

船底塗料用防汚物質の海水中挙動の解明

環境・エネルギー研究領域* 山口 良隆、宮田 修、柴田 俊明、柴田 清、原 正一
輸送高度化研究領域 高橋 千織、菅澤 忍、千田 哲也
東京理科大学 熊倉 陽、山田 康洋
大阪市立環境科学研究所 張野 宏也
(独)航海訓練所研究課 竹本 孝弘、渡邊 兼人

1 はじめに

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や分解反応等の物理的・化学的挙動に関する知見が不足している。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を確立するために、防汚物質を含む塗料から海水中への溶出試験方法の開発、また、防汚物質の海水中における光分解過程の反応機構・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。

2 塗膜のキャラクタリゼーション

塗膜中の防汚物質の定性的及び定量的評価を行う基礎情報を得るために、塗膜の蛍光 X 線分析、X 線回折分析、熱分析を行った。

蛍光 X 線分析 (XRF) を用いた元素分析によって Cu, Zn, B が検出され、塗膜中に存在する特定の防汚物質種を推定することができる。

X 線回折 (XRD) によれば塗膜中に Cu_2O 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 BaSO_4 、 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等の無機顔料成分が同定される。また、zinc pyrithione (ZnPT)、copper pyrithione (CuPT)、PK、SeaNine など各種有機防汚助剤の試薬の XRD パターンを測定し、塗膜のそれと比較することによって、各塗膜とも含有されている防汚物質の存在が同定できる。

示差熱 - 熱重量測定 (DTA-TG) や示差走査熱量計 (DSC) を用いると各有機防汚物質固有の熱分解挙動が観測でき、塗料膜中の存在同定および大略の含有量の推定が可能となる。

3 塗膜中および海水中の防汚物質の定量方法

塗膜中および海水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、液体クロマトグラフ質量分析法、高速液体クロマトグラフ法による分析を行った。

3-1 原子吸光法 (AAS)

塗膜を 10mg 採取して超音波 (45kHz × 30min) を印加しながらジクロロメタンへ抽出した後、遠心分離 (3,000rpm × 30min) を行い、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、原子吸光光度計により溶液中の Zn, Cu 濃度を測定し、それらが全て ZnPT、CuPT 起源とみなして、塗膜中の濃度を求めた。

3-2 液体クロマトグラフ質量分析 (LC-MS) 法

HPLC 内での他の金属イオンとの交換反応を抑制するために、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。移動相の選択においては金属イオン (特に Cu イオン) の活性を下げる目的で、銅イオンと安定な錯体を形成させる酢酸アンモニウムを添加した。また、カラムの温度は 150 から 300 の間で最大の検出強度が得られる条件を選んだ。

3-3 高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法

上記の結果に基づき、溶出試験に用いるより簡便な方法として、重金属成分の少ないカラムを選択し、UV 検出器による ZnPT 分析を試みた。塗膜を 10mg 採取してジクロロメタンで超音波抽出を行い、遠心分離上澄み液にアセトニトリルを加えエバポレータで固化させ、再びアセトニトリルで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 Inertsil ODS-3V (4.6 I.D. × 150mm) を用い、移動相はアセトニトリル 50% + 30mM リン酸 (H_3PO_4) 水溶液 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。

4 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からの溶出量の推定が必要であり、防汚塗料を塗布した試験片を用いた溶出量測定方法を確立する必要がある。従来は回転円筒による溶出試験が行われているが、実態を反映していないとされる。そこで、溶出挙動をより忠実に再現する方法として回流水槽による試験方法を検討した。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用いて、溶出量評価方法の検討を行った。

4 - 1 溶出量評価方法の検討

4-1-1 簡易溶出試験方法

ガラス板に CuPT 系の塗料 B と ZnPT 系の塗料 C をそれぞれ塗布した 2 種類の試験片を人工海水の入った茶褐色ガラス製試験容器に垂直に入れ、空気吹き込み攪拌をして溶出試験を行った。

海水側からの溶出量の測定は、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、その一部を検液として採取し、ジクロロメタンによる抽出の後、原子吸光法で ZnPT の場合は Zn、CuPT の場合は Cu 量の分析を行った。

塗膜側からの溶出量の推定は、溶出前後の塗膜中の防汚剤存在量の差による方法と膜厚減少量から求める方法を検討した。塗膜中の防汚剤平均含有量の測定は、塗膜を 1 枚の試験片につき 4 箇所から 2m² 剥離してジクロロメタンへ溶解し原子吸光法により定量した。また膜厚の測定は塗膜を乾燥後、マイクロメータにより 1 枚の試験片について 12 点測定し、それらの平均値をその試験片の膜厚とした。なお、この方法で溶出量を求める場合には、減少した塗膜厚さに含まれていた防汚物質の量が必要となるが、試験前の防汚物質含有量と膜厚から計算した値を採用した。

なお、ZnPT に関しては、AAS 法の場合、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ため、定量分析には HPLC の

使用が望ましい。しかし HPLC 法は前処理等に時間を要するため、本研究では、AAS 法を用い、本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。

4-1-2 溶出量の評価

塗膜 B 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 1 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 共に試験の初期は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。溶出速度の平均値は、塗膜 B（CuPT）が 0.044 μ g/cm²/day、塗膜 C（ZnPT）については 0.64 μ g/cm²/day であった。

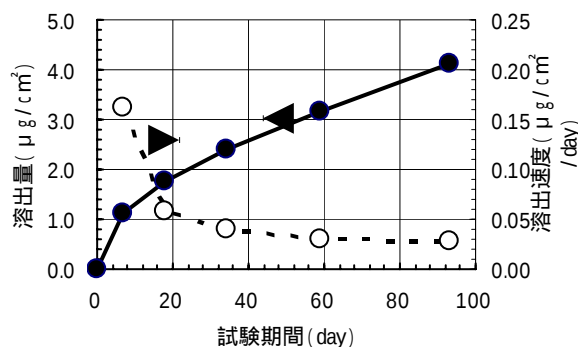


図 1 塗膜 B からの CuPT 溶出速度

膜厚減少量からの溶出量を推定したところ、溶出量は塗膜 B の CuPT と塗膜 C の ZnPT で、それぞれ 1.0 及び 4.4 μ g/cm²/day であった。

試験前後の塗膜中の含有量の変化から溶出量を求めたところ ZnPT の溶出速度は 4.6 μ g/cm²/day であった。

これら 3 つの推定方法の中で、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ある。一方、塗膜側は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。膜厚からの推定は、防汚物質の溶出が進み樹脂層のみが残るなど膜厚方向の分布がある場合には適切ではない。

しかし、実測値は含有量からの推定とほぼ同じ値を示しており、大きな問題が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から溶出量を求める方法を用いることにした。

4 - 2 回流水槽式溶出試験

実船に近い条件での試験が行える回流水槽による溶出速度測定方法を確立するため、前報¹⁾のように既存の装置を改修のうえ、塗膜 B 試験片 (ZnPT 系、膜厚 250 μ m) を使用して、有意な塗膜減少量を得るための試験条件を探る事を目的に、長期間の溶出試験を行った。

(1) 試験方法

試験には 100mm $\times$ 150mm のガラス板上に塗装された塗膜 B 試験片を 10 枚使用した。水温は 25 $^{\circ}$ C、流速は 5m/s とし、試験は通算 89 日行った。回収した試験片は乾燥し、マイクロメータで試験片素材のガラス板を含んで膜厚を測定した。

(2) 試験結果

89 日間の試験による平均膜厚減少量は 35.5 μ m であった。ここから ZnPT の含有量 7.9 μ g/cm²/ μ m を用いて溶出量を推定すると 280 μ g/cm² となり溶出速度としては 3.15 μ g/cm²/day という値を得た。以上の結果より、ZnPT に関しては回流水槽を用いた防汚物質の溶出試験が行えることが示された。

4 - 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、長さ 105m) による溶出試験を実施した。回流水槽用試験片と同じ形状で鋼板に 4 種の防汚塗料を 200 $\sim$ 600 μ m の厚みでそれぞれ塗装した試験片を 18 枚取り付け付けた塗料試験片取付プレート 2 組を用意し、2002 年 9 月入渠時に、両舷の後部ビルジキール (水深 4.6m) に取り付け付けた。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おり右舷の 1 組のみを回収した。この間の航海速度 (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 $^{\circ}$ C で、航海日数は 19 日間、停泊日数は 148 日間であった。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測定した。

実船装着と同種の塗料試験片を回流水槽で試験し、試験開始前、10 日後、25 日後、53 日後に水槽の海水を交換し、塗膜厚さの計測を行った。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が見られた。

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を比較した結果を表 1 に示す。流速の差や膜厚計の誤差、実船試験での停泊期間が長いなどのため厳密な比較は難しいが、溶出量のオーダーは一致しており、回流水槽は実船における溶出挙動によく対応していると考えられる。

表 1 回流水槽と実船における塗膜減少速度比較

試験片	塗膜減少速度 (μ m/day)	
	実船試験	回流水槽
A	0.22	0.20
B	0.04	0.10
C	0.27	0.63
D	0.10	0.12

5 LC-MS による ZnPT の光分解過程の解析

ZnPT 及び CuPT は環境中での分解は光によるものが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環境リスクを評価するには不十分である。そこで、前報²⁾では、紫外可視吸光度計による光分解過程の追跡を行い、ZnPT 及び CuPT の光分解の中間生成物として PSA を確認し、またその分解速度を評価した。しかし、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は否定できない。そこで想定される分解物候補について LC-MS を利用した分析法を開発し、他の光分解物の検出を試みた。

(1) 試料溶液の調整

純水に対して重量比で 1/1000 のジंकピリチオン (ZnPT) を加えて攪拌及び超音波を利用して溶解させた後、0.45 μ m メンブランフィルターで未溶解の ZnPT をろ過除去し飽和溶液を作製した。調製した ZnPT 水溶液の濃度を原子吸光度計で測定したところ、 7.9×10^{-6} mol/L であった。

(2) 実験方法

調製した ZnPT の水溶液にキセノンランプ光を

1640 W/m²で照射した。照射中は、平均的に光反応をするように撹拌を行った。照射開始後 210、1500、3600、7200 秒後に LC-MS 分析に供する試料を採取した。

キセノンランプを照射した ZnPT 水溶液試料及び 5 種の分解生成物候補物質(POS、PO、PS、(PS)2、(POS)2) の水溶液をジクロロメタンで抽出、脱水後、エバポレータで濃縮した。

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。

(3) 実験結果

照射時間 600s 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分析を行った結果、様々な保持時間のピークが検出され、多数の分解物が生成している可能性を示唆された。そこで、分解生成物として考えられる 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たところ、光照射試料のクロマトグラムに(PS)2 の保持時間と一致するピークが存在し、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 min におけるマススペクトルも $m/z = 221$ にメインピークを持つ良い一致を示した。

前述したジクロロメタン抽出で残った水相側の LC-MS 分析を行った。水相に存在すると考えられるのは水への溶解度の高い PSA であり、その PSA 溶液のクロマトグラムを比較すると、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 min のピークのマススペクトルはよく一致し、前報²⁾で紫外可視吸光法により光分解物として同定された PSA は LC-MS 法によっても確認された。

(PS)2 と PSA についてそれぞれ検量線を作成し、各照射時間の試料中の濃度を求めた結果を図 2 に示す。本実験の条件では、(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一方、PSA は、照射時間 3600s 近辺で極大をとり、その後光照射で減少していくことがわかる。

6 まとめ

船底塗料用防汚物質 zinc pyrrhione (ZnPT)、copper pyrrhione (CuPT) を対象として、溶出及び

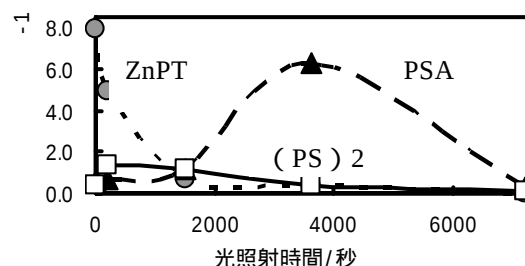


図 2 (PS)2、PSA 濃度の光照射時間変化(ZnPT 濃度 : 7.9×10^{-6} mol/L)

分解の挙動を調査した。

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、目的に応じた分析方法の選択を可能とした。

溶出試験としては、回流水槽を用いた溶出量の測定方法について、溶媒抽出後に ZnPT 量を測定する方法、膜厚減少量からの推定等を試みた。その結果、溶出試験条件を確認できた。また、その溶出速度測定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、反応生成物について 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。またそれらの時間変化の観測も可能となった。

本研究で得られた成果を発展させ、平成 16 年度から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) を推定する手法の開発を行っていく予定である。

謝辞

本研究は環境省地球環境保全等試験研究費により実施したものである。

参考文献

- 1) 柴田俊明ら、"回流水槽による船底防汚塗料の溶出試験"、平成15年度(第3回)独立行政法人海上技術安全研究所研究発表会講演集 (2003) 383-384
- 2) 山口良隆ら、"船底塗料用防汚物質光分解"、平成 15 年度(第 3 回)独立行政法人海上技術安全研究所研究発表会講演集(2003) 269-272