

VII-13

ポリアルキレングリコール類の温度による生物分解速度の違い

東北大学工学部 学生会員 ○国安 弘幸, 田 庚昊

東北大学大学院工学研究科 正会員 千葉 信男, 野村 宗弘, 中野 和典, 西村 修

1. はじめに

豚舎廃棄物や食用油の生物分解速度が温度に依存しその関係がアレニウスの式で表せることを本研究グループは明らかにしてきた。しかし温度と分解速度の関係を明らかにした例は少なく、本研究では難分解性物質の一つであるポリアルキレングリコール類に注目をした。ポリアルキレングリコール類を含むポリエーテルは分解性が分子量に大きく依存すると言われていることから本研究では温度による分解速度の違いを分子量の異なるポリアルキレングリコール類で比較することを試みた。

2. 実験材料及び実験方法

(1) 実験供試サンプル

実験に使用したポリアルキレングリコール類は分子量 62 のエチレングリコール(モノマー)、分子量 400 のポリエチレングリコール(ポリマー)、そして分子量 1400 のエチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体(複合ポリマー)の 3 つである。複合ポリマーはエチレングリコール(EG)とプロピレングリコール(PG)の重量比が 1:3 であることがわかっている。

(2) 有機物分解量の測定方法

分解速度の測定に用いた O_2 up tester を図 1 に示す。スチール製の容器に使用するコンポスト 15g, サンプル 0.1g を入れよく攪拌してこれを密閉容器の中に入れた。密閉容器中にはソーダ石灰が設置されており、有機物の分解で生じた二酸化炭素はこのソーダ石灰に吸収される。密閉容器は目盛り付きのシリンダーに繋がっているため吸収された二酸化炭素量はシリンダーの目盛りの上昇量で測定することができる仕組みとなっている。密閉容器は恒温水槽に入っており圧力、温度の変化を無視する

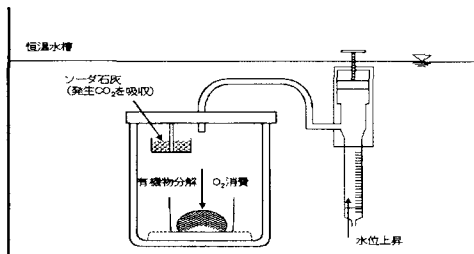


図1 O_2 up tester 装置

表1 サンプル

サンプル	分子量	PG/EG	化学式	初期TC量(mg)
モノマー	62	0	$C_2H_4O_2$	58.3
ポリマー	400	0	$C_{16}H_{30}O_{10}$	48.0
複合ポリマー	1400	3	$C_{63}H_{140}O_{17}$	38.7

ことができる。

このような装置により、コンポストのみの系とコンポストに供試サンプルを投入した系の発生二酸化炭素量の差を測定し供試サンプルの有機物分解量を求めた。

(3) 分解速度と温度の関係の解析方法

装置内の気圧が 1 気圧で一定であるという仮定よりボイル・シャルルの法則を用いて二酸化炭素の発生量から分解された炭素分の質量を算出し、これを全炭素(TC)分解量とした。供試サンプルの分子量をもとに特定した化学式より、投入したアルキレングリコール 0.1g 当たりの TC 量(mg)が算出される。各供試サンプルの化学式と分解速度の測定に用いた初期 TC 量を表 1 に示す。

アレニウスの式による温度と分解速度定数との関係は次式で表される。

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (1)$$

ここに k :分解速度定数(mg/h) T :絶対温度(K) A :頻度定数(mg/h) E :活性化エネルギー(J/mol) R :気体定数(J/mol・K)

TC 分解量から分解速度定数を求め、これを T の逆数に対してプロットする(アレニウス近似)ことで分解速度と温度の関係を検証した。

3. 結果および考察

(1) 分解速度定数の算出

各温度における TC 分解量の経時変化を図 2 に示す。図に示されるようにアルキレングリコールの分解は最初緩やかに始まり温度により多少の差はあるが 6~8 時間後から分解速度が増加し一定となる傾向を示したためこの分解速度が一定な時間帯により分解速度定数の評価を行った。

図 2 からモノマーは温度が高いほど分解が早く進行していることが明確にわかる。しかしポリマーと複合ポリマーでは温度による明確な差は表れなかった。

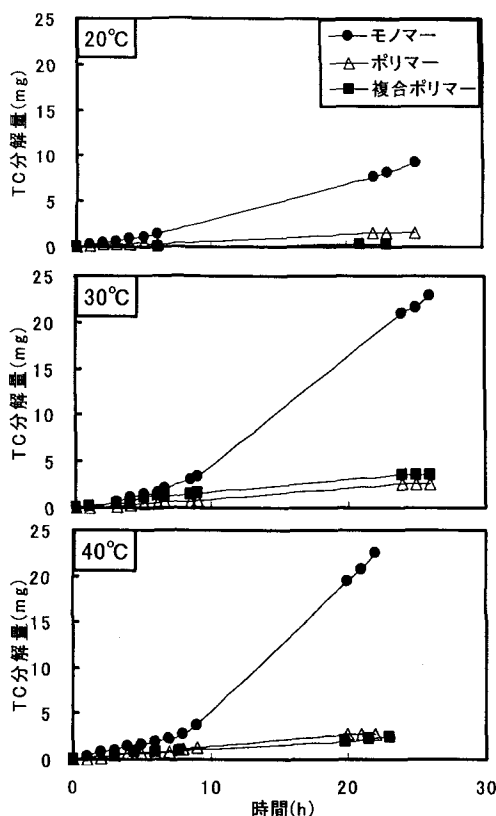


図2 TC分解量の経時変化

分解の進行は時間に比例して直線的であり、本実験条件ではアルキレングリコールの分解は残存 TC 濃度に依存しない 0 次反応であった。そこで図 2 における傾きを分解速度定数とした。表 2、図 3 に各サンプルの温度と分解速度定数の関係を示した。

表 2 分解速度定数 (mg/h) の比較

温度	モノマー	ポリマー	複合ポリマー
20°C	0.404	0.071	0.013
30°C	1.142	0.111	0.121
40°C	1.413	0.125	0.090

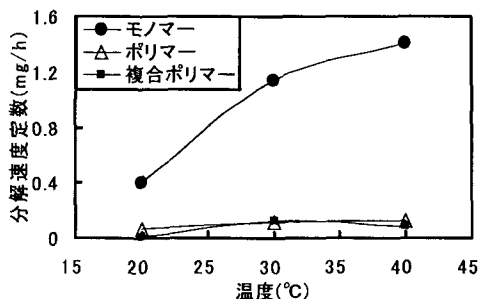


図3 温度と分解速度定数の関係

表 2、図 3 に示した分解速度定数より、モノマーだけでなくポリマーでも温度の増加に伴い分解速度定数が大きくなる傾向が示された。しかし複合ポリマーでは 30°C での分解速度定数が最大となった。

また、図 3 よりモノマーとポリマーでは分解速度に大きな違いがあることが明らかとなったが、これはポリマーの分解が末端基の切断によるモノマーの生成、分解というように末端からしか進まないためと考えられる。ポリマーの分解速度は切断が律速となっている事が考えられるため、モノマーに比べ温度による分解速度定数の違いが見られない理由としてポリマーの切断反応がモノマーの分解反応より温度の影響を受け難いことが考えられた。

(2) アレニウス式への近似

算出した分解速度定数のアレニウス近似のグラフを図 4 に示す。モノマーとポリマーに関してはアレニウスの式に近似することができたが、複合ポリマーに関しては近似できとは言えない。アレニウスの式は分解速度が微生物相に依存せずに温度に依存するということを示している。複合ポリマーでは 30°C で分解速度が最大となったことにより特異的な分解微生物の存在が分解に関わっている可能性が示された。

今後はこのようなアレニウスの式に従うケースと従わないケースのメカニズムについて検討する必要がある。

まとめ

本研究では 20°C、30°C、40°C で分子量の異なるポリアルキレングリコール類の生物分解速度を比較した。その結果モノマーとポリマーの分解は温度の関数であるアレニウスの式に従ったが複合ポリマーは従わなかった。

これらの結果より物質の特性によって生物分解速度がアレニウスの式に従うケースと従わないケースに分かれる可能性が示された。

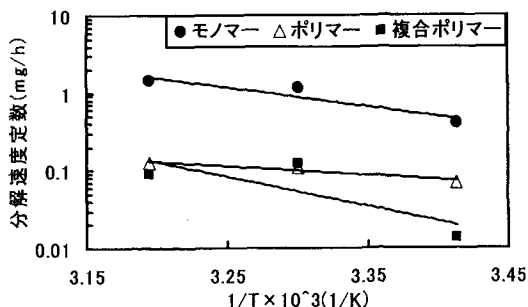


図4 アレニウス近似による温度と分解速度定数との関係