



底質コアサンプル中の船底防汚剤分布

函館ワークショップ
2009年11月5・6日
函館 花びしホテル

広島市衛生研究所
常政 典貴

研究の背景と目的

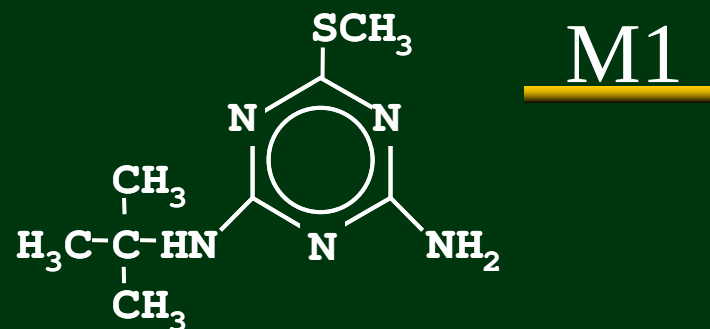
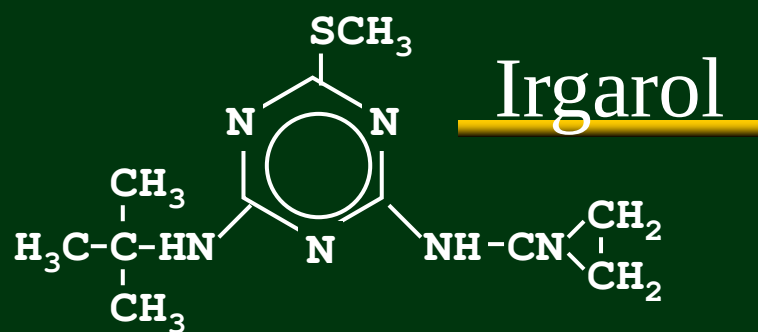
- ・ 有機スズ化合物は、高い環境残留性、毒性及び生物蓄積性から使用が禁止されている。
- ・ 有機スズ化合物に代わる代替物質の研究が行われ、現在はそれらが使われている。
- ・ 代替物質の残留性を明らかにするためのデータが十分ではない。
- ・ 底質コアサンプル中に含まれる防汚剤の蓄積量を測定し、堆積後の分布を明らかにする。

底質コアサンプル中の船底防汚剤分布

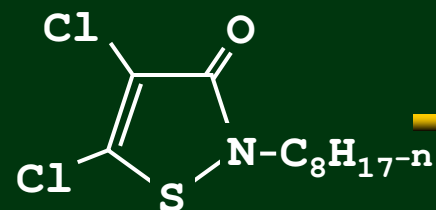
2.1 試薬及び実験材料

- ・分析する防汚剤は、Irgarol 1051(イルガロール)、その分解物M1、Diuron(ジウロン)、Sea-nine211(シーナイン)とした。
- ・比較のために金輪島ドック前のみ、有機スズ化合物についても分析を行った。
- ・サンプルは、五日市漁港の2本(港入り口と港の奥)と宇品漁港、海田湾中央、金輪島ドック前とした。

Structures of antifouling compounds



Diuron



Sea-Nine 211

底質コアサンプル採取地点

○
五日市漁港

○
宇品漁港

○
海田湾中央

○
金輪島ドック前



Itsukaichi fishery harbor(south)



底質コアサンプル中の船底防汚剤分布

2.2 実験機器

- ・代替防汚剤の分析には、液体クロマトグラフ質量分析計(API2000)を使用した。
- ・有機スズ化合物の分析には、ガスクロマトグラフ質量分析計を使用した。
- ・前処理には、冷却高速遠心機、遠心濃縮器の他、ロータリーエバポレータ、遠心分離機、振とう機などを使用した。

2.3 前処理の方法(代替防汚剤)

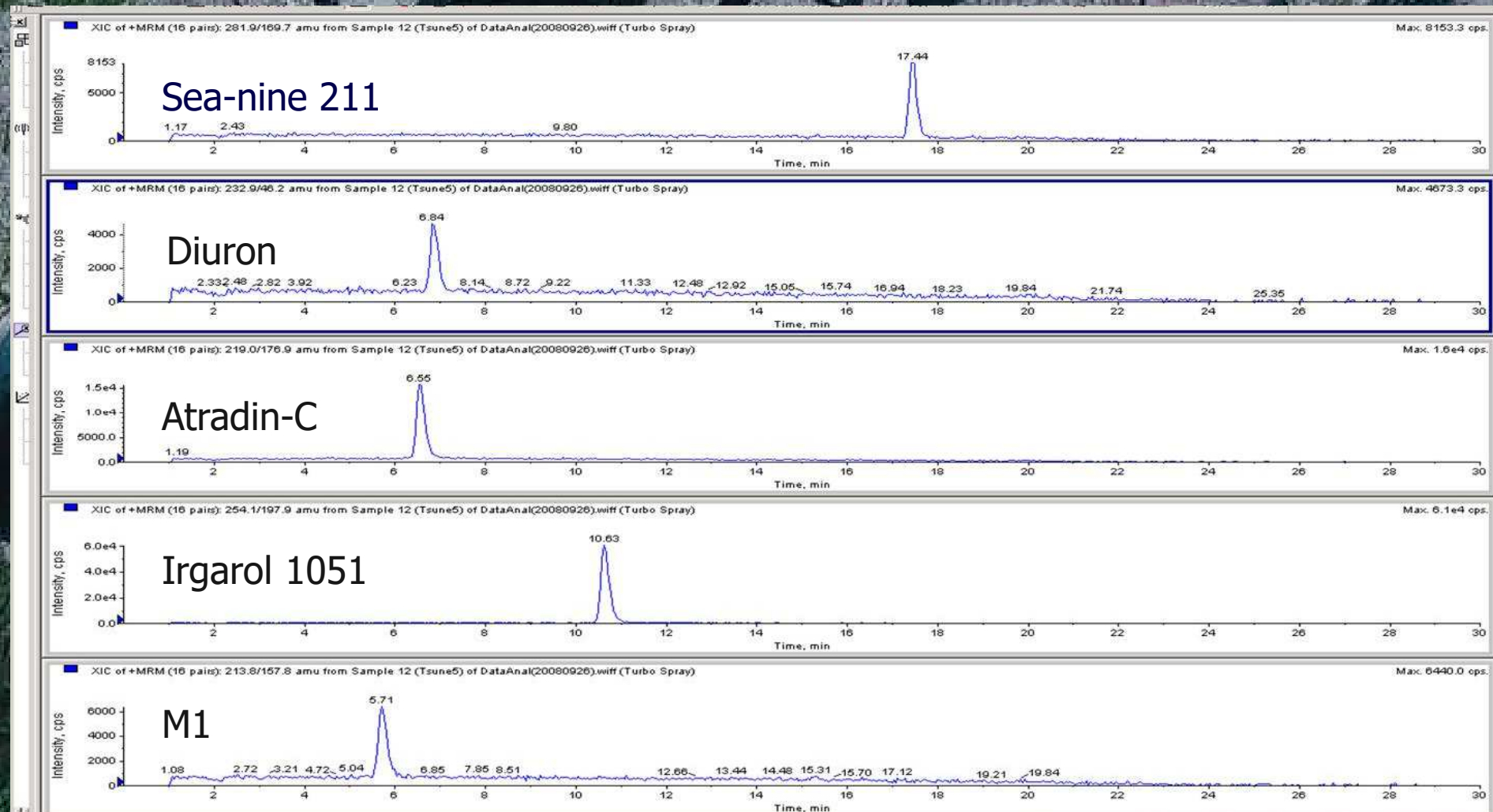
底質試料 約5gを遠心沈殿管に採る

- ← アセトニトリル 25ml
- ← 10分間振とう
- ← 3000rpmで10分間
- ← 濃縮(数mL)、蒸留水45mL添加
- ← 固相カラム SPE-GLFに通液
- ← 脱水(10°C、5000rpmで15分間)
- ← メタノール5mLで溶出、濃縮(0.5mL)
- ← 内部標準物質(Atrazine- ^{13}C メタノール溶液)添加

2.4 分析の方法

- 分析にはC30シリカ系充填剤カラムを用いた。
- 移動相には1mM酢酸アンモニウム、酢酸溶液とメタノールを用い、グラジエント分析を行った。
- イオン化法はエレクトロスプレー法を用い、陽イオン検出モード(ESI-Positive)で行った。
- モニターイオンは、Sea-nine211(282)、Diuron(233)、Irgarol 1051(254)、M1(214)とした。

有機スズ代替防汚剤の分析例



底質コアサンプル中の船底防汚剤分布

3. 結果及び考察

- ・分析対象とした4種類の化合物は、すべて検出された。
- ・特に金輪島ドック前の値が高く、イルガロール(9.1~270 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、M1(0.4~13 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、ジウロン(11~220 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、シーナイン(ND~140 $\mu\text{g}/\text{kg}$)であった。

底質コアサンプル中の船底防汚剤分布

物質名	イルガロール	M1	ジウロン	シーナイン
採取場所				
五日市漁港(入口)	7.1~25	0.2~0.5	3.9~11	ND
五日市漁港(奥)	2.4~28	ND~2.0	1.4~13	ND~0.1
宇品漁港	0.4~64	0.1~2.1	2.5~11	ND~3.3
海田湾中央	2.1~3.5	0.1~0.3	3.0~7.7	ND~0.8
金輪島ドック前	9.1~270	0.4~13	11~220	ND~140

($\mu\text{g}/\text{kg-dry}$)

検出値の比較

イルガロール

イギリス港湾 1011

ギリシア港湾 690

金輪島 270

バルト海港湾 220

大槌湾 103

スペイン港湾 57

北海の港湾 14

大阪湾 8.2

M1

金輪島 13

イギリス港湾 5.7

スペイン港湾 5.7

大阪湾 2.9

大槌湾 0.48

ジウロン

イギリス港湾 1420

大阪湾 1350

大槌湾 534

金輪島 220

シーナイン

大槌湾 145

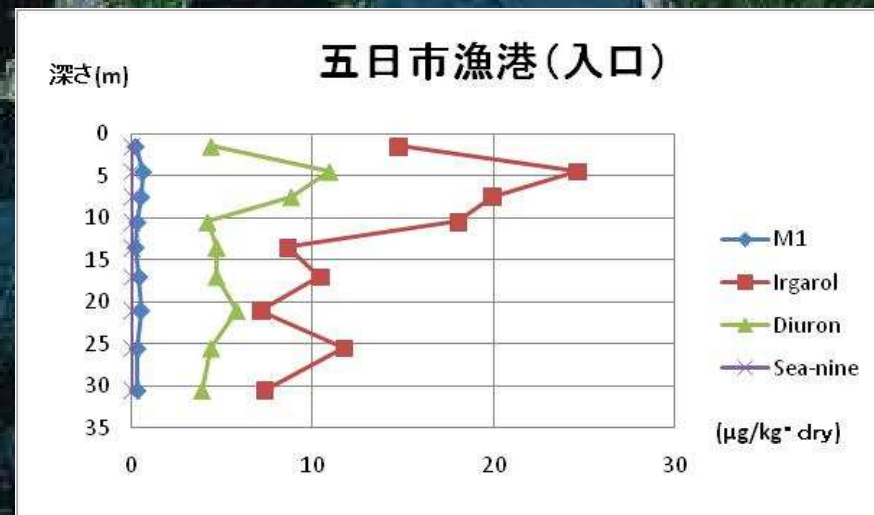
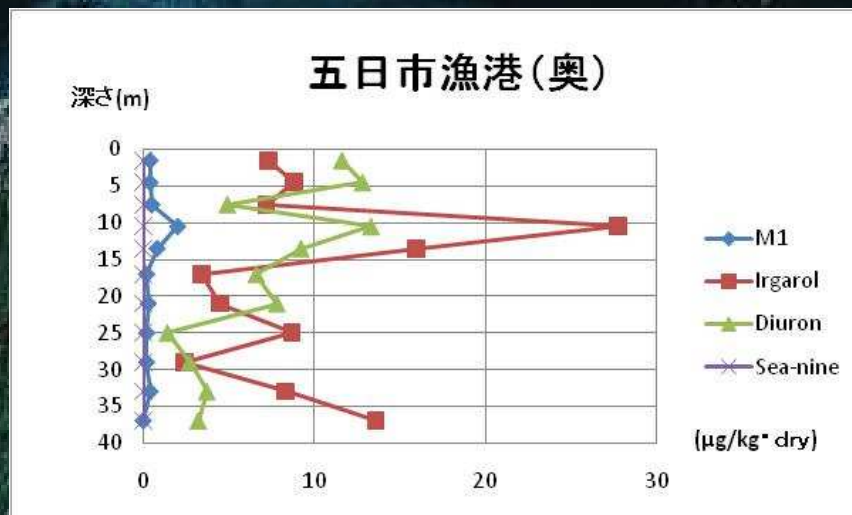
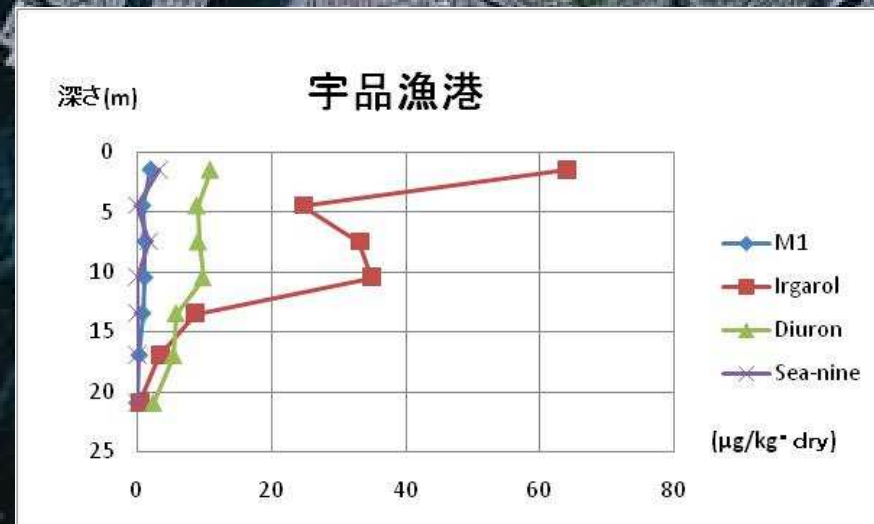
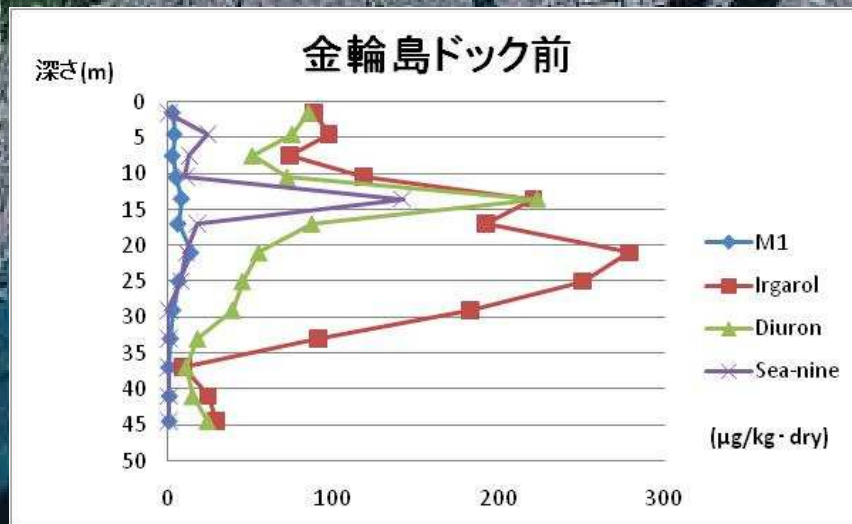
金輪島 140

大阪湾 2.4

タイ港湾 0.09

($\mu\text{g/kg-dry}$)

深度別濃度分布(代替船底防汚剤)

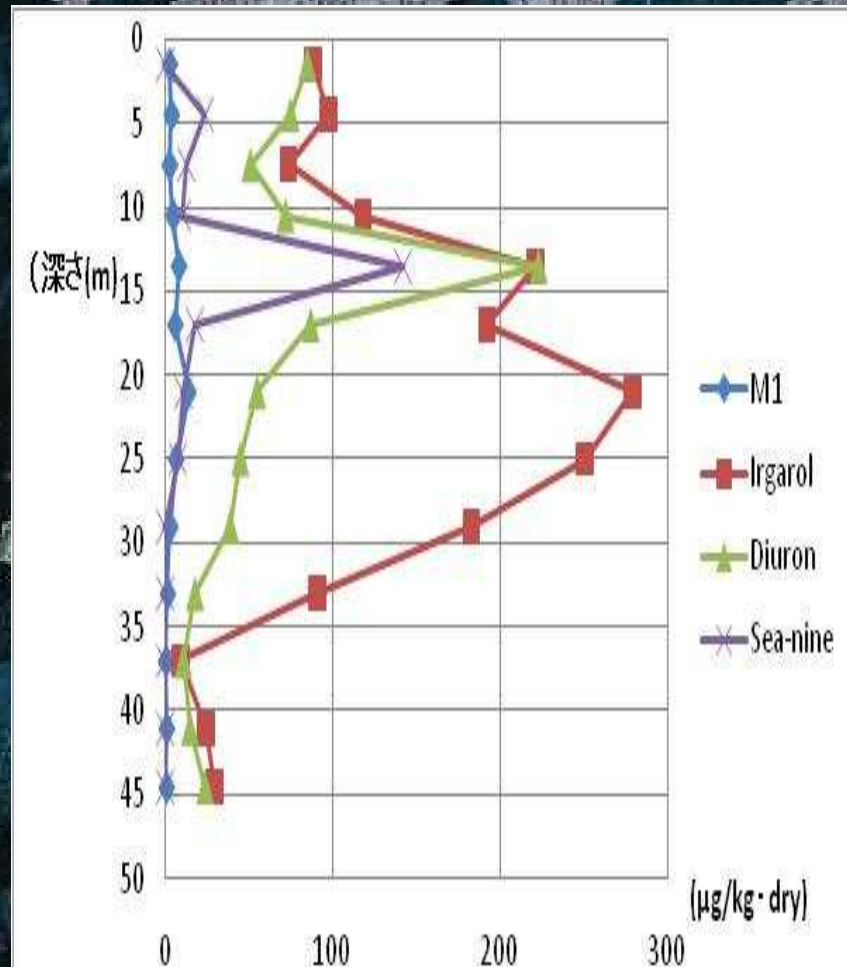


金輪島 Dock 前の分析結果 (代替船底防汚剤)

Sample No. Depth(cm) 堆積年(year)

1	0 - 3	2004.7
2	3 - 6	2003.5
3	6 - 9	2002.3
4	9 - 12	2001.2
5	12 - 15	2000.1
6	15 - 19	1998.5
7	19 - 23	1996.8
8	23 - 27	1995.1
9	27 - 31	1993.2
10	31 - 35	1990.7
11	35 - 39	1985.5
12	39 - 43	1980.4
13	43 - 46	1975.8

深さ別濃度分布 (代替船底防汚剤)

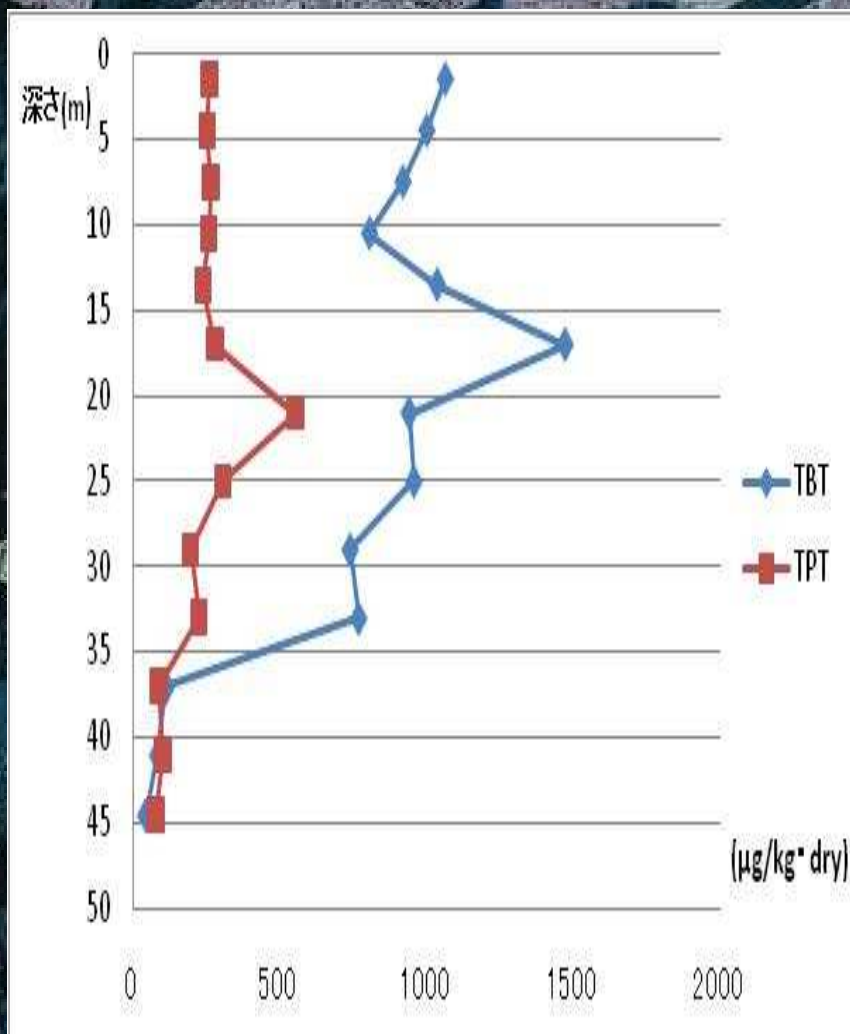


金輪島 Dock 前の分析結果 (有機スズ化合物)

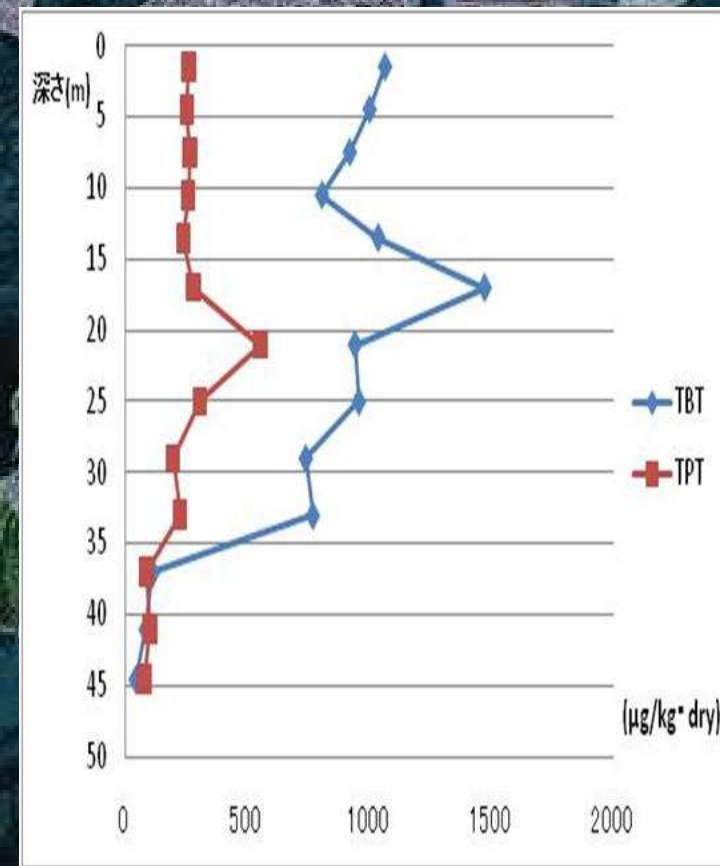
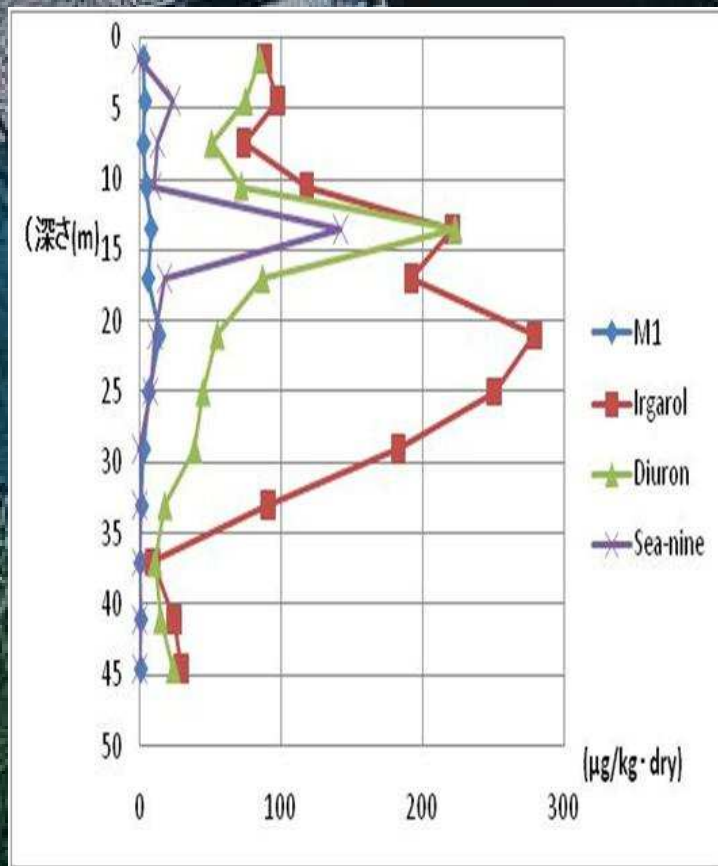
Sample No. Depth(cm) 堆積年(year)

1	0 - 3	2004.7
2	3 - 6	2003.5
3	6 - 9	2002.3
4	9 - 12	2001.2
5	12 - 15	2000.1
6	15 - 19	1998.5
7	19 - 23	1996.8
8	23 - 27	1995.1
9	27 - 31	1993.2
10	31 - 35	1990.7
11	35 - 39	1985.5
12	39 - 43	1980.4
13	43 - 46	1975.8

深さ別濃度分布(有機スズ化合物)



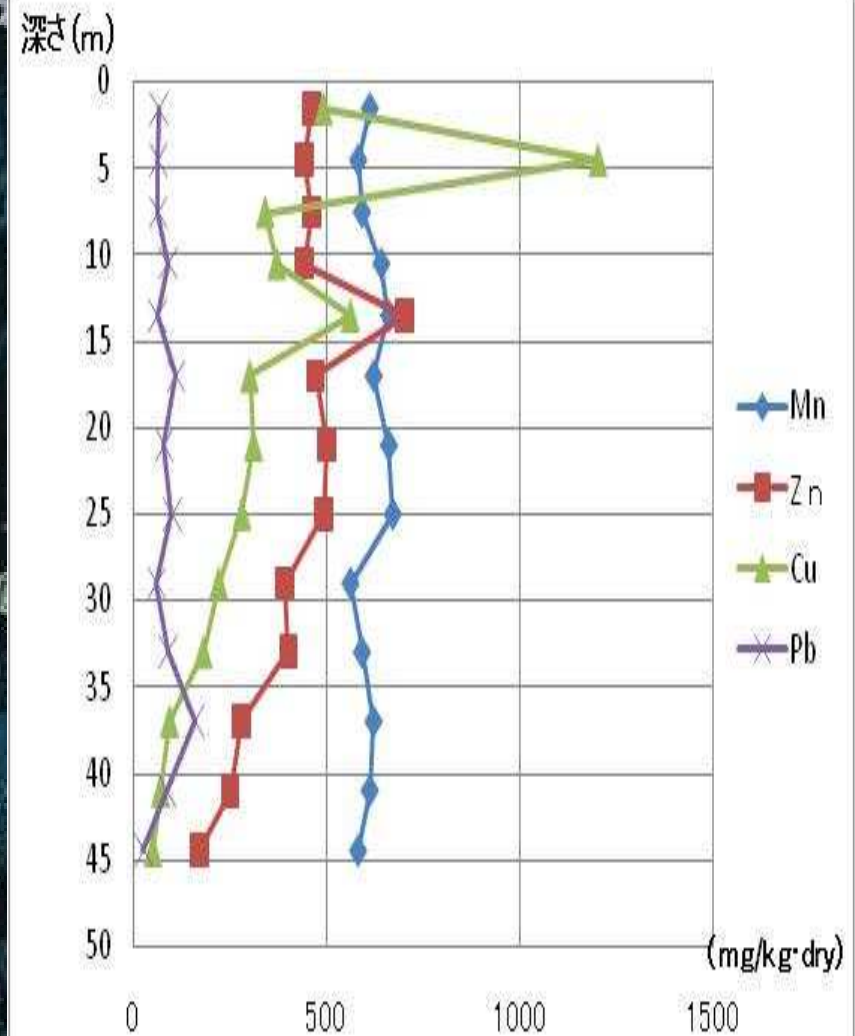
代替防汚剤・有機スズ化合物の深さ別分布



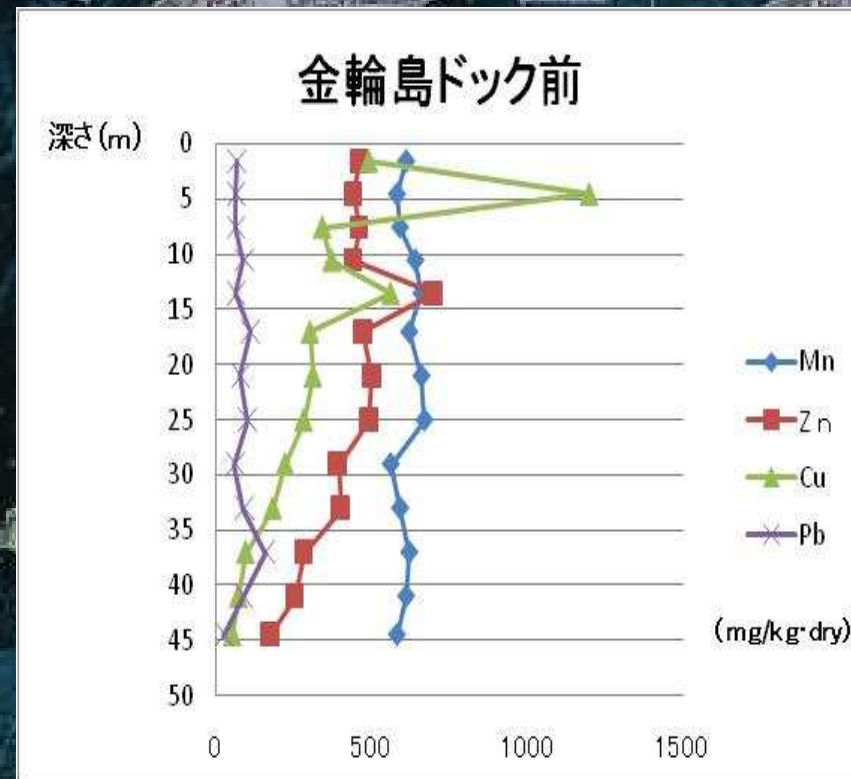
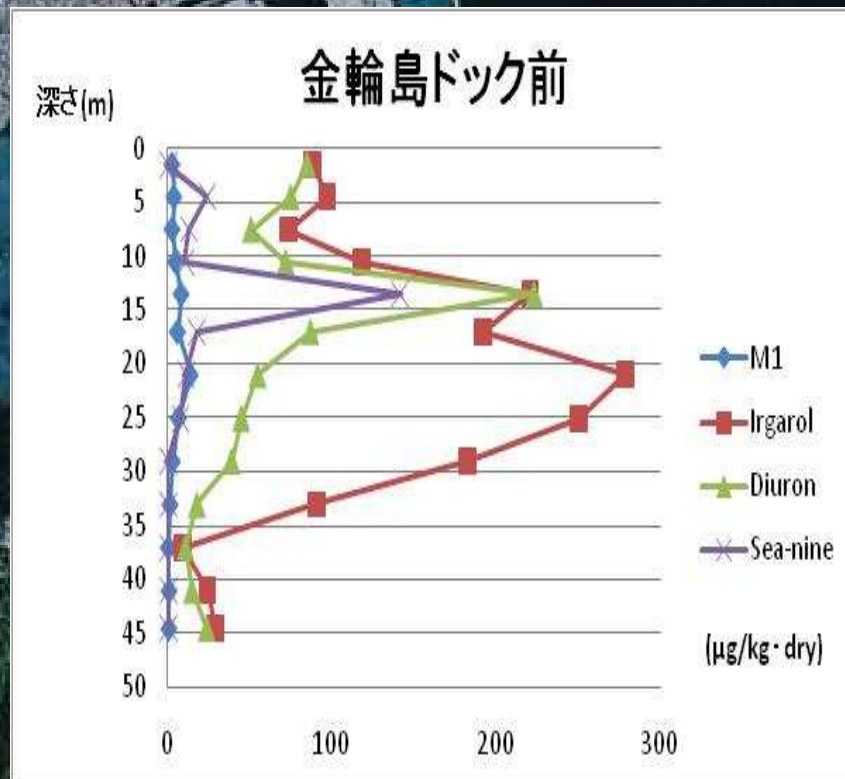
金輪島ドック前の分析結果（重金属）

深さ別濃度分布（重金属）

Sample No.	Depth(cm)	堆積年(year)
1	0 - 3	2004.7
2	3 - 6	2003.5
3	6 - 9	2002.3
4	9 - 12	2001.2
5	12 - 15	2000.1
6	15 - 19	1998.5
7	19 - 23	1996.8
8	23 - 27	1995.1
9	27 - 31	1993.2
10	31 - 35	1990.7
11	35 - 39	1985.5
12	39 - 43	1980.4
13	43 - 46	1975.8



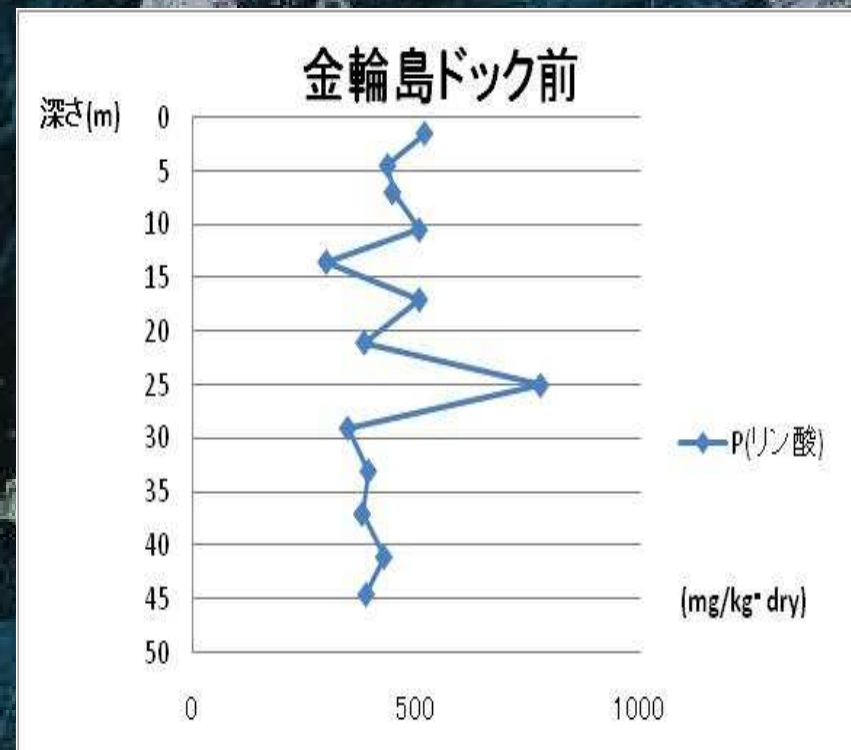
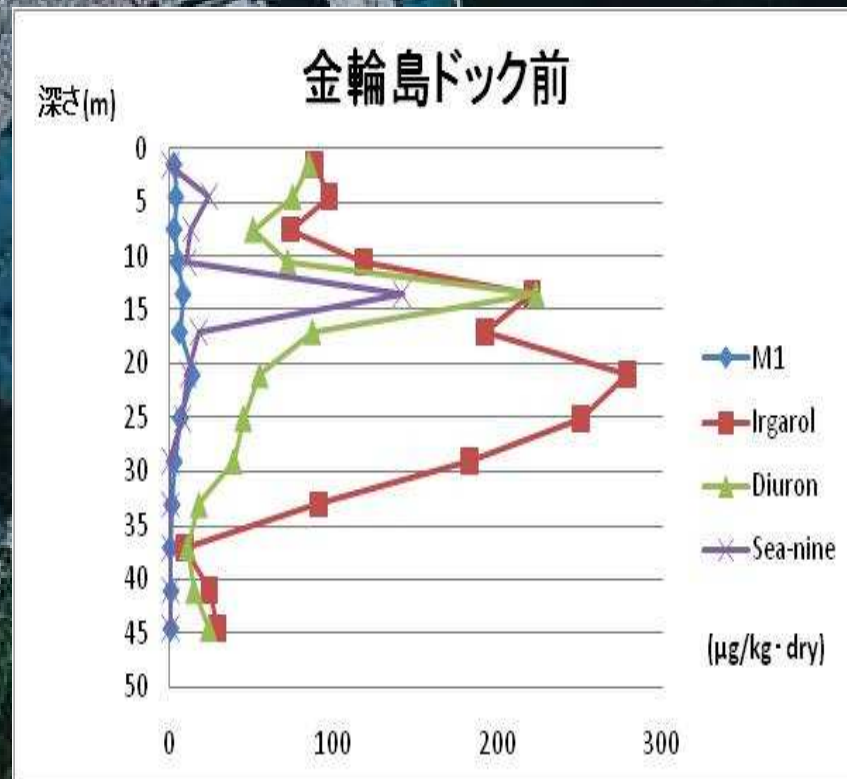
防汚剤・重金属の深さ別分布



まとめ

- ・分析対象としたイルガロール、M1、ジウロン、シーナインのすべてを検出した。
- ・検出された濃度は、これまで文献などに報告された中でも高い値であり、特にシーナインは高い値であった。
- ・各物質とも、表層よりも深い層で最も高い値となった。
- ・重金属の分析を行ったが、防汚剤の堆積後の動きについては、明確な結果は得られなかった。

防汚剤・リン酸の深さ別分布

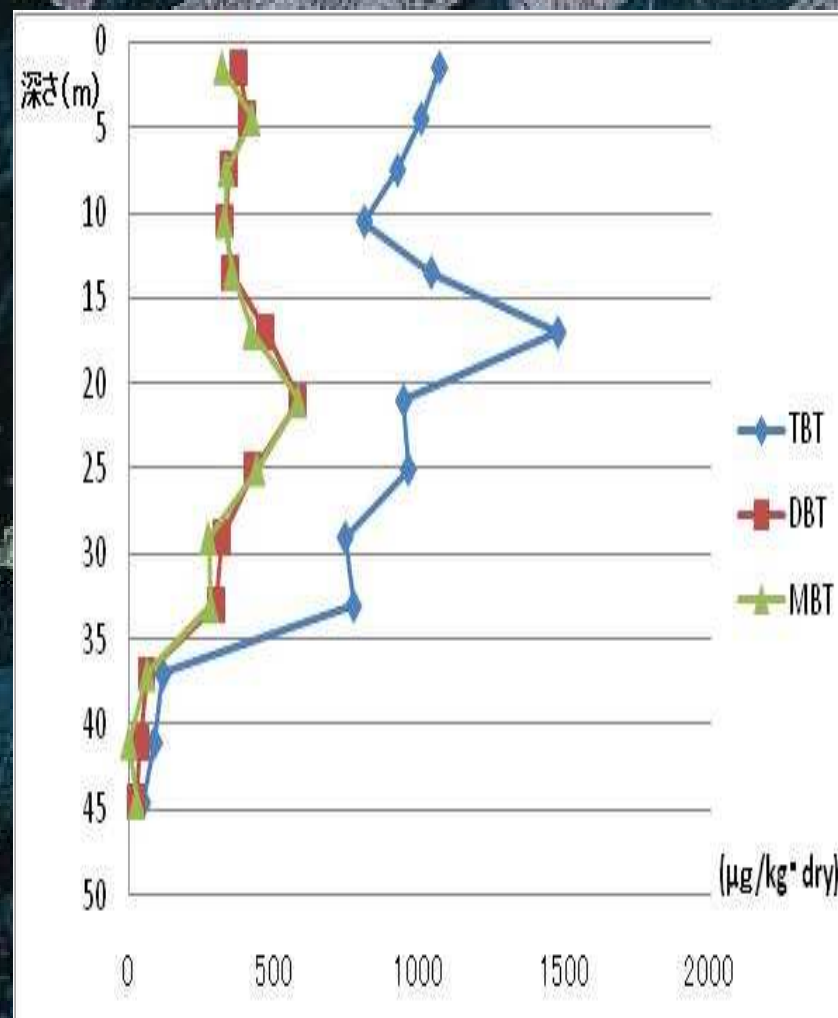


金輪島 Dock 前の分析結果 (有機スズ化合物)

Sample No. Depth(cm) 堆積年(year)

1	0 - 3	2004.7
2	3 - 6	2003.5
3	6 - 9	2002.3
4	9 - 12	2001.2
5	12 - 15	2000.1
6	15 - 19	1998.5
7	19 - 23	1996.8
8	23 - 27	1995.1
9	27 - 31	1993.2
10	31 - 35	1990.7
11	35 - 39	1985.5
12	39 - 43	1980.4
13	43 - 46	1975.8

深さ別濃度分布(ブチルスズ化合物)

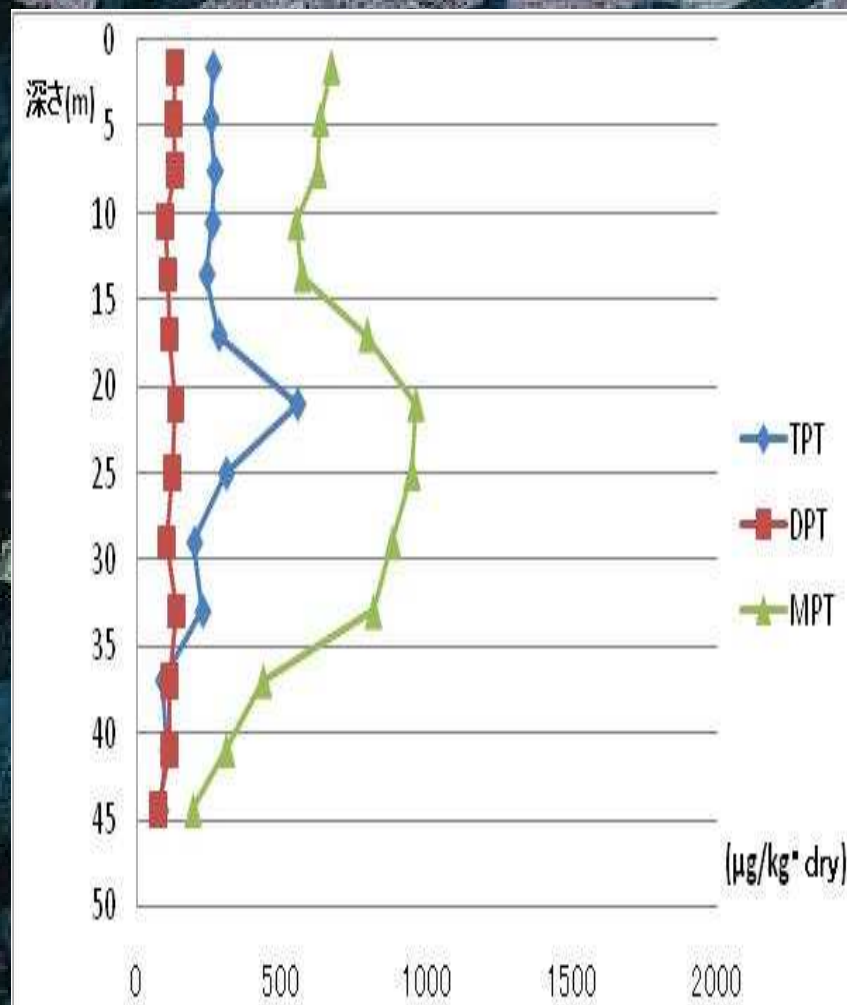


金輪島ドック前の分析結果（有機スズ化合物）

Sample No. Depth(cm) 堆積年(year)

1	0 - 3	2004.7
2	3 - 6	2003.5
3	6 - 9	2002.3
4	9 - 12	2001.2
5	12 - 15	2000.1
6	15 - 19	1998.5
7	19 - 23	1996.8
8	23 - 27	1995.1
9	27 - 31	1993.2
10	31 - 35	1990.7
11	35 - 39	1985.5
12	39 - 43	1980.4
13	43 - 46	1975.8

深さ別濃度分布(フェニルスズ化合物)

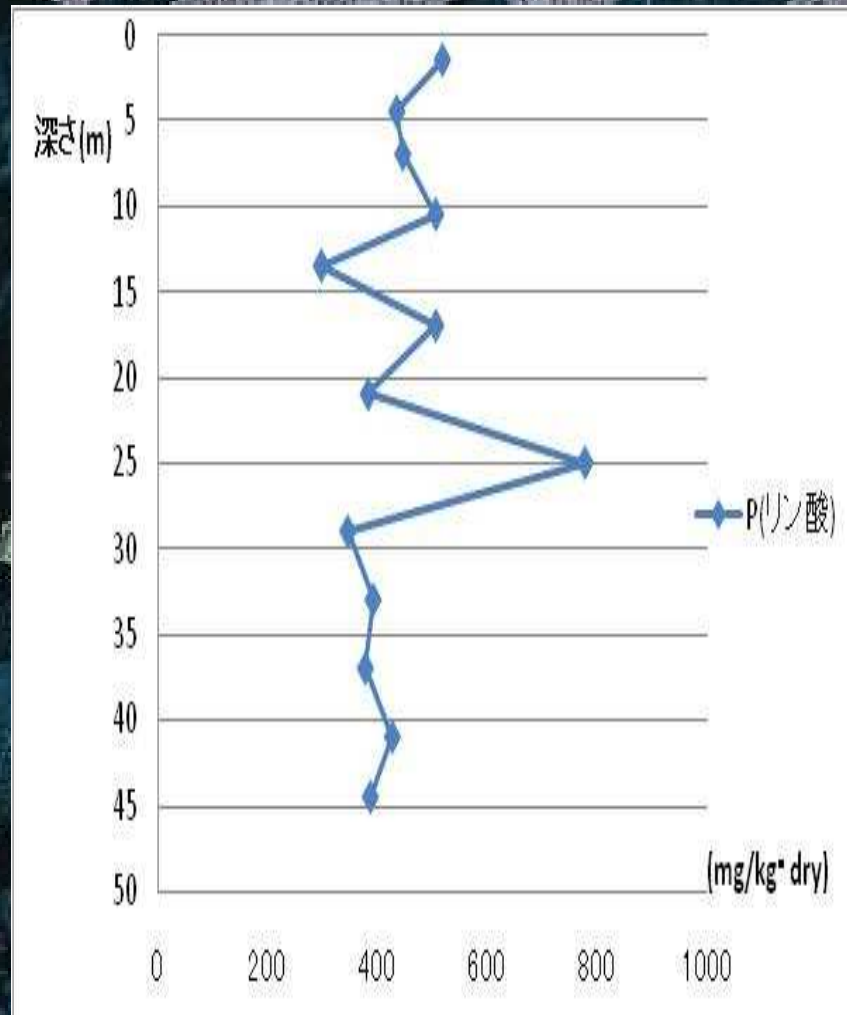


金輪島ドック前の分析結果（リン）

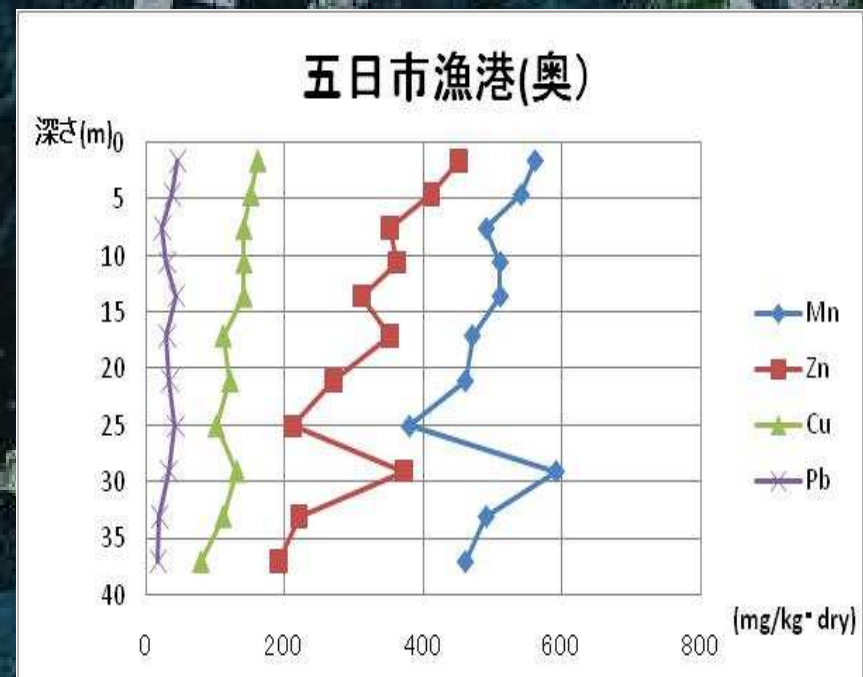
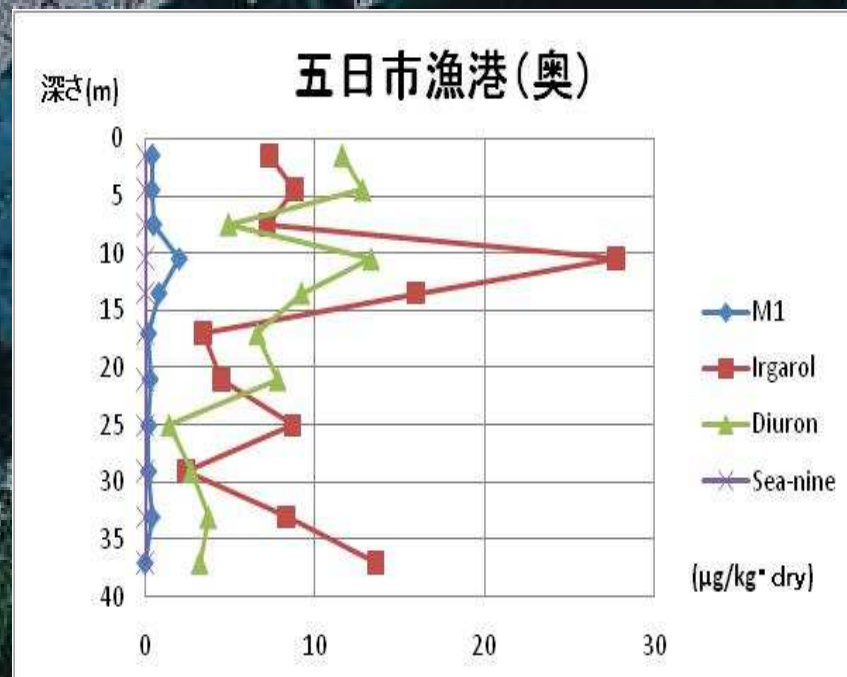
Sample No. Depth(cm) 堆積年(year)

1	0 - 3	2004.7
2	3 - 6	2003.5
3	6 - 9	2002.3
4	9 - 12	2001.2
5	12 - 15	2000.1
6	15 - 19	1998.5
7	19 - 23	1996.8
8	23 - 27	1995.1
9	27 - 31	1993.2
10	31 - 35	1990.7
11	35 - 39	1985.5
12	39 - 43	1980.4
13	43 - 46	1975.8

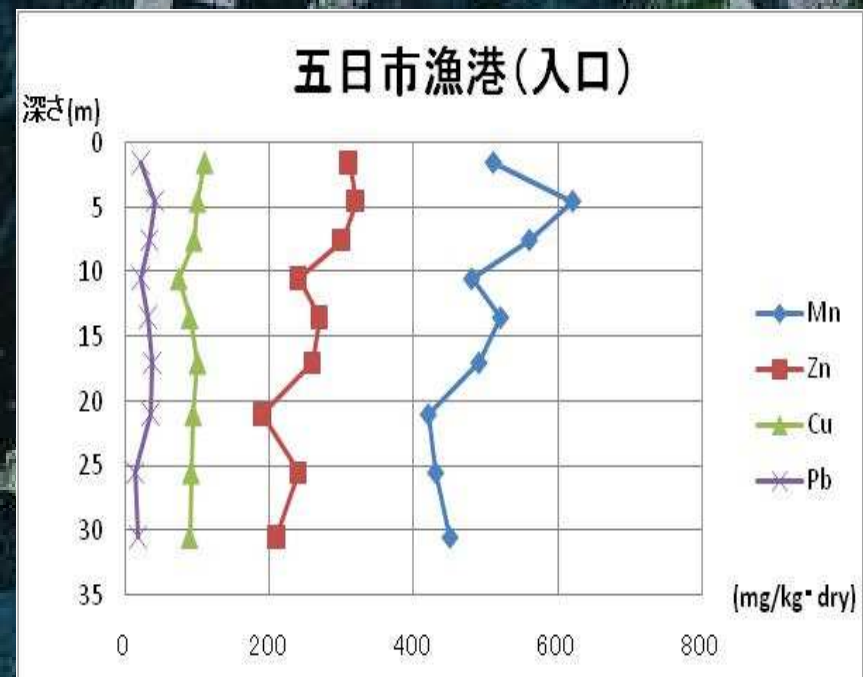
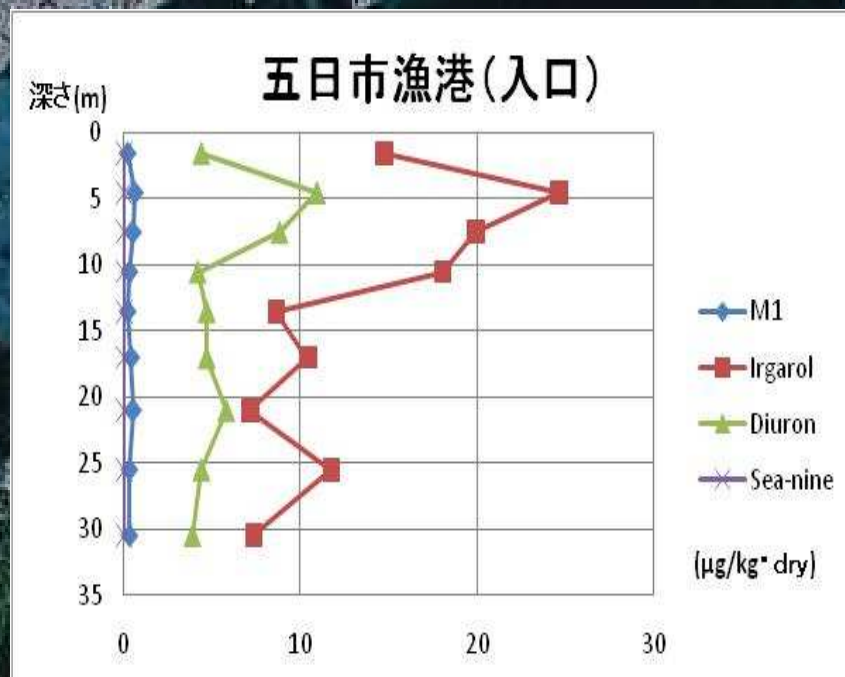
深さ別濃度分布(リン酸)



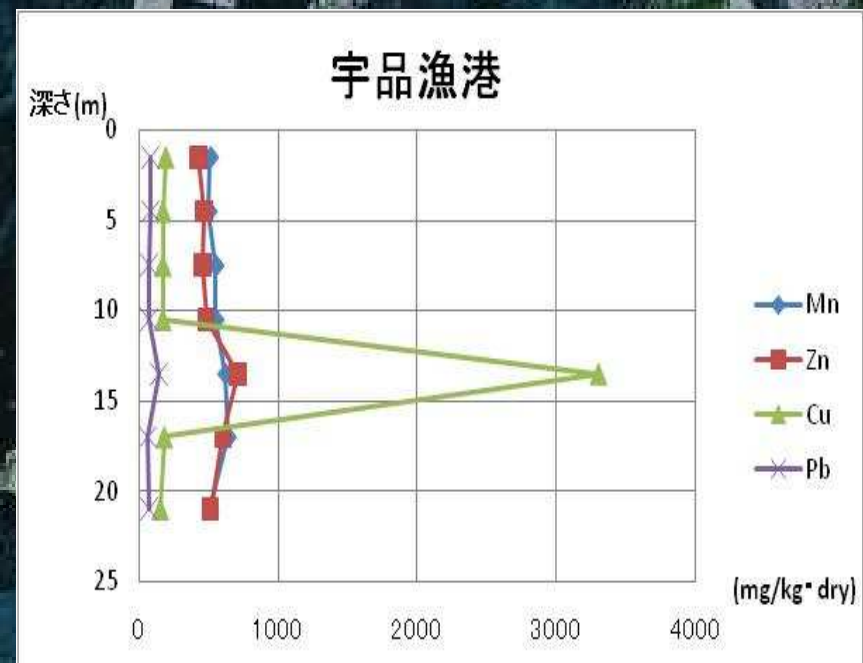
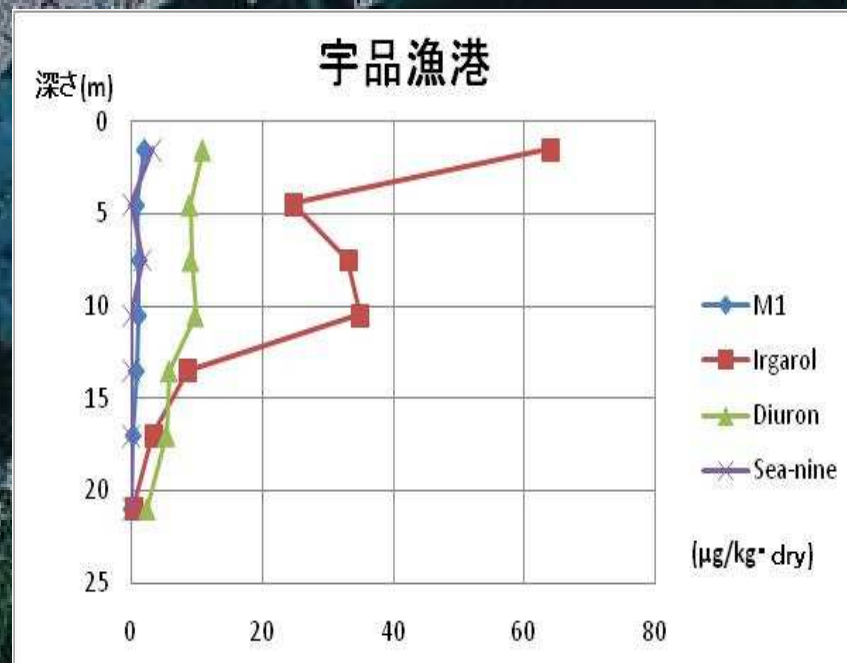
防汚剤・重金属の深さ別分布



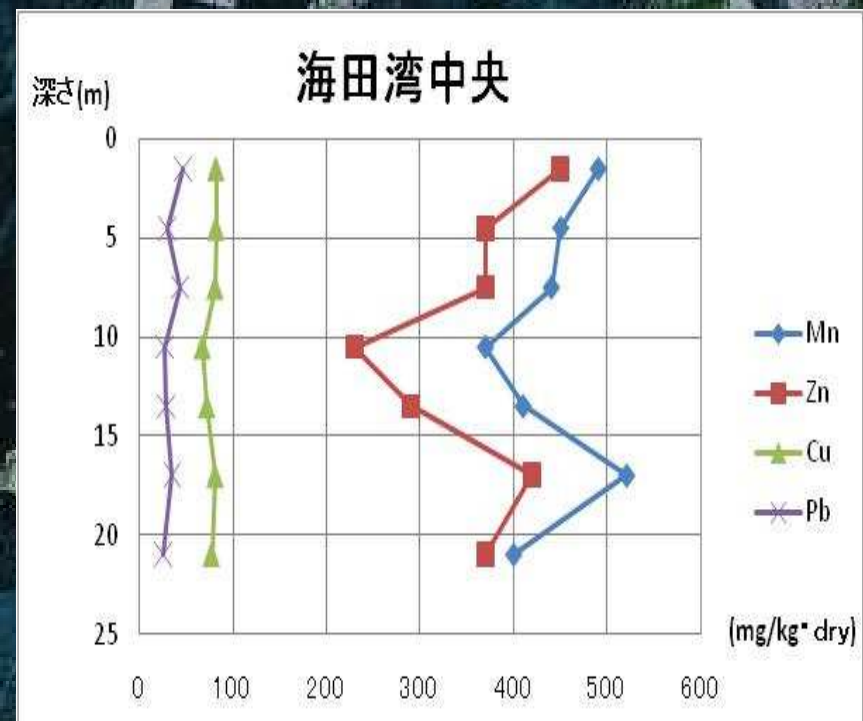
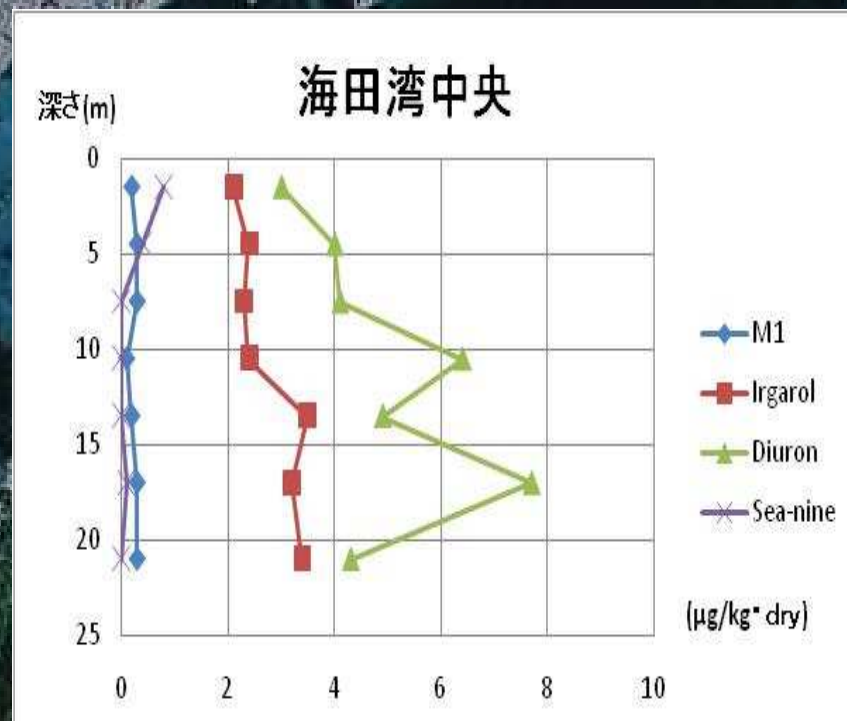
防汚剤・重金属の深さ別分布



防汚剤・重金属の深さ別分布



防汚剤・重金属の深さ別分布



Structures of antifouling compounds

