	Water cont.	Sediment cont.
	(ng/l)	(ng/g)
USA	<LOD	—
Spain	<LOD-3,300	—
Greece	<6.3-49	—
United Kingdom	<LOD	<0.1
Japan	<0.3-100	<0.04-150
Malaysia	—	<0.04-1.7
Thailand	—	<0.04-0.09
Vietnam	—	0.09-1.3
Denmark	20-72	—

#### 参考文献

- 1) JW.Readman, L.Liong Wee Kwong, D.Gronclin et al., Environ Sci Technol,27,(1993),1940-1942.
- 2) I.Tolosa, JW.Readman, A.Blaevoet et al.,Mar Pollut Bull, 32,(1996),335.
- 3) L.Zhou, TW.Fileman, S.Evans et al.,Mar Pollut Bull,32,

- (1996),599-608.
- 4) N.Voulvoulis and JN.Scrimshaw MDLester,Mar Pollut Bull,40,(2000),938.
- 5) SJ.Lambert, KV.Thomas,AJ.Davy,Chemosphere,63,(2006),734.
- 6) VA.Sakkas,IK.Konstantinou,DA.Lambropoulou et al., Environ Sci Pollut Res,9,(2002),327.
- 7) ABA.Boxall,Chimica Oggi,22,(2004),46.
- 8) DGLiu,RJM.Pacepavicius,YL.Lau et al.,Water Res, 33,(1999),2833-2843.
- 9) K.Carbery,R.Owen,T.Frickers et al.,Mar Pollut Bull,52,(2006),635-644.
- 10) K.Martinez,I Ferrer,D.Barcelo,J Chromatogr A,879,(2000),27-37.
- 11) TA.Albanis,TG.Danis,DGHela,Sci Total Environ,171 ,(1995),85-93.
- 12) WA.House,D.Leach,JLA.Long et al.,Sci Total Environ ,194-195,(1997),357-371.
- 13) KV.Thomas,TW.Fileman,JW.Readman et al.,Mar Pollut Bull,42,(2001),677-688.
- 14) ABA.Boxall,SD.Comber,AU.Conral et al.,Mar Pollut Bull,40,(2000),898.
- 15) KV.Thomas,M.McHugh,M.Waldock,Sci Total Environ, 293,(2002),117-127.
- 16) KV.Thomas,J Choromatogr A,825,(1998),29.
- 17) RJCA.Steen,F.Ariese,BV.Hattum et al.,Chemosphere, 57,(2004),513.
- 18) DA.Lambropoulou,IK.Konstantinou,TA.Albanis, J Chromatogr A,893,(2000),143-156.
- 19) C.Hamwijk,A.Schouten,EM Foekema et al., Chemosphere,60,(2005),1316.
- 20) H.Okamura,I.Aoyama,D.liu et al. ,Wat Res,34,(2000), 3523-3530
- 21) K.Martinez,I.Ferrer,MD.Hernando et al.,Environ Technol, 22,(2001),543.
- 22) A.Jacobson,L.S.Mazza,L.J.Lawrence et al., American Chanical Society, San Francisco,CA,(1993),127-138.
- 23) LW.Hall Jr,WD.Killlen,PR.Gardinali,Mar Pollut Bull, 48,(2004),554-562
- 24) N.Tsunemasa,K.Hashimoto,Y.Yamaoka et al., J Environ Chem,16,(2006),201-211.(in Japanese)
- 25) H.Harino,Y.Yamamoto,S.Egchi et al.,Arch Environ Contam Toxicol,52,(2007),179-188.
- 26)H.Harino,Y.Mori,Y.Yamamoto et al.,Arch Environ Contam Toxicol,48,(2005),303-310.
- 27)H.Harino,M.Ohji,W.Gullaya et al.,Arch Environ Contam Toxicol,51,(2006),400-407.
- 28) KV.Thomas,SJ.Blake,MJ.Waldock,Mar Pollut Bull,40,(2000),739-745.
- 29) PA.Turley,RJ.Fenn,JC.Ritter,Biofouling,15,(2000),175-182.
- 30) N.Tsunemasa,H.Ueno,T.Kubota et al., J Environ Chem, 18,(2008),19-27.(in Japanese)

## 著者紹介



常政 典貴

・日本マリンエンジニアリング学会 正会員

・1956年生。

・所属. 広島市衛生研究所

・最終学歴. 明治大学工学部

工業化学科 卒

・専門分野. 環境分析, カキ幼生を使った毒性評価