

オレフィン系分解性樹脂デグラレックスの微生物分解性

Microbial Degradability of Degradable Resin "Degralex" based on Polyolefin

宮田裕幸*

ポリエチレンのような安価な汎用樹脂への分解促進剤，デンプンおよびその他添加剤の配合による分解性樹脂の検討に取り組み，最大の課題である汎用樹脂の微生物分解性の確認を行った。その結果，ポリエチレンのような汎用樹脂に分解促進剤を添加したデグラレックスは，熱および/または光および微生物の働きにより，最終的には水と二酸化炭素にまで分解されることが確認された。

1. はじめに

20世紀における技術革新の大きな成果としてあげられるプラスチックは，広く社会に受け入れられるとともに使用量が增大している。しかし，それは同時に廃棄物として地上にあふれ，地球環境汚染の原因の一因ともされ，自然界の物質循環を乱すものとして憂慮されている。

これに対し，最近注目されているのが，植物由来成分を原料とするポリ乳酸を代表とする生分解性プラスチックである。これらは加水分解と微生物分解により最終的に水と二酸化炭素に分解されるため，自然界における炭素循環を乱さないといわれているが，原料植物を育成するには多量の肥料を必要とするためかなりの石油エネルギーを消費するといわれており，トータルな炭素循環は必ずしも目標どおりとなっていない。

そこで，石油からダイレクトに製造されたプラスチックを生分解させることを考えた。まだ一般的ではないが，プラスチックといえどもある一定の条件を与えれば微生物分解するということが確認されており¹⁻³⁾，これを発展させれば，低コスト，保存安定性が良いという汎用プラスチックの特性を維持したまま生分解可能な材料が得られる。材料の設計思想は，①通常の材料では添加剤などにより発生を抑制しているラジカルを，逆作用の添加剤を入れることにより一定条件下で多く発生させて低分子量化させる，②低分子量化したポリエチレンを微生物により水と二酸化炭素にまで分解させる，というものである。

この分解過程を JIS および ISO 規格に沿った分解性評価試験で検討した結果を報告する。

*Hiroyuki Miyata 日立化成フィルテック(株) 開発本部

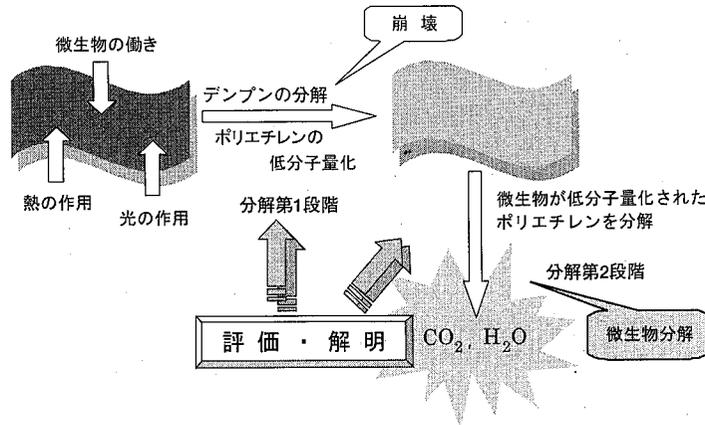


図1 分解性樹脂デグラレックスの分解機構

2. 汎用樹脂ベースの分解性樹脂 デグラレックスとその分解機構

分解性樹脂デグラレックス®の検討として、まずポリエチレンとデンプンの系に少量の添加剤を混合することで均一な混合物を得た。デンプン量は、フィルムの強度などの特性と分解性のバランスから自由に変えることができるが、本報告では約20%の配合品で検討した。この樹脂組成物によるフィルム成形品の分解性を調べたところ、デンプン部の分解はみられたが、ポリエチレン部の分解はみられなかった。そこで、ポリエチレン部も分解させるために、遷移金属化合物などの触媒作用によりラジカルを発生させポリエチレンの主鎖の分解（レドックス反応）を促進させる組成物（分解促進剤）を検討し⁴⁾、種々の分解促進剤より、分解特性、コスト、入手の容易さなどからA社の分解促進剤を選定した。以下にこの分解促進剤添加系の分解性について検討した結果を示す。

分解性樹脂デグラレックスのベース樹脂としてはポリエチレンおよびポリプロピレンがあるが、本報告ではポリエチレンについて報告する。

ポリエチレンなどの汎用樹脂の分解機構につい

ては図1のように考えた。すなわち分解第1段階では、分解促進剤の働きにより、熱および/または光（紫外線）による汎用樹脂成分の低分子量化、ならびに微生物の働きによるデンプン成分の分解が起こり、それに伴って樹脂の多孔化、表面積の増大が起こる。分解促進剤は、酸化触媒である遷移金属塩と脂肪酸を主成分とするものである（劣化、崩壊）。分解第2段階では、低分子量化された汎用樹脂成分が微生物の働きにより分解される（微生物分解）。

以上のように推察した分解機構の実証確認のため、各種評価方法による評価を行った結果を以下に報告する。

3. デグラレックスの分解性評価 —分解第1段階

分解第1段階の評価にあたり、汎用樹脂に分解促進剤を添加した際に汎用樹脂に及ぼす影響を検証するため、分解促進剤の添加量を変えたポリエチレン、デンプン系のフィルムを作製し、加熱試験による破断伸度の変化を測定した。80℃で加熱した結果を図2に、サンシャインウエザー-O-メーターで紫外線照射した促進試験結果を図3

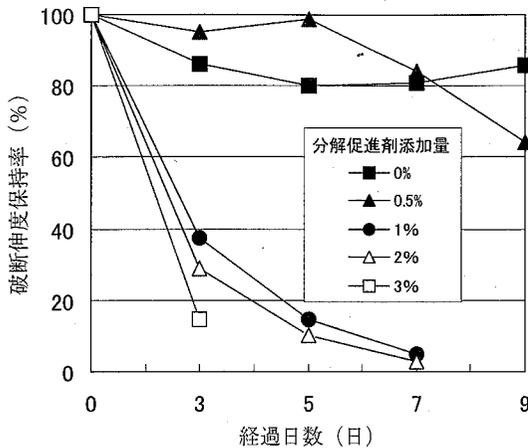


図2 80°C加熱における分解促進剤の添加量と破断伸度保持率変化の関係

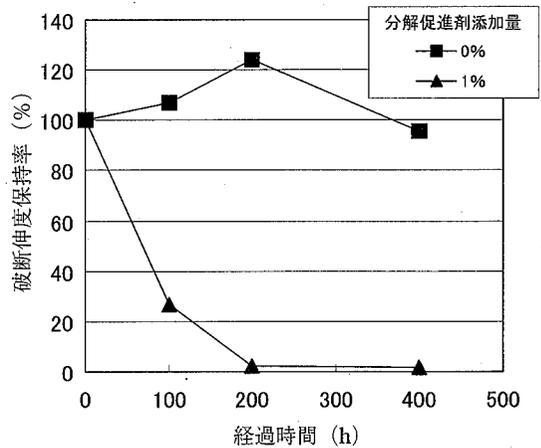


図3 紫外線照射における分解促進剤の添加量と破断伸度保持率変化の関係

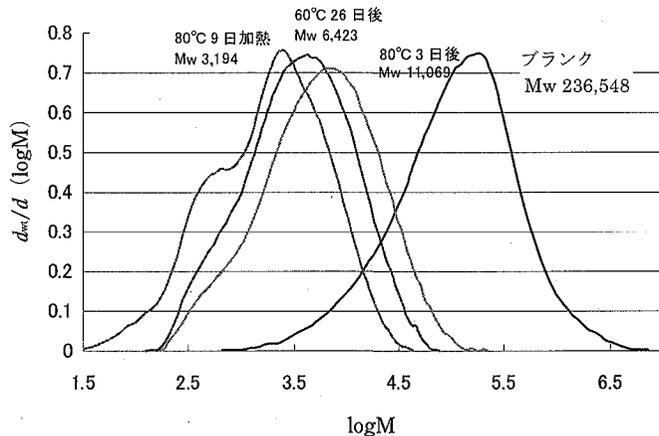


図4 加熱処理による分子量分布の変化

に示す。図2, 3から分解促進剤を添加することで熱または光（紫外線）で破断伸度が低下していることが確認でき、また添加量が増加するに従い破断伸度が低下する時間が早まることが明らかとなった。

次に、サンプルの劣化に伴い低分子量化も起きていることを確認するために、分解促進剤を1%添加したデグラレックスの分子量分布をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）に

より求めた。図4に、80°C×3日、80°C×9日および60°C×26日間加熱処理したデグラレックスのGPC測定結果を示す。加熱温度が高く、加熱時間が長いほどGPC曲線が左側にシフトしており、低分子量化が起きていることが明らかとなった。

以上の結果から、劣化および崩壊時に熱および/または光（紫外線）のエネルギーによりデグラレックスが崩壊し、低分子量化が起きていること

が確認された。また、この破断伸度の低下がポリエチレン成分の分子量低下によって引き起こされていることも明らかとなった。さらに、分解促進剤の添加量を調整することで劣化および崩壊速度を調整できることから、最終的な分解速度を調整できる分解性樹脂を作製することができる。

4. デグラレックスの分解性評価 —分解第2段階

分解第2段階の評価として、低分子量化されたポリエチレンの微生物生分解性を証明するため、土中埋設試験、コンポスト試験および水系培養液試験評価を行った。以下にその結果を示す。

4.1 土中埋設による微生物分解性評価試験結果⁵⁾

厚さ25 μ mのフィルムにしたデグラレックスを4カ月間土中に埋設し、その分解状況を分析、観

察した。フィルムにしたデグラレックスは、①未処理品、②80 $^{\circ}$ C・9日間加熱処理品の2種類である。

(1) SEMによる観察

図5に土中埋設前後のSEM写真を示す。未処理品では表面の広範囲で微生物の増殖が認められたが、フィルム表面からの著しい欠損および微生物による分解の証拠となるボディーマーク（微生物が分解した跡）が確認できなかったことから、分解がまったく進行していなかった（図5（1）、（4））。

一方、加熱処理品では表面の広範囲に酵素で溶解したような多数の微細な空孔が生じており、また、部分的に深く欠損しており、広範囲に微生物（バシユラス菌）の増殖が認められた。以上のように、微生物による微生物分解の証拠となる多数のボディーマークが鮮明に観察された（図5（1）

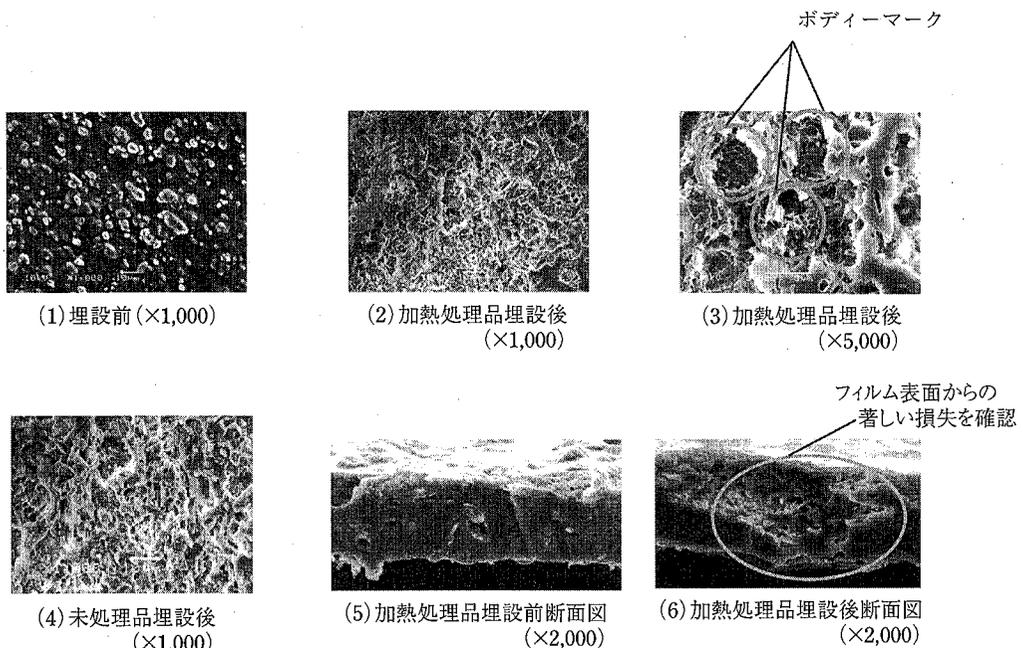


図5 デグラレックスの土中埋設品のSEM写真

(資料：(財)化学物質評価研究機構)

～(3), (5), (6))。

このことから、加熱処理をすることによりデグラデーション中のポリエチレン成分が低分子量化され、さらに低分子量化されたポリエチレン成分が微生物により分解されていることが示唆された。

(2) 顕微鏡フーリエ変換赤外分光光度計

(FT-IR) による分析

ポリエチレンが劣化、崩壊を経て低分子量化され分解する過程の中で起こる構造変化を、FT-IRにより分析した。ポリエチレンが劣化すると1800～1600 cm^{-1} 付近にかけて各種カルボニル基の吸収ピークが減少する傾向がみられることから、これをポリエチレン分解の指標とした。図6に、未処理品の埋設前後の赤外チャートを示す。未処理品では3300 cm^{-1} および1020 cm^{-1} 付近に認められる添加剤のデンプンに起因する吸収が、埋設後では減少していた。しかし、ポリエチレンの分解の指標となる1710 cm^{-1} 付近のケトン型カルボ

ニルに起因する吸収ピークの減少傾向がみられないことから、デンプンの分解は進んでいるものの、主成分であるポリエチレンの分解は進行していないことが示唆された。

図7に、加熱処理品の埋設前後における赤外チャートを示す。加熱処理品についても未処理品と同様に3300 cm^{-1} および1020 cm^{-1} 付近に認められる添加剤のデンプンに起因する吸収が、埋設後では減少していた。また、1710 cm^{-1} 付近のケトン型カルボニルに起因する吸収の大きな減少が認められ、フィルム加熱処理品についてはポリエチレンの分解が進行していることが明らかとなった。

以上より、土中埋設試験範囲内においてデグラデーションは微生物による分解を受けているものと判断され、またこの現象は加熱処理したフィルムにおいて顕著であった。

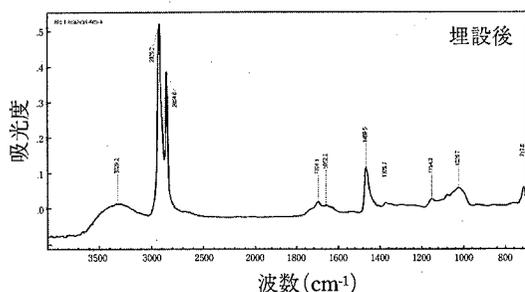
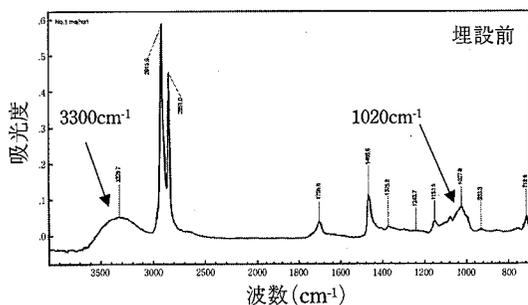


図6 未処理品の赤外線チャート

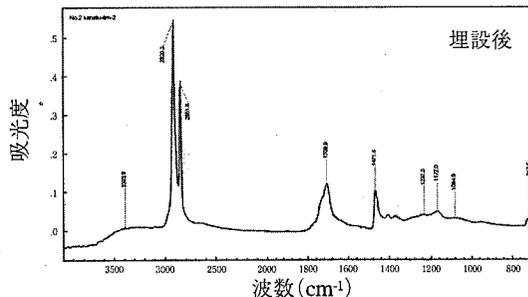
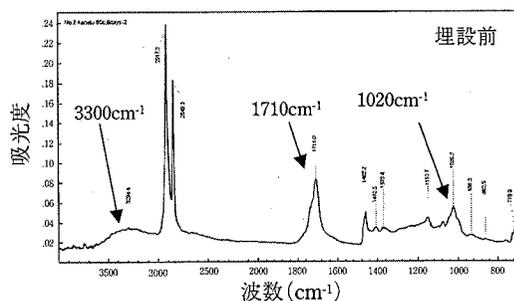


図7 加熱処理品の赤外線チャート

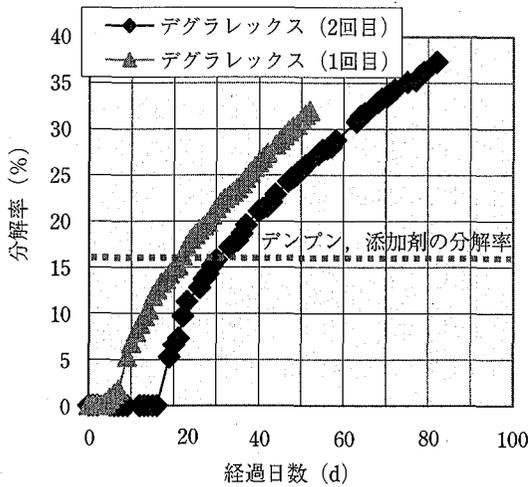
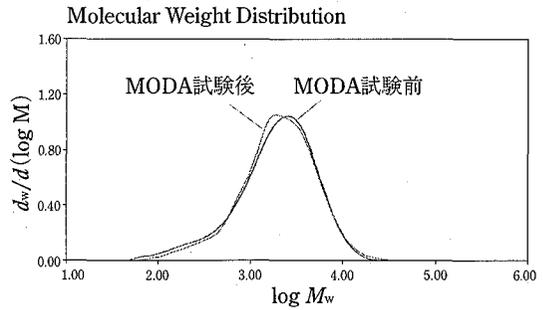


図8 MODA 試験結果

4.2 微生物分解試験結果—1

ISO14855 (JIS K6953:2000) (制御されたコンポスト条件下の好気的生分解度および崩壊度の求め方) に準拠した微生物分解試験結果を以下に示す。

58℃ に保たれた好気的コンポスト条件下にサンプルを投入し発生する二酸化炭素を定量することで分解度を求めるもので、試験機としては微生物酸化分解測定装置 (MODA) を用いた。フィルムにしたデグラレックス 80℃×9 日間加熱処理品の測定結果を図 8 に示す。測定の結果、デグラレックスの 52 日後の分解率が 32% となった。デグラレックスは汎用樹脂、分解促進剤、デンプンおよびその他の添加剤の混合物である。易分解成分であるデンプンと添加剤が先に分解したと仮定すると、この成分の分解率は、図 8 に点線で示したように 16% である。したがって実際のポリエチレン成分の分解率は 32-16=16% となり、16% がポリエチレンの分解による寄与と考えられる。また、MODA 試験による分解挙動の再現性を確認するため、フィルムにしたデグラレ



項目	分子量分布		
	数平均分子量	重量平均分子量	Q 値*
MODA 試験前	1.03×10^3	2.83×10^3	2.75
MODA 試験後	1.18×10^3	2.94×10^3	2.49

*Q 値: (重量平均分子量/数平均分子量)

図9 MODA 試験(試験期間 52 日)後の分子量分布変化

クス 80℃×9 日間加熱処理品を用いて再試験を行った。図 8 に再現試験を行った結果を示す。再試験では分解の立ち上がりは遅かったが、82 日後の分解率は 37% に達した。以上 2 回の実験を行った結果、MODA 試験による分解の再現性がみられ、分解するスピードは緩やかではあるが、いずれの場合も汎用樹脂であるポリエチレン成分が分解していることが明らかとなった。

さらに、ポリエチレン成分の分解について別な観点から検討を行った。MODA 試験の 52 日後の残存成分を熱キシレンで抽出し、試験前のポリエチレン成分も合わせて分子量分布の測定を行った。その結果を図 9 に示す。図 9 に示したように、Q 値の減少が確認された。Q 値とは重量平均分子量を数平均分子量で割った値であり、この値が減少することは、分子量分布が狭くなったことを示している。また GPC チャートも MODA 試験後には低分子量側が低くなっていることから、MODA 試験によりポリエチレンの低分子量成分が分解することが明らかとなった。

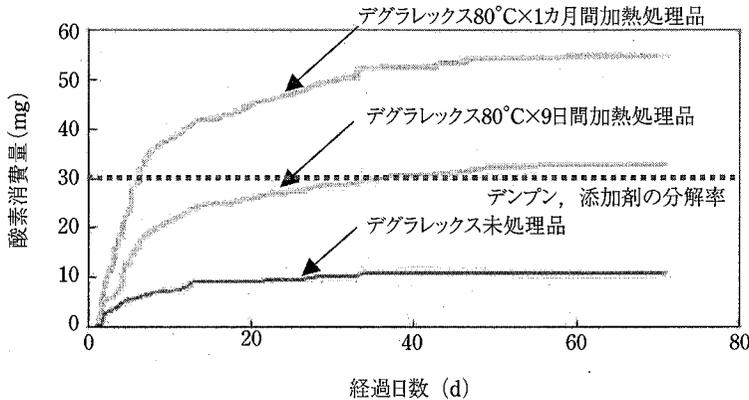


図10 クーロメーター試験結果

4.3 微生物分解試験結果—2

ISO14851 (JIS K6950 : 2000) (水系培養液の好氣的究極生分解度の求め方) に準拠した微生物分解試験結果(クーロメーター試験)を以下に示す。

水系培養液中にサンプルを投入し分解を進めることにより二酸化炭素が発生する。この発生した二酸化炭素を吸収すると密閉された系が減圧になり、それを補うために酸素を供給する。この供給する酸素量を測定することで分解度を求める試験法である。測定器としてはクーロメーターを用いた。80°Cで所定時間加熱処理したフィルムにしたデグラレックスを25°Cに保たれたクーロメーターに入れ、その分解度を求めた。結果を図10に示す。サンプルとして、デグラレックス80°C×9日間、80°C×1か月間加熱処理品および未処理品の3種類を投入した。図10より、加熱処理時間が長いものほど多くの酸素を消費していることがわかった。70日後の検体の状況を観察すると、加熱処理品は粒子が崩れさらに細かくなっていた。このため表面積が大きくなったことも酸素消費量の増大に寄与したと考えられる。デグラレックスのデンプンと添加剤がすべて分解したときの理論酸素消費量は30.7mgであり、これは図10に点線で表示した。デグラレックスの80°C×1カ

月間加熱処理品70日目の酸素消費量は54.9mgであることから、汎用樹脂成分の酸素消費量は $54.9 - 30.7 = 24.2\text{mg}$ となり、これが汎用樹脂であるポリエチレン成分の分解による酸素消費量である。また、易分解成分が同量であるにもかかわらず、試験投入前の加熱処理時間により酸素消費量が大きく違うことから、低分子量化されたポリエチレンがデンプンや添加剤よりも優先的に微生物分解されていることが示唆された。

以上の結果から、加熱処理をすることにより低分子量化されたポリエチレン成分が、微生物により水と二酸化炭素にまで分解されていることが明らかとなった。

4.4 土壌菌による汎用樹脂の分解性評価

世の中には数え切れないほどの微生物が存在するが、その微生物の中にはポリエチレンのような汎用樹脂を好み、選択的に分解する菌が存在するのではないかと考えられ、研究が進められてきた。奈良先端科学技術大学院大学の谷らは、ポリエチレンを分解するYK土壌菌の検討をしている⁶⁾。奈良先端科学技術大学院大学の協力を受けて、ポリエチレンを選択的に分解するYK土壌菌を用いてサンプル上で30日間培養し、培養前後

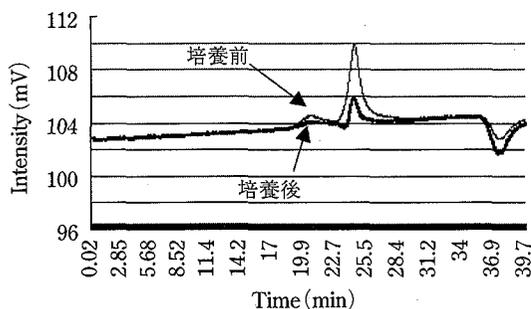


図 11 YK 土壤菌培養前後の GPC 曲線

のデグラレックス 80℃×9 日間加熱処理品の GPC を測定した。結果を図 11 に示す。

培養前後の GPC 曲線を比較すると、培養後はリテンションタイム 20 分付近のカウントが小さく、低分子量側である右側のピークが明らかに低くなっていた。この結果は、土壤菌により低分子量のポリエチレン成分が分解され、水と二酸化炭素に変化していることを示している。このことから、YK 土壤菌のような選択的にポリエチレン成分を分解する菌を用いれば、分解が進行することが明らかとなった。

YK 土壤菌は一般の土壌中には分布していない菌であるので、上記の結果は一般の土壌には当てはまらないが、ポリエチレンを選択的に分解する菌はデグラレックスに有効であることから、コンポスト処理機のような土壌を使う用途への展開が考えられる。

5. おわりに

ポリエチレンのような安価な汎用樹脂への分解促進剤、デンプンおよびその他添加剤の配合による分解性樹脂の開発検討に取り組み、この開発検討に際し最大の課題である汎用樹脂の微生物分解性の確認を行った。その結果、ポリエチレンのような汎用樹脂に分解促進剤を添加したデグラレ

ックスは当初の推察のとおり、図 1 のような機構で分解が進行し、分解第 1 段階（劣化、崩壊）では分解促進剤の働きにより、熱および/または光（紫外線）による汎用樹脂成分の低分子量化、ならびに微生物の働きによるデンプン成分の分解、それに伴って樹脂の多孔化、表面積の増大が起こり、分解第 2 段階では低分子量化された汎用樹脂成分が微生物の働きにより最終的には水と二酸化炭素にまで分解されることが確認された。

なお、これらの成果は農林水産省 2002 年度食品産業技術開発支援事業⁷⁾および第 14 回廃棄物学会研究発表会⁸⁾にて、論文報告および発表を行った。

今後は分解性樹脂デグラレックスについて、本報告の分解機構に適した用途および自然環境下へ流出する可能性のある分野への製品展開を図っていく。

文 献

- 1) 大武義人ほか、日本ゴム協会誌、66(4)、266(1993)
- 2) 大武義人ほか、日本ゴム協会誌、66(7)、504(1993)
- 3) A.-C. Albertsson, *Polymer Degradation and Stability*, 18, 73 (1987)
- 4) P. P. Klemchuk *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, 27, 183 (1990)
- 5) 試験報告書 No.15-2A-2526：生分解性プラスチックの土壌埋設評価試験（I）[4 カ月埋設後の評価]、(財)化学物質評価研究機構（2003）
- 6) K. Onodera *et al.*, *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 828 (2002)
- 7) 太田伸一ほか、農林水産省平成 14 年度食品産業技術開発支援事業成果概要集、134 (2003)
- 8) 太田伸一ほか、第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、410 (2003)