

— 報 告 —

海洋観測機器への生物付着防止法の検討 ～シリコン系防汚塗料の防汚効果試験～

藤木 徹一^{1*}, 中野 善之¹, 渡邊 修一¹

現在、むつ研究所では、海洋表層の二酸化炭素分圧の高密度観測を可能にする漂流型二酸化炭素分圧観測装置（小型漂流ブイ）の開発を行なっている。一般に、ブイなどを用いた中・長期の海洋観測では、観測期間中に機器に生物付着が発生し、装置の機能や能力を低下させる。海洋では生物付着防止効果に優れた塗料の防汚剤として有機スズ（トリブチルスズ）が長く利用されてきたが、海洋環境への負荷が明らかとなり、その使用が禁止された。本報では、防汚剤を使用せず塗膜表面物性を利用したシリコン系防汚塗料が、海洋観測機器にも利用出来るかを検討するため、各種防汚塗料とともに防汚効果の比較試験を行なった。試験開始から500日後、シリコン系防汚塗料を塗布したプレートが、試験した塗料の中で最も付着物が少なく（被覆率：25%）、優れた防汚効果を示した。この結果より、開発中の小型漂流ブイの生物付着防止に、シリコン系防汚塗料を利用した。

キーワード：生物付着，防汚塗料，海洋観測，CO₂センサー，シリコン

2009年5月11日受領；2009年12月4日受理

1 独立行政法人海洋研究開発機構 むつ研究所

代表執筆者：

藤木徹一

独立行政法人海洋研究開発機構 むつ研究所

〒035-0022 青森県むつ市大字関根字北関根690番地

0175-45-1388

tfujiki@jamstec.go.jp

著作権：独立行政法人海洋研究開発機構

— Report —

Prevention of marine biofouling for ocean instruments: A study of effectiveness of silicon-based antifouling paint

Tetsuichi Fujiki^{1*}, Yoshiyuki Nakano¹ and Shuichi Watanabe¹

For the spatial and temporal observations of surface pCO₂ in the ocean, we have been developing a compact drifting buoy system equipped with pCO₂ sensor. In general, when the buoy system is utilized for a long-term *in situ* observation, the instruments are susceptible to biofouling in the form of microbial and algal films. The biofouling affects the operation, maintenance and data quality of the deployed instruments. Tributyltin was the most effective biocide used in modern antifouling paints, but affected adversely the marine environment. To ascertain whether biocide free, silicon-based antifouling paint can be used for the oceanic platforms and instruments, the antifouling tests of silicon-based paints were carried out with other types of paints. After 500 days, one of silicon-based paints showed the lowest fouling coverage (25%) on the painting surface among the antifouling paints tested, indicating the high effectiveness as regards the prevention of marine biofouling. Hence, the silicon-based antifouling paint was used as biofouling prevention for our drifting buoy system.

Keywords: biofouling, antifouling paint, ocean observation, CO₂ sensor, silicone

Received 11 May 2009 ; accepted 4 December 2009

1 Mutsu Institute for Oceanography, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

*Corresponding author:

Tetsuichi Fujiki

Mutsu Institute for Oceanography, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

690 Kitasekine, Sekine, Mutsu, Aomori 035-0022, Japan

Tel. +81-175-45-1388

tfujiki@jamstec.go.jp

Copyright by Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

1. はじめに

現在、むつ研究所では、大気・海洋間の二酸化炭素吸収/放出量の分布を全球規模でより正確に把握するため、漂流型の海洋表層二酸化炭素分圧観測装置（小型漂流ブイ）の開発を行なっている。この小型漂流ブイは、海面を漂流しながら1～1.5年の間、海水の温度、塩分、二酸化炭素分圧を測定し、通信衛星を通じて位置情報とともに、ほぼリアルタイムで研究所へ観測データを送信する。一般に、海洋での中・長期間の連続観測では機器に生物が付着し、腐食の原因になるばかりでなく、装置の機能や能力の低下を引き起こすことが問題となる（Davis et al., 1997; Chavez et al., 2000; 小林ほか, 2004）。開発する小型漂流ブイにおいては、特に生物付着が激しい海面付近を長期間漂流するため、装置の損傷や付着した生物の光合成や呼吸による二酸化炭素分圧測定への影響が懸念される。また、浮体容器への過度の生物付着は、重量増加による小型漂流ブイの海面下への沈み込みを引き起こし、通信衛星へのデータ送信を遮断させる恐れもある。このため、開発する小型漂流ブイを海洋表層で長期に安定して使用するためには、小型漂流ブイ本体への生物付着を出来るだけ少なくすることが必要である。

海洋での生物付着のプロセスは、表面にまず有機物が吸着し、これにバクテリアが付着して増殖し生物皮膜層が形成され、その後、藻類や原生動物などの小型生物が付着し、さらに甲殻類や軟体動物などの大型生物が付着する（Meseguier Yebra et al., 2004）。付着の状態は、季節、水温、塩分、栄養塩、溶存酸素、深度、流速などに依存し、さらに、捕食-被食関係や餌の競合など他の生物からも影響を受ける。これまで、海洋での生物付着防止効果に優れた防汚剤としてトリブチルスズが広く利用されてきた。トリブチルスズを含む防汚塗料は、海水中にその成分が溶け出す解離型塗料で、生物が溶出する成分を嫌うため付着を防ぐ。しかし、トリブチルスズによるムラサキイガイの成長阻害（Beaumont and Budd, 1984）やイボニシの生殖異常（Horiguchi et al., 1995）などの環境ホルモンの効果が報告され、トリブチルスズが海洋生態系に影響を与えることが明らかになり、その使用が厳しく制限されるようになった。このため、トリブチルスズを含まない防汚塗料の開発が進められてきた。これまでの防汚塗料の開発状況については、Meseguier Yebra et al. (2004) が詳しい。開発された防汚塗料の中には、生物が作り出す忌避物質（ラノリン、アザディラクチンなど）を利用したものがあるが、その多くは生物殺傷性のある重

金属や薬剤を含有させ、それらを海水中に溶出させ防汚効果を得ており、溶出した成分の環境負荷の状況については把握出来ていない。一方で、重金属や薬剤を溶出させず生物付着を防止する試みも行なわれている。例えば、酸化チタン塗膜は光触媒作用を有しているため、新たな生物付着防止塗料として期待がもたれている。その原理は、紫外線で励起された酸化チタンが、その塗膜表面上で活性酸素種（ $\text{OH}^\cdot$ や $\text{O}_2^{\cdot-}$ など）を生成し、これらが付着している生物の細胞を酸化分解させることで、死滅させると考えられている（Li and Logan, 2005）。また、最近、塗膜表面物性を用いたシリコン系防汚塗料が広く実用化されてきた。シリコン系防汚塗料は、シロキサン結合（ $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ）を繰り返し単位とし、アルキル基又はアリール基で置換した有機珪素化合物の架橋体であるシリコンゴムを主剤としている。この塗料の主な防汚メカニズムは、以下のように考えられている（加納・堀, 2003）。

- 1) 低表面自由エネルギー：シリコンは水やたんぱく質などの物質となじまないため、生物が分泌する接着成分の働きを弱める。
- 2) ゴム弾性：弾性の塗膜表面の変形によって、付着している生物が離脱しやすい。
- 3) 表面平滑性：生物の足掛りのとなる凹凸が少なく、付着しても水流などの外力により滑落しやすい。
- 4) 非固定相の形成：表面調整剤と呼ばれる油状物質が表面で膜（非固定相）を形成し、生物が安定付着しにくく離脱しやすい性質を付与する。

このように、シリコン系防汚塗料は有害な重金属や薬剤を用いず防汚効果を得るため、海洋環境への負荷がなく、現在、船舶船底部、海洋プラントや発電所の水管などで実用化されている。

本報では、シリコン系防汚塗料の海洋観測機器への利用を検討するため、シリコン系防汚塗料と各種防汚塗料の防汚効果の比較試験を行った。

2. 材料と方法

本試験には、シリコン系防汚塗料としてCMPバイオクリン（外航船用）とCMPバイオクリンC（沿岸用）（中国塗料株式会社）を用いた（Table 1）。外航船用のCMPバイオクリンでは、航行時の水流抵抗による塗料の剥離を防ぐため塗膜強度を高めている。このためCMPバイオクリンは、沿岸用のCMPバイオクリンCに比べ、前述したメカニズムによる防汚性能は劣る。また、市販されている重金属含有系、光触媒系、忌避物

質含有系防汚塗料を比較対照として用いた (Table 1). 重金属含有系防汚塗料には、亜酸化銅または亜鉛アクリルを防汚剤とし、その溶出方法が加水分解型か自己研磨型によるものを用いた。加水分解型は、防汚剤を保持する樹脂が海水との化学反応で徐々に溶け出し防汚剤が溶出するタイプで、自己研磨型は、化学反応に伴わず水流で塗膜表面が研磨される時に防汚剤が溶出するタイプである。テストプレートは、二酸化炭素センサーの浮体素材と同じアルミニウム板 (A5052, 縦10cm×横10cm×厚さ1mm) に、光触媒系防汚塗料はスプレーコートにより、その他の防汚塗料は刷毛塗りにより塗布し作成した。また、防汚塗料を塗布しないアルミニウム板を対照として用いた。

比較試験は、むつ研究所内の関根浜港で行なった。関根浜港は、下北半島の津軽海峡側に面し、津軽海峡を通過してくる津軽暖流の影響が大きい海域である。作成したプレートをプラスチック製の格子網に固定し、関根浜港の水深約1mに係留した。光触媒系防汚塗料のプレートに太陽光を照射させるため、遮光物を避け、塗布面が下向きにならないように格子網を設置した。試験は2007年7月2日から開始し、30日、90日、180日、270日、500日後に付着物の度合いを観察するために格子網を引き上げ、デジタルカメラ (Cyber-shot DSC-N1, Sony) で撮影した。撮影した画像を、Toda et al. (2007) を参考に、画像解析ソフト Scandium (西華産業株式会社) により解析し、各プレート上の付着物の被覆率を計測した。Scandiumは、色の濃淡を数値化することで、画像中の対象画像領域とそれ以外とを分画することが出来る。今回は、撮影した画像の各プレートの面領域を選定し、色の濃淡を数値化させ、付着物がない部分

の色領域を抽出することで、付着物の被覆面積を求め、被覆率を算出した。なお、この画像解析法では、色の変化がない生物皮膜層や付着生物が重なり合う層状構造を解析することは出来ない。試験期間中の表面海水温度は、むつ研究所内で常時モニターしている値を使用し、各月の平均日照時間は、気象庁が公表している気象統計情報のむつ観測地点の値を用いた。

3. 結果と考察

試験期間中の各月の平均日照時間は、2007年8月と2008年9月は6時間以上と長かったが、2007年12月と2008年1月は2時間以下と短く、試験期間を通じて3倍以上の変化が見られた (Fig. 1)。表面海水温度は、日照時間の変化から数ヶ月遅れて変動し、両年とも9月に20℃を超え、2月に7℃以下まで低下した。試験は2007年7月から開始し、アルミニウム板のみのプレート (対

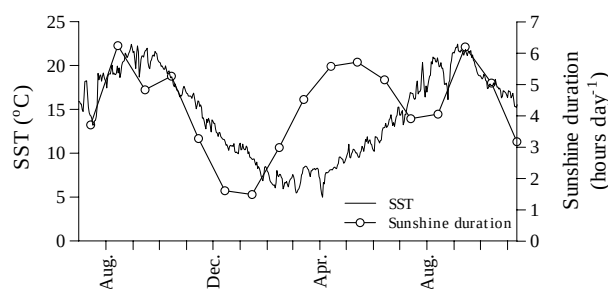


Fig. 1. Surface seawater temperature (SST) and the mean sunshine duration of each month during the testing period.

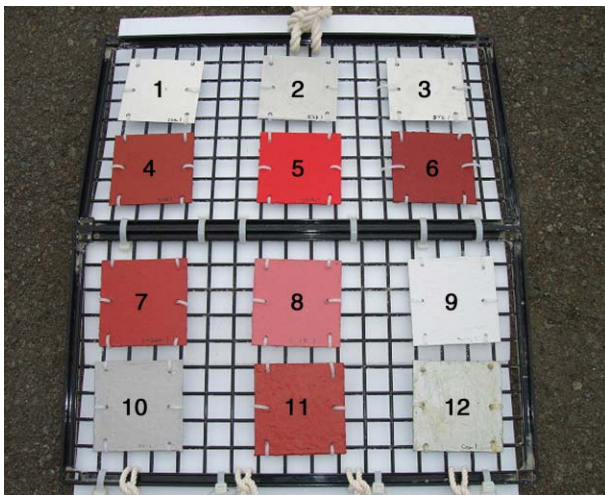
図1. 試験期間中の表面海水温度と各月の平均日照時間

Table 1. Antifouling paints used in the present study.

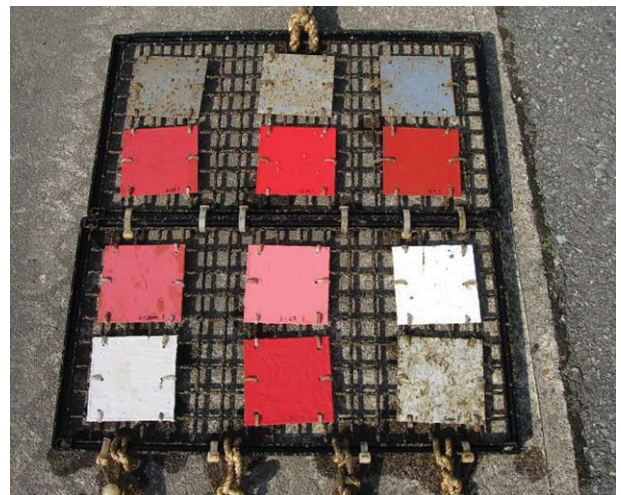
表1. 本研究で使用した防汚塗料

Plate No. in Fig. 2a	Products	Basis	antifouling mechanism	Color
2	A	Titanium dioxide	Photocatalytic action by UV light	Pale white
3	B	Titanium dioxide	Photocatalytic action by UV light	White
4	C	Heavy metal (copper (I) oxide)	Biocide (hydrolysis)	Dark brown
5	D	Heavy metal (zinc acrylate)	Biocide (hydrolysis)	Red
6	E	Heavy metal (copper (I) oxide)	Biocide (self-polishing)	Dark brown
7	F	Heavy metal (copper (I) oxide)	Biocide (hydrolysis)	Brown
8	G	Heavy metal (zinc acrylate)	Biocide (hydrolysis)	Pink
9	CMP Bioclean	Silicone	Smooth surface	White
10	CMP Bioclean C	Silicone	Ultra-smooth surface	Clear
11	H	Heavy metal (copper (I) oxide)	Biocide (hydrolysis)	Dark brown
12	I	Repellent (lanolin grease)	Repellent action	Pale yellow

(a) before test



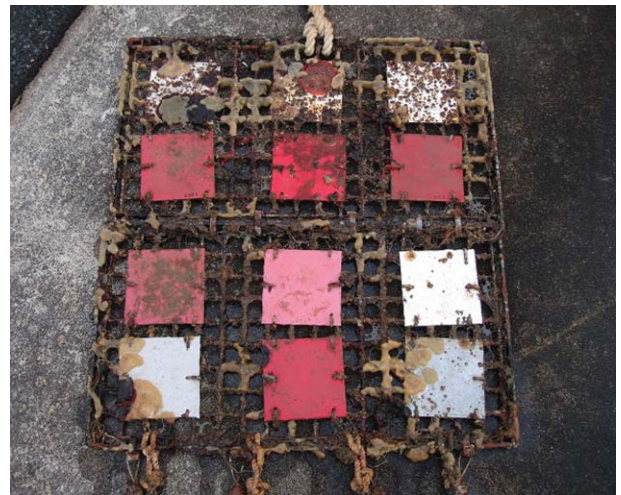
(b) 30 days after



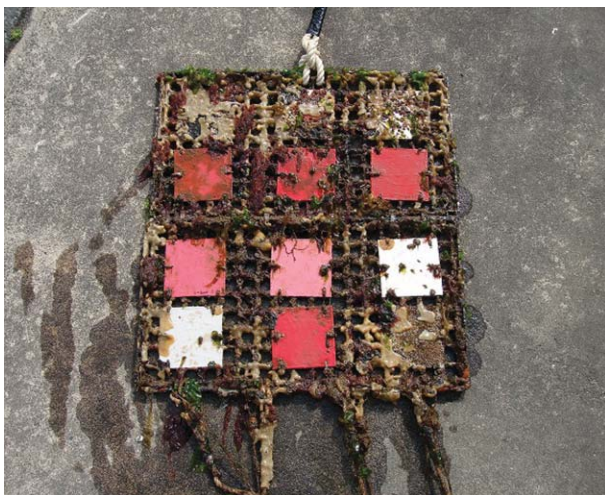
(c) 90 days after



(d) 180 days after



(e) 270 days after



(f) 500 days after



Fig. 2. Results of antifouling tests. See Table 1 for antifouling paints used. The plate-1 is the control (aluminum plate only) without antifouling paint.

図2. 防汚塗料の性能比較試験の結果。塗布した塗料については、表1を参照のこと。なお、plate-1はアルミニウム板のみの対照とした。

照, plate 1) では, 30日後にはすでに付着物が見られ (Fig. 2b), 時間の経過とともに生物付着が進行し, 270~500日後には海綿動物などによりプレート全面が覆われていた (Fig. 2e, f). このことから, この港内でのプレートに対する生物付着の進行は, 試験期間を通じて活発であったと考えられる.

対照プレートと同様の生物付着の進行が, 光触媒系 (plate 2, 3, 塗料A, B) 及び忌避物質含有系 (plate 12, 塗料I) の防汚塗料を塗布したプレートで見られた (Fig. 2). これらのプレートでは, 試験開始から270日後にはプレート上の80~100%が付着物により覆われ (Table 2), 本試験では酸化チタン及び忌避物質による防汚効果を確認することが出来なかった. 酸化チタンの防汚効果が見られなかった原因として, 光触媒作用が沿岸の付着生物の成長速度に追いついていない, もしくは, 海水中で紫外線が大きく減衰するため, プレートを設置した1mの水深では紫外線量が光触媒作用を誘導するのに不十分であったことが考えられる. また, 生物が光触媒系防汚塗料を塗布したプレートに付着すると, それらが影となり酸化チタンに紫外線がさらに照射されにくくなり, その防汚効果がより低減したとも考えられる. 本試験で使用した忌避物質含有系防汚塗料は, 生物が作る忌避物質 (ラノリン) を用いているため, 海洋環境への負荷は少ないと考えられるが, その反面, 付着生物への効果は他の防汚塗料に比べて弱く, 海洋での長期間の生物付着防止には適さないかもしれない.

重金属含有系防汚塗料を塗布した全てのプレートで,

試験開始から30日後までは, 付着物は少なかった (被覆率: 15%以下) が, 日数の経過とともにプレート間で被覆率に差が見られるようになり, 500日後には, 被覆率が低いもので31% (plate 11, 塗料H), 高いもので85% (plate 8, 塗料G) を示した (Table 2). しかし, 被覆率にはバラツキがあったものの, 重金属含有系防汚塗料を塗布したプレートでは薄い層状の付着物の形成に留まっていた (Fig. 2). これは, 生物が付着しても塗料から防汚剤が徐々に溶出するため, 生物付着の進行が抑制された結果だと考えられる.

シリコン系防汚塗料 (CMPバイオクリン, CMPバイオクリンC) を塗布したプレート (plate 9, 10) では, 試験開始から90日間経過しても付着物は比較的少なく, 被覆率はそれぞれ8%と18%であった (Table 2). CMPバイオクリンCを塗布したplate-10では, 開始から180日後には海綿動物の付着が確認されたが (Fig. 2d), 270日後には海綿動物の被覆は減少し, 500日後には試験をした塗料の中で最も付着物が少なかった (被覆率: 25%). この結果は, シリコン系防汚塗料の塗膜表面物性により, 生物が定着しにくいことを示唆すると考えられる. 一方で, CMPバイオクリンを塗布したplate-9では開始から270日後まで付着物は少なかったが (被覆率: 30%), 500日後には貝などの大型生物の付着が確認された (Fig. 2f). 前述したように, 外航船用のCMPバイオクリンは塗膜強度を高めているため, 沿岸用のCMPバイオクリンCに比べ防汚性能は劣る. この防汚性能の差が500日後のplate-9と10における生物付着の有無に関係したのかもしれない. また, plate-9での大型生物

Table 2. Biofouling (fouling coverage, %) for the control and antifouling paints plates over a period of 500 days.

表2. 各種テストプレートの生物付着 (被覆率, %) の経時変化

Plate No. in Fig. 2a	Products	Days				
		30	90	180	270	500
1	Control	40.8	56.6	64.6	100.0	96.0
2	A	62.3	74.3	80.0	99.0	91.1
3	B	33.0	45.2	58.7	79.8	65.3
4	C	8.0	61.1	41.2	85.3	75.8
5	D	1.4	30.0	66.0	81.4	37.7
6	E	0.0	15.0	60.8	19.4	70.4
7	F	14.9	52.9	75.3	51.0	61.8
8	G	0.0	45.8	20.3	43.8	85.3
9	CMP Bioclean	5.3	8.1	12.5	30.3	78.6
10	CMP Bioclean C	3.0	18.3	42.9	25.6	25.1
11	H	0.0	40.4	29.9	24.8	31.2
12	I	56.5	43.0	50.5	100.0	99.0

の付着は、塗膜表面に何らかの要因で傷が付き、そこを足掛かりに生物が付着し、塗料に防汚剤を含まないため、生物付着が進行した結果によるものと考えられる。従って、漂流物や土砂などの浮遊物が多い海域などでは、塗膜表面が傷付く可能性が高いため、シリコン系防汚塗料は適さないと思われる。

今回、重金属含有系、光触媒系、忌避物質含有系防汚塗料ともに、500日間の防汚効果試験を行い、シリコン系防汚塗料（特に、CMPバイオクリンC）の高い防汚性能を明らかにした。本試験に用いた重金属含有系塗料の中には高い防汚性能を示すものもあったが、溶出した重金属の環境負荷の状況が把握出来ていないこと、また、浮体素材であるアルミニウムが銅や亜鉛より低電位であるため、浮体容器が電蝕を起こす可能性があることも考慮し、小型漂流ブイの浮体容器への生物付着防止にはシリコン系防汚塗料（CMPバイオクリンC）を使用することにした（Fig. 3）。今回の結果



Fig. 3. Drifting buoy system with sea surface $p\text{CO}_2$ sensor. The silicon-based antifouling paint (CMP Bioclean C, clear and colorless) was used as biofouling prevention for the surface (black portion) of our drifting buoy system. The black color of the surface is from the epoxy resin paint (under coat).

図3. 漂流型二酸化炭素分圧観測装置。生物付着防止対策として、シリコン系防汚塗料（CMPバイオクリンC、無色透明）を浮体容器の外表面（黒色部分）に塗布した。側面の黒色は、防食エポキシ樹脂塗料（下塗）による。

から、シリコン系防汚塗料を用いることで、目標測定期間内（1～1.5年）は、浮体容器への生物付着を抑えることが出来ると考えられるが、今後、実海域での漂流試験等を行なうことが必要である。

謝辞

画像解析においてご協力頂きました創価大学工学部の戸田龍樹教授、中山麻実氏に感謝申し上げます。本研究は、文部科学省海洋開発及地球科学技術調査研究促進費によるプロジェクト研究「海洋二酸化炭素センサー開発と観測基盤構築」の一部として実施した。

引用文献

- Beaumont, A. R., and M. D. Budd (1984), High mortality of the larvae of the common mussel at low concentrations of tributyltin, *Mar. Pollut. Bull.*, **15**, 402-405.
- Chavez, F. P., D. Wright, R. Herlien, M. Kelley, F. Shane, and P. G. Strutton (2000), A device for protecting moored spectroradiometer from biofouling, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **17**, 215-219.
- Davis, R. F., C. C. Moore, J. R. V. Zaneveld, and J. M. Napp (1997), Reducing the effects of fouling on chlorophyll estimates derived from long-term deployments of optical instruments, *J. Geophys. Res.*, **102**, 5851-5855.
- Horiguchi, T., H. Shiraishi, M. Shimizu, S. Yamazaki, and M. Morita (1995), Imposex in Japanese gastropods (neogastropoda and mesogastropoda): Effects of tributyltin and triphenyltin from antifouling paints, *Mar. Pollut. Bull.*, **31**, 402-405.
- 加納 央, 堀 誠 (2003), 新規無毒生物汚損防止塗料の開発, *塗料の研究*, **141**, 54-59.
- 小林 大洋, 宮崎 基, 伊澤 堅志, 安藤 健太郎, 井上 亜沙子, 四竈 信行, 竹内 謙介, 水野 恵介 (2004), プロファイリングフロート用CTDセンサーの長期係留実験, *海洋科学技術センター試験研究報告*, **49**, 121-129.
- Li, B., and B. E. Logan (2005), The impact of ultraviolet light on bacteria adhesion to glass and metal oxide-coated surface, *Colloids Surf. B*, **41**, 153-161.
- Meseguer Yebra, D., S. Kiil, and K. Dam-Johansen (2004),

Antifouling technology ? past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings, *Prog. Org. Coat.*, 50, 75-104.

Toda, T., T. Okashita, T. Maekawa, B. A. A. K. Alfian, M. K. M. Rajuddin, R. Nakajima, W. Chen, K. T. Takahashi, B. H. R. Othman, and M. Terazaki (2007), Community structures of coral reefs around peninsular Malaysia, *J. Oceanogr.*, 63, 113-123.