

高精度化学分析による微量物質の定量 －分析機器を利用した研究事例

小島 隆志、山口 良隆、瀬尾 美智子、宮田 修、
菅澤 忍、今井 祥子、柴田 俊明

The Quantitative Estimation of Trace Materials by High-resolution Chemical
Analysis

－ The Research Topics Using Analytical Instruments

by

Ryuji KOJIMA, Yoshitaka YAMAGUCHI, Michiko SEO, Osamu MIYATA

Shinobu SUGASAWA, Shoko IMAI and Toshiaki SHIBATA

1. まえがき

物質の成分の種類、含有量、環境中の化合物や元素の濃度を測定し化学組成を調べ、さらにその化学構造や存在状態についての情報を得るのが化学分析である。船舶や海洋に関する環境問題は、対象とされる化学物質も多岐にわたり、海洋生物に作用し問題となる濃度も ppb（10 億分の 1）、ppt（1 兆分の 1）と微量になりつつある。環境影響評価には化学物質の環境中の変化や移動などの動態を追跡する必要があり、化学分析手法も高度化、複雑化する。

これらの問題に対応すべく、当所に整備されている分析装置と簡単な性能について表 1 に示す。

各装置の詳細な原理は、各専門書に譲り^{1)~3)}、本稿では当所の分析装置を使用して得られた研究成果として、以下の研究事例を紹介する。

- ① ICP-MS の研究事例－船用製品の有害物質成分分析（インベントリ対象物質の定量）
- ② AAS、LC、LC/MS の研究事例－船底塗料用物質のリスク評価のための溶出速度決定や環境動態解明
- ③ GC/MS の研究事例－船舶排ガス中の多環式

* エネルギー・環境評価部門

原稿受付 平成21年 6月12日

審査済 平成21年 7月 6日

表 1. 分析装置一覧表(当所に整備されている分析装置とその基本的性能)

装置の名称	略記号	分析対象	濃度範囲	特徴
(元素分析)				
蛍光X線分析装置	XRF	固体、液体中の元素	ppm～%	多元素同時分析、非破壊分析
原子吸光分析装置	AAS	溶液の元素	ppm～ppb	高感度分析
誘導結合プラズマ質量分析装置	ICP-MS	溶液中の元素	ppm～ppt	多元素同時分析、超高感度分析
(クロマトグラフ分析)				
ガスクロマトグラフ装置	GC	気体、気化する液体の分子	サブ%～ppb	高感度、多成分混合体分析
ガスクロマトグラフ質量分析装置	GC/MS			分子量測定、化合物同定
液体クロマトグラフ装置	LC	液体、溶解する固体の分子	サブ%～ppb	分離分析、多成分混合体分析
液体クロマトグラフ質量分析装置	LC/MS			分子量測定、化合物同定
(光吸収・散乱分析)				
紫外可視吸光度計	UV-vis	溶液中の物質の吸収	ppm程度	吸収スペクトル分析、分子構造
蛍光分光光度計	FL	溶液中の物質の蛍光発光	ppm程度	分子構造、高感度分析
フーリエ変換赤外分光光度計	FT-IR	固体液体(気体)分子振動	ppm～%	分子の官能基・構造情報
ラマン分光装置	RSS	固体、液体の分子振動	%	分子の官能基・構造情報
多角度散乱装置	MALS	高分子溶液の散乱	ppmレベル	絶対分子量測定、分子サイズ
(結晶構造解析)				
X線回折装置	XRD	固体の散乱	%	結晶構造、不純物分析

芳香族炭化水素の予備的調査

2. 主な分析装置とその研究事例

2.1. ICP-MS 分析の研究事例ー船用製品の有害物質成分分析(インベントリ対象物質の定量)

2009年5月に採択されたシップリサイクル条約によって、生涯を通じて国内に存在する船舶を除く500t以上の船舶にインベントリの搭載が義務付けられることになった。

シップリサイクルにおけるインベントリとは、船舶に存在する有害物質一覧表のことで、特定の有害物質を指定濃度(閾値)以上で含む製品や材料について、製品名、存在位置、有害物質名、有害物質量を記載する。現段階で対象有害物質となっているのは表2に示すとおりである。

搭載する製品や材料は建造時でなければ分からない場合が多いため、初回のインベントリは造船所が作成し、運航後は製品入れ替えのたびに更新することになっている。インベントリ作成に必要な製品の有害物質情報は、基本的に製品供給者(メーカーなど)から提供されるべきものであるが、一方でデータが提出されにくい製品や造船所が独自で作成する

製品が存在することが予想される。また、造船所にはメーカーの特定が困難な在庫品も存在する可能性がある。そこで、造船所への有害物質の情報提供を目的として、船用製品とそこに含まれる有害物質について調査した。

表 2. インベントリ対象有害物質と閾値

禁止物質	閾値
アスベスト	閾値なし
ポリ塩化ビフェニル	閾値なし
オゾン層破壊物質	閾値なし
有機スズ化合物	2500mg/kg

申告が必要な物質	閾値
カドミウム・カドミウム化合物	100mg/kg
六価クロム・六価クロム化合物	1000mg/kg
鉛・鉛化合物	1000mg/kg
水銀・水銀化合物	1000mg/kg
ポリ臭化ビフェニル	1000mg/kg
ポリ臭化ビフェニルエーテル	1000mg/kg
ポリ塩化ナフタレン	閾値なし
放射性物質	閾値なし
一部の短鎖型塩化パラフィン	1%

船用製品には膨大な種類と数があり、一度の調査で全ての製品を網羅することは困難である。今

回は造船所の在庫品を含む一般的な船用製品を対象として、製品中の有害物質の存在確認、分析前処理手順の検討を主とし、複数の造船所と関連団体から提供された船舶に搭載するあるいは搭載していた船用製品の指定成分の定量分析を、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いて行った。

条約で定められている有害物質の閾値は、均質材料(物理的に分離できない材料)中の濃度である。そのため、複数の材料から構成されている製品は材料単位に分解して考えなければならない。また、インベントリに記載するのは搭載時の製品に含まれる有害物質の重量であり、この値を算出するには濃度だけではなく製品の構成材料ごとの重量情報が必須となる。したがって、未使用の完成品が必要となるが、限られた時間内で納品時の状態を保った製品のみを収集することは困難である。そこで、最重要事項である船用製品の収集及び指定濃度を超過有害物質が含まれている製品を確認することに焦点を絞り、有害物質重量算出は省略し、提供製品の状態は問わない(一部欠損有り、使用済みでも可など)こととした。船用製品は予め蛍光X線装置(XRF)によって指定成分の定性を行い、該当製品のみを定量対象とした。分析した船用製品の一部と有害物質の有無について以下に示す。(図1および表3参照)

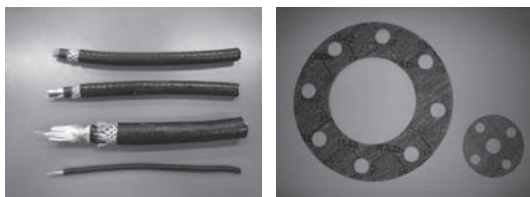


図1. 船用製品の例(左:船用電線 右:ヒーパーパッキン)

表3. 船用製品と有害物質

船用製品	有害物質	使用部位	濃度	備考
船用電線A(韓国製)	鉛	ビニルシース	17g/kg	
船用電線B(日本製)	鉛	ビニルシース	18g/kg	
船用電線C(日本製)	鉛	ビニルシース	15g/kg	
船用電線D(日本製)	鉛	ビニルシース	17g/kg	
船用電線E(日本製)	鉛	ビニルシース	22g/kg	
	鉛	ビニル防食	21g/kg	
船用電線F(韓国製)	鉛	ビニルシース	25g/kg	
	鉛	ビニル防食	22g/kg	
ラバーパッキンA	閾値未満			
ラバーパッキンB	閾値未満			
ネオプレンパッキン	閾値未満			
ヒモパッキン(白)	閾値未満			
ヒモパッキン(黒)	閾値未満			
スリーシートパッキン	閾値未満			
ヒーパーパッキンA	閾値未満			
ヒーパーパッキンB	閾値未満			
ガラステープ	閾値未満			
ボルト(ステンレス)	閾値未満			Cr単体として17%
BNセットボルト(ステンレス)	閾値未満			Cr単体として17%
BCナット	鉛	本体	33g/kg	真鍮
ねじ込みバルブ	鉛	本体	28g/kg	真鍮
ブレーキライニング	閾値未満			
防食用亜鉛板	閾値未満			
船用防水型プラグ	鉛	端子接合部	33g/kg	
船用壁付きライト	鉛	電極固定部	17g/kg	

今回の調査によって、例えば船用電線に使用されている塩化ビニルには閾値以上の鉛が存在すること、パッキン類には対象有害物質が含有する可能性が低いことなどが明らかになった。

本研究は2009年7月まで継続であり、現在は日本電線工業会などメーカー団体と連携を取り、インベントリ作成時に直接使えるような実用的なデータを整えている。

2.2. AAS 分析の研究事例－防汚物質の塗膜からの溶出速度の測定^{4)～6)}

船体への生物付着を防止する船底防汚塗料は、生物毒性を有する防汚物質を海水中に溶出させるよう設計されている。従って、防汚物質のように海洋環境中に溶出させる物質については、物理的および化学的知見に基づくリスク管理手法により環境保全を行うことが重要である。

化学物質の環境リスク評価手法としては、化学物質の環境濃度と、生物に対する無影響濃度を比較することが一般的である。防汚成分の環境濃度を予測するにはまず防汚塗料から溶出する防汚成分を見積る必要がある。

防汚成分の溶出については、実験室において、人工海水中で防汚塗料を塗布した円筒を回転させた場合の、防汚成分の水中濃度の測定法(ASTM: 米国材料試験協会、ISO: 国際標準化機構)が規定されている(図2)。



図2. ASTM/ISO 式溶出試験装置

しかしながら、溶出したその濃度は、実船に比較して過大評価になり、さらには、その方法による実験結果には、ばらつきが大きいことから環境濃度予測に用いるには不适当であるとの指摘がなされている⁷⁾。そこで、防汚成分の溶出挙動に関し、防汚成分の溶出を支配すると想定される影響について調査した。試料が溶液であれば、定量の対象としている目的元素の定量分析が原子吸光分析

装置(AAS)により可能である。よって船底防汚塗料由来の化学物質（特に金属イオン）の定量に AAS 分析を用い、船底防汚物質の溶出速度について実験室および実船実験の結果を比較検討した。溶出速度については、溶出後の変化が影響しないよう銅イオン濃度を指標とし、銅ピリチオン（Copper pyrrhione; $\text{Cu}(\text{PT})_2$ ）と亜酸化銅（Cuprous oxide; Cu_2O ）を 45～50%程度含有する市販の防汚塗料 2 種（塗料 H 及び I）を用いた。

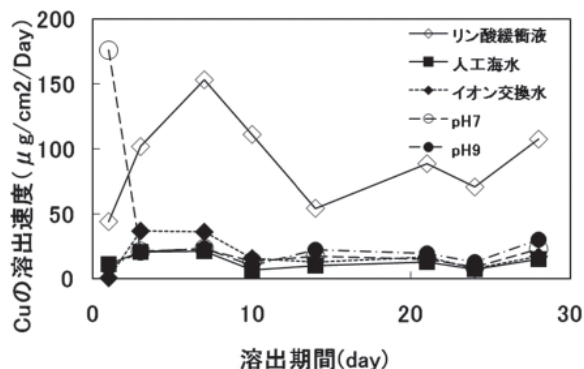


図 3. 塗料 H の pH 及び溶存イオンの影響

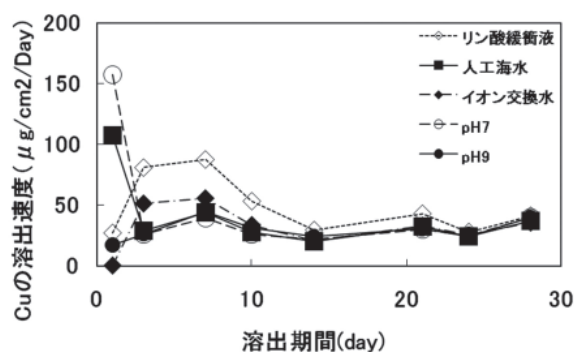


図 4. 塗料 I の pH 及び溶存イオンの影響

室内実験では、所定の時間に採取した溶出試験液は、分析前処理として硝酸（有害金属測定用）1mL を添加した後、AAS により銅の濃度を測定し溶出量を求めた。図 3 及び 4 は、回転円筒式試験による溶出速度の測定結果の一例である。人工海水（pH 8 及び pH 7）では試験開始初期の溶出速度が高く、時間とともに急速に低下する傾向を示した。初期の傾向は試験溶液の化学的性質（溶存イオン種、pH）で異なるが、時間経過とともに安定して 30～35 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 程度の値となった。

次に、実船からの溶出速度について述べる。サンドブラスト処理を施した 500×500×2mm の鋼板（JIS K5630-1974）表面に無機亜鉛系の塗料を塗布後、塗料 H 及び I を塗装した塗料試験

片を作成し、図 5 に示す航海訓練所練習船（青雲丸、5,890GT）の両舷ビルジキール（船体中央付近、水面下 4.6m）に溶接したボルトにダブルナットで固定した。試験期間（I:160 日間、II:118 日間、III:42 日間）後試験片は回収され実験室での溶出速度との比較のため、回収した試験片について、実船での停泊中を模擬した静的な溶出試験を行った。回収した塗料試験片の AAS による静的溶出試験結果を図 6 に示す。

溶出速度の平均は、塗料 H で 7.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 、塗料 I で 12.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ となっている。この試験条件は船舶の停泊中の状態に近く、停泊中は溶出速度が平均より低くなることに対応する。なお、これらの値は前述の回転円筒試験の回転を停止した条件において、溶出試験の後期の値と同程度であった。

以上の結果から、実際の船舶が停泊・航行する条件ではわずかな環境条件の差が防汚成分の溶出速度に大きな影響を与える可能性がある。防汚成分の環境影響を考える上で、溶出速度試験条件の選定が重要であることが示唆された。実船では、航海速度及び海水温度が高い場合に溶出速度が高くなっており、流速と温度が溶出を加速することが考えられる。



図 5. 実海域実験での試験片取付

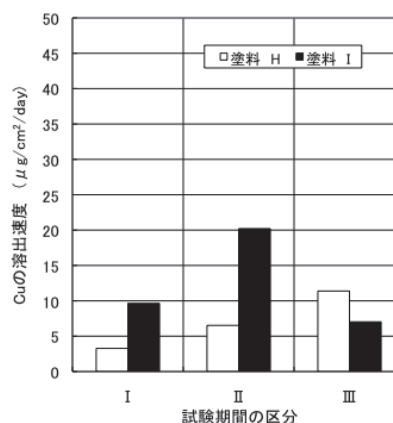
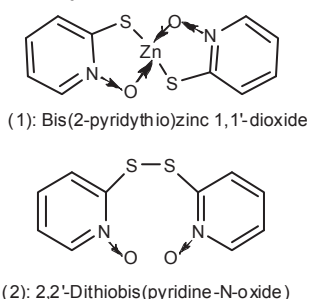


図 6. 静的溶出試験による溶出速度

2.3. LC および HPLC 分析の研究事例－防汚物質の環境動態の解明^{8)~10)}

防汚物質の海水中濃度の推定のために、塗料表面から海水に溶出した後に、海水中で分解する速度を見積もる必要がある。海水中での分解過程としては、光分解、加水分解、微生物分解などがある。本研究では、代表的な有機系防汚物質である亜鉛ピリチオン（Zinc pyrithione; $\text{Zn}(\text{PT})_2$ と略、**(1)**）を対象に、光分解及び加水分解挙動を液体クロマトグラフィー（LC）および高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により詳細に調査し、分解速度を求めるとともに分解生成物を同定した。

まず $\text{Zn}(\text{PT})_2$ の水溶液に、図 9 に示す光分解反応装置のキセノンランプを模擬太陽光として照射し、濃度変化を測定した。



Scheme 1

その結果、光分解は擬 1 次反応で進行しその反応速度定数は光強度に比例するが、10~30℃の間で温度に依存しないことがわかった。また、日本付近の太陽光強度（188 W/m²）のもとでの $\text{Zn}(\text{PT})_2$ の半減期は、25 分と推測された。

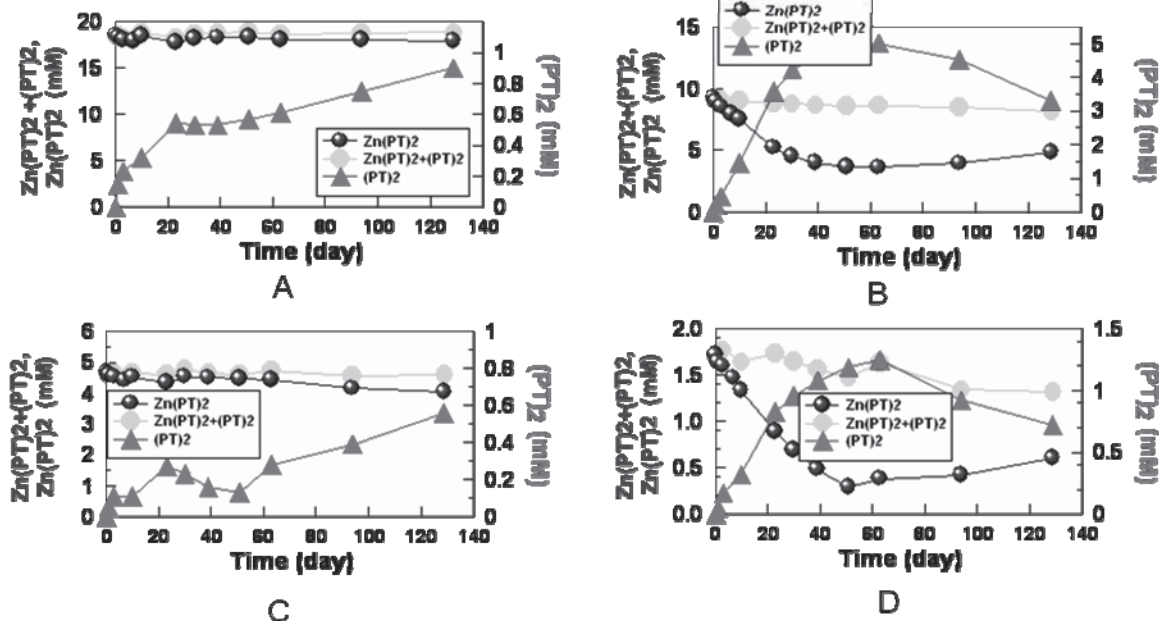


図 8. $\text{Zn}(\text{PT})_2$ の暗所での加水分解実験結果、ただし $(\text{PT})_2$ は 0 日目からの生成した濃度を示す。
 $\text{Zn}(\text{PT})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{PT})_2 + (\text{PT})_2$ の濃度は左の縦軸、 $(\text{PT})_2$ の濃度は右の縦軸に示す。

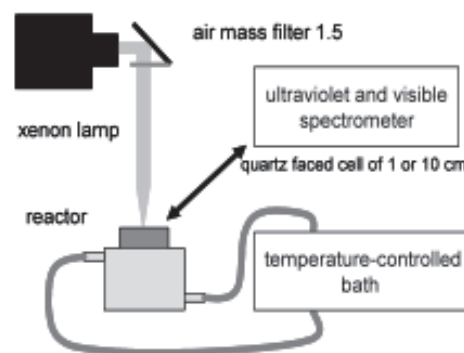


図 7. 光分解反応装置の外観

次に、光分解とともに海水中で想定される加水分解について、 $\text{Zn}(\text{PT})_2$ の暗所での分解実験を行った。母液(a)とこれを超純水で 2 倍(b)、4 倍(c)、10 倍(d)に希釈した 4 種類の溶液を試料とし暗所に 25℃で保存した。140 日間保存し定期的に試料を採取し HPLC にて濃度を求めた。その結果を図 10 に示す。加水分解において、 $\text{Zn}(\text{PT})_2$ の濃度が高い場合ほど分解する割合が低かった。(a)~(d)において、 $\text{Zn}(\text{PT})_2$ とその分解生成物である 2,2'-Dithiobis(pyridine-N-oxide: $(\text{PT})_2$ と略、**(2)**) のモル濃度の和は漸次減少する傾向を示している。これは、 $(\text{PT})_2$ が分解して未知の分解生成物が生じているためと推定される。 $\text{Zn}(\text{PT})_2$ の半減期は溶液濃度により異なったが、最短で 20 日であった。

以上のことから、 $\text{Zn}(\text{PT})_2$ についての光分解経路を、HPLC および LC/MS の結果から図 9 に示すように推察した。

Zn(PT)_2 から $(\text{PT})_2$ 、1,2-di(pyridin-2-yl)disulfane (PT-PS)、2,2'-Dithiobis pyridine ($(\text{PS})_2$) を経て 2-pyridine sulphonic acid (PSA)へ行く反応経路と、2-mercaptopyridine (H-PS)を介して PSA へ行く反応経路があることがわかった。また、最終生成物とされていた PSA の光分解も確認できた。加水分解については、 Zn(PT)_2 から $(\text{PT})_2$ への反応が主反応経路であり、 $(\text{PT})_2$ から中間生成物を経由して Pyridine N-oxide (PO)への経路も確認した。

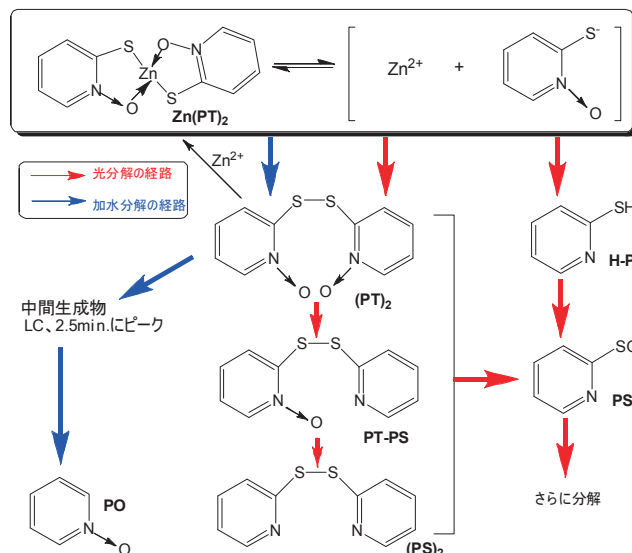


図 9. ZnPT の光分解及び加水分解による分解過程
赤矢印は光分解を、青矢印は加水分解を示す。

以上で得られた溶出速度(2.2 節)および分解速度定数(2.3 節)等から海水中の防汚物質の濃度を推定するために、移流拡散モデルによる濃度計算プログラムを作成した¹⁰⁾。作成した環境濃度予測モデルは、未だ実際の環境濃度を厳密に予測するには至っておらず、環境パラメータの入力条件の評価や、妥当性についての検証が必要である。

2.4. GC/MS 分析の研究事例—船用ディーゼル排ガス中に含まれる多環式芳香族炭化水素の予備的調査¹¹⁾

多環式芳香族炭化水素(PAHs : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)は、多くの種類を含む化合物であり、人体への重要な暴露源である有機物質の不完全燃焼または熱分解によって、何百種類もの化学物質を放出することがある。石炭燃焼による放出、自動車・船舶排気ガス、使用済みモーター潤滑油、喫煙のような環境に関連した種々の研究から、これらの化合物中からの PAHs は、発ガン性物質の主要な発生源であると疑われている。環境分野において図 10 に示す 16 種類の PAHs が測定対象の候補とな

っている^{12), 13)}ため、燃料と船用エンジンの運転条件から、船用ディーゼル排ガス中の 16 種類の PAHs 量についてガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)により定量し予備的調査を行った。

排ガス中からの PAHs の採取は、 SCR (Selective Catalytic Reduction: 選択的触媒還元)触媒前後で排ガス採取用のプローブを取り付けた排ガス採取装置と、定流量機能付きディーゼル微粒サンプラーを用いて行った。

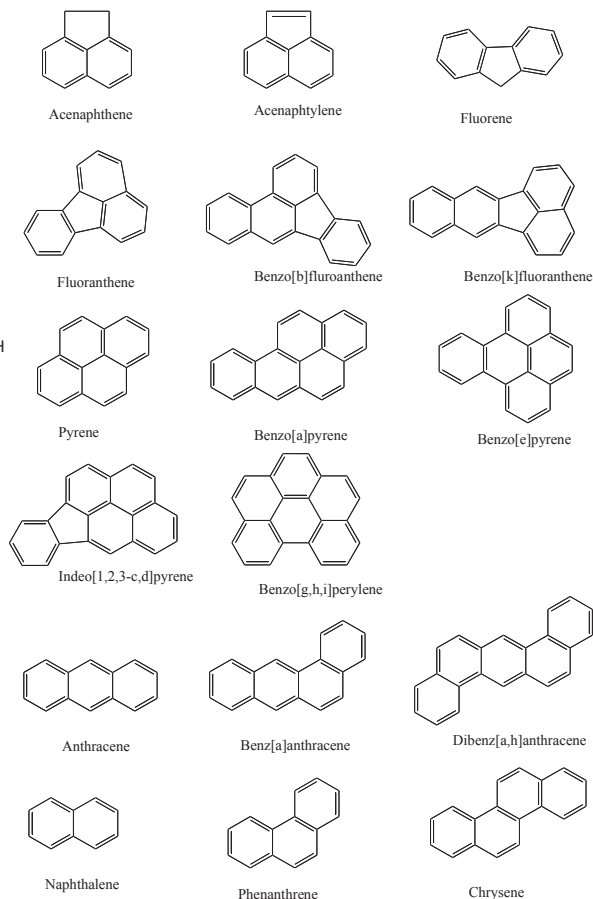


図 10. 測定対象となる 16 種類の PAHs

船用エンジンの運転条件と、排ガス中の PAHs 浮遊粒子物質を試料採取器のテフロンコーティングフィルター上に集め試料を採取した。また、試料採取中にフィルターから蒸発した可能性のある気相中の PAHs は吸着樹脂を用いて採取した。その装置を図 11 に示す。

フィルター上の捕集成分および樹脂吸着成分から PAHs 分を抽出し、その後 GC/MS 分析をそれぞれの試料について実施した。 SCR 触媒前後での PAHs の定量結果は、以下の通りである。

A 重油を用いた実験では、 SCR 触媒通過後でフィルター捕集成分においては、4 員環以上の PAHs が多く定量された。樹脂吸着成分からは、フィル

ター通過の PAHs は低次の化合物が吸着されている。また、C 重油を用いた場合は、フィルター捕集成分においては、負荷により排出される PAHs の種類、量が大きく異なるが、樹脂吸着成分からは、負荷に関わらず、PAHs の種類、量は同じような傾向を示した。以上結果から、重油の種類により、排出される PAHs の種類は異なることが分かった。樹脂吸着成分の場合、いずれの実験系でもフェナンスレンの排出量が多いことがわかった。この排出機構については、現段階では不明であり今後検討を要する。

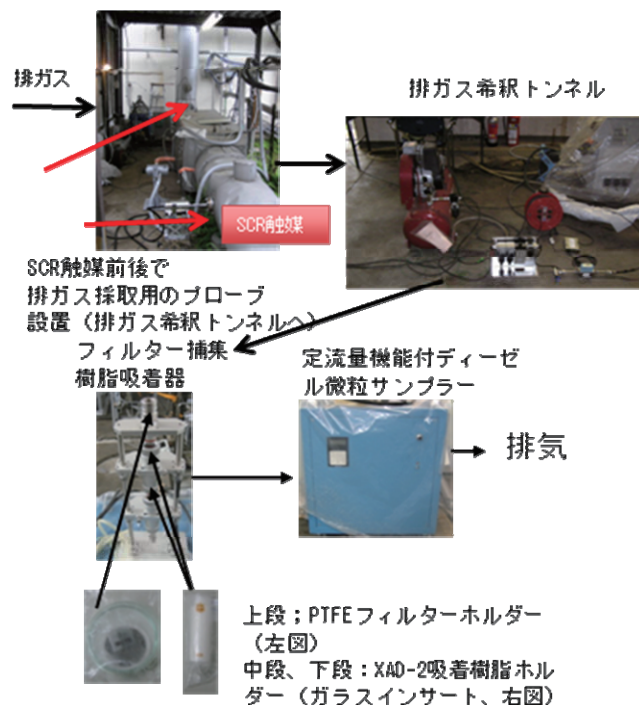


図 11. 排ガス中 PAHs の採取装置の概略

3. まとめ

発光分析およびクロマトグラフ分析装置等の分析機器を利用して、船舶の解体時に発生する化学物質、船底防汚塗料中の防汚成分の溶出や分解挙動、そして舶用ディーゼル機関から排出される排ガス中の有害化学物質など、環境試料中の化学物質の同定・定量を行った。今後、環境中の化学物質のモニタリングや、環境リスク評価手法を構築する上で、高精度で迅速な化学分析が益々必要となるであろう。

また、新しい分析機器の導入も計画されており、新規分析装置や既存の分析装置について、定期的な分析機器講習会を開催するなど、所内の分析ポテンシャルの向上にも努めているところである。

謝辞

本研究は、2.1 節については、日本財団助成事業

((社)日本中小型造船工業会受託)により、2.2 および 2.3 節については、環境省地球環境保全等試験研究費(国土交通省受託)により、2.4 節については、国土交通省技術研究開発委託費(海事局)により実施した。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- (1) 日本分析化学会九州支部編集：「機器分析入門」、南江堂(1984)。
- (2) 日本分析化学会編：「原子スペクトル分析」、上・下巻、丸善(1980)。
- (3) 泉美治、その他：「機器分析のてびき(増補改訂版)」、化学同人(1989)。
- (4) R. Kojima, et al., “Leaching phenomena of anti-fouling agent by the rotating cylinder test methods”, The Proceedings of the 27th International Symposium on Shipbuilding Technology, (2007)。
- (5) 宮田修、その他：「実船による船底塗料からの防汚物質の溶出速度測定」、日本マリンエンジニアリング学会誌、44巻、2号、pp.112-117(2009)。
- (6) 小島隆志、その他：「船底塗料防汚成分の基礎的な溶出挙動」、日本マリンエンジニアリング学会誌、印刷中。
- (7) J. E. Hunter, ‘Regulation and Registration of Antifouling Coatings in the European Union’, the Proceedings of International Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment (InSAFe) (2004)。
- (8) Y. Yamaguchi et al., “Direct analysis of zinc pyrithione using LC-MS”, Intern. J. Environ. Anal. Chem, 86 (2006) 83。
- (9) Y. Yamaguchi et al., “Spectroscopic study on photolysis of aqueous solution of zinc pyrithione”, 環境化学, 印刷中。
- (10) 柴田清、その他：「海洋における防汚物質の環境動態」、海上技術安全研究所報告、6巻4号(2007)。
- (11) 平成20年度 船舶からの環境負荷低減のための燃焼改善技術等に関する調査研究報告書、第5章 排出ガス成分計測方法の確立に関する調査研究、(2008)。
- (12) M. A. Callahan, et al., “EPA-440/4-79-029a and b, vols. I and II”, Springfield, VA, USA, (1979)。
- (13) 亀田貴之、早川和一：「大気中の多環芳香族炭化水素類の計測法とその発生」、自動車研究、Vol. 28, 12, pp.653-657 (2006)。