

# バラスト水処理活性物質のバラストタンク塗装への影響

小島 隆志\*, 伊飼 通明\*\*, 上田 浩一\*, 柴田 俊明\*

## Deterioration of Water Ballast Tank Coatings by Chemical Active Substances in Ballast Water Management Systems

by

Ryuji KOJIMA, Michiaki IKAI, Koichi UEDA and Toshiaki SHIBATA

### Abstract

Sodium hypochlorite (NaClO) and ozone (O<sub>3</sub>) are the principle chemical active substances and usually employed in ballast water management systems (BWMS). In the present study, the authors focus on the effect of these chemical substances to the matrix polymer of water ballast tank coatings. In order to obtain such information, the authors investigated the penetration of chemical active substances to the polymer from cross section of specimens introduced by SAICAS (Surface and Interfacial Cutting Analysis System), followed by FT-IR-ATR (Fourier Transform infrared and attenuated total reflectance) spectroscopy analysis from Z direction of cross section. The corrosion test of coating panels immersed in artificial seawater has been conducted for 120 days at the concentration of 15 ppm of NaClO and 5 ppm of O<sub>3</sub> as experimental group, without active substance as control group, respectively. The results showed that the depth profile of each active substance is around few dozens of micrometer from coating surface. It should take notice that the evaluation may not be applied for the acceptability in accordance with the integrity of coating film. The reason is that there is some uncertainty factor in the laboratory experiment, e.g., how can we simulate and duplicate the exposed environmental condition in the laboratory experiment corresponds to 15 years or more voyage period of a ship. Moreover, this experiment might be conducted an excessive exposure concentration of active substance by comparison with actual concentration in water ballast tank after operation of BWMS. It should be needed to investigate the actual concentration of active substance in the water ballast tank. The authors can summarize that this study would be highly significant from the perspective point that the impact evaluation by active substances to the coating film is newly introduced as compared to general corrosion test and the present scheme of evaluation for BWMS in accordance with procedure for approval of BWMS using active substances.

---

\* 環境・動力系, \*\* 構造基盤評価系

原稿受付 平成27年7月9日

審査日 平成27年8月25日

## 目 次

1. まえがき	62
2. 活性物質のバラストタンク塗装への影響評価	63
2.1 バラスト水処理活性物質による暴露試験	63
2.2 供試試験片	65
2.3 活性物質の塗膜への侵食深さの評価	65
3. 実験結果	67
3.1 試験片の外観変化	67
3.2 SAICAS および FT-IR-ATR スペクトル解析の結果	67
3.2.1 SAICAS による塗膜面の切削	67
3.2.2 FT-IR-ATR スペクトル測定	68
3.2.3 SAICAS 線図 (F <sub>H-d</sub> ) と FT-IR-ATR スペクトルによる侵食深さの評価	68
4. 考察	70
4.1 活性物質の塗膜に対する濃度影響	70
4.2 活性物質の塗膜に対する環境温度の影響	71
4.3 活性物質のマトリックス樹脂への反応	71
5. まとめ	72
謝辞	72
参考文献	72

## 1. まえがき

船舶のバラスト水および沈殿物の規制および管理のための国際条約<sup>[1]</sup> (International Convention for the control and management of Ships' Ballast Water and Sediments, 2004, 以下 BWM 条約と記す) では, バラスト水中の生物を殺滅する活性物質 (次亜塩素酸ナトリウム, 電解塩素, オゾン等) を使用するバラスト水処理装置 (Ballast Water Management Systems, 以下 BWMS と記す)<sup>[2]</sup> は, 承認手順である第 9 号ガイドライン (G9) に従い審査される<sup>[1]</sup>. BWMS は, G9 の“環境面”, “船体および船員への安全性”に関する評価に基づき, 国際海事機関 (International Maritime Organization: IMO) の科学者専門作業部会 (Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection – Ballast Water Working Group: GESAMP-BWWG) による, 審査・勧告後, IMO の MEPC (Marine Environmental Protection Committee: 海洋環境保護委員会) にて承認される. 船体安全性は, MEPC にて審議されている GESAMP の腐食試験に関する勧告 (GESAMP Methodology) に基づき評価され, バラストタンク鋼材および塗料の影響試験等の結果を含む<sup>[3,4,5]</sup>.

その一方では, IMO の塗装基準<sup>[6]</sup> (Performance Standards for Protective Coatings, 以下 PSPC と記す) は, 2008 年 7 月 1 日以降の建造契約船から適用されており, 我が国では, すでに PSPC の適用実績を有するバラストタンク用エポキシ樹脂系塗料が上市されている. PSPC は, バラストタンク塗装に関する詳細な基準を導入しており, 塗装設備や施工に強く関連する, 我が国造船所, 船主, 塗料メーカー等の業界団体に対して大きな影響を与えている. 2015 年 5 月現在で, BWM 条約への批准国は 44 カ国, 締約国の商船船腹量は 32.86% となっており<sup>[7]</sup>, BWM 条約の発効 (BWM 条約の発効要件は, 批准国 30 カ国以上かつ締約国の占める船腹量が, 世界の商船船腹量の 35% 以上) が近づいている. BWM 条約の発効が近づく中で, BWMS の活性物質が PSPC に適合するバラストタンク塗装へ及ぼす影響については, 未だ不明な点が多く, BWMS の活性物質によるバラストタンク塗装への影響を明らかにする必要がある. 筆者らは, 活性物質によるバラストタンク塗装への影響について, 塗膜強度 (ドリーリー剥離試験), 塗膜のインピーダンス測定 ( $\tan \delta$ ), 塗膜表面の分光分析の予備的な試験より, 活性物質は, バラストタンク塗装の塗膜の本質的な保護機能を失わず, 塗膜内部は十分な防食性能を有する結果を得た<sup>[8,9]</sup>. しかしながら, 塗膜表面では白化現象および塗膜光沢の失活等, その影響評価は未知であった. そこで本研究では,

活性物質のバラストタンク塗装への影響について、塗膜への侵食影響について特化し、それらの影響評価手法を確立すると共に、バラストタンク塗装への影響評価を国際的に議論する際に、将来的に必要となる基礎的資料の蓄積を行った。

## 2. 活性物質のバラストタンク塗装への影響評価

### 2.1 バラスト水処理活性物質による暴露試験

BWMS に広く採用されている、オゾン ( $O_3$ ) および次亜塩素酸ナトリウム ( $NaClO$ ) を浸漬試験に供した。対照試験は、人工海水 (金属腐食試験用, アクアマリン, 八洲薬品) の浸漬とした。また未処理の試験片は室温にて実験室に静置した。試験水の温度は  $35^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$  にて管理し、活性物質は人工海水中に溶存させた。 $O_3$  については、発生装置 (Z-5WH, ウインテック株式会社, 設定値 5ppm) から試験水槽 (100L) に 8 時間/日の運転で 4 ヶ月間供給した。塩素については、 $NaClO$  (和光純薬, 設定値 15ppm : 全塩素換算量) を密閉容器 (2L セパラブルフラスコに試験片 1 枚浸漬) に投与し所定の濃度に調製した。試験水は 10 日後に全量を交換し、 $NaClO$  の浸漬試験では、浸漬初期から 1 ヶ月間は、塩素濃度の測定値および濃度減少を検証するため 2 日に 1 回の間隔で試験水を交換することとし、その後は、試験水の交換後と中間 (5 日後) に  $NaClO$  を投与する間隔とした。浸漬試験に用いた試験装置を図 1 に示す。試験水の水温, pH (横河電機 PH71, HORIBA U-50Multimeter), 塩分濃度 (アタゴ MASTER-S/Mill $\alpha$  屈折率計) および活性物質の濃度 ( $O_3$ -2Z 濃度計 笠原理化学工業, 全塩素濃度および遊離塩素濃度計 TACMNA Chlorine Tester DCT-01HACH 製) を定期的に測定した。試験中の保温と水槽の水の蒸発を防ぐためにビニール袋で水槽を覆い、水槽側面及び上面にも断熱材 (発泡スチロール) を取り付けした。浸漬暴露期間における  $O_3$  水槽内の計測項目,  $NaClO$  密閉容器浸漬水槽の温度および容器内全塩素濃度, 対照区水槽内温度の経時変化を図 2 に示す。なお図 2-3 では、ヒーター不具合により所定温度を維持出来ない期間が見られた。



図 1-1  $O_3$  暴露試験装置 (左), および暴露水槽 (右) の外観



図 1-2  $NaClO$  暴露容器 (左) および対照区 (人工海水) 暴露水槽の外観

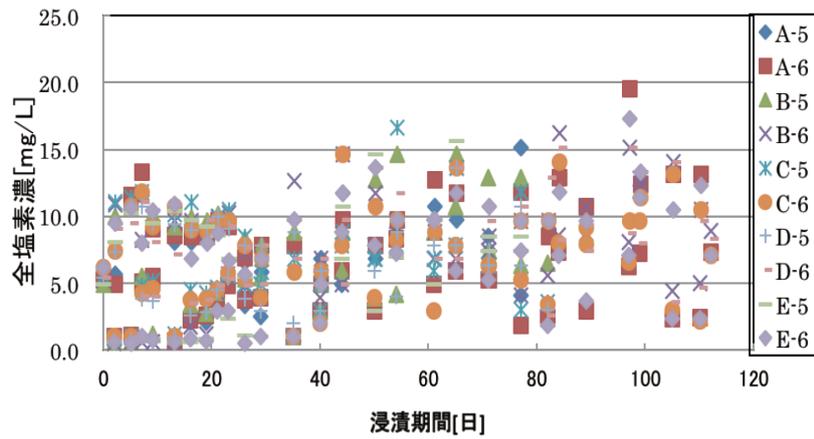


図 2-1 密閉用器内の全塩素濃度の経時変化

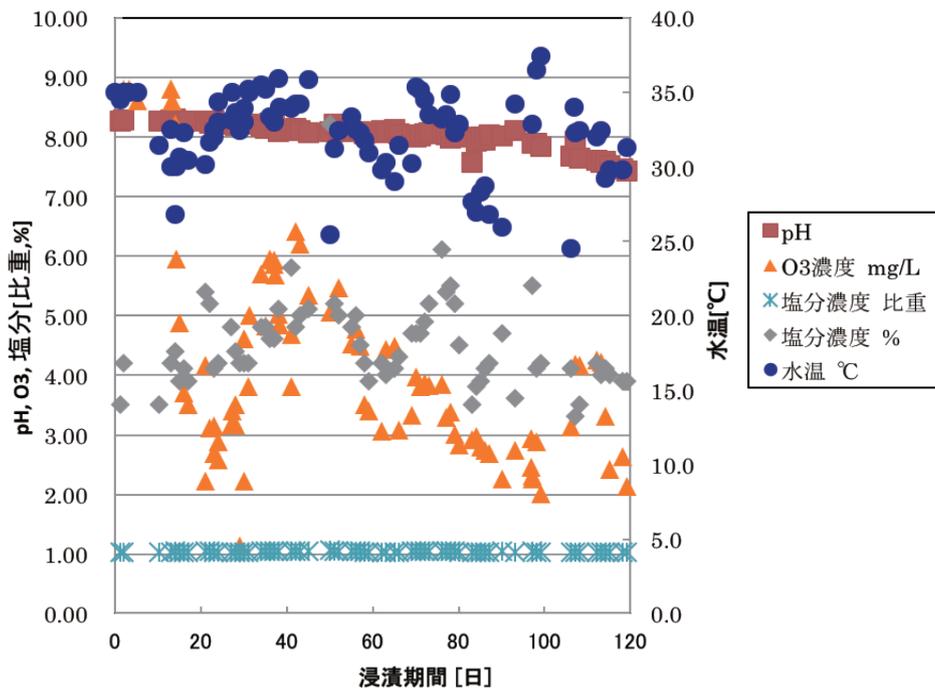


図 2-2 O<sub>3</sub> 暴露水槽内の計測項目の経時変化

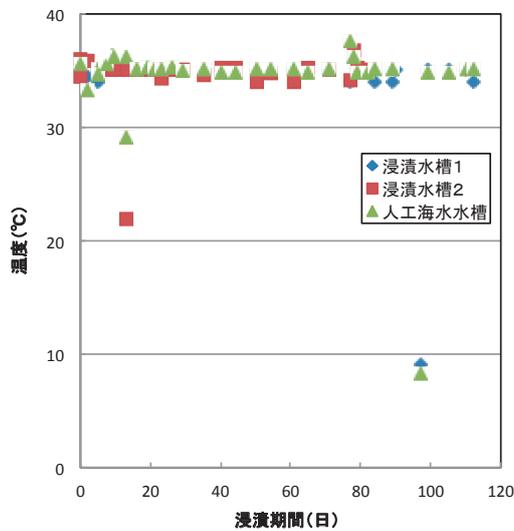


図 2-3 密閉容器浸漬水槽および対照区浸漬水槽の温度の経時変化

## 2.2 供試試験片

本調査研究に供した試験片は、活性物質による塗膜侵食深さを評価する目的に特化し、PSPC 合格品（または相当品）のエポキシ樹脂系塗料 A, B, C, D, E の5種類を塗布した。試験片の前処理は、サンドブラスト (Sa2.5) とし、試験片の縁およびバリを研磨処理した。塗膜厚さは、 $320\mu\text{m}\pm 30\mu\text{m}$  (目標値) で両面塗装にて塗装、シOPPプライマーなしでの塗り回数は、 $160\mu\text{m}$  (目標値)  $\times 2$  回で実施し、1コート/日とした。塗装後は、7日間乾燥させた (温度  $23^\circ\text{C}$ , 50% humid)。塗布試験片の表面粗度 (各計測間隔:  $2.5\text{mm}\times$  全計測長  $12.5\text{mm}$ , 各  $2.5\text{mm}$  の5点を、レーザーまたは接触式計測) を測定し、試験面の粗さによる表面分析への影響を考慮した。塗膜厚さは、電磁膜厚計 (Kett Coating Thickness Tester LE-300C) で測定し、試験面および裏面の全点を平均した。試験片の大きさおよび形状を図3に、試験片の番号、試験条件および塗膜平均厚さの内訳を表1にそれぞれ示す。供試試験片の膜厚さはほぼ目標値となっていた。

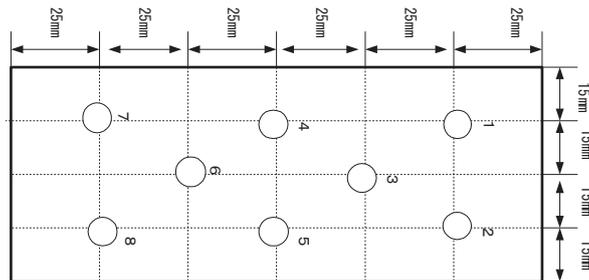


図3 供試試験片の寸法および塗装膜厚計測位置 (各位置は3点の平均値として記録)

表1 供試試験片および塗装膜厚測定結果

塗料/ 試験片番号	試験条件	A		B		C		D		E	
		表	裏	表	裏	表	裏	表	裏	表	裏
		[ $\mu\text{m}$ ]		[ $\mu\text{m}$ ]		[ $\mu\text{m}$ ]		[ $\mu\text{m}$ ]		[ $\mu\text{m}$ ]	
2	未処理	314	379	355	386	337	330	318	365	312	388
3	O3-3ヶ月	335	370	324	432	331	352	357	373	318	330
4	O3-4ヶ月	303	364	327	346	333	330	308	351	324	390
5	NaClO-3ヶ月	342	352	328	339	338	353	318	358	330	355
6	NaClO-4ヶ月	354	415	360	370	350	366	341	319	333	320
7	人工海水-3ヶ月	327	372	330	337	320	352	336	349	332	360
8	人工海水-4ヶ月	339	370	322	358	310	308	325	352	347	379

## 2.3 活性物質の塗膜への侵食深さの評価

活性物質によるバラストタンク塗膜への影響は、塗膜厚さ方向へのエポキシ樹脂の分光分析により評価した。暴露期間終了後の試験片は、精密切削装置 (Struers Secotom-10, 丸本ストルアス株式会社, 切削速度:  $0.1\text{mm}/\text{sec}$ ., 切削刃回転数:  $3300\text{rpm}$ ) を用いて、試験片の中心部を  $5\text{cm}\times 5\text{cm}$  に切削し前処理に供した。前処理は、精密斜め切削を用いた。斜め切削は、高分子材料の高分解能分析や薄膜等の組成分析を行う際に、分析対象層を分析機器の空間分解能以上に拡大させる手法である。深さ方向の分析前処理として、マイクロームによる切りだし、研磨などの方法が用いられている<sup>[10, 11]</sup>。しかし、数十マイクロンに亘る樹脂層の観察面に対しては、その手法では観察面を垂直に切削するために、観察面の圧縮や破壊を生じる可能性があり、観察面の深度方向への分析を細かく設定することが困難となる。そこで、精密に斜め切削することができれば、観察面を任意に拡大することができ、前述の懸念を解消でき容易に分光分析ができると考えた。検討の結果、SAICAS (Surface and Interfacial Cutting Analysis System, ダイプラ・ウインテス株式会社) 装置が目的の切削ができるために、本装置を適用した。SAICASは、試料表面からの切削速度 (水平/垂直) を  $\mu\text{m}/\text{sec}$  で設定できるため、分析する目的層を任意の倍率へ拡大させ、暴露試験後の塗膜表層から内部までの活性物質の侵食状態を追跡する前処理として利用できる<sup>[12, 13, 14]</sup>。また

SAICAS 切削は、試料表面から内部を連続的に切り込み、一定加重を保持した状態で、切削深さ（垂直変位  $d$ ）、切削方向の水平力（ $F_H$ ）および垂直力（ $F_V$ ）を測定できる。この  $F_H$  および  $d$  は、切り込み初期段階での、未処理および暴露試験片の切削パターンを比較することにより、活性物質の侵食深さも評価できると考えた。

フーリエ変換赤外分光光度計（Fourier Transform Infrared Spectrometer: FT-IR）は、有機化合物の構造解析を行う上で重要な分光分析法であり、バルク分析<sup>[15]</sup>、表面分析<sup>[16]</sup>、微小部分分析<sup>[17]</sup>など幅広く活用されている。今回、固体の表面分析に最も頻繁に利用される、ATR（Attenuated Total Reflection：減衰全反射）法を用いた FT-IR-ATR 分析法を、SAICAS の塗膜切削面に適用し、深度方向へのスペクトル解析に適用した。マトリックス樹脂は、エポキシ樹脂である。例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、図 4 に示すビスフェノール A とエピクロロヒドリンの反応より得られる。ビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、 $1605\text{cm}^{-1}$ 、 $1580\text{cm}^{-1}$ 、 $1510\text{cm}^{-1}$  にベンゼン環由来の炭素—炭素二重結合（ $\text{C}=\text{C}$ ）の伸縮振動を、 $1250\text{cm}^{-1}$  にフェノール性水酸基由来の炭素—酸素結合（ $\text{C}-\text{O}$ ）の伸縮振動の吸収を持つ<sup>[18]</sup>。塗膜の切削深さにおける、IR スペクトルの減衰や消失などから、活性物質の塗膜への侵食深さの評価を検証した。その概念を図 5 に示す。SAICAS および FT-IR-ATR 分析の測定条件は、以下の通りである。

#### (1) SAICAS (DN-EX-20GS) による精密斜め切削条件

- ・ 測定モード 定速度モード（刃物を一定速度で水平、垂直方向へ動かし、切削、剥離を行うモード）
- ・ 切削速度 水平速度： $10\mu\text{m}/\text{sec}$ 、垂直速度： $0.1\mu\text{m}/\text{sec}$ 、切削深度： $100\mu\text{m}$ （切削温度は室温）
- ・ 切刃 ダイヤモンド切刃 幅  $1.0\text{mm}$ 、スクイ  $10^\circ$ 、ニゲ  $10^\circ$ （但し、サイドカッターによるサイドカットを実施（両サイドの引き裂き力を防ぐため））

#### (2) FT-IR-ATR（サーモフィッシャーサイエンティフィック社 iN10MX）測定条件

- ・ ATR プローブ Ge-ATR 使用
- ・ 波長仕様 範囲： $675\sim 4000\text{cm}^{-1}$  分解能： $4\text{cm}^{-1}$  積算回数：64 回
- ・ 測定方法 SAICAS 切削面を素直方向に  $10\mu\text{m}$ （水平方向に換算して  $1000\mu\text{m}$ ）ごとに測定
- ・ 測定温度 室温

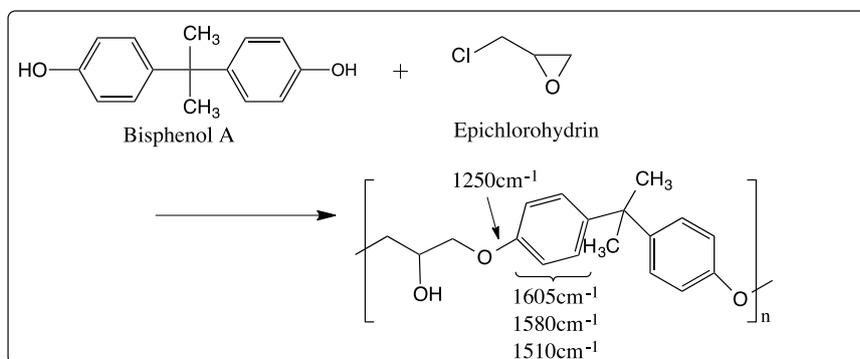


図 4 エポキシ樹脂の合成スキームおよび IR 吸収スペクトルデータ



図 5 SAICAS 精密切断および FT-IR-ATR 測定面について

### 3. 実験結果

#### 3.1 試験片の外観変化

試験前および暴露試験後の試験面の表面状態を図6に示す。試験片の重量変化および膜厚さの変化は、3ヶ月および4ヶ月暴露試験片において、O<sub>3</sub>、NaClO および人工海水中ではほとんど見られなかったが、塗膜光沢の失活および白化が人工海水を除く全ての試験片で見られた。

	試験面							
	試験前	3ヶ月			試験前	4ヶ月		
		オゾン	次亜塩素酸	人工海水		オゾン	次亜塩素酸	人工海水
A								
B								
C								
D								
E								

図6 試験前および活性物質暴露後の試験片の表面観察結果

#### 3.2 SAICAS および FT-IR-ATR スペクトル解析の結果

##### 3.2.1 SAICAS による塗膜面の切削

SAICAS による塗膜の切削面の例を図7に示す。SAICAS による切削方向は、図の上部から下部（画像の矢印方向）である。従って、画像上部が塗膜の表層部を、下部が塗膜深層部を示す。切削による塗膜の引き裂き力を防ぐために、サイドカットを2箇所施した。切削刃の進行に伴い、顔料またはフレーク状のフィラーや、それらが脱落した痕跡が観察された。また、塗膜表層部と内部において、樹脂の色調変化も観察された。SAICAS 切削中は、装置に付属の光学顕微鏡を通して切削工程を逐次モニターしており、切削異常がないことを確認した。次

に、切削時に得られる付加的情報として、SICAS 線図 ( $F_H$ - $d$ ) がある。得られた線図の例として、試験片 A の人工海水および  $\text{NaClO}$  の 4 ヶ月暴露試験のグラフを図 8 に示す。線図の線形近似を行い、プロット中に傾きおよび相関係数を示した。縦軸は  $F_H$  を、横軸は切削深さ  $d$  を示す。予備的実験では、切削深さの  $50\mu\text{m}$  までと、それよりも深い  $100\mu\text{m}$  (装置の切削条件) までをそれぞれのプロットで比較した。  $30\mu\text{m}$  よりプロットの傾きがほぼ同じであったが、安全を見越して塗膜への影響深さの上限を  $50\mu\text{m}$  と設定した。

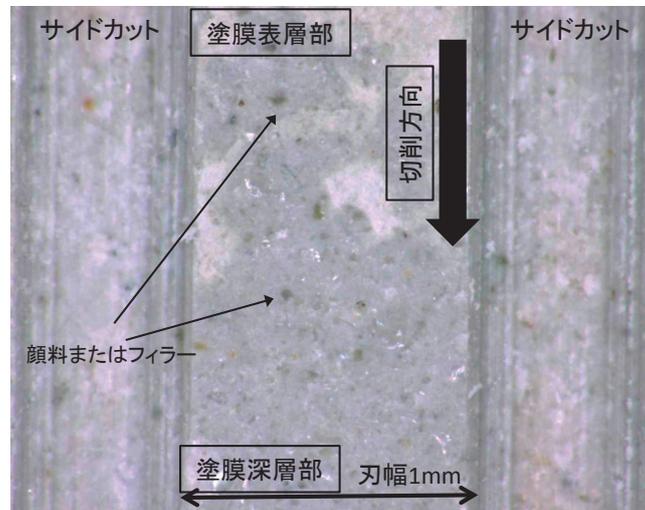


図 7 試験片 A の SAICAS 切削面の光学顕微鏡の画像

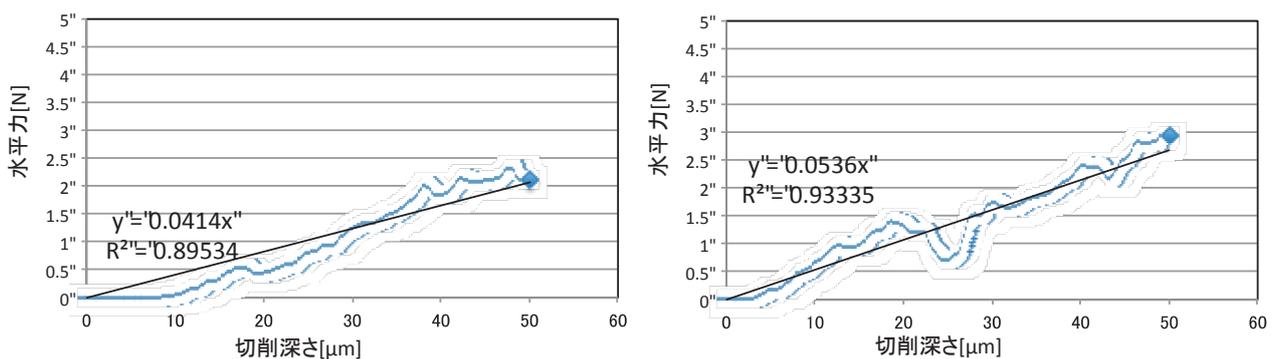


図 8 4 ヶ月浸漬後の人工海水 (左) および  $\text{NaClO}$  (右) の  $F_H$ - $d$  線図

### 3.2.2 FT-IR-ATR スペクトル測定

IR スペクトルの一例として、試験片 A の 4 ヶ月浸漬後の  $\text{NaClO}$ 、 $\text{O}_3$  および人工海水のスペクトルを図 9 に示す。図中で縦軸は吸光度を、横軸は波数を示し、塗膜の深さ方向に対して、表層から  $10\mu\text{m}$  毎に  $50\mu\text{m}$  まで測定した IR スペクトルを示す。  $10\mu\text{m}$  よりも小さい分解能では、塗膜の表面粗さや、顔料およびフィラーによるスペクトルへの影響があるため、切削面の測定深さを  $10\mu\text{m}$  毎とした。  $\text{O}_3$  および  $\text{NaClO}$  の暴露試験片では、特に表層では、  $1722\text{cm}^{-1}$  付近に幅広いピークが、  $1478\text{cm}^{-1}$  付近に新しいピークが出現し、  $1508\text{cm}^{-1}$  のピークが減少していることがわかる。  $\text{NaClO}$  暴露では、  $1245\text{cm}^{-1}$  のピークは若干幅広くなり、ベンゼン環上の炭素-酸素結合に影響を受けた可能性がある。また  $\text{O}_3$  では、  $1508\text{cm}^{-1}$  のピークも表層では大きく減衰しており、カルボニル誘導体またはケトン体が樹脂骨格中に形成している可能性もある。一方対照区の場合は、IR スペクトルは深さ方向に関係無く、スペクトル形状は一定であった。

### 3.2.3 SAICAS 線図 ( $F_H$ - $d$ ) と FT-IR-ATR スペクトルによる侵食深さの評価

塗膜が何らかの侵食を受けた場合、  $F_H$  が小さくなると仮定し、  $F_H$ - $d$  の線形近似による直線の傾きを比較することで、侵食深さを検証した。塗膜表面の粗さの影響を排除するために、塗膜表面から  $2\mu\text{m}$  までの  $F_H$  を排除し、切削深さ  $2$ - $10\mu\text{m}$  と、  $10$ - $50\mu\text{m}$  の 2 領域に分けて傾きを調べた。例として、A の暴露 4 ヶ月および未処理の傾き

を比較した。その結果を図10に示す。人工海水と比較して活性物質暴露の傾きは、表層から10 $\mu\text{m}$ において小さく、塗膜内部では同程度の値を示すなど有意な結果となった。なお、未処理および人工海水の場合では、塗膜内部の傾きが小さくなっている。これは、塗膜に含まれる顔料やフィラーによりSAICAS切削に影響を及ぼし、 $F_H$ にばらつきが生じたためと考えられる。また、本検討は試験片のN数が少ないことや、複合材料である不均一塗膜であるため、直線の傾きを正しく評価できない場合があった。従ってSAICASは、FT-IR-ATR分析の高精度分析前処理とし、次のFT-IR-ATR分析結果により侵食深さを評価した。例として、図10で解析したAの切削面について、IRスペクトルの波数である、1245 $\text{cm}^{-1}$ 、1478 $\text{cm}^{-1}$ 、1508 $\text{cm}^{-1}$ および1722 $\text{cm}^{-1}$ から、それぞれの吸光度比(①:1245 $\text{cm}^{-1}$ /1508 $\text{cm}^{-1}$ 、②:1478 $\text{cm}^{-1}$ /1508 $\text{cm}^{-1}$ 、③:1722 $\text{cm}^{-1}$ /1508 $\text{cm}^{-1}$ )を、切削深さ方向に調べた。これらの吸光度比の増加および減少は、樹脂骨格中の官能基の増大や減少を示しており、活性物質により樹脂骨格に影響を及ぼしたことを示す。なお、1508 $\text{cm}^{-1}$ のピークは、ピークが鋭くかつ、強度も大きい芳香環に明確に帰属できることから、吸光度比を求める際の分母とした。その結果を図11に示す。表層から10 $\mu\text{m}$ の深さでは、吸光度比①、②および③の全てが減少した。①および②は、10 $\mu\text{m}$ 以深でほぼ一定となった。一方、人工海水および未処理試験片では、表層および塗膜内部のIRスペクトルは変わらなかった。これらの吸光度比からの解析結果より、塗膜表層から内部にかけて、1722 $\text{cm}^{-1}$ :カルボニル基(C=O):ピーク検出が減少し消滅、1478 $\text{cm}^{-1}$ :脂肪族メチレン基(-CH<sub>2</sub>-):ピーク強度が減少し一定、1245 $\text{cm}^{-1}$ :フェノール性OH(C-OH):ピーク強度が減少し一定、となること分かる。図4に示すビスフェノールA骨格中において、エーテル結合部分が解離しカルボニル誘導体が生成している可能性がある。これらの官能基の減少は、活性物質による樹脂骨格への影響を示していると考えられ、この結果から活性物質の塗膜への侵食深さは、10 $\mu\text{m}$ 程度と評価した。同様に他の試験片を調べた結果、活性物質の暴露4ヶ月後の塗膜への侵食深さは、何れの試験片も表層から10 $\mu\text{m}$ の範囲であった。

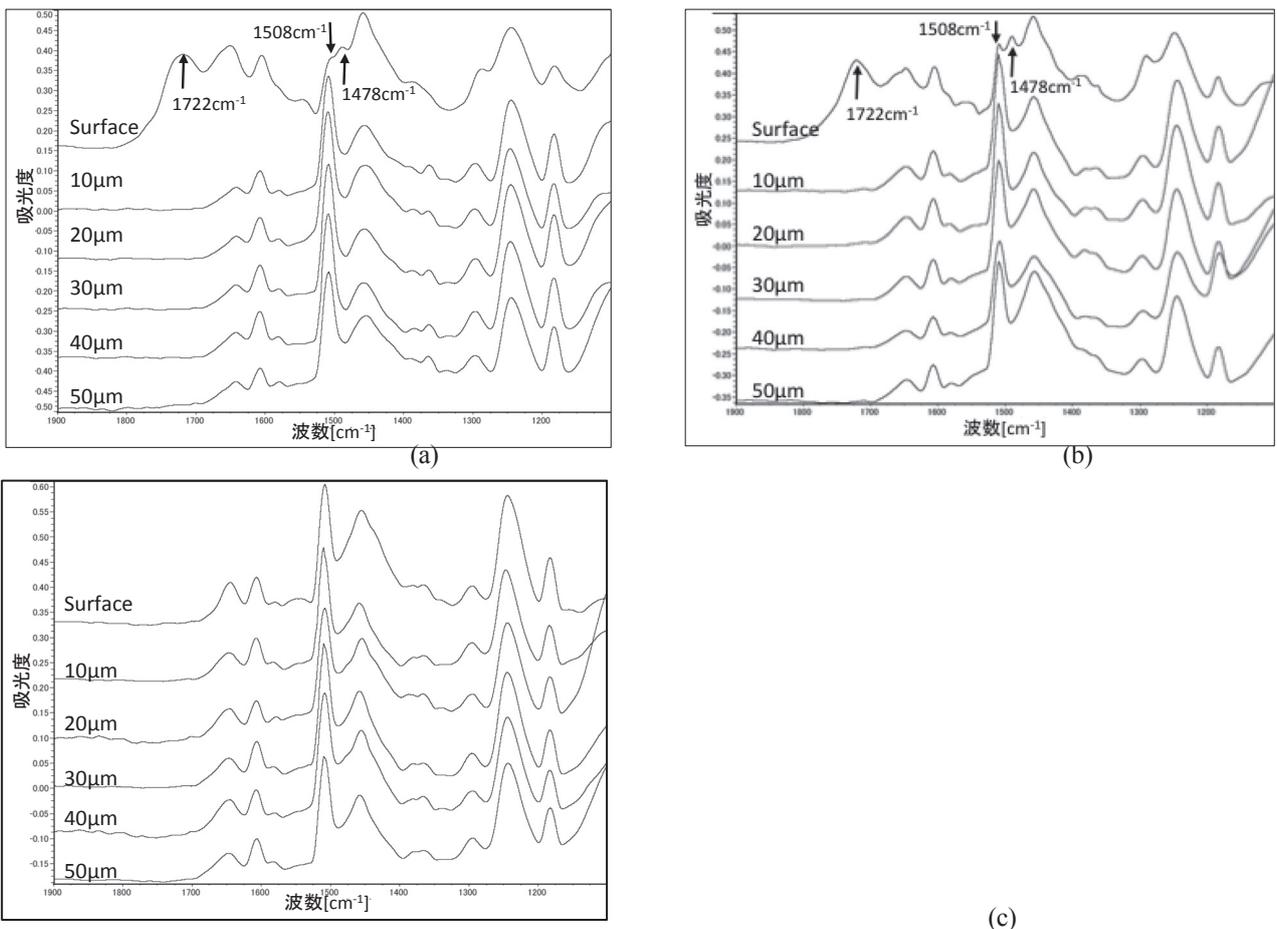


図9 4ヶ月浸漬後の試験区((a):NaClO, (b):O<sub>3</sub>)および対照区(c)のFT-IR-ATRスペクトル

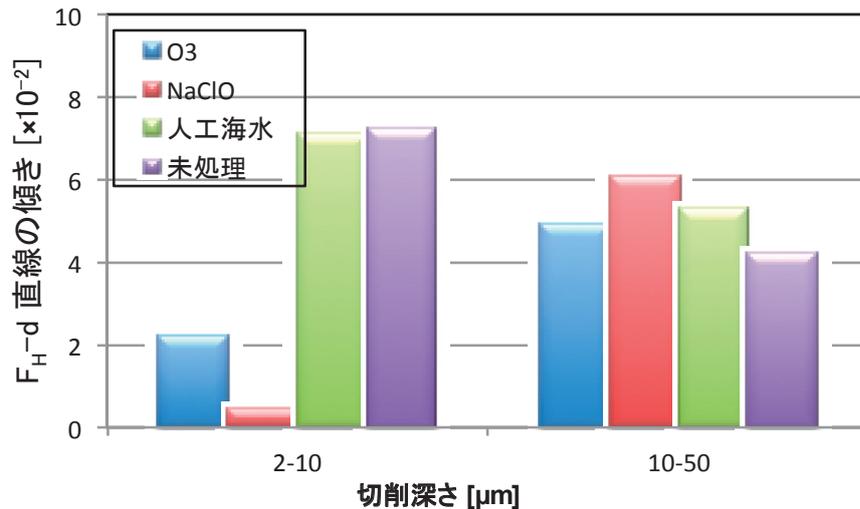


図10 Aの活性物質、人工海水暴露4ヶ月後および未処理での $F_H$ -d線からの傾きと切削深さについて

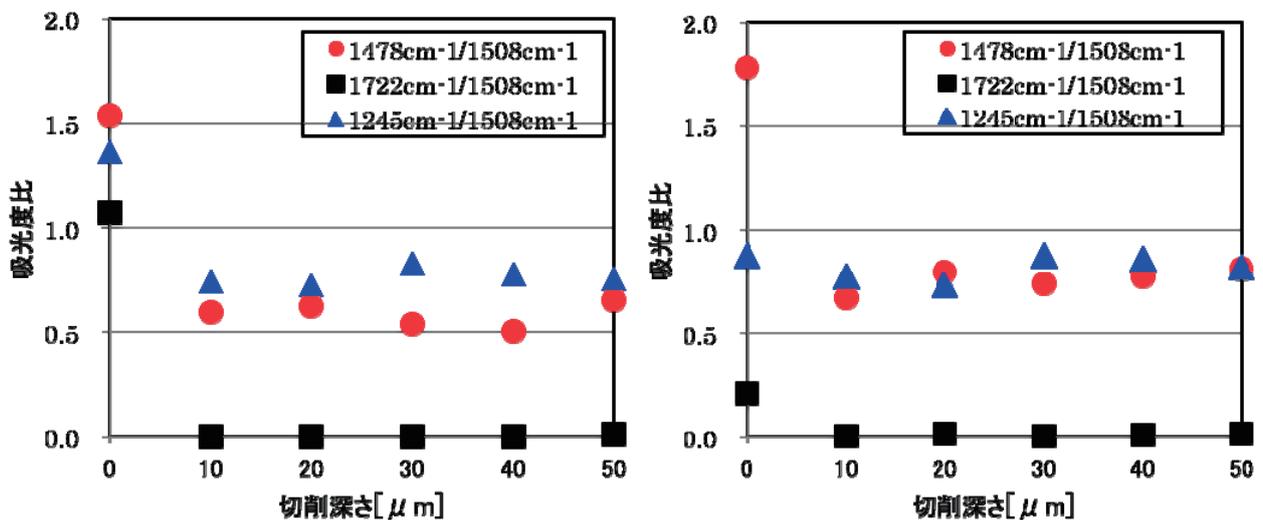


図11 NaClO 暴露 (左) および O<sub>3</sub> 暴露 (右) での切削深さ方向での吸光度比

#### 4. 考察

##### 4.1 活性物質の塗膜に対する濃度影響

O<sub>3</sub> 濃度の影響を調べるため、浸漬水槽内の O<sub>3</sub> 濃度減衰を調査した。浸漬水槽から試験水をビーカーに 2L 採取し、ビーカーを実験棟内 (室温 7°C~10°C) に静置し、その経時変化を測定した。濃度変化は、ほぼ 1 日後も 5ppm を維持しており、試験片は人工海水中で、常に 5ppm の O<sub>3</sub> 環境下で暴露されていると考えられる。O<sub>3</sub> の半減期は、一般に数秒である<sup>[19]</sup>が、本調査では 24 時間後もほとんど濃度が低下しなかった。これは、実際に殺滅処理をするバラスト水と比較して、供試水は濾過人工海水であること、本試験条件は生物を殺滅処理せず薬剤を投与した実験条件であること、さらには DOM (Dissolved Organic Matter) 量および COD (Chemical Oxygen Demand) が低いため、O<sub>3</sub> の分解が少なかったこと、が原因と考えられる。本研究での暴露期間は 4 ヶ月 (2880 時間) であるが、この暴露時間は、BWMS の運転時間を 1 日 8 時間、1 ヶ月に 2 航海のオペレーションを 1 年と仮定すれば、 $8 \times 2 \times 12 = 112$  時間となり、15 年に相当する。従って本調査では、上記仮定の条件では、4 ヶ月の浸漬試験は 15 年相当の暴露期間をバラストタンク塗膜に与えていたことになる。ただし、活性物質の影響を正しく評価するには、実船の BWMS でのバラスト水中の O<sub>3</sub> 濃度や海水性状等、バラストタンク内の実態環境を調査し考慮する必要がある。

ある。次に NaClO の濃度減衰について調べた。まず試験片無しの密閉用器内で塩素濃度の減衰について、人工海水に 0.2ml (全塩素 15mg/L に相当) の NaClO を添加した場合、投与直後から 5 日後の塩素濃度の変化を調べた。その結果、遊離塩素が 0.46mg/L/日、全塩素が 0.76mg/L/日の割合で減少した。次に、試験片を入れた状態での塩素の減少率について調べた。塩素の減少率は、密閉容器への NaClO の投与直後の塩素濃度を  $C_0$ 、 $t$  日後の塩素濃度を  $C_t$  とすると、 $1/t$  日の塩素濃度減少率  $a_{1/t}$  は(1)式で示される。

$$a_{1/t} = \frac{C_t - C_0}{t} \quad (1)$$

(1)式より、塗装試験板を入れた密閉容器中では、全塩素濃度が 1.46mg/L/日～1.92mg/L/日の割合で減少することが見積もられ、試験片無しのおよそ 2.5 倍の減少速度であった。以上のことから、活性物質の濃度要因により、バラストタンク塗装への影響が大きく異なると考えられる。GESAMP Methodology の腐食試験に記載されている、“活性物質による処理水”によれば、本試験は活性物質が高濃度で存在する“Worst Case (活性が大きい)”での供試水と考えられる。実態のバラストタンク内では、活性物質濃度が十分低下 (活性が小さい) しているバラスト水や、さらに、試験水交換のサイクルおよび浸漬期間の長短などの時間影響が、実態でのバラスト-デバラスト頻度のどの程度に相当するのかが決めることが難しい。このため、バラスト水処理を伴うバラストタンクの実態に合わせて、活性物質のバラストタンク塗膜への影響を十分に考慮すべきである。

#### 4.2 活性物質の塗膜に対する環境温度の影響

腐食試験は温度からの影響因子も含む。反応速度  $k$  の温度依存性は、Arrhenius 式の(2)式から考えた<sup>[20]</sup>。

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (A: \text{頻度因子}, E_a: \text{活性化エネルギー}, R: \text{気体定数}, T: \text{絶対温度}[K]) \quad (2)$$

ここで、水温  $T_1$  の反応速度  $k_1$  および  $T_2$  の反応速度  $k_2$  (但し、 $T_1 < T_2$ ) での反応速度比( $k_1/k_2$ )をとると、(3)式となる。

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a \cdot \Delta T}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (3)$$

活性物質の  $E_a$  値が未知であるため、文献値を用いて反応速度比を見積もった。NaClO の場合、Mycobacterium spp.(pH7)や、Bacillus subtilis spore (pH 6)の殺菌について、一次不活化速度定数は Arrhenius 型の温度依存性に従い、 $E_a$  値はおおよそ 80 kJ/mol と概算されている<sup>[21, 22, 23]</sup>。O<sub>3</sub> の場合、MTBE (Methyl *tert*-butyl Ether) の酸化反応や、芳香環を基本骨格とする医薬品中間体の促進酸化反応から、 $E_a$  値はおおよそ 60-70kJ/mol と見積もられている<sup>[24, 25]</sup>。そこで、夏季でのバラスト海水温を 40°C とし<sup>[26]</sup>、本実験での設定温度および室温 25°C のそれぞれの温度差について見積もった。反応系は異なるが  $E_a$  の文献値を用いて、(a) $\Delta T=5^\circ\text{C}$  ( $T_2=40^\circ\text{C}$ ,  $T_1=35^\circ\text{C}$ ), (b) $\Delta T=10^\circ\text{C}$  ( $T_2=35^\circ\text{C}$ ,  $T_1=25^\circ\text{C}$ ), (c) $\Delta T=15^\circ\text{C}$  ( $T_2=40^\circ\text{C}$ ,  $T_1=25^\circ\text{C}$ )、の反応速度比を計算した。その結果、(a)では 1.5-1.6 倍、(b)では 2.3-2.9 倍、(c)では 3.5-4.7 倍となった。反応速度定数の温度依存性が非常に強いいため、活性物質の塗膜への侵食深さは、暴露環境の設定温度に大きく依存することから、影響評価には注意を要する。

#### 4.3 活性物質のマトリックス樹脂への反応

用いた活性物質の反応は、図 12 に示す一般的な有機化学反応として知られている<sup>[27]</sup>。何れの反応でも酸塩化物、エステル化合物、およびカルボニル化合物を形成する。活性物質のバラストタンク塗料であるエポキシ樹脂

への影響において、本手法は、芳香環およびエポキシ樹脂の IR スペクトルを基に侵食深さを評価するものである。このとき、反応に係わる IR スペクトルからの帰属において、SAICAS 切削面からも明らかなように、塗膜の内的な要因、すなわち有機顔料が大きな障害となる。有機顔料は、芳香環の骨格を有するものもあり、本試験塗料に含まれる顔量の構造および性状についても未知である。従って、この障害を排除するためには、“クリアな塗膜”、すなわち有機顔料を含まない均一な塗膜（エポキシ樹脂）を用いた暴露試験を行い、IR スペクトルを確認することが必要である。この方法により、活性物質との反応により新たに生じる、水酸基 (-OH)、カルボニル基 (C=O)、エステル基 (-O-) のピークが、マトリックス樹脂骨格または顔料由来なのかを区別して帰属できる。よって本手法を適用し、さらに精度の高い定量的な侵食深さが評価できるであろう<sup>[28]</sup>。

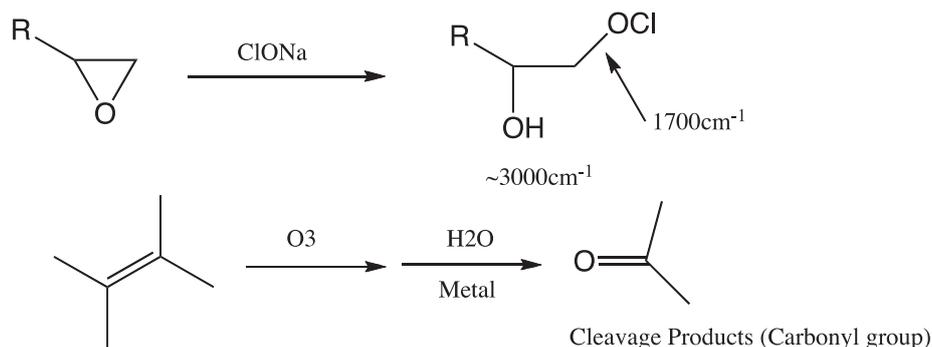


図 12 NaClO および O<sub>3</sub> の有機化学的反応

## 5. まとめ

本研究は、SAICAS 精密斜め切削からの F<sub>H</sub>-d 線図、および切削面からの高精度 FT-IR-ATR 分析の両方を解析する評価手法から、活性物質の影響が塗膜のどの程度の深さまで化学的に侵食しているかを高精度で示すことができた。この評価により求めた侵食深さは、活性物質（NaClO：全塩素換算で 15ppm 相当、O<sub>3</sub>：5ppm 相当）の浸漬暴露期間 4 ヶ月、水温 35℃の条件では、表層から 10μm の範囲であった。以上の結果より、現行の G9 承認スキームや一般的な腐食試験方法と比較して、本研究の評価手法は、塗膜の深さ方向への活性物質による影響を新しく導入した点で大きな意義がある<sup>[29]</sup>。今後の課題としては、実験室レベルでの実船の 15 年運航に相当する環境の再現方法や設定方法が不明であり、そのため塗膜の合否判定をどのように行うかを含めた検討が必要であろう。

## 謝辞

本研究は日本財団の助成事業「船舶関係諸基準に関する調査研究」の一環として、(一財)日本船舶技術研究協会の「タンカー・バルカー等の構造に係わる基準整備に関する調査研究」プロジェクトにおいて実施された。SAICAS に関する試料調製および解析については、ダイプラウインテス株式会社 西山逸雄氏および江勁氏に、FT-IR-ATR 測定および解析については、中国塗料株式会社 本間瑞穂氏により多大なご協力を頂いた。ここに感謝の意を表する。

## 参考文献

- 1) International Convention for the Control and Management of Ship's Ballast Water and Sediment, 2004, IMO.
- 2) Endresen, Ø., Behrens, H.L., Brynstad, S., Andersen, A.B., & Skjong, R., 2004, Challenges in global ballast water management, Marine Pollution Bulletin, 48, pp. 615-623.

- 3) PROCEDURE FOR APPROVAL OF BALLAST WATER MANAGEMENT SYSTEMS THAT MAKE USE OF ACTIVE SUBSTANCES (G9), MEPC 53/24/Add.1, ANNEX 4, RESOLUTION MEPC.126 (53), IMO.
- 4) R. Albert, R. Everett, J. Lishman, and D. Smith, 2010, Availability and Efficacy of Ballast Water Treatment Technology: Background and Issue Paper, Prepared to Assist the Science Advisory Board Review of the Availability and Efficacy of Ballast Water Treatment Technology, Section 4. 3. G9 Papers and Other Information, Washington, D. C.
- 5) Lloyd's Register, 2010, Ballast water treatment technology: current status, London. February.
- 6) Performance Standards for Protection Coatings for Dedicated Seawater Ballast Tanks in All Types of Ships and Double-side Skin Spaces of Bulk Carriers, Appendix 1, Annex 1, MSC 82/24/Add.1, IMO.
- 7) 批准の状況は, <http://www.imo.org/OurWork/Environment/BallastWaterManagement/Pages/BWMFAQ.aspx>, [http://www.imo.org/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-for-the-Control-and-Management-of-Ships%27-Ballast-Water-and-Sediments-\(BWM\).aspx](http://www.imo.org/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-for-the-Control-and-Management-of-Ships%27-Ballast-Water-and-Sediments-(BWM).aspx) で参照できる.
- 8) 小島隆志: バラスト水管理条約に関する最新動向-バラスト水処理装置のバラストタンク塗装への影響評価, 日本船舶海洋工学会誌, 第39号 (2011), pp.8-13.
- 9) Ryuji Kojima, Saori Ushijima, Michiaki Ikai, Koichi Ueda, Toshiaki Shibata, Kenji Yamane and Eiichi Muraoka, 2011, Evaluation on Long-Term Impacts for Water Ballast Tank Coating Systems under Active Substances of Ballast Water Management System, Proc. The 9<sup>th</sup> International Symposium on Marine Engineering (ISME 2011), Kobe, C1-4.
- 10) 江崎泰雄, 塗膜劣化評価のための分析技術, J. Jpn. Soc. Color Mater., (2005), 78 (10), pp. 473-479.
- 11) 山本陽一郎, 不二山東雄, 塗料の研究, (1998), No.130, pp. 48-56.
- 12) N. Nagai, H. Okumura, T. Imai, I. Nishiyama, (2003), Depth profile analysis of the photochemical degradation of polycarbonate by infrared spectroscopy, Polym. Degrad. Stab., 81, pp.491-498.
- 13) 西山逸雄, 表面・界面切削法による材料・機械的強度の深さ方向解析, 日本印刷学会, (2005), Vol.42, No.5, pp. 285-289.
- 14) F. Saito, I. Nishiyama and T. Hyodo, (2009), Application of nano-cutting for mechanical characterization of material, Materials Letters, 63, pp. 2257-2259.
- 15) Endresen, Ø., Behrens, H.L., Brynstad, S., Andersen, A.B., & Skjong, R., (2004), Challenges in global ballast water management, Marine Pollution Bulletin, 48, pp. 615-623.
- 16) 岩本令吉, FT-IR-ATR 法による表面分析, (1985), 日本ゴム協会誌, 58 (10), pp. 634-643.
- 17) H. Ishida, A. Ishitani, F. Soeda, Y. Nagasawa, (1990), Industrial applications of FT-IR, in Practical Fourier transform infrared spectroscopy: Industrial and laboratory chemical analysis, John R. Ferraro, Ed. New York: Academic Press Inc., pp. 351-394.
- 18) 財団法人日本塗料検査協会, 塗料用合成樹脂の赤外吸収スペクトル集 (2004).
- 19) Oemcke, D., (1999), The Treatment of Ship's Ballast Water, EcoPorts Monograph Series, No.18 March.
- 20) アトキンス 物理化学 (下) 第4版, 第26章化学反応速度, 東京化学同人.
- 21) 福崎智司, 浦野博水, 高橋和宏, (2009), 次亜塩素酸ナトリウムの洗浄および殺菌作用に及ぼす温度の影響の速度論的研究, 防菌防黴, Vol.37, No.4, pp. 253-262.
- 22) Dantec, C. L., Duguet, J.-P., Montiel, A., Dumoutier, N., Dubrou, S., and Vincent, V., (2002), Chlorine Disinfection of Atypical Mycobacteria Isolated from a Water Distribution System, Appl. Environ. Microbiol., 68, pp.1025-32.
- 23) Sagripanti, J.- L., and Bonifacino, A., (1996), Comparative sporicidal effects of liquid chemical agents, Appl. Environ. Microbiol., 62, pp. 545-551.
- 24) Marc M. Huber, Silvio Canonica, Gun-Young Park, and Urs von Gunten, (2003), Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes, Environ. Sci. Technol., 37 (5), pp. 1016-1024.
- 25) Kun-Chang Huang, , Richard A Couttenye, George E Hoag, (2002), Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE), Chemosphere, 49, 4, pp. 413-420.
- 26) 社団法人 日本造船研究協会, バラストタンクの腐食疲労に関する研究成果報告書 (第220研究部会), 平成8年3月.

- 27) Organic Chemistry 5<sup>th</sup> Edition, Robert Thornton Morrison, (1987), Robert Neilson Boyd, Allyn and Bacon, Inc., pp. 335-337 and pp. 768-769.
- 28) M. Yabe, S. Tagiri and Y. Okamoto, (2006), Analysis of Degradation Process of Organic Coatings in Various Weathering Tests, Research for Coatings, Kansai Paint, No. 146, October, pp. 8-15.
- 29) R. Kojima, M. Ikai, T. Shibata and K. Ueda, (2014), Deterioration of Water Ballast Tank Coating Systems by Active Substances in Ballast Water Management Systems, Jour. Shipping and Ocean Engineering, 4, 9-10, pp. 229-235.