

助成番号 9907

海洋生態系における新規防汚剤の運命と生態影響

助成研究者：岡村 秀雄（岡山大学 資源生物科学研究所）

共同研究者：青山 勳（岡山大学 資源生物科学研究所）

防汚剤としての有機スズ剤の使用は厳しく制限されるに至り、代替の新規防汚剤が使用されていると考えられる。しかし、我が国で生産/使用されている代替化合物の種類や量等に関するデータは公表されておらず、個々の化合物の水環境における運命や生態系に及ぼす影響についてのオープンデータは極めて少ない。

新規防汚剤の一つである Irgarol 1051 (2-methylthio-4-*tert*-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine) は 1990 年代初頭から主としてヨーロッパの水系で検出されてきたが、1999 年には瀬戸内海およびオーストラリアの海水中の残留が報告された。本物質は極めて安定であると言われているが、3 種類の経路（白色腐朽菌による生分解、水銀を触媒とした加水分解、太陽光分解）によって容易に分解し、いずれも分解産物 M1 (2-methylthio-4-*tert*-butylamino-6-amino-s-triazine) を生成することが明らかとなった。そこで、環境水中に Irgarol が溶出すれば、太陽光紫外線によって表層水中で M1 が生成することが予想された。我々は既に、1996~1998 年に瀬戸内海沿岸で採取した海水に Irgarol の存在を報告しており、この試料を再分析したところ、多くの試料に M1 を検出した。親化合物と分解産物の空間分布から、Irgarol を含む船底塗料は瀬戸内海全域で使用されていると考えられた。海水中の最高濃度は Irgarol 1051 が 0.296 $\mu\text{g/L}$ 、M1 は 1.87 $\mu\text{g/L}$ であり、数試料では分解産物が親化合物よりも高濃度で存在していた。分解実験の結果から、水中の M1 は加水分解を受けにくく、熱に安定であったが、太陽光下では 6 ヶ月後に約 80% が分解した。これらのことから、M1 の安定性は親化合物と同等かそれ以上であると考えられた。

Irgarol 1051 と M1 が海洋生態系に及ぼす影響を、海産細菌、淡水産・海産甲殻類、植物（海藻、淡水産藻類、淡水産浮葉植物、陸生植物）を用いて評価した。両化合物ともに海産細菌および甲殻類に対しては毒性が弱く、陸生植物を除く植物に対しては極低濃度で毒性を及ぼし、親化合物の毒性は分解産物よりも強かった。陸生植物の幼根伸長に対しては M1 は阻害を示し、親化合物の毒性は極めて弱かった。瀬戸内海の海水に検出された Irgarol の残留濃度は海藻に対する無影響濃度(NOEC)と同等であるので、本物質は既に海洋の一次生産に対して影響を及ぼしていると考えられた。これに対して、海水中に検出された M1 の残留濃度は、海藻に対する NOEC の 10~20% であった。今後、Irgarol を含む防汚塗料の使用量が増加するにつれ、親化合物だけでなく分解産物の濃度も増加することが予想されるので、両化合物について環境モニタリングを行うことが必要である。

助成番号 9907

海洋生態系における新規防汚剤の運命と生態影響

助成研究者：岡村 秀雄 (岡山大学 資源生物科学研究所)

共同研究者：青山 勳 (岡山大学 資源生物科学研究所)

1. 研究目的

船舶や魚網用の防汚剤として用いられてきた有機スズ剤の使用は1980年代後半から世界的に厳しく制限され、現在はその代替品である新規防汚剤が使用されている。しかし、実際に用いられている防汚剤の種類や量に関する情報は極めて乏しい。使用されていると予想される新規防汚剤そのものの情報が十分に公表されていないだけでなく、さらにその環境内運命に関する情報はほとんどない。したがって、これら新規防汚剤による汚染状況を把握し、海洋生態系に及ぼす影響を総合的に評価することは、我が国の国土保全を図り、漁業への影響評価を行う上で、また化学物質の国際管理の面からも極めて緊急を要する課題である。

新規防汚剤Irgarol 1051 (イルガロール1051)は、除草剤として使用されているs-triazine系化合物に属する (Ciba Geigy, 1995)。環境試料中のIrgarol 1051の残留分析はヨーロッパ各地で行われており、地中海北部・西部沿岸(Readman *et al.*, 1993; Tolosa *et al.*, 1996; Ferrer *et al.*, 1997)、イギリス東部・南部沿岸(Gough *et al.*, 1994; Zhou *et al.*, 1996; Scarlett *et al.*, 1997)、スイスの湖 (Toth *et al.*, 1996)、スウェーデン(Dahl and Blanck, 1996)においてそれぞれ報告されている。最近になって、瀬戸内海(Liu *et al.*, 1999b)、オーストラリアの北東部沿岸(Scarlett *et al.*, 1999b)、ドイツ北部沿岸(Scarlett, *et al.*, 2000)においても残留が報告された。これらの報告によって、本物質がヨーロッパだけでなくアジアやオセアニアにおいても使用されていることが明らかとなった。しかしながら、本物質が水生生物に対する影響についてデータが少なく、水環境における本物質の運命に関する研究は皆無である。我々は既に、本物質が白色腐朽菌によって生分解し、残留性の高い分解産物M1を生成することを報告し (Liu *et al.* 1997)、この分解反応が水銀化合物による加水分解(Liu *et al.*, 1999a)、また太陽光紫外線 (Okamura *et al.*, 1999) によっても生じることを明らかにした。

本研究では我が国で使用されている新規防汚剤の環境管理のための基礎的知見を得ることを目指し、親化合物Irgarol 1051およびその分解産物M1の運命を明らかにし、海洋生態系に及ぼす影響を評価することを目的として、以下の課題について検討した。

- 1) 海水中の新規防汚剤Irgarol 1051 および分解産物M1の残留
- 2) 分解産物M1の分解性評価
- 3) 親化合物と分解産物の生態系影響評価

2. 研究方法

2.1 供試化学物質

Irgarol 1051 (2-methylthio-4-*tert*-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine, 95%) は Ciba Geigy (Mississauga, Canada) より分譲された。Irgarol 1051 水溶液に塩化水銀を反応させて分解産物 M1 を分離精製した(Liu *et al.* 1999a; Okamura *et al.*, 1999)。毒性試験では、供試化学物質を dimethyl sulfoxide に溶解して用いた。

2.2 海水中の溶存態 Irgarol 1051 および分解産物 M1 の残留分析

1997年7～8月に瀬戸内海沿岸で採取した海水濃縮試料(93試料)および1998年5～11月に岡山県南の2定点で採取した海水濃縮試料(18試料)を用い、M1について再分析を行った。定量にはSCANモードで得られた分子イオンピーク(m/z 253 for Irgarol 1051; m/z 213 for M1)の面積値を用いた。海水試料の濃縮法およびGC/MSによる分析法は既報(岡村と青山, 2000)と同じである。

2.3 M1の分解性評価

M1の水中における分解性を評価した。供試水として、緩衝液(20mM酢酸ナトリウム水溶液、pH 5.0, 7.0, 9.0)および天然水(河川水pH7.9、海水pH7.6)を用いた。M1をアセトニトリルに溶解して保存液(10,000 mg/L)を調製し、供試水1 L中のM1濃度が1.0 mg/Lとなるよう保存液を添加した。これを孔径0.2 μmのメンブランフィルターでそれぞれろ過し、滅菌したTPXボトルに入れて供試水試料とした(アセトニトリル濃度: 0.01%)。

2.3.1 加水分解

ASTM (1989)に従い、M1の加水分解性を評価した。5種類の供試水試料をそれぞれ10mLのねじ付き試験管に入れて密栓し、50℃の暗所に静置した。1週間後に取出し、M1濃度をHPLCにより定量した。また、熱に対する安定性を評価するため、5種類の供試水試料をそれぞれオートクレーブ(120度、1.12気圧、20分間)処理した後に、M1濃度をHPLCにより定量した。それぞれ5回の繰り返し実験を行った。

2.3.2 太陽光分解

ASTM (1992)に従い、M1の光分解性を評価した。各試料毎に4本調製したTPXボトルの内の1本を遮光し、暗所における対照とした。これらのボトルを、1999年6月1日から半年間、当研究所屋上に静置し、太陽光分解実験を行なった。経時的に試料を採取してM1濃度をHPLCにより定量した。

2.4 生態影響評価試験

海産・淡水産および陸生植物に対する両化合物の影響を定量的に評価した(Okamura *et al.*, 2000b)。供試種として、海藻スサビノリ *Porphyra yezoensis* Ueda U-511、海藻アラメ *Eisenia bicyclis* Setchell、淡水産緑藻ヌレミカツキモ *Selenastrum capricornutum* Printz、淡水産緑藻ミカツキモ *Closterium ehrenbergii* Meneghini、淡水産浮葉植物イボウキクサ *Lemna gibba* G3、コウキクサ *Lemna minor* 1769、レタス *Lactuca sativa*、ゴボ

ウ *Arctium* を用いた。スサビノリ試験では、4日後の殻胞子の発芽および生長を指標とした。アラメ試験では、7日後の配偶体分裂率および雌雄配偶体の生長を指標とした。ヌレミカヅキモ試験では3日後の無性生殖による増殖量を、ミカヅキモ試験では5日後の無性生殖による増殖量および有性生殖（正常な接合子形成率）を指標とした。ウキクサ試験では、7日後の葉状体の増殖量を指標とした。また、陸生植物試験では、暗所における5日後の幼根伸長を指標とした。

3. 研究結果

3.1 瀬戸内海海水中の両化合物の残留 (Liu *et al.*, 1999b; Okamura *et al.*, 2000a)

1996～1997年に瀬戸内海沿岸で採取した93試料の内、24試料にIrgarol 1051が、23試料にM1がそれぞれ検出された (Fig.1)。Irgarol 1051 およびM1の最高濃度はそれぞれ264 ng/L、1270 ng/Lであった。M1が検出された23試料の内、16試料にはIrgarolが検出されなかったもので、親化合物は比較的速やかに分解し、生成した分解産物が残留しや

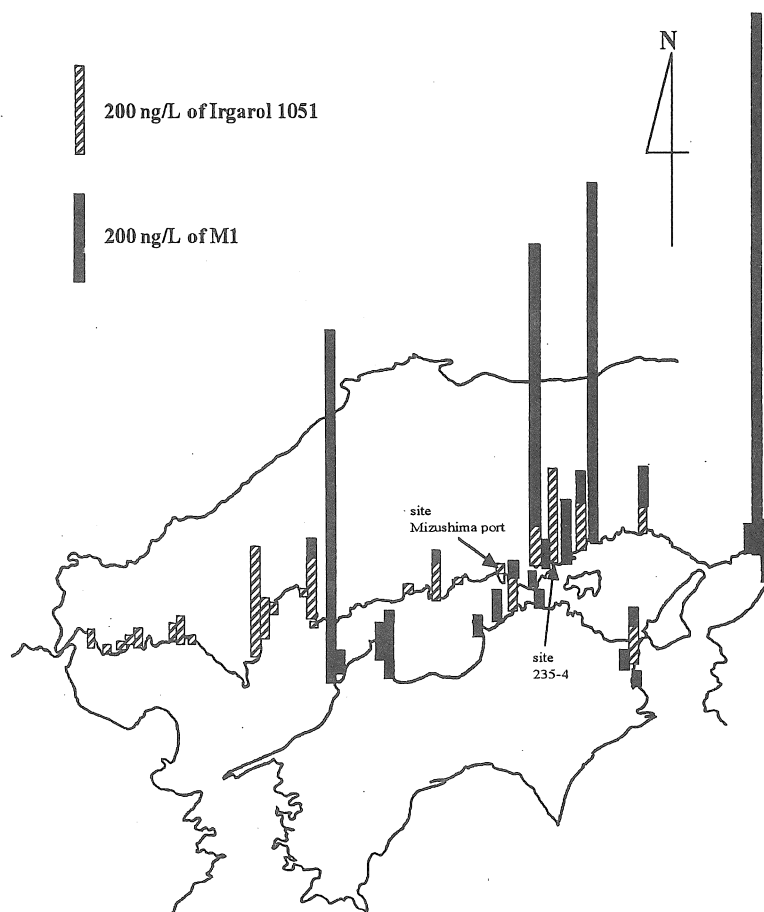


Fig. 1 Spatial distribution of Irgarol 1051 and its degradation product M1 in the waters of the Seto Inland Sea, Japan.

すいことが示唆された。このことは、高濃度のM1が検出された岡山県、大阪府、愛媛県の数試料で顕著に認められた。Irgarolは主としてマリーナ (17/63試料=27%) および漁港 (6/13試料=46%) の海水中に検出され、M1もまたマリーナ (17/63試料=27%) および漁港 (6/13試料=46%) で検出された。漁港の海水に残留するM1濃度は概して低く (100 ng/L以下)、マリーナの海水に残留していたM1は7試料で高濃度 (100 ng/L以上) であった。しかし、両化合物が同時に検出された試料は少なく、マリーナの3試料および漁港の4試料のみであった。

1998年5月から11月まで、岡山県南の2定点で採取した海水18試料の内、Irgarol 1051は全ての試料に検出され(55~296 ng/L)、濃度の経時的変動は比較的小さかった(Fig.2)。これに対して、海水中のM1濃度はND~1870 ng/Lであり、5月末に最高濃度を示した後に経時的に減少する傾向にあった。M1は5~9月までは親化合物の数倍の濃度であり、11月まで親化合物と同程度の濃度で存在していた。この結果は、5月以前に船底塗料から連続的に海水に供給される高濃度のIrgarolが水の表層で光分解してM1を生成し、Irgarolの溶出が止まる5月末にM1が最高濃度となったことを示している。また、IrgarolおよびM1濃度のピークは5月末より以前にあると予想される。採水間隔を密にした1年間にわたる定期調査を行うことにより、船底塗料からの親化合物の溶出および消失、分解産物の生成および消失について、さらに詳細な情報を得ることが必要である。

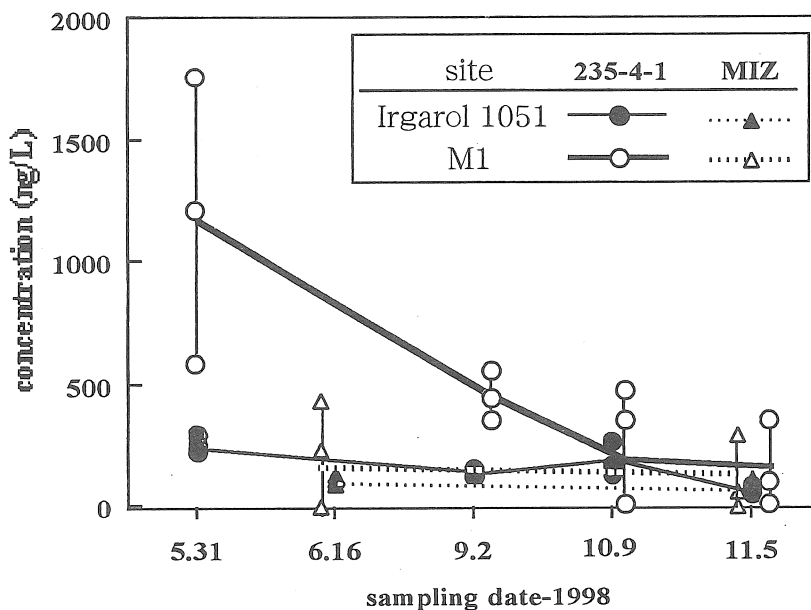


Fig.2 Occurrence of the dissolved Irgarol 1051 and M1 in sea water at two sites of Okayama.

3.2 M1の非生物分解

水中のM1(初期濃度:1.0 mg/L)は、本研究で用いた濃縮方法および分析方法によって76~87%が回収された。以下の分解実験での残存率は、実験開始時の回収率を100%として計算した。

3.2.1 加水分解

50℃の暗所に1週間静地した後のM1の残存率は、pH5, 7, 9の緩衝液中、河川水、海水中においてそれぞれ、92, 105, 104, 102, 91%であった。この温度条件は25℃で6ヶ月間に相当すると言われており(ASTM,1989)、実際の水域がさらに低温であることを考えると、本物質の加水分解性は極めて低いと考えられる。また、オートクレーブ処理による残存率はそれぞれ、89, 98, 102, 96, 89%であり、熱に対して極めて安定であった。平均値の差の検定によって統計的に有意な濃度減少が認められた試料は、加水分解実験でのpH5の緩衝液およびオートクレーブ処理した海水であり、それぞれ11%が分解した。親化合物Irgarolの加水分解性が極めて低く、熱安定性が高いことは既に報告されているので(Okamura *et al.* 1999)、両化合物は太陽光の到達しない水中では極めて安定に存在すると考えられる。

3.2.2 太陽光分解

1999年6月から明所に6ヶ月間静地した後のM1の残存率は、pH5, 7, 9の緩衝液、河川水、海水中においてそれぞれ、10, 23, 22, 24, 19%であった。暗所では6ヶ月後にそれぞれ、85, 93, 96, 85, 90%が残存していたので、明所での残存率との差が太陽光によって分解したと考えられた。1997年6月から半年間行ったIrgarol 1051の太陽光分解実験では、明所で6か月後には天然水中で95%以上が分解した(Okamura *et al.* 1999)。これに対して、M1の分解率は親化合物に比して概して低く、天然水中においても20%が残存していた。M1の光分解過程における分解産物は、紫外光検出器を用いたHPLC分析条件下では認められなかった。

Table 2 Summary of the phytotoxicity of Irgarol 1051 and its degradation product M1.

class	test organism	endpoint	toxicity index	Irgarol 1051		M1	
				EC50	NOEC	EC50	NOEC
seaweed	<i>Porphyra yezoensis</i> Ueda U-511	conchospore germination	4-day EC ₅₀ (µg/L)	4.1	1.2	130	17
		conchospore growth	4-day EC ₅₀ (µg/L)	0.60	<0.3	17	<10
	<i>Eisenia bicyclis</i> Setchell	non-dividing gamatephyte	7-day EC ₅₀ (µg/L)	2.2 (1.9-2.4)	0.32	>32	10
		female growth	7-day EC ₅₀ (µg/L)	2.0 (1.5-2.2)	1.0	>32	10
		male growth	7-day EC ₅₀ (µg/L)	2.1 (1.4-2.7)	0.32	>32	10
algae	<i>Selenastrum capricornutum</i> Printz	asexual growth	3-day EC ₅₀ (µg/L)	1.6 (1.5-1.7)	ND	19 (18-21)	ND
	<i>Closterium ehrenbergii</i> Meneghini	asexual growth	5-day EC ₅₀ (µg/L)	2.5	ND	83	ND
		normal zygote formation	5-day EC ₅₀ (µg/L)	3.6	ND	86	ND
duckweed	<i>Lemna gibba</i> G3	frond growth	7-day EC ₅₀ (µg/L)	11 (11-12)	ND	120 (110-130)	ND
	<i>Lemna minor</i> 1769	frond growth	7-day EC ₅₀ (µg/L)	8.1 (7.3-8.9)	ND	71 (65-78)	ND
terrestrial plant	<i>Lactucasativa</i>	root elongation	5-day EC ₅₀ (mg/L)	>50	ND	4.3 (3.9-4.6)	ND
	<i>Arctium</i>	root elongation	5-day EC ₅₀ (mg/L)	>50	ND	25 (23-27)	ND

ND: not determined

3.3 Irgarol 1051 および分解産物 M1 の生態系影響評価 (Okamura *et al.*, 2000a,b)

細菌と甲殻類に対する影響については前報で報告しており (岡村と青山, 2000)、ここに簡単にまとめる。海産発光細菌 *Vibrio fischeri* に対しては両化合物は共に 50 mg/L で阻害を示さなかった。淡水産甲殻類 *D.magna* に対する両化合物の LC_{50} は同程度 (8.3 ~ 11 mg/L) であり、*D.pulex*, *T.platyurus* に対する M1 の LC_{50} は Irgarol 1051 に比較すると有意に高かった。海産甲殻類 *A.salina* に対しては、最高供試濃度 40 mg/L で Irgarol 1051 が 30% の死亡率を示したのに対し、M1 の死亡率は 0% であった。このように細菌および甲殻類に対する両化合物の毒性は弱かった。

両化合物は除草剤として使用される s-triazine 系化合物であるので、種々の植物 (海藻 2 種、藻類 2 種、ウキクサ 2 種、陸生植物 2 種) に対する影響を評価した (Table 1)。陸生植物を除く植物種に対する両化合物の EC_{50} はそれぞれ $\mu\text{g/L}$ のオーダーであり、極めて低濃度で阻害を示し、親化合物の毒性は分解産物よりも強かった。スサビノリに対しては、殻胞子の発芽よりも生長に対して毒性が強く、 EC_{50} は Irgarol では $0.6 \mu\text{g/L}$ 、M1 では $17 \mu\text{g/L}$ 、殻胞子の生長に対する無影響濃度 (NOEC) は Irgarol では $0.3 \mu\text{g/L}$ 以下、M1 では $10 \mu\text{g/L}$ 以下であった。アラメの配偶体分裂率、雌雄配偶体の生長に対しては、両化合物の EC_{50} はほぼ同等であり、Irgarol の NOEC は $0.32 \mu\text{g/L}$ 、M1 では $32 \mu\text{g/L}$ 以上と算出された。ヌレミカツキモの無性生殖に対する EC_{50} は、Irgarol では $1.6 \mu\text{g/L}$ 、M1 では $19 \mu\text{g/L}$ と算出された。ミカツキモの無性生殖および有性生殖に対して、両化合物はそれぞれ同等の毒性を示した。2種類のアオウキクサの増殖に対する両化合物の EC_{50} は前記の植物種よりも有意に高く、また、コウキクサの方がイボウキクサよりも感受性が高かった。これに対して、レタスおよびゴボウの幼根伸長に対する影響は親化合物には認められず、M1 は比較的高濃度で阻害を示した。

4. 考 察

4.1 水環境における Irgarol 1051 の運命

Irgarol 1051 は熱に対する安定性が極めて高く、通常の条件下では加水分解を受けにくい。3種類の分解経路 (白色腐朽菌による生分解、水銀によって触媒された加水分解、太陽光分解) によって分解して同一の分解産物 M1 を生成することが報告された (Liu *et al.*, 1997; Liu *et al.*, 1999a; Okamura *et al.*, 1999)。これらの分解反応の内、太陽光による分解反応は光が透過する水の表層において生じると考えられるので、Irgarol 1051 が環境水中で現実には太陽光分解して分解産物 M1 を生成している可能性が示唆された。この仮説に基づいて、1996 ~ 1998 年に採取した試料中の分解産物 M1 の再分析を行ったところ、両化合物が瀬戸内海沿岸の海水中に検出され、M1 濃度はいくつかの試料で親化合物よりも数倍高かった。親化合物は瀬戸内海の北西部沿岸で検出される頻度が高く、関西および四国での検出数は少なかった。ところが、分解産物は親化合物が検出されなかった水域 (大

阪府、徳島県、香川県、愛媛県)においても検出されたので、Irgarolは瀬戸内海の全域にわたって使用されていると考えられた。また、両化合物はマリナーおよび漁港の海水に検出されたことから、プレジャーボートや漁船等の小型船舶用の船底塗料にIrgarolが含まれていることが予想された。1998年5～11月に行った2定点での残留分析でも、両化合物が高い頻度で検出されたことは、Irgarolを含む防汚塗料がこの2定点において継続的に使用されていることを示している。

M1の分解実験によって、本物質が加水分解を受けにくく、熱に対する安定性が高いことが明らかとなった。M1の太陽光分解実験では経時的な分解が認められたものの、親化合物の光分解よりも分解率が低いことが示された。M1の太陽光紫外線に対する安定性がIrgarolよりも高いことは、本物質が親化合物の光分解産物であることから理解できる。また、瀬戸内海海水に残留するM1の濃度は概して親化合物よりも高かった。これらの実験結果は、M1が親化合物と同等かそれ以上に安定であることを示唆しており、親化合物だけでなく分解産物についても環境モニタリングを行うことの重要性を示している。

太陽光分解実験の結果に基づいて海水中の残留分析を行った結果、予想通り分解産物M1が検出されたので、M1は船底塗料から溶出したIrgarol 1051が太陽光分解して生成したことが強く示唆された。両化合物の発生源を特定するために、Irgarol 1051を含む市販の船底塗料を用いた実験を行うことが必要である。また、海水に溶出したIrgarolが完全分解するとしても、生成したM1の運命は不明であるので、M1の懸濁物質・底質・生物への移行を明らかにすることが必要である。

4.2 Irgarol 1051が海洋生態系に及ぼす影響評価

Irgarol 1051は他のs-triazine系除草剤と同様の光合成阻害により、低濃度で植物に対する毒性を及ぼす。例えば、微細藻類およびアオウキクサ(Tiberg, 1994)、付着生物群集(Dahl and Blanck, 1996)、海藻アオノリ(Scarlett *et al.*, 1997)、海草アマモ(Scarlett *et al.*, 1999a)に対する影響が、それぞれ報告されている。植物に対する影響に比べると甲殻類やニジマスに対する影響は弱く(Rogers *et al.*, 1996; Toth *et al.*, 1996; Scarlett *et al.*, 2000)、本研究でも同様の結果であった。

海水中に残留するIrgarol 1051の最高濃度は、現時点ではモナコで検出された1700 ng/Lであり(Readman *et al.*, 1993)、瀬戸内海では300 ng/L以下であった(Liu *et al.*, 1999b)。我が国で検出された最高の残留濃度(296 ng/L, May 1998)は、付着生物群集の光合成能に対するNOEC: 16～63 ng/L(Dahl and Blanck, 1996)、海藻アオノリの胞子の生長に対するNOEC: 22 ng/L(Scarlett *et al.*, 1997)を既に超えている。また、この残留濃度は本研究で評価した海藻サビノリの殻胞子の生長に対するNOEC (<300 ng/L)、海藻アラメの配偶体の生長に対するNOEC (320 ng/L)にほぼ一致する。残留分析とバイオアッセイの結果から、1998年の時点で海水に残留しているレベルのIrgarol 1051は、既に海藻や付着生物に対して影響を及ぼしていると考えられる。

親化合物に関する知見に対して、分解産物M1の海水への残留および生態系に及ぼす影響に関するオープンデータはなく、本研究による成果が報告されているのみである（Okamura *et al.*, 2000a,b）。現時点で、海水中に検出されるM1の最高残留濃度は瀬戸内海における1870ng/Lであり、スサビノリおよびアラメに対するNOECの10～20%に相当する。M1が水生植物6種に対する影響はIrgarolよりも弱かったが、暗所で陸生植物の幼根伸長阻害を示したことから、M1は光合成阻害以外の毒性発現機構も有していると考えられた。このことは、M1が光の到達しない底質環境に蓄積すれば、その場に生息する植物に対して阻害を及ぼす可能性を示唆している。今後、Irgarol 1051を含む船底塗料の使用量が増えるに伴い、Irgarolの残留濃度が高くなると同時にM1濃度もまた増加することが予想される。両化合物の海水、底質、生物体への残留をモニタリングし、環境管理のための知見を蓄積することが緊要である。

5. 今後の課題

- 5.1 Irgarol 1051 および分解産物 M1 の発生源の特定
- 5.2 Irgarol 1051 および分解産物 M1 の究極的運命
- 5.3 使用量の多い新規防汚剤の環境内運命の把握および生態系影響評価
- 5.4 水圏生態系に及ぼす新規防汚剤のリスクアセスメントおよびリスクマネジメント

謝辞

本研究はカナダ環境省Dr.Liuらとの共同研究の一部として行われた。植物に対する影響評価は以下の研究者によって実施、あるいは助力を得て行われた共同研究の成果である。記して各先生方に深甚なる謝意を表する（敬称略）。

スサビノリ試験：宮崎大学 丸山俊朗、鈴木祥広、高見 徹（現 大分工業高等専門学校）

アラメ試験：日本NUS株式会社 松本正喜、勝山一朗

ミカツキモ試験：富山医科薬科大学 濱田 仁

ウキクサ試験：帝京科学大学 別府敏夫、甲南大学 田中 誠

参考文献

- ASTM (1989) Standard practice for determination of hydrolysis rate constants of organic chemicals in aqueous solutions. E895-89
- ASTM (1992) Standard test method for conducting aqueous direct photolysis tests. E896-92
- Ciba-Geigy (1995) Irgarol 1051 in antifouling paints, Technical Information Bulletin, Ciba-Geigy Ltd., Basel, Switzerland
- Dahl, B. and Blanck, H. (1996) Marine Pollut. Bull. 32: 342-350

- Ferrer I., Ballesteros B., Marco M.P. and Barcelo D. (1997) *Environ.Sci.Technol.* 31, 3530-3535
- Gough, M.A., Fothergill, J. and Hendrie, J.D. (1994) *Marine Pollut. Bull.* 28: 613-620
- Liu, D., Pacepavicius, G.J., Maguire, R.J., Lau, Y.L., Okamura, H., and Aoyama, I. (1999a) *Water Res.* 33:155-163
- Liu, D., Pacepavicius, G.J., Maguire, R.J., Lau, Y.L., Okamura, H., and Aoyama, I. (1999b) *Water Res.*, 33: 2833-2843
- Liu, D., Maguire, R.J., Lau, Y.L., Pacepavicius, G.J., Okamura, H., and Aoyama, I. (1997) *Water Res.* 31: 2363-2369
- Okamura, H., Aoyama, I., Liu, D., Maguire, R.J., Pacepavicius, G.J. Lau, Y.L. (2000a) *Water Res.*
- 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) *Marine Pollut.Bull.*
- 岡村秀雄、青山勲 (2000) ソルト・サイエンス研究財団-平成10年度助成研究報告集、165-174
- Okamura, H., Aoyama, I., Liu, D., Maguire, R.J., Pacepavicius, G.J., and Lau, Y.L. (1999) *J.Environ.Sci.Health.* B34: 225-238
- Readman, J.W., Kwong, L.L.W., Grondin, D., Bartocci, J., Villeneuve, J.P. and Mee L.D. (1993) *Environ.Sci. Technol.* 27:1940-1942
- Rogers, H.R., Watts, C.D., and Johnson, I. (1996) *Environ.Technol.* 17: 553-556
- Scarlett, A., Donkin, P., Fileman, T.W., Evans, S.V., and Donkin, M.E. (1999a) *Aquatic Toxicol.* 45: 159-170
- Scarlett, A., Donkin, P., Fileman, T.W., Morris, R.J. (1999b) *Marine Pollut.Bull.* 38: 687-691
- Scarlett, A., Donkin, M.E., Fileman, T.W., and Donkin, P. (1997) *Marine Pollut.Bull.* 34: 645-651
- Scarlett, B., Bester, K., Huhnerfuss, H., and Fent, K. (2000) *Marine Pollut.Bull.* 40: 233-243
- Tiberg, E. (1994) *Scientific Documentation and Research; KEMI National Chemicals Inspectorate, Solna, Sweden*
- Tolosa, I., Readman, J.W., Blaevoet, A., Ghilini, S., Bartocci, J. and Horvat, M. (1996) *Marine Pollut.Bull.* 32: 335-341
- Toth, S., van Slooten, B., Spack, L., de Alencastro, L.F. and Tarradellas, J. (1996) *Bull.Environ. Contam.Toxicol.* 57:426-433
- Zhou, J.L., Fileman, T.W., Evans, S., Donkin, P., Mantoura, R.F.C. and Rowland, S.J. (1996) *Marine Pollut.Bull.* 32:599-608

Ecological effects and fate of a new antifouling compound in marine ecosystem

Hideo Okamura and Isao Aoyama

Research Institute for Bioresources, Okayama University, Okayama, Japan

Summary

A newly developed herbicidal additive Irgarol 1051 (2-methylthio-4-*tert*-butylamino-6-cyclopropylamino-*s*-triazine) is intended as replacement for the highly toxic antifouling agent tributyltin, which has been regulated internationally. With the recent fall in ambient concentrations of organotins, Irgarol 1051 has emerged as a new aquatic contaminant in Europe, Australia, and Japan. Our survey conducted in 1996-1998 revealed the presence of Irgarol 1051 in the Seto Inland Sea. Irgarol 1051 degraded via three different pathways including biodegradation by white rot fungi, mercuric chloride-catalyzed hydrolysis, and sunlight degradation. It is noteworthy that the degradation product M1 identified as 2-methylthio-4-*tert*-butylamino-6-amino-*s*-triazine was the major product in each degradation pathway and identified in the same seawater samples analyzed for Irgarol, at concentrations of approximately 1,870 ng/L. Both Irgarol and M1 were frequently found in fishery harbours as well as in marinas, suggesting that ship bottom paint is a possible source of contamination. M1 is likely more stable than the parent compound because higher concentrations were identified in several seawater samples. Phytotoxicity bioassay revealed that Irgarol was more toxic than M1 to various aquatic plant species such as seaweed, algae, and duckweed. In contrast, M1 showed a higher toxicity than Irgarol to root elongation of terrestrial plant seeds. According to the results of the bioassay and residue analyses, both Irgarol and its major degradation product M1 may potentially damage the primary producer community in aquatic ecosystem.