船底塗料用防汚物質の海水中挙動に 関する研究

千田 哲也***、柴田 清*、柴田 俊明*、山口 良隆*、
 宮田 修*、菅澤 忍**、高橋 千織**、原 正一*、
 森 義明+、張野 宏也+

Behavior of Antifouling Chemicals for Ship Hull Paints in Seawater

by

Tetsuya SENDA***, Kiyoshi SHIBATA*, Toshiaki SHIBATA*, Yoshitaka YAMAGUCHI*, Osamu MIYATA*, Shinobu SUGASAWA**, Chiori TAKAHASHI**, Shouichi HARA*, Yoshiaki MORI+ and Hiroya HARINO+

Abstract

The International Maritime Organization (IMO) adopted an international convention that will prohibit the use of organotin compounds as antifouling agents of the ship hull paints. It is therefore necessary and urgent to estimate the environmental effects of alternative antifouling chemicals that are substituted for tributyltin base chemicals. In order to provide a scientific background to the biological tests of such chemicals, this study attempts to investigate the leaching and decomposing mechanisms of the tin-free antifoulants, including zinc pyrithione (ZnPT), copper pyrithione (CuPT) and pyridine triphenylborane (PK), in association with the establishment of analytical methods

 ^{*} 環境・エネルギー研究領域
 *** 輸送高度化研究領域
 *** 研究統括主幹
 * 大阪市立環境科学研究所
 原稿受付 平成16年 9月13日
 審 査 済 平成17年 3月29日

for the chemicals. Using a water-circulating channel, a leaching test method of painted samples was explored for the measurement of the leaching rate of the antifouling paint. Since the analytical methods for these chemicals and their reaction products have not been well established, a preliminary method has been proposed for the estimation of the leaching rate from the comparison of several methods. A leaching test in the ocean was also conducted by setting up the specimens on to a ship for a six month sailing. Optical decomposition of ZnPT and CuPT was investigated by ultraviolet-visible absorption spectrometry and it has been found that similar process occurs for both chemicals under xenon lump exposures. Chemical species produced by the decomposition of ZnPT were identifed by LC-MS. A methodology for simulteneous analysis of several antifouling chemicals in sea water was investigated in detail. The LC-MS conditions were optimized, and the instrumental detection limits (IDL's) were obtained. Recovery rates and variation coefficients were carefully examined for sea water and sediment samples. Using the proposed method, thiabendazole, diuron and Irgarol 1051 were found to be present in the water samples collected in Osaka Bay area.

目 次

1 はじめに
1 - 1 研究の背景3
1 - 2 研究の必要性
1 - 3 研究の概要
2 防汚物質とその分析方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・4
2 - 1 防汚剤として使用される物質 ・・・・・・・・ 4
2 - 2 塗膜のキャラクタリゼーション ・・・・・・5
2-2-1 X 線分析 5
2-2-2 熱分析 6
2-3 塗膜中の防汚物質の定量方法の検討 ・・・・・・7
2-3-1 原子吸光法 (AAS) 8
2-3-2 ジンクピリチオン(ZnPT)の LC-MS 分析 ····· 8
2-3-3 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法 ······9
2-4 まとめ
3 防汚物質の溶出試験
3 - 1 溶出量評価方法の検討
3-1-1 試験方法 10
3-1-2 溶出量の評価方法
3 - 2 回流水槽式溶出試験
3-2-1 装置の整備 12
3-2-2 ZnPT 系塗膜による溶出試験
3-3 実船による実海域溶出試験
3-4 まとめ
4 防汚物質の光分解
4 - 1 ピリチオン系物質の光分解過程
4-1-1 試料溶液の調整 ・・・・・・・・・・・・・・・14

4-1-2 紫外可視吸光光度計による分解過程の追跡 ・・・・ 15
4-1-3 ZnPT,CuPT の光分解過程
4 - 2 分解生成物の同定
4-2-1 紫外可視吸光スペクトルによる同定 ・・・・・・ 17
4-2-2 LC-MS による分解生成物の同定 ····· 18
4 - 3 Pyridine triphenilborane(PK)の光分解 20
4-3-1 実験方法 21
4-3-2 結果と考察 21
4-4 まとめ 22
5 環境中の防汚物質の分析
5 - 1 分析手法の調査
5 - 2 防汚物質の同時微量分析方法の開発 23
5 - 3 大阪港域における実態調査 ・・・・・ 27
5-3-1 調査水域 27
5-3-2 大阪港における防汚物質の濃度レベル 28
5-3-3 防汚物質の水平分布 30
5-3-4 防汚物質の季節変動
5-3-5 防汚物質の水/底泥間の分配 32
5-4 まとめ 32
6 まとめ
謝辞 33
参考文献 34
付録 研究発表リスト

1 はじめに

1-1 研究の背景

船体外板への海洋生物の付着を防止するための船底防 汚塗料は、船舶の推進効率を長期間にわたり維持する効果 を有するため、海上物流の効率向上とコスト削減だけでな く、燃料消費による炭酸ガス排出量の増大を抑制する意味 で地球環境の観点からも重要な役割を果たしている。トリ ブチルスズ (以下TBT) に代表される有機スズ系防汚剤を 含む船底塗料は、優れた防汚効果を示すことから広く使用 されたが、魚介類への蓄積等の環境影響が問題化したため、 我が国では1989年以降、業界の自主規制、行政指導、化学 物質の審査及び製造等の規制に関する法律(以下、化審法) による制限等により、その使用が中止された。世界的にも 使用制限の要求が高まり、国際海事機関(以下、IMO)に おいて有機スズ系防汚塗料の禁止に向けた検討が行われ、 2001年10月の外交会議で「船舶の有害な防汚方法の管理に 関する国際条約」(以下、AFS条約)が採択された。条約 が発効すれば、まず有機スズ系船底防汚塗料の新たな塗布 が禁止され、2008年1月以降には船体への使用が完全に禁 止される。

一方、有機スズの使用自粛または禁止により使用が始ま った代替防汚塗料については、1990年代初めに、有機スズ 代替物質21種類を対象とした化審法に準拠する評価が運 輸省及び日本造船研究協会により行われたものの、防汚塗 料の環境影響評価を目的とした系統的な試験研究や実海 域における実態調査等は国内外ともに行われていない。 IMOにおいても、有機スズの禁止に伴う代替防汚塗料の環 境影響に関する科学的・技術的研究の実施を各国に求める 決議が1999年になされているほか、AFS条約の採択に際し ても付帯的に決議されている。世界に先駆けて有機スズの 使用を自粛している我が国は、有機スズ代替物質について 長期的・慢性的影響を含めた総合的な環境影響評価手法確 立においても、先導的役割を果たす必要がある。

1-2 研究の必要性

化学物質の環境影響に関しては、環境リスク評価手法が 用いられる。海洋環境に即していえば、当該海域における 化学物質の濃度を予測し、その予測値(PEC)と生物への 無影響濃度(PNEC)の比により評価するものである。す なわち、その比が1より大きい(予測濃度が無影響濃度よ り高い)場合には、何らかのリスク軽減措置が必要であり、 比が1より小さければ当面、環境影響上の問題がないと判 断する考え方である。

この手法を適用するためには、あらかじめ対象とする化 学物質の生物等への影響が無視できる濃度(無影響濃度) を求める必要があり、一般には代表的な海生生物の毒性試 験等をもとに値を求める。また、環境濃度の予測は、当該 海域への物質の流入量と流出または分解等による除去量 を推測するもので、一般には代表的な地点での測定値と数 値モデルを使って推定される。

有機スズに代わる防汚物質の多くは海水中への溶出、拡 散、分解及び底質への蓄積等の物理的・化学的挙動が不明 であるうえ、容易に分解または金属イオンの置換が起きる ために定性的・定量的分析が困難な物質が多く含まれてい る。このため、環境リスク評価を行う際の予測環境濃度 (PEC)の推定及び溶出した物質がどのような化学種とし て環境中に存在するかが不明である。このことは、実際に 環境濃度を測定することだけでなく、濃度一定の条件を保 つ必要のある毒性試験の実施においても重大な困難が生 じる。

防汚物質の環境リスク評価を行うためには、実海域にお ける環境濃度計測及び毒性試験等による防汚物質の環境 影響評価試験が行われるが、これらの前提として、防汚物 質の海水中挙動を明らかにすることが必要である。そこで、 本研究では、代表的な防汚物質についての環境濃度予測手 法の確立を目的として、塗膜から海水への溶出挙動、海水 中での分解反応等の解明を試みるとともに、実海域での溶 出試験、海水及び底泥中の濃度測定等を実施した。なお、 海生生物への無影響濃度については、水産総合研究センタ 一瀬戸内海区水産研究所を中心として、平成14年度から実 施されている。また、これらの研究を基礎として、リスク 評価手法を構築するための研究は、本研究に引き続き、平 成16年度から瀬戸内海区水産研究所と共同で実施するこ ととしている。

1-3 研究の概要

本研究では、船底塗料に使用される防汚物質の環境影響 評価の基礎技術として、防汚物質の船底からの溶出及び海 水中での分解等のメカニズムを解明することを目的に、以 下の調査研究を実施した。

まず、防汚塗料の使用実態等から対象とする防汚物質 を選定し、それらの防汚物質に関する既存の評価データ等 を収集した。つぎに、既設の海水循環式回流水槽の制御機 構等を改修し、防汚物質の溶出量測定方法及びそれに基づ く船底塗料試験片の海水中溶出試験方法を検討した。水槽 試験データの検証のために、実海域における溶出試験を合 わせて実施した。また、反応性に富む防汚物質の海水中で の分解挙動を明らかにするために、光吸収特性の解析によ る光分解過程の検討等を行い、その反応機構、速度を明ら かにするとともに、反応生成物の同定を試みた。

分解速度の高い物質は、分析機器の中で変化するなど分 析も困難であるため、防汚物質及びその分解生成物等の極 微量分析手法を検討し定量的分析方法を確立した。この方 法を用いて、港湾の表層海水及び底質の分析を行い、防汚 塗料を起源とする物質の環境中への分布・蓄積に関する野 外調査を行った。

平成13年度は、防汚塗料の使用実態及び性状の調査を 行うとともに、対象とすべき防汚物質を選定した。海水 循環式回流水槽を改修し、性能確認試験を実施した。吸 光分光法による光特性解析装置を用いて、防汚物質の光 吸収特性を調べた。防汚物質の分析方法として、既存の 方法が適用できる物質について定量的な分析方法を確立 させ、港湾域の表層海水及び底質の分析を行った。

平成 14 年度は、溶出量を測定するための海水及び塗 膜の分析方法の検討を行うとともに、実船を利用した実 海域での溶出試験を開始した。吸光光度分析による光分 解特性の研究を継続し、ピリチオン系物質の分解挙動を 明らかにした。実海域における表層海水及び底質中の防 汚物質の実態調査を引き続き行った。

平成 15 年度は、開発された溶出量の測定方法を設定 して回流試験水槽等による溶出試験を実施した。実船に よる溶出試験では回収した試験片の評価を行った。また、 分解反応ではピリジントリフェニルボランについて着手 するとともに、ピリチオン系物質の反応生成物の同定を 試みた。実海域の調査に関しては、引き続き海水及び底 泥の分析を行い、その水平及び季節変動について考察し た。

2 防汚物質とその分析方法

2-1 防汚剤として使用される物質

船底防汚塗料について、塗料メーカー各社の独自技術に 属する部分があり、使用されている防汚物質は必ずしも明 らかではない(現在は社団法人日本塗料工業会のホームペ ージに含有物質の名称が公開されている)。社団法人日本 造船研究協会第209研究部会において、有機スズ系に代わ る防汚物質として21種の化学物質を選定している¹⁾。その

化合物名	CAS番号	分子量	融点 (℃)	沸点 (℃)	水溶解度 (mg/L)	Log Pow (mg/L)	蒸気圧 (mPa)
Irgarol 1051	28159-98-0	253.3646			7	3.95	
Chlorothalonil	1897-45-6	265.9134	250-251	350	0.9	4.34	0.9 (25°C)
Diuron	330-54-1	233.0968	158-159	180-190(分解)	42 (27°C)	2.86	42 (27°C)
Maneb	12427-38-2	265.2828	分解	192-204(分解)	160 (25℃)	3.51	160 (25°C)
Zineb	12122-67-7	275.7348	157(分解)		10 (RT)	<1.30	10 (RT)
Thiram	137-26-8	240.4142	155-156	129 (20mmHg)	18 (RT)	1.73	2.3 (25°C)
Ziram	137-30-4	305.8042	250-240		0.03 (20°C)	3.4	0.013 (RT)
Cuprous thiocyanate	1111-67-7	179.7014					
Rhodanide copper	18223-42-2	121.6237					
Zinc pyrithione	13463-41-7	317.7078	約240		0.09	1.4	
Copper pyrithione	14915-37-8	315.8638	300		8	0.9	
Pyridine triphenyboran	971-66-4	321.2295	210(分解)		1		<133 (20°C)
Sea-Nine 211	64359-81-5	282.2274	40		<0.01	6.4	3.4×10 ⁻¹⁰
Fluorofolpet	719-96-0	280.1005					
Dichlofluanid	1085-98-9	333.2225	106	20 (0.016mPa)	1.3 (20°C)	3.7	0.016 (20°C)
IT-354	13167-25-4	276.5054					
Dowicil S-13	13108-52-6	294.9672					
IPBC	55406-53-6	281.0928					
Amical 48	20018-09-1	422.019					
Polycarbamate	64440-88-6	581.5879	分解				
Thiabendazole	148-79-8	201.2454	304-305(RT)	>310℃(昇華)	<50(25°C,pH5-12)	0.95	

表2-1 防汚物質の物性値²⁾⁻⁵⁾

物質を中心に、防汚塗料に使用されているとされる物質の リストとその物性値を表2-1に示す2-5)。物性値として、沸 点、融点、水溶解度、オクタノール/水分配係数および蒸 気圧を表した。通常10⁻⁴~10⁻¹g/L程度の水溶解度を持つ物 質は、水中に溶存状態で存在するため主として水汚染物質 として機能する。水溶解度が10⁻¹g/L以上の物質は蒸気圧も 高くなるため、水中に存在するよりむしろ大気に揮散し、 大気汚染物質とし機能する。一方、10⁶~10⁴g/L程度の水 溶解度の低い物質は、固体表面に吸着される割合が高くな り、脂溶性も有するため底泥や生物に蓄積されやすくなる。 オクタノール/水分配係数は生物への体内および底泥に 吸着しやすさの目安として使用される。値が大きいほど吸 収や吸着が起きやすく、基本的には水溶解度と反比例する。 また、蒸気圧については液体または固体が蒸発してどれだ けの圧力(濃度)になるかを示す指標であり、この値が大 きいほど大気への拡散が大きくなる。表2-1に示すように、 今回調査した防汚物質の水溶解度は1.6×10⁻¹g/L以下であり、 水汚染物質または生物や底泥への吸着性物質であること が想定できる。

IMOにおける条約策定に対応するために設置された社 団法人日本造船研究協会第76基準研究部会 (RR76) では、 わが国で使用される防汚物質の代表としてzinc pyrithione

(bis-(1-hydroxy-2(H)-pyridine thionate-O,S)zinc、ジンクピリ チオン、以下ではZnPTと記す)、copper pyrithione (bis-(1hydroxy-2(H)-pyridine thionate-O,S)copper、カッパピリチオ ン、以下CuPT)、pyridinetriphenilborane(ピリジントリフェ ニルボラン、以下PK)、4,5-dichloro-2-n-octyl-3(2H)isothiazolone (Sea Nine 211、以下Sea Nine)の4つの物質を 選定している⁴⁾。

本課題では、溶出及び分解反応解明の手法を検討するこ とが目的であることから、わが国における使用量が多いと されるこれらの代表的な4物質のなかで分解性の高い ZnPT、CuPT及びPKをおもな対象として研究を実施した。 3つの物質の構造式を図2-1に示す。防汚物質としてもっと も使用量が多いのは亜酸化銅(Cu₂O)であるが、ここで は挙動解明の必要な有機系物質を対象とした。溶出試験で は、これらの物質を含む防汚塗料を塗布した塗装試験片4 種(塗膜A~D)を作製した。塗膜AはPK(とSea Nine)、 塗膜BとDはCuPT(とCu₂O)、塗膜CはZnPTとPKを含んで いる。ただし、実海域調査のためには、実態をできるだけ 詳細に知るために、他の物質を含めて対象とし、分析方法 の確立した物質の実態を調査することとした。

2-2 塗膜のキャラクタリゼーション

対象とする防汚物質は、化学的に不安定であり、複雑 な前処理工程や分析過程における装置中での反応が無視 できないことがあり、化学分析が困難であるとされる。 これに対して、X線回折や熱分析では、前処理に化学的 なプロセスを含んでいないことから、塗膜中の防汚物質 を直接分析できる可能性があると考えられる。そこで、 作製した塗膜試験片中の防汚物質の定性的及び定量的評 価を行う基礎データとして、塗膜の蛍光X線分析、X線 回折分析、熱分析を用いてキャラクタリゼーションを行 った。

2-2-1 X 線分析

(1) 蛍光 X 線分析 (XRF)

蛍光 X 線を用いて、塗膜中の元素の含有量を半定量分 析した。Rh 管球を用い、50V、72mA でサンプルの分析 面は直径 20mm であった。その結果を表 2-2 に示す。CuPT を含む塗膜 B では Cu が、ZnPT を含む塗膜 C では Zn が 多く含まれていた。PK を含む塗膜 A と C では B (ホウ 素) が検出された。これらは、TBT における Sn (スズ) のような物質同定の決め手になる特徴的な元素ではない が、この分析により含有物質の範囲を絞ることができる。 (2) X 線回折分析 (XRD)

塗膜A~DについてX線回折分析法を用いて成分分析

表2-2 塗膜試験片の蛍光X線分析結果

武八友		塗膜	記号	
成万名	Α	В	С	D
В	3.39		2.21	
С	41.5	27.1	41.2	34.2
0	33.2	24	29.4	26.2
Mg	1.44	0.472	0.0097	0.791
Al	0.184	0.158	0.0177	0.176
Si	2.16	1.89	0.0405	2.29
Р	0.0106	0.0145	0.0018	0.01444
S	2.16	0.893	1.22	0.434
Cl	2.72	0.26	0.815	0.12
Ca	0.0479	0.404	0.0058	0.0225
Ti		1.73		0.439
Fe	4.3	0.0184	4.7	0.96
Cu		38.6	0.0031	28.8
Zn	2.31	4.43	20.2	2.35
Sr	0.0753			
Ba	6.45		0.0739	

(数字はmass%)



- (c) PK
- 図2-1 対象とした防汚物質の構造式

を行った。測定は、防汚剤では、深さ 0.2mm のガラス試 料板に試薬をつめて、また、塗膜では、試験片を 30mm ×50mm に切断し、塗布状態のまま測定を行った。ZnPT、 CuPT、PK は、図 2-2 に X 線回折パターンを示すように、 かなり明確な回折ピークを示した。

各塗膜を分析し、蛍光 X 線分析の示す元素範囲でピー クの帰属を検討した結果、Cu₂O、Fe₂O₃、ZnO、BaSO₄、 3MgO・4SiO₂・H₂O が同定された。これより、塗膜 B には CuPT 及び Cu₂O が、また塗膜 C には ZnPT と ZnO が存 在することが確認された。Cu₂O、Fe₂O₃、ZnO は塗料に 一般的に用いられる着色顔料であり、Cu₂O と Fe₂O₃(ベ ンガラ)は赤色、ZnO(亜鉛華)は白色の顔料である。 BaSO₄ と 3MgO・4SiO₂・H₂O(タルク)は体質顔料で、塗 膜の補強、質感の調整、増量などの目的で加えられるも のである。顔料は一般には数µm オーダーの固体粒子で あるが、特にタルクの粒径が大きいことが推察される。 防汚剤についてみると、小さなピークではあるが、各塗 膜とも含有されている防汚剤のピークが確認できた。

2-2-2 熱分析

(1) 示差熱-熱重量測定(DTA-TG)

熱重量測定(TG)及び示差熱分析(DTA)を用いて、 防汚物質の熱分解挙動を分析した。分解挙動をもとに定 量分析を行うことができれば、化学分析における前処理 中の物質変化や回収率の問題を回避できる。熱物性は質 量分析器の温度条件を決定する上でも重要である。質量 分析において、溶媒を気化させるとき、100~300℃程度 の高温に加熱するが、この温度は熱分解等の熱的変化が



起きる温度より低く設定する必要がある。

熱重量分析に用いたのは、ZnPT、CuPT、PKの3種の 防汚物質及びZnPTとPKを含む船底防汚塗料(塗膜C) である。図2-3に3種の防汚物質を、大気雰囲気で室温 から10℃/minで800℃まで加熱した場合の重量減少率と 吸収熱量(相対値)の温度変化を示す。参照試料にはア ルミナ粉末を用いた。

ZnPT は、279℃で吸収熱量が最大になったが、この温 度での重量減少率は7.8%であった。また、この温度付近 で白煙を生じていた。254℃で吸熱ピークが存在するのは 特徴的である。試料のX線回折分析結果から、400℃か



ら 600℃までは ZnS が、650℃以上では ZnO が主成分で あった。

CuPT では、吸収熱の最大ピークが280℃に現れ、重量 減少率は23%であった。ZnPT の時にみられた吸熱ピー クは現れなかった。800℃まで加熱したときの残存物は、 X線回折分析の結果によるとCuOであった。

PK は 132℃を過ぎると徐々に分解が始まり、185℃で 吸収熱は最大になり、重量減少率は25%になった。また、 300℃での重量減少率は 87%であった。残存物はわずか に残っていた。なお、このデータは、LC-MS 等での分析 際して、分解に留意して加熱温度を設定することが必要 であることを示唆している。

(2) 示差走查熱量計 (DSC)

DTA-TG でみられる熱特性を利用した定量分析方法を 検討した。定量的測定には示差走査熱量計が適する。そ こで、示差走査熱量計(DSC-9400、アルバック理工)を 用いて、分解時の発熱量に着目した塗膜 C 中の ZnPT の 定量分析を試みた。

まず、ZnPT 単体と塗膜 C の DSC 曲線を比較したもの を図 2-4 に示す。測定は Ar 雰囲気で昇温条件 10[°]C/min で行った。ZnPT が熱分解する温度範囲で、塗膜 C にも ZnPT 単体と同様なピークが現れている。塗膜には他の



図2-4 示差走査熱量計による塗膜の分析

成分も含まれているが、この発熱ピークがすべて ZnPT 由来と考えて ZnPT の含有量を求めたところ、約 10.2% になった。

以上のように、ZnPT 及び CuPT には、熱的挙動に特徴 があり、化学的な前処理を必要としない分析法として熱 分析が適用できる可能性があることがわかった。いまの ところ、DSC 法による分析では、ピーク形状が防汚物質 単体とそれを含む塗膜とでは完全には一致しない。これ は、塗膜中の他の樹脂成分による発熱プロセスと考えら れ、樹脂単体でのデータが得られればピーク分離できる 可能性がある。

2-3 塗膜中の防汚物質の定量方法の検討

前節では、前処理に化学的なプロセスを含まない方法 としてX線回折や熱分析を試みた。しかし、いずれも定 量分析を行うためには未だ問題があり、現状では十分な 信頼性が得られないと判断される。そこで、次に、塗膜 中の防汚物質の同定または定量方法を検討するために、 塗膜試料の原子吸光分析、高速液体クロマトグラフ (HPLC)等の分析を行った。試料としては主に ZnPT を 含む塗膜Cを対象とした。

2-3-1 原子吸光法 (AAS)

ZnPT の直接分析には困難が予想されたため、特徴的 な元素である Zn の分析から推定する方法を検討した。 テフロン製マイクロ波専用分解容器(GL サイエンス) を用い、塗膜(約10mg)に濃硝酸を約10mL加えて、マ イクロ波オーブンで2分加熱し、放置冷却した後、260W で3分間再加熱して酸分解を行った。作成した試料溶液 から塗膜 C 中の Zn の全量を原子吸光法により定量した ところ、Zn の含有率は33.3%になった

ZnはTBT塗膜のSnと異なり、ZnO等の無機亜鉛が含 まれることがある。事実、この塗膜ではX線回折でZnO が検出されている。そこで、次に塗膜Cを有機溶媒(ジ クロロメタン)により有機成分のみを抽出して定量する 方法について検討した。もし、塗膜C中にZnPT以外の 有機物がなければ、有機溶媒抽出でZnPTが選択的に取 り出せるので、Znの量からZnPTの値が求まることにな る。

前処理として、塗膜を 10mg 採取して超音波抽出 (45kHz×30min) した後、遠心分離 (3,000rpm×30min) を2回行い、その上澄み液をホットプレート上で乾燥後、 硝酸により加熱分解して溶液を作製した。遠心分離をし たときの沈殿物をX線回折で分析したところ、ZnPT は 検出されなかった。また、上澄み液をシリコン板上で乾 燥させてできた膜を同様にX線回折を行ったところ、 ZnO は検出されなかった。

この方法でジクロロメタンから抽出された Zn の塗膜 中の濃度は 5.76wt%であった。これがすべて ZnPT 起源 とすると、ZnPT の濃度は約 28wt%になる。これは防汚 剤濃度としては高すぎる値であり、ZnPT 以外の Zn が含 まれていることが考えられる。

2-3-2 ジンクピリチオン (ZnPT) の LC-MS 分析

ZnPT は他の金属イオンと容易に反応が起こり、また 光により分解するなど、化学的に不安定な物質であるた め、高速液体クロマトグラフ分析装置(HPLC)でZnPT の直接分析は難しいとされる。そこで分析手法としては プリラベル化を行う方法^のや、銅イオンを用いて中心金 属を置き換え比較的安定なCuPT に変換し分析を行う手 法が取られていた^{7,9}。しかし、環境中のピリチオン金属 の起源を考察し、その化学変化過程を特定することは、 環境中でのリスクアセスメントに必要であるうえ、本研 究で溶出量を測定する上でも必要である。そこで、高速 液体クロマトグラフ質量分析装置(HPLC-MS)を用いて ZnPTを直接分析する方法の開発を試みた。

用いた試薬はZnPT (90%、和光純薬)、メタノール(PCB 及び残留農薬分析用、純正化学)、ジクロロメタン (PCB 及び残留農薬分析用、純正化学)及び酢酸アンモニウム 水溶液(10M、和光純薬)である。水はミリポア・ミリ Q 超純水製造装置で作製した超純水を使用した。ZnPT について、5 mg/L、19 mg/L、38 mg/L 及び78 mg/L の濃 度でメタノール溶液を調整し標準溶液として使用した。

使用した HPLC (Agilent 1100) には、クオターナリー ポンプ、温度制御可能な分析用カラム部、及びダイオー ドアレー検出器が装備されている。カラムは、インタク ト社のユニゾン UK-フェニルカラム (3.0×50 mm) を使 用した。移動相はメタノールー水系を使用した。質量分 析は四重極質量分析装置を用い、APCI の陽イオンモー ドを使用して計測を行った。また SIM モードでの ZnPT 計測は、m/z 316.9 をモニターして行った。

ZnPT の HPLC 分析では、分析装置内での他の金属イ オンとの交換反応を抑制することが重要である。このた めに、金属活性の低い HPLC カラムフリットを導入した。 さらに、金属イオン(特に Cu イオン)の活性を下げる ことを目的として、移動相の水層に5 mM (M は mol/L) と 20 m M の酢酸アンモニウムを添加し、ダイオードア レー検出器で比較した。その結果、酢酸アンモニウム無 添加では ZnPT のクロマトグラムのピークが検出されな かったが、5mM 酢酸アンモニウム添加でピークが現れ、 さらに 20mM 添加によりピークの対称性が良くなった。 これは、銅イオンがアンミン錯イオンを形成し活性が下 がったこと及び緩衝溶液の効果で pH が高くなり ZnPT 自体も安定化したことによると考えられる。

つぎに、装置内反応(ZnPTの中心金属交換)へのカ ラム温度の効果について調べた。20℃(293K)と40℃(313 K)の時のダイオードアレー検出器のピークを比較した ところ、293 Kの時のピークが313 Kの時のものに比べ て細くかつピークの高さが高かった。これは293 Kでは 313 Kに比較して金属交換反応が抑えられていることを 示すと考えられる。また、カラム温度が高温であるため に ZnPTの熱分解が原因で質量分析装置での検出を難し くさせていることが考えられる。図 2-3 に示す大気中で の ZnPT の熱重量分析についての結果から、熱分解は 表2-3 ZnPTのLC-MS分析条件

•LC	
移動相	A: 20 mM 酢酸アンモニウム水溶液
	B: メタノール
	A:B = 50:50
流量	0.5 mL/min
注入量	6 μL
カラム	Unison UK-Phenyl (3.0×50 mm)
	(Imtakt Co., Japan)
カラム温度	298 K
•MS	
ネブライザ圧力	0.3 MPa (50 psig)
乾燥ガス	N ₂
流量	6 L/min
温度	523 K
ベーパライザ温度	523 K
Vcap	2500 V
コロナ電流	3 μΑ
<u>フラグメント電圧</u>	150 V

150℃(523 K)より開始することがわかったため、ネブ ライザと乾燥ガスの温度について 523 K以下とすること にした。

これらの検討結果をもとに、表 2-3 に示す条件で ZnPT の LC-MS 分析を行った。得られた ZnPT のマススペクト ルとクロマトグラムをそれぞれ図 2-5 及び図 2-6 に示す。 メインピークの m/e 316.9 は ZnPT にプロトンの結合した [M+H]+であり、また m/z 318.9 と 320.9 は中心金属の亜 鉛の同位体が配位した ZnPT 分子起源のものである。定 量性について調べたところ、図 2-7 に示すように 19~78 mg/L の間でよい直線性があった。

検出限界の低減や定量性の検証等の問題点が残され ているが、これまで困難とされたZnPTのLC-MS分析が、 カラムの選定、温度条件の最適化等により可能になった。

2-3-3 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法

2-3-2 項では、これまで困難とされた ZnPT の水溶液に ついて LC-MS 分析が可能であることを示した。溶出試 験では、物質同定より塗膜または海水中の含有量の定量 が重要である。そこで、塗膜中の ZnPT の定量分析のた めに、MS 分析は行わずに、UV 検出器による液体クロマ トグラフ (HPLC) により LC のピーク面積から含有量を 測定する方法を試みた。

塗膜を10mg 採取して超音波抽出(45kHz×30min)を 行い、遠心分離(3,000rpm×30min)を2回実施する。次 に、上澄み液に10mL 程度のアセトニトリルを加えエバ ポレータで固化させ、固化した物質をアセトニトリル



図2-7 ZnPTの検量線

100mLを加え再溶解させたものを検体としてHPLC測定 を行った。

カラムには重金属成分の少ないものとして、Inertsil ODS-3V (4.6 I.D.×150mm)を選択し、移動相はアセト ニトリル 50% + 30mM リン酸(H_3PO_4) 50%を流量 1mL/min で流した。検出はUV(波長:280nm)で行い、 サンプル注入量は20 μ L、カラム温度は45℃とした。

標準溶液作成のため、ZnPT を 2.08mg 秤量後、200mL のアセトニトリルに溶解させた。この溶液を母液として、 10.4mg/L、5.2mg/L、2.08mg/L、1.04mg/L、0.52mg/Lの5 種類の溶液を調製した。濃度と面積の関係を1次式で求 めた結果、相関係数として、0.99993 が得られた。

ZnPT 系の塗膜 C について、各サンプルとも約 10mg 採取し、上記の方法で前処理を行った。その結果、3 つ のサンプルについて分析した ZnPT の含有率は、7.9 wt% から 8.1 wt% であった。

2-4 まとめ

ピリチオン系防汚物質を中心に、分析方法を検討した。 X線分析は非破壊的であり、化学的な前処理を必要とし ない方法であり、ZnPT等の回折ピークを示す物質には 適用可能である。また、熱的特性の分析も、防汚物質は 150℃から300℃の範囲に発熱ピークを示し、前処理を必 要としない方法として有望である。しかし、これらの方 法は定量分析としての信頼性はまだ十分ではない。

ZnPT はLC-MS 分析で、装置の中で金属イオンの置換 が起きて分析が困難とされてきた。しかし、カラムの選 択とカラム温度の最適化等により ZnPT としての MS 分 析を行うことができた。また、溶出量測定のための定量 分析方法の一つとして、UV 検出器による HPLC 分析を 行い、塗膜中の ZnPT 量を測定する方法を開発した。

3 防汚物質の溶出試験

防汚物質の環境リスク評価を行うためには、船体外板 からの溶出量の推定が必要である。防汚塗料を塗布した 試験片を用いた溶出量測定のために、回転円筒による溶 出試験が行われているが、溶出量は実際の船舶で想定さ れる値の数倍となるなど、実態を反映していないとされ る。そこで、船体外板からの溶出挙動をより忠実に再現 する方法と考えられる回流水槽による試験方法を検討し た。

3-1 溶出量評価方法の検討

TBT 系塗料では、スズ(Sn)が TBT としてのみ含有 される特徴的な元素であり、Sn の定量分析により溶出量 を評価することができた。しかし、本研究で対象とする 防汚物質では、このような特徴的な元素がなく、溶出量 評価方法を検討する必要がある。防汚物質の溶出量評価 方法を検討するために、回流水槽での試験に先立ち、よ り簡便な空気バブリングによる試験(以下、簡易溶出試 験という)を行い、塗膜及び海水の分析結果を比較した。

3-1-1 試験方法

塗料は2種類の防汚物質を防汚剤とし加水分解性樹脂 を母材とする自己研磨型防汚塗料で、磨りガラス板上に 塗装して試験片とした。塗膜 B は防汚物質として CuPT と Cu₂O を、また塗膜 C は ZnPT と PK を含んでいる。 塗膜 B は 2 枚、塗膜 C は 4 枚の試験片を使用した。試験 液の入った茶褐色ガラス製試験容器 1 個につき 1 枚の試 験片をガラス製ホルダーにより垂直に入れ、エアーポン プにより通気撹拌して溶出試験を行った。

試験液は人工海水(金属腐食試験用 ASTM D1141 準拠、 試験温度に達した後 pH=8.2 に調整)を 1.5L 用い、温度 は 35 ℃、通気量は 300 mL/min とした。試験片には CuPT 系の塗膜 B (表面積 112cm²)と ZnPT 系の塗膜 C (98cm²) を用いた。

溶出した防汚剤の分解による損失を抑えるため人工海 水を定期的に全量交換し、その都度分析し、単位面積当 たりの溶出量(μg/cm²)及び溶出速度(μg/cm²/day)を求 めた。溶出量は、試験期間を通算して平均値として溶出 量を求めた。塗膜及び溶出液の分析は、ジクロロメタン による抽出の後、原子吸光法で分析を行った。溶出速度 は前回交換時からの経過日数で溶出量を除したものを期 間溶出速度とした。

塗膜側からの溶出量の推定のために、塗膜 В と塗膜 С について塗装試験片の塗膜中の防汚剤平均含有量を測定 し、塗膜中防汚剤密度 (µg/cm²/µm)を求めた。塗膜表面 を 24 分割し、そのうち 10 点の個所を任意に選び、各個 所 1cm²塗膜を剥離し各点毎に 10mgを採取秤量して原子 吸光法で定量分析を行った。ZnPT の定量分析に関して は、原子吸光法による場合、ZnPT 以外の Zn (塗膜樹脂 起源など)を分析している可能性が排除できないという 問題があり、定量分析には HPLC が適する。しかし、HPLC 法は前処理に時間がかかるため、本研究では、原子吸光 法を用い、2-3 節の結果で得られる原子吸光法と HPLC 法の値の比を用いて換算して溶出量の評価を行うことに した。この換算の結果、防汚剤密度 (含有率) は塗膜 B では CuPT が 7.9 µg/cm²/µm、塗膜 C では ZnPT が 16.0 µg/cm²/µm という値が得られた。

3-1-2 溶出量の評価方法

塗膜 B 及び塗膜 C の試験液(海水)の分析から測定し た溶出量及び溶出速度を図 3-1 にそれぞれに示す。塗膜 B は 93 日、塗膜 C は 151 日の試験期間の結果である。 図より、塗膜 B 及び塗膜 C はともに試験の初期に溶出速 度が大きくその後低下して定常な溶出速度になる傾向が あった。累積溶出量は、塗膜 B (CuPT)が 3.8~4.4 (µg/cm²)、



図3-1 簡易溶出試験による溶出量の測定

塗膜C (ZnPT) では93.8~101.7 (µg/cm²) となった。溶 出速度の平均値は、それぞれ 0.04 µg/cm²/day 及び 0.64 µg/cm²/day であった。

つぎに、膜厚減少量から溶出量を推定することを試み た。まず、試験前後の試験片の厚さをマイクロメータで 測定して膜厚減少量を求めた。試験片は膜厚測定の前に 50℃の空気恒温槽に 24 時間入れて乾燥した後デシケー タ中で室温まで冷却した。膜厚測定点は1枚の試験につ き各 12 点とし、平均値を求めた。溶出量として、3-1-1 項で求めた防汚剤密度の値を使って減少した塗膜厚さ分 に含まれていた防汚物質の量を推定した。なお、151 日 間溶出後の途膜 C 中の ZnPT 濃度を測定したところ 7.4 ~7.8 wt%であり、3-1-1 で求めた試験前の値とほぼ同じ であったため、密度は試験中一定と考えることにした。 膜厚の変化、推定溶出量及び溶出速度を合わせて表 3-1 に示す。この方法で求めた溶出量は CuPT と ZnPT で、 それぞれ 1.00 µg/cm²/day 及び 4.39 µg/cm²/day であった。

3つ目の方法として、塗膜Cについて、試験前及び後 の試験片から塗膜を剥離してジクロロメタンによる超音 波抽出を行い、塗膜中の含有量の変化から溶出量を求め た。試験片1枚について4カ所から各2 cm²剥離して原 子吸光法により定量分析を行った。結果は表 3-2 に示す ように、この方法による ZnPT の溶出速度は 4.57 µg/cm²/day であった。

以上のように、これら3つの推定方法は、いずれも問 題が含まれている。海水からの推定は溶出量の概念から はもっとも適切な方法であるが、塗膜側からの推測値よ

∎4€	治 氏	膜厚減少	└量 (μm)	密度	溶出量	溶出速度
цт. (q	測定		平均值	$(\mu g/cm^2/\mu m)$	$(\mu g/cm^2)$	(µg/cm ² /day)
B	1	8.8	11.9	7.0	93.2	1.00
Б	2	14.7	11.0	1.9		
	1	76.4		41.4 16.0	662.4	4.39
C	2	24.2	41.4			
	3	23.5				

表3-1 膜厚変化からの溶出速度の推定

	試験前			試験前		次山昌	次山津庄	
試料	サンプル質量	ZnPT含有率	ZnPT含有量	サンプル質量	ZnPT含有率	ZnPT含有量	俗山里	俗山述皮
	$(\mu g/cm^2)$	(µg/mg)	$(\mu g/cm^2)$	$(\mu g/cm^2)$	(µg/mg)	$(\mu g/cm^2)$	$(\mu g/cm^2)$	(µg/cm ² /day)
1	42.4		3376.8	33.2	62.5	2084.6	1292.2	8.56
2	31.4	79.7	2504.5	34.3	64.4	2214.0	290.5	1.92
3	32.8		2616.0	34.7	61.3	2127.0	489.0	3.24
サンプルは各試料から4点づつ、採取面積				i積は2 cm ²		平均溶出速度	€(µg/cm ² /day)	4.57

表3-2防汚物質含有量の変化からの溶出速度の推定

サンプルは各試料から4点づつ、採取面積は2 cm

り大幅に低い値を示す。これは、溶出後に分解等により Zn が無機化して有機溶媒で回収されていない可能性が 示唆される。一方、塗膜側の測定値は溶出量そのもので はなく、いずれも間接的な測定である。塗膜内のばらつ きが無視できる程度のデータ数があれば、塗膜中の含有 量の変化がより適切であるが、試験前に塗膜を損傷する という問題がある。一方、膜厚からの推定は、膜厚方向 の分布がある場合には適切ではない。しかし、膜厚変化 から推定した溶出量は含有量変化からの推定とほぼ同じ 値を示しており、膜厚方向の濃度不均一性はさほど大き な問題ではないことが示唆される。そこで、以下の回流 水槽試験では、膜厚変化の測定から溶出量を推定する方 法を用いることにした。

3-2 回流水槽式溶出試験

船底防汚塗料の溶出試験方法として、回転円筒式の試 験方法が用いられる。しかし、この方法は実船の溶出挙 動とは異なり、溶出量も過大に評価されるといわれてい る。一方、流水式の回流水槽は、実船に近い条件での試 験が行える。しかし、回流水槽方式は実施例が少なく、 試験方法としては未確立である。そこで、既存の装置を 改修して流速及び温度を条件として溶出試験を行い、試 験方法の検討を行った。

3-2-1 装置の整備

海上技術安全研究所に既設の溶出試験用回流水槽¹⁰の 改修を行った。本装置は、有機スズ系防汚剤を使用した 防汚塗料からの有機スズ化合物の溶出について試験を行 うために製作された。高流速での試験における水温上昇



図3-2 装置の全体写真

を抑えるため冷却器を装備していたが、キャビテーショ ンによる気泡が水流に混じるなどの問題により、高流速 での試験を十分に行うことができなかった。高流速にお ける水温の制御性改善、気泡除去機構の付加、運転制御 及びデータ収集のパーソナルコンピュータ化等の機能向 上を図るとともに、光の影響を制御するために室内に移 設した。

図 3-2 に装置の全景写真を示す。水槽は垂直循環型で 並列2台のインペラを、パーソナルコンピュータ(以後 PC という)上の制御プログラムにより、所定の流速にな るよう制御する。流速範囲は1~15m/s で、温度制御のた めのヒートポンプ式冷却機(11kW)を設置している。水 槽の水容量は約1トンである。水槽本体はステンレス (SUS 316L)製である。

PC では運転(試験)条件の設定として、流速及び循環 水(天然海水を用いる)の温度をキーボードにより入力 する。また流速及び水温を表示するための計測取り込み 時間及び画面表示条件の設定を行う。インペラ及び冷却 装置による温度制御の運転/停止も条件設定画面から行 う。PC 制御以外に、制御盤からの直接制御による運転も 可能とした。

PCにより入力設定された試験液温度は、水槽に設置した温度センサからの信号により、水槽から冷却機にバイパスされた配管の電磁弁を開閉し制御される。流速の高い回流式水槽では運転により温度上昇が生じるが、冷却機の作動により設定温度まで降下し、設定値±1℃以内で制御する。冷却機は流速10m/sにおいて10℃以上で設定水温を維持する能力を有する(冷却能力の制限により夏季は20℃以上に設定)。また、現状では装備していないが加熱器の取り付けによる高温試験も可能である。

流速分布については、高速の場合に下流部で10%程度 の速度のばらつきがみられたが、速度はおおむね一定に 制御されていた。水流には気泡が含まれることがあるが、 気泡はインペラ及び冷却装置により生じると推定される。 このために外部ポンプより水槽に試験液(海水)を加圧 注入することにより気泡を除去する方法を採用した。こ れにより、流速10 m/s においても気泡は完全に消失した。

3-2-2 ZnPT 系塗膜による溶出試験

塗膜は海水と接触することにより樹脂が表面から加水 分解反応を起こし、水流のために分解した樹脂が除去さ れる。塗膜中に粒子として分散している防汚物質は、表



図3-3 試験片厚さから測定した膜厚減少量

面から進入した水に溶解して溶出し、表面研磨に伴って より内部の防汚物質が溶出すると考えられる。このため、 塗膜の分解と研磨による膜厚の減少を調べることにより、 防汚剤の海水中への溶出量を推定することが出来る。 膜 厚の減少は防汚性能にも関わることであり、 膜厚減少速 度を求めるための有意な膜厚の変化が得られる試験条件 を設定する必要がある。

塗膜 B 試験片 (ZnPT 系、膜厚 250µm)を使用して、 回流水槽により溶出試験を行った。試験には 100mm× 150mm のガラス板上に塗装された試験片を 10 枚使用し た。温度は 25℃、流速は 5m/s とした。試験は通算 89 日 行った。試験終了後、試験片は清浄な海水で汚れを除き、 50℃の空気恒温槽で約 50 時間乾燥した後デシケータ中 で室温まで冷却し、マイクロメータで基材のガラス板を 含む試験片厚さを測定した。測定は試験前にゲージを使 って固定した測定位置と同じ位置を測定した。一部の試 験片は試験中に破損したため、8 枚の試験片について膜 厚測定データが得られた。

試験前後の厚さ(塗膜+ガラス板)の変化を膜厚減少 量とした結果を図3-3に示す。89日間の試験後には、す べての試験片において膜厚は減少しており、平均膜厚減 少量は35.5µm であった。ここからZnPTの含有量16.0 µg/cm²/µmを用いて溶出量を推定すると568µg/cm²とな り溶出速度は6.38µg/cm²/dayとなった。

3-3 実船による実海域溶出試験

回流水槽試験の結果を実海域での溶出挙動と比較する ために、航海訓練所の練習船「青雲丸」(5,900GT、全長 116 m)による溶出試験を実施した(本試験は独立行政法 人航海訓練所との共同研究として実施した)。回流水槽用 試験片と同じ形状で鋼板(JIS-G-3131)に防汚塗料を200



図3-4 航海後の試験片の概観

表3-3 塗料試験片の電磁誘導式膜厚計による 測定膜厚減少量

計瞬日	塗腸	茣厚さ(μ ι	塗膜厚さ減少速度	
₩₩₩₩	試験前	試験後	減少厚さ	(µm/day)
Α	526	489	37	0.22
В	471	465	6	0.04
С	873	828	45	0.27
D	533	517	16	0.10

~600µm の厚みで塗装した試験片を18枚取り付けたプレートを2組用意し、定期ドック時(2002年9月)に、 青雲丸両舷の後部ビルジキール(水深4.6m)に取り付けた。抵抗軽減のため、プレート周辺の段差は水中硬化型 充填接着剤を充填した。

2003 年3月の入渠時に調べたところ、左舷側の1組は 航海中に流失していた。また、右舷側の試験片は18枚の うち1枚が流失しており、回収された試験片は17枚であ った。また、試験期間中は船速(対水、対地)、気温、水 温、緯度、経度の航海データを4時間に取得した。航海 速度(対水)の平均は16.9ノット、また航海中の海水温 度の平均は19.6℃で、航海日数は19日間、停泊日数は 148日間であった。図3-4に航海後(2002 年 9 月~2003 年3月)の試験片の概観を示す。塗料Aの試験片には珪 藻類の付着が観察されたが、他の試験片には付着はなか った。回収した塗料試験片の電磁誘導式膜厚計による測 定膜厚減少量を表3-3に示す。塗膜減少厚さは塗料記号 で C>A>D>Bの順であった。なお、2003 年 3 月の入渠時 にも2組を取り付けたが、2003 年 9 月に調べたところ取 付プレートが両舷とも航海中に脱落していた。

実船装着と同種の塗料試験片を回流水槽で試験した。







流速や試験温度について、実船試験と近い条件を採用す るため、回流水槽の制約の範囲で、実船とは少し異なる条 件を採用した。試験開始前、開始後10日目、その15日 後、さらに28日後(通算53日目)に塗膜厚さの計測を 行った。計測時には水槽の海水を交換した。塗膜減少厚 さ(µm)の累積を図3-5に、塗膜減少速度を図3-6に示 す。塗料Dを除き、最初の試験での膜厚減少速度が大きく、 試験期間の増加に伴い減少する傾向を示した。溶出試験 期間の初期に溶出速度が大きく、後になるほど小さくな る傾向は、図3-1や内藤ら¹¹⁾の回転平板式溶出試験の経 時変化と同じであった。

塗膜減少厚さは、実船試験と同様に塗料記号で C>A>D>Bの順を示した。船底防汚塗料の溶出に関し、 塗膜厚さの変化から実海域試験(実船試験)と回流水槽 による試験との塗膜減少速度(µm/day)を比較した結果 を表 3-4 に示す。試験条件が完全に一致していないため、 単純な比較はできないが、両者の結果はオーダーで一致 している。

3-4 まとめ

塗膜からの防汚物質の溶出量評価方法として、回流水

表3-4	実海域試験	(実船試験)	と回流水槽試験
	との塗膜減少	>速度の比較	

⇒→■●下	溶出速度(μm/day)			
时代初天了	実船試験	回流水槽		
Α	0.22	0.20		
В	0.04	0.10		
С	0.27	0.63		
D	0.10	0.12		

槽試験の適用性を検討した。溶出量は、海水側からの測定には誤差要因が多いため、塗膜の膜厚変化から推定することにした。今回の試験条件では、溶出による膜厚減少量は測定の誤差範囲に対して十分な変化とはいえないが、十分な試験時間を確保すればより信頼性のあるデータが得られると考えられる。

また実船試験との比較では、試験片を取付けた船舶の 停泊期間が長いため水槽試験との比較が難しい等の問題 点はあったが、溶出量のオーダーは一致しており、回流 水槽は実船の海域における航行中の溶出現象をシミュレ ートしていると考えられる。

4 防汚物質の光分解

代表的な防汚物質であるジンクピリチオン(ZnPT)及 びカッパピリチオン(CuPT)は、海水に溶出した後、海 洋環境中で比較的容易に分解すると考えられている。例 えば、Turleyら¹⁰によれば光分解、微生物分解、加水分 解のいずれによっても分解は進行し、なかでも光による 分解が環境中では支配的であるとされている。しかしな がら、分解速度や分解生成物分布に及ぼす因子やその定 量的効果についての情報は少なく、環境リスクを評価す るには不十分である。そこで、本研究では、海水中挙動 の中でもっとも支配的であり、重要であると考えられる 光分解について、紫外可視吸光光度計および液体クロマ トグラフー質量分析計(LC-MS)を用いて、分解生成物 の同定および分解速度の評価を試みた。

4-1 ピリチオン系物質の光分解過程 4-1-1 試料溶液の調整

純水に対して重量比で 1/1000 のジンクピリチオン (ZnPT)、もしくはカッパピリチオン (CuPT) を加えて 撹拌及び超音波を利用して溶解させた後、0.45 μmのメ ンブランフィルターで未溶解のZnPT、CuPTをろ過除去 しそれぞれの飽和溶液を作製した。原子吸光法による亜 鉛、銅の定量分析からZnPT、CuPT に換算した濃度はそ れぞれ最大で4.3 mg/L 及び0.24 mg/L であった。

なお、用いた試薬は ZnPT(純度 90%、和光純薬工業 製)、CuPT(純度 99.5%、吉冨ファインケミカル)であ り、超純水製造装置(ミリポア・ミリ Q)で作製した超 純水を使用した。

4-1-2 紫外可視吸光光度計による分解過程の追跡

(1) キセノンランプによる光分解実験

光源として自然太陽光あるいは太陽光に近い波長ス ペクトルの光を発するキセノンランプ(最大 500 W)を 使用し、紫外可視吸光光度計(島津製作所、UV-2500PC) を用いて紫外可視吸光スペクトルの時間変化を観測した。 ZnPTの測定では1cm角の合成石英セルを使用したが、 CuPTの場合は濃度が低く吸収強度が低いため、セル長 10 cmの石英窓長光路セルを使用した。

キセノンランプの照射はランプ出力0.8Wから2.25W の範囲で行った。溶液への光の照射強度は3200、4200、 7200及び9000W/m²であった。開始後、適宜照射を中 断して紫外可視吸光を測定し、再び照射と吸光測定を行 う操作を繰り返した。中断までの時間間隔は、照射の初 期においては秒単位で、その後徐々に時間間隔を長くし た。

ZnPT および CuPT 水溶液にキセノンランプ光を照 射した場合の紫外可視吸光スペクトル変化測定結果を図 4-1 及び図 4-2 にそれぞれ示す。これらのデータはいずれ も同じ傾向を示しており、変化の特徴を 1.8W で照射し た CuPT 水溶液を例として示すと図 4-3 のようになる。 すなわち、光照射前には①で示した二つのピーク(約240 nm と 310 nm) が観測された。短波長側の吸光度が高く なっているのは溶存酸素による影響であり、二つの大き なピークは短波長側から S と O の非共有電子対による n-π^{*}遷移及び C=N と C=C の不飽和結合のπ電子による π-π*遷移であると考えられる。分解は、初期の①スペク トルから 260nm にピークをもつ②の1 段階目を経て、最 終的に③の可視部に大きな吸収をもたない物質に変化す る2段階反応である。また、光照射強度を変化させ測定 を行っても吸収スペクトルとして観察される物質の反応 経路は変化がなかった。これらの結果は ZnPT について も同等であった。

(2) 自然太陽光による光分解実験

太陽光下での光分解実験は、海上技術安全研究所(東 京都三鷹市、北緯 35°40′55″、東経 139°34′12″、海抜 53 m、



図4-1 ZnPT紫外可視吸光スペクトル変化測定結果



図4-2 CuPT紫外可視吸光スペクトル変化測定結果 (光強度7200W/m²)

2003 年 8 月)内で行った。ガラス製の 500 mL 三角フラ スコに溶液を入れて、蒸発を避けるためにすりガラス栓 にシールテープを巻いて密閉を行ったうえで、太陽光下 に放置し、約 3 時間照射後の紫外可視吸光を測定した。

ZnPTと**CuPT**水溶液を太陽光に184 min 露光したスペ クトルを図44に示す。**ZnPT**および**CuPT**に太陽光を照









(b) CuPT

図4-4 太陽光照射による紫外可視吸光スペクトル 変化

射するとそれぞれの物質に特徴的なピークはいずれも消滅して、キセノンランプ照射実験結果にみられる 260 nm 近辺に吸収を持つスペクトルが得られた。このスペクト ルはキセノンランプ照射の場合と同一であり、キセノン ランプによる光分解は太陽光による分解を良好に再現し ていると考えられる。

4-1-3 ZnPT、CuPT の光分解過程

紫外可視吸光度測定結果より、ZnCT および CuPT の 光分解反応速度定数を求めた。後述するように複数の分 解生成物が存在するが、主要な分解過程は一通りであり、 分解速度は擬1次反応として表されると仮定して、対象 物質の濃度 [C]の変化が式(1)で表現されるとした。

 $d[C]/dt = -k[C] \cdots (1)$

ここで、tは時間、kは反応速度定数である。

ZnPT および CuPT 溶液の光分解速度定数について 4 水準の光照射強度に対して得られた結果を図 4-5 に示す。 なお、速度定数の算出に際しては多波長スペクトル解析 ソフトウエア SPECFIT/32TM Global Analysis System Ver.3 (Spectrum Software Associates)を用いた。図 4-5 のプロ ットはほぼ直線関係にあり、速度定数は光照射強度に比 例関係にあるとみなせる。なお、光反応によってのみ分 解が進行するならば原点を通る直線で回帰できる。実験 結果では、原点を通る直線よりもやや傾きが大きくなっ ているが、この結果は、光の照射強度が強い場合溶液の 温度が上昇し分解を促進する結果となったことが考えら れる。

環境中での対象物質の分解性は半減期で表現される ことが多い。本研究で求めた分解の反応速度定数 k から 半減期 t_{1/2} は式(2)で求められる。



図4-5 光分解速度定数の光照射強度依存性

 $t_{1/2} = \ln 2 / k$ (2)

本研究で太陽光による分解実験をおこなった際に測定し た太陽光強度は 880W/m²であった。キセノンランプ照射 で得られた反応速度定数を用いて ZnPT と CuPT の半減 期を推測すると、それぞれ約 2 分、20 分となる。ZnPT の半減期について Turley らは北緯42°における9月に太 陽光下での結果として2分以下と報告しており¹²⁾、本研 究の結果に近い。

4-2 分解生成物の同定

4-2-1 紫外可視吸光スペクトルによる同定

4-1 節で述べたように、紫外可視吸光スペクトルの測 定によれば ZnPT と CuPT の吸光スペクトルとは異なる スペクトルをもつ物質が光照射により生成することが分 かった。この ZnPT 及び CuPT の分解生成物の候補とし てリガンドであるのピリジン分子の光分解物¹³から 2-mercaptopyridine-N-oxide(以下、POS)、Pyridine-N-oxide (PO)、2-mercaptopyridine (PS)、2,2-dithio-bis-pyridine ((PS)2)、Pyridine-2-sulfonic acid (PSA)、Pyridine-N-oxide sulfonic acid (POSA)、2,2-dithio-bis-pyridine-N-oxide



図4-6 分解生成物の候補物質の化学構造式

((POS)2)の7種が推定された。これらの化学構造式を 図 4-6 に示す。本研究では標準物質が入手できた6種類 (POSA 以外)について、それぞれの紫外可視吸収スペ クトルを測定し、ZnPT 及び CuPT 溶液に光照射をした過 程で観察されるスペクトルと比較することにより、分解 生成物の同定を試みた。なお、使用した試薬はPOS(純 度 99%、アルドリッチ化学)、PO(純度 95%、アルドリ ッチ化学)、PS(純度 95%以上、東京化成)、(PS)2(東 京化成)、PSA (Synchem)、(POS)2(CHEM Service)で ある。

各試薬を超純水に添加し、よく攪拌して溶解させ、円 柱型 10 cm セルをもちいて紫外可視吸光スペクトルを測 定した。図 4-7 に得られた各反応生成物候補物質の紫外 可視吸収スペクトルを示す。これらを図 4-1 及び図 4-2 に示す ZnPT 及び CuPT の光化学反応における紫外可視 吸収スペクトルの時間変化と比較すると、図 4-8 に示す ように PSA が 260nm 付近の吸収ピーク位置およびピー クの微細構造が一致しており、紫外可視吸収スペクトル の観点からは PSA が ZnPT 及び CuPT の光分解生成物の



18

一つであると考えられる。

つづいて、260 nm 付近のピーク面積から ZnPT または CuPT から PSA への転化率を求めた。ここでは 60nm の スペクトル強度が時間的にあまり変化しない期間を選び、 この時点における PSA のモル量と初期の ZnPT あるいは CuPT のモル量の 2 倍との比を転化率とした(ZnPT また は CuPT の 1 分子から PSA は 2 分子生成する)。その結 果、ZnPT では 49 %、CuPT では 128 %であった。この 分解生成物は原物質の分解によって生じると同時にそれ 自身も分解するので、ここで得られた値はある瞬間にお いて PSA へ転化している割合であり、実際に PSA を経 由する割合よりも低い値である。なお CuPT の転化率が 100%を越えているのは濃度が低いために誤差が大きく なったことが原因と考えられる。これらの結果は ZnPT 及び CuPT の大部分が PSA になっていることを示すもの と考えられる。

Turley らは ZnPT 及び CuPT の最終生成物 (terminal product) は PSA であると報告している¹²⁾。しかしながら、 本研究で得られたキセノンランプ照射による紫外可視吸 光スペクトル変化によれば、前述のように PSA とみなせ る分解生成物のピークは光照射の継続により減少してい るため、PSA はさらに分解するものと考えられる。

PSA の分解については太陽光照射でも確認された。す なわち、PSA の溶液を作成し、ZnPT 及び CuPT と同じ 方法により太陽光による分解性を確認した。太陽光下に 48 日間放置したものとコントロール試料のスペクトル を図 4-9 に示す。太陽光を照射した試料では PSA に特徴 的な 260 nm 近辺の微細構造のあるピークが減少し、さ らに 200 nm 近辺のショルダーも増大している。このこ とは、ZnPT 及び CuPT に比べて非常に遅いものの、太陽 光下で PSA も分解反応が起きていることを示唆すると



考えられる。

4-2-2 LC-MS による分解生成物の同定

前節に述べたように、ZnPT 及び CuPT 溶液への光照射 による紫外可視吸収スペクトルの観察によれば、ZnPT 及び CuPT は光により分解し、その分解生成物の一つは PSA であった。また、分解過程において大部分が PSA を 経由することがわかったが、量論的にはすべての ZnPT 及び CuPT が PSA に転化するわけではなく、紫外可視吸 収スペクトルでは捕らえられない物質も生成している可 能性がある。そこで分解物候補に想定されるに物質つい て水溶液からの前処理法および液体クロマトグラフ質量 分析装置 (LC-MS) を利用した分析法を開発し、水溶液 中の光分解物の検出を試みた。

(1) 実験方法

ZnPT の水溶液を 4-1-1 と同様の方法で調製し、図 4-10 に示すような実験装置の構成でキセノンランプ光を照射 した。照射中は、溶液全体で一様にに光反応が起きるよ







うに撹拌を行った。1640 W/m²での強度で照射を行い、 紫外可視吸収スペクトルの変化よりその変化の代表的パ ターンをとる段階として、210 秒、1500 秒、3600 秒及び 7200 秒後に LC-MS に供する試料を採取した。各状態に

•LC	
機器	Agilent 1100
移動相	A: 5 mM 酢酸アンモニウム
	B: メタノール
グラジエント	B=10%→90%(20分)
	B=90%(40分)
流速	0.5 mL/min
注入量	5 μL
カラム	ZORBAX Eclipse
	XDB-C8 (4.6 × 150 mm)
カラム恒温薄	40°C

•MS	
機器	Agilent 1100 MSD SL
イオン化	APCI Positiveモード
ネブライザ	0.41 MPa (60 psig)
乾燥ガス	N2(流量 : 4 L/min)
乾燥ガス温度	350°C
Vcap	2500 ∨
コロナ電流	4 mA
ベーパライザ温度	400°C
フラグメント電圧	100 V
SIMモード	m/z=221
Scanモード	m∕z=80∼500

表4-2 水相分析用のLC-MS分析条件

·LC	
機器	Agilent 1100
移動相	A: 5 mM 酢酸アンモニウム
	B: メタノール
	A:B=25:75
流速	0.5 mL/min
注入量	30 μL (注入速度:1 mL/min)
カラム	ZORBAX Eclipse
	XDB-C8 (4.6 × 150 mm)
カラム恒温漕	40°C
•MS	
機器	Agilent 1100 MSD SL
イオン化	APCI Positiveモード
ネブライザ	0.41 MPa (60 psig)
乾燥ガス	N ₂ (流量:4 L/min)
乾燥ガス温度	350°C
Vcap	2500 V
コロナ電流	4 μΑ
ベーパライザ温度	400°C
フラグメント電圧	150 V
SIMモード	m/z=160
Scanモード	m/z=130~300

おける紫外可視スペクトルを図 4-11 に示す。なお、調製 した ZnPT 水溶液の濃度を原子吸光光度計で測定したと ころ、7.9×10⁶ mol/L であった。

キセノンランプを照射した ZnPT 水溶液試料及び42-1 に述べた分解生成物候補の各物質の水溶液を、LC-MS の 試料とした試料溶液 500 mL に対してジクロロメタン 50 mL を用いた抽出を 3 回行った。ジクロロメタン相はフ ェイズセパレーター紙に通して脱水後、エバポレーター で 2 mL まで濃縮した。

この有機相試料および抽出後の水相試料をそれぞれ LC-MS 分析に供した。LC-MS の運転条件は表 4-1 及び 表 4-2 に示すとおりである。

(2) (PS)2 (2,2-dithio-bis-pyridine)の同定

照射時間 600 秒において採取した水溶液のジクロロメ タン抽出試料の LC-MS トータルイオンクロマトグラム を図 4-12 に示す。様々な保持時間のピークが存在してお り、多数の分解物が生成している可能性が示唆される。 POS、PO、PS、(PS)2、(POS)2 の 5 物質について同じ LC-MS 条件でクロマトグラムを測定し、比較したところ、(PS)2

の保持時間と一致するピークが光照射試料のクロマトグ



図4-12 光分解したZnPT濃縮溶液のトータル イオンクロマトグラム (m/z=80~500)





ラムに存在した。図 4-13 に示すように、それぞれの SIM クロマトグラムにおける m/z=221 の保持時間はよく一致 し、またその保持時間 19.4 分におけるマススペクトルも 図 4-14 に示すように m/z=221 にメインピークを持ち、 両者は良い一致を示した。

(PS)2について同じ分析条件で図4-15に示す検量線を 作成し、各照射時間の試料中の(PS)2の濃度を測定した 結果を図 4-16に示す。(PS)2は光照射初期に大量に生成 され、その後徐々に減少することがわかった。

(3) PSA (Pyridine-2-sulfonic acid)の同定

前述したジクロロメタン抽出で残った水相側の



図4-14 光分解したZnPT水溶液(左)と(PS)2水溶液 (右)の保持時間19.4minにおけるマススペ クトル(縦軸は相対強度,横軸はm/z)



2000

4000

ZnPT水溶液の光照射による(PS)2濃度変化

(sec)

照射時間

(初期ZnPT濃度: 7.9×10⁻⁶ mol/L)

6000

LC-MS 分析を行った。水相に存在すると考えられるのは 親水基を有し水への溶解度の高い PSA である。そこでジ クロロメタン抽出後の水相試料と PSA 溶液のクロマト グラムを比較すると、図 4-17 に示すように同一の保持時 間のピークを有するクロマトグラムが得られた。さらに、 これらの保持時間 2.7 分のピークのマススペクトルは図 4-18 に示すようによく一致し、前節で紫外可視吸光法に より分解物として同定された PSA は ZnPT 溶液の光分解 で生成し、ジクロロメタン抽出で水相中に残っていたこ とが確認された。

また保持時間2.7分のピークをもとにPSAの検量線を 作成したところ図4-19のようになり、各採取試料の濃度 を算出した結果は図4-20のように得られた。本実験の条 件では、PSAは、照射時間3600秒近辺で極大をとり、 さらなる光照射で減少をしていくことがわかる。PSAが さらに分解するという結果は、紫外可視分光光度計から 得た結果と一致する。

4-3 Pyridine triphenilborane (PK) の光分解

Pyridine triphenylborane (PK) は ZnPT や CuPT と同様



(縦軸は相対強度,横軸はm/z)

0

齆 0.0

図4-16



に防汚剤として船底塗料に多く使用され始めているが、 その環境動態についての報告はまだ少ない¹⁴⁾。そこで本 研究では、PK 水溶液について HPLC による分析方法の 開発と光照射過程における分光測定および溶液試料の HPLC 分析による光分解性の調査を行った。

4-3-1 実験方法

使用した試薬は、PK (純度 99.6%、北興化学株式会社)、 アセトニトリル (PCB 残留農薬分析用、和光純薬工業社 製)、リン酸カリウム (特級、和光純薬工業社製)である。 超純水 (ミリポア・ミリ Q 超純水製造装置) に飽和溶解 度 (約 1mg/L) より過剰量の PK 粉末を加え、撹拌後、 0.45µm のメンブランフィルターでろ過を行って PK 水溶 液を調製した。この溶液の濃度を誘導プラズマ質量分析 装置を用いてホウ素量で測定したところ、最大で 2.7 ppm であった。

光照射に伴う紫外可視吸光スペクトルの変化は、ZnPT 及びCuPTの場合と同様の装置と方法で測定した。HPLC 分析のために、濃縮を目的とした固相抽出法による前処 理を行った¹⁵⁾。固相ディスク Empore Disk C18、47 mm を用いて、洗浄・コンディショニングの後、PK 水溶液 250 mL と HC15 mL を固相ディスクに減圧濾過した。逆 抽出は、アセトニトリル5 mL で行い、抽出液をエバポ レーターで1 mL まで濃縮した。得られた溶液について、 表 4-3 に示す条件で HPLC 分析を行った。

4-3-2 結果と考察

光分解過程の紫外可視吸光スペクトル変化を測定し た結果を図4-21に示す。260 nm や360 nm 近辺に吸収ピ ークが観察された。しかしながら、260 nm 付近のピーク は照射時間に対して特定の傾向をもった変化を示さず不 安定な挙動をとった。これは PK と分解生成物が近い吸 収波長を持つためと考えられる。360 nm 付近のピークは 光照射とともに増大したのち減少に転じた。これは、物 質の変化を反映していると思われるが、物質の同定には 至らなかった。

そこで、高速液体クロマトグラフ分析装置(HPLC) で物質変化を追跡することにした。まず PK 水溶液につ

表4-3 PK分析のためのHPLC分析条件

機器	Agilent 1100
	A:50mMリン酸カリウム水溶液
移動相	B:アセトニトリル
	A:B=40:60
流量	1.0 mL/min
検出器	ダイオードアレイ(DAD)検出器
測定波長	200~400nm
注入量	10 μL
カラム	Unison UK-C18(4.6×75mm)
カラム恒温槽温度	40°C





いては、図4-22に示す保持時間2.9分にピークを有する クロマトグラムが得られた。本研究では、固相ディスク を使用して前処理を行ったために、得られた 2.9 分のピ ークは PK が何らかの反応をして転換した物質を検出し ている可能性がある。そこで、PK も含めた関連がある と思われる6つの物質(ベンゼン、フェノール、ピリジ ン、フェニルボロン酸、水素化ジフェニルホウ素、ホウ 酸)をアセトニトリルに溶解させ、PK 水溶液の場合と 同じHPLC条件で分析を行った。得られた結果を図4-22 と比較してみたところ、水素化ジフェニルホウ素が同じ 保持時間を示した。そこで水素化ジフェニルホウ素と図 4-22 の PK 由来の 2.9 分のピークについて紫外可視吸収 スペクトルの比較を行った。図4-23に示すように、この 2 つを比較するとピークはほぼ一致しており、固相抽出 法を利用しての PK 分析では、水素化ジフェニルホウ素 を PK 由来の物質として検出していることがわかった。 水溶液調製から前処理の間で PK が水素化ジフェニルホ ウ素へ転換していることが示唆される。

キセノンランプ光を照射面強度 3200 W/m²で 120 分間 照射した PK 溶液の HPLC によるクロマトグラムを図 4-24 に示す。PK 由来の(すなわち、水素化ジフェニル ホウ素の)保持時間 2.9 分のピークが著しく減少してお り、図 4-22 に示した照射前とピーク面積の比較を行った ところ、97%の PK が分解をしていると見積もることが できた。

4-4 まとめ

ピリチオン系防汚物質の光分解生成物について、 LC-MSによる同定を試みたところ、2つの物質(有機相 に(PS)2及び水相に PSA)が存在することがわかった。





図4-24 光照射後のPK水溶液のHPLC クロマトグラム

また、これらの物質の、光照射に伴う濃度変化を追跡す ることができた。なお、物質収支から考えると他の生成 物の存在が示唆される。

ピリジントリフェニルボラン (PK) 水溶液の光分解過 程を調べるために、光照射による濃度変化を測定した。 LC-MS で測定されるのは水素化ジフェニルホウ素であ ることがわかり、その濃度と PK 濃度の対応関係を明ら かにすることで、PK の光分解速度測定が可能であると 考えられる。

5 環境中の防汚物質の分析

本研究で対象とする防汚物質は、わが国で有機スズが 事実上使用されなくなった 1990 年以降使用されている。 また、これらの物質は、すでに農薬や防黴剤として使用 された実績がある。このため、環境中にはすでにある程 度存在すると考えられる。防汚物質の環境影響を評価す る上で必要な予測環境濃度 (PEC)の推定を行うために、 また、実環境がすでにどの程度こうした物質を含むのか を知るために、港湾とその周辺における環境濃度測定を 試みた。

前述のように、対象とする物質は、いまだに分析手法 が確立されておらず、実環境での測定の報告も少ない。 そのため、まず分析手法を検討した。文献等に報告され ている方法を調査し、そのなかで比較的分析が容易であ る物質について、微量分析の精度評価を行うとともに多 物質同時分析法を開発し、大阪港とその周辺海域(一部 は河川域)で水及び底泥試料を採取して分析を行った。

5-1 分析手法の調査

防汚物質の分析方法の検討のために、まず文献に報告 されている分析条件等を調査した。有機スズ代替として 使用される防汚物質の分析法に関する報告は、1990年以 降徐々に増加してきている。表 5-1 に 1990 年以降の文献 に報告されていた水試料に関する分析法に関するフロー を示す 5,10-31)。表 2-1 に示した物質の中で 12 物質の分析 方法が既に述べられており、C18 または Envi-Carb 等の カートリッジカラムで固相抽出し、脱水後メタノールま たはアセトニトリルで溶出するのが一般的な手法であっ た。また、水試料からジクロロメタンで抽出する方法も 報告されていた。測定は LC-MS のエレクトロンスプレ 一法 (ESI) または大気圧イオン化法 (APCI) の Positive モードで行われていた。PK (Pyridine triphenylborane)の み、C18の固相ディスクで水試料から抽出されており、 最終的には LC-MS の APCI (Negative)モードで測定して いた。さらに Irgarol 1051、Chlorothalonil および Dichlofluanid は溶媒抽出または SPME で抽出後、GC-MS で測定する方法が報告されていた。有機スズ代替物質は 約20物質もあることから、分析方法を構築する際、でき るだけ多くの化合物の同時分析を想定し、抽出は固相ま たは溶媒、検出器は LC-MS を基本とする必要があると 考えられる。

5-2 防汚物質の同時微量分析方法の開発

(1) LC-MS-MS の操作条件最適化

本研究の中で環境中の微量成分を対象とする液体クロ マトグラフー質量一質量分析(LC-MS-MS)の方法を確 立できたのは図 5-1 に示した 8 物質である。これらの物 質に対して、ESI (Positive)モードで得たマススペクトル を図 5-2 に示す。各物質についての分子イオンピークを 得ることができた。さらに、表 5-2 の条件で C30 充填力 ラムを取り付け、各物質の分離を試みた。表 5-3 に SIM モードで定量および同定に用いた質量数を、図 5-3 にそ のクロマトグラムをそれぞれ示す。20 分以内に各々の物 質を良好に分離することができた。

LC-MS-MSの検出限界を求めるために、まず検量線作成の際の最も低い濃度(0.001~0.01 mg/L)の標準溶液 20 μ Lの分析を8回行い、その測定値の標準偏差 S_d を求 めた。得られた値を式(3)に代入し危険率5%で片側検定 を行い機器の検出限界(*IDL*)とした。

 $IDL = t(n-1,\alpha) \times S_d \cdots (3)$

ここで、αは危険率(危険率5%(片側))、t(n-1,α)は自 由度 n-1、α=0.05 における t 値(8回の時は1.895)であ る。

*IDL*は Sea Nine (Sea Nine 211) では 0.0003 mg/L、 Thiabendazole は 0.0008 mg/L、IPBC (3-iodo-2-propenylbutyl carbamate) は 0.0016 mg/L、Diuron は 0.0009 mg/L、 Dichlofluanid は 0.0019 mg/L、Thiram は 0.0026 mg/L、Irgarol 1051 は 0.0008 mg/L 及び M1 では 0.0019 mg/L となった。

(2) 前処理方法の検討

分析方法の文献調査によると、溶媒抽出方法と固相抽 出法が用いられている。溶媒抽出法は大量の溶媒を使用 するため分析者の健康影響が危惧され、廃液処理にも注 意を要する。そこで、溶媒の試料量が少なくてすむ固相 抽出方法の適用可能性を検討した。対象として、活性炭 の Sep-Pak AC1、Envicarb と Carboxene1000、スチレン-ビニルベンゼン系カラムの SPE-GLF、SPE-UNI および Sep-Pak PS-1、C18 系カラムの Sep-Pak tC18、N-ビニルピ ロリドン、ビニルベンゼン系のOASIS HLB を選定した。

蒸留水 20 mL に対し各々1 mg/L のアセトン溶液1 mL を加え標準溶液とした。この溶液をカラムに供し、メタ

Common Nomo						
Common Name	公析社	山田文歌				
Trade Name	为创体	기까ㅅ臧				
Maneb	試料(L-システイン、EDTA)-pH調製(2M塩酸pH7、硫酸水素テトラブチルアンモニウム溶液)-抽 出、誘導体化(CH ₃ I含有CHCl ₃ -Hex)-脱水、濃縮、溶媒置換(CH ₃ CN)-クリーンナップ(Sep- Pak plus C18)-濃縮-LC/MS	5), 16)				
	試料-C18カートリッジ-溶出(酢酸エチル)-脱水(無水硫酸ナトリウム)-GC/MS					
	試料-C18カートリッジ-溶出(酢酸エチル)-脱水(無水硫酸ナトリウム)-HPLC/PDA	18)				
	「試料−pH調製(アンモニアpH10)−抽出(CH₂Cl₂)−脱水(無水硫酸ナトリウム)−濃縮−GC/MS	19)				
Irgarol 1051	試料-C18ディスク-溶出(酢酸エチル)-脱水(無水硫酸ナトリウム)-濃縮-GC/MS	20)				
	試料-C18ディスク-溶出(酢酸エチル)-脱水(無水硫酸ナトリウム)-濃縮-GC/MS	21)				
	試料-膜ろ過(0.45µm)-SPME(Poluacrylate coated fiber)-GC/MS	22), 23)				
	試料-ろ過(0.45μm)-ENVI-Carb カートリッジカラム-脱水(減圧)-溶出(CH₃OH-CH₂Cl₂/ CH₃OH(8/2))-濃縮-再溶解(CH₃CN)-LC/MS	24)				
	試料(NaCl)-溶媒抽出(CH2Cl2)-脱水、濃縮-溶媒転溶(Hex)-GC/MS(p-ターフェニル)	25)				
Chlorothalonil	試料ーろ過(0.45μm)-ENVI-Carb カートリッジカラム-脱水(減圧)-溶出(CH₃OH-CH₂Cl₂/ CH₃OH(&/2))-濃縮-再溶解(CH₃CN)-LC/MS					
	試料−pH調製(アンモニアpH10)−抽出(CH₂Cl₂)−脱水(無水硫酸ナトリウム)−濃縮−GC/MS	26)				
Diuron	試料-C18カートリッジカラム-溶出(CH ₃ OH)-HPLC/MS	27)				
Diuton	試料-ろ過(0.45μm)-ENVI-Carb カートリッジカラム-脱水(減圧)-溶出(CH₃OH-CH₂Cl₂/ CH₃OH(8/2))-濃縮-再溶解(CH₃CN)-LC/MS	28)				
Zineb	試料(L-システイン、EDTA)-pH調製(2M塩酸pH7、硫酸水素テトラブチルアンモニウム溶液)-抽 出、誘導体化(CH ₃ I含有CHCl ₃ -Hex)-脱水、濃縮、溶媒置換(CH ₃ CN)-クリーンナップ(Sep- Pak plus C18)-濃縮-LC/MS	5), 16)				
	試料-C18カートリッジカラム-溶出(CH ₃ OH)-HPLC/MS	27)				
Sea-Nine 211	試料-ろ過(0.45μm)-ENVI-Carb カートリッジカラム-脱水(減圧)-溶出(CH3OH-CH2Cl2/ CH3OH(8/2))-濃縮-再溶解(CH3CN)-LC/MS	24)				
	試料-膜ろ過 (0.45µm) -SPME (Poluacrylate coated fiber) -GC/MS					
Dichlofluanid	試料-ろ過(0.45μm)-ENVI-Carb カートリッジカラム-脱水(減圧)-溶出(CH₃OH-CH₂Cl₂/ CH₃OH(8/2))-濃縮-再溶解(CH₃CN)-LC/MS	24)				
7ing gymithiong	試料-溶媒抽出(CH2Cl2)-脱水、濃縮-再溶解(CH3CN)-LC/MS(正イオンモード)	5)				
Zinc pyritmone	試料(CuNO3)-抽出(CH2Cl2)-濃縮-LC/MS	28)				
Thiram	試料(10%EDTA・2Na)-pH調製(1M塩酸pH3.5)-固相抽出(PS-2)-脱水(N ₂ ガス)-溶出 (CH ₃ CN)-HPLC/PDA	29)				
Dowcil S-13	試料-C18カートリッジカラム-溶出(CH₃OH)-HPLC/MS	27)				
Pyridine triphenyl boran	試料-pH調製(2M塩酸、pH2)-ディスク型固相抽出(C18)-溶出(アセトニトリル)-濃縮- LC/MS(負イオンモード)	30), 31)				
Conner purithion	試料-溶媒抽出(CH ₂ Cl ₂)-脱水、濃縮-再溶解(CH ₃ CN)-LC/MS(正イオンモード)	5)				
Copper pyrimone	試料 (CuNO ₃) 一抽出 (CH ₂ Cl ₂) 一濃縮-LC/MS	28)				

表5-1 水資料に関する防汚物質の分析法に関するフロー5), 16)-31)

ノール 5 mL で溶出し回収率をみた。いずれのカラムか らも Thiram は回収できなかったが、スチレン-ビニルベ ンゼン系のカラムを用いるとその他の物質は良好に回収 できた(図 5-4)。特に SPE-GLF は Thiram を除くすべて の物質に対して 70%以上の回収率を得ることができた。 そこで、このカートリッジカラムを用いて水試料から分 析対象物質を抽出することとした。 次に、 N_2 による濃縮の検討を行った。8 物質の濃度を 0.01 mg/L に調製した混合標準溶液1 mL を窒素を吹きつ けることにより0.1 mL まで濃縮し再度1 mL にメスアッ プし、濃縮していない溶液と比較した。同一の試験を3 回繰り返して行ったが、Thirum を除いて90%以上の回収 率を得ることができた(表 5-4)。Thiram を除く分析対象 物質は N_2 パージによる濃縮を行うことが可能であるこ



図5-2 8物質のマススペクトル (ESI (positve) モード). 縦軸は強度 (A.U.) 、横軸はm/Z.

とがわかった。

(3) 水試料の分析方法

(2)の検討結果に基づき、図 5-5 に示す前処理法を構築 した。すなわち、試料水 500 mL を三角フラスコに採り、 あらかじめメタノール 10 mL、蒸留水 20 mL で洗浄した SPE-GLF に、毎分 10 mL/min で試水を通水することで、 分析対象物を固相に吸着させた。固相カラムを蒸留水 20 mL で洗浄後遠心分離器で脱水した。メタノール 5 mL で

表5-2 LC-MS-MSの分析条件

HPLC	
カラム	C30シリカ系充填剤
移動相	A液:1mM酢酸アンモニウム、酢酸溶液 B液:メタノール
溶離条件	0~20分:B液(50%)~(100%)
流速	0.2 mL/min
カラム温度	40°C
•MS	
イオン化法	エレクトロスプレー法 陽イオン検出モード(ESI-Positive)
ガス1	45 □L/min
ガス2	80 □L/min
流量	40 □L/min
IS	4.8 kV
温度	550°C

HIIIIIIIIIIII Seanin@11(282/169) Diuron(233/46) Seanin@11(282/43) Diuron(233/160) 1000.0 Dichlofluan(d33/224) Thiabendazo(202/175) Dichlofluan(d33/123) Thiabendazo(202/131) IPBC(282/165) Irgarol1051(254/83) IPBC(282/57) Irgarol 1051(254/198) M1(214/158) Thiran(241/88) M1(214/43) Thiran(241/120)

図5-3 SIMモードを用いたモニターイオンのクロマトグラム.縦軸は相対強度(A.U.)、横軸は時間(min)

溶出後、ロータリーエバポレーターおよび窒素気流下で 0.5 mL まで濃縮し内標準物質として1 mg/L のアトラジ ン-13C3 を 50 μL 添加後 LC-MS-MS に注入した。

水試料500 mL に対して、Thiram を除く防汚物質を各々 5 μg 添加して回収率を調べた。結果を表 5-5 に示す。蒸 留水からの回収率は 68~94%、変動は 8.6~11% であった。

Product ion¹

(m/z)

169

175

165

46

198

158

177

Product ion

(m/z)

43 131

57

160

83

43

70

1)Target ion, 2)qualifier ion

Precursor ion

(m/z)

282

202

282

233

254

214

219

Compounds

Sea-Nine 211

Thiabendazole

IPBC

Diuron

Irgarol 1051

M1

Atradine-13C

(26)



図5-4 固相カラムからの回収率

表5-4 N,濃縮による回収率

	Added Amounts (ng)	Sea-Nine211	Thiabendazole	IPBC	Diuron	Dichlofluanid	Thiram	Irgarol 1051	M1
No. 1	10	96.5	113	97.7	101	90.3	0	110	111
No. 2	10	95.0	99.2	94.2	101	89.8	0	103	106
No. 3	10	96.7	95.7	90.4	103	84.4	0	97.7	114
									(%)



図5-5水及び底泥試料の前処理のチャート

河川水では、Dichlorofluanid は 34%と低く、変動は 82% と高かった。他の物質は 72~84%と比較的良好な回収率 で変動も 15%以下であった。海水では、河川水と同様、 Dichlofluanid は低く変動は 60% と高かった。他の物質は 73~97%で、変動も 6.5~15%であった。*IDL* から前処理 法の濃縮率を考慮して検出限界を算出すると、Sea Nine は 0.0003 µg/L、Thiabendazole は 0.0008 µg/L、IPBC は 0.0016 µg/L、Diuron は 0.0009 µg/L、Irgarol 1051 は 0.0008 µg/L および M1 は 0.0019 µg/L となった。

(4) 底泥試料の分析方法

底泥試料の分析法を図 5-5 にあわせて示す。底泥試料 は10gを採り、アセトニトリル25 mLを加え10分間振 とうし抽出した。遠心分離後、液層を分取し、再度アセ トニトリル25 mLを加えて振とうした。遠心分離により 液層を分取し先の液層とあわせた。これを、ロータリー エバポレータにより約1 mLまで濃縮後、蒸留水45 mL を加えた後、(3)の水試料と同じ方法で分析した。

底泥 10 gに分析対象物を各々500 μ g 添加したときの回 収率を合わせて表 5-5 に示す。回収率は 52~108% であり、 変動係数も 7.9~19% であった。IDL から前処理法の濃縮 率を鑑み検出限界を算出すると、Sea Nine は 0.03 μ g/kg dry、Thiabendazole は 0.08 μ g/kg dry、IPBC は 0.16 μ g/kg dry、 Diuron は 0.09 μ g/kg dry、Irgarol 1051 は 0.08 μ g/kg dry お よび M1 は 0.19 μ g/kg dry となった。

5-3 大阪港域における実態調査 5-3-1 調査水域

大阪港域6地点、大阪港外1地点および大阪市内河川

	Added amounts	Sea-Nine211	Thiabendazole	IPBC	Dichlofluanid	Diuron	Irgarol 1051	M1
Distilled water	5µg	78	68	85	91	94	83	95
		(11)	(13)	(12)	(26)	(8.9)	(8.9)	(10)
River water	5µg	76	72	78	34	84	83	80
		(13)	(15)	(15)	(82)	(10)	(12)	(10)
Sea water	5µg	75	73	86	8.6	93	97	83
		(12)	(15)	(14)	(60)	(11)	(6.5)	(13)
Sediment	500µg	75	65	85	94	71	80	103
		(10)	(13)	(14)	(7.5)	(17)	(10)	(8.5)

表5-5 水及び底泥試料の添加回収試験結果(水は500mL、底泥は10g使用.カッコ内は平均値)

(単位:%)



図5-6 大阪港周辺の調査地点

域1地点の計8地点において、2002年1月から2003年 10月にかけ年4回の割合で表層水と底泥を得た(図5-6)。 St.1 (Station 1)はヨットハーバーに位置し約120隻のヨ ットが常時係留されている。St.2は海面埋め立て処分地 からできた島で、現在では中型船舶の係留施設がある。 St.3も岸壁に沿って中小船舶の係留施設がある。St.4は 常時多くの小型船舶が係留されており水の交換が悪い。 St.5は大阪港外に位置し、水の交換の良い地点である。 St.6は国内フェリーのターミナルであり、8バースある。 St.8は木津川の河口に位置し、周辺は工場が立ち並び中 小船舶の航行量も多い。St.7は大阪市内の河川域に位置 し、年間を通じ塩素イオン濃度が15~20 mg/L、COD が 4~5 mg/L と比較的きれいな地点である。

5-3-2 大阪港における防汚物質の濃度レベル

(1) 海水中の濃度

大阪港における水中の防汚物質の濃度レベルを表 5-6 に示す。大阪港の水中から Sea Nine が <0.0003~0.004 μg/L で検出された。 大阪港のレベルを他の水域と比較 した。Thomas ら³²⁾ はイギリスの Southampton からは Sea Nine は検出されなかったことを報告した。一方 Martinez ら³³⁾はスペインの地中海でSea Nine が2.6~3.7 μg/L で検出されたと報告している。 Sakkas ら³⁴⁾はギリ シアの沿岸域における Sea Nine の濃度は <0.0063~ 0.049 µg/L であったと報告した。これらの報告から、大 阪港における水中の Sea Nine のレベルは他の水域と比較 すると低いことが伺える。Jacobsen ら³⁵⁾ は海水を用いた メソコスムにおいて Sea Nine の分解性を検討した結果、 Sea Nine の半減期は一日以下と早かった。 大阪港では Sea Nine が海水中へ放出されているにもかかわらず、海 水中で分解されているのかもしれない。 Shade ら³⁶⁾ は 水生生物への毒性を報告している。Sea Nine は魚に対し て比較的高い急性毒性を示し、96h LC50 は 2.7~20.5 μg/L としているが、大阪港における Sea Nine の濃度はこ

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
G., N., 211	0.0004-0.003	0.0004-0.003	< 0.0003-0.003	0.0006-0.004	< 0.0003-0.003	< 0.0003-0.003	<0.0003-0.003	<0.0003-0.003
Sea-Mine211	(0.002)	(0.002)	(0.002)	(0.002)	(0.002)	(0.002)	(0.002)	(0.002)
Thiskendersle	<0.0008-0.009	<0.0008-0.014	<0.0008-0.010	<0.0008-0.011	< 0.0008-0.008	<0.0008-0.015	<0.0008-0.020	<0.0008-0.010
Thiabendazoie	(0.002)	(0.004)	(0.002)	(0.005)	(0.002)	(0.005)	(0.007)	(0.002)
Diuron	0.0040-0.112	0.0060-0.104	<0.0007-0.100	0.004-1.54	<0.0007-0.120	0.0070-0.241	0.008-0.658	0.002-0.067
	(0.036)	(0.043)	(0.039)	(0.465)	(0.036)	(0.066)	(0.290)	(0.030)
Irgarol 1051	< 0.0008-0.032	<0.0008-0.018	<0.0008-0.027	0.003-0.267	<0.0008-0.024	<0.0008-0.046	0.002-0.056	<0.0008-0.025
	(0.008)	(0.005)	(0.006)	(0.053)	(0.005)	(0.009)	(0.021)	(0.001)
M1	< 0.0019-0.026	<0.0019-0.027	<0.0019-0.018	<0.0019-0.028	<0.0019-0.167	< 0.0019-0.026	<0.0019-0.026	<0.0019-0.146
	(0.003)	(0.005)	(0.005)	(0.017)	(0.045)	(0.008)	(0.009)	(0.047)
						括弧	【内は平均値 (µ	ıg/L)

表5-6 大阪港における水中の防汚物質の濃度レベル

28



図5-7 大阪港における防汚物質の水平分布: (A) Sea-Nine 211, (b) Thiabendazole, (c) Diuron, (d) Irgarol 1051



の値より低かった。

IPBC は水試料から検出されなかった。Thiabendazole は<0.008~0.020 μg/L で検出された。 水中の IPBC と Thiabendazole の濃度は報告されていないため他の水域 と比較することはできなかった。

Diuron の濃度は <0.0007~1.54µg/L (平均 0.126µg/L) であった。**Diuron** は世界中の至る所で報告されている。 たとえば、イギリスの Crouch 川 で 0.0006~0.305 μ g/L (平均 0.036 μ g/L)、Sutton 港 で<0.001~0.334 μ g/L (平 均 0.065 μ g/L)、Southampton で <0.001~6.742 μ g/L (平均 0.085 μ g/L) 検出されている³⁷⁾。また、Hamble および Orwell 域における Diuron の平均濃度は 0.123 μ g/L と 0.208 μ g/L であったと報告されている³⁸⁾。大阪港におけ る 値は沿岸域の濃度としては少し高い傾向といえる。

Irgarol 1051 は <0.0008~0.267 µg/L (平均 0.013 µg/L) で検出された。 Irgarol 1051 の濃度も世界中で報告され ている。バミューダーの Hamilton 港から Irgarol 1051 が 0.010~0.590 µg/L (平均 0.112 µg/L) で検出された³⁹⁾。 Thomas ら³⁷⁾ はイギリスの3 水域で Irgarol 1051 を測定 した。Crouch 川、Sutton 港および Southampton における Irgarol 1051 の濃度は、<0.001~0.049 µg/L (平均 0.023 µg/L)、<0.001~0.084 µg/L (平均 0.0085 µg/L) および <0.001~1.421 µg/L (平均 0.105 µg/L) であった。 さ らに、Hamble 域で0.025µg/L、Orwell 域で0.048 µg/L で 検出された³⁸⁾。日本では Okamura ら⁴⁰⁾ が Irgarol 1051 が <0.005~0.142 µg/L (平均 0.029 µg/L) で検出された ことを報告している。世界各地で報告された値をみると, 大阪港における Irgarol 1051 濃度は沿岸域としては少し 低いことが伺える。Irgarol 1051 の毒性に関してはいくつ かの報告がある。Irgarol 1051 が 0.05 µg/L よりも低い濃 度でアオノリ (Enteromorpha intestinalis) の芽胞対して成 長阻害を示す41)。また、沿岸域に生息する付着生物の 長期的影響は0.063~0.25 µg/L で見られた²⁶⁾。大阪港の いくつかの地域で検出された Irgarol 1051 の濃度はこれ らの毒性値を超えていた。

Irgarol 1051 の分解生成物である M1 は <0.0019~ 0.1669 µg/L (平均 0.017 µg/L)の濃度で検出された。 Okamura ら⁴⁰⁾ は日本の瀬戸内海で 0.0197~1.27 µg/L の M1 の濃度を検出した。 大阪港における水中の M1 の 濃度は 瀬戸内海のレベルと比較すると低かった。

大阪港で検出された防汚物質の各々の平均濃度を比較した。Sea Nine、Thiabendazole、Diuron,、Irgarol 1051 及びM1 の濃度は、それぞれ 0.002、0.004、0.126、0.013 および 0.017 μ g/L であった。すなわち、船底防汚剤のレベルは Diuron > M1 = Irgarol 1051 > Thiabendazole > Sea Nine の順に高かった。このように、他の化合物に比較して Diuron のレベルが高いことが大阪港の特徴であった。(2) 底泥中の濃度

大阪港の底泥中における Sea Nine、Thiabendazole、 Diuron、Irgarol 1051 及び M1 の濃度は各々 <0.03~ 2.4 µg/kg dry (平均0.45 µg/kg)、<0.08 ~1.2 µg/kg dry (平 均 0.09 µg/kg)、 0.64~1350 µg/kg dry (平均 39 µg/kg)、 <0.08~8.2 µg/kg dry (平均 0.64 µg/kg) および <0.019 ~2.9 µg/kg dry (平均 0.25 µg/kg) で検出された(表 5-6)。 Diuron のレベルは大阪港において他の防汚塗料と比較す ると高かった。一方底泥からは IPBC は検出されなかっ た。

大阪港において検出された底泥中の船底防汚物質の 濃度を他の地点と比較した。 Sea Nine に関する報告は Thomas ら³²⁾ が報告するのみで、しかも濃度は 0.1 µg/kg dry 以下であった。Diuron は イギリスの Hamble 域と沖 合いにおいて<0.1~13 µg /kg dry と<0.1~1.42 µg /kg dry で検出された⁴²⁾。底泥中の Diuron の濃度は水と同様、 他の水域と比較して高かった。 底泥中の Irgarol 1051 の 濃度に関しては多くの報告がある。 Albanis⁴³⁾ はギリシ アの港において最大濃度 233 µg/kg dry を報告した。 Hamble 域における底泥中の Irgarol 1051 は<10⁻¹⁰ µg/kg dry であった³⁸⁾。Thomas ら⁴⁴⁾はIrgarol 1051 がイギリスの 沖合いにおいて <0.001~0.04 µg/kg dry で検出した。 Voulvoulis ら⁴⁵⁾はBlackwater、North 海と Baltic 海におけ る Irgarol 1051 のレベルは<3.1~222 µg/kg dry、<3.1~14 μ g/kg dry と 2~220 μ g/kg dry であったと報告した。大阪 港における Irgarol 1051 のレベルは他の水域で検出され るレベルの範囲内であった。Thomas ら⁴⁴⁾ はイギリスの Southampton の底泥中の M1 の濃度を報告した。M1 は 2~3 の地点で検出されたのみであったがその濃度は 0.4 ~5.7 µg/kg dry であり大阪港と同レベルであった。

5-3-3 防汚物質の水平分布

図 5-7 は大阪港における各々の防汚物質の水平分布を 示す。Diuron と Irgarol 1051 の最も高い濃度は中小型船舶 が多く係留され水の交換の悪い地点St.4でみられた。Sea Nineの濃度も他の水域と比較してSt.4で少し高かった。 Thomas ら³⁷⁾は Irgarol 1051 と Diuron の濃度は係留施設 やマリーナのあるヨット密度が高い水域で高かったこと を報告した。また、Diuron と Irgarol 1051 は閉鎖系のマ リーナでも高かったことも報告されている³⁸⁾。本研究 の結果は他の知見と一致した。 Harino ら⁴⁰ は以前の報 告でSt.4において TBT 濃度が高かったことを報告して いる。すなわち、Sea Nine、Diuron および Irgarol 1051 の 水平分布はTBT と同じ傾向を示し、これは係留施設や航 行している船舶から防汚物質の放出を示唆する。一方、 Thiabendazole においては特徴的な水平分布の傾向は見ら れなかった。Thiabendazole は農薬や食品添加物、プラス チック製品の抗菌剤として使用されている。大阪港は工 業地帯に位置するので多くの汚染源が存在するため顕著 な傾向がみられなかったことが伺える。

底泥中の防汚物質の濃度を図 5-8 に示す。Sea Nine,



図5-10 防汚物質の水中濃度の季節変動(2001年1月~2002年10月) (A) Sea Nine 211, (B) Thiabendazole, (C) Diuron, (D) Irgarol 1051

Diuron および Irgarol 1051 の濃度は水と同様地点 A4 で 高かった。これは船舶から海水中へのインプットが継続 していることと底泥はこれらの防汚物質のリザーバーの 役割を果たしていることを示す。

Irgarol 1051 とその分解生成物である(M1)の関係を図 5-9 に示す。水中における Irgarol 1051 と M1 の濃度には 関係は見られなかった。しかし、底泥における Irgarol 1051 と M1 の濃度には相関がみられた (R2=0.424)。 Irgarol 1051 は太陽光によって容易に分解し M1 を生成すること が報告されている⁴⁷⁾。太陽光の照射は地点間により異な るため、水中の Irgarol 1051 と M1 の比率は水域により さまざまである。一方、底泥での Irgarol 1051 と M1 の 比率は主に底泥と水間の分配できまる。Irgarol 1051 と M1の傾きは 0.274 であることから、底泥中では、Irgarol 1051 は M1 に比べ一般的に濃度が高いことがわかる。

5-3-4 防汚物質の季節変動

図 5-10 は 2001 年 1 月から 2002 年 10 月までの季節ご とに測定した代替物質濃度の変動を示す。水中の Sea Nine は調査期間中、増加しつづけた。 Diuron と Irgarol 1051 は夏場に高い傾向がみられた。Diuron と Irgarol 1051 は冬に比べ夏場に高い傾向がみられたと報告されている ⁴²⁾。Thomas ら³⁷⁾ は Diuron はヨットシーズンがオフシー ズンに比べて高く、ピークは真夏に高かったと報告して



図5-11 防汚物質の底泥中濃度の季節変動(2001年1月~2002年10月) (A) Sea Nine 211, (B) Thiabendazole, (C) Diuron, (D) Irgarol 1051

いる。大阪港における Diuron と Irgarol 1051 の季節パタ ーンは報告されているこれらの知見と一致した。Irgarol 1051 と Diuron の夏場における高い濃度は、航行してい る船舶の増加、水温が上昇することによる船舶からの溶 出量の増加及び下記の塗装の更新(塗り替え)が増加す ることが考えられる。

底泥中におけるこれら防汚物質の季節変動を図 5-11 に示す。底泥中での防汚物質の濃度は調査期間において 増加しつづけた。これらの結果は、底泥での防汚物質の 分解量を上回るインプットがあることを意味する。

5-3-5 防汚物質の水/底泥間の分配

Sea Nine、Thiabendazole、Diuron、Irgarol 1051 と M1 に ついて、底泥中の濃度を水中濃度で割ることにより、底 泥と水間の分配係数 (K_d)を算出した (図 5-12)。Sea Nine、 Thiabendazole、Diuron、Irgarol 1051 および M1 の Kd は 690、180、2700、300 及び 870 であった。イギリスの Brighton Marina では Irgarol 1051 の分配係数は 167 から 16000 の範囲であったと Bowman ら⁴⁸⁾ は報告した。 大 阪港における Irgarol 1051 の分配係数は Brighton Marina よりも低かった。代替塗料の分配係数を TBT と比較した。 TBT の 分配係数は 180 から 2700 の範囲⁴⁹⁾ であり、



図5-12 底泥と水の間の分配係数 K_d

Harino ら⁴⁶によると 38000 であったとされる。一般的に 本研究で対象とした防汚物質の分配係数は TBT よりも 低く, TBT よりも水中に存在する確率が高いことが想定 できる。

5-4 まとめ

実環境中の防汚物質濃度測定のために、LC-MS-MS 法 による複数の防汚物質の同時分析法を開発し、機器分析 下限値は Sea Nine では 0.0003 mg/L、Thiabendazole は 0.0008 mg/L、IPBC (3-iodo-2-propenylbutyl carbamate) は 0.0016 mg/L、Diuron は 0.0009 mg/L、Dichlofluanid は 0.0019 mg/L、Thiram は 0.0026 mg/L、Irgarol 1051 は 0.0008 mg/L 及び M1 では 0.0019 mg/L となった。大阪湾の海水及び 底泥試料について分析を行ったところ、Sea Nine、 Thiabedazole、Diuron、Irgarol 1051 が検出され、それぞれ の海域による分布、季節変動及び海水と底泥との分配比 についてデータを得ることができた。

6 まとめ

船底塗料に使用される防汚物質の環境リスク評価の基 礎として、分解性の高い防汚物質の海水中挙動解明の研 究を実施した。まず、防汚物質としては約20の物質が対 象となるが、そのなかで使用量が多くかつ分解性の高い と考えられる zinc pyrithione (ジンクピリチオン、ZnPT)、 copper pyrithione (カッパピリチオン、CuPT)、pyridine triphenilborane (ピリジントリフェニルボラン、PK)の3 物質を対象として、溶出及び分解の挙動を調べた。

塗膜及び防汚物質自体の分析方法として、原子吸光法、 液体クロマトグラフ法、液体クロマトグラフ質量分析法 等の他、X線分析や熱分析を試みた。その結果、ZnPT 等の溶出量推定のための塗膜中の防汚物質の分析方法の 他、従来は困難とされた ZnPT のLC-MS 分析法を開発し た。

溶出試験としては、塗装試験片を作製して回流水槽を 用いた溶出試験の方法を検討した。もっとも重要な課題 は溶出量の測定方法であり、溶媒抽出後に Zn 量または ZnPT 量を測定する方法、膜厚減少量からの推定等を試 みた。この方法は問題点が残されたが、溶出試験として はほぼ確立できた。また、その結果は実船に装着した試 験片からの溶出量とほぼ同等であった。

分解挙動では、もっとも重要と考えられる光分解につ いて詳細に調べた。まず ZnPT 及び CuPT 溶液にキセノ ンランプ照射を行い、その分解過程を紫外可視吸光光度 計で測定し、2 段階の反応からなることを明らかにし、 それぞれの反応速度定数を求めた。反応生成物について は、吸光光度からの推定及び LC-MS による同定を行い、 2,2-dithio-bis-pyridine ((PS)2) 及び Pyridine-2-sulfonic acid (PSA) が含まれることを示した。さらに PK もキセノ ンランプ照射により分解することを LC-MS 分析により

実環境中の測定のために、複数の防汚物質の同時分析 法を開発し、大阪湾の海水及び底泥試料について分析を 行った。分析対象としてはLC-MS-MS による分析方法が

示した。

確立できた 8 物質を選んだ。大阪湾では、Sea Nine、 Thiabedazole、Diuron、Irgarol 1051 が検出され、それぞれ の海域による分布、季節変動及び海水と底泥との分配比 についてデータを得ることができた。

残された問題点として、溶出量評価に関しては防汚物 質分析手法の精度検証、分解挙動に関しては他の分解生 成物の同定、実環境測定では分析困難な物質(ZnPT等) の微量分析方法の確立等がある。本研究で得られた成果 は、防汚物質の環境リスク評価を実施する際の予測環境 濃度(PEC)の推定に応用されるべきものであるが、PEC 推定方法としては確立していない。このため、平成 16 年度から「船底防汚物質の環境リスク評価に関する研究」 を実施し、PEC 及び PNEC を推定する手法の開発を行っ ていくこととし、残された問題点はその研究の中で解決 していく予定である。

謝辞

本研究は、環境省の地球環境保全等試験研究費(公害 一括)により平成13年度から15年度の3カ年にわたり 実施した。本研究の実施にあたり、下記の学識経験者(敬 称略)からなる研究委員会を設置して、研究の進捗に対 して助言と批判をいただいた。

森田昌敏(国立環境研究所統括研究官)=委員長 大石眞之(東京都立衛生研究所) 岡村秀雄(神戸大学海事科学部) 川合真一郎(神戸女学院大学人間科学部) 木原洸(製品安全評価センター) 田尾博明(産業技術総合研究所環境管理研究部門) 高田秀重(東京農工大学農学部) 堀口敏宏(国立環境研究所化学環境研究領域) 宮崎信之(東京大学海洋研究所) 山田康洋(東京理科大学理学部)

また、本研究は、防汚物質の海生生物への影響に関す る研究を実施する独立行政法人水産総合研究センター瀬 戸内海区水産研究所との連携のもとに実施された。実船 試験は独立行政法人航海訓練所との共同研究として、同 所の青雲丸により実施された。さらに、塗装試験片の製 作にあたり社団法人日本塗料工業会のご協力を、塗膜及 び防汚物質の分析方法の検討に際しては塗料メーカー及 び分析機器メーカーの方々のご協力を得た。光分解実験 等では東京理科大学の学生・大学院生の努力に負うとこ ろが大きい。吸光光度による分析では、海上技術安全研 究所推進性能研究グループのご協力を得た。 関係各位に感謝の意を表します。

参考文献

 (社)日本造船研究協会第209研究部会, "船底防汚 塗料の新規防汚剤に関する調査研究", 21p. (1993).

2) S. Biselli, K. Bester, H. Huhnerfuss and K. Fent, "Concentrations of the antifouling compound Irgarol 1051 and of organotins in water and sediments of German North and Baltic sea marinas", *Mar. Pollut. Bull.*, 40, 3 (2000) 233-243. 3)合同出版、農薬と環境特性と毒性データー集、関沢純 編纂.

4) (社)日本造船研究協会第76基準研究部会,"海洋汚染防止に関する検討(船底防汚塗料関係)"(1999)3-61.
5)環境庁環境保健部環境安全課,"平成11年度化学物質分析法開発調査報告書(その1)",(2000)157-170.

6) Y. Kondoh and S. Takano, "Determination of Zinc Pyrithione on Cosmetic Products by High-performance Liquid Chromatography with Pre-labellin", *J. Chromatogr.* 408 (1987) 255-262.

 K. Nakajima, T. Yasuda and H. Nakazawa, "High-performance Liquid Chromatographic Determination of Zinc Pyrithione in Antidaruff Preparations Based on Copper Chelate Formation", *J. Chromatogr.* 502 (1990) 379-384.

8) 古賀裕二、吉丸正哲、岩田和則、"ピリチオン亜鉛の 有機溶媒系 SEC カラムによる定量分析法"、分析化学会 第50 年会公演予稿集(2001) 269.

9) K. V. Thomas, "Determination of the Antifouling Agent Zinc Pyrithione in Water Samples by Copper Chelate Formation and High-performance Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry", *J. Chromatogr. A* 833 (1999) 105-109.

10) 長田修,内藤正一,柴田俊明,藤井忍,"海洋汚染を伴わない船底の防汚技術に関する研究",平成元年度国立機 関公害防止等試験研究費報告書,環境庁,pp. 79-1~79-5 (1990).

 内藤正一、藤井忍、柴田俊明、"船底防汚塗料の海洋
 への溶出に関する研究(第5報)",第57回船舶技術研 究所発表会講演集 (1991).

12) P. A. Turley, R. J. Fenn and C. Ritter, "Pyrithiones as Antifoulants: Environmental Chemistry and Preliminary Risk Assessment", *Biofouling*, 15, (2000) 175-182 13) W. Adam, G.N. Grimm, S. Marquardt and C.R. Saha-Moller, "Are Pyridinethiones Reliable Photochemical Oxyl-Radical Sources for Photobiological Studies. The Importance of Secondary Photolysis Products in the Guanine Oxidation of 2'-Deoxyguanosine and Cell-Free DNA," *J. Am. Chem. Soc*, 121 (1999) 1179-1185

14) R. L. Amey and C. Waldron, "Efficacy and Chemistry of BOROCIDETM P Triphenylboron-Pyridine, a Non-Metal Anti-fouling Biocide", *Proc. of International Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment* (2004) 234-243

15)小田達也、菅原雅哉、西野茂幸、"水質中のピリジン
トリフェニルボランの分析法について"札幌市衛研年報、
25 (1998) 82-87.

16) Y. Hanada, T. Tanizaki, M. Koga, H. Shiraishi, and M. Soma, "LC/MS Studies on Characterization and Determination of N,N'-Ethylenebisdithiocarbamate Fungicides in Environmental Water Samples", *Anal. Sci.*, 18 (2002) 441-444.
17) J.M. Readman, L.L.W. Kwong, D. Grondin, J. Bartocci, J.-P. Villeneuve and L.D. Mee, "Coastal water contamination from a triazine herbicide used in antifouling paints", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1940-1942

18) S. Tóth, K. Becker-van Slooten, L. Spack, L. F. de Alencastro, J. Tarradellas, "Irgarol 1051, an Antifouling Compound in Freshwater, Sediment, and Biota of Lake Geneva", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 57 (1996) 426-433.

19) A. Mark. Gough, J. Fothergill, D. John and A. Hendrie, "Survey of southern England coastal waters for the s-triazine antifouling compound Irgarol 1051", *Mar. Pollut. Bull.*, 28 (1994) 613-620

20)D. Liu, R.J. Maguire, Y.L. Lau, GJ.Pacepavicius, H. Okamura and I. Aoyama, "Transformation of the new antifouling compound Irgarol 1051 by Phanerochate chrysosporium", *Wat. Res.*, 31 (1997) 2363-2369.

21) I. Tolosa, J. W. Readman, A. Blaevoet, S. Ghilini, J. Bartocci and M. Horvat, "Contamination of Mediterranean (Côte d'Azur) coastal waters by organotins and Irgarol 1051 used in antifouling paints", *Mar. Pollut. Bull.*, 32 (1996) 335-341.

22) R.J.C.A. Steen, P. E.G. Leonards, U.A.Th. Brinkman and W.P. Cofino, "Ultra-trace-level determination of the antifouling agent Irgarol 1051 by gas chromatography with tandem mass

spectrometric detection", J. Chromatogr. A, 766 (1997) 153-158.

23) A. Peñalver, E. Pocurull, F. Borrull and R. M. Marcé, "Solid-phase microextraction of the antifouling Irgarol 1051 and the fungicides dichlofluanid and 4-chloro-3-methylphenol in water samples", *J. Chromatogr.* A,839 (1999) 253-260.

24) K. Martínez, I. Ferrer and D. Barceló, "Part-per-trillion Level determination of antifouling pesticides and their byproducts in seawater samples by off-Line solid-phase extraction followed by high-performance Liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry", *J. Chromatogr. A*, 879 (2000) 27-37.

25) 環境庁環境保健部環境安全課, "平成12年度化学物質 分析法開発調査報告書(その1)", (2001) 16-38.

26) B. Dahl and H. Blanck, "Toxic effects of the antifouling agent Irgarol 1051 on periphyton communities in coastal water microcosms", *Mar. Pollut. Bull.*, 32 (1996) 342-350

27) V.K. Thomas, "Determination of selected antifouling booster biocides by high-performance liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry", *J. Chromatogr. A*, 825 (1998) 29-35.

28) V.K. Thomas, "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", *J. Chromatogr. A*, 833 (1999) 105-109

29)C. Fujimoto, "Simultaneous determination of pesticides by solid-phase extraction/high-performance Liquid chromatography", *J. Environ. Chem.*, 6 (1996) 67-73.

30) 環境庁環境保健部環境安全課, "平成12年度化学物質 分析法開発調査報告書(その1)" (2001) 76-88.

31) Y. Hanada, T. Tanizaki, M. Koga, H. Shiraishi, and M. Soma, "Quantitative Analysis of Triphenylboron in Environmental Water Samples by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry", *Anal. Sci.*, 18 (2002) 441-444.

32) K.V. Thomas, M. McHugh, and M.J. Waldock "Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: input, occurrence and environmental fate", *Sci. Total Environ.* 293 (2002) 117-127.

33) K. Martinez, I. Ferrer, A.R. Fernandez-alba, , R.M. Marce,F. Borrull, D. Barcelo, "Occurrence of antifouling biocides in

the Spanish Mediterranean marine environment", *Environ.Toxicol.* 22 (2001) 543-552.

34) V.A. Sakkas, I.K. Konstantinou, D.A. Lambropoulou and T.A. Albanis, "Survey for the occurrence of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment of Greece", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 9 (2002) 327-332.

35) A. Jacobsen, L.S. Mazza, L.J. Lawrence, L.J. Lawrence, S. Jackson, and A. Kesterson, "Fate and an antifoulant in an aquatic environment", Pesticides in urban environments: Fate and Significance ed. by K.D. Racke and A.R. Leslie, *ACS Symposium Series No.522* (1993) 127-138.

36) W.D. Shade, S.S. Hurt, A.H. Jacobson and K.H. Reinert, "Ecological risk assessment of a novel marine antifoulant", *Environ. Toxicol. Risk Asses.*, 1216 (1994) 381-408.

37) K.V. Thomas, T.W. Fileman, J.W. Readman and M.J. Waldock, "Antifouling paint booster biocides in the UK coastal environment and potential risks of biological effects", *Mar. Pollut. Bull.*, 42 (2001) 677-688.

38) A.B.A. Boxall, S.D. Comber, A.U. Conrad, J. Howcroft and N. Zaman, "Inputs, monitoring and fate modelling of antifouling biocides in UK estuaries", *Mar. Pollut. Bull.*, 40 (2000) 898-905.

39) D.P. Connelly, J.W. Readman, A.H. Knap, and J Davies, "Contamination of the coastal waters of Bermuda by organotins and the Triazine herbicide Irgarol 1051", *Mar. Pollut. Bull.*, 42 (2001) 409-414.

40) H. Okamura, I. Aoyama, D. Liu, R.J. Maguire, GJ. Pacepavicius, and Y.L. Lau, "Fate and ecotoxicity of the new antifouling compound Irgarol 1051 in the aquatic environment", *Wat. Res.*, 34 (2000) 3523-3530.

41) A. Scarlett, M.E. Donkin, T.W. Fileman, and P. Donkin, "Occurrence of the marine antifouling agent Irgarol 1051 within the Plymouth sound Locality : implications for the green macroalga Enteromorpha intestinalis", *Mar. Pollut. Bull.*, 34 (1997) 645-651.

42) S.D.W. Comber, M.J. Gardner, and A.B.A. Boxall, "Survey of four merine antifoulant constituents (copper, zinc, diuron and Irgarol 1051) in two UK estuaries", *J. Environ. Monit.*, 4 (2002) 417-425.

43) T.A. Albanis, D.A. Lambropoulou, V.A. Sakkas, and I.K. Konstantinou, "Antifouling paint booster biocide contamination in Greek marine sediment", *Chemosphere*, 48

(2002) 475-485.

44) K.V. Thomas, J.B. Sylvia and M.J. Waldock "Antifouling paint booster biocide contamination in UK marine sediments", *Mar. Pollut. Bull.*, 40 (2000) 739-745.

45) N. Voulvouis, M.D. Scrimshaw and J.N. Lester "Occurrence of four biocides utilized in antifouling paints, as alternatives to organotin compounds, waters and sediments of a commercial estuary in the UK", *Mar. Pollut. Bull.* 40 (2000) 938-946.

46) H. Harino, M. Fukushima, Y. Yamamoto, S. Kawai and N. Miyazaki, "Organotin compounds in water, sediment, and biological samples from the Port of Osaka, Japan", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 35 (1998) 558-564.

47) H. Okamura, "Photodegradation of the antifouling compounds Irgarol 1051 and Diuron released from a commercial antifouling paint", *Chemosphere*, 48 (2002) 43-50.
48) J.C. Bowman, J.W. Readman, and J.L. Zhou, "Seasonal variability in the concentrations of Irgarol 1051 in Brighton Marina, UK; including the impact of dredging", *Mar. Pollut. Bull.* 46 (2003) 444-451.

49) K. Fent and J. Hunn, "Phenyltins in water, sediment and biota of freshwater marinas", *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991) 956-963.

付録 研究発表リスト

(1) 千田哲也,古谷典ゆき,柴田俊明,木原洸,"トリブチルスズ(TBT)塗装の検査方法に関する調査研究",第1回海上技術安全研究所研究発表会講演集(2001)113-118.
(2)山口良隆,熊倉陽,山田康洋,千田哲也,"水中における防汚化学物質の挙動についての研究",日本化学会第81春季年会講演予稿集,(2002)363.

(3) 宮田修,千田哲也,木原洸,山田康治郎,"有機スズ化 合物を含む船底防汚塗料の検査方法",第11回環境化学討 論会講演要旨集,(2002) 96-97.

(4) 宮田修,木原洸,千田哲也,山田康治郎, "TBT 系船底 防汚塗料の検査方法",第2回海上技術安全研究所研究発 表会講演集(2002) 355-356.

(5) 山口良隆, 熊倉陽, 山田康洋, 千田哲也, "TBT 系代替 防汚物質の光分解特性について", 第2回海上技術安全研 究所研究発表会講演集(2002) 357-358.

(6) T. Senda, O. Miyata, T. Kihara and Y. Yamada, "Inspection method for identification of TBT-containing antifouling paints", 11th International Congress on Marine Corrosion and Biofouling, (2002).

(7) T. Senda, O. Miyata, T. Kihara and Y. Yamada, "Inspection method for identification of TBT-containing antifouling paints", *Biofouling*, 19 [Supplement] (2003) 231-237.

(8)山口良隆、熊倉陽、山口有朋、山田康洋、千田哲也、朝倉清高、"水中に溶存したジンクピリチオンの局所解析",日本化学会第83会春季年会講演予稿集 (2003)213.
(9)張野宏也,鶴保謙四郎,千田哲也,"水環境中における船底防汚物質の濃度",日本水産学会 (2003)
(10)石神麻希,熊倉陽,山口良隆,柴田清,山田康洋,千田哲也,金属ピリチオンの水溶液における光分解",第12回環境化学討論会講演予稿集 (2003)142-143.
(11)熊倉陽,山口良隆,張野宏也,柴田清,山田康洋,千田哲也,"海水中における金属ピリチオンの光分解物の同定",第12回環境化学討論会講演予稿集(2003)144-145.
(12)柴田俊明,山口良隆,宮田修,柴田清,菅澤忍,高橋千織,千田哲也,加藤木康之,山田康洋,張野宏也,"回流水槽による船底防汚塗料の溶出試験",第3回海上技術安全研究所研究発表会 (2003) 383-384.

(13) 宮田修,柴田清,千田哲也,菅澤忍,山田康治郎,
"TBT 系防汚塗料の検査方法(第2報、塗料試験片による実証試験)",第3回海上技術安全研究所研究発表会
(2003) 265-268.

(14)山口良隆,柴田俊明,柴田清,菅澤忍,高橋千織, 千田哲也,熊倉陽,石神麻希,山田康洋,張野宏也," 船底塗料用防汚物質光分解",第3回海上技術安全研究所研究発表会,(2003)269-272.

(15) 千田哲也, "船底塗料の現状と展望", 日本水産学会 近畿支部例会シンポジウム, (2003).

(16) Y. Yamaguchi, A. Kumakura, A. Yamaguchi, Y. Yamada, T. Senda, "Local Structure of Low Concentration Zinc Pyrithione in Aqueous Solution", *Abstract of XAFS 12* (2003) 67.

(17) N. Sakakibara, Y. Takahashi, Y. Yamaguchi, and M. Nomura, "A Preliminary Study on the Speciation of Inoganic and Organic Tin Compounds Using XAFS", *Abstract of XAFS 12* (2003) 70.

(18) 熊倉陽,山口良隆,高橋千織,菅澤忍,柴田俊明, 張野宏也,山田康洋,柴田清,千田哲也,"LC/MS にお けるジンクピリチオン分析",日本分析化学会第52年会 (2003)5.

(19) 榊原直樹, 高橋嘉夫, 山口良隆, 宇留賀朋也, 野村

昌治, "有機スズ化合物の XAFS 法によるスペシエーション", 地球化学会年会講演集 (2003).

(20) H. Harino, "The concentration of booster biocides in aquatic environment", *First Joint Seminar on Coastal Oceanography, Program and Abstracts*, (2003) 95.

(21)山口良隆, "船底塗料の環境問題に関する取り組み"、 化学と教育, 51 [8] (2003) 480-481.

(22) K. Shibata, T. Senda, O. Miyata and Y. Yamada, "Inspection Technque of TBT-containing Anti-fouling Piants for AFS Convention 2003 Enforcement", *International Symposium on Prevention of Pollution from Ships, Shipyards, Drydocks, Ports and Harbors* (2003).

(23) Y. Yamaguchi, A. Kumakura, M. Isigami, K. Shibata, T. Senda and Y. Yamada, "Photospectrometric study on degradation of Zinc and Copper pyrithiones" *Proc. Internatioanl Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment* (2004) 228-233.

(24) N. Sakakibara, Y. Takahashi, Y. Yamaguchi and M. Nomura, "Possibility of direct speciation of organotin compounds by X-ray adsorption near-edge structure (XANES)" *Proc. Internatioanl Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment* (2004) 138-143.

(25) N. Sakakibara, Y. Takahashi, Y. Yamaguchi, K. Shibata,

and T. Uruga, "Direct Speciation of Tin Compounds in Environmental Samples Using Sn K-edge XANES", *Chemistry Letters*, 33 [3] (2004) 264-265.

(26) H. Harino, "Occurrence and degradation of representative TBT free-antifouling biocides in aquatic environment", *Coastal Marine Science*, 29 (2004) 28-39.

(27) K. Shibata, H. Harino, Y. Yamaguchi, T. Senda, "Antifouling Paint and Marine Environment – Fate and behavior of antifouling booster biocides –", 日本・チュニジ ア科学技術文化交流シンポジウム(2004) 137-140.

(28) H. Harino, Y. Mori, Y. Yamaguchi, K. Shibata and T. Senda, "Monitoring of antifouling booster biocides in water and sediment from the port of Osaka, Japan.", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, (submitted).

(29) Y. Yamaguchi, A. Kumakura, M. Ishigami, Y. Yamada, K. Shibata, T. Senda, "Photodegradation of Zinc and Copper Pyrithiones in Aqueous Environments", *12th Congress on Marine Corrosion and Biofouling* (2004).

(30) Y. Yamaguchi, A. Kumakura, S. Sugasawa, H. Harino, Y. Yamada, K. Shibata and T. Senda, "Direct Analysis for Zinc Pyrithione Using HPLC-MS", *3rd European Conference Pesticide and Related Organic Micropollutants in the Environment* (2004) 23-26.