# 船底塗料用防汚物質の光分解

環境・エネルギー研究領域 海洋汚染防止研究グループ \*山口 良隆、柴田 俊明、柴田 清 輸送高度化研究領域 新材料利用研究グループ 菅澤 忍、高橋 千織、千田 哲也 東京理科大学 熊倉 陽、石神 麻希、山田 康洋 大阪市立環境科学研究所 張野 宏也

## 1.まえがき

船舶航行でエネルギー効率を良くするためや漁業 の養殖関連施設や定置網漁具などに付着する生物汚 損に対して多くの労力が使われてきている。そこで 防汚剤として日本では昭和30年代より Tributyltin (TBT)類や Triphenyltin (TPT)類の有機スズ化合物が 使用されてきた。有機スズ化合物は付着生物に対し ての防汚性能は非常に良く、急速に普及した。しか し海洋環境において有機スズ化合物の海生生物の体 内への蓄積<sup>1)</sup>や巻貝の imposex が発見され<sup>2)</sup>大きな 問題となった。このような海洋汚染が起こり有機ス ズ化合物の使用規制が始まった。日本では「化学物 質の審査及び製造などの規制に関する法律」(化審 法)に基づいて規制が行われている Bis(tributyltin)oxide (TBTO)が第一種特定化学物質 に、TBTO 以外の TBT 類や TPT 類などが第二種特 定化学物質に認定されている。また世界的にも、国 際海事機関(IMO)の海洋環境保護委員会(MEPC)にお いて船底防汚塗料の有機スズ化合物の取り扱いにつ いて審議され、2001 年に「船舶についての有害な 防汚方法の規制に関する国際条約」(AFS 条約)が 採択された。概要は次の通りである。

1)有機スズ化合物を含む船底防汚塗料について 2003年以降に新たに塗布することを禁止し、2008 年以降に船舶に塗布していることを禁止する。

2)産業界が海洋環境に悪影響を与えない船底防汚 塗料を開発、試験、使用することを推奨する。

3)防汚塗料の評価手法を開発し、社会や環境への 影響を検討し、さらに防汚塗料の環境への影響に関 する科学的技術的な研究を促進する。 AFS 条約の採択に伴い、我々の研究グループは 船体に塗装された船底防汚塗料の有機スズ検査法<sup>3)</sup> と代替防汚塗料の影響評価手法の開発を行ってい る。

本研究では新規防汚剤の海洋環境流出後の動態や 分解挙動の解明を目的として、光分解の解明を行っ た。今回は防汚剤として使用量の多いとされている 金属ピリチオンを使用した。構造式を図1に示す。



図1 金属ピリチオンの構造式

中心金属 Mに Znが配位したものが Bis(1-hydroxy-2(1H)-pyridinethionato)zinc (ジ ンクピリチオン: ZnPT)であり、Cuが入ったものが Bis(1-hydroxy-2(1H)-pyridinethionato)copper (カッパピリチオン: CuPT)である。分解過程を 観察するために2つの実験をおこなった。始めにス クリーニング試験として光照射した溶液中の金属ピ リチオン化合物の挙動を紫外可視吸光光度計で追跡 を行った。さらに紫外可視吸収スペクトルでの特徴 的な反応段階の詳細について液体クロマトグラフ質 量分析装置(LC/MS)で分解生成物の同定を行った

## 2.実験方法

- 2.1 吸光光度計による光分解過程追跡
- 2.1.1 溶液調整

飽和より過剰量の CuPT または ZnPT 粉末を純 水に入れ、撹拌及び超音波を利用して溶解させた。 その後、0.45 μmメンブランフィルターを使用し ろ過を行った。溶液濃度の決定は、原子吸光法に より金属量で定量を行った。これを溶液として使 用した。

2.1.2 光分解実験

太陽光での光分解を再現させるために、光源にキ セノンランプ(ウシオ)を使用した。分解過程は、 紫外可視吸光光度計(島津製作所、MPS-2000) でスペクトルの時間変化の観察を行った。通常使 用するセル長1 cm の石英セルでは、希薄な CuPT 溶液には吸収が弱く使用できないため10 cm 長 光路セルを作製して実験に使用した。試料に1.80 から2.25 Wの光を一定時間照射し、吸光光度計 で計測する操作を繰り返した。得られたスペクト ルを紫外可視吸収解析ソフトの SPECFIT を用い て、反応速度定数を算出した。

2.2 LC/MS による分解生成物の同定

2.2.2 光分解生成物の同定

キセノンランプを用い ZnPT 水溶液 500 mL に 10 分間光照射した後、Dichloromethane 50 mL で抽出 を行った。その有機相をエバポレ - ターで約 2.0 mL まで濃縮し、測定用試料とした。そして、ZnPT の 構造から光分解物と推定される物質及び文献で光分 解物と提案されてきた物質<sup>4)5)</sup>を表1に示す。

表1	ZnPT <b>の光分解物候補</b>
候補物質	略記号

2,2Dithio-bis(pyridine-1-oxide)	(POS)2	
2,2-dithiodipyridine	(PS)2	
Pyridine N-oxide	РО	
Pyridine 2-sulfonic acid	PSA	
1-Hydroxy-2(2H)-Pyridinethione POS		
2-Mercapto Pyridine	PS	

表1の物質について分析を行い、光分解物を同定し た。分析条件を次の表2に示す。

#### 表2 LC/MSの条件

カラム: ZORBAX Eclipse XDB-8 4.6 × 150 mm、
移動相: A: 5 mmol/L CH₃CO₂NH₄, B:CH₃OH
グラジェント分析 B: 10 90% (0 20min)
3.0 ml/min、
カラム温度: 40 、
注入量: 3.0 µ L、
イオン化法: APCI Positive モード、
ベーパーライザー温度: 400 、
フラグメント電圧: 100 V、
乾燥ガス(N₂)温度: 350

# 3.結果

#### 3.1 光分解過程追跡

3.1.1 CuPT と ZnPT の光反応経路

光反応のプロファイルを図2に示す。CuPT 水 溶液で照射時間0秒のときに238 nmと310 nm に2つのピークをもつスペクトルが得られた。二 つのピークの帰属はOとSの非共有電子対による n- \*遷移、C=N、C=Cの不飽和結合の 電子 による - \*遷移であると考えられる。またZnPT 水溶液の照射時間0秒についても240 nm, 276 nm と328 nmの3つのピークをもつスペクトル が得られた。ZnPTのピークはOとSのn-π\*遷移 に帰属される。なお両者とも低波長側の吸光度が 大きいのは溶存酸素による影響である。光照射を 行うと、両物質ともに260 nmにピークを持つ生 成物ができる。さらに照射を続けるとこのピーク も減少するという2段階で反応が進行している。 それぞれの分解反応経路は、CuPT:

ZnPT: となった。両者の第一段階反応における主生成物 と は 260 nm 付近にピークをもつ物質であり、類似の物質が生成していると考えられる。光強度を変化させても物質の反応経路は変化が認められなかった。

3.1.2 CuPT と ZnPT の反応速度

得られたスペクトル結果を2段階反応と仮定を 行い、SPECFIT で CuPT と ZnPT の反応速度定数 を見積った(図3)。ZnPT が大きな反応速度定 数であり、同じ光照射条件では ZnPT の方が速や かに分解することがわかった。1段階目及び2段 階目の両者ともに反応速度定数と光強度は比例し ている。また分解生成物の方が反応速度定数が小 さく比較的長い時間海洋環境に残留すると推測さ れる。



(b) ZnPTの光化学反応

### 図2 紫外可視吸吸収による光分解反応の観察

3.1.3 CuPT の光分解反応生成物の光学的 推定

CuPT の分子構造より反応生成物候補を推定 し、その物質の光化学反応を観察することで反応 生成物の推定をおこなった。反応生成物候補の紫 外可視吸収スペクトルを図4に示す。反応生成物 と CuPT 水溶液の反応生成物スペクトルと比較よ り吸収波長 260 nm にピークをもつ候補物質して PSA があてはまった。PSA と CuPT 反応生成物の 光照射によるスペクトル変化の比較を行ったとこ ろ、反応経路および吸収位置ともに一致している ことがわかった。紫外可視吸収スペクトルからは PSA は CuPT の光化学主生成物であると考えられ る



## 3.2 分解物の同定

3.2.1 光分解生成物の同定実験結果

濃縮した光分解物を測定したところ、多くのクロ マトピークが得られた。このことより反応生成物の 種類が多く、複雑な反応であることが予想される。 得られたクロマトピークの中でリテンションタイム 19.15 min のピークについては、(PS)2 を測定して得 られたクロマトグラムとリテンションタイム及びマ ススペクトルが一致した(図4,5)。このことから 濃縮した光分解物中に(PS)2 が含まれていることが わかった。今後は同様な手法を用いて他の分解物の 同定を行っていく予定である。



分解物候補の紫外可視吸収 図4



(a)LCによる分解物の同定



(b)分解物の候補のMSスペクトル

図5 LC/MSによる分析

# 4.結論

水溶液中の CuPT と ZnPT の光分解反応は2段 階で進行する事がわかった。また第1段階目の分 解生成物は、紫外可視吸収スペクトルより PSA が主要な成分の一つと考えられる。

光照射した ZnPT 溶液を前処理し LC 計測を行 ったところ、多種類の物質が検出された。その中 で(PS)2 は同定が行えた。今後 LC で他の物質に ついても LC/MS を用いて同定を行っていく。ま た今後物質の同定と前処理過程での変化について 検討を行う必要がある。

今回の手法を確立し光分解性のある防汚物質の 反応生成物を詳細に調べ、それぞれの化学物質に ついて生物毒性試験などを行うことにより、ZnPT および CuPT の環境影響評価が可能となる。

#### 参考文献

1)日本化学会編、化学総説・内分泌かく乱物質 研究の最前線、学会出版センター、(2001)

2) 里見至弘、清水誠編、有機スズ汚染と水生生 物の影響、恒星社厚生閣刊(1992)

3) T. Senda et al., Biofouling, 19, 231 (2003).

4) R. A. Neihof et al., Arch Environm. Contam. Toxicol., 8, 355 (1979)

5 ) M. D. Seymour., J. Chromatography, 206, 301 (1981)