D 3 0 3

水環境中における船底防汚物質挙動の紫外可視吸収解析

山口 良隆[○] (海上技術安全研究所), 張野 宏也 (大阪市立環境科学研究所)

山田 康洋 (東京理科大学), 柴田 清, 千田 哲也 (海上技術安全研究所)

Analysis of anti-foulant degradation in water environment by UV-Vis spectroscopy.

Yoshitaka YAMAGUCHI, Hiroya HARINO, Yasuhiro YAMADA, Kiyoshi SHIBATA
and Tetsuya SENDA

ABSTRACT

Zinc pyrithione (ZnPT) is widely used as booster biocide in antifouling paints after banning on use of organotin compounds. Photolysis of ZnPT in aqueous solution was investigated using a photospectroscopic technique. Photolysis experiment using xenon lamp was found to simulate the decomposition by natural sunlight. The photospectroscopic study successfully identified one of the degradation products and measured the kinetics of ZnPT's photolysis. It is concluded that ZnPT was decomposed by the irradiation to form Pyridine-2-sulfonic acid (PSA). Kinetics constant of ZnPT photolysis was proportional to the irradiation power and independent of temperature. The half live of ZnPT in solution was estimated to be about 17 minutes in Tokyo, Japan. **Keywords:** anti-fouling paint, zinc pyrithione, photolysis, ultra-violet and visible absorption, kinetics

1. 結 論

船体の没水部にはフジツボや藻類などが付着し生物汚損を引き起こす。この現象が起きると船舶航行時の推進効率が下がり船舶の燃費が増大する。その結果 CO₂ などの温室効果ガスの排出増大につながる。そこで船底には、生物付着を防止する目的のための防汚剤を含有させた船底塗料が塗装されている。防汚剤として使用されていたトリブチルスズ類及びトリフェニルスズ類に代表される有機スズ化合物は、巻き貝のイボニシの imposex (雌の巻き貝に雄の生殖器官が形成される異常現象) や海棲哺乳類の生体内に蓄積をする¹⁾などの生物に対する不可逆的な汚染が起こり、問題にもなった。このような理由から、日本では産業界が使用の自主規制を行い、世界的には国際海事機関(IMO)においても有機スズ化合物の使用を規制する「船舶における有害な防汚方法の管理に関する国際条約」が決議された。このように有機スズ化合物が船底塗料の防汚剤として世界的に使用禁止に向かっている。このような状況の中、有機スズ化合物に替る新規の防汚物質が開発・使用されて始めている。しかし新規物質が「真の代替物質」になるためには、環境に対する「リスクが十分に小さい」ことが望まれる。環境リスク評価としては、対象物質の環境中濃度と水生生物の無

影響濃度との比で評価することが多い。そのため対象物質の環境中の濃度を実測または予測することが重要である。しかし有機スズ化合物の代替防汚剤として使用量として大きな割合を占めているジंकピリチオン(bis(1hydroxy-2(1H)-pyridethionato-O,S)-T-4 Zinc、以下 ZnPT)については、いくつかの分析手法が考案されている^{2~6)}が、環境中の濃度を直接計測する手法が確立されていない。そのため実験室系で ZnPT の濃度変化や分解した場合の分解物を同定するなどの環境での動態を解明し、環境中での物質挙動を予測することがリスク解明への第一歩となる。

Fig. 1 Chemical structure of ZnPT

本稿は、紫外可視吸領域における吸収を利用した分光学的手法を用いて ZnPT の主要な分解過程である光分解の速度の測定と生成物の同定を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬

ZnPT (純度 90%以上) は和光純薬工業株式会社、2-mercaptopyridine-N-oxide (POS) Pyridine-N-oxide (PO)は Aldrich 化学、2-Mercaptopyridine (PS)と 2,2'-Dipyridyl disulfide ((PS)2) は東京化成工業株式会社、Pyridine-2-sulfonic acid (PSA) は SYNCHEM、2,2'-Dithiobispyridine-N-oxide ((POS)2) は CHEM Service のそれぞれの試薬を使用した。

実験に使用した水は、超純水製造装置 (Millipore Milli-Q)より製造した超純水を使用した。

2.2 ZnPT 水溶液調整

ガラス製のビーカーに飽和溶解度より過剰量の ZnPT 粉末と超純水を入れ、遮光下においてマグネティック・スターラーで一晩攪拌を行った。攪拌後の溶液中の粉末を取り除くために、はじめにろ紙、その次に 0.45 μm メンブラン・フィルターの順番でろ過を行った。さらにろ液が過飽和状態になっていることを避けるために超純水で希釈を行った。溶液濃度の決定には、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP/MS, Agilent 7500i)を使用した。溶液中の亜鉛元素濃度を計測し、質量の割合より ZnPT 濃度を見積もった。

2.3 太陽光での光分解実験

500mL ガラス製の容器へ ZnPT 水溶液を入れた。蒸発を防ぐためにシール・テープを用いて密封させた。その容器を野外の太陽光下に置いた。紫外可視吸光度計 (Shimadzu, MPS-2000) で放置時間によるスペクトルの変化を測定した。そのときの太陽光強度をパワー・メーター (Spectra-Physics 407A) でモニターした。

実験場所は海上技術安全研究所 (東京都三鷹市、北緯 35 度 40 分 55、東経 139 度 34 分 12、海拔 53m) で行った。また野外実験を行った時期は 2003 年 8 月である。

2.4 キセノンランプでの光分解実験

光源には 500W キセノンランプ (ウシオ、ランプハウス: SX-UI500XQ、電源: BA-X500) を使用した。また自然界の太陽光に波長分布を近づけるために、エア・マスフィルター 1.5 (ウシオ) と照射ミラー (ウシオ、UI-OP300DME) を付属させた。試料溶液水面で、それぞれ 600, 1200 及び 2400 W/m^2 の強度で光照射を行った。光強度を測定にはパワー・メーターを使用した。光反応を行うセルは、石英製で吸光度計での光路長が 1.0 cm もの (GL サイエンス、WS11-SQ) を用いた。さらに恒温水槽 (GL サイエンス COOL-MINI) より水を循環させることにより照射中でもセル中の溶液温度 (条件: 283, 293 及び 303 K) を一定に保持した。水溶液の温度はブランク試験でより 0.1 mm 熱電対をプローブとした温度計

(CUSTOM CT-1320D) で確認を行った。光照射による紫外可視吸収スペクトルの時間変化を観察することにより、反応速度及び分解過程を追跡した。各照射時間における濃度は、ZnPT 起源のピーク面積より求めた。得られた照射時間に対する濃度変化を一次反応と仮定して、ZnPT の光反応速度定数を算出した。

一次反応式は、任意の温度で反応速度が反応物質の濃度に比例するものであり、(1) 式のように表される。

$$\text{速度} = kC \quad (1)$$

ここでは、 k : 反応速度定数、 C : 濃度である。微分では

$$-dC/dt = kC \quad (2)$$

として表される。ここでは t : 時間である。(2) 式を積分すると

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (3)$$

として表され、 $\ln C$ を t に対してプロットを行い、反応速度定数 k が求まる。各条件における反応速度定数 k と光強度との関係を求め、自然界での半減期を予測した。

また反応生成物と候補物質の紫外可視吸収スペクトルを比較して、反応生成物の同定も行った。

Fig.2 Experiment of photo-degradation

3. 結果

3.1 ZnPT 水溶液の紫外可視吸収スペクトル

2.2 の通り溶液を調整し、ICP/MS 計測の Zn 元素量より濃度を見積もった結果、ZnPT 溶液の濃度は約 3 ppm であった。

その ZnPT 水溶液の紫外可視吸収スペクトルを Fig.3 に示す。ZnPT 水溶液では 240, 270 及び 320 nm にそれぞれ吸収ピークが観測された。

Fig.3 UV-Vis. absorption spectrum of ZnPT

これらのピークの吸収の帰属を ZINDO/S 法を用いて計算した。結果として中心の亜鉛金属とリガンド分子で形成された分子軌道の π - π^* 及び π -n*遷移に起因する吸収であった。

3.2 太陽光下での ZnPT の光分解

太陽光下での ZnPT スペクトル変化の結果を Fig.4 に示す。Fig.4 で A は ZnPT 水溶液の紫外可視吸収スペクトルであり、B が太陽光下に 184 分放置後のスペクトルである。B では A の ZnPT の吸収とは異なる 260 nm にピークを持つスペクトルが得られた。野外の太陽光強度は最大 880 m/W² であった。

A と B のスペクトルの比較より、太陽光で光分解が起こっていることがわかった。しかしながら太陽光では、光の制御することが難しく物理化学的なパラメーターが得られにくい。そのため太陽光に近い波長の光源を利用し、反応速度及び分解過程の詳細の解明を行った。

Fig.4 UV-Vis. absorption spectrum change of ZnPT solution by the natural sunlight, A: before the irradiation, B: after the irradiation for 184 minutes.

3.3 ZnPT の光分解

光照射による ZnPT 水溶液の紫外可視吸収スペクトルの変化を Fig.5 に示す。ZnPT 水溶液に光照射を行うと、ZnPT 起源のピークが照射時間とともに減少した。この吸収ピークは中心金属とリガンドが形成する分子軌道の吸収であり、このピーク減少は水溶液中での ZnPT 開裂

Fig.5 UV-Vis. absorption spectrum change of ZnPT solution during the xenon arc lamp light irradiation, Intensity of the light: 3.2 w/m²

Fig.6 Chemical structure of the candidates of the intermediate degradation products.

Fig.7 UV-Vis. spectra of the candidates of the intermediate degradation products

反応が起こっていることを意味する。このように制御された光で水溶液中の ZnPT 光分解の経時変化が観察できた。さらに照射を続けて、これらのピークが消滅後、260 nm に微細構造を持つピークが現れた。この結果は、3.2 の太陽光での光分解の結果と一致した。そのためこの系での実験は、太陽光での分解を反映している。

分解生成物 260nm のピークの帰属を行うために、ZnPT の分子構造から分解生成物の候補の可能性を考えた。これらの物質を Fig.6 に示す。分解生成物候補と ZnPT 分解物のそれぞれの吸収スペクトルの比較を行った。その結果、吸収位置と微細構造が一致するので PSA と帰属した。さらに ZnPT の最終生成物とされる PSA⁸⁾ も光照射を行うと 260 nm ピークが減少し、光分解をすることが確認された。

また遮光下でのコントロール試料の吸収スペクトルは、同じ時間経過後に水溶液とほぼ変わらなかった。さらに光強度による経路の変化は観察されなかった。

3.4 ZnPT の反応速度定数

キセノンランプ光強度(600,1200 及び 2400 W/m²)と溶液温度(283, 293 及び 303 K)のそれぞれの組み合わせで、光分解実験を行った。光照射による ZnPT 起源の 240 nm ピークの面積の減少を濃度変化とした。この変化を(3)式の一次反応の濃度変化と仮定し、回帰計算を行った。その結果の一次式の傾きより反応速度定数を求めた。一例として 1200 W/m²、273K 及び 293K の場合を Fig.8 に示す。

Fig.8 Kinetic of ZnPT as first order reaction

各条件で求めた反応速度定数の平均値と溶液照射面での光強度に関して、各溶液温度別にプロットを行った。その結果を Fig.9 に示す。Fig.9 より各条件での反応速度定数は、光強度と比例関係にあり 283～303 K の範囲ではほぼ温度に依存しないことがわかった。

比例式として回帰計算をすると $Y = 0.0248 X$ となった。ここで X: 光強度(W/m²)、Y: 反応速度定数(sec⁻¹)である。

この比例式を使い環境中での半減期を求めた。東京付近の位置年平均の太陽光強度は約 140 W/m² であり、日中の平均太陽光強度は 2 倍の 280 W/m² とすると半減期は約 17 分となる。

4. ま と め

ZnPT 水溶液の光反応では、分解物として PSA が生成し、PSA も光照射により分解した。一次反応として解析を行った反応速度定数は 283～303 K の範囲で温度に依存せず、照射光強度と比例関係にあることがわかった。この関係を利用して東京近辺の平均太陽光より半減期を求めたところ、日中で約 17 分となった。

Fig.9 Rate constants of ZnPT photolysis and intensity of the light.

参 考 文 献

- 1) 高橋真, 田辺信介: 有機スズ化合物の生物蓄積と環境動態、内分泌かく乱物質研究の最前線, 季刊化学総説, No. 50 (2001) pp. 79-85.
- 2) Cheng, H., Gadde, R.R.: Analysis of zinc pyrithione in shampoos by reversed-phase high-performance liquid chromatography, Vol.291 (1984) pp. 434-438
- 3) Kondoh, Y., Takano, S.: Determination of zinc pyrithione in cosmetic products by high-performance liquid chromatography with pre-labelling, Journal of Chromatography A, Vol.408 (1987) pp. 255-262
- 4) Thomas, K. V.: Determination of the antifouling agent zinc pyrithione in water samples by copper chelate formation and high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry, Journal of Chromatography A, Vol. 833, (1999) pp.105-109
- 5) 古賀裕二, 吉丸正哲, 岩田和則: ピリチオン亜鉛の有機溶剤系 SEC カラムによる定量分析、日本分析化学会第 50 年会講演予稿集 (2001) pp. 269
- 6) 清田光晴: 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 No. 131 (1998) pp. 2-8
- 7) Yamaguchi, Y., Kumakura, A., Sugawara, S., Harino, H., Yamada, Y., Shibata, K., and Senda, T.: Direct Analysis for Zinc Pyrithione Using LC-MS, International Journal OF Environment and Analytical Chemistry (in press)
- 8) Turley, P. A., Fenn, R. J., and Ritter, C.: Pyrithiones as Antifoulants: Environmental Chemistry and Preliminary Risk Assessment, Biofouling, Vol.15 (2000) pp.175-182.

謝 辞

本研究は、環境省地球環境保全等試験研究費で実行した。