

船舶用塗料からの化学物質の溶出

(タールエポキシ樹脂塗料からの溶出)

環境・エネルギー研究領域 ＊柴田俊明

1. まえがき

船舶には防食や外装を目的として各種の塗料が使用される。タールエポキシ樹脂塗料¹⁾はエポキシ樹脂と膨潤炭などのタールを主成分とし、耐衝撃性・耐摩耗性に加え、耐水性・耐塩水性に優れていることから、海水と直接接触する船底やバラストタンク用塗料として長く使用されている。

バラストタンクのように海水と接触する機会の多い部位に塗装された塗料からは、塗膜に含有する各種化学物質の溶出が考えられる。著者は以前タールエポキシ樹脂の塗料膜を試料として蒸留水による静的溶出試験を行い、微量では有るがビスフェノールAやベンゾ(a)ピレンなどの化学物質の溶出を確認する事が出来た事を報告した。²⁾ビスフェノールAはエポキシ樹脂製造の原料であり、また、内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)として知られている。

本報告では、ビスフェノールAを検出対象物質とし、海水環境における動的溶出試験を行った結果について報告する。比較のため製造社の異なる2種のタールエポキシ系樹脂塗料を試料とした。

2. 実験方法

2. 1 ガラス板塗装試験片

タールエポキシ樹脂塗料2種(以後 Paint A、Paint B)を、酸(硝酸 1+10)で洗浄した10×15 cmの片面擦りガラス板の擦り面に、10×10 cm×厚さ250 μmになるようにフィルムアPLICレーターを使用して塗装した。塗装後25℃で7日間乾燥させた後試験に供した。蒸留水はすべて脱イオン水を蒸留した物を使用した。

Paint A、BはビスフェノールA型エポキシ樹脂及び膨潤炭タールを構成樹脂としている。

2. 2 試験方法

(1) 試験容器

塗装試験片は、容量約20の茶褐色ガラス容器に1枚ずつ、ガラス製取り付け治具を使用して垂直に設置した。容器はガラス製空気吹き込み管及び通気孔の有るテフロン製の蓋を有する。

容器及び試験片取り付け治具は、硝酸(1+10)に12時間以上浸漬後、流水及び蒸留水で濯いで乾燥させた後使用した。

(2) 溶出試験液

試験液は生物分解を避けるため蒸留水で調製した人工海水(金属腐食試験用)を使用した。他に蒸留水も使用した。人工海水は各容器に1.2L入れ、恒温水槽で加温後、1/10N-NaOHでpH=8.2に調整した。試験液の温度は25℃を標準とした。

(3) 溶出試験の方法

試験液の入った容器1個に1枚の試験片を入れて蓋をし、ガラス管から試験液中に200ml/min.で空気を吹き込むバブリング方式により、試験液を流動させて動的溶出試験を行った。容器及び試験片は6組使用し、72時間、144時間、240時間の計3回に分け2個ずつ容器を回収した。

試験後の試験液は茶褐色のガラス試薬瓶(テフロンパッキン付蓋)の容量一杯に回収し、L-アスコルビン酸添加による固定処理を行い、溶出量定量のための分析に供した。

溶出試験は溶出物の光分解を避けるため、空調機付の暗室内に溶出試験装置を設置して行った。

2. 3 分析

分析は環境省暫定マニュアルに準拠し、ジクロロメタンによる液-液抽出及び前処理を行った後、ガスクロマトグラフィー質量分析計(GC-MS)により、溶出した化学物質を特定し、ビスフェノールAを対象として定量分析を行った。ビスフェノールAの検出下限値は0.01 μg/L²⁾とした。

測定値は使用した試験液の量に換算し、試験片の塗膜面積当たりの溶出量とした。(μg/100 cm²)。

3. 実験結果と考察

3. 1 塗料と溶出量の比較

水温 25℃の人工海水における Paint A と Paint B の溶出試験結果の比較を図一 1 に示す。

塗料間の比較ではPaint A (○印) からの溶出が大きい。Paint Aの静的溶出試験²⁾では、溶出は試験時間内で平衡となり溶出量も 0.015 ($\mu\text{g}/100\text{cm}^3$) 程であった。動的溶出試験では倍以上の溶出量を示し、溶出も継続している。

Paint B (●印) においても2回目の回収(144時間)までの溶出量は実際には下限値以下であるが、時間の経過により下限値を超える溶出量が得られる様になった。両者とも試験時間内において溶出が継続している事が認められる。

3. 2 試験液による溶出量の相違

溶出量が多い Paint A について、試験液による溶出の相違を調べた。試験液の温度は 25℃とした。結果を図一2 に示す。図中 SOW は人工海水、DW は蒸留水を示す。

溶出量は蒸留水が人工海水に比べて2倍以上多い。試験液の浸透圧の差が要因として考えられる。

3. 2 試験液の温度と溶出量

静的溶出試験²⁾ではPaint Aの塗料膜を使い、人工海水の温度を変えて試験を行った。溶出量の少なかったPaint Bについて人工海水の温度を変えて溶出試験を行った結果を図一3 に示す。

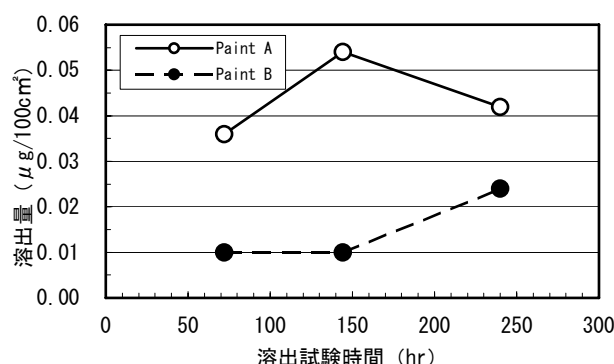
温度が高くなると試験時間の初期から検出下限値を超える濃度の溶出が生じるなど、静的溶出試験²⁾の結果と同様に、温度の影響が認められた。

4. まとめ

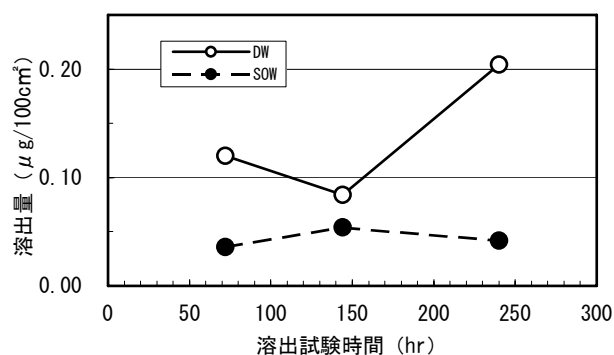
船舶用塗料からの化学物質の溶出としてビスフェノール A を対象物質とし、試験液に空気を吹き込んで流動させ動的溶出試験を行った。その結果静的溶出試験よりも溶出が増加すること、試験時間内ではあるが溶出が継続的であることが解った。塗料種(製品)による相違は、材料のエポキシ樹脂の含有量及び品質に起因していると思われる。

タールエポキシ樹脂塗料は積み荷の汚損や人体への影響などが問題となり、塗料各社で変性エポキシ樹脂を使用したタンク用塗料の開発など、脱タール化が進められ使用も進んでいる。今後は使

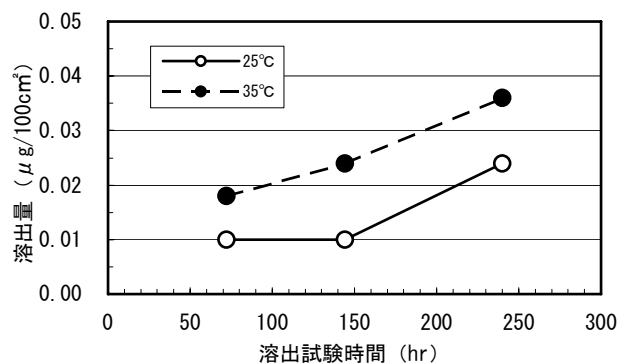
用が進む変性エポキシ樹脂塗料からの化学物質の溶出について、動的溶出試験を中心に試験を行う。



図一 1 塗料による溶出量の相違
(人工海水、温度 25℃)



図一 2 Paint A における試験液による溶出量の相違 (人工海水と蒸留水、温度 25℃)



図一 3 Paint B における試験液温度による溶出量の相違 (人工海水)

参考文献

- 1) JIS K 5664 「タールエポキシ樹脂塗料」
- 2) 第1回海上技術安全研究所研究発表会講演集
- 3) 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、低湿、水生生物)