

## 4 海洋資材（かきパイプ）への生分解性プラスチック活用技術の開発

宗綱洋人, 小島洋治, 倉本恵治\*, 谷口勝得\*, 岩本有司\*\*

Development of utilization technology of biodegradable resin to marine materials

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

Though oyster is specialty of Hiroshima prefecture, recent years, outflow of polyethylene pipes used oyster cultivation as spacer has been environment problem. Therefore, we studied to apply biodegradable resin (poly lactic acid) to oyster cultivation pipes. In this study, to reduce using ratio of poly lactic acid, natural substances (oyster shell, cellulose powder, talc, lignin) were added to poly lactic acid resin.

Test pieces made of mixed resin were soaked in the sea for 4 months. Test pieces recovered from the sea were measured maximum bend stress. In the result, maximum bend stress of mixed resin of oyster shell and cellulose were decreased.

キーワード：生分解性樹脂, カキ養殖用パイプ, 漁業資材

### 1 緒 言

近年、プラスチックによる海洋汚染が世界的な問題となっており、対策が求められている。我が国においても、2019年に環境省が「プラスチック資源循環戦略」や「海洋プラスチックごみ対策アクションプラン」を策定するなど、海洋プラスチックごみ対策を促進している。このような中、広島県においては、令和元年度に海岸漂着物調査<sup>1)</sup>を実施するとともに、「2050 輝く GREEN SEA 瀬戸内ひろしま宣言」において、2050年までにプラスチックの海洋流出ゼロを目指して取組を進めている。更に、令和3年12月には、広島県議会は国に対し「海洋プラスチックごみ対策の強化を求める意見書」を提出した。

広島県は特産のかき養殖においてポリエチレン製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。そのパイプは収穫の際や台風などの災害時に意図せず海に流出し、それが近隣県の海岸に漂着するなど汚染の問題となっている。上述の海岸漂着物調査<sup>1)</sup>においては、広島県内の海岸だけでも年間 5.4t（総重量 44t の 12.3%）のかきパイプが漂着していると報告されている。一方、公益財団法人海と渚環境美化・油濁対策機構の平成 30 年の調査報告<sup>2)</sup>によると、広島湾内において使用されているかきパイプは約 2 億 4,000 万本と試算されており、その流出対策は喫緊の課題となっている。

そこで、これまで当センターでは、生分解性樹脂であるポリ乳酸を対象として、かきパイプへの適用について

検討を行ってきた。前報<sup>3)</sup>では、樹脂使用量の抑制や分解性の付与を目的に、フィラーとしておが屑を添加することについて検討した。

本報告では、フィラーとして牡蠣殻などの天然物を活用することについて検討したので報告する。

### 2 材料および方法

#### 2.1 各種天然物複合化ペレット及び試験片の作成

粉碎機（入江商会製、ウィレー粉碎機）であらかじめ粉状に粉碎したポリ乳酸（ユニチカ製 テラマック TE2000）約 60 g に各種フィラー候補を所定の割合で添加し（表 1）、小型押出機（noztek 製、フィラメント製造機）を用い 190℃で混練し、線状に押し出した（図 1）。これをペレタイザー（いすゞ化工機製、プラスチック用加工機械）で切断して複合材料のペレットを得た。得られた各種ペレットは、小型射出成形機（CUSTOM SCIENTIFIC INSTRUMENTS 製、CS-183MMV S/N-241）で小型試験片（3mm×6mm×30mm、図 2）に加工した。なお、射出温度は 200℃とした。

表 1 フィラー候補

フィラー候補	混合割合 (wt%)	性状など
かき殻	10	焼成(600℃)後に粉碎
タルク		微粉末
セルロース	5	微粉末
リグニン		水溶性リグニンの微粉末

\*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



図1 小型押出機による混練の様子



図2 作成した小型試験片の例

## 2.2 海洋浸漬実験

各複合試料の小型試験片は、ネットに3本ずつ小分けし、図3左側のプラスチック容器に封入した。更に図3右側のようにそのプラスチック容器を籠に入れて、水深5mの海中に浸漬した。一定期間浸漬した後、回収した試験片は、表面の付着物を除去して室内で一週間風乾した。その後、曲げ強度試験を実施し、曲げ強度の変化を調べた。

なお、作成した小型試験片の内、リグニンを添加したポリ乳酸は、他の複合材料に比べて脆いことが分かったため、海洋浸漬は行わなかった。



図3 浸漬実験の様子

## 2.3 耐候性試験

各複合試料の小型試験片について、耐候試験機（ダイブラ・ウィンテス社製、METAL WEATHER KU-R5N-A）を用いた促進試験を行い、曲げ強度の変化について、海洋浸

漬実験と比較した。なお、試験条件は、温度63℃、湿度50%、照度75mW/cm<sup>2</sup>、シャワーは12時間ごとに90秒間浴びせることとし、試験時間96、192時間で3本ずつ回収し、曲げ強度試験を実施した。なお、照射時間は、75mW/cm<sup>2</sup>、48時間を1年相当とした。

## 2.4 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、嫌気条件における複合材料の分解性を調べた。約120mLのバイアル瓶に下水消化汚泥を50mLずつ分注し、各材料ペレット1gを入れ、気相部を窒素ガスでパージした。バイアル瓶は、37℃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4(A)～(D)に各材料の最大曲げ応力の経時変化を示す。浸漬前(0か月)の各材料において各物性値を比較すると、(A)PLAのみと比較し、各添加物を添加することで曲げ強度は低下した。かき殻を添加した材料は、タルクやセルロースを添加した材料と比較すると強度低下が大きかった。経時変化を比較すると、(A)PLAのみと(C)タルク添加では強度低下は観察されなかったが、(B)かき殻添加と(D)セルロース添加では、応力が低下していく傾向が確認された。一般的にPLAは海洋などの菌体密度の低い環境では分解されにくいことが知られているが、

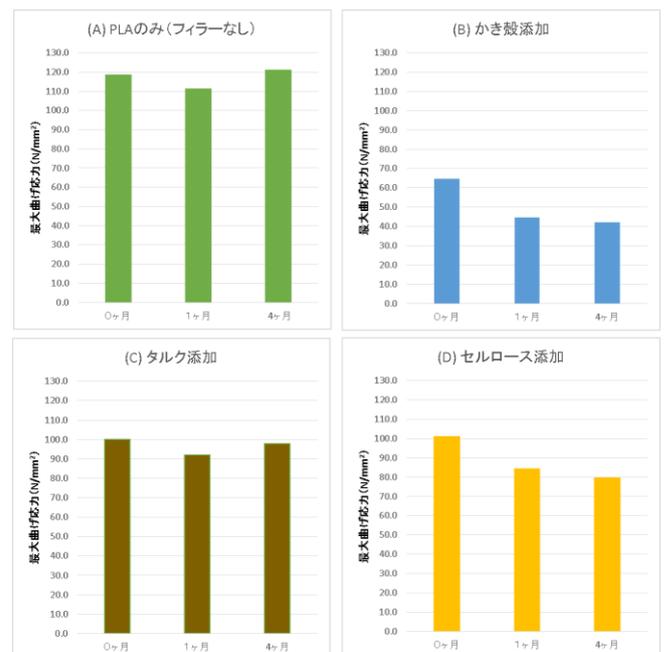


図4 各材料の海洋浸漬による最大曲げ応力の変化

ホタテ貝由来のカルシウム化合物をPLAなどに混練することで加水分解が促進されたとの報告<sup>4)</sup>から、かき殻添加による応力低下についても同様に分解促進の影響があるものと考えられる。一方、セルロース添加材料においては、PLAが分解された影響か、あるいはセルロースが分解されたためなのか、PLAの分子量測定などによる検討が必要である。

### 3.2 耐候性試験

図5(A)~(D)に各材料の耐候性試験における最大曲げ応力の経時変化を示す。海洋浸漬実験と比較すると、(B)かき殻添加と(D)セルロース添加については、比較的似た傾向を示している一方で、(A)PLAのみと(C)タルク添加では、海洋浸漬実験と異なり、経時的に最大曲げ応力が低下する傾向を示した。一般的にポリ乳酸は、60℃以上で加水分解が進むことが知られており、試験温度を63℃とすることで、加速的に分解が進んだものと考えられる。海中のかきパイプがこのような高温に晒される可能性は無いが、かき幼生の採苗に続く「抑制」の段階で使用される豆管(2cm程度の短いかきパイプ)は、夏場に直射日光に晒されることから、想定される環境によっては、耐候性試験の結果は有用と考えられる。今回、196時間の試験は約4年間の暴露に相当し、実試験との整合は更に検討する必要があるものの、豆管を想定した圧縮強度としての目標値(2年間、10 N/mm<sup>2</sup>の強度保持)の達成が見込める材料であることは確認できたと考える。

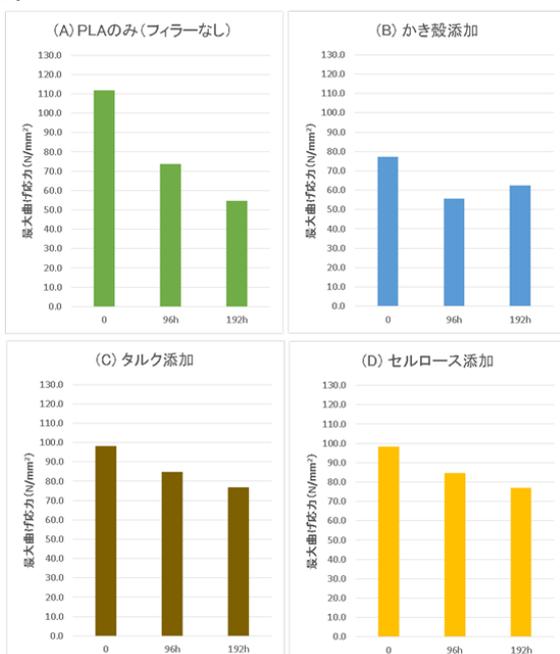


図5 各材料の耐候性試験による最大曲げ応力の変化

### 3.3 嫌気分解性試験

図6にメタンガスの積算発生量を示す。100日目以降あたりから、各種フィラーを添加した材料のメタンガス発生量が、コントロールやPLAのみ(フィラーなし)よりも多くなる傾向を示した。このことから海底のような嫌気状態においても、これらの材料の微生物による分解が進行する可能性が示唆された。

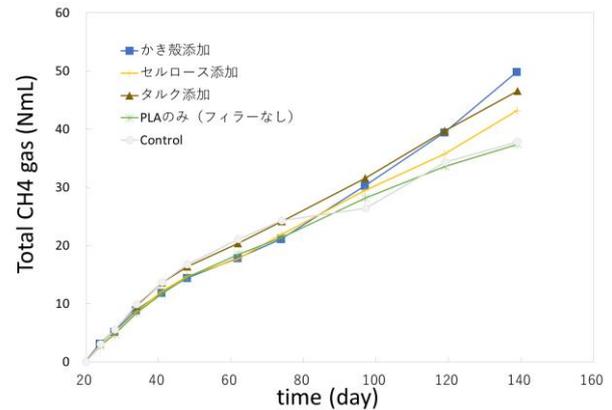


図6 嫌気分解性試験におけるメタンガス積算発生量

## 4 結 言

本研究では、かきパイプへの生分解性樹脂(ポリ乳酸)の適用に関して、ポリ乳酸の使用量を抑えるため、牡蠣殻などをフィラーとして用いた複合材料について検討を行った。

- (1) かき殻あるいはセルロースを10%添加した材料は、4ヶ月間の海洋浸漬により、最大曲げ応力が低下する傾向を示した。一方タルクを10%添加した材料は、この間の最大曲げ応力の低下はみられなかった。
- (2) 耐候性試験によって、今回試作した各種複合材料が、圧縮強度目標(豆管を想定した場合、2年間、10 N/mm<sup>2</sup>の強度保持)を満たす材料である可能性が示唆された。
- (3) 嫌気分解性試験により、嫌気状態において、各種複合材料の分解が進む可能性が示唆された。

## 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2年3月
- 2) 平成30年度漁業系海洋プラスチックごみ削減対策報告書研究成果報告書, 公益財団法人海と渚環境美化・油濁対策機構, 2019
- 3) 宗綱他, 西部工業技術センター研究報告, p23-25 (2021)
- 4) 川崎他, 高分子論文集, 73(1), p87-95 (2016)