

非有機スズ系代替船底防汚塗料の開発状況と 水生生物に対する有害性評価

山田 久*, 角埜 彰*

Present status on the development of alternative tributyltin-free antifouling paints and toxicity of new biocides to aquatic organisms - Review -

Hisashi YAMADA* and Akira KAKUNO*

Abstract The present status on the development of an alternative tributyltin (TBT) -free antifouling paints was reviewed in order to consider the hazardous effects of new biocides to aquatic organisms. Although 15 organic chemicals and cuprous oxide were selected for a biocide in the alternative organotin-free antifouling paints and the antifouling agents for fishing net, bis- (1-hydroxy-2 (H) -pyridine thionate-O,S) zinc (zinc pyrithion; ZnPT) and bis- (1-hydroxy-2 (H) -pyridine thionate-O, S) copper (copper pyrithion; CuPT), 4,5-dichloro-2-n-octyl-3-isothiazolone (Seanine-211), pyridinetriphenylboron (PyB), and 2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine (Irgarol 1051) were mainly used in the newly developed anti-fouling paint. These organic chemicals were used with cuprous oxide in order to improve the anti-fouling efficiency. Irgarol 1051 was detected in water collected at several regions of Japan and Europe, however, other chemicals were not detected in the aquatic environment. Acute toxicity of ZnPT, CuPT, Seanine-211, PyB, and Irgarol 1051 on aquatic organisms was 2~1,780 μ g/L, 4.3~43.6 μ g/L, 2.7~1,312 μ g/L, 2.15~242 μ g/L, and 0.1~12,000 μ g/L, respectively. These chemicals showed the almost same acute toxicity as TBT. As these chemicals are not stable and persistent, it is suggested that the risk of alternative biocides to aquatic organisms is smaller than TBT.

Key words: TBT compound, antifouling paint, biocide, aquatic organisms, toxicity, risk assessment,

1. はじめに

船舶の保守管理および効率的な運航のためには、船底への生物の付着を防止することは不可欠であり、そのために、多くの船底防汚塗料が開発されるとともに使用されてきた。有機スズ化合物(特にトリブチルスズ化合物(以下、TBT化合物と略す)およびトリフェニルスズ化合物(以下、TPT化合物と略す)は、多種類

の生物の付着を効果的に防止することが明らかになったために、1965年頃からそれまで使用されてきた亜酸化銅にとって替わって、あるいは、防汚効果を高めるために亜酸化銅と併用して使用されるようになった(日本水質汚濁研究協会, 1986)。しかし、有機スズ化合物は、微生物により分解されにくいために、長期間水域環境に残留し、高濃度に水生生物に蓄積され、さらに水生生物に対する毒性が強いことが次第に解明された。

2002年10月3日受理 (Received on October 3, 2002)

水産総合研究センター業績 A 第32号 (Contribution No. A 32 from Fisheries Research Agency)

* 瀬戸内海区水産研究所 〒739-0452 広島県佐伯郡大野町丸石2-17-5 (National Research Institute of Fisheries and Environment of Inland Sea, Maruishi 2-17-5, Ohno, Hiroshima, 739-0452, Japan)

一方、有機スズ化合物による水域汚染が顕在化したために、使用禁止などの種々の規制・対策が検討されてきた。また、漁網への生物の付着防止のために使用されてきた漁網防汚剤も有機スズ化合物を含有するために、船底防汚塗料と同様に各種の規制がとられた。

有機スズ系船底防汚塗料や漁網防汚剤に対する規制は、①「化学物質の審査および製造等の規制に関する法律」(以下、「化審法」と略す)による有機スズ化合物の製造、輸入および販売の禁止、②国の通達などの行政指導および各種団体による使用自粛などにより行われてきた。このような国内的な規制の他に③国際海事機関海洋環境保護委員会(IMO-MEPC)では外航船舶に対する使用の禁止(世界的全廃)を検討し、2001年10月に"International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships, 2001"(有害な防汚システムの制御に関する国際条約)が採択された。

この条約では、有機スズ系船底防汚塗料の使用は2003年以降禁止されるので、防汚物質として有機スズ化合物を含有しない代替船底防汚塗料(以下、非有機スズ系船底防汚塗料と言う)が開発されている。非有機スズ系船底防汚塗料では、防汚物質として亜酸化銅の他に2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩などの各種有機化学物質が使用される。しかし、これらの物質の水域環境における挙動や水生生物に対する有害性はほとんど明らかにされていない。

このような状況において、本稿では、①有機スズ系船底防汚塗料についてとられてきた各種規制についてまとめるとともに、②非有機スズ系船底防汚塗料および漁網防汚剤の開発動向および③新たな船底防汚塗料や漁網防汚剤に使用される防汚物質(有機化学物質)の水域環境における挙動、汚染実態および水生生物に対する有害性について既往文献情報をもとにとりまとめ検討する。さらに、これらの情報を総合的に考察して、④新たな防汚物質の水域環境に対する影響を評価するとともに、今後の問題点や研究課題などについて考察する。

2. 有機スズ系船底防汚塗料の使用規制および対策の変遷

1) 国際海事機関(IMO)海洋環境保護委員会(MEPC)による規制の検討

1980年代には、フランス海洋開発研究所(IFREMER)のAlzieu *et al.*の研究(1986, 1989)により、ビスケー湾に面したフランスのアルカション湾のカキ養殖場における養殖カキの漁獲量の減少およびカキ殻の肥厚が

TBT化合物により引き起こされることが明らかにされた。さらに、英国プリマスの海洋研究所の研究者により巻貝(ヨーロッパチヂミボラ)の雌個体にペニス形成され、産卵が不可能となること(いわゆるインボセックス)がTBT化合物により引き起こされることが明らかにされた(Bryan *et al.*, 1986a, 1986b, 1987)。一方、地中海、ヨーロッパ、北アメリカおよびわが国の沿岸水域において海水からTBTおよびTPTが検出され、有機スズ化合物による海洋汚染が広範囲におよんでいることが確認され、IMO-MEPCでは有機スズ系船底防汚塗料の国際的な使用規制のあり方について1990年3月に開催された29回会合から検討が開始された。29回会合の審議結果を30回会合に引き継ぎ、1990年9月に開催されたIMO-MEPC第30回会合でアメリカが勧告案を提出した。さらに、1990年11月16日にアメリカ勧告案の一部を修正して決議文が採択され、暫定的な対策として以下に示した5項目の規制および対策を決定した(丸山, 1992)。

- ①船長25m以下のアルミニウム船以外の船体にはTBT化合物含有船底防汚塗料を使用しない。
- ②溶出速度が $4\mu\text{g}$ 有機スズ/ cm^2 /日以上TBT化合物含有船底防汚塗料を使用しない。
- ③塗装、塗膜除去、洗浄、サンドブラスト、あるいは廃棄物の処分作業、あるいはこれら施設からの海洋へのTBT化合物の侵入を防止するため、船舶の修理および建造施設に適する合理的管理指導書を作成する。
- ④環境に対して毒性を与えないTBT化合物含有船底防汚塗料の代替品の開発を奨励する。
- ⑤採択された対策の効果を評価するためのモニタリングを行い、かつ、他の利害関係国とモニタリングデータを共有すべく準備する。

この時点では、有機スズ系船底防汚塗料に代替できる性能の良い非有機スズ系船底防汚塗料が開発されていないために、有機スズ系船底防汚塗料の全面的な使用禁止はできなかった。すなわち、IMOは、有機スズ化合物の溶出速度が小さく水域環境に対する影響の小さい船底防汚塗料の使用を推奨するとともに、内航小型船舶への使用禁止など実施可能な対策の推進を決定した。

1996年までは新たな規制および対策は検討されなかったが、有機スズ化合物による水域環境汚染の速やかな回復が見られないことおよび防汚効果の優れた新たな非有機スズ系船底防汚塗料が開発されたために、第38回会合(1996年7月開催)では日本、オランダおよび北欧各国が共同で有機スズ系船底防汚塗料の世界的全廃の必要性を提案した(IMO, 1996)。第44回会合(2000年10月)まで審議が継続され、第21回IMO総会

(1999年11月)において①2003年1月1日以降船体への塗布を禁止し、2008年1月1日以降船体への残存を禁止するための法的拘束力のある新条約の策定、②代替塗料の開発、試験、使用の奨励および③防汚塗料の環境に対する影響の評価手順の開発および環境影響の解明のために科学的、技術的研究の促進を決定した(IMO, 1999)。

総会決議に基づき、2001年10月に開催された外交会議において、①2003年1月1日以降船体への塗布の禁止、②2008年1月1日以降船体への残存の禁止、③船体に残存するTBT系船底防汚塗料からTBT溶出の防止のためには、シーラーコートによる密封処理方法も採用できる。④条約は400トン以上の船舶に適用、⑤塗布していないことの証明及び確認方法、⑥禁止物質に追加するための要件の規定を骨子とする新条約(IMO, 2001)を採択した。25カ国あるいは世界の船腹量の25%に相当する国が批准した1年後に条約が発効する。わが国は率先して条約策定を推進してきた経緯から判断すると、国内法の制定後速やかに条約を批准すると考えられる。

2) 「化審法」による規制

「化審法」は化学物質の有害性を製造に先立ち調査し、その有害性の評価、審査に合格した化学物質の製造を許可する制度である。化学物質の微生物による分解性、魚類による蓄積性、変異原性、染色体異常および哺乳動物に対する毒性が評価される。新たに開発する化学物質(新規化学物質)の有害性は開発者により試験、調査されるが、「化審法」が制定される以前に開発されていた化学物質(既存化学物質)の有害性は国によって調査される。既存化学物質である有機スズ化合物の有害性は、水域汚染が顕在化したために緊急に試験、調査された。この結果、酸化トリブチルスズ(TBTO)は、微生物により分解されない難分解性物質であり、魚類による蓄積性が高く、さらに、哺乳動物に対する毒性も強いため1990年に第1種特定化学物質に指定され、製造、輸入および販売が禁止された。一方、TBTO以外のTBT化合物およびTPT化合物は、微生物により速やかに分解せず、哺乳動物に対して毒性を有するものの、魚類により高濃度には蓄積されないと評価されたために1990年に第2種特定化学物質として指定され、厳しい管理のもとに使用されている(山田, 1999)。

3) 行政指導および業界による自主規制

水産庁は有機スズ含有漁網防汚剤の使用量が増大してきたために、1972年に有機スズ化合物を含有する船

底防汚塗料および漁網防汚剤の使用自粛を長官通達により求めた。また、1985年に実施した環境庁の調査(環境庁, 1986)により瀬戸内海で漁獲されたスズキから0.6~1.7 μg TBTO/gの高濃度のTBT化合物が検出されたために、1986年には再度使用自粛の通達を發した。水産庁の使用自粛を達成するために、全国漁業協同組合連合会は、1987年に有機スズ含有漁網防汚剤の使用禁止を決議し、業界を指導した。また、水産庁は1989年にはTBT化合物のみならずTPT化合物を含有する船底防汚塗料および漁網防汚剤の使用自粛の通達を發した(山田, 1999)。

運輸省は、IMO-MEPCにおける審議を尊重し、1990年10月に内航船舶への有機スズ系船底防汚塗料の塗布を禁止することを通達した。

日本塗料工業会は、「化審法」により有機スズ化合物が第1種あるいは第2種特定化学物質に指定されたことおよびIMO決議を尊重し、また、政府の行政指導の目的を達成するために1990年頃から船底防汚塗料への有機スズ化合物の使用を削減するとともに、非有機スズ系代替船底防汚塗料の開発を開始した(IMO-MEPC, 1997)。また、ヨーロッパの化学工業界においても有機スズ系代替防汚塗料の開発を目指し、代替防汚物質の水域生態系に対するリスク評価の研究を開始した(IMO-MEPC, 1998)。

3. 船底塗料

船底塗料は、①船体の防食を阻止するための防食性のすぐれたさび止め塗料、②船体への水生生物の付着を防ぐための船底防汚塗料および③乾湿交互の悪条件下で水線部を保護する水線塗料に区分される(中尾, 1988)。本稿で述べる船底防汚塗料は、塗膜から海水へ防汚物質を溶出させることにより船体外板に接する海水中の水生生物を忌避あるいは死滅させるために使用される。したがって、その効果を長期間持続させる必要があり、防汚物質の種類と量並びにその溶出機構を改良した多種類の船底防汚塗料が開発された(中尾, 1988)。

船舶の航行水域により付着生物の種類と生物量が異なるために、効果的な防汚効果を得るためには、防汚物質の溶出速度が異なる種々の船底防汚塗料が選定される。外航船や遠洋漁船は、付着生物の生息密度が低い外洋域を航行するので生物が付着する機会は少ない。しかし、入ドック間隔が長く、船底の保守管理が困難なために、船底塗料の防汚性能を長期間持続させる必要がある。したがって、一般的に比較的防汚物質の溶出速度が小さい船底防汚塗料が外航船には使用される。一方、プレジャーボートや小型漁船は、通常生物が付

着しやすい汚染された水域に係留される。また、船底の保守管理が容易なために防汚効果を長期間持続させる必要がないので、溶出速度の大きい船底防汚塗料が使用される。

1) 既存の船底防汚塗料

(1) 構成成分

船底防汚塗料は、展色剤(塗膜形成樹脂)、着色顔料、防汚物質および溶剤から構成される(中尾, 1988)。塗膜形成樹脂として、ロジン、ビニル樹脂、塩化ゴム、合成ゴム、れき青質およびアクリル樹脂が使用される。用いた展色剤の種類により防汚物質の溶出機構など船底防汚塗料の特性および性能は著しく異なる。

船底防汚塗料に使用される防汚物質は、無機系防汚物質と有機系防汚物質に分類される。無機系および有機系防汚物質の代表的な物質は、それぞれ亜酸化銅および有機スズ化合物である。酢酸トリフェニル鉛などの有機鉛化合物、ジチオカーバメート系などの殺菌剤、有機砒素化合物および有機水銀化合物も過去の一時期に使用されたが、人体への毒性も強く、労働安全衛生の立場から現在では使用されていない。種々の生物の付着を阻止し、その防汚効果を長期間持続させるために、通常数種の防汚物質(例えば、亜酸化銅と有機系防汚物質)を併用している。

(2) 防汚物質の溶出機構

船底防汚塗料塗膜を海水に浸した時に防汚物質が海水中に溶出し、塗膜面に近接する海水中に防汚物質の高濃度層が形成される。その濃度を付着生物の付着を阻止する濃度以上に維持できれば塗膜に防汚性が得られ、濃度が低いときには劣損が見られる。また、防汚物質が必要以上に溶出すれば、防汚の目的は十分に達成されるが、防汚物質の消費が多くなり、塗料の有効期間が著しく短縮される。したがって、防汚効果を長期間持続させるために、多くの溶出機構が開発された。溶出機構は、Fig. 1に示したように4種類に大別される(中尾, 1988)。

(a) 溶解マトリックス形(Soluble matrix type): 塗膜中の塗膜形成樹脂が海水中に溶解するにしたがって新しい防汚物質が露出し、防汚物質が海水中に溶出する。この形の塗料は、防汚物質含有量を高濃度にする必要がなく、また、塗膜表面に隙間なく防汚剤粒子を分散させる必要がないことなどの多くの利点を有する。塗膜形成樹脂の主成分はロジンであり、ロジンの主要構成成分であるアビエチン酸は、微アルカリ性の海水中に溶解する。アビエチン酸イオンは海水中のカルシウムおよびマグネシウムイオンと反応し、不溶性の金属石鹸を形成する。金属石鹸が塗膜上に形成されると、ロジンも溶解せず、防汚物質の溶出量も減少する。

(b) 接触形(不溶解マトリックス形)(Contact type): 防汚物質が不溶解マトリックス(不溶性塗膜形成樹脂)の間隙を通して溶出するため、高濃度の防汚剤を含有し、塗膜中で相互に接触し、一つの防汚物質粒子が溶解すれば次の防汚物質粒子が海水に触れ、マトリックスが溶解しなくても、内部の防汚物質が海水中に溶解する。塗膜形成樹脂にはビニル樹脂あるいは塩化ゴム樹脂が主に使われる。溶出した後には塗膜形成樹脂が殻状あるいは蜂の巣状(polymer skeleton)に残るために、不溶解マトリックスと言われる。使用される防汚物質は一般的に亜酸化銅である。

(c) 拡散形(Diffusion type): ビニル樹脂、アクリル樹脂、合成ゴム等を塗膜形成樹脂とし、この樹脂マトリックス中に有機系防汚物質、主として有機スズ化合物が分散される。有機スズ化合物は樹脂中で固溶体を形成し、塗膜全体に一樣に分布する。防汚物質が塗膜表層より海水中に溶出すると、残存する防汚物質は塗膜層で均一濃度を保持しようとするマトリックス内を表層に向かって拡散し、順次表層から海水中へ溶出する。

(d) セルフポリッシング形(自己研磨形)(Self polishing type): 有機金属イオンと有機カルボン酸から合成した水崩壊性モノマーは、アクリル、ビニル、ポリエステルやエポキシで構成される樹脂モノマーと共重合される(Fig. 2)。このようにして合成されたポリマーは通称オルガノメタリックポリマーと称され、現在実用化されているのは、有機金属イオンとして有機スズ化合物を用いるトリブチルスズメタクリレート共重合体である。いわゆる、最も一般的に使用されていた有機スズ系船底防汚塗料である。

トリブチルスズメタクリレート共重合体は、弱アルカリ性の海水中でFig. 3に示したように加水分解され、防汚活性を持つTBTイオンを放出する。主鎖のアクリルポリマーにはカルボン酸が残り、海水中のカチオンと結合してナトリウム塩等となり水溶性が増大する。したがって、海水中で加水分解されると塗膜を形成するポリマーは、表層から次第に崩壊研磨され、絶えず新しい塗装表面が海水と接する(Fig. 3)。

溶解マトリックス形、接触形および拡散形の塗料からの防汚物質の溶出量は、塗装直後に大きく、時間の経過とともに低下する。これらの溶出機構を有する防汚塗料では、生物の付着を阻止するために必要な量の防汚物質の溶出の持続は、長くても2年未満であると報告されている(中尾, 1988)。一方、2年間運航した船舶のセルフポリッシング形塗料の塗膜を観察した結果では、2年経過後も塗装直後と同様な状態の塗膜が観察され、防汚効果のあることが明らかであった。防汚効果が長期間期待できることの他に、塗膜樹脂がス

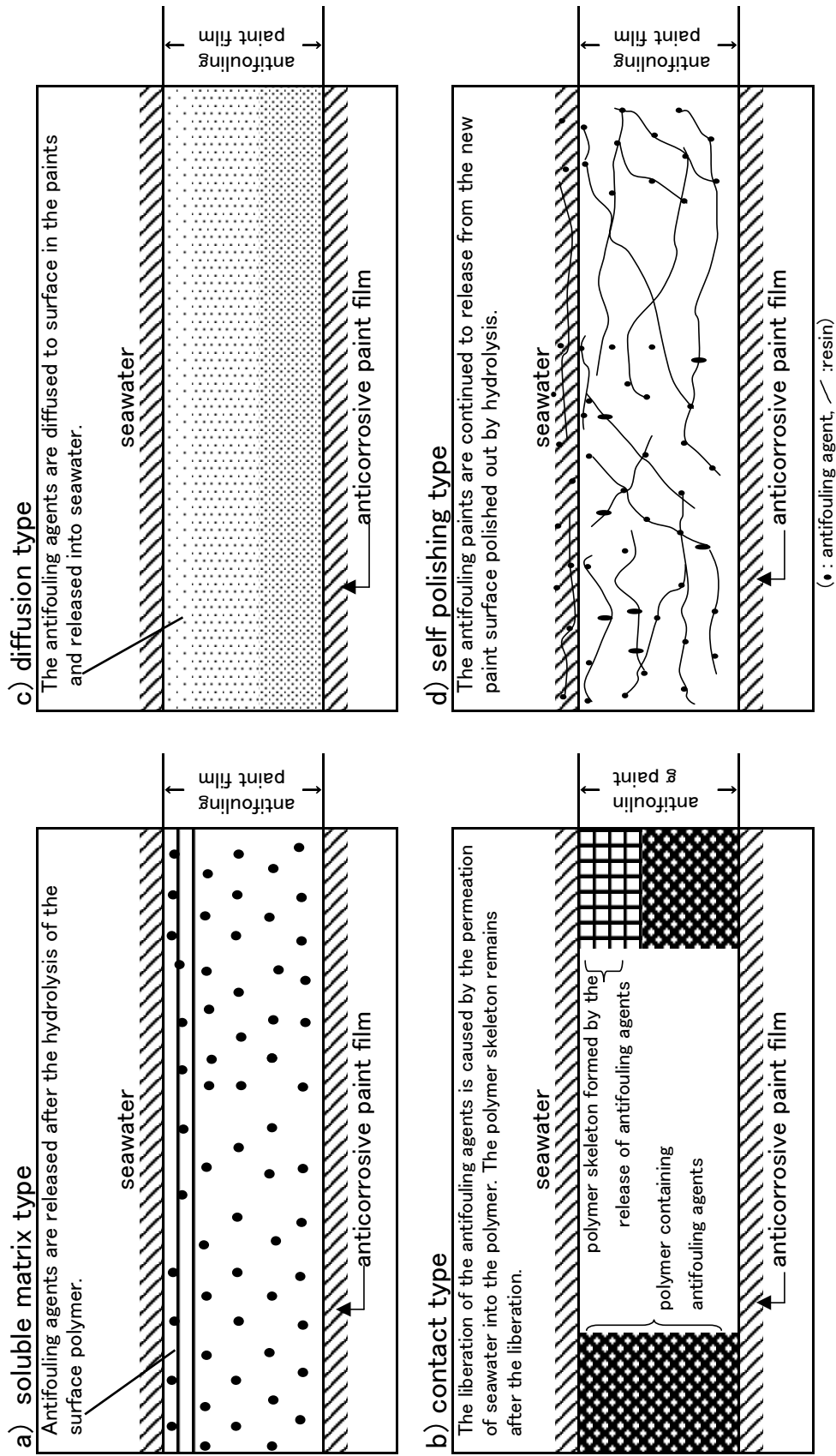


Fig. 1. The release mechanisms of the antifouling agents from the paint films

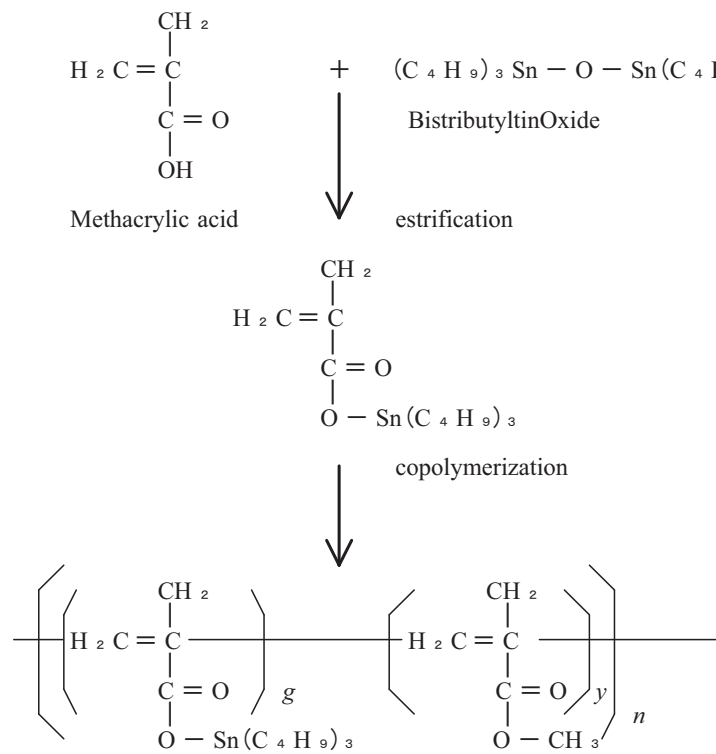


Fig. 2. Synthesis of tributyltin methacrylate copolymer

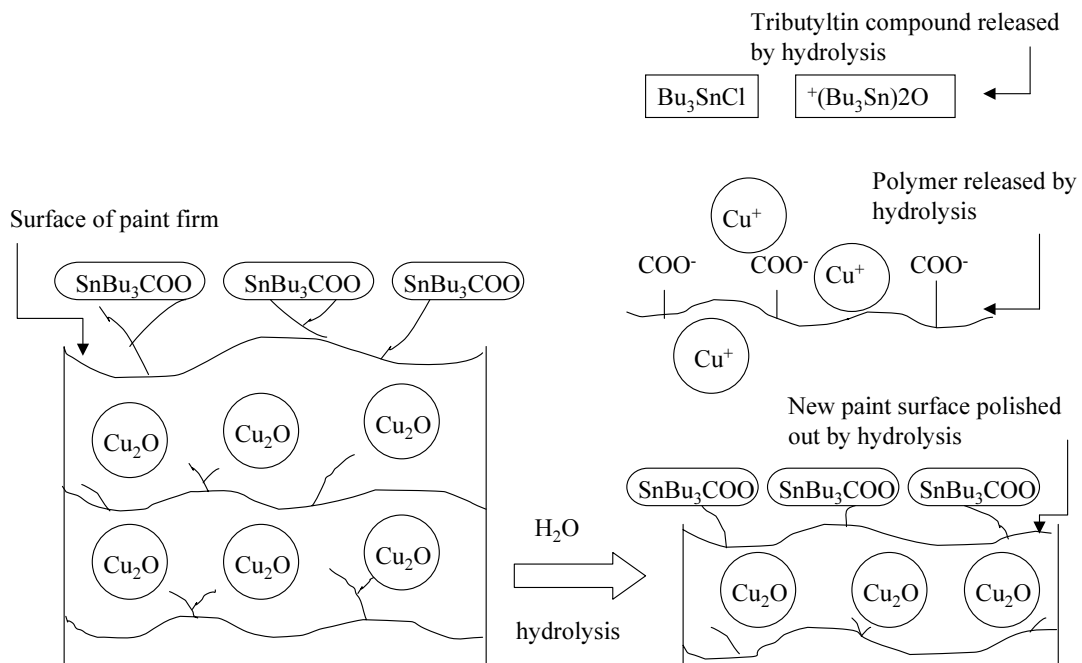


Fig. 3. The release mechanisms of the antifouling agents from the TBT containing selfpolishing type paint

ケルトンとして残存しないために、接触形や拡散形防汚塗料に比較して船舶の保守管理が容易であるためにセルフポリッシング形船底防汚塗料が広く普及した。

2) 非有機スズ系代替船底防汚塗料

有機スズ化合物に替わる防汚物質としてFig. 4 に示すような有機化合物 (清田, 1998) の防汚性能が検討された (日本造船研究協会, 1993)。現在、開発が進められている船底防汚塗料は、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩 (以下亜鉛ピリチオンあるいはZnPTと略す)、2-ピリジンチオール-1-オキシド銅塩 (以下銅ピリチオンあるいはCuPTと略す)、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3(2H) イソチアゾリ

ン (以下Seanine-211と略す)、ピリジントリフェニルボラン (以下PyBと略す) および2-メチルチオ-4-トープチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン (以下イルガロール1051と略す) を防汚物質として含有する塗料である。これらの防汚物質の中には「化審法」で指定化学物質に指定される物質も含まれ、水生生物に対する毒性が危惧される。

これらの防汚物質は亜酸化銅と併用する 경우가多いが、PyBに含有されるホウ素と銅との間に反応が起こるために、PyBと亜酸化銅を併用することができない。また、ZnPTと亜酸化銅が共存すると亜鉛と銅との間に置換反応が起こり、船底防汚塗料からはCuPTが溶出し、水生生物に対する毒性も変化することが考えら

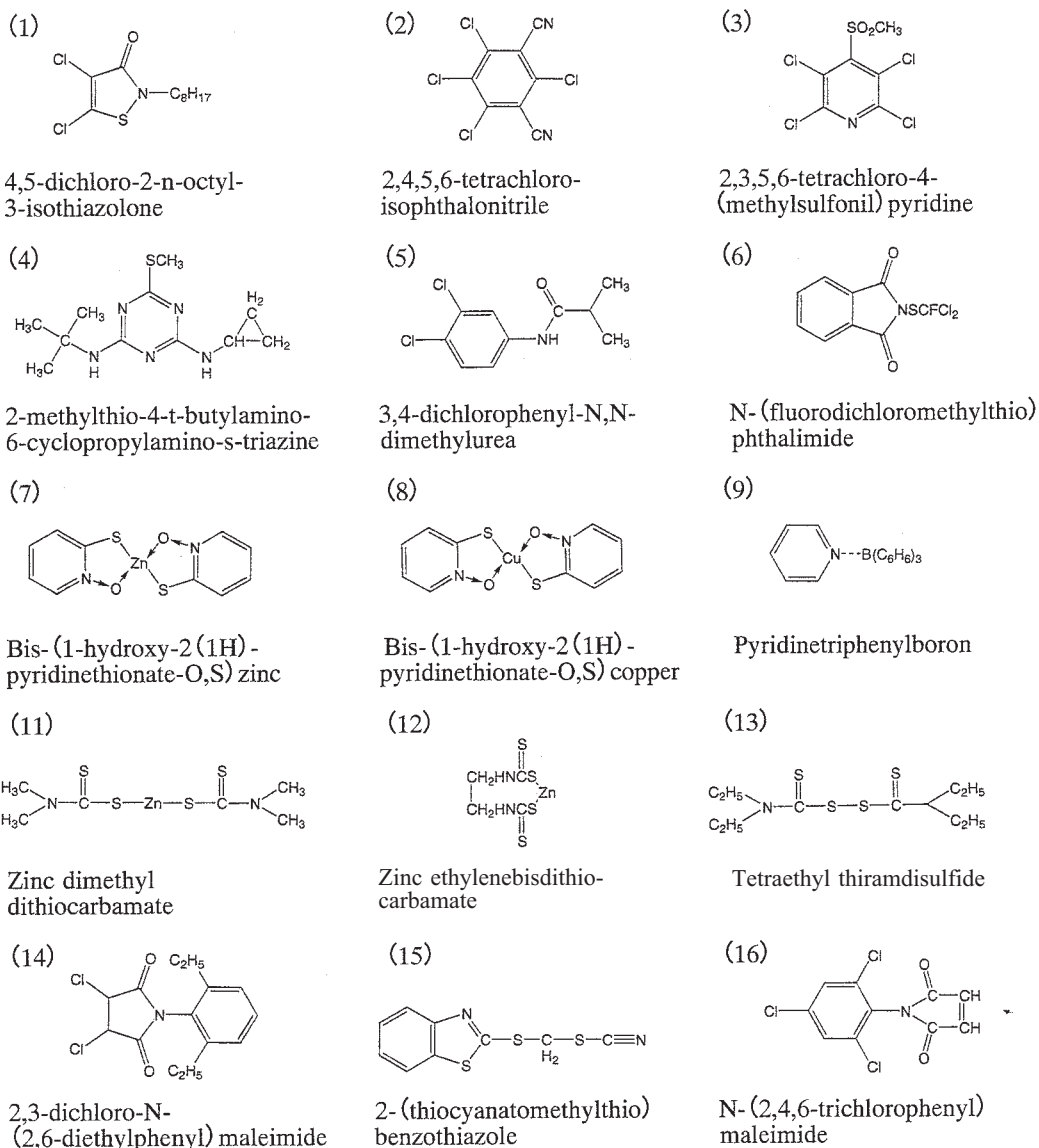


Fig. 4. Biocide chemicals used in the alternative TBT-free antifouling ship paints and antifouling agents for fishing net

れる。

防汚物質としてZnPTを含有する船底防汚塗料は、展色剤(高分子系の樹脂)(10~20%)、着色顔料(1~5%)、溶剤(20~30%)、亜酸化銅(20~40%)およびZnPT(1~5%)で構成される。防汚効果は亜酸化銅と有機化学物質(ZnPTなど)により発揮されるが、亜酸化銅を併用することにより水生生物に対する有害性が危惧される有機化学物質の使用量を低減し、代替防汚塗料の水域環境に対するリスクを小さくするように設計されている。これら非有機スズ系代替船底防汚塗料は、自己研磨型樹脂中に防汚物質(ZnPTおよび亜酸化銅)を分散させており、自己研磨型防汚塗料に分類される。塗料樹脂の崩壊研磨により防汚物質が海水と接触すると海水中に溶解する溶出機構、いわゆる、自己研磨形溶出機構により防汚物質の溶出が長期間持続するように設計されている。

4. 漁網防汚剤

漁網防汚剤の防汚物質として有機スズ化合物が使用されてきたが、有機スズ化合物の有害性が解明され、さらに水域汚染が顕在化したためにその使用が禁止され、代替防汚物質を含有する漁網防汚剤が開発されている。防汚物質としてFig. 4に示した物質が使用されているが、船底防汚塗料と同様に「化審法」により指定化学物質に指定される物質も含まれ、水生生物に対する毒性が危惧される。

長期間防汚効果を持続させる必要性から防汚物質を長期間にわたって少量ずつ溶出させる船底防汚塗料と異なって、漁網防汚剤は短期間に多量の防汚物質を溶出させ、その効果を短期間に集中的に発揮させるように設計されている。この目的のために、展色剤が船底防汚塗料と異なり、一般的にロジン(木材の樹脂の抽出物)と合成樹脂複合体、加水分解形あるいは溶解形の合成樹脂およびシリコン油を用いることが多い。船底防汚塗料は長期間防汚効果を持続させるために一般的に厚く塗布するのに対し、漁網防汚剤は漁網の柔軟性を確保するために通常薄く塗布される。したがって、塗膜からの溶出速度は船底防汚塗料とは異なるが、その溶出機構はFig. 1に示した溶出機構(溶解マトリックス形、接触形および拡散形)を採用していることが多い。

対象とする漁網により使用する防汚物質は異なり、防汚物質の溶出速度は一般的に魚類養殖用漁網に比較して定置網で小さく、定置網で使用する漁網防汚剤の防汚効果は魚類養殖用漁網防汚剤より長期間持続するように設計されている。

5. 代替防汚物質の物理化学的性状

非有機スズ系船底防汚塗料及び漁網防汚剤に使用される代替防汚物質の物理化学的性状および毒性をTable 1に一覧表として示した(日本造船研究協会, 1993)。これらの物質は、Seanine-211を除くと、オクタノール・水分係数(log Pow)は小さいために、一般的に水生生物への蓄積性は小さく、水域環境に長期間残留する可能性の小さい物質が選定されている。

水域環境における挙動についての詳細は明らかでないが、2,3-ジクロロ-N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミドが水中では速やかに加水分解すること、イルガール1051が微生物により2-メチルチオ-4-ト-ブチルアミノ-6-アミノ-s-トリアジン(以下M1と略す)へ分解されることが報告されている(Okamura *et al.*, 2000a)。また、ZnPTおよびCuPTは光分解を受け、ピリジンスルホン酸へ分解されると考えられている。このように、比較的水中で変化しやすい物質が選定されており、塗料から溶出した防汚物質がその効果を発揮した後に速やかに毒性の低い変化物に変化することにより、水生生物や水域生態系に対する影響を低減させるように配慮されている。

これらの物質の詳細な毒性データは入手できないが、哺乳動物に対する経口毒性試験では無作用量(NOEL)が1~20mg/kg/dayと報告されており、毒性の強い物質であると考えられる。また、Seanine-211, CuPTおよびPyBが「化審法」により指定化学物質に指定されている。

6. 代替防汚物質の水生生物に対する有害性

1) イルガロール1051

イルガロール1051およびその分解生成物であるM1の各種水生生物に対する急性毒性を既往文献を用いて整理し、Table 2にまとめて示した。細菌の増殖に対する影響は50mg/Lでも認められなかった。甲殻類に対する影響は24h LC50値および遊泳阻害濃度(48h EC50)は、それぞれ、5,700~12,000 µg/Lおよび8,100 µg/Lであった。カキ幼生の生残に対する影響濃度(48h LC50)は3,200 µg/Lと報告されており、また、魚類に対する96h LC50はニジマスの790 µg/Lからゼブラフィッシュの4,000 µg/Lの範囲である。これらの急性毒性値はOECDの生態毒性分類基準(OECD, 1996)に準拠するとtoxicに該当する。一方、微細藻類の増殖阻害を指標とした影響濃度(EC50)は0.1~2.3 µg/L、スサビノリの孢子の発芽や生長を指標とした影響濃度(96h EC50)はそれぞれ4.1および0.6 µg/L、また、アラメ

Table 1. Physicochemical property and toxicity of chemicals used in the alternative TBT-free ship paints and antifouling agent for fishing nets

| No | Chemicals | Physicochemical property | Toxicity |
|----|---|---|---|
| 1 | 4,5-dichloro-2-n-octyl-3-isothiazolone (Seanine-211) (CasNo. 64359-81-5) | brown solid, m.p.: ca40°C, log Pow: 4.5, non degradation | 48h LC50(fish): 0.028mg/L, BCF: 400~1200, mutagenicity: negative, oral toxicity(mammal): NOEL 20mg/kg/day |
| 2 | 2,4,5,6-tetrachloro-isophthalonitrile (Chlorothalonil) | white powder, m.p.: 250°C, log Pow: 2.89 | 96h LC50(fish): 0.078mg/L, 96h LC50(shrimp):0.274mg/ mutagenicity: negative, oral toxicity(mammal): NOEL 8mg/kg/day |
| 3 | 2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulfonyl) pyridine | powder, m.p.: 152°C, log Pow: 2.02 | 96h LC50(fish): 0.76mg/L, mutagenicity: negative, acute toxicity(oral): LD50 > 1,500mg/kg |
| 4 | 2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropyl-amino-s-triazine (Irgarol 1051) (CasNo. 28159-98-0) | yellow powder, m.p.: 130~133°C, log Pow: 3.9 | 96h LC50(fish): 3.1mg/L, 96h LC50(shrimp): 0.44mg/L, 72hEC50(micro algae): 0.0014mg/g, mutagenicity: positive, D20:60mg/L, oral toxicity(mammal): NOEL 8mg/kg/day |
| 5 | 3,4-dichloro phenyl-N,N-dimethyl urea (CasNo. 00330-54-1) | white solid, m.p.: 158~159°C, log Pow: 2.82 | 48h LC50(fish): 3.5mg/L, mutagenicity: negative, acute toxicity(oral): LD50 4,150mg/kg |
| 6 | N-(fluoro dichloro methylthio)phthal imide (CasNo. 00719-96-0) | white solid, m.p.: ca145°C | 48h LC50(fish): 2mg/L, acute toxicity(oral): LD50 2,900mg/kg |
| 7 | Bis-(1-hydroxy-2(1H)-pyridine thionate-O,S) zinc (ZnPT) (CasNo. 13463-41-7) | white solid, b.p.: 240°C(degradation), log Pow: 0.91, water solubility: 4mg/L(seawater), 6mg/L(distilled water) | 96h LC50(fish): 0.016mg/L, mutagenicity: positive, D20: 1.17mg/L, oral toxicity (mammal): NOEL 11.0mg/kg/day |
| 8 | Bis-(1-hydroxy-2(1H)-pyridine thionate-O,S) copper(CuPT) (CasNo. 14915-37-8) | | |
| 9 | Pyridine triphenyl boron (PyB) (CasNo. 00971-66-4) | white powder, m.p.: 210°C, log Pow: 1.5, water solubility: <10mg/L | LC50(fish): 0.7mg/L, mutagenicity: negative, oral toxicity (mammal): NOEL 1 mg/kg/day |
| 10 | Cuprous oxid | | |
| 11 | Zinc dimethyl dithiocarbamate (Ziram) (CasNo. 00137-30-4) | white powder, m.p.: 210°C, water solubility: 65mg/L, log Pow: 1.23 | 48h LC50(fish): 0.5~1.0mg/L, mutagenicity: positive, D20: 2.4mg/L, acute toxicity(oral): LD50 1,400mg/kg |
| 12 | Zinc ethylene bisdithio carbamate (Zineb) (CasNo. 12122-67-7) | powder, log Pow: 0.992 | 48h LC50(fish): >40mg/L, mutagenicity: negative, acute toxicity(mammal, oral): LD50 5,200mg/kg |
| 13 | Tetraethyl thiram disulfide (CasNo. 97-77-8) | white powder, m.p.: >65°C | acute toxicity(mammal, oral): LD50 > 5,000mg/kg |
| 14 | 2,3-dichloro-N-(2,6-diethylphenyl)malei-mide (CasNo. 56746-18-0) | easily hydrolyzed in water | |
| 15 | 2-(thiocyanato methylthio)benzothiazole | | |
| 16 | N-(2,4,6-trichlorophenyl)maleimide | white or yellow powder, m.p.: 130~131.5°C, log Pow: 1.5 (hydrolytic materials) | toxicity of hydrolyzed material 48h LC50(fish): 49mg/L, mutagenicity: positive, D20: 334mg/L, oral toxicity(mammal): NOEL 20mg/kg/day |

Table 2. Acute toxicity of Irgarol 1051 and its biodegradation products (MI) to aquatic organisms

| Aquatic organisms | | Endpoint | Toxicity index | Acute toxicity ($\mu\text{g/L}$) | | Reference |
|-------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------|------------------------------------|-----------------|------------------------|
| Class | Species | | | Irgarol 1051 ¹ | MI ² | |
| Bacteria | <i>Vibrio fischeri</i> | bioluminescence | 30min. EC50 | >50,000 | >50,000 | Okamura et al. (2000a) |
| Micro algae | <i>Selenastrum capricornutum</i> | biomass | 72h EbC50 | 1.6 | 19 | Okamura et al. (2000a) |
| | <i>Selenastrum capricornutum</i> | growth rate | 72h ErC50 | 2.3 | 46 | Okamura et al. (2000a) |
| | <i>Senedesmus sp.</i> | | 72h EC50 | 1.4 | | Cibba-Geigy (1995) |
| | <i>Raphidocelis subcapitata</i> | | EC50 | 1 | | Cibba-Geigy (1995) |
| | <i>Anabaena flos-aquae</i> | | EC50 | 2 | | Cibba-Geigy (1995) |
| | <i>Navicula pelliculata</i> | | EC50 | 0.1 | | Cibba-Geigy (1995) |
| | <i>Skeletonema costatum</i> | | EC50 | 0.4 | | Cibba-Geigy (1995) |
| Seaweed | <i>Porphyra yezoensis</i> | conchospore survival | 96h LC50 | 5,000 | 6,500 | Okamura et al. (2000b) |
| | | conchospore germination | 96h EC50 | 4.1 | 130 | Okamura et al. (2000b) |
| | | conchospore growth | 96h EC50 | 0.6 | 17 | Okamura et al. (2000b) |
| | <i>Eisenia bicyclis</i> | gamatephyte growth | 96h EC50 | 5.9 | >32 | Okamura et al. (2000b) |
| Crustacean | <i>Daphnia magna</i> | lethality | 24h LC50 | 16,000 | 17,000 | Okamura et al. (2000a) |
| | | | 48h LC50 | 8,300 | 11,000 | Okamura et al. (2000a) |
| | <i>Daphnia pulex</i> | lethality | 24h LC50 | 5,700 | 27,000 | Okamura et al. (2000a) |
| | <i>Thamnocepharus platyurus</i> | lethality | 24h LC50 | 12,000 | 19,000 | Okamura et al. (2000a) |
| | <i>Daphnia magna</i> | lethality | 48h EC50 | 8,100 | | Cibba-Geigy (1995) |
| | <i>Mysidopsis bahia</i> | lethality | 96h LC50 | 40 | | Hall Jr. et al. (1999) |
| | <i>Artemia salina</i> | lethality | 24h LC50 | >4,000 | >4,000 | Okamura et al. (2000a) |
| Mussel | oyster larvae | lethality | 48h LC50 | 3,200 | | Cibba-Geigy (1995) |
| Fish | <i>Cyprinodon variegatus</i> | lethality | 96h LC50 | 3,500 | | Hall Jr. et al. (1999) |
| | <i>Brachydanio rerio</i> | lethality | 96h LC50 | 4,000 | | Cibba-Geigy (1995) |
| | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | lethality | 96h LC50 | 790 | | Hall Jr. et al. (1999) |
| | <i>Menidia beryllina</i> | lethality | 96h LC50 | 1,580 | | Hall Jr. et al. (1999) |
| | <i>Lepomis macrochirus</i> | lethality | 96h LC50 | 2,600 | | Hall Jr. et al. (1999) |

*1: 2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine, *2: 2-methylthio-4-t-butylamino-6-amino-s-triazine

の遊走子の生長に対する影響濃度 (96h EC50) は5.9 $\mu\text{g/L}$ と報告されている。微細藻類および大型藻類に対する影響濃度は著しく低く、植物に対して毒性の強いことが明らかである。イルガロール1051は化学構造がトリアジン系除草剤に類似するために、その毒性が甲殻類や魚類などの水生動物よりは微細藻類や大型藻類、いわゆる植物に対して強く発現することは妥当な結果であると考えられる。

イルガロール1051の分解生成物 (M1) の微細藻類の生長に対する影響濃度 (72h EC50)、大型藻類の胞子の発芽や生長に対する影響濃度 (96h EC50) および甲殻類の生残に対する影響濃度 (24h LC50)は、Table 2 に示したように、それぞれ、19~46 $\mu\text{g/L}$ 、17~130 $\mu\text{g/L}$ および17,000~27,000 $\mu\text{g/L}$ と報告されている。Okamura *et al.* (2000a) により甲殻類 (ミジンコ類) に対する急性毒性が調べられ、半数致死濃度は5,700~16,000 $\mu\text{g/L}$ であったと報告されている。M1の急性毒性値はイルガロール1051のそれよりは1オーダー大きく、イルガロール1051は分解されると毒性が低下することが明らかにされた。しかし、オオミジンコに対するM1の急性毒性値は、OECDの毒性分類に準拠すれば、toxicあるいはharmfulに相当する。微細藻類や大型海藻に対する毒性値はオオミジンコよりさらに小さく、水生生物に対する毒性はイルガロール1051と同様に強いと考えられる。

イルガロール1051の水生生物に対する慢性毒性はTable 3 に示したように情報が著しく乏しい。信頼できるデータとしてニジマスの受精卵から仔魚の初期生活段階毒性試験の結果があるにすぎない。ふ化後60日間の試験期間における仔魚の成長を指標とすると、無影響濃度は4.02 $\mu\text{g/L}$ であったと報告されている。ふ化後24時間以内のニジマス仔魚を用いた試験 (Okamura *et al.*, 2002) では、28日LC50は88 $\mu\text{g/L}$

であった。この毒性試験はエンドポイントとして生残率を用いていることを除けば、初期生活段階毒性試験に類似する。また、得られた毒性値は、Hall *et al.* (1999) が測定したイルガロール1051のニジマスに対する慢性毒性値 (4.02~260 $\mu\text{g/L}$) の範囲内であるので慢性毒性値を示すと考えられる。ニジマスに対する慢性毒性値と急性毒性値 (96h LC50: 790 $\mu\text{g/L}$) と比較すると、イルガロール1051の急性/慢性毒性比は3~10²の範囲であった。この急性/慢性毒性比は他の多くの化学物質のそれ (田端, 1979, 若林, 1998) と同レベルであり、イルガロール1051が水生生物に対して他の多くの化学物質と同様な慢性毒性を有すると考えられる。

2) 亜鉛ピリチオンおよび銅ピリチオン

ZnPTおよびCuPTの水生生物に対する急性毒性のデータはTable 4 に示したように非常に乏しい。ZnPTの急性毒性は、微細藻類生長阻害、オオミジンコ遊泳阻害および魚類の生残を指標とするとそれらの毒性値は、それぞれ、28 $\mu\text{g/L}$ 、29~34 $\mu\text{g/L}$ および2.6~400 $\mu\text{g/L}$ と報告されている。一方、CuPTの微細藻類の増殖、オオミジンコ遊泳阻害および魚類の生残に対する急性毒性は、それぞれ、2.8~35 $\mu\text{g/L}$ 、22 $\mu\text{g/L}$ および4.3~11 $\mu\text{g/L}$ であった。毒性データが乏しいために明確ではないが、魚類に対する急性毒性はZnPTよりCuPTで強い傾向が認められる。また、ZnPTの魚類に対する急性毒性は海産魚 (マダイやシブヘッドミノ) より淡水魚 (ニジマスおよびファットヘッドミノ) で強い傾向が認められる。これらZnPTおよびCuPTの毒性データをOECDの分類基準 (OECD, 1996) に適応させて評価するといずれもvery toxic に該当し、ZnPTおよびCuPTの水生生物に対する毒性は著しく強いことが示唆される。

Table 3. Chronic toxicity of Irgarol 1051 to shrimp and fish

| Class | Aquatic organisms | | Endpoint | Exposure period | Chronic toxicity (NOEC: $\mu\text{g/L}$) | Reference |
|------------|---------------------------------|--------------|-------------------|-----------------|--|-----------|
| | Species | | | | | |
| Crustacean | <i>Mysidopsis bahia</i> shrimp | growth | 28day | 110(LOEC: 260) | Hall Jr. <i>et al.</i> (1999) Hall Jr. <i>et al.</i> (1999) | |
| | | survival | 28day | 260(LOEC: 490) | | |
| Fish | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | hatchability | | 184 | Hall Jr. <i>et al.</i> (1999) Hall Jr. <i>et al.</i> (1999) Hall Jr. <i>et al.</i> (1999) Hall Jr. <i>et al.</i> (1999) Okamura <i>et al.</i> (2002) | |
| | | survival | 60day after hatch | 184 | | |
| | | growth | 60day after hatch | 4.02(LOEC:9.14) | | |
| | | reproduction | 28 day | 260(LOEC:490) | | |
| | <i>Oncorhynchus tshawytscha</i> | LC50 | 28 day | 88 | | |

NOEC: no observed effect concentration. LOEC: lowest observed effect concentration.
Irgarol 1051: 2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine

ZnPTは魚類の初期発生過程に著しく影響し、受精卵からZnPTに暴露した初期生活段階毒性試験でふ化仔魚に脊椎骨湾曲の奇形を引き起こすことが確認された(Goka, 1999)。奇形誘発を指標としたZnPTの影響濃度(EC50)はメダカで $5\mu\text{g/L}$ 、ゼブラフィッシュで $9\mu\text{g/L}$ であったと報告されている。ニジマス仔魚を用いたOkamura *et al.* (2002)の研究では、ZnPT及びCuPTの28日LC50は、それぞれ、 $4.6\mu\text{g/L}$ および $1.3\mu\text{g/L}$ であった(Table 5)。ZnPTおよびCuPTともに魚類に対する慢性毒性が強い傾向が示唆された。

ZnPTおよびCuPTは分解を受けるとピリジンスルホン酸に変化すると考えられる。ピリジンスルホン酸の微細藻類、甲殻類、二枚貝および魚類に対する急性毒性値は、Table 4に示すように、それぞれ、 28.9mg/L 、 $71.6\sim>122\text{mg/L}$ 、 85.6mg/L および $57.1\sim>127\text{mg/L}$ と報告されている。毒性値はZnPTあるいはCuPTと比較して1,000倍大きく、ZnPTおよびCuPTは水域環境で分解を受けるとその毒性は低下すると考えられる。

3) PyBおよびSeanine-211

PyBは船底防汚塗料の防汚物質として使用するために近年開発された化学物質である。したがって、水生生物に対する有害性に関する情報は非常に乏しい。Table 4に示したように、微細藻類、クルマエビおよびマダイに対する急性毒性が報告されているにすぎない。珪藻スケルトネマに対する72h EC50、クルマエビに対する96h LC50およびマダイに対する96h LC50は、それぞれ、 $2.15\mu\text{g/L}$ 、 $149\mu\text{g/L}$ および $242\mu\text{g/L}$ である。ZnPTやCuPTより急性毒性は弱いものの、OECDの分類基準に準拠すればvery toxicに該当する毒性を示し、水生生物や水域生態系に対する影響が危惧される。

ニジマス仔魚の長期飼育によるPyBの28日LC50は、Table 5に示すように $42\mu\text{g/L}$ であった(Okamura *et al.*, 2002)。CuPTおよびZnPTの28日LC50と比較すると毒性の弱いことは明らかであった。この試験では、エンドポイントとして生残率を用いているために、得られた毒性値はいわゆる成長抑制をエンドポイントとする初期生活段階毒性試験で得られる毒性値と比較すると大きい値であると考えられる。しかし、PyBのマダイに対する急性毒性値($242\mu\text{g/L}$)と比較するとその毒性はさらに強く、慢性的な毒性が危惧される。

Seanine-211の急性毒性は植物プランクトンで $13.9\sim 32.0\mu\text{g/L}$ 、甲殻類で $4.7\sim 1,312\mu\text{g/L}$ 、二枚貝 $850\mu\text{g/L}$ 、魚類で $2.7\sim 20.5\mu\text{g/L}$ であった(Table 4)。二枚貝およびカニに対する急性毒性は、それぞれ、 $850\mu\text{g/L}$ および $1,312\mu\text{g/L}$ であり、他の生物に比べて毒性は弱かった。カニおよび二枚貝を除くと、その毒性はZnPT、

CuPTおよびPyBと同程度であり、水生生物に対する毒性は強く、OECDの分類基準ではvery toxicに分類される。

Seanine-211のオオミジンコおよびシープヘッドミノールに対する慢性毒性(Table 5)は、それぞれ、 $1.2\mu\text{g/L}$ および $6.0\mu\text{g/L}$ であった。一方、ニジマス仔魚に対する28日LC50は $14\mu\text{g/L}$ (Okamura *et al.*, 2002)であり、魚類に対する慢性毒性はCuPTおよびZnPTに比べると弱いPyBよりは強い毒性を示した。シープヘッドミノールにおける急性/慢性毒性比は約3と計算される。一方、ニジマスを用いた試験では、慢性毒性値(Okamura *et al.*, 2002)より小さい96hLC50($2.7\mu\text{g/L}$)(Shade *et al.*, 1994)が報告されており、毒性の全貌を説明するためにはさらに詳細な研究が必要である。

代替防汚物質の水生生物に対する毒性のデータは非常に乏しいものの入手できた毒性データから、植物プランクトンおよび藻類に対する毒性はイルガロール1051で、また、水生動物に対する毒性はCuPTおよびZnPTで強いことが示唆される。これら代替防汚物質の急性毒性値は $\mu\text{g/L}$ のオーダーであった。すなわち、水生生物に対する毒性はTBT化合物と同等(小山, 清水, 1992; 堀口, 清水, 1992; IMO, 1997)であると考えられ、水生生物に対する毒性は強いことが明らかである。

7. 水域環境における挙動及び汚染実態

1) イルガロール1051

イルガロール1051の日本、カナダ、フランス、イギリスおよびスウェーデンの沿岸域並びにスイスの湖における濃度をTable 6にまとめて示した。

バンクーバーなどカナダの4水域からは検出されなかった。一方、フランス、イギリス、スウェーデンおよび日本の沿岸域からは検出された。また、スイスの湖のマリーナからも検出された。

フランスにおける海水中の濃度は、検出限界以下から $1,700\text{ng/L}$ の範囲であり、最大値はコートダジュールのマリーナ海水において測定されている。イギリスの3水域の調査では、海水中イルガロール1051濃度は $9\sim 682\text{ng/L}$ であり、高い値がマリーナ海水で検出されている。スウェーデンの河口域の海水中イルガロール1051濃度は $30\sim 400\text{ng/L}$ であったと報告されている。海水のみならずスイス湖のマリーナの陸水からも検出されている。一方、ギリシャの港湾およびマリーナ底質から検出($\text{nd}\sim 338\text{ng/g}$ 乾重)され、その濃度は港湾に比べてマリーナで高いことが報告されている(Albanis *et al.*, 2002)。

わが国では、Okamura *et al.* (2000a) やLiu *et al.*

Table 4. Toxicity of new antifouling biocides to aquatic organisms

| Aquatic organisms | Endopoit | Acute toxicity | | | | |
|----------------------------------|--------------|---|---|--------------------------------|---|--|
| | | ZnPT* ¹ ($\mu\text{g/L}$) | ZnPT* ² ($\mu\text{g/L}$) | Pyrazinesulfonic acid(mg/L) | PyrB* ³ ($\mu\text{g/L}$) | Seanine-211* ⁴ ($\mu\text{g/L}$) |
| Micro algae | | | | | | |
| <i>Selenastrum capricornutum</i> | 72-120h EC50 | 28(2)* ⁵ | 35(2) | | | 32.0(4) |
| <i>Skeletonema costatum</i> | 72h EC50 | 2.06(2) | 2.84(2) | 28.9(2) | 2.15(1) | 13.9(4) |
| freshwater algae | 120h LC50 | | | | | |
| Crustacean | | | | | | |
| <i>Daphnia magna</i> | 48h EC50 | 29-34(2) | 22(2) | >122(2) | | 4.7(4) |
| mysid shrimp | 96h LC50 | 6.3(2) | | 71.6(2) | | 12.4(4) |
| brown shrimp | 96h LC50 | | | | | 1312(4) |
| <i>Uca pugilator</i> | 96h LC50 | | | | | 12.6(1) |
| <i>Penaeus japonicus</i> | 96h LC50 | 1780(2) | 43.6(2) | | 149(1) | 30(2) |
| <i>Tigriopus japonicus</i> | 24h EC50 | 160(3) | 31(3) | | 16(3) | 77(2) |
| <i>Tigriopus japonicus</i> | 24h LC50 | >500(3) | 41(3) | | 110(3) | |
| Mussel | | | | | | |
| bay mussel | 96h LC50 | | | | | 850(4) |
| Fish | | | | | | |
| <i>Lepomis macrochirus</i> | 96h LC50 | | | | | |
| <i>Pimephales promelas</i> | 96h LC50 | 2.6(2) | 4.3(2) | 68.5(2) | | 14.0(4) |
| <i>Oncorhynchus mykiss</i> | 96h LC50 | 3.2(2) | | 57.1(2) | | |
| <i>Cyprinodon variegatus</i> | 96h LC50 | 400(2) | | >127(2) | | 2.7(4) |
| <i>Pagrus major</i> | 96h LC50 | 273(2) | 7.67(2) | | 242(1) | 20.5(4) |

*¹: Bis-(1-hydroxy-2(1H)-pyridinethionate-O,S)zinc, *²: Bis-(1-hydroxy-2(1H)-pyridinethionate-O,S)copper, *³: Pyridinetriphenylboron, *⁴: 4,5-dichloro-2-n-octyl-3-isothiazolone (Seanine-211), *⁵: Figure in the parenthesis exhibit the reference. (1): ZosenKenkyuKyokai (1999), (2): ZosenKenkyuKyokai (2001), (3) ZosenKenkyuKyokai (2002), (4): Shade *et al.* (1994)

Table 5. Chronic toxicity of new antifouling biocides to aquatic organisms

| Aquatic organisms | Endopoit | Chronic toxicity | | | Reference | |
|---------------------------------|--------------------|---|---|--|-----------|--|
| | | ZnPT* ¹ ($\mu\text{g/L}$) | CuPT* ² ($\mu\text{g/L}$) | PyB* ³ ($\mu\text{g/L}$) | | Seanine-211* ⁴ ($\mu\text{g/L}$) |
| Crustacean | | | | | | |
| <i>Daphnia magna</i> | 21day chronic EC50 | | | | 1.2 | Shade <i>et al.</i> (1994) |
| Fish | | | | | | |
| <i>Cyprinodon variegatus</i> | early life NOEC | | | | 6.0 | Shade <i>et al.</i> (1994) |
| <i>Oncorhynchus tshawytscha</i> | 7 day LC50 | 8.4 | 7.6 | 140 | 14 | Okamura <i>et al.</i> (2002) |
| | 14 day LC50 | 5.6 | 3.0 | 84 | 14 | |
| | 21 day LC50 | 4.9 | 1.7 | 61 | 14 | |
| | 28 day LC50 | 4.6 | 1.3 | 42 | 14 | |

*¹: Bis-(1-hydroxy-2(1H)-pyridinethionate-O,S)zinc, *²: Bis-(1-hydroxy-2(1H)-pyridinethionate-O,S)copper, *³: Pyridinetriphenylboron,

*⁴: 4,5-dichloro-2-n-octyl-3-isothiazolone (Seanine-211)

Table 6. Concentrations of Irgarol 1051 and its biodegradation products (M1) in water at various marina and harbour

| Country and Location | | | Concentration (ng/L) | | Reference |
|--------------------------|-------------------|-----------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | Irgarol 1051 ^{*1} | M1 ^{*2} | |
| Japan Seto Inland Sea | Hiroshima | marina | 77.9 | 19.7 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) |
| | | fishery harbour | 142 | 31.9 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) |
| | Okayama | marina | nd~85.3 | 30.9~829 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) |
| | | fishery harbour | nd~105 | 68.8~71.4 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) |
| | Mizushima | port | nd~19.5 | | Liu <i>et al.</i> (1999) |
| | Kojima | fishery harbour | nd~296 | nd~1210 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) |
| | Hyogo | marina | nd | 62.1~1270 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) |
| | | fishery harbour | 58.8 | 90.5 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) |
| | Kobe | port | nd | | Liu <i>et al.</i> (1999) |
| | Osaka | marina | nd | 135 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) |
| | Tokushima | marina | nd | 29.4~31.9 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) |
| | | fishery harbour | nd | 33.3 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) |
| | Kagawa | marina | nd~73.5 | 28.8~68.8 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) |
| | Ehime | marina | nd | 54.6~820 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) |
| fishery harbour | | nd | 79.4 | Okamura <i>et al.</i> (2000a) | |
| Canada | Vancouver | marina | nd | | Liu <i>et al.</i> (1999) |
| | | port | nd | | Liu <i>et al.</i> (1999) |
| | Tront Montreal | port | nd | | Liu <i>et al.</i> (1999) |
| | | marina | nd | | Liu <i>et al.</i> (1999) |
| | Halifax | port | nd | | Liu <i>et al.</i> (1999) |
| | | marina | nd | | Liu <i>et al.</i> (1999) |
| France | Coate d'Azur | marina | 110~1700 | | Readan <i>et al.</i> (1993) |
| | | port | <5~280 | | Readan <i>et al.</i> (1993) |
| | Monaco | marina | 22~640 | | Tolosa <i>et al.</i> (1996) |
| | | port | 18.8~264 | | Tolosa <i>et al.</i> (1996) |
| United Kigdom | Hampshire | marina | 52~500 | | Gough <i>et al.</i> (1994) |
| | | port | 9~14 | | Gough <i>et al.</i> (1994) |
| | Humber | marina | 169~682 | | Zhou <i>et al.</i> (1996) |
| | Plymouth | marina | 28~127 | | Scarlett <i>et al.</i> (1997) |
| Sweden | Fiskebackski | estuary | 30~400 | | Tolosa <i>et al.</i> (1996) |
| Switzerland | Port d'Ouchy | marina | 2.5~145 | | Toth <i>et al.</i> (1996) |

*1: 2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine

*2: 2-methylthio-4-t-butylamino-6-amino-s-triazine

nd: below detection limit

(1999) により瀬戸内海で汚染実態調査が行われた。海水からイルガロール1051およびその分解生成物 (M1) が検出されているが、底質からは検出されなかった。海水中イルガロール1051の濃度は、Table 6に示したように海水でnd~210.6ng/Lであり、高い値が広島県、岡山県、兵庫県、香川県のマリーナおよび小漁港において検出された。M1は調査した全ての海域のほとんど全ての試料から検出され、その濃度はnd~1,210ng/Lの範囲であった。イルガロール1051濃度に比較してM1濃度が高い傾向であり、イルガロール1051はM1へ分解した後に水域環境に残留することが示唆される。

わが国とヨーロッパにおける調査結果を比較すると、

①わが国およびヨーロッパ各国において、海水中イルガロール1051濃度は外航船が入港する大きな港湾に比較してプレジャーボートや小型漁船が係留されるマリーナおよび小漁港で高い。②海水中濃度はわが国よりヨーロッパで高い。ことが明らかである。これらの調査結果から、イルガロール1051を含有する船底防汚塗料がプレジャーボートや小型漁船を中心として使用され、わが国よりヨーロッパ各国で多量に使用されたことが推察できる。

イルガロール1051の水生生物に対する毒性は、植物プランクトンや藻類に対して著しく強く発現し、急性毒性値は約1μg/Lのオーダーである。植物プランク

トンに対して影響を及ぼさない濃度（無影響濃度, NOEC）は急性毒性値の1/100とすると, NOECは10 ng/Lと推定することができる。Table 6 に示したように我が国の広島県, 岡山県, 兵庫県及び香川県のマリナーナや漁港では, 海水中イルガロール1051濃度は, それぞれ, 77.4~14ng/L, nd~296ng/L, nd~58.8ng/L およびnd~73.5ng/Lであり, 海水中濃度が推定NOEC (10ng/L) 以上であることがしばしば観測される。このような水域では, イルガロール1051が植物プランクトンに対して有害な影響を及ぼしていることが危惧される。

2) ZnPT, CuPT, PyBおよびSeanine-211

ZnPTおよびCuPTは海水中では加水分解や光分解を受けてピリジンスルホン酸を生成し, 海水中では不安定な物質であると考えられる。ZnPTおよびCuPTの分析法は森脇ら (1998) により研究されているが, 海水中低濃度ZnPTおよびCuPT並びにPyBの分析法は確立していない。したがって, ZnPT, CuPT, PyBおよびSeanine-211などの代替防汚物質の海水中濃度は全く報告されておらず, 水域汚染実態の詳細を明らかにすることはできない。しかし, Albanis *et al.* (2002) により, ギリシャの港湾およびマリナーナの底質からSeanine-211がnd~120ng/g乾重の濃度で検出されたことが報告されている。したがって, 微量分析法を開発するとともに, 早急な汚染実態を把握する必要があると考えられる。

8. まとめ

有機スズ系船底防汚塗料の規制の経緯をまとめるとともに, 非有機スズ系船底防汚塗料および漁網防汚剤の開発動向について述べた。非有機スズ系船底防汚塗料や漁網防汚剤に使用される代表的な代替防汚物質, イルガロール1051, ZnPT, CuPT, PyB およびSeanine-211の水生生物に対する有害性および水域環境の汚染実態に関する情報をとりまとめ, 代替防汚物質の水域環境に及ぼす影響を評価することを試みた。

イルガロール1051の水生生物に対する毒性は植物プランクトンや大型藻類に対して特に強く, それらの水生生物に対する急性毒性値は $\mu\text{g/L}$ のオーダーであった。ZnPT, CuPT, PyBおよびSeanine-211の水生生物に対する毒性のデータは非常に乏しい。しかし, 入手できた情報から, 植物プランクトンおよび藻類に対する毒性はイルガロール1051で, また, 水生動物に対する毒性はCuPTおよびZnPTで強いことが示唆される。これらの物質の急性毒性値は $\mu\text{g/L}$ のオーダーであり, 水生生物に対する毒性はTBT化合物と同等 (小山, 清

水, 1992; 堀口, 清水, 1992; IMO, 1997) であり, 水生生物に対する毒性は強いことが明らかである。

代替防汚物質のlog Powは, Seanine-211の4.5を除くと概ね小さい。したがって, これらの物質が水生生物により高濃度に蓄積される可能性は小さいと考えられる。一方, 加水分解や光分解を受けるために水中では不安定な物質が多く, 有機スズ化合物のように水域環境に長期間残留する可能性は小さいと考えられる。したがって, その毒性は強いが水域環境における残留性が低いために, 水域環境に対するリスクは, 有機スズ化合物に比べて小さいと考えられる。

ZnPT, CuPT, PyBおよびSeanine-211の水中濃度の測定結果はなく, 水域汚染の実態を明らかにすることはできない。一方, イルガロール1051は日本, フランス, イギリスおよびスウェーデンのマリナーナの海水で検出され, 汚染が進行していることが明らかであった。測定された最大濃度は, 植物プランクトンの増殖を阻害するレベルであり, 水域生態系への影響が危惧される。

代替防汚物質の水生生物に対する毒性や水域汚染に関する情報は非常に乏しい。これらの物質の水域環境に及ぼす影響を評価し, 水域汚染を未然に防止するためには, 水生生物に対する有害性や汚染実態把握など基礎的な情報を収集する必要があることが指摘できる。

代替防汚塗料は, 少量の防汚物質 (有機化学物質) の使用により高い防汚性能を維持することを意図して一般的には亜酸化銅と併用される。したがって, 防汚物質として使用した有機化学物質と銅イオンが船底防汚塗料から溶出し, これらの複合的な作用として水生生物に対して影響を及ぼす。したがって, 防汚物質の水生生物に対する有害性を個別物質毎に評価するほかに, それらの複合的影響についても検討することが必要であると考えられる。

謝 辞

本総説をまとめるにあたり, 中国塗料株式会社研究センター研究室長吉川栄一氏には船底防汚塗料に関する文献, 塗料の特性および専門用語について多くのご教示をいただき, 厚くお礼申し上げます。

引用文献

Albanis T. A., Lambropoulou D. A., Sakkas U. A., and Konstantinou I. K., 2002: Antifouling paint booster biocide contamination in Greek marine sediments. *Chemosphere*, **48**, 475-485.

- Alzieu C., Sanjuan J., Deltreil J. P., and Borel M., 1986: Tin contamination in Arcachon Bay: Effect and oyster shell anomalies. *Mar. Pollut. Bull.*, **17**, 494-498.
- Alzieu C., Sanjuan J., Michel P., Borel M., and Dreno J. P., 1989: Monitoring and assessment of butyltins in Atlantic coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.*, **20**, 22-26.
- Bryan G. W., Gibbs P. E., Hummerstone L. G., and Burt G. R., 1986a: The decline gastropod *Nucella lapillus* around the south west England: evidence for the effect of tributyltin from the antifouling paints. *J. Mar. Biol. U. K.*, **66**, 611-64.
- Bryan G. W., Gibbs P. E., Hummerstone L. G., and Burt G. R., 1986b: Uptake and transformation of ¹⁴C-labelled tributyltin chloride by the dogwhelk, *Nucella lapillus*: Importance of absorption from the diet. *Mar. Environ. Res.*, **28**, 241-245.
- Bryan G. W., Gibbs P. E., Burt G. R., and Hummerstone L. G., 1987: The effect of tributyltin (TBT) accumulation on adult dogwhelk, *Nucella lapillus*: long-term field and laboratory experiments. *J. Mar. Biol. U. K.*, **67**, 525-544.
- Cibba-Geigy, 1995: Irgarol 1051 in antifouling paints, Technical Information Bulletin.
- Goka K., 1999: Embryotoxicity of zinc pyrithione, an antidandruff chemical, in fish. *Environ. Res. Section A*, **81**, 81-83.
- Gough M. A., Forthergill J., and Hendrie J. D., 1994: A survey of southern England coastal waters for the s-triazine antifouling compound Irgarol 1051. *Mar. Pollut. Bull.*, **28**, 613-620.
- Hall Jr. L. W., Giddings J. M., Solomon K. R., and Balcomb R., 1999: An ecological risk assessment for use of Irgarol 1051 as an algacide for antifoulant paints. *Cri. Rev. Toxicol.*, **29**, 367-437.
- 堀口敏宏, 清水 誠, 1992: IV. 水生生物に対する影響, 7. 貝類および他の水生生物, 「有機スズ汚染と水生生物影響」(里見至弘・清水 誠編), pp.99-135.
- IMO, 1996: MEPC38/14, Proposal for a correspondence group on the reduction of harmful effects of the use of anti-fouling paints for ships.
- IMO, 1997: MEPC41/INF, Call for the world-wide ban on every use of organotin-based antifouling paints for ship bottom.
- IMO, 1998: MEPC42/5/10, Environmental risk assessment of zinc pyrithione anti-fouling biocide.
- IMO, 1999: ASSEMBLY A21/Res.895, Resolution A.895 (21) adopted on 25 November 1999, Anti-fouling systems used on ships.
- IMO, 2001: AFS/CONF/26, International Convention of the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships, 2001.
- 環境庁 環境保健部 保健調査室, 1986: 第2部 昭和60年度生物モニタリング(生物指標環境汚染測定調査)の概要, 「昭和61年版化学物質と環境」, pp.103-141.
- 清田光晴, 1998: 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.
- 小山次朗, 清水昭男, 1992: IV. 水生生物に対する影響, 6. 魚類, 「有機スズ汚染と水生生物影響」(里見至弘・清水 誠編), pp.86-98.
- Liu D., Pacepavicius G. J., Maguire R. J., Lau Y. L., Okamura H., and Aoyama I., 1999: Survey for the occurrence of the new antifouling compound irgarol 1051 in the aquatic environment. *Water Res.*, **33**, 2833-2843.
- 丸山俊郎, 1992: V 国際的な規制の動向, 9. 諸外国における規制, 「有機スズ汚染と水生生物影響」(里見至弘・清水 誠編), pp.154-170.
- 森脇 洋, 山口之彦, 福島 実, 1998: 有機金属化合物を中心としたLC/MSの環境分析への応用, 第7回環境科学討論会講要, pp.214-215.
- 中尾 学, 1988: 3. 船底塗料, 「船舶の塗料と塗装」, pp. 55-118.
- (社)日本水質汚濁研究協会, 1986: 水質環境基準検討調査(昭和60年度環境庁委託業務結果報告書), pp. 179
- (社)日本造船研究協会, 1993: 第209研究部会, 船底塗料の新規防汚剤に関する調査研究成果報告書, pp. 1-21.
- (社)日本造船研究協会, 1999: 第76研究部会海洋汚染防止に関する検討(日本財団助成)平成10年度報告書, pp.17-53.
- (社)日本造船研究協会, 2001: 第76研究部会海洋汚染防止に関する検討(日本財団助成)平成12年度報告書, pp.48-87.
- (社)日本造船研究協会, 2002. 第76研究部会海洋汚染防止に関する検討(日本財団助成)平成13年度報告書, pp.24-31.
- OECD, 1996: Proposal for a Harmonized

- Classification System based on Acute Toxicity.
- Okamura H., Aoyama I., Liu D., Maguire R. J., Pacepavicius G. J., and Lau Y. L., 2000a: Fate and ecotoxicology of the new antifouling compound Irgarol 1051 in the aquatic environment. *Water Res.*, **34**, 3523-3530.
- Okamura H., Aoyama I., Takami T., Maruyama T., Suzuki Y., Matsumoto M., Katsuyama I., Hamada J., Beppu T., Tanaka O., Maguire R. J., Liu D., Lau Y. L., and Pacepavicius G. J., 2000b: Phytotoxicity of the new antifouling compound Irgarol 1051 and a major degradation product. *Mar. Pollut. Bull.*, **40**, 754-763.
- Okamura H., Watanabe T., Aoyama I., and Hasobe M., 2002: Toxicity evaluation of new antifouling compounds using suspension-cultured fish cells. *Chemosphere*, **46**, 945-951.
- Readan J. W., Kwing L. L. W., Grondin D., Bartocci, J., Villeneuve J. P., and Mee L. D., 1993: Coastal water contamination from a triazine herbicide used in antifouling paints. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1940-1942.
- Scarlett A., Donkin M. E., Fileman T. W., and Donkin P., 1997: Occurrence of the marine antifouling agent Irgarol 1051 within the Plymouth sound locality: Implications for the green macroalga *Enteromorpha*. *Mar. Pollut. Bull.*, **34**, 645-651.
- Shade W. D., Hurt S. S., Jacobson A. H., and Reinert K. H., 1994: Ecological risk assessment of a novel marine antifoulant. *Environ. Toxicol. Risk Assess.*, **1216**, 381-408.
- 田端健二, 1979: 水生生物に対する各種水質汚染物質の半数致死濃度と長期影響限界濃度との関係. 東海水研報, **98**, 1-21.
- Tolosa I., Readman K. J. W., Billaevote A., Ghilini S., Bartocci J., and Horvat M., 1996: Contamination of mediterranean (Cote d'Azur) coastal waters by organotins and Irgarol 1051 used in antifouling paints. *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 335-341.
- Toth S., van Slooten Jr. B., Spack L., de Alencastgro L. F., and Tarradellas J., 1996: Irgarol 1051, an antifouling compound in freshwater, sediment, and biota of lake Geneva. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **57**, 426-433.
- 若林明子, 1998: 4.2生態毒性, 「バイオアッセイ水環境のリスク管理」(鈴木基之・内海英雄編), pp93-104.
- 山田 久, 1999: 有機スズ化合物の海域環境における挙動と魚類による生物濃縮に関する研究. 瀬戸内水研報, **1**, 97-162.
- Zhou J. L., Fileman T. W., Evans S., Donkin P. D., Mantoura R. F., and Rowland S., 1996: Seasonal distribution of dissolved pesticides and polynuclear aromatic hydrocarbons in the Humber Estuary and Humber coastal zone. *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 599-608.