船底塗料防汚成分の基礎的な溶出挙動*

小 島 隆 志** 柴 田 俊 明** 宮 田 修**
柴 田 清*** 千 田 哲 也**

Fundamental Leaching Behavior on Antifouling Agents from Ships' Hull Paints

By Ryuji KOJIMA, Toshiaki SHIBATA, Osamu MIYATA, Kiyoshi SHIBATA and Tetsuya SENDA

The initial effects of immersion on the release rate of antifouling agents from ships' hull paints were investigated. Rotating cylinder tests were conducted similar to the ASTM/ISO method. Cylinders coated with sample paints were placed and rotated in containers for up to 24 hours. Concentration of leached antifouling agent was measured at specified intervals. Measurement was carried out under various conditions: pH of the solution, composition of the solution (de-ionized water, phosphate buffer solution and substituted ocean water) and the rotating speed of the cylinders. The dissolved chemical species and pH of aqueous solution significantly affected to the release rate of antifouling agent, where the degree of the effect was dependent on the composition of the antifouling paints. The release rates under rotating conditions were higher than that under static conditions, although rotating speed did not much affect the release rate under those of greater than 60 rpm.

1. はじめに

船舶に用いられる防汚塗料の多くは、付着生物に対する毒性を有する防汚成分を塗料中に配合させ、塗膜からこれらの防汚成分が溶出することで汚損を防止する。防汚成分の中で、高い防汚活性を示す有機スズ化合物が広く船底防汚成分として用いられてきたが、溶出後に海水中や底質などの環境中に長期に残留し、生物蓄積性や生物毒性が高いことが報告された^[1]。

このため、海洋環境及び人の健康への悪影響を少なくする又はなくすことを目的に、有機スズ化合物について各国の国内法による規制が始まる一方で、国際海事機関（IMO）に設置されている海洋環境保護委員会（MEPC）の第 29 回会合（1990 年）に有機スズ化合物の国際的な規制が提案された。同年の第 30 回 MEPC において、25m 未満の小型船に対する有機スズ系船底防汚塗料の使用禁止等を勧告する決議 MEPC. 46 (30) が採択され、有機スズ化合物に替わる新規防汚成分を有する防汚塗料の開発、海洋環境の監視の必要性が認識された。その後、2001 年には、有機スズ系船舶用塗料を使用禁止とする条約が IMO にて採択され、2008

年 9 月 17 日に発効した^[2]。

有機スズに代わって使用される塗料中の非スズ系の防汚成分は、依然として生物に対する毒性を有するものがほとんどであり、これらの防汚成分が及ぼす環境への影響評価の方法を確立する必要がある。

化学物質の環境影響評価においては、化学物質の環境濃度と生物に対する無影響濃度を比較するリスク評価手法が一般的に用いられる。防汚成分の環境濃度を予測するためには、まず防汚塗料からその溶出速度を見積もる必要がある。また、さまざまな環境におけるリスクを評価するためには、防汚成分の溶出速度がそれぞれの環境下でどのように変化するかの情報も必要である。

防汚塗料からの防汚成分の溶出試験方法としては、国際標準化機構（ISO）や米国材料試験協会（ASTM）によって定められた試験方法^[3,4,5]がその簡便さのために広く採用されている。しかし、ASTM/ISO 方式の溶出速度測定では、実際の船舶からの溶出速度に比べ大きな値が得られること、さらにその方法による実験結果にはばらつきが大きいとも言われていることから、環境濃度予測に用いるには不適當であるとの指摘がなされている^[6,7]。そのため、ASTM/ISO 方式の溶出速度測定方法において、厳密に管理すべき項目を明確に

*原稿受付 平成 20 年 12 月 8 日。

**正会員 海上技術安全研究所（三鷹市新川 6-38-1）。

***正会員 千葉工業大学（習志野市津田沼 2-17-1）

船底塗料防汚成分の基礎的な溶出挙動*

小 島 隆 志** 柴 田 俊 明** 宮 田 修**
柴 田 清*** 千 田 哲 也**

Fundamental Leaching Behavior on Antifouling Agents from Ships' Hull Paints

By Ryuji KOJIMA, Toshiaki SHIBATA, Osamu MIYATA, Kiyoshi SHIBATA and Tetsuya SENDA

The initial effects of immersion on the release rate of antifouling agents from ships' hull paints were investigated. Rotating cylinder tests were conducted similar to the ASTM/ISO method. Cylinders coated with sample paints were placed and rotated in containers for up to 24 hours. Concentration of leached antifouling agent was measured at specified intervals. Measurement was carried out under various conditions: pH of the solution, composition of the solution (de-ionized water, phosphate buffer solution and substituted ocean water) and the rotating speed of the cylinders. The dissolved chemical species and pH of aqueous solution significantly affected to the release rate of antifouling agent, where the degree of the effect was dependent on the composition of the antifouling paints. The release rates under rotating conditions were higher than that under static conditions, although rotating speed did not much affect the release rate under those of greater than 60 rpm.

1. はじめに

船舶に用いられる防汚塗料の多くは、付着生物に対する毒性を有する防汚成分を塗料中に配合させ、塗膜からこれらの防汚成分が溶出することで汚損を防止する。防汚成分の中で、高い防汚活性を示す有機スズ化合物が広く船底防汚成分として用いられてきたが、溶出後に海水中や底質などの環境中に長期に残留し、生物蓄積性や生物毒性が高いことが報告された^[1]。

このため、海洋環境及び人の健康への悪影響を少なくする又はなくすことを目的に、有機スズ化合物について各国の国内法による規制が始まる一方で、国際海事機関（IMO）に設置されている海洋環境保護委員会（MEPC）の第 29 回会合（1990 年）に有機スズ化合物の国際的な規制が提案された。同年の第 30 回 MEPC において、25m 未満の小型船に対する有機スズ系船底防汚塗料の使用禁止等を勧告する決議 MEPC. 46 (30) が採択され、有機スズ化合物に替わる新規防汚成分を有する防汚塗料の開発、海洋環境の監視の必要性が認識された。その後、2001 年には、有機スズ系船舶用塗料を使用禁止とする条約が IMO にて採択され、2008

年 9 月 17 日に発効した^[2]。

有機スズに代わって使用される塗料中の非スズ系の防汚成分は、依然として生物に対する毒性を有するものがほとんどであり、これらの防汚成分が及ぼす環境への影響評価の方法を確立する必要がある。

化学物質の環境影響評価においては、化学物質の環境濃度と生物に対する無影響濃度を比較するリスク評価手法が一般的に用いられる。防汚成分の環境濃度を予測するためには、まず防汚塗料からその溶出速度を見積もる必要がある。また、さまざまな環境におけるリスクを評価するためには、防汚成分の溶出速度がそれぞれの環境下でどのように変化するかの情報も必要である。

防汚塗料からの防汚成分の溶出試験方法としては、国際標準化機構（ISO）や米国材料試験協会（ASTM）によって定められた試験方法^[3,4,5]がその簡便さのために広く採用されている。しかし、ASTM/ISO 方式の溶出速度測定では、実際の船舶からの溶出速度に比べ大きな値が得られること、さらにその方法による実験結果にはばらつきが大きいとも言われていることから、環境濃度予測に用いるには不適當であるとの指摘がなされている^[6,7]。そのため、ASTM/ISO 方式の溶出速度測定方法において、厳密に管理すべき項目を明確に

*原稿受付 平成 20 年 12 月 8 日。

**正会員 海上技術安全研究所（三鷹市新川 6-38-1）。

***正会員 千葉工業大学（習志野市津田沼 2-17-1）

し、試験条件の差による影響を把握することが重要となる。

ASTM/ISO 方式では、防汚塗料を塗布した円筒容器を養生槽内（試験液は、pH 8.2、25℃、人工海水であり、水槽内は活性炭樹脂およびイオン交換樹脂を通して試験液を循環）に浸漬し、24 時間養生させた後、第 1 回目の防汚成分の溶出速度として測定し、その後、養生期間の設定-養生-溶出を繰り返す。ゆえに、試験片の初期の養生期間である 24 時間において、その環境条件が、その後の防汚塗料の塗膜および含まれる防汚成分の溶出速度に大きな影響を与えることが予想されるが、その程度の大きさについてはこれまで検討されていなかった。

そこで、塗膜および防汚成分溶出速度に及ぼす溶出条件の影響について検討するために、ASTM/ISO 方式の試験方法に準拠して基礎的な回転円筒溶出試験を行った。本研究では特に、試験開始後 24 時間までの初期の塗膜および防汚成分の溶出挙動を検討した。

2. 実験

2.1 供試材 試験に用いた試験片は、ASTM/ISO 準拠の外径 6.4cm、高さ 12cm のポリカーボネート製の円筒容器であり、幅 10cm にわたって、表 1 に組成を示す試験塗料 A および B を、200cm² の面積で塗布した^[4]。

塗料 A は金属塩ポリマー型加水分解樹脂をマトリックスとし、亜鉛ピリチオン（Bis(2-pyridylthio)zinc 1,1'-dioxide, C₁₀H₈O₂N₂S₂Zn）とピリジントリフェニルボラン（Pyridine-triphenylboron: PTPB, C₂₃H₂₀BN）を防汚成分として含む。

塗料 B はシリルエステル型加水分解樹脂をマトリックスとし、亜酸化銅（Cuprous Oxide, Cu₂O）とイソチアゾロン（4,5-Dichloro-2-octyl-3(2H)-isothiazolone, C₁₁H₇Cl₂NOS）を防汚成分として含む。試験片は室温にて 7 日間以上乾燥した後に、試験に供した。

2.2 実験方法 防汚成分の溶出速度は、防汚塗料を塗布した円筒容器を、温度調節された試験液中遮光下で回転させ、試験水中の防汚成分濃度の経時的に測定して求めた。すなわち、塗料 A では防汚成分である亜鉛ピリチオンからの試験水中の亜鉛、塗料 B では亜酸化銅からの銅について、それぞれの濃度を測定し溶出量を求めた。なお本実験では、塗料 A はマトリックスからの加水分解による亜鉛も含まれるが、加水分解からの亜鉛も防汚成分として考え、簡易的に全亜鉛量として評価した。図 1 に防汚成分の溶出速度測定装置の外観を示す。

溶出させる試験液の容量は 1.5L で、ポリカーボネー

ト製容器に保持し、恒温水で所定温度に維持した。溶出速度測定槽の基本条件としては、回転数 60rpm、試験液を人工海水（アクアマリン、八洲薬品化学、銅および亜鉛は原子吸光分析装置により検出されなかった。）、pH=8.2、水温は 25℃とした。防汚成分の溶出速度に影響を及ぼす主要な要因として、流速（回転速度）、pH、水中溶存成分が挙げられる。表 2 に今回の試験項目である防汚成分溶出速度の影響因子をまとめて示す。試験液の pH 測定は、pH メーター（HORIBA D-53）を、導電率測定は導電率計（HORIBA ES-51）用い、硝酸（純正化学薬品、有害金属測定用試薬）、1/10N 水酸化ナトリウム（純正化学薬品）を添加することで所定の pH に調製した。また、実験に用いたポリカーボネート製容器、ガラス器具は硝酸（3%水溶液）によりあらかじめ洗浄を行い、銅および亜鉛による汚染を除去した。

表 1. 溶出試験に供された試験塗料の設計組成

組成	塗料(重量%)	
	A	B
ケイ素樹脂ワニス	42	35
ロジン	5	4
酸化チタン	13	22
亜鉛ピリチオン	8	—
PTPB	8	—
亜酸化銅	—	20
イソチアゾロン	—	10
塩素化パラフィン	1	—
ポリエチレンワックス	2	2
脂肪酸アמיד	2	2
溶剤	19	5
合計	100	100

図 1. 防汚成分の溶出試験装置

リン酸緩衝液は、リン酸二水素カリウム（KH₂PO₄, Fw=136.09, 純正化学薬品）、リン酸水素二ナトリウム

(Na_2HPO_4 , $\text{Fw}=141.96$, 純正化学薬品) のそれぞれ $1/15\text{mol/L}$ をイオン交換水に溶解させ, Na_2HPO_4 : $\text{KH}_2\text{PO}_4=19:1$ (v/v) の割合で混合して作製し, 0.1N 水酸化ナトリウム水溶液にて所定の pH に調製した. 調製後のリン酸緩衝液中からは, 原子吸光分析装置により銅および亜鉛は検出されなかった.

2.3 分析方法 所定の時間に採取した溶出試験液は, 分析前処理として硝酸 (有害金属測定用, 純正化学薬品) 1mL を添加した後, 塗料 A では亜鉛を, 塗料 B では銅について, それぞれの濃度を原子吸光分析装置により測定し溶出量を求めた. これらの方法は, ASTM D-6442 に準拠した^[5].

表 2. 防汚成分の溶出速度に影響を及ぼす因子

影響因子	試験条件 (供試水, 初期pH, 回転数)
イオン種	人工海水(SOW), イオン交換水(DIW), リン酸緩衝液 ²⁾ (PBS), (60rpm, pH 8.2)
流速	0, 30, 60, 180 rpm (SOW, pH 8.2)
pH	7 (HNO_3 調製), 8.2 および 9 (NaOH 調製) (60rpm, SOW)

1) 試験液はpH因子以外はすべてpH8.2に調製した.

2) 緩衝液は KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 を用いて調製した.

3. 結果および考察

3.1 流速の影響 流速の影響については, 回転円筒の回転速度を制御することにより検討した. 図2に各回転速度 (0, 30, 60, 180rpm) における防汚成分溶出濃度の経時変化を示す. 試験塗料 A, B とも, 時間と共に溶出速度は低下した. さらに塗料 B では防汚成分の濃度は, 見かけ上の飽和状態に達した.

図2に示された結果より, 0-1時間および0-2時間について, その平均溶出速度を求め, 防汚成分の溶出速度を求めた. その結果を図3に示す. 通常溶出速度は1時間での試験で評価されるが, ここで0-2時間についても示したのは, その直線性の確認のためである.

両塗料とも回転速度が60rpm以下では, 回転数の増加に伴い防汚成分の溶出量は増加する傾向にあるが, それ以上では溶出速度は一定となり回転数に依存しなくなる.

一般に, 固体から流体への溶出速度については, 溶出成分の流体側拡散境界層内の拡散, 溶解反応, 固体内部における溶出成分の拡散の3過程が支配すると考えられる. この中で, 本研究でははじめて流体と接触する塗膜を使用しているため, 防汚成分は固体表面に

も存在し, 固体内部の拡散を考慮する必要はない.

回転速度が低い場合は防汚成分の塗膜-溶液界面の拡散境界膜抵抗が全体を律速している. しかし, 回転数が増加すると回転により生じる流れにより拡散境界膜抵抗は小さくなり, 溶出速度は速くなる. ある一定以上の回転数になると拡散境界膜は十分に薄くなり, 溶出速度は防汚成分の水への溶解速度に支配される. そこで以降の実験では塗膜の化学的性質を評価するために, 回転数の影響が出にくい60rpmで実験を行った.

図2. 回転速度による防汚成分溶出濃度の経時変化

図3. 回転速度による防汚成分の0-1時間, 0-2時間の平均溶出速度

3.2 pHの影響 天然の表層海水におけるpHは, 通常8.0から8.2の間で変動している^[6]. しかしながら, 船舶の停泊する港湾および海域によっては, pHはさらに変動する. 従って, 本検討の試験条件において, 防汚成分の溶出速度に与えるpHの影響を調べることは重要である. 図4に各pH (7, 8.2, 9) における防汚成分溶出濃度の経時変化を示す.

塗料 A では, 防汚成分の溶出量はpHの変化に影響されなかった. 一方, 塗料 B の防汚成分の初期溶出速度は, pHに依存し, 低pH側で速くなる. また溶出量は, pH 8.2 (ASTM/ISO方式の試験条件と同じ) 及び pH 9 では実験開始から4-6時間で飽和しており, 前節

の 0rpm を除く溶出挙動と同じであった。一方 pH7 では 12 時間で飽和しており、しかもその溶出量は多く、pH9 の場合の 8 倍、pH8 の場合の 5 倍であった。

前節と同様に、図 4 より得られた結果から防汚成分の 0-1 時間、0-2 時間の平均溶出速度を求めた結果を図 5 に示す。図 5 より塗料 B では、防汚成分の初期溶出に対する pH 依存性は顕著であり、pH が低くなるほど、防汚成分の溶出速度は増加している。このことから、塗料 B における試験液の pH と防汚成分の溶出速度の相関が得られる。

ここで、塗料 B に含まれる主要な防汚成分である亜酸化銅について考えると、その溶解は (1) 式の化学平衡より説明されている^[7, 9]。

(1) 式に従えば、水素イオン濃度が高い低 pH では塩化銅錯体を形成する方向、すなわち平衡は右側へ移動し、溶出液中の銅の飽和濃度は高くなると説明できる。また、(1) 式のように亜酸化銅と水素イオンおよび塩素イオンの接触によって溶出が起これば、低 pH の方が溶出速度は大きくなる。

図 4. pH による防汚成分溶出濃度の経時変化

図 5. pH による防汚成分の 0-1 時間、0-2 時間平均溶出速度

一方塗料 A では、亜鉛への pH 依存性の顕著な差は見られなかった。塗料 A の防汚成分である亜鉛ピリチ

オンの溶出挙動や、マトリックスからの加水分解による溶出挙動については、pH による影響が小さいと考えられる。

3.3 溶存イオンの影響因子検討 船舶の航行する海域は、海水から淡水域に亘るために、船底防汚塗料の水環境は、塩分濃度や溶存するイオン種が異なる等の変化をする。そこで 24 時間浸漬回転を継続した場合の、防汚成分の溶出濃度に対するイオン種の影響を調べた結果を図 6 に示す。リン酸緩衝液 (PBS, 初期導電率 0.87 S/mA) は緩衝溶液であり、pH の変動が小さいことから、イオン種としてのリン酸イオンの影響を調べるため試験液として採用した。

塗料 A では PBS の場合に最も溶出量が大きく、イオン交換水 (DIW, 初期導電率 0.04 S/mA) や人工海水 (SOW, 初期導電率 4.75-5.14 S/mA) の場合に比べて 5 倍近い溶出量となる。一方塗料 B の溶出量では、標準条件である SOW の場合に溶出量が最も多く、DIW や PBS 中では溶出量は少ないことがわかった。前節と同様に、図 6 より得られた結果から防汚成分の 0-1 時間、0-2 時間の平均溶出速度を求めた結果を、図 7 に示す。塗料 B では供試水の導電率に比例して溶出速度が大きくなる傾向を示したが、一方塗料 A ではそのような傾向を示さなかった。

図 6. 溶存イオンによる防汚成分の溶出濃度の経時変化

塗料 B の DIW の場合は、溶出時間と共に、あらかじめ NaOH で調製した試験溶液中の初期値である pH 8.2 から次第に下がり始め、溶出時間 2-4 時間で pH 7.5 となり定常となった。3.2 項での pH の影響因子を考えると、pH が低くなると防汚成分の溶出量は大きくなるはずである。それにもかかわらず溶出量が小さいのは、SOW 中では (1) 式のように溶出する亜酸化銅が、主要イオンである塩素イオンとの間で錯イオンを形成して溶出するのに対し、塩素イオン濃度が低い DIW や PBS では、銅イオンを安定化させる度合いが少なかった

め、防汚成分の溶出量は小さくなったと考えられる。

一方、塗料 A では、試験溶液の pH 変化は塗料 B の場合と同じような傾向を示すが、亜鉛ピリチオンの pH 影響は、3.2 節に示すように小さい。従って、亜鉛ピリチオンの溶出は、試験溶液中に共存するイオンから影響を受けると推察される。SOW と DIW の比較から塩素イオンの亜鉛ピリチオン溶出速度への影響は小さいと考えられる。また、PBS 中の亜鉛ピリチオンの溶出量が多いことから考えると、主要イオンであるリン酸イオンと亜鉛ピリチオン、またはマトリックスである亜鉛ポリマーへの溶出に影響を与えることが想起される。

図 7. 溶存イオンによる防汚成分の 0-1 時間、0-2 時間の平均溶出速度

4. まとめ

船底塗料防汚成分の溶出速度に影響を及ぼす主要な因子として、流速、pH、水中溶存成分が挙げられる。これらの影響因子を評価するため、2 種類の塗料を用いて回転円筒溶出試験により、最初の養生期間に相当する浸漬開始後 24 時間までの基礎的な溶出挙動について検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

- (1) 回転速度が 60rpm 以下（低速）の場合、防汚成分の溶出速度は回転数に比例して増加した。一方それ以上になると、防汚成分の溶出速度は回転速度に依存しなくなる傾向が見られた。
- (2) 防汚成分の溶出挙動は pH を含む水中の溶存物質によって大きく変化し、しかもその影響度合いは、塗料によっても大幅に異なった傾向を示す。

以上の結果から明らかなように、pH、共存イオンなどの実海域における環境条件の差が、船底塗料の溶出速度に大きな影響を与える可能性があることがわかった。今後、他の配合系防汚塗料の溶出挙動、温度の影響

などについて検討していきたい。なお、防汚成分の環境影響を考える上で、適切な溶出速度測定条件の確立が重要と考えられる。

謝辞

本研究は、環境省地球環境保全等試験研究費（国土交通省受託）により実施された。また中国塗料 吉川栄一氏、本間瑞穂氏および田辺真一氏には試験塗料調製、試験片製作でご協力をいただき、溶出速度解析において有益なコメントをいただいた。ここに感謝の意を表します。

参考文献

1. 例えば, Blaber, S. J. M., Proceedings of the Malacological Society of London 39, 231-232, (1970).
2. International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships, http://www.imo.org/Conventions/mainframe.asp?topic_id=529
3. International Standard Organization, “Determination of the release rate of biocides from antifouling paints – Part 1: General method for extraction of biocides”, ISO 1518-1, (2000).
4. International Standard Organization, “Determination of the release rate of biocides from antifouling paints – Part 2: Determination of copper-ion concentration in the extract and calculation of the release rate”, ISO 1518-2, (2000).
5. ASTM Designation: D 6442-99, (2000), The American Society for Testing and Materials.
6. J. E. Hunter, “Regulation and Registration of Anti-Fouling Coatings in the European Union”, Proceedings of International Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment (InSAfE), pp. 11, 2004.
7. A. A. Finnie, “Improved estimates of environmental copper release rates from antifouling products”, Biofouling, 22 (2006), pp. 279-291.
8. Capurro, L. R. A., Oceanography for Practicing Engineers, Barnes & Noble Inc., New York (1970)
9. Woods Hole Oceanographic Institution, Marine Fouling and its Prevention, (1952), U. S. Naval Institute, Annapolis Maryland.

し、試験条件の差による影響を把握することが重要となる。

ASTM/ISO 方式では、防汚塗料を塗布した円筒容器を養生槽内（試験液は、pH 8.2、25℃、人工海水であり、水槽内は活性炭樹脂およびイオン交換樹脂を通して試験液を循環）に浸漬し、24 時間養生させた後、第 1 回目の防汚成分の溶出速度として測定し、その後、養生期間の設定-養生-溶出を繰り返す。ゆえに、試験片の初期の養生期間である 24 時間において、その環境条件が、その後の防汚塗料の塗膜および含まれる防汚成分の溶出速度に大きな影響を与えることが予想されるが、その程度の大きさについてはこれまで検討されていなかった。

そこで、塗膜および防汚成分溶出速度に及ぼす溶出条件の影響について検討するために、ASTM/ISO 方式の試験方法に準拠して基礎的な回転円筒溶出試験を行った。本研究では特に、試験開始後 24 時間までの初期の塗膜および防汚成分の溶出挙動を検討した。

2. 実験

2.1 供試材 試験に用いた試験片は、ASTM/ISO 準拠の外径 6.4cm、高さ 12cm のポリカーボネート製の円筒容器であり、幅 10cm にわたって、表 1 に組成を示す試験塗料 A および B を、200cm² の面積で塗布した^[4]。

塗料 A は金属塩ポリマー型加水分解樹脂をマトリックスとし、亜鉛ピリチオン（Bis(2-pyridylthio)zinc 1,1'-dioxide, C₁₀H₈O₂N₂S₂Zn）とピリジントリフェニルボラン（Pyridine-triphenylboron: PTPB, C₂₃H₂₀BN）を防汚成分として含む。

塗料 B はシリルエステル型加水分解樹脂をマトリックスとし、亜酸化銅（Cuprous Oxide, Cu₂O）とイソチアゾロン（4,5-Dichloro-2-octyl-3(2H)-isothiazolone, C₁₁H₇Cl₂NOS）を防汚成分として含む。試験片は室温にて 7 日間以上乾燥した後に、試験に供した。

2.2 実験方法 防汚成分の溶出速度は、防汚塗料を塗布した円筒容器を、温度調節された試験液中遮光下で回転させ、試験水中の防汚成分濃度の経時的に測定して求めた。すなわち、塗料 A では防汚成分である亜鉛ピリチオンからの試験水中の亜鉛、塗料 B では亜酸化銅からの銅について、それぞれの濃度を測定し溶出量を求めた。なお本実験では、塗料 A はマトリックスからの加水分解による亜鉛も含まれるが、加水分解からの亜鉛も防汚成分として考え、簡易的に全亜鉛量として評価した。図 1 に防汚成分の溶出速度測定装置の外観を示す。

溶出させる試験液の容量は 1.5L で、ポリカーボネー

ト製容器に保持し、恒温水で所定温度に維持した。溶出速度測定槽の基本条件としては、回転数 60rpm、試験液を人工海水（アクアマリン、八洲薬品化学、銅および亜鉛は原子吸光分析装置により検出されなかった。）、pH=8.2、水温は 25℃とした。防汚成分の溶出速度に影響を及ぼす主要な要因として、流速（回転速度）、pH、水中溶存成分が挙げられる。表 2 に今回の試験項目である防汚成分溶出速度の影響因子をまとめて示す。試験液の pH 測定は、pH メーター（HORIBA D-53）を、導電率測定は導電率計（HORIBA ES-51）用い、硝酸（純正化学薬品、有害金属測定用試薬）、1/10N 水酸化ナトリウム（純正化学薬品）を添加することで所定の pH に調製した。また、実験に用いたポリカーボネート製容器、ガラス器具は硝酸（3%水溶液）によりあらかじめ洗浄を行い、銅および亜鉛による汚染を除去した。

表 1. 溶出試験に供された試験塗料の設計組成

組成	塗料(重量%)	
	A	B
ケイ素樹脂ワニス	42	35
ロジン	5	4
酸化チタン	13	22
亜鉛ピリチオン	8	-
PTPB	8	-
亜酸化銅	-	20
イソチアゾロン	-	10
塩素化パラフィン	1	-
ポリエチレンワックス	2	2
脂肪酸アמיד	2	2
溶剤	19	5
合計	100	100

図 1. 防汚成分の溶出試験装置

リン酸緩衝液は、リン酸二水素カリウム（KH₂PO₄, Fw=136.09, 純正化学薬品）、リン酸水素二ナトリウム

(Na_2HPO_4 , $\text{Fw}=141.96$, 純正化学薬品) のそれぞれ $1/15\text{mol/L}$ をイオン交換水に溶解させ, Na_2HPO_4 : $\text{KH}_2\text{PO}_4=19:1$ (v/v) の割合で混合して作製し, 0.1N 水酸化ナトリウム水溶液にて所定の pH に調製した. 調製後のリン酸緩衝液中からは, 原子吸光分析装置により銅および亜鉛は検出されなかった.

2.3 分析方法 所定の時間に採取した溶出試験液は, 分析前処理として硝酸 (有害金属測定用, 純正化学薬品) 1mL を添加した後, 塗料 A では亜鉛を, 塗料 B では銅について, それぞれの濃度を原子吸光分析装置により測定し溶出量を求めた. これらの方法は, ASTM D-6442 に準拠した^[5].

表 2. 防汚成分の溶出速度に影響を及ぼす因子

影響因子	試験条件 (供試水, 初期pH, 回転数)
イオン種	人工海水 (SOW), イオン交換水 (DIW), リン酸緩衝液 ²⁾ (PBS), (60rpm , $\text{pH } 8.2$)
流速	$0, 30, 60, 180\text{ rpm}$ (SOW, $\text{pH } 8.2$)
pH	7 (HNO_3 調製), 8.2 および 9 (NaOH 調製) (60rpm , SOW)

1) 試験液は pH 因子以外はすべて $\text{pH } 8.2$ に調製した.

2) 緩衝液は KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 を用いて調製した.

3. 結果および考察

3.1 流速の影響 流速の影響については, 回転円筒の回転速度を制御することにより検討した. 図 2 に各回転速度 ($0, 30, 60, 180\text{rpm}$) における防汚成分溶出濃度の経時変化を示す. 試験塗料 A, B とも, 時間と共に溶出速度は低下した. さらに塗料 B では防汚成分の濃度は, 見かけ上の飽和状態に達した.

図 2 に示された結果より, 0 - 1 時間および 0 - 2 時間について, その平均溶出速度を求め, 防汚成分の溶出速度を求めた. その結果を図 3 に示す. 通常溶出速度は 1 時間での試験で評価されるが, ここで 0 - 2 時間についても示したのは, その直線性の確認のためである.

両塗料とも回転速度が 60rpm 以下では, 回転数の増加に伴い防汚成分の溶出量は増加する傾向にあるが, それ以上では溶出速度は一定となり回転数に依存しなくなる.

一般に, 固体から流体への溶出速度については, 溶出成分の流体側拡散境界層内の拡散, 溶解反応, 固体内部における溶出成分の拡散の 3 過程が支配すると考えられる. この中で, 本研究でははじめて流体と接触する塗膜を使用しているため, 防汚成分は固体表面に

も存在し, 固体内部の拡散を考慮する必要はない.

回転速度が低い場合は防汚成分の塗膜-溶液界面の拡散境界膜抵抗が全体を律速している. しかし, 回転数が増加すると回転により生じる流れにより拡散境界膜抵抗は小さくなり, 溶出速度は速くなる. ある一定以上の回転数になると拡散境界膜は十分に薄くなり, 溶出速度は防汚成分の水への溶解速度に支配される. そこで以降の実験では塗膜の化学的性質を評価するために, 回転数の影響が出にくい 60rpm で実験を行った.

図 2. 回転速度による防汚成分溶出濃度の経時変化

図 3. 回転速度による防汚成分の 0 - 1 時間, 0 - 2 時間の平均溶出速度

3.2 pH の影響 天然の表層海水における pH は, 通常 8.0 から 8.2 の間で変動している^[6]. しかしながら, 船舶の停泊する港湾および海域によっては, pH はさらに変動する. 従って, 本検討の試験条件において, 防汚成分の溶出速度に与える pH の影響を調べることは重要である. 図 4 に各 pH ($7, 8.2, 9$) における防汚成分溶出濃度の経時変化を示す.

塗料 A では, 防汚成分の溶出量は pH の変化に影響されなかった. 一方, 塗料 B の防汚成分の初期溶出速度は, pH に依存し, 低 pH 側で速くなる. また溶出量は, pH 8.2 (ASTM/ISO 方式の試験条件と同じ) 及び pH 9 では実験開始から 4 - 6 時間で飽和しており, 前節

の 0rpm を除く溶出挙動と同じであった。一方 pH7 では 12 時間で飽和しており、しかもその溶出量は多く、pH9 の場合の 8 倍、pH8 の場合の 5 倍であった。

前節と同様に、図 4 より得られた結果から防汚成分の 0-1 時間、0-2 時間の平均溶出速度を求めた結果を図 5 に示す。図 5 より塗料 B では、防汚成分の初期溶出に対する pH 依存性は顕著であり、pH が低くなるほど、防汚成分の溶出速度は増加している。このことから、塗料 B における試験液の pH と防汚成分の溶出速度の相関が得られる。

ここで、塗料 B に含まれる主要な防汚成分である亜酸化銅について考えると、その溶解は (1) 式の化学平衡より説明されている^[7, 9]。

(1) 式に従えば、水素イオン濃度が高い低 pH では塩化銅錯体を形成する方向、すなわち平衡は右側へ移動し、溶出液中の銅の飽和濃度は高くなると説明できる。また、(1) 式のように亜酸化銅と水素イオンおよび塩素イオンの接触によって溶出が起これば、低 pH の方が溶出速度は大きくなる。

図 4. pH による防汚成分溶出濃度の経時変化

図 5. pH による防汚成分の 0-1 時間、0-2 時間平均溶出速度

一方塗料 A では、亜鉛への pH 依存性の顕著な差は見られなかった。塗料 A の防汚成分である亜鉛ピリチ

オンの溶出挙動や、マトリックスからの加水分解による溶出挙動については、pH による影響が小さいと考えられる。

3.3 溶存イオンの影響因子検討 船舶の航行する海域は、海水から淡水域に亘るために、船底防汚塗料の水環境は、塩分濃度や溶存するイオン種が異なる等の変化をする。そこで 24 時間浸漬回転を継続した場合の、防汚成分の溶出濃度に対するイオン種の影響を調べた結果を図 6 に示す。リン酸緩衝液 (PBS, 初期導電率 0.87 S/mA) は緩衝溶液であり、pH の変動が小さいことから、イオン種としてのリン酸イオンの影響を調べるため試験液として採用した。

塗料 A では PBS の場合に最も溶出量が大きく、イオン交換水 (DIW, 初期導電率 0.04 S/mA) や人工海水 (SOW, 初期導電率 4.75-5.14 S/mA) の場合に比べて 5 倍近い溶出量となる。一方塗料 B の溶出量では、標準条件である SOW の場合に溶出量が最も多く、DIW や PBS 中では溶出量は少ないことがわかった。前節と同様に、図 6 より得られた結果から防汚成分の 0-1 時間、0-2 時間の平均溶出速度を求めた結果を、図 7 に示す。塗料 B では供試水の導電率に比例して溶出速度が大きくなる傾向を示したが、一方塗料 A ではそのような傾向を示さなかった。

図 6. 溶存イオンによる防汚成分の溶出濃度の経時変化

塗料 B の DIW の場合は、溶出時間と共に、あらかじめ NaOH で調製した試験溶液中の初期値である pH 8.2 から次第に下がり始め、溶出時間 2-4 時間で pH 7.5 となり定常となった。3.2 項での pH の影響因子を考えると、pH が低くなると防汚成分の溶出量は大きくなるはずである。それにもかかわらず溶出量が小さいのは、SOW 中では (1) 式のように溶出する亜酸化銅が、主要イオンである塩素イオンとの間で錯イオンを形成して溶出するのに対し、塩素イオン濃度が低い DIW や PBS では、銅イオンを安定化させる度合いが少なかった

め、防汚成分の溶出量は小さくなったと考えられる。

一方、塗料 A では、試験溶液の pH 変化は塗料 B の場合と同じような傾向を示すが、亜鉛ピリチオンの pH 影響は、3.2 節に示すように小さい。従って、亜鉛ピリチオンの溶出は、試験溶液中に共存するイオンから影響を受けると推察される。SOW と DIW の比較から塩素イオンの亜鉛ピリチオン溶出速度への影響は小さいと考えられる。また、PBS 中の亜鉛ピリチオンの溶出量が多いことから考えると、主要イオンであるリン酸イオンと亜鉛ピリチオン、またはマトリックスである亜鉛ポリマーへの溶出に影響を与えることが想起される。

図 7. 溶存イオンによる防汚成分の 0-1 時間、0-2 時間の平均溶出速度

4. まとめ

船底塗料防汚成分の溶出速度に影響を及ぼす主要な因子として、流速、pH、水中溶存成分が挙げられる。これらの影響因子を評価するため、2 種類の塗料を用いて回転円筒溶出試験により、最初の養生期間に相当する浸漬開始後 24 時間までの基礎的な溶出挙動について検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

- (1) 回転速度が 60rpm 以下（低速）の場合、防汚成分の溶出速度は回転数に比例して増加した。一方それ以上になると、防汚成分の溶出速度は回転速度に依存しなくなる傾向が見られた。
- (2) 防汚成分の溶出挙動は pH を含む水中の溶存物質によって大きく変化し、しかもその影響度合いは、塗料によっても大幅に異なった傾向を示す。

以上の結果から明らかなように、pH、共存イオンなどの実海域における環境条件の差が、船底塗料の溶出速度に大きな影響を与える可能性があることがわかった。今後、他の配合系防汚塗料の溶出挙動、温度の影響

などについて検討していきたい。なお、防汚成分の環境影響を考える上で、適切な溶出速度測定条件の確立が重要と考えられる。

謝辞

本研究は、環境省地球環境保全等試験研究費（国土交通省受託）により実施された。また中国塗料 吉川栄一氏、本間瑞穂氏および田辺真一氏には試験塗料調製、試験片製作でご協力をいただき、溶出速度解析において有益なコメントをいただいた。ここに感謝の意を表します。

参考文献

1. 例えば, Blaber, S. J. M., Proceedings of the Malacological Society of London 39, 231-232, (1970).
2. International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships, http://www.imo.org/Conventions/mainframe.asp?topic_id=529
3. International Standard Organization, “Determination of the release rate of biocides from antifouling paints – Part 1: General method for extraction of biocides”, ISO 1518-1, (2000).
4. International Standard Organization, “Determination of the release rate of biocides from antifouling paints – Part 2: Determination of copper-ion concentration in the extract and calculation of the release rate”, ISO 1518-2, (2000).
5. ASTM Designation: D 6442-99, (2000), The American Society for Testing and Materials.
6. J. E. Hunter, “Regulation and Registration of Anti-Fouling Coatings in the European Union”, Proceedings of International Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment (InSAfE), pp. 11, 2004.
7. A. A. Finnie, “Improved estimates of environmental copper release rates from antifouling products”, Biofouling, 22 (2006), pp. 279-291.
8. Capurro, L. R. A., Oceanography for Practicing Engineers, Barnes & Noble Inc., New York (1970)
9. Woods Hole Oceanographic Institution, Marine Fouling and its Prevention, (1952), U. S. Naval Institute, Annapolis Maryland.