

有機スズ代替船底防汚剤による 広島湾北部海域の底質汚染状況

常政 典貴, 上野 博昭, 久保田明利, 岡村 秀雄

Contamination of Organotin Alternative Antifoulants in Coastal Sediment of Hiroshima Bay

Noritaka TSUNEMASA, Hiroaki UENO, Akitoshi KUBOTA and Hideo OKAMURA

環境化学 別刷 Vol.18, 19-27 (2008)

Reprint from *Journal of Environmental Chemistry*, 18, 19-27 (2008)

有機スズ代替船底防汚剤による 広島湾北部海域の底質汚染状況

常政 典貴¹⁾, 上野 博昭²⁾, 久保田明利²⁾, 岡村 秀雄³⁾

¹⁾広島市環境局環境保全課 (〒730-8586 広島県広島市中区国泰寺町1-6-34)

²⁾広島市衛生研究所環境科学部 (〒733-8650 広島県広島市西区商工センター4-1-2)

³⁾神戸大学海事科学部海洋環境管理研究室 (〒658-0022 兵庫県神戸市東灘区深江南5-1-1)

[平成19年3月29日受付, 平成19年12月4日受理]

Contamination of Organotin Alternative Antifoulants in Coastal Sediment of Hiroshima Bay

Noritaka TSUNEMASA¹⁾, Hiroaki UENO²⁾, Akitoshi KUBOTA²⁾ and Hideo OKAMURA³⁾

¹⁾Environmental Planning Division Environmental Bureau Hiroshima City Hall
(1-6-34 Kokutaiji, Naka, Hiroshima, Hiroshima 730-8586)

²⁾Hiroshima City Institute of Public Health
(4-1-2 Shoukousenta, Nishi, Hiroshima, Hiroshima 733-8650)

³⁾Lab. Marine Environ. Management Faculty of Maritime Sciences, Kobe University
(5-1-1 Fukaeminami, Higashinada, Kobe, Hyogo 658-0022)

[Received March 29, 2007; Accepted December 4, 2007]

Summary

In this study, the levels of Diuron, Irgarol 1051, and the latter's degradation product M1 were investigated in the sediment from Hiroshima Bay. Concentrations of Diuron, Irgarol 1051 and M1 in sediment samples were in the range of ND-73 ng/g, ND-28 ng/g, ND-9 ng/g, respectively.

Over the study period, the detection rate percentage and the average concentration level of Irgarol for each year was 33.3 % and 2.5 ng/g in 2002, 71.4 % and 2.8 ng/g in 2003, 70.0 % and 4.0 ng/g in 2004 and 81.8 % and 6.0 ng/g in 2005.

The figures for M1 were 66.6 % and 3.3 ng/g in 2002, 85.7 % and 3.6 ng/g in 2003, 70.0 % and 2.7 ng/g in 2004 and 100 % and 4.8 ng/g in 2005. Diuron's figures were 83.3 % and 12 ng/g in 2002, 50.0 % and 10.8 ng/g in 2003, 83.3 % and 14.8 ng/g in 2004 and 72.7 % and 19.6 ng/g in 2005.

The detection rates percentages didn't show an upward tendency in any of the investigated materials. But the average concentration levels of the investigated materials did show an upward tendency. Especially, Diuron which had the highest average concentration levels of the three materials. So, it was shown that Diuron's concentration levels in the sediment accumulated significantly over the study period.

The concentration levels were higher at the ports and dock while at the environmental standard points they were lower. It was determined that the sources of the chemicals were the ports and dock.

Key words: Irgarol, M1, Diuron

1. はじめに

従来から船舶、海中構造物、漁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¹⁾、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。また我が国では、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。1997年以降はTBT含有塗料の製造が中止されている。

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、2003年1月1日以降の新規塗装の禁止、2008年1月1日以降の船体への存在禁止が決議された。これにより、条約の発効要件(25か国及び登録船腹量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となるが、現時点ではAFS条約は未発効である。

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²⁾。従って、国内では現在、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³⁾、「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、2006年12月21日現在、11社452件の登録データを公表している。それによると、よく使われている物質は、KH101(ピリジントリフェニルボラン)、Diuron、Sea-nine211、Chlorothalonil、Znpt(ジंकピリチオン)、Cupt(カップピリチオン)、Irgarol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⁴⁾、スイス⁵⁾、フランス⁶⁾、モナコ⁷⁾、ドイツ⁸⁾、スペイン⁹⁾、オランダ¹⁰⁾、ギリシャ¹¹⁾等のヨーロッパ諸国の海水・湖水・底質・生物中への残留が報告されてきた。しかしながらわが国では、岡村らによって瀬戸内海における残留が報告されているぐらいで¹²⁾、その残留実態はほとんど明らかにされていない。

広島市衛生研究所では、2002年度から、広島湾北部の漁港・ドック・海域の環境基準点において、有機スズ代替船底防汚剤の残留について調査を行ってきた。

前回、水質の調査結果について報告を行ったが¹³⁾、今回は、分析方法の検討結果と底質の調査結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬及び標準溶液

標準品をアセトニトリルに溶解して50 µg/mlのアセトニトリル溶液を調製し、標準原液とした。標準溶液(0.05~3.0 µg/ml)は、標準原液をアセトニトリル又はアセトンで適宜希釈して調製した。アセトンは和光純薬工業(株)製残留農薬試験用を、アセトニトリルは関東化学(株)製高速液体クロマトグラフィー用を用いた。内部標準物質のPhenanthrene-d10とFluoranthene-d10は、Cambridge Isotope Laboratories, Inc製D10 98%を用い、Atrazine-d5は、Dr.Ehrenstorfer GmbH製残留農薬試験用標準液を用いた。また人工海水は、日本製薬(株)製ダイゴ人工海水SPをMilli-Q水1 ℓに溶解して調製した。Milli-Q水は、MILLIPORE製GradientA10で作ったものを使用した。

標準品は市販されていないため、塗料製造メーカーより入手した。

2.2 装置及び分析条件

Irgarol, M1には日本電子(株)製GC Agilent6890 MS AUTOMASS-SUN200を、Diuronには日立製作所製EZChrom ELITEを使用した。

装置及び分析条件の概要をTable 1-1とTable 1-2、Table 1-3¹⁴⁾に示す。

Table 1-1 GC/MS conditions(Irgarol, M1)

GC	Agilent 6890 Series GC System
Column	DB-5ms(J&W) (0.25mm i.d. × 30m, 0.25 µm)
Oven temp.	60°C(1min)—20°C/min—200°C —5°C/min—280°C(5min)
Flow rate	He, 1ml/min Splitless(purge time 1min)
Injection temp.	250°C
Injection vol.	2 µℓ
MS	Automass sun200(JEOL)
Interface temp.	250°C
Source temp.	250°C
Ionization energy	70eV
PM voltage	550V
Analytical mode	SIM

Table 1-2 Monitor ions in GC/MS

Compounds	Product ion ^a (m/z)	Product ion ^b (m/z)
M1	198	157
Irgarol	253	182
Phenanthrene-d10	188	188
Fluoranthene-d10	212	212
Atrazine-d5	205	220

^aTarbet ion ^bQualifier ion

Table 1-3 HPLC conditions (Diuron)

HPLC	EZChrom ELITE (HITACHI)
Column	TSK-GEL OCTADECYL-2PW (6.0mmi.d.×150mm) (TOSHO)
Mobile phase (A):(B) 20:80→70:30	(A) Acetonitrile (B) water (0.05mol K ₂ HPO ₄ pH3.1)
Flow rate	1ml/min
Oven temp.	40℃
Injection vol.	20 μl
Detector	Diode Array Detector L-2450 Diuron:250nm

2.3 添加回収試験

添加回収試験は、各物質を1mg/lの濃度に溶解したアセトニトリル溶液0.5mlを、分析対象物質が含まれていないと確認されている湿泥約10gを採取した遠心沈殿管に加えてサンプルとし、実施した。

次に、濃度1ppmのアトラジン-d5アセトニトリル溶液を0.5mlを加えた。次に、遠心沈殿管にアセトニトリル25mlを加え、10分間振とうし、10分間超音波抽出した後、3000rpmで10分間遠心分離を行った。上澄みのアセトニトリルはナスフラスコに移し、残った湿泥には同様の処理をあと2回繰り返した。

ナスフラスコに集めたアセトニトリルは、エバポレーターで濃縮し、約10mlとした。

濃縮したアセトニトリル溶液を、少量のアセトニトリルで洗い流しながら、人工海水1lに溶かし、固相抽出用の溶液とした。

次に、アセトニトリル5mlとMilli-Q水5mlでコンディショニングした固相に、固相抽出用の溶液を毎分10mlの速さで1l通水した。次にMilli-Q水10mlと40%メタノール水溶液5mlを流して洗浄後、窒素ガスを15分間通して乾燥させた。

アセトニトリル10mlで溶出させた後、窒素ガスで1mlに濃縮して分析試料とした。

ガスクロマトグラフ質量分析計用の試料は、窒素ガスで溶媒を蒸発させた後、アセトンに再溶解して調製した。

固相カラムは、Sep-pak Plus PS-2とOasis HLB Plusを使用した。

2.4 実態調査の方法

2.4.1 調査地点

調査地点はFig.1のとおりで、太田川河口付近の漁港2地点(①, ⑦)、海域の環境基準点5地点(②, ③, ④, ⑥, ⑧)、ドック前1地点(⑤)で調査を行った。

①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、⑦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ない。

②の環境基準点は造船所の沖合いに位置しており、③の環境基準点は自動車工場の沖合い、⑧の環境基準点は、広島市西部を流れる河川の沖合いで、最近埋め立てが行われている海域の近く、⑥の環境基準点は、広島湾の沖合いに浮かぶ金輪島の近くの地点で、今回の調査では最も沖合いに位置する地点である。これらの地点は、いずれもA類型に指定されている。④の環境基準点は入り組んだ湾の中に位置しており、B類型の指定となっている。

⑤は、ドックの出入りに位置し、以前は有機スズ化合物の値が高かった地点である。

2.4.2 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、よく使われていると思われる、Irgarol, M1 (Irgarolの分解物)、Diuronとした。(Fig.2参照)

2.4.3 調査試料

底質の採取は、採取面積が15cm×15cmのエックマンバージ採泥器で行い、採取後は全てを良くかくはんして均一にした後、遠心分離機で3000rpm、10分間で脱水し試料とした。

2.4.4 調査項目

調査物質に加えて、泥温、含水率、強熱減量を測定した。

2.4.5 調査時期

2002年度から2005年度において、年1回調査を行った。(Table 3参照)

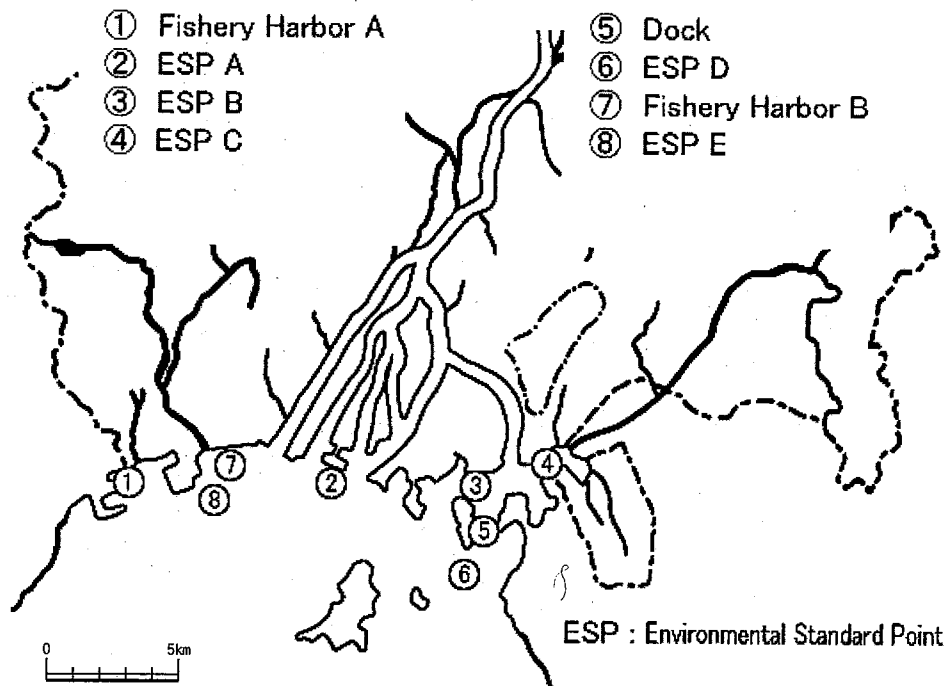


Fig. 1 Survey points

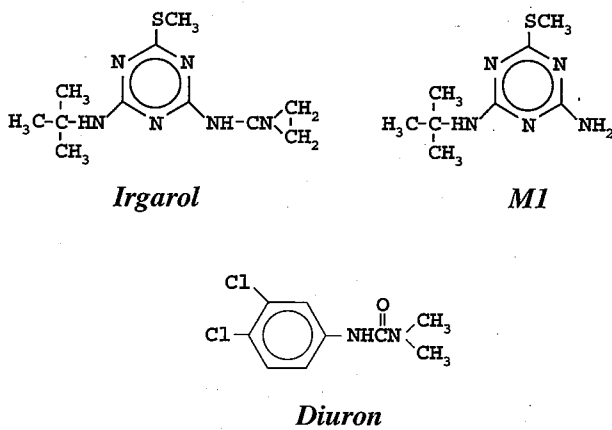


Fig. 2 Structures of antifouling compounds

2. 4. 6 分析方法

2. 4. 6. 1 試薬及び標準溶液

2. 1に示したとおり。

2. 4. 6. 2 装置及び分析条件

2. 2に示したとおり。

2. 4. 6. 3 前処理方法

前処理は溶媒抽出と固相抽出を組み合わせで行い、固相には WATERS 製の OASIS-HLB を使用した。

湿泥約10gを遠心沈殿管に採り、濃度1ppmのアトラジン-d5アセトニトリル溶液を0.5ml加えた。

次に、遠心沈殿管にアセトニトリル25mlを加え、10分間振とうし、10分間超音波抽出した後、3000rpmで10分間遠心分離を行った。上澄みのアセトニトリルはナス

フラスコに移し、残った湿泥には同様の処理をあと2回繰り返した。

ナスフラスコに集めたアセトニトリルは、エバポレーターで濃縮し、約10mlとした。

濃縮したアセトニトリル溶液を、少量のアセトニトリルで洗い流しながら、人工海水1ℓに溶かし、固相抽出用の溶液とした。

次に、アセトニトリル5mlと Milli-Q 水5mlでコンディショニングした固相に、固相抽出用の溶液を毎分10mlの速さで1ℓ通水した。次に Milli-Q 水10mlと40%メタノール水溶液5mlを流して洗浄後、窒素ガスを15分間通して乾燥させた。

アセトニトリル10mlで溶出させた後、窒素ガスで1mlに濃縮して分析試料とした。

ガスクロマトグラフ質量分析計用の試料は、窒素ガスで溶媒を蒸発させた後、アセトンに再溶解して調製した。

2. 4. 6. 4 定量方法

Irgarol, M1については、ガスクロマトグラフ質量分析計を用い、Diuronについては、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液体クロマトグラフの分析条件は、分析法検討の条件と同じである。

また、ガスクロマトグラフ質量分析計と液体クロマトグラフの分析例を Fig 3, Fig. 4 に示す。

Table 2 Recovery rates of spiked antifouling compounds from sediment

Solid-phase name	Recovery rates (%)		
	Irgarol	M1	Diuron
Sep-pak Plus PS-2	107	109	114
Oasis HLB plus	98.8	99.2	124

Table 3 Summary of survey points

Survey point	Grid reference		2002.07.30			2003.08.25			2004.08.24			2005.11.14			
	latitude N.	longitude E	Sludge Temp. °C	Water content (%)	Ignition loss (%)	Sludge Temp. °C	Water content (%)	Ignition loss (%)	Sludge Temp. °C	Water content (%)	Ignition loss (%)	Sludge Temp. °C	Water content (%)	Ignition loss (%)	
①	a	34° 20' 58"	132° 20' 57"	—	—	—	—	—	—	—	—	26.5	41.2	9.8	
	b	34° 21' 02"	132° 21' 09"	24.5	37.1	6.0	23.5	34.3	8.3	26.0	38.4	8.6	19.5	42.0	7.8
	c	34° 21' 05"	132° 21' 16"	—	—	—	—	—	—	26.0	26.9	4.5	19.5	28.8	4.8
②		34° 20' 42"	132° 25' 30"	23.5	47.8	10.7	24.0	48.9	10.5	25.0	43.8	9.2	22.0	50.6	6.3
③		34° 20' 48"	132° 29' 24"	24.0	47.6	11.1	22.0	39.2	8.2	26.0	28.7	6.2	20.0	42.5	8.1
④	a	34° 21' 21"	132° 31' 12"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	b	34° 21' 12"	132° 31' 00"	*17.0	*145.6	*10.2	*21.0	*246.7	—	*22.0	*351.5	*313.1	22.0	47.2	9.8
	c	34° 21' 03"	132° 30' 39"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22.0	46.0	9.0
⑤		34° 20' 25"	132° 29' 23"	22.0	59.1	13.2	24.5	51.6	11.4	25.5	48.1	10.1	21.5	57.9	11.3
⑥		34° 19' 03"	132° 28' 50"	—	—	—	*22.0	*249.4	—	*22.5	*358.7	*311.9	22.0	53.9	10.7
⑦		34° 21' 34"	132° 24' 05"	22.0	54.4	12.0	—	—	—	26.0	44.3	9.3	—	—	—
⑧		34° 20' 48"	132° 22' 57"	—	—	—	*21.5	*252.5	—	*22.0	*358.7	*312.6	*22.5	*451.9	*411.3

*1:sampling date 2002.11.21 *2:sampling date 2003.10.20 *3:sampling date 2004.10.25 *4:sampling date 2005.10.24 — : not measured

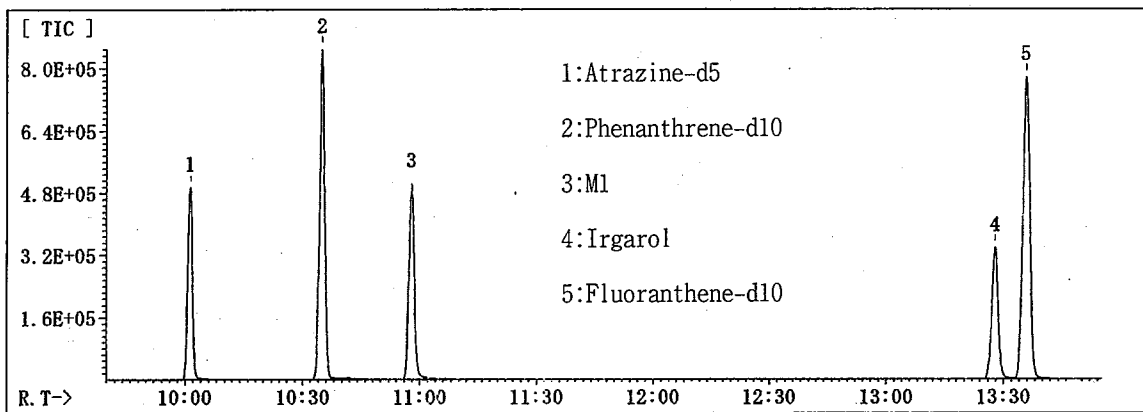


Fig. 3 GC/MS chromatogram of 0.5 mg/l standard sample

3. 結果及び考察

3.1 添加回収試験の結果

Irgarolとその分解生成物M1, Diuronの回収用に使用した固相カラム Sep-pak Plus PS-2と Oasis HLB Plusは、どちらも対象とする物質の回収率が100%前後となり、なんら問題がなかった。今回の調査では、Oasis HLB Plusを使用することとした。添加回収試験の結果を Table 2 に示す。

3.2 各物質の定量下限値

今回の分析法は、前段の溶媒抽出と後段の固相抽出を組み合わせた方法である。分析法全体の回収率が100%前後であったことから、溶媒抽出はほぼ完全に行なわれているものと考えられる。後段の固相抽出を使った定量限界値は、前報¹⁹⁾で Irgarol が0.013 µg/l, M1が0.016 µg/l, Diuron が0.045 µg/lと計算されているので、湿泥 10g を使った今回の方法では、それぞれ 1 ng/g (wet), 1 ng/g (wet), 4 ng/g (wet) となる。

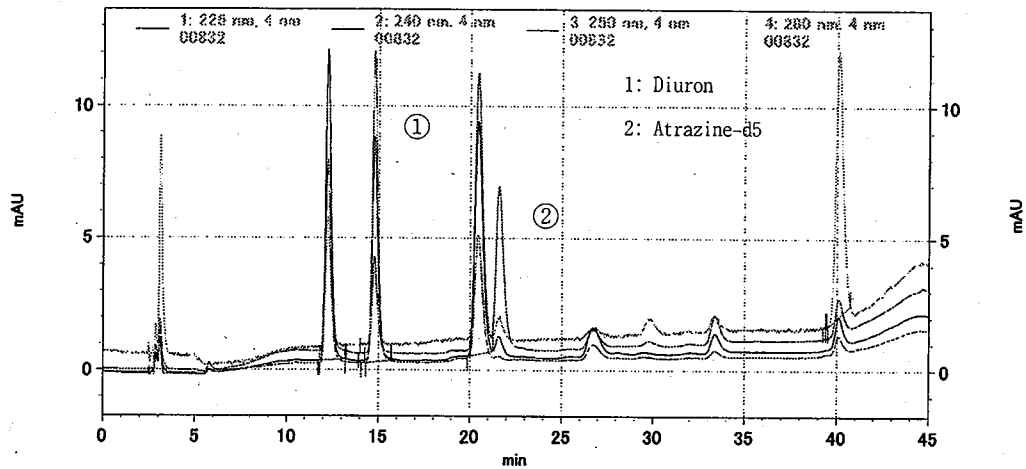


Fig. 4 HPLC chromatogram of 2.0 mg/l standard sample

3. 3 調査地点の底質の概要

調査地点の位置と泥温・含水率・強熱減量の測定結果を Table 3 にまとめた。また、漁港 A (測定点①) と環境基準点 C (測定点④) については、それぞれ 3 点の調査地点を設け、より詳しい調査を行った。地点には港の奥から abc の記号を付けた。(Fig. 5) その結果、漁港 A (測定点①) と環境基準点 C (測定点④) では、含水率・強熱減量ともに奥の方が高い傾向が見られた。このことは、奥の方が海水の交換が悪く、有機物が堆積しやすいためと考えられる^{15,16)}。その他の地点では、明らかな傾向は見られなかった。

3. 4 調査結果

調査の結果、調査物質 Irgarol, M1, Diuron すべてを検出した。調査期間中の分析結果を Table 4 に示す。

THOMAS らがイギリス周辺の海域で行った調査結果¹⁷⁾では、diuron はほとんど検出されず、Irgarol が 10ng/g ~ 110ng/g, M1 が 0.4ng/g ~ 5.7ng/g の範囲で検出された。また、Albanis らがギリシャ周辺の海域で行った調査結果¹⁸⁾では、Irgarol が 3 ng/g ~ 690ng/g の範囲で検出されている。これらの値に比べると、今回の調査結果の値は、低い値となった。

調査期間中の分析結果から最も検出率が高かったのは M1 で、底質のサンプル 34 のうち 82.3% にあたる 28 のサンプルから M1 を検出した。次に高かったのが Diuron で 73.5%, Irgarol は 67.6% だった。

前報¹³⁾で報告した、2004 年度の海水における各物質の検出率では、Diuron が 52.0%, M1 が 4.8%, Irgarol が検出せずだったのに比べると、はるかに高い値となった。

2002 年から 2005 年の調査期間の濃度の推移を見ると、海域の環境基準点では、上昇する地点と横ばいの地点とに分かれた。近くに発生源になると考えられる造船施設のある環境基準点 A (測定点②) は、年々上昇する傾向

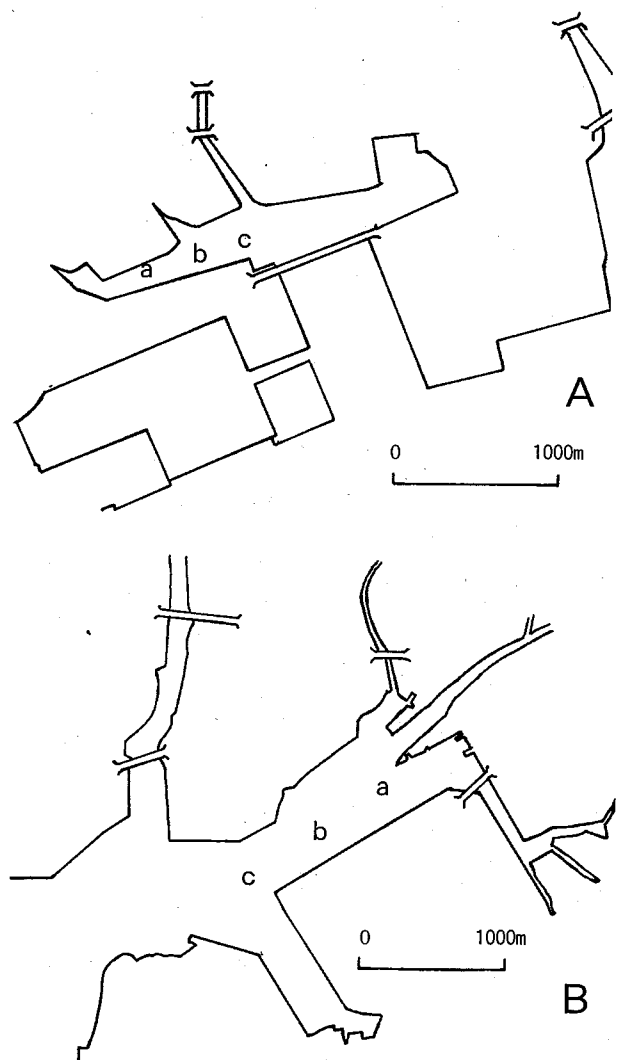


Fig. 5 Map of sampling sites of station ① and ④
A: station ① B: station ④

Table 4 Analytical results

Survey point		2002.07.30			2003.08.25			2004.08.24			2005.11.14		
		Irgarol	M1	Diuron	Irgarol	M1	Diuron	Irgarol	M1	Diuron	Irgarol	M1	Diuron
①	a	---	---	---	---	---	---	1	2	13	4	7	25
	b	ND	ND	6	ND	2	10	1	1	9	3	7	16
	c	---	---	---	---	---	---	ND	ND	4	ND	2	5
②		ND	1	ND	ND	2	ND	ND	ND	8	ND	4	11
③		ND	ND	5	2	ND	8	1	ND	6	3	2	6
④	a	---	---	---	---	---	---	---	---	---	4	9	10
	b	* ¹ ₃	* ¹ ₄	* ¹ ₈	* ² ₃	* ² ₅	* ² ₁₀	* ³ ₃	* ³ ₄	* ³ ₁₀	3	4	11
	c	---	---	---	---	---	---	---	---	---	3	3	ND
⑤		2	6	21	2	6	15	15	3	52	28	7	73
⑥		---	---	---	* ² ₃	* ² ₃	* ² _{ND}	* ³ ₃	* ³ ₃	* ³ _{ND}	3	4	ND
⑦		ND	9	20	---	---	---	ND	2	17	---	---	---
⑧		---	---	---	* ² ₄	* ² ₄	* ² _{ND}	* ³ ₄	* ³ ₄	* ³ _{ND}	* ⁴ ₃	* ⁴ ₄	* ⁴ _{ND}

*¹sampling date 2002.11.21 *²sampling date 2003.10.20 *³sampling date 2004.10.25 *⁴sampling date 2005.10.24

ND : not detected --- : not measured

にあり、特に Diuron において顕著だった。

一方、付近に発生源と考えられるものがない環境基準点 B (測定点③)、D (測定点⑥)、E (測定点⑧) では、値は横ばい状態であった。特に環境基準点 D (測定点⑥) と E (測定点⑧) では、Diuron が検出されておらず、広島湾北部海域の汚染の範囲がある程度限定されているものと考えられる。

漁港においては、いつも多くの船舶が停泊している漁港 A (測定点①) と、出入りするだけでほとんど船舶が停泊していない漁港 B (測定点⑦) で傾向に差が出た。漁港 A (測定点①) では、年々蓄積が進んでいるのに対し、漁港 B (測定点⑦) では、ほとんど横ばい状態であった。このことから、船舶の停泊が代替船底塗料物質の蓄積に影響していることは明らかである。

発生源がすぐ近くにあるドック前の地点では、蓄積の傾向が顕著であった。この地点では他の地点とは違い、Diuron だけでなく Irgarol の蓄積も確認された。

漁港 A (測定点①) では、各物質とも奥の調査地点の方が高い値となった。このことは、奥の方が海水の交換が悪く、蓄積しやすいためと考えられるが、底質の有機物の割合が高いことから、それらに吸着して沈殿しているとも考えられる^{15,16)}。

底質の有機物量と蓄積のし易さの関係を調べるために、強熱減量を測定したが、発生源からの距離などの他の要因もあり、明確な関係は見出せなかった。

また漁港 A (測定点①) においては、2004年と2005年に詳しい調査を行ったが、各物質ともに各調査地点で蓄

積が進んでいることが明らかとなった。

4. まとめ

調査の結果、調査物質 Irgarol, M1, Diuron すべてを検出した。

調査期間中の物質ごと、年ごとの検出率と検出した濃度の平均値は、Irgarol の2002年は検出率が33.3%で平均濃度が2.5ng/g, 2003年は71.4%と2.8ng/g, 2004年は70.0%と4.0ng/g, 2005年は81.8%と6.0ng/gであった。M1の2002年は検出率が66.6%で平均濃度が3.3ng/g, 2003年は85.7%と3.6ng/g, 2004年は70.0%と2.7ng/g, 2005年は100%と4.8ng/gであった。Diuron の2002年は検出率が83.3%で平均濃度が12.0ng/g, 2003年は50.0%と10.8ng/g, 2004年は83.3%と14.8ng/g, 2005年は72.7%と19.6ng/gであった。

検出率は、各物質とも明確な傾向は見られなかった。また平均濃度は、各物質とも上昇する傾向が見られた。特に Diuron は、3物質の内でも最も値が高く、蓄積が進んでいると考えられた。

調査地点の濃度が、港とドックで高く、海域の環境基準点で低かったことから、発生源は漁港とドックと考えられた。

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。今回の調査で検出された物質とその検出範囲は、Irgarol

1 ng/g ~ 28 ng/g, M1 1 ng/g ~ 9 ng/g, Diuron 4 ng/g ~ 73 ng/g であり, これらは, イギリスやギリシャ周辺の海域で行なわれた調査結果と比べると, M1ではほぼ同程度, Irgarolではかなり低い値, Diuronでは高い値となった。検出された物質の濃度の差は, 船舶に使われている塗料の違いが影響しているものと考えられる。

小林らによるウニ受精卵発生への影響の研究¹⁹⁾によると, 有機スズ化合物の代替として使われている防汚剤の中には, Irgarolのように有機スズ化合物とほぼ同等の影響を及ぼすものがある。今後は, さらに他の物質と合わせて推移を見守って行く必要があると考えている。

謝 辞

本研究は, 2002~2004年度広島市衛生研究所の調査研究の一環として実施した。調査期間中, 試料サンプリング等で本調査に御協力いただいた関係者各位に深く感謝いたします。

要 約

有機スズ剤の規制強化により, 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。広島市衛生研究所では, 2002年度から広島湾北部の漁港, 海域の環境基準点及びドックにおいて, 底質中の代替船底防汚剤の濃度を調査した。

その結果, 漁港, 海域の環境基準点, ドックの底質から Irgarol, M1 (Irgarolの分解物), Diuronが検出された。調査期間中の物質ごと, 年ごとの検出率と検出した濃度の平均値は, Irgarolの2002年は検出率が33.3%で平均濃度が2.5 ng/g, 2003年は71.4%と2.8 ng/g, 2004年は70.0%と4.0 ng/g, 2005年は81.8%と6.0 ng/gであった。M1の2002年は検出率が66.6%で平均濃度が3.3 ng/g, 2003年は85.7%と3.6 ng/g, 2004年は70.0%と2.7 ng/g, 2005年は100%と4.8 ng/gであった。Diuronの2002年は検出率が83.3%で平均濃度が12.0 ng/g, 2003年は50.0%と10.8 ng/g, 2004年は83.3%と14.8 ng/g, 2005年は72.7%と19.6 ng/gであった。

検出率は, 各物質とも明確な傾向は見られなかった。また平均濃度は, 各物質とも上昇する傾向が見られた。特に Diuron は, 3物質の中で最も値が高く, 蓄積が進んでいると考えられた。広島湾北部でも代替船底防汚剤による汚染が広がっていることが明らかとなった。

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) 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
- 3) <http://www.toryo.or.jp/>
- 4) Thomas, K.V., Fileman, T.W., Readman, J.W. and Waldoock, M.: Antifouling Paint Booster Biocides in the UK Coastal Environment and Potential Risks of Biological Effects. *Marine Pollution Bulletin*, **42**, 677-688 (2001)
- 5) Toth, S., Slooten, K.B., Spack, L., de Alencastro, L.F. and Tarradellas, J.: Irgarol 1051 an Antifouling Compound in Freshwater, Sediment, and Biota of Lake Geneva. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, **57**, 426-433 (1996)
- 6) Tolosa, I., Readman, J.W., Blaevoet, A., Ghilini, S., Bartocci, J. and Horvat, M.: Cotamination of Mediterranean Coastal Waters by Organotins and Irgarol 1051 Used in Antifouling Paints. *Marine Pollution Bulletin*, **32**, 335-341 (1996)
- 7) Tolosa, I. and Readman, J.W.: Simultaneous analysis of the antifouling agents: tributyltin, triphenyltin and Irgarol 1015 in marina water samples. *Analytica Chimica Acta*, **335**, 267-274 (1996)
- 8) Biselli, S., Bester, K., Huhnerfuss, H. and Fent, K.: Concentrations of the Antifouling Compound Irgarol 1051 and of Organotins in Water and Sediments of German North and Baltic Sea Marinas. *Marine Pollution Bulletin*, **40**, 233-243 (2000)
- 9) Ferrer, I. and Barcelo, D.: Identification of a new degradation product of the antifouling agent Irgarol 1051 in natural samples. *Journal of Chromatography A*, **926**, 221-228 (2001)
- 10) Steen, R.J.C.A., Leonards, P.E.G., Brinkman, U.A. Th. and Cofino, W.P.: Ultra-trace-level determination of the antifouling agent Irgarol 1051 by gas chromatography with tandem mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, **766**, 153-158 (1997)
- 11) Albanis, T.A., Lambropoulou, D.A., Sakkas, V.A. and Konstantinou, I.K.: Antifouling paint booster biocide contamination in Greek marine sediments. *Chemosphere*, **48**, 475-485 (2002)
- 12) 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
- 13) 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, *環境化学*, **16**, 201-211 (2006)

- 14) 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)
- 15) Roy, W.R. and Griffin, R.A.: Mobility of Organic Solvents in Water-Saturated Soil Materials. *Environ Geol Water Sci.*, *7*, 241-247 (1985)
- 16) Meador, J.P., Krone, C.A., Wayne Dyer, D. and Varanasi, U.: Toxicity of Sediment-Associated Tributyltin to Infaunal Invertebrates: Species Comparison and the Role of Organic Carbon. *Marine Environmental Research*, *43*, 219-241 (1997)
- 17) Thomas, K.V., Blake, S.J. and Waldock, M.J.: Anti-fouling Paint Booster Biocide Contamination in UK Marine Sediments. *Marine Pollution Bulletin*, *40*, 739-745 (2000)
- 18) Kobayashi, N. and Okamura, H.: Effects of new antifouling compounds on the development of sea urchin. *Marine Pollution Bulletin*, *44*, 748-751 (2002)