

生分解性プラスチックの海中での分解性について

Degradability of biodegradable plastic in sea water

小林 龍太郎 田淵 光 白井 廉* 岡本 一真**
Rintaro KOBAYASHI Hikaru TABUCHI Ren SHIRAI Kazuma OKAMOTO

要 旨

生分解性プラスチックの素材毎に各種分解試験を行い、生分解性の違いや生分解による構造等の変化について調査を行った。

本研究では、生分解性プラスチックについて、重量減少、FT-IR 測定、電子顕微鏡観察、BOD 測定から素材毎の生分解性の差や構造変化等の知見が得られ、生分解における反応の特徴を把握することができた。

We conducted various decomposition for each material in biodegradable plastic and investigated the differences in biodegradability and changes in structure due to biodegradation.

In this study, we used the weight loss rate (%), FT-IR, electron microscope observation, and BOD measurements to determine the biodegradability and structural changes for each material in biodegradable plastic, and were able to understand the characteristics of reactions during biodegradation.

キーワード：生分解性プラスチック、生分解、FT-IR、SEM

I はじめに

近年、海中のマイクロプラスチックによる環境等への影響が懸念されていることから、マイクロプラスチックの発生抑制の対策としても、生分解性プラスチックが注目されており、市場への普及が進んでいるところである。

本研究では、生分解性プラスチックの海中での生分解性の差や生分解による構造等の変化について試験を行ったので、結果を報告する。

試験には生分解性プラスチックであるポリブチレンアジペートテレフタレート（以下「PBAT」という。）と3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエト重合体（以下「PHBH」という。）、比較対象として非生分解性プラスチックであるポリエチレン（以下「PE」という。）を使用した。

PBAT と PE はフィルム製品、PHBH はストロー製品を用いた。

II 方法

1 屋内生分解試験（採水地点差の検証試験）

採水地点の相違による生分解の差を確認するため屋内生分解試験については、県内3地点（高松港、坂出港、観音寺港）で海水を採水後、1時間程度予曝気を行い、海水500mlと各プラスチック試料を細分化したものをビーカーに入れ、ラップで軽く蓋をして、約90日間室温25℃で浸漬させた。

浸漬させたプラスチック試料を約30日ごとに回収、洗浄してデシケーター内で乾燥させた後、生分解の程度を確認するため試料重量を測定し、引き続き時間経過による生分解の様子を確認した。

また、約90日間の試験期間が終了した際には、構造や表面状態の変化を確認するために、各試料で試験前後の重量差が一番大きかったものについて、FT-IR、電子顕微鏡（以下「SEM」という。）による観察を行った。

2 屋内外生分解試験（屋内外比較検証試験）

(1) 屋内試験、BOD試験

屋内外での生分解の差を確認する事を目的とした屋内外生分解試験については、香川県水産試験場内の海域で海水を採水後、1時間程度予曝気を行い、海水500mlと各プラスチック試料をビーカーに入れたもの

* 香川県健康福祉部中讃保健福祉事務所

** 香川県環境森林部環境管理課

を3個用意し、ラップで軽く蓋をして約90日間25℃設定の恒温槽内で浸漬させた。

浸漬させたプラスチック試料を約30日ごとに回収、洗浄してデシケーター内で乾燥させた後、先の試験と同様に試料重量を測定した。約90日後に回収した試料については構造や表面状態の変化を確認するためFT-IR、電子顕微鏡による観察を行った。

この試験では、洗浄や乾燥等の操作による生分解への影響を考慮して、重量測定後にプラスチック試料を再び生分解試験に供せず、同条件の試料を3個用意することで対応した。

また、生分解の進行の様子を確認するため生分解BOD試験をブランク、標準(グルコース)、PE、PHBHを用いてN=2で行った。測定にはタイテック(株)の呼吸活性センサーシステム6/6BIO.Pを使用しており、曝気した海水サンプルを入れ、二酸化炭素の吸収材として水酸化ナトリウムを使用した。

(2) 屋外試験

屋外での海水の生分解試験については、ステンレス製格子に各プラスチック試料を入れたものを3個用意し、香川県水産試験場内の海域にロープで水深約2mに浸漬させた。試験期間中の海水温の推移を図1に示す。

プラスチック試料については、屋内生分解試験と同様に浸漬させたプラスチック試料を約30日ごとに回収、洗浄してデシケーター内で乾燥させた後、重量の測定、FT-IR、SEMによる観察を行った。

また、分解等によって微細化したプラスチック試料の海域への流出を防ぐために、各プラスチック試料については非生分解性ネットに入れ試験を行った。ネットについては汚れによる目詰まり防止のため一定期間ごとに交換した。

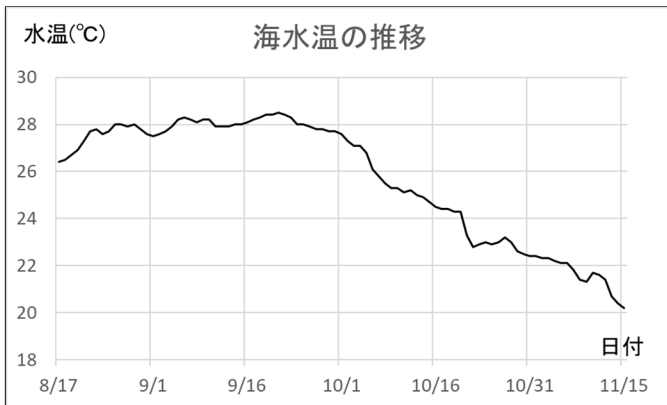


図1 香川県水産試験場内の海水温の推移

3 試験概要

屋内生分解試験については令和4年8月、屋内外生分解試験については令和5年8月より試験を開始した。

各地点や使用した試料など、試験内容の概要については表1、表2のとおりであり、各地点位置については図2に示す。

表1 屋内生分解試験の採水対象地点及び試料状況

試験期間	地点	試料
令和4年8月 ~10月	高松港	PE
	坂出港	PBAT
	観音寺港	PHBH

表2 屋内外生分解試験の採水対象地点及び試料状況

試験期間	地点	試料
令和5年8月 ~10月	香川県水産試験場 (屋内外生分解試験)	PE
		PBAT
		PHBH
	香川県水産試験場 (生分解BOD試験)	PE
		PHBH

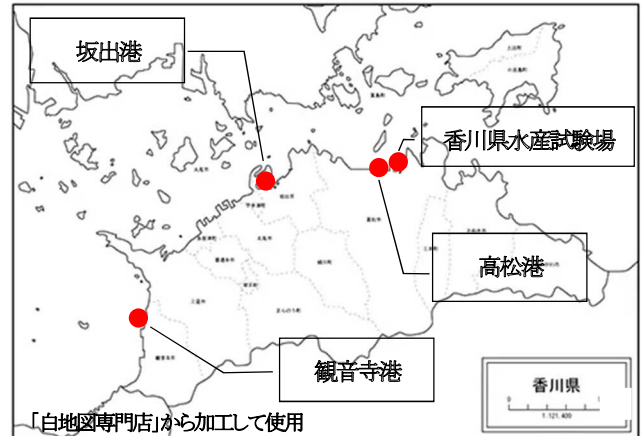


図2 生分解試験における採水地点

屋内生分解試験の採水地点については、採水地点によって生分解性に差が生じる¹⁾ことから県内港の中から2m程度の水深が確認出来る地点を広く選定した。

屋内外生分解試験については、屋外試験の設置が可能である地点の中で、出来るだけ屋内生分解試験の採水地点付近となる地点を選定した。

III 結果

1 屋内生分解試験 (地点差検証試験)

(1) 重量減少率

屋内生分解試験における各プラスチック試料の地点

ごとの重量減少率のグラフを図3に示す。

PEでは顕著な差は確認出来なかったが、PBATとPHBHにおいては、結果を比較するとわずかではあるが、観音寺港で重量減少率が高くなる傾向が確認され、2種の生分解性プラスチックで同様の傾向を示していることから採水地点によって、わずかに結果に差が出る傾向が確認された。

PHBHの重量減少率については、様々な文献²⁾での結果と比較しても非常に低い値であった。これは、30日毎の洗浄や乾燥による影響が考えられるが、その要因の特定には至っていない。

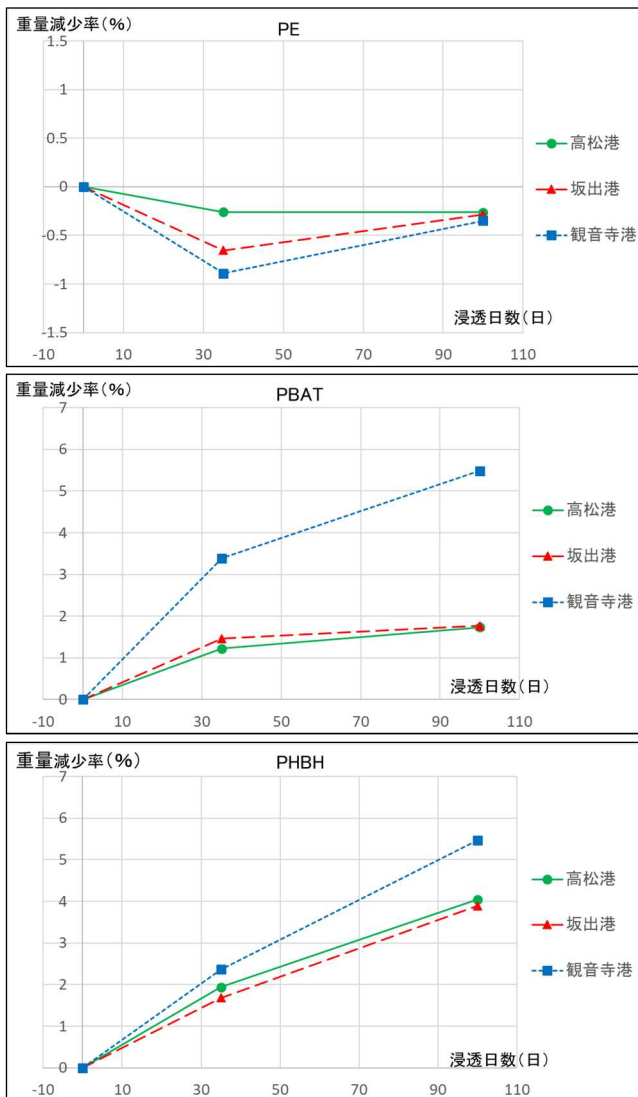


図3 屋内生分解試験における重量減少率
(上：PE、中：PBAT、下：PHBH)

(2) FT-IR

屋内生分解試験における重量減少に伴う構造等の変化を確認するために、FT-IRによる測定を行った。最も重量減少率の高かった観音寺港での各プラスチック試

料の試験前後のFT-IRの結果を図4に示す。

全てのプラスチック試料において、試験前後でFT-IRスペクトルのピーク形状に変化は見られないため、加水分解等の官能基の変化はないと考えられるが、ピーク強度については増減が見られた。

PBATとPHBHにおける試験後のピーク強度の減少については、生分解による厚みの減少によるものと考えられる。一方、PEでは試験後に全体的にピーク強度が増加しており、その要因の特定には至っていないが、試験中の汚れや傷による影響だと推測される。

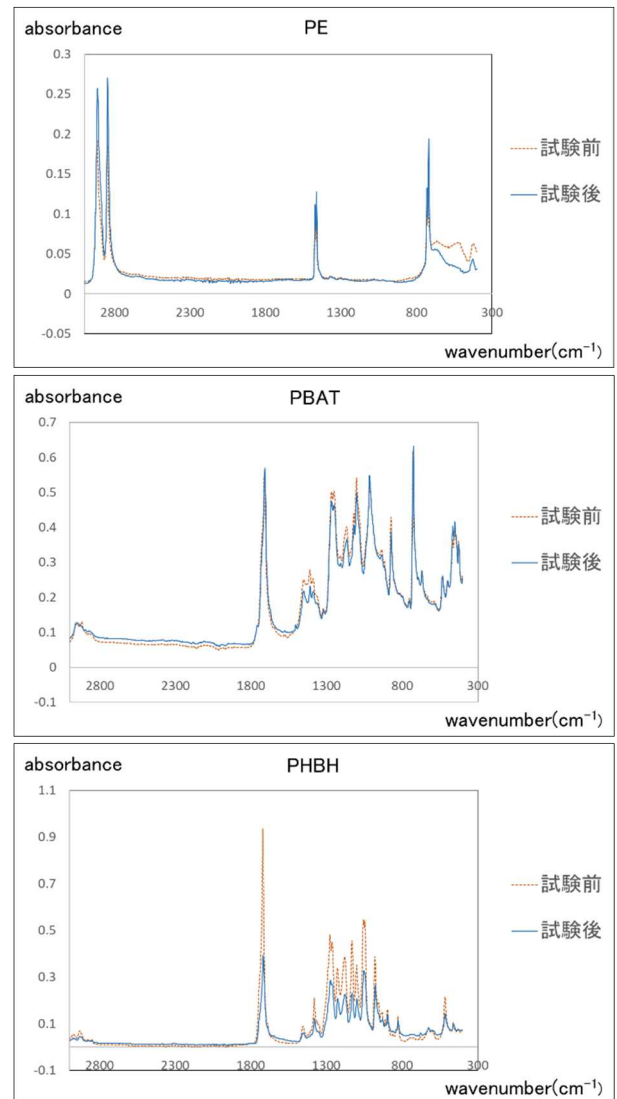


図4 屋内生分解試験におけるFT-IR
(上：PE、中：PBAT、下：PHBH)

(3) SEM

重量変化に伴う表面構造の変化を確認するためにSEMによる表面観察を行った。最も重量減少率の高かった観音寺港での各プラスチック試料の試験前後のSEM画像を図5に示す。

PE では、目立った変化は見られず表面状態にも特に変化は見受けられなかった。

一方、PBAT では微細ではあるがクラック、PHBH では多孔型への表面状態の変化が確認され、これはPBAT とPHBHにおける生分解の進行の違いによるものであると考えられる。

PHBHにおける主成分である3HBの生分解が多孔型に進行していく様子は他の文献³⁾でも示されており、これが生分解による表面構造の変化であると考えられる。

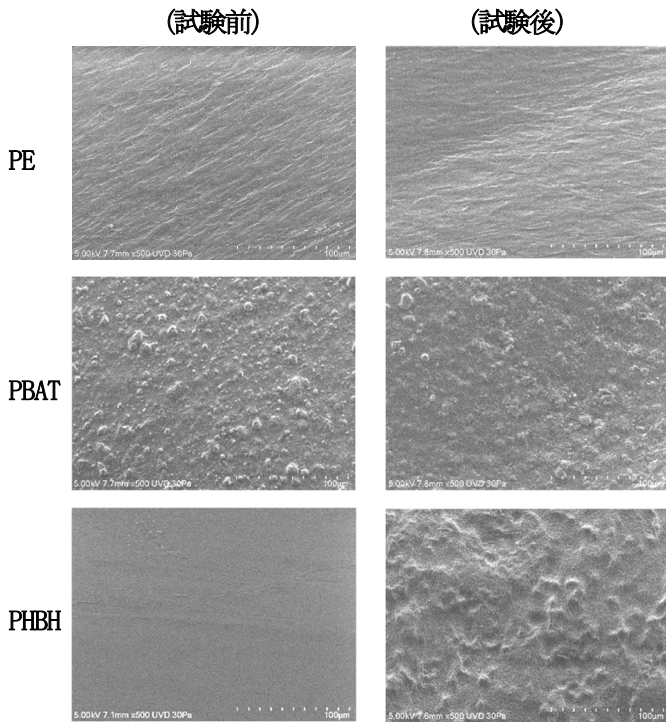


図5 屋内生分解試験におけるSEM画像(x500)
(上: PE、中: PBAT、下: PHBH)
(左: 試験前、右: 試験後)

2 屋内外生分解試験(屋内外比較検証試験)

(1) 重量減少率

屋内外での生分解試験における各プラスチック試料の重量減少率のグラフを図6に示す。

屋外試験において、PE とPBAT では付着した汚れが多く洗浄では取り切れず重量が増加してしまったため、PHBHの結果のみ記載している。PHBHで汚れが少なかった要因としては、素材ごとの汚れに対する差だけではなく、PE とPBAT がフィルム製品であることに対して、PHBHはストロー製品であるため、重量に対する表面積が小さい事が要因であると考えられる。

前試験で重量減少率が低かった事から屋内試験については恒温槽内で試験を行ったところ、PE とPBAT で

は重量減少率は低いものの、PHBHでは高い重量減少率が確認された。しかし、浸漬日数が30日から90日にかけて、PHBHの重量減少率がほぼ横ばいであった。

これらの要因は後述の生分解BOD試験の結果から推測されたことであるが、屋内での生分解試験における生分解速度の不均一性によるものであると考えている。

今回の屋外試験においては、重量減少率は右肩上がりであり、生分解速度の不均一性は確認出来なかった。

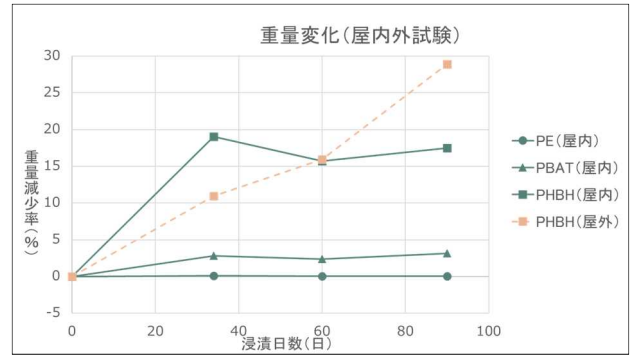


図6 屋内外生分解試験における重量減少率

(2) 生分解BOD試験

BOD値と重量減少率の結果を図7に示す。生分解BOD試験の結果について生分解率ではなく、BOD値を使用している理由は、当センターではNMRを保有しておらずPHBHのストロー製品の組成が不明であるためである。PEでは、生分解は確認されず重量減少率もほぼ変化がなかったが、PHBH1とPHBH2の二つの試料間で重量減少率とBOD値に顕著な差が生じた。(表3)

PHBH両試料におけるそれぞれのBOD値については、15日前後からほぼ一定の右肩上がりとなっており、90日の屋内試験において生分解速度はほぼ一定であることが示された。

また、重量減少率とBOD値において、その差にそれぞれ相関が確認出来る事から、屋内試験における生分解については、その速度変化はほとんどなく、90日程度であればほぼ一定であるが、その速度には不均一性を持つことが示唆された。

生分解速度に不均一性が生じる要因については、屋外試験での重量減少率と海水温に相関が見られない事から本研究での水温による影響は少ないと考えられる。

生分解性試料の個体差や海水の曝気程度、分取した際の分解菌数やそれに関わる栄養塩の濃度の差等、今後も様々な検討が必要である。

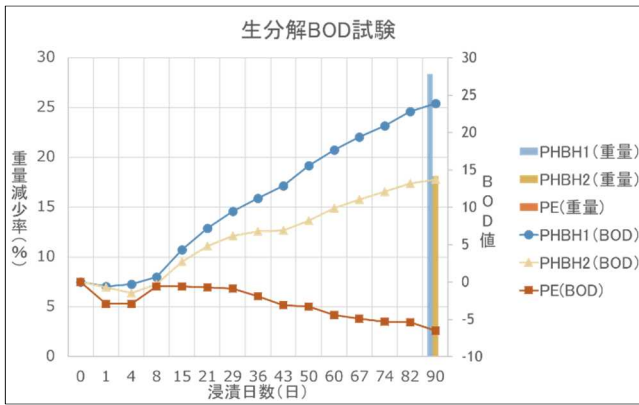


図 7 生分解 BOD 試験 (BOD 値、重量減少率)

表 3 生分解 BOD 試験における PHBH の値

試料名	重量減少率 (%)	BOD 値 (mg/L)
PHBH 1	28.40	23.9
PHBH 2	18.17	13.7

(3) FT-IR

屋内外での生分解試験において、屋内外での構造等の変化の差を確認するために、FT-IR による測定を行った。各プラスチック試料の試験前後の FT-IR の結果を図 8 に示す。

各プラスチック試料において、試験前後で FT-IR スペクトルのピーク形状の変化は屋内外試験共に見られず、ピーク強度についても PE で増加し、PBAT と PHBH では減少する傾向が見られた。

PBAT と PHBH におけるピーク強度を見ると、試験前、屋内試験、屋外試験の順に強度が減少していることが確認出来る。これは屋外試験の生分解がより進行している、もしくは屋外試験での摩擦等の影響であると考えられ、汚れによって重量減少率が増加していた PBAT についても屋外試験による重量減少は生じている事が示唆された。

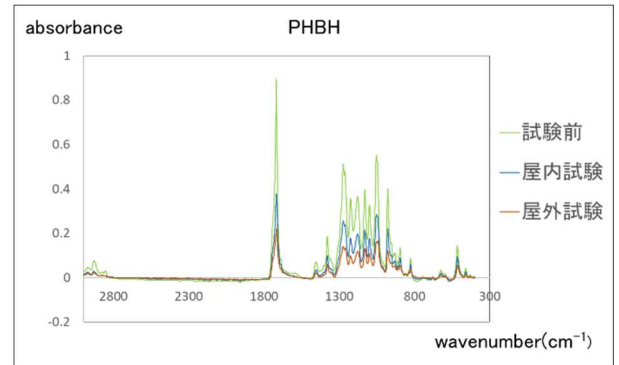
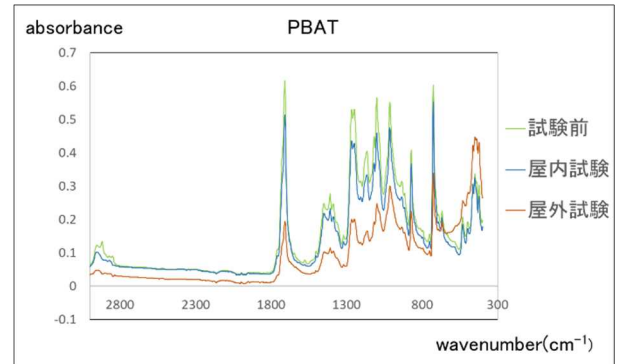
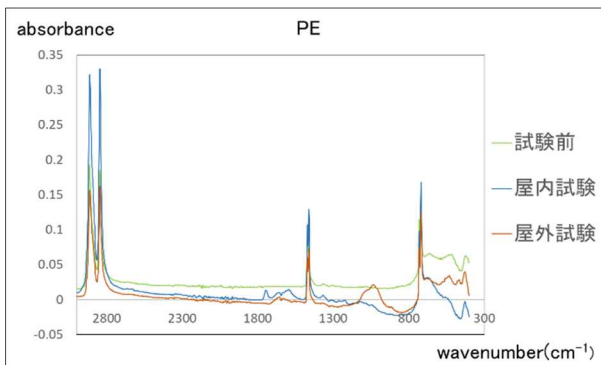


図 8 屋内外生分解試験における FT-IR (上 : PE、中 : PBAT、下 : PHBH)

(4) SEM

屋内外での表面構造の変化の差を確認するために SEM による表面観察を行った。各プラスチック試料の屋内試験と屋外試験における SEM 画像を図 9 に示す。

全ての試料において、屋外試験における表面が屋内試験と比較して、より変化があることが確認出来る。

先の試験も含めた二度の屋内試験では、PE には目立った変化が見られず、表面状態に特に変化は確認されなかったが、屋外試験では表面に多くの傷のようなものが確認された。また、PBAT においても表面状態の変化は屋外試験の方が大きくなっており、傷等も含まれるが、屋外においても生分解が生じていることが示唆された。

PHBH では、先と同様の多孔型への表面状態の変化がより進行している様子が確認され、重量減少率の結果からも本研究では屋外試験の生分解の方がより進化したと考えられる。

しかし、生分解速度の不均一性からも屋内外試験における生分解の差については、顕著な結果は得られなかった。

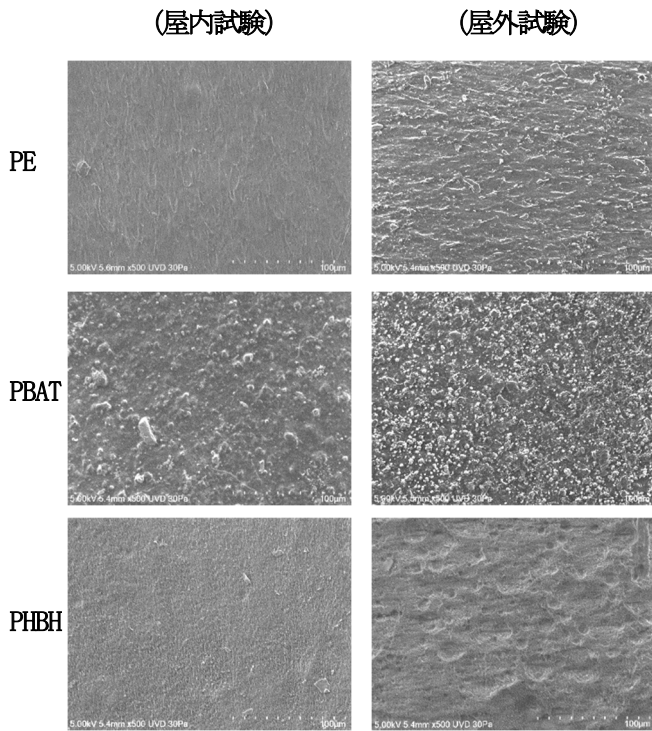


図9 屋内外生分解試験におけるSEM画像 (x500)
 (上 : PE、中 : PBAT、下 : PHBH)
 (左 : 屋内試験、右 : 屋外試験)

IV まとめ

今回、生分解性プラスチックの生分解性について、素材や生分解媒体である海水、屋内外環境による差の検証を行った。

本研究では、海水の採水地点によって生分解性に差が生じており、海水中で生分解が適切に進行するためには、

海水中で生分解に適した条件が必要である事が示唆された。

また、生分解による構造等の変化は見受けられず、表面状態については素材毎に異なる変化を示すことが明らかとなった。

屋内外での生分解性の差については、生分解速度の不均一性もあることから試行数を増やし、さらなる検討が必要である。

今後も、分解に関わる分解菌数や分解菌の活性に影響する成分濃度、温度の影響を明らかにし、生分解性プラスチックに関する情報を発信していくことで、プラスチックごみの発生抑制に係る意識啓発につなげていきたい。

文献

- 1) 中山敦好:海洋中でのプラスチックの生分解,成型加工, Vol. 32, No. 11, (2020)
- 2) 福田竜二:海水中で生分解性を有するカネカ生分解性ポリマーPHBH®, Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, 74, 296-299, (2020)
- 3) 岩田忠久:微生物産生ポリエステル構造,物性および生分解性, 日本結晶学会誌, 55, 188-196, (2013)