海洋中でのプラスチックの生分解

中山 敦 好*

1. 海洋生分解性プラスチックをめぐる動きと多様な問題

2019年6月に開催されたG20大阪サミットでの主要テーマの一つは海洋プラスチックごみ対策であった。サミットでの討議は2015年のエルマウサミットから継続的に続けられ、大阪サミットにて2050年までに海洋プラスチックごみによる新たな汚染をゼロにすることを目指す「大阪ブルー・オーシャン・ビジョン」が打ち出された。そこで、日本はマリーン・イニシアチブとして、1.廃棄物管理、2.海洋ごみ回収、3.イノベーション、4.途上国支援を示し、海洋生分解性プラスチックについて言及している^[1]。2019年は、年頭の通常国会施政方針演説にて、美しい海を次の世代に残すための方策の一つとして海で分解される新素材の開発にも取り組むとの安倍首相のご発言、5月の海洋生分解性プラスチックに関するロードマップ、プラスチック資源循環戦略、バイオ戦略2019と続く一連の発表、そして大阪サミットと、大きな動きのあった一年であった^{[2],[3]}。産業界においても、海洋プラスチックごみ対策を目的としたアライアンスが、国内ではCLOMA、国際的にはAEPWが設立された年であった。生分解性プラスチックは、生分解性プラスチック研究会(現日本バイオプラスチック協会)が設立された1989年頃に注目され、様々な樹脂が研究され、製品が発表されたが、物性、コストの問題から普及がなかなか進まず、2000年を過ぎてからの原油の高騰と相まって、関心はバイオマス由来プラスチックに移っていった経緯がある。現在、海洋プラスチックごみ対策として、再び生分解性プラスチックに関心が集まり、今までの技術の蓄積を背景に生分解性樹脂の導入が速やかに進むかと思われたが、いくつか問題がある。1990年代における生分解性プラスチックへの期待は最終処分場における嵩張るプラスチックごみの減容であり、また街に散乱するプラスチックごみ対策、そしてバイオガス化による資源循環にあり、海洋での生分解、海洋保全はその次の事柄として、海洋で

の生分解性についての研究は広がりを見せなかった。例えば、生分解性評価に関するISOの標準法も活性汚泥やコンポスト、土壌生分解に関しては1999年から2005年頃に集中して整備されたが、海洋生分解に関しては2016年にやっと海水と海底土を用いた評価法ISO 18830と19679が発行された。論文報告なども多くない状況下で、どのような構造の生分解性樹脂が効率的に海洋で生分解するのか、そもそも海で分解するのかなど様々な指摘や疑問、生分解に関する誤解もあった。例えば、国連環境計画では2015年のレポートにおいて、生分解性材料は海洋プラスチックごみ問題の解決には寄与しないと述べられており、理由として、海洋では生分解が遅い、高コストのため用途が限定される、生分解は消費者のポイ捨て意識を助長するなどが挙げられている^[4]。しかしながら、海洋で生分解が遅いというエビデンスは未だなく筆者らは否定的な考えを持っているし、また、その他の理由も一面的であり、こうした結論は海洋における生分解性材料がまだまだ信用されていないことを示している。海洋生分解性材料が正当に評価されるためには国際標準法の整備が重要であり、現在ISOでは欧州主導にて複数の標準方法が提案され、昨年から今年にかけて海底土中での生分解に関するISO 22404や実環境試験法ISO 22766が出てきており、さらにいくつかの標準法についても検討中である。我が国においても、経産省主導で海洋生分解に関する国際標準についての研究が進められ、海洋生分解性樹脂を社会実装するための基盤が整備されつつある。生分解性樹脂に対する認識も混乱しており、バイオベース材料であり、かつ生分解性材料としてよく知られているポリ乳酸が海で生分解しないと批判されることもあるが、ポリ乳酸はもともとコンポスト条件(58℃以上)で生分解される樹脂であり、海洋はおろか土壌中でも生分解は遅いものである。ポリε-カプロラクトン(PCL)やポリブチレンスクリネートアジペート(PBSA)は、活性汚泥や土壌中で迅速に生分解する材料であり、海洋では生分解しにくいという報告もあるが、これらの樹脂を実際に海にて浸漬実験すると良好に生分解される。こうした生分解性の認識の違いは、ラボ実験の一つの限界を示すものともいえ、どのような海水を用いるかで結果に大きく差が出るためだと考えられる(これらに関しては次章以降で説明する)。また、海洋生分解の捉え方に関しても、海プラスチック問題解決への意識のあまり、半年や1年で目に見えて分解、消

Marine Biodegradation of Plastics

* Nakayama, Atsuyoshi

(国研)産業技術総合研究所 バイオメディカル研究部門

池田市緑丘1-8-31 (〒563-8577)

a.nakayama@aist.go.jp

2020.7.17 受理

<https://doi.org/10.4325/seikeikakou.32.377>

減することが善と思われがちであるが、海洋プラスチックの発生源としては陸域からのデスポゴみもあるが養殖用などの水産資材由来のものも一定の割合を占める。デスポ由来のものは海洋に流出後、直ちに分解、消滅することが望ましいが、水産資材などでは簡単に生分解されると困る。このように用途によって、海での生分解に要する期間も用途によって異なり、今後は生分解に要する期間の長い材料にも目が向くと思われ、こうした材料をどのように評価するのかについての検討も必要である。現在、ポリ乳酸は海洋での展開は難しいと思われているが、こうした流れの中では海洋での蓄積と分解の収支が取れることを前提にポリ乳酸にも出番が出てくるのではないと思われる。ただ、土壌での生分解は埋設されたその場所から樹脂はほぼ移動することがないのに対して、海洋の場合は海水の地球規模での循環と連動し、広範囲に拡散するため環境への影響は大きく、より慎重な扱いが求められることも忘れてはならない。

2. 海洋で生分解する生分解性プラスチック

化学合成系生分解性プラスチックは脂肪族ポリエステルが基本である^{1),2)}。繰り返し単位の短いポリグリコール酸(225℃)や光学純度の高いポリ乳酸、ポリ(3-ヒドロキシブチラート)、(P3HB)は高い融点(170℃以上)を有するが、それ以外の一般的な脂肪族ポリエステルでは融点が低いため、芳香族環やアミド結合を導入したコポリマーも検討され、テレフタル酸ユニットを持つポリブチレンアジペートテレフタレート(PBAT)が上市されているが、芳香族成分は生分解を抑制するため、バランスの取れた組成が重要である³⁾。海洋生分解する樹脂としては微生物産生系のP3HBとその共重合体がよく知られており、カナカのPHBHはTÜVにて生分解の認証を取得している⁴⁾。筆者らは、1999-2001年に全国公設試との共同研究として、当時上市されていた6種の樹脂を対象に各地における土壌生分解試験を行った。また、2004年には8公設試と連携して湖沼、河川、海で同じ6種の樹脂の生分解試験を実施した。その結果、6種の樹脂のうち、合成ポリエステル系樹脂においては土壌中の4分類された場所での生分解傾向が類似しており、同系統の樹脂では生分解される環境が変わっても生分解のし易さの順は変わらないと思われる(図1)。図2は土壌埋設と海水等への浸漬による生分解の比較を示しており、試料形状、期間が異なるが、全体として土壌で生分解しやすいものは、海水あるいは淡水中でもよく生分解することがわかる。その中で微生物産生系樹脂は水環境ではより顕著な生分解性を示した。海洋生分解性の試験法としては、実際に環境中で浸漬させ重量減少を評価する方法の他に、海水を持ち帰り管理された条件下でラボで試験する方法とがある。表1は、大阪港(南港)の海水中における各種樹脂の1か月後のラボ分解試験結果を示している。微生物産生型であるP3HBとその共重合体で良好な生分解性を示した。合成系ポリエステルでは主鎖の剛直性が生分解に影響すると考えられるが、その剛直性の一つの指標として融点があり、融点の低い(<60℃)PCLは明確な生分解を示した。各種共重合体は、一般的には元のホモポリマーに比べて低融点化し、生分解の促進の効果

図1 各種生分解性樹脂の全国土壌フィールド試験における20か月後の平均生分解率(ダンベル試験片の重量減少率;2000年当時)

図2 各種生分解性樹脂の土壌埋設と水中への浸漬時の重量減少率の比較(土壌試験:ダンベル片,20か月後の平均,水中浸漬試験:フィルム,1か月後の平均)

表1 異なった日に行った各種樹脂のラボ海水生分解試験結果(1か月)

開始日	6/19 ¹⁾	7/27 ²⁾	9/18 ²⁾	10/22 ²⁾	1/13 ²⁾	2/22 ²⁾	2/22 ²⁾	2/22 ²⁾
採水場所	E岸壁	E岸壁	E岸壁	E岸壁	E岸壁	E岸壁	かもめ埠頭	魚つり園
PLA	0.3	0.0			0.3			
PBAT	1.4	1.0			1.3			
PBS	1.3	0.1		0.0	0.5			
PBSA	2.6		0.8	0.4	23.1	29.2	2.1	26.1
PCL	14.5				40.9			
P3HB		60.4			44.0			
PHA1	22.5	49.6			27.7			
PHA2	21.5	57.8			28.3			

1) 試料形状はフィルム、2) 粉末

がある。例えば、ポリ乳酸に ω -ヒドロキシカプロン酸成分を10%導入するだけで、格段に加水分解性が向上する⁵⁾。本表でも、ホモポリマーであるポリブチレンスクシネート(PBS)に比べて、PBSAは生分解する結果が得られたが、試験回により結果にばらつきがでた。この原因として毎回用いる海水の質の変化が考えられる。一方で、実環境試験では迅速な生分解が確認された。生分解を抑制する効果のある芳香族環を主鎖に持つPBATや比較的融点の高いPBS、加水分解性はあるものの短期間では生分解の期待ができないPLAなどでは、明確な生分解性は認められな

表2 各種樹脂フィルムの実海域浸漬試験結果（6週間）

樹脂	場所	重量減少率(%)
PBSA	大阪市	90.6
PBAT	大阪市	4.0
PA4	大阪市	55.2
PHA	大阪市	100.3
PBSA	岬町(大阪府南部)	11.8
PBAT	岬町(大阪府南部)	1.8
PA4	岬町(大阪府南部)	6.3
PCL	岬町(大阪府南部)	20.8
PHA	岬町(大阪府南部)	19.9

かった。ただ、ラボ試験では明確な生分解性を示さない樹脂でも、実海域での浸漬試験では確実な生分解性を示す樹脂もあり、ラボ試験のみを判定に使うのは危険である（表2）。現在の海外の認証制度ではラボ試験がベースとなっているが、国内認証制度整備の議論では実環境試験に関しても留意されるべきと考える。

3. ラボ海水生分解試験

ラボ生分解試験は、実環境試験とは異なり、実際の環境中での生分解を実証するものではないが、管理された条件下で再現性を出しやすい手法であり、また、試験条件の制御により生分解にかかわる因子を抽出する手法として優れている。しかしながら、安定した試験結果を得るためには安定した海水の採取が重要であり、実際には試験時の海水の塩分濃度、海水中の水溶性有機物量や一般微生物数をつねに一定にすることは不可能である。季節、海水採水時の天候、潮位及び月齢、風向（岸壁で採水する際、風向によっては浮遊ごみが寄せていることがある）、採水場所の形状（岸壁/砂浜/他）、採水深さなど考慮する項目は数多くある上に、採水後、どのように保管するかなども留意する必要がある。これらの項目は大なり小なり海水の質に影響するが、幸いにも大きな影響を及ぼす項目を絞り込むことができる（表3）⁶⁾。河川の河口付近では、大潮時に干満の差が大きく、干潮時に海水は沖に引くので河川の影響が大きくなると予想されるが、実際は塩濃度の変動はそれほど大きくなく、海水の生分解活性にも大きな影響はない。水溶性有機物濃度は影響が大きい、定点の海水中の水溶性有機物濃度の変動幅くらいでは大きな影響はない。むしろ、採水する地点を変えると水溶性有機物濃度は大きく変わり、生分解試験に影響を及ぼすことがある。一般微生物数は、その一定割合で生分解菌が存在するとの仮定の上で重要な指標になるが、筆者らは海水用平板培地上で計数可能な菌数として、数万/mL以上の一般菌数が存在するか否かで海水の生分解活性が大きく異なると考えている。季節の影響は海水温の影響と同義であるが、夏場の海水の方が海水の生分解活性は高い傾向にある。天候は雨天時の海水と晴天時の海水とで大きな差はないが、台風直後など極端な天候下では、海中での海底土の巻き上げなどにより水質が変化し生分解促進の影響を及ぼす。吹き寄せられた浮遊物で海表面が覆われたような海水では、採水海水に着色が認められ海水中への不純物の混入がおこるが、筆者らの結果では、静置して微小ごみの分離などを行えば影響は小さかつ

表3 海水採取する際の各種因子の海水生分解活性に及ぼす影響

生分解活性への影響	
塩分濃度	殆どなし
水溶性有機物濃度	影響あり
一般微生物数	影響あり
季節	影響あり
天候	小さい
潮位	小さい
風向	—
採水深さ	影響あり

た。異なる時期、場所、そして各種条件下で採水した海水の生分解活性の影響を相殺するもっとも簡便な手段は、ポジティブコントロール、例えばP3HBを用い、ポジティブコントロールに対する比として比較するのが有効と考える。

海水の採水において、もっとも大きな因子は、「どこの海水を用いるか」である。図3は大阪湾とその周辺の地域の海水の生分解活性を示している。同時に試験した結果は一つのグラフに示され、大阪・南港E岸壁の海水を比較の基準として、南港の海水でP3HBの4週間後の生分解度(%)を100とした相対比で、代表的な生分解性樹脂P3HB、PA4（ポリアミド4）、PCLの相対生分解度が表されている。これら3種の樹脂は、生分解の律速段階で作用する酵素が異なる樹脂として選んだ。この図からわかるように、大阪港を中心とした地域の海水は、どの樹脂に対しても生分解活性が高く、それに対して、高知や福井などでは生分解活性が低い。また、同じ大阪湾内でも神戸方面は生分解活性が低かった。この原因を調べるため、大阪と神戸の海水を分析したところ、海水中の有機微量成分（BOD、TOC）には大きな差はなかったが、海水中の一般微生物数は、南港方面では約20万個/mLであるのに対して、神戸方面の海水では1-2万個/mLとかなり少ないことが挙げられる。その他の地域の海水も試験しており、東京、横浜、川崎、名古屋、那覇などの大都市の海水では生分解活性が高く、千葉勝浦漁港、横須賀市長沢、小田原、焼津、蒲郡、明石の各漁港、宮崎市、沖縄県うるま市や久米島では海水の生分解活性が総じて低かった。こうした傾向から、海水の水質が生分解活性に大きな影響を及ぼすことがわかる。淡水においても樹脂は生分解される。とくに水質の低下している下流では、河川水中に微生物数も多く生分解活性も高い。それに対して、大和川、神崎川の上流にあたる初瀬川や猪名川では河川水中の微生物数は10分の1以下（≦1万個/mL）であり、その生分解活性も大きく低下した。淀川の場合は、上流にあたる琵琶湖の北部と南部の湖水を試験したが、どちらも同程度に生分解活性は低かった。前章で2003年の水圏における実環境試験について紹介したが、その時の結果では生分解は海>河川>湖沼の順で、海においてもっとも生分解が進行した。本章の結果では、淀川では同じ順であったが、神崎川と大和川では南港よりも下流河川水の方が大きな生分解性を示しており、河川水の汚濁度が進んでいるため生分解活性は海水より高く、河口付近では海水で河川水が希釈され汚濁度が下がったと考えられる。

図3 大阪湾一円での海水の生分解活性
(同時期に行った南港 E 岸壁の海水の P3HB 生分解活性に対する比)

4. 実海域海水浸漬試験

実環境での浸漬試験とラボ試験とでは評価軸が異なる。ラボ試験では樹脂の生分解によって発生する二酸化炭素もしくは微生物による樹脂の代謝・無機化過程で消費される酸素を定量するのが一般的な手法であるが、実環境試験の場合、こうした分析が困難であることから、一般には重量減少量で評価する。この違いを区別するため、前者での結果を生分解 (Biodegradation)、後者の結果を生崩壊 (Bio-disintegration) と区別することがある。欧州では環境保全への認識がとくに強く、生分解性樹脂も形状がなくなったからといって完全分解したとは考えない。微小なフラグメントとして、あるいは生分解中間生成物として環境中に残存する可能性を否定するため、確実に二酸化炭素にまで分解されることを重視しており、結果として、その評価が可能なラボ試験に重きをおいている。ただ、ラボ試験にも問題があり、樹脂は生分解過程で、その一部は増殖する菌体中に取り込まれ、その分は発生二酸化炭素に反映されないという欠点がある。

実環境に関する試験法では、微細化された樹脂の影響を抑えるため、2 mm メッシュの 2 枚の網に試料を挟み込んで海中に設置する手法が提案されている (ISO 22766)。ただ、この手法だと網が直接試料に触れ固定しており、浮遊した状態の試料の生分解を反映しているとはいえない。そこで筆者らは、図 4 の A の容器のように全面に孔をあけたプラ容器を用い、一定の空間で試料が漂うことができる

図4 実環境浸漬試験に用いた容器

ようにして海中に沈める方法で試験を行っている。また、産総研では、海洋研究開発機構 (JAMSTEC)、JBPA、東大との共同研究として、南鳥島周辺海域水深 5500 m における生分解試験を今春から 1 年間の予定で実施中であり、この試験では図 4 の B のように孔をあけたプラ製容器で浮遊する空間を確保しつつ、その外側をメッシュネットで覆った試験を継続中であり、来春に結果を報告する予定である (図 5)。海面下 1-2 m での浸漬では、試料及び試料を収める容器には海藻やその他の多様な海洋生物が浸漬期間に応じて付着するため、長期に及ぶと試料の回収が困難になるので、3 か月までを一つの目安として試験を行っている。表 2 はその結果を示すが、大阪港では PBSA は 6 週間 で約 90% 生分解された。水質のよい大阪南部の岬町

図5 海洋研究開発機構（JAMSTEC）の深海調査研究用システム機器「江戸っ子1号」に試料をネットに入れ、取り付けた様子（矢印部分）

では重量減少率は10–20%であり、ゆっくりと生分解が進行した。ラボ試験では明確な酸素消費が認められなかったPBATでも、大阪港にて6週間で4%程度の重量減少が確認され、生分解が進行すると考えられる。このように実際の海での浸漬の方が生分解が速い傾向にあった理由として、ラボ試験では試料の生分解に関与する海水は容器内の数百 mL という限られた量であるのに対し実海域では試料表面は際限ない海水に洗われ、生分解菌に接触する機会が全く違うことや、実環境では微生物以外のさまざまな海洋生物が関与する可能性があること、太陽光などの環境ストレスによる劣化などが生分解の進行に関与すると考えられる上に、ラボ試験では代謝によって出入りする酸素もしくは二酸化炭素を計測するため、完全代謝までに要する時間が長いなどの評価技術上の影響も挙げられる。ラボ試験と実環境試験とでは生分解速度や一部の樹脂での生分解性の判定に関して差異が見られるが、ラボ試験の微生物まで含めた炭素収支測定やデータの外挿手法も含めた試験方法の改良により、実環境での浸漬試験結果と高度に整合性のある測定方法の開発が検討されている。

5. おわりに

海洋プラスチック問題を解決するための生分解性材料としては、陸域から海洋に流出するワンウェイ用途向けの一群と、水産用資材として海洋で一定期間物性保持が求められる用途の一群とに大別される。現在は海洋に流出するプラスチック対策として、迅速な生分解にニーズがある。こうした生分解性材料では、その良好な生分解特性が日常での使用中での劣化の原因にもなり得るので、海洋にてはじめて生分解が開始されるようなスイッチ機能にも関心が集まり、検討されつつある。後者ではゆっくりとした生分解、あるいは

一定期間後に生分解が始まるような材料が求められており、開発が進められている。生分解性評価試験法に関しては、実環境での試験の実施はどこでもできるものではないので、ラボ試験結果から実際の環境下での分解を予測する技術の検討が必要であるし、また、外部刺激に応答するような新しい機能性生分解性材料に対応した評価法も検討されるべきである。

参考文献

- 1) 生分解性プラスチックの環境配慮設計指針，シーエムシー出版(2019)
- 2) 生分解，バイオマスプラスチックの開発と応用，技術情報協会(2020)
- 3) 中山敦好，川崎典起，山本襄，前田育克，相羽誠一：日本化学会誌，**1**，1(2001)
- 4) Sashiwa, H., Fukuda, R., Okura, T., Sato, S. and Nakayama, A.: *Marine Drugs*, **16**(1), 34(2018)
- 5) 中山敦好，川崎典起，山本襄，Arvanitoyannis, I.: 繊維学会誌，**51**(3)，131(1995)
- 6) Nakayama, A., Yamano, N. and Kawasaki, N.: *Polymer. Degradation. Stability.*, **166**, 290(2019)

後注：

- [1] 外務省「大阪ブルー・オーシャン・ビジョン実現のための日本の「マリン(MARINE)・イニシアティブ」」
[Online]. Available :
https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ge/page_25_001919.html
[Accessed : 27-Jul-2020]
- [2] 経産省「海洋生分解性プラスチック開発・導入普及ロードマップ」
[Online]. Available :
<https://www.meti.go.jp/press/2019/05/20190507002/20190507002.html>
[Accessed : 27-Jul-2020]
- [3] 環境省「海洋プラスチックごみ対策アクションプラン」
[Online]. Available :
<http://www.env.go.jp/press/106865.html>
[Accessed : 27-Jul-2020]
- [4] UNEP レポート 2015 「Biodegradable Plastics & Marine Litter」
[Online]. Available :
<https://www.unenvironment.org/annualreport/2015/en/index.html>
[Accessed : 27-Jul-2020]