

# AMCoR

Asahikawa Medical University Repository <http://amcor.asahikawa-med.ac.jp/>

表面技術 (2017.4) 68(4):181-186.

ハイドロゲルを利用したフジツボ付着抑制技術の開発

室崎 喬之

# ハイドロゲルを利用したフジツボ付着抑制技術の開発

室 崎 喬 之<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 旭川医科大学 医学部 化学教室 (〒 078-8510 北海道旭川市緑が丘東 2 条 1 丁目 1-1)

## Development of Antifouling Materials Using Hydrogels against Barnacles

Takayuki MUROSAKI<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Asahikawa Medical University(1-1-1, Midorigaoka-Higashi-2 jo, Asahikawa-shi, Hokkaido 078-8510)

*Keywords* : Antifouling, Biofouling, Barnacle, Hydrogel, Soft Matter

### 1. はじめに

海辺を歩くとフジツボや海藻、ホヤ、貝などをよく目にする。これらは付着生物と呼ばれる生き物で文字通り岩場などに張り付いて暮らしている。一部の付着生物は食用として有用な一面がある一方、人間の望まない場所にも多数付着をすることで深刻な汚損被害をもたらしている。具体例では、1) 養殖網：網の表面に付着することで網目が詰まり網の中の養殖魚が窒息死する、2) 船舶：船底に付着することで船の燃費に悪影響を及ぼす、3) 発電施設：冷却水を取り込むための取水口内部に付着することでこれを詰まらせ発電施設の運用に悪影響を及ぼす等がある。このように付着生物による汚損は養殖・海運・エネルギーと多岐に渡る分野において経済的損失を与えている。歴史的には古くから人類は付着生物に対し対策を講じてきた。フェニキア人やカルタゴ人達はピッチや銅を船底に防汚塗料として塗布し付着生物から船を守っていた<sup>1)</sup>。今世紀半ばには有機水銀、有機鉛、有機ハロゲン化合物 (DDT) などが用いられたこともあったが、亜酸化銅が一般的に使用された<sup>2)</sup>。1970 年以降からは有機スズ化合物 (TBT, TBTO) を用いた自己研磨型の防汚塗料が主流となり広く用いられてきた。しかし有機スズ系防汚塗料は非常に高い防汚効果を有する一方で、雌の巻貝類の雄化現象といった内分泌攪乱作用を引き起こすことが近年明らかとなった。そのため有機スズ系防汚塗料の使用は国際海事機関 (IMO) によって製造・使用が禁止された<sup>3)</sup>。

有機スズ系防汚塗料に代わる低環境負荷の新規防汚技術の開発は周りを海で囲まれた我が国によっては急務の課題である。

付着生物からの防汚戦略は大きく 3 つに分けて考えることができる。ひとつは薬物の徐放による殺生作用であり有機スズ化合物や亜酸化銅を用いた防汚塗料はこれに当たる。この方法は高い効果が期待できる一方で環境負荷が大きいというデメリットがある。その他には殺生作用に依らず付着を避けさせる付着忌避作用と、付着後に剥離を誘発させる剥離作用がある。低環境負荷型の防汚戦略として後者の 2 つが好ましい。

これまでに藻類や海綿などの生物から抽出した天然の付着

忌避物質が多数報告されている<sup>4)</sup>。これらは海洋生物に対し毒性を示すことなく付着生物の付着を阻害することから新規の防汚技術として期待がされている。しかし今のところ大量生産方法などの面で課題が残る。その他にもシリコンゴムによる防汚技術も研究されてきている<sup>5)</sup>。これはシリコンゴム平滑性や低弾性により付着生物の剥離を誘発することで防汚性を発揮していると説明されている。しかしながらシリコンゴムは従来技術と比較した場合高価であるという一面もある。

付着生物は水中ならばどこにでも付着しているのだろうか。ヒントを求め海の中に目を向けてみると付着生物の付着場所にはある共通点があることがわかる。付着生物は天然物では岩場や貝殻の表面、人工物ではコンクリートや金属、プラスチックの表面に多く見られるが、生き物の表面にはほとんど付着が見られない。材料として捉えたと前者は硬い固体であり、後者は柔らかくて水を含んだハイドロゲル状態である。このことはハイドロゲルが付着生物に対しなんらかの付着阻害効果を有するというを示唆している。これまでに著者らはモデル付着生物としてフジツボを用いハイドロゲルの防汚効果に関する研究を行ってきた。本稿では主にハイドロゲルの性質とフジツボの付着挙動の関係、海洋環境下におけるハイドロゲルの防汚効果、ハイドロゲル上でのフジツボの成長について紹介する。

### 2. ハイドロゲルとは

生物がハイドロゲルであるように、我々の身の回りにはハイドロゲルが溢れている。食品を例に取るとプリンや豆腐、煮凝りなどがある。また人工物では紙おむつに利用される高吸水性樹脂やソフトコンタクトレンズ等として近年利用されてきている。

ハイドロゲルの構造は少量の高分子鎖からなる分子レベルの 3 次元網目の中に多量の流体 (水) が閉じ込められたものである。金属やプラスチックなどの固体と比較した場合のハイドロゲルの大きな特徴は非常に柔らかい (弾性率が固体の 1/100 ~ 1/10,000) こととその内部に多量の水を含んでいる

(体積の60～99%が水分)ことである。固体をハード&ドライな物質とするならば、ハイドロゲルはソフト&ウェットな物質と言える。

3次元的な架橋構造を持つハイドロゲルはゴム同様、エントロピー弾性を示す。エントロピー弾性は単位体積中の高分子部分鎖の密度に比例するので、水を大量に含むハイドロゲルの弾性率はその膨潤度(水を吸って膨らんだ状態と乾燥状態のゲルの体積比)と強い相関性がある。水中で平衡膨潤した中性のハイドロゲルの弾性率  $E$  とその膨潤度  $q$  との間には以下の関係があることが知られている<sup>6)</sup>。

$$E \propto q^{-3} \dots \dots \dots (1)$$

そのため、ハイドロゲルの弾性率は膨潤度の増加に伴って著しく減少する傾向にある。また式(1)はハイドロゲルの弾性率と含水率は表裏一体の関係にあり、それぞれを独立に変化させることができないことを示している。

一般的にこれまで人工的に作られたハイドロゲルは力学物性に乏しく、その用途は限られたものであった。しかし近年、生体組織に匹敵する強靭さを持ったハイドロゲルが報告されてきている<sup>7)</sup>。これらのハイドロゲルは医療分野や工業分野での応用が期待されており、高い耐久性が必要とされる海洋環境下での防汚材料としての応用に道を開くものでもある。

### 3. 付着生物フジツボとは

付着生物にはフジツボ類や貝類、藻類など様々な種がある。著者らはモデル付着生物としてフジツボ(タテジマフジツボ: *Amphibalanus amphitrite*)を用いている。その理由として1)フジツボが世界中の海洋に分布している最もポピュラーな海洋付着生物であること、2)強い接着性を示し除去が困難なことから特に問題視されていること、3)比較的飼育が容易で、実験室内での付着実験を行いやすいことが挙げられる。

水が引いた際に見られるフジツボは動かないため貝のように見えるが、実はカニやエビと同じ甲殻類である。図1にフ

ジツボのライフサイクルを示す。フジツボの一生は大きく分けると自由遊泳生活の幼生期と固着生活の成体期の2つがある。成体のフジツボは体内に孵化した状態の幼生を持っており、乾燥等のある刺激が加わるとこれを体外へ放出する(孵出<sup>8)</sup>という)。成体から孵出されたばかりの幼生はノウプリウス幼生といい、植物プランクトンを摂取しながら成長と脱皮を繰り返す。数回脱皮をした後、ノウプリウス幼生はキプリス幼生というソラ豆のような形状の幼生へと変態する。このキプリス幼生は付着・変態(このことを「着生」と呼ぶ)に特化した幼生であり、摂食活動を体内にある油球のみを栄養源に活動する。このことから、フジツボの先駆的な研究でも著名であるチャールズ・ダーウィンはキプリス幼生のことを「動くさなぎ」と称している。

キプリス幼生の体の構造に着目すると、体の前方下部に一对の第一触角を有しており、この触覚の先端部は感覚器官になっている。キプリス幼生は着生の前に付着基質の表面でこの第一触角を用い一時付着を繰り返しながるまで歩行するかのような行動を取る(これを探索行動という)。フジツボは一度永久付着をしてしまうと自発的に付着場所を変更することができない。そのため、キプリス幼生の探索行動は一生を過ごすのに適した付着基質かどうかを判別するために行われると考えられている。この探索行動の後、キプリス幼生は、付着基質表面で接着タンパク質を分泌し付着基質に固着する。その後数時間をかけて変態・脱皮をし、成体と体の作りがほぼ同じである幼稚体へと変態する<sup>8)</sup>。このようにフジツボの幼生が着生に至る過程には付着場所を選定するプロセスが存在するため、表面の性状によっては幼生に付着忌避行動を起こさせることができると考えられる。

### 4. ハイドロゲルの性質とフジツボの付着挙動の関係

自然環境下では水温や潮流の変化、有機物の吸着やバクテリア等の生物付着の影響が排除できない。ハイドロゲルのどのような性質がフジツボの付着挙動に影響を及ぼすのか正確に知るためには実験室内での付着実験が必要である。ハイドロゲルの化学的(高分子鎖の電荷や化学種)、物理的(弾性率、膨潤度)がフジツボの付着挙動にどのような影響を与えるのか調べるため、化学種の異なる14種類(合成高分子12種、天然高分子2種)のハイドロゲル上でのキプリス幼生を用いた付着実験を行った例について紹介する<sup>9)</sup>。

#### 4.1 ハイドロゲルの化学的性質が及ぼす影響

付着実験には細胞培養用のPolystyrene (PS)製24ウェルマルチプレートを用い、その底面をハイドロゲルとした。またハイドロゲルは合成後1週間以上滅菌海水を用いて未反応モノマーを取り除く処理をしている。この付着実験用ウェル内部にキプリス幼生約30個体と滅菌海水を入れ5日間付着の様子を観察した。その結果、実験終了時におけるキプリス幼生の死亡率は何れのウェルにおいても10%未満であり、コントロールであるPSと比べても有意な差は見られなかった(着生した個体においても死亡したものは見られなかった)。この結果から何れのハイドロゲルもフジツボに対し毒性を持たないと考えられる。

図2に実験開始後5日後のキプリス幼生の種々のハイドロ

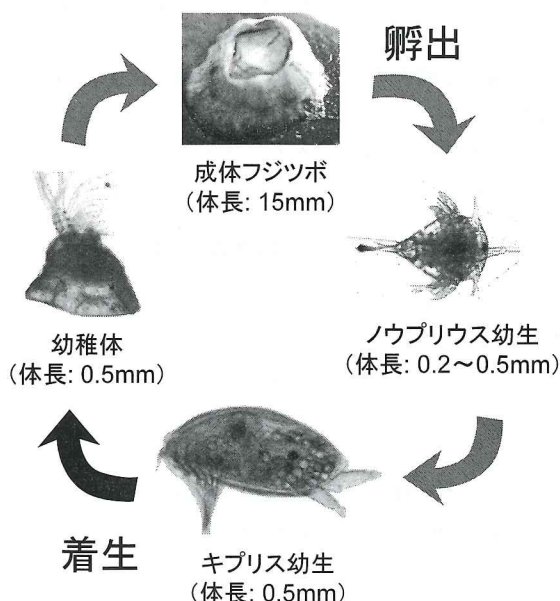


図1 タテジマフジツボ(*Amphibalanus amphitrite*)のライフサイクル

ゲル上に対する着生数(コントロールであるPSに対する着生数で規格化したもの)を示す。この結果からPSと比べた場合、ハイドロゲル上にはフジツボの着生は概ねとても少ないことが分かる。本実験では中性のハイドロゲルの他にアニオン性、カチオン性のハイドロゲルも用いたが、ハイドロゲルの電荷とフジツボの着生率との間に相関性は見られなかった。海水中におけるイオン強度は高くハイドロゲルの表面電荷はキャンセルされている可能性がある。そのため、海水中での電荷の違いはフジツボの着生にさほど影響はないと思われる。

合成高分子から成るハイドロゲルの場合、ヒドロキシル基・スルホ基を有するものでは特に着生が少なかった。一方、アミノ基を有するものでは、プラスチックのPSと比べると着生は少ないもののハイドロゲルの中では比較的着生が多い結果となった。

天然高分子から成るハイドロゲルの場合、ヒドロキシル基を有するAgaroseゲル上に対しキプリス幼生は全く付着しなかった。また付着実験用ウェルの全面をAgaroseゲルにして付着実験を行った場合でもキプリス幼生はAgaroseゲル上に付着せず、最終的(7日~14日後)には栄養分を使い果たし死んでしまった<sup>10)</sup>。ヒドロキシル基とスルホ基の両方を有する $\kappa$ -carrageenanゲル上ではハイドロゲルの中では最も着生が多い結果となった。なぜ $\kappa$ -carrageenanゲルは他のヒドロキシル基・スルホ基を有するゲルと異なった傾向になるのか詳しい理由はよく分かっていない。また $\kappa$ -carrageenanゲルの特徴として付着後のフジツボの剥離が非常に多い(70%以上)

ことがわかっている<sup>10)</sup>。これは $\kappa$ -carrageenanゲルは物理架橋によるハイドロゲルであるため、ゲル表面が徐々に溶けることによりフジツボの剥離が起こりやすいのではないかと考えている。

これまでにハイドロゲルの官能基とフジツボの付着との関係については詳しく分かっていない。表面自由エネルギーについて考えた場合、親疎水性を変えたPSとガラス表面におけるフジツボの付着のしやすさが報告されており、PS、ガラスともに親水性表面の方がフジツボの付着が少ない事が知られている<sup>11)</sup>。フジツボを含め一般的な生物付着のしやすさと表面自由エネルギーとの間には以下のような関係があることがこれまでに示されている<sup>12)</sup>。生物付着は一般的に $20 \sim 30 \text{ mJ m}^{-2}$ において最も付着しやすく、その後表面自由エネルギーの増加に従って付着は増大する傾向にある。 $60 \text{ mJ m}^{-2}$ あたりにおいて生物付着のしやすさはピークに達し、その後は表面自由エネルギーの増加に従って付着のしやすさは $70 \text{ mJ m}^{-2}$ 付近まで急激に減少する。ハイドロゲルの表面自由エネルギーはだいたい水( $72.1 \text{ mJ m}^{-2}$ )よりも少し低いかだいたい同じくらいと報告されている<sup>13)</sup>(PAMPSゲルの場合 $67.1 \text{ mJ m}^{-2}$ )<sup>14)</sup>。ハイドロゲル表面の官能基の違いによるわずかな表面自由エネルギー差がキプリス幼生の付着選択性に影響を与えた可能性が考えられる。

#### 4.2 ハイドロゲルの物理的性質が及ぼす影響

図2に示した付着実験の結果をハイドロゲルの弾性率との関係にしたものが図3である。固体であるPSと比べるとハイドロゲルの弾性率は4~6桁低く非常に柔らかい。

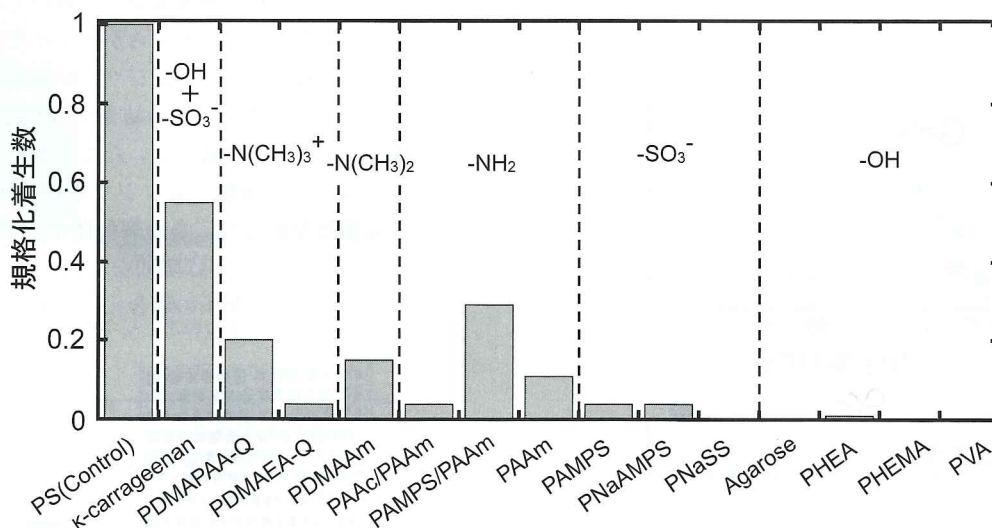


図2 官能基の異なる様々なハイドロゲル表面におけるフジツボの着生数 (コントロールであるPSに対する着生数を1として規格化している) 図中の略称を以下に示す。

polystyrene : PS,  
poly (N, N-dimethylaminopropylacrylamide, methylchloride quarternary) : PDMAPAA-Q,  
poly (N,N-dimethylaminoethylacrylate, methylchloride quarternary) : PDMAEA-Q,  
poly (N,N'-dimethylacrylamide) : PDMAAm, poly (acrylic acid) : PAAc,  
poly (2-acrylamide-2-methyl-1-propanesulfonate) : PAMPS, poly (acrylamide) : PAAm,  
poly (2-acrylamide-2-methyl-1-propanesulfonic sodium) : PNaAMPS,  
poly (sodium p-styrene sulfonate) : PNaSS, poly (2-hydroxyethylacrylate) : PHEA,  
poly (2-hydroxyethylmethacrylate) : PHEMA, poly (vinyl alcohol) : PVA,  
Double Network gel : DN

弾性率に対するフジツボの付着傾向より、ハイドロゲルは2つのグループに分けられる。ヒドロキシル基とスルホ基を有するハイドロゲルでは、弾性率に対する依存関係がほぼ見られず着生はほとんど起こらない。一方、アミノ基のグループは弾性率の増加に伴って着生数が増加する傾向にある。官能基の違いによりフジツボ付着の弾性率依存関係が異なる理由は今のところ明確になっていない。2章の式(1)が示すように、ハイドロゲルの弾性率と膨潤度との間には負の相関性がある。また海水中にてハイドロゲルの弾性率と膨潤度との間に式(1)に示すようなスケーリング則が成り立つことは実験的に観測されている<sup>9)</sup>。この結果は電荷を持つハイドロゲルは海水中において中性ハイドロゲルのように振る舞うことを意味している。ハイドロゲルの弾性率の低下にともなうフジツボ着生数の減少は、ゲルの膨潤度の増加による効果と言うこともできる。

5. 海洋環境下におけるハイドロゲルの防汚効果

4章で紹介したように多くのハイドロゲルはフジツボの付着期幼生に対し高い付着阻害効果を示す。本章では海洋環境下における長期間(11ヶ月間)の付着実験により分かったハイドロゲルの防汚効果について紹介する<sup>15)</sup>。

5. 1 高強度ハイドロゲルを用いた海洋環境下での付着実験

一般的なハイドロゲルは力学的物性に乏しい。実際、予備

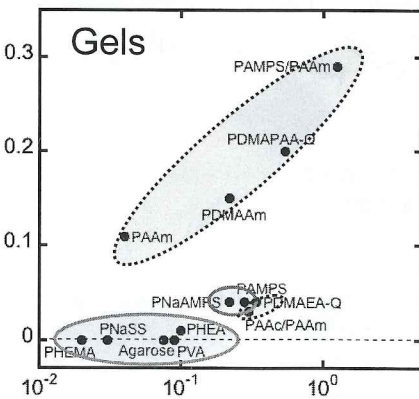
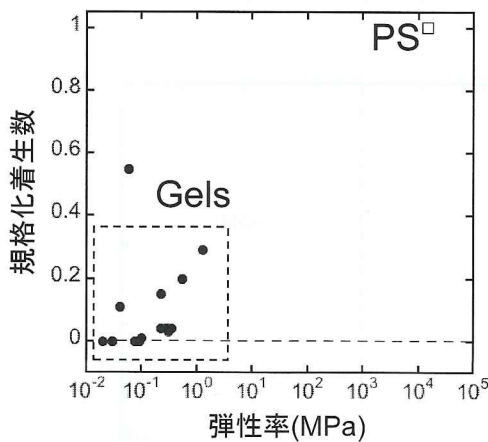


図3 ハイドロゲルの弾性率とのフジツボの着生数の関係 (上: PS を含む全て, 下: ハイドロゲルの部分を拡大したもの)

実験で用いたハイドロゲル(9種類)の多くは海洋環境下において2ヶ月ほどで破損し失われた。しかし、この期間コントロールの Polyvinyl chloride (PVC) や Polytetrafluoroethylene (PTFE)には多数の付着が起こったが、破損時までハイドロゲル上にはフジツボの付着は見られなかった。室内実験の結果から固体の PS とハイドロゲルの間には付着度合いに大きな差が見られた一方、PVC, PTFE のような固体基板間には大きな付着度合いの差は見られず、ほぼ全面がフジツボで覆われた。これまでも知られてきたことだが、固体であればほとんどの基板に対しフジツボは容易に付着することがわかる。

近年 Gong 等は Double network gel (DN ゲル)と呼ばれる非常に高い力学的強度を持つハイドロゲルを開発している<sup>16)</sup>。これは約90%が水分であるにも関わらず1000~3000%以上の伸び率と数十MPaもの破断応力を示し高強度ゴムに匹敵する力学的強度を持つ。Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid) (PAMPS) / Polyacrylamide (PAAm) DN ゲルと、高い引張強度を示すことが知られている物理架橋の Polyvinyl alcohol (PVA)ゲルの2種類は11ヶ月間の海洋環境下における付着実験中、破損することはなかった。また本実験では海中で割れづらく加工しやすい固体のコントロールとして Polyethylene (PE)を用いた。

5. 2 ハイドロゲル上における海洋付着生物の付着

各付着試験用の基板は11ヶ月間、海中に浸漬した後引き上げた。図4は引き上げ後、各基板に付着していたフジツボを基板ごとに1個体ずつ剥がし並べたものである。この図からコントロールである Polyethylene (PE) に比べハイドロゲルに付着したフジツボの個体数はとても少ないことがわかる。よってハイドロゲルは海洋環境下においてもフジツボに対し高い防汚効果を示すことが明らかとなった。

図5は各基板表面のうちフジツボが付着していた面積の割合を示したものである。この結果から PE の場合、表面のほぼ全体にフジツボが付着していたことがわかる。一方ハイドロゲルの場合は2種類ともフジツボが付着していた部分は10%にも満たなかった。また個体間の距離に着目した場合、PE の場合にはフジツボは隙間なくびっしりと付着していたのに対し、ハイドロゲルの場合には付着した個体間に間隔が

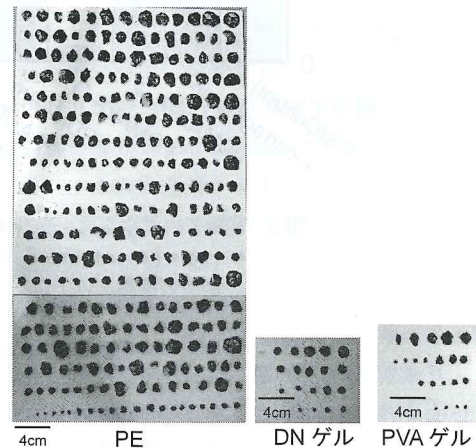


図4 各基板上に付着していたフジツボの全個体 (海から引き上げ後、各基板ごとに一個体ずつ並べている)

見られた。フジツボのキブリス幼生は付着前の探索行動時に先に付着している個体から一定以上の間隔を空けて付着することが知られている(縄張り行動と呼ばれる)<sup>17)</sup>。ハイドロゲルの防汚効果により付着個体数が少なかったこととこの縄張り行動のため、ハイドロゲル上に付着した個体間に間隔が見られたものと考えられる。

また本実験ではフジツボの他にも海藻・ホヤ・海綿などその他の付着生物の付着も各基板上で見られた。図6は各基板に付着したフジツボとその他の付着生物の単位面積当たりの乾燥重量を示したものである。

PEと比較した場合、ハイドロゲル表面ではフジツボだけではなくその他の付着生物の付着も少ないことが分かる。この結果からハイドロゲルは多くの種類の付着生物に対しても防汚効果を示すことが示唆された。また、その他の付着生物はフジツボの殻を足場とし付着している様子が認められた。このことからフジツボの付着を阻害することができれば結果的に他の付着生物の付着も防ぐことができると考えられる。

### 5.3 付着したフジツボのサイズと付着面形状

図7(a)に各基板上に付着したフジツボの付着面の直径の分布を示す。固体であるPEの表面では直径のサイズ分布は平均直径約10mmにピークを持つ分布の広がりとなる。

方 PAMPS/PAAm DN ゲルの場合は平均直径が約6mmとPEに比べ小さく、サイズが大きくなるにつれ付着個体数は減少する傾向にあった。PVAゲルの場合は平均直径が約7mm程度であり、分布はDNゲルに比べやや直径が大きな方へシフトしている。

図7(b)は各基板上に付着したフジツボの底面形状の写真である。固体基板PE上では付着面はフラットであるのに対し、DNゲル上に付着した個体では付着面中央に向かって凹んだ形状になっていた。PVAゲル上に付着した個体では、付着面の凹みがさらに大きく、また周囲の殻がハイドロゲル内部に食い込み成長していた。

### 6. 付着基質の柔らかさがフジツボの成長に与える影響

海洋環境下で見られた基板によるサイズ分布・付着面形状の違いについて詳細な検討を行うため、実験室内でのフジツボの成長過程の観察を行った。付着基質に用いた PAMPS/PAAm DN ゲル, シリコーンゴム Polydimethylsiloxane (PDMS) の弾性率はそれぞれ0.47 MPa, プラスチック PS の弾性率は3 GPaである。

これまでの研究から付着直後の幼稚体の直径は約500 μmであり、付着後30日間程度はサイズに大きな違いは見られなかった。しかし付着後30日後あたりから、ソフトマター(DNゲル, PDMS)上に付着したフジツボの成長速度は鈍化し70日後のDNゲル, PDMS, PS上での平均サイズはそれぞれ、3mm, 4mm, 5mm程度となった<sup>18)</sup>。

図8(a)は各基板上に着生してから70日後のフジツボの付着面の画像である。PSの場合、成長にもなって現れる同心円状のパターンが鮮明に観察された。一方、ソフトマター

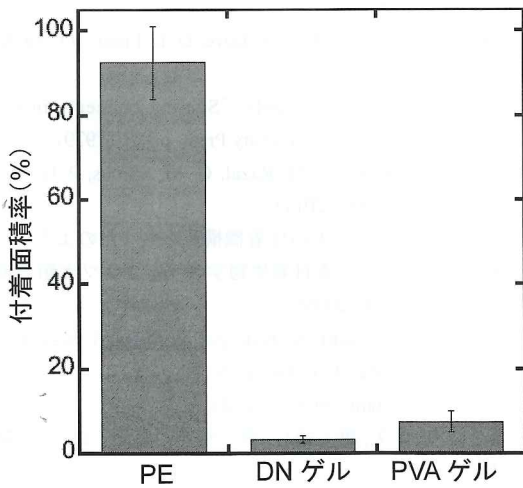


図5 基板の種類とフジツボの付着面積率の関係

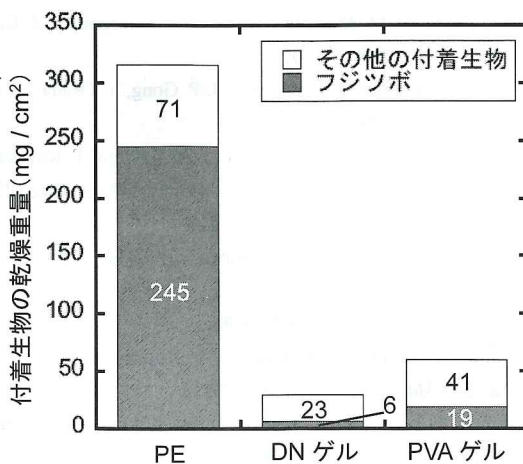


図6 基板の種類と単位面積あたりに付着した付着生物の乾燥重量の関係

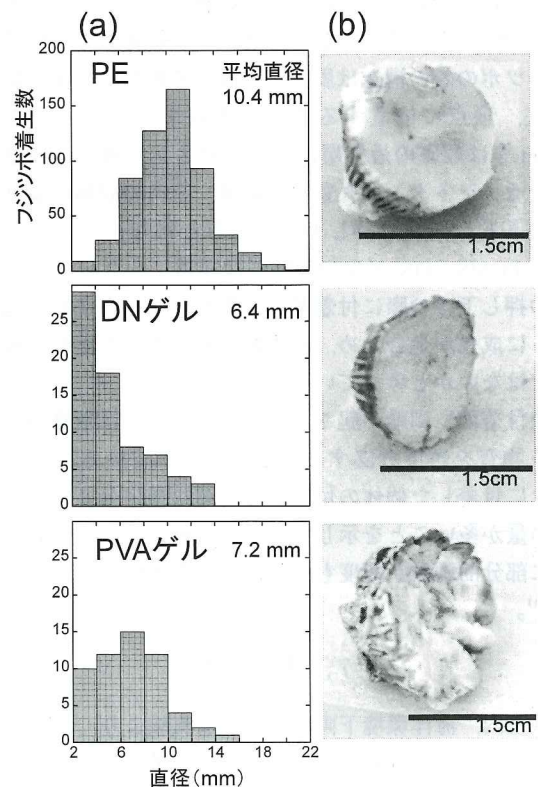


図7 各基板上に付着したフジツボの(a)サイズ分布, (b)底面形状

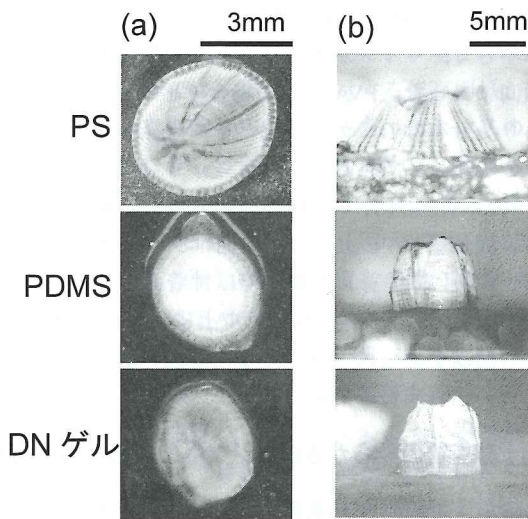


図8 各基板上で成長したフジツボの(a)付着面, (b)側面の画像  
(着生してから70日経過後の様子)

の場合、付着面は白濁したものとなった。図8(b)は各基板上に付着してから70日後のフジツボ側面の画像である。殻の形状はPSの場合、殻の傾斜がなだらかで殻の表面には縦縞の模様がはっきりと見える。一方でソフトマターの場合には殻の傾斜はきつ、縦縞の模様は不鮮明であり付着面のサイズもPSと比べると小さいことがわかる。

また各基板から剥がした個体の付着面について3Dレーザー顕微鏡を用いて観察した。その結果PS上の個体では変形は認められずフラットであったのに対し、ソフトマター上に付着した個体では海洋環境下での付着実験の結果同様の中央部に向かって凹む変形が認められた。またその変形の度合い(直径 $h$ に対する凹みの深さ $d$ の割合、 $h/d$ )はDNゲル、PDMS、PSでそれぞれ、13%、5%、1%未満であった<sup>19)</sup>。

フジツボの殻の構造は周囲に位置する周殻、底面に位置する殻底、頂点に位置する蓋板に大別することができる。Saroyan等は殻底の最外層に新しいセメント層が形成される際にはセメントタンパク質の分泌後、筋肉の収縮により周殻は付着基質に向けて押し下げられると報告している<sup>20)</sup>。PSに比べPDMS、DNゲルの弾性率は非常に小さいので、この周殻の押し下げの際に付着基質が変形し、その変形に追従するように成長が進むため、結果的に凹んだ付着面が形成されるのではないかと考えている。

また付着面に剥離が起こった際、フジツボは補修のためセメント物質を再度分泌することが知られている。ソフトマター上に付着した個体の付着面の白濁は補修セメントタンパク質の量が多いことを示しており、変形によって付着基質との間に部分的剥離が何度も生じたことを意味していると思われる<sup>21)</sup>。

## 7. まとめ

実験室内、海洋環境下両方での付着実験より、ハイドロゲルはフジツボ等の付着生物に対し防汚効果を示すことが明らかとなった。高分子の官能基と付着率の関係など不明な点もまだ多い。また産業応用には塗装や加工の面での課題も残る。

フジツボが分泌するセメントタンパク質と付着基質との相互作用の解析や、高強度化や固体との接着化などハイドロゲルの高機能化など生物学・工学両方からのアプローチによる今後の研究に期待したい。

ハイドロゲルは海洋生物に毒性を示さず、その体積のほとんどは水であるため、低環境負荷型の防汚材料になりうる可能性がある。海運業や漁業などなどの幅広い分野において海洋環境を保全しつつ汚損による経済的損失を防ぐことに貢献できると期待している。

## 謝 辞

本研究は北海道大学 LSW にて実施されたものである。共同研究者の北海道大学 LSW の龔 劍萍先生、Jagannath 大学の Nafees Ahmed 先生、電力中央研究所の野方 靖行先生、有限会社橋本工業の橋本和夫氏に深く感謝いたします。

(Received March 13, 2017)

## 文 献

- 1) M. E. Callow, J. A. Callow; *Biologist*, 49, (1), 10 (2002).
- 2) I. Omac; *Appl. Organomet. Chem.*, 17, 81 (2003).
- 3) IMO [Internet]. Resolutions summaries A.895 (21) (1999).
- 4) N. Fusetani, H. Hirota, T. Okino, Y. Tomono, E. Yoshimura; *J Nat Toxins*, 5, 249 (1996).
- 5) R. F. Brady Jr, J. R. Griffith, K. S. Love, D. E. Field; *J Coat Technol*, 59, 113 (1987).
- 6) P. G. de Gennes; *Polymer gels. "Scaling concepts in polymer physics"*. Ithaca: Cornell University Press. p.128 (1979).
- 7) S. Naficy, H. R. Brown, J. M. Razal, G. M. Spinks, P. G. Whitten; *Aust. J. Chem.*, 64, 1007 (2011).
- 8) 松村清隆; キブリス幼生の付着機構-1幼生はどのように付着場所を選択するか? -, 日本付着生物学会 編, フジツボ類の最新学, p.142 (恒星社厚生閣, 2006).
- 9) T. Murotsuki, T. Noguchi, A. Kakugo, A. Putra, T. Kurokawa, H. Furukawa, Y. Osada, J. P. Gong, Y. Nogata, K. Matsumura, E. Yoshimura, N. Fusetani; *Biofouling*, 25, 313 (2009).
- 10) 室崎喬之, 野口隆矢, 野方靖行, 龔 劍萍; 高分子論文集, 70, (7), 326 (2013).
- 11) M. Dahlström, H. Jonsson, P. R. Jonsson, H. Elwing; *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 305, 223 (2004).
- 12) R. E. Baier; *J. Mater. Med.*, 17, 1057 (2006).
- 13) J. D. Andrade, S. M. Ma, R. N. King, D. E. Gregonis; *J. Colloid Interface. Sci.*, 72, 488 (1979).
- 14) D. Szabo, S. Akiyoshi, T. Matsunaga, J. P. Gong, Y. Osada; *J. Chem. Phys.*, 113, 8253 (2000).
- 15) T. Murotsuki, T. Noguchi, K. Hashimoto, A. Kakugo, T. Kurokawa, J. Saito, Y. M. Chen, H. Furukawa, J. P. Gong; *Biofouling*, 25, 657 (2009).
- 16) J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, Y. Osada; *Adv. Mater.*, 15, 1155 (2003).
- 17) D. J. Crisp; *J. Exp. Biol.*, 38, 429 (1961).
- 18) N. Ahmed, T. Murotsuki, A. Kakugo, T. Kurokawa, J. P. Gong, Y. Nogata; *Soft Matter*, 7, (16), 7281 (2011).
- 19) N. Ahmed, T. Murotsuki, T. Kurokawa, A. Kakugo, S. Yashima, Y. Nogata, J. P. Gong; *Biofouling*, 30, (3), 271 (2014).
- 20) J. R. Saroyan, E. Lindner, C. A. Dooley; *Biol. Bull.*, 139, 333 (1970).
- 21) M. Wiegemann, B. Watermann; *J. Adhesion Sci. Technol.*, 17, (14), 1957 (2003).