

助成番号 0811

新規有機ホウ素系防汚剤の高感度分析法の開発とその分解速度の測定

富士 惠一

神戸大学大学院海事科学研究科

概要【緒言】 船底防汚剤としてピリジントリフェニルボラン(PTPB)が使用されているが、環境中における分解性などに関しては不明な点が多い。その理由として、PTPB や予想される分解生成物の定量法が確立されていないことが挙げられる。そこで本研究では、キャピラリーゾーン電気泳動法(CZE)によるPTPB及び予想される分解生成物であるジフェニルボリン酸(DPB)、フェニルボロン酸(MPB)、フェノールの分離定量法を確立し、本法を用いてPTPBの分解挙動について基礎的な検討を行った。

【実験】 分析条件として、0.1 M水酸化ナトリウムによるキャピラリー洗浄効果、印加電圧(10, 15 kV)、泳動液(BGE)のpH(20 mM四ホウ酸ナトリウム水溶液、1 M塩酸或いは1 M水酸化ナトリウムでpHを8.0~11.0に調整)、試料注入時間(1~6 s)、検出波長(195~220 nm)について詳細に検討した。PTPBの分解挙動を調べるために、試料として3.0 mg/lのPTPBを含むアセトニトリル溶液を調製し、屋外と冷蔵庫内に設置し、確立した分析法によりこれら試料中のPTPB及びその分解生成物を定期的に定量した。4月中旬に1回目の実験、6月下旬に2回目の実験を開始した。比較のため、室温の暗所及び爬虫類飼育用スパイラルランプを取り付けた冷蔵庫内におけるPTPBの分解挙動も同様に調べた。

【結果と考察】 ① 0.1 M水酸化ナトリウムによるキャピラリー洗浄により再現性が改善された。② 印加電圧が高いほど泳動時間は短かった。③ 泳動液のpHが10.0或いは10.5の場合にPTPB、DPB、MPB、フェノールが明確に分離されたが、pHが高いほどこれらの泳動時間は長くなった。④ 試料注入時間が1~4 sの場合には、注入時間に比例してピーク高さも高くなったが、5 s以上ではピークが重なり分離できなかった。⑤ 検出波長が短いほどピーク高さは高かったが、195 nmではノイズが大きく明確なピークが得られなかった。以上の結果より、最適分析条件は以下の通りである：毎分析時、0.1 M水酸化ナトリウムによりキャピラリーを洗浄する；印加電圧は15 kV；BGEのpHは10.0；試料注入時間は4 s；検出波長は200 nm。屋外に設置した試料中のPTPBは、1回目の実験では30日後に、2回目の実験では5日後にほぼ完全に分解された。これは、実験時の予想される一日の太陽光エネルギー量(W/m^2)の差に由来すると考えられる。なお、冷蔵庫内試料中のPTPBはほとんど分解されなかった。更に、室温の暗所では3ヶ月後、PTPBは約31%分解され、スパイラルランプを取り付けた冷蔵庫内では完全に分解された。アセトニトリルに溶解したPTPBの分解では、光エネルギー量の影響が大きく関与していることが示唆され、本法は、PTPBの分解挙動を調べるための分析法として有用であることが確認できた。

1. 研究目的

海洋生物付着に起因する船体抵抗増大による燃費の悪化を防ぐため、船底には防汚剤含有塗料が使用されている。現在まで使用されていた有機スズ系防汚剤は、海洋生物に対する有害性などが問題となり¹⁾、平成20年9月17日から原則として使用禁止された²⁾。それに代わる

船底防汚剤として、日本ではピリジントリフェニルボラン(PTPB)、ジंकピリチオン等が使用されている¹⁾。理想的な船底防汚剤の条件は、防汚効果が長く続き、海水中に溶出後、海洋生物に対する毒性の低い化合物に迅速に分解することである。

PTPBは、北米や欧州でも使用され始めているが、その

分解過程や分解生成物及びこれらの生物毒性に関する報告は少ない。Amey と Waldron³⁾ は、低圧水銀ランプ (UV-C) を用いた PTPB の分解実験によりその分解過程を提案し、Zhou ら⁴⁾ は、高圧水銀ランプ (UV-A) を用いて PTPB の分解実験を行い、フェノール等の生成状況について報告している。Okamura ら⁵⁾ は、PTPB のアセトニトリル溶液に UV-A を照射し、PTPB が分解され、ジフェニルボリン酸 (DPB)、フェニルボロン酸 (MPB)、フェノール、ベンゼン、ビフェニルが生成されることを示した。さらに、ビフェニル及び他の分解生成物の海洋プランクトンに対する毒性は、PTPB の毒性より低いことを明らかにした。しかし、これらの報告では、DPB と MPB を分離して検出できていない。従来、PTPB の分析は高速液体クロマトグラフィー (HPLC)^{6) 7)} や HPLC/質量分析法⁸⁾ により行われているが、PTPB、DPB、MPB の同時定量法は確立されていない。そこで本研究では、キャピラリーゾーン電気泳動法 (CZE) による PTPB、DPB、MPB、フェノールの同時分離定量法を確立し、さらに、PTPB の分解挙動を調べる分析法として本法の有用性を確認するために、アセトニトリル中における PTPB の分解実験を行った。

2. 研究方法

2.1 PTPB 及びその分解生成物

Amey と Waldron³⁾ は、水溶液中における PTPB の分解

機構 (加水分解、熱分解、光分解を含む) として、式 (1) ~ (3) のような機構を提案した。彼らは、光を遮断した条件で 50 ppm の PTPB を含む人工海水を曝気したところ、PTPB は (1)~(3) に示す物質に分解されたが、解離していない PTPB の濃度も増加することを示した。なお、好気的および嫌気的条件のどちらの場合においてもベンゼンは観察されなかった。さらに、7.5 ppm の PTPB を含む人工海水を曝気しながら、低圧水銀ランプ (5.5 ワット, 254 nm) を照射した。その結果、PTPB、DPB、MPB は一時間以内に分解されたと述べている。Zhou ら⁴⁾ は、高圧水銀ランプ (UV-A) を用い、種々の水溶液中における PTPB の光分解及び加水分解実験を行い、フェノール及び未同定成分の生成状況について報告している。Okamura ら⁵⁾ は、PTPB のアセトニトリル溶液に UV-A を照射し、PTPB が分解され、ジフェニルボリン酸 (DPB)、フェニルボロン酸 (MPB)、フェノール、ベンゼン、ビフェニルが生成されることを示した。さらに、ビフェニル及び他の分解生成物の海洋プランクトンに対する毒性は、PTPB の毒性より低いことを明らかにした。Fig. 1 に PTPB、DPB、MPB、フェノールの構造式を示す。

2.2 PTPB 及び分解生成物の分析法

小田ら⁶⁾ は、水質試料中の PTPB を固相抽出後、アセトニトリルで溶出し、抽出液に窒素を吹き付けて濃縮後、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により定量する方法を開

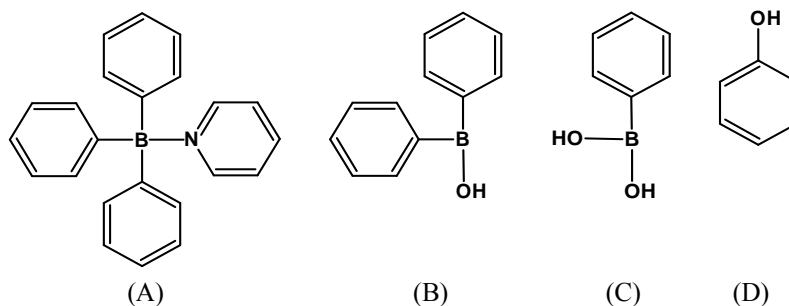
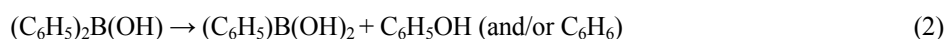
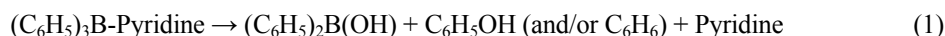


Fig. 1. Structures of pyridine-triphenylborane (PTPB), diphenylborinic acid (DPB), phenylboronic acid (MPB), and phenol. (A) PTPB; (B) DPB; (C) MPB; (D) phenol

発した。試料量 250 ml を 1 ml に濃縮した場合の PTPB の検出限界 (LOD) は、 $3.23 \mu\text{g/l}$ であった (濃縮操作を行わない場合は $808 \mu\text{g/l}$)。純水、河川水、海水を用いて PTPB の添加回収実験を行った結果、純水の場合には、回収率は 90~99%、測定値の相対標準偏差は 6.4~10.1% と比較的良好な結果を示した。しかし、河川水の場合には、回収率は 39~56%、相対標準偏差は 6.8~20.1% であり、海水の場合には、回収率は 46~50%、相対標準偏差は 7.1~32.8% であり、回収率および再現性とも満足できる結果は得られなかった。Takahashi ら⁷⁾ は、船底塗料から海水中に溶け出した PTPB を固相抽出後、アセトニトリルとピリジンの混合溶液で溶出し、HPLC により定量する方法を開発した。試料量 100 ml の場合、PTPB の定量限界は $0.5 \mu\text{g/l}$ であった (濃縮操作を行わない場合は $50 \mu\text{g/l}$)。また、海水を用いた添加回収実験の回収率は 96~97% であり、本法を防汚剤塗料中 PTPB の溶出速度測定に応用した。Hanada ら⁸⁾ は、水溶液中の PTPB を酸性条件下で固相抽出し、HPLC/質量分析法 (MS) により定量する方法を開発した。500 倍濃縮した場合の PTPB の LOD は、 $0.023 \mu\text{g/l}$ であった (濃縮操作を行わない場合は $12 \mu\text{g/l}$)。純水、河川水、海水を用いた添加回収実験における PTPB の回収率はそれぞれ、84.9~99.5、81.9~88.5、98.8~102% と良好な結果が得られている。なお、Amey と Waldron³⁾ は、HPLC により、30 ppb 未満の PTPB、ベンゼン、フェノール、ピリジン、DPB、MPB を分析でき、現在は、本法の高感度化とホウ酸定量法開発を行っているとして述べているが、詳細な操作法は示されていない。

2.3 キャピラリー電気泳動法の概要

Fig. 2 にキャピラリー電気泳動装置の概略を示す。まず左右の泳動液 (BGE) 容器と内径 50~100 μm のフューズドシリカ製キャピラリーに BGE を満たす。次いで、右側のキャピラリー一端を試料容器に挿入し、左側の BGE 容器側を減圧し、試料をキャピラリー内に吸引する。右側のキャピラリー端を再び BGE 容器に戻し、高電圧電源により、左右の BGE 容器中の電極に高電圧を印加する。試料中の各成分は、キャピラリー内で発生する電気浸透流 (EOF) 及び電気泳動によりキャピラリー内を移動し、電気泳動移動度の違いによって分離され、吸光検出器により検出される。通常、EOF は陽極から陰極に向かって流れ、その大きさは電気泳動移動度より大きい。本法は、キャピラリー断

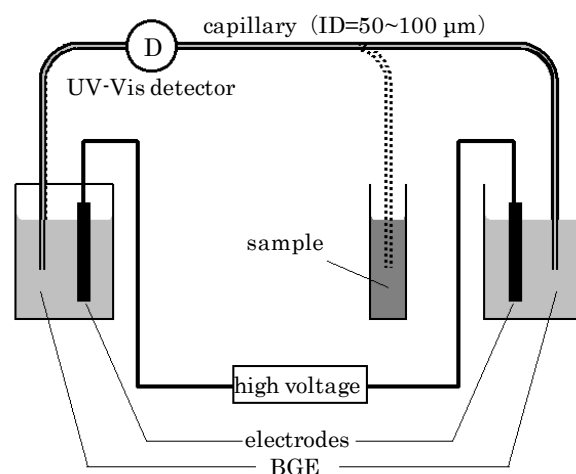


Fig. 2. Basic schematic of capillary electrophoresis (CE) instrument. BGE, background electrolyte

面における EOF の速度がほぼ均一であるため、高い分離能を有する。一方、キャピラリー内径が光路長となるため、濃度感度が十分でないが、これを補うため、各種オンライン濃縮法が提案されている。

2.4 装置

装置は、紫外一可視吸光検出器を備えたパーキンエルマー製キャピラリー電気泳動装置 270A-HT を用いた。キャピラリーはジーエルサイエンス製フューズドシリカ管 (内径 75 μm , 外径 375 μm , 全長 72 cm, 有効長 50 cm) である。データ処理には、日立製 D-2500 クロマトインテグレータを使用した。pH 測定には、堀場製カスターニー LAB pH メーター F-22 を使用した。光分解実験用光源として、トリオコーポレーション製スパイラルランプ (6500K/21W, 動植物飼育用で波長分布は太陽光に類似) を用い、紫外線 (UV-A) 強度は、Macam 製 Model UV-103 で測定した。

2.5 試薬

試薬はすべて特級品を用いた。BGE の pH は、20 mM 四ホウ酸ナトリウム (ナカライテスク製) に 1 M 塩酸 (和光純薬製) 或いは 1 M 水酸化ナトリウム (ナカライテスク製) を加えて調整した。ピリジントリフェニルボラン (PTPB)、ジフェニルボリン酸 (DPB)、フェニルボリン酸 (MPB) は、北興化学工業より入手した。フェノールはナカライテスクより購入した。PTPB、DPB、MPB の標準溶液は、濃度が 1,000 mg/l となるようにアセトニトリル (ナカライテスク製) を用いて調製し、分解を押さえるために 1% ピリジン (ナカライテスク製) を添加し、アルミホイルで遮光し、冷蔵庫に保存し

た。これらをアセトニトリルで適宜希釈して使用した。溶液調製の際に使用した純水は、ヤマト科学製 WG220 型純水製造装置および日本ミロボ製 Simpli Lab 超純水製造装置により得られたものである。なお、BGE、標準溶液は使用する前に 0.45 μm のメンブランフィルター(アドバンテック製)で濾過した。

2.6 定量操作法

新しいキャピラリーは、使用前に 1 M 水酸化ナトリウムで 40 分、純水で 10 分洗浄し、以下の操作法により分析を行った。まず、恒温槽温度を 30°C に設定した。次いで、BGE をキャピラリーに 3 分間充填した。PTPB、DPB、MPB、フェノールの標準溶液を真空吸引法 (5 in. Hg) により注入した後、試料注入側を陽極として電圧を印加した。得られた泳動時間より分離状況を確認し、ピーク面積及びピーク高さを用いて検量線を作成した。上記操作法に基づき、再現性に対するキャピラリー洗浄効果、印加電圧 (10 或いは 15 kV)、BGE の pH (8.0~11)、検出波長 (195~220 nm)、試料注入時間 (1~6 秒) の影響について検討した。

2.7 PTPB 分解実験

2.7.1 太陽光の影響

太陽光が PTPB の分解に与える影響について検討するために、以下のような実験を行った。試料として 3.0 mg/l の PTPB を含むアセトニトリル溶液を調製し、ねじ口試験管 (内径 10.8 mm, 長さ 100 mm) に 7 ml 入れ、屋外 (2 階建ての屋上, 平均気温 25.2°C) と暗所 (25°C の室内に置いた暗箱) にそれぞれ 30 本ずつ設置した。なお PTPB 濃度は、分解後に検出される各成分のピーク高さを考慮して 3.0 mg/l とした。日数経過に従い試験管を 1 本ずつとり、これら試料中の PTPB 及びその分解生成物を本法により定量した。実験は 4 月下旬から開始した。

2.7.2 温度の影響

温度が PTPB の分解に与える影響について検討するために、2.7.1 と同様に、PTPB 試料を冷暗所 (冷蔵庫内, 4°C) に設置した。

2.7.3 光の影響

太陽光と比較して非常に弱い光で PTPB が分解されるかどうか確認するために、スパイラルランプを取り付けた冷蔵庫内 (4°C) に 2.7.1 と同様に、PTPB 試料を設置した。ランプの紫外線 (UV-A) 強度は 8.9×10^{-8} (W/m²) で、西日本における真夏の晴天時⁴⁾ と比べて 0.5×10^{-8} 倍と非常に

弱い。

2.7.4 太陽光エネルギー量の影響

太陽光エネルギー量が PTPB の分解に与える影響について検討するために、7 月上旬に、4 月と同様に屋外 (平均気温 29.7°C) に PTPB 試料を設置した。4 月下旬と 7 月上旬では、太陽光エネルギー量は 7 月上旬の方が約 1.2 倍強い⁹⁾。

3. 研究結果と考察

3.1 定量法の開発

3.1.1 キャピラリー洗浄効果

ピーク面積、ピーク高さ、泳動時間の再現性に対するキャピラリー洗浄の効果を調べるために、pH 10.5 の BGE を用い、試料として 10 mg/l MPB 標準溶液を 4 回連続して分析した。その結果を **Table 1** に示す。毎分析時キャピラリーを 0.1 M 水酸化ナトリウムで洗浄することにより、明らかに再現性の向上がみられた。

3.1.2 印加電圧

3.1.1 と同様の条件で、印加電圧 10 及び 15 kV について検討した。MPB は、10 kV では約 19 分、15 kV では 11 分以内に検出され、ピーク高さは、15 kV の場合は 10 kV の場合の約 1.7 倍であった。従って、印加電圧として 15 kV を採用することとした。

3.1.3 BGE の pH

試料として 10 mg/l の PTPB、DPB、MPB 溶液 (0.01% ピリジンを含むアセトニトリル溶液) を用い、泳動時間に対

Table 1. Effect of rinsing capillary with 0.1 M NaOH between run on RSDs (%) for peak area, peak height, and migration time for phenylboronic acid (MPB)

	Area	Height	Time
Without rinsing	4.4	4.3	0.95
With rinsing	1.8	0.79	0.61

Electrophoretic conditions: capillary, $L_{\text{tot}} = 72$ cm, $L_{\text{det}} = 50$ cm, 75 μm I.D. \times 375 μm O.D.; BGE, 20 mM sodium tetraborate adjusted to pH 10.5 with 1 M sodium hydroxide; voltage, 10 kV; wavelength for detection, 210 nm. Sample, 10 mg/l MPB in acetonitrile containing 0.01% pyridine; vacuum injection period, 3 s (63 nl); four determinations.

するBGEのpHの影響について検討した結果をFig. 3に示す。

pH 8.5~11.0において、PTPB、DPB、MPBは明確に分離検出されたが、pHが高くなるにつれて泳動時間が長くなった。pH 10 或いは 10.5 の場合に、分離状態が最も良く、泳動時間も比較的短かった。ここで、pHが高くなるにつれて、これらの泳動時間が長くなった原因について考えてみる。Fig. 1 からわかるように、PTPB、DPB、MPB はホウ酸 ($pK_a = 9.23$) と構造が似ている。ホウ酸は弱い一塩基酸であるが、 $B(OH)_3$ の H がプロトン解離するのではなく、B がルイス酸として働いて、 H_2O から OH^- を奪うことにより酸性を呈する¹⁰⁾。すなわち、



従って、DPB 及び MPB の場合も同様に、pHが高くなるにつれてこれらが OH^- を奪うことによって移動度(EOFの向きと反対)が増大し、泳動時間が長くなったと考えられる。PTPB の場合もピリジンが外れ、同様の結果になったものと推察される。

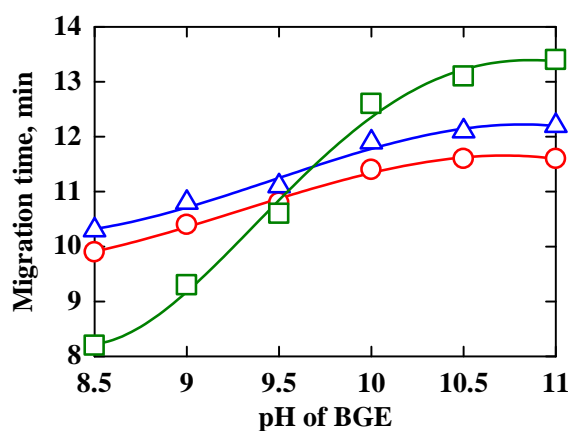


Fig. 3. Effect of pH of background electrolyte on migration time for pyridine-triphenylborane (PTPB), diphenylborinic acid (DPB), and phenylboronic acid (MPB). ○, PTPB; △, DPB; □, MPB. Electrophoretic conditions: BGE, 20 mM sodium tetraborate adjusted to pH 8.0-11 with 1 M hydrochloric acid or sodium hydroxide; voltage, 15 kV; wavelength for detection, 210 nm. Sample, 10 mg/l PTPB, DPB, and MPB in acetonitrile containing 0.01% pyridine; vacuum injection period, 3 s (63 nl). Capillary was pre-rinsed with 0.1 M NaOH for 3 min between each run.

3. 1. 4 検出波長

BGEとして20 mM ホウ酸ナトリウム溶液(pH 10)を用い、検出波長を195、200、205、210、215、220 nmと変化させ、3 mg/l PTPB、DPB、MPB 混合溶液を分析した。その結果、波長が短くなるにつれてピーク高さは高くなったが、ノイズの大きさやベースラインの変動も増大した。従って、検出波長は200 nmとした。

3. 1. 5 試料注入時間

試料注入時間を長くすれば、注入される分析目的成分の絶対量が増加するため、感度は高くなるが、絶対量が多すぎると、各分析目的成分は完全に分離されない。そこで、ピーク高さに対する試料注入時間の影響を調べるために、pH 10のBGEを用い、試料として1 mg/l PTPB、DPB、MPB 混合溶液を分析した。その結果、注入時間4秒までは、注入時間に比例して各分析目的成分のピーク高さは増大した。しかし、5秒以上では、各分析目的成分を完全に分離できなかった。従って、試料注入時間は4秒とした。

3. 1. 6 検量線

試料として0~5.0 mg/lのPTPB、DPB、MPB、フェノール混合溶液を調製し、BGEとして20 mM ホウ酸ナトリウム溶液(pH 10.0)を用い、検量線を作成した。その結果、ピーク面積、ピーク高さのどちらを用いた場合でも直線性のよい検量線が得られた。ピーク面積を用いた場合の検量線をFig. 4に示す。ピーク面積を用いた場合のPTPB、DPB、MPB、フェノール(x, 0~5.0 mg/l)の検量線はそれぞれ、 $y = 2.86 \times 10^4 x + 2.59 \times 10^3$ ($r = 0.9994$)、 $y = 3.04 \times 10^4 x + 7.32 \times 10^2$ ($r = 0.9997$)、 $y = 1.65 \times 10^4 x + 5.98 \times 10^2$ ($r = 0.9998$)、 $y = 2.73 \times 10^4 x + 6.40 \times 10^2$ ($r = 0.9997$)であり、ピーク高さを用いた場合は、 $y = 5.09 \times 10^3 x + 1.50 \times 10^2$ ($r = 0.9998$)、 $y = 5.70 \times 10^3 x + 1.91 \times 10^1$ ($r = 0.9999$)、 $y = 2.96 \times 10^3 x + 4.34 \times 10^1$ ($r = 0.9999$)、 $y = 5.32 \times 10^3 x + 1.91 \times 10^2$ ($r = 0.9995$)であった。本法の相対標準偏差(RSD)と検出限界(LOD)をTable 2に示す。

小田ら⁶⁾のHPLCによる方法では、濃縮操作を行わなかった場合のPTPBのLODは810 µg/Lであった。同様に濃縮操作を行わなかった場合、Takahashiら⁷⁾のHPLCによる方法では、PTPBの定量限界は50 µg/lであり、Hanadaら⁸⁾のHPLC/MSによる方法では、PTPBのLODは12 µg/lであった。したがって、本法によるPTPBのLODは、

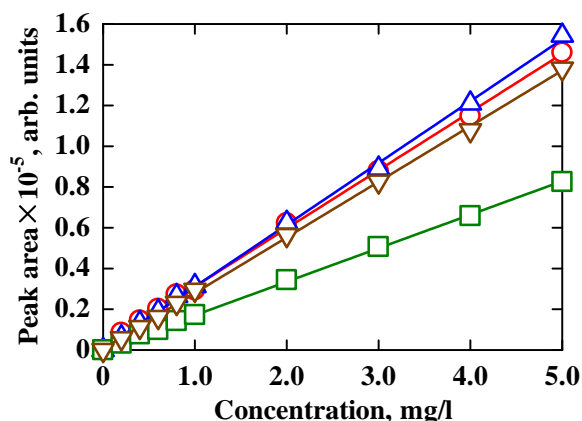


Fig. 4. Calibration graphs for pyridine-triphenylborane (PTPB), diphenylborinic acid (DPB), phenylboronic acid (MPB), and phenol. ○, PTPB; △, DPB; □, MPB, ▽, phenol. Electrophoretic conditions: BGE, 20 mM sodium tetraborate adjusted to pH 10.0 with 1 M sodium hydroxide; wavelength for detection, 200 nm; vacuum injection period of sample, 4 s (84 nl). Other electrophoretic conditions are as in Fig. 3.

Table 2. Precision and detection limit of determination of pyridine-triphenylborane (PTPB), diphenylborinic acid (DPB), phenylboronic acid (MPB), and phenol^a

	RSD (%) ^b			LOD (S/N=3) (µg/l)
	Area	Height	Time	
PTPB	4.1	3.6	1.1	25
DPB	4.1	3.2	1.1	30
MPB	4.7	1.7	1.0	50
Phenol	3.4	1.4	0.73	29

^a Electrophoretic conditions are as in Fig. 4.

^b Sample, 0.5 mg/l in acetonitrile; six determinations.

小田らの方法より低く、Takahashi らや Hanada らの方法とほぼ同程度であると考えられる。今回は、PTPB 定量の高感度化については、検討できなかったが、試料注入法やオンライン濃縮法について検討することにより、本法は、他の方法より高感度な分析法となりうると考える。

3. 2 PTPB 分解実験

3. 2. 1 太陽光の影響

屋外 (25.2°C) での PTPB の分解結果を Fig. 5 に示す。

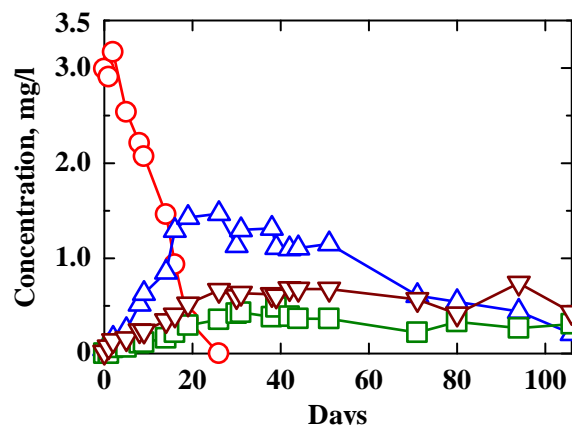


Fig. 5. Degradation of pyridine-triphenylborane (PTPB) and the formation of diphenylborinic acid (DPB), phenylboronic acid (MPB), and phenol in the open air (on the rooftop, started in the end of April). ○, PTPB; △, DPB; □, MPB, ▽, phenol. Original sample, 3.0 mg/l PTPB in acetonitrile. Electrophoretic conditions are as in Fig. 4.

PTPB 濃度は日数経過とともに減少し、26 日後には完全に分解された。一方、暗所実験 (25°C) の初日と 94 日後試料のエレクトロフェログラムを Fig. 6 に示す。これらエレクトロフェログラムの比較から、PTPB は暗所では 94 日後に約 31% 分解された。以上の結果より、太陽光は PTPB の分解に大きな影響を及ぼすことが分かった。なお、Fig. 5 で、PTPB の分解に伴い、DPB 濃度は 26 日後まで増加し、その後減少した。フェノール及び MPB 濃度は 26 日後までは増加したが、その後ほぼ一定であった。したがって、今回分析対象とした DPB、MPB、フェノール以外の分解生成物の存在が示唆されるが、これについては、予想される分解生成物であるピリジン、ベンゼン、ホウ酸の定量も含め、今後、詳細な検討が必要である。

3. 2. 2 温度の影響

冷暗所 (冷蔵庫内, 4°C) での PTPB の分解結果を Fig. 7 に示す。106 日後でも PTPB はほとんど分解されず、DPB 及びフェノール濃度もほとんど変化しなかった。なお、MPB は検出されなかった。これに対し、暗所 (25°C) では、3. 2. 1 で述べたように、分解速度は遅いが PTPB は約 31% 分解された。以上より、太陽光ほどではないが、温度も PTPB の分解に影響を及ぼすことが分かった。

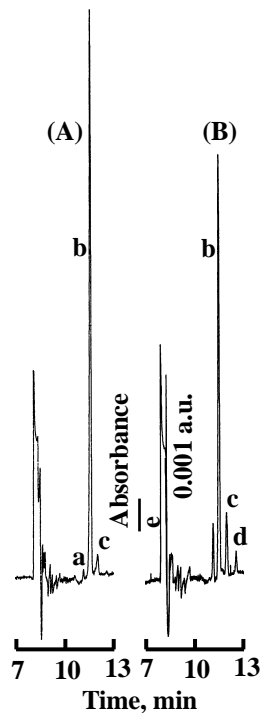


Fig. 6. Electropherograms obtained in the degradation experiment for pyridine-triphenylborane (PTPB) in the dark (25°C). (A) Sample, 3.0 mg/l PTPB in acetonitrile just after preparation. (B) Sample, after 94 days. Identification of peaks: a, phenol; b, PTPB; c, DPB; d, MPB. Electrophoretic conditions as in Fig. 4.

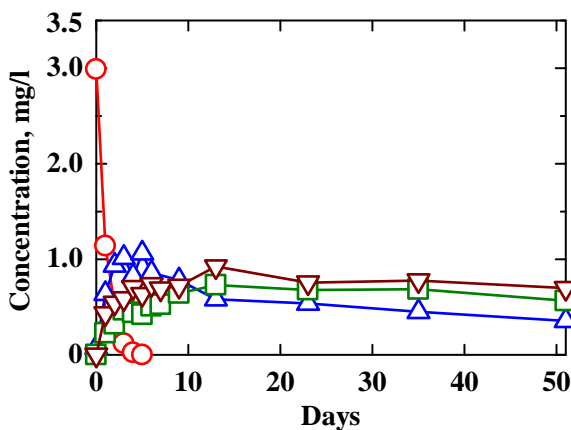


Fig. 8. Degradation of pyridine-triphenylborane (PTPB) and the formation of diphenylborinic acid (DPB), phenylboronic acid (MPB), and phenol in the open air (on the rooftop, started in the beginning of July). Electrophoretic conditions, the original sample, and symbols as in Fig. 5.

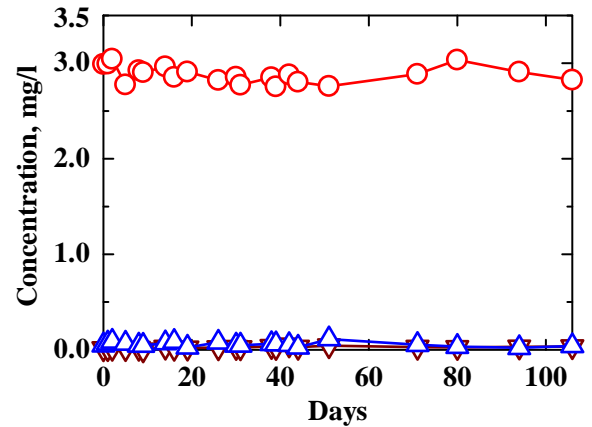


Fig. 7. Degradation of pyridine-triphenylborane (PTPB) and the formation of diphenylborinic acid (DPB) and phenol in the dark (4°C). Electrophoretic conditions, the original sample, and symbols as in Fig. 5.

3. 2. 3 光の影響

スパイラルランプを取り付けた冷蔵庫内(4°C)実験の94日後試料のPTPBは完全に分解され、DPB、MPB、フェノールの生成も確認された。したがって、PTPBは、太陽光と比較して非常に弱い光でも分解されることが分かった。さらに、3. 2. 1の暗所実験結果(25°Cで、PTPBは94日後に約31%分解)と比較して今回の実験結果のほうがPTPBの分解が速いことから、PTPBの分解に対しては、温度の影響より光の影響の方が大きいことが示された。

3. 2. 4 太陽光エネルギー量の影響

7月上旬に開始した屋外(29.7°C)でのPTPBの分解結果をFig. 8に示す。PTPB濃度は日数経過とともに減少し、5日後には完全に分解された。また、PTPBの分解に伴い、DPB濃度は5日後まで増加し、その後減少した。フェノール及びMPB濃度は13日後まで増加したが、その後ほぼ一定であった。これらの結果より、太陽光エネルギー量が、PTPBの分解速度及びそれに伴う分解生成物の生成状況に大きな影響を及ぼすことが分かった。

4. 結言

CZEによるPTPB、DPB、MPB、フェノールの分離定量法を確立した。さらに、PTPBの分解には、光エネルギー量の影響が大きく関与していることが示唆され、我々の提案したCZE法は、PTPBの分解挙動を調べるための分析法として有用であることが確認できた。今後は、本法の高

感度化及び他の分解生成物として予想されるピリジン、ベンゼン、ホウ酸の定量法について検討する予定である。また、今回はアセトニトリル溶液を用いたが、海水を用いてPTPBの分解挙動を調べる必要がある。

本研究を行うにあたり助成頂きましたソルト・サイエンス研究財団に感謝申し上げます。また、本実験に協力頂いた本学の薬師寺学生、試料をご提供頂いた北興化学工業の橋本陽一氏、実験を行うにあたり有益な助言を頂いた本学の岡村秀雄教授及び齋藤恵逸教授に感謝申し上げます。

文献

- 1) 安井久二: 日本海洋生物研究所年報, 2004, 54.
- 2) International Maritime organization: “International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships”, available from <<http://www.imo.org/>>, (accessed 2008-11-1).
- 3) R. L. Amey, C. Waldron: *Proceedings of International Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment*, p. 234 (2004) Tokyo.
- 4) X. Zhou, H Okamura, S. Nagata: *Chemosphere*, 67, 1904 (2007).
- 5) H. Okamura, S. Kitano, S. Toyota, H. Harino, K. V. Thomas: *Chemosphere*, 74, 1275 (2009).
- 6) 小田達也, 菅原雅哉, 西野茂幸: 札幌市衛研年報, 25, 82 (1998).
- 7) K. Takahashi, E. Yoshikawa, M. Akiyama, K. Kitaori, S. Masuoka: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 78, 50 (2005).
- 8) Y. Hanada, T. Tanizaki, M. Koga, H. Shiraiishi, M. Soma: *Anal. Sci.*, 18, 445 (2002).
- 9) 環境問題を考える: “自然エネルギー/太陽光発電”, available from <<http://env01.cool.ne.jp/ss02/ss022/ss0225/ss02252.htm>>, (accessed 2008-7-3).
- 10) 木田茂夫: “無機化学”, p. 134 (2007), (裳華房).

No. 0811

Development of Highly Sensitive Method for the Determination of Novel Organoborane Antifoulant and Determination of Its Degradation Ratio

Keiichi Fukushi

Kobe University Graduate School of Maritime Sciences

Summary

A commercial organoborane compound, pyridine-triphenylborane (PTPB), is often applied to ship hulls as an anti-fouling agent in order to keep them free from marine organisms, such as barnacles and bivalves. However, the degradation process of PTPB and its degradation products have not been well understood, because of lack of an analytical method for both PTPB and its estimated degradation products. We developed a procedure using capillary zone electrophoresis (CZE) with direct UV detection for the simultaneous determination of PTPB and its estimated degradation products, such as diphenylborinic acid (DPB), phenylboronic acid (MPB), and phenol. The stock solutions (1,000 mg/l) were prepared in acetonitrile and 1% (v/v) pyridine was added to the stock solutions to stabilize PTPB. The following optimum analytical conditions were established: a background electrolyte (BGE), 20 mmol/l sodium tetraborate solution adjusted to pH 10.0 with 1 M sodium hydroxide; detection wavelength, 200 nm; vacuum (5 in. Hg) injection period of sample, 4 s (*ca.* 84 nl); applied voltage, 15 kV with the sample inlet side as the anode. By using the proposed procedure, limits of detection (LODs) for PTPB, DPB, MPB, and phenol were 25, 30, 50, and 29 $\mu\text{g/l}$, respectively, at a signal-to-noise ratio of three. At concentrations of 0.5 mg/l, values of the relative standard deviation (RSD, $n = 6$) of peak area: 4.1, 4.1, 4.7, 3.4%, peak height: 3.6, 3.2, 1.7, 1.4%, and migration time: 1.1, 1.1, 1.0, 0.7%, for PTPB, DPB, MPB, and phenol, respectively, were obtained. The analytes were detected within 14 min. Simple degradation experiments were carried out to verify the usefulness of the proposed method for further PTPB degradation investigations. That is to say, PTPB samples dissolved in acetonitrile were put in the open air and a dark place to examine the effects of the light intensity and the temperature on the degradation of PTPB. The sample solutions were analyzed by the CZE method with the elapse of time. As a result, it was suggested that the degradation of PTPB was significantly affected by the light intensity, rather than the temperature. It has consequently been demonstrated that the CZE method is a useful tool to elucidate the degradation process of PTPB and its degradation products.