

研究論文

有機無機複合型抗菌剤添加による防藻繊維の開発

原田真^{*1}、佐藤嘉洋^{*1}、平石直子^{*2}、山下修^{*3}、王文暉^{*3}、町田義典^{*4}

Development of antifouling fibers added organic-inorganic hybrid antibacterial agents

Makoto HARADA^{*1}, Yoshihiro SATO^{*1}, Naoko HIRAISHI^{*2}, Osamu YAMASHITA^{*3}, Wang WENHUI^{*3} and Yoshinori MACHIDA^{*4}Mikawa Textile Research Institute, AITEC^{*1*2}, TBR CO.,LTD.^{*3}, Idemitsu Technofine Co.,Ltd.^{*4}

有機無機複合型の抗菌剤を添加してポリオレフィン樹脂を熔融紡糸し、その糸を用いた防藻用繊維資材を作製して防藻性能の評価に取り組んだ。抗菌剤を添加した繊維は、有機成分の耐熱性を考慮した条件で作製したため物性は低くなったが、ブレードロープなどの製品化に必要な物性は保持していた。試作した繊維資材を用いて防藻性能を海および淡水で行った結果、海では約4週間まで防藻効果が見られたが長期間での効果は得られなかった。淡水では藻類の発生量を抑え、付着藻類も大幅に抑制でき優れた防藻効果が確認できた。

1. はじめに

ロープ、漁網をはじめとする海洋向けの繊維資材では、防藻に関する技術は従来から強く求められており、これまで多くの試行が繰り返されてきた。当センターにおいても、これまで金属、セラミックス、樹脂、加工剤を用いた様々な手法による防藻、防汚技術の開発に取り組んできた。

しかし、海洋では漂流物の影響や藻類の繁殖システムの多様性、繁殖性の高さなど複雑な要因がからむため有効な防藻技術が確立されていないのが現状である。

本研究では、抗菌剤メーカーとして出光テクノファイン株式会社、組紐メーカーとしてティビーアール株式会社との共同研究によって、藻類の繁殖システムを考慮した効果的な防藻繊維の開発に取り組んだ。

2. 実験方法

2.1 試料

抗菌剤の検討は出光テクノファイン(株)が主に担当し、無機有機複合型の抗菌剤(コーキンマスター)を使用することとした。この抗菌剤は、カビ239種、菌類105種、藻類28に対する効果が確認されている。樹脂はポリプロピレンおよびポリエチレンとし、抗菌剤は2%、4%、6%濃度のマスターバッチで使用した。

2.2 紡糸

抗菌剤を混練したマスターバッチを用いて、モノフィラ

メントおよびマルチフィラメント紡糸試験を行った。比表面積増加を狙ったマルチフィラメントは抗菌剤の添加量削減および強度保持のため芯鞘構造とした。

2.3 繊維製品化

紡糸したフィラメントを用いて、ティビーアール(株)がブレードロープおよびモール状繊維資材(バイオコード)を試作した。それぞれの試作品を図1および図2に示す。

- ・ブレードロープ (芯なし) 10mmφ 1210dtex×5×16
- ・バイオコード 45mmφ

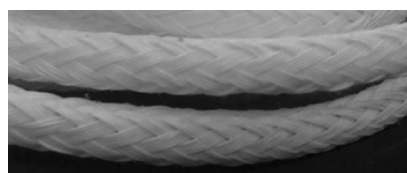


図1 ブレードロープ

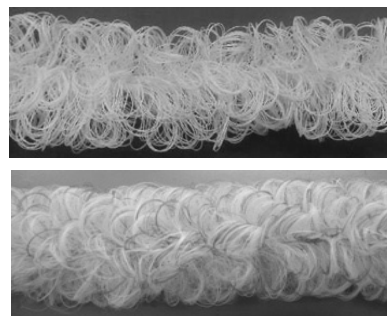


図2 バイオコード

(上:モノフィラメント 下:マルチフィラメント)

*1 三河繊維技術センター 加工技術室 *2 三河繊維技術センター 開発技術室

*3 ティビーアール株式会社 *4 出光テクノファイン株式会社

2.4 防藻試験

抗菌繊維を用いて試作したブレードロープ、モール状繊維資材を用いて、海および淡水での防藻試験を行った。

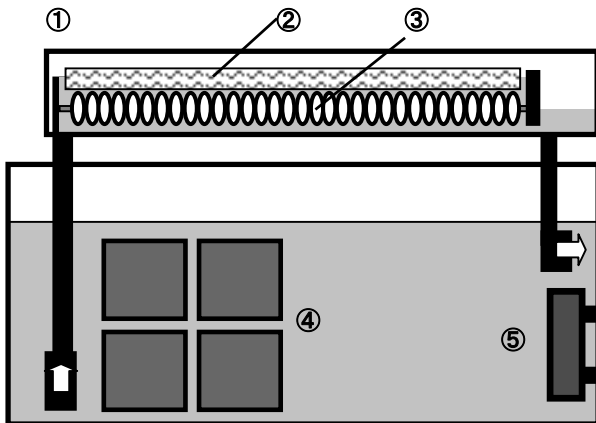
2.4.1 海での防藻試験

海でのテストは三谷漁港内（県水産試験場浮き桟橋）で5月～7月、10月～12月の2回実施した。試料はブレードロープおよび蛙又網で、アルミ製の枠にタテに配置して水深1m、2mの深さに設置した。防藻性能は、ロープへの付着生物量の量、ロープの重量変化で評価した。TBR(株)も幡豆漁港付近において同様の防藻試験を実施した。

2.4.2 淡水での防藻試験

淡水でのテストは、鑑賞魚用水槽の分野向けの防藻資材開発を目標として、繊維表面積が大きくなり水との接触が効率的に行えることからモール状繊維資材で行った。

試験は図3に示すとおり幅60cm×高さ35cm×奥行30cmの水槽に上部循環ろ過装置、水温を一定に保つためのヒーターを設置しておこなった。試料は循環ろ過装置内に循環水に接触するように配置し、水槽中に10cm角のプラスチック板を4枚設置し、付着する藻類についても調べた。防藻効果は、水槽中の水については濁度、透視度、COD、クロロフィルa濃度で評価し、付着した藻類については、④のプラスチック板の付着藻類を回収し100mlの蒸留水で希釈した溶液のCOD、クロロフィルa濃度で評価した。



①上部循環装置 ②不織布マット ③試料

④プラスチック板（4枚） ⑤ヒーター

水量 54リットル

ポンプ 8リットル/分（循環 6循環/日）

水温 28～33.5℃（ヒーター使用）

液体肥料 ハイポネックス（100倍希釈液 100ml）

評価項目 透視度、濁度、COD、

クロロフィルa（JIS K 0400）

図3 実験装置

3. 実験結果及び考察

3.1 紡糸試験

紡糸したモノフィラメントおよびマルチフィラメントの物性値を表1に示す。

モノフィラメント紡糸は、抗菌剤の耐熱性を考慮して200℃で紡糸した。得られたフィラメントの物性は、いずれの濃度でも約3～5cN/dtexと弱いものの組紐製造に必要な強度は保持していた。

表1 紡糸した繊維の物性

サンプル	太さ (dtex)	強度 (N)	cN/dte:	伸び率 (%)	
モノフィラメント	ブランク 7倍延伸	1,220	62.5	5.1	17.5
	抗菌 2% 7倍延伸	1,280	59.5	4.7	18.3
	抗菌 4% 7倍延伸	440	18.1	4.1	16.4
	〃	1,220	58.0	4.8	15.7
	抗菌 6% 7倍延伸	560	21.3	3.8	14.4
	〃	1,330	37.7	2.8	17.7
マルチフィラメント	ブランク 3倍延伸	370	7.9	2.1	134
	抗菌 6%（芯鞘）3倍延伸	280	4.1	1.5	113
	抗菌 6%（芯鞘）5倍延伸	160	4.0	2.6	18.9

これら繊維の断面を電子顕微鏡観察すると、いずれの濃度でも気泡の発生が確認された。これは熔融紡糸時の熱による有機系抗菌剤成分の昇華によるものと思われる、これが延伸倍率の限界および強度が低いことの原因と考えられる。

マルチフィラメント紡糸は、抗菌剤濃度6%のマスターバッチを用いて行った。

水との接触効率の向上および抗菌剤コストの低減を目的として、鞘部分に抗菌剤を配した芯鞘構造フィラメント紡糸を行った。延伸倍率は5倍まで可能であったが、この糸は伸び率が低く製紐工程に耐えられないことから3倍延伸糸を用いることとした。

3.2 防藻試験

3.2.1 海での防藻試験

試験結果の一例として、10月～12月に水深1mに設置したブレードロープへの付着の様子を図4に示す。試験開始後4週間までは、ブランクの表面の方が菌類、珪藻類などに由来するスライムと呼ばれる生物膜による汚れが多く見られた。抗菌剤の濃度による付着量の差異はないが、4週間を超えるといずれのロープも藻類、ホヤ類などの生物が多数付着し、ブランク、抗菌剤添加したものに差は見られなくなった。小型定置網等では2週間

程のサイクルで付着物除去のために網を引き上げる場合もあり、その分野での応用の可能性はあるものの、期待した効果には至らなかった。海中における汚損生物の付着形態は、最初に浮遊有機物などが付着し、これにバクテリアや珪藻類が付着増殖することでスライムが形成され、このような環境が整った段階でコケムシ、原索動物、節足動物などの大型生物が付着するといわれている。今回の結果もそれによく似ていると思われる。用いた抗菌剤は、有効成分の溶出による効果ではなく界面での対象物との接触により効果を発揮する機構である。時間の経過に従って、ロープ表面に浮遊有機物などの物理的な付着が多くなり、その頃から効果がなくなったと考えられる。この傾向は、水深や試験時期の違いに関係なく同様であった。

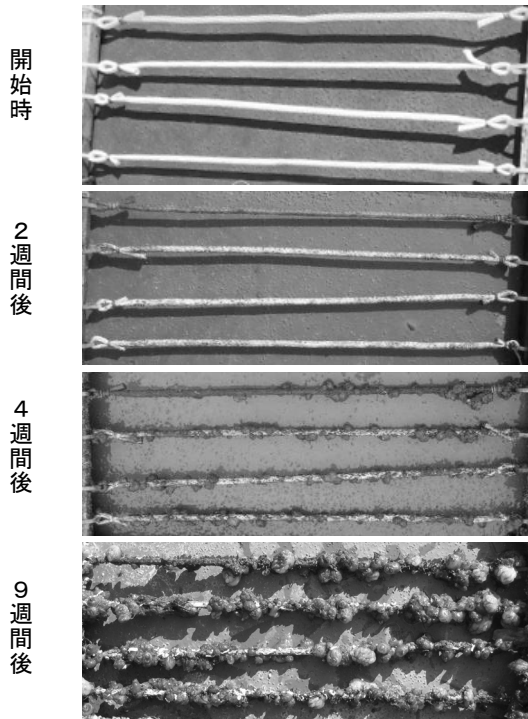


図4 水深1mでの試験結果
上からブランク、抗菌剤2%、4%、6%

3.2.2 淡水での防藻試験

モノフィラメント製バイオコードを用いた試験の開始後5、11、21、41日後の水槽の状況を図5に示す。11日後から抗菌剤6%のバイオコード(以後6%)を用いた水槽の白濁がみられるが、20日ごろから差は見られなくなる。クロロフィルa濃度の推移は図6に示すとおり、6%の方が10日から20日前後まで高い数値を示し、20日目位からブランクと同程度まで下がっている。試験終了時に測定した水槽内に発生した藻類の総量を比較すると、6%は71 μ g/Lに対しブランクは272 μ g/Lと約4分の1に抑えたことが確認された。

6%の水槽の白濁に注目すると、水槽の白濁とクロロフィルa濃度の上昇時期が合致している。濁度、CODについても6%の方がブランクよりも高い数字で推移していた。これらのことから、濁りの成分は水中に浮遊している藻類およびその死骸と思われる。この原因として、抗菌剤の作用によって失活し付着能力を失った藻類がフィルターで捕集されることなく浮遊していると推測される。今回のような水槽の循環システムの場合、運転開始後通常10日前後で上部のろ過装置のマット内に微生物膜ができ安定し、これが水中の微小な浮遊物を捕集することで白濁はなくなるといわれている。今回の白濁は、6%の水槽において抗菌剤の作用で微生物膜の発生が抑えられ、浮遊物を捕集できなかったため濁ったものと推測され、微生物膜生成のための何らかの対策が必要と思われる。

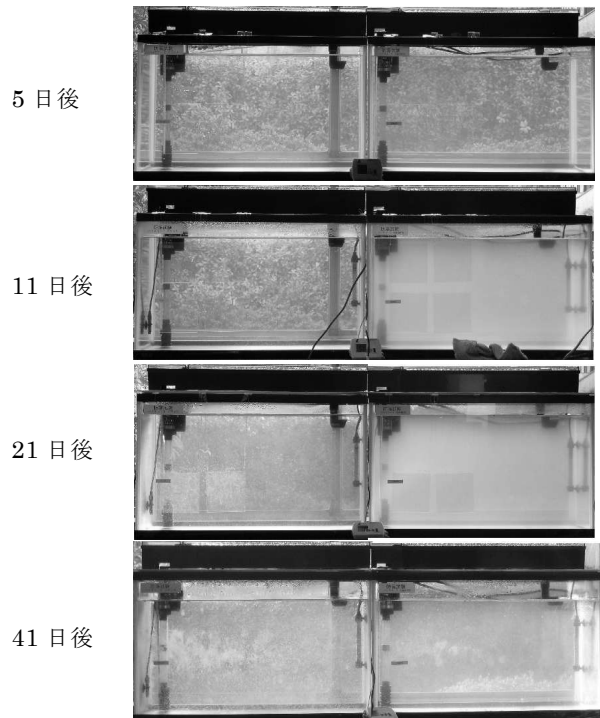


図5 水槽の変化(左:ブランク、右:6%)

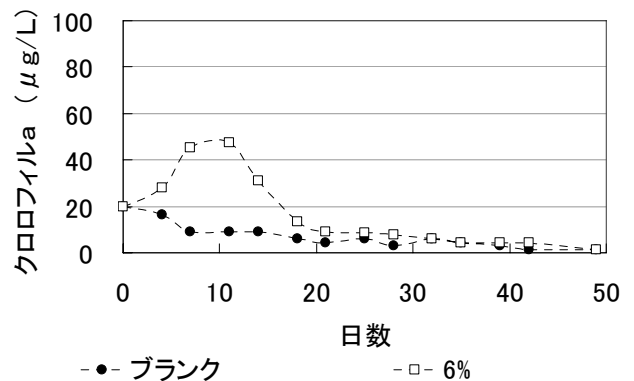


図6 クロロフィルa濃度の推移

図7に開始後18日後の水槽ガラス面への藻類の付着の様子を示す。ガラス面への付着量は、ブランクの方が明らかに多い。試験開始11日後から付着量の差は確認できた。図5の写真の21日後以降でブランクが濁って見えるのは水槽表面の藻類付着によるものと思われる。



図7 水槽表面の着藻状況 (18日後)
(上:ブランク、下:6%)

水中に設置したプラスチック板への藻類の付着量を図8に示す。プラスチック板は左上、左下、右上、右下の順に11、18、25、32日後に回収した。付着量は設置場所による違いがあるものの、いずれにおいても6%の方が付着量は少なかった。また、時間の経過によって両者の差は大きくなり、6%の方がクロロフィルaで10分の1以下、CODで7分の1以下と優れた防藻結果が得られた。

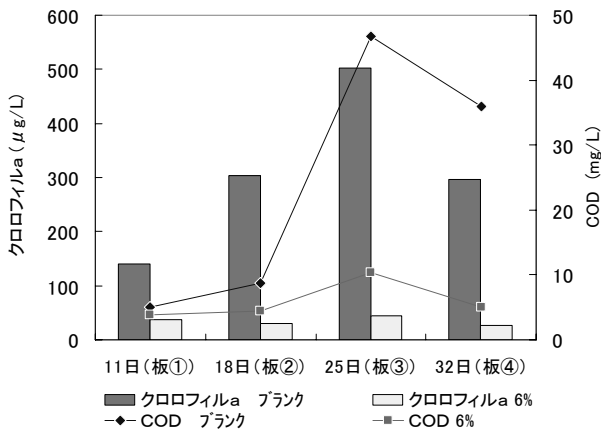


図8 板への付着藻類量

表2 付着藻類量の比 (ブランク/6%)

	板①	板②	板③	板④
クロロフィルa	3.8	10.3	11.3	11.3
COD	1.3	2.0	4.5	7.1

時期、温度、添加する液体肥料濃度を変えて行っていた試験においても、水槽表面および水槽中のプラスチック板への藻類の付着は抗菌剤入りバイオコードを用いたほうが抑えられることが確認できた。

プラスチック板に付着した藻類を顕微鏡で観察したところ、ブランクの水槽ではアオミドロなど糸状藻類および珪藻類が多数確認されたのに対し、抗菌剤入りの方では珪藻類はほとんどみられず糸状藻類も試験途中までは少なかった。珪藻は付着器の発達が多様性に富んでおり、初期段階の付着において他の藻類の付着にも影響を与えることが推測される。今回の結果は、抗菌剤によって珪藻の増殖を抑えたことが、プラスチック板上に繁殖する藻類の増殖を抑えた一因と思われる。今回用いた抗菌剤は、珪藻類を含め27種類の藻類に対して効果が確認されており、紡糸後にも抗菌成分が残存し抑制効果が発揮されていることがわかった。

4. 結び

無機有機複合型の抗菌剤を添加したフィラメントで抗菌繊維資材を作製することができた。

これらを海水および淡水で防藻試験を行った結果、海水では開始後4週間までは藻類の付着を抑えることが確認できたが長期間の防藻効果にはつながらなかった。淡水では、藻類の発生および水槽、プラスチック板への藻の付着を著しく抑える効果が確認できた。

謝辞

本研究に当たり、海での防藻試験等で協力いただいた愛知県水産試験場の方々には大変お世話になり、感謝する次第である。

文献

- 1) 梶原 武：海産付着生物と水産増養殖，恒星社厚生閣
- 2) 加藤、西村、柴山：三河繊維研究資料，253，(2002)
- 3) 加藤、西村、小林：三河繊維研究資料，252，(2001)
- 4) 橋村、柴山、松原：三河繊維研究資料，236，(1988)
- 5) 柴山、加藤、松原：三河繊維研究資料，238，(1989)