

日本造船研究協会報告

第 88 号

安全性の高い長期防汚塗料の開発研究

第141研究部会

Research on Safe and Durable Anti-Fouling Paint

The 141st Research Committee

Report NO. 88

The Shipbuilding Research Association of Japan

December, 1977

昭和 52 年 12 月

社団法人

日本造船研究協会

第141研究部会委員名簿(敬称略、五十音順)

部会長	岡田正三(大阪商船三井船舶)	
幹事	浅野隆平(日本ペイント) 大河内輝義(防衛庁) 川島正一郎(日本油脂) 小坂昌也(東海大学) 佐野隆一(関西ペイント) 瀬尾正雄 永野侃(昭和海運) 宮嶋時三(東京商船大学) 森田静泓(軽金属溶接技術会) 渡辺精三(日立造船)	石井信夫(日本郵船) 賀田秀夫(東京商船大学) 木津圭二(大阪商船三井船舶) 坂本進(日本ペイント) 鈴木裕(東京水産大学) 高橋弘孝(三菱重工業) 馬渡静夫 三好貢 早稻田瑞秋(中國塗料)
委員	阿部晃(日立造船) 石川浩(カナエ塗料) 上田研一(海上保安庁) 大西正次(日本アマコート) 奥山孝志(日本中型造船工業会) 神例昭一(住友重機械工業) 河島信久(尾道造船) 清田政明(中川防蝕工業) 坂本昭弘(佐世保重工業) 真田良(日本船主協会) 鈴木省輔(函館ドック) 竹本勲(日本ペイント) 長尾実三(名村造船所) 中山久雄(大日本塗料) 西田正孝(大阪造船所) 野口征生(佐世保重工業) 林俊行(川崎重工業) 藤井勝三(臼杵鉄工所) 真部恒吉(山下新日本汽船) 村上正三(日本油脂) 山田光二(新日本製鐵) 吉沢和彦(海上保安庁)	石川清(鉄道技術研究所) 石田富之輔(日本ペイント) 内堀利也(日本防蝕工業) 小川信行(日本ペイント) 片山勇(出光タンカー) 唐沢孝夫(三光汽船) 岸野敏郎(神東塗料) 近藤忠夫(日本造船工業会) 嶋谷四郎(三井造船) 末岡恒美(飯野海運) 高屋鋪尚史(出光タンカー) 寺田泰治(日本海事協会) 中川敬三(関西ペイント) 西川孝寛(東亜ペイント) 二宮守之(中國塗料) 服部堅一(住友重機械工業) 広田信義(三菱重工業) 藤敬輔(石川島播磨重工業) 丸山裕規(三井金属鉱業) 山崎啓司(日本鋼管) 山本栄一郎(三菱重工業) 吉田守男(東亜ペイント)

討議参加者 飯田 勇 (住友重機械工業) 飯田 義男 (東亜ペイント)
石川 爽 (東亜ペイント) 井村 博之 (中國塗料)
内野 慎太郎 (日本造船工業会) 太田 昭二 (三菱重工業)
小沢 達 (鉄道技術研究所) 梶山 俊 (佐世保重工業)
川路 正 (昭和海運) 斎木 升 (大日本塗料)
佐々木 義昭 (日本鋼管) 謙訪部 伝司 (神東塗料)
土井 浩 (日本油脂) 二瓶 衛 (日本アマコート)
服部 栄治 (佐世保重工業) 平井 靖男 (日立造船)
山口 隆史 (軽金属溶接技術会) 山口 忠義 (佐世保重工業)
和田 功 (東京大学)

目 次

1. まえがき	1
2. 文献調査	6
3. 汚損生物の基礎的研究	9
3.1 研究の目的	9
3.2 研究結果の概要	9
3.2.1 汚損生物の分類・分布・季節消長に関する研究	9
3.2.2 汚損生物の発生・着生・生理に関する研究	19
3.2.3 汚損の実態に関する研究	21
3.3 研究成果	22
3.4 今後の問題点	22
4. 新防汚剤探求の研究	24
4.1 要 約	24
4.2 生物検定法の研究	25
4.2.1 アルテミア・スケール法	25
4.2.2 クロレラ・スケール法	25
4.2.3 アオノリを用いる方法	26
4.2.4 生物検定法の評価	26
4.2.5 生物検定法による新防汚剤の検定	26
4.2.6 生物検定法の精度の向上に関する研究	26
4.2.7 塗膜からの薬物溶出液での生物検定法と浸漬試験による防汚性の相関性	27
4.3 各種防汚剤の安全性試験	35
4.3.1 急性経口毒性試験	35
4.3.2 急性経皮毒性試験	35
4.3.3 ヒト皮膚反応試験	36
4.4 新薬物の試用試験	43
4.4.1 生物検定による塗膜溶出液の防汚性	43
4.4.2 ロータリー試験法の開発	47
4.5 今後の問題点	52

5. 新防汚剤の試作研究	53
5.1 研究の目的	53
5.2 新防汚剤の募集	53
5.2.1 募集の基準と条件	53
5.2.2 簡易塗料化試験	53
5.3 浸漬試験	54
5.3.1 供試塗料の組成	54
5.3.2 標準防汚剤	54
5.3.3 試験方法	54
5.4 実船試験	55
5.4.1 供試塗料の組成	55
5.4.2 塗装工程	55
5.4.3 試験要領	55
5.5 第1次防汚剤試験	56
5.5.1 供試防汚剤	56
5.5.2 浸漬試験	57
5.5.3 浸漬試験結果	58
5.5.4 実船試験	61
5.5.5 実船試験結果	62
5.6 第2次防汚剤試験	64
5.6.1 供試防汚剤とメーカー	64
5.6.2 浸漬試験	65
5.6.3 浸漬試験結果	66
5.6.4 実船試験	69
5.6.5 実船試験結果	70
5.6.6 第2次新規防汚剤併用試験	70
5.7 考 察	70
6. 海中材料保存研究永久国際委員会(COIPM)報告	72
7. あとがき	82

1. まえがき

1.1 研究開発目的

船舶汚損は従来フジツボ、セルプラ等海生動物付着によることが多かったが、最近これに加わるに海藻類の付着が急速に全世界的に広まり、これによる抵抗増大、速力減が無視できなくなった。

従来の亜酸化銅系防汚塗料（AF）は動物性海生付着物防止には有効だが、海藻類等植物性付着物に対しては、その生態が異なるため効果が少ない。これが防止には通常、有機防汚剤配合のAFが使用され、既に欧米では一般化されているが、公知の安全性データに乏しい。そこで、安全性の確認された動植物両面に有効なAF配合のための防汚剤を開発して、現時点の要望に応えるとするものである。

なお、AFの防汚性有効期間を2年とし、安全性の限度として、

- ① 慢性毒性のないこと
- ② 急性経口毒性 LD₅₀ 値を亜酸化銅程度（200 mg/kg）より大きいこと
- ③ 著しく皮膚に損傷を与えないこと
- ④ 著しく悪臭のないこと

とし、これを選定の目標とした。

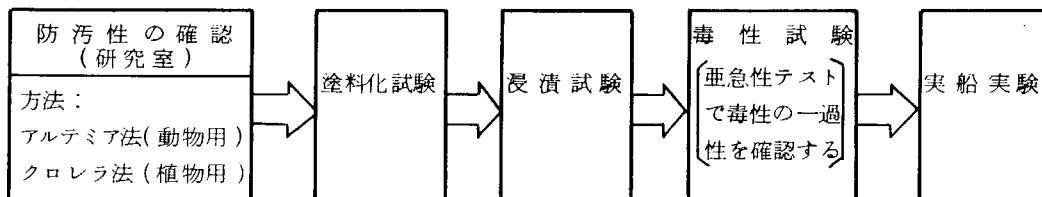
これがため、当SR141研究部会では、

- 第1分科会 (文献調査)
- 第2 " (汚損生物の基礎的研究)
- 第3 " (新防汚剤探求の研究)
- 第4 " (新防汚剤の試作研究)

の4分科会を設けて、安全性の高い長期防汚塗料の開発研究を行ったのである。なお、海外の情報を積極的に獲得するためOECDのCOIPMに参加し、数次の本委員会、国際会議に出席、資料交換など情報収集に努めた。

1.2 概要と成果

1.2.1 防汚塗料の開発手順



◎ 第1次新防汚剤の開発

新防汚剤の提出	107種	浸漬試験	毒性試験	各種データと比較検討	実船実験
防汚性の確認、塗料化試験 (S47年度)	32種	5種 [KY5 KY7 IZ1 IZ6 IZ8]	左記5種と Cu_2O を実船 に試験塗装し た。	外航船36隻につ き実船実験、この うち51年中に入 渠した28隻につ いて実験結果を評 価した。 (S50~51年度)	

◎ 第2次新防汚剤の開発

新防汚剤の提出	62種	浸漬試験	毒性試験	各種データと比較検討	実船実験
防汚性の確認、塗料化試験 (S49年度)	30種 (S49~50年度)	2種 [ダウシルS-13 トリフェニル錫 共重合体 (S50年度)]	左記2種と Cu_2O を実船 に試験塗装し た。	外航船18隻につ き実船実験中 (S51年度)	

3種 [IZ27 ノブコサイドH96 SA-1118M (S51年度)]	左記3種は Cu_2O と併用 試験
--	--

1.2.2 既存防汚剤

既に広く知られている下記9種について、防汚性（浸漬試験は下記の①、⑤、⑥、⑦、⑧、⑨）、毒性（東大医学部に委嘱、下記の①、②、③、④、⑤、⑥、⑨）を再確認した。それは、

- ① トリフェニル錫ハイドロオキサイド
- ② トリフェニル錫フルオライド
- ③ ピス（トリブチル錫）メゾージプロムサクシネット
- ④ トリブチル錫メタクリレート共重合体
- ⑤ トリブチル錫フルオライド
- ⑥ トリブチル錫スマレート
- ⑦ トリフェニル錫クロライド
- ⑧ トリフェニル錫アセテート
- ⑨ 亜酸化銅

である。

そのうち、①、⑦、⑧、⑨は国内現行の防汚剤、③、④は塗料メーカーが輸出用としているもの、②、④、⑤は欧米で通用しているものである。

（注：②～⑥の国内使用については、目下関係者間で検討されている）

1.2.3 新規防汚剤

新規防汚剤の合格品として、下記の10種を選出した。

これらは、すべてAFとしては未知のもので、第1次、第2次の2回に亘る新防汚剤公募で集まった供試品169種につき、塗料化、防汚性（浸漬試験）の各テストを行って選出したもので、毒性試験も行って安全性を確認したものである。

- ① トリフェニル錫バーサティック酸 (KY-5)
- ② トリフェニル錫ジメチルジチオカーバメート (KY-7)
- ③ ピス(トリフェニル錫)2、2ジブロムサクシネート (IZ-1)
- ④ トリフェニル錫モノクロルアセテート (IZ-6)
- ⑤ トリフェニル錫ニコチン酸 (IZ-8)
- ⑥ 2、3、5、6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン (ダウシルS-13)
- ⑦ トリフェニル錫メタクリレート共重合体
- ⑧ N-(クロロフェニル) α 、 α' ジブロモスクシンイミド (IZ-27)
- ⑨ テトラクロル イソフタロニトリル (ノブコサイドH-96)
- ⑩ 3-クロロ-4-フェニル-1、2-ジチオール-5-オン (SA-1118M)

第1次のもの5種（①～⑤）については、外航船28隻の実船実験で好結果を得た。第2次のもの5種のうち、2種（⑥～⑦）については、目下外航船18隻による実船実験中である。諸種の関係で実船実験に至らなかった3種（⑧～⑩、これらはCu₂Oと併用試験のもの）を含め将来AF配合に寄与するであろうことは確実である。

選定された防汚剤は、既存9種、新規10種の19種で多きに失するよりも感ぜられるが、今後若干淘汰されるであろうが、長期防汚塗料は数種の防汚剤の複合であろうため、すべて研究価値あるものと思われる。

1.2.4 AFの室内試験法の研究

(1) アルテミア法、クロレラ法の精度を上げることができた。共に防汚剤の室内での防汚力判定法である。

前者は対動物性、後者は対植物性付着物のもので、未知の薬品の防汚性スクリーニングに効果を認めた。

(2) ロータリー試験機の利用

AF塗膜の動的試験法で、従来の静的試験に比して、より実船的である。防汚塗膜の効力と持続性測定のための必須の試験法でCOIPM参加で得た一認識とみてよい。

今後の長期性AF研究に寄与することが大きいであろう。

1.2.5 外航船汚損の実態調査

外航船23隻について実態調査を行い、採取生物の生物学的調査と共に船底汚損と運航性能の関係について解析を行った。船側部にアオサ、アオノリ等の付着多く船速減の要因となっている。有機防汚剤の必要性が裏付けられた。

1.2.6 文献調査

AF 関係文献を各方面より収集し、文献集を作成した。集録文献の内訳は次のとおり。

① 船底塗料関係	409編
② 生物関係	740編
③ 単行本	39編
総計	1,188編

1.2.7 海外情報の獲得

船舶、海洋機器等の防食・防汚に関する唯一の国際委員会であるCOIPM（海水材料保存研究永久国際委員会）に日本造船研究協会が昭和48年4月賛助会員として入会し、毎年開かれる委員会並びに4年毎に開催される国際会議に委員を派遣して国際協力並びに海外情報の収集を行ったのである。

委員の出席した本委員会および国際会議は次のとおりである。

COIPM本委員会

第11回	1973年(S48年)	5月21～27日	フィレンツェ、伊
第12回	1974年(S49年)	5月28～30日	リンフィ、デンマーク
第13回	1975年(S50年)	5月27～30日	ブレスト、仏
第14回	1976年(S51年)	6月10～13日	ジュアン・ル・パン、仏
第15回	1977年(S52年)	5月24～27日	ボーツマス、英

COIPM国際会議

第3	1972年(S47年)	10月2～5日	ゲーザーバーグ、メリーランド、米
第4	1976年(S51年)	6月14～19日	ジュアン・ル・パン、仏

1.3 今後の課題

船側、船底の保護に関する研究目標は、時代の推移と国際的な船主側の要求によってきまるもので、止まるところを知らない。少くとも塗料メーカー側が自主的に決めすぎては、従来の防汚剤選定の場合のように世界から孤立して遂には大きな不利を招く場合すら出現する。

SR141以後にSR172第2WGが続き、AF有効期間を5カ年と目標付けられたことは、この意味において意義が大きい。

現在日本のAFは2年が研究目標であるが、船主側の評価は一般的に未だしと甚だきびしい。塗料メーカーの自信との間にギャップがある。これは船主側の評価態度の変化とこれに伴う塗料メーカー側に完成された試験法がないためである。目標が5カ年になると一層その評価法・試験法が重要になる。

SR172第2WGで『促進防汚試験』並びに『防汚剤選別基準の研究』を探りあげている。

『促進防汚試験』は研究者自身にとっても、船主側にとっても超長期AF研究のための第1閑門である。衆知を集め試験法の完成を急ぐべきであり、5カ年Life AFは新構想でありたい。5カ年のような超長期AFの場合、塗膜のラフネスなどその経時的变化による水力学的抵抗とスピードダウンとの関係は重要なよう。それらの試験法の確立ができれば、その評価に役立つであろう。

『防汚剤選別基準』としては、SR141で検討された防汚剤の安全試験（急性経口毒性試験、急性経皮毒性試験、パッチテスト）をもととして、更に防汚剤の分解性、蓄積性をチェックするため分解性試験と濃縮度試験を加えた選別基準を考え、防汚剤の安全試験の有効性を高めていきたい。

2. 文 献 調 査

2.1 目 的

防汚の研究は生物学、化学、工学にまたがる知識の総合の上に立ってはじめてその効果を發揮するものであり、欧米各国の海運、造船所、化学会社、塗料会社、大学、研究機関等で、その基礎的応用的研究が盛んに行なわれている。従ってその内容も多岐にわたり、その発表、雑誌も実にいろいろなものにまたがるので収集には多大の労力を要する。この分野の文献としては U.S Naval Institute から出版された「Marine Fouling and Its Prevention (1952年刊)」に所載のものが従来最もよくまとめられたものとされているが、内容的にはやゝ旧いものとなりつつある。

この分科会は、その後の空白を埋めることを目的として船底塗料及び海中付着生物に関する国内外の文献を収集し、内容別に整理してリストにまとめた。

2.2 成 果

2.2.1 成果の概要

収集文献の総数は 1188 編である。これらの文献を内容別に整理しカード化を行い、日本造船研究協会（東京）、日本塗料工業会西日本支部（大阪）の 2ヶ所に保存することにした。

又最終年度の昭和 52 年には文献集を編集し、本研究部会委員に配布した。

2.2.2 収集文献の項目別分類及びその内容

収集文献を項目別に分類すると表 1 のようになる。これらの各項目について傾向、内容のあらましは次のようになる。

(1) 防汚剤の溶出機構

29 編の文献を収集したが内容別に分類すると

- i) 亜酸化銅型 A_{1/2}をソルブル型とインソルブル型に分類し、この各々の防汚剤溶出機構を報告したもの
- ii) 有機錫化合物、有機鉛化合物、有機ヒ素化合物、D.D.T 等の有機化合物の溶出機構を報告したもの

が主なものであったが、これらの溶出機構を裏付けるために電子顕微鏡、マイクロアナライザー等が利用されている。

(2) 船底塗料の試験方法

55 編の文献を収集した。

従来、船底塗料の試験方法としては静的なものが主体となっていたが、最近ではより実船に近い条件をシミュレートするため、又促進の目的から動的方法への関心が高まっており、特に回転ローターを使用した各種方法が報告されている。

又筏浸海試験では生物の付着状況が季節、海域、気象条件、その他人的に管理できない各種条件で大きく異なる欠点があるので、それに代る試験方法としてクロレラ、アルテミア、グッピー、アオサ葉体、

タニシ等を用いた生物検定の研究も盛んである。

その他、電子顕微鏡、蛍光X線、X線マイクロアナライザーを用いて塗膜中の防汚剤量、防汚剤の分布を測定する方法に関する文献もいくつか収集した。

(3) 船体汚損、粗度と船速の関係

19編の文献を収集した。これらの文献の大部分は1973年以降に報告されたものである。

内容的には船体汚損と船体抵抗、及び燃料消費などの経済性との関連を述べたものが多いが、最近は船体汚損以外のミクロ的な表面粗度の船速、経済性に及ぼす影響が注目され、この対策の1つとして親水性樹脂の利用がクローズアップされている。

(4) 船底塗料の配合、組成

246編を収集したが、その内72編は専門雑誌からの文献で残り174編は特許関係である。

報文では長期防汚・防藻を指向して有機錫、有機鉛を防汚剤としたものが多い。

特許では、国内134編で最も多く、外国特許は40編であった。内容は有機錫（主としてアルキル錫）銅、キレート、アリニン、クリシン、トリアジン、イミダツール、アミン、ピペラジン、イオウ系等新規防汚剤に関するものが主体であるが、エラストマー、有機錫ポリマー等ビヒクルに関するものもみられた。

(5) 船底塗料の安全性

27編の文献を収集したが、その大半は有機錫化合物を中心とした安全性試験に関するものである。

これらの各種安全性試験結果を要約すると

- i) 有機錫化合物特にフェニル錫化合物は分解も容易で慢性毒性、発ガン性に関する危険度が非常に低く、環境を汚染することがない。
- ii) プチル錫よりもフェニル錫の方が安全性が高い。
- iii) 但し粘膜、目に対する刺激があるのでその防護策は必要である。又安全性を評価する試験方法、防護法に関する文献もいくつか収集した。

(6) 生物関係

740編の文献を収集した。

特に注目されるのは米国海軍、大学、研究機関で進められている海藻、フジツボの付着機構を生化学的な面からアプローチし終局的には生物付着防止を達成しようとする試みである。高度の分析技術を駆使して、接着物質（セメント物質）の概要が明らかになりつつある。

表 1

1. 船底塗料関係	409 編
1. 1 防汚剤の溶出機構	29 編
1. 2 船底塗料の試験方法	55 編
1. 3 船体の汚損と粗度の関係	19 編
1. 4 船底塗料の配合、組成	246 編
1. 5 船底塗料の安全衛生	27 編
1. 6 その他	33 編
2. 生物関係	740 編
2. 1 生物付着の実態	138 編
2. 2 船底被害	150 編
2. 3 汚損被害	88 編
2. 4 汚損生物各郡	292 編
2. 5 穿孔動物	72 編
3. 单行物	39 編
総計	1188 編

3. 汚損生物の基礎的研究

3.1 研究の目的

本研究は船底防汚の研究に必要な海中汚損生物の実態とその生理、生態について明らかにしようとするもので、次の3つのテーマに分かれる。

- 1) 汚損生物の分類、分布、季節消長に関する研究
- 2) 汚損生物の発生、着生、生理に関する研究
- 3) 汚損の実態に関する研究

わが国は四面を海に囲まれ、しかも南北に長く太平洋と日本海にはさまれて位置するため、海域によって汚損生物の種類、着生時期、成長などが異なる。また、最近の水質汚染と外国からの移入生物によって汚損生物相にかなりの変化が見られる。しかしながら、近年、その実態について全国的な規模による調査結果はない。そこで本研究の第1テーマとして全国各地の港湾における汚損生物の実態を調査することとした。

また、わが国の港湾に出現する汚損生物は100種を越えるとされ、これらの生物についてその生理、生態を知ることは防汚研究の面からも極めて重要であるが、今日までフジツボ、コケムシ類を除いてはまとまったものがない。本研究の第2テーマは各種汚損生物のうちから代表的なものを選んで飼育または培養を行ない防汚研究に役立てようとするものである。

さらに、第3テーマでは現在就航中の内航船、外航船を調査し、航路や寄港地による汚損の実態を明らかにしようとするものである。

3.2 研究結果の概要

研究結果の詳細については各年度末に発行された報告書に記載されているので、本報告ではその概要または主なデータを抄録する。

3.2.1 汚損生物の分類、分布、季節消長に関する研究

(1) 研究経過

全国各地の港湾の中から24か所をえらび、透明アクリル板による浸漬をスタートしたが、途中で試験板の流出、試験用後の破損事故、依頼先担当者の転出などもあって、実質的には昭和47、48年度19港湾、昭和49年度11港湾、昭和50年度は8港湾について調査を行なった。

表3.1 年度別生物採取港湾

年 度	港 湾 名	港湾数
47	女川、追浜、油壺、折戸、蒲郡、賢島、串本、相生、宇野、宮島、坂出、三瓶、古仁屋、長崎、下関、舞鶴、能登、佐渡、男鹿	19
48	同 上	19
49	女川、油壺、賢島、相生、宇野、宮島、古仁屋、長崎、下関、能登、男鹿	11
50	追浜、油壺、清水、鳥羽、相生、宮島、長崎、舞鶴	8

(2) 研究結果概要

1) スライム

スライムの発達は各地点、各水深で大差なく、季節による影響もとくに差がない。バクテリア・硅藻等の繁殖と水温の関係から考えると夏期においていちぢるしくなるように予測されているが、スライムはその性質上無限に増大し得るものでなく、一定の厚さ以上になり得ないものであり、その付着量よりもむしろその形成速度が重視されるべきであり、今後の課題として浸漬期間も週単位に短縮して調査することが必要である。

2) 海藻類

海藻類の着生は全国でみられ、ことにアオノリを中心とする緑藻が極めて重要である。しかもその出現は従来信じられていたような秋冬に限らず年間四季を通じて見られることが注目される。

O E C D の耐毒試験で最も耐性のつよいものとしてスライムとヒビミドロ、次にアオノリがあげられているが、アオノリはもちろん今後ヒビミドロ、シオミドロを用いる防汚試験の開発も必要である。

3) 腔腸動物類

ヒドロ虫類は夏から秋にかけて多く付着し、冬および春には少ない。いずれもクモの巣状に付着根をのばし、その各所から小形の枝状群体を起成するもので、それ自体の汚損量は大したことはないが、これが以降の生物付着を左右すると考えられるので軽視できない。ヒドロ虫のなかでヒメエダウミヒドラは最も分布が広く、冬期冷水期にも着生する。

4) 環形動物類

カサネカンザシは本州中央部以南に多く、エゾカサネカンザシは以北に多い。最近、浜松、東京湾で新種も確認されている。

カサネカンザシ類は内湾性のつよい港湾や水質汚濁のつよい港湾に着生するが、特に長崎港、佐世保港では以前から極めて多量に発生することが知られている。この類は冬期には出現しないが、春期水温の上昇とともに早く出現するので多くの生物の着生を促進する作用があり、分布も広いので、今後新しい問題を提供すると予測される。

5) 触手動物(コケムシ)類

コケムシ類は極めて多くの種が着生するが、その量は余り大きくなない。コケムシ類のうち、枝状群体をつくるナギサコケムシ、フサコケムシとホソフサコケムシおよび扁平円盤状群体をつくるチゴケムシ、コブコケムシなどが全国的に分布する。これらは冬期にも小量ながら着生する。

6) 節足動物(フジツボ)類

フジツボ類で特徴的なことはサラサフジツボが後退し、タテジマフジツボがこれに代って広く分布していることと移入種のヨーロッパフジツボとアメリカフジツボが分布を拡大し、各地の港湾に定着したことである。

従来全国に分布していたサラサフジツボは著しく後退し、代ってタテジマフジツボが勢力をひろげ全国に分布し、その付着層も 0 ~ 3 m を含む広範囲にわたっている。シロスフジツボの付着層は浅くサンカクフジツボのそれは 3 m 以深にもひろがる。

外来種のヨーロッパフジツボとアメリカフジツボは分布の広がりが著しく、特にヨーロッパフジツ

ボは昭和47年夏の浸漬板で女川にも出現し、その北限が女川にまで達していることが確認された。

タテジマフジツボを中心とするフジツボ類はほとんど周年にわたって付着するが、最も著しいのは4～10月である。

7) 原索動物(ホヤ)類

ホヤ類は特に変化がない。浸漬板上に多く出現するものは群体性のネンエキボヤであり5～8月によくつく。単体性のホヤは各地において散発的に出現し冬期にも着生する。

8) 季節消長

付着重量では6～10月の4か月が最も大きく、10月を過ぎると急激に低下する。深度別では0m層よりも3m層が大きい。これは3m層にフジツボ類、カンザシ類など石灰質殻をもつものが多く出現するためである。

出現種数では6～8月、10～11月、3～4月にピークがある。これは12月～3月の冬期は明らかに少ないが、3月に入ると増加し、5月に入ると著しく増加をはじめ6～8月でピークに達し、その後やゝ減じて10～11月に藻類の付着がはじまってピークとなる。このことは早春、夏、秋に多くの付着生物の繁殖着生が行なわれることを示している。

9) 主な研究データ

- 全国19港湾における出現生物種と分布(表3.2)
- 8港湾における出現生物種(表3.3)
- 主要生物の分布と年次変化
 - 緑藻類およびフサコケムシ(図3.1)
 - エダウミコップおよびベニクダウミヒドロ(図3.2)
 - カンザシ類とネンエキボヤ(図3.3)
 - ヨーロッパフジツボとアメリカフジツボ(図3.4)
- 全国19港湾における1か月付着重量の地点別比較(表3.4)
- " " " 月別比較(表3.5)
- 各地点出現種数の月変化(表3.6、図3.5)

表 3.2 全国 19 港湾における出現在生物種と分布

(○) 1972~1973. 8 (●) 1973. 9 ~ 1974. 5)

記号	①	E	F	H	I	K	L	M	N	O	P	Q	S	U	V	W	X	Y	Z
地名	地點	点	女	追	油	折	蒲	賢	串	相	字	本	島	島	島	島	島	島	島
種名	種名	記号	地名	点	女	追	油	折	蒲	賢	串	相	字	本	島	島	島	島	島
フタエサザミ	川浜	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ベニクダウミヒドラー		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ヤセエダウミヒドラー		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
フサエダウミヒドラー		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
フサコノブガヤ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ヒメウミコップ		○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
エダウミコップ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
フサウミコップ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
エダフトオベリア		○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ヒラタオベリア		●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
タテシマイギンチャク		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ヒメエダウミヒドラー		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
カシンザシ類		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ウズマキゴカイ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
環境動物																			
フサコケムシ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ナギサコケムシ		●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ホリフサコケムシ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
チゴケムシ		●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
モシングチコケムシ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
トゲヒラコケムシ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ヒラハコケムシ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
コブコケムシ		●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
キタアミコケムシ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
アミメヒダコケムシ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
シロアミコケムシ		●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ヒメコケムシ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
テングコケムシ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
コブヒラコケムシ		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
アナヒラコケムシ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ミカドコケムシ		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
アカフサコケムシ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ウスコケムシ		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
原索動物																			
藻類																			
其他																			

表 3.3 8 港湾における出現生物種

種名		地點						地點						地點					
原海	エタツリガネムシ クダエダカイメン ナミイシカイメン		ABC	AB	BCD	AB	BCD		追浜	油壺	清水	鳥羽	相生	宮島	長崎	舞鶴			
腔	フタエキザミ ベニクダウミヒドラ ヤセエダウミヒドラ フサエダウミヒドラ ヒメエダウミヒドラ フサユップガヤ ヒメウミユップ エダウミユップ フサウミユップ エダフトオベリヤ ヒラタオベリヤ タテジマイソギン	BC			BD	AB	BCD		CD	CD	CD	鳥羽	相生	宮島	長崎	舞鶴			
腸	B	CD		D	C	BC	CD		CD	CD	CD	CD	CD	CD	CD	BCD			
動	CD	BC	C	BC	CD	CD	CD		A-D	A-D	A-D	鳥羽	相生	宮島	長崎	舞鶴			
物	CD	BD	C	BD	CD	CD	CD		C	CD	CD	CD	CD	CD	CD	BCD			
環	B	BC	A	B	BC	C	B-D		BD	BD	BD	鳥羽	相生	宮島	長崎	舞鶴			
形	A-D	A-D	A-C	A-C	A-D	A-D	A-D		B-C	B-D	B-D	鳥羽	相生	宮島	長崎	舞鶴			
												鳥羽	相生	宮島	長崎	舞鶴			
触	ヒラハユケムシ トゲヒラユケムシ アミメヒダユケムシ シロアミユケムシ アサユケムシ ナギサユケムシ ホソフサユケムシ チゴケムシ モングチユケムシ ユブヒラコケムシ ユブコケムシ	CD	CD	CD	CD	CD	CD		CD	CD	CD	端脚類	端脚類	端脚類	端脚類	BCD			
手	B	BD	BD	BD	BD	BD	BD		CD	CD	CD	藻類	藻類	藻類	藻類	BCD			
動	A-D	A-D	A-D	A-D	A-D	A-D	A-D		A-D	A-D	A-D	アオノリ類	アオノリ類	アオノリ類	アオノリ類	BCD			
物	A-D	A-D	A-D	A-D	A-D	A-D	A-D		A-D	A-D	A-D	アオサ類	アオサ類	アオサ類	アオサ類	BCD			
												ミドロ類	ミドロ類	ミドロ類	ミドロ類	BCD			

A(1974.6~12) B(1975.1~6) C(1975.7~12) D(1976.1~6)

種名		地點						地點						地點					
軟体	ムラサキイガイ ヒベリイガイモドキ その他		CD	CD	CD	CD	CD		CD										
節	タテジマフジツボ サラサフジツボ	A-D	A-D	A-D	A-D	A-D	A-D		CD										
足	シロスジフジツボ サンカクフジツボ								A-D										
動	アカフジツボ									CD									
物	アメリカフジツボ ヨーロッパフジツボ								A-D										
原	シロボヤ ユウレイボヤ ミダレキクイタボヤ								A-D										
索	アカイタボヤ シロイタボヤ								A-D	CD									
動	アラレボヤ ネンエキボヤ								CD										
物									B-D	CD	CD	CD	CD	CD	CD	A-D			

緑藻類およびフサコケムシ

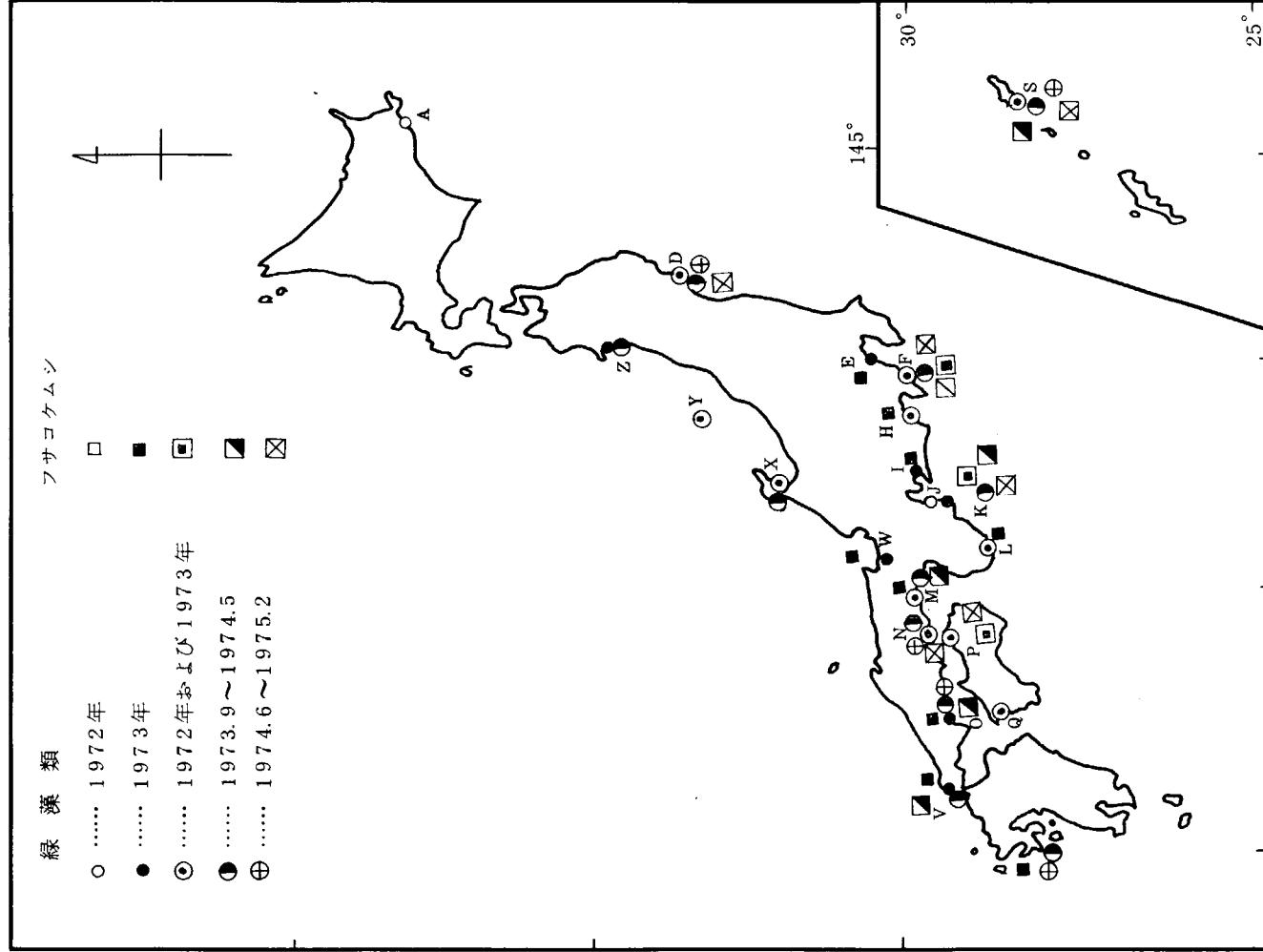


図 3.1 主要生物の分布と年次変化

エダウミコップおよびベニクダウミヒドラー

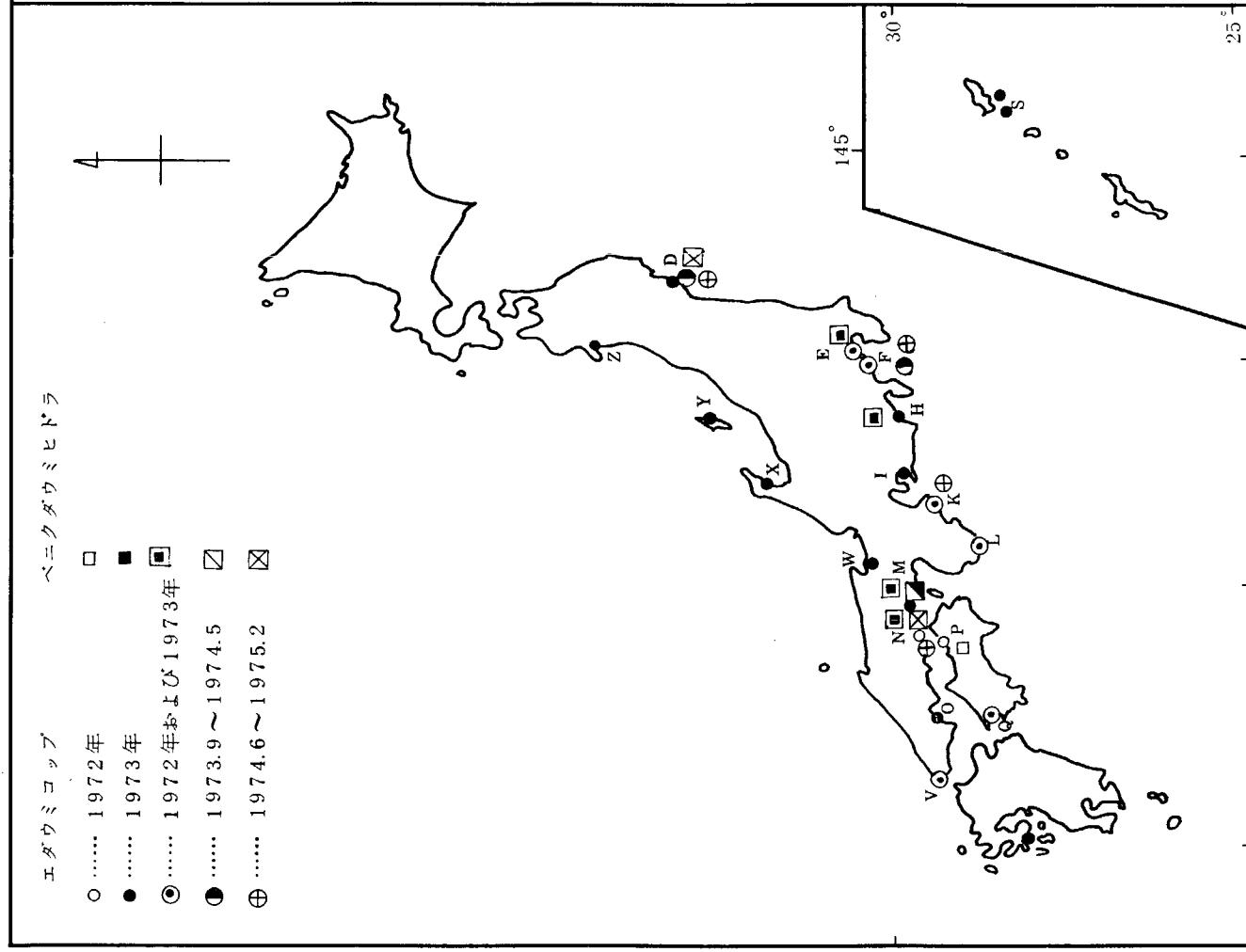
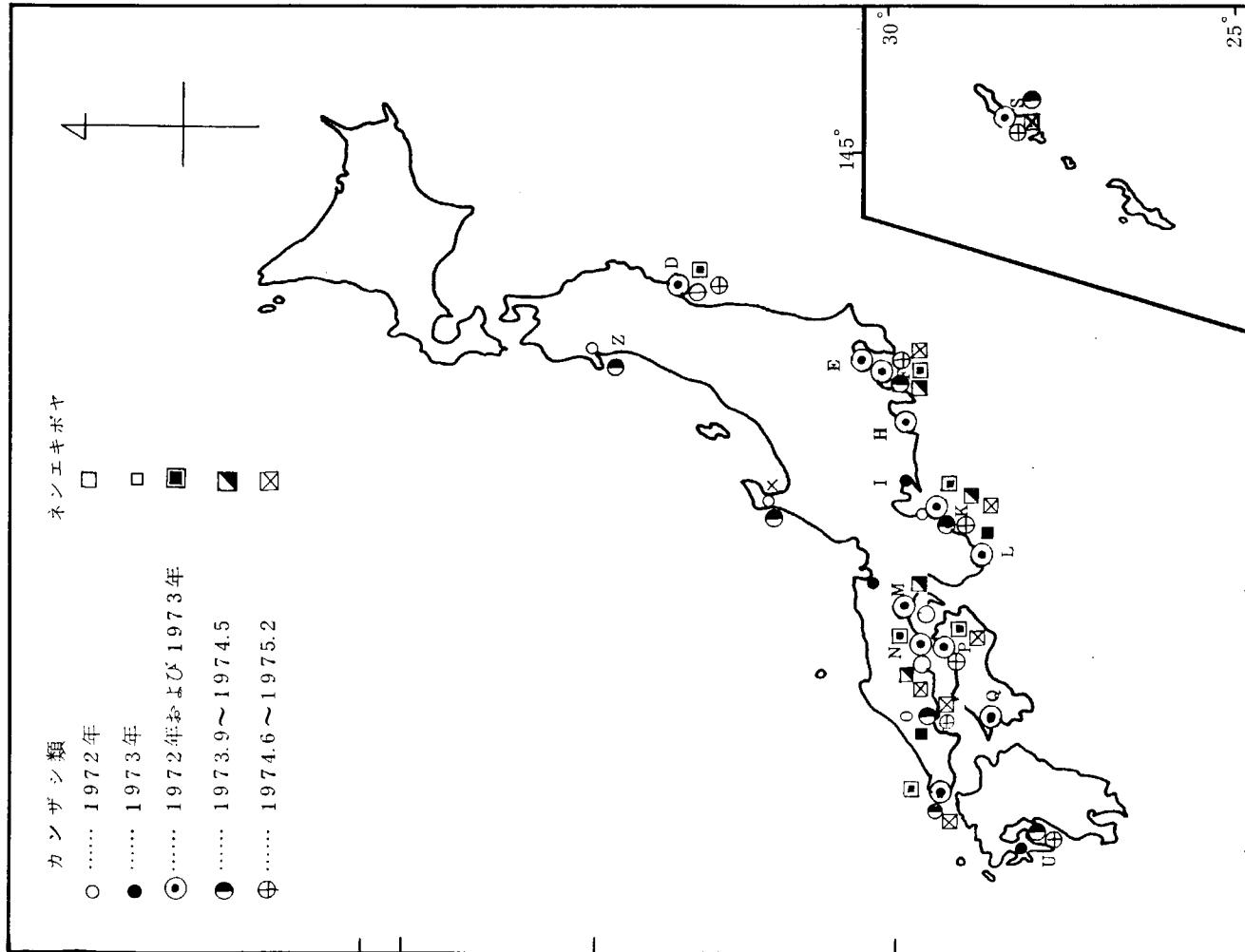


図 3.2 主要生物の分布と年次変化

カシザシ類とネンエキボヤ



- 15 -

ヨーロッパフジツボとアメリカフジツボ

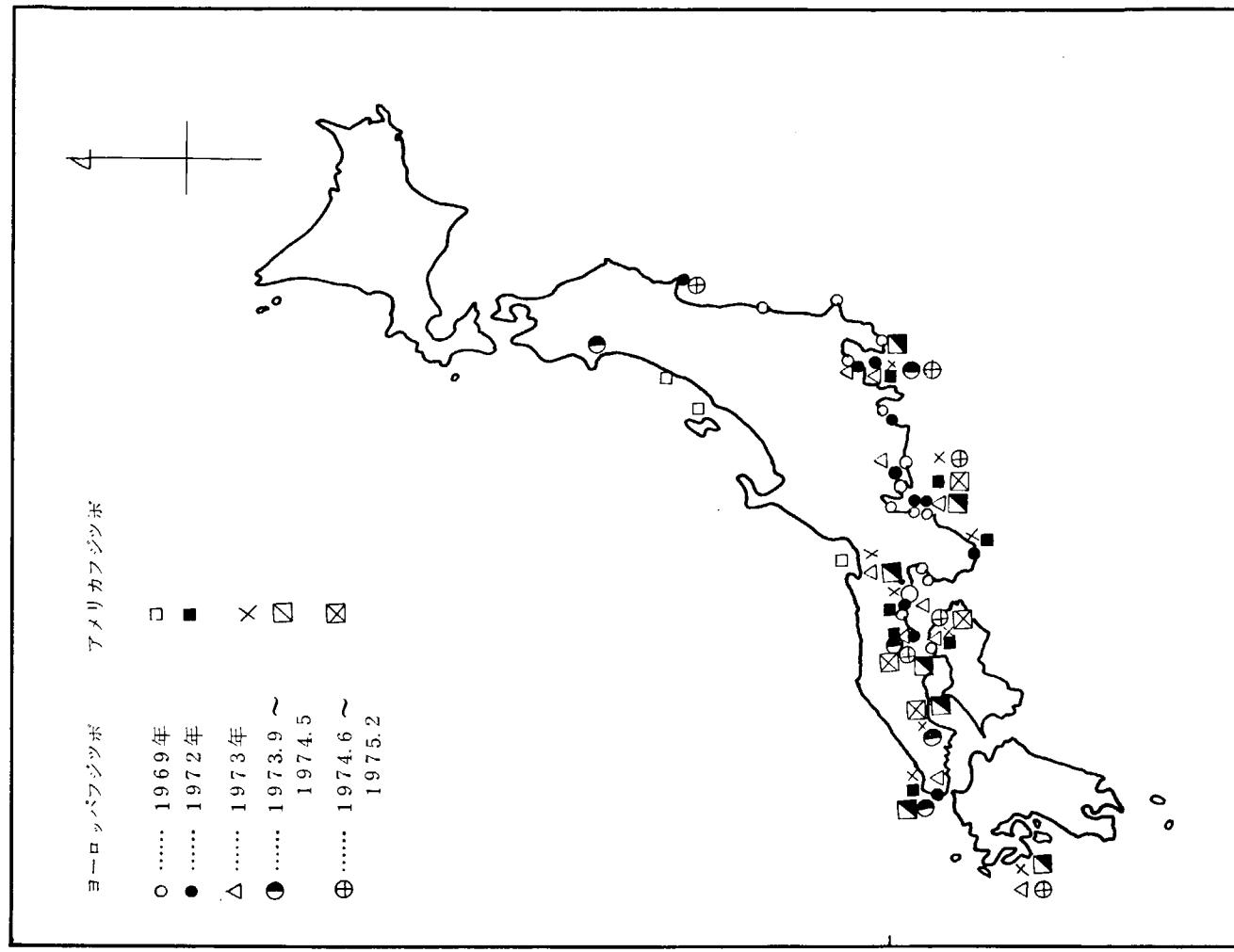


図 3.3 主要生物の分布と年次変化

図 3.4 主要生物の分布と年次変化

表 3.4 全国 19 港湾における 1か月付着重量の地点別比較

(47年10月～48年9月、上ワク0m、下ワク3m)

重 量 (g) 表裏別	地 点	女	川	追	浜	油	壺	折	戸	蒲	郡	賢	島	串	本	相	生	宇	野	宮	島	坂	出	三	瓶	古仁屋	長	崎	下	関	舞	鶴	能	登	佐	渡	男	鹿	表裏									
		裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏	裏										
0～5.8.5	11	10	8	9	8	8	7	7	5	6	11	11	7	8	10	9	7	7	3	3	6	5	7	6	12	12	1	1	8	8	8	8	8	9	9	9												
5.8.5～15.1.2	1	1							3	2	2	1	1	1	2	2						1	1																									
15.1.2～29.1.8		1																																														
29.1.8～53.1.0			1																																													
53.1.0～90.0.0																																																
90.0.0～158.4.9																																																

0～5.8.5	9	9	9	9	9	9	9	9	9	6	6	9	9	8	8	8	7	8	8	6	6	6	7	7	8	12	12	4	4	9	9	8	9	9	8	8												
5.8.5～15.1.2	1	1								1	2	2	3	2	2			1																														
15.1.2～29.1.8										1	1																																					
29.1.8～53.1.0																																																
53.1.0～90.0.0																																																
90.0.0～158.4.9																																																

注) 表中の数字は月数を示す。

表 3.5 全国 19 港湾における 1か月間付着重量の月別比較

(47年10月～48年9月、上ワク 0m、下ワク 3m)

重量 (kg) log (x+10)	表裏別	月		9～10月		10～11月		11～12月		12～1月		1～2月		2～3月		3～4月		4～5月		5～6月		6～7月		7～8月		8～9月		
		表	裏	表	裏	表	裏	表	裏	表	裏	表	裏	表	裏	表	裏	表	裏	表	裏	表	裏	表	裏	表	裏	
1～1.20	0～5.85	16	16	15	15	15	15	14	16	16	17	17	17	13	13	10	11	10	10	9	9	8	8	4	3	3	6	6
1.20～1.40	5.85～15.12	2	2					1						1	1	2	1	1	1	1	1	1	4	3	3	2	1	
1.40～1.60	15.12～29.81																											
1.60～1.80	29.81～53.10																											
1.80～2.00	53.10～90.00																											
2.00～2.20	90.00～158.49																											
2.20～2.40	158.49～251.20																											
1～1.20	0～5.85	15	16	18	18	16	16	16	16	18	18	18	18	13	13	12	12	10	10	10	10	6	7	5	4	5	6	
1.20～1.40	5.85～15.12	1							1	1								1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	
1.40～1.60	15.12～29.81	2	1																				2	1	1	1	1	
1.60～1.80	29.81～53.10																											
1.80～2.00	53.10～90.00																											
2.00～2.20	90.00～158.49																											

注) 表中の数字は累積点数を示す。

表3.6 各地点出現数の月変化(47年10月～48年9月, 19港湾)

(数字は地点数、カッコ内は累積百分率)

m 種 類	12	1(100)								1(100)		
	11											
	10											
	9											
	8											
	7	1(94)	1(100)									
	6	4(89)										
	5	2(67)	55(93)	1(100)								
	4	2(56)										
	3	4(44)	3(60)	2(93)	2(93)	3(88)	1(88)	5(71)	1(36)			
m 種 類	2	3(22)	4(40)	8(80)	6(80)	8(69)	6(82)	3(36)	1(42)	3(27)	1(9)	1(10)
	1	1(6)	2(13)	4(27)	6(40)	3(19)	8(47)	2(14)	4(33)			
	16											
	15											
	14											
	13	2(100)										
	12		1(94)									
	11		1(89)									
	10	1(89)										
	9	3(83)										
m 種 類	8	4(67)										
	7	1(44)	1(83)									
	6	1(39)	4(78)	1(100)								
	5	2(33)	2(56)	2(94)	1(88)							
	4	1(22)	4(44)	1(81)	1(82)	4(94)	2(78)	2(50)	3(69)	1(45)		
	3	1(22)	4(75)	2(76)	2(72)	3(67)						
	2	1(17)	3(17)	4(50)	4(65)	2(61)	2(50)	3(36)	3(46)	3(27)	1(10)	
	1	2(11)		4(25)	7(41)	9(50)	7(39)	2(14)	3(23)			
	9-10	10-11	11-12	12-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9

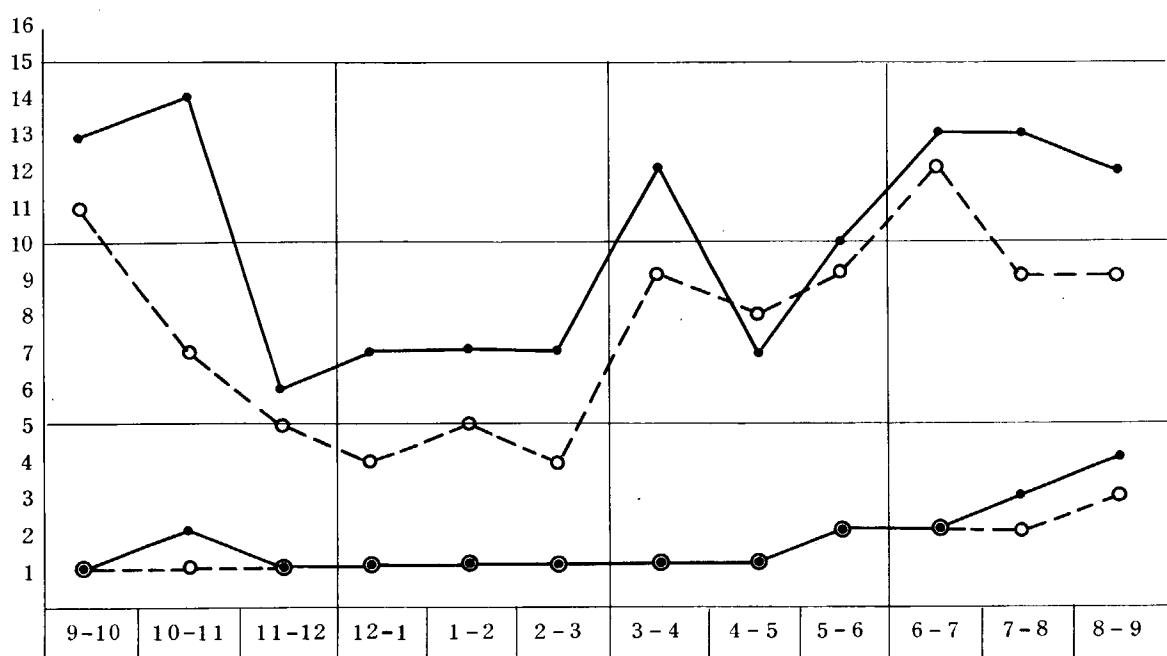


図3.5 出現種数の月変化(最大および最小)

3.2.2 汚損生物の発生、着生、生理に関する研究

(1) 研究経過

スライムの発達過程を顕微鏡を用いて観察を行なった。また、5か年にわたって、各種のシブリス、アルテミアの飼育研究とクロレラ、アオサ、アオノリ、ヒビミドロなどの培養方法について研究し、防汚剤の薬物効果の検定に役立てることができた。

(2) 研究結果概要

1) スライムの発達

汚損の第一段階におけるスライムとこれに出現する汚損生物の顕微鏡観察を行なった。これについては季節や試験板による差があると考えられ、今後さらに研究されるべきである。要点は次の通り。

- a バクテリアスライムは海中浸漬約3時間後に顕微鏡下で染色観察可能な程度に発達する。水温18℃前後で指でふれて粘液状のスライムの存在が確認されるのは2～3日目である。
- b 潘過流水水槽では5日目ごろから硅藻が確認されるが、海中浸漬では3日目ごろから出現し、同時に浮泥の着生が見られる。
- c 硅藻は単体性の *Nitzchia*, *Navicula*が多いが、紐状群体をつくる *Stephanopyxis*, *Melosira*などが続いて現われる。
- d これにつづいて原生動物のツリガネムシ *Zoothamnion* があらわれ、あるいは緑藻胞子の着生がおこる。
- e ヒビミドロ、シオミドロなどが着生し糸状にのびる。
- f ヒドロ虫の走根がのび、しばしば網目状となる。

2) アルテミアの飼育の研究

薬物効果判定材料としてアルテミアを用いる方法の精度を高めるためにその飼育方法を工夫し、種々の試みを行なった結果を比較した。第一に使用海水について検討を行なったが、次に記すように自净海水が最もよい結果を得た。

海 水 种 别	3日後死亡率	検査誤差
人工海水(調合)	3%	5%
人工海水(市販品溶解)	6	7
清水天然海水	5	7
人工海水50%+清水天然海水50%	2	5
自净海水	0	2
自净海水50%+人工海水50%	0	3
自净海水50%+清水天然海水50%	1	3

また孵化後の日数についての検定誤差は次の通りである。

孵化後日数	検定誤差
1	5～7%
2	0～3
3	5～10
4	3～5
5	7～10

以上の結果から従来行なって来た通り、自浄海水を用いて、孵化後2日目の試料を材料とすることの有利性が明らかになった。

3) クロレラの培養法の改良

クロレラについては従来時として雑菌の侵入あるいは未知の原因によって各細胞が集合あるいは結合して小塊をつくり、培養瓶底に沈殿するということが起った。これについては数十年来クロレラ実験を続けている東京大学応用微生物研究所主任教授長谷栄二氏の協力を得て研究を行なった結果、使用株であるクロレラ・エソブリティスの培養に伴う自然老化乃至生理活性低下によることが明らかとなり、これを除去する最も簡単な方法としては寒天培養による株の交換更新が最もよいとの結論に達した。このため、4～6か月ごとにこれを更新することにより、従来のようなバラツキを消去することが出来た。またこれの稀釀度を低め、十分の栄養を供給することによって、誤差を低下することも成功した。

4) アオサ、アオノリの培養

アオノリの葉片試験についてはすでに報告したように培養液中で十分成長することが確かめられているので、もっと葉体が広く材料採取の簡単なアオサとくに細胞が一層にならんでいるヒトエグサについて同様の培養を試み良好な結果を得た。葉片の拡大速度も適当であり、染色による検定もむしろ簡単であるので、緑藻としてはヒトエグサの使用は今後実用性が高いものと思われる。但し、前にも記したように、年間を通じての使用に難点があり、量的表示が困難である点は本質上如何ともする事が出来ない。

5) ヒビミドロの培養

アオサ、アオノリが面積を中心とする検定法であるため量的表示に困難が高いという点を改良するために、細胞が一列にならぶヒビミドロを培養して検定に供することを工夫した。その結果培養液を適当に改良することにより可なりその伸長を促進し得たし、最初の材料を一定細胞数にすることにより、細胞増殖を量的表示法に移すことが出来るようになった。但し、これには検定日数がややびる傾向がある。問題はやはり同年隨時使用することに難点があり、その完全解決にはいたらなかった。

6) 海藻胞子の培養

アオサ、アオノリの胞子は月令によってその放出がコントロールされるという難点が伴うが、海藻着生防止の立場からは極めて合理的でもあり、実用性が高いと思われるので宮内氏の方法を再三にわ

たり追試した。ただ、胞子が微小であり、また着生が瞬時に完了するので、着生防止の決定までは進み得ず、まだ十分実用化に成功していないのは残念である。

7) シブリスの飼育

シブリスを用いる検定は上記胞子法と同じく実情によく合致した方法として依然信奉者が多いが、その飼育には可なりの専門的知識と綿密な注意が必要である。シブリスの餌の培養からはじめて、その濃度による歩留り低下防止法には成功したが、どうしても同一生理状況のものを多量に必要とする検定法の趣旨からはどうも完全ではない。事実その結果のバラツキが不安定であって、それを十分克服し得る段階には達していない。

3.2.3 汚損の実態に関する研究

(1) 研究経過

就航中の船舶について航路や寄港地による汚損実態を明らかにするため、内航船および外航船について調査した。

内航船では宇高連絡船および青函連絡船について昭和47年度3隻、昭和48年度2隻、昭和51年度2隻を調査した。外航船については、昭和47、48年度において対象船9隻をえらび、水線際に1m²の防汚塗料の塗り残し部分を設けて付着生物の調査を行なったが、諸事情により生物採取のできたものは4隻に止まった。そこで昭和49、50年度において新たに27隻の対象船をえらび、うち23隻について調査することができた。

採取生物について生物学的調査を行なうとともに船底汚損と運航性能の関係について解析した。

(2) 研究結果概要

1) 内航船の調査結果

宇高連絡船および青函連絡船に出現した生物種は次表の通りである。

表3-7 連絡船の出現生物種

連絡船	出現生物種
宇高連絡船	タテジマフジツボ、ヨーロッパフジツボ、アメリカフジツボ、サンカクフジツボ、ドロフジツボ、アカフジツボ、オオアカフジツボ、ムラサキイガイ、マガギ、コブヒラコケムシ、ヒラハコケムシ、チゴケムシ、ホソクサコケムシ、アカガヤ、ヒメウミコップ、ベニクダヒドラ、エダウミヒドラ、カサネカンザシ、ボウアオノリ、スジアオノリ、シオミドロ、ヒビミドロ
青函連絡船	タテジマフジツボ、ヨーロッパフジツボ、アカフジツボ、オオアカフジツボ、シロスフジツボ、チンマフジツボ、ムラサキイガイ、コブヒラコケムシ、ヒラハコケムシ、チビオフクロコケムシ、ベニクダヒドラ、エダウミヒドラ、カサネカンザシ、ボウアオノリ、スジアオノリ、ヒラアオノリ、ハバノリ、マコンブ、シオミドロ、ヒビミドロ

連絡船の調査で共通していることは水線部の緑藻の付着でボウアオノリ、スジアオノリが主体である。異なった点では青函連絡船にハバノリ、マコンブの着生が見られた。また、昭和51年度の調査では両連絡船ともヒラコケムシの着生で、この種のコケムシは近年北海道、東北地方を中心に異常繁殖し、コンブの害虫として問題になっており、船底汚損の面でも今後問題となることが考えられる。

2) 外航船の実態調査結果

外航船23隻の汚損実態調査と、各船の試運転成績、入出港直後の吃水線、船速および燃料消費量の調査データから解析を行なった。解析結果の要点は次の通りである。（表3.8）

- a 燃料消費量の増加率は平均12%（最大30%）を示し、コンテナ船、貨物船の増加率が大きい。
- b 速力低下率は平均9%の値を示し、貨物船の影響が大きい。
- c 船底汚損の程度はコンテナ船が最小（汚損度平均1.5）でタンカー、貨物船は平均汚損度3であった。汚損度3での速力低下率は約9%、燃料消費量増加率は約12%である

また、外航船から採取した付着生物について同定と分類を行なった。しかし、航路による付着生物種の推定は本実船調査からは難しく、計画を新たにたてて行なう必要がある。

3.3 研究成果

5か年にわたって行なわれた本研究から次の成果が得られた。

- 1) 全国各地港湾に出現する汚損生物についてその種類と分布状態を明らかにすることができた。特に外来種のヨーロッパフジツボおよびアメリカフジツボの分布の広がりについても知ることができた。
- 2) 各地港湾における汚損生物の季節変動に関する貴重なデータが得られた。
- 3) スライムの着生と成長過程を明らかにした。
- 4) アルテミア飼育法、クロレラ培養法およびアオサ・アオノリ培養法を確立し、防汚剤の薬物効果の検定にも役立てることができた。
- 5) 内航船、外航船の汚損実態と船底汚損の運動性能に及ぼす影響について明らかにすることができた。

3.4 今後の問題点

5か年にわたる研究によって防汚研究に有用な多くの基礎資料が得られ、また生物飼育法、培養法も確立された。しかし、同時に汚損生物の分布も年々変化していることが立証され、今後も変化して行くであろうことを示唆している。

したがって、本研究は一定の期間に止まらず今後も国家的事業として引き続き行なわれるべきである。

表3.8 外航船調査結果一覧（宮嶋氏資料より簡略化）

品名	主機	調査時までの船令	調査期間	速力低	燃料増	汚損程度				主要付着生物
				下率%	加率%	水線	船側	船底	平均	
TADOTSU	D	1.10	21	10.6	2.5	1.5	3.0	1.5	2.0	アオサ・コケ虫
龍光	D									
天光	D									
月光	D	7.	15	9.8	-5.1	3.0	3.5		3.4	アオサ・フジツボ・コケ虫・セルプラ
ジャパンカラニサンス	T	3.10	22	6.1	2.8	1.5	2.5	2.0	2.2	アオノリ・フジツボ・コケ虫・エボシ貝
ワールドエンパイア	T	1.10	22	9.8	11.2	2.5	4.0		3.3	アオノリ
大島	T	3.	21	10.3	12.3	1.5	3.0		2.5	アオノリ・フジツボ
沖の島	T	4.	18	14.6	-4.9					アオサ・セルプラ
東邦	D		13			1.5	3.0	1.5	2.0	アオノリ・フジツボ
紀邦	T	6.	12	16.7	-4.4	1.0	2.5	2.0	2.0	アオサ・フジツボ・コケ虫・セルプラ
玲水	D	6.		4.9	5.3					
富士山	D	8.	13	5.2	5.3	1.7	3.0	2.0	2.8	アオサ・フジツボ
君幡	D	6.	10	12.4	34.9	2.0	2.5	2.0	2.2	
鋼和	D	1.3	15	2.4	4.0	2.0	3.5	2.0	2.8	アオノリ・フジツボ
新居浜	D	3.	12	15.4	16.7	1.5	3.5		2.5	
だあういん	D	8.	10	8.0	15.4	4.5	3.5	2.0	3.5	シオミドロ・ヒビミドロ・フジツボエボシ貝
新龍	D	3.	15	11.6	23.1	3.0	3.0	3.0	3.0	アオサ・フジツボ
箱崎	D			12.9	-8.6					
北野	T	2.3	14	-1.5	16.3	1.0	2.0	1.5	1.5	アオノリ
えるべ	D	2.5	14	0.1	7.7	2.0	1.5	1.0	1.5	アオサ
バンフィックアロー	D	1.0	12	2.8	34.6	1.0	3.5		2.8	アオサ・アオノリ
クインウェイブリッジ	D		12	3.0	35.5	1.5	2.5	1.5	2.0	アオサ
佐渡春	D	4.5	12	14.2	44.2	1.5	3.5	4.0	4.0	
雄昭	D									
うえーるず	D	4.	12	-0.2	-1.5	4.0	3.0	1.0	3.3	アオサ
泉山	D	4.	12	7.5	10.8	1.5	2.5	2.0	2.2	アオサ・フジツボ・コケ虫・セルプラ
第5ブリジストン	D	4.	14	28.0	21.3	1.2	2.0	1.2	1.6	アオサ・フジツボ

4. 新防汚剤探求の研究

4.1 要 約

4.1.1 生物検定法の研究

既知の防汚剤についてアルテミア法、クロレラ法を適用して有効であることが判明した。アルテミア法では24時間、クロレラ法では6日間で防汚性が判明する。またアオノリについても実験を行ない、クロレラ法と結果が一致することを認めた。

実験の結果、動物であるアルテミアと植物であるクロレラ、アオノリとは必ずしも一致しない。これは防汚剤に少くとも動物と植物に対する反応の差、すなわち、選択性があることを示している。

この実験結果を利用して農薬メーカーから新たに募集した70種類の防汚剤の防汚力を測定した。その結果、防汚剤の溶解方法によって効果の異なるものがいくつかあり、塗料化した場合の効果判定に考慮を要することが判った。

生物検定法の精度向上のためにアルテミア法については自浄海水を用いて飼育したアルテミア・マリナを使って致死率で誤差±3%以内に、また、クロレラ法については培養温度、照射量、通気量の条件を調節して増殖の体積換算値において±5%以内の精度が確認できた。

4.1.2 各種防汚剤の安全性試験

農薬メーカーから2回にわたって約170種類の防汚剤の提供を受け、このうち防汚性のあるもの10種類について安全性を検討した。なお、既知の防汚剤6種特についても安全性のテストを行なった。

安全性のテストは、(1)急性経口毒性(LD_{50})、(2)急性経皮毒性(体重、皮膚の肉眼的所見と病理組織所見)、(3)パッヂテスト(アレルギー性テスト)の3つである。

急性経口毒性とパッヂテストは防汚剤で、急性経皮毒性は防汚剤を10%、20%ふくむビニル系および塩化ゴム系塗料について行った。試験の結果、防汚剤によって若干差はあるが、総体に(1)急性経口毒性はあまり強いものではない。(2)体重はいづれも極めて初期の増加抑制がみられたが一過性である。(3)皮膚の肉眼的所見および病理所見については初期に皮膚の防禦反応である基底細胞の膨化と表皮の肥厚が認められたが、これらは異物に対する皮膚の生体反応であって恢復期にはほとんど元にもどっている。(4)パッヂテストの結果、アレルギー反応はみられない。

試験に供した防汚剤は下記に示す通りである。

既存防汚剤として、トリプチル錫フマレート、トリプチル錫フルオライド、トリフェニル錫ハイドロオキサイド、トリフェニル錫フルオライド、ビス(トリプチル錫)メゾージブロムサクシネート、トリプチル錫メタクリレート共重合体の6種類

新規防汚剤として、トリフェニル錫バーサティック酸、トリフェニル錫ジメチルジチオカーバメート、ビス(トリフェニル錫)2,2ジブロムサクシネート、トリフェニル錫モノクロルアセテート、トリフェニル錫ニコチン酸、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、トリフェニル錫メタクリレート共重合体、N-(クロロフェニル)2,2ジブロモスグシンイミド、テトラクロルイソフタロニトリル、3-クロロ-4-フェニル-1,2-ジチオール-5-オンの10種類である。

4.1.3 新薬物の試用試験

(1) 生物検定による塗膜溶出液の防汚性

既知の防汚剤を使用して塗膜からの防汚剤溶出液をアルテミアスケール法、クロレラスケール法およびアオノリ試験法によって検定した防汚剤の防汚性能と海中浸漬試験による結果がよく一致した。

新規防汚剤のアルテミアスケール検定によるスクリーニングを行ない、防汚塗料試作のための資料とした。

(2) ロータリー試験法の開発

防汚塗膜の効力と持続性が回転試験板と静置試験板とでどう違うかを防汚剤の溶出速度、残存防汚剤量、塗膜断面写真による溶出残渣塗膜厚を測定し、ロータリー試験機による回転試験板と固定試験板とで比較した。

ビニル系2号では6か月の試験期間後、回転試験板の方が固定試験板よりも銅の溶出速度が小さく、残存銅量も小さく、溶出残渣塗膜厚は大きかった。

塩化ゴム系2号でも亜酸化銅型ではビニル系2号とほぼ同様であったのに対し、有機スズ型では防汚剤の溶出速度は回転試験板の方が固定試験板より小さかったが、残存防汚剤量、溶出残渣塗膜厚は明瞭でなかった。

これらの試験結果からロータリー試験による流動海水中では浸漬後による静置海水中よりも塗膜中の防汚剤の溶出量はかなり大きく、ロータリー試験が実船状態に近い試験条件であることが確認された。

4.2 生物検定法の研究

生物を用いる検定法（いわゆるバイオアッセイ法）は、現在用いられている防汚塗料の中で特に有機化合物系の防汚剤の防汚効力の判定用として開発されたものである。今回の研究によってその信頼性、再現性が確認され、試験板浸漬法の結果との相関性も実証された。

4.2.1 アルテミア スケール法

アルテミアスケール法は、汚損生物中で動物性の生物の主体となるフジツボに対する防汚剤の防汚力を判定する方法であり、年間を通じて容易に利用できる生物検定法である。この方法は現在では数ヶ所の研究室で試用されており、良好な結果を示している。

アルテミアスケールの実験法については、昭和48年3月の本研究部会報告書(1)に記載されているが、その後の研究の成果により、若干の改良を加えた。次に本実験の具体的な操作手順を記す。（別紙I参照）

4.2.2 クロレラ スケール法

クロレラスケール法は、海藻の付着に対する防汚剤の防汚力を判定する方法であり、海藻の付着機構が動物の場合と異なるであろうとの考え方から、アルテミアスケール法とは別に開発された検定法である。

現在までの研究によって、その成績の再現性と試験板浸漬による防汚力との相関性が実証された。今後アルテミアスケール法とともに防汚剤、防汚塗料の性能判定の手段として利用することができる。

クロレラスケールの実験法については、48年3月の報告書(1)に記されているが、より具体的な実験手

順を次に記す。(別紙Ⅱ参照)

4.2.3 アオノリを用いる方法

アオノリを用いる方法は、クロレラスケール法の簡便法として開発された検定法である。その原理は、海藻の着生根は陸生植物と異なり栄養吸収に全く関係なく、単純に支持のみの役割をするものであるからその着生は必ずしも生長と関係がない。したがって葉状体の細胞の生死を判定し得れば、アオノリ全体の生死を知り得ることにある。

この原理を応用して、防汚剤による葉状体拡大、生長の抑制力を調べ、あるいは細胞の生活力を調べることによって防汚効力の判定に役立たせようとするものである。アオノリを用いる検定法については48年3月の報告書(1)を参照されたい。

4.2.4 生物検定法の評価

アルテミアスケール法は対動物効果の判定法として確立され、クロレラスケール法、アオノリを用いる方法は防藻効果の判定法として開発された。両者の結果を比較対比することにより防汚剤の性格を推定することができる。

すなわち、動物と藻類の双方に対して有効と予想されるもの、あるいはいずれか一方に有効と予想されるもの及び無効と予想されるものとに分類し、判定することが可能である。

4.2.5 生物検定法による新防汚剤の検定

アルテミアスケール法、クロレラスケール法およびアオノリを用いる方法の3検定法による有機錫系防汚剤の評価結果は49年3月の報告書(2)に記した。

アルテミアスケール法による第2次防汚剤63種の検定の結果は50年3月の報告書(3)に記した。

アルテミアスケール法、クロレラスケール法の両方法による第2次防汚剤の評価結果は51年3月の報告書(4)に記した。

4.2.6 生物検定法の精度の向上に関する研究

アルテミアスケール法については自浄海水を用いて飼育したアルテミア・マリナを検定材料として使用することにより、極めて高い精度を得ることができた。

クロレラスケール法による増殖の体積換算値において、従来±5%以内の値を得ていたが、照度計を用い、さらに通気量を1時間当たり±2%程度に調節して検定すれば、相対増殖率すなわち葉物効果の相対検定値として実用上全く差し支えないことが明らかになった。

アオノリを用いる方法は、前2法に比べ、その結果の数量化に難点はあるが、相対的検定法として十分有用である。

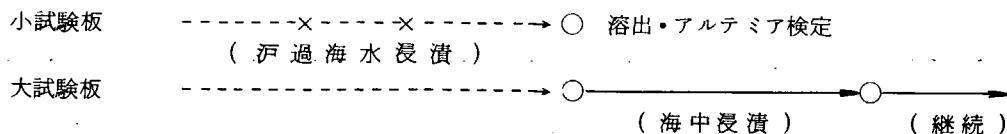
その他の方針として、ヒビミドロ葉体伸長法、胞子法、シプリス法などについてはなお今後の研究を必要とする。

4.2.7 塗膜からの薬物溶出液での生物検定法と浸漬試験による防汚性の相関性

(1) 経過

清水実験場、沪過海水水槽に浸漬してある試験板について、52年6月24日、大、小試験板各11枚をそれぞれ水槽より引き上げ、大試験板は当日枠嵌めし、清水実験場内実験筏より水面下1mに吊り下げた。小試験板はビニル袋に1枚宛収納し研究室に持ち帰り、2週間後にバツプリングにより塗膜から薬物を溶出させた。溶出液について即日アルテミアスケール法による検定を行った。

51 6/4 6/10 9/2 52 6/24 52 7/22



(2) アルテミアスケール検定経過

(a) 塗膜より薬物溶出操作

自浄海水 2000 cc 中に試験板を入れ室温（水温 27°C）にて、140 cc/min の空気を送って、30時間経過後、試験板を取り出し溶出液とした。

(b) アルテミア分離

自浄海水中にアルテミア乾燥卵を投入し、20°C の恒温恒湿槽中で孵化され、48時間後にアルテミアを分離し、更に48時間恒温槽に保存した後、前記溶出液にアルテミア約50個体を投入し、1、2、4、6、24時間後の状態を検定した。

(3) アルテミアスケール検定結果・海中浸漬結果の対照

試験板	状態	経過時間 (hr)					海水浸漬結果 (1ヶ月)			備考
		1	2	4	6	24	スライム	藻類	有殻類	
A-1	死亡	0	0	0	0	0	泥状のスラ	シオミドロ	フジツボ	
	事死	0	0	0	0	0	イムガシオ	が主である	タテジマ	
	衰弱	0	0	0	0	0	ミドロと混		とアメリカとが混	
	致死率	0	0	0	0	0	在		在 5mmφ	
	死亡率	0	0	0	0	0	1	1	2	
A-2	致死率	0	0	0	0	0		1	1	
A-3	"	0	0	0	0	0	1	1	1	
A-4	"	0	0	0	0	0	1	1	1	
B-1	"	0	0	0	0	0	4	4	4	

試験板	状 態	経過時間 (hr)					海水浸漬結果 (1 ケ月)			備 考
		1	2	4	6	24	スライム	藻類	有殻類	
B - 2	致死率	0	0	0	0	0	4	4	3	
B - 3	"	0	0	0	0	0	5	4	3	
B - 4	"	0	0	0	0	0	5	4	3	
C - 1	"	0	0	0	0	0	3	4	1	
C - 2	"	0	0	0	0	0	6	3	3	
D	"	0	0	0	0	0	4	1	3	

- (注) ○ 生物付着の評価は 6 段階評価法による。
○ 海中浸漬 1 ケ月の判定によれば防汚効果、消失し、アルテミアスケール検定結果（死亡率 0 ）
と相關する。

試験板	海中浸漬結果 (2 ケ月)				海中浸漬結果 (3 ケ月)			
	スライム	藻類	有殻類	総合	スライム	藻類	有殻類	総合
A - 1	1	2	3	3	2	1	5	4
A - 2	1	2	3	3	2	1	3	3
A - 3	1	1	1	1	1	1	1	1
A - 4	1	1	1	1	1	1	1	1
B - 1	3	3	5	4	2	2	6	6
B - 2	4	3	6	5	2	2	6	6
B - 3	4	3	5	4	2	2	6	6
B - 4	4	3	5	4	2	2	6	6
C - 1	4	3	5	4	2	3	3	4
C - 2	4	3	5	4	2	2	6	6
D - 1	4	3	6	5	1	1	5	5
観察日	52年8月19日				52年9月22日			
気温	22.0℃				22.7℃			
水温	23.9～23.8℃				24.0～24.8℃			
比重	1.0035～1.0085				1.0190～1.0210			
pH	7.6				8.1			
透明度	1.0m				2.8m			

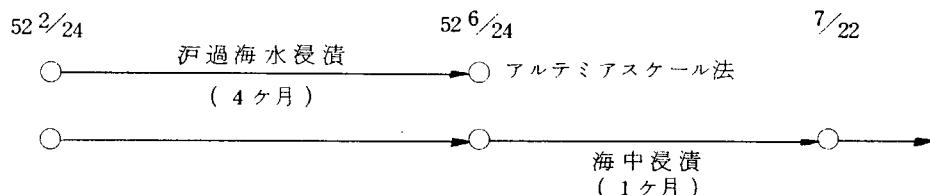
(4) 結果及び考察

1年間の沪過海水浸漬により塗膜の薬物流出量が稀薄となりたるものと判定され、アルテミアスケール検定結果は致死率0となり、1ヶ月間(6/24～7/22)の海水浸漬結果も防汚効果の消失を示した。特にB系の防汚効果は著しく減退した。その後2ヶ月、3ヶ月の浸漬結果では、A-3、A-4の両試験板(防汚剤PI-100、20%含有)のみが防汚性を持続している。

※ 参考:

防汚剤、TPTH及びCu₂Oについて別の実験が併列に実施されたので、その結果を記して参考に供する。

(経過)



(結果)

試験板	アルテミア・スケール検定結果					海中浸漬1ヶ月の結果				備考
	状態	1	2	4	6	24	スライム	藻類	有殻類	
TPTH 10%	致死率	25.7	39.1	70.0	99.1	100	泥状	シオミドロ	付着セズ	良好
	死亡率	0	0	0	97.1	100	2	1	0	
Cu ₂ O 40%	致死率	0.004	0.008	34	59	48.7				良好
	死亡率	0	0	0	0	21.1	1	1	0	
市販有機A/F	致死率	88	30.0	36.9	78.4	88.5				良好
	死亡率	0	0	0	28.0	70.7	1	0	0	

(注) アルテミアスケール結果と有殻類付着傾向と相関する。

(溶出液の濃度は測定していない)

$$\text{死亡率} (\%) = \frac{1}{A} (a + 0.7 b + 0.3 c) \times 100$$

(死) (半死) (衰弱)

アルテミアスケール検定法

I アルテミア孵化法

- ① 直径 19 cm、深さ 4 cm のシャーレーに約半分の滅菌海水を入れ、この中にアルテミアの乾燥卵を投入する。（卵が水面に一様になる程）
〔1〕
- ② この容器を常時昼光色蛍光管 15W × 3 を点灯した恒温器の中に入れ 20 ℃ に保つ。
- ③ 投入後 48 時間に孵化した幼生を約半分まで滅菌海水を入れた直径 9 cm、深さ 7 cm の円筒形ガラス鉢に分離する。（この際、未孵化の卵が混入することはさけねばならない）
〔2〕
- ④ 分離（③の操作）後、48 時間を経過したもの用いる。

II 薬品試験法

- ① 防汚剤 0.01 ml に滅菌海水を加えて 100 ml とする。（100 ppm）
〔2〕
- ② <A>アセトンを加えない場合は、倍々稀釈で 4 段階についての試験を行なう。
アセトンを溶剤として用いる場合、アセトンの許容量は 1 ml ~ 2 ml (1000 ~ 2000 ppm) とする。又、試験は下記の如くの 5 段階について行なう。

100 ppm 、 50 ppm 、 25 ppm 、 12.5 ppm 、 6.2 ppm 、 3.1 ppm
① ②

① 白ダクを生じない時 ② 白ダクを生じた時

- 1) 100 ml の秤量 フラスコに試薬 0.01 ml を加える。
この時、油状物質が多量に残留する場合アセトンを使う。
- 2) 滅菌海水を加え、かくはんしながら全量を 100 ml とする。
- 3) フラスコに 50 ml を入れ、これを 100 ppm の試薬としてガラス鉢 2 個に分ける。
- 4) 残りの 50 ml を 100 ml に稀め 50 ppm の試薬を作る。
- 5) 以上の操作を繰り返し、各段階の試薬を作る。
- 6) Control を用意する。
- 7) アルテミアを滅菌海水が 0.5 ml を越えぬ範囲で個体数 50 を目安に入れる。
- 8) 1、2、4、6、24 時間後に計数。その後にホルマリン固定して計数。
- 9) 死亡率、致死率を計算する。

a) 致死率 = $\frac{a + 0.7b + 0.3c}{A} \times 100(\%)$ 每時間毎に算出する。

a = 死、 b = 半死、 c = 衰弱

b) 死亡率 = 死亡個体数の総個体数に対する百分率。

- c) LC50 … 半数致死濃度を死亡率より求める。
- 10) 判定段階 ○死……アルテミアは死んでいる。

死 + 死 (体は細くなる)

- 半死…… (i) (体は太い)
- 衰弱……体を動かすが弱っている。
(範囲を広くとってよい段階)
- 健康……活発である。

(注)

- [1] 滅菌海水。 自浄海水をコッホ滅菌器内で $100^{\circ}\text{C} \times 1\text{ hr}$ 滅菌した後、冷却したもの。
尚、自浄海水は外洋の天然海水を室内で 1 ヶ月以上保存したものの上澄液で $\text{PH} > 7.5$ のものを
いう。
- [2] 防汚剤はあらかじめ水または適当な溶剤に溶かし、 $1,000,000\text{ ppm}$ に調整したものを用いる。

クロレラ・スケール検定法

本実験法は淡水産クロレラによって防汚剤の効力を検定する方法について規程したものである。

1. 培養瓶の滅菌

クロレラ培養用の扁平培養瓶と漏斗管とを中性洗剤でよく洗い、水洗後蒸溜水を入れてふり洗いした後、倒立して乾燥する。漏斗管に綿栓し、その細管部に綿を巻いて培養瓶に差し込む。この全体を新聞紙にくるんで乾熱滅菌器中に入れ、150～160℃に保ち、2時間滅菌した後、翌日まで放冷する。（図1参照）

2. 培養液の調整

蒸溜水1000mlに對し、Meyer 4N液100mlとArmon A液1mlを加えたA液（C-27）及びFeSO₄の1gを1000mlの蒸溜水に溶かしたB液を調整し、両液をコツホ滅菌器を用いて100℃で1時間滅菌した後、翌日まで放冷する。（表1参照）

3. クロレラストックの培養

滅菌した大型培養瓶に前記A液とB液のそれぞれ500mlを入れ1000mlとし、これにクロレラの適當濃度の浮遊液5～10mlを加えた後、通気培養装置にセットする。

この装置は（図2）に示す如く、2枚のガラス板で左右に仕切られた2槽よりなり、中央空所には20W蛍光灯2本を点灯して照明するようになっている。

空気ポンプと炭酸ガスポンベより導かれて混合タンク内で約5%濃度に混合された気体は、漏斗管の綿栓を通って、クロレラ培養液内を小気泡となって上昇し、通気と攪拌を行なう。

クロレラの單一細胞は蛍光灯の光と炭酸ガスを含む空気とを得て光合成を行い、培養液内で活発に増殖を続け、接種時に淡黄緑色を呈した培養瓶の内容は日とともに緑色を増し、6日後には深緑色にかわる。

4. 防汚剤のクロレラ・スケールによる検定

(1) 防汚剤の所定濃度液の調整

- ① 防汚剤0.12mlを滅菌蒸溜水に加え100mlとする。^②
 - ② ①を1000ppmとして、その50mlをとり試薬とする。
 - ③ ②の残りから10mlをとり、これを100mlに稀釀し、100ppmの試薬とする。
 - ④ 同様の操作により、10ppm、1ppmの試薬を作る。
- (2) 2によって調整した培養液A、Bを等量に混合した後、滅菌した小型培養瓶にその5mlを分注する。
- (3) 前記培養瓶に、(1)で調整した試薬を各50mlとクロレラストック5mlをとる。液は淡黄色を呈する。
- (4) 上記培養瓶を通気培養装置に併列してセットし、蛍光灯による照射（約2000ルックス）を与えるながら、20～23℃に保ち、炭酸ガスと空気の混合気体（約5%）を200～300ml/min(500mlに対し)の割合で通気し、培養を続ける。クロレラの増殖によって液は淡黄色から緑色さらに深緑色に変化する。

しかし防汚剤によって増殖は抑制され、変色は遅れ、あるいは淡色にとどまり、あるいは死滅して無色となる。

- (5) 接種後、1日、2日、4日、6日毎にカラー写真をとり、色調の変化を記録するとともに、各瓶より5mlの液を分離用ヘマトリックに採る。
- (6) ヘマトリックを遠心分離器にセットし、4000 rpm × 20 minで遠心分離する。
- (7) 得られたクロレラの量を、無毒培養液における6日目のクロレラの量に対する百分率で表わし、相対成長率とする。

(表1) 培養液

○ Meyer 4 N 液

KNO ₃	5.0 g
KH ₂ PO ₄	1.2 g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	2.5 g
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.003 g
H ₂ O	1000 ml

○ Arnon A₅ 液

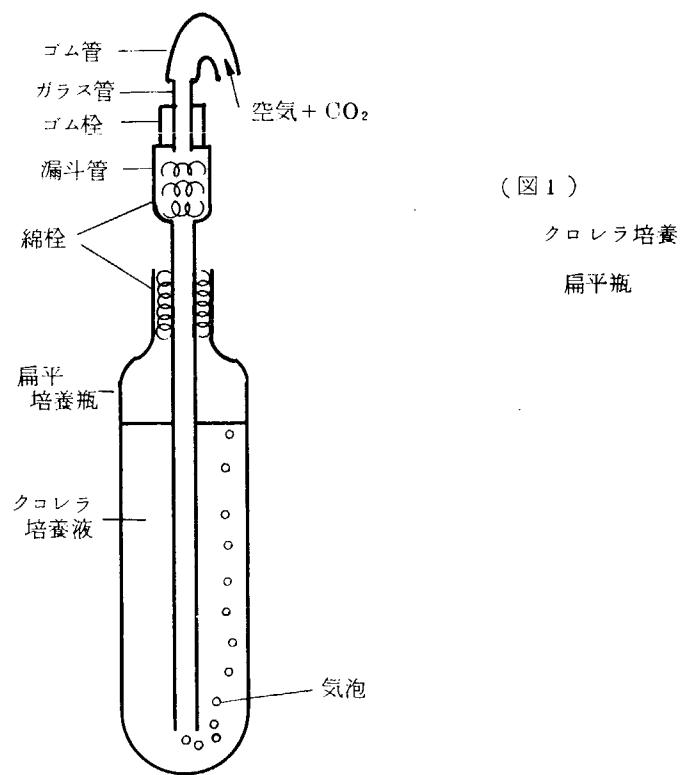
H ₃ BO ₃	2.86 g
MnCl ₂ · 4H ₂ O	1.81 g
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.22 g
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.08 g
H ₂ O	1000 ml
H ₂ SO ₄ cone.	1 drop

A液(C-27)

Meyer 4 N液	100 ml
Arnon A ₅ 液	1 ml
H ₂ O	1000 ml

B液

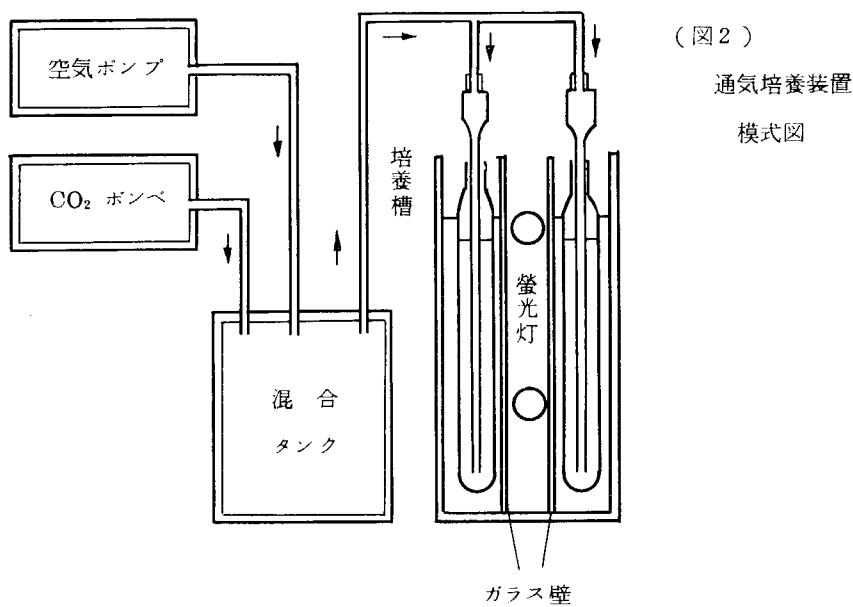
FeSO ₄	1 g
H ₂ O	1000 ml



(図1)

クロレラ培養

扁平瓶



(図2)

通気培養装置

模式図

4.3 各種防汚剤の安全性試験

既存防汚剤 6 種と防汚性能を確認された新規防汚剤 10 種類について、急性経口毒性試験（マウス LD₅₀）急性経皮毒性試験、ヒト皮膚反応試験（パッチテスト）をおこなった。

4.3.1 急性経口毒性試験

(1) 試験方法

DD系雄、4～5週令のマウスを使用し、通常の固型飼料を与え、室温下で飼育した。試料をサラダ油に均一に懸濁させ、7～10段階の濃度の検体を作り、マウス用胃内ゾンデを用いてマウス体重20g当たり0.2mlづつ強制投与した。各濃度段階毎に5匹のマウスを使用した。48時間後の生死を判定して LD₅₀ を計算した。

(2) 試験結果

マウス急性経口 LD₅₀ 値を表 4.3.1 に示した。

4.3.2 急性経皮毒性試験

マウスについては急性期（3日後）と恢復期（17～18日後）について病理標本を探り、また体重変動を測定した。モルモットと家兎については急性期の病理所見を記した。

(1) 試験方法

a) マウス

DD系雄、4～5週令のマウスを用い、1群5匹のマウスの背後部中央に直径2cmの円形状に試験塗料を塗布し、そのまま飼育した後、急性期（塗布後3日目）と恢復期（塗布後17～18日目）に塗布部位の皮膚を探り、病理標本とした。

トリプチル錫フマレートについては1群のマウスに10日間毎日1回塗布した。

別群のマウス、1群5～10匹について体重の変動を測定した。

トリプチル錫フマレートについては病理所見に供した各群10匹について測定した。

b) モルモット、家兎

試験塗料毎に3匹を使用し、背面中央に直径約5cm大に塗料を塗布した。3日後にシンナーで清拭後皮膚を探取し、病理標本とした。

(2) 試験結果

試験に供した防汚塗料の主成分を表 4.3.2 に示した。

a) マウス

マウス皮膚の病理所見を表 4.3.3、表 4.3.4 に示した。

マウスの体重変動は SR-141 研究部会 昭和48年3月～昭和52年3月報告書を参照。

b) モルモット、家兎

モルモットおよび家兎の皮膚の病理所見を表 4.3.5、表 4.3.6 に示した。

4.3.3 ヒト皮膚反応試験

(1) 試験方法

防汚剤を亜麻仁油に溶かして0.1%濃度とし、これを通常のパッチテスト用伴創膏を用いて、下腕内側に接触させ、48時間後に伴創膏をはがしてその1時間後に皮膚反応の有無を調べた。

(2) 試験結果

ヒト皮膚反応試験結果はSR-141研究部会 昭和48年3月～昭和51年3月報告書を参照。

表4.3.1 マウス急性経口毒性

分類	防汚剤	LD ₅₀ ml/kg
トリプチル錫化合物	トリプチル錫フルオライド	(47年) 422 (48年) 486
	トリプチル錫スマレート	170
	トリプチル錫ジブロムサクシネート	358
	トリプチル錫メタクリレート共重合体	* > 750
トリフェニル錫化合物	トリフェニル錫ハイドロオキサイド	(47年) 496 (48年) 565
	トリフェニル錫フルオライド	(48年) 250 (51年) 460
	トリフェニル錫バーサチック酸 (KY-5)	225
	トリフェニル錫ジメチルジチオカーバメート (KY-7)	731
	トリフェニル錫2,2'ジブロムサクシネート (IZ-1)	719
	トリフェニル錫モノクロルアセテート (IZ-5)	203
	トリフェニル錫ニコチン酸 (IZ-8)	359
	トリフェニル錫メタクリレート共重合体	* > 2000
その他の化合物	2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル) (ダウシリ S-13)	770
	N-(クロロフェニル)α,α'-ジブロモスクシンイミド (IZ-27)	* > 2,000
	テトラクロル イソフタロニトリル (ノブコサイド H-96)	* > 2,000
	3-クロロ-4-フェニル-1,2-ジチオール-5-オン (SA1118M)	* > 2,000

* 最高可能投与量でも死亡の認められなかった。

注 ; Cu₂O の LD₅₀ 200~300 mg/kg

表 4.3.2 防汚塗料の主成分

分類	防汚剤	含有量(重量%)	樹脂組成
トリプチル錫化合物	トリプチル錫コルオライド	20 20	塩化ビニル樹脂／ロジン 塩化ゴム樹脂／ロジン
	トリプチル錫スマレート	10	塩化ビニル樹脂／ロジン
	トリプチル錫ジブロムサクシネット	20 20	塩化ビニル樹脂／ロジン 塩化ゴム樹脂／ロジン
	トリプチル錫メタクリレート共重合体 (TBTFCに換算して)	20	トリプチル錫メタクリレート共重合体
トリフェニル錫化合物	トリフェニル錫ハイドロオキサイド	20 20	塩化ビニル樹脂／ロジン 塩化ゴム樹脂／ロジン
	トリフェニル錫フルオライド	20 20	"
	トリフェニル錫バーサチック酸	20 20	"
	トリフェニル錫ジメチルジチオカーバメート	20 20	"
	トリフェニル錫2,2'ジブロムサクシネット	20 20	"
	トリフェニル錫モノクロルアセテート	20 20	"
	トリフェニル錫ニコチン酸	20 20	"
	トリフェニル錫メタクリレート共重合体 (TPTHOに換算して)	20	トリフェニル錫メタクリレート共重合体
他の防汚剤	2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ビリジン	20 20	塩化ビニル樹脂／ロジン 塩化ゴム樹脂／ロジン
	N-(クロロフェニル) α , α' ジブロモスクシンイミド	10%Cu ₂ O 30% 10%Cu ₂ O 30%	"
	テトラクロルイソフタロニトリル	10%Cu ₃ O 30% 10%Cu ₂ O 30%	"
	3-クロロ-4-フェニル-1,2-ジチオール-5-オン	10%Cu ₃ O 30% 10%Cu ₂ O 30%	"
	亜酸化銅	50% 30%	"

表 4.3.3 マウス皮膚の病理所見(ビニル系防汚塗料塗布)

防汚剤名	塗布後日数	肉眼的所見		病理所見						
		脱毛	肥厚	表皮肥厚角化	基底細胞膨化	浮腫	細胞浸潤	壞死	表皮脱落	
トリブチル錫フルオライド	3日	+	+	廿	±	-	-	-	-	-
	17日	+	+	-~±	-	-	-	-	-	-
トリブチル錫フマレート	10日	+	+	±~+	+	+	+			
トリブチル錫ジプロムサクシネット	3日	+	±	+	+	-	-	-	-	-
	17日	-	-	-	+	-	-	-	-	-
トリブチル錫メタクリレート共重合体	3日	+	±	廿	+	-	-	-	-	-
	17日	±	±	-	±	-	-	-	-	-
トリフェニル錫ハイドロオキサイド	3日	-	±	+	-	-	+	±	-	-
	17日	-	-	-	±	-	-	-	-	-
トリフェニル錫フルオライド	3日	-	-	+	+	-	-	-	-	-
	18日	-	-	±	±	-	-	-	-	-
トリフェニル錫バーサチック酸	3日	-	-	±	±	-	-	-	-	-
	17日			-	-~±	-	-	-	-	-
トリフェニル錫ジメチルジチオカルバメート	3日	+	±	+~廿	+	-	+	-	-	-
	17日			±	±	-	-	-	-	-
トリフェニル錫2,2'ジプロムサクシネット	3日	+	±	+	+	-	-	-	-	-
	17日			-	±	-	-	-	-	-
トリフェニル錫モノクロルアセテート	3日	±	-	+~廿	+	±	-	-	-	-
	17日			±~+	±	-	-	-	-	-
トリフェニル錫ニコチン酸	3日	-	-	±	±	-	-	-	-	-
	17日			-~±	-	-	-	-	-	-
トリフェニル錫メタクリレート共重合体	3日	-	±	-	-	-	-	-	-	-
	18日	+	±	±	-	-	-	-	-	-
2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ビリジン	3日	-	±	-	-	-	-	-	-	-
	18日	±	-	-	±	-	-	-	-	-
N-(クロロフェニル) α , α' ジブロモスクシンイミド	3日	剥離		±	±	±	+	-	-	+
	18日	廿	潰瘍	+	+	-	-	-	-	-
テトラクロルイソフタロニトリル	3日	剥離		±	+	-	-	-	-	-
	18日	±		-~±	±	-	-	-	-	-
3-クロロ-4-フェニル-1,2-ジチオール-5-オン	3日	固着		+	±	-	±	-	-	-
	18日	+	潰瘍	±	-~±	-	-	-	-	-
亜酸化銅(50年)	3日	-	-	±	±	-	-	-	-	-
	18日	+	-	-	-~±	-	-	-	-	-

表 4.3.3 マウス皮膚の病理所見（塩化ゴム系防汚塗料塗布）

防汚剤名	塗布後日数	肉眼的所見		病理所見						
		脱毛	肥厚	表皮肥厚角化	基底細胞膨化	浮腫	細胞浸潤	壞死	表皮脱落	
トリプチル錫フルオライド	3日	+	+	士	士	-	+	-	-	-
	17日	+	+	一～士	士	-	士	-	-	-
トリプチル錫スマレート										
トリプチル錫ジブロムサクシネット	3日	+	+	士	-	-	-	-	-	-
	17日	+	+	一	-	-	士	-	-	-
トリプチル錫メタクリレート共重合体										
トリフェニル錫ハイドロオキサイド	3日	士	士	-	-	-	+	+	-	-
	17日	+	+	+	+	-	+	+	+	+
トリフェニル錫フルオライド	3日	士	士	士	士	-	-	-	-	-
	18日	-	士	士	士	-	-	-	-	-
トリフェニル錫バーサチック酸	3日	-	-	+	+	-	-	-	-	-
	17日			-	一～士	-	-	-	-	-
トリフェニル錫ジメチルジチオカーバメート	3日	+	-	+～+	+	士	+	-	-	-
	17日			-	士	-	-	-	-	-
トリフェニル錫2, 2'ジブロムサクシネット	3日	+	-	+	+	-	士	-	-	-
	17日			士	士	-	-	-	-	-
トリフェニル錫モノクロルアセテート	3日	+	士	+	+	-	+	-	-	-
	17日			+	+	-	-	-	-	-
トリフェニル錫ニコチン酸	3日	-	-	士	士	-	-	-	-	-
	17日			士～+	士	-	-	-	-	-
トリフェニル錫メタクリレート共重合体										
2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン	3日	-	-	+	+	-	-	-	-	-
	18日	+	-	-	-	-	-	-	-	-
N-(クロロフェニル)α, α'ジブロモスクシンイミド	3日	剥離		士	士	士	+	-	-	+
	18日	+	潰瘍	+	+	-	士	-	-	-
テトラクロルイソフタロニトリル	3日	剥離		士	士	士	+	-	-	+
	18日	士		士	士	-	-	-	-	-
3-クロロ-4-フェニル-1, 2-ジチオール-5-オン	3日	固着		士	士	-	-	-	-	-
	18日	化膿		+	士	-	-	-	-	-
亜酸化銅	3日	-	-	士	士	-	-	-	-	-
	18日	+	-	-	-	一～士	-	-	-	-

表 4.3.5 モルモット皮膚の病理所見（塗布 3 日後）

防汚剤名	防汚塗料系	肉眼的所見		病理所見						
		脱毛	肥厚	表皮肥厚角化	基底細胞膨化	浮腫	細胞浸潤	壞死	表皮脱落	
トリブチル錫フルオライド	ビニル 塩ゴム	土 土	土 土	+	#	土	土 +	-	-	-
トリブチル錫フマレート	ビニル			土	土～+	土	土	-		
トリブチル錫ジブロムサクシネート	ビニル 塩ゴム	土 土	一 土	一 土	#	-	-	-	-	-
トリブチル錫メタクリレート共重合体		土	一	一	土	-	-	-	-	-
トリフェニル錫ハイドロオキサイド	ビニル 塩ゴム	土 -	土 -	+	土	-	土 +	-	-	-
トリフェニル錫フルオライド	ビニル 塩ゴム	土 土	一 一	土～+	+	-	-	-	-	-
トリフェニル錫バーサチック酸	ビニル 塩ゴム	一 一	一 一	+	+	-	-	-	-	-
トリフェニル錫ジメチルジチオカルバメート	ビニル 塩ゴム	土 土	一 一	+～#	+	-	土	-	-	-
トリフェニル錫2, 2'ジブロムサクシネート	ビニル 塩ゴム	一 一	一 一	#	+	-	-	-	-	-
トリフェニル錫モノクロロアセテート	ビニル 塩ゴム	一 一	一 一	+	+	-	-	-	-	-
トリフェニル錫ニコチン酸	ビニル 塩ゴム	一 一	一 一	+	+	-	-	-	-	-
トリフェニル錫メタクリレート共重合体		一	一	一	一	一	土	-	-	-
2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン	ビニル 塩ゴム	土 +	土 +	#	#	-	-	-	-	-
N-(クロロフェニル) α , α' ジブロモスクシンイミド	ビニル 塩ゴム	土 土	一 一	+～#	+～#	-	土	-	-	-
テトラクロルイソフタロニトリル	ビニル 塩ゴム	一 土	一 一	土	土	-	-	-	-	-
3-クロロ-4-フェニル-1, 2-ジチオール-5-オン	ビニル 塩ゴム	一 一	一 一	+	+	-	-	-	-	-
亜酸化銅	ビニル 塩ゴム	土 土	一 一	+	+	-	-	-	-	-

表 4.3.6 家兎皮膚の病理所見（塗布3日後）

防汚剤名	防汚塗料系	肉眼的所見		病理所見						
		脱毛	肥厚	表皮肥厚角化	基底細胞膨化	浮腫	細胞浸潤	壊死	表皮脱落	
トリブチル錫フルオライド	ビニル 塩ゴム	+	+	+	±	±	±	+	+	+
トリブチル錫フマレート	ビニル			+	+	±	+	±		
トリブチル錫ジプロムサクシネート	ビニル 塩ゴム	+	+	+	±	±	±	+	±	±
トリブチル錫メタクリレート共重合体		+	+	+	+	±	±	+	±	
トリフェニル錫ハイドロオキサイド	ビニル 塩ゴム	+	+	±	±	±	±	±	±	
トリフェニル錫フルオライド	ビニル 塩ゴム	±	—	±	+	—	—	—	—	
トリフェニル錫バーサチック酸	ビニル 塩ゴム	±	±	±	—	—	—	—	—	
トリフェニル錫ジメチルジチオカーバメート	ビニル 塩ゴム	±	±	+	—	—	—	—	—	
トリフェニル錫2, 2'ジプロムサクシネート	ビニル 塩ゴム	—	—	+	+	+	+	—	—	
トリフェニル錫モノクロルアセテート	ビニル 塩ゴム	—	—	#	+	±	+	—	—	
トリフェニル錫ニコチン酸	ビニル 塩ゴム	—	—	+~#	±	—	—	—	—	
トリフェニル錫メタクリレート共重合体		—	+	—	—	—	—	—	±	
2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン	ビニル 塩ゴム	±	—	+	—	—	—	—	—	
N-(クロロフェニル) α , α' ジブロモスクシンイミド	ビニル 塩ゴム	±	±	#	#	±	±	+	+	
テトラクロルイソフタロニトリル	ビニル 塩ゴム	±	—	±~+	±~+	—	—	—	+	
3-クロロ-4-フェニル-1, 2-ジチオール-5-オン	ビニル 塩ゴム	±	—	—~±	—	—	—	—	—	
亜酸化銅	ビニル 塩ゴム	—	—	+	+	—	—	—	—	

4.4 新薬物の試用試験

4.4.1 生物検定による塗膜溶出液の防汚性

防汚剤を配合した塗膜から一定時間に溶出した溶出液を生物検定して防汚剤の溶出速度を測定し、他方海中浸漬試験による生物付着状態と対比して生物検定法の実用化を目的とした。

実験方法は溶出用小型試験板と浸漬用大型試験板を砂浜過海水に浸し、一定期間毎に取り出して、小型板は溶出試験に供し、溶出液をアルテミア・スケール、クロレラ・スケールで検定した。大型板は海中浸漬に供した。

トリプチル錫フマレート、トリプチル錫フルオライド、トリフェニル錫ハイドロオキサイドについて溶出液のアルテミア致死力、クロレラ抑制力、アオサ抑制力、アオサ破壊力と折戸湾および由良湾における海中浸漬試験結果はよく一致し防汚効力はトリプチル錫フマレート=トリプチル錫フルオライド>トリフェニル錫ハイドロオキサイドであった。

新薬剤 104 種（表 4.4.1、表 4.4.2）の中、60 種についてアルテミア・スケールによるスクリーニングテストをおこない、防汚塗料試作のための資料とした。100 ppm 致死率を表 4.4.3 に示した。

表4.4.1 新規防汚剤一覧表

No	メーカー	系統	系統	LD ₅₀ mg/kg	No	メーカー	系統	系統	LD ₅₀ ml/kg
A 1	日本農薬	PI-100	フタル酸誘導体	R 4,600	D 4	東京フ ケミカル	アインサイド BA	ブロム系	R 255
2	"	PI-200	"	R > 10,000		"	" MD	メチレンジオシ アネート	R 79
3	"	PB-300	塩素系	R > 10,000		"	" DB	ブロム系	R 2,000
4	"	GZ-160	含窒素環状	M 4,000					
5	"	TR-180	"	R 2,700		E 1 イハラ ケミカル	I Z 1	トリフェニル錫系	
6	"	SW-360	カーバメート系	R 500		2 "	" 2	"	
7	"	SP-600	アニリン誘導体	M 100		3 "	" 3	"	
8	"	ST-230	チオール・ カーバメート	R 1,300		4 "	" 4	"	
9	"	PT-570	ニトリル系	M 7,200		5 "	" 5	"	
10	"	SN-17974	フタル酸誘導体	M > 1,000		6 "	" 6	"	
11	"	SN-17971	"	M > 1,000		7 "	" 7	"	
12	"	AL-17720	アニリン誘導体	M > 1,000		8 "	" 8	"	
13	"	PZ-190	アミン系環状	R 5,000		9 "	" 9	"	
						10 "	" 10	"	
B	北興化学	NBA	芳香族系	72,000	11 "	" 11	"		
B 2	"	DNCPS	有機硫黄系	600	12 "	" 12	有機ロダン系		
3	"	TPTTS	トリフェニル錫系	500	13 "	" 13	芳香族アミン		
4	"	TBTTP	トリブチル錫系	400	14 "	" 14	アミド系		
					15 "	" 15	"		
C 1	保土谷化学	HC-1			16 "	" 16	トリフェニル錫系		
2	"	HC-2		R 3,400	17 "	" 17	"		
3	"	HC-3		M 218	18 "	" 18	"		
4	"	HC-4		R 765	19 "	" 19	芳香族アミン系		
5	"	HC-5		M 766	RB 3,600	20 "	" 20	アミド系	
6	"	HC-6		M 4,000	M 21	" 21	トリフェニル錫系		
7	"	HC-7		M 580	M 22	" 22	"		
					M 23	" 23	"		
D 1	東京フайн ケミカル	フайнサイド P-46	ブロム系		24 "	" 24	エーテル系		
2	"	" M-2	ハロゲン化 アルコール	M 5,000	25 "	" 25	尿素系		
3	"	" MB	メルカプト系		26 "	" 26	アミド系		

LD₅₀ : 急性経口 R : ラッド

M : マウス

RB : ラビット

表 4.4.2 新規防汚剤一覧表

No	メーカー	系 統	系 統	LD ₅₀ mg/kg	No	メーカー	系 統	系 統	LD ₅₀ mg/kg	
F 2	三共有機合成	K-7202	トリフェニル錫系	R 155	J 1	日本化薬	NK15494		M > 1500	
		K-7203	トリブチル錫系	R 865	2	"	" 15742		M > 1500	
		K-7204	"	R 840	3	"	" 16049		M > 1500	
		K-7205	"	R 355	K 1	クミアイ化学	BK 1		M > 1500	
		K-7206	"	R 820					3,500	
									10,000	
G 1	吉富製薬	1	芳香族炭化水素	2,000					11,000	
		2	"	2,000	4	"	" 15		1,300	
		3	"	500	5	"	" 16		1,100	
		4	"	4,500	6	"	" 22		1,000	
		5	"	8,000	7	"	" 29		3,500	
		6	"	2,500	8	"	" 30		5,000	
		7	"	2,500	9	"	" 31		150	
		8	"	8,000	10	"	" 32		5,000	
		9	"	16,000	L 1	東京有機化学	TOC 7201	有機硫黄窒素		
		10	アミン系	250						
		11	"	2,380						
		12	アミド系	1,170						
		13	有機窒素系	1,000						
H 1	日東化成	KY 5	トリフェニル錫系		5	"	" 7211	有機銅		
		KY 7	"		6	"	" 7212	"		
			"		7	"	" 7213	"		
					8	"	" 7221	有機酸銅		
					9	"	" 7222	"		
					10	"	" 7214	有機銅		
I 1	三菱油化	ミクロガード M101	イミダゾール系	M 3100	11	"	" 7215	"		
					12	"	" 7216	"		

表 4.4.3 100 ppm 致死率比較

吉富製薬	日本農薬	イハラケミカル
1 0	PI-100 100	IZ-1 98-100
2 9-25	PI-200 24-29	2 68-69
3 100	PI-200EC 26-33	3 89-92
4 0	PB-300EC 93	4 100
5 0	GZ-160EC 73-83	5 79-100
6 0	TR-180-EC 76-80	6 96-97
7 0-2	SW-360 72-97	7 98-99
8 61-65	SP-600 43-81	8 100
9 >73-79	ST-230 100	日東化成
10 >37-43	PT-570 100	
11 >38-43	PT-570EC 100	
12 >25-37	AL-17720 100	
13 100	PZ-190 100	TPTH 63-72
14 >3-4	保土谷化学	
三菱油化		TBTFL 73-74
M-101 61	HC-1 100	TBTFL 73-74
TBZ-Fe >16-25	HC-2 100	TBTFL 73-74
TBZ-Sn 70-77	HC-3 24-33	TBTFL 73-74
TBZ-Cu >66-70	HC-4 100	TBTFL 73-74
タミアイ化学		HI-47-19 41-51
BK-014 40-79	NK-15494 67-84	
BK-015 100	NK-15742 100	
BK-016 100	NK-16049 100	
BK-022 100	東京ファインケミカル	
BK-029 71-73	P46 100	
BK-031 97-99	MB 63-69	
	BA 100	

4.4.2 ロータリー試験法の開発

流動海水中での防汚塗膜の持続性を試験する目的で昭和49年8月東京商船大学清水臨海実験所にロータリー試験機を設置し、この装置を用いて、塩化ビニルおよび塩化ゴム系防汚塗料について試験をおこなった。

(1) 実験装置

実験装置の概要は図4.4.1のようである。

長方形の試験板を回転ドラムの周囲に密着して巻きつけ端を折り曲げて噛み合せて固定した。一定期間毎に200mm巾で試験板を切断して取り出し、試験に供した。切り出した後には同じ巾の補助試験板を補ない回転ドラムに固定して試験を継続した。

比較対象とする固定浸漬試験板は別途試験筏より海中に浸漬した。

(2) 供試防汚塗料

試験に供した防汚塗料の組成と試験板への塗付量を表4.4.4および表4.4.5に示した。

(3) 銅および有機錫の溶出速度

一定期間回転または海中浸漬後に、試験板を100×100mmに切って2ℓの海水中で空気攪拌しながら2時間溶出操作をおこない、銅は原子吸光分析により、有機錫は矩形波ボーラログラフで海水中に溶出した量を測定し、試験板の面積と溶出時間から、溶出速度 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/24\text{hrs}$ を計算した。結果を表4.4.6に示した。

(4) 塗膜中の残存銅および有機錫量

一定期間回転または浸漬によって溶出させた後、塗膜中に残存する銅または有機錫量を測定し、今後の防汚力持続期間を予測しようとした。一定期間毎に採取した試験板を乾燥した後、塗膜を溶剤で溶解し、銅は化学分析法で、有機錫は硫酸-硝酸で塗膜を湿式分解した後にボーラログラフで測定した。結果を表4.4.7に示した。

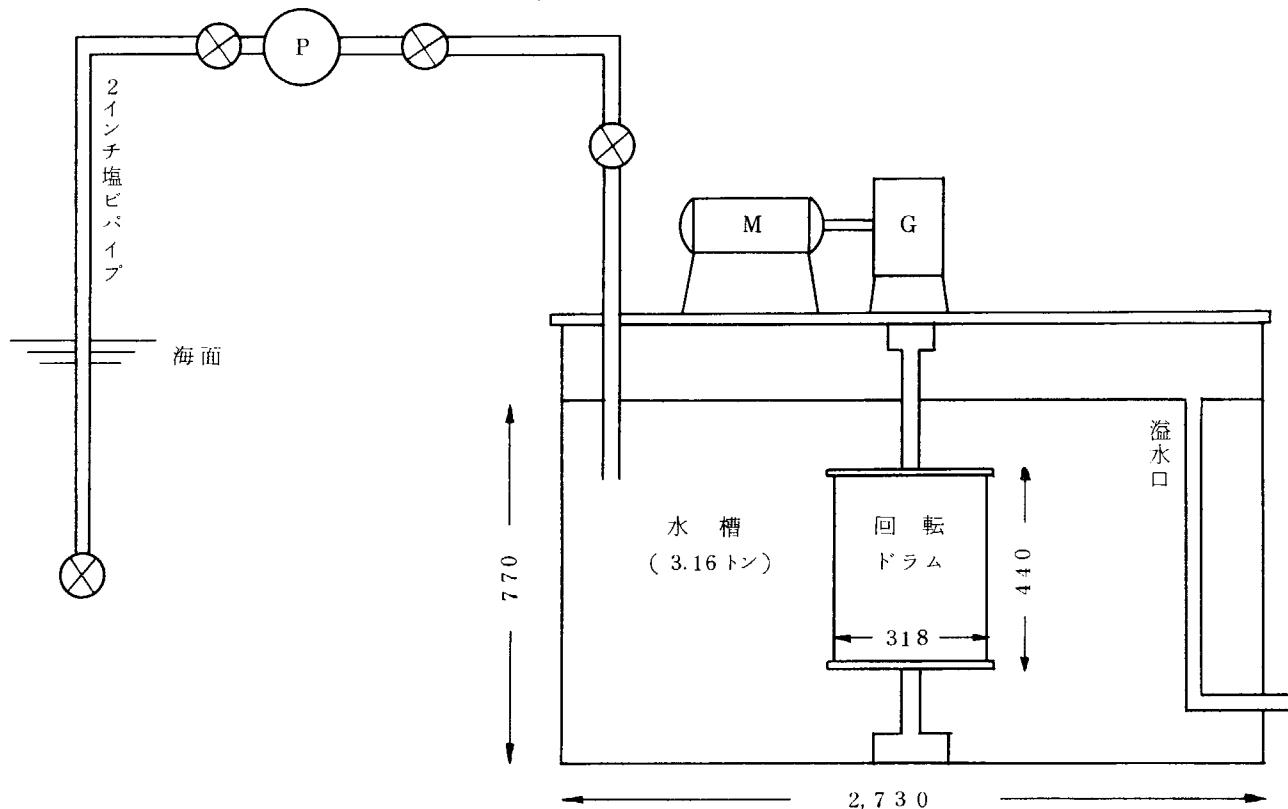
(5) 塗膜断面の顕微鏡写真

亜酸化銅が溶出した塗膜の色は黄色くなり、もとの赤色の塗膜と識別できる。溶出塗膜の断面の顕微鏡写真を撮り、溶出部分の膜厚から亜酸化銅の消耗度合を測定し、回転試験板と比較した。

測定方法として塗膜を直角に切断し、切断面を研磨して顕鏡する直角切断法と塗膜を45°に斜めに切断して顕鏡する斜切断法があり、両法で測定し、その結果を表4.4.8に示した。

図 4.4.1 ロータリー試験機概要

海水ポンプ(3~4トン/時)



回転ドラム ; 硬質塩化ビニル製

回転数 100 ~ 800 rpm

週速度 1.5 ~ 12.5 m/sec

試験板 ; 塩化ビニル塗料 亜鉛鉄板 1,030 × 350 × 0.3 mm

塩化ゴム塗料 アルミ板 1,100 × 350 × 0.3 mm

表 4.4.4 供試防汚塗料の組成(重量%)

原料名 斜線	試料	塩化ビニル— 亜酸化銅系	塩化ゴム— 亜酸化銅系	塩化ゴム— 有機錫系
亜酸化銅	50	50		
トリフルオロメチルハイドロオキサイド			20	
ペんがら		10	10	
タルク			20	
バライタ			10	
ロジンWW	10	12	12	
塩化ビニル樹脂	5	6	6	
塩化ゴム樹脂		2	2	
ジオクチルフタレート	3	20	20	
キシロール	12.8			
メチルイソブチルケトン	19.2			
合計	100	100	100	

表 4.4.5 塗布量

種類	試験板のサイズ	防汚塗料の種類	塗布量(g)
回転試験板	1030×350mm	塩化ビニル—亜酸化銅	124.1
	1100×175〃	塩化ゴム—亜酸化銅	45.9
	1100×175〃	塩化ゴム—有機錫	56.8
固定試験板	100×250mm	塩化ビニル—亜酸化銅	6.88
	100×250〃	塩化ゴム—亜酸化銅	4.3
	100×250〃	塩化ゴム—有機錫	4.2

表 4.4.6 銅および有機錫の溶出速度 ($\mu g/cm^2/24\text{ hrs}$)

期間 条件	塗料 塩化ビニル-亜酸化銅系 (銅)		塗化ゴム-亜酸化銅系 (銅)		塗化ゴム-有機錫系 (有機錫)	
	回転	固定	回転	固定	回転	固定
初日			40.8	40.8		
1週間	40.2	45.0	33.6	37.2	40.7	63.0
2 "			8.6	16.8		
4 "	22.8	39.0	7.5	12.0	10.38	7.04
8 "	13.8	18.0				
12 "	15.6	26.4	10.8	10.8	6.67	6.67
16 "	10.8	34.2	10.8	21.6	2.60	6.30
21 "	14.4	56.4				
25 "	6.6	30.0	9.6	22.8	3.71	8.53

表 4.4.7 塗膜中の残存銅および有機錫量 ($\text{mg}/\text{塗膜 } 100\text{ g}$)

期間 条件	塗料 塩化ビニル-亜酸化銅系 (銅)		塗化ゴム-亜酸化銅系 (銅)		塗化ゴム-有機錫系 (有機錫)	
	回転	固定	回転	固定	回転	固定
初日	3442	3320	2539	1579	—	746
1週間	2450	3950	2340	1728	610	826
2 "			2190	1579	601	659
4 "	2640	3800	2396	1244	574	768
8 "	2200	3610	2389	1444	738	695
12 "	2140	3770	2347	1479	838	685
16 "	2230	4010	2240	1259	752	683
21 "	2210	3780				
25 "	1850	3650				

表 4.4.8 溶出部分の膜厚 (μ)

(a) 直角切斷法

塗料 条件	塩化ビニル-亜酸化銅系		塩化ゴム-亜酸化銅系	
	回転	固定	回転	固定
初日				
1週間	12.1	1.3		
2 "			3.8	6.0
4 "	14.3	6.5	14.2	6.7
8 "	28.1	12.1	22.1	10.0
12 "	32.5	15.2		
16 "	38.1	10.0	20.8	8.6
21 "	32.5	23.4	31.3	14.6
25 "	59.7	22.1	25.4	15.0

(b) 斜切斷法

塗料 条件	塩化ビニル-亜酸化銅系		塩化ゴム-亜酸化銅系	
	回転	固定	回転	固定
初日				
1週間	—	—		
2 "			12.7	10.3
4 "	8.5	6.0	13.0	—
8 "	16.0	7.0	20.0	11.0
12 "	19.3	13.0		
16 "	35.0	13.0	17.8	14.0
21 "	41.0	16.0	45.0	14.7
25 "	48.0	25.0	32.5	15.4

4.5 今後の問題点

(1) 生物検定法の研究

本研究部会で確立されたアルテミアスケール法、クロレラスケール法が関係研究機関で活用されることが望まれる。とくに薬物の微量分析法が確立されていないものについて薬物の効力測定、塗膜からの溶出速度の測定などには効果があると考えられる。

(2) 各種防汚剤の安全性試験

既存および新規防汚剤合せて16種類の化合物について人体への安全性について確かめた。今後更に検討すべき課題としては防汚剤の分解性、生体内への蓄積性などが考えられるが、本研究における結果からこれらの防汚剤が実用に供される場合、安全性について十分参考になる資料を与えるものと考えられる。

(3) 新薬物の試用試験

生物検定法の実用段階として塗膜溶出液の生物検定による防汚性評価の活用が望まれる。

ロータリー試験法については残存防汚剤量の測定精度を高め、残存塗膜の有効寿命予測ができることが望ましいが、今までの実験からロータリー試験が静置試験より実船状態に近いことが分り、この方法の活用が望まれる。

5. 新防汚剤の試作研究

5.1 研究の目的

安全性が高く、防汚性の優れた防汚剤の選択のため、広く農薬、薬品メーカーより新規防汚剤を募集し、これらについて浸漬試験、実船試験を行った。

5.2 新防汚剤の募集

5.2.1 募集の基準と条件

- (1) 毒性が低いこと、即ち LD₅₀ の数値があまり小さくないもの（亜酸化銅 LD₅₀ 200～300 mg/kg 並み）
- (2) 既存化学物質として登録されていること。
- (3) 実船試験に供試する段階に至った場合は、化合物の組成が公開できること。
- (4) 実用化の段階に至った場合、特許製品であれば参加メーカーに対しこれを公開し、供給出来ること。
- (5) 必要に応じ、20～30 kg のサンプルの製造が可能であること。

5.2.2 簡易塗料化試験

供試された防汚剤の中には、塗料とした場合、安定性、乾燥性、塗膜物性等の面で不適当なものもあると考えられるので、予め簡易な塗料化試験を行い、適性を調査した。

(1) 簡易塗料化試験配合

原 材 料 名	1 0 % 配合	2 0 % 配合
V Y H H (ビニル樹脂)	5.5	5.5
WWロジン (松脂)	5.5	5.5
T C P (可塑剤)	2.0	2.0
べんがら	1 0.0	1 0.0
タルク	1 5.0	1 5.0
硫酸バリウム	3 0.0	2 0.0
メチルイソブチルケトン	1 1.0	1 1.0
キシロール	1 1.0	1 1.0
供 試 防 汚 剤	1 0.0	2 0.0

(2) 調査項目

- A 塗料状態 凝固性（ゲル化）の有無
B 塗膜状態 乾燥性の良否、クラックの有無

5.3 浸漬試験

簡易塗料化試験に合格した防汚剤を塗料化しこれを海中に浸漬し、防汚性を評価する。

5.3.1 供試塗料の組成

ビニル系とするが、組成は塗料化担当メーカー独自のものとし、防汚剤含有量は 20 % (一部は 10 %) とする。

5.3.2 標準防汚剤

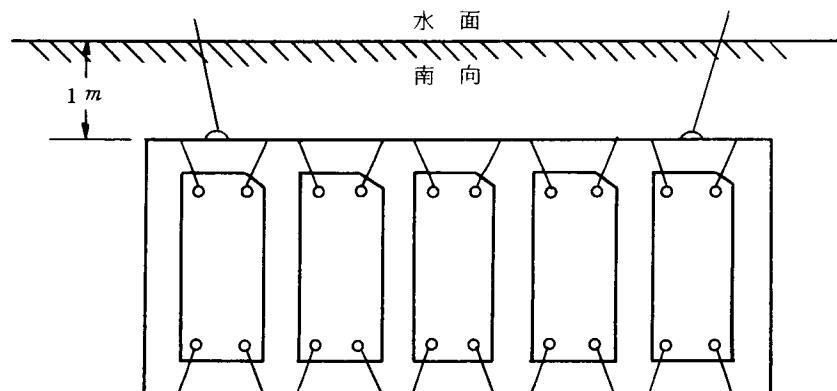
品名	亜酸化銅	(含有%)	5.5.1
	トリプチル錫フルオライド	"	20.0
	トリフェニル錫ハイドロオキサイド	"	20.0
	トリフェニル錫フルオライド	"	10.0

5.3.3 試験方法

- (1) 試験板 300×100×3.2mm 軟鋼板
(2) 塗装系 ウオッシュプライマー 1回
 ビニル1号塗料 4回
 供試塗料 2回

(3) 浸漬要領

下図の通りとする。(但し乾湿交番試験は半没)



- (4) 浸漬場所 塗料化担当メーカー所有の浸漬筏とする。
(5) 調査 浸漬後 1、3、6、9、12、及び 15 カ月後に調査する。

5.4 実船試験

浸漬試験、乾湿交番試験、貯蔵・安定性試験の結果を総合的に判断し良好な防汚性が期待できる防汚剤について安全性試験（SR 141部会第3分科会）を行い、安全性の確認されたものについて実船試験を行う。

5.4.1 供試塗料の組成

塩化ゴム系とし、組成は実船試験担当メーカー独自のものとする。

- (1) 防汚剤含有量 20%
- (2) 標準防汚剤 亜酸化銅 40%

5.4.2 塗装工程

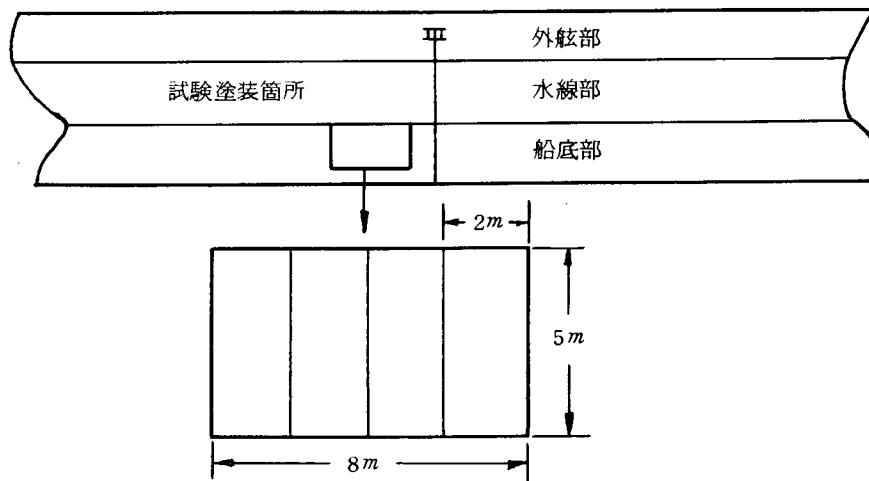
工程	塗 料 名	膜厚(μ/回)
下地処理	清水にて付着生物、汚れ等を完全に除去後 スクレーブ、ディスクサンダー処理し十分乾燥させる。	
第1回	塩化ゴム系1号塗料 タッチアップ	40
第2回	" "	40
第3回	" オールオーバー	40
第4回	供試2号塗料	50

[注] 上記仕様は標準仕様であり、下地処理、塗装回数は本船仕様に準ずる。

5.4.3 試験要領

試験箇所

船底立上り部 両舷 一試料につき約 10 m² (両舷で 20 m²)



5.5 第一次防汚剤試験（昭和48年度）

5.5.1 供試防汚剤

農薬、薬品メーカーより応募のあった防汚剤総数は107種であったが、実際に簡易塗料化試験段階にまで至った薬剤は次の73種である。

No	メーカー	品名	系統	LD ₅₀ ※ mg/kg	No	メーカー	品名	系統	LD ₅₀ ※ mg/kg
1	三菱油化	ミクロガード M-101	イミダゾール系	0	28	三共有機合成	K-7201	"	190
2	保土谷化学	HC-1	有機塩素系	0	29	"	K-7202	"	155
3	"	HC-2	ウレア系	0	30	吉富製薬	No.1	芳香族 炭化水素	2000
4	"	HC-4	有機塩素系	5	31	"	No.2	"	2000
5	"	HC-5	"	0	32	"	No.3	"	500
6	"	HC-6	"	0	33	"	No.4	"	4500
7	日本化薬	NK-15494	トリアジン系	0	34	"	No.5	"	8000
8	"	NK-15742	ベンゾ フェノン系	0	35	"	No.6	"	2500
9	"	NK-16049	"	0	36	"	No.7	"	8000
10	東京有機化学	TOC-7201	有機硫黄窒素	不明	37	"	No.8	"	16000
11	"	TOC-7202	"	"	38	"	No.9	"	20000
12	"	TOC-7203	"	"	39	"	No.11	アミン系	2380
13	"	TOC-7204	"	"	40	"	No.12	アミド系	1170
14	東京有機化学	TOC-7211	有機銅	不明	41	"	No.13	有機窒素系	1000
15	"	TOC-7212	"	"	42	"	No.14	"	400
16	"	TOC-7213	"	"	43	東京フайн ケミカル	フайнサイド P-46	ブロム系	不明
17	"	TOC-7214	"	"	44	"	" M-2	ハログン化 アルコール	5000
18	"	TOC-7215	"	"	45	"	" MB	メルカブト系	800
19	"	TOC-7216	"	"	46	東京フайн ケミカル	フайнサイド BA	ブロム系	255
20	"	TOC-7221	有機酸銅	"	47	"	" MD	メチレンジチオ シアネット	79
21	"	TOC-7222	"	"	48	イハラケミカル	IZ-1	トリフェニル 錫系	360
22	北興化学	NBA	芳香族系	2000	49	"	IZ-6	"	400~ 1000
23	"	DNCPS	有機硫黄系	600	50	"	IZ-8	"	800~ 1000
24	"	TPTTS	トリフェニル 錫系	500	51	"	IZ-12	有機ロダン系	400~ 500
25	日東化成	KY-5	"	692	52	"	IZ-19	芳香族 アミン系	400~ 500
26	"	KY-7	"	310	53	"	IZ-24	エーテル系	1400
27	"	KY-F	"	1400	54	"	IZ-27	イメド系	1000

注(1) 太枠内は有効と認められた新防汚剤

(2) ※メーカー測定値

No	メーカー	品名	系統	LD ₅₀ ※ mg/kg	No	メーカー	品名	系統	LD ₅₀ ※ mg/kg
55	クミアイ化学	BK-001	有機塩素 フェニル系	3500	65	"	PI-200	"	10000
56	"	BK-002	有機銅 金属化合物	10000	66	"	PB-300	塩素系	10000
57	"	BK-014	有機塩素 フェニル系	11000	67	"	GZ-160	含窒素環状	4000
58	"	BK-015	カーバメート系	1300	68	"	TR-180	"	2700
59	"	BK-016	"	1100	69	"	SW-360	カーバメート系	500
60	"	BK-022	"	1000	70	"	ST-230	チオール カーバメート	1300
61	"	BK-029	有機アミン系	3500	71	"	PT-570	ニトリル系	7200
62	"	BK-030	カーバメート系	5000	72	"	PZ-190	アミン系環状	5000
63	"	BK-032	有機アミン系	5000	73	サンノブコ	ノブコサイド N-96	有機塩素系	10000
64	日本農薬	PI-100	フタル酸 誘導体	4600					

5.5.2 浸漬試験

上記供試防汚剤中簡易塗料化試験において合格した防汚剤32種について浸漬試験を行った。

(1) 試験方法 5.3による。

(2) 浸漬場所と浸漬月日

符号	浸漬場所	浸漬日時	塗料作製	試験板調整
E	田浦	49. 2. 1	神東塗料	神東塗料
J	泉大津	49. 2. 15	関西ペイント	関西ペイント
W	舞鶴	49. 1. 30	カナエ塗料	カナエ塗料
M	相生	49. 1. 31	日本油脂	日本油脂
N	宇野	49. 1. 26	日本ペイント	日本ペイント
L	湯浅	49. 1. 24	東亜ペイント	東亜ペイント
H	清水	49. 2. 6	中国塗料	軽金属協会 日本アマコート
O	宮島	49. 2. 6	"	中国塗料
U	長崎	49. 2. 6	"	"

5.5.3 浸漬試験結果 (6ヶ月)

符号	防汚剤	含有量(%)	浸漬場所			田浦		清水			舞鶴		
			項目	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻	
1	HC-1	20	—	0	—	—	0	—	—	1	—	—	
2	HC-4	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
3	HC-6	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
4	TPTTS	10	—	0	—	—	0	—	—	1	3	5	
5	KY-5	20	1	4	5	3	5	5	5	5	5	5	
6	KY-7	20	1	5	5	3	5	5	3	5	5	5	
7	N _a 3	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
8	N _a 8	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
9	N _a 9	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
10	N _a 11	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
11	N _a 12	20	—	0	—	—	0	—	—	1	—	—	
12	N _a 13	10	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
13	N _a 14	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
14	フайнサイトP-46	20	—	0	—	—	0	—	—	1	—	—	
15	フайнサイトMB	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
16	IZ-1	20	3	5	5	3	5	5	3	5	5	5	
17	IZ-6	20	3	5	5	3	5	5	3	5	5	5	
18	IZ-8	20	3	5	5	3	5	5	3	5	5	5	
19	IZ-12	20	—	0	—	—	0	—	—	3	3	5	
20	IZ-19	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
21	IZ-24	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
22	IZ-27	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
23	BK-014	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
24	BK-016	10	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
25	BK-022	10	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
27	PI-100	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	
28	PB-300	20	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	
29	GZ-160	20	—	—	—	—	0	—	—	0	—	—	
30	PT-570	20	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	
31	PZ-190	20	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	
32	SW-360	10	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	
33	ノブコサイトN-96	20	—	0	—	—	0	—	—	3	—	—	
S	亜酸化銅	55.1	1	2	5	3	5	4	1	5	5	5	
X	トリブチル錫 フルオライド	20	1	5	5	3	5	5	3	4	5	5	
H	トリフェニル錫 ハイドロオキサイド	20	1	5	5	5	5	5	3	5	5	5	
F	トリフェニル錫 フルオライド	10	1	5	5	3	4	4	1	5	5	5	

(注) 評価基準

(1) 付着生物

- 5 … 付着なし
- 4 … 5%以下付着
- 3 … 6~10%付着
- 2 … 11~25%付着
- 1 … 26~50%付着
- 0 … 51%以上付着

(2) スライム

- 5 … 付着なし
- 3 … 薄く付着
- 1 … 中程度付着
- 0 … 厚く付着

浸漬 6か月

符号	防汚剤	含有量(%)	浸漬場所			湯 浅			泉 大 津			相 生			
			項目	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻
1	HC-1	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
2	HC-4	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
3	HC-6	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
4	TPTTS	10	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
5	KY-5	20	-	0	-	3	5	5	-	-	0	-	-	-	-
6	KY-7	20	3	5	5	3	5	5	-	-	0	-	-	-	-
7	N _a 3	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
8	N _a 8	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
9	N _a 9	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
10	N _a 11	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
11	N _a 12	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
12	N _a 13	10	-	1	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
13	N _a 14	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
14	フайнサイドP-46	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
15	フайнサイドMB	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
16	IZ-1	20	3	5	4	3	5	5	-	-	0	-	-	-	-
17	IZ-6	20	1	5	5	3	5	5	3	5	5	-	-	-	-
18	IZ-8	20	3	5	5	3	5	5	3	5	5	-	-	-	-
19	IZ-12	20	1	2	5	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
20	IZ-19	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
21	IZ-24	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
22	IZ-27	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
23	BK-014	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
24	BK-016	10	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
25	BK-022	10	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
27	PI-100	20								3	1	5			
28	PB-300	20					-	0	-						
29	GZ-160	20													
30	PT-570	20													
31	PZ-190	20													
32	SW-360	10	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33	ノブコサイドN-96	20	-	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
S	亜酸化銅	55 1/2	0	5	5	3	3	5	3	5	5	-	-	-	-
X	トリプチル錫 フルオライド	20	0	5	3	3	2	5	3	5	5	-	-	-	-
H	トリフエニル錫 ハイドロオキサイド	20	0	5	5	3	5	5	3	5	5	-	-	-	-
F	トリフエニル錫 フルオライド	10	1	0	0	3	3	5	0	5	5	-	-	-	-

〔注〕 (1) 表中の評価は表、裏の総合で示した。

(2) - 海中生物付着多く観察不能。

(3) 空白は防腐剤量の関係で試験せず。

(4) 太枠内は有効と認められた新防腐剤

浸漬 6か月

符号	防汚剤	含有量(%)	侵漬場所			宇野			宮島			長崎		
			スライム	動物	藻									
1	H C - 1	20	-	1	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
2	H C - 4	20	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
3	H C - 6	20	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
4	T P T S	10	-	1	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
5	K Y - 5	20	3	4	4	3	5	5	3	5	4	-	-	-
6	K Y - 7	20	1	5	5	1	5	4	3	5	4	-	-	-
7	N _a 3	20	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
8	N _a 8	20	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
9	N _a 9	20	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
10	N _a 11	20	-	1	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
11	N _a 12	20	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
12	N _a 13	10	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
13	N _a 14	20	2	2	5	-	0	-	-	0	-	-	-	-
14	ファインサイドP-46	20	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
15	ファインサイドMB	20	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
16	I Z - 1	20	3	4	5	1	5	4	3	5	4	-	-	-
17	I Z - 6	20	1	5	5	1	5	4	3	5	4	-	-	-
18	I Z - 8	20	1	5	5	1	5	4	3	5	4	-	-	-
19	I Z - 12	20	3	2	5	-	0	-	-	0	-	-	-	-
20	I Z - 19	20	3	2	5	-	1	-	-	0	-	-	-	-
21	I Z - 24	20	3	2	5	-	0	-	-	0	-	-	-	-
22	I Z - 27	20	-	1	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
23	BK-014	20	3	2	5	-	0	-	-	0	-	-	-	-
24	BK-016	10	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
25	BK-022	10	-	1	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
27	P I - 100	20				-	0	-	-	0	-	-	-	-
28	P B - 300	20	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
29	G Z - 160	20				-	0	-	-	0	-	-	-	-
30	P T - 570	20				-	0	-	-	0	-	-	-	-
31	P Z - 190	20				-	0	-	-	0	-	-	-	-
32	S W - 360	10				-	0	-	-	0	-	-	-	-
33	ノブコサイドN-96	20	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
S	亜酸化銅	50.1	0	5	5	1	5	4	3	5	4	-	-	-
X	トリプチル錫 フルオライド	20	3	5	5	3	4	4	-	0	-	-	-	-
H	トリフェニル錫 ハイドロオキサイド	20	3	5	5	1	5	4	3	5	4	-	-	-
F	トリフェニル錫 フルオライド	10	3	5	5	1	4	4	-	0	-	-	-	-

[注] (1) 表中の評価は表裏の総合で示した。

(2) - 海中生物付着多く観察不能。

(3) 空白は防汚剤量の関係で試験せず。

(4) 太枠内は有効と認められた新防汚剤

5.5.4 実船試験

(1) 供試防汚剤

浸漬試験の結果、成績良好な下記防汚剤について実船試験を行った。

符 号	化 学 名	塗料中配合量	LD ₅₀ ※
K Y - 5	トリフェニル錫バーサチック酸	2 0 %	225
K Y - 7	トリフェニル錫ジメチルジチオカーバメート	2 0 %	731
I Z - 1	ビス(トリフェニル錫)22'ジブロムサクシネート	2 0 %	719
I Z - 6	トリフェニル錫モノクロルアセテート	2 0 %	203
I Z - 8	トリフェニル錫ニコチン酸	2 0 %	359
S	亜 酸 化 銅	4 0 %	

※ SR141部会第3分科会測定値

単位 mg/kg 48時間値

(2) 試験方法 5.4 の通り

(3) 試験を実施した船舶一覧(36隻)

船 名	船 主	担当会社	今回ドック	場 所	供 試 防 汚 剤
光 邦 丸 らいおんばう げいどぶりっじ	飯 野 海 運 川 崎 汽 船	中 国 神 戸	4/14~18 4/19~23	I H I 吳 I H I 相生	I Z-1 I Z-6 I Z-8 Cu ₂ O I Z-1 I Z-6 KY-7 Cu ₂ O
鶴 見 丸	日 本 郵 船	中 国	4/21~25	三 菱 長崎	I Z-1 I Z-6 I Z-8 Cu ₂ O
豊 洲 丸	飯 野 海 運	中 国	4/24~5/2	N K K 浅野	I Z-1 I Z-6 I Z-8 Cu ₂ O
からかす丸 ばしふへくあろう	商 船 三 井 ジャパンライン	神 東 日 べ	5/6~10 5/7~11	三 菱 神 戸 I H I 相生	I Z-1 KY-5 KY-7 Cu ₂ O I Z-1 I Z-6 KY-7 Cu ₂ O
栄 昭 丸	昭 和 海 運	日 油	5/17~20	I H I 横浜	I Z-1 I Z-6 KY-7 Cu ₂ O
昭 瑞 丸	昭 和 海 運	日 油	5/26~30	I H I 横浜	I Z-6 KY-5 KY-7 Cu ₂ O
和 珠 丸	山 下 新 日 本	日 べ	6/5~24	日 立 因 島	I Z-1 I Z-6 I Z-8 Cu ₂ O
び す け い 丸	第一中央汽船	日 べ	6/13~20	I H I 吳	I Z-1 I Z-6 KY-7 Cu ₂ O
山 寿 丸	山 下 新 日 本	中 国	6/14~20	日 立 因 島	I Z-1 KY-5 KY-7 Cu ₂ O
第五ブリジストン丸	昭 和 海 運	関 べ	6/30~7/5	川 重 坂 出	I Z-6 I Z-8 I Z-8 Cu ₂ O
八 洲 山 丸	商 船 三 井	関 べ	7/5~9	川 重 坂 出	I Z-6 KY-5 KY-7 Cu ₂ O
雄 昭 丸	昭 和 海 運	関 べ	7/18~21	金 輪 船 渠	I Z-1 KY-7 KY-7 Cu ₂ O
ジャパン・リム	ジャパンライン	東 亞	7/19~23	I H I 横浜	I Z-1 KY-5 KY-7 Cu ₂ O
鳥 海 丸	日 本 郵 船	中 国	7/29~8/4	三 菱 長 崎	I Z-6 I Z-8 KY-7 Cu ₂ O

船名	船主	担当会社	今回ドック	場所	供試防汚剤
松寿丸	出光タンカー	日油	8/2~6	I H I 相生	IZ-8 KY-5 KY-7 Cu ₂ O
ジャパンスター	ジャパンライン	中国	8/4~8	三菱長崎	IZ-1 IZ-8 KY-7 Cu ₂ O
ジャパンヒヤシンス	ジャパンライン	日本	8/11~15	三菱長崎	IZ-1 IZ-8 KY-5 Cu ₂ O
香取丸	第一中央汽船	日本	8/11~20	日立因島	IZ-8 KY-5 KY-7 Cu ₂ O
紀邦丸	飯野海運	関係	8/23(塗装)	シンガポール ジュロン	IZ-1 IZ-6 IZ-8 Cu ₂ O
第五全購連丸	飯野海運	中国	8/26~9/1	函館ドック	IZ-6 IZ-8 KY-7 Cu ₂ O
北野丸	日本郵船	日油	8/30~9/6	三菱神戸	IZ-1 IZ-6 KY-7 Cu ₂ O
新瑞丸	新和海運	中国	9/25~29	日立因島	IZ-6 KY-5 KY-7 Cu ₂ O
富豪丸	新和海運	コロイド	9/26~30	I H I 相生	IZ-1 IZ-6 IZ-8 KY-7 Cu ₂ O
茨城丸	商船三井	神東	10/9~14	三井玉野	IZ-1 IZ-6 KY-7 Cu ₂ O
えるべ丸	商船三井	日本	10/16~21	三井由良	IZ-1 IZ-6 IZ-8 Cu ₂ O
小倉丸	第一中央汽船	神東	10/21~26	三井玉野	IZ-8 KY-5 KY-7 Cu ₂ O
大豊丸	新和海運	日本	10/27~31	住重浦賀	IZ-6 IZ-8 KY-5 Cu ₂ O
泉山丸	商船三井	神東	10/30~11/7	三井千葉	IZ-6 IZ-8 KY-5 Cu ₂ O
うえるず丸	川崎汽船	神戸	11/17~20	川重神戸	IZ-8 KY-5 KY-7 Cu ₂ O
美保丸	昭和海運	関係	11/17~20	日立神奈川	IZ-8 KY-5 KY-5 Cu ₂ O
高丸	日本郵船	関係	11/18~25	三菱長崎	IZ-1 IZ-6 IZ-6 Cu ₂ O
神和丸	新和海運	東亜	12/1~12	I H I 横浜	IZ-6 IZ-8 KY-5 Cu ₂ O
第三アジア丸	山下新日本	関係	12/13~17	日立因島	IZ-1 KY-5 KY-7 Cu ₂ O
ぼうとらった丸	第一中央汽船	神東	3/5~10	住重浦賀	IZ-1 IZ-6 IZ-8 Cu ₂ O

5.5.5 実船試験結果

次表のとおり。

評価方法

標準防汚塗料（亜酸化銅 40 %）の成績を3点とし下記の通り評価した。

- 5 標準防汚塗料よりかなり優れている。
- 4 " より優れている。
- 3 " と同等である。
- 2 " より劣っている。
- 1 " よりかなり劣っている。

実 船 試 験 結 果

船名	船主	船種	航路	就航期間(月)	担当会社	汚成績						
						KY-5	KY-7	IZ-1	IZ-6	IZ-8	S	
光邦丸	飯野汽船	タンカー	日本→P.G	50.4~51.10	18	中國	—	—	3.5	4	3.5	3
らいおんぱりゅうじ見鶴	川崎汽船	コンテナ船	日本→北米	50.4~51.4	12	神戸	—	5	4	5	—	3
洲丸	飯野船運	鉱油	日本↔PG↔歐州	50.4~51.4	12	中國	—	—	4	4	4	3
からかす丸	野商三井	P.G	日本→P.G	50.5~51.6	13	東北	3	3	—	—	—	3
ばいじゅくあらう栄昭瑞	ジャパンライン	貨物	日本→紅海	50.5~51.7	14	神戸	—	2.5	3	3.5	—	3
珠丸	和洋海運	コンテナ	日本→北米	50.5~51.5	12	日油	—	3	2	3.5	—	3
びすけい丸	新日本第一汽船	石	日本→南米	50.5~51.6	13	日油	3.5	4	—	4.5	—	3
第五プリジストン丸	和洋山下新日本	横積	日本→豪州カナダ	50.5~51.5	12	日油	—	—	4	4	3	3
八洲丸昭雄	和洋昭和	L.P.G	日本→歐州	50.6~51.6	12	日油	—	1	2	2	—	3
鳥松香取丸	日本郵船	タンカー	日本→P.G	50.6~51.6	12	中國	3	3	—	—	—	3
第五全購連丸	日本第一汽船	鉱油	日本→豪州	50.7~51.6	11	關東	—	—	3	—	—	3
北新丸	日本第一汽船	撒穀物	日本→豪州	50.7~51.11	16	關東	3	3	—	4	—	3
えふべる豊瑞丸	日本第一汽船	積	日本→豪州	50.7~51.5	10	關東	—	※5	5	—	—	3
泉美丸	日本新和商船	タンカー	日本→カナダ	50.8~51.8	12	中國	—	4	—	5	4	3
高千穂丸	日本新和商船	撒穀物	日本→P.G	50.8~51.10	14	日油	3.5	4	—	—	2.5	3
和丸	日本新和商船	積	日本→豪州	50.8~51.9	13	日油	1	3	—	—	—	3
茨城丸	日本新和商船	撒穀物	日本→歐州	50.9~51.8	11	中國	—	2	—	4	2	3
防汚性能			日本→豪州	50.9~51.9	12	日油	—	5	5	—	—	3
			日本→豪州	50.9~51.9	12	中國	2	3.5	—	4	—	2.5
			日本→豪州	50.10~51.12	14	日油	—	—	3.5	3	3	3
			日本→豪州・東南アジア	50.10~51.11	13	東北	2	2	—	—	2	3
			日本→豪州・アフリカ	50.10~51.9	11	神戸	4	—	—	3	4	3
			日本→北米	50.11~51.11	12	關東	3	—	—	4	4	3
			日本→北米	50.11~51.8	9	關東	※4	—	—	—	4	3
			日本→P.G	50.11~51.11	12	關東	—	—	3	4	—	3
			日本→北米	50.12~51.9	9	東亜	3	—	—	5	4	3
			日本→南米	50.10~52.5	19	神東	—	3.5	3.5	4	—	3
					3	3.4	3.5	3.8	3.4	3		

(注) ※…… 溢出速度をかえて2種類試験

5.6 第二次防汚剤試験（昭和50年度）

5.6.1 供試防汚剤とメーカー

第二次試験に応募のあった防汚剤は62種であったが、簡易塗料化試験を実施したのは次の44種類であった。

No	メーカー	防汚剤名	系 統	LD ₅₀ ※ mg/kg	No	メーカー	防汚剤名	系 統	LD ₅₀ ※ mg/kg
101	吉富製薬	No15	アミド系	10,000	123	イハラケミカル	IZ-29	アミド系	2,000
102	"	No16	イミド系	10,000	124	"	IZ-30	"	2,000
103	"	No17	イミダゾール系	10,000	125	"	IZ-31	"	2,000
104	"	No18	アミド系	10,000	126	"	IZ-35	"	2,000
105	"	No19	"	10,000	127	"	IZ-36	"	2,000
106	"	No20	"	5,000	128	"	IZ-39	"	2,000
107	三共有機合成	SY-1	トリフェニル錫系	450	129	"	IZ-42	"	2,000
108	"	SY-4	"	530	130	"	IZ-46	チアゾール系	2,000
109	"	SY-5	"	500	131	"	IZ-47	イミド系	2,000
110	"	SY-6	"	450	132	"	IZ-48	"	2,000
111	日本農薬	DM-23770	ニトリル系	2,000	133	"	IZ-49	"	2,000
112	"	MT-23454	イソチオシアネット系	300~1,000	134	北興化学	DSATP	フェニル錫系	360
113	"	MT-24035	"	300~1,000	135	"	DCDP	有機アミン系	380
114	"	MC-23820	カルボイシド系	2,000	136	"	PK	有機窒素系	1,000
115	"	SS-15718	カルボン酸塩	2,000	137	"	DNTP	フェニル錫系	300
116	ダウケミカル	ダウシルS-13	ピリジン系	780	138	保土谷化学	HC-8	シクロルプロピオンアニライド	1,384
117	日本化薬	NK-17361	カーバメート系	300	139	"	HC-9	オクチルメチルカーバメート	550
118	神東塗料	SA-1118M	塩素含有有機硫黄化合物	10,000	140	"	HC-10	プロピオン酸ブチルエスティル	5,000
119	"	SF-8872	アニリン誘導体	300	141	日本油脂	トリフェニル錫共重合体	トリフェニル錫系	927
120	"	SF-8877	"	300	142	クミアイ化学	BK-018	有機臭素系	1,200
121	"	SF-9227	"	300	143	"	BK-050	有機硫黄系	7,500
122	"	SF-9150	"	300	144	"	BK-076	"	330

(注) (1) 太枠内は有効と認められた新防汚剤

(2) ※メーカー測定値

5.6.2 浸漬試験

- (1) 供試防汚剤中簡易塗料化試験において合格した防汚剤30種について浸漬試験を行った。
尚、第一次浸漬試験に供試され、その後メーカーより亜酸化銅との併用試験の希望のあった下記2種の薬剤についても浸漬試験を行った。

符号(商品名)	化 学 名	塗料中配合量	LD ₅₀ ※
I Z - 27	N-(クロロフェニル) $\alpha\alpha'$ -ジブロムスクシンイミド	10%	> 2000
ノブコサイドN-96	テトラクロルイソフタロニトリル	10%	> 2000
	亜酸化銅(併用)	30%	

※SR141第3分科会測定値

- (2) 浸漬試験要領 5.3による。
(3) 浸漬場所と担当メーカー

符号	浸漬場所	浸漬日時	塗料作製	試験板調査
E	田浦	50-5-14	神東塗料	神東塗料
J	泉大津	50-7-22	関西ペイント	関西ペイント
W	舞鶴	50-5-26	カナエ塗料	カナエ塗料
M	由良	50-5-7	日本油脂	日本油脂
N	宇野	50-6-4	日本ペイント	日本ペイント
L	湯浅	50-5-20	東亜ペイント	東亜ペイント
I	弓削	50-5-29	神戸ペイント	神戸ペイント
H	清水	50-5-23	中国塗料	軽金属協会 日本アマコート
O	宮島	50-5-28	"	中国塗料
U	長崎	50-5-27	"	"

5.6.3 浸漬試験結果 (6カ月)

符号	防汚剤	含有量(%)	浸漬場所			田浦(7カ月)			泉州(5カ月)			舞鶴			由良		
			スライム	動物	藻	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻
101	Na15	20	—	—	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
102	Na16	20	—	—	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
103	Na18	20	—	—	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
104	Na19	10	—	—	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
106	SY-5	20	0	5	4	3	5	5	—	—	—	—	1	5	4	—	—
110	MC-23820	20	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
111	SS-15718	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
112	ダウシルS-13	20	3	2	5	—	0	—	—	0	—	—	1	4	5	—	—
114	SA-1118M	10	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
115	SF-8877	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
116	SF-9227	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
117	SF-9150	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
118	I Z-29	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
119	I Z-30	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
120	I Z-31	10	—	0	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
121	I Z-35	20	—	0	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
123	I Z-42	10	—	0	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
124	I Z-46	20	—	0	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
126	I Z-48	20	—	0	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
127	I Z-49	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
128	DSATP	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
129	BCDP	10	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
130	DNTP	20	—	0	—	3	4	5	0	0	0	2	—	—	—	—	—
131	HC-8	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
132	HC-9	10	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
133	HC-10	10	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
134	トリフエニル錫共重合体	TPTOH ₂₀	1	5	4	3	2	5	1	4	5	1	5	5	—	—	—
135	BK-018	20	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
136	BK-050	10	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
137	BK-076	10	—	0	—	3	1	5	—	0	—	—	—	—	—	—	—
22	亜酸化銅 IZ-27	30 10	0	5	4	3	1	5	1	2	2	1	5	5	—	—	—
33	亜酸化銅 ノブコサイドN-96	30 10	3	5	5	3	2	5	5	4	5	3	5	5	—	—	—
F	トリフエニル錫フルオライド	10	2	4	4	3	4	5	1	3	1	1	5	5	—	—	—
H	トリフエニル錫ハイドロオキサイド	20	0	5	4	3	5	5	1	5	4	1	5	5	—	—	—
X	トリブチル錫フルオライド	20	0	5	4	3	2	5	1	2	2	1	5	5	—	—	—
S	亜酸化銅	55.1	0	5	4	3	1	5	3	4	5	3	5	5	—	—	—

- (注) 1. 表中の評価は表、裏の総合で示した。
 2. — 海中生物付着多く観察不能または試験中止。
 3. 空白は防汚剤量の関係で試験せず。
 4. 評価基準は第1次防汚剤試験に準ずる。
 5. 太枠内は有効と認められた新防汚剤

符号	防汚剤	含有量(%)	項目	浸漬場所			宇野(7ヵ月)			湯浅(8ヵ月)			弓削		
				スライム	動物	藻	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻
101	Na15	20		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	0	—
102	Na16	20		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	0	—
103	Na18	20		—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
104	Na19	10		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	0	—
106	SY-5	20		3	5	5	1	3	1	1	4	5	—	—	—
110	MC-23820	20		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
111	SS-15718	20		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—
112	ダウシルS-13	20		1	4	5	1	4	3	—	0	—	—	—	—
114	SA-1118M	10		—	0	—	1	1	3	—	0	—	—	—	—
115	SF-8877	20		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—
116	SF-9227	20		—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
117	SF-9150	20		—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
118	I Z-29	20		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—
119	I Z-30	20		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—
120	I Z-31	10		—	0	—	—	1	—	—	0	—	—	0	—
121	I Z-35	20		—	0	—	—	1	—	—	0	—	—	0	—
123	I Z-42	10		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	0	—
124	I Z-46	20		—	0	—	1	1	2	—	0	—	—	0	—
126	I Z-48	20		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	0	—
127	I Z-49	20		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	0	—
128	DSATP	20		1	4	5	—	0	—	—	—	—	—	—	—
129	BCDP	10		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—
130	DNTP	20		1	5	5	—	0	—	—	0	—	—	0	—
131	HC-8	20		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	0	—
132	HC-9	10		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	0	—
133	HC-10	10		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	0	—
134	トリフエニル錫共重合体	TPTOH ₂₀		1	5	5	0	5	1	—	0	—	—	0	—
135	BK-018	20		—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	0	—
136	BK-050	10		1	4	5	—	0	—	—	0	—	—	0	—
137	BK-076	10		0	4	5	0	2	3	—	0	—	—	0	—
22	亜酸化銅 IZ-27	30 10	※1	※1	※5		0	5	5	1	4	5	—	—	—
33	亜酸化銅 ノブコサイドN-96	30 10	※1	※3.	※5		3	5	5	1	5	5	—	—	—
F	トリフエニル錫フルオライド	10	3	5	5		0	5	3	0	4	5	—	—	—
H	トリフエニル錫ハイドロオキサイド	20	1	5	5		0	5	4	0	5	5	—	—	—
X	トリブチル錫フルオライド	20	1	5	5		0	4	1	0	5	5	—	—	—
S	亜酸化銅	55.1	1	5	5		0	5	5	1	5	5	—	—	—

(注) 1. 表中の評価は表、裏の総合で示した。

2. — 海中生物付着多く観察不能または試験中止。
3. 空白は防汚剤量の関係で試験せず。
4. ※印 亜酸化銅併用せず有機防汚剤単独で試験した。
5. 太枠内は有効と認められた新防汚剤

符号	防汚剤	含有量(%)	浸漬場所			清水			宮島			長崎			
			項目	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻	スライム	動物	藻
101	N ₄ 15	20	—	0	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—	—
102	N ₄ 16	20	—	0	—	3	1	5	—	—	0	—	—	—	—
103	N ₄ 18	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
104	N ₄ 19	10	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
106	SY-5	20	3	5	5	1	5	4	1	5	4	—	—	—	—
110	MC-23820	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
111	SS-15718	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
112	ダウシルS-13	20	1	2	3	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
114	SA-1118M	10	1	1	3	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
115	SF-8877	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
116	SF-9227	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
117	SF-9150	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
118	I Z-29	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
119	I Z-30	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
120	I Z-31	10	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
121	I Z-35	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
123	I Z-42	10	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
124	I Z-46	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
126	I Z-48	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
127	I Z-49	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
128	DSATP	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
129	BCDP	10	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
130	DNTP	20	1	5	3	3	4	4	1	3	4	—	—	—	—
131	HC-8	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
132	HC-9	10	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
133	HC-10	10	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
134	トリフエニル錫共重合体	TPTOH 20	1	5	5	1	5	4	—	—	—	—	—	—	—
135	BK-018	20	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
136	BK-050	10	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
137	BK-076	10	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
22	亜酸化銅 I Z-27	30 10	3	4	5	3	5	5	1	4	4	—	—	—	—
33	亜酸化銅 ノブコサイドN-96	30 10	3	5	5	5	5	5	3	4	4	—	—	—	—
F	トリフエニル錫フルオライド	10	3	5	5	1	4	4	1	4	4	—	—	—	—
H	トリフエニル錫ハイドロオキサイド	20	1	5	5	1	5	4	3	5	4	—	—	—	—
X	トリブチル錫フルオライド	20	1	5	5	3	3	4	—	0	—	—	—	—	—
S	亜酸化銅	55.1	1	5	2	1	5	4	1	5	4	—	—	—	—

- (注) 1. 表中の評価は表、裏の総合で示した。
 2. — 海中生物付着多く観察不能または試験中止。
 3. 太枠内は有効と認められた新防汚剤。

5.6.4 実船試験

(1) 供試防汚剤

浸漬試験の結果、成績良好な下記防汚剤について実船試験を行った。尚、浸漬№106 SY-5 及び №130 DNT Pについては、成績は良好であったが、メーカーの都合により辞退の申し入れあり、実船試験は行わなかった。

符号(商品名)	化 学 名	塗料中配合量	LD ₅₀ ※
ダウシルS-13 トリフエニル錫 共重合体	2, 3, 5, 6テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン トリフエニル錫メタアクリレート共重合体	20% TP TOH換算 20%	770 >2000
S	亜酸化銅	40%	

※ SR141部会第3分科会測定値

単位 mg/kg 48時間値

(2) 試験方法 5.4による。

(3) 試験を実施した船舶一覧(18隻)

船 名	船 主	船 種	今回ドック	場 所	担当会社
山 寿 丸	山下新日本	タンカー	51-6	日立因島	中國
栄 昭 丸	昭和海運	鉱石	51-6	川重坂出	日油
第五ブリジストン丸	昭和海運	LPG	51-6	川重坂出	関ペ
瑞 典 丸	川崎汽船	貨物	51-6	IHI横浜	神戸
べらざのぶりっぢ	川崎汽船	貨物	51-6	川重坂出	神戸
びすけい丸	第一中央汽船	鉱油	51-6	IHI呉	日ベ
豊 洲 丸	飯野海運	LPG	51-6	内海造船	中國
城 山 丸	新和海運	LPG	51-6	IHI横浜	中國
からかす丸	商船三井	貨物	51-7	三菱神戸	神東
富 隆 丸	新和海運	鉱石	51-7	日立堺	日ベ
鳥 海 丸	日本郵船	撒積	51-8	三菱神戸	中國
光 珠 丸	山下新日本	タンカー	51-8	佐世保	日油
豊 和 丸	ジャパンライン	貨物	51-8	IHI横浜	東亜
第五全購連丸	飯野海運	燐鉱石	51-8	函館ドック	中國
北 野 丸	日本郵船	コンテナ	51-9	三菱神戸	日油
松 寿 丸	出光タンカー	タンカー	51-10	IHI横浜	日油
小 倉 丸	第一中央汽船	鉱石	51-10	三井由良	神東
八 洲 山 丸	商船三井	鉱撒	51-11	川重坂出	関ペ

5.6.5 実船試験結果

次表の通り。

評価方法 5.5.5 の通り。

第 2 次 実 船 試 験 結 果

船 名	船 主	船 種	航 路	就航期間(月)	担当会社	防 汚 成 積		
						ダウシル S - 1 3	トリフェニル 錫共重合体	S
豊 洲 丸	飯野海運	L P G	日本 ←→ PG	51.6～52.5 11	中 国	2	1	3
山 寿 丸	山下新日本	タンカー	日本 ←→ PG	51.6～52.6 12	中 国	3	3	3
城 山 丸	新和海運	L P G	日本 ←→ PG	51.6～52.6 12	中 国	2	1	3
鳥 海 丸	日本郵船	撤 積	日本 ←→ 豪州	51.8～52.7 11	中 国	3	2	3
第五全購連丸	飯野海運	燐 鉱 石	日本 ↔ アメリカ ↔ アフリカ	51.8～52.8 12	中 国	3	2	3
からかす丸	商船三井	貨 物	日本 ←→ 地中海	51.7～52.8 13	神 東	3	2.5	3
富 隆 丸	新和海運	鉱 石	日本 ←→ 南米. 豪州	51.7～52.6 9	日 本	3	3	3
防 汚 性 能						2.7	2.1	3

5.6.6 第 2 次新規防汚剤併用試験

(1) 第 2 次浸漬試験に供試された防汚剤中、メーカーの申し入れにより下記のものについて亜酸化銅との併用試験を行った。

符号(商品名)	塗料中配合量	LD ₅₀ ※
SA-1118M 亜酸化銅(併用)	10% 30%	>2,000

※ SR141第3分科会測定値

ビヒクルはビニル系とするが組成は浸漬担当メーカー独自のものとする。

(2) 試験結果

現在浸漬試験中(9月中にとりまとめの予定)

5.7 考 察

農薬、薬品メーカーの協力の結果、第一次試験においては 5 種類の有望な新規防汚剤を選出することができた。又第二次試験では実船試験の結果が未だ出揃ってはいないが、現在の所候補薬剤は標準品を凌駕するには至っていない。

今後は有望な防汚剤の実用化を促進すると共に、安全性判定基準の確立を計りより多くの安全な防汚剤が開発されることを望む次第である。

研究經過表

試驗項目	47年	48年	49年	50年	51年	52年
既存防汚剤試験	3 6 9	3 6 9	3 6 9	3 6 9	3 6 9	3 6 9
(1) 浸漬試験	↓	↑				
(2) 溶出試験	↓	↑				
(3) 乾湿交番試験	↓	↑				
第一次防汚剤試験						
(1) 塗料化試験	↔					
(2) 浸漬試験	↔					
(3) 乾湿交番試験	↔	↔				
(4) 貯藏安定試験				↔		
(5) 実船試験				↓		
(6) 併用試験			↑	↓		
第二次防汚剤試験						
(1) 塗料化試験				↔		
(2) 浸漬試験				↓		
(3) 実船試験				↑		
(4) 併用試験				↓		

6. 海中材料保存研究永久国際委員会 (COIPM)

6.1 まえがき

COIPMは船舶、海洋開発機器等海洋における防食防汚研究に関する唯一の国際委員会である。

1955年OECD科学研究委員会により設置された防食防汚専門家グループは以後10年間その財政的援助により管理育成され幾多の国際協力の実を挙げたが、1966年に至り、財政的に自立して今日のCOIPMの形態と成了。

メンバー資格は公的な研究所等で、個人及び商業的なものの加入はない。現在日、英、米、仏等15カ国34研究所がメンバーで、OECDはオブザーバーメンバーとして従来の関連を保っている。我が国に対しではかねてより加入の要請があったが、1972年の第3回国際会議に初めて3名参加、調査の結果、国際協力と諸外国研究情報収集の必要性が認められ、翌1973年賛助会員として入会、毎年委員を派遣、協力している。(COIPM#11、1973よりCOIPM#15、1977まで)

COIPM本委員会

	期 日	場 所	出 席 者
第11回	21-27, 5, 1973	フレンチエ リンフィ	伊 デンマーク
第12回	28-30, 5, 1974	ブレスト	仏
第13回	27-30, 5, 1975	ジュアン・ル・バン	仏
第14回	10-13, 6, 1976	ポーツマス	英
第15回	24-27, 5, 1977		三好貢委員

COIPM国際会議

	期 日	場 所	出 席 者
第3回	2-5,10, 1972	ゲーザーバーグ メリーランド	伊丹専務理事、馬渡静夫委員、三好貢委員
第4回	14-19, 6, 1976	ジュアン・ル・バン	仏 三好委員

6.2 ワーキンググループ

現在ワーキンググループには

- (1) 船底塗料試験法(部会長 Dr.E.Mor. 伊)
- (2) 表面状態(部会長 M.P.Barrillon. 仏)
- (3) 公害(部会長 Dr.DI Salvo 米)
- (4) 電気防食(部会長 Dr.F.H.de la Court. オランダ)
- (5) 生物学(部会長 Dr.G.Relinii. 伊)
- (6) 海洋環境下の木材(部会長 Dr.G.Jones 英)
- (7) 海洋開発機器(部会長 Dr.V.Romanovsky 仏)

(8) コンクリート (部会長 Prof. Skulikidis ギリシャ)

以上8グループあり、これらが毎年1回、各国回り持ちで2日間、2室に分かれて、1年間の共同研究結果あるいは関連した参考データ等の発表、論議がある。テーマはCOIPMの総意で決まる。今まででは、(1)、(2)、(3)が造研研究テーマに深かった内容であったように思われるので、特にこのグループに参加、発言に努めている。

なお、来年度(COIPM #16)から「海洋環境に於ける防食」(部会長 Mr Dechaux 仏)が新設される。今まででは防食の比重が比較的低く、その専門家の参加が少なかった。

(1) 船底塗料試験法部会

a) AF試験板を垂直、水平45°傾斜に取付けられるように考案された器具を使用した浸漬試験で、中国塗料(宮島試験箇)が協力している。

プランクテスト板の付着量の差は各國共垂直部に多く、水平部に少い。45°傾斜部はその中間である。船側各部位の付着傾向を見るのが目的である。供試AFは有機錫系、塩化ゴム系でトリプチル錫フルオライド(TBTF)、同オキサイド(TBTO)、トリフェニル錫フルオライド(TPTF)が防汚剤として使用されたもの(ヘンペル社提供) COIPM #13, #14 の2カ年経過でなお付着物皆無が各國から報告され、更に1カ年継続浸漬が要請された。

日本の報文は二者共完全であると賞讃されている。外国のものには添付写真が少ない。

(注) TBTF、TBTO、TPTFの3防汚剤は、この数年来COIPMで取上げられる有機錫系AFに於ける通常の防汚剤である。

b) 有機錫系AFの室内実験法の一つとしての、リーチングレート測定法の確立を計ることを目的とするもの。

亜酸化銅系AF塗膜からの銅のリーチングレートの各条件下の曲線データはT.N.O等から数多く発表され、かつそれは汚損生物付着量と合致することに成っているが、有機錫系AFに関しては公表が少い。又一方、COIPM #13の際、AF寿命目標を5カ年にすることがCOIPMでも確認されたが、将来の超長期AFの内容を考え合せ、先ず、有機錫系AFの錫のリーチングレート測定法確立を急ぐことになっているわけである。各条件下即ち温度、PH、塩分濃度、流れ、エージング、電気防錆下等の内COIPM #15では温度影響(20°C, 30°C)の測定データの発表があったが協力ラボラトリ一間にバラツキが多く、未だ中間発表の段階の域を出ない。使用している装置の再現性に改良の必要ある由#16 COIPMで発表することになっている。我が国は今のところ協力参加していない。

なお、供試AFはTPTF、TBTO配合の塩化ゴム系AFで配合の詳細は不明、次回は周知の配合内容のものと比較することになった。共にヘンペル社の提供である。リーチングレートに温度影響があることは認められたが、塗料の組成がより関係があることが確認されている。従って今後のこの種の供試塗料は処方公開の標準塗料になる。

(2) 表面状態部会

船殻表面塗膜の摩擦抵抗値測定法確立のテーマはCOIPM #12において、日本、スエーデン、仏により提案、以後当部会の最大関心事となっている。

米の提唱によりITTCと連系を持ったが未だ具体的に協同研究する段階に至っていない。

A F 塗膜の有効期間とはその期間中に船のスピード防止に如何に貢献したかということである。従って完璧に生物付着防止中といえども、船殻塗膜の経時変化とスピードとの関係データが必要だということは論議されてきた。COIPM # 14 に日本ペイントの A Study of Frictional Resistance of Some Coated Surface in Water (1968) を提出、参考に供した。（ディスク方式であるトルク値を出している）The Swedish Ship Research Foundation の Mr. B. Wallin のコメントにより計算方式の内容を若干改善し得た。デンマーク、ヘンベル社のシリンドラー方式のものと共に「最終的」のものではないが大いに興味を持たれている。委員により次回までに両者の比較データが出される。

COIPM # 15 において、BSRA により『改良された Roughness analyser』の展示、説明があった。新造船の塗膜表面粗度測定に有効であるので、帰国後 SR 172 部会関係委員に資料を配布した。結局このグループの今後は、今の処、ITT C の活動による所が大であるが、専門家の最も多い日本への期待が大きい。

(3) 公害部会

(a) 銅の公害問題が COIPM # 11 よりテーマになった。

亜酸化銅 A F 塗膜から溶出した銅イオンが港内の海底沈殿物中に蓄積し、米のサンショエゴ、サンフランシスコ両海軍地区では 100~400 ppm に達している。

COIPM # 14 において米委員は 20 ppm 以上を公害現象としてその除去問題につき熱心に議論された程である。

結局、米、E.P.A の判断にまかせることになったが、COIPM # 15 での発表によると、「沈殿物の化学分析は実際の公害状態や海底沈殿物の毒性に対する良い指示とはならない。その理由は、沈殿物に対する非常に強い金属の結合（沈殿物の crystalline matrix の中に金属がある可能性があるため）とされている。

なお、DISALVO 部会長は、米には現在海底沈殿物のサンプリングに標準手法が欠けているとして E.P.A の調査結果の詳細内容の説明を避けている。

一方、COIPM # 13 では英代表からボーツマス港における銅公害を発表するに際し、海底沈殿物中に 10~135 ppm、その周辺の植物海生物に 1~38 ppm、動物海生物に 20~28 ppm が検出され、生物に対する銅公害事実を強調しているのと対比して今後も議論が続けられるものと感ぜられる。

なお、COIPM # 13 において、日本の港湾におけるこの種のデータを求められたが、未だ発表の機会を得てない。なお、フランスも銅公害問題をダンケルク港外 2 カ所で追求している。

(b) COIPM # 12 において有機錫 A F 毒性問題を新課題として取上げることを日本は提案した。日本はこの問題に関して国際的に孤立している。独自の考え方で、規制を民間的に強化している。船舶の国際性を考え、より公式化された毒性問題の情報を得る必要もあったからである。COIPM # 13 に至り新課題として取上げられ、次の如き 5 分科会が出来た。

- i) 法規関係の調査
- ii) 人体障害
- iii) 海生生物に対する毒性
- iv) 分析法と環境データの収集

V) 海底沈澱物中の金属相互作用

なお、三好委員は、Ⅱ) 人体障害担当責任者に指命された。

COIPM # 12 以後 # 15 に至るまで、毎年、第 141 研究部会第 3 分科会有機防汚剤毒性データ（東大医学部衛生学教室英訳）を発表している。

(c) 部会長 Dr. D. I. Salvo は「有機防汚剤使用に関する法的強制根拠 Potential Legal Constraints on the Use of Organometallic Antifouling Compounds」に質問が各国委員に出された（1976. 12）

質問の内容は

- i) その国で有機防汚剤として既に一般的に使用されているもの。及び研究のため使用されたもの
- ii) 使用についての法的強制根拠

である。これに対し次のように回答した。

- i) - 1 使用中のもの トリフェニル錫ハイドロオキサイド以下 5 種
- i) - 2 研究したもの 第 141 部会第 3 分科会にて合格したトリフェニル錫フルオライド以下 15 種
- ii) については通産省、特定化学物質に関する法令（特化則）等を概説した。

なお、米国での「一般的に使用されているもの」はトリプチル錫フルオライドとトリプチル錫オキサイドである。法律は Toxic Substance Control Act of 1976: Public Law 94-469 で日本の「特化則」はこれにならったもの、内容はほとんど同じである。日本との違いは、米の AF についての監督官庁 E.P.A. は農薬メーカーの M&T 社の毒性データ（COIPM # 15 で配布されたが日本では周知、既に情報として流している）を評価、法則に違反なきため使用許可、AF の登録が処方と共になされている。日本の場合、造研はこの種の監督官庁である通産省に既存物質として登録済みのものからのみ供試薬剤を選び、15 種のものの毒性データを作成し得た。法的には「特化則」を適用する必要がなく、使用は差支えない。又外国データも活用出来る。「民間ベースでのディスカッションではとかく必須条件である塗装時の防具使用問題が等閑視されがち故、結論を出しにくい」と COIPM # 15 でディスカッションがあった。

(4) 電気防食部会

部会長 Dr. F. H. de la Court オランダ

電気防食下の AC 塗膜促進試験法の確立が目的で、COIPM # 12 からその試験法の改善に努力している。ポテンシャルを -1050 mV に、試験板の大きさを 15 × 15 cm に、PH、海水温度を一定し、短時間に（5 週間）、テスト板上に正確にブリスターを生ぜしめ、その良否判定に役立てたいというのであるが、今までブリスター発生の繰りかえし性、再現性の正確を期するため研究を続けてきた。COIPM # 14 に至りようやく試験法が一定になり、協力ラボラトリでデータ合せの段階、次回最終的な方法が発表されよう。日本はこれには加わっていないが、COIPM # 15 において、中川防食、日本防食両委員の電防についての最近の報文を参考資料として提出した。当部会は又、ブリスター評価法の改善をした。

(5) 生物学部会

部会長 Dr. G. Relini 伊

- (a) 世界各地の海藻の着生を調査している。着生の順序は、先ず、海藻がつき、次に Navicula 、更に Enteromorpha 等に至ることが確認されている。欧洲では今アフリカ西海岸での海藻着生が問題になっている。

- (b) スエーデンでフジツボのシプリス幼虫が着生する際に分泌するセメント物質分泌阻止テスト中であるが、これは毒物を使用せずフジツボ着生を防ぐものではなはだ興味深い。海藻着生時の探究もCOIPM枠外課題として話題になりつつある。
- (c) 嫌気性硫酸還元バクテリヤ (AF黒変現象のもと) が問題になりだした船の海藻被害と共に、時間的に日本とは大分ずれている。COIPM #15にて日本の文献集を概略説明した。この問題は公害部会、表面状態部会と協同で新課題にする。
- (d) 1952年、ウッズホール海洋生物研究所で米海軍の援助で編集された「汚損とその防止法」は不滅の名著として関係研究者に愛読されているものだが、COIPM #14での発議通り第2編の編集に取りかかることがCOIPM #15にて決定した。海藻類の研究発表を多く入れること、生物の着生機構リポート公害と生物の関係、公害環境とAF効果等を取り入れること等我々の要求が多く取り入れられようとしている。

1980年完成目標で、日本もSR141部会第2、3分科会の研究内容が提出されれば貢献できるものと思われる。編集責任者はポートマス、ポリティニック大学のDr.Berneである。

- (e) 部会長Dr.G.Reliniの要請により、日本の生物学者リストを今年中に送付する。

- (6) 海洋環境下の木材部会 部会長 Dr.G.Jones 英
- (a) 世界各地での木材の食害調査とその防止法研究で、最近は特に、有機防食剤を使用するため公害問題においてAFと共にものが出現した。例はT.B.T.O (トリブチル錫オキサイド)である。漁業用具に直接使用するための環境汚染(漁具類)でAFのごとく主として労務者対策のためのものでない。
- (b) 造研枠外のため協同作業には参加せず、SR141部会第2分科会が京都大学木材研究所と協力した「日本近海に於けるWood Borersの着生分布」の報文提出したのみ。

- (7) オフ・ショア一部会 部会長 Dr.V.Romanovsky 仏
- 大陸棚の資源利用が盛んになる傾向に応じ、水深100m以上の大陸棚における付着生物に関する研究が始まられ、日本も協力を要請されているが現在のところ、協力体制にはなってない。
- 今のところ、生物学的研究のみで、防錆関係には至っていない。

- (8) コンクリート部会 部会長 Prof. Skulikidis ギリシャ
- COIPM #13以来コンクリートの強度研究のための海中浸漬テストでコンクリート内鋼材の防錆性を計っている。日本油脂由良テスティングステーションが協力している。tetra theraicのsteelに対する防錆効果テストだが各国データが一定でない。場所の影響も考えられ #15 も繰返しテストすることとなった。

6.3 第3回 COI PM国際会議 10. 1972 ゲーザーバーグ、米にて

第一日 開会の辞につき Dr .F.L. Laque (International Nickel Co.) の技術基調講演「腐食と汚損」が行なわれた。

その後、合同会議として次の分野の発表があった。

1. 船底状況と航海経済、及び塗料木材の生物障害
2. 腐食と生物との関係

第二日 以後は、腐食部会(C)と汚損部会(F)に分れてそれぞれ別の会議場で各国の研究者より約70のテーマについて発表があった。各講演は、英語又は仏語によって行なわれ英仏語の同時通訳が実施され、各講演後には十分の時間をとて活発な質疑応答がなされた。詳細は会議要約を参考されたいが、各会議の議題は次のとくである。

第二日	3 C 表面処理と塗膜	3 F 表面状況と微生物汚損
	4 C 電気防蝕及びコンクリート	4 F 着生機構
第三日	5 C 銅合金	5 F 汚損生物生活史
	6 C 热交換器・脱塩装置	6 F 穿孔生物生活史
第四日	7 C 基礎研究	7 F 汚損群集の構造と力学
	8 C 深海材料及構造物の腐食	8 F 汚損対策

わが国からの研究発表は次の2件である。

馬 渡 静 夫 防汚毒物と塗膜の新検定試験法について

柴 田 実 電解海水を利用した船殻防汚システムについて

会議中とくに印象に残ったことを列記すると次のとおりである。なお内容全文は文献集にある。

- (1) 船食虫の研究発表が多いのが意外であったが、防水壁、木船、港湾施設などに対してアメリカにおける木材の海中利用が極めて多いことを示している。(米海軍の見積り額年間5000万ドル)その内容は海洋における木材保護の基礎研究が中心である。
- (2) 海藻類の基礎研究では、Dr.Betty Moss の「海藻汚損の際の塗面のブレークタウンに関する観察」が、走査型電子顕微鏡による附着時の立体的スライドとともに注目を浴び興味が深かった。その他生物学的研究のスライドには同法によるスライドが多用されている。一般にはバクテリヤ、硅藻によるスライムの問題、生活史、着生機構などについての基礎研究の発表が極めて多かったことも印象的であった。また防汚に対する生物学の寄与のあり方についての論議が行なわれた。
- (3) A/F以外の防汚法については、D.Straughan(南カリフォルニア大学)が「熱帯オーストラリアにおける冷却水系の防汚」につきCℓ効果を、その量、時機、流水等の影響について説明、D.C.Mangu(ダウケミカル)の「脱塩装置の防汚について」で、Cu-Niシーティングが有効であるとの発表があった。また、柴田実(三菱重工)の講演では、米海軍が興味をもち質問が多くみられた。
- (4) 改良法の関係では、van Londen(ヘンペル・マリンペイント)の「船殻外板面状態の重要性とその改良法」で、Hydron添加による抵抗の低下を計ることが発表された。
- (5) A/Fテスト法の改良関係では、F.H.de la Coupt(TNO)の「A/Tテストに関連したフジツボ幼虫の生態学的研究」で、現行の成虫の外観観察でなく、幼虫の致死率を計る研究や、R.J.Dick

(パッテルコロンブス研究所) 「 A/F マリンコーティングの比較試験法 」で、次のことを述べているのが興味深かった。

- (1) 現在は、 2 年 Life であるが 5 年 Life を目標にしている。
- (2) 試験法は、動的 (ロータリードラム法) と静的 (試験筏法) とを組み合せている。
- (3) 組合せ 動的 5 サイクル (1 サイクル = 22 ノット 2 ヶ月 休 1 ヶ月)
静的 24 ヶ月
- (4) 18 塗料内容 材料 (鋼、アルミ合金、ガラス繊維)
プライマー (w/p 、アルミダスト焼付)
A/C (Vinyl Red Lead Polyester Flamed Glass, Self Cure, Post
Cure Zn Silicates, Epoxy, H B Vinyl, Epoxy Coal tar,
Cl-Rubber)
A/F (Rosin Vinyl, Rosin Fishoil, Epoxy-Tar, Cl-Rubber)
毒物 (Cu₂O, Cu(OH)₂ 、有機錫化合物、有機鉛)

- (5) 全般的に米海軍の力の入れ方が目立った (所属 8 研究所が取扱っている) 。

また塗料、金属、化学等の会社の研究陣が高度の基礎研究を実施してこのような会議に発表を行なっていこと、派遣出席者も多く、最新の知識の吸収に熱心であることも印象的であった。そして結論的に言えば、研究がすでに国際的規模と視野に立って着実に進められている実態をよく伺うことができた。

付 記

会議後、三好は、 Woodshole Oceanographic Inst. University of Miami, Scripps Inst of Oceanography 等を訪問し、見学と意見の交換を行なった。

馬渡は、大西洋岸ではマイアミの米海軍依託筏試験を視察し、ウズホールにおける深海調査のすゝめ方、ダクスバリーにおける穿孔動物防除研究、ハーバード大学におけるフナクイムシの世界的研究を見学した。また太平洋岸では南加大学、スクリップス研究所、ポートワニニの Naval Civil Engineering Laboratory カリフォルニア・アカデミーの各地での海洋開発研究状況を視察し、各研究者と意見の交換を行ない帰途ホノルルのビショップ博物館に立寄って研究資料を調査した。

6.4 第4回 COI PM 国際会議 6. 1976. ジュアンルパン、仏にて

運営委員としての若干の総務事項あり、また AC, AF と Section が分れており、充分聴講の機会を得なかつたが、主として AF 関係出席と同業関係とのディスカッションに時間が費やされた。(なお会議内容の全文は未着である)

1. The Edge of Discovery U.S.A De Palma

フィルムによる特別講演である。米国の Fouling 研究の全陣容と研究内容の外観の照会だが、ワシントン、ウッズホール エール大学、カリフォルニア大学、サンディエゴ スクリップス研究所等々の各著名人出演のもので、潜水艇使用の臨海実験を初め規模、内容の巨大なこと、著名人の多いこと、到底他国の追従を許さないプロジェクトチームである。委員会の席上 Fouling by Algae 文献作成の問題で拒絶

されるのは残念である。但し、日本は接触の可能性は充分ある。非常にわれわれに対し常に友好だからである。

2. AF関係の主なもの

2.1 A Screening Method for Bio-Active Materials in AF Paints S.Jonnsen, Danemark.

文献の収集で、S R 1 4 1 のものもある。Toxicant 及び そのスクリーニング方法を示唆している Fouling Process として船側の流れと生物付着の関係を論じている。

2.2 The Leaching Mechanism of Some Organotin Toxicants from AE Paint de-La-Court Holland

TBT, TPTF は $1 \sim 2 \mu\text{g}/\text{day}$

TPTCL, TBT CL, TBTO は $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$

以上がAFとしての有効必要量である。

2.3 Accelerated testing of underwater coating system in the U.S Maritime Administration Rotating drum paint test machine

Dr.Poretz U.S.A

Rotar(18ノット/hr) $\times 12$ ヶ月 } のコンビネーション・テスト法の説明
箇 テ ス ト $\times 27$ ヶ月

である。これにより長期AF性能を評価する。5年Lifeを目標とする。

2.4 The effects of underwater scrubbing on Ship Fouling Algae

Dr.B Moss England

Algae は植物であり塗膜を破って根を下している。Scrubbingすると根は健全に残りかえって生長を促進する。即ち、Algae は機械的には清掃不可能である。Dr.MossはAlgae の世界的な研究者である。

2.5 Blasting & Coating Combined System, Christensen, Danemark 建造時Painting として理想的だが費用が現行に比して $1.5 \sim 2$ 倍の由ヘンペル社員言う。

2.6 High Speed(Velocity)ice Particles for Cleaning Ship Hull

Sandwith, U.S.A

Non Toxicで今後注目に倣する。

2.7 The effect of surface roughness on the frictional reducing property of a Hydrophilic Top Coat

Ferguson, England

デンマーク案のH.T.Cにつき英國では今盛んに検討している。R.O.S.C.Mの課題になっている程度だが反対意見もある。

2.8 Hull Condition Penalties and Palliatives for Poor Performance

L.Towns in England

Bottom condition の良否についてのShip ownerの関心を求めているもの。

3. 日本からの講演者

(1) 日本钢管Y.清水氏による「Macro Cathodic Reaction Efficiency of Low Alloy Corrosion Resistant Steel in Sea water」

(2) 三井造船、島谷委員「Standard of Surface Preparation prior to Painting」

(3) 三菱重工、植田委員「Low Cycle Strain Effect to Corrosion of Ballast Tank」

以上三者の発表が出来たことは喜ばしき限りであった。また、小生は甚だ幸いにして、島谷、植田両委員のSectionにおけるChairmanたる榮誉を得た。

4. Cathodic protectionは聴講しなかったが念のため題目、講演者下記の通り、甚だ盛んであった。

L.Lemoine M.Roche(France)

Protection cathodique temporaire de l'acier en eau de mer A des potentiels anormalement élevés

W.B.Mackay, L.R.Grace(Royaume-Uni)

Cathodic Protection of Pipeline Internals

J.H.Morgan(Royaume-Uni)

The Maintenance & Extension of Cathodic Protection of Deep Marine Structures

Th.Skulikidis(Gréce)

Une nouvelle méthode automatique de protection cathodique
(à par stonnerre)

R.Babolian(Etats-Unis)

Performance of Platinum Anodes in Impressed Current Cathodic Protection

付 記

会議中、ROSCM(BSRAの一部、英國船底塗料技術研究機構)やM&T社(有機錫防汚剤メーカー)の技術者と交流6月25日ロンドン近郊MiddlesexのTin Research Institute訪問のための紹介状も貰った。彼等のTributyl Tin系AFの必然性論議はU.S Navyの技術者と共に甚だ意欲的であったがデンマーク委員だけは日本の実情を理解してか、TPTF使用の線で止めていたのは印象的であった。彼等はすべてのAFは今の段階で毒性があることは致し方がない。有機錫系は海水中で自然分解して土壤に蓄積されないから環境汚染の心配はない。塗装者並にその周辺、メンテナンス時には保護具が必要であるが、目鏡、ゴム手袋、作業服着用と仕事後AF附着部分(人体の)の除去等はいずれも労働者として過重のものとは思われないというのが彼等の考え方である。簡単の様だが保護具を使用させるための努力を尽していることはさすがである。いつも毒性を強調しているTin Research Instituteでの文献はすべてブチール系有機錫防汚剤のものでTPTF等のものが見当らないのが不思議な位だった。USAでのTBTO, TBTFの使用はEPAで公認されている事実を知った。

6.5 あとがき

ワーキンググループは2室に分かれ同時開催のため出席が制約される。又そのテーマが造研枠内でないため、協力ラボラトリーとなれぬことがある。a) 公害部会、b) AF試験部会、c) 表面状態部会は造船、船舶に直結しているので日本に対する発言要求が多い。

- a) は有機防汚剤の毒性の公式データが今後多く期待出来る。
 - b) は5ヶ年AF研究目標時代となったための、AFの室内、外促進試験法特に有機錫のリーチングレート促進試験法の標準化作業に協力出来る。
 - c) はb)と協力してAF本来の使命であるHydrodynamic friction研究のグループである。
- a), b), c) 共、終局の結論達成には未だ程遠きものを感するが、委員会が日本に対する協力要望が大であることは明らかである。

来年度より防錆部会が新設される。今まで生物学の比重が防錆に比してより大きかったが、スエーデン、仏、伊、日の希望で新設されたもの。仏が部会長になることが決定している。電防関係も将来これに加わるであろうから日本防食、中川防食両者の関係文献をCOIPM #15に提出した次第である。参加効果として第一は造船国としての日本の国際協力として幾多の報文を提出した外

- ① 5ヶ年寿命AFの考え方、そのテスト法の導入の期待
- ② AF表面のスピード抵抗値の重要性とデリバリー時の表面粗度測定の必要性の認識
- ③ AF防汚剤の国際性認識

等、多分にCOIPMに参加、協力した所産といえる。

7. あとがき

本研究は5ヶ年間にわたり「安全性の高い長期防汚塗料の開発研究」を行なった。これには安全かつ長期有効な防汚力を有し、造船所の作業において安全衛生上問題がなく、かつ海水中に溶出しても残留による汚損公害の怖れのない防汚塗料が要望されている。

従って、上記各項に記載の如く汚損生物の基礎的研究からスタートし安全性の確認を行ないつつ新規防汚剤開発の尺度となる生物検定法を確立し農薬メーカー等より提供された100種以上の薬物から塗料化可能のもの、LD₅₀値があまり小さくないもの及び防汚性能の優れたものを選び実船試験を経てそれらの効果を確認した。

7.1 安全性試験

新塗料選定にあたっては安全性に充分の検討を行なう必要があるためまず既存の有機錫系化合物として

トリブチル錫フルオライド

トリブチル錫フマレート

トリフェニル錫ハイドロオキサイド

を代表的に取上げこれらの有機錫化合物及びこれらを10%濃度で含有するビニル系防汚塗料を用いて動物による塗布実験、経口毒性及び人の皮膚に対するパッチテストを行なった。なお比較試験として亜酸化銅55%含有するビニル系防汚塗料も取上げた。

次に有機錫系防汚剤 5種 即ち

トリブチル錫フルオライド

トリブチル錫メゾージブロムサクシネット

トリブチル錫メタクリレート共重合体

トリフェニル錫フルオライド

トリフェニル錫ハイドロオキサイド

及びこれらを20%含有する塩化ゴム系とビニル系防汚塗料を作り、又比較のため亜酸化銅30%含有塩化ゴム系及び50%含有ビニル系塗料を加え防汚剤について急性経口毒性試験、パッチテスト、防汚塗料については急性経皮毒性試験を行なった。

7.2 生物検定法

防汚塗料の海水中における効力を迅速に検定する方法として

アルテミア・スケール法

クロレラ・スケール法

アオノリを用いる法

が開発された。この生物検定法と浸漬試験の併用によって今後現われる各種薬物が防汚塗料として有効かどうかを判定し得るわけである。従ってまず既存の有機錫系防汚剤

トリブチル錫フルオライド

トリプチル錫フマレート
トリフェニル錫ハイドロオキサイド
比較用
亜酸化銅
を 10% 含有する防汚塗料を用いて生物検定を行なった。

7.3 溶出速度試験と防汚試験

新薬物の試作研究を行なう場合の防汚性能等の基準にするため既存防汚剤

トリプチル錫フルオライド
トリプチル錫フマレート
トリフェニル錫ハイドロオキサイド
トリフェニル錫アセテート
トリフェニル錫クロライド
比較用
亜酸化銅

を 10% 及び 20% 含有する塩化ビニル系塗料を作成し溶出速度試験、乾湿交番試験、防汚試験を行なった。

7.4 新規防汚剤の研究

このようにして基礎試験を終えた後、いよいよ新規防汚剤の選定に入った。

(1) 第1次新規防汚剤

まず第1次の防汚剤とし農薬会社等から 100 種以上の薬物の提供を受けたのでアルティミアスケール法による生物検定試験を行なった。引続いてこれらの提供された薬物全てについて防汚性能の試験を行なうこととは不可能のためまたこれら防汚剤の中には塗料化不可能な物もかなりあるものと推定されるので対象防汚剤はまず安全性の立場から LD₅₀ 値の余り小さくないもの（亜酸化銅など）と簡易塗料化試験で異常のないものから選定することとした。

このようにして選定された第1次新規防汚剤（32種類）は含有量 20% ないし 10% で防汚塗料を作りこれに比較のため標準防汚剤

亜酸化銅 5.5% 含有
トリプチル錫フルオライド 20% 含有
トリフェニル錫ハイドロオキサイド 20% 含有
トリフェニル錫フルオライド 10% 含有

よりなる防汚塗料も含め防汚試験、乾湿交番試験及び貯蔵安定性試験を行なった。

これらの浸漬による防汚性能試験の結果良好な防汚性能が期待される 5 種の防汚剤（トリフェニル錫系 KY-5、KY-7、IZ-1、IZ-6、IZ-8）を 20% 含有するビニル系及び塩化ゴム系の防汚塗料 10 種について急性経口毒性試験、アレルギーパッチテスト及び経皮毒性試験を行なった結果、安全性も確認されたためこれらを用いて実船試験を行なってその性能を確認することにした。実船試験にはこ

これら防汚剤を20%含む防汚塗料を作り亜酸化銅40%含む防汚塗料と共に35隻に対し一試料につき約10m²ずつ片舷4種塗装してその防汚性能を調べた。

(2) 第1次新規防汚剤の併用試験

第1次新規防汚剤中単独では成績が芳しくなかったが亜酸化銅との併用により良好な防汚性能が發揮する期待できる3防汚剤

イミド系 IZ-27

ニトリル系 PT-570

有機塩素系 ノブサコイドN-96

についてこれら防汚剤10%含有し亜酸化銅30%含有する防汚塗料につき防汚試験を行なった。

(3) 第2次新規防汚剤

農薬メーカー等より第2次募集により集められた63種の薬剤にアルテミア法による生物検定試験を行い、第1次と同様、安全性の面からLD₅₀値の余り小さくないもの（亜酸化銅のみ）及び簡易塗料化試験で異状のないものからこれら防汚剤10%または20%含む防汚塗料を作り第1次の場合と同様の標準防汚剤も含め防汚試験・乾湿交番試験、及び貯蔵安定性試験を行なった。

これらの研究から防汚性の期待される新規防汚剤

ダウシル S-13

トリフェニル錫メタクリレート共重合体

についてこれらを20%含有するビニル系及び塩化ゴム系塗料を作り、急性経口毒性試験、急性経皮毒性試験及びパッチテストを行ない安全性が確認されたので第1次と同様、18隻に実船試験を行なった。

(4) 第2次新規防汚剤併用試験

第2次新規防汚剤のうち単独では防汚性能が劣っているが亜酸化銅と併用することにより良好な防汚性能が期待出来る1防汚剤

カルボイシド系 SA-1118M

についてこれを10%含有し、亜酸化銅30%含有する防汚塗料につき防汚試験を行った。

実船試験の結果はまだ未入渠船があるため、全ての結果が判明していないが、第1次新規防汚剤の実船試験における防汚性能は亜酸化銅に比べ良好もしくは同等の防汚性能を示し中でもトリフェニル錫系のIZ-6、が最も良好で続いてIZ-1、KY-7、IZ-8、KY-5の順であった。

7.5 新規防汚剤の安全性

安全性については多数の入念な試験を行ったが、急性経口毒性試験においてLD₅₀値はやや有毒又はわずかに有毒、急性経皮毒性試験において体重増加抑制は一過性である時期を過ぎれば順調な傾向を示し、皮膚の病理所見は炎症反応はほとんどみられず、壞死、潰瘍化などの障害を示す所見もみられない。パッチテストはほとんどアレルギー反応を示す例はなかった。

以上の結果から特に毒性が問題になる如きデーターは出ずおおむね亜酸化銅と同程度とみなすことができる。

7.6 研究の成果と今後の問題点

(1) 実船試験の範囲拡大

今回の研究は生物の基礎的研究からスタートし 100種以上の薬物から生物検定法、各種の防汚試験、安全性試験を行い、安全性の高い長期防汚塗料を開発し、実船試験によりその効果を確認し得たことは大いに成果があったといえよう。

今回の研究は現在防汚剤として広く使われている亜酸化銅との対比がベースとなっており、以上の如き一連の実船試験までおえて亜酸化銅より良好な成績を示したのはトリフェニル錫系のものであった。又これらの塗料についての安全性試験は基礎実験を含め入念に行なわれた結果、亜酸化銅と同程度でたいした毒性を示していないことが判明した。船底塗料の良否の最終判断は実船試験によってのみ行なわれるべきものといえるが本研究における実船試験は限られた期間（1年程度）に限られた箇所（船体側部 2m×5m 面積）に施されたものでまだ充分なデータとはいえない。今後は船底全面又は少く共半分の面積ぐらいに施して長期間の実績を見る必要がある。又、防汚塗料についても新規防汚剤 20% 含有だけでなく含有率を変えたり亜酸化銅も含めた数種の防汚剤を併用した防汚塗料による実船試験を行ない更に有効なものを開発する必要がある。

(2) 船底汚損減少の重要性と今後の研究拡大

現状の船底防汚塗料使用による船底汚損の影響は本報告書に記載の如く出渠直後と入渠直前（一般船 12 ケ月、タンカー 15～20 ケ月）とで燃料消費量の増加率（1 涼当りの燃料消費量）は平均 12%（最大 30%）に達し、これを速力低下率でみると平均 9% であった。

燃料油価格が急騰した今日運航船の省エネルギー、即ち燃料消費量節減は船舶運航者にとり最大の課題であり、又タンカーに対しては入渠時に要するガスフリー作業が莫大な費用と日数を要しているので長期間防汚力のある船底塗料、換言すれば長期間船底汚損による速力低下の少ない塗料の出現が現下の最重要課題である。ここにいう長期間とは最低 2 年間であるが現実には上述の如く 1 年間すら満足に効力を維持することが出来ていない。本研究が 5 年の長期にわたり官民最高の権威者を網羅し、巨額の研究費を投じて行なわれたのは以上の如き重要性を有するが故と思われる。幸にして長期間防汚力のある亜酸化銅単体より優れた性能を有すると目される幾種類かの新防汚剤が開発されつつあり、これを更に充実せしめるため一層の努力が望まれるところである。

現在船が航行中受ける摩擦抵抗は大型専用船において 85～90%、高速船においても船型学の進歩により造波抵抗が大幅に減り、摩擦抵抗が 50% 程度となっている。従って船舶の抵抗減少のためにいかに摩擦抵抗の減少が重要かがわかる。しかるに海運造船界における造波抵抗等の船型学に関する研究、研究設備、研究費及び研究者の目ざましい充実ぶりに比し摩擦抵抗減少に対するそれらは必ずしも充分なものとはいえない。摩擦抵抗減少乃至は増加抑制のため、従来は主として防汚塗料に頼って来ており、本研究においても優れた性能を有する防汚塗料の開発に取組んできたが、これすら必ずしも未だ満足すべき状態でなく今後の研究と努力にまたねばならない。従ってこれを機会に塗料のみならず、もっと広い範囲で摩擦抵抗の減少に真剣に取組んでゆく必要があろう。

(3) 安全性に対する問題点の解明

防汚塗料は防汚力と共に安全性の確認が重要である。本研究においても当初から基礎実験を含め、多数

の安全性試験を終え少く共亜酸化銅と同程度のさして毒性の強くないもののみを選定しており、使用者側にとってもさして問題にはならない筈であるが、なおかつ問題ありとするならば、これら関係者から積極的に問題提起をしてもらい疑義を解決してゆくべきと思う。海外の造船所において自由に塗られている塗料がわが国においては施工できないということはわが国造船、海運界にとり大きなマイナスになることであり、上述の如く今や船底汚損防止対策が極めて重要課題となった現在一日でも早く、少しでも良質の防汚塗料を実現しなければならない。本研究のテーマである「安全性の高い長期防汚塗料の開発研究」はようやく実現の緒についたところである。この研究成果を生かし塗料工業界、造船界、海運界一致協力し実用性のある防汚塗料実現のため努力してゆきたい。