

1 1 . 船底塗料用防汚物質の海水中挙動の解明

担 当 機 関 国土交通省 独立行政法人海上技術安全研究所 千田哲也

重点強化事項 水環境 研究期間 平成13年度～平成15年度
研究費総額 61,117千円

研究の背景と目的

船体外板への海洋生物の付着を防止する船底防汚塗料は、船舶の推進効率を維持して海上物流の効率向上とコスト削減に寄与し、燃料消費による炭酸ガス排出量の増大を抑制するなど地球環境保護でも重要な役割を果たしている。トリブチルスズ (TBT) 等の有機スズは防汚効果に優れ広く使用されたが、環境影響が問題化したため、有機スズ系防汚塗料を禁止する「船舶の有害な防汚方法の管理に関する国際条約」が採択された。一方、有機スズの代替防汚物質については、環境影響評価を目的とした系統的な試験研究や実海域実態調査がきわめて少ない。これらの防汚物質は、海水中への溶出・拡散・分解及び底質への蓄積等の物理的・化学的挙動が不明であるうえ、分析自体が困難な物質が多く含まれている。世界に先駆けて有機スズの使用を自粛した我が国は、代替物質についても環境影響評価手法確立のための先導的役割を果たす必要がある。本研究では、防汚物質の環境影響評価の基礎技術を確立するために、防汚物質の海水中での分解等の挙動のメカニズムを解明することを目的に、溶出試験、光分解実験及び実海域調査等を行った。

研究の成果

(1) 防汚物質の溶出試験

使用されている防汚物質は20種余りがあるが、本研究では、わが国で使用される防汚物質の代表としてzinc pyrrhione (以下ではZnPTと記す) copper pyrrhione (CuPT) pyridinetriphenylborane (PK) を主な対象とした。これらの構造式を図1に示す。これらの物質を含む防汚塗料を塗布した塗装試験片4種 (A～D) を作製した。塗膜AはPK (とSea Nine) 塗膜BとDはCuPT (とCu₂O) 塗膜CはZnPTとPKを含んでいる。実海域調査では分析方法の確立した物質からその実態を調査することとした。

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る。船体外板からの溶出挙動をより忠実に再現する方法とされる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、より簡便な通気攪拌による溶出試験を行って、その分析結果の比較から溶出量評価方法を開発した。加水分解性樹脂型防汚塗料 (塗膜B (CuPT系) 及び塗膜C (ZnPT系)) を磨りガラス板上に塗装して試験片とした。褐色ガラス製試験容器に試験片を入れ、通気攪拌して溶出を促進した。試験液は人工海水 (pH=8.2) 温度は35℃、通気量は300 mL/minとした。塗膜側からの溶出量の推定のために、塗膜中の防汚剤含有量 (μg/cm²/μm) を求めた。塗膜を採取してジクロロメタンによる超音波抽出 (45kHz×30min) した後、原子吸光及びHPLC分析を行った。防汚剤密度は塗膜BのCuPTが7.9 μg/cm²/μm、塗膜CのZnPTが16.0 μg/cm²/μmとなった。

溶出試験では、まず試験前後の試験片の厚さの測定から膜厚減少量を求めた結果を表1に示す。防汚剤密度を用いて換算すると溶出量はCuPTで1.00 μg/cm²/day、ZnPTで4.38 μg/cm²/dayであった。つぎに、塗膜Cについて塗膜中の含有量の変化から溶出量を求めた。試験前後の試験片から塗膜を剥離して原子吸光法により単位面積あたりに含まれる防汚剤の量を測定した。その差から求めたZnPTの

溶出速度は表 2 に示すように $4.57\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ であった。膜厚からの測定値は含有量からの値とほぼ同じであり、回流水槽試験では膜厚変化から測定する方法を用いることにした。

図 2 に回流水槽式溶出試験装置の全景写真を示す。水槽は容量約 1 トンの垂直循環型で並列 2 台のインペラを所定の流速になるよう制御する。流速範囲は $1\sim 15\text{m}/\text{s}$ で、温度制御のためのヒートポンプ式冷却機を設置している。塗膜 B 試験片 (CuPT 系) を使用して、89 日間の溶出試験を行った。100mm × 150mm のガラス板塗装試験片を 10 枚使用し、温度は 25°C 、流速は $5\text{m}/\text{s}$ とした。測定された膜厚減少の平均値は $35.5\mu\text{m}$ であった。CuPT の含有量 $7.9\mu\text{g}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$ を用いて溶出速度を計算すると $3.15\mu\text{g}/\text{cm}^2$ という値が得られた。

回流水槽試験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) に試験片を取り付けた (航海訓練所と共同研究)。鋼板上に防汚塗料を塗装した試験片を 18 枚取り付けた塗料試験片取付プレートを、入渠時 (2002 年 9 月) にビルジキール (水深 4.6m) に取り付けた (図 3)。平均 16.9 ノットで 19 日間航海 (航海中の海水温度の平均は 19.6°C 、停泊日数は 148 日間) した後、2003 年 3 月に回収した。膜厚減少量を測定して回流水槽 (通算 53 日) のデータと比較した結果を表 3 に示す。溶出量のオーダーは一致しており、回流水槽は実海域試験とよい相関にあった。

(2) 防汚物質の光分解

ZnPT 及び CuPT の海水中挙動の中でもっとも重要かつ支配的である光分解について、分解生成物の同定および分解速度の評価を試みた。純水に対して重量比で 1/1000 の試薬を加えて攪拌及び超音波溶解させた後、 $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターで未溶解の ZnPT、CuPT をろ過除去し飽和溶液とした。原子吸光法による Zn、Cu の分析から求めた ZnPT、CuPT 濃度は $4.3\text{mg}/\text{L}$ と $0.24\text{mg}/\text{L}$ であった。

光源として自然太陽光及び太陽光に近い波長スペクトルをもつキセノンランプ (最大 500 W) を使用し、紫外可視吸光度計により吸光スペクトルの時間変化を観測した。CuPT 水溶液にキセノンランプ光 (1.8W) を照射した場合のスペクトル変化を図 4 に示す。光照射前には 示した二つのピーク (238nm と 310nm) が観測された。短波長側の高い吸光度は溶存酸素の影響であり、二つのピークは短波長側から S と O の非共有電子対による $n-\pi^*$ 遷移及び $\text{C}=\text{N}$ と $\text{C}=\text{C}$ の不飽和結合の π 電子による $\pi-\pi^*$ 遷移である。分解は、初期の スペクトルから 260nm にピークをもつ の 1 段階目を経て、可視部に大きな吸収をもたない のスペクトルに変化する 2 段階反応である。この変化は、速度は異なるが定性的には光強度に依存せず、ZnPT についても同じであった。

CuPT 水溶液を太陽光に 184 min 露光したスペクトルを図 5 に示す。 260nm 近辺に吸収を持つスペクトルが得られ、キセノンランプ照射は太陽光による分解を良好に再現しているといえる。1 次反応を仮定して反応速度定数を求め、ZnPT と CuPT の半減期を求めるとそれぞれ 2 min と 20 min (太陽光強度は $880\text{W}/\text{m}^2$) となった。

ZnPT 及び CuPT の分解生成物の候補として 7 種の物質の紫外可視吸収スペクトルを測定し、ZnPT 及び CuPT 溶液の光照射後のスペクトルと比較した。図 6 に示すように Pyridine-2-sulfonic acid (PSA) が、吸収ピーク位置およびその微細構造で一致しており、光分解生成物の一つであると考えられる。 260nm 付近のピーク面積から転化率を求めたところ、ZnPT では 49 %、CuPT では 128 %であった。PSA のピークも光照射の継続により減少しており、PSA はさらに分解するものと考えられる。

つぎに、液体クロマトグラフ質量分析 (LC-MS) による PSA 以外の分解物候補の検出を試みた。ZnPT 及び分解生成物候補の水溶液にキセノンランプで照射した後、500 mL に対してジクロロメタン 50 mL で抽出を 3 回行った。有機相は脱水後エバポレーターで濃縮した。得られた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。クロマトグラムでは、ZnPT 水溶液の照射後のスペクトル

ルに 2,2-dithio-bis-pyridine (PS)2 の保持時間と一致するピーク (図 7) がにられ、保持時間 19.4 min におけるマススペクトルでも、同じく $m/z = 221$ にメインピークを持ち、(PS)2 がもう一つの分解生成物との結論を得た。光照射中の (PS)2 の濃度変化を測定したところ、照射初期に大量に生成した後徐々に減少した。なお、ジクロロメタン抽出で残った水相からは、PSA と同一の保持時間を示すクロマトグラムと同一のマススペクトルが得られた。

(3) 環境中の防汚物質の分析

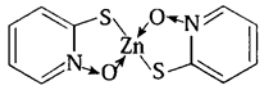
環境影響評価の前提として、実際の海水または底泥中の防汚物質あるいはその分解生成物の実態調査が不可欠である。ここでは、実態調査に必要な多成分同時分析法を構築するとともに、その方法を使って実海域で調査を行った。まず、Sea-Nine 211、Thiabendazole、TPBC、Diuron、Dichlofluanid、Thiram、Irgarol 1051 及びその分解生成物として知られる M1 の 8 物質に対して、前処理方法及び分析条件について検討した。LC-MS-MS の検出限界を、検量線作成の際の最も低い濃度 (0.001 ~ 0.01mg/L) の測定値の標準偏差から求めたところ、Sea-Nine 211 では 0.0003mg/L、Thiabendazole は 0.0008mg/L、TPBC は 0.0016mg/L、Diuron は 0.0009mg/L、Dichlofluanid は 0.0019mg/L、Thiram は 0.0026mg/L、Irgarol 1051 は 0.0008mg/L 及び M1 では 0.0019mg/L であった。

固相カラムの検討を行ったところ、SPE-GLF が Thiram を除くすべての物質に対して 70%以上の回収率を得ることができた。N₂ による濃縮の検討では、Thiram を除いて 90%以上の回収率を得ることができた。これをもとに、試料水 500mL を三角フラスコに採り、あらかじめメタノール 10mL、蒸留水 20mL で洗浄した SPE-GLF に 10mL/min 通水することで分析対象物を固相に吸着させた。固相カラムを蒸留水 20mL で洗浄後遠心分離器で脱水し、メタノール 5mL で溶出後、ロータリーエバポレーター及び窒素気流下で 0.5mL まで濃縮し、内標準物質として 1mg/L のアトラジン-13C3 を 50 μ L 添加後 LC-MS-MS に注入した。

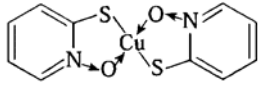
調査水域として図 8 に示す大阪港周辺の 8 地点を選び、2002 年 1 月から 2003 年 10 月まで年 4 回の割合で表層水と底泥を得た。大阪港における水中の防汚物質の濃度レベルを表 4 に示す。水中から Sea-Nine 211 が検出されたが、報告されている他の水域より低く、魚の LC50 値以下であった。IPBC は水試料から検出されなかった。Diuron は、沿岸域の濃度としては少し高い傾向である。Irgarol 1051 は、0.05 μ g/L 以下でアオノリの芽胞の成長阻害があり、0.063-0.25 μ g/L で沿岸域の付着生物に影響するとされるが、いくつかの調査地点でこれらの値を超えていた。底泥中からも Sea-Nine 211、Thiabendazole、Diuron、Irgarol 1051 及び M1 が検出された。図 9 は防汚物質 (Diuron) の水平分布と季節変動である。最も高い濃度は中小型船舶が多く係留され水の交換の悪い地点 A4 でみられた。また、2001 年 1 月から 2002 年 10 月までの季節ごとの変動では、Diuron は夏場に高い傾向がみられたが、これは航行船舶量の増加、水温上昇による溶出速度の増大及び塗装更新の増加等が考えられる。

研究のまとめ

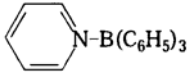
溶出量測定のための回流式試験水槽を改修製作し、ZnPT 系塗料の溶出試験を行った。膜厚減少量から溶出量を測定した。この結果は実船に装着した試験片からの溶出量とほぼ同等であった。防汚物質の光分解について、ZnPT 及び CuPT 溶液にキセノンランプ照射を行い紫外可視吸光度計で測定した。その結果、分解は 2 段階の反応からなることがわかり、反応生成物として 2,2-dithio-bis-pyridine 及び Pyridine-2-sulfonic acid が同定された。実環境中の測定のために、8 種の防汚物質の同時分析法を開発し、大阪湾の海水及び底泥試料について分析を行った。大阪湾では、Sea-Nine 211、Thiabendazole、Diuron、Irgarol 1051 が検出され、海域による分布、季節変動等のデータも得ることができた。



(a) ZnPT



(b) CuPT



(c) PK

表1 膜厚変化からの溶出速度の推定

試験片	膜厚減少量 (μm)		密度 (μg/cm ² /μm)	溶出量 (μg/cm ²)	溶出速度 (μg/cm ² /day)
	測定値	平均値			
B	1	8.8	11.8	7.9	93.2
	2	14.7			
C	1	76.4	41.4	16.0	662.4
	2	24.2			
	3	23.5			

図1 防汚物質の構造式

表2 防汚物質含有量の変化からの溶出速度の推定

試料	試験前			試験前			溶出量 (μg/cm ²)	溶出速度 (μg/cm ² /day)
	サンプル質量 (μg/cm ²)	ZnPT含有率 (μg/mg)	ZnPT含有量 (μg/cm ²)	サンプル質量 (μg/cm ²)	ZnPT含有率 (μg/mg)	ZnPT含有量 (μg/cm ²)		
1	42.4	79.7	3376.8	33.2	62.5	2084.6	1292.2	8.56
2	31.4		2504.5	34.3	64.4	2214.0	290.5	1.92
3	32.8		2616.0	34.7	61.3	2127.0	489.0	3.24
							平均溶出速度(μg/cm ² /day)	4.57

サンプルは各試料から4点づつ、採取面積は2 cm²



図2 回流水槽式溶出試験装置の全体写真

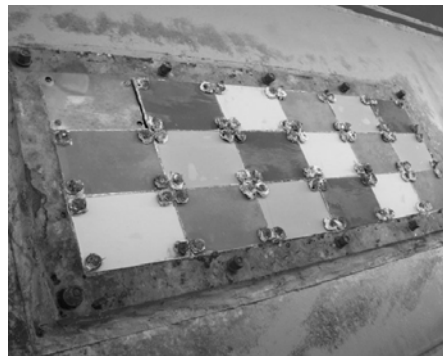


図3 航海後の試験片の概観

表3 塗料試験片の電磁誘導式膜厚計による測定膜厚減少量

試験片	塗膜厚さ (μm)			塗膜厚さ減少速度 (μm/day)
	試験前	試験後	減少厚さ	
A	526	489	37	0.22
B	471	465	6	0.04
C	873	828	45	0.27
D	533	517	16	0.10

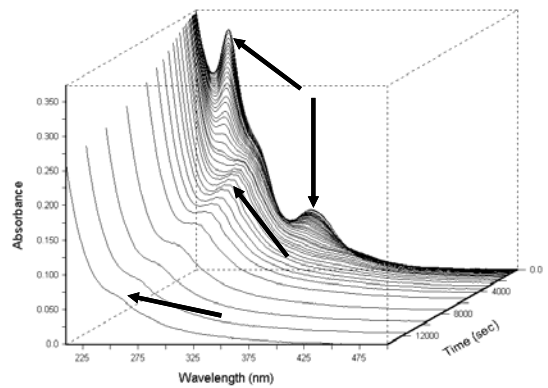


図4 光照射による紫外可視吸光スペクトル変化の特徴 (CuPT溶液)

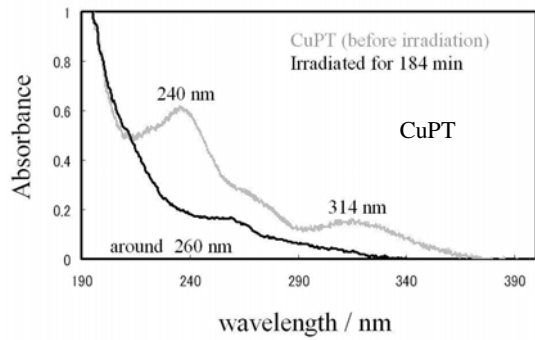


図5 太陽光照射による紫外可視吸光スペクトル変化 (CuPT溶液)

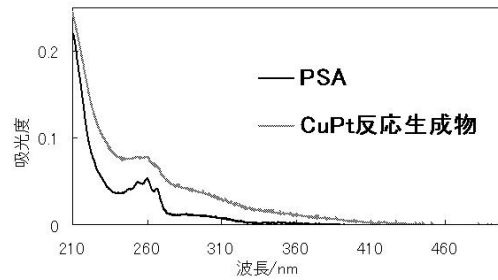


図6 分解生成物とPSAの紫外可視吸光スペクトルの比較

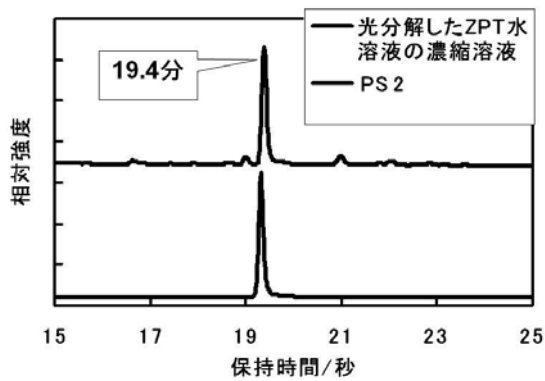


図7 光分解したZnPT濃縮溶液と(PS)2溶液のSIMクロマトグラム (m/z=221)

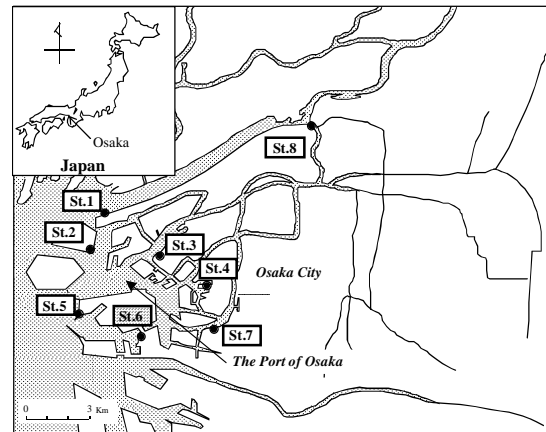


図8 大阪港周辺の調査地点

表4 大阪港における水中の防汚物質の濃度レベル

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Sea-Nine211	0.0004-0.003 (0.002)	0.0004-0.003 (0.002)	<0.0003-0.003 (0.002)	0.0006-0.004 (0.002)	<0.0003-0.003 (0.002)	<0.0003-0.003 (0.002)	<0.0003-0.003 (0.002)	<0.0003-0.003 (0.002)
Thiabendazole	<0.0008-0.009 (0.002)	<0.0008-0.014 (0.004)	<0.0008-0.010 (0.002)	<0.0008-0.011 (0.005)	<0.0008-0.008 (0.002)	<0.0008-0.015 (0.005)	<0.0008-0.020 (0.007)	<0.0008-0.010 (0.002)
Diuron	0.0040-0.112 (0.036)	0.0060-0.104 (0.043)	<0.0007-0.100 (0.039)	0.004-1.54 (0.465)	<0.0007-0.120 (0.036)	0.0070-0.241 (0.066)	0.008-0.658 (0.290)	0.002-0.067 (0.030)
Irgarol 1051	<0.0008-0.032 (0.008)	<0.0008-0.018 (0.005)	<0.0008-0.027 (0.006)	0.003-0.267 (0.053)	<0.0008-0.024 (0.005)	<0.0008-0.046 (0.009)	0.002-0.056 (0.021)	<0.0008-0.025 (0.001)
M1	<0.0019-0.026 (0.003)	<0.0019-0.027 (0.005)	<0.0019-0.018 (0.005)	<0.0019-0.028 (0.017)	<0.0019-0.167 (0.045)	<0.0019-0.026 (0.008)	<0.0019-0.026 (0.009)	<0.0019-0.146 (0.047)

括弧内は平均値 (μg/L)

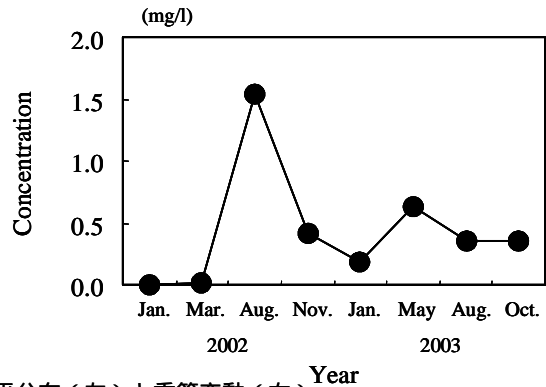
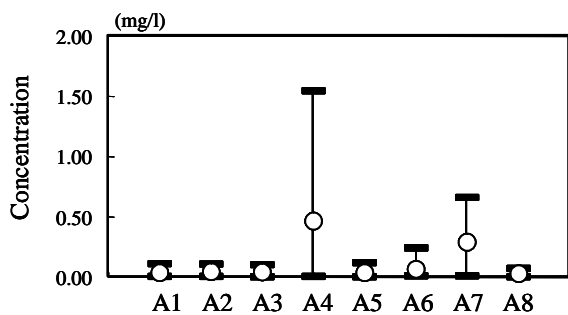


図9 防汚物質 (Diuron) の水平分布 (左) と季節変動 (右)

研究発表

発 表 題 名	掲載法 / 学会等	発表年月	発 表 者
(誌上発表)			
・ Inspection method for identification of TBT-containing antifouling paints	Biofouling, 19 [Suppl.] 231-237	2003.4	T. Senda, O. Miyata, T. Kihara and Y. Yamada
・ 船底塗料の環境問題に関する取り組み	化学と教育, 51 [8] 480-481	2003.8	山口良隆
・ Direct Speciation of Tin Compounds in Environmental Samples Using Sn K-edge XANES	Chemistry Letters, 33 [3] 264-265	2004.3	N. Sakakibara, Y. Takahashi, Y. Yamaguchi, K. Shibata, and T. Uruga
・ Occurrence and degradation of representative TBT free-antifouling biocides in aquatic environment	Coastal Marine Science, 29, 28-39	2004.3	H. Harino
・ Monitoring of antifouling booster biocides in water and sediment from the port of Osaka, Japan	Archives of Environ. Contam. and Toxicol.	投稿中	H. Harino, Y. Mori, Y. Yamaguchi, K. Shibata and T. Senda
(口頭発表)			
・ 水中における防汚化学物質の挙動についての研究	日本化学会第 81 回春季年会	2002.5	山口, 熊倉, 山田, 千田
・ 水中に溶存したジンクピリチオンの局所解析	日本化学会第 83 回春季年会	2003.5	山口、熊倉、山口、山田、千田、朝倉
・ 金属ピリチオンの水溶液における光分解	第 12 回環境化学討論会	2003.6	石神、熊倉、山口、柴田、山田、千田
・ 海水中における金属ピリチオンの光分解物の同定	第 12 回環境化学討論会	2003.6	熊倉, 山口, 張野, 柴田, 山田, 千田
・ LC/MS におけるジンクピリチオン分析	日本分析化学会第 52 年会	2003.7	熊倉, 山口, 高橋, 菅澤, 柴田, 張野, 山田, 柴田, 千田
・ The concentration of booster biocides in aquatic environment	First Joint Seminar on Coastal Oceanography		H. Harino
・ Photospectrometric study on degradation of Zinc and Copper pyrithiones	International Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment	2004.1	Y. Yamaguchi, A. Kumakura, M. Isigami, K. Shibata, T. Senda and Y. Yamada
・ Photodegradation of Zinc and Copper Pyrithiones in Aqueous Environments	12th Congress on Marine Corrosion and Biofouling	2004.7	Y. Yamaguchi, A. Kumakura, M. Ishigami, Y. Yamada, K. Shibata, T. Senda
・ Direct Analysis for Zinc Pyrithione Using HPLC-MS	3rd European Conference Pesticide and Related Organic Micropollutants in Environment	2004.10	Y. Yamaguchi, A. Kumakura, S. Sugasawa, H. Harino, Y. Yamada, K. Shibata and T. Senda

