

4 海洋分解性かき養殖用パイプ材料の開発 (第2報)

宗綱洋人、小島洋治、下原伊智朗、倉本恵治*、谷口勝得*、岩本有司**

Development of biodegradable pipe materials for oyster farming

MUNETSUNA Hiroto, KOJIMA Hiroharu, SHIMOHARA Ichiro, KURAMOTO Yoshiharu, TANIGUCHI Katsunori and IWAMOTO Yuji

In this study, we investigated the potential of polylactic acid (PLA), polybutylene succinate (PBS), polybutylene succinate adipate (PBSA), and cellulose acetate resin (CA) as materials for oyster pipes in oyster farming. To reduce the amount of resin used, we prototyped a composite material by mixing 50 wt% of talc and investigated the change in strength and weight loss due to ocean immersion. Furthermore, for the use of oyster shells as fillers, we also investigated the influence of oyster shells on the biodegradability of each biodegradable resin. When dumbbell-shaped test pieces were made using each resin and immersed in the ocean, a decrease in strength was observed for PBSA and PLA after 1.5 years of immersion, confirming differences depending on the resin. In the film samples, the weight loss was faster in the order of CA ≫ PBSA > PBS > PLA. In the anaerobic decomposition test, CA, which loses weight quickly, generated a large amount of gas, confirming that biodegradation was progressing. On the other hand, although PBSA and PBS lost some weight, the amount of gas generated was small, suggesting that hydrolysis was more advanced than microbial decomposition.

キーワード：海洋分解性樹脂、かき養殖用パイプ、漁業資材

1 緒 言

広島県の特産であるかきの養殖では、過密な育成を抑制するためのスパーサーとしてプラスチックパイプ（以下「かきパイプ」という。）を使用している。この養殖方法により、全国一のかき生産量が支えられているが、収穫の際や台風などの災害時にこれらが意図せず流出し、近隣県の海岸に漂着するなど、環境への影響が生じている。広島県は、令和3年度に広島県内の海岸に年間を通じ約4.3 tのかきパイプが漂着していると報告している¹⁾。これは漂着物総重量47.9 tの約9%に相当する。また、環境省の調査によると、令和2年度に全国94地点で漂着ごみの組成を調べた結果、個数ベースで計136,686個のうち、豆管（種付け時に使用する短いかきパイプ）が25,377個（18.4%）で1位、かきパイプが12,410個（9.0%）で4位と報告されている²⁾。このように、かき養殖資材流出の環境への影響が懸念されており、対策は喫緊の課題となっている。

そこで当センターではこれまで、海洋への流出が生じていても、一定の期間で分解される生分解性樹脂のかきパイプへの適用について検討を行ってきた。昨年度までに、かき殻などの天然物をフィラーとして混合したポリ乳酸について、強度などの経時的な変化を調査することで一定の知見を得た^{3)、4)}。

本研究では、昨年度に引き続き、ポリブチレンサクシ

ネートアジペート（PBSA）、ポリブチレンサクシネート（PBS）、ポリ乳酸（PLA）及び酢酸セルロース樹脂（CA）とこれらにタルクを50 wt%添加したもの、及びかき殻粉末を20 wt%添加したものについて、海洋浸漬における分解性（重量減少）及び強度変化について調査した。

2 材料及び方法

2.1 タルク添加材料の作製

二軸混練押出機（（株）日本製鋼所、TEX-30）を用いて生分解性樹脂（PBSA、PBS、PLA、CA）にタルクを50wt%混練し、ペレタイザー（いすず化工機（株）、SCF-50）で切断してタルク添加ペレットを得た。得られたペレットを、射出成形機（（株）日本製鋼所、J80ADS）でJIS K7161-2 1A 形試験片（以下「ダンベル試験片」という。）に、熱プレス機（東邦マシナリー（株）、TM-30）でフィルム形状（100 μm）に成形した。比較対照として、タルクを添加していない各樹脂についても、同様にダンベル試験片とフィルム形状に成形した。

2.2 かき殻添加材料の作製

小型押出機（noztek 製）を用いて生分解性樹脂（PBSA、PBS、PLA 及び CA）にかき殻粉末を20wt%混練し、ペレタイザーで切断して、かき殻添加ペレットを得た。得られ

*広島県立総合技術研究所東部工業技術センター

**広島県立総合技術研究所水産海洋技術センター

たペレットを、熱プレス機でフィルム形状に成形した。

表 1 に作製した試料を示す。

表 1 作製した試料

樹脂	添加物	試料の形状
PBSA	なし	ダンベル及びフィルム
	タルク 50wt%	フィルムのみ
	かき殻 20wt%	フィルムのみ
PBS	なし	ダンベル及びフィルム
	タルク 50wt%	フィルムのみ
	かき殻 20wt%	フィルムのみ
PLA1 [※]	なし	ダンベル及びフィルム
	タルク 50wt%	フィルムのみ
	かき殻 20wt%	フィルムのみ
CA	なし	ダンベル及びフィルム
	タルク 50wt%	フィルム
PLA2 [※]	なし	フィルムのみ
	焼成かき殻 (CaO) 20wt%	

※PLA1 はポリ乳酸比率 70%の耐衝撃グレード、PLA2 はポリ乳酸比率 100%。

2.3 海洋浸漬実験

表 1 に示すダンベル試験片 (PBSA、PBS、PLA1 及び CA のタルクなし、タルク 50wt%の計 8 種類) は、海洋浸漬試験に供した (図 1)。なお、浸漬試験は常時海洋浸漬しているもの (浸漬部) と潮汐により海中に入出入りするもの (潮汐部) の 2 条件とした。養殖資材としての使用を想定して、浸漬期間は 2 年を計画し、浸漬したダンベル試験片は 6 か月ごとに回収して、曲げ試験を実施した。今年度は 18 か月の浸漬分までを回収した。



図 1 浸漬実験の様子

2.4 水槽浸漬実験

表 1 に示す各種フィルム試料と、ダンベル試験片を 30 × 20 × 4 mm に切断した試料 (以下「板試料」とい

う。) を海水が循環するように穴を開けたプラスチック製の容器に設置し、呉市音戸町にある水産海洋技術センターの実験用水槽 (砂ろ過した海水をかけ流している。) に浸漬した (図 2)。フィルム及び板試料は一定期間ごとに回収し、重量と厚さを測定した。



図 2 水槽浸漬実験の様子

2.5 嫌気分解性試験

海に流出したかきパイプが海底に沈むことを想定し、嫌気環境下における複合材料の分解性を調べた。約 120 mL のバイアル瓶に下水消化汚泥を 50 mL ずつ分注し、各材料ペレット 1 g を入れ、気相部を窒素ガスでパージした。バイアル瓶は、37°C 制御の恒温槽内で振とうし、経時的にガス生成量、ガス組成を測定した。

3 結果及び考察

3.1 海洋浸漬実験

図 3 に各生分解性樹脂ダンベル試験片の曲げ試験 (n=3) の結果を示す。昨年度報告した浸漬 6 か月 (6M) から更に一年を経て浸漬 18 か月 (18M) となり、樹脂材料ごとの強度変化の進み方の違いが見て取れた。すなわち、PBSA と PLA1 は、タルクの添加の有無に関わらず、浸漬部、潮汐部において、曲げ強度は低下した。PBS は、浸漬部、潮汐部において、大きな違いはなく、タルクを添加した PBS は、浸漬部、潮汐部において、共に経時的に曲げ強度は低下した。CA は、前報⁵⁾でも報告したとおり、浸漬 6 か月 (6M) で曲げ強度が有意に上昇したが、その後は経時的に曲げ強度は低下した。CA (タルク) は、浸漬部と潮汐部で傾向が異なり、潮汐部では経時的な強度低下を示すものの、浸漬部では強度低下しなかった。曲げ弾性率は、どの樹脂についてもタルクを添加することで上昇した。経時的には大きな変化を生じなかったが、CA については、タルクを混合してペレットにした時点で非常に脆くなった。曲げ強度及び曲げ弾性率による評価は今後も継続する。

3.2 水槽浸漬実験

図4にフィルム試料の重量変化を示す。タルクを添加していないフィルムを比較すると、CA > PBSA > PBS > PLA1 の順で重量減少が速かった。タルク添加の影響については、板試料の重量変化(図5)でも確認できるように、タルクの有無で重量減少に大きな違いはなく(各試料のマーカ白抜き(タルク 50%添加)と塗りつぶし(タルクなし)間で大きな差はない。)、詳細の検討は必要であるが、タルクには各樹脂の分解を促進する効果はないものと考えられる。

図6に板試料の厚み減少の様子を示す。フィルムで早

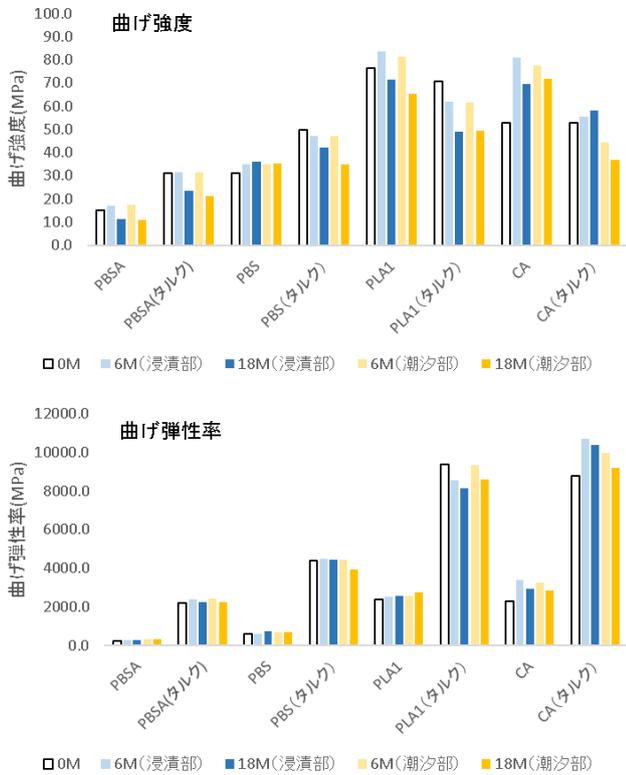


図3 海洋浸漬による曲げ特性の変化

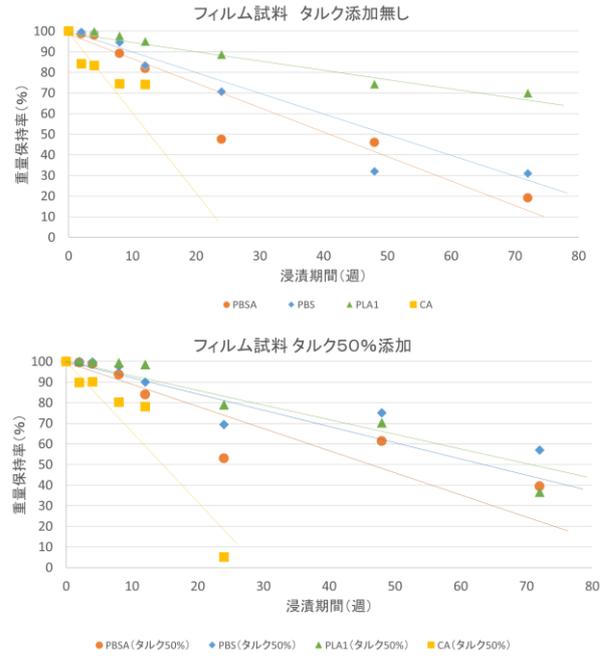


図4 フィルム試料の重量変化

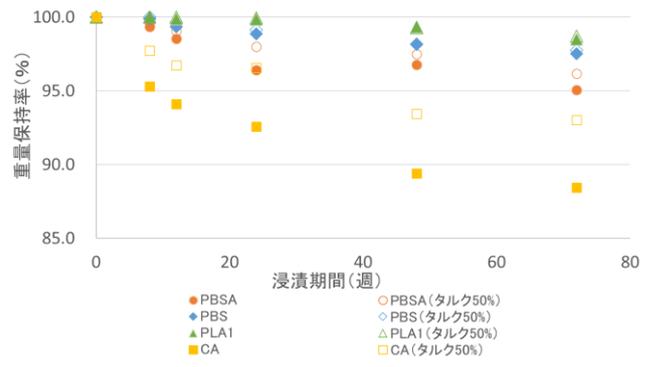


図5 板試料の重量変化

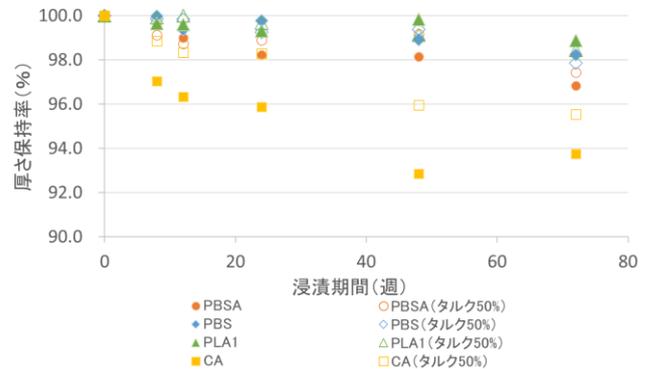


図6 板試料の厚さの変化

い重量減少がみられた CA は、板試料の厚さ減少も速いことが確認できた。かきパイプとして使用する場合、2年から3年程度海洋中で使用できることが必要となるが、分解が最も速い CA でも一年半の海洋浸漬で厚み減少率

は10%未満であり、これらの樹脂がかきパイプの材料として使用できる可能性は十分にあると考えられる。

図7にかき殻添加フィルム試料の重量変化を示す。昨年度から継続して重量減少の様子を調査し、かき殻を添加したPBSA、PLA1、PBSいずれも樹脂のみのサンプルよりカキ殻添加サンプルの方が重量減少速度は速いことが確認できた。特にPBSA、PLA1のカキ殻添加サンプルは浸漬18M(72週)までに消失していた。これらの樹脂については、タルクを添加したものと比較しても速く重量減少しており、かき殻添加による分解促進が示唆された。一方、ほぼ純粋なポリ乳酸であるPLA2は、重量減少はみられないが、焼成かき殻(CaO)を添加したPLA2は、継続して重量減少しており、分解が進んでいることが確認できた。なお、PLA2の分子量の低下については昨年度報告⁵⁾を参照のこと。

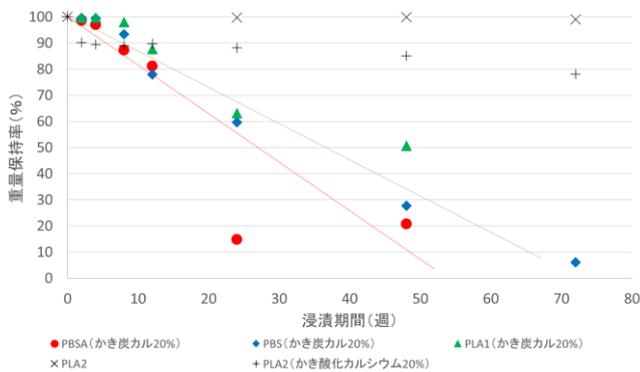


図7 かき殻添加フィルム試料の重量変化

3.3 嫌気分解性試験

図8に各試料を嫌気状態で処理した際のメタンガス発生量の比較を示す。ガス発生量は、おおむねCA >> CA(タルク 50%) > PLA1・PLA1(タルク 50%) >> PBSA・PBSA(タルク 50%)・PBS・PBS(タルク 50%)の順で、CAはタルクの有無でガス発生量が大きく異なったが、その他の樹脂はタルク添加の違いによってガス発生量に大きな差はみられなかった。CA(タルク 50%)は、半分がタルクであるため、ガス発生量がCAのおおよそ半分になっている。PLA1もある程度生分解が進行しているが、CAより遅かった。CAとCA(タルク 50%)のガス発生量の多さは、フィルムの重量減少の速さとも整合しており、他の樹脂と比較し、生分解が進行しやすいと考えられる。一方、PBSA、PBSA(タルク 50%)、PBS、PBS(タルク 50%)においては、ガス発生量がPLA1とPLA1(タルク 50%)よりも少ないことに対し、重量減少は、図4に示すようにPLA1とPLA1(タルク 50%)と同等かそれ以上であった。このことから、PBSAやPBSの重量減少は、生分解というよりも、

化学的な加水分解によって生じている可能性があることが示唆された。

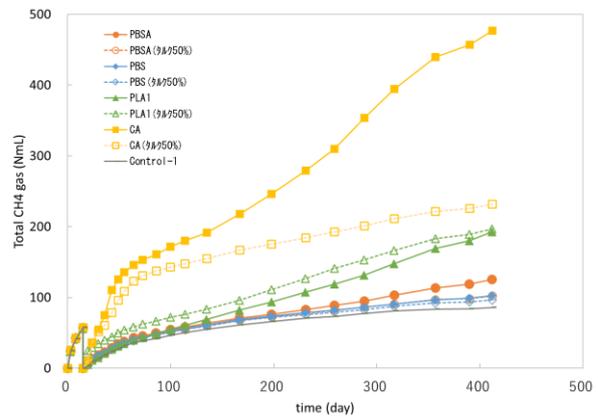


図8 嫌気分解性試験結果 (メタンガス発生量の比較)

4 結 言

本研究では昨年度に引き続き、各種生分解性樹脂について、かきパイプ材料としての可能性を調査し、以下の知見を得た。

- 浸漬一年半が経過し、樹脂材料ごとの強度変化の進み方の違いが見て取れた。PBSAとPLA1は、曲げ強度が低下した。PBSは、浸漬部、潮汐部において、大きな違いはないが、PBS(タルク)は、浸漬部、潮汐部において共に経時的に強度が低下した。CAは、経時的に曲げ強度は低下し、CA(タルク)は、浸漬部と潮汐部で傾向が異なり、潮汐部では経時的な強度低下を示すものの、浸漬部では強度低下しなかった。
- フィルム試験片の浸漬試験では、CA >> PBSA > PBS > PLA1の順で重量減少が速かった。タルク添加が重量減少に及ぼす影響はほとんどみられなかった。一方、かき殻を添加したフィルム試料(PBSA、PBS、PLA1、PLA2)は、かき殻を添加していないものと比較して、速く重量減少していることが確認できた。
- 嫌気分解性試験では、CA >> CA(タルク 50%) > PLA1・PLA1(タルク 50%) >> PBSA・PBSA(タルク 50%)・PBS・PBS(タルク 50%)の順で、ガス化された。PBSA、PBSA(タルク 50%)、PBS、PBS(タルク 50%)は、PLA1やPLA1(タルク 50%)とほぼ同等に重量減少するが、ガス発生はほとんどみられなかった。このことから、PBSAやPBSの重量減少は、生分解というよりも、化学的な加水分解によって生じている可能性があることが示唆された。

謝 辞

おわりに当たり、本研究で使用した酢酸セルロース樹脂は、(株)ダイセルからご提供いただきました。記して、感謝の意を表します。

文 献

- 1) 広島県海岸漂着物実態調査, 広島県環境県民局環境保全課, 令和4年3月
- 2) 令和3年度海洋ごみの実態把握及び効率的な回収に関する総合検討業務報告書 (令和3年度環境省請負業務), 日本エヌ・ユー・エス株式会社
- 3) 宗綱他: 広島県西部工技研究報告, 64(2021), 23
- 4) 宗綱他: 広島県西部工技研究報告, 65(2022), 12
- 5) 宗綱他: 広島県西部工技研究報告, 66(2023), 14