

ポリ乳酸による海洋生物の付着制御

金沢工業大学 革新複合材料研究開発センター 附木 貴行
九州工業大学 大学院生命体工学研究科 西田 治男

はじめに

有明海に臨む地域の重要産業である海苔養殖の最大の問題であるフジツボなどの水棲生物の群集着生は 400 万本もの海苔網支柱の一本あたり 10kg を超えることがあり、海苔養殖作業の効率を悪化させている。そのため、これらの付着防止に関して、数多くの研究が行われ、忌避剤の徐放を利用する方法などが、既にいくつか報告されている。たとえば、海水中における貝類又は藻類の付着防止方法として、錫、亜鉛、銅等の金属イオンを徐放する技術では、養殖対象物や他の有益水棲生物に対しても影響が及ぶことが懸念されている¹⁻⁶。また、水酸化ナトリウム等のアルカリ製剤組成物を含有した塗料を用いる技術では、強アルカリ性のため、その有害性が問題である⁷。一方、塩酸類を含んだ塗料を用いた技術は、強酸であるため、付着生物のみならず、海水中の微生物、貝類や海藻などの他の生物、さらに海洋環境にも影響をおよぼす可能性が高い⁸。このように、水棲生物の付着を防止する塗料や皮膜物が開発されているが、それらによる水棲生物の付着抑制効果は未だ十分とは言えず、加えて、これらの塗料や皮膜物から金属イオンや塩素原子が溶出拡散することによる周辺の水環境並びに一般の非付着性水棲生物の汚染も指摘されつつある。水環境に対して影響を及ぼさない水棲生物の付着防止材料として、生分解性ポリマー、例えば、ポリ乳酸 (PLA) を用いる方法が知られている。PLA は加水分解性材料として知られており、加水分解によって遊離する乳酸 (LA) には、抗微生物作用があることも知られている。PLA などの生分解性ポリマーをエマルジョン塗料として海産物養殖用支柱に塗布する方法や、PLA 組成物からなる繊維と他の合成繊維からなる混織糸を養殖用網に利用する技術がある^{9,10}。また、PLA を含有する付着水棲生物易離脱性防汚組成物を各種海洋構築物に塗布して用いる方法もある¹¹。しかしながら、いずれも付着防止機能の発現を担う PLA からの LA の放出速度は十分でなく、さらなる機能向上が求められていた。一般的に高分子量の PLA からの LA 放出量は極めて少なく、抗微生物機能の発現にも限界がある。抗微生物性を高めるためには LA をより高濃度に放出する必要があり、そのためには PLA の分子量が小さいことが望まれる。その一方で、成形体を形成し、この機械的強度を維持するためには、ある特定の分子量以上であることが不可欠である。このような抗微生物性と成形体維持特性を両立させるため、例えば、高分子量の PLA に、ラクチドおよび 10 量体までの乳酸オリゴマー (OLA) を 5~30wt% 含有させる抗菌組成物からなる食品包装材料の作製技術が提案されている。また、オリゴマー成分を 0.01~10wt% 含有する防菌防黴性繊維も提案されているが、未だ実用化に至っていない。しかしながら、これまで、OLA からの LA 放出量に着目し、特定の条件を満たす OLA を水棲生物の付着防止材料として用いるというアイデアが提案されたことはなかったのでその取り組みについて報告する。

1. サンプル作製と測定方法

OLA の製造は、高分子量 PLA を水蒸気を用いて加水分解することによって簡単にかつ均質に行うことができる。ポリ乳酸 (PLA) (重量平均分子量 $M_w=123000$) をオートクレーブ中で、加

水分解温度条件を 120°C に一定にして処理時間を 120 および 180min で行った。得られた OLA サンプルの分子量は $M_w=2,2000$ および $5,000$ であった。この加熱水蒸気分解により製造される OLA の分子量は、加熱水蒸気の温度と処理時間により制御することが可能である。参照サンプルとして用いた線状低密度ポリエチレン (LLDPE) は日本ポリエチレン (株) 製ノバテック UF840 ($MFI=1.5$) を用いた。成形体の成形方法を図 1 に示す。

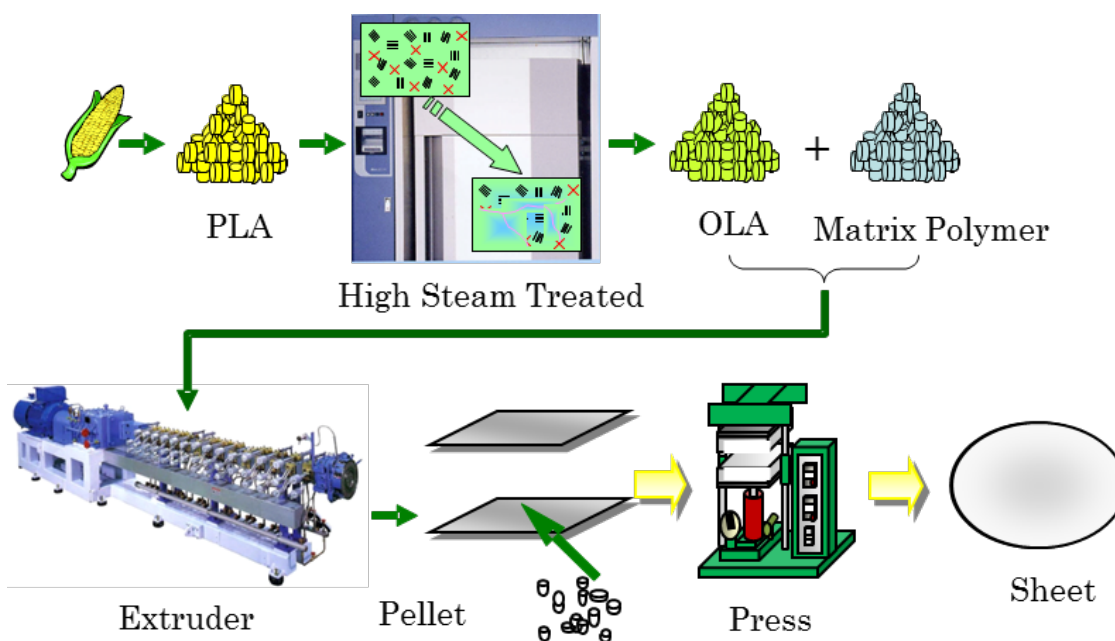


図 1. 分子量の異なる OLA の作製とシート成形

1.1 徐放性実験

試験サンプルとして、PLA 単体、分子量の異なる OLA 単体、および、OLA と LLDPE とのブレンドフィルムを作製し、LA の徐放性試験を行った。LA 徐放性試験は、蒸留水:サンプル=20 : 1 (wt/wt) に調整し、温度 25°C、100rpm で攪拌して、時間経過に伴う pH の変化および水中の乳酸量の測定を行った。乳酸溶出量の測定は、HPLC を用いて、カラムとして CTO-10A を使用して定量測定した。

2. 成体フジツボと幼生の回収

フジツボは、福岡県柳川市沿岸の有明海より海上構造物に着生したフジツボを採集し、室温 25°C に保たれた研究室の水槽にて飼育を行った。今回、試験に使用したフジツボは主にドロフジツボ (*Fistulobalanus albicostatus*) とタテジマフジツボ (*Amphibalanus amphitrite*) であった¹²。

3. 結果と考察

3.1 LA 溶出量と pH の変化

図 2 に蒸留水中に各サンプル投入後の pH 変化を示す。OLA の場合は、6~24 時間で pH2.2 付近に低下して安定した。OLA は、速やかに LA を溶出し、長い時間安定して低 pH を維持する

ことから、徐放機能に優れた材料として有効性である。一方、PLA は LA の溶出速度が遅く、168h 後でさえ、pH3.2 にとどまった。LA 溶出量についても、PLA に比べ OLA の溶出量は多く、特に MW=5000 のサンプルは 168h 後に PLA の約 13 倍の LA 溶出量が検出された。このことから、OLA は LA 溶出に即効性があることが明らかとなった。また、異なる分子量の PLA を組み合わせることにより、LA 溶出量を長期間持続させることが期待できる。

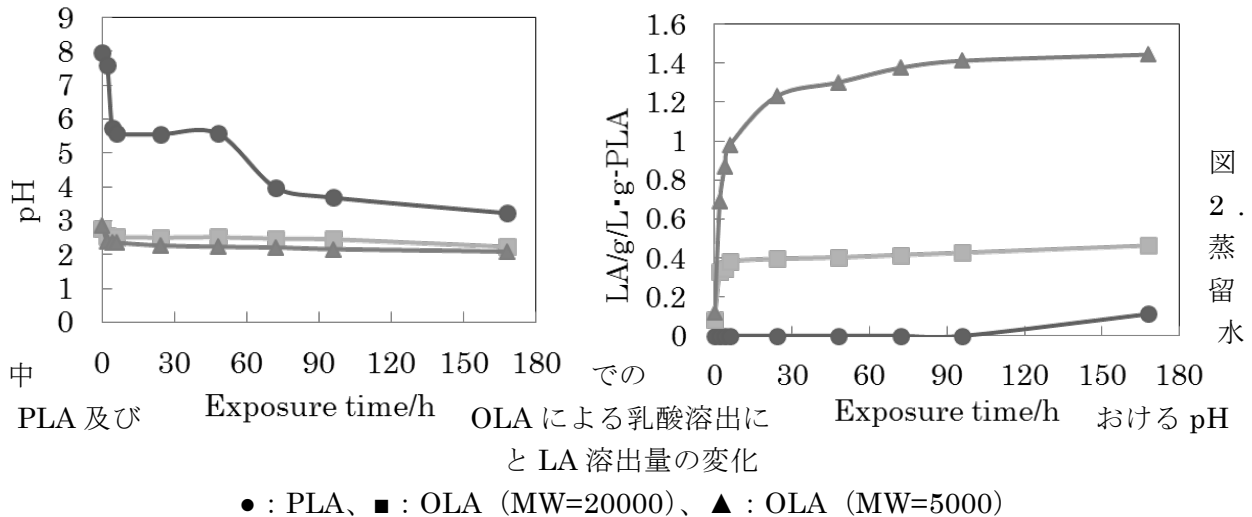


図 2 . 蒸留水

4. 実証実験 —有明海海苔養殖場での海洋付着生物の付着抑制試験—

試験サンプルとして、LLDPE 製熱収縮チューブ中に OLA を微細分散させたサンプル; LLDPE + 6.7%-OLA (Mw = 22,000)、LLDPE + 6.7%-OLA (Mw = 22,000 + 5,000)、LLDPE+10.0%-OLA (Mw = 22,000)を海洋での実証試験に用いた。比較対象として、海苔養殖用支柱単体 (GFRP) と LLDPE 製熱収縮チューブにより被覆した養殖用支柱を使用した。実証実験は、福岡県水産試験場有明海研究所の協力のもと、柳川市沖の有明海、七つはぜという区画にある有明海海苔養殖試験場 (図 3) にて行い、観測塔基部にサンプルを固定設置した(図 4)。設置方法は、海底から約 5m の高さにサンプルを固定した。実証実験は、2010 年 9 月 9 日に開始し、2011 年 9 月 10 日までの 366 日間継続して行った。



図 3 有明海海苔養殖場のサンプル設置場所 (○ : 七つはぜ)

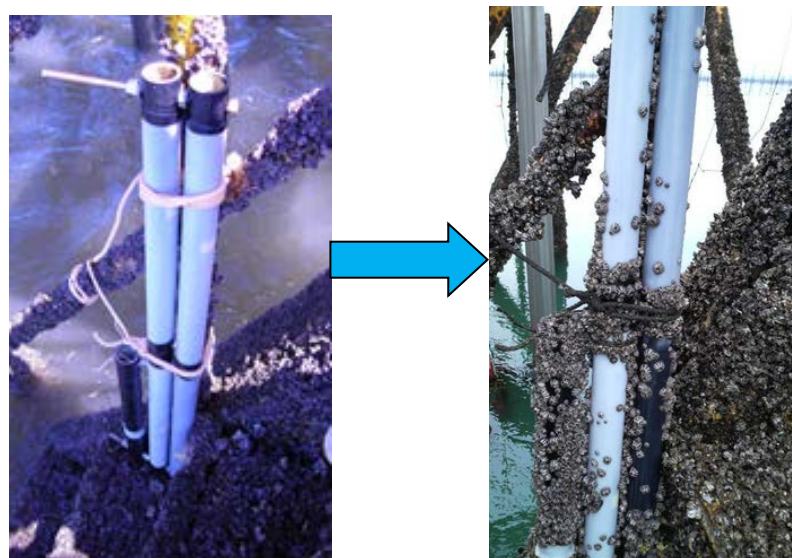


図4 有明海海苔養殖場でのサンプル設置後と海洋浸漬試験173日後の生物汚損状況

一般に、海苔養殖期間は9月中旬から翌年3月までの6~7か月であり、この200日程度の期間が海苔養殖の1シーズンに相当する。図4に、9月から海洋浸漬173日経過後の熱収縮チューブサンプル表面の汚損状況を示す。元の被覆していない養殖用支柱表面にはフジツボをはじめとするさまざまな水棲付着生物の付着が確認され、浸漬期間中、定常的に付着・着生が繰り返されていた事が確認された¹³。LLDPE単独熱収縮チューブで表面被覆した支柱表面は非被覆表面に比べ水棲付着生物付着は減少したが、群集付着及び二次付着（フジツボの上にフジツボが重なって付着するなどの現象）が顕著に確認された¹⁴。一方、OLA/LLDPEブレンド体の熱収縮チューブで表面被覆した養殖用支柱については、水棲付着生物の被覆占有面積が明らかに小さく、さらに、二次付着はわずかに確認されたが群集付着は確認されなかった。したがって、LLDPE/OLAブレンド熱収縮チューブ被覆は、フジツボをはじめとする水棲付着生物の付着抑制に効果があると考えられる。

おわりに

本実証試験は、九州工業大学、西日本電線株式会社、エコデザイン、有明海大和漁協に協力いただき進めてきた。結果に述べたように、OLA/LLDPEブレンド熱収縮チューブ被覆海苔養殖支柱を用いた海洋浸漬実験の結果は、非被覆支柱表面やLLDPE単独熱収縮チューブ被覆支柱表面での結果に比べて、水棲付着生物の付着被覆面積および付着重量が明らかに少ないことが確認された。つまり、OLAを含んだ熱収縮チューブサンプルの表面は、海洋中でも水棲付着生物の付着抑制効果を発揮することが明確となった。さらに、OLAは、付着・変態した後に成長した成体フジツボの付着特性にも影響を与え、その付着強度を著しく低下させる機能が示された。ただし、OLAから溶出した乳酸による水棲生物への毒性効果はほとんど認められなかった。以上から、OLAという環境にやさしい材料を用い、より効果的な水棲付着生物の着生抑制方法を開発することができた。この成果は将来、海苔養殖作業の効率化に寄与するものと考えられる。

Reference

1. 岡村秀雄,有機スズ代替防汚剤の生態系影響,日本マリンエンジニアリング学会誌, 40 (1), 32-35 (2005).
2. 特開 2006-247636 号公報
3. 千田哲也,なぜ今, 防汚塗料が問題か-船底防汚塗料を巡る諸問題とその展望. 日本マリンエンジニアリング学会誌, 40 (1), 1-3 (2005).
4. 高橋一暢 ,有機スズ系船底防汚塗料の開発と規制. 日本マリンエンジニアリング学会誌, 40 (1), 14-15 (2005).
5. Efirid, K.D. The inter-relation of corrosion and fouling for metals in sea water. *Mats. Perform.*, 15 (4), 16-25 (1976)
6. 岡村 秀雄,船底防汚塗料に用いられる亜鉛ピリチオンおよび銅ピリチオンの環境影響,*Sessile Organisms* 26(1), 33-41 (2009)
7. 特開 2006-117894 号公報
8. 特開 2003-96395 号公報
9. 野方 靖行、フジツボの着底・変態機構を応用した防汚技術 日本付着生物学会 pp24(2):133-139(2007)
10. 特開 2005-273082 号公報
11. 特開 2000-328422 号公報
12. 山口 寿之、久恒 義之、フジツボ類の分類および鑑定の手引き 日本付着生物学会 pp23(1):1-15(2006)
13. E. R. Holm, B. Orihuela, C. J. Kavanagh, D. Rittschof, Variation among families for characteristics of the adhesive plaque in the barnacle *Balanus amphitrite*. *Biofouling*, 2005, 21(2), 121-126.
14. J. H. Waite, N. H. Andersen, S. Jewhurst, C. Sun, Mussel Adhesion: Finding the Tricks Worth Mimicking. *The Journal of Adhesion* 2005, 81(1-3), 297-31