Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2026-11-28

# 日本で使用される防汚システムの現状(商船・理工学)

三重野, 紘央
岡村, 秀雄

(Citation)
神戸大学海事科学部紀要,2:79-86

(Issue Date)
2005-07-31

(Resource Type)
departmental bulletin paper

(Version)
Version of Record

(JaLCDOI)
https://doi.org/10.24546/00422393

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/00422393

KOBE UNIVERSITY

# 日本で使用される防汚システムの現状

# Present status of the new antifouling systems used in Japan

三重野 紘央, 岡村 秀雄
Hirohisa MIENO and Hideo OKAMURA

(平成17年4月8日受付)

**Abstract**

International conference held by International Maritime Organization (IMO) adopted an international treaty "Control of Harmful Anti-fouling Systems for Ships" in October 2001. This treaty includes bun of the usage of the harmful organotin compounds which act as biocides in paint products. Japanese government ratified the treaty on July 2003. Japan Paint Manufacturers Association (JPMA) started self-control on antifouling systems in Japan and issued the list of registered paint products with and without certain biocides on their website. The purpose of this investigation was to grasp the state-of-the-art of new antifouling system that will be used in Japan based on the list by JPMA. A total of 341 paint products by 8 paint companies were registered by February 2005. Sixteen biocides were registered in 314 products and the rest 27 products had no biocides. Biocides were used in single for 57 products, in two-mixture for 163 products, three-mixture for 75 products, and in four-mixture for 19 products. Four biocides such as cuprous oxide, triphenylborane-pyridine, Seanine-211, and chlorothalonil were used in single. The combinations such as "cuprous oxide + copper pyrithione", "zinc pyrithione + triphenylborane-pyridine", "cuprous oxide + Diuron", "cuprous oxide + zinc pyrithione" were mainly used as two-mixture.

(Received April 8, 2005)

## 1. はじめに

2001年10月の国際海事機構（ＩＭＯ）の外交会議において、船舶における有害な防汚方法の管理に関する国際条約（以下、AFS条約という）が採択された。同条約により、「2003年1月1日以降、全ての船舶にバイオサイドとして機能する有機スズ化合物を含有する防汚塗料の塗装の禁止」、および「2008年1月1日以降、全ての船舶の船体外部表面にバイオサイドとして機能する有機スズ化合物を含有する防汚塗料の存在の禁止」が決議された。そこで有機スズ防汚剤を含有する船体塗料をサンドブラストして非有機スズ系船底塗料に塗り替える措置、又はシーラーコートにより有機スズ系船底塗料を被覆する措置がとられることとなる。本条約は、世界の船腹量の25%に相当するＩＭＯ加盟25カ国が批准した日の1年後に発効することとなる。日本政府はAFS条約を2003年7月に批准した。2005年4月現在、11カ国、9%の国がこの条約を批准しているが、未だ発効要件を満たしていない。条約が発効すると、旗国は船舶に使用される防汚方法の審査を行い、船主または船舶運行者が提出する船底防汚塗料のＭＳＤＳ(Material Safety Data Sheet)または同等の書類、およびＩＭＯ条約適合宣誓書に基づいて「国際防汚方法証書」を発行することになっている。現在、環境負荷に配慮した非有機スズ系の防汚塗料が開発されているが、これらの防汚塗料に含まれる新規防汚剤の環境に対する影響は十分に明らかにされておらず、また防汚剤が塗料製品中でどのような形で使用されているか公表されていない。この有機スズ化合物の世界的禁止の動きをうけて、(社) 日本塗料工業会は2004年から防汚塗料の審査を行い、日本塗料工業会登録品リストが日本塗料工業会ウェブページ

(http://www.toryo.or.jp/jp/anzen/index.html)で公開されている[1]。このリストには、現在我が国で製造されている341製品の防汚システム、そのシステムに含まれる活性物質名(防汚剤名)、色等が明記されている。本調査報告では、このリストを整理することによって我が国における現時点での防汚システムを把握することを目的とする。

## 2. 調査結果

### 2.1 防汚塗料

2005年2月17日に発表された防汚剤登録品リストには、8社が生産する合計341製品が登録されている。8社の製品数の内訳は図1に示す通りである。

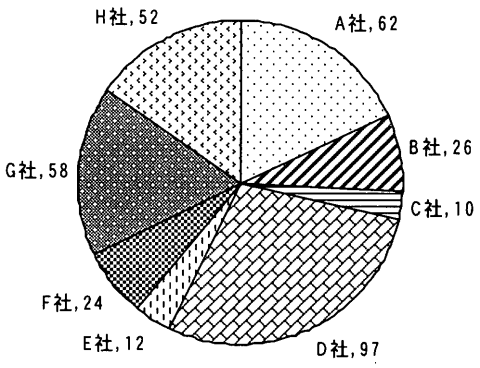



図1　メーカー毎の製品数の内訳

防汚剤登録品リストに登録されている防汚システムは防汚剤の有無、溶出機構によって、表1に示す通り大別されている。防汚剤を含むシステムは全体の95%であり、自己研磨型システムが全体の71%を占めた。防汚剤を含まないシリコンタイプは16製品であり、全体の5%であった。

表1　防汚システム毎の製品数

| | |
|---|---|
| Organotin-free self polishing type(hydrolysis and hydration) | 243 |
| Organotin-free ablative type | 58 |
| Organotin-free conventional type | 24 |
| Biocide-free Silicon type | 16 |
| 合計 | 341 |

### 2.2 防汚剤

わが国の防汚塗料製品の95%には、生物活性を有する防汚剤が含まれている。これらの防汚剤が塗料表面から水中に溶け出すことで、生物への忌避効果や殺生物効果を示す。現在までに登録されている防汚剤は表2に示すとおり16種であり、これらの化学構造式を図2に示す。表2、図2とも防汚剤の使用頻度の高い順番でナンバリングした。①亜酸化銅の使用頻度が最も高く、⑯チラムが最も使用頻度が低い防汚剤である。亜酸化銅は無機防汚剤であるが、その他の防汚剤は有機系防汚剤である。

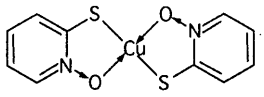
表 2　日本で使用される有機スズ代替防汚剤

| | 省略名 | 通常名称 | 化学名称(IUPAC) | CAS No. |
|---|---|---|---|---|
| ① | $Cu_2O$ | Dicopper oxide | Cuprous oxide | 1317-39-1 |
| ② | CuPT | Copper pyrithione | Copper, bis(1,hydroxy-2(1H)-pyridinethionato O,S)- | 14915-37-8 |
| ③ | ZnPT | Zinc pyrithione | Zinc-2-pyridinethiol-1-oxide | 13463-41-7 |
| ④ | TPBP | PK,TPBP | Triphenylborane-pyridine | 971-66-4 |
| ⑤ | Diuron | Diuron, DCMU, Preventol A6 | 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1, 1-dimethyl urea | 330-54-1 |
| ⑥ | SN211 | Seanine-211 | 4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one | 64359-81-5 |
| ⑦ | Irgarol | Irgarol 1051, Irgarol 1071 | 2-methylthio-4-*tert*-butylamino-6-cyclopropylamino-*s*-triazine | 28159-98-0 |
| ⑧ | CTN | Chlorothalonil | 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitrile | 1897-45-6 |
| ⑨ | DCF | Dichlofluanid, Preventol A4 | N,N- dimethyl- N' - phenyl- N' - (dichlorofluoromethylthio) sulfamide | 1085-98-9 |
| ⑩ | CuSCN | Cuprous Thiocyanate | Cuprous Thiocyanate | 1111-67-7 |
| ⑪ | Ziram | Ziram, PZ | Zinc dimethyl dithiocarbamate | 137-30-4 |
| ⑫ | Zineb | Zineb | Zinc ethylenebis (dithiocarbamate) | 12122-67-7 |
| ⑬ | TCPM | IT-354 | N-(2,4,6-Trichlorophenyl) maleimide | 13167-25-4 |
| ⑭ | Densil | Densil S-100 | 2,3,5,6-Tetrachloro-4-(methylsulphonyl) pyridine | 13108-52-6 |
| ⑮ | NACS | Naphthenic acids, copper salts | Naphthenic acids, copper salts | 1338-02-9 |
| ⑯ | Thiram | Thiram, TT | Tetramethylthiuram disulfide | 137-26-8 |

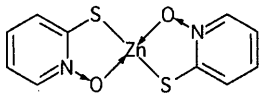
① 亜酸化銅

Cu2O

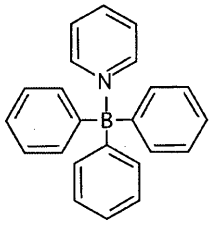
② 銅ピリチオン



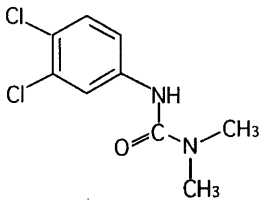
③ 亜鉛ピリチオン



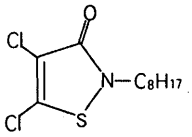
④ トリフェニルボランピリジン



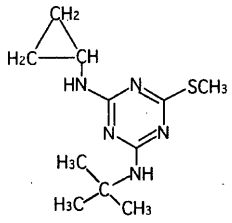
⑤ ジウロン



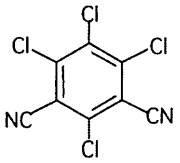
⑥ シーナイン 211



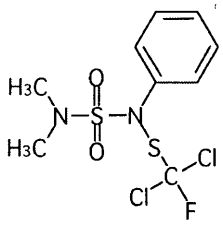
⑦ イルガロール 1051



⑧ クロロタロニル



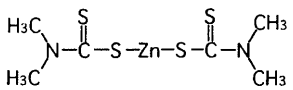
⑨ ジクロフルアニド



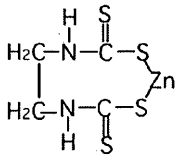
⑩ チオシアン酸第一銅

CuSCN

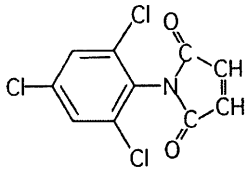
⑪ ジラム



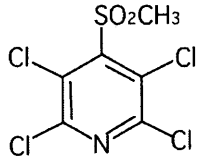
⑫ ジネブ



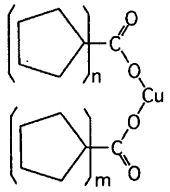
⑬ ティーシーピーエム



⑭ デンシル S-100



⑮ ナフテン酸銅



⑯ チラム

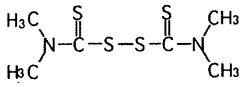


図 2　日本で使用される有機スズ代替防汚剤の化学構造

## 2.3　防汚剤の配合

防汚塗料に配合される防汚剤に関するデータを表3に示す。亜酸化銅は239製品に使用されており、次いで銅ピリチオンの100製品、亜鉛ピリチオンの78製品、トリフェニルボランピリジンの61製品、ジウロンの58製品である。1種配合で利用される防汚剤では 亜酸化銅が最も多く50製品、その他はトリフェニルボランピリジンが5製品、シーナイン211およびクロロタロニルが1製品であった。2種の配合で利用される防汚剤では亜酸化銅が最も多く119製品、銅ピリチオンが74製品、亜鉛ピリチオンが51製品、トリフェニルボランピリジンが38製品である。3種の配合で利用される防汚剤では亜酸化銅が最も多く62製品、次にジウロンの29製品、シーナイン211の27製品である。4種の組み合わせで利用される防汚剤はイルガロールが最も多く11製品、トリフェニルボランピリジンが10製品であった。

表3に示す配合毎の製品数を円グラフにし、図3に示す。2種配合が約半分を占め、3種配合、1種配合が多いことが明らかである。次に各配合の内訳を見る。2種配合は表4の通り12種の組合せがあり、162種類の製品に使用されている。亜酸化銅と銅ピリチオンの組合せの製品が最も多く74製品、次に亜鉛ピリチオンとトニフェニルボランピリジンの34製品、亜酸化銅とジウロンの21製品、亜酸化銅と亜鉛ピリチオンの組合せの16製品である。3種の配合では表5の通り24種の組合せがあり、75製品に使用されている。亜酸化銅、銅ピリチオン、ジクロフルアニドの組合せが最も多く12製品。亜酸化銅、ジウロン、クロロタロニルの組合せが11製品、亜酸化銅、ジウロン、シーナイン211の組合せが10製品であった。4種の配合では表6に示す通り7種の組合せがあり19製品に使用されていた。

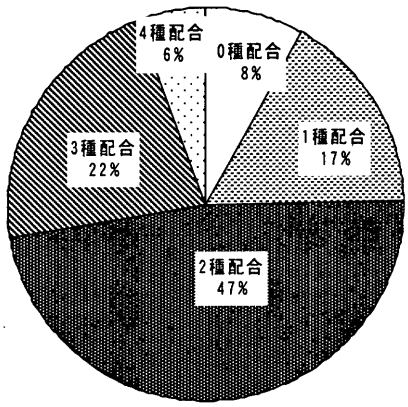



図3 防汚剤の配合割合

表 3 防汚塗料に含まれる防汚剤の配合

| 防汚剤 | 配合製品数 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 種配合 | 1 種配合 | 2 種配合 | 3 種配合 | 4 種配合 | 合計 |
| ①Cu2O | 0 | 50 | 119 | 62 | 8 | 239 |
| ②CuPT | 0 | 0 | 74 | 23 | 3 | 100 |
| ③ZnPT | 0 | 0 | 51 | 18 | 9 | 78 |
| ④TPBP | 0 | 5 | 38 | 8 | 10 | 61 |
| ⑤Diuron | 0 | 0 | 22 | 29 | 7 | 58 |
| ⑥SN211 | 0 | 1 | 1 | 27 | 7 | 36 |
| ⑦Irgarol | 0 | 0 | 11 | 10 | 11 | 32 |
| ⑧CTN | 0 | 1 | 1 | 19 | 2 | 23 |
| ⑨DCF | 0 | 0 | 4 | 12 | 3 | 19 |
| ⑩CTC | 0 | 0 | 2 | 5 | 4 | 11 |
| ⑪Ziram | 0 | 0 | 0 | 3 | 7 | 10 |
| ⑫Zineb | 0 | 0 | 3 | 1 | 2 | 6 |
| ⑬TCPM | 0 | 0 | 0 | 2 | 3 | 5 |
| ⑭DS100 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 3 |
| ⑮NACS | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 2 |
| ⑯Thiram | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| 配合毎の合計 | 27 | 57 | 163 | 75 | 19 | 341 |

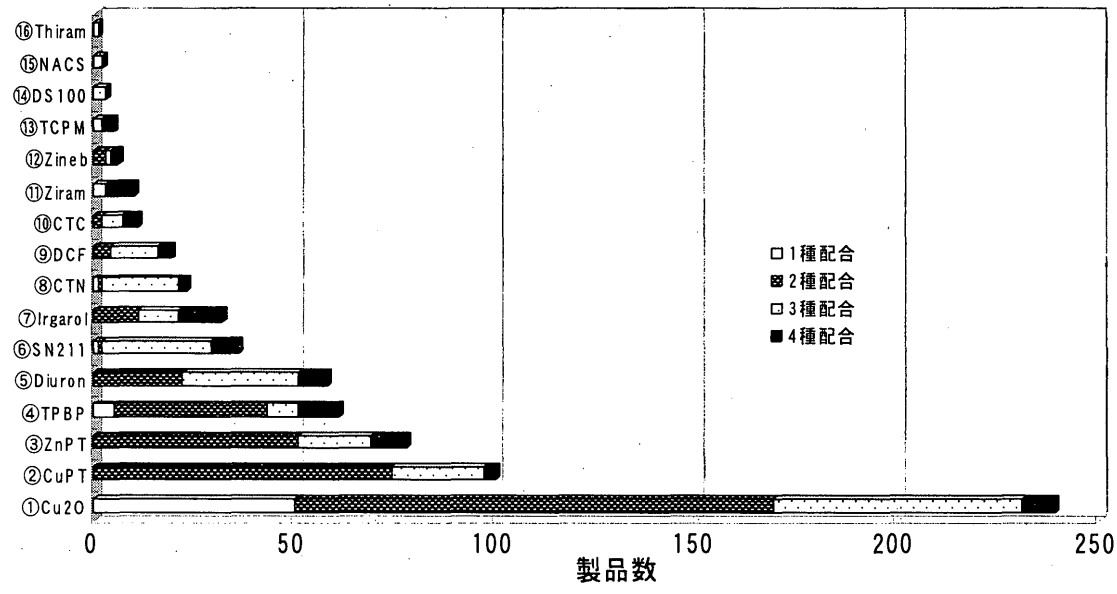



図 4　防汚剤毎の配合割合

表 4　2 種配合される防汚剤の組合せと製品数

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Cu_2O$+CuPT | ZnPT+TPBP | $Cu_2O$+Diuron | $Cu_2O$+ZnPT |
| 74 | 34 | 21 | 16 |
| TPBP+Irgarol | TPBP+DCF | $Cu_2O$+Irgarol | $Cu_2O$+Zineb |
| 4 | 4 | 3 | 3 |
| CTN+Diuron | $Cu_2O$+CuSCN | $Cu_2O$+SN211 | ZnPT+CuSCN |
| 1 | 1 | 1 | 1 |

表 5　3 種配合される防汚剤の組合せと製品数

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Cu_2O$+CuPT+DCF | $Cu_2O$+Diuron+CTN | $Cu_2O$+Diuron+SN211 | $Cu_2O$+SN211+CTN |
| 12 | 11 | 10 | 6 |
| $Cu_2O$+CuPT+SN211 | $Cu_2O$+ZnPT+Irgarol | ZnPT+TPBP +Ziram | $Cu_2O$+CuPT+CuSCN |
| 5 | 4 | 3 | 2 |
| $Cu_2O$+CuPT+DS100 | $Cu_2O$+Diuron+Irgarol | $Cu_2O$+SN211+TCPM | $Cu_2O$+ZnPT+NACS |
| 2 | 2 | 2 | 2 |
| ZnPT+Diuron+Irgarol | ZnPT+TPBP +CTN | $Cu_2O$+CuPT+Diuron | $Cu_2O$+CuPT+ZnPT |
| 2 | 2 | 1 | 1 |
| $Cu_2O$+SN211+Irgarol | $Cu_2O$+ZnPT+Diuron | Diuron+Irgarol+CuSCN | Diuron+Thiram+DS100 |
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| TPBP+SN211+CuSCN | ZnPT+Irgarol+Zineb | ZnPT+TPBP+CuSCN | ZnPT+TPBP+SN211 |
| 1 | 1 | 1 | 1 |

表 6　4 種配合される防汚剤の組合せと製品数

| | |
|---|---|
| ZnPT+TPBP+Irgarol+Ziram | $Cu_2O$+CuPT+SN211+TCPM |
| 6 | 3 |
| $Cu_2O$+Diuron+Irgarol+DCF | Diuron+TPBP +SN211+CuSCN |
| 3 | 3 |
| $Cu_2O$+ZnPT+Irgarol+Zineb | Diuron+SN211+CuSCN +CTN |
| 2 | 1 |
| ZnPT+TPBP+Irgarol+CuSCN | |
| 1 | |

## 3.　考察

### 3.1　個別の防汚剤

使用頻度が高い 8 種の防汚剤(①亜酸化銅～⑧クロロタロニル)に関して、現在までに報告されている防汚剤の知見と今回の調査結果を比較し、個別に考察を行なう。特に使用頻度の高い 4 種類の防汚剤(①亜酸化銅～④トリフェニルボランピリジン)は 1 種あるいは 2 種配合で使用される割合が 50%以上であるのに対し、残りの 12 種類の防汚剤は 3 種から 4 種配合で使用される割合が高い。このことから、この①～④の 4 種類の防汚剤がベースとして用いられ、その他の防汚剤は防汚性能を高める目的で添加されていると考えられる。

亜酸化銅は 239 製品に使用されており、全塗料製品中の約 55%に含まれている。トニフェニルボランピリジン、ジラム、チラムを除く防汚剤 13 種と組合せて利用されている。

銅ピリチオンは 100 製品で使用されており、1 種配合で利用されることはなく、例外なく亜酸化銅と共に使用されている。

亜鉛ピリチオンは銅ピリチオンとほぼ同じ構造をしている。亜鉛ピリチオンは亜酸化銅と組み合わせることにより、亜鉛と銅との間に置換反応が起こり銅ピリチオンに変化すると考えられている [2)]。そこで亜鉛ピリチオンと銅ピリチオンは同時に使用されないと考えられたが、今回調査した 341 製品中に亜酸化銅、銅ピリチオン、亜鉛ピリチオンを含む 1 製品が存在した。

トリフェニルボランピリジンは分子内のホウ素が銅との間に反応を生じるため、亜酸化銅と併用することはできないと言われている [2)]。このことを裏付けるように、今回調査した全製品中では亜酸化銅とトリフェニルボランピリジンの配合はなかった。

ジウロンは単一で使用されることがなく、58 製品中 49 製品が亜酸化銅と組み合わされて使用されていた。

シーナイン 211 は 36 製品に配合されており、1 種配合が 1 製品、2 種配合が 1 製品、3 種配合が 27 製品、4 種配合が 7 製品であった。3 種配合は全体の 75%、4 種配合は全体の 20%を占めた。

イルガロールは 32 製品に配合されており、単体では利用されていなかった。2 種配合が 11 製品、3 種配合が 10 製品、4 種配合が 11 製品であった。4 種配合の塗料の 19 製品中 12 製品中にイルガロールが含まれていた。シーナイン 211 と同じように配合数が多い製品に含まれる傾向があった。

クロロタロニルは 22 製品に配合されていた。1 種配合が 1 製品、2 種配合が 1 製品、3 種配合が 19 製品、4 種配合が 1 製品であった。同時に配合される防汚剤は、5 種類（亜酸化銅、ジウロン、シーナイン 211、チオシアン酸第一銅）に限られていた。

その他の 8 種の防汚剤は単一で配合されることはなく、前記の 8 種の防汚剤と組み合わせて利用されていた。

### 3.2 防汚塗料の性能と防汚剤

現在の防汚塗料製品は用途に応じて樹脂（展色剤）、防汚剤、顔料、溶剤等を組合せることで、環境性能、発色、忌避作用、殺生物作用等を発揮するように設計されている。防汚剤として用いられる銅による汚染の軽減を目的として、銅フリーの防汚塗料 75 製品が開発されており、全製品中の 75%を占めている。この銅フリーの防汚塗料の内 1 種のみの配合ではトニフェニルボランピリジン、シーナイン 211、クロロタロニルが使用されている。2 種以上の配合では、亜鉛ピリチオン、トニフェニルボランピリジンの配合をベースとした製品が銅フリー防汚剤の主流であると考えられた。

防汚剤登録品リストの中には塗料の色相に関するデータが含まれている。一般に船の船底は赤く塗られており、これは亜酸化銅による発色である。リスト中の亜酸化銅を含有する防汚塗料のほとんどは赤もしくはそれに顔料を混ぜて着色すると考えられるため、赤または赤より濃い配色になる傾向があると考えられる。白色やクリアー等の淡色系の色はトリフェニルボランピリジン、亜鉛ピリチオン、シーナイン 211 等が配合されており、亜酸化銅を含まなかった。

防汚剤の中には組み合わせることによって相乗効果、拮抗作用を示すものが知られている。イルガロール、ジウロン、ジクロフルアニド等を組合せた配合では毒性を約 10 倍増大させる相乗効果を有することが報告されている [3)]。イルガロール、ジウロン、ジクロフルアニドの組み合わせはイルガロールを含む製品中の約 30%を占めた。イルガロールとシーナイン 211 の組合せには拮抗作用があると報告されているが [3)]、この組合せの 1 製品が存在した。このことから、相乗効果の高い製品が多く、拮抗作用を及ぼす製品は避けられていると考えられる。トリフェニルボランピリジンと亜酸化銅の組合せも同理由により生産が避けられていると考えられる。現状では防汚剤の相互作用に関するデータは

極めて少ないが、今回の調査によって防汚剤の相互作用に関する傾向をある程度予測することが可能であると思われた。

本調査研究で用いたデータは、2005年2月17日までに登録された8社からの341製品に基づいている。2005年3月18日には、さらに1社11製品が追加登録されており、2005年4月現在では、9社352製品の登録リストが発表されている。このように、このリストは今後も更新される見込みであるので、将来にわたって我が国で使用される防汚システムの変化が追跡できることが期待される。また、化学物質の移動に関する情報公開の観点から、将来的には、防汚剤の種類に加えて生産量や使用量に関する情報も公開されるものと予想される。

## 4. まとめ

我が国で使用される防汚システムの現状を把握することを目的として、(社)日本塗料工業会が2004年に我が国で初めて公表した情報をもとにして調査した結果を、以下にまとめる。

1) わが国で船底塗料として登録されている製品数は8社が製造する341製品、使用されている防汚剤は16種類であった。防汚剤を含まない塗料は27製品であった。
2) 防汚剤を含む314製品の内、1種配合が57製品、2種配合が163製品、3種配合が75製品、4種配合が19製品であった。
3) 単体で使用される防汚剤は亜酸化銅、トリフェニルボランピリジン、シーナイン211、クロロタロニルの4種類に限られた。
4) 2種以上で配合される防汚剤の組み合わせは、主として亜酸化銅と銅ピリチオン、亜鉛ピリチオンとトリフェニルボランピリジン、亜酸化銅とジウロン、亜酸化銅と亜鉛ピリチオンであり、2種配合製品の89%を占めた。
5) 3種以上で配合される防汚塗料は、上の2種配合の組合せを基本として別の防汚剤を添加しているものが多く、3種配合製品の80%、4種配合製品の79%を占めた。

謝辞

本稿をご校正下さり、貴重なご意見を頂きました高橋一暢博士に深く感謝します。本調査は科学研究費補助金基盤研究B2(16310026)および夢県土いわて戦略的研究推進事業(岩手県)の一環として行なわれました。

参考文献

1) (社)日本塗料工業会 http://www.toryo.or.jp/jp/anzen/index.html
第2回審査及び平成17年2月17日までに追加認定された登録品リスト imo-jp8.pdf
申請品一覧 imo-j2.xls
2) 山田 久、角埜 彰 (2003) 非有機スズ系代替船底防汚塗料の開発状況と水生生物に対する有害性評価. 水研センター研報. 第6号. 56-72.
3) A.R. Fernández-Alba, M.D. Hernando, L. Piedra, Y. Chisti (2002) Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides measured with acute toxicity bioassays. Analytica Chimica Acta 456: 303-312.