



日本で使用される防汚システムの現状(2023)

三重野, 紘央
山崎, 涼太郎
岡村, 秀雄

(Citation)

神戸大学大学院海事科学研究科紀要, 20:27-38

(Issue Date)

2023

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/0100482733>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100482733>



日本で使用される防汚システムの現状 (2023)
Present status of the new antifouling systems used in Japan (2023)

三重野紘央¹, 山崎涼太郎¹, 岡村秀雄²
Hirohisa Mieno¹, Ryotaro Yamasaki¹ and Hideo Okamura²

¹ 中国塗料株式会社

¹Chugoku Marine Paints, Ltd.

² 神戸大学内海域環境教育研究センター

²Kobe University Research Center for Inland Seas

(令和5年7月7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 ban of the usage of the harmful organotin compounds which act as biocides in paint products. Ban of the usage of the Irgarol 1051 (cybutrine) is also in force in January 2023. Japan Paint Manufacturers Association (JPMA) have been conducted 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 as of February 2005. A total of 375 paint products by 11 paint companies were registered as of February 2018. A total of 361 paint products by 12 paint companies were registered as of February 2023. Sixteen biocides were registered in 314 products and the rest 27 products had no biocides in 2005. Fourteen biocides were registered in 354 products and the rest 21 products had no biocides in 2018. 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 in 2005. Biocides were used in single for 46 products, in two-mixture for 244 products, three-mixture for 59 products, and in four-mixture for 5 products in 2018. Biocides were used in single for 39 products, in two-mixture for 235 products, three-mixture for 67 products, and in four-mixture for 2 products in 2023.

(Received July 7, 2023)

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った。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り、日本政府はAFS条約を2003年7月に批准した。最

初に本調査を行った2005年4月当時は、11カ国、9%の国がこの条約を批准しているのみで、発効要件を満たしていなかったが、2007年9月17日にパナマが批准した結果、25カ国、38.1%となったので、2008年9月17日に発効した。また、2017年7月に開催されたIMO第71回海洋環境保護委員会(MEPC71)においてAFS条約に基づく禁止物質に、新たにシブトリン(通称イルガロール)を追加することが提案され、その後の審議を経て、2021年6月MEPC76回会合にてAFS条約の改正が採択され、2023年1月1日に発効した[1]。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SDS(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。2005年当時では、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たが、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かった。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で公開されている。このリストには、現在我が国で製造されている防汚システムがリスト化されており、2005年では341製品の防汚システム[2]、2018年では375製品の防汚システム[3]、2023年では361製品の防汚システム[4]が記載されている。本リストには、各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。筆者らは、2005年と2018年にこのリストを整理することによって当時の我が国における防汚システムを把握することを目的とし、調査を行った[5-6]。本調査報告では、同様の調査を行いシブトリンが禁止された2023年現在の防汚システムの現状を把握するとともに、2005年から2023年までの防汚システムの変遷についても考察する。上述の防汚方法の規制後もIMOでは防汚システムと関連する環境問題に関連する様々な条約やガイドラインが設けられている。CO₂による地球温暖化の問題について、各国でのCO₂排出量削減目標は京都議定書や、パリ協定等において定められている。しかし、国境を越えて活動し、船主、船籍、荷主、それぞれの国籍が異なる場合がある国際海運に対し、国毎の削減目標を適用することは困難であることから、国際海運の削減目標はIMOによって別途検討されている。IMOでの排出量削減の取り組みは「1978年の議定書によって修正された1973年の船舶による汚染の防止のための国際条約」MARPOL(73/78)条約付属書VI(船舶からの大気汚染防止のための規則)の改正により行われている。2011年7月には「エネルギー効率設計指標(EEDI)」及び「船舶エネルギー効率管理計画書(SEEMP)」を強制化する為の改正案が採択され、現在は同付属書の改正による「燃料消費実績報告制度」が検討されており、船舶の経時での燃費変化を評価し、報告することが義務づけられるようになった。また2023年には既存船の修繕工事時にEEDIの基準に準じた性能を評価し、報告を義務付ける(EEXI)が発効し、また上述の燃費実績報告から各船のCO₂排出量の格付けを行う格付け制度(CII)が発効した。防汚システムの役割として、防汚システムの粗度を低減し、新造時の性能(EEDI)を向上させることも重要となるが[7]、防汚システムの本来の使命である生物付着防止性能や自己研磨による粗度低減により、就航後の船舶の長期に亘る運航性能を向上させることも重要となる。また、外航海運に搭載されるバラスト水や外板に付着して輸送された生物種は、輸送先で重大な生態学的問題、経済的問題、健康問題を引き起こし得る。この侵略的水生生物種の移動の問題への対策も、国際的課題である。IMOでは、「バラスト水管理条約」が2017年9月8日に発効し、2011年には「侵略的水性生物種の移動を最小化するための船体への生物付着の制御と管理のためのガイドライン(生物付着ガイドライン)」が設けられている[8]。水性生物の移動を防ぐ為にも防汚システムの適切な利用が必要である。これらの規制やガイドラインは防汚システムの開発、普及、適用に大きく影響すると考えられる。

2. 調査結果

2.1 防汚塗料製品

2005年2月17日に発表された防汚剤登録品リストには8社が製造する合計341製品が登録されていたが、2018年2月16日に発表された防汚剤登録品リストには11社が製造する375製品が登録されている。2005年当時の8社の製品数の内訳は図1左に示す通りであり、2018年の11社の内訳は図1中央に示す通りとなっている。2023年には12社の内訳は図1右に示す通りとなっている。2018年までは防汚システムのタイプ毎の整理を行っていたが、タイプ分類名が複雑化しており、分類名からのみでは、正確な分類が困難となっており、今回からは分類名での整理は断念した。

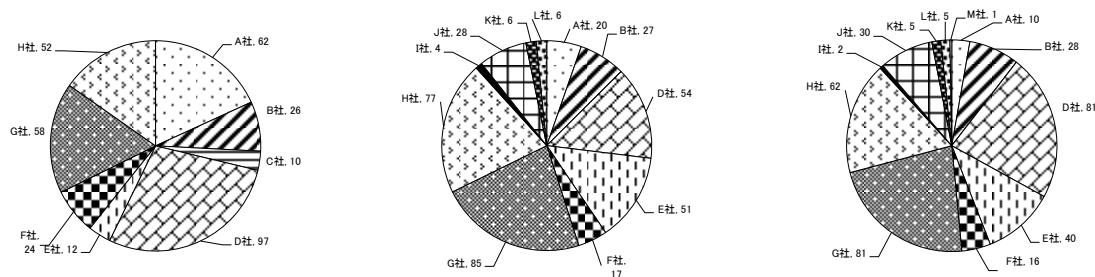


図1 メーカー毎の製品数の内訳(左 2005/中央 2018/右 2023)

2.2 防汚剤

わが国の防汚剤リストに登録されている防汚塗料製品の90%以上には、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1に示すとおり19種であり、これらの化学構造式を図2に示す。表1、図2とも2005年、2018年、2023年を併せ、2023年の防汚剤の使用頻度の高い順番でナンバリングした。亜酸化銅の使用頻度が最も高い。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。

2.3 防汚剤の配合

防汚システムに配合される防汚剤に関するデータを表2、表3、表4に示す。2005年の登録製品では、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。2018年の登録製品では亜酸化銅は260製品に使用されており、次いで銅ピリチオンの163製品、亜鉛ピリチオンの78製品、シーナインの56製品、トリフェニルボランピリジンの54製品である。2023年の登録製品では亜酸化銅は277製品に使用されており、次いで銅ピリチオンの201製品、シーナインの70製品、亜鉛ピリチオンの40製品、メデトミジンの33製品である。2005年の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。2018年の1種配合で利用される防汚剤では亜酸化銅が最も多く32製品、その他は銅ピリチオンが6製品、トリフェニルボランピリジンが6製品、シーナイン211および亜鉛ピリチオンが1製品であった。2023年の1種配合で利用される防汚剤では亜酸化銅が最も多く27製品、その他は銅ピリチオンが7製品、シーナインが4製品、亜鉛ピリチオンが1製品であった。2005年の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。2018年の2種配合で利用される防汚剤では亜酸化銅が最も多く181製品、銅ピリチオンが128製品、亜鉛ピリチオンが58製品、トリフェ

ニルボランピリジンが 35 製品であった。2023 年の 2 種配合で利用される防汚剤では亜酸化銅が最も多く 192 製品、銅ピリチオンが 153 製品、亜鉛ピリチオンが 31 製品、シーナインが 24 製品であった。2005 年の 3 種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。

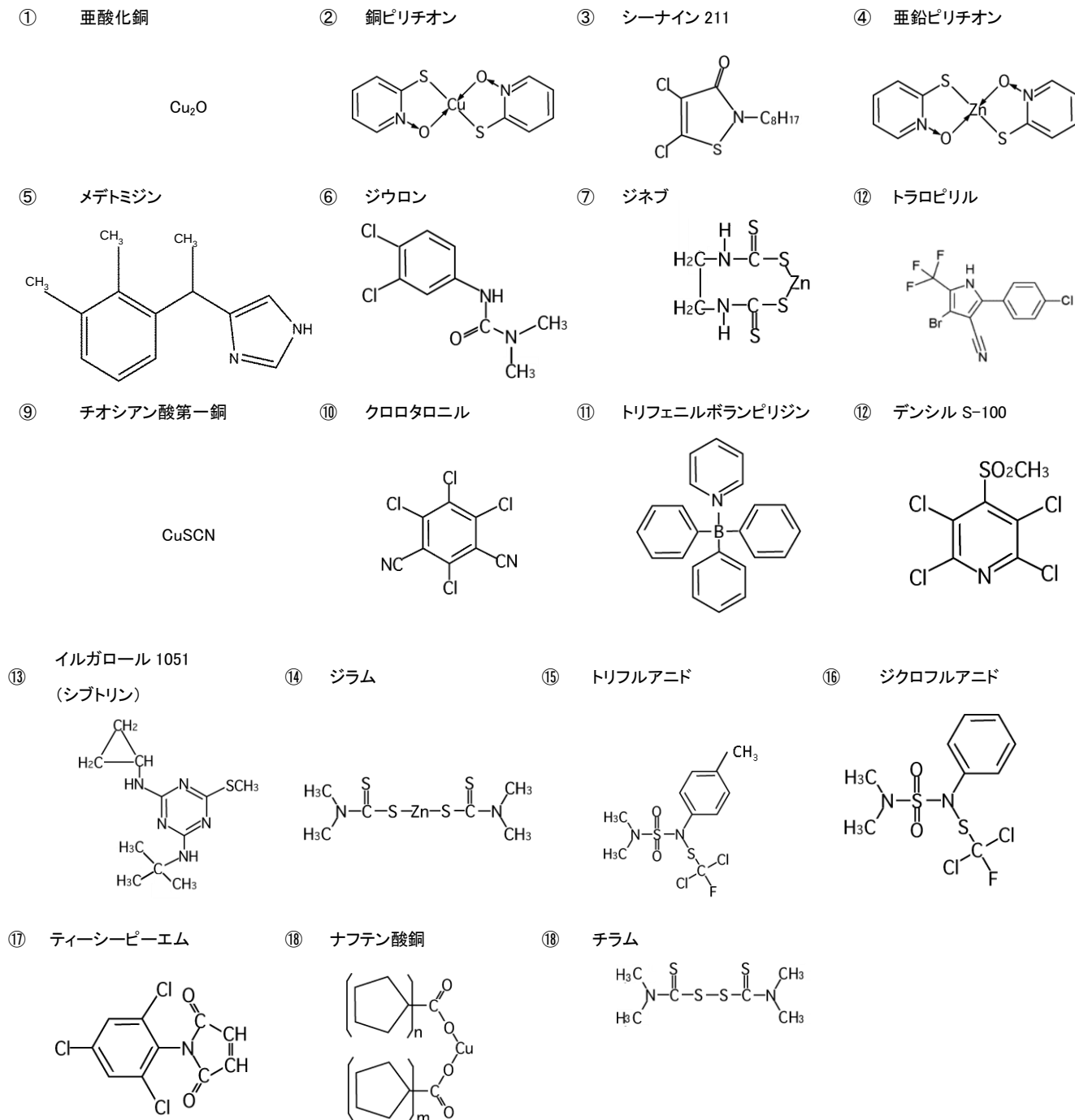


図2 日本で使用される（されていた）有機スズ代替防汚剤の化学構造

2005 年の 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。2018 年の 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 45 製品、シーナイン 211 の 37 製品、次に銅ピリチオンの 27 製品であった。2023 年の 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 56 製品、シーナインの 40 製品、次に銅ピリチオンの 39 製品であった。2005 年の 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。4 種の組み合わせの製品数は、2018 年に 5 製品のみ、2023 年に 2 製品のみであり、突出して多く使用される防汚剤は確認されなかった。

表 1 日本で使用される(されていた)有機スズ代替防汚剤

	省略名	通常名称	化学名称(IUPAC)	CAS No.	2005	2018	2023
①	Cu ₂ O	Dicopper oxide	Cuprous oxide	1317-39-1	○	○	○
②	CuPT	Copper pyrithione	Copper, bis(1,hydroxy-2(1H)-pyridinethionato 0,S)-	14915-37-8	○	○	○
③	SN211	Seanine-211	4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one	64359-81-5	○	○	○
④	ZnPT	Zinc pyrithione	Zinc-2-pyridinethiol-1-oxide	13463-41-7	○	○	○
⑤	ME	Medetomidine/selektope	4-[1-(2,3-Dimethylphenyl)ethyl]-1H-imidazole Hydrochloride	86347-14-0	-	-	○
⑥	Diuron	Diuron, DCMU, Preventol A6	3-(3,4-Dichlorophenyl)-1, 1-dimethyl urea	330-54-1	○	○	○
⑦	Zineb	Zineb	Zinc ethylenebis (dithiocarbamate)	12122-67-7	○	○	○
⑧	TRP	ECONEA, Tralopyril	4-Bromo-2-(4-chlorophenyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile	122454-29-9	-	○	○
⑨	CuSCN	Cuprous Thiocyanate	Cuprous Thiocyanate	1111-67-7	○	○	○
⑩	CTN	Chlorothalonil	2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitrile	1897-45-6	○	○	○
⑪	TPBP	PK, TPBP	Triphenylborane-pyridine	971-66-4	○	○	○
⑫	DS-100	Densil S-100	2,3,5,6-Tetrachloro-4-(methylsulphonyl) pyridine	13108-52-6	○	○	○
⑬	Irgarol	Irgarol 1051, Irgarol 1071	2-methylthio-4-tert-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine	28159-98-0	○	○	-
⑭	Ziram	Ziram, PZ	Zinc dimethyl dithiocarbamate	137-30-4	○	○	-
⑮	TFA	Tolylfluuanid, Preventol	Methanesulfenamide, 1,1-dichloro-N-((dimethylamino)	731-27-1	-	○	-
⑯	DCF	Dichlofluuanid, Preventol	N,N- dimethyl- N' - phenyl- N' - (dichlorofluoromethylthio) sulfamide	1085-98-9	○	-	-
⑰	TCPM	IT-354	N-(2,4,6-Trichlorophenyl) maleimide	13167-25-4	○	-	-
⑱	NACS	Naphthenic acids, copper	Naphthenic acids, copper salts	1338-02-9	○	-	-
⑲	Thiram	Thiram, TT	Tetramethylthiuram disulfide	137-26-8	○	-	-

2005 年には使用されていたが、2018 年には使用されていない防汚剤はジクロフルアニド、ナフテン酸銅、ティーシーピーエム、チラムの 4 種類であり、2023 年にはシブトリンと、ジラム、トリフルアニドの 3 種類が使用されなくなった。また 2005 年に使用されておらず、2018 年に使用されている防汚剤はエコネア、トリフルアニドの 2 種類であり、また 2023 年にはメデトミジンが新たに使用されるようになった。表 4、表 5、表 6 に示す防汚剤の配合数毎の製品数の割合を円グラフにし、図 3 に示す。2005 年の防汚剤の配合数毎の製品数割合は、2 種配合が 47%を占め、3 種配合が 22%、1 種配合が 17%、次いで 4 種配合が 6%であった。2018 年の配合数毎の製品数割合は、2 種配合が 65%を占め、3 種配合が 16%、1 種配合が 12%、次いで 4 種配合が 1%であった。2018 年には 2 種配合の割合が増加しており、その他の配合の割合は減少の傾向であった。2023 年の配合数毎の製品数割合は、2 種配合が 65%を占め、3 種配合が 19%、1 種配合が 11%、次いで 4 種配合が 1%であった。2023 年には 2 種配合の割合はそのまま、3 種配合の割合が 19%となり、その他の配合の割合は減少の傾向であった。

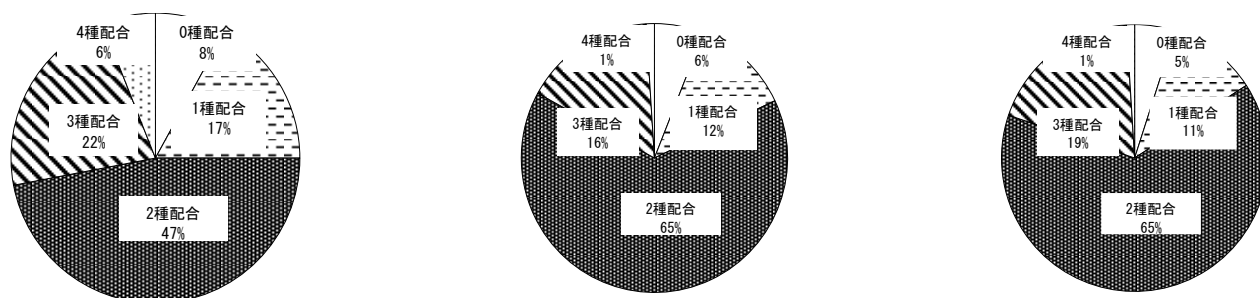


図 3 防汚剤の配合割合 (左 2005/中央 2018/右 2023)

防汚剤を含まない防汚システムは2005年の登録製品では27製品であり全体の8%、2018年の登録製品では21製品であり全体の6%であり、2023年の登録製品では19製品であり全体の5%であった。これは、防汚剤の規制が進み使用できる防汚剤の承認が進んだこと、性能規制による低燃費の要求から、防汚性を重視する為、防汚剤を含まないシステムの割合が少なくなったと考えられる。

表2 防汚システムに含まれる防汚剤の配合(2005)

防汚剤	配合製品数(2005)					合計
	0種配合	1種配合	2種配合	3種配合	4種配合	
① Cu ₂ O	0	50	119	62	8	239
② CuPT	0	0	74	23	3	100
③ ZnPT	0	0	51	18	9	78
④ TPBP	0	5	38	8	10	61
⑤ Diuron	0	0	22	29	7	58
⑥ SN211	0	1	1	27	7	36
⑦ Irgarol	0	0	11	10	11	32
⑧ CTN	0	1	1	19	2	23
⑨ DCF	0	0	4	12	3	19
⑩ CuSCN	0	0	2	5	4	11
⑪ Ziram	0	0	0	3	7	10
⑫ Zineb	0	0	3	1	2	6
⑬ TCPM	0	0	0	2	3	5
⑭ DS-100	0	0	0	3	0	3
⑮ NACS	0	0	0	2	0	2
⑯ Thiram	0	0	0	1	0	1
配合毎の合計	27	57	163	75	19	341

表3 防汚システムに含まれる防汚剤の配合(2018)

防汚剤	配合製品数(2018)					合計
	0種配合	1種配合	2種配合	3種配合	4種配合	
① Cu ₂ O	0	32	181	45	2	260
② CuPT	0	6	128	27	2	163
③ ZnPT	0	1	58	16	3	78
④ SN211	0	1	15	37	3	56
⑤ TPBP	0	6	35	10	3	54
⑥ Diuron	0	0	14	16	0	30
⑦ Zineb	0	0	19	5	2	26
⑧ Irgarol	0	0	12	8	2	22
⑨ TRP	0	0	17	1	0	18
⑩ CuSCN	0	0	6	2	0	8
⑪ TFA	0	0	2	5	1	8
⑫ CTN	0	0	1	4	0	5
⑬ Ziram	0	0	0	0	2	2
⑭ DS-100	0	0	0	1	0	1
配合毎の合計	21	46	244	59	5	375

次に各配合の内訳を見る。2005年の2種配合は表5の通り12種の組合せがあり、163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リ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。2018年の2種配合は表6の通り16種の組合せがあり、244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125製品、次に亜鉛ピリチオン

とトリフェニルボランピリジンの27製品、亜酸化銅とジネブの19製品、亜鉛ピリチオンとエコネアの17製品、亜酸化銅とシーナイン211の12製品、亜酸化銅とジウロンの11製品、亜酸化銅と亜鉛ピリチオンの組合せの10製品である。

表4 防汚システムに含まれる防汚剤の配合(2023)

防汚剤	配合製品数(2023)					合計
	0種配合	1種配合	2種配合	3種配合	4種配合	
① Cu ₂ O	0	27	192	56	2	277
② CuPT	0	7	153	39	2	201
③ SN211	0	4	24	40	2	70
④ ZnPT	0	1	31	9	0	40
⑤ ME	0	0	10	22	1	33
⑥ Diuron	0	0	11	16	0	27
⑦ Zineb	0	0	19	5	1	25
⑧ TRP	0	0	20	4	0	24
⑨ CuSCN	0	0	5	2	0	7
⑩ CTN	0	0	1	4	0	5
⑪ TPBP	0	0	4	0	0	4
⑫ DS-100	0	0	0	1	0	1
配合毎の合計	19	39	235	67	2	361

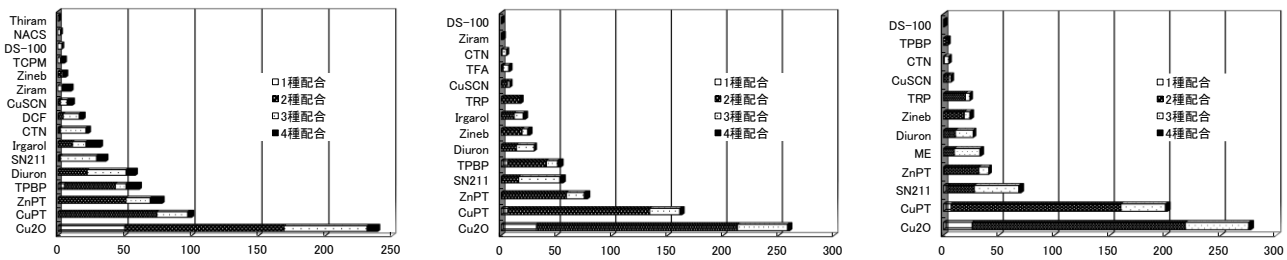


図4 防汚剤毎の配合数割合(左 2005/中央 2018/右 2023)

2023年の2種配合は表7の通り17種の組合せがあり、235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146製品、次に、亜酸化銅とジネブの19製品、亜鉛ピリチオンとエコネアの18製品、亜酸化銅とシーナイン211の12製品、亜酸化銅とジウロンの11製品、亜酸化銅と亜鉛ピリチオンの組合せの10製品である。

表5 2種配合される防汚剤の組合せと製品数(2005)

Cu ₂ O+CuPT	ZnPT+TPBP	Cu ₂ O+Diuron	Cu ₂ O+ZnPT	TPBP+Irgarol	TPBP+DCF
74	34	21	16	4	4
Cu ₂ O+Irgarol	Cu ₂ O+Zineb	CTN+Diuron	Cu ₂ O+CuSCN	Cu ₂ O+SN211	ZnPT+CuSCN
3	3	1	1	1	1

2005年の3種の配合では表8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。2018年の3種の配合では表9の通り16種の組合せがあり、59製品に使用されている。亜酸化銅、銅ピリチオン、シーナイン211の組合せが最も多く20製品。亜酸化銅、ジウロン、シーナイン211の組合せが8製品、亜鉛ピリチオン、トリフェニルボランピリジン、シーナイン211の組合せが4製品であった。2023年の3種の配合では表10の通り12種の組合せがあり、65製品に使用されている。亜酸化銅、銅ピリチ

オン、シーナイン 211 の組合せが最も多く 19 製品。亜酸化銅、銅ピリチオン、メデトミジンの組合せが 12 製品、亜酸化銅、ジウロン、シーナイン 211 の組合せが 11 製品であった。

表 6 2 種配合される防汚剤の組合せと製品数(2018)

Cu ₂ O+CuPT	ZnPT+TPBP	Cu ₂ O+Zineb	TRP+ZnPT	Cu ₂ O+SN211	Cu ₂ O+Diuron	Cu ₂ O+ZnPT	CuSCN+Irgarol
125	27	19	17	12	11	10	6
Cu ₂ O+Irgarol	CuPT+ZnPT	Irgarol+TPBP	Diuron+TPBP	SN211+TPBP	TFA+TPBP	ZnPT+SN211	CTN+Diuron
4	3	2	2	2	2	1	1

表 7 2 種配合される防汚剤の組合せと製品数(2023)

Cu ₂ O+CuPT	Cu ₂ O+Zineb	ZnPT+ TRP	Cu ₂ O+CuPT	CuPT+Diuron	Cu ₂ O+ZnPT
146	19	18	146	8	6
SN211 + CuSCN	CuPT + ME	ZnPT + ME	SN211 + ZnPT	SN211 + TPBP	Diuron + TPBP
5	5	4	2	2	2
CuPT + TRP	CuPT + ZnPT	SN211 + ME	SN211 + TRP	Diuron + CTN	—
1	1	1	1	1	—

表 8 3 種配合される防汚剤の組合せと製品数(2005)

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

表 9 3 種配合される防汚剤の組合せと製品数(2018)

Cu ₂ O+CuPT+SN211	Cu ₂ O+Diuron+SN211	ZnPT+SN211+TPBP	Cu ₂ O+DCF+Diuron	ZnPT+TFA+TPBP	Cu ₂ O+CuPT+Zineb
20	8	6	4	4	3
Cu ₂ O+CuPT+Irgarol	Cu ₂ O+Irgarol+Diuron	Cu ₂ O+Zineb+Irgarol	CuSCN+ZnPT+SN211	Cu ₂ O+CuPT+DS100	Cu ₂ O+CuPT+TFA
2	2	2	2	1	1
Cu ₂ O+ZnPT+Diuron	Cu ₂ O+ZnPT+Irgarol	ZnPT+Irgarol+Diuron	TRP+ZnPT+SN211	—	—
1	1	1	1	—	—

表 10 3 種配合される防汚剤の組合せと製品数(2023)

Cu ₂ O+CuPT+SN211	Cu20 + CuPT + ME	Cu ₂ O+Diuron+SN211	Cu20 + CuPT + Zineb
19	13	11	5
SN211+ ZnPT + CTN	SN211 + ZnPT + ME	Cu20 + SN211 + ME	CuPT + ME + TRP
4	4	3	3
CuSCN + ZnPT + SN211	Cu20 + CuPT + DS-100	Cu20 + ZnPT + Diuron	ZnPT + SN211+ TRP
2	1	1	1

表 11 4 種配合される防汚剤の組合せと製品数(2005)

ZnPT+TPBP+Irgarol+Ziram	Cu ₂ O+CuPT+SN211+TCPM	Cu ₂ O+Diuron+Irgarol+DCF	Diuron+TPBP +SN211+CuSCN
6	3	3	3
Cu ₂ O+ZnPT+Irgarol+Zineb	Diuron+SN211+CuSCN +CTN	ZnPT+TPBP+Irgarol+CuSCN	—
2	1	1	—

2005年の4種の配合では表11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。2018年の4種の配合では表12に示す通り3種の組合せがあり5製品に使用されていた。2023年の4種の配合では表13に示す通り2種の組合せがあり2製品に使用されていた。

表12 4種配合される防汚剤の組合せと製品数(2018)

Cu ₂ O+CuPT+Zineb+SN211	ZnPT+Ziram+Irgarol+TPBP	ZnPT+TFA+SN211+TPBP
2	2	1

表13 4種配合される防汚剤の組合せと製品数(2023)

Cu ₂ O+CuPT+SN211 + Zineb	Cu ₂ O+CuPT+ SN211 + ME
1	1

3. 考察

3.1 個別の防汚剤

6種類の防汚剤(亜酸化銅／銅ピリチオン／亜鉛ピリチオン／トリフェニルボランピリジン／ジネブ／エコネア)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。1種、2種配合で用いられる防汚剤は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ることが考えられる。使用頻度が高い9種の防汚剤(亜酸化銅／銅ピリチオン／亜鉛ピリチオン／トリフェニルボランピリジン／シーナイン211／ジウロン／イルガロール／トラロピリル／メデトミジン)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。

亜酸化銅は2005年では239製品に使用されており、全塗料製品中の約55%に含まれていた。2018年では、260製品に使用されており、全塗料製品中の約71%に含まれている。2023年では、277製品に使用されており、全塗料製品中の約77%に含まれている。亜酸化銅は、トリフェニルボランピリジン、ジラム、チラム、エコネアとの組み合わせでは使用されていない。

銅ピリチオンは2005年では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た。2018年では163製品で使用されており、2023年では201製品で使用されており、使用製品数が継続的に増加している。また、Foul Release Coating(シリコーン防汚塗料)への1種配合の新しい製品が存在した。

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[9]。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、2005年に調査した341製品中に銅ピリチオン、亜鉛ピリチオンを含む1製品が存在した。2018年で調査した375製品中に銅ピリチオン、亜鉛ピリチオンを含む3製品が存在する。2023年で調査した361製品中に銅ピリチオン、亜鉛ピリチオンを含む7製品が存在する。亜鉛ピリチオン使用の製品数は2005年、2008とも78製品であり、2023年に40製品となった。

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[9]。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。トリフェニルボランピリジン使用の製品数は2005年に61製品、2018年に54製品であった、2023年には含有する製品が4製品となり激減した。これは、ヨーロッパの防汚剤規制BPRで非承認となったことが大きく寄与したものの考えられる。

ジウロンは単一で使用されることがなく、2005年は58製品に使用されており、その内、49製品が

亜酸化銅と組み合わせられて使用されていた。2018年は30製品に使用されており、その内26製品が亜酸化銅と組み合わせて使用されていた。2023年は27製品に使用されており、その内24製品が亜酸化銅と組み合わせて使用されていた。

シーナイン 211 は、2005 年は、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。2018 年では 56 製品に配合されており製品数が増えた。1 種配合が 1 製品、2 種配合が 15 製品、3 種配合が 37 製品、4 種配合が 3 製品を占めた。3 種配合が全体の 66%を占めた。2018 年では 56 製品に配合されており製品数が増えた。1 種配合が 1 製品、2 種配合が 15 製品、3 種配合が 37 製品、4 種配合が 3 製品を占めた。3 種配合が全体の 66%を占めた。2018 年では 70 製品に配合されており製品数がさらに増えた。1 種配合が 4 製品、2 種配合が 24 製品、3 種配合が 40 製品、4 種配合が 2 製品を占めた。3 種配合が全体の 66%を占めた。

イルガロールは、2005 年は 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。2018 年は 26 製品に配合されており、単体では使用されていなかった。2 種配合が 12 製品、3 種配合が 8 製品、4 種配合が 2 製品であった。2023 年には含有する製品が無くなった。これは、AF 条約の規制にイルガロール(シブトリン)が規制された為、2023 年から日本塗料工業会でのリストが非有機スズ・非シブトリン防汚方法リストとなっておりイルガロール(シブトリン)を含有する防汚塗料が存在し得ないからである。

トラロピリルは 2018 年から使用開始されたが、単一で使用されることがなく 2018 年は 18 製品に使用されており、その内、18 製品が亜鉛ピリチオンと組み合わせられてそのうち 1 製品がさらにシーナイン 211 を追加して、使用されていた。2023 年 24 製品が亜鉛ピリチオンと組みわされそのうち 1 製品がさらにシーナイン 211 を添加して、使用されていた。また 4 製品が銅ピリチオンと組み合わせられ、そのうち 3 製品がさらにメデトミジンを添加して使用されていた。

メデトミジンは非常に強い $\alpha 2$ アドレナリン受容体アゴニストで動物の鎮痛・鎮静剤として発売されており、当該防汚剤は、フジツボのキブリス幼生のオクトパミン受容体に極微量で作用し、in vitro 試験によるとフジツボのキブリス幼生で発現しているオクトパミン受容体に僅か 0.3nM で作用するとされている[10]。この忌避効果によりフジツボの付着を抑制し、これにより、一般的な防汚塗料への防汚剤添加量と比較して、遥かに少ない量でフジツボに対する防汚効果を発現する。メデトミジンは単一で使用されることがなく、2023 年は 33 製品に使用されており、その内、15 製品が亜酸化銅と組み合わせられて使用されており、そのうち 12 製品が銅ピリチオンをさらに追加して、そのうち 2 製品がシーナイン 211 をさらに追加して使用されており、残りの 1 製品はシーナインと銅ピリチオンを追加して使用されていた。また 8 製品が銅ピリチオンと組み合わせて使用されており、そのうち 3 製品がさらにトラロピリルを追加して使用されていた。

3.2 防汚システムの性能と防汚剤

現在の防汚システム(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環境負荷の軽減を目的として、2005 年には亜酸化銅フリーの防汚システム 75 製品が開発されており、全製品中の 22%を占めている。2018 年では亜酸化銅フリー防汚システムとして 86 製品が開発されており、全製品中の 23%を占めている。この亜酸化銅フリーの防汚システムの内 1 種のみ配合では銅ピリチオン、亜鉛ピリチオン、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、トリフェニルボランピリジン、エコネア、メデトミジンの配合をベースとした製品が亜酸化銅フリー防汚システムに利用され

る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、エコネア、メデトミジン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[11]。2015 年の調査では、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。2018 年の調査ではジクロフルアニドを含む製品はなく、確認できなかった。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⁷⁾、2005 年の調査ではこの組合せの 1 製品が存在したが 2018 年ではなくなっている。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、最初は 2005 年 2 月 17 日までに登録された 8 社からの 341 製品に基づいていた。2005 年 3 月 18 日には、さらに 1 社 11 製品が追加登録され、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た。2018 年 2 月 16 日には 11 社が製造する 375 製品が登録され、2023 年 2 月 27 日には 12 社が製造する 361 製品が登録されていた。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ことも期待される。日本では自主管理が行われているが、EU の防汚剤規制（BPR：Biocidal Products Regulation）では防汚システムに使用できる防汚剤として、エコネア、ジネブ、シーナイン、トリフルアニド、メデトミジン、銅フレーク、亜酸化銅、ロダン銅が承認されており、引き続き、承認、認可が行われている[12]。今回の調査でも BPR の承認状況を受けたと考えられる防汚剤の使用割合の減少も確認され、今後は世界的に BPR での承認防汚剤使用の製品、組成が主体になってくるものと考えられる。シブトリンは 5 年前の調査では提案段階であったが、今回の調査までの間に発効に至り、新規防汚剤の規制の提案から発効までのプロセスを確認できた。全ての防汚システム製品が日本塗料工業会に登録されている訳ではなく、今後世界での製品登録状況等含めての、調査が必要となると考えられる。

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、現在まで引き続き更新されている情報をもとに 2005 年、2018 年、2023 年に調査した結果を、以下にまとめる。

- 1) 防汚システムとして 2005 年は 8 社が製造する 341 製品が登録されており、使用されている防汚剤は 16 種類であった。防汚剤を含まない防汚システムは 27 製品であった。2018 年は 11 社が製造する 375 製品が登録されており、使用されている防汚剤は 14 種類であった。2023 年は 12 社が製造する 361 製品が登録されており、使用されている防汚剤は 12 種類であった。
- 2) 2005 年の調査では、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。2018 年の調査では防汚剤を含む 354 製品の内、1 種配合が 46 製品、2 種配合が 244 製品、3 種配合が 59 製品、4 種配合が 5 製品であった。2023

年の調査では防汚剤を含む 354 製品の内、1 種配合が 39 製品、2 種配合が 235 製品、3 種配合が 66 製品、4 種配合が 2 製品であった。

- 3) 単体で使用する防汚剤は亜酸化銅、銅ピリチオン、亜鉛ピリチオン、トリフェニルボランピリジン、シーナイン、クロロタロニルの 6 種類であった。2018 以降には亜酸化銅、銅ピリチオン、亜鉛ピリチオン、シーナインの 4 種類となった。
- 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、亜酸化銅とジネブ、亜酸化銅と亜鉛ピリチオン、亜酸化銅とメデトミジン、亜鉛ピリチオンとエコネアであった。
- 5) 3 種以上で配合される防汚塗料は、殆どが上記の 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であった。
- 6) 2017 年 7 月に開催された、MEPC71 において AFS 条約に基づく禁止物質に新たにイルガロールを追加することが提案され、その後の審議を経て、2023 年に発効した。これによりイルガロールの使用は無くなった。また、トリフェニルボランピリジンについては、ヨーロッパの防汚剤規制 BPR に登録されておらずこの防汚剤を含む塗料を塗装していた場合、ヨーロッパに入港できなくなる為、使用製品が少なくなったと考えられる。

参考文献

- [1] 船協海運年報 2021 2・5・1 船底防汚塗料に含まれる禁止物質の追加
- [2] (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
- [3] (社)日本塗料工業会 <http://www.toryo.or.jp/jp/anzen/index.html>
日塗工登録非有機スズ防汚方法リスト 全登録品リスト(第 84 回審査) 84J.pdf
- [4] (社)日本塗料工業会 <https://www.toryo.or.jp/jp/anzen/imo/files/23-02J-r.pdf>
日塗工登録非有機スズ防汚方法リスト 全登録品リスト(第 108 回審査) 23-02J-r.pdf
- [5] 三重野 紘央、岡村 秀雄 (2005) 日本で使用される防汚システムの現状. 神戸大学海事科学部紀要. 第 2 号. 79-86
- [6] 三重野 紘央、岡村 秀雄、勝井 辰博、沖本 洋幸. 日本で使用される防汚システムの現状 (2018). 神戸大学大学院海事科学研究科紀要. 2018; 第 15 号: 77-88.
- [7] 三重野 紘央、増田 宏 (2013) 船底塗料の塗膜表面粗度による抵抗増加について -船底外板塗料による船体抵抗低減. マリンエンジニアリング. 48 巻. 3 号. 300-307
- [8] 岡村 秀雄 (2017) 船体付着による水生生物の移動を最小化する対策. 海洋と生物. vol. 39. no. 4. 332-337
- [9] 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.
- [10] Julie G. Petitboi, 沖野 龍文. 海洋生物由来の天然有機化学物質による付着生物阻害効果. 日本マリンエンジニアリング学会誌, 第 52 巻, 第 1 号, 2017, 33-37.
- [11] 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.
- [12] 千葉 知義 (2017) 船底防汚塗料の国際動向について. マリンエンジニアリング 52 巻. 1 号. 9-13