28　船舶用塗料からのビスフェノールＡの溶出（その１：静的溶出試験結果）

装　備　部　※柴田俊明、山口良隆
材料加工部　　千田哲也、高橋千織
機関動力部　　中島康晴

１．まえがき

塗膜には吸水性があり塗膜を水中に浸漬すると、吸水による膨潤が平衡に達した後、塗膜可溶性成分が溶出し、その後脱膨潤現象を経てイオン交換過程に移行するなど、塗膜の劣化と関連した現象を生じる。塗膜には多種な水可溶成分が含まれ、温度などの条件を受けて溶出する。

バラストタンクの防食塗装に一般的に使われるタールエポキシ樹脂塗料は、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂とコールタールを主な材料として作られる。ビスフェノール Ａ は内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）と言われる。ビスフェノール Ａ の環境ホルモンとしての作用は、酵母に関する研究中に、ポリカーボネイト製の器具を使用して実験を行っているときに偶然発見された。ビスフェノールＡ は水を滅菌するために使用したポリカーボネイト製の容器から溶出したものである事が認められた。ポリカーボネイトはビスフェノール Ａ を原料に合成される。原料を同じくするエポキシ樹脂からのビスフェノールＡの溶出は当然考えられる。

バラストタンク内において、タールエポキシ樹脂塗膜から溶出したビスフェノール Ａ は、貨物積載時のバラスト水と共に海中に排出される。ビスフェノール Ａ そのものは「生分解性物質」に分類され、環境中において微生物により分解される。

本報では、タールエポキシ樹脂塗膜からのビスフェノール Ａ の溶出の有無について、容器内における静的溶出試験を行った結果について報告する。

２．実験

２．１　試験片

船舶用タールエポキシ樹脂塗料を剥離紙に塗布。乾燥硬化後に剥離紙より剥がして得た塗料膜を、70 × 70 ×厚さ 0.250(又は 0.125) mm の寸法に仕上げ試験片とした。以後この試験片を単離膜試験片と呼ぶ。塗料の主な構成を表－１に示す。

表－１　使用した塗料の主たる構成

構成樹脂	ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂＋ポリアミドアミン（硬化剤）
タ　ー　ル	膨潤炭タール

２．２　試験方法

（１）試験容器

単離膜試験片は、ガラス製の治具に各１枚ずつ取り付けて試験液の入ったガラス製円筒容器内に設置する。

溶出試験の際に片面磨りガラスの蓋と容器が密封となるよう、ガラス容器の口を摺り合わせ加工した。

試験容器および試験片取付治具は、洗剤洗浄後流水により十分濯ぎ、さらに蒸留水で濯いで乾燥させた後、アセトン洗浄を行って使用した。

（２）溶出試験液

試験液には脱イオン水を蒸留して得た蒸留水及びこの蒸留水を使用して調製した金属腐食試験用人工海水(八洲薬品アクアマリンを溶解)を、各容器 1.2 Ｌ使用した。

（３）溶出試験

所定温度の恒温水槽に試験液及び試験片ホルダの入った容器を入れて加温後、試験片を浸漬して溶出試験を行った。また、試験中は紫外線等による影響を避けるため光を遮断した。試験片表面に付着した気泡は適宜除いた。

試験液の温度は表－２に示す 15 ℃、25 ℃、35 ℃とし、試験中は攪拌せず完全に静置した状態で溶出させた。容器は一定時間ごとに回収して溶出量を求めるための分析に供した。

また、温度 45 ℃の人工海水試験液により 96 時間の溶出試験を行い、ビスフェノール Ａ 以外の溶出物質について定性及び定量分析を行った。

表－２　静的溶出試験における温度条件

試験液	１５℃	２５℃	３５℃	４５℃
蒸留水	－	◎	◎	－
人工海水	◎	◎	◎	◎

２．３　分析

溶出試験を終了した試験液は、回収後直ちにL-アスコルビン酸により固定し、環境庁暫定マニュアル[2)]に準拠した抽出操作をした後、検出下限値 0.01μｇ／Ｌ[2)]でガスクロマトグラフー質量分析計（GC-MS）により定量分析した。回収は１回につき２検体ずつ行った。

３．実験結果と考察

３．１　蒸留水による溶出試験結果

蒸留水による溶出試験結果を図－１に示す。溶出量は GC-MS 定量分析による値を、試験用塗膜の単位重量当たりに換算して表した。

短時間の溶出試験時間ではあるが、ビスフェノール A の溶出が確認された。図中下向き矢印付きの○印は、分析において検出はされたが、下限値に満たないデータであることを示す。

３．２　人工海水による溶出試験結果

試験液を人工海水としたときの結果を図－２に示す。蒸留水においては試験時間が短かったため、人工海水では時間を長くとった。同一時間で比較すると、溶出量は蒸留水中とほぼ同じであった。

図より、低い試験液温度（15 ℃, 25 ℃）では、試験時間内において溶出は平衡となるが、35 ℃では溶出が継続していることを示している。また、試験結果の範囲において、溶出量は 30 ℃付近を境に溶出量に相違が出ることが示されている。即ち、高温ほど溶出しやすいことを示している。要因として、温度による塗膜の軟化或いは吸水による膨潤が考えられる。図中には示さなかったが、45℃96時間の溶出試験において、0.13 ～ 0.17μｇ/L の溶出量を得ている。

３．３　ビスフェノールA以外の溶出物質について

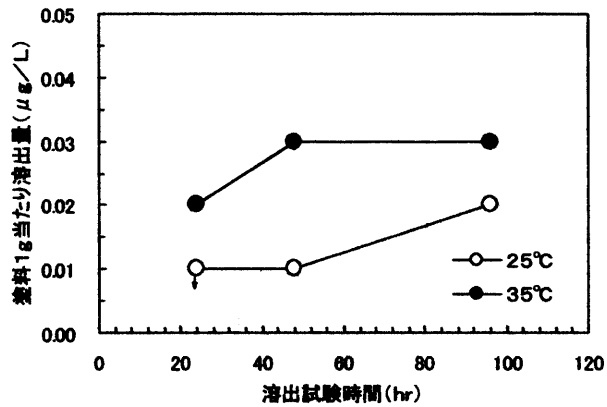
45 ℃の人工海水での 96 時間溶出試験では、GC-MS におけるイオンクロマトグラム（TIC）から、ベンゾ(a)ピレンが同定された。同物質はタールエポキシ樹脂塗料の材料の一つであるコールタールに由来する物質であり、塗膜１ｇ当たり 0.17 ～ 0.35μｇ/L の溶出が定量された。

４．まとめ

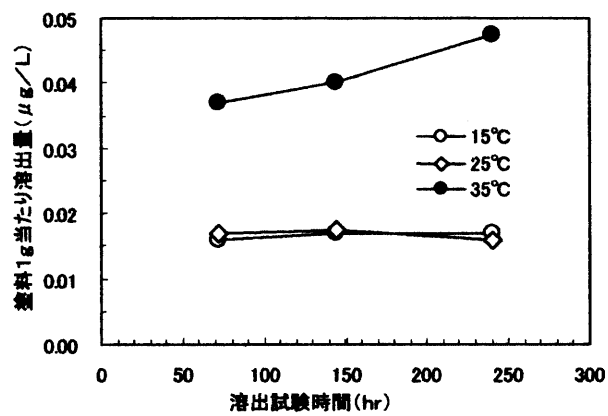
タールエポキシ樹脂塗料の単離膜試験片について静的溶出試験を行った結果、微量ながらビスフェノール A の溶出が確認された。

溶出したビスフェノール A は、エポキシ樹脂合成時の未反応分が残存したものと考えられる。塗膜中の残存量については調べ無かった。

試験結果は新しい塗膜によるものであり、経年変化を受けた塗膜からの溶出試験も行う必要がある。また、実際のバラスト水を採取・分析し、実態を調べることも重要である。



図－１　蒸留水中へのビスフェノール A の溶出（蒸留水の温度と溶出時間）



図－２　人工海水中へのビスフェノールＡの溶出（人工海水の温度と溶出時間）

参考文献

１）たとえば：「ポリカーボネイト製ほ乳瓶のビスフェノール A 溶出実態調査」東京都衛生局

２）環境省暫定マニュアル：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）