

国内港湾における銅化合物の存在状態について — 船底防汚塗料中の銅の環境リスク評価に向けて —

山口 良隆*

Copper Speciation and Concentration in Seawater of Japan - Toward the Risk Assessment of Copper Compounds for Anti-Fouling Paint -

by

Yoshitaka YAMAGUCHI

1. まえがき

船体へのフジツボや藻類などの生物付着 (biofouling) は、船舶の推進抵抗を増大させ、燃費を悪化させることが知られている¹⁾。このため、船体の表面には主として生物の殺傷及び忌避効果を有する化学物質、すなわち防汚物質 (biocide) を含む船底塗料を塗布し、生物付着による燃費の悪化を抑制している。また、近年問題となっている生物の越境移動 (外来生物種の侵入) については、沿岸の海洋生態系への侵入経路として船舶の運航に起因する部分が大いことが指摘されており²⁾、船底塗料は、その抑制にも有効と考えられている。

船底のメンテナンスは、基本的には船舶が入渠 (ドック入り) した時に行われるが、入渠する間隔は長く、船底塗料は、効果的な量の防汚物質が長期にわたり塗膜表面から溶出することが重要である。一方で、過剰な防汚物質の溶出は、海洋環境の汚染につながる懸念があることから、防汚効果が高く、環境影響が小さく、かつ、経済的な船底塗料を設計することが要求される。

近年まで、船底塗料に使用されてきた主な防汚物質は有機スズ化合物であった。有機スズ化合物を利用した塗料は防汚性能、寿命やコストの観点から非常に優れていた。しかし、1970年代にフランスにおいて有機スズ化合物と関連したカキの異常が見つかり、これより有機スズ化合物の海洋環境への影響が議論されるようになった³⁾。有機スズ化合物のトリブチルスズ (TBT) では、数 ng/L 程度の極低濃度でも、巻き貝のメスがオス化するインボセックスが起こることなどが報告され⁴⁾、内分泌かく乱化学物質、いわゆる環境ホルモンとして社会的に問題視された。TBTは、水中では光や生物によって分解され、数日から数週間の半減期であるのに対し、底泥中では数年の長期にわたって残留する可能性がある⁵⁾。また、クジラ、イルカ等の海生ほ乳類の体内からもTBTが検出され、生物濃縮の問題が懸念されることなどが報告された⁶⁾。このような状況から有機スズ化合物含有塗料については、1982年にフランスで船長25m以下のボートでの使用が禁止された。これを端緒とし、規制の動きは広がり、日本でも1989年に業界による自主規制が始まった。国連の傘下にある国際海事機関 (International Maritime Organization, IMO) の海洋環境保護委員会 (Marine Environment Protection Committee, MEPC) においてもこの問題が審議され、その結果、防汚物質として有機スズ化合物の使用を禁止する「2001年の船舶の有害な防汚方法の

* 環境・動力系

原稿受付 平成27年7月9日

審査日 平成27年9月8日

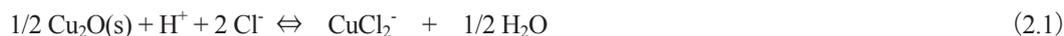
規制に関する国際条約 (The International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling System on Ships 2001, AFS 条約) が 2001 年 10 月に採択され、2008 年 9 月に発効された。

有機スズ化合物による環境問題が明らかになった後、防汚性能と分解性が高く、かつ経済的な代替防汚物質の研究が行われ⁷⁾、現在、防汚物質の主流は亜酸化銅に移行している。しかし、銅は生物にとって必須元素であるとともに、過度の銅摂取は生物に悪影響を及ぼす⁸⁾。そこで本報告では、ポスト TBT として多く利用されるようになった亜酸化銅に注目し、海洋に溶出した船舶起因の銅化合物が、海洋環境下で多様な形態に化学的に変化し環境に影響を及ぼす可能性について概説する。また、国内では初めてとなる港湾内 (東京湾及び大阪湾内) 銅形態別分析の結果について紹介する。

2. 船底塗料用防汚物質としての亜酸化銅と海洋環境での銅化合物の存在状態

高い防汚性能を持ちながら、かつ環境影響の小さい船底塗料を開発するためには、防汚物質の溶出過程も含めた塗膜表面における防汚メカニズムを解明し、海中へ溶出した後の防汚物質の存在状態 (化学形態及び濃度分布) の時間変化を把握することが重要である。防汚物質の溶出速度や防汚性能の評価方法については、多くの提案がなされており、基準化の動きもあるが、まだ評価方法の確立には至っていない。例えば、船底塗料から溶出される銅の速度については多数の報告があり、定常状態で数～数十 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ と幅が広い⁹⁻¹²⁾。

一方、海水に接した塗膜の亜酸化銅は、



のような反応をする¹³⁾。これら反応式の中で、(2) 式は速やかに進行するが (1) 式の亜酸化銅の溶解速度は遅く反応全体の律速段階となっている。そして、亜酸化銅起源のこれら一価の銅化合物は海水中の溶存酸素によって速やかに酸化され、防汚効果のある化学種 (biocidal form) の Cu^{2+} となる¹³⁾。図 1 に示すように、塗膜より溶出した銅は、海洋環境中で多様な形態として存在する¹⁴⁾。海水表層では Cu^{2+} が Cu^+ へと可逆的に変化する。 Cu^{2+} は海水中に溶解している無機物や有機物と結合し、無機銅錯体や有機銅化合物を形成する。さらに銅イオンや銅化合物が海水中に存在する粒子状物質に吸着し、一部は沈降により海底土壌へ移行する。また海底土壌からの海水中への銅の再溶出や海流による物質拡散もある。

このように多様な形態として海洋環境中に存在する銅であるが、過度の銅摂取は生物に悪影響を及ぼす⁸⁾とされ、銅化合物の中で Cu^+ や Cu^{2+} の銅イオンは、海生生物に対して最も毒性が強いとされている。毒性の強さについては、銅イオン、無機銅錯体、有機銅化合物の順番に毒性が弱くなる¹⁵⁾。すなわち、水環境中の銅はその全濃度に変化しなくても、labile 銅 (銅イオンと無機銅錯体) の割合が増えることにより、毒性が増加する。一般に銅を含む重金属の生物に対する毒性がその形態によって大きく異なるのは、溶解している金属の生物学的利用能 (生物に影響を与える度合い、bioavailability) が形態に依存するためと考えられている。したがって、より正確な銅の生態リスクの評価と管理を行うためには、全銅濃度のみでなく銅の形態を考慮する必要がある。

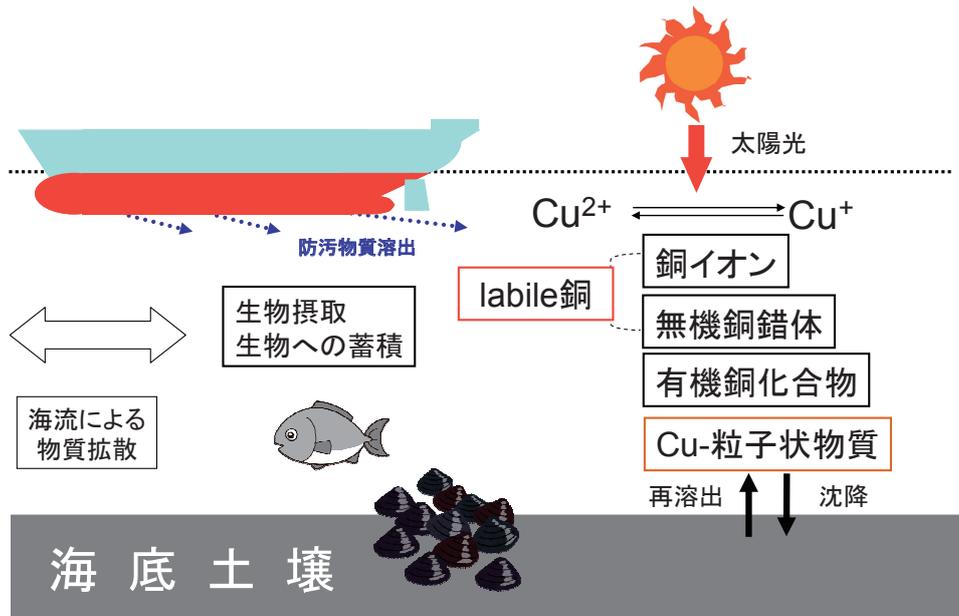


図1 海洋環境中における銅物質の挙動

銅の形態別に環境影響評価を行っている例として、labile 銅をモニタリングした生物毒性試験がある。この研究によれば、パシフィック・オイスター (*Crassostrea Gigas*) の胚の成長について銅の影響を観察した結果、半数影響濃度 (50% effect concentration, EC_{50}) は、全銅濃度の変化に対応せず、labile 銅濃度と相関があった¹⁶⁾。この結果より、胚の生育阻害に関連するのは labile 銅濃度であることが示唆された。また、この実験では EC_{50} が $8.05 \mu\text{g/L}$ であった。銅に対して感受性の高い海生生物は、このような低濃度でも影響を受け、その生物種の生活環を崩す可能性がある。

今後、船底塗料用防汚物質として亜酸化銅の利用が拡大し、海洋環境中への銅溶出量が増大することが予測されるため、船舶が非常に多い海域 (港湾や輻輳海域)、海水の交換が少ない半閉鎖的領域などに大量の銅が存在する可能性がある。事実、有機スズ化合物が防汚物質として使用禁止になった時期と並行して、海外のいくつかの海域で銅濃度が上昇傾向にあることや周辺海域より銅濃度が高い場所についての報告があった。例えば、フランスのアルカション湾では、有機スズ化合物を含む船底塗料が使用禁止となった後、カキ中に含まれる銅量が年々上昇傾向にあることが報告された¹⁷⁾。またアメリカ合衆国のサンディエゴ湾では海水中の全銅濃度の計測結果より、湾内のシェルターアイランドや商業港の銅濃度が周辺海域と比較して相対的に高いと報告された¹⁸⁾。これらに共通する特徴は、半閉鎖的な海域であり、多数の小型船が停泊や出入航していることである。これらの事例において観測された銅の起源は船舶、すなわち防汚塗料である可能性が高く、また低濃度で影響が出る生物種の報告もあり、新たな防汚塗料関連の海洋環境問題になるのではと懸念されている。

3. 亜酸化銅の海洋環境リスク評価

防汚物質の主力となった亜酸化銅が、かつての有機スズ化合物のような環境問題を起こさないために、船底塗料用防汚物質の海洋環境リスク評価の必要性が高まり、国際標準化に向けて整備が進められている¹⁹⁾。一般に、防汚物質を含む化学物質の海洋環境リスク評価は、想定される問題のエンドポイントを設定し、その問題を引き起こす確率で評価を行う。防汚物質の影響としてのエンドポイントのひとつに海生生物の生態系破壊があげられる。この評価を行うために、海洋環境中に存在する化学物質に関する予測環境濃度 (predicted environmental concentration, PEC) と生物毒性に関する予測無影響濃度 (predicted no-effect concentration, PNEC) の2つが必要である。PEC は、海洋環境中の化学物質の濃度分布であり、一般に数理モデルを用いて計算で求めた値や実海域モニタリング値を用いる。PNEC は、生物に対する影響が無いと考えられる化学物質の濃度の最大値であり、一般

に目的の海生物の毒性試験値に安全係数を考慮して算出する。そして得られた PEC と PNEC の比により環境影響評価を行う。もし PEC/PNEC 値が 1 以上になった場合は、設定した問題のエンドポイントが起こる可能性があり、対策を考える必要がある。PEC については、実態を反映させるために海水中銅濃度の実測値を使用すべきであると考えられる。しかし海水中の銅の分析には、分析技術の難しさや多数のデータを得るためのコストや時間がかかるという問題がある。そのため現実的な海洋環境リスク評価を行うためには、船底塗料からの防汚物質の溶出速度、対象海域における排出シナリオ、拡散過程の各要素を融合して PEC を算出すると同時に、対象海域において特徴のある場所を絞り海水中の銅分析を行い、その実海域における銅分析結果を PEC 計算の各要素にフィードバックしながら最適化を行うことが非常に重要である。このように実海域での銅分析結果と計算の両者を有効活用することで、海洋環境リスク評価の信頼性が向上する。

4. 実海水での銅形態別分析法について

4.1 海水中の全銅分析

水中に存在する微量重金属の定性及び定量分析を行うには、誘導結合プラズマ質量分析 (Inductively Coupled Plasma / Mass Spectrometry, ICP/MS) 法が適している。ICP/MS 法では、アルゴン・プラズマ中で試料中の目的金属をイオン化し、質量分析装置に導入して定性及び定量分析を行う。ICP/MS 法における溶液中の銅の検出限界は、数 ng/L 程度である。ただし、海水中の銅を ICP/MS で計測する場合、海水中の塩成分が目的金属の分析を阻害し、正確な分析値を得ることが難しいことから、ICP/MS 装置に海水試料を直接導入できない場合が多い。そのため、海水中の銅の分析を行うために脱塩作業が必要となる。海水の脱塩を行う方法の一つに固相抽出法がある²⁰⁾。固相抽出法を用いた脱塩法では、目的の重金属イオンを吸着させ、塩分は通過させる材料を用いた固相カラムを使用する。前述のように海水中の銅は多様な形態で存在するため、全銅分析の場合、試料中の全ての形態の銅を一様に銅イオンに変換して回収する必要がある。そこで前処理として、試料溶液中の無機銅錯体や有機銅化合物の銅と配位部分の結合を切断するために、試料溶液に硝酸を加えて 80°C 以上で加熱し酸分解を行う。その後、固相抽出法で塩成分と銅イオンの分離を行い、吸着した銅イオンを硝酸で洗い落として回収を行う。これらの操作で得られた銅イオン溶液を ICP/MS 装置で分析し、海水中の全銅濃度の定量を行った。固相抽出操作の概略を図 2 (A)、ICP/MS 装置概要を図 2 (B) に示す。固相カラムは InertSepTM ME-1 (GL サイエンス社) を、ICP/MS 装置は Agilent 7500 i (Agilent 社) を用いた。

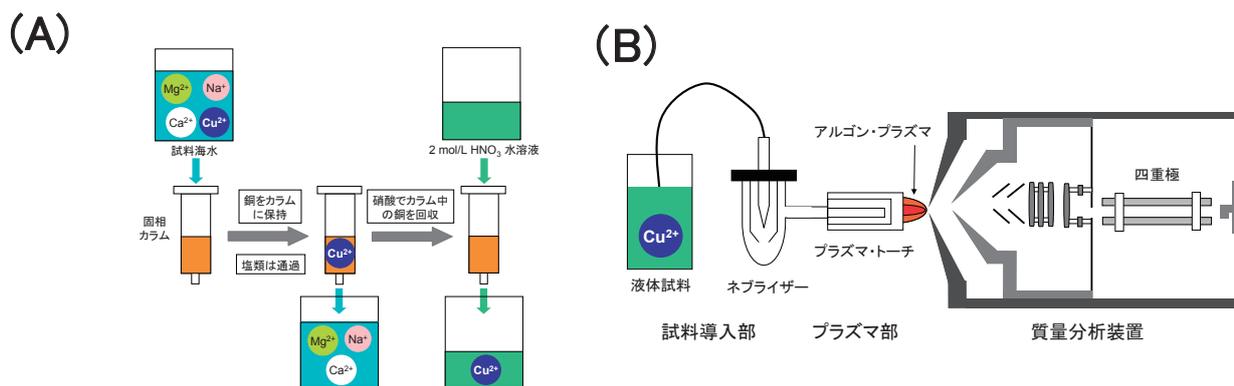


図 2 海水中に溶解した全銅の分析手法

(A) 固相ディスクを用いた脱塩処理²¹⁾, (B) ICP/MS 装置の構造

4.2 海水中の labile 銅分析

海水中の labile 銅の計測には、電気化学的手法のストリッピング・ボルタンメトリー (Stripping Voltammetry, SV) 法を使用する。SV 法では、はじめに溶液中の labile 銅を電気化学的に還元させ、電極上に金属銅として析出させる。その後、電極上の金属銅を酸化させて Cu^{2+} として試料溶液に溶出させ、その時の電流を測定して定量を行う。SV 法では、電極での還元を行う時間が長くなると、電極上への銅の析出量を多くすることができる。すなわち SV 法では銅濃縮効果が得られるため、低濃度の銅溶液の分析が可能である。また、分析下限値は一般に数 $\mu\text{g/L}$ 程度である。図3 (A) に示すように、SV 法の特徴は、電気化学的に活性である銅イオンや無機銅錯体の多くを析出させるのに対して、銅と有機物の配位子との結合が強い電氣的に不活性な有機銅化合物は析出しない点にある。このことから、SV 法であれば銅形態の labile 銅を選択的に定量することができる。また SV 法には、試料中の銅と直接電極反応をするために、マトリックスに大きく影響されず直接海水中の labile 銅の分析が可能で前処理が不要という利点もある。

SV 装置は、ナノバンド・エクスプローラー (Trace Detect 社) を使用した。図3 (B) に示す通り、制御部と計測部から構成される。計測部には、銅を検出するための作用電極、基準となる電位を測定する参照電極と補助電極があり、それぞれイリジウム電極、銀/塩化銀電極及び白金電極を使用した。

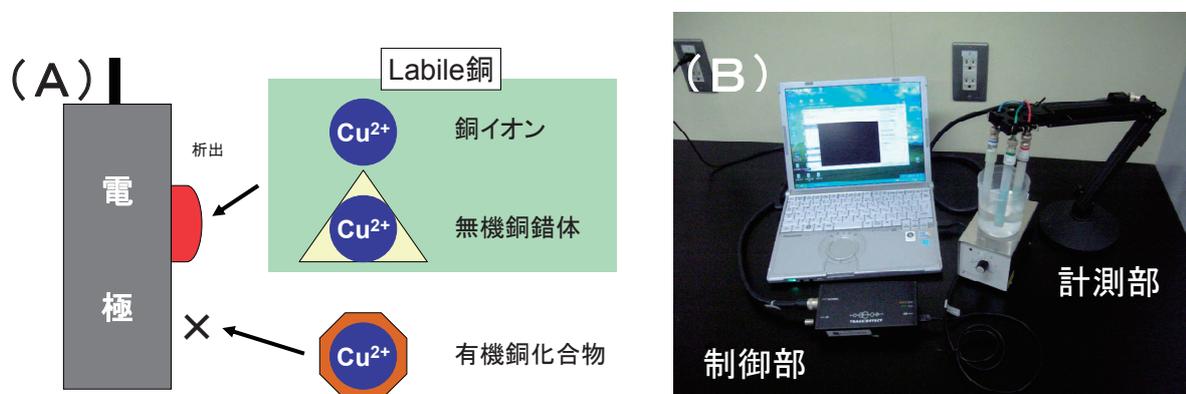


図3 海水に溶解した labile 銅の分析手法
(A) 溶液中銅物質の選択性²²⁾, (B) SV 装置概要

5. 東京港及び大阪港での銅分布

これまで日本国内で船底塗料用防汚物質の検出を目的として港湾海水中の銅分析を行った例は少なく、さらに銅を形態別に分析した事例もほとんどなかった。そのため本研究では、日本の主要港湾である東京港及び大阪港の銅形態別の濃度や分布の実態を明らかにした^{21,22)}。その概要について述べる。

2011年7月と2012年1月に東京港において、さらに2011年12月の大阪港において表層海水を分析試料として採水した。東京港及び大阪港での詳細な採水場所は、図4に示す。採水した海水をメンブランフィルターでろ過した後、それぞれの試料について溶解した全銅と labile 銅の計測を行った。詳細な分析条件については、文献²¹⁾を参照されたい。

東京港及び大阪港での各試料について、海水中に溶解した全銅濃度と labile 銅濃度をグラフにプロットしたものを図5に示す。

東京港において、溶解した全銅濃度は $0.75 \mu\text{g/L}$ から $6.7 \mu\text{g/L}$ の範囲で、labile 銅濃度は検出限界値 ($0.33 \mu\text{g/L}$) 以下から $1.7 \mu\text{g/L}$ の範囲でそれぞれ検出された。また大阪港では、海水中に溶解した全銅濃度は $0.60 \mu\text{g/L}$ から $1.8 \mu\text{g/L}$ の範囲で、labile 銅濃度は、 $0.47 \mu\text{g/L}$ から $1.4 \mu\text{g/L}$ の範囲でそれぞれ検出された。

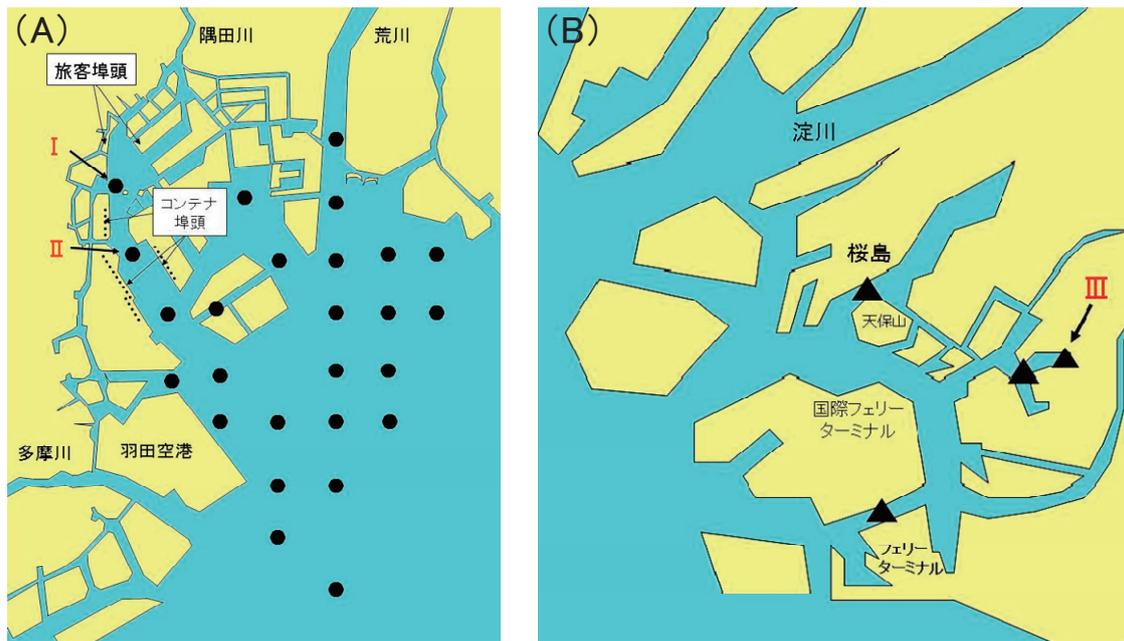


図4 東京港及び大阪港の採水場所²²⁾
 (A) 東京港での採水場所, (B) 大阪港での採水場所

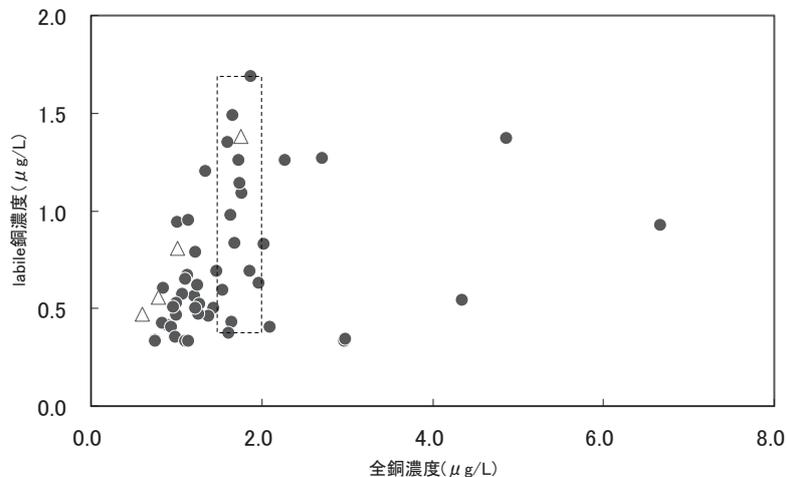


図5 日本の港湾で採取した海水中の全銅濃度と labile 銅の関係²²⁾
 (● : 東京港, △ : 大阪港)

東京港より採取した海水中の全銅濃度と labile 銅濃度の結果については、図5の点線の領域で示した通り、全銅濃度が $1.5 \mu\text{g/L}$ から $2.0 \mu\text{g/L}$ の範囲において、labile 銅濃度の範囲は、 $0.37 \mu\text{g/L}$ から $1.7 \mu\text{g/L}$ となった。つまり全銅濃度では最大 1.3 倍の差の中に、labile 銅濃度では最大 4.6 倍の大きな差があった。東京港の他の採水場所でも、全銅濃度変化に比べ labile 銅濃度変化が大きく異なる場所があった。この結果は、海水中に溶解した銅で海洋環境リスク評価を行う場合には、全銅濃度だけを指標にすると正確に評価ができないことを示している。そのためモニタリングでは、全銅濃度のみではなく labile 銅濃度を計測することが重要である。

次に船舶密度が高く、かつ計測結果で相対的に labile 銅濃度の高い場所 (labile 銅濃度が $1.0 \mu\text{g/L}$ 以上) として、東京港で 2 ヶ所、大阪港で 1 ヶ所が該当した。それぞれの場所は、東京港では図4 (A) 中の I と II、大阪港では、

図4(B)中のⅢであった。ⅠとⅡは、東京港の中心的なコンテナ及び旅客の埠頭が多数存在する場所であり、数多くの船舶が出入航及び停泊をする場所でもある。また、これらの場所の近くには隅田川の河口も存在することから、海水中の銅は河川からの影響を受けている可能性も考えられる。Ⅲは、大阪港にある入り江であり、小型船舶が多数停泊している場所である。Ⅲにおいて2002年に採水した海水中からは銅以外の船底塗料用防汚物質のディウロンが0.004 - 1.54 µg/Lの範囲で、さらにイルガロール1051が0.003 - 0.267 µg/Lの範囲で検出された。これらの分析値は、大阪港で採水した中で最大検出濃度であった²³⁾。Ⅲは、このように過去においても船底塗料用防汚物質が高濃度で検出された場所であった。河川の影響も少ない地点と考えられることも含め、Ⅲで検出された銅は船舶由来である可能性が高いものと推測される。

銅は、船底塗料用防汚物質以外にも生活関連物資及び工業関連製品など様々なものに使用されており、港湾内の各計測地点におけるそれぞれの銅の由来を正確に特定することは難しい。しかし、今回得られた結果において、港湾中の船舶密度の高い場所でlabile銅濃度の高い場所があることと、過去の船底塗料用防汚物質の計測結果から考えると船舶由来の銅と推測できる事例があることから、今後も継続的に海水中の銅分析を行うとともに、マスバランス法や濃度計算と組み合わせ、港湾における銅に対する船舶の寄与の可能性について詳細な評価をする必要があるものと考えられる。

6. まとめ

船底塗料用防汚物質の主流が亜酸化銅に移り、その影響と思われる海水中の銅濃度上昇等の現象が世界各地で見られ始めている。一方、銅は形態により毒性が異なるため、その海洋環境（特に生態系）に与える影響の解明には全銅濃度だけではなく、形態別の濃度もあわせて把握する必要がある。本報告では、国内港湾の海水について形態別分析を行い、全銅濃度に加え銅化合物の状態等を明らかにした結果について概説した。船舶密度の高い場所において相対的にlabile銅濃度が高い場所があったことから、これらの場所の銅の存在状態について継続して注視していく必要がある。

一般に、銅が海洋環境に与える影響を正確に評価するためにはPECとPNECを正確に把握する必要がある。PECについては本報告で紹介したような実際の銅の存在状態（形態と濃度分布）についてのデータの蓄積を行うとともに、シミュレーションベースでの予測が必要となる。シミュレーション精度の確保のためにもデータの蓄積は重要である。また、銅形態の変化のプロセスを明確化する必要がある。この場合、海水中成分が銅形態の変化に影響することも考慮する必要があり、より詳細な化学分析が要求される。また、PNECについては銅の形態ごとに系統的な生物毒性試験を行う必要がある。この場合、実際の海中には多様な化学物質が存在しており、個々の物質の生物への影響、あるいは複数の物質が組み合わさった場合の生物への影響も考える必要があることから、合理的な実験条件の策定が重要となる。以上のようにPECとPNECのいずれについてもその正確な値を把握するまでの道のりは厳しい。しかし、着実な技術の向上がより精度の高いリスク評価をもたらし、ひいては環境調和型防汚塗料の将来に確実に結びつくものと思われる。

謝 辞

本解説で紹介した研究は、JSPS 科研費 21760675 及び 25289325 の助成により実施されました。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) International Maritime Organization, Anti-fouling system, Focus on IMO (2002), pp.1-31.

- 2) R. F. Piola, K. A. Dafforn, E. L. Johnston: The influence of antifouling practices on marine invasions, *Biofouling*, 25 (2009), pp. 633-644.
- 3) 里見至弘, 清水誠編: 有機スズ汚染と水生生物影響 (水産学シリーズ 92), 恒星社厚生閣 (1992).
- 4) T. Horiguchi, H. Shiraishi, M. Shimizu, S. Yamazaki, M. Morita: Imposex in Japanese gastropods (neogastropoda and mesogastropoda): Effects of tributyltin and triphenyltin from antifouling paints, *Marine Pollution Bulletin*, 31 (1995), 402-405.
- 5) 丸茂恵右: 有機スズ類の生物影響に関する文献調査, 特に規制前後から近年における野外濃度レベル及び暴露実験を中心として, 海洋生物環境研究所研究報告書, 第 5 号 (2003), pp. 35-83.
- 6) 田辺信介, 高橋真: ブチルスズ化合物による海洋生態系の汚染—海生哺乳動物を中心に—, *地球環境*, 6 (2001), pp. 13-27.
- 7) 日本造船研究協会編: 第 209 研究部会船底塗料の新規防汚剤に関する調査研究 (1993).
- 8) Edit of International Program of Chemical Safety, Environmental Health Criteria No. 200 Copper, (1998).
- 9) 関庸之, 小島隆志, 安藤裕友, 千田哲也, 香西一樹, 島田守: 亜酸化銅配合量を系統的に変えた防汚塗料による実海域の防汚性能, *日本マリンエンジニアリング学会誌*, 第 50 号 (2015), pp.112-119.
- 10) A.O. Valkris, P.F. Seligman, E.Haslbeck, J.S. Caso : Measurement of copper release rate from antifouling paint under laboratory and in situ condition, *Marine Pollution Bulletin*, 46 (2003), pp. 763-779.
- 11) K. Takahashi, Y. Ohayagi: The leaching behaviors of copper and tributyltin from self-polishing type antifouling paint, *Journal of the Japan Society of Color Material*, 61 (1988), pp. 208-214.
- 12) R. Kojima, Y. Kiseki, M. Honma, T. Shibata, S. Imai, S. Sugawasa, K. Ueda, M. Kameyama and T. Senda : Direct measurement of the leaching rate of antifouling agents from ship's hull, ISSDC'09 Program, 17 (2009).
- 13) A. Turner: Marine pollution from antifouling paint particles, *Marine Pollution Bulletin*, 60 (2010), pp. 159-171.
- 14) L. Kiaune, N. Singhasemanon: Pesticidal Copper (I) oxide: environmental fate and aquatic toxicity, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (2011) , pp. 213,1-22.
- 15) B. Jones, T. Bolam: Copper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries, *Marine Pollution Bulletin*, 54 (2007), pp. 1127-1138.
- 16) S. J. Brooks, T. Bolam, L. Tolhurst, J. Bassett, J. L. Roche, M. Waldock, J. Barry, K. V. Thomas: Effects of dissolved organic carbon on the toxicity of copper to the developing embryos of the pacific oyster (*Crassostrea gigas*), *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26 (2007), pp. 1756-1763.
- 17) D. Claisse, Cl. Alzieu: Copper contamination as a result of antifouling paint regulations?, *Marine Pollution Bulletin*, 26 (1993), pp. 395-397.
- 18) A. C. Blake, D. Chaddwick, A. Zirino, I. Rivera-Duarte: Spatial and a temporal variations in copper speciation in San Diego Bay, *Estuaries*, 23 (2004), pp. 437-447.
- 19) 千田哲也: 船底防汚塗料の海洋環境リスク評価手法の国際標準化, 海上技術安全研究所報告, 第 11 巻 (2011), pp.57-69.
- 20) 古庄義明, 小野壮登, 山田政行, 大橋和夫, 北出崇, 栗山清治, 太田誠一, 井上嘉則, 水本昌二: 無機分析のための固相抽出分離剤とその応用, *分析化学*, 第 57 号 (2008), pp. 969-989.
- 21) Y. Yamaguchi, T. Nishino, M. Ohji, H. Harino and H. Okamura: The measurements of copper concentrations with a potentially toxic fraction in Tokyo Bay, *Proceedings of the International Symposium on Marine Engineering*, (2014) p130.
- 22) 山口良隆, 西野貴裕, 大地まどか, 張野宏也, 岡村秀雄: 日本の主要港湾における海水中銅形態別濃度分析と分布, *日本マリンエンジニアリング学会誌* (投稿中).
- 23) H. Harino, Y. Mori, Y. Yamaguchi, K. Shibata, T. Senda: Monitoring of antifouling booster biocides in water and sediment from the Port of Osaka, Japan, *Archives of environmental contamination and Toxicology*, 48 (2005), pp. 303-310.