

分光法を用いたジンクピリチオンの光分解反応速度解析

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
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
環境・エネルギー研究領域 環境影響評価研究グループ 柴田 清
企画部 研究統括主幹 千田 哲也

1. はじめに

トリブチルスズ類やトリフェニルスズ類に代表される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う中で、新規の防汚物質が開発・使用されて始めている。しかしこれらの物質が「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大きな割合を占めているジンクピリチオン (bis(1hydroxy-2(1H)-pyridethionato-O,S)-T-4 Zinc、ZnPT)については、環境中の濃度を直接計測する手法が確立されていない。そのために実験室系で環境動態を解明し、環境中濃度を予測することがリスク解明への第一歩となる。

今回は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。

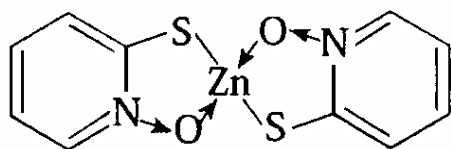


図1 ジンクピリチオンの構造式

2. 実験方法

ガラス容器に飽和溶解度より過剰な ZnPT 粉末を超純水中に入れ、遮光下においてスターラで一

晩攪拌を行った。その後、0.45 μm メンブランフィルターでろ過を行った。さらにろ過溶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。溶液濃度の決定は、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP/MS, Agilent 7500i)を使用し、亜鉛元素濃度より ZnPT 濃度を見積もった。

太陽光に波長分布が近い光源として、エアマスフィルター1.5(ウシオ)と下方照射ユニット(ウシオ、UI-OP300DME)を装着した 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。試料溶液水面での強度をそれぞれ 600,1200 及び 2400 W/m^2 で照射を行った。光反応セルには石英性で光路長 1 cmもの (GLサイエンス、WS11-SQ) を用い、恒温水循環により照射中でも溶液温度(温度条件: 283, 293 及び 303 K)を保持した。光照射による分解過程について紫外可視吸光光度計 (Shimadzu, MPS-2000) を用い観察した。吸収スペクトルの時間変化で分解反応を追跡した。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

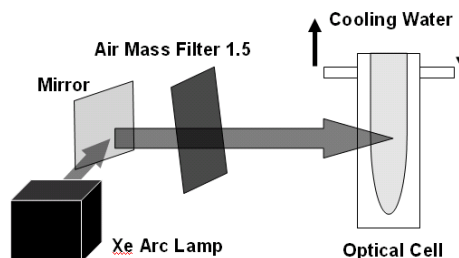


図2 光実験の照射系

射時間に対する濃度変化を擬一次反応として、

ZnPT の光反応速度定数を算出した。

3、結 果

1、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図 3 に示す。

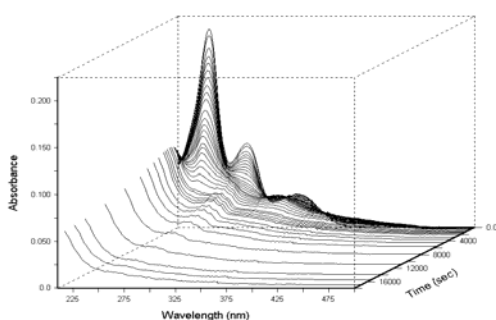


図 3 ZnPT 水溶液の光分解反応

光照射時間 0 秒の ZnPT 水溶液の吸収ピーク 240, 270 および 350 nm は、 Zn^{2+} イオンとリガンド分子からできた分子軌道の光吸収に起因する。光照射積算時間が長くなるとともにこれらのピークが減少し、水溶液中の ZnPT の分解が確認できた。また ZnPT 起源のピークが消滅後、260 nm に微細構造を持つ吸収ピークが出現した。このピークは、ZnPT の分子構造から予想される分解物候補の吸収スペクトルの比較により 2-pyridine sulfonic acid (PSA) と帰属した。ZnPT の最終生成物とされる PSA

(Turley, 2000) も光照射を行うとピークが減少し、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。

2、ZnPT の反応速度定数

キセノンランプ強度(600, 1200 及び 2400 W/m^2) 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、この変化を(1)式の一次反応と仮定して反応速度定数を求めた。

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (1)$$

ここでは C :濃度、 C_0 :初期濃度、 k :反応速度定数、

t :時間である。2400 W/m^2 のプロットを図 4 に示す。

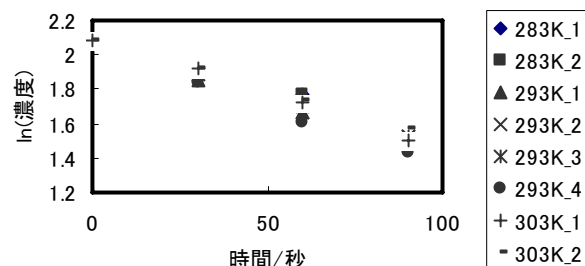


図 4 照射強度 2400 W/m^2 の濃度変化

求めた反応速度定数と溶液照射面の光強度に関して、溶液温度別にプロットを行った。その結果を図 5 に示す。反応速度定数は、光強度と比例関係にあり 283~303 K の範囲で温度に依存しないことがわかった。東京付近の位置年平均の太陽光強度は約 140 W/m^2 であり、日中の太陽光強度は 2 倍の 280 W/m^2 とすると半減期は 17 分となる。

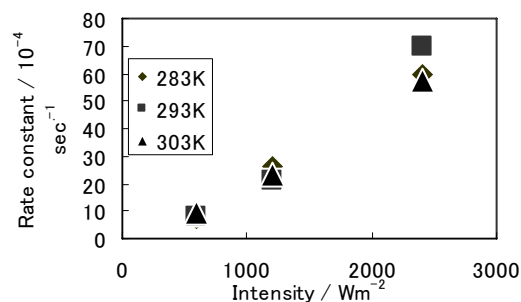


図 5 光強度と反応速度定数の関係

4、ま と め

ZnPT 水溶液の光反応は 283~303 K の範囲で温度に依存しないことがわかった。また東京近辺の ZnPT の半減期を見積もると日中で 17 分となった。

5、参考文献

Turley, P. A., Fenn, R. J., and Ritter, C., 2000. Pyrithiones as Antifoulants: Environmental Chemistry and Preliminary Risk Assessment. Biofouling 15, 175-182

6、謝 辞

本研究は地球環境保全等試験研究費（環境省）で実行した。