

## 14 海洋分解性かき養殖用パイプ材料の開発

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 pipe in oyster farming. To reduce the amount of resin used, we fabricated composite materials by mixing talc at 50wt% and examined the changes in strength and weight loss through marine immersion. Additionally, considering the utilization of oyster shells as fillers, we also investigated the influence of oyster shells on the biodegradability of each biodegradable resin. Dumbbell-shaped specimens were prepared using each resin and subjected to marine immersion, and after six months of immersion, no significant decrease in strength was observed. However, when film samples were immersed in the ocean and the weight loss was investigated, weight reductions ranging from 10% to 90% were observed depending on the material.

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ペ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<sup>1)</sup>。これは漂着物総重量47.9 tの約9%に当たる。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<sup>2)</sup>。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<sup>3)、4)</sup>。

本研究では、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) について、かきパイプとしての使用可能性を調査することとした。また、樹脂の使用量を削減するために、タルクを添加した試料も作製した。

昨年度までの検討において、ポリ乳酸とかき殻を混練した小型試験片を海洋浸漬し、曲げ強度の低下がかき殻を添加しないものに比べて早く生じる傾向があることを確認した。そこで、今年度はかき殻の他の生分解性樹脂の分解性への影響についても調査することとした。

### 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）で切断して材料ペレットを得た。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）に、熱プレス機（東邦マシナリー(株)、TM-30）でフィルム形状に成形した。対照として、タルクを添加していない各樹脂についても、ダンベル試験片とフィルムに成形した。

#### 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。得られたペレットを、熱プレス機でフィルム形状に成形した。

\*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

表1に作製した試料を示す。

表1 作製した試料

| 整理記号 | 樹脂     | 添加物               | 試料の形状      |
|------|--------|-------------------|------------|
| ①    | PBSA   | なし                | ダンベル及びフィルム |
| ②    |        | タルク 50wt%         |            |
| ㉚    |        | かき殻 20wt%         | フィルムのみ     |
| ③    | PBS    | なし                | ダンベル及びフィルム |
| ④    |        | タルク 50wt%         |            |
| ㉛    |        | かき殻 20wt%         | フィルムのみ     |
| ⑤    | PLA1*  | なし                | ダンベル及びフィルム |
| ⑥    |        | タルク 50wt%         |            |
| ㉜    |        | かき殻 20wt%         | フィルムのみ     |
| ⑦    | CA     | なし                | ダンベル及びフィルム |
| ⑧    |        | タルク 50wt%         |            |
| ㉝    | PLA2** | なし                | フィルムのみ     |
| ㉞    |        | 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年間を計画し、浸漬したダンベル試験片は6か月毎に回収して、曲げ試験を実施することとした。



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 30×20×4mm に切断した試料 (以下板試料) 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、水産海洋技術センターの実験用水槽 (砂ろ過した海水が循環している) 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

## 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の結果を示す。PBSA、PBS ではタルクを添加することで、曲げ強度が向上したが、PLA1、CA では、向上は見られなかった。曲げ弾性率は全ての樹脂で向上した。6か月間の海洋浸漬では、PBSA、PBS、PLA1 では強度、弾性率と

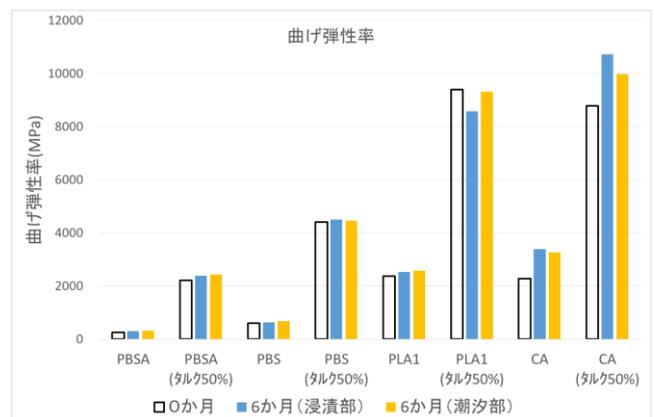
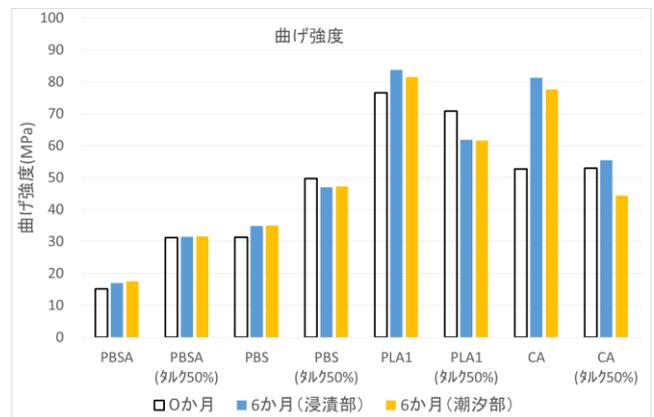


図3 海洋浸漬による曲げ特性の変化

もに、大きな変化は認められなかった。CA の場合 6 か月浸漬後は強度、弾性率が向上した。アセチル化部分の分解により、セルロース分子間の結合が強くなったことが考えられる。浸漬部と潮汐部では、大きな違いは確認されなかった。

### 3.2 水槽浸漬実験

図 4 にタルク添加フィルム試料の重量変化の様子を示す。タルクを添加していない試料では、⑤PLA1、③PBS、①PBSA、⑦CA の順で重量減少が大きくなった。特に⑦CA は早い重量減少を示し、半年の浸漬で 90%以上重量が減少した。タルクの有無による違いは、PBSA、PBS、PLA1 では、あまり明確ではなかった。CA では、わずかではあるが、タルク添加により、重量減少が抑えられている。

図 5 に板試料の厚み減少の様子を示す。6 か月では、厚さ変化は少ないが、減少傾向にあり、厚さによる評価も有効であることが確認できた。フィルムで早い重量減少がみられた CA は、厚さ減少も早く生じている。CA では、タルクの有無による厚さ減少の差が他の生分解性樹脂よりも大きく現れた。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。分解が早過ぎると、かきパイプとして養殖に必要な期間使用できない可能性もある。⑦CA と⑧CA (タルク 50%) を比較すると、⑧CA (タルク 50%) のほうが厚さの減少が少ない。タルク添加によりかきパイプの使用期間のコントロールにつながる可能性があると考えられる。

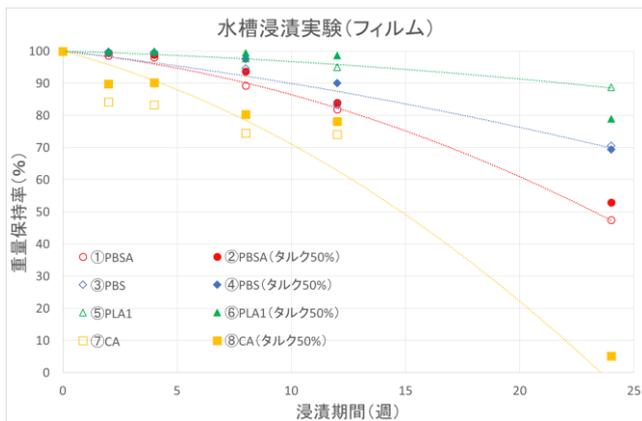


図 4 タルク添加フィルム試料の重量変化

図 6 にかき殻添加フィルム試料の重量変化の様子を示す。かき殻を添加した⑦PBSA、④PBS、⑥PLA1 は、添加なしのものやタルクを添加したものと比較し、重量減少が大きくなっており、それぞれの試料の分解が促進されていることが示唆された。特に海洋中では分解が非常に遅いとされる⑤PLA2 も焼成かき殻を添加することで、

有意な重量減少が生じることが確認できた。⑤PLA2、④PLA2 については、表 2 に示すように浸漬 12 週目の分子量を測定した。添加なしの⑤PLA2 では浸漬 12 週間で分子量の低下はみられなかったが、焼成かき殻を添加した④PLA2 については低分子化が確認された。焼成かき殻を添加することで、分解性が大きく向上できると考えられる。

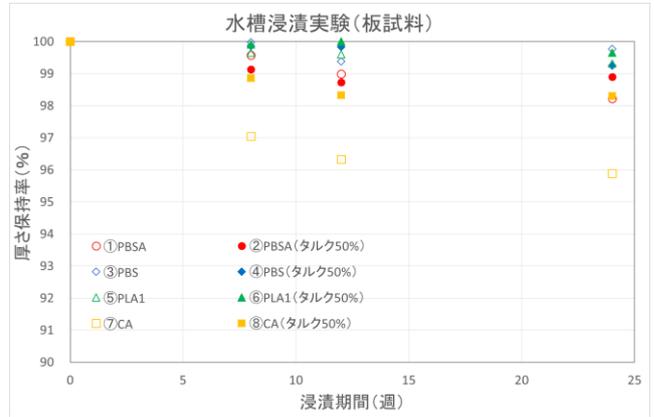


図 5 タルク添加板試料の厚さ変化

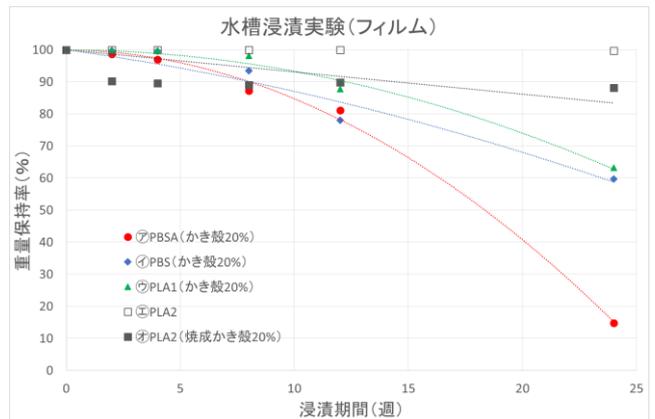


図 6 かき殻添加フィルム試料の重量変化

表 2 焼成かき殻添加 PLA の分子量変化

| 試料                    | Mn    | Mw     | Mw/Mn |
|-----------------------|-------|--------|-------|
| ⑤PLA2 (添加なし) 浸漬前      | 88462 | 153768 | 1.738 |
| ⑤PLA2 (添加なし) 浸漬 12 週  | 89551 | 155619 | 1.738 |
| ④PLA2 (焼成かき殻) 浸漬前     | 67913 | 118443 | 1.744 |
| ④PLA2 (焼成かき殻) 浸漬 12 週 | 59931 | 74452  | 1.240 |

## 4 結 言

本研究では、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) について、かきパイプ材料としての可能性を調査した。樹脂の使用量を削減するため、タルクを 50wt% 混合した添加材料を試作し、海洋浸漬による強度変化や重量減少の様子を調べた。また、かき殻のフィラーとしての活用を踏まえ、かき殻が各生分解性樹脂の分解性に与える影響についても調査した。

- (1) 各樹脂材料で作製したダンベル試験片を 6 か月間海洋浸漬した結果、強度の大きな低下は確認できなかった。引き続き、定期的に強度測定を行う。
- (2) 各樹脂材料で作製したフィルム試料を砂ろ過した海水が循環する水槽に浸漬した結果、PLA2 (純粋な PLA) 以外で重量減少が確認できた。特に CA は、浸漬 24 週間で 90% 以上重量減少した。
- (3) かき殻を添加することで、各樹脂の重量減少は促進された。PLA 試料では分子量も低下しており、かき殻の添加は樹脂の分解を促進することが確認できた。
- (4) フィルムの重量減少が速やかである CA は、板試料の厚みの減少も早いことが確認できた。今後詳細な検討が必要であるが、CA 板試料についてはタルクの添加により厚みの減少が抑制され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