PS-28　TBT代替品の光分解特性について

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
東京理科大学理学部　熊倉　陽、山田　康洋
輸送高度化研究領域　新材料利用研究グループ　千田　哲也

1．まえがき

船舶の推進性能効率を向上させるために船底に防汚塗料を塗り、生物の付着を防いでいる。トリブチルスズ(TBT)類及びトリフェニルスズ(TPT)類が使用されていたが、内分泌かく乱物質作用や海洋環境及び生物への蓄積などの社会的な問題が発生した。そのため国際海事機関(IMO)の海洋環境保全委員会(MEPC)において有機スズ化合物使用禁止への国際条約の枠組もでき、世界的に禁止の方向へ向かっている。

以上のように TBT 使用が禁止され、代替防汚剤として日本では約 20 種類の化学物質が考案及び使用されている。この中で比較的使用量が多いものとしてジンクピリチオン、カッパピリチオンなどがあげられる。理由としてこれらの物質が環境に流出後に速やかに分解するために環境中に残余しないと言われているからである。しかし分解速度や分解生成物などについて不確実な点が多く、これらの物質が環境へどのような影響を及ぼすかという評価法はまだ完全に確立されていない。本研究ではジンクピリチオンに焦点をあて、環境影響評価の基礎データを得るために分解反応や化学形態分析について研究を行った。

2、薬品及び実験操作

防汚剤としてはジンクピリチオン($C_{10}H_8N_2O_2Zn$)を使用した。溶液が 1 ppm になるようにジンクピリチオン粉末の重量を計測し、メスフラスコで調整を行った。ジンクピリチオンは水に対して難溶解性のために超音波水槽を使用し、さらに溶液が均一になるように撹拌を行った。調整した溶液を 500 ml の褐色サンプル瓶に移し、遮光のためにアルミフォイルを瓶に巻いて３日間保存をした。

光反応の際に消光剤として溶存酸素が影響することがある。共存する条件を除いて比較的理想状態で分解過程を観測するため、窒素ガスを溶液中に流し酸素を取り除いた。

光源は超高圧水銀灯（ウシオ電機、光照射部 U1-501、電力供給部 HB-50101AA）を用いた。超高圧水銀灯で光を照射したジンクピリチオン溶液試料の変化を観察するために、紫外可視吸光光度計（島津製作所 MPS-2000）を用いた。測定波長は 190～400 nm である。

3、結果

1 ppm ジンクピリチオン溶液について 4.2 W の照射実験を行った。その結果を図１に示す。

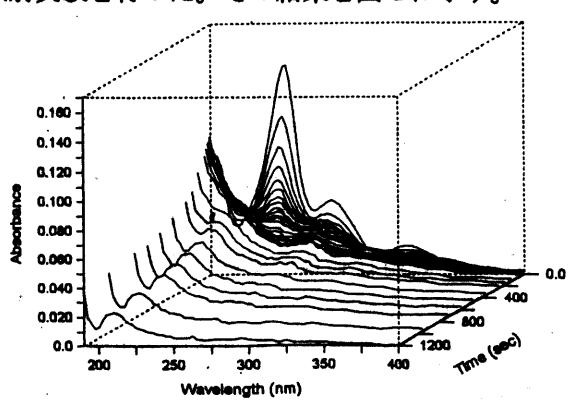

図１　光照射によるジンクピリチオン変化

ジンクピリチオン水溶液において3本の吸収ピークが得られた。この吸収の起源は、中心金属と結合している原子との軌道の n-π*遷移によると考えられる。溶液に光照射をすると、それら3本のピークは減少をする。また次段階として255 nm付近にピークが出現し、そのピークも照射により減少する。この最終段階で生成した化合物は、190～400 nmの領域で特定波長の光吸収を持たない。

さらに他の光強度(0.145, 0.82, 2.35 W)も含めた反応速度についても行った。各光強度による反応速度は時間が異なるが図1と同様な変化をした。

溶存ガスの影響を調べた。結果として窒素置換していないものと同様に2段階で反応が起こっている。これら溶液を調整する段階の溶存物は反応速度に影響がない。

塩の影響を調べるために、海水の主成分塩化ナトリウム(NaCl)添加溶液で実験を行った。塩濃度は0.05と2%ものを用いた。結果として、測定領域にNaCl吸収があり、通常溶液よりバックグラウンドが大きくなる。

また反応生成物は、ジンクピリチオン構造と特性吸収よりピリジン環骨格を持つ物質と推定する。紫外可視吸光光度法ではここまでしか特定できず、精密な反応生成物の同定はLC/MSなどの手法で行う必要がある。

各条件の反応速度定数と光強度についてまとめのプロットを行った。(1)のような2段階で反応過程で解析を行った。

$$A \rightarrow B \rightarrow C \qquad (1)$$

その結果の1段階目のものを図2に、2段階目についてを図3にプロットした。まずは、通常のジンクピリチオン水溶液の分解速度は光強度に比例をする。反応速度定数は光強度に比例をするために、反応速度は光強度に依存しない。また窒素置換を行った試料についても、置換なしの直線上にのるために、溶存物質の影響はほとんどない。また塩を添加した試料については、反応速度が遅くなっている。そのために塩は反応を阻害している可能性がある。

4、まとめ

ジンクピリチオン水溶液について水中で光分解の実験を行った。結果として2段階で反応が進行することがわかった。光強度に比例するために光依存性は無いと考えられる。今までのジンクピリチオン分析の問題点として挙げられていた、LC中のカラムで中心金属が置き換わるという問題があった。今回行った紫外可視吸光分光法での溶液直接観察をして反応速度を求める手法はLCと比較をすると、コンタミネーションが少なく、簡便であることがいえる。しかし分解物に関しての情報が少ない。そのためにそこでLC、LC/MSなどの手法により同定する必要がある。このように反応速度は紫外可視吸光光度法、反応物同定はLCを中心とした手法の役割分担が必要である。

また海水中の塩の効果については主成分NaClのスクリーニング実験を行い、反応速度が減少する。海水中は他の塩も入っているので海水成分をほぼ全部添加を行い実験をする必要がある。

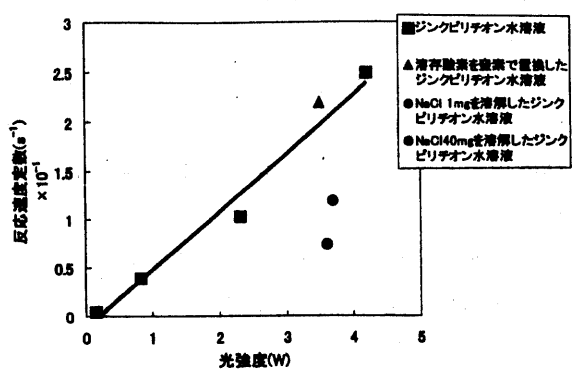

図2　1段階目の反応速度定数

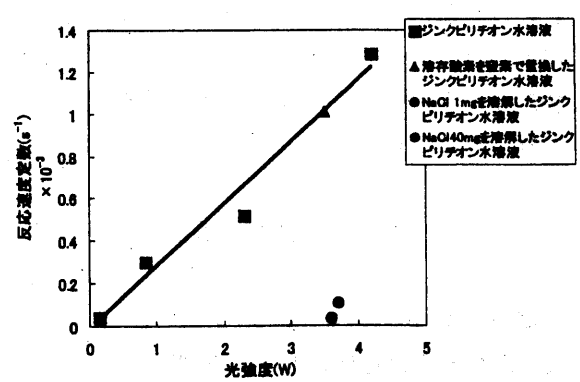

図3　2段階目の反応速度定数