
要 約

1. 序 論

船舶は、碇泊または運航中に船底部に藻類や貝類、フジツボなどが付着するため、水に対する推進抵抗が増加して船速が低下し、エンジンへの負担や燃料費が増大する。このような船舶に負担となる付着生物を回避するために船底塗料が使用されている。船底塗料とは、船舶の喫水線以下の船底に海洋生物の付着を防止するために塗布するものである。

船底塗料中に含まれる防汚物質は、かつて殺生物作用を有する有機金属のトリブチルスズ化合物（Tributyltin：TBT）が使用されてきた。一般的に使用されてきた TBT 塗料は自己研磨型（加水分解型）で、海水と接触することにより塗膜を形成している樹脂から一定の速度で TBT を溶出させて海洋生物の付着を防止する塗料である。また塗膜が加水分解するため、常に船底表面が平滑であり、安定した船速で運航できるという効果を有する抜群に優れた船底塗料であった。また TBT 塗料は、漁網でも生物付着防止の面で同等の効果を発揮するため利用されてきた。

国際海事機関（IMO）で採択されたAFS条約（未発効）により塗料業界はTBTに代わる防汚物質を使用した非スズ（Tin Free）新規船底塗料（TF塗料）の開発を進めている。TF塗料は海洋生物に低毒性で、TBT塗料と同等の防汚性能が要求される。開発されたTF塗料は亜酸化銅（ Cu_2O ）を主防汚物質とし、防汚効果を向上させる有機金属系物質や非農薬系物質といった補助防汚物質を利用した加水分解型TF塗料が主流である。しかしTF塗料中に含まれる防汚物質の中には化審法で指定されている物質も利用されており、海洋生物への影響が危惧され、TBT塗料からTF塗料への移行による防汚物質の環境水中濃度と海洋生物に対する有害性を把握する必要がある。

本評価書では、対象海域として年間 31 万隻の船舶が航行する日本有数の過密海域である東京湾を選び、（独）産業技術総合研究所が開発した化学物質運命予測モデルを用いて防汚物質の環境水中濃度を推定した。計算の対象年度は船底塗料がTBT塗料から全てTF塗料に置き換わると考えられる 2008 年を想定した。大型船舶を対象とした場合、TF塗料は亜酸化銅（ Cu_2O ）と亜鉛ピリチオン（Zinc pyrithione：ZnPT、以下、ZnPT）、または銅ピリチオン（Copper pyrithione：CuPT、以下、CuPT）の 2 種類の防汚物質を組み合わせた製品が主である。ただし、ZnPTは不安定な物質であり、亜酸化銅と併用していることから即座に亜鉛イオンが銅イオンに置換されてCuPTとなるため、防汚物質の有

害性評価はCuPTを対象とした。CuPTの有害性は水生生物についてのみ検討されており、ヒトについて検討した事例はない。したがって、評価のエンドポイントは魚類、貝類、甲殻類の個体の生存、成長、繁殖、発生とした。

第 II 章では船底塗料の代替物質に関連する国内外の動向、第 III 章では CuPT の基本的情報について述べた。第 IV 章では産業別用途や輸入量といった情報を基に排出源を検討した。第 V 章では化学物質運命予測モデルを用いて東京湾における CuPT の推定環境中濃度 (EEC) を推定した。第 VI 章では生物種の有害性を検討して評価のエンドポイントを決定し、第 VII 章ではリスク評価方法として暴露マージン (MOE) を採用し、CuPT のリスク評価を行った。第 VIII 章では、CuPT のリスク管理の事例についてまとめた。

2. 船底塗料の代替物質に関する国内外の動向

船底への生物付着を防止するためにトリブチルスズ化合物 (TBT) を防汚物質とした TBT 塗料に代わり、TBT を含まない TF 塗料が利用されている。TF 塗料は亜酸化銅を主防汚物質とし、防汚機能を強化する補助防汚物質を含有している。

この補助防汚物質には ZnPT, CuPT といった有機金属系物質やピリジントリフェニルボラン (PK[®]), Sea-Nine[®] 211, Diuron (3-(3,4-Dichloro phenyl)-1,1-dimethyl urea) および Irgarol[®] 1051 といった非農薬系防汚物質がある。

塗料会社へのヒアリング調査から、大型船舶に利用される TF 塗料の多くは亜酸化銅と ZnPT または CuPT を組み合わせたものであった。ZnPT は塗料中に銅イオンがあれば亜鉛イオンと金属交換して CuPT に変換することから、本評価書では TF 塗料に使用されている CuPT を対象物質とした。

3. 銅ピリチオンの基本情報

ZnPT や CuPT には有機配位子として 2-pyridine thiol-1-oxide 化合物が導入されており、化学的な活性が高く、非常に分解しやすい性質を有している。大型船舶で利用される ZnPT や CuPT は金属錯体であり、有機化合物に一般的な非イオン性の共有結合と異なり、解離しやすい結合であるため、ZnPT は銅イオン存在下で亜鉛イオンと交換して CuPT となる。ZnPT から CuPT への変換は、環境省 (2006) と亭島ら (2006a) が複合毒性試験 (ZnPT と銅の混合物) で、ZnPT と銅の混合物の毒性が CuPT と銅の混合物と同等のレベルに高まる (毒性が強まる) ことで証明した。

CuPT の環境水中濃度の測定例は存在しない。その理由は、(1) 海水中では加水分解や光分解を受けて速やかに分解するため、海水中では不安定な物質である、(2) 0.02 µg/L 未満の微量分析方法が確立されていないなどが考えられる (山田 & 角埜 2003)。

環境水中での CuPT の分解速度は非常に速い。船底からの溶出速度については報告例がないため、船底塗料中の CuPT 含有率 (1.45~3.66 wt %) と塗料の減耗速度から、最大・最小溶出速度を見積

もった。

4. 排出源の推定

CuPT の主な用途は船底塗料防汚剤、漁網防汚剤、海洋構造物防汚剤、防藻剤である。

既往文献から整理した CuPT の排出源としては、(1) 移動商船と商業港、(2) 養殖場と定置網、(3) その他の排出源として、漁港とマリーナ、ドックと造船所、臨海発電施設の取水口、都市下水、廃棄物処理が挙げられる。

フケ防止剤としてシャンプーに利用されている ZnPT は、銅イオンがあれば亜鉛イオンと金属交換して CuPT になるため、下水道を経由した陸域からの負荷源として検討する必要がある。海域と同様に、下水道や河川における ZnPT および CuPT の環境水中濃度の測定例がないため、下水道を経由した海域への負荷量を把握することは困難である。しかし、ZnPT および亜鉛との金属交換より生成する CuPT は高分解性である。また、下水処理場では銅および亜鉛化合物がともに流入水から除去されること、公共用水域河川水中の銅・亜鉛濃度がともに定量下限値程度であることから、下水道・河川を経由して海域へ流入する CuPT は極めて少ないと思われる。

これらの排出源の中から、本評価書では、移動商船とそれが入港、碇泊する場所であり、船底塗料の影響が大きいと考えられる商業港を選択した。排出源の選定理由としては、海域に混入する CuPT を含んだ船底塗料片および船底からの溶出が最も大きいことと、他の排出源からの負荷量が無視できるためである。他の排出源に関しては、データが不十分で、その実態が十分明らかになっておらず、また負荷量が事実上無視しても支障ないなどの理由で、本評価書では対象から外した。

5. 環境水中濃度の推定

CuPT の環境水中濃度は、化学物質の海域環境濃度推定モデル（化学物質運命予測モデル）を使用して東京湾における流動場と懸濁物質の分布を再現し、推定した。汚染源は移動商船とそれが入港、碇泊する場所であり、船底塗料の影響が大きいと考えられる商業港とした。CuPT の船底からの溶出量は、塗料中の CuPT 含有率（1.45～3.66 wt %）を想定し、最大溶出量、最小溶出量と平均溶出量について検討した。計算の対象年度は、TBT 塗料が全て TF 塗料（CuPT）に置き換わる AFS 条約の発効を想定して 2008 年とした。

CuPT の実測値が存在しないため、計算結果（EEC）を検証することはできないが、過去に実績のある化学物質運命予測モデルによって推定された東京湾内の溶存態 CuPT 濃度は、時空間的に妥当であると考えられる。

6. 有害性評価

経済協力開発機構（OECD）は、水圏の生態系の各栄養段階に位置する一次生産者（藻類）、一次消費者（甲殻類）、高次捕食者（魚類）に対する毒性試験のテストガイドラインを整備しており、近年報告されている化学物質の毒性試験はそれらに準拠して実施されている。

環境中の生物に対するリスクは、個体群または生態系の存続を目標にして評価のエンドポイントと考えるべきであり、本評価書では海洋生物に対する CuPT の毒性について既往文献を収集・整理し、*Skeletonema costatum* の 96 時間 NOEC の 0.25 µg/L を基準毒性値として、暴露マージン（MOE）が不確実性係数（UF）以下となるか否かを生態リスクの判断基準として用いた。

7. リスク評価

東京湾を対象とした生態リスクは、AFS 条約の発効を想定した 2008 年について MOE で評価した。

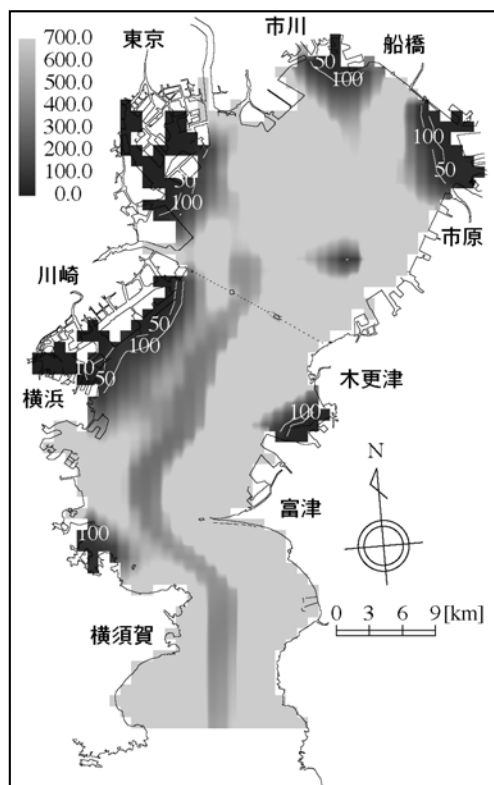
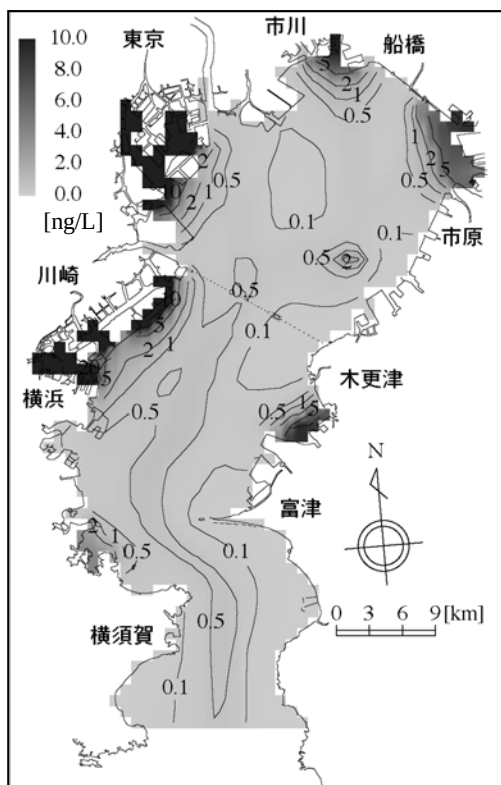
含有率 3.66 wt %での生態リスク（図 1）は、各港湾の表層水では MOE が UF（100）以下となり、生態リスクは無視できないと考えられる。底層水では、主に横浜港と東京港と千葉港で MOE が UF 以下となり、生態リスクは無視できない。含有率 1.45 wt %（図 2）および含有率 2.00 wt %の生態リスク（図 3）では、各港湾の表層水で MOE が UF 以下となり生態リスクは無視できない。底層水では、春季の横浜港・東京港の一部で MOE が UF 以下を示し生態リスクは無視できないが、その他の海域・季節ともに生態リスクは無視できるほど小さくなった。一方、航路では、含有率 3.66 wt %、1.45 wt %および 2.00 wt %ともに、年間を通して MOE が UF より大きくなり、生態リスクは無視できるほど小さくなった。

表層水の MOE は秋季（9～11 月）から冬季（12～2 月）にかけて大きくなり、春季（3～5 月）から夏季（6～8 月）にかけて小さくなる傾向がみられる。これは、夏季の植物プランクトンやデトリタスなどの懸濁物質の増加により水中光が低下し光分解が抑制されたため、夏季に溶存態 CuPT 濃度が高くなったものと考えられる。

8. リスク管理

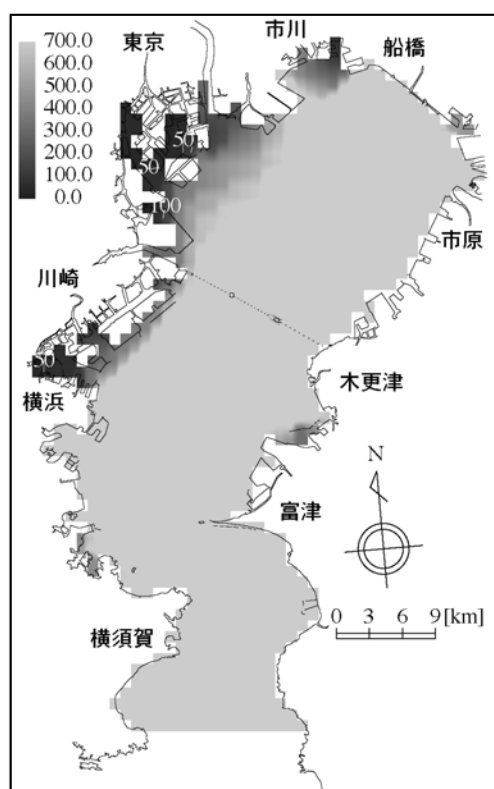
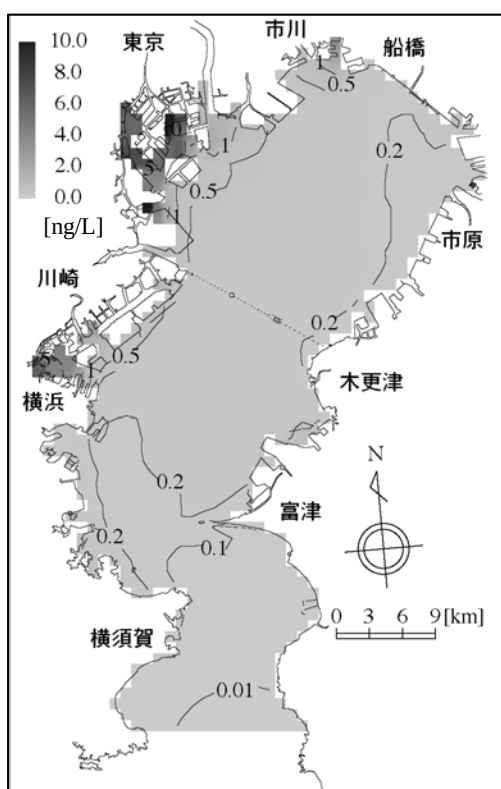
TBT と CuPT の収支の比較結果から、低分解性で吸着量の多い TBT は湾内に残留しやすいのに対し、高分解性で吸着量も少ない CuPT は湾内に残留しにくいことが推定された。

TBT と CuPT の生態リスクを比較したところ、TBT については、ほぼ全湾で年間を通じて生態リスクは無視できないと考えられる。CuPT については、含有率 3.66 wt %の場合には港湾で生態リスクは無視できないと考えられる。含有率 1.45 wt %の場合も港湾のみで MOE が UF（100）以下となった。これらの結果から、防汚物質を TBT から代替することにより生態リスクは減少することが示



(a) 溶存態 CuPT (表層水)

(b) MOE (表層水)

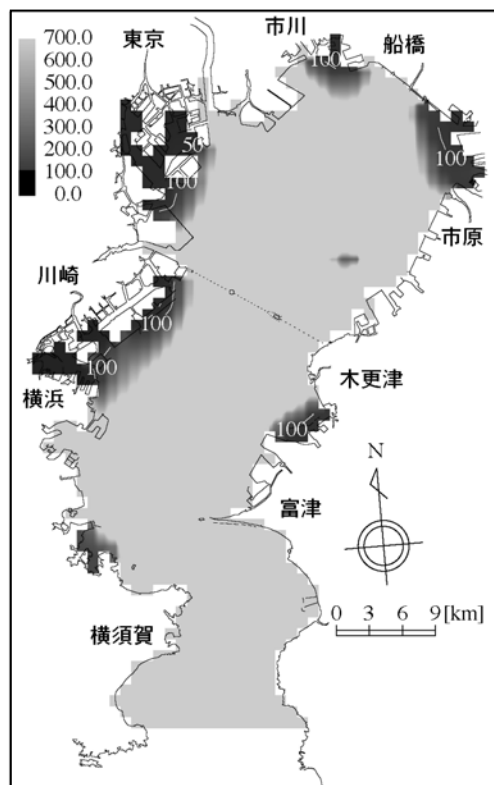
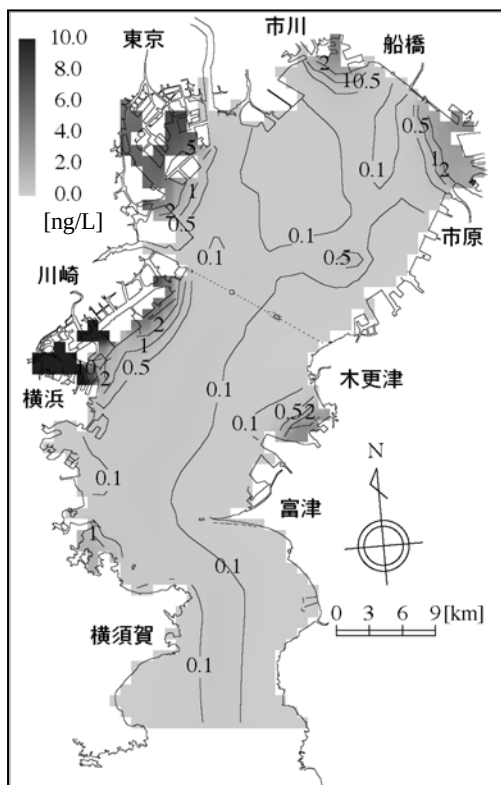


(c) 溶存態 CuPT (底層水)

(d) MOE (底層水)

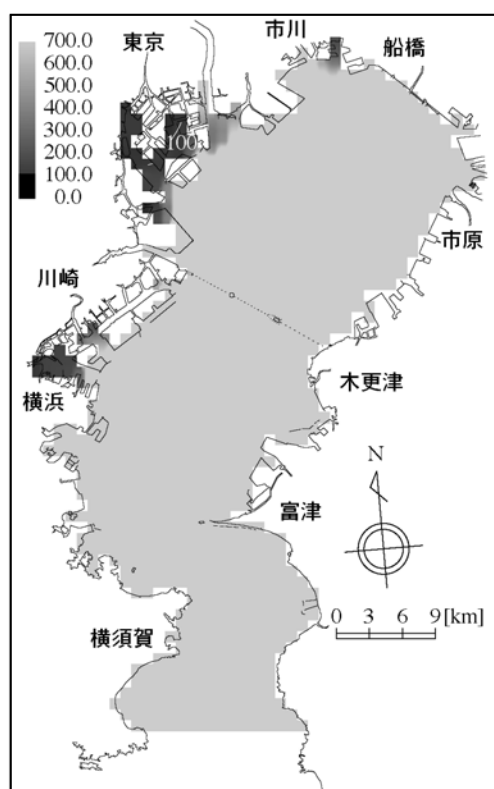
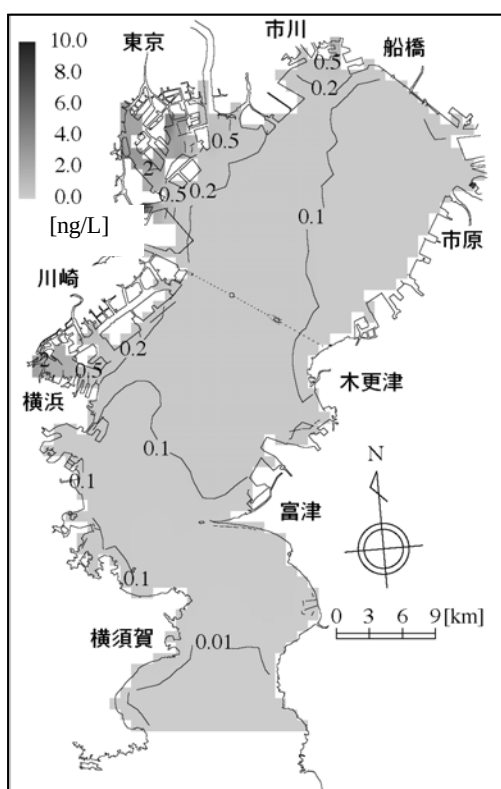
図1 含有率 3.66 wt % の推定計算結果を利用した生態リスク評価 (2008 年平均)

(MOE の値が UF (100) 以下のとき生態リスクは無視できない)



(a) 溶存態 CuPT (表層水)

(b) MOE (表層水)

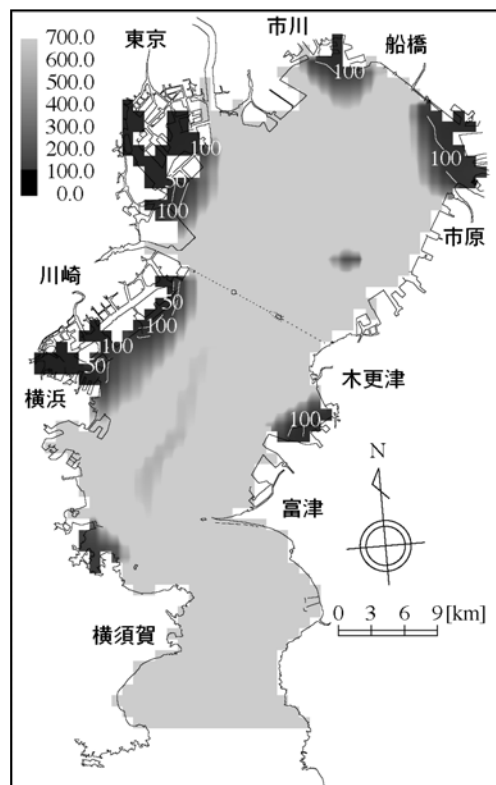
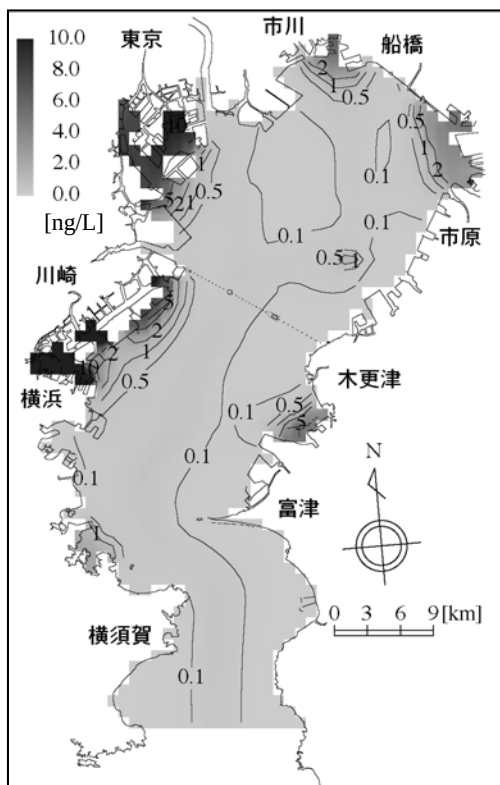


(c) 溶存態 CuPT (底層水)

(d) MOE (底層水)

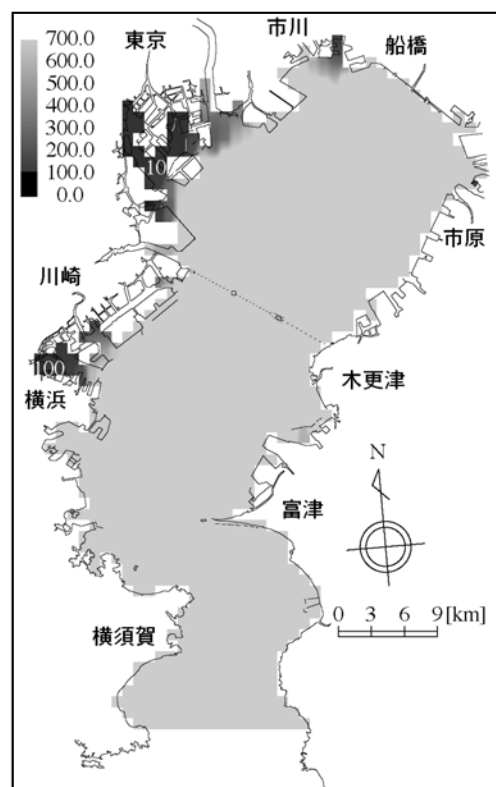
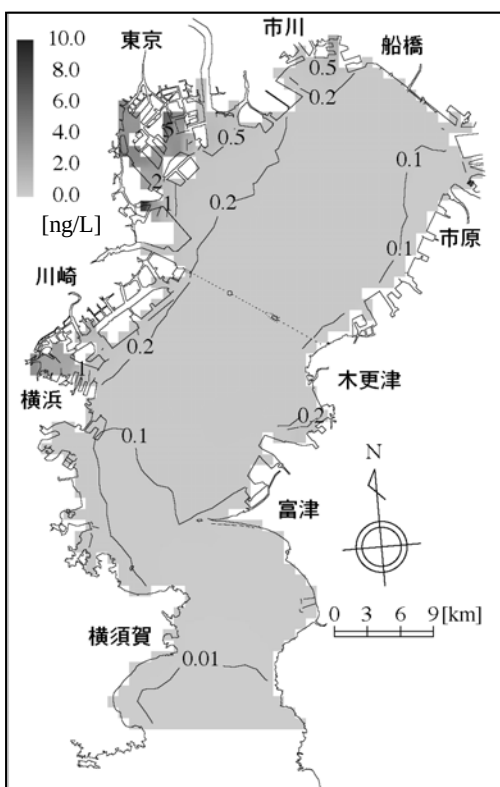
図2 含有率 1.45 wt % の推定計算結果を利用した生態リスク評価 (2008 年平均)

(MOE の値が UF (100) 以下のとき生態リスクは無視できない)



(a) 溶存態 CuPT (表層水)

(b) MOE (表層水)



(c) 溶存態 CuPT (底層水)

(d) MOE (底層水)

図3 含有率 2.00 wt % の推定計算結果を利用した生態リスク評価 (2008 年平均)

(MOE の値が UF (100) 以下のとき生態リスクは無視できない)

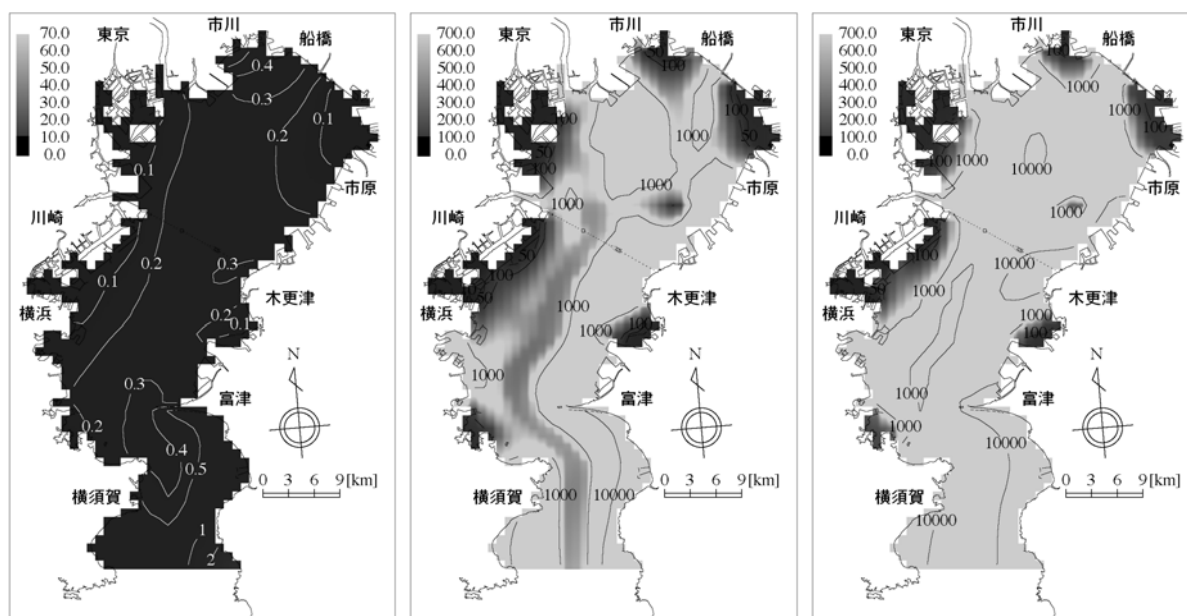


図4 東京湾を対象とした生態リスク評価の比較（MOE 分布）
（MOE の値が UF（10）以下のとき、生態リスクは無視できない）

された (図 4).

年平均の溶存態 CuPT と溶存態 TBT におけるマガキに対するリスクを比較した結果、TBT については、年間を通じて湾口部を除く表層水、底層水ともに MOE が UF (1) 以下となり、マガキへのリスクの懸念は高いと考えられる。CuPT については、湾全域で表層水、底層水ともに MOE が UF (10) より大きくなり、マガキへのリスクの懸念はなくなると推定される (図 5)。

また、本評価書で対象海域とした東京湾に生息するバフンウニ（発生初期）に対する影響は、1.0 µg/L が基準毒性値となり、MOE が UF (10) 以下となるか否かをリスクの判断基準とした。その結果、最大溶出量でも MOE が UF (10) 以下となる海域は現れず、リスクは無視できるほど小さいものと考えられる。

我が国も含めて諸外国では製品に含有される化学物質(防汚物質)を各国の法規制により管理し、認可・市場への導入を制限している。EU では業界別の指令が制定され、米国では FIFRA により管理されている。いずれも国家レベルの法規であり、申請登録する防汚物質についての安全性を示す試験結果などを提出し、登録されなければ市場化できない。

我が国における CuPT は、農薬、食品（添加物）、化粧品、医薬品については、それぞれ、農薬取締法、食品衛生法、薬事法で管理されている他、化審法で管理されている。CuPT は化審法において「第二種監視化学物質」に指定されている。

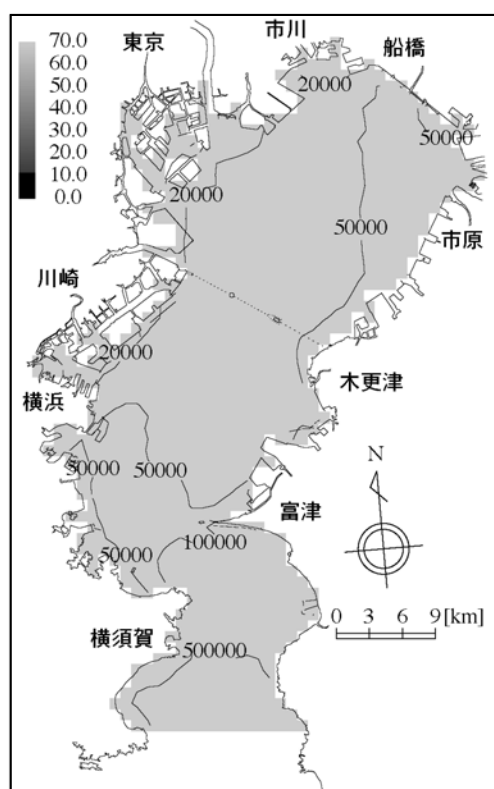
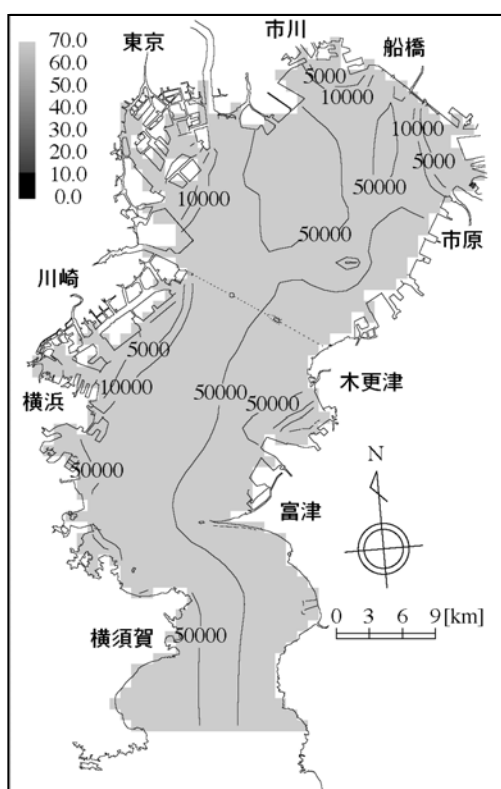
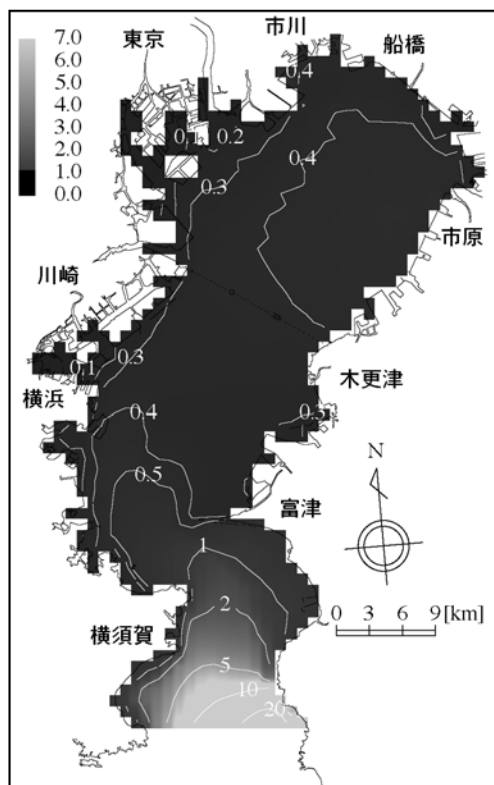
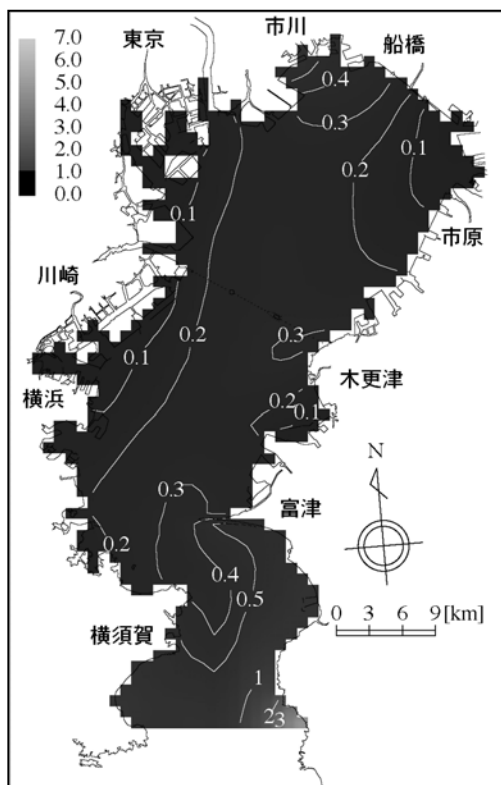


図5 東京湾を対象としたマガキのリスク評価の比較 (MOE 分布)

(TBT は MOE の値が UF (1) 以下のとき, CuPT は MOE の値が UF (10) 以下のとき, マガキに対するリスクは無視できない)

9. ま と め

本評価書では、銅ピリチオン（CuPT）の基本的情報を詳述し、既往文献に報告されている CuPT の暴露レベルと生物への影響を要約した。さらに、化学物質運命予測モデルにより環境水中における CuPT 濃度を推定し、リスク評価を実施した。

CuPT は、船底塗料に含まれる防汚物質で、海洋生物に及ぼす有害性が高かったトリブチルスズ化合物（Tributyltin：TBT）に代わるものであり、主に大型船舶に利用されている。

CuPT の排出源としては、(1) 移動商船と商業港、(2) 養殖場と定置網、(3) その他の排出源として、漁港とマリナー、ドックと造船所、臨海発電施設の取水口、都市下水、廃棄物処理が挙げられる。これらの排出源から、本評価書では、移動商船と商業港を選択し、数値モデルに組み込んで東京湾における CuPT のリスク評価を実施した。排出源を移動商船と商業港に限定した主な理由は、CuPT を含んだ船底塗料片の海域への混入、船底からの溶出が最も大きいこと、および他の排出源からの負荷量が無視できるためである。

本評価書では、日本有数の海上交通の過密海域である東京湾を対象海域とした。東京湾を対象に CuPT 濃度を予測する数値モデルとして、海水中への溶出、移流・拡散、底質への移行および微生物分解などの様々な物理化学過程を考慮した化学物質運命予測モデルを適用した。これは、東京湾内の化学物質の挙動を溶存態、懸濁物質吸着態および底泥中の化学物質で構成されるモデルで模擬し、数値的に解析するものである。

化学物質運命予測モデルを用いて年間の化学物質の挙動を解明するためには、東京湾における流動場と懸濁物質の分布状況を数値計算によって再現しておく必要があり、1995 年を対象とした東京湾の流動モデル、水質・生態系モデルの結果を利用した。流動場のモデルから海域の流れ場および水温・塩分を、水質・生態系モデルから有機態懸濁物質（植物プランクトン、デトリタス）を、また無機態 SS 拡散モデルから河川由来の無機態懸濁物質をそれぞれ暴露解析に引き継いだ。

環境水中の生物に対するリスクは個体群または生態系の存続を目標にして評価のエンドポイントを考えるべきであり、本評価書では海洋生物に対する CuPT の毒性について既往文献を収集・整理し、急性毒性値で最小の 0.25 $\mu\text{g/L}$ を基準毒性値として、暴露マージン (MOE) が不確実性係数 (UF) 以下となるか否かを生態リスクの判断基準として用いた。

化学物質運命予測モデルの計算結果から表層水と底層水を対象として、全ての船底塗料が CuPT に置き換わると考えられる 2008 年を想定した生態リスク評価を行った。推定環境中濃度 (EEC) は、化学物質運命予測モデルの計算結果から得られた表層水と底層水の溶存態 CuPT 濃度を使用した。なお、化学物質運命予測モデルのキーパラメータは船底からの溶出速度である。CuPT に関する溶出速度は報告例がないため、船底塗料中の含有率と減耗速度から溶出速度を見積もっている。ここでは、船底塗料中の含有率は 1.45～3.66 wt % であることから、最大 (3.66 wt %)、最小 (1.45 wt %) および平均 (2.00 wt %) について 1 日当たりの溶出量を推定し計算した。

生態リスク評価について、表層水の MOE は、最大、最小および平均溶出量ともに、各港湾で MOE が UF (100) 以下となり、TBT が CuPT に置き換わったとしても生態リスクは無視できないと考えられる。一方、航路では、最大、最小および平均での生態リスクは無視できるほど小さかった。底層水の MOE は、最大時で横浜港、東京港および千葉港で UF (100) 以下となり、生態リスクは無視できないと考えられる。最小時と平均時では、主に横浜港と東京港で生態リスクが懸念されるレベルとなった。

MOE の季節変化は、最大、最小および平均ともに同様の傾向を示した。表層水の MOE は秋季 (9 ~ 11 月) から冬季 (12 ~ 2 月) にかけて高くなり、春季 (3 ~ 5 月) から夏季 (6 ~ 8 月) にかけて低くなる傾向であった。春季から夏季にかけて MOE が低くなる原因は、植物プランクトンやデトリタスなどの懸濁物質の増加により水中光が低下し光分解が抑制されたため、夏季に溶存態 CuPT 濃度が高くなったものと考えられる。底層水の MOE は夏季から秋季にかけて高くなり、冬季から春季にかけて低くなった。なお、その他の港湾でも、季節によっては MOE が UF (100) 以下となる時期がみられた。

TBT と CuPT の生態リスクの比較を行った。その結果、TBT については、ほぼ全湾で年間を通じて MOE が UF (10) 以下となり、生態リスクは無視できないと考えられる。CuPT については、含有率 3.66 wt % の場合には港湾および航路の一部で MOE が UF (100) 以下となり、生態リスクは無視できないと考えられる。これらの結果から、港湾でのリスクは無視できないが、港湾以外の海域ではリスクの懸念が少なくなり、防汚物質を TBT から代替することにより生態リスクは減少することが示された。

年平均の溶存態 CuPT と溶存態 TBT におけるマガキに対するリスクを比較した結果、TBT については、年間を通じて湾口部を除く表層水、底層水ともに MOE が UF (1) 以下となり、マガキへのリスクの懸念は高いと考えられる。CuPT については、湾全域で表層水、底層水ともに MOE が UF (10) 以上となり、マガキへのリスクの懸念はなくなると推定される。

また、収集した毒性試験結果には、ヒトが食物として摂取するウニの報告がある。本評価書で対象海域としている東京湾に生息していると考えられる発生初期のバフンウニ(生息域は表層水とし、代表的な産卵期を 2 月と仮定) について、基準毒性値を 1.0 $\mu\text{g/L}$ とし、UF を 10 としてリスクを検証した。その結果、含有率 3.66 wt % での溶出速度から EEC を推定した場合でも MOE が UF (10) 以下となる海域は現れず、全ての船底塗料が CuPT に置き換わったとしても産卵期である 2 月についてはバフンウニ (発生初期) に対するリスクは無視できるほど小さいと推察される。

我が国も含めて諸外国では製品に含有される化学物質(防汚物質)を各国の法規制により管理し、認可・市場への導入を制限している。EU では業界別の指令が制定され、米国では FIFRA により管理されている。いずれも国家レベルの法規であり、申請登録する防汚物質についての安全性を示す試験結果などを提出し、登録されなければ市場化できない。

水生生物に対する CuPT の毒性試験結果は、急性毒性 (LC_{50}) のみが報告されている。現在 EU では非農業用殺生物性製品 (バイオサイド) を再評価しており、TF 塗料中に含有される防汚物質の評価も実施される。US EPA でも CuPT の安全性を示す試験結果を提出して登録の準備をしていること

から、様々なCuPTの毒性試験が実施されていると考えられ、今後実施される毒性試験結果の公表とCuPTの毒性を検討する追加試験の実施が期待される。

CuPT の東京湾におけるリスク評価結果をみると、各港湾と航路の一部で生態リスクは無視できない結果となっている。しかし、これは海洋生物に対して行われた慢性毒性実験から得られた無影響濃度（NOEC）で評価したものではないこと、塗料中の含有率（1.45～3.66 wt %）と塗料の減耗速度から推定した溶出速度を用いて化学物質運命予測モデルより見積もった推定環境中濃度（EEC）を使用していること、これまでの経験的なリスク評価の方法から不確実性係数（UF）を 100 とした場合の結果であることに注意を払う必要がある。

今後多くの海洋生物に対する慢性毒性実験が行われ、NOEC が算出されることにより、より正確な生態リスク評価ができるようになるであろう。また、本評価書での環境水中濃度の推定に用いた化学物質運命予測モデルにおいては、TF 塗料の正確な溶出速度、分解速度などのパラメータが得られることにより、さらに精緻な濃度推定が可能になるであろう。最近では ZnPT の光分解特性（千田ら 2002）や CuPT の分解生成物であるピリチオン類の毒性に関する研究が進められている（隠塚ら 2006）。動植物プランクトンを対象とした毒性試験では、CuPT の分解生成物が親化合物と同等の毒性を示すとの報告（隠塚ら 2006）もあり、これらの研究動向について注意を払う必要があると考えられる。