

1 2 紙製ネットを生分解性素材として海洋で利用するための基礎研究

塚村慶子, 倉本恵治, 佐々木憲吾

The basic study of using the paper net as a biodegradability material in the sea water

TSUKAMURA Keiko, KURAMOTO Yoshiharu and SASAKI Kengo.

The papercraft ECO knotlessnet (PECO-Net, produced by Nitto seimo co., LTD), a biodegradability net, was examined its process and period of erosion in the various conditions (seasons, areas, and depth) in sea water, and the data were compared each other. All examinations showed that the PECO-Net can be resolved in 1-3 months, and these three condition elements influenced the periods of biodegradation. It was suggested that the biofilm take part in the resolution. So, we established the test method to developing biofilm in the laboratory, and to develop the technology that controls the period of biodegradation on the PECO-Net with Material of water solubility that exists in nature. Citric acid of 3% or more worked to slowed down the resolution, and some materials brought the resolution forward.

キーワード：生分解性素材, セルロース, 海洋環境, 付着性微生物, かき養殖, 食害,

1 緒 言

広島県を代表する水産物であるかきの養殖において、稚貝期に魚類による食害が発生し問題となっている。この対策として、かき筏をネットで囲う方法に効果があることが実証されているが、かき養殖連にネットが絡まり、かきの脱落、ネットの破れなどの事故が多発し、ネット回収に大きな労力を要している。そこで、県内企業である日東製網株式会社が、独自の生産技術を保有する紙製ネットで、易生分解性の食害対策ネットを開発中である（平成 21 年度ひろしま産業創成補助金補助対象事業）。本研究では、紙製ネットの分解過程の検証および分解速度コントロール手法の検討を行った。

2 実験方法

2.1 紙製ネットの実海域分解速度検証

日東製網（株）製の紙製ネット「PECO 網」（目合 6cm, 紙幅 16mm）を 50cm 各の塩ビパイプ製の枠に設置し、表 1 のとおり県内漁場で様々な水深・季節条件下に垂下し、分解状況を観察した。分解の程度は引張強度と外観で評価した。

2.2 分解速度制御技術開発（屋内試験）

ネットに種々の物質を添加し、ネットの分解速度に対する効果を屋内加速試験により検証した。添加

表 1 実海域分解速度試験試験区設定

試験区	開始年月日	垂下地点	垂下水深
A	平成 22 年 2 月 9 日	音戸漁場	底面
B	平成 22 年 2 月 9 日	音戸漁場	水面
C	平成 22 年 2 月 9 日	カンバラ作業場前	底面
D	平成 22 年 2 月 9 日	カンバラ作業場前	水面
E	平成 22 年 2 月 2 日	三高漁場	水面
F	平成 21 年 8 月 19 日	音戸漁場	底面
G	平成 21 年 8 月 19 日	音戸漁場	水面
H	平成 21 年 8 月 19 日	音戸漁場	水面⇒底面

表 2 屋内分解速度制御技術開発試験の試験区設定

第 2 ラウンド	第 4 ラウンド
Blank (蒸留水)	Blank (蒸留水)
アンモニア 0.2%	クエン酸 3%
アンモニア 1%	クエン酸 5%
アンモニア 5%	酢酸 5%
クエン酸 0.2%	酢酸 10%
クエン酸 1%	ナマコゆで汁
クエン酸 5%	酵母エキス 1%
酵母エキス 0.2%	エタノール 70%
酵母エキス 1%	鉄粉 1 5%
酵母エキス 5%	鉄粉 2 5%
酸化チタン	
鉄粉 1 2%	

する物質は、漁場での使用を受け入れやすいものとするため、主に天然由来の水溶性物質とした(表2)。物質のネットへの添加は、水溶液への浸漬により行った。

PECO 網を水面付近に垂下し、2~6 週間、バイオフィルムを形成させた後これを持ち帰り、滅菌海水中でバイオフィルムをけん濁させ、「試験液」を作成した。この「試験液」を 300ml 三角フラスコに 150ml ずつ分注し、作成した薬品処理後の PECO ネットサンプルを浸漬、室温 25℃恒温室内で 14~18 日間、振とう速度 120rpm で振とう培養した。

振とう培養後、サンプルを試験液から取り出し、引張強度と外観で分解速度を評価した。試験液の濃度はバイオフィルムの形成の程度に左右されるため、結果は同一ラウンド(回)内でのみ比較し、特にブランク(蒸留水に浸漬した区)との差で、分解速度に及ぼす影響を評価した。

3 結果と考察

3.1 紙製ネットの実海域分解速度検証

実験を行ったすべての海域、季節、水深で、紙製ネットは生分解した。分解したネット外観の例を図1に示す。



図1 新品(A)と実海域で分解後のネット(B)の外観比較

ネットは紙をこよりにしたものを2本組み合わせて形成されているが、こよりを戻してみると図1の写真のように分解された痕跡(穴)が規則正しく並んで形成されていることが確認された。分解された部分は2本のこよりが接していない部分、つまり、使用時に環境水やバイオフィルムに晒される部分であった。

表1で示した、様々な水深・季節・各海域に垂下したサンプルの引張強度の推移を図2に示す。上記3項目に着目し、それぞれの要素について、分解速度に及ぼす影響を以下のように検討した。

(1)水深の影響(夏:F vs G vs H, 冬:A vs B, C vs D)

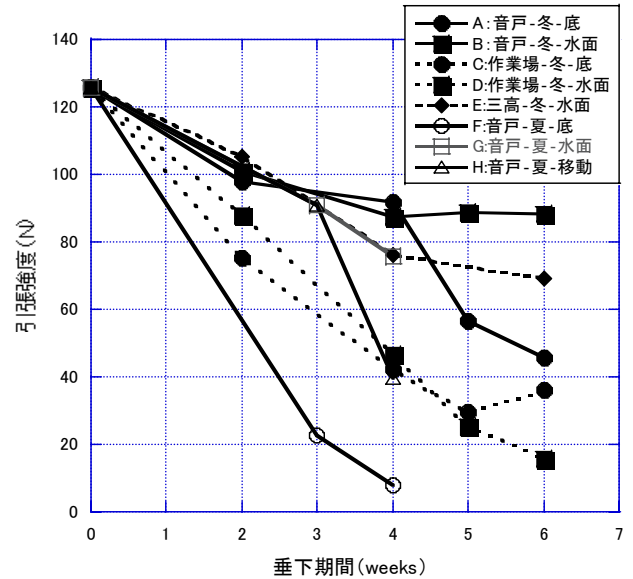


図2 引張強度の推移

海洋環境では、水深によって水温、塩分濃度、光量、栄養塩、浮遊生物叢(細菌等も含む)などが異なるため、水深によって分解速度が異なることが予想された。

夏季に音戸漁場で行った水面(試験区G)と底面(試験区F)の分解速度検証の結果を比較すると、水面サンプルは3週間後の引張強度が元の75%程度に低下したのに比べ、底面サンプルは20%以下にまで低下した。また、3週間後に水面サンプルの一部を底面に移動させたところ(試験区H)、その後の1週間で引張強度は半減した。このことから、夏季では底面環境の方が水面環境よりも分解が早いことが明らかとなった。ただし、潜水観察の結果、利用した漁場(音戸漁場)では夏の底面であっても好気的な状況にあり、貧酸素状態に陥る漁場では今回と異なる結果も想定される。

一方、冬季では水面と底面で大きな差はなかった(図2:A vs B, C vs D)。これは、調査を行った2地点とも(音戸漁場および作業場前)で同じ結果となった。

(2)季節の影響(音戸底面:A vs F, 音戸水面:B vs G)

音戸漁場において、夏季と冬季の分解速度を比較した(底面:A vs F, 水面:B vs G)。

底面での分解速度は、夏季(F)の方が冬季(A)よりも早かった。夏季のサンプルは、外観でも容易に確認できるほど分解が進んでおり、付着物も多かった。

水面では、夏季(G)と冬季(B)で分解速度に大きな変化はなかった。当初、水温の高い夏季の方がセルロース分解に関与する生物の活動が活発で、冬季よりも分解が早いと予測していた。しかし、そうならな

かった理由として、夏場は海水の成層により、底生性（付着性）の微生物が水面近くに供給される機会が少なく、分解が進まなかったことが考えられる。

(3) 漁場の影響(底面:A vs C, 水面:B vs D vs E)

同一期の同一水深において、異なる漁場の分解速度を比較した。冬季（2月開始）の底面区2地点分を比較する（A vs C）。音戸漁場（A）と作業場前（C）では作業場前（C）の方が分解が早かった。これは、作業場から流出するかき洗浄残さの影響が大きいと考えられる。サンプルの見た目にも、作業場前に垂下したもののバイオフィームの方が大きく成長していた。また、2地点の漁場水深も異なっているため、その影響も考えられる。

冬季水面区3地点分を比較する（B vs D vs E）。同一期においても、分解速度は漁場によって異なった。作業場前（D）は最も早く分解する傾向にあり、三高漁場（E）は遅かった。今回は海況や環境条件についてのデータ収集が不足しているため、水温、流速、水中の浮遊微生物量、塩分濃度、無機塩類濃度、光量などと分解速度の関係を明らかにすることはできなかったが、海峡によって異なる因子が、分解速度に影響する可能性が示唆された。

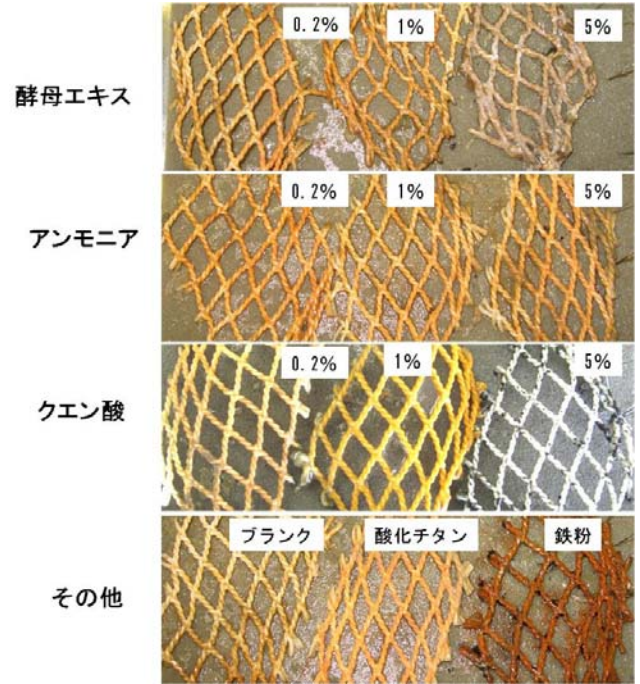


図3 屋内分解試験第2ラウンド18日間培養後の各区ネット外観

3.2 分解速度制御技術開発（屋内試験）

第2ラウンドの18日間振とう培養後のPECO網外観写真を図3に示す。

浸漬した薬品によって、ネット外観は大きく異なった。特にクエン酸5%区では、バイオフィームの形成が見られず、他のすべての区で確認された粘液も見られなかった。

第2ラウンド終了後のPECO網の引張強度測定結果を図4に示す。

NH₃、酵母エキスを浸漬した区では、濃度にかかわらず、ブランクよりも引張強度が低下し、分解が早まったことが示唆された。特に酵母エキス5%区では、分解が進みすぎたため、引張強度試験に供するサンプルは1本しか回収できなかった。

一方、クエン酸区では、0.2%及び1%区では引張強度が低下し、バイオフィームが形成されなかった5%区では、分解の遅延が見られた。クエン酸区については、ある程度の濃度を付加すると分解抑制効果がある半面、低濃度では分解促進に、寄与する可能性が示唆された。また、酸化チタン（TiO₂）を付加した区の引張強度はブランクと有意な差は認められなかった。鉄粉を付加した区では強度の低下がみられ、分解促進効果が確認された。

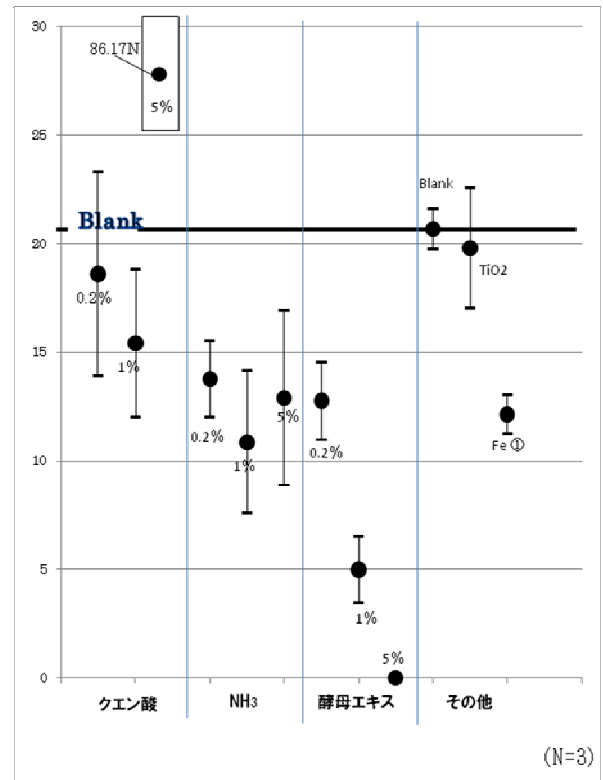


図4 屋内分解試験第2ラウンド18日間培養後の各区ネット引張強度

第4ラウンドの14日間振とう培養後のPECO網外観写真を図5に示す。

なまこゆで汁区は、酵母エキス区同様の強い腐敗臭がみとめられた。クエン酸 3%区、酢酸 5%区、10% 区については、ブランクよりも黄色が強くなり粘液の多いバイオフィルムを形成した。鉄粉 1 区と鉄粉 2 区では析出物の色合いが微妙に異なり、鉄粉 1 区は赤みの強い茶褐色であったのに対し、鉄粉 2 区は黒味を帯びた黄土色であった。

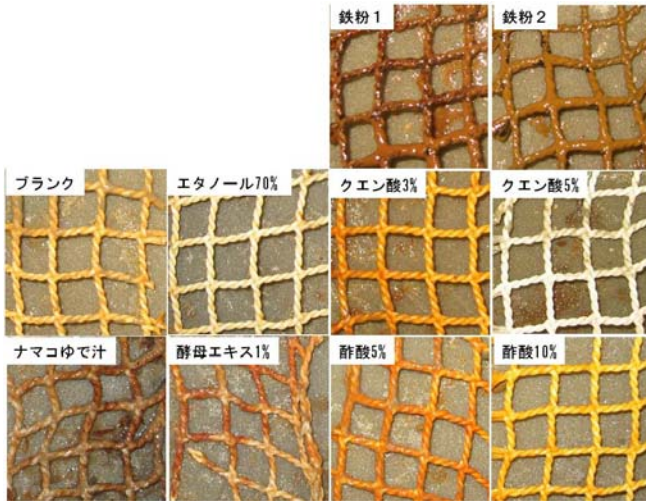


図5 屋内分解試験第4ラウンド14日間培養後の各区ネット外観

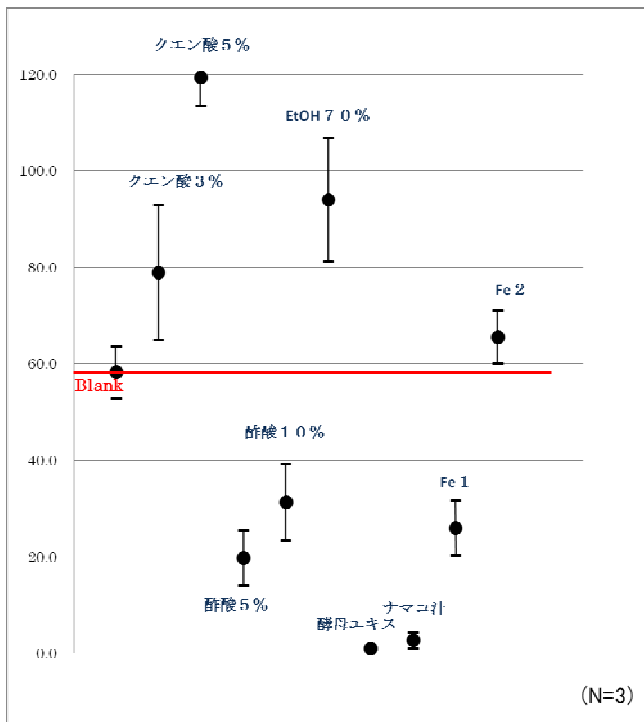


図6 屋内分解試験第4ラウンド14日間培養後の各区ネット引張強度

第4ラウンド終了後のPECO網の引張強度測定結果を図6に示す。

クエン酸区では、3%区でも引張強度低下の遅延効果が見られ、分解抑制効果が示唆された。しかし、同じ水溶性有機酸で酢酸では、5%、10%のいずれの区もブランクより引張強度が低下し、分解促進効果があった。また、エタノール70%区は分解抑制に働いたが、クエン酸5%区ほどの効果はなかった。

鉄粉2区は、鉄粉1区と同じアトマイズの鉄でありながら、鉄粉1とは逆の分解抑制効果が微小ながらも認められた。これは、炭素含有量の相違に起因すると考えられるが、粒子径も2区で異なるため、要因やメカニズムを解明するには更なる検証が必要である。

4 結 言

現状のPECO網について、様々な漁場・水深・季節で分解速度を調査し、分解の過程と速度を概ね把握することができた。食害対策にネットを使用する場合、使用期間は春から秋が中心となると予想されるが、夏場の分解速度は、好氣的であれば底面で速く、ネット落下後も生物分解は継続すると考えられる。

ネットの分解速度をコントロールする手法について、屋内試験では分解促進・抑制について複数の物質で効果が確認できたが、屋外で使用するためには、有効成分の溶出制御等の技術開発が今後必要となる。