

韓國 南海岸에서의 船底塗料 浸海試驗

鄭 基 現* · 金 點 植** · 朴 汶 基***

The Seawater Exposure Test of Antifouling Paint in Southern Sea of Korea

Ki-Hyun Chung* · Jum-Sik Kim** · Mun-Ki Park***

* Dept. of Chem. Eng., Inha Institute of Technology

** National Industrial Research Institute

*** Kunsul Chemical Co.

Abstract

1. This study is mainly carried out southern sea of Korea to determine effect of antifouling agents composed of synthetic organic insecticides.
2. The experimental result shows the fact that toxic agents are selectively effective and organic chlorine and phosphate compounds are effective to Balanus, and Formate derived from dithiocarbamate is also effective to marine animal other than Balanus.
3. Simultaneously the relationship between effect of other organic insecticides and variety in composition of varnishes is also determined.

1. 緒 論

海洋에는 굴이나 珊瑚 등이 意外로 많이 棲息하고 있다. 이와 같은 海中生物이 船底에 附着하면 船舶의 運行速度를 低下시키고, 一定速度로 運航하려면 莫大한 燃料損失을 가져오므로 運航距離가 짧아지고, 또 發錆侵蝕 등으로 船體의 壽命을 短縮시키는 結果를 招來한다는 것은 이미 알려져 있는 事實이다.

이와 같은 것을 防止하기 爲해 여러 方法이 있었으나, 通常한 毒物을 添加한 船底塗料을 使用하는 것이 現在에도 最上의 方法으로 되어 있으며 이에 對한 많은 研究가 施行되어 왔다.

從來 使用되던 毒物로는 亞酸化銅, 酸化水銀이 主였으나, 近來에 와서 輕合金船이 出現됨에 따라 銅이나 水銀을 毒物로 使用한 塗料은 輕合金을 甚하게 腐蝕시킬 뿐만 아니라, 最近 都市의 河口에 가까운 港灣의 海水는 汚濁이 甚하여, 이와 같은 海域에 船舶이 停泊해 있으면 antifouling paint(船底 2號塗料 或은 防汚塗料)(A/F)의 塗膜中の 亞酸化銅이 海水 中の 硫

化水素와 反應하여 黑變하며 防汚性を 低下시키고, 鐵板의 異常腐蝕을 일으키기 쉽다는 것이 알려져, 銅이나 水銀을 使用하지 않은 各種 有機合成殺虫劑나 有機化合物에 依한 防汚性を 檢討하는 報文들이 最近 많이 發表되고 있다.

銅, 水銀을 使用한 防汚塗料은 모든 海中生物에 有効하다고 알려져 있으나 有機毒物은 極히 選擇的인 경우가 많다. 卽 어느 港灣에서 어떤 有機毒物을 主成分으로 한 防汚塗料로 因해 어떤 種類의 海中生物이 附着하지 않았다고 해서 그 有機毒物이 모든 地域의 港灣에서 有効하다고는 斷定할 수 없다.

따라서 著者들은 이와 같은 有機毒物形 防汚塗料의 特性에 비추어, 우리 나라 船舶의 大部分이 出入하는 南海岸, 釜山港에서의 附着生物의 調査와 市販되고 있는 有機合成殺虫劑를 中心으로, 우리 나라 南海岸에 適合한 有機毒物形 防汚塗料의 製造를 目的으로 各種 有機合成殺虫劑의 防汚性の 有無를 實驗檢討한 바 이에 報告한다.

2. 實驗 方法

有機毒物의 防汚力調査에 對한 實驗方法은 여러 가

*仁荷工大 化工科 **國立工業研究所 ***建設化學

지 생각되고 있으나, 그 중 모든海中生物에 對한 毒性을 한꺼번에 試驗할 수 있고 그대로 實用하기 쉬운 塗裝試驗板을 浸海하는 方法을 採用하였다. 試驗板에는 Anticorrosive paint(船底1號塗料 或은 防鏽塗料)(A/C), 有機毒物을 包含한 防汚塗料를 塗裝하고, 이것을 一定期間마다 引揚하여 海中生物의 附着狀況, 塗膜의 狀態 等を 觀察하였다.



Fig. 1. Marine Attachments to Specimen

2-1. 供試用 有機合成殺虫劑

市販되고 있는 各種 有機合成殺虫劑 中에서 塗料化가 可能하다고 判斷된 15 種을 選擇 入手하여 製劑 그대로 試驗하였으며, 그 有機化合物의 化學名과 略稱은 다음 Table 1 과 같다.

Table 1. Organic Synthetic Insecticide for Experiments

No.	Chemical name	Common name
1	p-p'-dichloro diphenyl trichloroethane	DDT
2	1, 2, 3, 4, 10, 10-hexachloro-1, 4, 4a, 5, 8, 8a-hexahydro-1, 4, 5, 8-dimethanonaphthalene	Aldrin
3	1, 2, 3, 4, 10, 10-hexachloro-6, 7-epoxy-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8 8a-Octahydro-1, 4, 5, 8-dimethanonaphthalene	Dieldrin
4	3, 4, 5, 6, 7, 8, 8-heptachlorodicyclopentadiene	Heptachlor
5	2-nitro-1, 1-bis(p-chlorophenyl)butane + 2-nitro-1, 1-bis(p-chlorophenyl)propane	Dilan
6	Penta chlorophenol	PCP
7	Fe dimethyl dithiocarbamate	Fermate
8	Zn ethylene bisdithiocarbamate	Parzate
9	Ethyl p-nitrophenyl benzene thiophonate	EPN
10	Dimethyl 2-chloro-2-diethyl carbamoyl-methyl vinyl phosphate	Dimecron
11	Organic tin compound	Deslimer-N
12	Phenyl mercuric acetate+blasticidine-Sbenzyl amino benzene sulfonate	Blas-M
13	Blas+o. o-dimethyl o-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate	Blasan
14	Phenyl mercuric acetate+methylarsine bis(p-methyl phenyl) dithiocarbamate	Monte

2-2. 試驗條件

1) 試驗板의 調製

酸處理하여 녹을 完全히 除去한 30×30×30 cm 의 軟銅板을 使用하였다.

2) 試驗板의 浸海方法

좁은 面積에서 試驗板이 서로 부딪치지 않도록 固定 浸水試驗方法을 採用했으며, 試驗板 사이의 相互距離는 舊 試驗板의 防汚塗料의 影響을 받지 않는 10 cm 로 유지하였고, 塗裝試驗板 15枚를 한 組로 하여 이를 나무에 끼우고 干潮時 海面에서 約 1 m 깊이에 浸海하였다.

3) 浸海場所와 時期

釜山港 第4 부두: 1963 年 8 月 13 日부터 12月28日까지
釜山港 稅關 앞: 1964 年 4 月 13 日부터 10月23日까지

4) 試驗板의 塗裝

試驗片의 塗裝은 全部 油性塗料를 使用했으며 Wash primer 1回, A/C 3回 塗裝한 後, A/F를 2回 각각 塗裝하였다.

2-3 實驗內容

本 實驗에 使用된 防鏽塗料와 防汚塗料의 Varnish의 組成은 다음 Table 2 와 같다.

Table 2. Component of A/C and A/F Varnish

Component Paint No.	KP-650	Gum resin	Rosin	Ester gum	Tung oil	Linseed oil	Fish oil	Solvent
A/C-6	100	—	—	—	75	225	—	440
A/F-1	—	—	136	—	—	—	59	120
A/F-2	—	140	—	—	—	—	68	133
A/F-3	—	—	—	136	—	—	59	120
A/F-6	—	—	136	—	30	30	—	129
A/F-7	—	—	—	60	94	31	—	200
A/F-9	160	—	—	—	220	80	—	400
A/F-11	—	—	60	—	—	60	—	150

KP-650; Oil soluble phenolic resin

有機合成殺虫劑 單獨使用時의 防汚力을 比較하기 爲한 塗料의 配合(A)와 DDT 와 有機合成殺虫劑를 併用한 塗料의 配合(B)는 각각 다음 Table 3 과 같고, 2 種類의 配合의 塗料를 試作하였다.

Table 3. Component of Antifouling Paint

Component Paint No.	Organic Toxic agent	DDT	Fe ₂ O ₃	Talc	A/F-7 Varnish
A	10	—	21	14	55
B	10	5	18	12	55

本 實驗에서는 試驗片의 塗裝은 全部 油性塗料을 使用하였음은 前記한 바와 같다. 油性塗料에 有機合成殺虫劑를 配合할 때에는 特히 乾燥가 느리거나 海水 中에서의 溶出速度가 빠른 缺點이 있어 防汚塗料에서의 Varnish 와 Pigment 의 配合이 重要視됨이 豫見되므로, 防汚塗料의 Varnish 組成을 다음 Table 4 에 表示한 바와 같이 變化시켜 防汚力을 比較 考察하였다.

Table 4. Component of Varnish

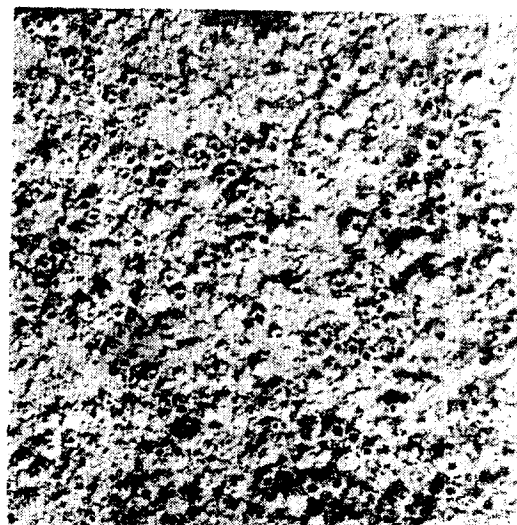
Component Paint No.	DDT	Cu ₂ O	Fe ₂ O ₃	Talc	A/F Varnish (No.)	A/F Paint
19	—	27	10	8	55(No. 2)	Varnish No. A/C-6
20	—	"	"	"	"(No. 3)	"
23	—	"	"	"	"(No. 6)	"
24	—	"	"	"	"(No. 7)	"
33	10	15	12	8	55(No. 1)	"
34	"	"	"	"	"(No. 9)	"
35	"	"	"	"	"(No. 11)	"

3. 實驗結果 및 考察

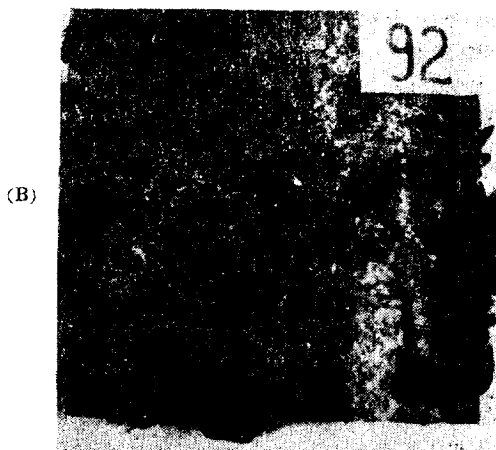
다음 Table 들은 上記 實驗方法에 依한 各種 實驗結果이며, 釜山港의 2 個場所에서 浸海實驗한 試驗板의

結果를 綜合한 것이다.

仁川港에서의 附着生物은 Balanus 가 主였었고 少量의 Serpulids 以外の 海中生物은 볼 수 없었으나, 釜



(A)



(B)

Fig 2. Marine Attachments to Specimen dipped in Incheon Port (A) & Pusan Port (B)

山港에서는 Balanus, Serpulids, Ciona, Mytilus, Bryozoa 등 生物의 種類가 多種多樣하였으며 이 中 附着이 가장 많은 것이 Balanus 이고 다음이 Serpulid, 軟化動物인 Ciona 의 附着이 比較的 많았다. 防汚力の 比較는 Balanus 는 附着個數로, Serpulids 와 Ciona 는 ××(極히 不良), ×(不良), ○(良好), ◎(優秀) 등의 記號로써 附着程度를 表示하였다. 4個月 半과 6個月間 浸海試驗을 通한 有機合成殺虫劑의 防汚力 比較는 다음 Table 5, 6 과 같다. Fig. 1 은 仁川港((A)과 釜山港(B)에서의 附着生物을 表示한 寫眞이다.

Table 5 에 나타난 結果를 살펴보면 豫想한 바와 같이 有機合成殺虫劑의 防汚效果는 大端히 選擇的이었다.

即 有機鹽素系化合物인 Aldrin, Dieldrin, Heptachlor 등은 모두 강한 選擇性을 發揮하여 Balanus 에는 大端히 效果的이었으나, 其他 海中生物에는 效果가 없음을 알 수 있다. Dithiocarbamate 系 化合物인 Fermate 와 Parzate 는 一般의으로 防汚力이 優秀하며, Fermate 는 Balanus 以外의 다른 海中生物에 特히 有効하다는 것을 알았다. 有機磷系化合物인 EPN과 Dimecron은 Balanus 에 對해서는 防汚性이 優秀하였으나 다른 海中生物에는 거의 效果가 없음을 알 수 있다. 有機錫系 化合物인 Deslimer-N 는 Balanus 에는 效果가 있으나 其他 生物에는 極히 不良하였다. 日本에서 發見한 抗生物質인 Blastcidine-S와 有機水銀劑인 PMA와 의 複合劑인 Blas-M 와 Blastcidine-S, 有機磷劑인 Sumithion 과 의 複合劑인 Blasan, 새로운 有機砒素와 有機水銀(PMA)의 化合物을 配合한 殺菌劑인 Monte 등은 Balanus 에는 優秀한 防汚性을 表示하였으나 其他 生物에는 效果가 없음을 알았다.

以上 Table 5 에 表示한 結果는 有機合成殺虫劑 單獨使用時의 防汚力の 比較이다. 그러나 DDT 와 같이 어느 特定海中生物(Balanus)에만 效果가 優秀한 有機毒物을 併用하여, Balanus 以外의 特定 海中生物에 對한 有効性을 考察한 報文은 거의 없다. Table 6 은 이와 같은 것을 確認하기 爲하여, DDT 와 其他 有機合成殺虫劑 併用時의 附着生物과 防汚力을 比較한 結果이다.

Table 6 에 나타난 結果는 Table 5 에 나타난 單獨使用時의 結果와 거의 同一하였다. 即 有機鹽素系 化合物은 Balanus 以外의 生物에는 效果가 없음을 確認하였고, dithiocarbamate 系 化合物인 Fermate 는 대개의 生物에 優秀한 防汚力을 表示하였다. 有機磷系 化合物은 Balanus 以外의 生物에 效果가 없음을 알았다.

그러나 Blas-M, Blasan, Monte 와 같은 複合劑는 單

Table 5. Antifouling Properties of Organic Synthetic Insecticide

No.	Balanus	Serpulids	Ciona	Toxic agent
77	3	×	×	Aldrin
78	5	×	×	Dieldrin
79	◎	×	×	Heptachlor
80	10	○	○	Dilan
81	6	○	×	PCP
82	50	◎	◎	Fermate
83	5	×	○	Parzate
84	8	×	○	EPN
85	◎	×	×	Dimecron
86	3	×	×	Deslimer-N
87	◎	○	×	Blas-M
88	◎	×	×	Blasan
89	10	×	×	Monte

Baldnus: Number of attached on specimen

×××Fail ××Poor ○Good ◎Excellent

Table 6. Antifouling Properties of DDT+Organic Synthetic Insecticide

No.	Balanus	Serpulids	Ciona	Toxic agent
91	5	×	×	(DDT+Aldrin)
92	◎	×	×	(“+Dieldrin)
93	5	×	×	(“+Heptachlor)
94	15	×	○	(“+Dilan)
95	5	×	×	(“+PCP)
96	20	◎	◎	(“+Fermate)
97	5	×	×	(“+Parzate)
98	◎	×	×	(“+EPN)
99	5	×	×	(“+Dimecron)
100	25	×	○	(“+Deslimer-N)
101	100	×	×	(“+Blas-M)
102	40	×	×	(“+Blasan)
103	45	×	×	(“+Monte)

獨使用時보다 Balanus 에 對한 防汚性이 도리어 減少되었다.

모든 海中生物에 效果的이고 經濟的으로 防汚力을 發揮시키려면 2種類 以上の 有機毒物을 配合시키기 良策이라고 생각되나, 2種類 以上の 毒物을 配合시킬 때에는 도리어 防汚性이 떨어진다는 例가 많음이 發表³⁾되고 있다. 上記와 같은 實驗結果도 이와 같은 原因이 있을 것으로 생각된다.

Table 4 의 實驗結果는 위의 Fig. 2 에 表示한 바와 같다.

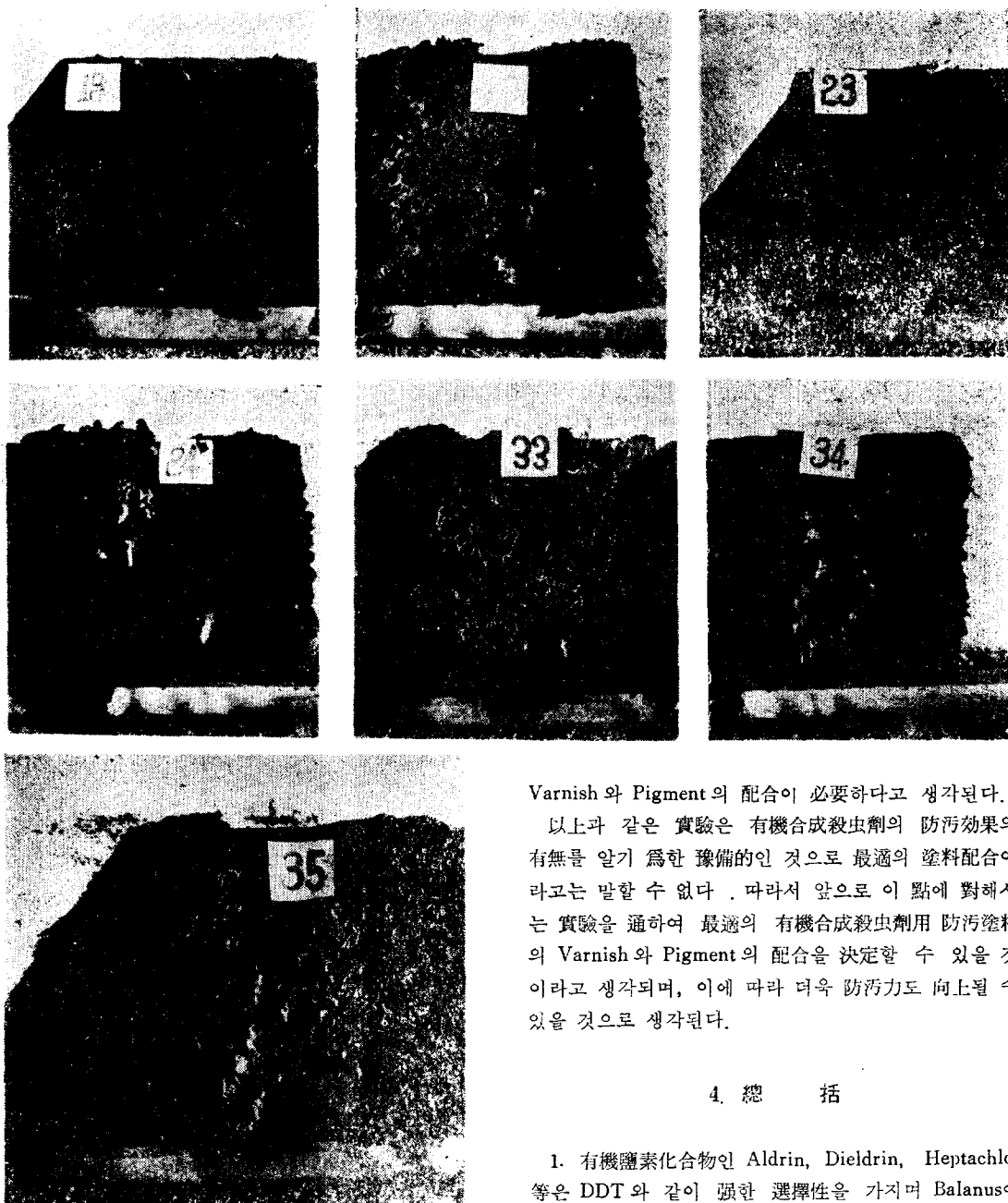


Fig. 3. Effect of Various Composition of Varnish with Cu_2O

Table 4, Table 2와 Fig. 2와를 대비해 보면 Varnish의 組成을 變化시킴으로써 많은 防汚力의 差異가 있음을 알 수 있다. 卽 防汚塗料의 塗膜의 性質에 따라 防汚效果는 大幅 달라진다는 結果를 確認하였다.

따라서 有機毒物形 防汚塗料의 防汚效果는, 從來의 銅이나 水銀을 使用한 汚汚塗料와는 特異한 組成의

Varnish와 Pigment의 配合이 必要하다고 생각된다.

以上과 같은 實驗은 有機合成殺虫劑의 防汚效果의 有無를 알기 爲한 豫備인 것으로 最適의 塗料配合이라고는 말할 수 없다. 따라서 앞으로 이 點에 對해서는 實驗을 通하여 最適의 有機合成殺虫劑用 防汚塗料의 Varnish와 Pigment의 配合을 決定할 수 있을 것이라고 생각되며, 이에 따라 더욱 防汚力도 向上될 수 있을 것으로 생각된다.

4. 總 括

1. 有機鹽素化合物인 Aldrin, Dieldrin, Heptachlor 등은 DDT와 같이 強한 選擇性을 가지며 Balanus에 對해서만 極히 效果의임을 確認하였다.

2. Dithiocarbamate系 化合物인 Fermate는 Balanus 以外의 生物에 對하여 特히 防汚效果를 나타냈다.

3. 有機磷系 化合物인 EPN, Dimecron은 Balanus에 對해서만 效果의임을 알았다.

4. 有機毒物形 防汚塗料는 從來의 銅이나 水銀을 使用한 防汚塗料와는 特異한 組成의 Varnish와 Pigment의 配合이 必要함을 確認하였다.

參 考 文 獻

- 1) G. H. Young; *Ind. Eng. Chem.*, 35, 432 (1943)
- 2) G. H. Young; *Ind. Eng. Chem.*, 35 434 (1943)
- 3) 川田, 松浦; 色材協會誌, 35, 93 (1962)
- 4) 鄭基現, 金永南; 科研彙報, 3, 53 (1958)
- 5) 佐野, 鈴木; 色材協會誌, 34, 284 (1961)