

海港防污毒品渗出率的研究*

戴钟道 赵鸿儒 孙可良 栾淑美

(中国科学院海洋研究所)

为了防止海洋生物对海船、军舰、船坞、水下武器以及其他海上设备的有害附着,新的防污药品^[4]、防污涂料以及防污办法^[6,25]。正为许多学者所悉心研究;防污药品正逐渐地由无机物向有机物^[4,20,24]及放射性物质方面转变^[11,28]。但是,目前生产中广泛采用的仍然是无机毒品^[4,5,13,23,28,30]。防污涂料的防污效果与有效使用期限不但与药品的毒性有关,而且与药品在单位时间内自涂料膜渗出的剂量密切相关。如果单位时间内渗出剂量过大,则不经济,有效防污期限将大大缩短;如果单位时间内渗出剂量过小,则不能达到抑制生物附着和生长的目的^[10,14,26]。渗出率的大小常常是防污涂料的关键指标。因此渗出率的研究,不但能指导生产单位改进防污涂料的生产工艺,而且也为单位提供了选择和估价防污涂料的简单有效的方法。

一、两种防污涂料的渗出率研究

实验步骤

(一) 实验材料的处理

1. 防污漆的配制

一号漆: 溶剂油¹⁾ 20 克 + 树脂清漆 20 克。

三号漆: 溶剂油²⁾ 28 克 + 树脂清漆 12 克。

以上两种漆各配成含 Cu_2O 40%, 70% 的药剂漆。由于三号漆太厚,不易涂刷,按以上比例配制后需另加溶剂稀释,即: Cu_2O 70% 配制 200 克,加溶剂 10 克稀释; Cu_2O 40% 配制 200 克加溶剂 12 克稀释。

2. 试验样片的制备

将毛玻璃片(5 × 12 厘米²)洗净,干燥后称至恒重,用上述防污漆在其一面中央刷成 4 × 9 厘米²的薄膜(薄膜四周留有空白玻璃边,以免漆膜受损)。间隔 12 小时再涂第二遍,共涂两遍,厚薄均匀愈好。干燥后称至恒重,玻璃样片涂刷防污漆前后重量之差,即为漆膜的净重。然后进行下列实验。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 538 号。

本工作完成于 1959 年,应海军等单位要求,于 1962—1963 年曾为各地油漆厂,船厂和海军等单位连续举办了二期训练班,现重新整理发表。本文插图由孟昭斌同志绘制,特此致谢。

1) 1 号漆溶剂油: (汽油 25% + 松节油 75%) 8.8 克 + 松香 11.2 克;

2) 3 号漆溶剂油: (汽油 25% + 松节油 75%) 8.8 克 + 松香 19.2 克。

本刊编辑部收稿日期: 1978 年 7 月 26 日。

(二) 实验操作

1. 室内恒温条件下的渗出实验

将上述样片以尼龙线拴牢悬挂在自动振动架(图1)上,使样片浸没在盛400毫升海水的标本瓶内,标本瓶则搁置在维持14℃的恒温水槽内(系青岛大港1954年平均温度)。开动振动装置,样片在标本瓶的海水中作有规律的振动,以防止局部饱和,并模拟外海海水不断流动的条件,样片中的毒品自由的向水中渗出。根据“渗出率-浸泡时间”曲线(见图5),可选择一适当时间换水(一般可选曲线比较平缓部分的时间)。取此溶液作化学分析,计算毒品的渗出率。

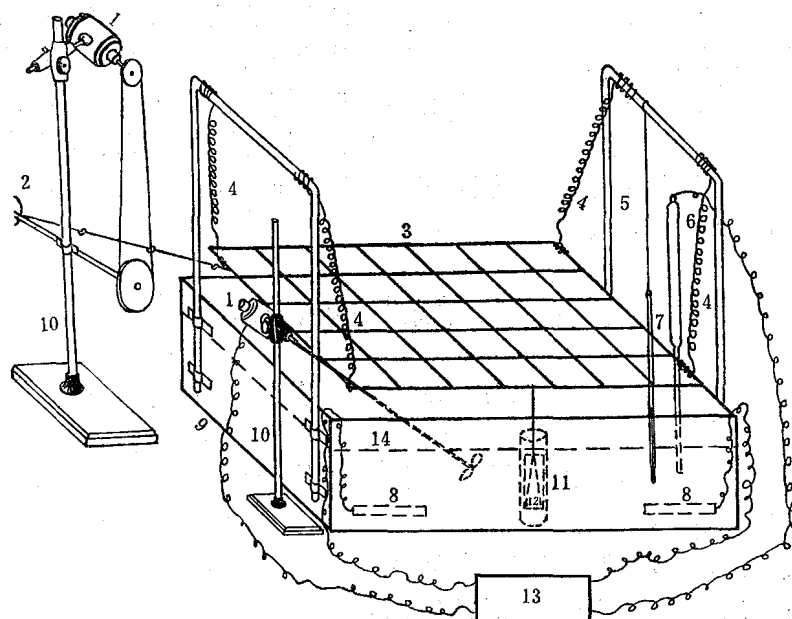


图1 振动恒温水槽简单装置图

1. 马达; 2. 偏心轮; 3. 钢丝架; 4. 弹簧; 5. 柱架; 6. 温度调节器; 7. 温度计; 8. 电热棒;
9. 恒温槽; 10. 铁架; 11. 标本瓶; 12. 试片; 13. 电子管继电器; 14. 液面。

2. 室内加速渗出实验

在获取毒品室内及外海的“自然渗出率”的同时,有必要寻找某种方法以加速毒品的渗出速度,并求出“加速渗出率”和“外海渗出率”及“室内恒温条件下的渗出率”之间的函数关系,以便在室内条件下,在较短的时间内,以简便的实验操作和较少的实验数据便能推算出毒品在外海的有效防污期限。

加速剂的配制:量取100毫升1.25当量的NaOH,加上9.374克氨基乙酸(glycine),再加上14克NaCl,以蒸馏水冲稀至500毫升。所用药品均为C. P. 级或A. R. 级。

实验步骤同“室内恒温条件下的渗出实验”,唯将标本瓶内的海水换以同量的加速剂。

3. 外海自然渗出实验

将上述样片取一部分安置在特制木架(图2)上,直接浸没在外海水面以下1.5米左右

处(注意不要让木架漂浮在水面上或沉没在泥砂中),定期取回其中一部分样片在室内进行消化,再测定其渗出量。

(三) 毒品渗出率的化学测定方法

1. 室内恒温条件下 Cu^{++} 渗出液的测定

取渗出液若干毫升(约含 $\text{Cu}^{++} 0.01$ 毫克左右)置于 125 毫升的分液漏斗中,加入 25% 柠檬酸(citric acid) 1 毫升,再加入 0.1% 氨基甲酸钠[carbamate, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{S}_2\text{Na})$] 的水溶液 2 毫升,摇动,5 分钟后加四氯化碳 10 毫升,再猛烈摇动 5 分钟,然后光电比色,(我们所用仪器为 57 型国产荧光仪;MGF3 型检流计,灵敏度用 1:1 档;滤光片,补偿用 480,比色用 530)。以上所用药品均为 A. R. 级。

2. 外海样片的消化测定

每隔一个月自外海取回一些样片,轻轻洗涤,除去污泥,晾干敲碎(为防飞散,可将样片置于较大的研钵中,上面蒙纸再敲),置于 500 毫升长颈凯氏烧瓶中,加入 25 毫升 A. R. 级浓硫酸,搅拌,先用酒精灯徐徐加热,再直火加热约 1—1.5 小时(注意防止喷溅),然后加上第二份 25 毫升浓硫酸继续加热 1—1.5 小时,直至漆膜完全碳化,若仍未完全碳化则须继续按比例加浓硫酸。碳化完毕,稍冷却,徐徐加入 G. R. 或 A. R. 级的浓硝酸 25 毫升继续加热(注意防止喷溅),至黄烟完全除尽,瓶颈中充满白烟时继续按需要加入浓硝酸,直至溶液呈完全的清绿色(若系黑色、棕色、黄色、或黄绿色则继续加浓硝酸)。然后将溶液移至 800 毫升的烧杯中,将碎玻片用 10 至 15 毫升蒸馏水洗涤 4 至 5 遍后弃去(若留在溶液中,则加热时由于水汽聚集在碎玻璃周围而容易引起爆沸)。洗涤用水并加入消化液,再加入蒸馏水约 200 毫升,使溶液总体积达到 400 毫升左右,加热至沸,加入尿素 3 克,继续沸腾 5 分钟以除尽 NO_2 , NO^- (因它们影响以后的测定),移入 500 毫升容量瓶以蒸馏水准确稀释至刻度。摇匀,取 50 毫升,以准确标定过的 0.02 N 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定,算出含铜量,与对照片之差数即为铜在外海流失之总量。

3. 加速渗出液的测定

加速剂氨基乙酸能和铜离子生成蓝色的络合物,如果铜离子的浓度大于 100 毫克/升就可以直接比色。我们系用 57 型双光电池荧光仪测定(比色滤光片用 620 号,补偿滤光片用 580 号)。

如果铜离子的浓度小于 100 毫克/升,因颜色过淡,不能直接比色,需取 2—5 毫升加速液用海水冲稀至 20 毫升,用 Carbamate 法测定[见(三)1]

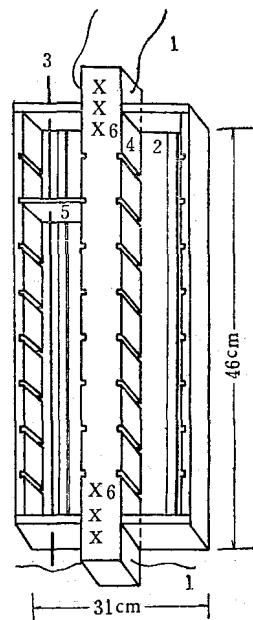


图 2 插漆片试样之特制木架

1. 系木架之粗铁丝; 2. 底面之木条; 3. 正面之粗铁丝; 4. 插试片之凹槽; 5. 试片; 6. 编号。

实验结果和讨论

(一) 漆膜中 Cu_2O 及松香的含量对渗出率的影响

表 1 外海铜的自然渗出率

漆基类型及原始含铜量(%)		时 间		第 1 个月		第 2 个月		第 3 个月		第 4 个月		第 5 个月	
		Cu 渗出率(微克/厘米 ² ·天)											
		平均 ¹⁾	当月实际 ²⁾	平均	当月实际	平均	当月实际	平均	当月实际	平均	当月实际	平均	当月实际
一 号 漆	65.58	28.7	28.7	21.1	14.1	22.0	32.0	21.1	9.8	19.9	13.9		
	45.38	5.2	5.2	2.2	1.2	8.3	22.8	8.3	6.0	8.0	6.8		
三 号 漆	62.10	37.1	37.1	31.1	22.3	22.2	10.3	21.8	13.9	22.2	23.8		
	39.13	6.0	6.0	2.3		1.1		1.0	0.4	1.7	4.3		

1) 平均渗出率 = $\frac{\text{铜的总流失量}}{\text{总浸海天数} \times \text{漆膜面积}}$

2) 实际渗出率 = $\frac{\text{铜的总流失量} - \text{本月以前数月铜的流失量}}{\text{本月浸海天数} \times \text{漆膜面积}}$

由表 1 及图 3, 图 4 可以看到, 各月的实际渗出率, 含铜 65.58% 的一号漆比含铜 62.10% 的三号漆除第 3 个月外, 均低约 23—42%; 而含铜 45.38% 的一号漆比含铜 39.13% 的三号漆, 除第一个月略低外, 第 4, 第 5 个月则大大提高, 达 1.9—15 倍之多。这说明, 三号漆中较高的松香含量对铜的渗出率并不能按要求作有规律的控制。同一种漆膜含铜量高者渗出率也高, 但含铜量差别只在 1.5 倍左右, 而渗出率差别最大却达 37 倍之多, 这可能是由于 Cu_2O 含量增高, 树脂清漆的含量就减少, 其对 Cu_2O 颗粒的遮盖程度就减弱, 因而 Cu_2O 与海水的接触面积大大增加。随着浸海时间的延长渗出率也逐渐降低。根据文献[9], 铜的防污临界浓度为 10 微克/厘米²·天, 而根据我们的试验为 25.66。因此上述两种漆膜含 Cu_2O 在 60% 以上者第一个月渗出率能满足要求, 而从平均渗出率看则在第 3 个月以后又略嫌不足。两种漆膜含 Cu_2O 在 40% 左右者渗出率均不能满足防污要求。

(二) 加速渗出率与外海渗出率的关系

由表 3 可以看到:

(1) 加速渗出率为外海自然渗出率的 10—52 倍, 可以大大简化和节省实验手续及时间, 较快地得出结果。

(2) 同一种漆膜中原始含铜量高, 加速渗出率反而相对低; 一号漆膜比三号漆膜加速渗出率又高。这是因为这种加速渗出液为较强的碱性($\text{pH}=9.9$), 对漆膜有侵蚀作用, 漆膜原始含铜量高, 则清漆量就低。三号漆膜中松香成分增加, 清漆成分也降低。由于清漆量降低, 漆基不甚牢固, 受侵蚀的程度严重, 漆膜破碎脱落, 不能正常地往外渗出, 故从加速渗

出液中测定出的铜浓度较低。

(3) 第二次加速渗出率普遍较第一次低, 是因为第二次渗出的时间为第一次的两倍多, 由于溶液中铜浓度的增加, 抑制了铜的继续渗出。

(4) 加速渗出液对漆膜有一定的渗透作用, 因此漆膜的厚度不一样, 也能影响渗出率的数值。表 2 中按单位面积、单位重量(即考虑了漆膜的厚度)计算的渗出率, 与按单位面积计算的渗出率相比较, 具有两种情况: 一是漆膜含铜量高者, 两者比较接近; 一是含铜量低者, 前者比后者高 2 倍左右, 这是由于厚度大时, 加速液的渗透性强, 增加了与铜的接触面积。

表 2 铜的加速渗出率

漆膜	含铜量	第一次 ¹⁾		第二次 ²⁾	
		单位面积的渗出率 (毫克/厘米 ² ·天)	单位面积单位重量 的渗出率 (毫克/厘米 ² ·克·天)	单位面积的渗出率 (毫克/厘米 ² ·天)	单位面积单位重量 的渗出率 (毫克/厘米 ² ·克·天)
一号	65.58%	1.0025	0.9781	0.6820	0.6654
	45.38%	0.1815	0.6240	0.0604	0.2093
三号	62.10%	0.3570	0.4634	0.3388	0.4347
	39.13%	0.1376	0.3440	0.0824	0.2061

1) 试验时间为 67.5 小时。

2) 试验时间为 149 小时。

表 3 铜的加速渗出率与外海自然渗出率的关系*

漆膜	含铜量(%)	第一次加速渗出率/外海第 1 个月渗出率		第二次加速渗出率/外海第 1 个月渗出率	
		单位面积单位时 间之比值	单位面积单位 重量单位时间 之比值	单位面积单位 时间之比值	单位面积单位 重量单位时间 之比值
一号	65.58	34.99	36.09	23.80	24.55
	45.38	51.86	51.57	17.27	17.30
三号	62.10	9.55	10.83	9.06	10.18
	39.13	25.01	25.48	14.99	15.27

* 取外海第一个月的渗出率, 再求加速渗出率与它的比值。

(三) 渗出率和时间关系

1. 外海情况

本实验使用于测定的样片, Cu_2O 含量 60% 以上者取 4—6 片, 每片单独用酸消化、单独测定; 含量 40% 左右者合并两片作一份消化, 并行四份。分析后与原始片的差值求出铜的流失量, 再分别取平均值。原始含铜量相同各片间所测得的数值比较接近, 一般误差仅 7% 左右。我们认为在外海复杂的自然条件下, 这样的结果是良好的。

由图 3 和图 4 可以看到:

(1) 最初三个月(1958 年 12 月—1959 年 2 月)三号漆膜的渗出率有规律地下降, 然后

又逐渐上升;这与青岛大港一号码头这个时期海水温度的变化规律(1958年12月上中旬平均

均为 9.78°C , 1959 年 1 月平均为 2.35°C , 2 月平均为 3.54°C) 相符合。一号漆膜渗出率在第三个月(1959 年 2 月)有一个陡峰, 这是由于在处理污物时不慎摩擦漆面, 损失一些铜之故。

(2) 三号漆膜含 Cu_2O 62.10% 者开始二个月较一号漆膜含 Cu_2O 65.58% 者实际渗出率高, 随后接近。含量低者, 开始一个月三号漆(含 Cu_2O 39.13%) 较一号漆(含 Cu_2O 45.38%) 为高, 但随后大大降低, 松香不能对渗出率按要求作有规律的控制, 已如前述。

(3) 外海样片的漆膜, 由于浸泡时间不同, 其颜色变化很大, 在一定程度上可显示渗出率的变化。但我们未作进一步研究。

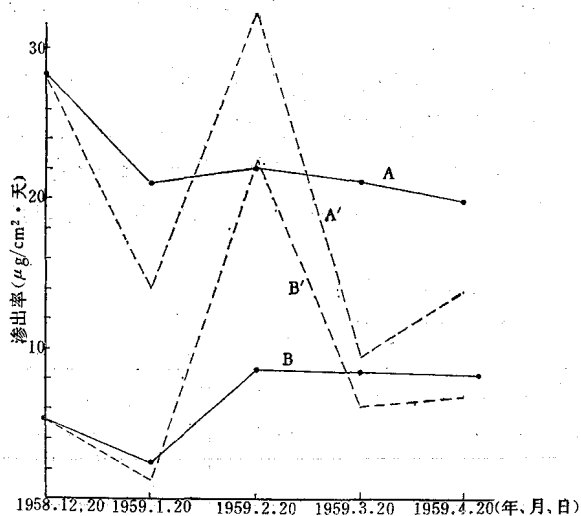


图 3 一号漆膜之外海渗出率-时间曲线图

- A. 含铜 65.58% 样片的平均渗出率;
- A'. 含铜 65.58% 样片的实际渗出率;
- B. 含铜 45.38% 样片的平均渗出率;
- B'. 含铜 45.38% 样片的实际渗出率。

2. 在室内恒温条件下, 渗出率随浸泡时间的变化

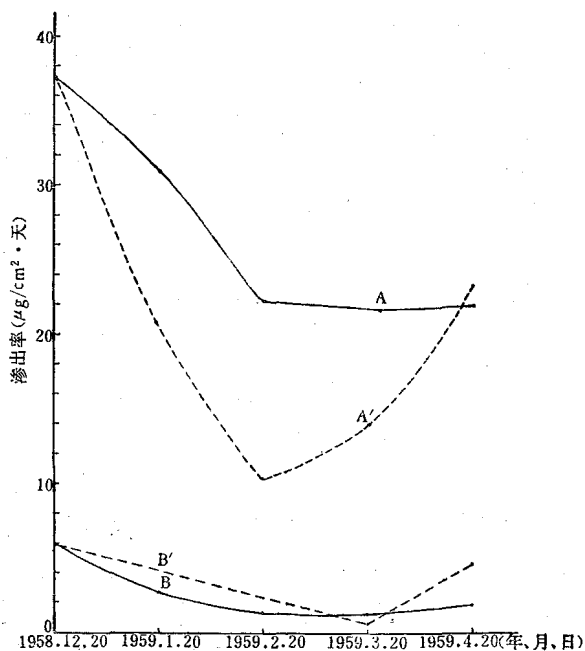


图 4 三号漆膜之外海渗出率-时间曲线图

- A. 含铜 62.10% 样片的平均渗出率; A'. 含铜 62.10% 样片的实际渗出率;
- B. 含铜 39.13% 样片的平均渗出率; B'. 含铜 39.13% 样片的实际渗出率。

氧化亚铜在海水中的溶解度为 5.4 微克/毫升^[20]，因此很容易达到饱和。由于铜的动平衡的关系，严重地影响到漆膜中药品在固定容积水溶液中的渗出。因此在理论上，在一定容积的海水中，渗出时间越短，动平衡的影响越小，渗出率应该越接近外海无限量水溶液中的自然渗出率(见图 5)。

图 5 的曲线可在半对数坐标纸上绘制成图 6 的直线。这样便可求得渗出率与时间的下述关系式。

设 T 为样品浸泡时间

u 为铜渗出率

$$\frac{du}{dT} = \frac{K}{T}$$

$$du = K \frac{dT}{T}, \int du = \int K \frac{dT}{T}$$

$$\therefore u = K \log T + C \quad (1)$$

令 $T_1 = 1$ ，并查图 6，得 $u_1 = K \log 1 + C = 28$

$T_2 = 56$ ，并查图 6，得 $u_2 = K \log 56 + C = 6$

解式 (2) (3) 得 $K = -12.4$ ，

$C = 28$

$$\therefore u = 12.4 \log T + 28 \quad (4)$$

图 5 所示为室内条件下溶液中铜浓度逐渐趋向于饱和，所以渗出率下降。在外海条件下由于漆膜中含铜量越来越少，渗出率也下降(见图 4)。两者机制不同，但趋势基本相似，因此，若找出两者的数量关系，就有可能利用 (4) 式推知外海在某一个时期的渗出率。

室内长期浸泡与外海同期浸泡的样片的渗出率的比较见表 4。

由以上数据看出，在同一时期(浸泡至第 4 个月)室内的渗出率较外海约高 1.4 倍。但如与外海第 1 个月的平均渗出率(1 号漆 28.7, 3

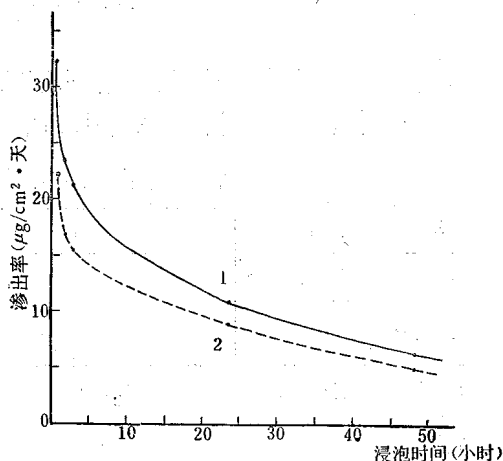


图 5 铜的渗出率随浸泡时间的变化

1. 三号漆膜; 含 Cu^{++} 62.10%

2. 一号漆膜; 含 Cu^{++} 65.58%

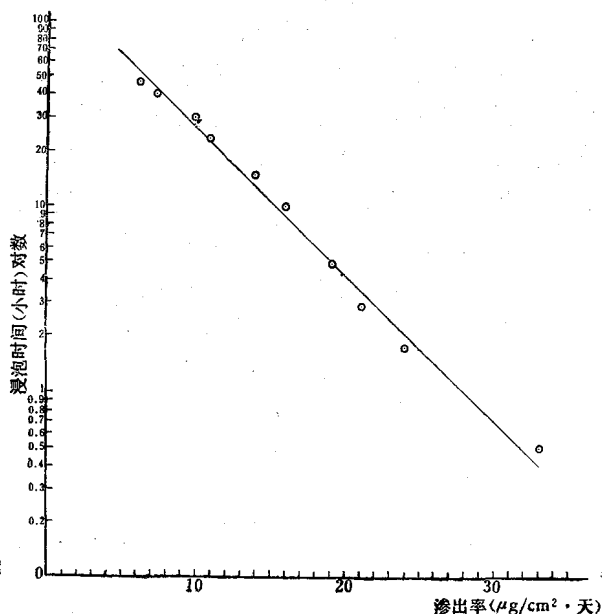


图 6 铜的渗出率与浸泡时间的对数关系图

号漆 37.1, 见表 1) 作比较, 则室内第 4 个月的渗出率略偏低。

室内样片虽经四个月的浸泡, 但因处在有限量水溶液中, 换水时间(一星期换一次)过长, 动平衡因素严重妨碍铜的渗出, 因而在这一段时期内 Cu_2O 的总流失量较少, 即铜在

漆膜中的储备量较大。而外海样片处在无限量的海水中,动平衡因素不起作用,一直维持较高的自然渗出率,因而铜的储备量消耗大,所以外海第四月的渗出率较室内第4个月为低。

尽管室内渗出率受动平衡因素的影响较大,但是经过四个月浸泡之后, Cu_2O 储备量多少有所降低,所以较外海第1个月的平均渗出率略低。

表4 室内与外海同期浸泡样品铜渗出率的比较

浸 泡 条 件	三号 ²⁾ 漆膜渗出率(微克/厘米 ² ·天)	一号 ³⁾ 漆膜渗出率(微克/厘米 ² ·天)
(1) 室内第四个月 ¹⁾	32.5	22.3
(2) 外海第四个月	13.9	9.5
(3) 外海第1个月	37.4	28.5

1) 样片在室内连续浸泡4个月(经常换水),然后取浸泡一个小时的溶液进行分析。

2) 含铜 62.10%。

3) 含铜 65.58%。

(四) 渗出率与温度的关系

Cu_2O 自酚醛型漆膜中的渗出率与海水温度的关系很大,温度越高渗出率越大(图7),

这样就能在附着生物繁殖的季节维持较高的渗出率,这对防止生物附着很有好处;而在冬季渗出率便减小,则可以自动节约毒料。

同时,由图7也可看出,三号漆膜和一号漆膜的渗出率在低温时较接近,温度越高差别越大,这是由于温度越高 Cu_2O 的溶解度越大,松香的溶解度也越大,三号漆中松香含量多,所以渗出率增加的更快。这为选择漆膜提供了参考数据。

图7曲线2现用数学式表示如下:

令 u 为漆膜渗出率, t 为海水温度

$$u_1 = a_0 + a_1 t_1 + a_2 t_1^2 \quad (5)$$

$$u_2 = a_0 + a_1 t_2 + a_2 t_2^2 \quad (6)$$

$$u_3 = a_0 + a_1 t_3 + a_2 t_3^2 \quad (7)$$

图7 温度对铜的渗出率的影响

1. 一号漆膜, 含铜 65.58%;

2. 三号漆膜, 含铜 62.10%

当 $t_1 = 10$, 由图7查得 $u_1 = 15$

$t_2 = 20$, 由图7查得 $u_2 = 25$

$t_3 = 30$, 由图7查得 $u_3 = 44$

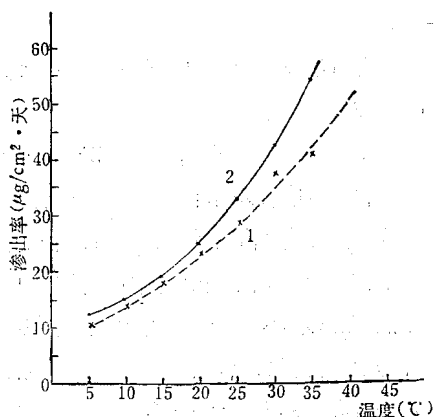
得 $a_0 = 14$

$$a_1 = -3.5 \times 10^{-1}$$

$$a_2 = 4.5 \times 10^{-2}$$

$$\therefore u = 14 - 3.5 \times 10^{-1}t + 4.5 \times 10^{-2}t^2 \quad (8)$$

验证: 令 $t = 5$ 由(8)算得 $u = 13$ 直接由图7查得之 $u = 13$



$t = 15$ 由(8)算得 $u = 18.3$ 直接由图 7 查得之 $u = 19$

$t = 34$ 由(8)算得 $u = 54$ 直接由图 7 查得之 $u = 54$

最大误差不超过 3.7%

图 7 曲线 2 可适当扩展, 在 $0-40^{\circ}\text{C}$ 之间式(8)均可适用。

同理可求得曲线 1 的数学表达式, 仅与曲线 2 在系数上有差别。

因此, 根据图 7 及式(8), 假定其他条件不变, 可以推算出在 $0-40^{\circ}\text{C}$ 范围内任何温度条件下的渗出率。

二、填料对渗出率的调节以及与防污的关系

为了保证防污效果, 就必须很好地控制毒品的渗出率, 使油漆中的毒品能较长期地维持均匀的渗出, 同时能最大限度地利用漆膜中所储备的毒品。改变油漆中毒品的含量, 并不能有效地解决这个问题, 因为当表层毒品溶解完以后渗出率便很快降低了^[8]。较好的办法是采用填料使漆膜具有所需的透水性或者漆基本身有一定的溶解度, 从而维持一定的毒品渗出率^[8, 29, 21]。文献中常常用松香作填料^[10, 25]来达到这个目的。不过, 由于松香是酸性, 虽然能增加漆膜的透水性, 但却降低了 Cu_2O 的溶解度, 因此往往仍不能得到预期的效果。文献中虽然报道了替代物的寻找, 但是仍不能满足要求。本节的目的是比较一下几种常用填料对渗出率的影响以及取代松香的可能性。

实 验

(一) 以松香作填充料

1. 桐油涂料的配制及渗出率的测定

空白桐油涂料的配制步骤: $X\%$ 松香 + $Y\%$ 桐油 ($X + Y = 100$), 在电炉上加热至 $245-250^{\circ}\text{C}$ 约 20—30 分钟(1 号和 3 号酚醛漆除外)。

试验样片的制备: 将上述空白涂料(包括酚醛漆, 但 10 号和 11 号除外)以 50% 的重量与 50% 重量的 Cu_2O 在研钵内混匀, 涂刷在毛玻璃(5×10 厘米)的一面, 面积为 36 厘米², 等第一遍干后再涂第二遍, 共涂两遍。干后挂于外海海水中浸泡一周后取回, 于室内恒温条件下测其渗出率(见表 5)。

2. 酚醛涂料的配制及渗出率的测定

以松香作填充料, 配成表 6 所列不同比例的空白涂料。配制比例: X 克松香 + Y 克酚醛漆料 + 8.8 克溶剂 ($X + Y = 31.2\text{g}$)。

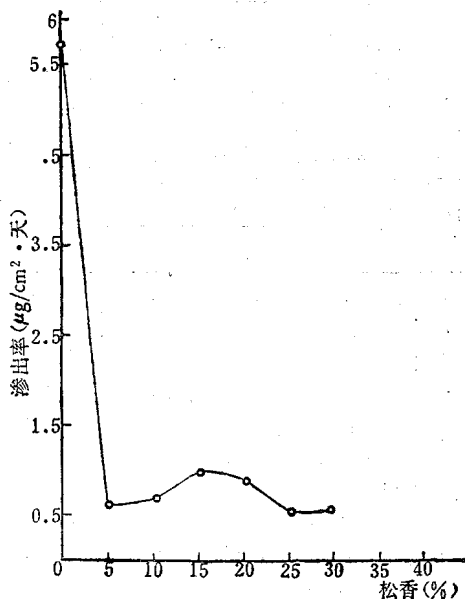


图 8 桐油中松香含量对铜的渗出率的影响

然后再配成均含 Cu_2O 15% 的防污涂料 (即 85% 的空白涂料 + 15% 的 Cu_2O 混匀)。

表 5 空白涂料的配制及其渗出率

序 号	涂 料	成 分 (%)		Cu^{++} 的渗出率 (微克/厘米 ² ·天)	备 注
		漆 基	松 香		
1	酚醛*	64.1	35.9	22.0	未混入桐油, 作对照用
2	桐油**	70.0	30.0	0.52	
②	桐油***	70.0	30.0	1.00	
3	酚醛	38.4	61.6	21.0	未混入桐油, 作对照用
4	桐油	75.0	25.0	0.51	
5	桐油	80.0	20.0	0.90	
6	桐油	85.0	15.0	0.10	
7	桐油	90.0	10.0	0.70	
8	桐油	95.0	5.0	0.60	
9	桐油	100	0	5.80	
10	812 防污漆	—	—	4.20	上海开林油
11	832 防污漆	—	—	6.00	漆厂成品, 作对照用
12	过氯乙烯	100	0	38.0	青岛油漆厂成品
13	812 空白漆	100	0	50.0	
14	832 空白漆	100	0	52.0	

* 配法是 8.8 克溶剂 (25% 汽油 + 75% 松香水) 加 11.2 克松香, 加热全部溶解后加入 20 克酚醛搅匀。

** 该漆是青岛油漆厂的配方: 70 克桐油加 30 克松香加热至 280℃, 立即于室温冷却。

*** 与 2 配法一样, 但温度不一样, 后者较稀。

表 6 以松香作填料, 不同漆的配制及渗出率的测定

序号	涂 料	成分(克)		Cu^{++} 的渗出率 (微克/厘米 ² ·天)	备 注
		漆基	松香		
1	酚 醛	20	11.2	0.41	上海开林油 漆厂成品 漆, 作对照
2	酚 醛	15	16.2	0.49	
3	酚 醛	12	19.2	1.48	
4	酚 醛	24	7.2	0.40	
5	酚 醛	31.2	0	0.38	
6	812 防污漆	—	—	1.74	
7	832 防污漆	—	—	6.47	
8	812 空白漆	100%	0	18.8	
9	832 空白漆	100%	0	11.4	
10	过氯乙烯漆	100%	0	18.5	

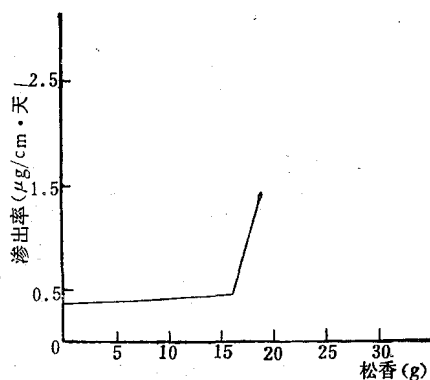


图 9 酚醛漆膜中松香含量对铜的渗出率的影响

(二) 以铁红¹⁾-滑石粉作填充料

先按下法配成空白漆: 11.2 克松香 + 13.8 克溶剂油 (25% 汽油 + 75% 松节油) 热熔

1) 铁红, 通称“红土”, 为三氧化二铁等的混合物。

后加 20 克酚醛漆料。然后再混入不同量的填充料及 Cu_2O 配成防污漆, $X\%$ 空白漆 + $Y\%$ 填充料 + $Z\% \text{Cu}_2\text{O} = 100\%$ 。按(一)1 制成样片后,一部分置于室内作渗出率的测定,另一部分浸海观察防污效果(见表 7 及图 10)。

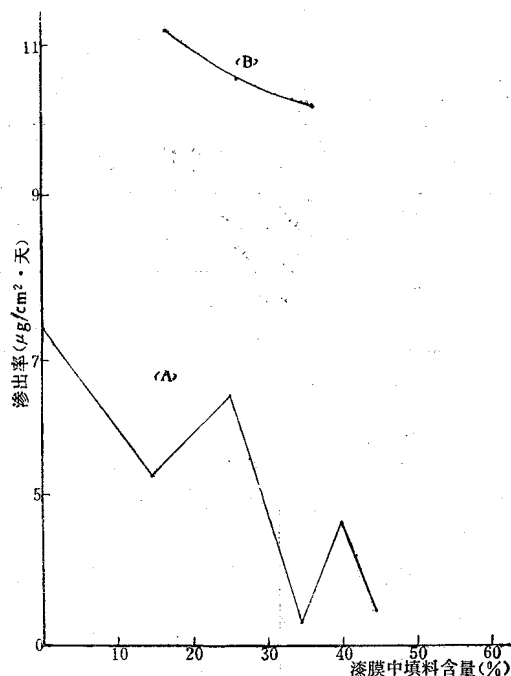


图 10 以滑石粉或铁红-滑石粉作填料对铜的渗出率的影响

曲线 A 系用铁红 30 克 + 滑石粉 5 克作填料, $\text{Cu}_2\text{O}X\% + \text{填料 } Y\% = 55\%$, 余为漆基;

曲线 B 系用纯滑石粉作填料, $\text{Cu}_2\text{O}X\% + \text{填料 } Y\% = 55\%$, 余为漆基。

表 7 滑石粉、铁红-滑石粉的混合物作填充料对酚醛漆膜渗出率的影响及防污效果

序 号	成 分 %					室内片渗 出率 (微克/厘米 ² ·天)	浸海片防污情况检查 ¹⁾		
	漆基类型		毒料	填充料 ²⁾			藤 壶 (个)	复 海 鞘 (个)	草 苔 虫 (个)
	1 号酚醛	清漆	Cu ₂ O	滑石粉+铁红	滑石粉				
219	30		70	0		51.04	15		
220	60		40	0		7.25	80(中等大)	20	10
221		45	40	15		5.23	50		
222		45	30	25		6.35	35		
223		45	25	30		3.93	50		3
224		45	20	35		3.31	35		
225		45	15	40		4.65	25		
226		45	10	45		3.45	40		
227		45	40		15	11.27	100(已长大)		
228		45	30		25	10.62	50		
229		45	20		35	10.26	50		
对照		100					全部长满	全部长满	全部长满

1) 浸海时间: 1959 年 9 月 3 日至 27 日。

2) 滑石粉加铁红的比例为滑石粉 5 克, 铁红 30 克。

(三) 渗出率与防污效果的关系

一部分样片浸海观察防污效果,同一批的另一部分样片在室内恒温 21.5°C 下测定其渗出率:

表 8 酚醛三号及一号防污漆渗出率¹⁾及防污效果

漆 号	含 $\text{Cu}_2\text{O}\%$	铜的渗出率 (微克/厘米 ² ·天)	浸海片防污效果 ²⁾
酚 醛 三 号	70	22.9	藤壶 3 个, 没有长大
	40	7.4	藤壶 50 个, 没有长大
酚 醛 一 号	70	18.3	藤壶 5 个, 没有长大
	40	4.0	小藤壶 150—200 个, 大藤壶 5 个

1) 渗出率测定温度 21.5°C 。

2) 浸海试验时间: 1958 年 11 月至 1959 年 6 月。

表 9 市售防污漆的渗出率¹⁾及防污效果

厂 别	防污漆类别	渗 出 率 (微克/厘米 ² ·天)	浸海片防污效果
上海开林厂 ²⁾	812	Cu^{++} 2.0	有少数藤壶附着
	832	Cu^{++} 7.0	有少数藤壶附着
大连油漆厂	甲, 16 × M	Cu^{++} 12.6 Hg^{++} 0.8 Cu^{++} 20.7	无生物附着 无生物附着

1) 测定温度为 24°C 。

2) 上海开林厂 812, 832 浸海时间 1959 年中旬一下旬; 大连油漆厂甲, 16XM 浸海时间 1959 年 6 月—8 月。

讨 论

(1) 以松香为填料能大大降低桐油中毒品的渗出率, 但不同的松香比例对渗出率的影响却不大; 松香能使酚醛防污漆中 Cu_2O 的渗出率略增加, 但不显著。故利用不同比例的松香作填充料来调节渗出率, 作用不大。

(2) 利用铁红加滑石粉的混合物作填充料, 随着其含量由 0 % 增至 45 %, Cu_2O 可由 40 % 降至 10 %, 而渗出率降低的差别最多不超过一倍。防污效果也较好。尤以 Cu_2O 占 15 %, 混合填料占 40 % 为最好。而用纯滑石粉作填充料, 其含量由 15 % 增至 35 %, Cu_2O 可由 40 % 降至 20 %, 渗出率较无滑石粉作填充料者 (Cu_2O 40 %) 略为提高, 防污效果也较好。因此, 利用铁红-滑石粉混合物或者用纯滑石粉作填充料能大大节约 Cu_2O , 而又能保持一定的渗出率及防污效果。

(3) 由表 8 及表 9 可以看到漆膜中药物的有效渗出率, 铜为 20 微克/厘米²·天, 铜汞混合时铜为 12 微克, 汞为 0.8 微克, 这与下节所述陶罐防污试验结果十分相近(陶罐之临界有效渗出率, 铜为 25.6 微克/厘米²·天, 汞为 4.31, 铜汞混合中铜为 6, 汞为 0.7。)

(4) 酚醛三号漆及一号漆含铜量 70% 者较 40% 者渗出率高,防污效果也较好。

(5) 大连油漆厂甲 3 号及 16X × M 防污漆能在生物繁殖季节较长时间内保持极为良好的防污效果,其渗出率也较大,与我们所得的防污有效渗出率数值非常近似;上海开林油漆厂 812 号及 832 号防污漆的防污效果则较差,渗出率也较小。

(6) 由表 7 看出,用纯滑石粉作填充料与用铁红及滑石粉混合物作填充料相比较,其渗出率稍大,可是防污效果却稍差。这可能是滑石粉容易自油漆中脱落,部分毒物也随之脱落而不是均匀渗出之故。

三、陶罐装毒品模拟防污漆的港湾试验

防污毒品在室内用幼虫初步筛选以后,还必须在港湾实际环境中进一步筛选。在一般情况下可将毒品调和在油漆中浸海,但这样往往会由于所用毒品(尤其是有机毒品)受到油漆成分的化学或物理作用的影响而使观察失真。如果模仿海带陶罐施肥的方法^[2],利用具有供海洋生物附着的优良表面的陶罐,将毒品装于其中,防污毒品自其毛细孔缓慢而均匀的渗出,就能很方便地观察毒品在海水中的渗出率与防污效果间的关系,而不受其他因素的干扰。这为筛选毒品,选择合适的防污涂料以及进行毒品的药理研究提供了简单可靠的方法。也可与油漆样品平行试验,对比防污效果,以求得更精确的结果。

实 验 步 骤

(一) 陶罐的选择与处理

选择容积为 1300 毫升或 2500 毫升的陶罐,洗刷干净后灌满水,水自陶罐的毛细孔不断向外渗出流失,每隔 15 分钟用量筒准确量水补充至原有刻度,即能算出陶罐渗出速度,并可观察其表面渗水是否均匀。选择平均渗出率为 110—140 毫升/15 分钟(大罐),50—140 毫升/15 分钟(小罐)的陶罐进行编号(在不妨碍渗出的部位用油漆书写,或扣以铜牌)。

然后将各罐分别灌满不同种类不同浓度的毒品溶液(见表 10),并各留出 150 毫升原始溶液作对照分析之用。用橡皮塞塞紧罐口,并以清漆将隙缝严密封闭,然后平挂在青岛中港水深 1.5 米的海水中,每隔三天或四天采一次罐中溶液作分析,按其与原始溶液之差即可算出渗出率。共分析五次,取平均值,同时观察罐外海生物的附着情况。每次取液后罐内药液倒掉,另换原始浓度之新配药液,以便维持原有之渗出率。

1958 年 8—9 月海生物繁殖季节进行了预备试验,1959 年 9 月进行了正式试验,两次结果大致相符,本文主要采用 1959 年正式试验数据。

(二) 测定方法

1. 铜的测定

采用碘量法^[1]。在弱酸性溶液中二价铜盐与 KI 反应, 二价铜被还原, 生成不溶性的 Cu_2I_2 沉淀, 同时氧化出游离的碘, 用已知当量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定游离的碘。汞的存在不影响铜的测定。

分析步骤: 取试样若干毫升, 使含铜量在 25 毫克左右, 加海水稀释至总体积 20 毫升, 加 2N 硫酸 5 毫升、摇动、加 KI 1 克搅匀, 以 0.02 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (用 KIO_3 或纯铜溶液准确标定) 滴定, 以淀粉液作指示剂, 加少量 KCNS (或 NH_4CNS) 使终点明显。

由下式计算铜的毫克数:

$$x = N \cdot 63.54 \cdot v$$

x = 铜的毫克数

N = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的当量浓度

63.54 = 铜的毫克当量

v = 滴定时所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的毫升数

2. 汞的测定

利用打萨宗 (Dithizone: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NCSNHHC}_6\text{H}_5$) 能和汞生成络合物, 测定剩余试剂的墨绿色。EDTA 能和铜生成络合物, 从而可消除其对汞的干扰。EDTA 试剂的制备和操作步骤系根据 Friebeberg^[16], 作者根据具体情况适当加以改动。

试剂的制备: 将打萨宗溶液配成 0.001 毫克/毫升的 CCl_4 溶液, 保护在 0.1N 的亚硫酸溶液的下面, 置于冰箱中, 同时以 CCl_4 稀释成十倍体积。

分析步骤: 取样若干毫升 (含 Hg^{++} 0.030—0.050 毫克), 加 0.2N H_2SO_4 1 毫升, 用海水稀释至 20 毫升, 此时 pH 约为 5 左右; 加入 0.2 N EDTA 5 毫升, 摇动; 加打萨宗之 CCl_4 溶液 10 毫升, 摇动萃取 2 分钟, 用浦夫立许光度计比色 (滤光片 S_{66} , 比色杯厚 1.999 公分)。

表 10 各罐所装毒物种类及最初浓度

罐 号	CuSO_4 浓度(‰)	罐 号	混合毒品中各药物 浓度(‰)		罐 号	HgCl_2 浓度 (‰)
			CuSO_4	HgCl_2		
7	1	4	0.3	0.02	36	0.02
9	3	6	0.5	0.03	38	0.03
11	5	8	0.7	0.05	39	0.05
13	7	10	1.0	0.07	41	0.07
15	9	12	1.5	0.10	42	0.10
17	11	14	2.0	0.13	44*	0.20
19	13	16	2.5	0.16	43	0.40
21	15	18	3.0	0.20	46	0.60
23	17	20	5.0	0.32	47	0.80
		22	7.0	0.45		

* 本罐毒品溶液与 43 号在试验中误号。

(三) 陶罐中铜的渗出率的计算

$$m = \frac{(x_1 - x_2)V/v}{S \cdot T} \text{ (微克/厘米}^2 \cdot \text{天)}$$

m = 铜的渗出率

x_1 = 原始药液含 Cu^{++} 毫克数

x_2 = 陶罐中定期采样的药液含 Cu^{++} 毫克数

S = 陶罐渗出的有效面积

v = 分析时所取药液的毫升数

V = 陶罐容积

T = 试验时间

实 验 结 果

(一) 铜的渗出率及防污效果

表 11 盛铜液的陶罐港湾试验结果

罐 号	Cu^{++} 平均渗出率 (微克/厘米 ² ·天)	陶罐表面附着生物生长情况
7*	48.83	长满附着生物
11	18.27	藤壶较多, 牡蛎也有
9	23.50	同 11 号
13	23.52	下部仅有数个藤壶
15	25.66	没有附着生物
17	31.65	下部无附着生物
19	34.78	罐漏, 下部无附着生物
21	49.97	下部无附着生物
23	58.49	同 21 号
对照		长满附着生物

* 7 号罐渗出不正常, 可能系罐子质量不好或密封不严, 药液漏损。

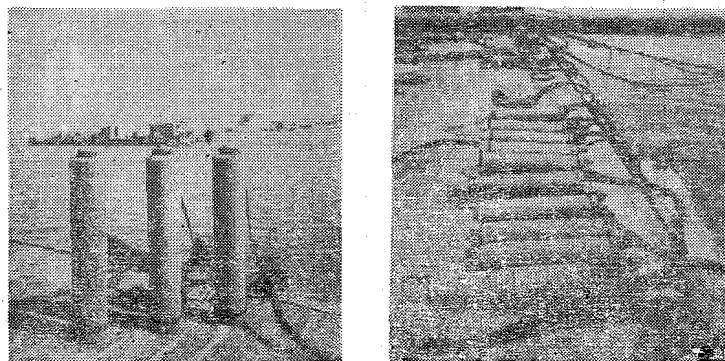


图 11 盛铜液的陶罐港湾试验 17 天后表面附着生物情况

(1) 罐号(自左至右): 对照, 11, 15 (2) 罐号(由前向后): 对照, 7, 9, 13, 15, 17, 19, 21, 23

盛铜溶液的陶罐在海港试验 17 天后表面附着生物生长情况及其与渗出率之关系见表 11 及图 11。

(二) 铜汞混合物的渗出率及防污效果

盛铜汞混合毒物的陶罐在海港试验 17 天后表面附着生物生长情况及其与渗出率之关系,见表 12 和图 12。

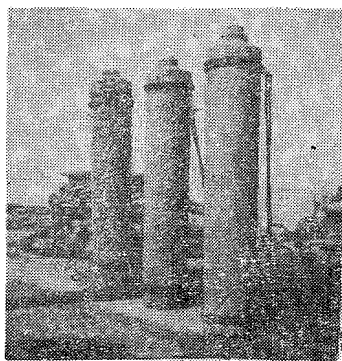


图 12 盛铜汞混合液陶罐港湾试验 17 天后表面附着生物情况
罐号(自左至右): 对照, 8, 14

表 12 盛铜汞混合液的陶罐港湾试验结果

罐 号	Cu + Hg 混合物之平均渗出率(微克/厘米 ² ·天)		陶罐表面附着生物生长情况
	Hg ⁺⁺	Cu ⁺⁺	
4	0.34	2.67	藤壶和牡蛎较多
6	0.62	0.61	同上
8	0.26	5.51	同上
10	0.71	16.47	少量藤壶
12	0.75	7.80	同上
14	1.98	5.93	少量藤壶, 但比 10 号稍多
20	3.44	26.39	下部无附着生物
22	8.63	49.00	下部仅有几个藤壶
对照	—	—	已长满附着生物

(三) 汞的渗出率及防污效果

盛汞溶液的陶罐在海港试验 17 天后表面附着生物生长情况及其与渗出率之关系见表 13 及图 13。

表 13 盛汞液的陶罐港湾试验结果

罐 号	Hg 平均渗出率 (微克/厘米 ² ·天)	陶罐表面附着生物生长情况
36	1.67	草苔虫、牡蛎、藤壶都大量附着
38	1.17	浒苔、石灰虫、草苔虫、藤壶、牡蛎都大量附着
39	2.48	下部附着约 200 个藤壶, 100 个牡蛎
41	2.70	下部附着约 30 个藤壶
42	4.31	下部无生物附着
44	5.68	同 42 号
43	7.37	下部附着约 15 个小藤壶
46	25.31	同 42 号
对照	—	长满附着生物

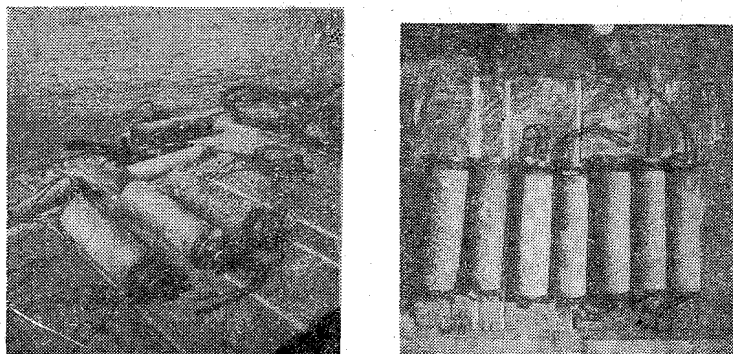


图 13 盛汞液的陶罐港湾试验 17 天后表面附着生物情况

(1) 罐号(自左至右): 46, 41, 对照、(2) 罐号(自左至右): 对照, 38, 39, 41, 42, 44, 46。

讨 论

(1) 由表 11—13, 图 11—13 可以看到, 单独铜或汞及铜汞混合物的有效临界渗出率分别为 23.52 微克/厘米²·天, 4.31 微克/厘米²·天及 5.93 (Cu⁺⁺) + 1.98 (Hg⁺⁺) 微克/厘米²·天, 这与 1958 年初步试验的结果(表 14) 大致吻合, 唯 1958 年汞的有效临界浓度为 1959 年的 3—4 倍, 估计系操作致误。

表 14 1958 年陶罐港湾试验结果

毒 品	渗 出 率 (微克/厘米 ² ·天)	陶罐表面附着生物生长情况
铜 (Cu)	65.0 20.0	大于此渗出率时完全无附着生物 在此渗出率时开始有少量附着生物
汞 (Hg)	25.0 20.0	大于此渗出率时完全无附着生物 在此渗出率时开始有少量附着生物
铜+汞 (Cu + Hg)	10.0+1.0 5.0+0.8	大于此渗出率时完全无附着生物 在此渗出率时开始有少量附着生物

(2) 上述用陶罐作防污试验时毒品的有效临界渗出率与油漆之临界有效渗出率——铜 10.0 微克/厘米²·天^[17,19,22], 汞 2.0 微克/厘米²·天^[7,30]是比较接近的。Harris 和 Forbes^[18]发现含铜防污漆在临界渗出率以下, 如添加汞, 并使汞之渗出率达 1—2 微克/厘米²·天, 可以增效; 而 Riley^[30]则认为铜汞混合溶液中铜的致死量和汞的致死量是严格相加的, 即铜的致死量的一半与汞的致死量的一半相加得混合溶液的致死量, 无增效作用。但本文作者得出的结果则与前者相一致, 即铜汞混合使用较它们单独使用时, 各自的临界渗出率成倍地降低, 药效大大提高了。

(3) 汞的毒性大于铜, 对人体有害, 在有益生物体内也会积累, 故使用不普遍。附着生物对防污毒品的抵抗力, 则以藤壶为最强, 而植物(藻类)较差。

(4) 陶罐的实际渗出率与陶罐中溶液的浓度具有正相关性, 但不成比例, 渗出率大, 防污效果也好。有个别反常情况, 陶罐内溶液浓度大而渗出率反低, 如 43 号罐; 也有个别

渗出率大的陶罐防污效果反差,如7号罐。这些说明陶罐质量有问题,毛细孔渗出不均匀,常有堵塞或漏损现象。例如我们将陶罐灌水后原先干燥的表面逐渐出现润湿,但表面各部位润湿程度不一致。43号陶罐下部的渗出率可能较低,药品浓度达不到防污效果。所以陶罐的质量对试验的成效关系甚大。如果将陶罐改为具有均匀毛细孔的特制瓷瓶,预期效果将会更令人满意。

(5) 陶罐中装的是毒品的水溶液,而混在油漆中的毒品则一般是极细的固体粉末。水溶液易渗析流失,而固相则溶解缓慢,易在油漆表面维持较高之浓度,故用陶罐防污的平均有效渗出率高于油漆约1倍,是很自然的。

但陶罐上部的附着生物密度常较下部的大,这说明下部的渗出率比上部的稍大,这是因为药液本身的水柱压力和金属离子本身的重量能加大陶罐下部的渗出率;此外,药液自陶罐上部渗出后,由于本身比重较大而沿罐壁下流,因而也增加了罐壁下部的毒品浓度。在考虑有效临界渗出率时,必须估计这一因素。

四、小 结

作者从无机毒品的筛选,渗出率的控制调节,加速渗出方法,漆膜和药物的化学消化与测定方法,渗出率的时温效应以及防污效果等提出了一套防止海生物附着的毒品渗出率的研究方法。主要结论如下:

(1) 漆膜中铜的含量愈高,渗出率也愈大。

(2) 铜的渗出率随温度升高而急剧增加,呈二次方曲线,作者得到 $u-t^{\circ}\text{C}$ 关系式,可以用来计算漆膜在 $0-40^{\circ}\text{C}$ 之间的渗出率。此外还得到了 $u-T$ (时间) 关系式,有可能用于推算外海自然渗出率的变化规律。

(3) 室内加速渗出率比外海自然渗出率大10—52倍,因此可以在较短时间内推算出防污漆膜的使用寿命。

(4) 利用松香作防污漆的填充料以调节毒品渗出率的作用不大。我们发现利用滑石粉或者滑石粉加铁红之混合物作填充料时,随着防污漆中填充料含量之增加 Cu_2O 的含量可以相应地降低,这样,既可节约大量毒品,又能保持一定的毒品渗出率和达到一定的防污效果。

(5) 我们采用具有许多毛细孔的陶罐,模拟防污漆在海港作防污试验,能连续地同时观察毒品渗出率的大小与防污的实际效果,而不影响毒品之化学及物理性能,为毒品的筛选提供了一种简便而有效的方法。

用陶罐作防污试验时毒品之有效临界渗出率为:

铜: 23.52 微克/厘米²·天;汞: 4.31 微克/厘米²·天;

铜汞混合液: 铜 $5.93 +$ 汞 1.98 微克/厘米²·天。

这与含毒油漆之临界渗出率(铜 10.0 微克/厘米²·天,汞 2.0 微克/厘米²·天)是可相比较的。

(6) 铜汞混合使用比它们单独使用时,各自的临界渗出率成倍地降低,药效大大提高。

参 考 文 献

- [1] 汪保浚等, 1960. 硫酸铜中铜的测定. 分析化学. 206—207 页.
- [2] 曾呈奎、孙国玉、吴超元, 1955. 海带养殖的施肥研究. 植物学报 4(4): 375—392.
- [3] 谢德尔, 1944. 微迹金属比色测定. 李连仲译, 1954. 北京地质出版社, 601 页.
- [4] A special corresponding, 1962. Marine antifouling paints for increased corrosion protection. *Corros. Prevent. and Control* 9(7): 29—31.
- [5] Alexander, A. L. and R. L. Benemelis, 1947. Antifouling paints. Inactivation of highly pigmented antifouling films applied to steel: *Ind. Eng. Chem.* 39: 1028—1032.
- [6] Alexander, A. L. et al., 1950. Antifouling paints. *Ind. Eng. Chem.* 42: 1562—1565.
- [7] Barnes, H. 1948. Studies on antifouling composition. Part V. The behavior of mercuric oxide in some antifouling compositions with special reference to the leaching-rate test. *Jour. of the Iron and Steel Institute. (London)* 160: 177—184.
- [8] ———, 1957. Antifouling compositions. VII. The leaching rate during the middle and late stages of compositions based on cuprous oxide as the toxic component. *J. Iron Steel Inst. (London)*. 169: 360—367.
- [9] Bostwick, H. K. et al., 1945. Evaluation of antifouling paints by leaching rate determinations. *Ind. Eng. Chem.* 37: 456—460.
- [10] ———, 1946. Action of antifouling paints. *Ind. Eng. Chem.* 38: 931—936.
- [11] Clark, H. J., et al., 1958. The use of radioactivity against marine fouling. *J. Oil and colour chemists' Assoc.* 41: 445—450.
- [12] Elmore, J. W., 1946. Determination of mercury in paints and toxicological material. *J. Assoc. Official Agr. Chem.* 29: 387—389.
- [13] Ferry, J. D. et al., 1946. Action of antifouling paints. Solubility of rate of solution of cuprous oxide in sea water. *Ind. Eng. Chem.* 38: 612—617.
- [14] Ferry, J. D. and G. A. Riley, 1946. Action of antifouling paints. Solubilities of antifouling toxics in sea water. *Ind. Eng. Chem.* 38: 699—701.
- [15] Ferry, J. D. and B. H. Ketchum, 1946. Action of antifouling paints. Maintenance of the leaching rate of antifouling paints formulated with insoluble, impermeable matrices. *Ind. Eng. Chem.* 38: 806—810.
- [16] Friedeberg, H., 1955. Separation and determination of microgram quantities of silver, mercury, and copper with dithizone. *Analy. Chem.* 27: 305—306.
- [17] Harris, J. E., 1945. Anomalous inactivation of heavy-metal antifouling paints. *Nature* 156: 206—207.
- [18] Harris, J. E. and Forbes, W. A. D., 1946. Under-water paints and the fouling of ships. *Can. Paint & Varnish Mag.* 29 (9, 12, 14, 42, 43).
- [19] Ketchum, B. H., 1948. Action of Antifouling Paints—use of glycine solutions as an accelerated test of the availability of toxic. *Ind. Eng. Chem.* 40: 249—253.
- [20] Köhl, H., 1954. Organic compounds in antifouling paints. *Bette U. Seifen Anstrichmittel* 56: 981—984.
- [21] Masseille, H., 1946. Corrosion, fouling, and methods of maintenance of immersed hulls. *Peintures, Pigments, Vernis* 21: 290—291.
- [22] Miller, M. A., 1946. Toxic effects of copper on attachment and growth of bugula neritina. *Biol. Bull.* 90: 122—140.
- [23] Mills, W. G. B., 1949. What is the future of marine finishes? *Oil Colour Trades J.* 116: 388—532.
- [24] Miyaki, T. and A. Kasahara, 1948. Antifouling substance in ship's bottom coating. *Science (Japan)* 18: 397—404.
- [25] Miyaki, T. and Jun Onuki, 1958. Shipbottom paint containing 2,3-dichloro-1, 4-naphtho-quinone. *Japan.* 3719, May 14.
- [26] Ragg, M., 1951. Rapid testing of antifouling paints. Rapid chemical testing. *Farbe U. Lack* 57: 139—49.
- [27] Rudd, H. W., 1946. Marine corrosion and fouling, I, II, III. *Paint Manuf.* 16: 347—434.
- [28] Stubbings, H. G., 1957. Antifouling influence of toxic paints over adjacent nontoxic areas. *J. Oil & Colour Chemists Assoc.* 40: 350—360.
- [29] Wagner, H., 1949. Influence of the physical-chemical properties of pigments on anticorrosion

paint films. *Paint and Varnish Production Mgr.* 29: 175—184.

[30] Woods Hole Oceanographic Institution (Comp.), 1952. Marinefouling and its prevention. Prepared for Bureau of Ships, Navy Department, U. S. Navy Inst. 388pp.

STUDIES ON LEACHING RATES OF TOXICOLOGICAL MATERIALS IN ANTIFOULING AT HARBOUR*

Dai Zhongdao, Zhao Hongru, Sun Keliang and Lan Shumei

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The leaching rate is a critical factor for antifouling in harbour. The authors set up a series of methods for studying the leaching rate based on our own work; and studied, by using these methods, the properties of several antifouling paints, some toxicological materials, and the relations between thier leaching rates and antifouling effects.

1. The plot that leaching rates increase rapidly with the rise of temperature showed a quadratic power curve. A correlative expression of $u-t^{\circ}\text{C}$ to count the leaching rates of paints in $0-40^{\circ}\text{C}$ was obtained.

2. We found that the contents of Cu_2O could reduce correspondingly when the talcum-powder or the mixture of talcum-powder and iron oxide red was used as filling materials, but still had a definite leaching rate and antifouling effects.

3. The use of porous nature earthen-wares as carriers of antifouling material to prevent marine fouls enables us to observe not only the effect of antifouling but the degree of leaching rate also, and does not affect the chemical and physical properties of the said materials. It provides us with a simple and effective method to screen the toxicological materials and to analogize the antifouling tests of paints.

The effective critical leaching rates of toxicological materials for antifouling using porous nature earthen-wares as carriers are:

copper	23.52 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$
mercury	4.31 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$

the mixture of copper and mercury:

copper	5.93 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$
mercury	1.98 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$

The above data are comparable to those in paints:

copper	10.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$
mercury	2.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$

The critical leaching rates of the mixture of cuprous oxide and mercury compounds are much less than those when used separately, the effect of each element is thus improved.

*Contribution No. 538 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.