

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510066

研究課題名(和文) 地方の漁港底質に高濃度蓄積する有機スズ化合物および代替塗料の現状調査

研究課題名(英文) Investigation of sediment contaminated with high concentration level of organic tin compounds and alternate antifouling paint in local fishing ports

研究代表者

高尾 雄二 (TAKAO YUJI)

長崎大学・大学院生産科学研究科・准教授

研究者番号：20206709

研究成果の概要(和文)：九州北部、韓国南部、関東地域(千葉県および神奈川県)、東北東岸、沖縄本島、北海道南西部の6地域において、それぞれ40～60カ所の地方漁港の底質を採取し、それに含まれる有機スズ化合物濃度を調査した。その結果、どの地域においても、漁船の船底塗料を塗り直す設備のある漁港の底質の濃度は、設備のない漁港のそれと比較して高いことを見出した。この濃度は、過去に報告のある中でもまれに見る非常に高濃度に分類される。一方、代替塗料については前処理および分析法を開発し、いくつかの環境試料から銅ピリチオンが検出された。

研究成果の概要(英文)：Concentration level of organic tin compounds in sediment was investigated at local fishing ports of northern part of Kyushu, southern part of Korea, Kanto region, east coast of Tohoku, main island of Okinawa, and southwest area of Hokkaido. It was found out that the concentration of sediment in the port equipped with repaint facility was higher than the sediment in the other port without the facility at every area. The concentration level was divided into the high pollution level in the previous reports. The copper pyrithione, which was the main element of alternate antifouling paint, was detected from the environmental samples in the local fishing port.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：環境分析化学

科研費の分科・細目：環境学・放射線・化学物質影響科学

キーワード：有機スズ化合物、漁港、塗装設備、船底塗料、トリブチルスズ

1. 研究開始当初の背景

開始当初時、九州北部(長崎県、佐賀県、福岡県、大分県、熊本県)の沿岸域の底質中の有機スズ化合物濃度を測定した。その結果、河口域や海岸域などでは、底質中の濃度は非常に低いが、工業地帯、造船・修船所、港湾の底質では高濃度であった。ところで、当時、漁港に着目してサンプリング・分析を進めて

いたところ、郊外の小規模な漁港であっても非常に高濃度な底質が存在することがわかった。その濃度は、平成16年度の環境省の全国一斉調査(62箇所)の平均値(N.D.を0として算出)が0.023 µg/g-dryのTBT濃度であったのに対して、数µg/g-dryであった。また、漁港40箇所を調査した結果、漁港内の塗装塗り直し設備の有無が、底質中の有機スズ濃

度と非常に相関が高いことを示した。さらに、漁港の登録船籍数には相関がないことを示した。すなわち、当時、得られた情報が示していることは、漁港の塗装塗り直し設備で古い塗装を剥ぎ落とす際に発生する塗装の削りカスが汚染源である。ところで、我々が調査した範囲は、九州北部のみと局所的であった。従って、このような汚染の現状が全国各地で起こっているのか、さらに海外の実情はどうなっているのかを調査する必要性があった。一方、このようなタイプの汚染が全国規模であるならば、近年、有機スズの代替品として船底塗料に含まれている種々の化学物質（ジンクピリチオン、銅ピリチオン、イルガロール、シーナインなど）による汚染も、同様のパターンで進行中と予測される。ところが、これら新規代替物質は、物理的に不安定などの理由のため、微量分析が困難であり、現在、多くの研究者が分析前処理法および分析法を検討中の段階である。申請者は、これらの新規分析手法の開発および現場の状況把握も目的の1つとした。

2. 研究の目的

本研究の目的は、塗装塗り直し設備を有する漁港が有機スズ汚染源であるかを全国調査で明らかにする。また、国外でも同様な例があるかを明らかにする。さらに、同様の汚染パターンが、新規代替化学物質においても確認されるのかを明らかにする。

3. 研究の方法

漁港底質は、1地域につき30~60程度の漁港を数日間で訪れ採泥器を用いて採取した。漁港では、底質の採取と同時に、塗装塗り直し作業の有無やそのための設備の有無や使用状況などを調査し記録した。採取した底質は、研究室に持ち帰り約2週間程度風乾後、1mmメッシュのふるいにかけて分析を行った。有機スズ化合物の分析は、風乾底質5gにサロゲートとして重水素化体の各有機スズ化合物およびアスコルビン酸を添加後、メタノール/酢酸エチル混合溶媒および酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒で抽出し、テトラエチル硼酸ナトリウムで誘導体化反応を行った。その後、アルカリ分解、補記酸抽出を行い、フロリジルカラムクリーンナップ、濃縮を行い、GC/MSによる分析を行った。

4. 研究成果

図1~4には、関東地域(千葉県および三浦半島)、韓国南部地域、東北東岸地域、沖縄本島における漁港の有機スズ化合物濃度を棒グラフで表した結果を示す。図から明らかのように、いずれの地域においても有機スズ化合物濃度の偏りは見られなかった。すなわち、有機スズ化合物が高い濃度の漁港ばかり

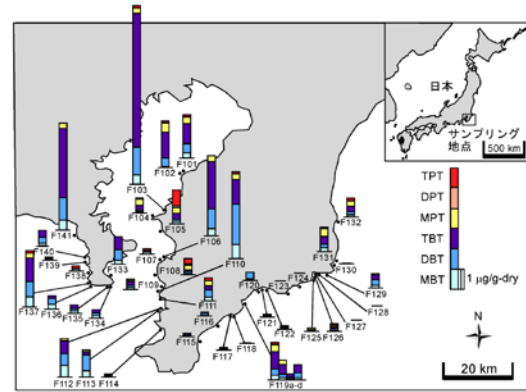


図1 関東地域の漁港底質中の有機スズ化合物濃度

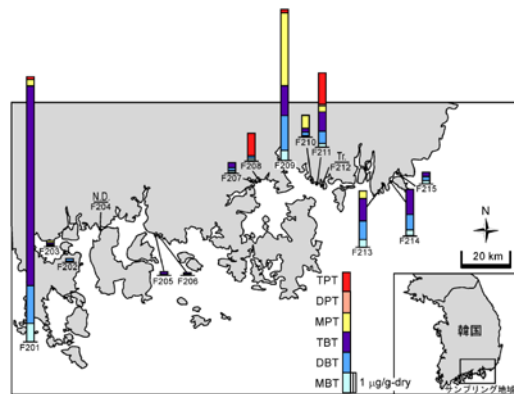


図2 韓国南部地域の漁港底質中の有機スズ化合物濃度

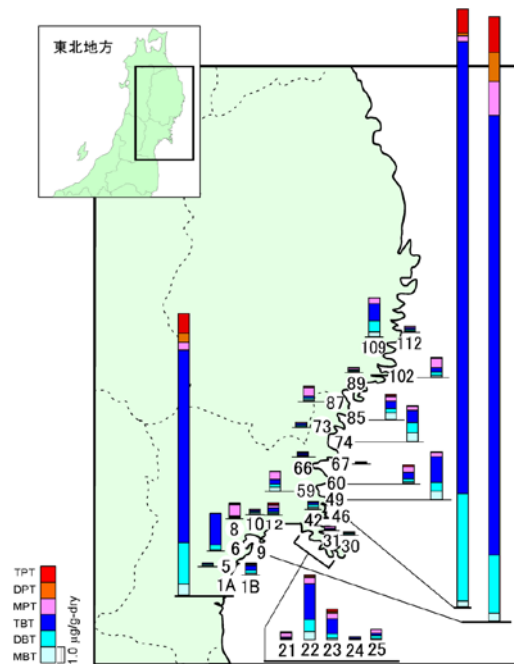


図3 東北東岸地域の漁港底質中の有機スズ化合物濃度

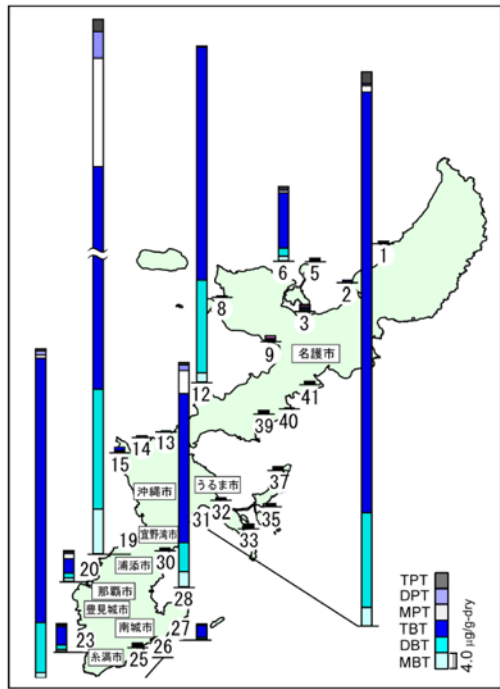


図4 沖縄本島の漁港底質中の有機スズ化合物濃度

りが偏在していないことがわかる。なお、沖縄本島における棒グラフが他の地域よりも数倍高濃度であることが気付きでありこの点については、今後、詳細な調査の必要性がある。

図5には、九州北部地域の漁港の登録船籍数とその有機スズ化合物濃度との関連性を示した。図から明らかなように、底質中の有機スズ化合物濃度と船の数、すなわち、漁港の規模が大きいか小さいかには、関連がみられず、塗装塗り直し設備の有無で左右されることが分かった。なお、他の地域も同様に作図した結果、同様の傾向が見られたため、割愛する。

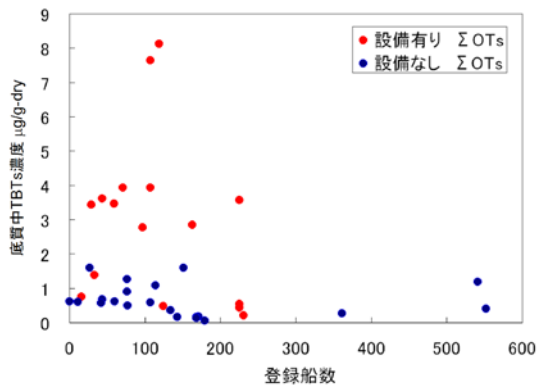


図5 九州北部地域の漁港の登録船籍数とその漁港底質中の有機スズ化合物濃度との関係

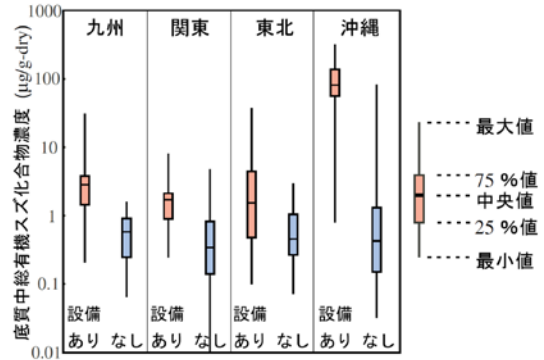


図6 九州北部地域、関東地域、東北東岸地域、沖縄本島における漁港底質中の有機スズ化合物濃度をそれぞれ塗装塗り直し設備の有無で分類した結果

図6には、4つの地域における漁港底質中の有機スズ化合物濃度をそれぞれ塗装塗り直し設備の有無で分類した結果を箱ひげ図で示している。図から明らかなように、どの地域においても、塗装塗り直し設備がある漁港の底質中有機スズ化合物濃度が、無い漁港のそれよりも明らかに高濃度であることが分かる。なお、設備無し濃度レベルは沖縄本島も含めて全ての地域で同レベルであるが、設備ありの底質濃度はずば抜けて沖縄本島が高いことが分かる。この点は今後の調査が必要と考える。ところで、これらの設備ありの底質濃度は、これまで世界中で報告されてきた底質濃度の中でも非常に高い濃度レベルに分類され、例えば、活動が活発な大型造船所やドライドック近辺の値に匹敵する。

以上のことから、本調査により、地方の漁港に有機スズ化合物により高濃度に汚染された底質が存在することが明らかとなった。この原因は、意識も含めた廃棄物管理の困難さの問題として推測できる。すなわち、漁港のスロープ上でこすり落とした古い塗料の剥離片は、一度に発生する量が少量であること、スロープに沿って海水で流すだけで除去できること、回収責任の不徹底、風雨や高波により作業場のスロープが波で洗われることなどが要因となり、底質の高濃度汚染を誘引しやすいと考えている。ところで、漁港以外の有機スズ化合物の排出源として、ドライドック、造船所などが指摘されている。漁港と比較してこれらの大規模な施設では、船底塗料の剥離片の管理は容易なはずだが、はたして徹底されているのだろうか。有機スズ化合物は底質中の半減期が数～十数年ともいわれており、今後も調査の継続が必要と考えている。

次に、有機スズ化合物の代替防汚剤の分析法の開発と環境試料の分析に関して以下に示す。新規防汚剤は、亜酸化銅、銅ピリチオン、亜鉛ピリチオン、ジウロン、シーナイン、

イルガロールなど十数種類が知られている。その中でも、ジウロン、シーナイン、イルガロールなどについては、HPLC/MS-MSによる検出の報告がすでにあるが、使用量としてそれらよりも多いと予想される銅ピリチオン、亜鉛ピリチオンについての報告は非常に少ない。本研究では、HPLC/MS-MSによるこれらの前処理方法および分析法について検討した。その結果、既報で報告されている現象、すなわち、亜鉛ピリチオンは、分析機器内部で銅ピリチオンに変換されるという現象が観察された。このことから、亜鉛および銅ピリチオンの総量を検出することとした。開発した分析法を用いて、長崎県、沖縄県、千葉県の漁港で採取した塗料カス、削りカス、底質の環境試料について分析を試みた。その結果、塗料カスでは 1720~7500 $\mu\text{g/g-dry}$ 、削りカスでは 75~740 $\mu\text{g/g-dry}$ 、底質では N.D~0.0003 $\mu\text{g/g-dry}$ の濃度範囲で検出することが出来た。環境試料から銅ピリチオンが検出された報告は非常に少なく貴重なデータが得られた。なお、塗料カスおよび削りカスからの銅ピリチオンの検出率は共に 100%と高確率で存在することが分かった。また、底質からの検出率は 30%と低かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) J. Aoki, M. Nagae, Y. Takao, A. Hara, Y. -D. Lee, I. -K. Yeo, B. -S. Lim, C. -B. Park and K. Soyano, Survey of contamination of estrogenic chemicals in Japanese and Korean coastal waters using the wild grey mullet (*Mugil cephalus*), *Science of the Total Environment*, 査読有り, **408**, pp. 660-665 (2009).
- (2) 高尾雄二, 漁港底質から高濃度で検出される有機スズ化合物, *Endocrine Disrupter News Letter*, 査読なし, **13**, p. 2 (2010).

[学会発表] (計 6 件)

- (1) 高尾雄二, 桑原和子, 大園明寛, 阿曾沼健太朗, 李政勲, 趙顕書, 征矢野清, 有蘭幸司, 千葉県及び神奈川県漁港底質中の有機スズ化合物濃度および他地域との比較, 第 17 回環境化学討論会講演要旨集, pp. 196-197 (2008).
- (2) 桑原和子, 大園明寛, 奈須一晃, 李政勲, 柳英硯, 趙顕書, 高良真也, 長江真樹, 征矢野清, 有蘭幸司, 高尾雄二, 漁港底質中の有機スズ化合物濃度の経年変化,

環境ホルモン学会第 11 回研究発表会要旨集, p. 75 (2008).

- (3) 大園明寛, 桑原和子, 阿曾沼健太朗, 李政勲, 高良真也, 長江真樹, 征矢野清, 有蘭幸司, 高尾雄二, 環境試料からの銅ピリチオンの高濃度検出, 環境ホルモン学会第 11 回研究発表会要旨集, p. 76 (2008).
- (4) 桑原和子, 大園明寛, 荒木一清, 柳英硯, 趙顕書, 征矢野清, 長江真樹, 高良真也, 有蘭幸司, 高尾雄二, 東北東岸の漁港底質中の有機スズ化合物濃度と他地域との比較, 第 18 回環境化学討論会講演要旨集, つくば, pp. 614-615 (2009).
- (5) 長江真樹, 秦拓朗, 武村幸紀, 城山健一郎, 奈須一晃, 高尾雄二, 大久保伸幸, 松原孝博, 征矢野清, マハゼビテロゲンンを指標にした九州北西部河口域における環境エストロゲン汚染評価, 環境ホルモン学会第 12 回研究発表会要旨集, 東京, p. 123 (2009).
- (6) 桑原和子, 郭雪松, 荒木一清, 山城詩織, 趙顕書, 征矢野清, 長江真樹, 高良真也, 有蘭幸司, 高尾雄二, 沖縄本島の漁港底質中の有機スズ化合物濃度および他地域との比較, 第 19 回環境化学討論会講演要旨集, 名古屋, pp. 560-561 (2010).

[図書] (計 3 件)

- (1) Y. Takao, K. Kuwahara, M. Nagae and K. Soyano, Relationship between Concentration of Chemical Substances in Estuarine Sediments and Concentration of Vitellogenin in Mudskipper (*Periophthalmus modestus*) and Common Goby (*Acanthogobius flavimanus*) Serum, *Coastal Environmental and Ecosystem Issues of the East China Sea, Eds., A. Ishimatsu and H. -J. Lie, TERRAPUB and Nagasaki University*, 2010, pp.191-204 (2010).
- (2) M. Nagae, Y. Takao, N. Ohkubo, T. Matsubara and K. Soyano, Estrogenic Activity in Estuaries by Measuring Serum Vitellogenin Concentration of Japanese Male Common Goby in Northwestern Part of Kyushu *Coastal Environmental and Ecosystem Issues of the East China Sea, Eds., A. Ishimatsu and H. -J. Lie TERRAPUB and Nagasaki University*, 2010, pp. 205-213 (2010).
- (3) K. Soyano, J. Aoki, Y. Itashiki, C. -B. Park, M. Nagae, Y. Takao, Y. -D. Lee, I. -K. Yeo and J. Zhong, Contaminations

by Endocrine Disrupting Chemicals
in *Coastal Waters of the East China
Sea Coastal Environmental and
Ecosystem Issues of the East China
Sea, Eds., A. Ishimatsu and H. -J. Lie,
TERRAPUB and Nagasaki University,
2010, pp.215-226 (2010).*

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高尾 雄二 (TAKAO YUJI)

長崎大学・大学院生産科学研究科・准教授
研究者番号：20206709