「生分解性ポリマー」特集

生分解性試験・評価方法

矢可部 芳 州

はじめに

生分解性プラスチックは従来のプラスチックの機能に加えて使用後は環境中の微生物により分解される新たな機能を付与することによりプラスチック廃棄物の処理問題を解決するための一助としようとするものである。既にさまざまな生分解性プラスチックが開発され、数百～数千トン/年規模のパイロットプラントが稼働しており、今後の本格的な実用化に向けて用途開発が活発となっている。

生分解性プラスチックの開発と並行して生分解性プラスチックの定義付けや生分解試験法の整備が国内外で進められている。アメリカでは1989年にASTM（アメリカ試験材料協会）に環境分解性プラスチックに関する小委員会が設置されて生分解性プラスチックの定義や生分解試験法の規格化が行われ、現在まで6種の試験法が作成されている。我が国では、1990年以来バイオインダストリー協会が通産省の委託を受けて「生分解性プラスチックの分解性評価・試験法の開発」の調査研究を行っている。一方、生分解性プラスチック研究会では生分解性プラスチックの定義付けを検討するとともに、生分解性プラスチックの自然環境中での分解挙動を明らかにして生分解試験法を確立するための基礎データとすることを目的として1990年より3年間フィールドテストを行った。両者の結果を踏まえて、JIS K 6950「プラスチックー活性汚泥による好氣的生分解度試験方法」が作成された。これらの各国において作成された試験法は、現在ISO（国際標準化機構）において国際規格とする作業が進められている。

本稿では生分解性プラスチックの生分解試験法として各国で規格化され、今後国際規格となると考えられる方

法を中心としてその原理や特徴について述べる。

1. 生分解性プラスチックの生分解試験法の種類

生分解性プラスチックの用途としては、使用後に回収することが不可能あるいは著しく不経済である分野（例えばマルチフィルム、漁網）、使用後の回収・再利用が困難な分野（例えば、生鮮食品のトレイ）や廃棄後のコンポスト化に有利な分野（例えば、ゴミ袋）等がある¹⁾。これらの用途によりプラスチックが分解される環境は異なる。生分解性プラスチックの分解環境は2つに大別される。一つは、漁網や釣り糸のように使用者の意図に反して放出される自然環境、もう一つはコンポスト化のように廃棄プラスチックを処理する環境である（図-1）。プラスチックの分解に関与する微生物はこれらの環境により異なるので、それぞれ別個の生分解試験法が必要となる。

図-1 プラスチックのライフサイクルの中で分解に関与する環境

Test Methods for Biodegradation of Biodegradable Plastics

著者紹介 YOSHIKUNI YAKABE

Chemicals Inspection & Testing Institute, Chemical Assessment Center

化学製品検査協会 安全性評価技術研究所 次長、理学博士

著者は化学物質の安全性評価を専門とされる。

本稿では生分解性プラスチックの普及促進に重要な生分解性評価・試験法の規格について、日米を比較しながら、解説していただいた。

表1 生分解性プラスチックの公定分解試験法

分解条件	好気分解		嫌気分解
分解度評価法	BOD	CO ₂	CH ₄ , CO ₂
分解環境			
汚 泥	JIS K 6950, ASTM D5271	ASTM D5209	ASTM D5210
コンポスト		ASTM D5338	
埋立環境			ASTM D5526

表2 生分解性プラスチックの分解試験法の条件比較

試験	JIS K 6950	ASTM D5209	ASTM D5210	ASTM D5271	ASTM D5338	ASTM D5526
試験法の目的	好気的環境中の分解 性評価	好気的環境中の分解 性評価	嫌気的環境中での分 解性評価	排水処理場での好気 的分解性評価	コンポスト環境中で の分解性評価	嫌気の埋立て環境中 での分解性評価
微生物源	処理場活性汚泥 混合培養汚泥	処理場活性汚泥	処理場の消化汚泥	処理場活性汚泥 順化菌の使用可能	熟成コンポスト	固形廃棄物と消化汚 泥の混合物
	30mg MLSS/L	汚泥上澄液の1%	>1000-2000mg/L	100-1000mgVSS/L	—	—
プラスチック	粉体(粒径<250μm)	フィルム、成型品等	フィルム、成型品等	フィルム、成型品等	フィルム、成型品等	フィルム、成型品等
	100mg/L	試料からのCO ₂ 発生 が測定可能量	試料からのガス発生 が測定可能量	>50mg/gVSS, <500mgTOC/L	100g/600g コンポスト	60-100g/700g 混合 物
試験期間	28日間 (必要に応じて延長)	試料からのCO ₂ 発生 量が止まるまで	試料からのガス発生 が止まるまで	4-6週間	45日	4ヶ月以上
試験温度	25℃	23±1℃	35±2℃	23±1℃	35℃/1d→58℃/4d→ 50℃/23d→35℃/17d	35±2℃
分解度の評価	BOD	CO ₂ 発生量	ガス発生量	BOD	CO ₂ 発生量	ガス発生量
対照物質	アニリン	セルロース等	セルロース等	セルロース等	セルロース	セルロース

表-1に、JIS, ASTMで規格化されている生分解性プラスチックの生分解試験法を分解菌、分解条件(好気的條件、嫌気的條件)、分解度の評価方法で分類した表を示す。表-2に、各試験法の試験条件を示す。これらの試験法に共通していることは、(a) 活性汚泥、消化汚泥、コンポスト等の環境微生物を植種源とし、(b) プラスチックが微生物により水や炭酸ガス等にまで無機化される“完全分解”度を測定していることである。すなわち、好気的條件では酸素を消費してプラスチック試料を水と炭酸ガスに酸化する反応を、嫌気条件では炭酸ガスとメタン等に変換する反応を測定することにより分解度を評価している。以下ではこれらのそれぞれについて説明する。

2. 活性汚泥を用いる好気的分解試験

JIS K 6950, ASTM D5271, D5209 はいずれも活性汚泥を分解菌とするプラスチックの好気的分解試験である。

活性汚泥は、化学物質の自然環境中での分解性評価試験の植種源として広く用いられている。例えば一般化学物質の安全性を事前評価している「化学物質審査規制

法」(化審法)では、環境を通した化学物質のヒトへの暴露量を評価するために活性汚泥を用いた生分解性試験(MITI法試験)を行い、この分解試験で分解される化学物質は環境中でも分解されるとして、ヒトへの暴露の危険性は少ないと判定されている。JIS K 6950は、MITI法試験を基にしたプラスチックの生分解試験法であり、自然環境下におけるプラスチックの分解性を評価する試験として位置づけられる。表-2に、JIS K 6950の試験条件を示す。プラスチック試料と活性汚泥をそれぞれ100mg/L, 30mg/Lになるように所定の無機塩培地に添加し、酸素消費量を連続測定する。試験終了後に試験液中のプラスチックの残存量と試験液の溶存有機炭素濃度(DOC)等を測定する。プラスチックの生分解度は、プラスチック試料が入った試験液の酸素消費量と入っていないコントロール液の酸素消費量の差をプラスチック試料のすべてが水と炭酸ガスにまで変換されるのに必要な酸素量(理論酸素要求量、プラスチックの組成式から算出することができる)で割ることにより算出される。さらに、試験終了後のプラスチックの残存量からも生分解度を算出する。分解されたプラスチックの全量が水と

炭酸ガスにまで変換されたときは、酸素消費量とプラスチック残存量から算出した生分解度は一致するが、通常はプラスチック残存量から算出した分解度の方が大きい。これは、分解されたプラスチックの一部が微生物の構成成分（バイオマス）になったり、分解中間体として残存するためである。試験終了後に試験液のDOC量を測定するのは水溶性の分解中間体の残存量を測定するためである。試験期間は通常28日間であるが、その時点でプラスチックの分解が進行している場合、プラスチックの分解度が平衡値になるまで試験期間を延長する。活性汚泥は、MITI法試験で使用されているような実験室内の一定条件下で培養した汚泥か、家庭雑排水を処理している下水処理場の返送汚泥のいずれかの汚泥で、試験するプラスチックに順化されていないものを使用する。これらの試験条件は、低分子化合物の生分解性評価を目的としているMITI法試験と同じである。MITI法試験と異なるのは、プラスチック試料の粒径を250 μ m以下と規定していることである。生分解プラスチックの分解は、微生物から分泌された分解酵素によりプラスチックが切断されて低分子物質となる一次分解を経た後、生成された低分子物質が分解菌に取り込まれて微生物内でさまざまな変換を受けて最終的に水と炭酸ガスにまで“完全分解”されると考えられるので、この一次分解は、プラスチックの分解に特有な反応である。一次分解は、プラスチック試料の表面から進むため分解速度は試料の形状（試料の表面積）により影響を受ける場合がある²⁾。そこで、試料の粒径を規定することにより試料の形状の違いによる一次分解速度の差をなくそうとするものである。図-2に、タイプの異なる4種のプラスチックをJIS法で試験した分解曲線を示す。バクテリアセルロース（BCE）、3-ヒドロキシ酪酸-3-ヒドロキシ吉草酸共重合体（PHB/V）とポリ（ ϵ -カプロラクトン）（PCL）については試験開始後1日～4日の誘導期間をおいた後分解が始まり、28日後に80%以上の分解度となった。分解速度はBC>PHB/V>PCLの順で速かった。これに対して、ポリ（ γ -メチル- ϵ -グルタメート）（PMG）は28日間では分解が認められなかった。これらの結果は、生分解性プラスチック研究会が同種のプラスチックフィルムについて行った土壌、水中でのフィールドテストの結果とほぼ一致している。すなわちこのテストでの分解速度は、BC>PCL $\approx$ PHB/V>PMGの順であると報告されている^{3,4)}。これらの結果は、JIS法により土壌環境を含めた自然環境中でのプラスチックの生分解性を評価することができることを示す。しかし、逆にJIS法で分解されないプラスチックが必ずしも自然界で分解されないとは言えない。自然環境では分解されるが、

図-2 JIS法による4種のプラスチックの分解曲線

分解速度が遅かったり、分解に関与する微生物が活性汚泥に少ない場合（例えばカビ）、JIS法で生分解性を評価するのは難しい。

ASTM D5209法は、プラスチックの分解で発生する炭酸ガス量の測定値から分解度を算出する方法である。生分解度の測定法以外の試験条件はJIS法とほぼ同じである。図-3に、炭酸ガス発生量を測定装置の一例を示す。水酸化ナトリウム水溶液を通して炭酸ガスを除いた空気をプラスチック試料と活性汚泥を添加した試験液に通気する。発生した炭酸ガスを水酸化バリウムや水酸化ナトリウム溶液にトラップする。トラップ液中の炭酸ガス量を滴定等の適当な方法で測定する。プラスチックを含んだ試験液と含んでいないコントロール液との炭酸ガス発生量の差からプラスチックの分解度を算出する。この試験法では、JIS法のようにプラスチック試料の形状については規定していないで、粉体、フィルム、成型品等のさまざまな形状のプラスチックを試料に用いるとしている。対照物質としてセルロース、スターチ等を試験し、対照物質との分解速度との比較からプラスチック試料の分解性を評価しようとするものである。

一方、ASTM D5271は、自然環境中での分解性を評価するのではなくて、下水処理場での分解性を調べる試験である。分解度はJIS法と同様に酸素消費量の測定値から算出する。JIS法、ASTM D5271法との違いは、活性汚泥濃度が高いこと、試験するプラスチックにあらかじめ順化した活性汚泥を使用してもよいことである。したがってJIS法やASTM D5271法と比べて分解速度が遅いプラスチックの評価も可能である。

3. 消化汚泥を用いる嫌氣的分解試験

ASTM D5210は、嫌氣的環境中でのプラスチックの分解性を評価する試験である。家庭雑排水を処理している

図-3 炭酸ガス発生量を測定する分解試験法の装置例

図-4 嫌気分解による発生ガス圧の測定例

下水処理場から採取した消化汚泥とプラスチックを所定の無機塩培地に添加して嫌気的条件下で培養する。定期的に、発生する炭酸ガスやメタン量を測定する。プラスチックの分解によるガス発生量が観測されなくなった時点で試験を終了する。プラスチックの分解度は、プラスチックを添加した試験液とコントロール液のガス発生量の差から算出する。ガス発生量は、ガスクロマトグラフ法等の適当な方法で測定する。一例として図-4に、試験容器のヘッドスペース部分にシリンジ針を付けた半導体圧力センサーを差し込むことによりヘッドスペース部の圧力を測定し、理想気体の式からメタン、炭酸ガスの発生量を測定する方法を示す。

4. コンポスト中での分解試験

廃棄プラスチック問題を解決する方法の一つとして生分解性プラスチックのコンポスト(堆肥)化処理が注目されている。生ゴミ中に混入する可能性のあるプラスチックやゴミ袋を生分解性プラスチックにすることにより、生ゴミと一緒にコンポスト処理を行い、得られたコンポストは有機肥料として利用しようとするものである。生分解性プラスチックで作られたゴミ袋について実際にコンポスト処理装置での生分解性や、得られたコンポストの有機肥料としての適性を評価する研究が行われている⁵⁾。

ASTM D5338は、コンポスト処理環境における生分解性プラスチックの好氣的分解速度と分解度を評価する試験である。熟成コンポスト600gとプラスチック試料100gを混合して水分含量とC/N比を調整後、空気を通気して45日間培養する。その間炭酸ガスの発生量を測定する。プラスチックを添加した試験系と添加しないコントロール系の炭酸ガス発生量の差からプラスチックの分解度を算出する。発生する炭酸ガス量の測定法としては、適当なトラップ剤にトラップする方法や、通気した空気をガスクロマトグラフに導入して測定する方法などがある。

この方法では易分解性有機物がほとんど存在しない熟成コンポストを使用するため短期間での分解性の評価が

困難である等の問題が指摘されている⁶⁾。

5. 埋立環境中での分解試験

生分解性プラスチックの開発の目的の一つに埋め立て地におけるプラスチックゴミの軽減化があげられる。リサイクルが困難なプラスチックを生分解性プラスチックに置き換えることにより埋立地の寿命を延ばそうとするものである。

ASTM D5526は、埋立地を模した環境におけるプラスチックの分解速度と分解度を評価する試験法である。2～4週間好気的環境で前培養を行って易分解性有機物を分解させた家庭固形廃棄物600gと家庭雑排水を処理している処理場の消化汚泥100gとの混合物にプラスチック試料60～100gを混合し、水を添加して固形物含量が35%、45%、60%になるように水分含量を調整した後、密封容器に入れ嫌気条件で培養する。定期的に発生ガス圧を測定し、発生ガス(炭酸ガスとメタン)量を算出する。プラスチックを添加した系とコントロール系のガス量の差からプラスチックの分解速度と分解度を算出する。

6. その他の分解試験

JIS, ASTMで規格化されている試験法以外で生分解性プラスチックの生分解性評価に重要な試験法として、土壌分解試験、酵素を用いた分解試験、フィールドテスト等がある。ここではこれらの試験法について述べる。

6.1 土壌分解性評価試験法

生分解性プラスチックの土壌中での分解性は、プラスチックの埋立処理と関連して重要な評価項目であるが、現時点では生分解性プラスチックの土壌分解性を評価する試験法は確立されていない。この理由としては、活性汚泥等の液体培養系と比べて土壌の固体培養系ではプラスチックが水と炭酸ガスに変換される“完全分解”を測定する方法が十分に確立していないことなどが挙げられる。土壌中での分解性を直接測定するのではなく、土壌からの抽出菌を活性汚泥の代わりに用いてJIS法と同じ方法で分解度を測定する方法が検討されている。この方法によりJIS法で分解速度が遅いプラスチックの分解性を測定することが可能である。この方法は、生分解性プラスチックの土壌分解性をスクリーニングする評価として用いることができるものと考えられる⁷⁾。

6.2 フィールドテスト

フィールドテストは自然界の分解性を直接評価する方

法であるが、分解性の評価に長時間を必要とすること、試験する場所により分解速度がばらつくなどが欠点である。このため、異なった場所で試験した結果を比較することは難しい。

6.3 酵素を用いたプラスチックの分解性評価

生分解性プラスチックの分解の第一ステップは、分解酵素から分泌された分解酵素によるプラスチックの一次分解である。一次分解で生成される低分子物質が微生物分解されることが判っている場合、分解酵素による一次分解によりプラスチックの分解性評価が可能となる。分解酵素としては、リパーゼ等が用いられている。試験は、プラスチック試料に酵素を一定時間作用した後、残存プラスチックの重量を測定したり、水溶性の分解生成物をTOCで測定する方法で分解度を評価する。この方法は簡単に再現よく分解度の評価ができる反面、得られた結果が必ずしも自然界での分解性と一致しないことに注意すべきである。

おわりに

本稿では生分解性プラスチックの生分解試験法としてJISやASTMですでに規格化されている方法を中心に述べた。これらの試験法は現在ISOにおいて国際規格としての検討が行われている。試験法の規格化は、生分解性プラスチックを広く普及させるために不可欠であるので、今後さらに土壌分解試験等を追加して充実させていく必要がある。

参考文献

- 1) 生分解性プラスチック実用化検討委員会報告書、「新プラスチック時代の幕開け」(1995年3月)
- 2) Y. Yakabe, and H. Tadokoro, *Chemosphere*, **27**, 2169 (1993).
- 3) 生分解性プラスチック研究会・技術委員会編:「生分解性プラスチックのフィールドテスト(土壌系・水中系)第1報, 第2法」(1992, 1995).
- 4) 澤田秀雄, バイオサイエンスとインダストリー, **52**, 579 (1994).
- 5) クリーンジャパン, **114**, 63 (1995).
- 6) 中崎清彦, 大滝昭仁, 化学工学, **59**, 496 (1995).
- 7) 矢可部芳州, 坂田尚美, 竹内伸一, 高分子討論会予稿集, **44**, 3166 (1995).

(平成8年5月2日受理)