

# 低密度ポリエチレン(LDPE)の生分解菌の探索と 生分解誘引剤の添加効果に関する研究

長崎大学大学院生産科学研究科 渡邊智子

ポリエチレン(PE)は、現在世界で最も生産量の多いプラスチックであり、工業的にもまた生活必需品としても大量に使用されている重要な材料である。その廃棄量も莫大であり、これまで生分解しないとされてきた。PEはゴムやポリ塩化ビニル(PVC)のように可塑剤の添加もなく、非極性で水分も寄せ付けず、主鎖が-C-C-結合であるため微生物の影響を受け難いのがその理由である。もしこのPEが、現在市場に流れている生分解性プラスチック同様の生分解性を示すのであれば、地球環境保全に非常に大きな役割を果たすと思われる。

本論文は5章からなる。第1章では、高分子材料の生分解および生分解の評価法について概観し、ポリエチレンの生分解についての問題点と本研究の目的を述べた。

第2章では、32~37年間土壌中に埋没していたLDPE、PVC(ポリ塩化ビニル)、PS(ポリスチレン)、UF(尿素樹脂)成形品を試料として、光学顕微鏡、SEM、GPC、顕微FT-IRを用いて詳細に分析した。PVC、PS、UFは32年以上微生物活性な土壌に埋没していても、ほとんど微生物劣化を生ずることはないが、LDPEフィルムの土壌に接していた部分は白化し、重量減少を伴い著しく劣化していることを確認した。SEM観察から白化部分には酵素分解跡が認められたのに対して、土壌に接触していなかった無変化部分に酵素分解跡は皆無であった。厚みのあるLDPE成形品の分子量および分子量分布を測定し、土壌に接触していた表面部分と酸化劣化や微生物による影響を受けていない中心部分を比較すると、土壌接触表面部分では数平均分子量の低下と分子量分布の低分子側へのテーリング現象が認められた。顕微FT-IRによる表面分析より、LDPEは土壌接触部と非接触部との間に酸化劣化の機構に明白な差があり、土壌非接触部の無変化部分は、酸化生成物のほとんどがカルボン酸、ケトンで、土壌接触部である白化部分では、カルボニル基に由来する吸収が減少し、その分、炭素-炭素二重結合による吸収が増加した。土壌非接触部では通常の酸化劣化が生じているのに対し、土壌接触部では劣化が酸化劣化と微生物による分解の複合機構で進行すると結論づけた。微生物の存在下では通常の酸化で起こるアルコキシラジカルの $\beta$ 開裂のほかに、 $\gamma$ 開裂によって末端ビニル基と揮発生成物を生じる機構が存在することが示唆された。以上の結果は、一般に生分解しないといわれている高分子量LDPEでさえも、微生物活性な土壌中に数十年という長期間埋没していれば、微生物が関与した酸化分解によって低分子化することを示している。また、生分解の加速には、通常の酸化反応を促進して活性点を増やし微生物がより分解し易くなる条件を作ることが不可欠である。フィールドに廃棄され、日光に暴露されて光劣化が進行したLDPEフィルム等の成形品は、分子鎖中にカルボニル基、水酸基等の親水基を生成して、土壌中の水分をフィルム表面に吸着する。その結果、フィルム表面と微生物との間に親和性が生じ、微生物が生育しやすい環境になり、土壌中の微生物が徐々にLDPEフィルム表面に誘引され、ゆっくりとではあるが、

生分解が進行する。

第3章では、LDPEの分解能を有する微生物の単離・同定を行った。LDPEは微生物活性な土壌に接触して埋設されると生分解が進行することから、農業用マルチフィルムとして使用後、トラクターで畑に鋤き込まれて分解途上のLDPEフィルムや、ゴミ捨て場に埋設されて分解途上のLDPEフィルムを採取したものと、その付着土壌をLDPE分解能を有する微生物の分離用試料とした。集積振とう培養法によりLDPEを特異的に分解する微生物として、バシラス・サーキュランス、バシラス・ブレイブス、バシラス・スフェリカスの3種類を同定した。これらは、稲ワラに付着している納豆菌の一種であり土壌中に常在する。以上のLDPEの生分解メカニズムの掌握と分解菌の同定により、LDPEは時間を要するが確実に生分解が進行することを明らかにした。

第4章では、明らかにしたLDPEの生分解メカニズムに基づき、シランカップリング処理したでんぷん、酸化分解促進剤としての酸化植物油、ステアリン酸鉄、酸化ワックス、加工時の吸湿剤としての酸化カルシウムを配合した生分解誘引剤を開発した。13年間土壌埋設した生分解誘引剤添加LDPEフィルムは、生分解が進行して微細な空孔が生成し、その結果フィルム全体が、LDPEの生分解途上に発現する特有の著しい白化現象を生じて破片化し、多くの部分が消失していた。採取された試料は埋設当初の一部分のみであったことから、残存していたフィルムは、土壌との接触状況、菌相の分布の違いなどにより分解の進行が比較的遅かった部分である。フィルム断面のSEM観察から、生分解誘引剤の存在している部分を中心にLDPEの分解が進行し、13年間で土壌接触部における数平均分子量が非接触部との比較で約13%低下するとともに、通常の酸化劣化で生じるカルボニル基（カルボン酸およびケトン）の生成と同時に主鎖中の炭素-炭素二重結合、アルコール由来の-OH基の生成等LDPEの生分解特有の顕著な現象を示している。一方、土壌非接触部では添加した酸化植物油等による通常の酸化劣化現象のカルボニル基の生成が明瞭に認められる。生分解誘引剤を含んだLDPEフィルムは、比較的短時間で32年以上微生物活性な土壌に埋設していたLDPEフィルムと同様の劣化・生分解挙動をたどる。一般に使用されているLDPEフィルムは、劣化・分解が進行して破片化するまでに32年以上の土壌埋設期間を要するが、生分解誘引剤添加LDPEフィルムは、13年間の土壌埋設期間で破片化することから、生分解誘引効果は極めて有効と考えられる。これら生分解誘引剤を添加したLDPEは、他の生分解プラスチックと比べ、その分解スピードは遅いものの、分解が著しく促進され、土壌埋設時の条件さえ整えば十分に分解することが明らかとなった。

第5章では、本研究の総括を行い、今後の展望について述べた。

本研究は、今まで生分解しないとされてきたLDPEが、長期間土壌埋設されていたLDPE成形品を詳細に分析することにより、生分解が進行することを確認し、分解機構を提案し、分解菌を同定した。さらに、これらの結果に基づき、新規な生分解誘引剤を開発し、13年間土壌に埋設した生分解誘引剤添加LDPEフィルムによりその有効性を明らかにした。