

人工海水中での防汚塗料の銅溶出速度測定法

環境・エネルギー研究領域 *小島隆志、松岡一祥、勝又健一、林 慎也
大阪支所 山根健次、吉田紘二郎、近藤秀行
中国塗料 田辺真一

1. はじめに

防汚塗料 (Antifouling Paint、以下 AF) は、水中で使用される、例えば船舶、プロペラ、漁網等の表面に水生生物の付着を防止する。一般的な溶出型 AF は、塗膜表面からの防汚剤溶出を制御し、塗膜と水の境界面との間で、これらの物質が濃度勾配層を形成することで、より大きな生物付着防止効果が期待される。

防汚塗料から放出される防汚剤の海洋環境への影響を検討するため、多大な責任を持つ多くの認証試験機関に対し、信頼できる試験方法確立の要求が年々高まってきている。なぜなら、環境影響評価を行う上で、海洋環境中への新規及び既存の防汚剤の溶出量は、一つの重要な情報となるからである。そのような中、国際海事機構(IMO)は、国際標準化機構(ISO)に対して、防汚塗料の各種防汚剤の溶出速度測定法の標準化を提案している。また、一方では、米国材料試験協会(ASTM)においても、海水における防汚システムからの溶出速度測定法が標準化されている。防汚塗料からの銅の溶出速度の測定方法として、検討の結果 ASTM-D-6442 が規定されている。

さらに、環境汚染物質と成り得る揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds; VOC)を含む塗料についても、平成 14 年から化学物質排出移動量届出制度(Pollutant Release and Transfer Register; PRTR)で量的管理を義務化されているが、一般的な AF もまた揮発性有機化合物を含んでいる。このような状況を見据え、平成 15 年度から 3 カ年計画で、日本造船研究協会第 802 研究部会「先進的海洋・造船塗装の開発研究」(SR802)を発足し、研究が進められてきた。研究の一例では、現行および新規の防汚塗料の性能評価が挙げ

られる。本報では、SR802 における防汚塗料の性能評価の一環として、ASTM に準拠した新規銅溶出試験装置を用い、銅溶出速度測定法について検討を行ったのでここに報告する。

2. 実験方法

2-1. 従来型 ASTM 銅溶出試験装置

銅溶出速度を測定する方法には、公知のものとして ASTM D 6442-03、や ISO15181-1:2000、15181-2:2000 があり、一般に用いることができる。ASTM D6442 では、銅溶出液をグラファイトファーンラス原子吸光分析(GF-AAS)またはフレーム原子吸光分析(AA)を用いて行うことが規定されている。まず一定の条件で塗料サンプルを塗布・乾燥させたシリンダー状の試験体を 1500ml の人工海水で満たした容器中に浸漬し、60r/min. で 1 時間回転させて人工海水中に銅を溶出させる。その後、人工海水をサンプリングし、硝酸による前処理、固相抽出(Solid Phase Extraction: SPE)処理を経て、銅の定量分析を行う。銅の定量は ppb レベルでの正確な濃度が求められるため、その試験装置、操作手順、分析前処理、および AA 分析方法が厳密に規定されている。



図 1. フレーム型原子吸光(AA)分析装置



図 2. ASTM 用試験体（上方円筒型容器）および溶出測定容器（材質は共に P.C）

銅の溶出速度測定試験に供される試験体は、直径 64mm、高さ 178mmの円筒形で、材質はポリカーボネート(P.C)製である。塗料の塗布面積は 200cm²、膜厚は 100 μ m 以上となるよう塗布する。乾燥工程は 23~27℃で 7 日間自然乾燥である。膜厚の測定は、ASTM D 1005-95(2001 年改訂)に準拠する。また、規定の浸漬期間に応じて繰り返し溶出速度測定を行うため、試験体のエージング槽と溶出試験速度測定槽の 2 つの槽が必要となる。前者は規定の期間試験体を一定期間浸漬させておくための槽であるが、試験体からエージング槽中に放出された溶出銅は、槽に取り付けられたイオン交換樹脂(分析測定用)装置によって除去され、



図 3. 従来型 ASTM 溶出試験装置。本試験では、試験体の溶出速度測定槽（左）とエージング槽（右）の 2 槽が必要となる。

さらに樹脂製プロペラを設置して槽内が均一になるよう常時攪拌を行っている。

後者溶出試験槽では、試験体を一定速度（規定回転速度 $60 \pm 5 \text{r/min.}$, $0.2 \pm 0.02 \text{m/s}$ に相当)に調節する装置を上方に設置、試験体を取り付けて一定の回転速度で溶出速度が測定される。エージング及び溶出試験に用いられる純水および人工海水は、ASTM D 1141 および同 D 1193 に準拠し、塩分濃度(33-34ppt)、水温($25 \pm 1^\circ\text{C}$)、pH(7.9-8.1)、エージング槽内銅溶出濃度(<100ppt)、エージング槽内の循環回数(2-8 循環/時)となるように調節を行う。これらの数値は常に変動するため、分析装置類（銅溶出濃度は AA）で確認を行い、設定範囲を超えないように監視される。また、酸、アルカリ等の試薬については、すべて試薬特級を用いた。なお、すべての容器・器具類は酸処理を行い、不純物の混入を防ぐ措置を施している。このように、従来型 ASTM 準拠銅溶出試験装置は各槽の調製・監視が必要であり、さらに試験工程が煩雑であるため同時に測定を実施しにくく（一回の溶出試験に供する試験体数が少なくなる）、研究所間・試験バッチ間・個人間など誤差がでやすい原因の一つとも予想される。

2.2 ASTM 準拠型新規銅溶出試験装置

そこで筆者らは、工程の簡略化、同時測定数増加による各種誤差の縮小を目的として、新規溶出試験装置を考案した。装置は、エージング槽部/溶出速度測定槽を兼ねたものである。槽の材質は



図 4. ASTM 準拠型新規銅溶出試験装置。上方は試験体保持・回転機構部、下部はエージング槽・溶出速度測定容器保持部を有する。

木製で、容量は 1200L である。水温調節は、試験槽を含む室内を一定温度に保つ恒温システムを採用した。これは、温度調節機による不純物混入を低減できる特徴を有する。水質管理は ASTM 準拠で、さらに糸巻フィルター＋活性炭濾過＋大容量のイオン交換樹脂を組み合わせた濾過システムを持つ。

溶出試験は、エージング槽内で行うため、槽内に区画された樹脂製コンテナを有する。すなわち溶出速度測定では、試験体をうける容器(2L、Pyrex 製ビーカー)を設置し、それぞれの溶出試験液の採取ができる。試験体は、20 検体を一括して同時試験が可能なホイスト方式を採用し、槽上方にベルトループにより同時に試験体が回転できる機構が取り付けられている。また濾過出口で空気を巻き込むようバブリングさせることで、pH 上昇が抑制された。採取した試験溶液の前処理検討については、後述する。



図 5. 新規装置の試験体回転機構. ベルトループによるホイスト方式により、多数の試験体を同時に評価できる機構を有する。

2.3 分析方法

AAの操作手順に則り、銅標準溶液(1000ppmAA 分析用銅標準試料)を用いて、検量線が作成された。検量線を確認後、分析の手順は以下の通りに行われた：(1)人工海水のみのブランク試料、(2)銅濃度が 50ppb に調製された標準溶液、(3)分注容器に入った試験液(N=3)。試験溶液数に合わせて、(1)～(3)の分析手順が行われる。次に、試験液の銅濃度(C_{Cu})は、次式により計算された。

$$\text{Copper Concentration } C_{Cu} \text{ (ppb)} = \quad (i)$$

$$\frac{(C_{\text{Sample}} - C_{\text{Blank}}) \times C_{\text{Standard}} \times D.F.}{(C_{\text{Standard}} - C_{\text{Blank}})}$$

C_{Sample} : AA測定サンプル濃度
 C_{Blank} : AA測定ブランク濃度
 C_{Standard} : AA測定標準液濃度
D.F. : ファクター

次に銅溶出速度(R)は、次式により計算された。

$$R(\mu \text{ g/cm}^2) = (C_{Cu} \times V \times D) / (T \times A) \\ = (C_{Cu} \times 1.5 \times 24) / (T \times A) \quad (ii)$$

V : 人工海水の量、L
D : 1 日の時間、hours/day
T : 試験体の回転時間、hours
A : 塗布面積、 cm^2

3. 結果および考察

3-1. 分析前処理方法の検討

上述の分析における目的化合物は、亜酸化銅である。しかしながら防汚塗料にはピリチオン銅等の有機錯体化合物も含まれる。ASTM では、試験液を pH 2.0 に調製する検討も行われている。含まれる銅濃度が ppb レベルであると考えられるので、酸処理の必要性は大きい、ASTM ではその部分については言及されていない。そこで、銅錯体の試験溶液からの除去・濃縮を目的として、SPE が検討された。ASTM では SPE 処理工程が必要であるが、本検討の目的は、AA 分析におけるバックグラウンドの資料とすることである。この資料は予備実験であり、本格的な溶出試験開始に際し、大変有効である。試験体は、エージング処理を行わず、溶出試験を 30 分のみ行い、下記 4 条件の試験溶液を作成、その後、ピリチオン銅を選択的に吸着するパッキドカラム(C18WAT、Waters 社製)を用いて分析が行われた(N=3)。

- (A) 溶出試験液を硝酸にて pH2.0 に調製
- (B) (A)を SPE 処理したもの
- (C) 溶出試験液そのまま
- (D) (C)を SPE 処理したもの

その結果を、図 6 に示す。これらの結果から、今回の試験体においては溶出液の処理による大き

な差異がないことがわかった。しかしながら、本格的な溶出試験では多数の試験体が存在するため、次の検討により見極めが行われた。

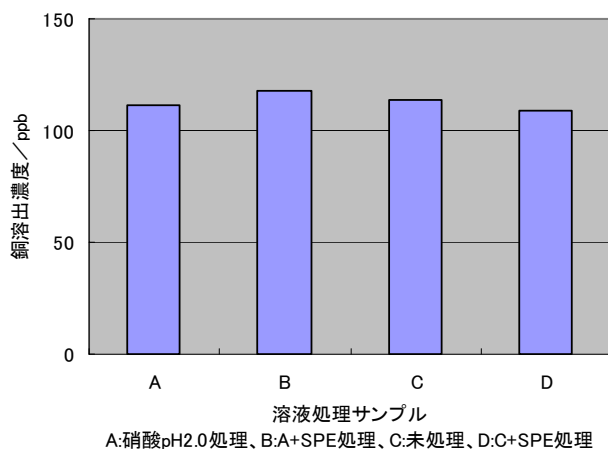


図 6. ASTM の SPE 処理工程検討結果

3-2. エージング試験初期段階（1日目）検討

予備試験の結果を踏まえ、溶出試験におけるエージング 1 日経過後の分析が行われた。試験には、6 種類の塗料塗布試験体(N=3)を用いた。溶出試験後の前処理は 2-4.と同様の方法で行った。これらの測定結果を図 7 に示す。SPE 処理による効果は、酸処理無しでも発現しているように思われる。しかしながら酸処理した溶出液では、溶出量が増加した場合もあるものの、分析濃度が ppb レベルの極微量域であることから、前処理実施による試料の汚染、失活なども考えられ明白な効果が現れなかった。

さらに、硝酸による銅イオンの安定化については、酸の効果を調べる目的で、銅溶出量の経時変化が調べられた。その結果を図 8 に示す。検討の結果、3 日間経過後においても、銅溶出量値に差

が出なかった。

以上の結果から、(1)SPE 処理の効果は必ずしも判断できない、(2)溶出銅を安定化、つまり水和物や他の錯体を形成しないために硝酸処理は有効であることが確認され、溶出試験工程に考慮された。

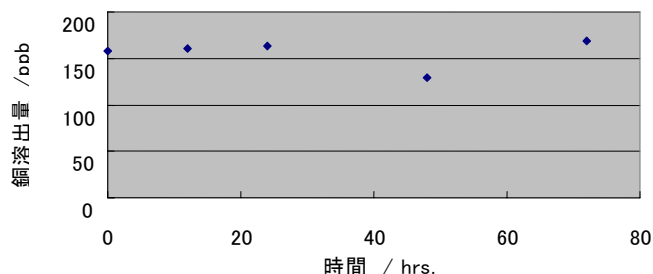


図 8. 硝酸処理後の保存試験液からの銅溶出量の経時変化

4. まとめ

ASTM に則り、新しく製作した銅溶出試験装置を用いて、銅溶出速度測定法について検討を行った。従来の装置では難しいとされていた、多試験体の同時評価、および各パラメータの調整は、今回の装置を用いることで比較的容易に設定することがわかった。また溶出試験液の前処理方法を検討し、より簡便で確実な処理方法を確認した。今後、よりよい性能の防汚開発塗料の製品化において、本試験装置は有用であり、多くの活用が見込まれている。

謝辞

本研究は、日本財団の助成金により行われました。日本財団の支援に感謝致します。

さらに、防汚塗料試験体の提供、および試験方法に関して有効なご助言を頂いた、(株) 中国塗料に深く感謝します。

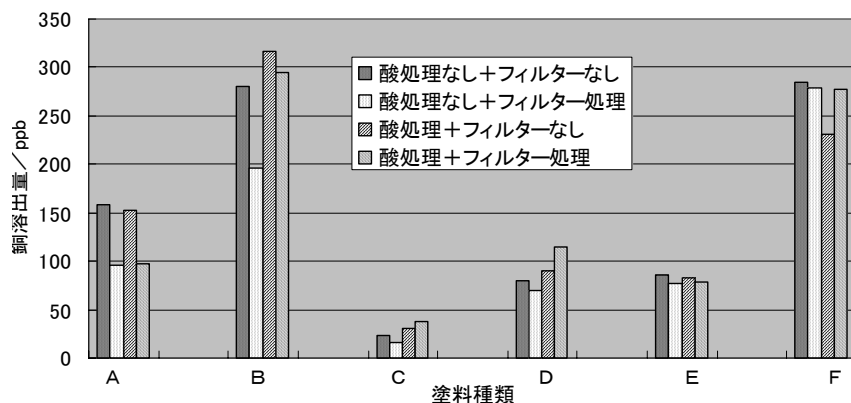


図 7. エージング初期段階における銅溶出量測定での前処理効果の検討