生物汚損状態下での殺生物剤の溶出速度と

防汚性能の基礎的研究*

小 島 隆 志** 今 井 祥 子***
柴 田 俊 明** 上 田 浩 一**

Leaching Rate and Antifouling Property of Antifouling Coating Systems under Conditions Fouled by Sessile Organisms

By Ryuji KOJIMA, Shoko IMAI, Toshiaki SHIBATA and Koichi UEDA

Based on the quantitative analysis of biocide leaching rate and biomass measurements, the impact of sessile organisms on antifouling coating systems (AFCS) were investigated. The leaching rate of biocide from AFCS was measured by *in-situ* sampling instrument that enabled direct sampling from test specimens. At the same time, the biomass of sessile organisms, which were identified as fouling organisms, was measured by barnacles and chlorophyll-*a* (Chl-*a*) extracted from algae. Test specimens with commercially available AFCS were immersed at two experimental sites in Tokyo bay for almost 1 year. The results show that the leaching rate for copper-based biocides varied from $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Day}$ to $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Day}$ under fouled states. In the case of AFCS test panels, the concentration of Chl-*a* was lower compared to that of the control panel, and furthermore, no barnacles were found. These facts imply that leaching phenomena of biocide from AFCS demonstrated an antifouling property even in a static state simulated under anchorage conditions for 1 year. Use of the methods of ocean-immersion tests may be a good starting point for the evaluation of the antifouling properties of AFCS.

1. はじめに

船体付着生物に対する防汚手段としては、船底防汚コーティングシステム (AFCS) が広く用いられている。AFCS は、付着生物に対して毒性を有する殺生物剤を塗料中に配合させ、塗膜からこれらの殺生物剤が溶出することで生物による汚損を防止する。国際海事機関 (IMO) は、2001 年に有機スズ系船舶用塗料を使用禁止とする AFS 条約を採択し、これが 2008 年に発効^[1]したため、現在用いられている AFCS には主な殺生物剤として亜酸化銅、ピリチオン類等が含まれる。しかしながら、船体の表面積の大きな船体外板に AFCS を適用した場合でも、付着藻類やフジツボ等、目視で確認できる動植物はもとより、スライムおよび微視的生物が船体に付着する。

沿岸海域への外来移入生物の侵入経路としては、人為的な要因として船舶に起因するところが大きいことが従来から指摘されている^[2]。船舶に起因する外来生物の侵入は、バラスト水を經由する場合と船体付着を

經由する場合 (図 1, 2) に大別される。これらの移入生物は、移入先において社会、経済および生態系に対して深刻な悪影響を引き起こす可能性があり、具体的な防止対策が急務となっている。これらの影響を最小化するために、前者では、2004 年に IMO が「船舶のバラスト水および沈殿物の規制および管理のための国際条約 (バラスト水管理条約)」^[3]を採択し、一定の生物殺傷能力を有するバラスト水処理システムの搭載を義務付けることが定められており、バラスト水管理条約の早期批准に向けた動きは加速している。

一方後者では、2006 年の IMO 第 56 回海洋環境保護委員会 (MEPC56) において、ニュージーランドの大学・国立研究機関からなる専門委員会により、船体外板や、バウスラストトンネルやシーチェスト等のニッチエリアに付着した有害水生生物の越境移動問題が提起され、IMO において優先的に解決すべき問題として議題に採択された。その後、第 12 回ばら積み液体・気体 (BLG) 小委員会 (BLG12) において、「外来水生生物の移動を最小化するための船体への生物付着制御および管理に関するガイドライン案」に関するメールベースでの審議 (通信部会) が開始された。2011 年 2 月に開催された BLG15 において、ガイドラインの骨子が

*原稿受付 平成 25 年 2 月 18 日。

**正会員 海上技術安全研究所 (三鷹市新川 6-38-1)。

***国立水俣病総合研究センター (熊本県水俣市浜 4058-18)。

まとめ、同年7月に開催されたMEPC62において、IMOによりガイドラインが承認された。

ガイドラインは、船体水中洗浄(IWC)その他の物理的付着生物除去法の担保手法、防汚方法の担保手法、船舶の汚損状況の検査基準および検査方法、船舶の生物汚損管理手法等、とるべき措置を記述しており、今後ガイドラインの強制化および条約化を想定した対処が必要となる。中でも、生物越境移動のリスク評価に直接的な影響を与えるAFCSについて、付着生物に対する防汚評価及び長期データの蓄積が必要となる。

図1 船体外板の付着藻類による船体汚損

図2 バウスラストスタートネル内のフジツボ類による汚損

AFCSの防汚評価に関しては、実海域におけるグラスファイバー補強樹脂試験片(直径0.35cm×11cm, 直径0.7cm×11cm)^[4,5], テストセル(直径4.3cm)試験^[6], 試験片に付着した汚損スライムから単離した付着藻類に対する防汚試験^[7], 鋼材に殺生物剤を塗布した試験片(面積100cm²)のラフト試験^[8], 実船および港湾内にアクリルパネル(23.5cm×16cm×0.3cm)を取付けた生物汚損集積試験^[9], ポリカーボネート製の試験板(10cm×12cm)に対するフジツボキブリス幼生の付着評価試験^[10]など多数報告されている。これらの評価は試験片の付着物のバイオマス(藻類からのクロロフィル-a量, 生物個体数), 写真(目視)判定, 試料への相対被覆率・重量変化によりそれぞれ単独で実施されている。しかしながら、汚損が進行するAFCSにおいて、殺生物剤の溶出挙動を長期間に調査した報告例は少ない。この理由としては、殺生物剤の環境リスク評

価のための、国際標準化機構(ISO)や米国材料試験協会(ASTM)による溶出試験方法(ASTM/ISO法)^[11, 12]は、実験室での溶出試験方法であり、本報告のように、長期にわたる実海水環境での試験片からのその場測定(*In-situ*)は出来ないためである。そこで本研究では、実海域に長期間浸漬した殺生物剤の溶出速度を*In-situ*で測定し、汚損原因となる付着生物が殺生物剤の溶出挙動にどのような影響を与えるかを調査した。

2. 実験

2.1 供試材 殺生物剤の溶出速度測定用および生物付着評価用の試験片は、20cm×20cmのSS400製で、防食塗料(エポキシ樹脂系塗料)塗布後2種類(A,B)のAFCSを塗布して供した。対照試験片は防食塗料のみの仕様とした。試験片は取付け枠(塩化ビニル製, 150cm×60cm, 縦2列×横6列, 図3)に樹脂製バンドで固定し、AFCSの防汚性能評価のための試験片取付け枠3枠(36枚)と対照試験片取付け枠1枠(6枚)の計4枠を各実験サイトで使用した。各枠は水平距離で約30cm離して浸漬試験に供した(図4)。

図3 サイトEでの浸漬試験の様子

図4 サイトTでの浸漬試験の様子

試験に供したAFCSは、塗料Aについては金属アクリルエステルポリマーをマトリックスとし、亜酸化銅(Cuprous Oxide, Cu₂O, 含有量50%以上), およびピリチオン銅(Copper 2-pyridinethiol-1-oxide, C₁₀H₈N₂O₂S₂Cu, 含有量数%)を、塗料Bについては

シリルエステルポリマーをマトリックスとし、亜酸化銅(含有量 50%以上)およびピリチオン銅(含有量数%)を、それぞれ殺生物剤として含む。

2.2 浸漬実験 浸漬試験は、東京湾内を航行する船舶および船舶の停泊状態を想定して、東京海洋大学越中島キャンパス（以下サイト E と表記）、および水産工学研究所館山臨海実験施設（以下サイト T と表記）を実験サイトとして実施した（図 5）。浸漬期間は、サイト T については 2009 年 1 月の試験開始より 336 日、サイト E については同 343 日とした。試験片は期間ごとに、各枠から AFCS 性能評価用試験片（溶出速度測定用、生物計測用の各 1 枚）と対照試験片（1 枚）の合計 3 枚を回収し調査に供した。サイトの水温は、防水型水温計測装置（HOBO ロガー、オンセット社）により試験終了まで連続測定（計測間隔 30 分）した。試験サイトの海水温（pH メーター：HORIBA D-53 およびマルチ水質チェッカー：HORIBA U-52G）は、調査ごとに測定した。海水温の変化について図 6 に示す。なお pH 値は、測定期間中に 8.2 ± 0.2 で推移した。

図 5 浸漬試験実施サイト

図 6 実験サイトにおける水温の経時変化

2.3 生物汚損の評価 試験開始より 14 日、28 日、84 日、140 日、210 日、266 日および浸漬期間終了日まで（サイト T：336 日、サイト E：343 日）の期間毎に、それぞれの試験片を回収した。その後試験片への付着生物（船舶の停泊時に付着すると考えられる付着藻類およびフジツボ類を対象）について、対照および生物付着評価用試験片から、試験片両面の付着藻類のクロロフィル-a（Chl-a）の採取、および試験面（サイト E は北面、サイト T は試験枠 1 および 3 の北面、試験枠 2 および 4 は南面とした）のフジツボ付着開始時期および個体数を調べた。

サイト E と比較して、サイト T は、(1)フジツボ個体数が多い、(2)底泥等による試験片表面への汚損影響が少ない、(3)淡水による海産付着生物への影響がない、(4)試験片表面の状態観察が容易である、等の点から、サイト T を対象として、付着したフジツボの対照試験片上と AFCS 塗布試験片上の付着状況を調べた。なおフジツボの観測は上記期間に加え、42 日、71 日、126 日にも実施した。試験片回収時に、試験面の測定範囲面（15cm×15cm）での目視可能（生殖可能と思われる直径 1cm 以上）なフジツボの付着状況を調べた。

その後試験片表面から付着藻類を、蒸留水 1 L を入れた回収バット内でブラシを用いて掻き落とし、バット内の蒸留水と付着藻類の混合液を $0.25\mu\text{m}$ のフィルター（Millipore, VSWP04700）を用いて減圧濾過し、付着藻類をフィルターで回収し十分水切りした^[15]。

その後、フィルターを折りたたみ遮光瓶に入れ、付着藻類の Chl-a を抽出するため、1,1-dimethylformamide（DMF、和光純薬）を 10ml 添加し封入した。ドライアイスを入れたクーラーボックスにそれらの遮光瓶を入れて持ち帰り、分析を実施するまで冷凍庫に保管した^[15]。分光蛍光光度計（F-7000、日立ハイテック）にて溶媒として DMF を用い、調製した Chl-a 試薬（Juntec Corporation）から作成した検量線より、遮光瓶中の Chl-a 濃度を求めた。この Chl-a 濃度に、添加した DMF 量を掛けた値を全 Chl-a 量とした。

2.4 溶出速度の測定方法 AFCS 塗布試験片からの殺生物剤溶出速度の測定は、1 期間につき 1 サンプルの溶出速度測定用試験片を回収した後、測定面の付着生物を除去すること無しに直ちに *In-situ* サンプラー（ポリカーボネート製、内径 10cm×高さ 7cm）を測定面に固定し、試験水を注入することで実施した^[12]。図 7 に *In-situ* サンプラー測定装置を示す。上部がインペラー駆動部（モーター、電源ユニット）である。

In-situ サンプラーは、アクリル軸を通して直径 4cm のインペラーが容器内で攪拌する。測定条件は回転数 20rpm、溶出時間を 1 時間とした^[12]。溶出試験におい

では、試験サイトの海水をメンブレンフィルター (Millipore, VSWP04700, ポアサイズ 0.25 μ m) で吸引濾過した濾液を、試験水として溶出試験に供した。

図7 *In-situ* サンプラー測定装置。

(上部はインペラー駆動部 (モーター、電源ユニット))

溶出試験液は 1000 ml のテフロン製プラスチックボトル (Nalgene 社製) に採取した。分析前処理としてボトル内 (溶出試験水 550ml) に硝酸 (有害金属測定用, 純正化学薬品) 1mL を添加した。ボトルは保冷庫に入れて持ち帰り分析を実施するまで冷蔵庫に保管した。殺生物剤の溶出量は、検量線に基づき重金属量 (塗料 A および塗料 B では銅の全量) を原子吸光分析装置 (AA-6800, 島津製作所) により定量した^[13,14]。

殺生物剤の溶出速度 $R[\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Day}]$ は、殺生物剤の濃度 $C_{\text{metal}}[\mu\text{g}/\text{L}]$, *In-situ* サンプラーの溶出に用いた試水量 (満水容積) $V[\text{L}]$, 溶出時間 $T(T=1)[\text{hr}]$, *In-situ* サンプラーによる浸漬試験片からの溶出面積 $A[\text{cm}^2]$, より、次式から求めた^[14]。

$$R = \frac{C_{\text{metal}} \times V \times 24}{T \times A \times 1000} \quad (\text{eq.1})$$

3. 実験結果

3.1 AFCS からの殺生物剤溶出速度 AFCS 塗布試験片の浸漬期間に対する、殺生物剤の溶出速度の経時変化を図 8 および図 9 に示す。およそ 1 年間の浸漬期間を通じて、塗料 A および塗料 B での殺生物剤の溶出速度を測定したところ、実験サイト E および T においてほぼ $10\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Day}$ 以上を維持した。

3.2 付着フジツボ類による汚損 実験サイト T において、塗料 A および塗料 B ではフジツボは浸漬期間中全く付着していなかった。一方対照試験片では、浸漬 70 日にはフジツボが付着した。

3.3 付着藻類による汚損 付着藻類の Chl-a 量の経時変化を図 10 および図 11 に示す。なお図 10 および図 11 中の control は、対照試験片を指す。計測は 1 期間について 1 サンプルとした。両サイトにおいて対照試験片は浸漬期間とともに Chl-a 量が増加した。サイト T では浸漬 84 日、サイト E では 210 日で、対照試験片でフジツボおよびイガイ等の付着生物が層状に重なり、また藻類が成長し表面に固着したため、藻類採取ができなかった。一方 AFCS 塗布試験片に関しては、Chl-a 量は対照試験片と比して少なかった。汚損時期および Chl-a 量から、AFCS 塗布試験片からの殺生物剤は、塗膜上に付着した藻類の成長を阻害している。

図8 サイト E における殺生物剤の溶出速度の経時変化

図9 サイト T における殺生物剤の溶出速度の経時変化

図10 サイト E における Chl-a 量の経時変化

図 11 サイト T における Chl-a 量の経時変化

3.4 溶出速度と防汚効果 AFCS からの殺生物剤の溶出速度と、Chl-a 量の関係について調べた結果を図 12, 図 13 に示す。殺生物剤の溶出速度と付着藻類の Chl-a 量との関係は、明確な相関を示さなかった。しかし、3.3 項に示すように、AFCS 塗布試験片は、浸漬初期では、塗膜上に付着した藻類の成長を阻害していることがわかる。

図 12 塗料 A の殺生物剤溶出速度と Chl-a 量

図 13 塗料 B の殺生物剤溶出速度と Chl-a 量

4. 考察およびまとめ

浸漬期間、測定方法および AFCS のマトリックスである樹脂が本研究とは異なるが、(1)実船からの船底測定 (*In-situ* 測定法)^[12,16], (2)実験室測定 (ASTM/ISO 法および *In-situ* 測定法)^[12,16], (3)マスバランス法 (AFCS の配合およびその塗膜寿命に基づいた計算法)^[14]からの報告値と、高い防汚効果を示した塗料 A および塗料 B の実測値との比較を試みた。

実船からの溶出速度は $10\text{--}27 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Day}$ (溶出試験液は人工海水使用), 実験室からの溶出速度は, $25\text{--}40 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Day}$ (溶出試験液は人工海水使用), $42 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Day}$ (測定条件は本研究と同じ, 但し溶出試験液は人工海水), とそれぞれ報告されている。また, 計算によるマスバランス法からは, $24 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Day}$ と報告されている^[12]。本研究による測定値は実船試験と近い値を示しており, 他の報告値よりも低くなっている。

こうした差が生じる要因としては, (1)養生条件による天然海水と人工海水の差, すなわち, 温度, 塩分濃度および溶存するイオン種が異なること^[16,17], (2)塗膜表面の生物付着層 (バイオフィームを含む生物汚損膜) の影響, すなわち, バイオフィームや汚損生物は, 殺生物剤の溶出や拡散を阻害することとなり溶出速度に影響を与えること^[18], 等が考えられる。

本実験では, AFCS からの銅溶出量は $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Day}$ 以上を維持しており, フジツボ汚損の抑制に必要な最小値^[19,20]と一致した。

今後の課題は, 防汚助剤の溶出も防汚性能に寄与するため, 亜酸化銅と区別して防汚助剤の天然海水中での溶出速度を調査する点である。また, 今回の試験ではサンプル数が十分でなく, より詳しい解析を行うためには, 実験回数を増やす必要がある。

謝辞

本研究は, 東京海洋大学海洋工学部との共同研究および, 水産工学研究所館山臨海施設のご協力により実施した。また殺生物剤の溶出速度測定法については, 中国塗料株式会社にご協力をいただいた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

1. International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships, http://www.imo.org/Conventions/mainframe.asp?topic_id=529
2. 例えば, 大谷道夫, 日本の海洋移入生物とその移入過程について, 日本ベントス学会誌, 59: 45-57 (2004).
3. International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments

- (ISBN,92-801-0033-5),<http://www.imo.org/OurWork/Environment/BallastWaterManagement/Pages/BWMCConvention.aspx>
4. R. R. Price, et al., "Performance Enhancement of Natural Antifouling Compounds and Their Analogs through Microencapsulation and Controlled Release", *Biofouling*, 1992, Vol.6, pp. 207-216.
 5. D. Rittschof, et al., "Rapid Field Assessment of Antifouling and Foul-release Coatings", *Biofouling*, 1992, Vol.6, pp. 181-192.
 6. E. G. Haslbeck, et al., "Minimum Effective Release Rate of Antifoulants: (1) Measurement of the Effects of TBT on Petrich Biofilms", *Biofouling*, 1992, Vol.6, pp. 97-103.
 7. M. S. French and L. V. Evans, "The Effects of Copper and Zinc on Growth of the Fouling Diatoms *AMPHORA* and *AMPHIPRORA*", *Biofouling*, 1988, Vol.1, pp. 3-18.
 8. J. E. Hunter and L. V. Evans, "Raft Trial Experiments on Antifouling Paints Coatings Zineb and Copper", *Biofouling*, 1991, Vol.3, pp.113-137.
 9. A. D. M. Coutts, et al., "The Effects of Vessel Speed on the Survivorship of Biofouling Organisms at Different Hull Locations", *Biofouling*, 2010, Vol.26, pp. 539-553.
 10. J. C. Thomason, et al., "Field-based Behavioural Bioassays for Testing the Efficacy of Antifouling Coatings", *Biofouling*, 2002, Vol.18, pp. 285-292.
 11. 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).
 12. M. HONMA, Y. KISEKI, T. NISHI and H. TERAGAKI, "Study of Biocide Release from Antifouling Paints- Verification of Mass Balance Calculation Method by Actual Measurement-", *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 82, 493 (2009).
 13. ASTM Designation: D 6442-99, Standard Test Method for Copper Release Rates of Antifouling Coating Systems in Seawater, The American Society for Testing and Materials (2000).
 14. ISO 15181-2:2007, Paints and varnishes – Determination of release rate of biocide from antifouling paints – Part 2: Determination of copper –ion concentration in the extract and calculation of the release rate
 15. 日本海洋学会編：沿岸環境調査マニュアル〔水質・微生物編〕, 恒星社厚生閣, pp.57-61, (1990).
 16. R. Kojima, O. Miyata, T. Shibata, K. Shibata and T. Senda, "Leaching Phenomena of Antifouling Agents from Ships' Hull Paints", *Proceedings of the International Symposium of Shipbuilding Technology (ISST)*, pp. 85-91 (2007).
 17. 小島隆志ら, 船底防汚塗料成分の基礎的な溶出挙動, *日本マリンエンジニアリング学会誌*, Vol. 44, No.4, (2009).
 18. D. M. Yebra, et al., "Effects of marine microbial biofilms on the biocide release rate from antifouling paints- A model-based analysis", *Progress in Organic Coatings*, 57, pp.56-66 (2006).
 19. 志津里芳一, 加藤武俊, 新しい船底塗料の可能性, *BioIndustry*, 13 (5), pp.5-12 (1996).
 20. Woods Hole Oceanographic Institute, "Marine Fouling and Its Prevention", U.S. Naval Institute Press, Annapolis, MD (1952).