

16 海洋で利用する資材の生物付着耐性評価試験

塚村慶子, 武田正良, 寺山 朗, 槇本佳泰*

The resistant evaluation of materials used in ocean against the fouling organism

TSUKAMURA Keiko, TAKEDA Masayoshi, TERAYAMA Akira and MAKIMOTO Yoshiyasu

Two evaluation methods of resistance against the fouling organism were examined, and with these methods, several samples were tested. In Site Bioassay: Twenty five samples made of the various metals or resins were suspended in the sea site for 3 month in summer of 2010. We observed the change in the externals of these samples with the digital camera. Copper, copper base alloys, and thermal spraying contains copper tends to keep the surface cleaner than other samples. And DLC coated stainless steel (SUS304) were covered with algae, but fewer with sessile animals than the stainless steels of no processing. Laboratory barnacle adhesion test: The barnacle adhesion test technique was acquired. Samples were set up in the bottom of the water tank, and cypris larvae were accommodated in the tank. Four days after, barnacles attached on the each samples were counted and we calculated the density of adhering barnacles. The result shows different tendency. It was thought that the difference had been brought by the environmental factors like the current.

キーワード: 海洋資材, 海洋環境, 汚損動物, フジツボ, DLC

1 緒 言

海洋で利用する資材（海洋資材）は、海水による強い腐食と、汚損動植物（フジツボや藻類などの付着生物）に対する耐性を要求される。特に船底、取水管内壁、漁具などでは、汚損動植物の付着によってその機能が失われる場合も多く、その対策は現在も世界中で検討されている。同時に、開放系海洋環境で使用する資材であるため、環境毒性が強いものは使用できない。付着生物に対する毒性が強く、それ故に長年、最も優れた防汚物質として世界中で使用されてきた TBT（トリブチル錫）が 2008 年から世界的に使用禁止となった（国際海事機関（IMO）条約 TBT 船底塗料禁止条約）。これに代わる効果的且つ環境負荷の少ない海洋資材の表面処理技術を開発する研究が各国で展開されている中、本研究では、海洋での防汚効果の評価方法および、さまざまな表面処理方法の海洋資材としての利用可能性について検討した。

2 実験方法

2.1 海域垂下試験

一般的に海洋資材に利用されている樹脂、金属材料と、西部工業技術センターが保有する成膜技術及び、県内企業 2 社の技術協力により作成した試験片(100mm 角)を、

表 1 に示すとおり 25 種類作成した。これらの試験片を

*広島県立総合技術研究所 保健環境センター

2010 年 7 月 7 日から 10 月 6 日までの 3 ヶ月間、水産海洋技術センター（広島県呉市音戸町）の試験用筏に垂下し（水深 8~6m 地点の常時水深 20cm に設置）、1 週間後、2 週間後、1 ヶ月後、2 ヶ月後、3 ヶ月後のサンプル汚損状況をデジタルカメラにて記録した。

表 1 海域垂下試験の試験区の設定

(1) SUS304+樹脂	(14) アルミニウム
(2) SUS304+TiO ₂ 分散樹脂膜	(15) 溶射①プラズマAL (M2)
(3) アクリル板	(16) 溶射②プラズマAL (L)
(4) アクリル板+樹脂膜	(17) 溶射③プラズマCu
(5) アクリル板	(18) 溶射④プラズマAl203 +TiO ₂ 分散樹脂膜
(6) ポリカーボネート板	(19) 溶射⑤アークAL (AZ20)
(7) ポリカ+樹脂膜	(20) 溶射⑥アークCu-AL
(8) ポリカ+TiO ₂ 分散樹脂膜	(21) 溶射⑦アークNi-AL
(9) 白銅	(22) SUS304+DLC
(10) 黄銅	(23) SUS321
(11) りん青銅	(24) SUS316
(12) 銅	(25) シリコーン樹脂
(13) りん脱酸銅	

※1 TiO₂分散樹脂膜の TiO₂含有率は20wt%。

※2 溶射試験片の基板にはSUS304を使用。

2.2 フジツボ幼生付着試験（屋内試験）

2010年5月25日に、呉市音戸町大浦崎海岸にてタテジマフジツボ成体を約40個体採取し、10L水槽で水温26℃に保温して飼育した。餌料は2日に1回、アルテミアを十分量与えた。2日目の給餌時には交接が観察され、飼育4日目には幼生（ノープリウス幼生）を産出し、この後は1週間おきにまとまった量の幼生を得た。

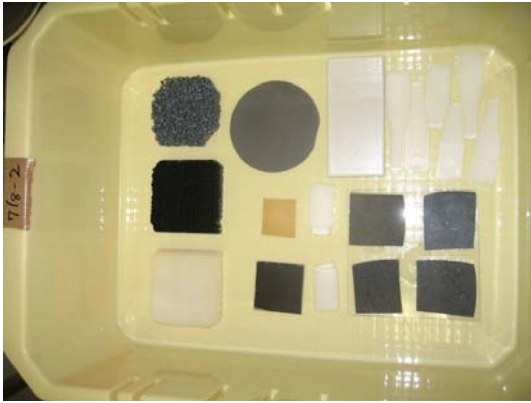


図1 フジツボ幼生付着試験の様子

この幼生に水産海洋技術センターで生産された珪藻（*Chaetseros calcitoranse*）を餌料として与え、暗所25℃条件下で5日間育成して付着幼生（キプリス幼生）を得た。

底面積の大きいバット（34×25×11cm）に試験片複数配置し、育成した付着幼生を収容して4日間飼育した（暗黒、無給餌、室温25℃；図1）。試験は3ラウンド行い、各ラウンドの試験状況は表2のとおりとした。

表2 フジツボ付着試験条件

ラウンド	開始日	収容幼生数 (個体)	飼育水量 (L)	密度 (個体/L)
①	2010.7.8	1960	8	245
②	2010.7.8	1130	8	141
③	2010.7.9	1570	8	196

3 結果と考察

3.1 海域垂下試験

試験開始1ヶ月後の試験片写真を図2に示す。全体に緑藻を中心とする藻類の付着が多く見られた他、小型ながら付着動物であるカサネカンザシやフジツボ類、マガキの付着も観察された。

銅および銅合金試験片には、目立った付着生物は無かった。溶射試験片①～⑦のうち、銅および銅合金を原料とする③、⑥については、生物の付着が見られなかった。試験開始3ヵ月後の試験片写真を図3に示す。

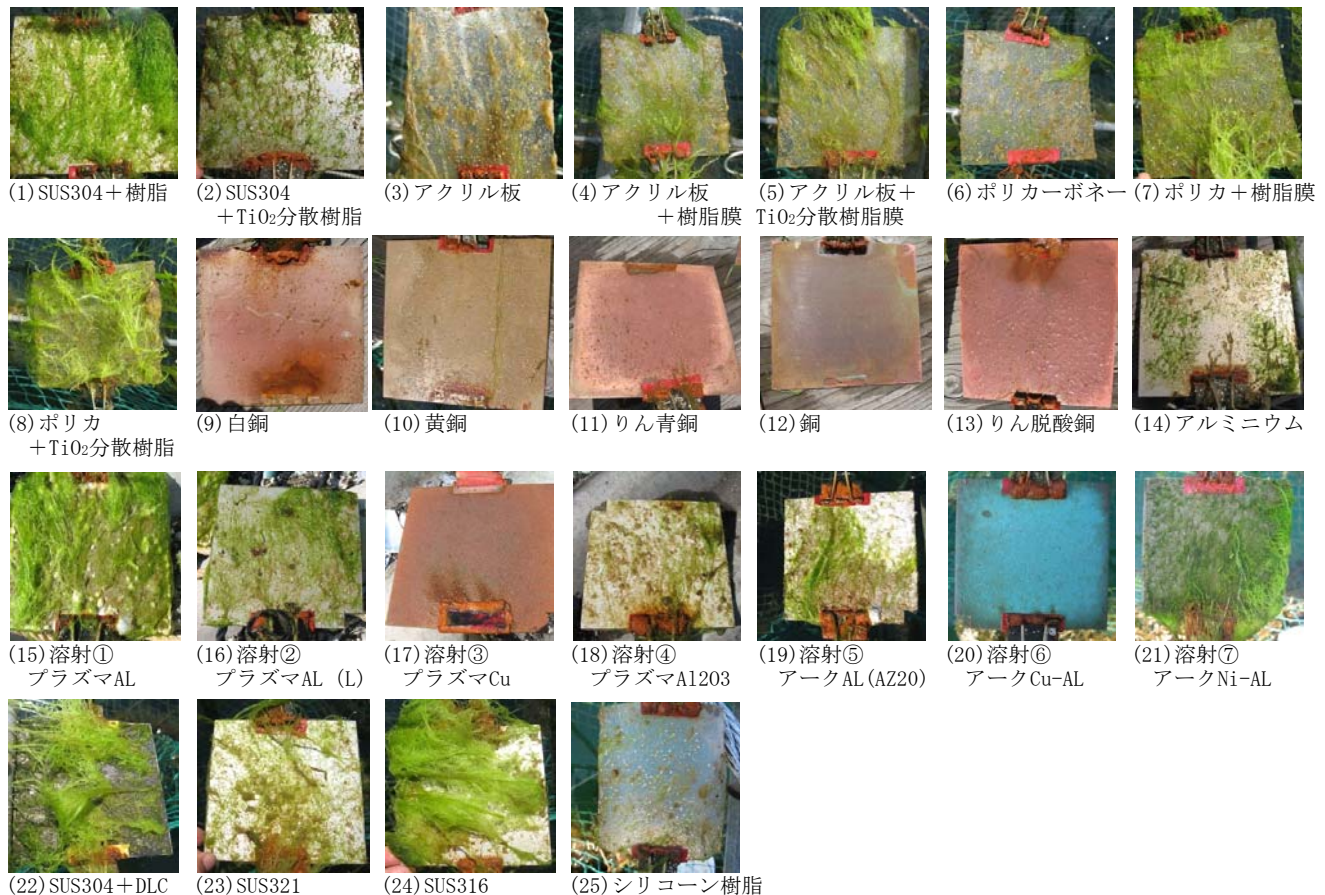


図2 垂下1ヶ月後の試験片写真（2010年8月4日記録）

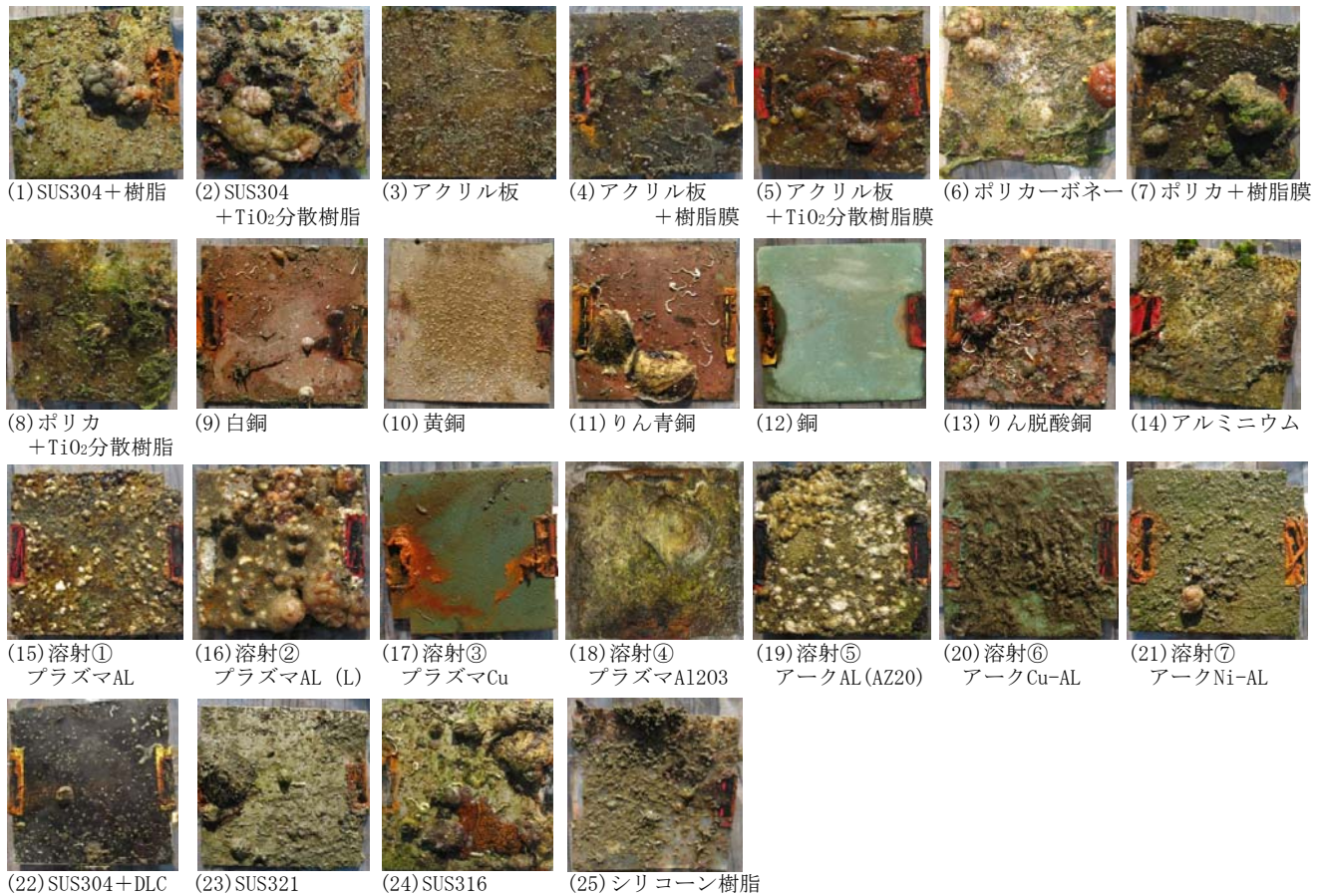


図3 垂下3ヶ月後の試験片写真 (2010年10月6日記録)

試験開始1ヶ月後には、占有面積の大きかった藻類が消失し、比較的大型のホヤ類やマガキ、フジツボ類などの付着性動物が増加した。

銅と黄銅では、付着阻害効果が3ヶ月後も持続していたが、その他の銅合金では、大型の付着性動物が見られた。フジツボに対する付着阻害効果は、銅の溶出速度が $16 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 以上で発揮されるという知見がある¹⁾。有効な溶出速度が持続する期間が、試験区によって異なっていたと考えられた。

樹脂膜を成膜した区と、樹脂に TiO_2 を分散させた区では、生物付着状況に差異は認められなかった。 TiO_2 の光触媒能を期待して作成した区であったが、今回作成した TiO_2 含有樹脂膜は含有率 20wt% であり、 TiO_2 が樹脂に覆われ、膜表面にはほとんど存在していなかったと考えられる。

ステンレスに DLC を成膜した区 (試験区 22) は、垂下1ヶ月後の観察で、藻類繁茂が見られたが、その後藻類の消失とともに、付着生物が減少した。3ヶ月後には他のステンレス区 (試験区 23, 24) や DLC 膜のない裏面 (SUS304) と比較して、付着生物の占有面積が非常に小さかった。この理由として2つのことが考えられる。1

つは、夏場の藻類繁茂が著しかったため、同じ夏場に付着する動物が付着可能な面積が小さくなり、藻類が消失した秋に、他の試験片よりも付着生物が少なくなったということである。もう1つは、平滑性の高い DLC 表面には、付着動物が初期によりどころとする凹凸が無く、機能的に動物の付着を阻止したという可能性である。凹凸の極端に少ない素材には、付着動物が付着しにくいという知見も存在する¹⁾。DLC が後者の機能を持っているならば、少なくとも藻類が生長しない無光条件下では、防汚対策に利用できる可能性がある。

3.2 フジツボ幼生付着試験 (屋内試験)

フジツボ付着試験に用いた試験片とフジツボ付着密度を表3に示す。

各区とも、試験用水槽の底面と側面に付着したフジツボが多かったが、試験片への付着もあわせて、概ね60%程度の付着率であった。水槽内壁のうち、縦方向の1辺に付着が偏る傾向が見られた。これは、暗黒条件の管理が十分でなく、キプリス幼生の正の走光性 (明るい方向へ移動する性質) が発現したためと考えられた。このため、各試験片へのフジツボの付着密度は、試験片が水槽

内のどこに配置されていたかの影響を受けている可能性があるものの、隣り合った試験片でもまったく異なる密度の付着が認められたことから、付着阻害及び促進機能を反映した試験結果であると判断した。

表 3 屋内フジツボ付着試験結果

ラウンド	サンプル名	付着密度 (4日後 個/cm ²)
7/8-① 4日後:7/12	SUS304	0.38
	SUS316	0.13
	SUS321	0.13
	PC	0.00
	PC+Monomer	0.00
	PC+TiO ₂ ①	0.13
	PC+TiO ₂ ②	0.25
	シリコーン	0.00
	御影石	0.19
	シャーレ	0.12
溶射Al	0.07	
ラウンド	サンプル名	付着密度 (4日後 個/cm ²)
7/8-② 4日後:7/12	TiO ₂ タイル	0.38
	ダイヤCVD薄膜	0.04
	紙やすり#120	0.94
	紙やすり#220	0.00
	紙やすり#320	0.06
	紙やすり#600	0.31
	DLC薄膜付シリコーン	0.06
	プラスチック片(1)	4.44
プラスチック片(2)	1.78	
ラウンド	サンプル名	付着密度 (4日後 個/cm ²)
7/9-③ 4日後:7/12	PC	0.69
	PC#120やすり	0.63
	PC#320やすり	1.94
	PC#600やすり	0.75
	Al	1.69
	Ti-Ptスパッタ	0.50
	Tiスパッタ	0.00
	Ptスパッタ	0.50
	ZnOスパッタ	0.00
	Alスパッタ	0.75
	DCL	1.75
	SiO ₂ -Ptパターニング	0.75

海域垂下試験で付着阻害効果が示唆された DLC 膜付きステンレスは、屋内付着試験では効果が見られなかった。

これは、屋内水槽には潮流などの水の動きが無く、底面に横たえたサンプルには、付着準備段階で幼生が体を固定する必要が無いためではないかと考えられる。また、同じ DLC 膜を施した試験片である「DLC 薄膜付シリコーン樹脂」では、フジツボの付着が少なかった。これは、母材であるシリコーンの軟らかさに起因する効果ではないかと考えられる。

スパッタリングで諸物質の薄膜を施したサンプルでは、アルミニウムと白金が他の物質よりも多く、フジツボの付着を受ける傾向が見られた。

4 結 言

海洋での防汚効果の評価方法を取得し、樹脂、金属材料と、その表面処理方法の海洋資材としての利用可能性について検討した。

海域垂下試験では、銅を主原料とする基板及び表面処理で付着阻害効果が見られたほか、DLC を施した SUS304 でも、付着生物の被覆度が比較的低かった。

屋内でのフジツボ付着実験手法について取得し、複数の基板についてフジツボの付着し易さを評価した。屋外での試験結果と異なる結果が得られ、これは、潮流などの環境要因によるものではないかと考えられる。

謝 辞

サンプルを提供していただきました、長州産業株式会社、エスエスアロイ株式会社、広島国際学院大学の中佐啓次郎教授に深く感謝致します。

また、フジツボ付着実験について、貴重なお助言をいただきました株式会社セシルリサーチの山下桂司氏、中国電力株式会社エネルギー総合研究所の柳川敏治氏、屋外での付着生物量評価にご助言いただきました中国塗料株式会社の鬼石康之氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会：海生生物汚損対策マニュアル，1991