

Undersøgelse af ISO 15181 til
bestemmelse af
udludningshastighed for kobber fra
bundmaling

Bestemmelse af kobber udludning fra 2 skibsmalinger

Martin M. Larsen
Danmarks Miljøundersøgelser

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

1	BAGGRUND OG FORMÅL	4
2	ISO 15181 METODENS HISTORIE	5
2.1	TIDLIGERE UNDERSØGELSER AF ISO/ASTM METODERNE	6
2.2	INTERLABORATORIE TEST	6
3	TEST AF OPBEVARINGSTANK OG BUNDMALING	8
3.1	TESTOPSTILLINGEN FOR BESTEMMELSE AF UDLUDNINGSHASTIGHED.....	8
3.2	STYRING OG KONTROL AF OPBEVARINGSTANK (AKVARIER).....	9
3.3	TEST AF FYSISK-KEMISKE PARAMETRE FOR OPBEVARINGSTANKE	10
3.4	FULD ISO 15181 TEST AF HEMPELS ANTIFOULING 87910	11
3.5	MALING AF CYLINDRE.....	12
3.5.1	<i>Cylindre til forsøg med opbevaringstank</i>	12
3.5.2	<i>Cylindre til måling af udludning fra HEMPELS antifouling 87910 maling</i>	12
3.6	CYLINDRE TIL IN SITU FORSØG I ROSKILDE FJORD.....	13
3.7	KEMISKE ANALYSER FOR BESTEMMELSE AF CU I HAVVAND.....	14
4	RESULTATER	15
4.1	TEST AF FYSISK-KEMISKE PARAMETRE I OPBEVARINGSTANKENE	15
4.1.1	<i>Forløb af temperatur, salinitet og pH i opbevaringstankene</i>	15
4.1.2	<i>Påvirkning af udludningshastighed ved forskellige parametre i opbevaringstankene</i>	17
4.2	MÅLING AF KOBBERUDLUDNING FRA DE 2 MALINGER (HEMPELS ANTIFOULING 87910).....	19
4.3	CYLINDRE FRA ROSKILDE FJORD	21
4.4	RESULTATER FOR REFERENCE-MALING MWC BN00001	25
5	DISKUSSION	27
5.1	TESTOPSTILLING FOR ROTATION AF CYLINDRE	27
5.2	STYRING AF OPBEVARINGSTANKE.....	27
5.3	TEST AF MALINGER EFTER ISO 15181.....	28
5.4	”ROSKILDE FJORD” ISO 15181	28
6	KONKLUSION	30
6.1	EKSISTERENDE INFORMATION	30
6.2	DENNE UNDERSØGELSE.....	30
6.3	BEHOV FOR INDDRAGELSE AF NY VIDEN.....	30
7	REFERENCER	32
7.1	REFEREREDE KILDER.....	32
7.2	ANDEN LITTERATUR.....	32

1 Baggrund og formål

Dette projekt er en fortsættelse af projektet ”Opsætning af og kontrol af kritiske parametre i ISO 15181” (Larsen (2000), herefter kaldt forprojektet), der blev udført i 1999.

ISO 15181 metoden omfatter dels en opbevaring af nogle bemalede cylindre i opbevaringstank (i dette projekt er anvendt akvarier), og dels en udludning ved rotation 1 time i 1.5 liter syntetisk havvand på fastsatte dage. I forprojektet blev effekten af nogle kritiske parametre for udludningshastigheden under selve rotationen undersøgt. I dette projekt er effekten af de samme parametre i opbevaringstankene undersøgt. Kontrollen med disse parametre er afprøvet i en første forsøgsrække over 28 dage. Herefter er en fuld 42 dages ISO 15181 test gennemført af udludningshastighederne for 2 malingsstyper med henholdsvis lav og ”normal” udludning af kobber.

Dette projekt er koordineret med projekt ” Undersøgelse af kritisk udludningshastighed for kobber fra bundmaling på lystbåde”, hvor Hempel og Dansk Sejlunion i samarbejde tester de samme 2 malinger på et antal lystbåde i danske farvande, der sejler hele sæsonen år 2000. Styrbord og bagbordsside males med hver af de to malinger, og i løbet af sæsonen tages bådene op, og begroningen vurderes og karakteriseres for at se om den lavt udludende maling giver tilstrækkelig beskyttelse mod begroning. Begge malinger er 2-komponents malinger, hvor der udover en kobbermaling iblandes en biocid-del til glasfiberbåde, et antal træbåde bruger kobbermalingen direkte uden biocid-del tilsat.

I dette ISO 15181 projekt er der, udover to triplikat bestemmelser af udludningshastigheden for 2-komponents malingerne, lavet enkelt bestemmelser af den ”rene” kobbermaling uden biocid-delen tilsat. Dette er for at vurdere om udludningshastigheden for kobber er influeret af den tilsatte biocid-del.

Endelig er et antal cylindre nedsænket i Roskilde fjord, for at se om malingerne i et naturligt miljø giver væsensforskellig udludningsrater, sammenlignet med cylindrene der måles på i laboratoriet.

2 ISO 15181 metodens historie

Det internationale standardiserings organisation (ISO) har med ISO 15181 metoden videreudviklet og tilpasset en amerikansk standardmetode for måling af udludningshastigheder for organotin, ASTM D5108-90, til måling af udludning generelt (ISO 15181-1) og kobber specielt (ISO 15181-2). Arbejdet med metoden blev sat igang omkring 1990 af ISO på foranledning af den internationale maritime organisation (IMO), og sidste udkast til metoden er udsendt juni 1999 til godkendelse i ISO samarbejdet.

Metode	ASTM D5108-90	ISO 15181 1,2
Panel	Polycarbonat/3 replikater	Polycarbonat/2 replikater
Malet område	200 cm ²	100 cm ²
Reference cylindere	1 umalet	1 umalet+1 reference
Tørringsbetingelse	7 dage ved 23-27°C	7 dage (ISO 3270) 23±2°C
<i>Test opstilling:</i>		
Materiale	Polycarbonat	Polycarbonat
Dimensioner	D: 13.5cm; H: 19cm	D: 12-15cm, H 17-21cm
Cylinder diameter	65 mm	65±5 mm
Havvand temperatur	ASTM D 1141 25°C (23-27°C)	ISO 15181-1 (7 salte) 23°C (22-24°C)
pH	8,0 (7,8-8,2)	8,0 (7,9-8,1)
Salinitet	33 PSU (30-35 PSU)	33 (32-34 PSU)
Cylinder rotering	1 time ved 60±5 rpm	1 time ved 60 rpm
Test frekvens (dag)	1,3,7,10,14,21,24,28,31,35, .38,42,45 (op til 73)	1,3,7,10,14,21,28,35,42 hver 7.dag til fastsat dag
<i>Opbevarings tank:</i>		
Havvand	ASTM D 1141	ISO 15181-1 (7 salte)
Temperatur	25°C (21-27°C)	23°C (22-24°C)
Salinitet	33 (30-35 PSU)	33 (32-34 PSU)
PH	8,0 (7.8-8.2)	8,0 (7.9-8.1)
Filtrering	2-8x pr. time, Carbon filter	6-8x pr. time, Carbon filter+ionbytter søjle
Max. Biocidniveau	100µg/l TBT	100 µg/l Cu
<i>Rapport:</i> Beregning af den kumulative udludningshastighed er forskellig for ASTM og ISO, ISO metoden beregningsmåde giver højere præcision.		

Tabel 2.1: Forskel på fysisk-kemiske parametre i ASTM og ISO metode til bestemmelse af udludningshastigheder for antibegroningsmalinger. Efter Arias (1999)

Metodens historie er beskrevet nærmere i forprojektet ”Opsætning af og kontrol af kritiske parametre i ISO 15181” (Larsen (2000)). I tabel 2.1 ovenfor er målværdi og intervallerne for fysisk-kemiske parametre angivet for henholdsvis den amerikanske standardmetode ASTM D5108-90

(for måling af TBT udludning) og den europæiske ISO for måling af kobberudludning.

Udover en stramning af niveauet for mange af de fysisk-kemiske parametre foreskriver ISO også medtagelse af en cylinder malet med en reference maling, ligesom der ikke i metoden sættes nogen maksimal tid for hvornår testen senest skal stoppe. Der er i dette projekt ikke medtaget den angivne US-Navy reference maling, da den indeholder TBT, som ville kunne forurene DMUs laboratorier og dermed DMUs muligheder for at måle TBT på ultra-sporstof niveau. I stedet er anvendt en ren kobberbaseret maling som intern kontrol, og første halvdel af projektet anvendes til at etablere nogle målværdier for denne maling.

2.1 Tidligere undersøgelser af ISO/ASTM metoderne

Tidligere publicerede resultater og forprojektet indikerede, at der var stor indflydelse af pH (ca. 30% i forhold til yderpunkterne i ISO 15181 normen) på udludningshastigheden, og variationen findes at være lidt mindre for saliniteten og temperaturen (ca. 10% i forhold til yderpunkterne i ISO 15181 normen) i selve testopstillingen.

Samtidig tydede målingerne på, at det var muligt at opnå en usikkerhed indenfor laboratoriet ved 14 dages kumulativ udludning på 12% for tre malede cylindre.

Der blev ikke arbejdet med optimering af de fysisk-kemiske forhold i selve opbevaringstankene i forprojektet, men det blev vurderet, at det burde undersøges nærmere hvilken effekt pH, salinitet og temperaturen i opbevaringstankene havde på den målte udludning.

I en nyere undersøgelse (Thomas (1999)), som baserer sig på et andet princip end det, der anvendes i ISO15181 findes ikke samme påvirkning fra de fysisk-kemiske forhold, ligesom de alternative testmetoder giver lavere resultater end ISO/ASTM metoderne (12-25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dag}$ mod ASTM 25-40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dag}$).

Princippet i Thomas' metode er at foretage en udludning i havvand over en periode på 17 dage og derefter måle indholdet af kobber (og TBT) i havvandet. Selve forsøget foregår med 400-450 liter havvand enten i en "flume" tank eller i et rotationssystem hvor et 50 cm^2 malet areal sidder i en vandstrøm, der påvirkes af strømmende vand eller roteres i en "rende". Der udtages prøver fra opstillingen i løbet af forsøget til bestemmelse af kobber (og TBT) koncentrationen, og herudfra beregnes udludningshastigheden ved lineær regression.

2.2 Interlaboratorie test

ISO metodens robusthed er testet i en interlaboratorietest af 4 malingstyper på 8 laboratorier. Resultaterne er offentliggjort i European Coatings Journal (Arias (1999)).

Interlaboratorietest viste, at de 8 deltagende laboratorier kunne måle den kumulative udludning på dag 14 og 42 med en spredning på 15-34% for 14 dages udludning og 19-49 % for 42 dages udludning. De største spredninger fandtes for ablativ tin fri malinger, de mindre for tinholdige malinger (som er forbudte til lystbåde). For middeludludningen fra dag 21-42, som er den sidste parameter der beregnes ved en ISO 15181 test, fandtes spredninger på 31-81%.

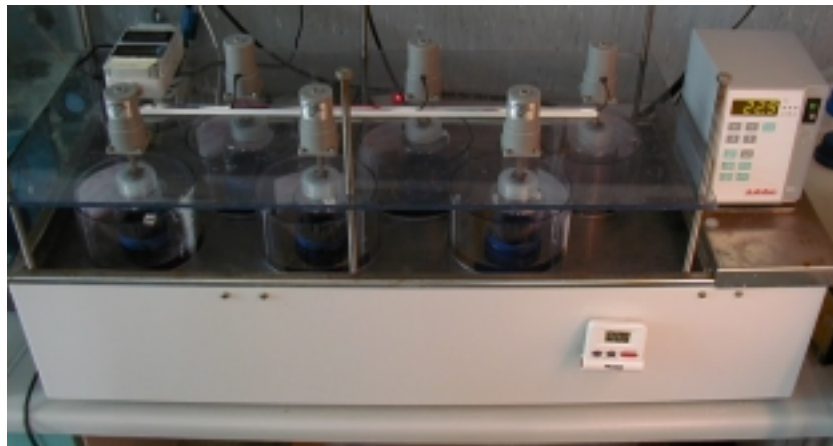
For en nærmere gennemgang af testen, se forprojektet (Larsen (2000))

3 Test af opbevaringstank og bundmaling

3.1 Testopstillingen for bestemmelse af udludningshastighed

Selve opstillingen til rotation af cylindre blev færdigudviklet lige omkring afslutningen af forprojektet. Det er således i princippet samme opstilling som er anvendt i forprojektet, bortset fra muligheden for at køre 6 cylindre i parallel, en mulighed der kun var tilstede for den sidste dags kørsel i forprojektet.

Testopstillingen består af et Julabo termostatbad, med plads til op til 6 testcylindre (figur 3.1). Termostatbadet kan temperatur justeres med en nøjagtighed på 0.1 °C, og der er mulighed for køling via en "kold finger" (se figur 3.2). Hver af de 6 cylindre roteres af en jævnstrøms motor, som forsynes fra en fællesstrømforsyning. Rotationshastigheden ligger på 60 ± 1.5 rotationer pr. minut, med en relativ standardafvigelse på 2% mellem cylindrene. Afvigelsen er bestemt ved at måle tiden for 60 rotationer af hver motor i opstillingen.



Figur 3.1. Cylindrene under rotation i opstilling. Bemærk de 6 individuelle motorer med fælles justering af hastighed.

Systemet med jævnstrømsmotorer giver mulighed for at rotere op til 6 testcylindre samtidig. Der rådes over 18 polycarbonatbeholdere til at rotere testcylindrene i, og det er muligt at køre 18 testcylindre pr. dag i opstillingen, da polycarbonatbeholderne skal syrerenses imellem hver udludning i rotationsopstillingen for at undgå afsmitning.

Cylindrene fastgøres ved at skrue dem fast i låg, der er tilpasset akslen, og hele opstillingen med 6 testcylindre påmonteret sænkes med håndkraft ned i beholderne, som er tilsat 1.5 liter 33 PSU (Practical Salinity Unit, en IUPAC standard, der ca. svarer til promille salt) syntetisk havvand termostateret til en temperatur på 23°C og pH justeret til 8,0 med 0.1N saltsyre eller natriumhydroxid. Det er ikke muligt at styre pH under rota-

tionen, da syre/base tildrypninger kan give anledning til gradienter i vandet, og samtidig ville pH celle og tilledning ændre strømningsforholdene omkring cylindrene. Måling af pH før og efter udludning viser desuden at pH er stabil indenfor 0,03 pH enheder, ligesom saliniteten ikke ændres mere end 0,05 PSU pga. fordampning over den time rotationen forløber.



Figur 3.2. Cylindre klar til isætning. Slange til køleanlæg ses forrest til højre.

3.2 Styring og kontrol af Opbevaringstank (akvarier)

Som opbevaringstank anvendes fire 60 liters akvarier (2 af typen Akvastabil med aluminiumsramme og to limede glasakvarier uden ramme) med 25 liter syntetisk saltvand. Til akvarierne anvendes forskellige filtersystemer. Det optimale viste sig at være en RENO 103 spandpumpe, med plads til 3 forskellige filtermaterialer. Filter kapaciteten er 390 liter/time, hvilket til 25 liter giver 15.6x filtrering pr. time. Filtret anvendes med aktivt kul. Et lettere system at håndtere var interne motorfiltre af typen Shark PF 1, også med aktivt kulfiltre. En indsats til filtrering med Chelex 100 ionbytter filtermateriale blev fremstillet. Se tabel 3.1 for anvendelse af filtrene.

Som varmekilde anvendes 50 W akvastabil varmelegeme med indbygget termostat i hvert af de 4 akvarier. Temperaturen måles desuden også ved hjælp af pH-staterne. Inden isætning af cylindre første dag justeres pH til 8.0, og pH måles mindst hver gang cylindrene tages op, ligesom der udtages en vandprøve fra akvarierne til analyse for Cu indhold og til salinometer for eksakt kontrol af saltholdigheden.

pH styres løbende af to pH-stat'er (se figur 3.3). Følgende udstyr er anvendt: en Radiometer PHM 290 med tilhørende ventilsystem, som blev fundet tilstrækkeligt præcis til at holde pH indenfor 0,03 pH enheder. Der

var dog indimellem problemer med reguleringen som gav anledning til ”overkorrektion” af størrelsesordenen 0,1 pH enheder. Efter optimering af parametre og elektrodeplacering, og genstart af pH-staten når pH var reguleret ind første gang, blev variationerne nedbragt til det lavere niveau. En PC-styret Metrohm Titrino pH-stat, med doseringspumpe viste sig at være meget stabilt, bortset fra enkelte PC-udfald, som desværre også afbrød funktionen af pH-staten. Derudover gav de mange data problemer med datahåndtering efter endt kørsel – der opstod fejl i databasen, som skulle gemme pH og temperatur målt hver time i 28 hhv. 42 dage, således at det ikke var muligt at trække tallene ud igen.

Radiometers elektroder var lidt mindre langtidsstabile end Metrohms, med fejlvisning på 1 uge: $\pm 0,05$ henholdsvis $\pm 0,03$ pH enheder. Præcisionen blev bestemt ved kontrol og recalibrering med Radiometers certificerede 7.00 og 9.12 pH standarder. Der blev ikke gjort noget for at korrigere for natrium-fejl og ionstyrken i havvandet, pH værdierne er angivet som aflæst fra pH-metrene.



Figur 3.3. Cylindre samlet i et akvarie til forsøg 2. De lyse slanger, der løber ned foran højre akvarie går til spandpumpe, der er placeret på gulvet. Radiometers pH-Stat ses imellem akvarierne, og referencetermometer på venstre akvarie. Bagerst i billedet ses flaske og toppen af Methrom's pH-stat.

3.3 Test af fysisk-kemiske parametre for opbevaringstanke

Ved udførelsen af forprojektet, blev det påvist, at udludningshastigheden kunne ændres med op til 50% som følge af ændringer i pH, temperatur og salinitet af det vand, som rotationsdelen af testen blev foretaget i. Det forekom derfor også interessant at undersøge om selve opbevaringstankenes fysisk-kemiske parametre ville give anledning til påvirkning af den målte udludningshastighed.

Af hensyn til antallet af akvarier, der fungerer som opbevaringstanke, og styringen af disse, var det kun muligt at justere pH, temperatur og salinitet til ydergrænserne af kravene i ISO 15181, således at der finder en forventet minimal og maksimal udludning fra cylindrene sted i akvarierne under opbevaring mellem rotationerne.

For at minimere indflydelsen af selve rotationen, justeres de 1.5 liter havvand i udludningskarrene til at ligge tæt på pH 8,0, salinitet 33 og 23°C (typisk en faktor 10 bedre end variationsbredden accepteret i ISO 15181, dvs. $\pm 0,01$ pH, $\pm 0,1$ PSU og $\pm 0,1^\circ\text{C}$). Saltholdigheden justeres ved tilsætning af millipore vand efter salinometermålinger og pH-elektroderne kontrolleres/rekalibreres normalt enten om eftermiddagen før eller om formiddagen for selve rotationen.

Akvarie	pH	Salinitet [PSU]	T [°C]	Filter	pH-stat
1 (min)	8.1	32	22	RENO	Radiometer PHM 290
2 (max)	7.9	34	24	RENO	(Radiometer Titralab)
3 (std)	8.0	33	23	Shark	Methrom Titrino
4 (std)	8.0	33	23	Shark	(Methrom Titrino)

Tabel 3.1: Parametre som forsøges fastholdt i de enkelte akvarier til eksperiment 1. RENO filtrene er udvendige spandpumper, Shark indvendige begge med aktivt kul. I akvarie 4 blev der samtidig foretaget afiltning ved gennembobling af kvælstofgas, og pH stat tilsluttet ca. 2 dage pr. uge. I akvarie 2 blev pH justering udført 1-2 gange om dagen.

Påvirkningen i akvarie 1 forventedes at give laveste udludning fra skibsmalingerne i opbevaringskaret (lavest udludning forventes ved høj pH (=basisk), lav temperatur og lav salinitet). For akvarie 2 er det forsøgt at opnå den maksimale udludning i selve opbevaringstanken (ved lav pH (=sur), høj temperatur og salinitet). Endelig er de to sidste akvarier forsøgt holdt på den optimale (middelværdien i ISO 15181 grænserne) pH, salinitet og temperatur, det sidste akvarie er desuden af-iltet ved gennembobling med kvælstof.

Resultatet af dette forsøg siger noget om den mulige påvirkning af opbevaringsbetingelserne på de målte udludninger, og indgår i vurderingen af metodens robusthed overfor de målte parametre.

Der udføres kun udludning i en 28 dages test, med rotation en gang om ugen i det indledende forsøg med opbevaringstankene.

3.4 ISO 15181 test af HEMPELs antifouling 87910

De to testede malinger i det fulde 42 dages ISO 15181 forsøg svarer til de malinger, et antal lystbåds ejere har fået i april 2000 af mærket HEMPELs antifouling 87910. Malingerne består af en lyseblå og en mørkeblå kobbermaling og et hvidt hjælpebiocid, der iblandes kobbermalingen i forholdet 3+1. Samtidig med udleveringen af malinger følger en brugsanvisning og spørgeskema til brugen af båden, og den ene malingsfarve anvendes på den ene side, den anden på den anden side (styrbord-bagbord). Dette giver mulighed for at vurdere effektiviteten af de to malinger overfor hinanden i danske farvande efter sejl sæsonens afslutning.

For at fastslå udludningshastigheden efter ISO 15181 bliver der udført en fuld ISO 15181 test over 42 dage med 2x3 cylindre malet med hver af de

to farver efter opblanding med hjælpebiocid malingen. Herudover males en cylinder med den ”rene” kobbermaling uden hjælpebiocid (svarende til træskibes bemaling).

3.5 Maling af cylindre

3.5.1 Cylindre til forsøg med opbevaringstank

De indledende forsøg blev udført med en ”test-maling” fra HEMPEL (MWC BN00001). De enkelte cylindre blev vejet og malet, og fordelt i akvarierne som angivet i tabel 3.2. Denne maling svarer i egenskaber til de malinger, der anvendes til HEMPEL/Dansk Sejlunion projektet ”Undersøgelse af kritisk udludningshastighed for kobber fra bundmaling på lystbåde” (HEMPELs antifouling 87910), som ikke var klar på tidspunktet for dette forsøg.

Cylin- der	dato for maling	påførings metode	påført mængde (g)	placering (akvarie nr.)
11	25/3-2000	Sprøjtemalet	2.1559	3, std udlud
12	25/3-2000	Sprøjtemalet	2.4499	3, std udlud
13	16/3-2000	Penslet	2.0712	1, min udlud
14	16/3-2000	Penslet	1.8377	1, min udlud
15	16/3-2000	Penslet	1.8372	4, std af-ilt
16	16/3-2000	Penslet	2.2658	1, min udlud
17	16/3-2000	Penslet	2.0783	2, max udlud
18	16/3-2000	Penslet	2.0379	2, max udlud
19	16/3-2000	Penslet	2.1182	3, std udlud
20	16/3-2000	Penslet	2.4119	3, std udlud
21	16/3-2000	Penslet	2.1799	4, std af-ilt
22	16/3-2000	Penslet	2.0708	3, std udlud
23	16/3-2000	Penslet	2.2074	2, max udlud
24	16/3-2000	Penslet	2.6494	4, std af-ilt

Tabel 3.2. Oversigt over cylindre og deres placering i akvarier (samt forventede udludning i disse min-std-max se tabel 3.1). Herudover 2 umalede ”blind”-cylindre (en anvendt i hver af akvarie 2 og 3). Cylindrene er fordelt efter den påførte mængde maling, således at der er cylindre med høj, middel og lav påført mængde maling i hvert kar.

3.5.2 Cylindre til måling af udludning fra HEMPELs antifouling 87910 maling

Der blev testet en mørkeblå og lyseblå udgave af HEMPEL’s antifouling 87910 maling i en fuld ISO 15181 42 dages test.

Malingen er to komponent bestående af A 87919 (1,88 liter kobberholdig maling) og B 98910 (0,63 liter hjælpebiocid maling), som skal blandes

inden brug. Malingen blev påført efter udleveret vejledning ("Påføring af bundmaling HEMPEL's antifouling 87910" fra Dansk Sejlunion og HEMPEL Yacht.). Da der ikke skulle anvendes særligt meget maling til cylindrene er der udtaget delprøver af malingerne efter grundig omrøring og opblandeing i 3+1 forhold som angivet i vejledningen. Der er malet 5 cylindre med hver af de to malinger i blandet tilstand, samt 1 cylinder af hver af de to malinger med en ren kobbermaling (A 87919), se tabel 3.3. Der er anvendt ny pensel til hver af de 6 malingstyper.

Endelig blev 2 kontrol cylindre malet med samme maling som i forsøget med opbevaringstankene (MWC BN00001), for at kontrollere repeterbarheden af hele processen.

Cylinder	Malingstype	påført mængde (g)	Placering
30	A87919 + B98910 mørk	3.8836	Akvarie 2
31	A87919 + B98910 mørk	3.9623	Akvarie 2
32	A87919 + B98910 mørk	3.9869	Akvarie 2
33	A87919 + B98910 mørk	3.9908	Roskilde Fj.
34	A87919 + B98910 mørk	4.5455	Roskilde Fj.
35	A87919 mørk	2.5179	Akvarie 2
36	A87919 + B98910 lys	4.0583	Akvarie 1
37	A87919 + B98910 lys	4.4515	Akvarie 1
38	A87919 + B98910 lys	4.1958	Akvarie 1
39	A87919 + B98910 lys	3.7982	Roskilde Fj.
40	A87919 + B98910 lys	3.3445	Roskilde Fj.
41	A87919 lys	2.3546	Akvarie 1
42	ref. MWC BN00001 mørk	2.6429	Akvarie 2
43	ref. MWC BN00001 mørk	2.2544	Akvarie 1
RF blind	B98910 hvid	ikke vejet	Roskilde Fj.

Tabel 3.3: Maling af cylindre til 42 dages ISO 15181 test. Roskilde Fj. er Roskilde fjord, ved RISØs havn (se afsnit 3.6). Desuden placeres 1 umalet cylinder som "blind" i hvert akvarie. Malinger med mørk farve forventes at have lavere udludning end dem der er lyse (Hempel farvekodning). Cylinder 42 og 43 anvender malingen fra forsøg med opbevaringstanke som reference maling.

3.6 Cylindre til in situ forsøg i Roskilde fjord

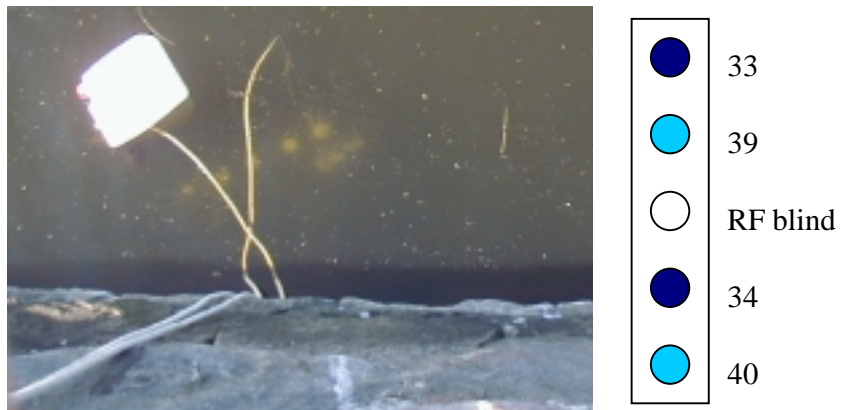
For at sammenligne udludningen i laboratoriopbevaringskar med "rigtigt" havmiljø blev 4 bemalede cylindre, samt en cylinder bemalet med ren hjælpebiocidmaling som "blind" (dvs. ikke kobber-frigivende cylinder), nedsænket i Roskilde fjord. Disse cylindre skulle gøre det muligt at sammenligne udludningshastighederne for et skib, der ligger i fjorden, med udludningshastighederne for cylindrene der opbevares i opbevaringstankene i laboratoriet. Cylindrene er udsat for "ægte" fjord vand og roteres i syntetisk havvand, der tilpasses fjordens temperatur og salinitet.

Det var et duplikat af hver af de to malingstyper, der også blev brugt i laboratorietesten af kobberudludning (se tabel 3.3). De malede cylindre blev placeret på en linie, med en "blind" cylinder, der var malet med kobberfri maling (se figur 3.4 og 3.5).



Figur 3.4. Inspektion af cylindre på dag 7 – styregruppen noterer sig begroning eller svovl/okker angreb på de to mørkeblå cylindre.

For at undgå begroning på den umalede del af de 4 cylindre malet med kobberholdig maling, blev de umalede dele malet med kobberfri maling (hvid) efter udvejning af påført mængde kobbermaling.



Figur 3.5. Cylindrene sænket på plads i Roskilde fjord. Ved siden af ses en skematisk angivelse af cylindrenes placering på holderen.

3.7 Kemiske analyser for bestemmelse af Cu i havvand

Der anvendes en vædske-vædske ekstraktionsmetode til at fjerne saltmatricen i prøverne inden injektion i grafitovns atomabsorptions spektrofotometer (Perkin Elmer zeeman 5100PC) med Zeeman baggrundskorrektion.

Kobberionerne bindes til ammonium pyrrolidin dithio-carbamat (APDC), som efterfølgende kan ekstraheres over i et organisk opløsningsmiddel. Som opløsningsmiddel anvendes 1,1,1 trichlorethan (Apte og Gunn (1987)). Resultater af metodeoptimeringen fremgår af forprojektet.

4 Resultater

Resultaterne af de enkelte tests er beskrevet nedenfor. Først testen med påvirkning fra de fysisk-kemiske parametre i opbevaringstankene på udludningshastigheden, hvor den maling der er anvendt efterfølgende er anvendt som "reference" maling for den fulde 42 dages ISO 15181 test. Herefter følger resultaterne for ISO 15181 metoden for to udvalgte malinger, og endelig resultaterne for referencemalingen fra ISO 15181 testen og forsøget med at anvende Roskilde Fjord som opbevaringstank.

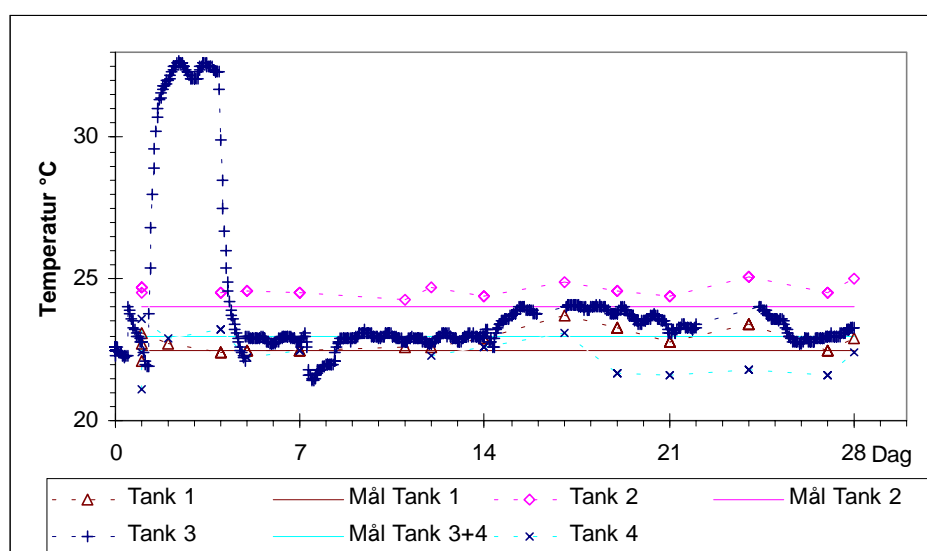
4.1 Test af fysisk-kemiske parametre i opbevaringstankene

Opbevaringstankene blev forsøgt temperatur, salinitets og pH styret til faste intervaller. Forløb og indvirkning på de målte udludningshastigheder gennemgås nedenfor.

4.1.1 Forløb af temperatur, salinitet og pH i opbevaringstankene

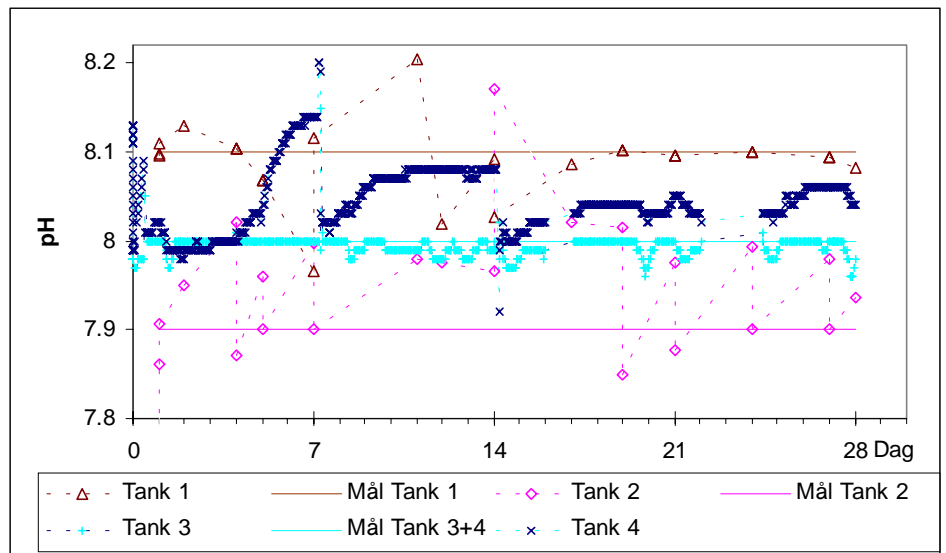
Temperatur, salinitets og pH styringen var ikke helt tilfredsstillende over de 28 dage eksperimentet løb. De enkelte akvarier havde hver deres problemer, som er beskrevet nedenfor sammen med en gennemgang af de enkelte parametres variation henover de 4 uger.

Specielt for akvarierne med Shark filtre (nr. 3 og 4, se tabel 3.1) var det svært at holde temperaturen lav, idet selv 5-10w motoreffekt i disse var tilstrækkelig til at give en hvis opvarmning. Det lykkedes således ikke at holde kar 1 (Reno filter) på 22°C, men nærmere på 22.5-23.5 °C i perioden. Temperatur forløbet er afbildet i figur 4.1.



Figur 4.1. Temperatur styring i de enkelte akvarier (opbevaringstanke). Bemærk at der i slutningen af april (ca. dag 14) opstod problemer pga. for høje rumtemperaturer, samt at termostaten i tank 4 blev slukket pga. for høj temperaturer på dag 17 (ikke afbildet). Tank 2 blev sat til 24.5 gr.C fra starten.

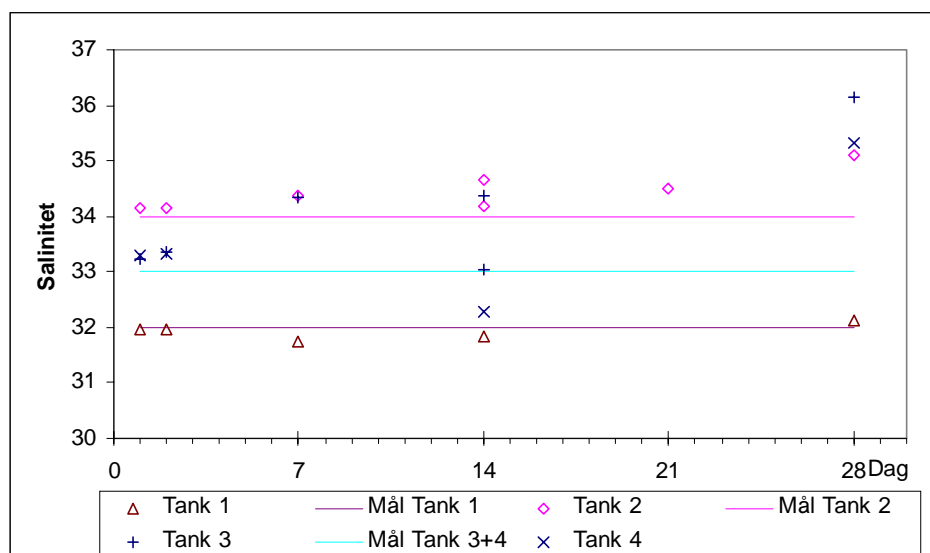
Det lykkedes generelt at holde pH på 8.0 i akvarie 3 og 4 (selvom 4 blev justeret ind 1-2 gang/uge ved hjælp af Metrohm pH stat der ellers styrede akvarie 3). For akvarie 2, der skulle holdes på 7.9 havde pH en tendens til at stige relativt hurtigt til 8,0 (i løbet af 5-6 timer) efter hver syretilsætning. Bemærk at der ikke var pH stat på dette akvarie, således at der 1-2 gange dagligt på hverdage blev foretaget en pH justering med en autotitrator.



Figur 4.2. pH styring (og justering). tank 1 og 3 har været pH styret af pH-stat, kar 2 blev justeret manuelt ved titrering med autotitrator. Tank 4 er ind imellem styret af pH stat fra tank 3 i 1-2 dage.

For salinitet var de to ”nye” akvarier 3 og 4 mindre tætsluttende end de oprindelig indkøbte, og dermed skete en større afdampning der kunne måles som salinitets ændringer. Specielt akvarie 4, hvor låget ikke blev lagt ordentligt på i en weekend, udviste en stor afvigelse. Salinitet er kun målt i forbindelse med udludnings overførsel (en gang om ugen), og der er tilsat millipore vand for at opveje afdampningen.

Opsummerende kan det konstateres, at for pH er akvarie 3 og 1, begge forsynet med pH-stat’er, godt kontrollerede, akvarie 4 er rimeligt pH kontrolleret og akvarie 2 mangelfuldt pH kontrolleret. For temperatur er akvarie 2 godt termostateret, ligesom 1 og 3 er holdt rimelig termostateret og 4 er mangelfuldt termostateret pga. defekt varmelegeme, der blev taget helt fra i løbet af forsøget. Endelig er saltholdigheden konstant i akvarie 1 og 2 og mere varierende i akvarie 3 og 4, hvor der ikke var noget tætsluttende dækglas. I akvarie 3 og 4 afdampede der ca. 0.3% af vandet, svarende til ca. 1 PSU enhed vand i løbet af en uge.



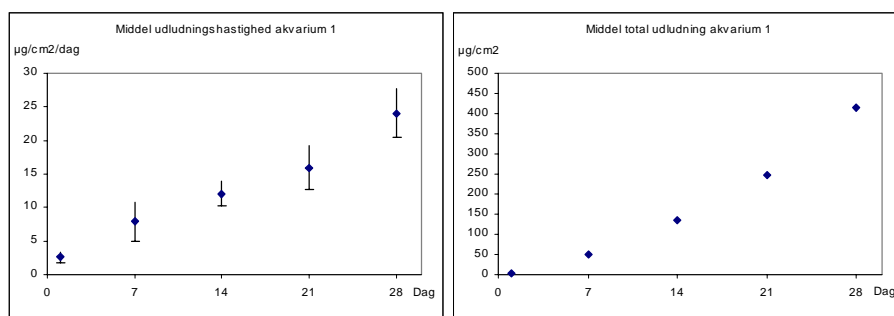
Figur 4.3. Salinitets kontrol. Saltholdigheden i akvarierne med aluramme og tætsluttende dækglass (tank 1 og 2) er stabil igennem perioden, hvori- mod de ”nye” akvarier (tank 3 og 4) ikke er tætsluttende nok til at sikre mod afdampning

4.1.2 Påvirkning af udludningshastighed ved forskellige parametre i opbevaringstankene

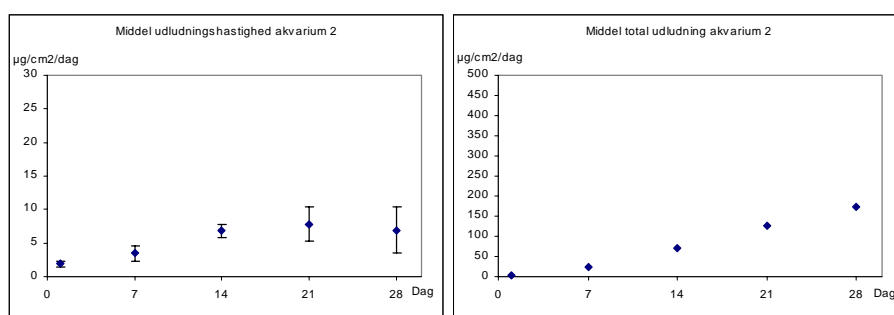
Resultaterne af de enkelte udludninger med test-maling (MWC BN00001) er opsummeret pr. akvarie i figur 4.4 til 4.7. Herudover er 14. og 28 dages middel og kumulativ udludning angivet i tabel 4.1.

Akvarie	T	pH	Salt	Cylindre	14-dages Kumulativ	28-dages Kumulativ	middel 21-28
	[°C]		[PSU]		[$\mu\text{g Cu/cm}^2$]	[$\mu\text{g Cu/cm}^2$]	[$\mu\text{g Cu/cm}^2/\text{dag}$]
1	22.8	8.09	31.9	13-14-16	104±28	342±29	20.0±1.0
2	24.6	7.94	34.3	17-18-23	54±10	157±19	7.3±0.4
3	23.2	8.00	33.7	19-20-22	72±19	232±28	12.9±5.4
3s				11-12	66±1	195±18	9.4±1.0
4 (N ₂ (g))	22.3	8.03	34.0	17-21-24	67±13	294±31	20.2±2.3
Målværdi for MWC BN00001 (3+3s):					70±14	217±30	11.5±4.3

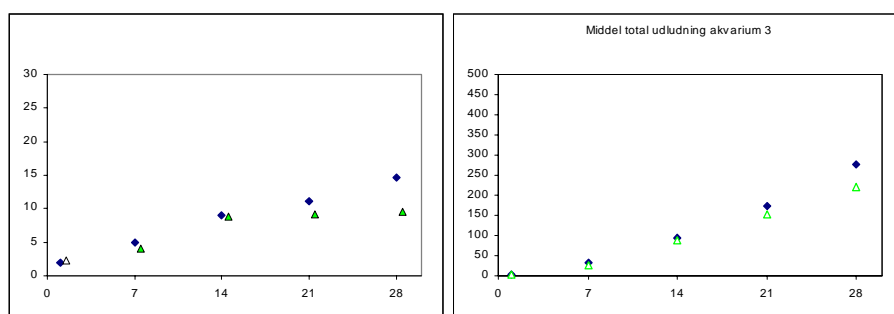
Tabel 4.1. Middel temperatur, pH og salinitet for de enkelte akvarier samt cylindre, 14- og 28 dages kumulativ udludning og middel udludning for dag 21 og 28 for test maling MWC BN00001. 3s står for sprøjtemalet påføring for disse cylindre. Usikkerheden er regnet ud på basis af de enkelte cylindre. Målværdien for MWC (og usikkerheden) er baseret på de 5 cylindre i kar 3 (3+3s).



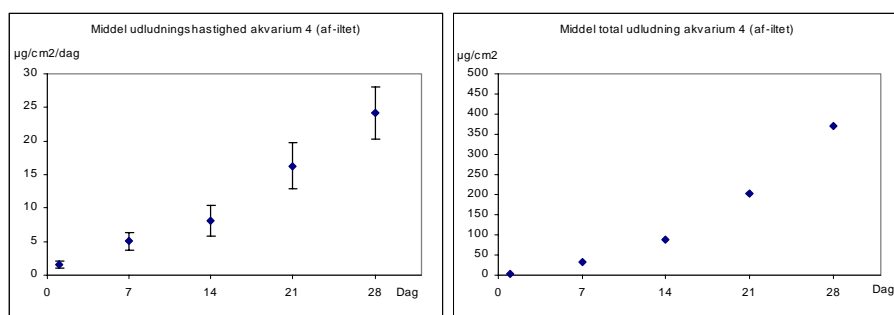
Figur 4.4. Akvarie 1: pH 8.1, 22.5 °C og 32 PSU. Cylindre udludet med minimal påvirkning i opbevaringstank indenfor ISO 15181s grænser.



Figur 4.5. Akvarie 2: pH 7.9, 24.5 °C og 34 PSU. Cylindre udludet med maksimal påvirkning i opbevaringstank indenfor ISO 15181s grænser. (temperatur dog 0.5 °C over).



Figur 4.6. Akvarie 3: pH 8.0, 23 °C og 33 PSU. Cylindre udludet med normal påvirkning i opbevaringstank indenfor ISO 15181s grænser. Bemærk sprøjtemalede cylindre angivet med grønne trekanter (forskudt for at kunne se usikkerhederne), håndmalede cylindre med blå rhomber.

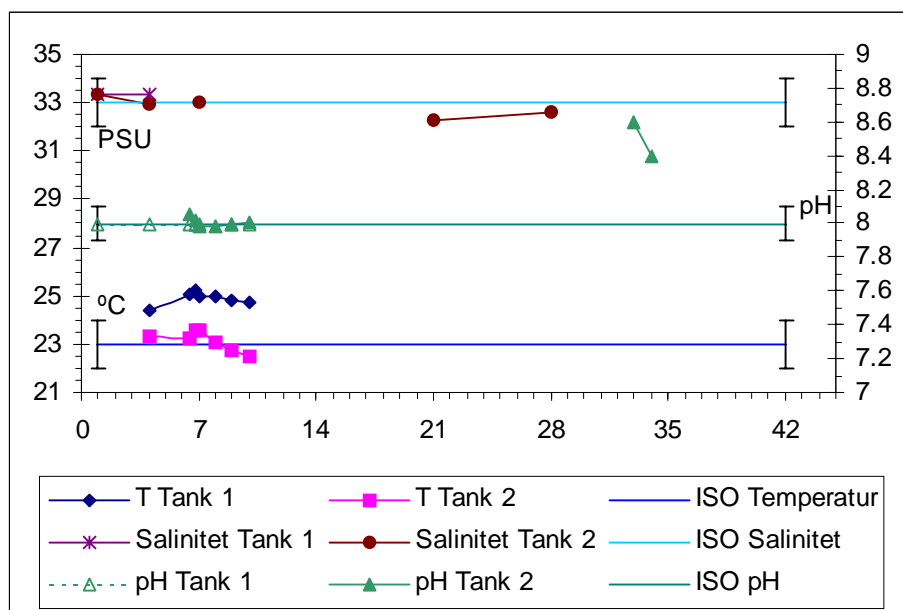


Figur 4.7. Akvarie 4: pH 8.0, 23 °C og 33 PSU. Cylindre udludet med normal påvirkning i opbevaringstank indenfor ISO 15181s grænser. Akvarie er gennemboblet med N₂(g) for at fjerne ilt fra vandet.

4.2 Måling af kobberudledning fra de 2 malinger (Hempels Antifouling 87910)

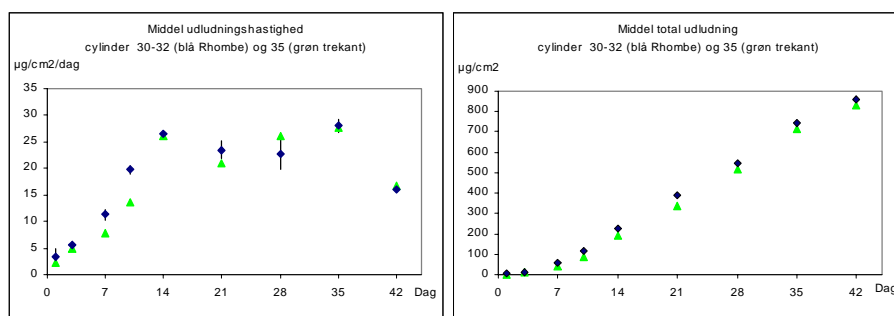
Efter det indledende forsøg med vurdering af opbevaringskarrenes indflydelse på udludningshastigheden blev de 2 glaslimede akvarier taget ud af drift, fordi de gav for stor afdampning. De er derfor ikke anvendt som opbevaringskar under den fulde 42 dages ISO 15181 test. Da der kun var to pH-stater til rådighed var det alligevel ikke muligt at anvende mere end to opbevaringskar med pH justering til ISO 15181 testen.

På grund af den meget varme start af maj blev det desuden nødvendigt at nøjes med et akvarie som opbevaringstank, idet det ikke var muligt at holde temperaturen på 23°C i både akvarie 1 og 2. En "kold finger" blev anvendt til at nedbringe temperaturen fra op til 24°C til de ønskede 23°C i det anvendte akvarie (nr. 2) fra dag 10. Den "kolde finger" blev anbragt i en spand vand som spandpumpen stod i, således at det filtrerede vand fungerede som kølevand. Akvarie 1 blev opgivet som opbevaringstank, da det ikke var muligt at bringe temperaturen under 25°C (se fig 4.8). Desværre var det også det akvarie, der var udset til at anvende chelex 100 til rensning af kobber fra opbevaringstanken, for at fastholde indhold på under 100 µg Cu/l. Dette medførte at forsøget med Chelex 100 udgik. For pH skete der en kraftig stigning i forbindelse med skift af filtermaterialet på dag 32. Inden næste udludning dag 35 var pH dog igen 8.0

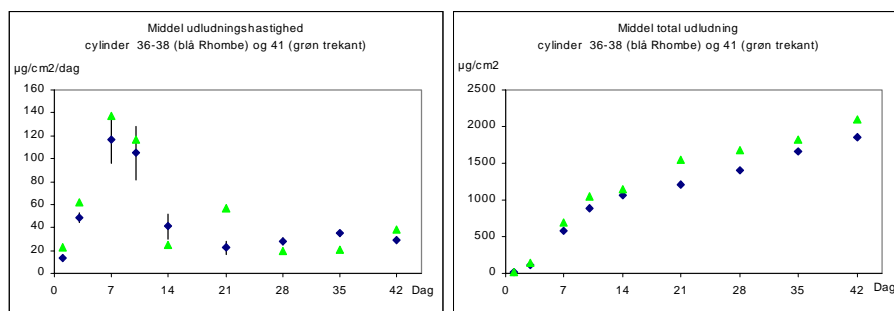


Figur 4.8. Fysisk-kemiske parametre i Tankene anvendt til 42 dages udludningen.. Temperatur og pH var indenfor grænserne hvor intet andet er angivet, men desværre ikke registreret på papir og i database.

Kurver for udludningshastigheden er angivet i figur 4.9 og 4.10.



Figur 4.9. Resultatet af 42 dages udludning af den mørke maling (forventet lav udludning), dels for den blandede maling (blå rhombe, barer angiver standard afvigelsen for de 3 cylindre) dels på den rene kobber maling (grøn trekant, 1 cylinder)



Figur 4.10. Resultatet af 42 dages udludning af den lyse maling (forventet normal udludning), dels for den blandede maling (blå rhombe, barer angiver standard afvigelsen for de 3 cylindre) dels på den rene kobber maling (grøn trekant, 1 cylinder)

Resultaterne af udludningerne er opsummeret i nøgletal i tabel 4.2. Bemærk at den lyse maling har en høj udludning i begyndelsen og derefter falder til næsten samme niveau som den mørke (sammenlign middel stigning kolonnerne). Dette stemmer overens med forløbet af udludningerne på de enkelte dage, se figur 4.9 og 4.10 (bemærk forskellige y-akser).

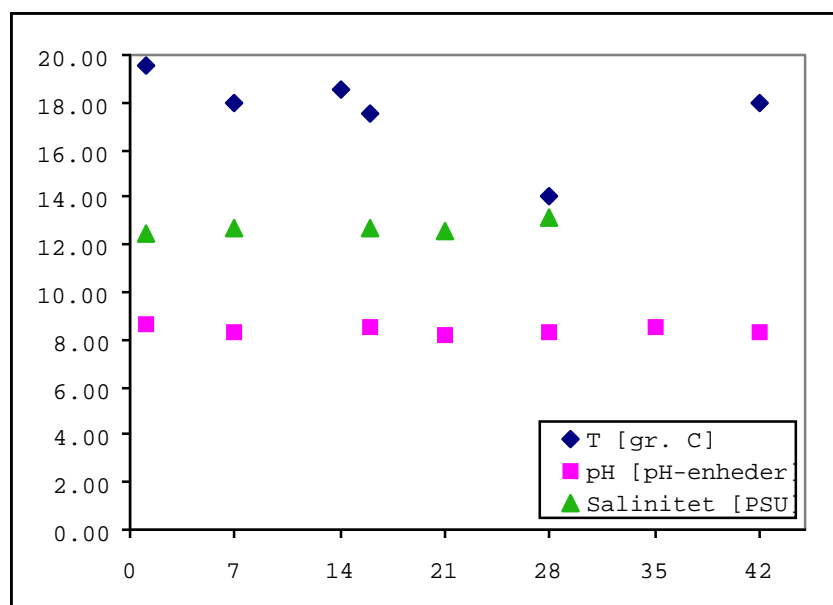
Maling type	Cylinder	14-dages Kumulativ [$\mu\text{g Cu/cm}^2$]	28-dages Kumulativ [$\mu\text{g Cu/cm}^2$]	42-dages Kumulativ [$\mu\text{g Cu/cm}^2$]	Udludning dag 21-42 [$\mu\text{g Cu/cm}^2/\text{dag}$]
Mørk bl.	30-32	184.5±5.7	521.1±6.1	874.6±5.9	22.6±0.5
Mørk	35	146.7	476.7	820.4	22.9
	Middel	stigning:	+333±5	+338±8	
Lys bl.	36-38	1031±139	1428±98	1873±107	28.6±3.3
Lys	41	1166	1720	2068	34.0
	Middel	stigning:	+475±110	+396±68	

Tabel 4.2. Udludning fra de forskellige påføringer af maling. I rækken middel stigning er stigningen fra 14 til 28 og 28 til 42 dage beregnet ud fra alle 4 cylindre af mørk/lys HEMPELS antifouling 87910-maling. Usikkerheden er beregnet ud fra de 3 individuelle cylindre.

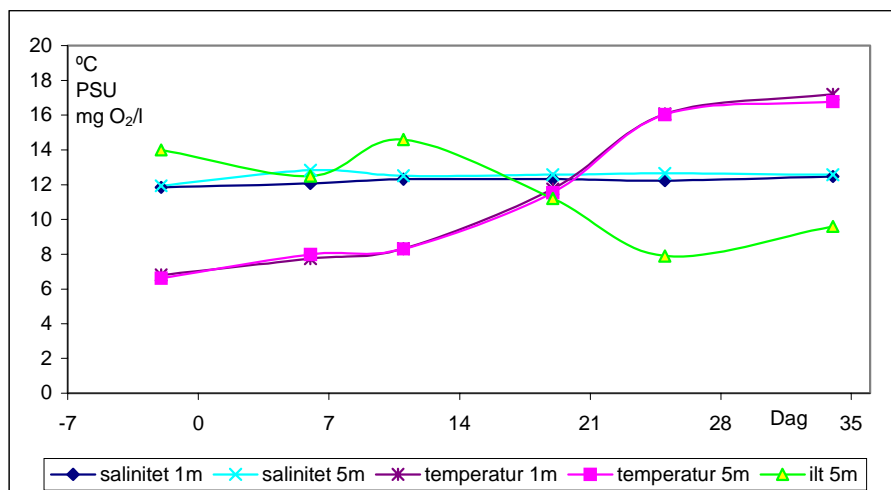
4.3 Cylindre fra Roskilde Fjord

For at måle kobberudludningen blev cylindrene fra Roskilde fjord hjemtaget ugentligt til laboratorie i køletaske fyldt med vand fra fjorden, og i test-opstillingen roteret i en blanding af 500 ml syntetisk havvand (33 PSU) og 1000 ml milliporevand, for at simulere saliniteten i Roskilde fjord (11 PSU mod målt ca. 12 PSU).

Samtidig blev temperaturen justeret til 20 °C idet vandets temperatur den første dag var 19 °C, og den forventedes at stige yderligere derfra. Et omslag i vejret gjorde, at det gik lige modsat. De fysisk-kemiske parametre i fjorden i forsøgsperioden er afbildet i figur 4.11, og resultaterne fra Roskilde amts overvågning i inderfjorden (station 60, Heedal (2000)) ses på figur 4.12 til sammenligning. Salinitetsmålingerne stemmer rimeligt godt overens, hvorimod temperaturen i det kystnære område ser ud til at være for høj, næsten 14°C i forskel for dag 1!. Om dette kan skyldes opvarmning pga. kølevandsindtag og -udløb fra DR3 på Risøs nukleare anlæg eller om det er fejl ved måling af vandtemperaturen i hjerteklapvandhenteren (evt. for kort opholdstid i vandet), der blev anvendt til vandprøvetagning er ikke til at afgøre nu. Vandet ved molen kan være rimeligt stillestående, omend der blev observeret nogen overfladestrøm da den ene cylinder gik løs under optagningen og drev ud i fjorden for efter kort tid at forsvinde under overfladen.



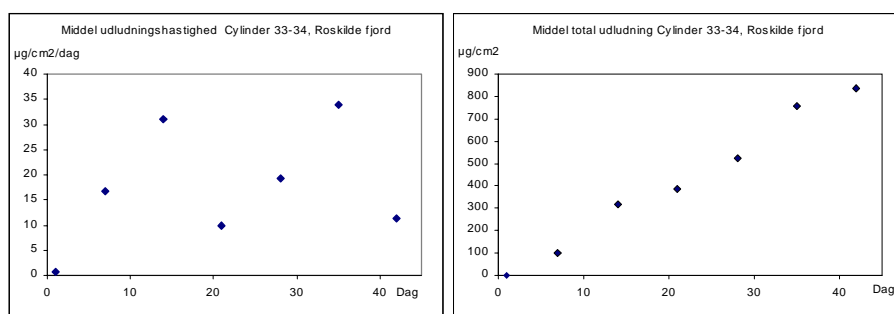
Figur 4.11. Variationer i temperatur, pH og salinitet i Roskilde fjord målt ved optagning af cylindre (undtagen dag 14, hvor der ikke blev udtaget prøve før 2 dage efter) Dag 0 er isætning af cylindre d. 9/5-2000.



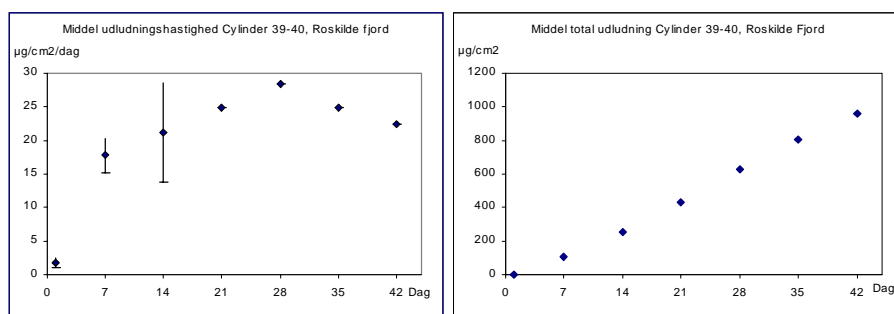
Figur 4.12. Variationer i temperatur, pH og salinitet i Roskilde fjord målt ved station 60 i Roskilde fjord (midt i bredningen ned mod Roskilde). Dag 0 er isætning af cylindre d. 9/5-2000. Bemærk at temperatur i både top og bund ens. (kilde: Heedal (2000))

De første ca. 14 dage var præget af vindstille, varmt vejr, hvorefter en koldfront kom ind over landet og gav koldt og blæsende vejr i de næste ca. 14 dage. Misfarvningen af cylindrene (se figur 4.16 til 4.19 nedenfor) kan skyldes svovl-forbindelsers reaktion med malingskomponenterne.

Fra starten var der to cylindre af hver farve - både mørk og lys. Dag 21 gik den ene mørke tabt (cylinder 39) og dag 28 var den ene lyse (cylinder 34) forsvundet ved optagning af systemet. De resterende resultater er derfor baseret på en enkelt cylinder for henholdsvis lys og mørk maling. Ligeledes er resultater for cylinder 39 kasseret dag 7 og 14. Disse dage blev den sorte misfarvning fjernet med behandsket hånd for at se om farven stadig var uændret inde under, men det medførte udludnings rater på op til 4 gange dem for cylinder 40, sandsynligvis pga. den fysiske påvirkning ved afskrabning af belægning.



Figur 4.14. Resultatet af 42 dages udludning af den lyse maling for cylinder 33 og 34, opbevaret i Roskilde fjord og udludet ved ca. 11 PSU/20°C havvand.



Figur 4.15. Resultatet af 42 dages udludning af den mørke maling for cylinder 39 og 40, opbevaret i Roskilde fjord og udludet ved ca. 11 PSU/20°C havvand.

Maling type	Cylindre	14-dages Kumulativ [µg Cu/cm ²]	28-dages Kumulativ [µg Cu/cm ²]	42-dages Kumulativ [µg Cu/cm ²]	Udludning dag 21-42 [µg Cu/cm ² /dag]
mørk	33-34	220	466	899	25.0
lys	39-40	197	544	896	25.1

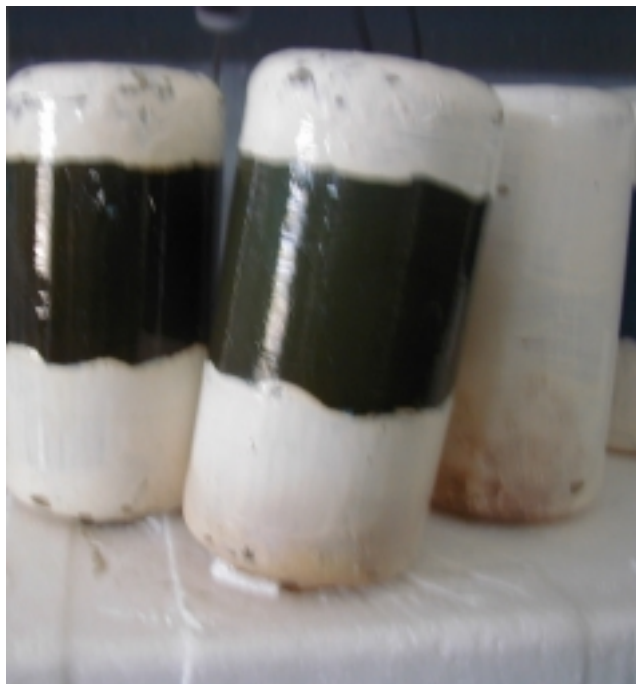
Tabel 4.3. Resultater for cylindre i Roskilde fjord. Pga. bortkomst af 2 cylindre er det ikke muligt at angive usikkerheden på målingerne



Figur 4.16. Cylindre fra Roskilde fjord fotograferet d. 16/5-2000 (dag 7). Cylindrene fotograferet i køletasken som blev anvendt til transport (bemærk Roskilde fjordvand i bunden af tasken). Under transporten var cylindrene neddykket i vandet.



Figur 4.17. Nærbilled af mørke (lavt udludende) cylindre (cylinder nr. 33+34). Der ser ikke ud til at være begroning på disse.



Figur 4.18. Nærbilled af lyse (normalt kobberudludning) cylindre (cylinder nr. 39+40). Begge er misfarvet grønne.

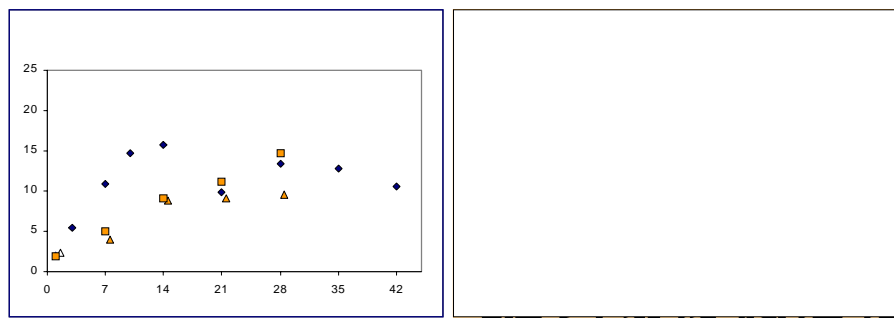


Figur 4.19. De tre overlevende cylindre efter dag 42 – mørke blå – lyseblå - blind. Bemærk dårlige vedhæftningsevne af den hvide biocid malingen. Bemærk også brun-algerne i toppen af cylinder 34 (venstre), knap så angrebne er de to øvrige cylindre.

4.4 Resultater for reference-maling MWC BN00001

For de to cylindre malet med reference malingen MWC BN00001, som også anvendtes til testen af opbevaringstankene, er resultaterne fra 42 dages forsøget vist i figur 4.20. Bemærk de forhøjede resultater på dag 10 og 14 i forhold til dag 21-42, som giver sig udslag i en ”for høj” 14-dages kumulativ udludning (tabel 4.4) i forhold til de 5 cylindre opbevaret ved ISO standard betingelser i forsøg med opbevaringstankene (akvarie 3, cylinder 11, 12, 19, 20 og 22). På figur 4.20 er de tidligere målte udludninger angivet med lys firkant og trekant (fra fig. 4.6). Den forhøjede udludning de første 14 dage giver anledning til den forskel, som observeres i den akkumulerede udludningshastighed. Resultaterne for dag 21-42 ser imidlertid ud til at være i overensstemmelse med den første kørsel af MWC BN00001 malingen (angivet i målværdi i tabel 4.4).

For 28-dages kumulativ udludning er der god overensstemmelse mellem de to kørsler, ligesom middel af dag 21-28 i de indledende kørsler stemmer overens med dag 21-42 i 42-dages forsøget. Resultaterne er vist i figur 4.20.



Figur 4.20. Resultatet af 42 dages udludning af referencemalingen for cylinder 42 og 43. De lyse firkanter angiver resultaterne fra kar 3 og de lyse trekanter 3s (sprøjtemalede) som sammenligning.

Maling type	Cylindre	14-dages Kumulativ	28-dages Kumulativ	42-dages Kumulativ	middel 21-42
Referen- ce MWC	42-43	142±1	313±1	487±33	11.9±1.4
Målværdi	(Akvarie 3)	70±14	217±30	-	12.9±5.4
Variation		54-104	157-342	-	7.3-20.2

Tabel 4.4. Resultat for reference maling. Bemærk at for den 14. dages kumulative udludning er der kun anvendt 1, 7 og 14 dage i målværdien, ligesom der i middel 21-42 kun er anvendt 21 og 28 til beregning af målværdien. Variationen er spredningen på de indledende forsøg (fra tabel 4.1) med opbevaringstankene. Målværdierne er angivet som resultat for opbevaringstank 3 i forsøg med parametre i opbevaringstankene.

5 Diskussion

Udover forsøgsopstillingen spiller selve malingens virkemåde ind på udludningsraten. Der findes tre hovedtyper af antibegroningsmaling: Uopløselig matrix, opløselig matrix og selvpolerende. Den uopløselige type er karakteriseret ved at biocidet (f.eks. kobber) sidder løst i malingen og frigives ved kontakt med havvand, hvilket giver en høj udludning i starten med eksponential aftagende udludning over ca. 2 år. For den opløselige type sidder biocidet i malingen, men frigives sammen med malings matrisen i tynde mikrolag. Udludningsmønstret er som for de uopløselige matrix-malinger. Endelig findes der selvpolerende malings-typer, som typisk er anvendt til TBT, hvor biocidet er kemisk bundet til en polymer som gradvist eroderer ved hydrolyse. Disse giver en høj udludning i starten med efterfølgende næsten konstant biocid frigivelse i op til 5 år (Thomas (1999)).

5.1 Testopstilling for rotation af cylindre

De fysisk-kemiske parametre i testopstillingen blev optimeret i forprojektet, og er i dette projekt holdt konstant på $23\pm 0.3^\circ\text{C}$, 33 ± 0.2 PSU og $\text{pH } 8.00\pm 0.02$. Det forventes således at bidraget til usikkerheden på udludningshastigheden fra testopstillingen til rotation af cylindrene er mindre end de 12% fundet i forprojektet.

5.2 Styring af Opbevaringstanke

Det viste sig sværere at kontrollere opbevaringstankene end forventet. Især temperaturen kom ud af kontrol pga. sommerens ekstra opvarmning af laboratoriet, hvorfor et kølesystem blev introduceret. Samtidig viste valget af akvarier med tætsluttende låg sig at være en nødvendighed for at holde saliniteten konstant over en længere periode. pH-staterne var i stand til at fastholde pH, og de viste sig samtidig nødvendige for at holde pH konstant i længere perioder.

Det blev vist (se tabel 4.1), at der sker en fordobling af den målte kumulative udludning de første 28 dage ved at holde cylindrene i henholdsvis "aggressive" og "passive" (akvarie 2 og 1 henholdsvis) opbevaringstanke. Resultaterne tyder på, at cylindre der kommer fra minimalt udludende betingelser (akvarie 1, lav temperatur og salinitet og højt pH) giver en større frigivelse under roteringen i syntetisk havvand med de normale ISO betingelser, hvorimod cylindre fra maksimalt udludende betingelser (akvarie 2) giver lavere frigivelse under rotering, sammenlignet med cylindre fra akvarie 3 som er forsøgt tilpasset normal værdierne for ISO 15181..

Der er ikke signifikant forskel på udludningshastighederne for håndmalede og sprøjtemalede cylindre. Dog kunne noget tyde på at variationen bliver lidt mindre med spraymaling end ved håndmaling. Det ser også ud

til at kun cylindrene i akvarie 2 og de sprøjtemalede cylindre stabiliserer udludningshastigheden efter 14 dage, de øvrige kurver udviser en stadigt stigende tendens helt frem til dag 28.

5.3 Test af malinger efter ISO 15181

Den mørke maling forventedes at have en lav kobber udludningshastighed, hvilket bliver bekræftet af disse målinger. Der ser ikke ud til at være nogen forskel på om hjælpebiocidet er blandet op i kobber malingen eller ej på kobberudludningshastigheden. Dette gælder for både den lyse og mørke maling.

For den lyse maling ses som forventet en kraftigere udludning, men den aftager meget hurtig (efter 10-14 dage), hvorefter udludningen er 20-50% højere end for den mørke. Dette svarer ikke til de opstillede forventninger (Wiese (2000)). Baseret på tidligere målinger af udludningshastigheder fra tilsvarende formuleringer af lavt udludende malinger, forventedes en højere udludning i hele perioden for den lyse maling og en større forskel (faktor 3-4) mellem mørk og lys maling.

Under testen med opbevaringstankene blev kobber udludningen fra maling MWC BN00001 fastlagt. Ved den efterfølgende fulde udludning efter ISO 15181 anvendes MWC BN00001 som ”kontrol” maling. Her findes så ca. 2x udludning de første 14 dage i forhold til udludningen i opbevaringstank-forsøget. For resten af dagene er udludningshastigheden ca. den samme som i opbevaringstank-forsøget (indenfor spredningen i målværdierne for dag 14-28 i opbevaringstank-forsøget).

Beregnes den relative standard afvigelse (RSD) som spredning/middelværdien af den kumulative udludning for de to cylindre findes for den mørke en RSD på 3.1-0.7% og for den lyse 13.5-5.7%, hvor de højeste RSD'er findes for 14 dages akkumuleret udludning og de laveste RSD'er for 42 dages akkumuleret udludning.

5.4 ”Roskilde fjord” ISO 15181

Udlægningen af cylindrene i Roskilde fjord nær bunden gav anledning til en begroning og/eller svovl-reaktion med malingen, som sandsynligvis påvirker resultaterne for udludningshastigheden. Det er således svært at konkludere noget baseret på dette forsøg. Cylindrene burde måske have været placeret umiddelbart under fjordens overflade. Den fysiske rengøring af cylinder 39 viste tydeligt, at fysisk påvirkning af malingsoverfladen skulle undgås i forbindelse med roteringen i testopstillingen på laboratoriet.

De fundne resultater tyder dog ikke på den store forskel mellem mørk og lys maling, med de ovenfor anførte forbehold taget i betragtning. De målte udludningsrater svarer stort set til dem der findes for den mørke maling i laboratoriet

Ifølge tank-målingerne skulle den lyse maling give meget mere kobber især i de første 2 uger af eksperimentet, men belægningen kan være medvirkende til at dette ikke ses. For den mørke maling ses et forløb svarende til tank-forsøgene, men for den lyse maling er der nogle uforklarlige "udfald" på dag 21 og 42, hvor der findes ca. $10 \mu\text{g Cu/cm}^2/\text{dag}$ mod ca. $35 \mu\text{g Cu/cm}^2/\text{dag}$ på dag 21 og 35.

6 Konklusion

6.1 Eksisterende information

Det må anses for velkendt, at ISO 15181 metodens resultater påvirkes af de fysisk-kemiske parametre i opstillingen (Thomas (1999), Larsen (2000)). Der er også rejst kritik af, at metoden sandsynligvis giver for høje udludningsrater i forhold til naturlige forhold (Thomas (1999)). De alternative metoder der findes til måling af udludningsraten har dog andre begrænsninger. ISO metoden vurderes derfor at kunne anvendes til at give sammenlignelige estimater af udludningsraterne. Man skal dog være varsom med at anvende disse direkte til miljørisiko vurdering, uden at tage hensyn til de ovennævnte begrænsninger i metoden.

6.2 Denne undersøgelse

ISO 15181 er anvendt til at estimere udludningen af kobber fra 2 skibsmalinger med lavt hhv. normalt udludende kobberbiocid, der i sejlsæson 2000 testes med henblik på deres effektivitet i at forhindre begroning i danske farvande. 42-dages kumulativ udludning er fundet til 870 hhv. 1900 $\mu\text{g Cu/cm}^2$ og efter dag 21 er udludningshastigheden fundet til 23 hhv 29 $\mu\text{g Cu/cm}^2$ pr. dag. For test af tre cylindre malet med samme maling, og testet under de samme fysisk kemiske forhold, er der for de kumulative udludninger fundet variation på 0,7-13,5% for hver af de testede malinger.

Variationer i udludningshastigheden på en faktor 2 er påvist som følge af variationer i opbevaringstankenes fysisk-kemiske parametre. Dette gør det nødvendigt med en effektiv styring af både opbevaringstanke og selve rotationsopstillingen for at få reproducerbare resultater.

Resultaterne for den lavt udludende maling viser lidt højere udludningshastighed end forventet og den normalt udludende maling lidt lavere udludningshastigheder end forventet, specielt efter de første 14 dage.

6.3 Behov for inddragelse af ny viden

Kobberudludning kan blive en vigtig parameter for fremtidig kontrol af skibsmalinger. Problemerne med ISO 15181 metoden kan give anledning til nogen bekymring, idet den målte udludningshastighed kan variere indenfor en faktor 2. I forbindelse med miljømålinger på certificerede laboratorier har miljøstyrelsen (Miljø og energiministeriet, 1997) stillet krav om kvaliteten. Kravet er inddelt i 3 klasser, hvor 3. klasse forudsætter en afvigelse på højst 30% ved ekstern kvalitetskontrol, og 7-10% for prøvepar i interkvalitetskontrol. Disse krav gælder for kobber i salt-overfladevand, hvilket svarer til de udludede prøver. Indenfor hver test under de samme fysisk-kemiske betingelser, er det muligt at opnå resultater med spredning på under 15% mellem cylindrene, hvilket svarer til

græncen i en uofficiel "kvalitetsgruppe 4" anvendt i forbindelse med PCB målinger i det danske NOVA analyseprogram. Rationalet for at acceptere 5% yderligere er, at det er en sværere analyse (for PCB'ere) og for kobberudludning kan de 5%, fra 10% i kvalitetsgruppe 3 til 15% aktuelt målt, siges at være en tillægsusikkerhed på maling og rotation af cylindre i forhold til selve målingen af kobber i havvand.

Udover kravene til repeterbarhed er der et krav til præcision, som ikke er efterviset i disse forsøg. Et mål kunne være at opstillingen skal kunne måle indenfor 30-35% af et eksternt kontrolmateriale, f.eks. i en interlaboratorietest med andre laboratorier. Dette svarer ligeledes til kvalitetsklasse 3 (4).

At andre metoder kan give lavere udludningshastigheder er ligeledes bekymrende, men ikke nødvendigvis alarmerende, hvis forskellen kan forklares ved forskelle i forsøgsbetingelser og kvantificeres f.eks. ud fra modeller. For at kontrollere dette og vurdere de metodiske forskelle kunne enkelte af de alternative metoder sammenholdes med den optimerede ISO 15181 metode for nogle af de malingstyper, som forventes anvendt i danske farvande i de kommende år.

Et andet problem er skæbnen af kobberet efter udludning. I umiddelbar nærhed af skibsoverfladen forefindes kobber sandsynligvis som frit ("labilt") kobber, da det er på denne form det er mest toksisk og kan friholde overfladen fra begroning. Den nøjagtige skæbne af kobberet (specieringen) efter udludningen kendes imidlertid ikke.

Hvis data fra kobber udludningsforsøg således skal omsættes til effekter på miljøet ved f.eks. en miljøvurdering, er det nødvendigt at have bedre kendskab til kobberspecieringen, herunder at etablere nogle modeller til at estimere eventuelle effekter under forhold der er normale for danske farvande.

Kinetikken for reaktioner hvor frit kobber indgår, f.eks. hvor hurtigt kompleksbindes kobber i vandfasen og disse kompleksers reversibilitet (hvor hurtigt kan kompleksbundet kobber igen gøres frit), samt sedimentation og resuspension fra havbunden i forbindelse med klapning af havnematerialet, er også vigtige parametre i forståelsen af kobbers effekter i havmiljøet.

Referencer

7.1 Refererede kilder

S.C. Apte og A.M. Gunn: Rapid determination of copper, nickel lead and cadmium in small samples of estuarine and coastal waters by liquid/liquid extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, vol 193 (1987) s. 147-156

S. Arias: Round robin test for antifouling paints, *European Coatings Journal* vol 03 (1999) s. 122-128.

ASTM D5108-90 Standard test method for organotin release rates of antifouling coating systems in seawater, februar 1991.

Dansk Standardiseringsråd: DS håndbog 21.1, Standarder for vand & Miljø. Fysiske og kemiske metoder bind 1. 1991.

S. Heedal, Roskilde amt: Personlig kommunikation 2000

ISO/FDIS 15181-1 Paints and varnishes – Determination of release rate of biocides from antifouling paint – Part 1: General method for extraction of copper and tinbased biocides. Juni 1999.

ISO/FDIS 15181-2 Paints and varnishes – Determination of release rate of biocides from antifouling paint – Part 1: Determination of copper ion concentration in the extract and release rate calculation. Juni 1999

M. M. Larsen: Opsætning af og kontrol af kritiske parametre i ISO 15181. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen 6 (2000) Findes på internet: <http://www.mst.dk/200003publikat/87-7909-894-0/>

K. Thomas, K. Raymond, J. Chadwick M. Waldoock: The effects of short-term changes in environmental parameters on the release of biocides from antifouling coatings: Cuprous oxide and tributyltin. *Applied Organometallic chemistry* vol. 13. (1999) s. 453-460

M. Wiese, HEMPEL: Personlig kommunikation (2000)

Miljø og energiministeriet kvalitetsbekendtgørelse nr. 637 af 30. juni 1997 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.

7.2 Anden litteratur

Foverskov S m.fl.: Bundmaling til skibe – et miljøproblem. TEMA-rapport fra DMU 30 (1999)

Madsen T m.fl. Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark. Miljøprojekt nr. 384, Miljø- og energiministeriet Miljøstyrelsen (1998)