

令和元年6月27日現在

機関番号：82627

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06921

研究課題名(和文) 海洋環境リスク評価の高度化に向けたマルチ環境対応型海水中銅存在形態モデルの構築

研究課題名(英文) Development of the analytical methods and the calculations for the copper speciation in seawater for risk assessment under multi marine environmental conditions

研究代表者

山口 良隆 (Yamaguchi, Yositaka)

国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：20344236

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：生物付着防止のために船底で使用される多くの防汚塗料に、亜酸化銅を含む銅化合物が防汚剤として使用されている。それに伴い海洋環境での銅リスク評価が必要となる。そのために海水中の銅状態を知る必要がある。そこで、固相抽出法を利用した銅化合物別分析法の開発を行い、実験室系で検証を行った。この分析法で港湾の海水についても銅化合物別分析を行った。さらに溶液中の化学状態を予測する計算プログラムで銅化合物の予測を行い、分析結果との相関性について議論を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

防汚物質等の人為的に使用される化学物質について、環境中での分布や分解等の化学的挙動を把握し、化学物質の生物等への影響を評価する必要がある。そこで本研究では、船底防汚塗料起源と考えられる海水中の銅に着目した。海水中の銅状態を把握するために、生物影響に関連する銅化合物と溶解している全銅濃度の分析方法を開発した。さらに計算で化学状態を把握するプログラムで、海水中での銅化合物の状態について計算を行い、分析結果と比較を行った。このように、環境中に排出された化学物質を評価するための分析法の開発や化学物質の状態を計算する方法の検証を行った。

研究成果の概要(英文)：Copper compounds include cuprous oxide are widely used in antifouling paints to prevent biofouling on the hull of a ship. Therefore, the risk assessment of copper in the marine environment is required. And it is necessary to know the condition of copper compounds in seawater for estimation of the copper risk. In this study, the analytical method of copper speciation was developed using the solid phase extraction and was verified in a laboratory. In addition, copper species in seawater in the port were analyzed using the solid phase extraction. Furthermore, the conditions of copper compounds in seawater were calculated using the program of chemical state calculation. And the correlation between calculation and analytical results was discussed.

研究分野：海洋環境

キーワード：銅 防汚物質 海水 化学形態 船底防汚塗料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

船体への生物付着は、船体の摩擦抵抗の増大（燃料消費量の増加）と共に付着生物の越境移動を招く。これを防ぐ有効な手段が船底防汚塗料であり、塗膜から防汚物質を微量に溶出させ、その生物への忌避または殺傷効果により生物付着を阻害する。一方、船底防汚塗料からは防汚物質が海洋環境中に溶出し、それ自体が海洋環境に影響を与える可能性がある。そのため、海洋環境への影響を許容できる範囲に押さえつつ、最大の生物付着防止効果を持つ塗料の開発においては、海洋環境における防汚物質の残留や生物影響等について調査し、生物等へのリスク評価を行うことが必要である。

化学物質の生物へのリスクは、防汚物質影響の問題を想定した評価項目（例えば、ある領域での特定生物種の生存）と閾値（例えば、半数致死濃度(LC50)や半数効果濃度(EC50)）の設定、環境試料を用いた目的物質の分析値やシミュレーション等から求めた予測環境濃度（以下、PEC）が評価項目に与える影響の定量的な検討、という手順で行われる。一般に、評価項目としては特定生物種の LC50 や EC50 等が対象となり、PEC が与える影響の定量的評価のための指標として、生物毒性試験の結果にファクター係数を乗じた予測無影響濃度（許容される濃度：以下、PNEC）と PEC との比、PEC/PNEC が用いられる。もし比が 1 以上となった場合に問題が起こる可能性があり、対処が必要となる。

2. 研究の目的

現在、船底塗料の防汚物質の主流は亜酸化銅を主とした銅系化合物である。防汚塗料において役割を終えた銅は、海洋環境中に放出される。その後の海水中で銅は、様々な形態で存在をする。海水中に存在する銅の主な形態は、銅イオン、無機銅錯体、有機銅化合物である。その中で銅イオンと無機銅錯体を中心とした銅化合物は、labile 銅(LCu)とよばれている。LCu は、生物への作用する度合いの生物学的利用能(bioavailability)に関連すると言われている。すなわち、海洋環境中の銅を対象とした PEC を求めるには、LCu の形態と濃度を求める必要がある。また、環境分析を行うことは、実態を把握する手法として重要であるが、コストがかかり、さらに多くの労力が必要である。さらに多数の場所の調査となるとコスト等が膨大になる。そのような状況では、簡易的な化学分析等の結果をパラメータに利用し、計算で銅形態の予測を行うことも重要となる。

そこで、本研究では、はじめに固相抽出法を用いて、海水中の銅形態別分析法開発を行った。内容として、人工海水中に既知濃度の Cu とモデル配位子の有機物を添加し、その割合を系統的に変化させた溶液中の LCu 形態の分析を行い、分析法の検証を行った。さらに TDCu 定量分析の精度を上げるために海水中の有機銅化合物の完全分解を目指し、光照射を行った時の有機銅化合物の最適分解条件について検討した。さらに化学平衡計算プログラムを用いて銅形態の計算を行った。化学平衡計算を行うために港湾海水の塩分濃度、pH 等の計算パラメータになる各因子の計測を行った。さらに LCu と TDCu についても分析を行った。海水の各パラメータを利用した計算値と分析で得られた銅形態の実験値の比較を行い、計算で海水中の銅形態を算出する場合の正確性向上のための議論を行った。

3. 研究の方法

試薬：実験室系では、人工海水（アクアマリン、八洲化学）を使用した。水は、Milli-Q（メルクミリポア社）で製造した超純水を使用した。定量分析の検量線や溶液に添加した銅は、原子吸光分析用銅標準液（1000 ppm、関東化学）を適宜希釈して使用した。有機銅化合物の配位子には、エチレンジアミン四酢酸ジアンモニウム一水和物（1級、東京化成、EDTA）を使用した。光照射試験で、海水中の有機物を分解するために過酸化水素水（30%、電子工業用、純正化学）を使用した。固相抽出法の操作で、硝酸（有害金属分析用、純正化学）メタノール（残留農薬・PCB 試験用、純正化学）及び酢酸アンモニウム（特級、純正化学）をそれぞれ使用した。

人工海水中の銅形態：人工海水の銅濃度が $1.57 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ になるように銅を添加し、さらに EDTA 濃度が 0.00 , 0.50×10^{-6} , 0.99×10^{-6} , 1.48×10^{-6} 及び $1.97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ になるように各溶液を調整した。試薬を入れた後にマグネティックスターラーで良く攪拌し、その後静置をした。それぞれの溶液について固相抽出法を使用して、LCu 形態の分析を行った。

紫外光照射実験：固相抽出法で海水中の TDCu 濃度を計測するため、有機銅化合物の完全分解を目標に、試料に過酸化水素水を加えて紫外光照射を行った。はじめに光分解評価用の試料を 1 L の人工海水に $1.57 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ の銅水溶液を 10 ml 及び 0.01 mol L^{-1} の EDTA 水溶液 5 ml を添加して調整した。その後、試料に 2 mL の過酸化水素水を加えた。マグネティックスターラーで攪拌しながら、試料の水面に超高圧水銀灯(SX-UI500H、Ushio)で光照射を行った(図 1)。照射試験の前後に少量の海水を採水し、全有機体炭素(TOC)計で海水中の溶解性有機炭素(DOC)濃度を計測し、有機物の分解状態を観察した。

港湾海水の採水：東京港内の複数の場所において、試料採取用バケツで表層海水の採水を行った。その後前処理として、直径 47 mm で $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルター(JHWP04700、ミリポア)で海水試料の吸引ろ過を行った。この溶液を分析のための前処理を行い、固相抽出法を使用し TDCu 濃度と LCu 濃度の分析を行った。さらに各海水について pH や塩分濃度等の性状の計測も行った。

固相抽出法及び分析法：海水中の銅を抽出するために、キレート樹脂型固相カートリッジ (InertSep ME-2, 250 mg/6 mL, GL サイエンス) を使用し、真空ポンプを用いて吸引ろ過を行った。操作手順のスキームを図 2 に示した。固相カートリッジは、試料を通水する前にクリーニングとコンディショニングを行った。試料海水の pH を 6 近辺に調整し、固相カートリッジに通水を行った。その後、超純水で脱塩し、メタノール（水：メタノール=1:1、体積比）水溶液で疎水性成分を溶離させ、その後 2 mol/L 硝酸溶液により銅成分を溶離の順番で操作を行った。メタノール水溶液の溶離液は、加熱してメタノールを気化させた後、硝酸溶液で 5 ml に定容を行った。銅溶離液も 5 ml に定容を行った。銅の定量分析には、原子吸光装置 (AA-6800, Shimadzu) を使用し、検出濃度の違いに応じて、フレイム法とグラファイトファーンズ法を使用した。

形態計算：化学平衡計算プログラム (WHAM) を使用して、海水中に溶解しているイオンや有機物をパラメータとして利用し、銅形態の計算を行った。実海域の塩分濃度と太平洋表層水の海水含有元素濃度とその総和を利用して、計測濃度と含有割合から海水のナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、硫酸、炭酸、塩化物の 7 種のイオンについて濃度を算出した。

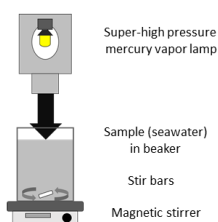


図 1 有機物の光分解

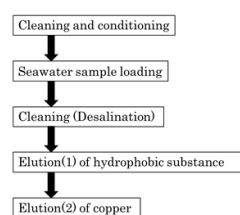


図 2 固相抽出法の手順

4. 研究成果

キレート樹脂型の固相抽出法では、銅イオンや結合の弱い銅錯体を固相に捕集できる。この性質を利用して、海水中の LCu が分析可能かについて実験を行った。DOC を含有した場合に既知の LCu 濃度がわかる系として、海水に Cu と EDTA を添加することを選択した。そして、Cu と EDTA の混合比を変えて海水中の LCu と Cu-EDTA 錯体の比を制御した海水試料を調整した。その後、それぞれの海水試料を固相抽出法で前処理し、LCu 形態の分析を行った。海水試料の LCu 形態の分析の結果は、Cu-EDTA 錯体の安定度定数から求めた計算値と概ね一致した。キレート樹脂型の固相抽出法では、銅-有機物の強い結合の化合物を排除して、海水中の銅を採取することが可能であることが分かった。そのためキレート樹脂型の固相抽出法は、LCu 形態を検出するために有用な手法であると考えられる。

海水中 TDCu 濃度の定量分析精度の向上を目指し、分析手法の開発を行った。今までの TDCu 濃度計測のための前処理は、海水試料に硝酸を添加し、加熱分解を行っていた。硝酸を使用した有機物の分解は効果的であるが、完全分解が難しい。そのため硝酸の分解では、TDCu 濃度が少なく見積もられる可能性があることがわかった。この点を改善するために、配位子等の海水中に溶解した有機物の完全分解を目標に、海水試料に過酸化水素を添加して紫外光を照射した場合の有機物分解状態の観察を行い、最適な分解条件を検討した。有機物の光分解状態を検証するために、既知濃度の Cu-EDTA 錯体を有機銅化合物のモデル物質として使用した。最適な光照射条件において、海水中の有機物を分解させて、計測濃度/初濃度の DOC 濃度比が 0.2 以下の場合に、分析濃度/初濃度の Cu 濃度比が約 0.9 以上になった。このように紫外光を海水に照射し、有機物を適切に分解した場合には、人工海水試料に添加した銅量をほぼ回収できることがわかった。

また人工海水中に Cu-EDTA を溶解させた試料では、光照射時間初期の積算光量が約 $3.5 \times 10^7 \text{ J m}^{-2}$ において、DOC 濃度は初期濃度の約 80% に減少した。さらに同じ積算光量で、銅分析値は、試料に添加した銅濃度の約 80% が検出された。この 2 つの結果から、Cu-EDTA からの銅の解離速度が、DOC 分解速度より速いことがわかった。つまりこの光反応条件において、銅と EDTA の結合部分は炭素分子骨格よりも、分解速度が相対的に速いことを示唆している。Cu-EDTA の光分解は、分子内の場所で反応速度が異なり、段階的に進行すると考えられる。このように海水中の有機物モデルとして EDTA の光分解条件と分解メカニズムがわかった。

次に化学平衡計算プログラムを用いた銅形態の計算を行った。はじめに計算において、pH、塩分濃度、TDCu 濃度、DOC 濃度等の各パラメータを変化させた場合の海水中銅形態変化の傾向を把握した。ここでは銅イオンと無機錯体の計算結果の合計を LCu とした。結果として、低 pH (酸性側) や塩分、TDCu 濃度が高い場合は、LCu 濃度が高くなり、DOC 濃度が高い場合は、低下することがわかった。また、有機物の種類による影響を検討するため、天然に存在するフルボ酸とフミン酸を仮定して、それぞれ計算を行ったが、これらの物質による違いはほとんどなかった。次に実際の港湾海水を対象に化学平衡計算を行うため、東京港で天然海水を採取し、海水中の TDCu 濃度、塩分濃度、DOC 濃度、pH の分析・計測を行った。さらに天

然海水中のLCu形態分析も行った。東京港海水を化学的な分析して得られたデータの一部を計算プログラムに入力し、計算により得られたLCu濃度の計算値は、実測の分析値よりも低く見積もられた。この大きな原因として、計算で設定した有機物と東京港海水に実際に存在している有機物の性質が異なっていて、銅と有機物との結合性が異なる可能性があることや制御できていない計算パラメータの存在が考えられた。計算結果を実測に近づけるために、有機物を含めた計算パラメータについて、更なる検討が必要であることが分かった。

<引用文献>

千田 哲也、船底防汚塗料の海洋環境リスク評価手法の国際標準化、海上技術安全研究所報告、第11巻、第2号、2011、57-69

松本 健、難溶解性物質の分解法、ぶんせき、2002、60-66

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計1件)

Yoshitaka Yamaguchi, Madoka Ohji and Hiroya Harino, The Relationship between Total Dissolved Copper and Labile Copper Concentrations in the Port of Tokyo, 11th International Symposium on Marine Engineering (2017)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年：

国内外の別：

取得状況 (計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2)研究協力者
研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。