

回流水槽による船底防汚塗料の溶出

環境・エネルギー研究領域 柴田俊明、山口良隆、宮田修、柴田 清
輸送高度化研究領域 菅澤 忍、高橋千織、千田哲也
東京理科大学 加藤木康之、山田康洋
大阪市立環境科学研究所 張野 宏也

1. まえがき

船底防汚塗料へのトリブチルスズ化合物の使用禁止を受けて、それに替わる防汚物質が船底防汚塗料に使われるようになってきている。しかしこれら物質の分解過程など海水中での挙動については、未だ不明な点が多く解明が必要とされる。防汚物質の海水中での挙動を解明する上で重要なことの一つに、塗膜からの防汚物質の溶出の評価がある。

防汚物質の海水中への溶出を評価するため、回流水槽を使用した溶出試験を行い、溶出液中及び塗膜中の防汚物質の量を分析して、溶出量または溶出速度を求めた。また、回流水槽による溶出試験結果を相対的に評価するための簡易溶出試験を行った。

防汚物質としてジンクピリチオン（ZnPT）、銅パピリチオン（CuPT）、ピリジントリフェニルボラン（PK）、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン（Sea-Nine）を含む船底防汚塗料を選定した。溶出液及び塗膜から防汚物質を抽出し、分析機器により定量する方法について検討を行っている。

溶出試験及び分析方法については実験を重ね検討中であるが、ここでは ZnPT 及び PK を防汚物質として含む船底防汚塗料を使用して溶出試験を行った結果について報告する。

2. 溶出試験と評価の方法

2. 1 溶出試験

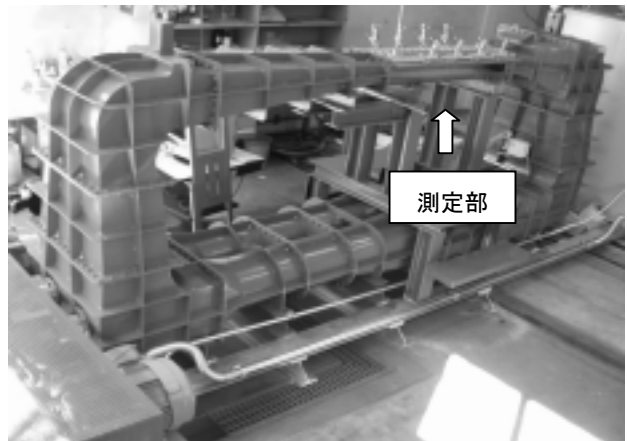
2. 1. 1 溶出試験用回流水槽

回流水槽は実船に近い流速が再現でき、流速分布を均一に保って試験を行うことが出来る。しかし、摩擦熱の発生により流体の温度が上昇することが難点である。本研究の開始に際し、流体の温度制御を中心に既存の溶出試験用回流水槽を改修した。水槽に大型の冷却装置を付属させることにより、任意の流体温度設定を可能とした。また、キャビテーションによる泡の発生抑制には加圧方式を採用した。回流水槽の外観を写真 - 1 に示す。溶出試験条件を表 - 1 に示す。溶出用試験液には天然海水を使用した。

表 - 1 回流水槽による溶出試験条件

試験条件	
流速	5 m/s, 10 m/s
温度	10°C, 20°C, 30°C (27°C)

写真 - 1 溶出試験用回流水槽外観



2. 1. 2 簡易溶出試験装置

簡易溶出試験は、恒温水槽に設置したガラス容器に空気を吹き込んで水流を発生させて溶出させる方法を採用した。空気吹き込み量は 200ml/min. とした。溶出用試験液には人工海水及び超純水を使用した。

2. 1. 3 試験片

塗装試験片の母材として、回流水槽には 100 × 150 × 厚さ 3mm の片面磨りガラス板を、簡易溶出試験には 100 × 100 × 厚さ 2mm 片面磨りガラス板を使用した。ガラスの磨り面に ZnPT 及び PK を含む船底防汚塗料を膜厚 250 μm に塗装し、呼称を塗膜 C 試験片とした。試験片は写真に示す測定部に取り付けられる。

2. 2 溶出の評価方法

2. 2. 1 溶出液の分析

溶出試験期間中或いは試験後の溶出液を採取し、分析方法に合わせて必要な前処理を行った後分析を行い溶出量を求めた。分析方法として、LC/MS 法及

び原子吸光法による定量について検討した。

溶出液は LC/MS 法では有機溶媒により防汚物質を抽出し、前処理を行った後分析に供した。原子吸光法では直接分析を行った。いずれの場合も溶出液が海水の場合、メンブランフィルター（0.45 μm）でろ過を行ったのち、前処理及び分析を行った。

2. 2. 2 塗膜の分析

溶出試験前後の含有量の変化から溶出量を求めるため、塗膜を直接分析することを検討した。

方法として、塗膜の酸分解、超音波を利用した有機溶媒による抽出、熱分析について検討した。

3. 試験結果

3. 1 回流水槽溶出試験—LC/MS 法による分析例

防汚物質 a（ZnPT）を含む塗膜 C 試験片を使用し、流速 5m/s で水温を変えて 14 日間の溶出試験を行った。試験期間中の数回と終了時の溶出液を採取し、メンブランフィルターによるろ過を行った後、溶媒にジクロロメタンを使用して抽出し、前処理後 LC/MS 法により定量分析した。分析結果を図 - 1 に示す。図では縦軸は溶出量の対数で示した。

ZnPT は不安定な物質であり、そのため Zn を Cu で置換し CuPT として抽出し、前処理を行った後分析を行った。置換は試料採取後前処理の前に行った。

3. 2 簡易溶出試験—原子吸光法による分析例

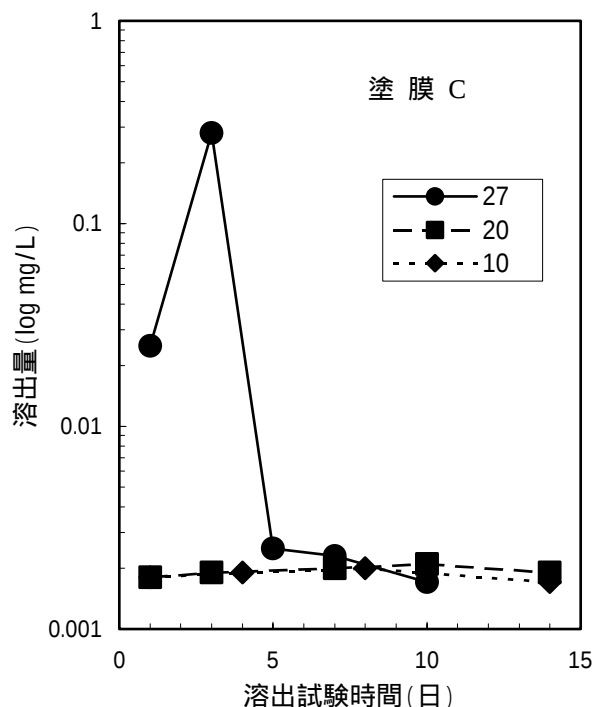
塗膜 C 試験片を使用し、超純水を溶出試験液として 14 日間の試験を行った。試験終了後の溶出液を原子吸光法により Zn について定量分析した例を示す。Zn の定量値から ZnPT 量に換算した。

分析結果	塗膜 C-1	ZnPT 量	24.43 mg/l
	塗膜 C-2	ZnPT 量	27.01 mg/l

乾燥硬化後の塗膜 C の推定重量（比重 1.8 として計算）と、塗膜の熱分析から得た含有量（暫定値 14%）から推定してみると、塗膜中に含まれる ZnPT の 6.5%及び 7.1%が溶出したことになる。

3. 3 塗膜の分析により溶出量を求める方法

溶出液の分析による溶出量と対比するための方法として、塗膜から防汚物質を抽出・分離して塗膜中の残存量から溶出量を求める方法について検討した。塗膜から防汚剤を抽出・分離する方法として、塗膜を酸等で分解する方法と有機溶媒で抽出する方法が考えられる。酸分解では原子吸光法を、有機溶媒抽出では原子吸光法と LC/MS 法について検討した。



図－1 回流水槽溶出試験における ZnPT の溶出量の変化（流速：5m/s LC/MS 定量分析）

（1）塗膜の酸分解

塗膜 C を濃硝酸で分解し、ろ液を原子吸光法で分析した。その結果、熱分析から得られた ZnPT 含有量（暫定値 14%）を超える Zn が定量された。塗膜 C には X 線回折の結果、顔料として酸化亜鉛（ZnO）が含まれていることが解った。このため塗膜 C の場合、酸分解による方法は適さないことが解った。

（2）超音波抽出

塗膜から有機溶媒により超音波抽出し、原子吸光法で分析する方法を試みた。有機溶媒としてジクロロメタンとキシレンを使用した。塗膜はジクロロメタンの方が良く溶けた。同じ方法での LC/MS 法による分析は未だであるが、LC/MS 法による分析結果と合わせることで、精度を高められる。

4. まとめ

溶出試験を行い溶出液及び塗膜の分析を行った結果、回流水槽に於ける溶出液の分析方法や、防汚物質により塗膜成分が分析の障害となることなどの問題点が明らかとなった。溶出試験と並行して分析方法の修正や見直し等の試験を進め、分析精度を上げる事により、防汚物質の溶出の正確な評価を行える様にすることが今後の課題とされた。