

ノート

生分解性プラスチックの分析

笹谷 隆*, 池原 裕可里*, 佐藤 宗衛*

Takashi SASATANI*, Yukari IKEHARA* and Souei SATOU*

Analysis of Some Biodegradable Polymers

The biodegradability, structural elucidation and composition analysis of some starch based biodegradable polymers were examined.

The process of the biodegradability was observed by scanning electron microscope. During the biodegradable polymers the stain in soil at outside or at green-house, it seemed that the polymers occurred the biodegradability such as formation of crack and of colony of bacteria on the surface of the polymer products.

From the separation analysis of hydrolyzate specific enzyme or hydrochloric acid and the pyrolysis analysis from their polymers, the structural elucidation of these biodegradable polymers were also examined.

1 緒言

プラスチックのもつ優れた特性, すなわち, 加工性, 軽量性, 強靱性等のために, 家庭用品や包装材料などの日常品の他に, 自動車, 航空機, コンピュータ等の先端技術分野においても広範囲な基礎的素材をなし重要な地位を占めている。それ故に, プラスチック製品は, 我々の生活に対して多大な恩恵を与えてきた。しかし, それらの優れた特性から, 一方では, 難分解な性質を有することとなり, 使用済みプラスチックの有効な廃棄処理法がないため, 廃棄による深刻なプラスチック公害を起し, 深刻な社会的な問題となっているのも事実である。これに対し, 近年では, これらのプラスチック製品の無公害化あるいは低公害化するための研究も進んでいる。即ち, 地中の微生物等により生分解を受けやすい天然の高分子素材をベースにした改質や合成ポリマーとのブレンドや両者を化学的に結合した生分解性プラスチック等が開発されている¹⁾。この中ででん粉を主成分とした生分解性プラスチックは, でん粉の化学的改質の程度や組成等により, 関税率表上の取扱いが異なることが考えられ, 化学構造及び組成を明らかにする必要があるが生じている。

しかしながら, これらの生分解性プラスチックは新規な物性を有する素材の開発やその分解性の評価法等は進展しているが, その分析法及び構造解析法等については十分明らかにされていない現状である。

我々は, これらの生分解性プラスチックの生分解性や化学構造を明らかにすることを目的としていくつかの実験を行った結果, 若干の知見が得られたので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

- (1) ワーナランバード社製生分解性プラスチック
NOVON2020 (フォーム用原料)
NOVON3001 (射出成形用原料)
- (2) ノバモント社製生分解性プラスチック
Mater-Bi AF05H (フィルム製品)
Mater-Bi AI05H (射出成形用原料)

2.2 使用機器

走査型電子顕微鏡 JSM-840型 (JEOL 製)
熱分解ガスクロマトグラフィー (熱分解 GC)
キューリーポイントパイロライザー JHP-3型 (JAI 製)
ガスクロマトグラフィー GC-7AG (島津製)
GPC LC-08 (JAL 製)

*大蔵省関税中央分析所, 千葉県松戸市岩瀬531

2.3 実験方法

2.3.1 屋外及び温室内の土中での生分解性の検討

試料を穴を開けたアルミホイル製の皿の上に置き、その上を2cm程度の土で覆った。これを直接地面の上に置き、直接雨水が掛からないよう覆いをした。放置場所は、屋外及び室内とした。

未分解試料（コントロール）、10日、14日、及び21日後に試料を取り出し、表面及び断面を走査型電子顕微鏡により観察した。

2.3.2 熱分解GC及びGC-MS法による定性²⁾

試料をキューリーポイントパイロライザーにより6秒間加熱分解し、生成物をガスクロマトグラフィーにより分離した。カラムは液相として、シリコーンOV-101、5%を充填した4mガラスカラムである。カラム温度は、80度（8分間放置）から250℃までの昇温（5℃/min）である。

初めに、熱分解温度及び試料採取量について検討し、その条件により分析を行った。その後GC-MSのデータと対照することによりピークの同定を行った。

2.3.2 酸分解物及び酵素分解物³⁻⁶⁾の水系GPCによる分画成分の定性

試料を塩酸又は酵素で分解し、0.45μmのフィルターでろ過した後、水系GPCにより分離した。各分画物は赤外吸収スペクトル（IRS）を測定し、成分を検討した。

3 結果及び考察

3.1 生分解性（屋外及び温室内の土中での分解性）の検討

NOVON2020の経時変化をPhoto. 1に示す。これらは温室内の土中に放置した試料の断面を100倍の倍率で観察したものである。未分解（放置前）のものは、内部の空洞が泡状で、表面からの割れ目や亀裂は見られない。これに対し、屋外及び温室内の土中に放置したものは、割れ目や亀裂が見られ、放置期間とともに亀裂が成長しており、21日後のものは、内部に割れ目状の空洞ができていたのが観察された。

Photo. 2は、温室内の土中に放置したNOVON3001の表面を1000倍の倍率で観察し、経時変化を見たものである。放置前のものは、滑らかな波状である。これに対し、放置したものは、糸状の菌類が表面に付着してコロニーを形成し、放置期間とともに成長している様子が観察された（分解の初期的段階を具体的に記述する）。

Photo. 3は、屋外に放置したNOVON3001の試料の表面を1000倍の倍率で観察し経時変化を見たものである。屋外に放置した試料も、温室内に放置した試料と同様な傾向である。

Photo. 4は、Mater-Bi AF05Hの屋外の土中に放置した試料の表面を1000倍の倍率で観察し、経時変化を見たものである。放置前のものは、岩の表面の様に凹凸（ゴツゴツ）している。10日及び14日放置したものは、糸状の菌類が観察され

るが、他の試料と比べると数が少ない。また、21日放置したものは、糸状の菌類は少なく、観察試料中唯一菌状の菌類が観察される。

Photo. 5は、Mater-Bi AIO5Hの屋外の土中に放置した試料の表面を1000倍の倍率で観察し、経時変化を見たものである。放置前のものは、小さな穴のみが観察される。これに対し、放置したものは、糸状の菌類が成長している。

これらのことは、これらの生分解性ポリマーの表面には土中の菌類が付着し、生分解を受けていることを示すものである。

3.2 熱分解GC及びGC-MS法による定性

3.2.1 熱分解GCの条件の検討²⁾

(1) 熱分解温度の検討

初めに、358℃、386℃、485℃、590℃及び690℃のキューリーポイントパイロホイルを用い、熱分解温度について検討した。Fig. 1は、NOVON3001でのそれぞれの分解温度での分解生成物のピークの面積値を模式的に示したものである。358℃及び386℃では、面積値が小さい。また、485℃以下では、キューリーポイントパイロライザーの試料管に、やに状のものが残る。590℃と690℃を比べると、ほぼ同じクロマトグラムが得られた（この図は、面積値が大きな方から10ピークだけを選び図式化した）が、590℃での分解生成物は分子量の小さな成分が、多量に検出される傾向がある。これらの結果から、キューリーポイントの温度を590℃とした。

(2) 試料量の検討

次に、試料採取量について検討した。Fig. 2は、NOVON3001でのそれぞれの条件でのピークの面積値を模式的に示したものである。0.118mg及び0.276mgでは、面積値が小さい。また、1.274mgでは、分解生成物のピークが大きくなり相互の分離が悪くなった。0.802mg及び1.274mgでは、パイロホイル中に未分解物と考えられる褐色物が残っていた。また、0.530mg及び0.802mgでは、ほぼ同じクロマトグラムが得られた。これからの結果から、試料採取量は、0.5mg程度とした。

以上の条件を用い、以下の実験を行った。

3.2.2 分解生成物の同定

まず、生分解性ポリマーの原料として用いられる熱分解の生成物を検討した。

Fig. 3は、トウモロコシでん粉及びジャガイモでん粉のパイログラムを示したものである。これらのクロマトグラムは良く似ておりでん粉の種類による差は無いものと考えられる。同様の分析条件（キューリーポイント590℃、5秒間、カラムNB-1、0.25mmφ、30m、カラムオープン温度40℃3分程度保持～280℃、5℃/min）での熱分解GC-MSのデータとの比較により、最も大きなピークは、リボグルコサンと推定された。

Fig. 4に、NOVON2020のクロマトグラムを示す。でん粉からの分解生成物のピークの他に、酢酸、2-ブタノール若しくはα、3-ジヒドロフラン、シクロヘキサノン、ベンズアル

デヒド、アセトフェノンなどの存在が推定された。

Fig. 5 に NOVON3001 のクロマトグラムを示す。このパイログラムは、でん粉の熱分解生成物によく類似しているが、わずかにピルビン酸メチルエステルのピークが確認される。

Fig. 6 に Mater-Bi AF05H 及び Mater-Bi AI05H のクロマトグラムを示す。でん粉によるものの他に、2, 3-エポキシ-1-プロパノールと考えられるピークが確認されたが Mater-Bi 相互の差は明確でなかった。

3.3 酸分解物及び酵素分解物の水系 GPC による分画成分の定性

Fig. 7 及び Fig. 8 に、酸分解物及び酵素分解物の水系 GPC によるクロマトグラムを示す。酸分解物のクロマトグラムは立ち上がり徐徐に上がっている。トウモロコシでん粉のクロマトグラムの低分子量領域の分画物の IRS (Fig. 9) は糖質の吸収を示す。また、Mater-Bi シリーズのクロマトグラムは低分子量領域に小さなピークを有する。このピーク成分の IRS (Fig. 10: Mater-Bi AI05H のもの) も、糖質の吸収を示す。また、酵素分解物のクロマトグラムは高分子領域にピークを持つものがある。トウモロコシでん粉のものの IRS (Fig. 11) は、緩衝液などで使用した酢酸ナトリウム及び糖質の吸収を示

す。NOVON2020 の高分子領域の大きなピークの IRS (Fig. 12) は、糖質の吸収を示す。これはでん粉が誘導化され酵素が作用できなくなっていることと推定されるが、糖質の誘導体の種類については確認できなかった。更に検討が必要と考えられる。

4 要 約

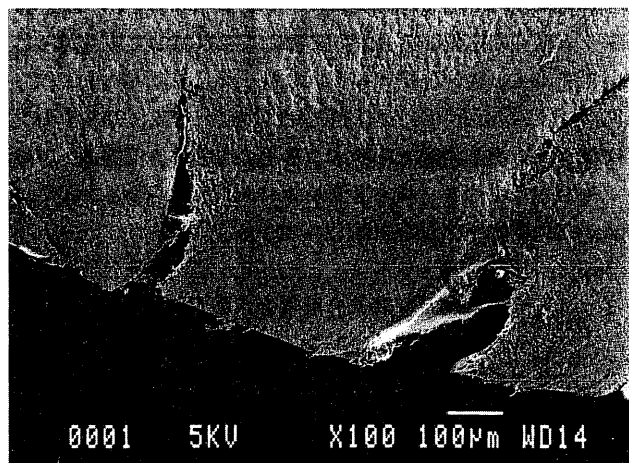
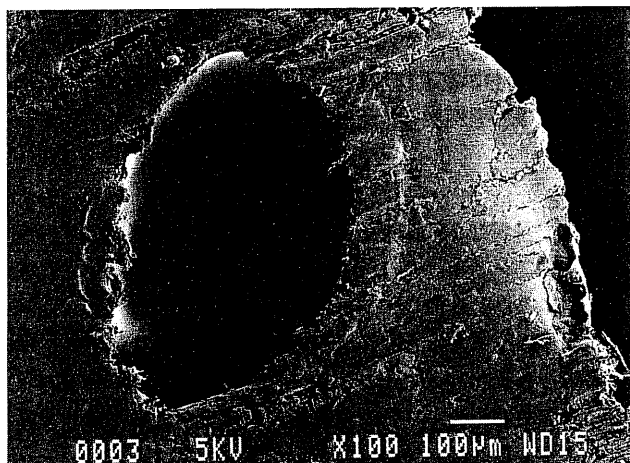
生分解性プラスチック (NOVON 及び Mater-Bi) を分析することにより以下の様な知見が得られた。

- (1) 土中に放置することにより、顕微鏡観察でひび割れ、細菌と考えられるものの付着など生分解が進む様子が観察された。
- (2) 熱分解 GC により各生分解性プラスチックの特徴的なクロマトグラムのパターンが得られた。
- (3) 酸分解物及び酵素分解物を水系 GPC により成分を分画し、赤外吸収スペクトルを測定したが、糖質以外の明確な吸収は、認められなかった。

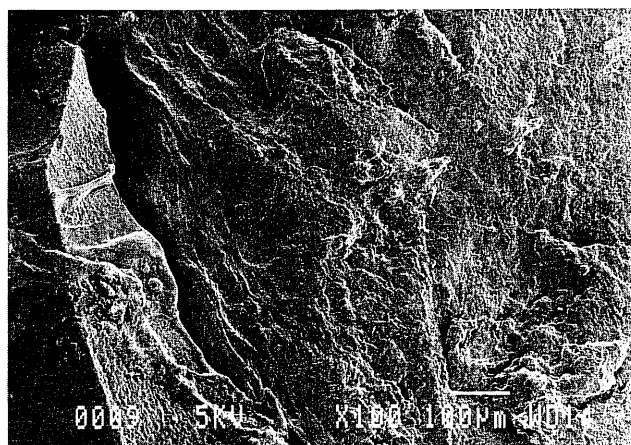
最後に、本研究を行うにあたり、種々ご教示頂いた通産省物質工学技術研究所生態化学研究室長常磐 豊博士並びに熱分解生成物の GC-MS データを測定して頂いた、日本分析工業(株)大栗直毅博士及び同社の関係諸氏に深く感謝する。

文 献

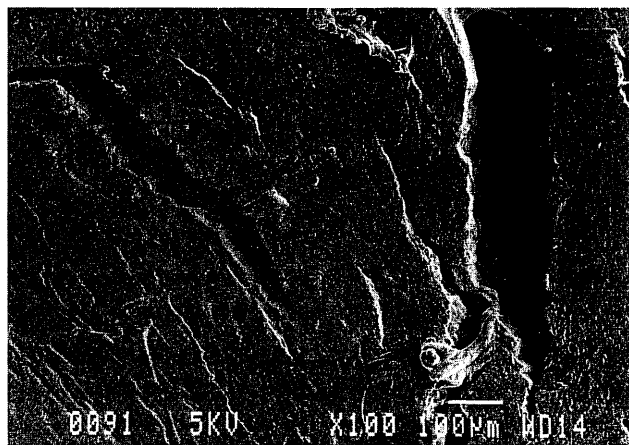
- 1) 常磐 豊:「生分解性プラスチックの開発と今後の展望」, 微生物工業技術研究報告第74号, p.23 (1992)
常磐 豊:「生分解性プラスチックの開発の現状と課題」, 産業公害, 28, 225 (1992)
- 2) 大栗直毅: 学位論文「キューリポイント加熱を利用した熱分解装置の開発と高分子分析への応用に関する研究」
- 3) 二国二郎 監修「澱粉科学ハンドブック」, p198-208, 朝倉書店 (1977)
- 4) 関税中央分析書参考分析法 No.28 「でんぷん誘導体の分析法」
- 5) 関税中央分析書参考分析法 No.11 「カッサバでん粉かすの定量分析法」
笹谷隆, 山崎光廣, 笹川邦雄, 宮崎博: 本紙, 28, 17 (1988)



10 days

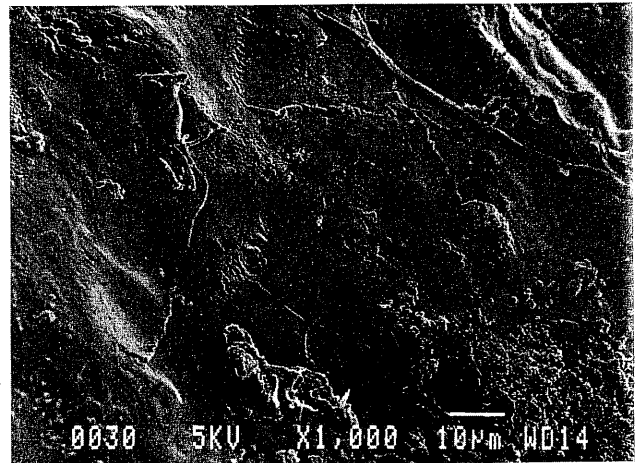
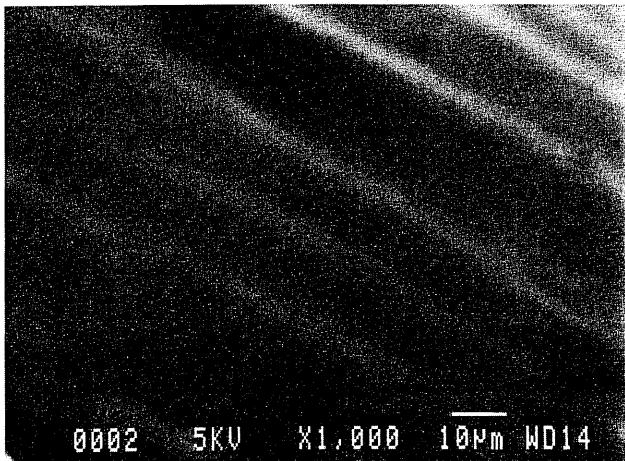


14 days

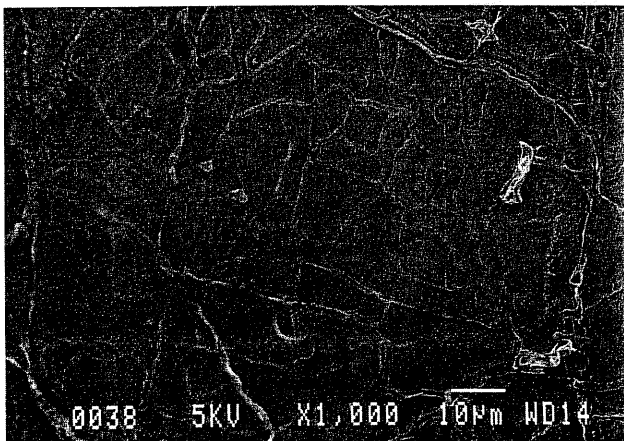


21 days

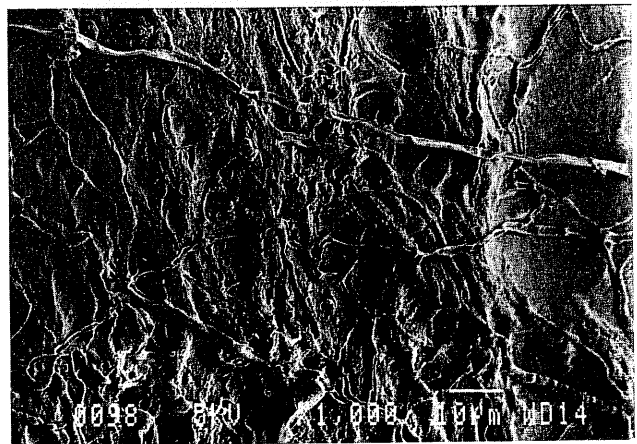
Photo 1 The sectional view of NOVON2020 (in green—house)



10 days

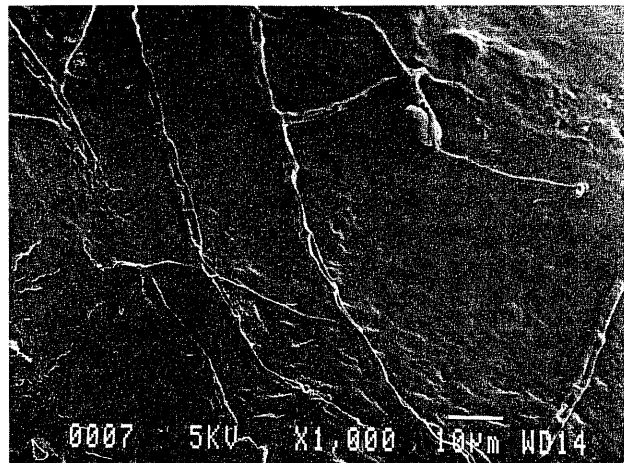
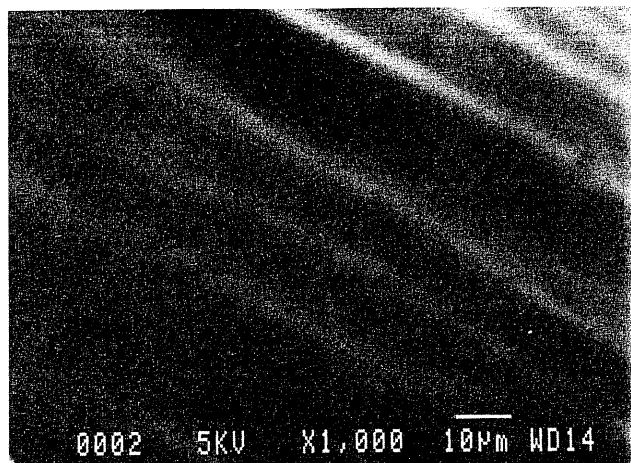


14 days

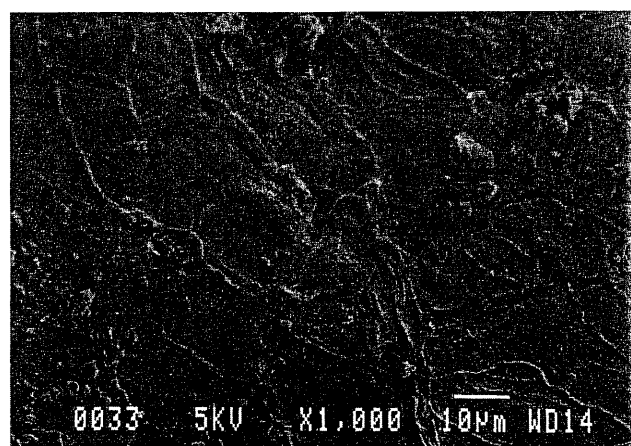


21 days

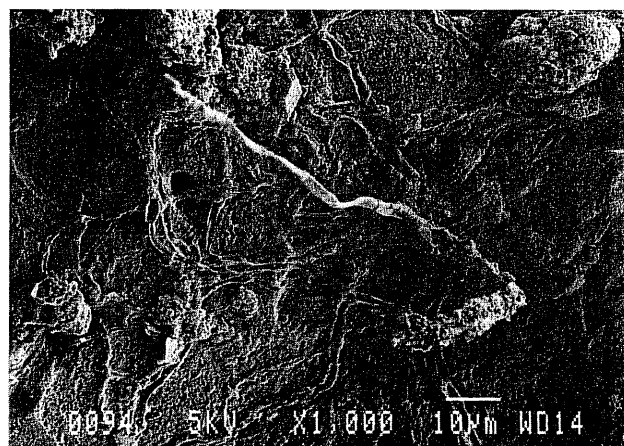
Photo 2 The front surface of NOVON3001 (in green—house)



10 days

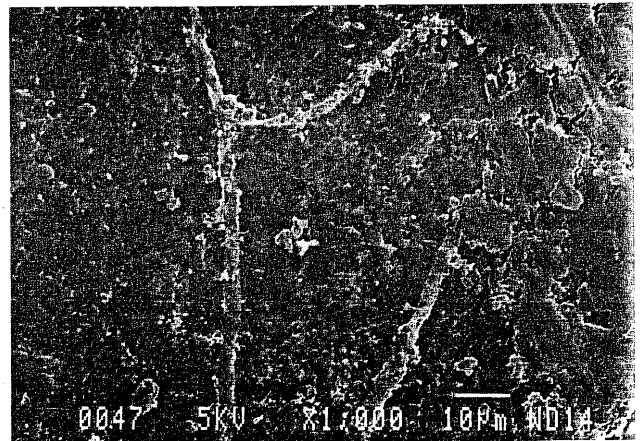
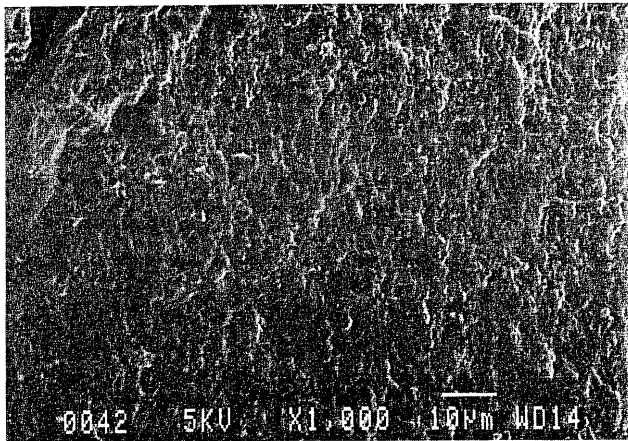


14 days

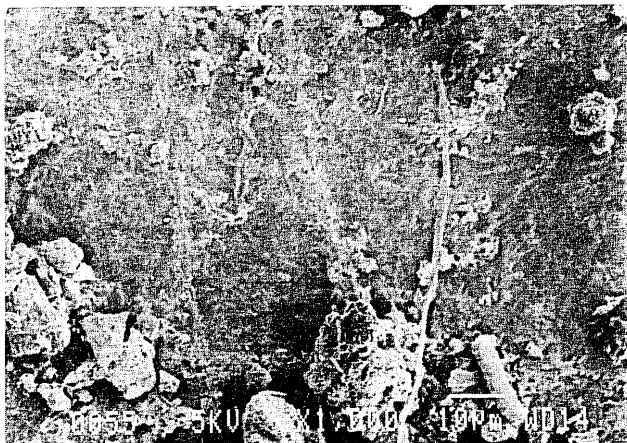


21 days

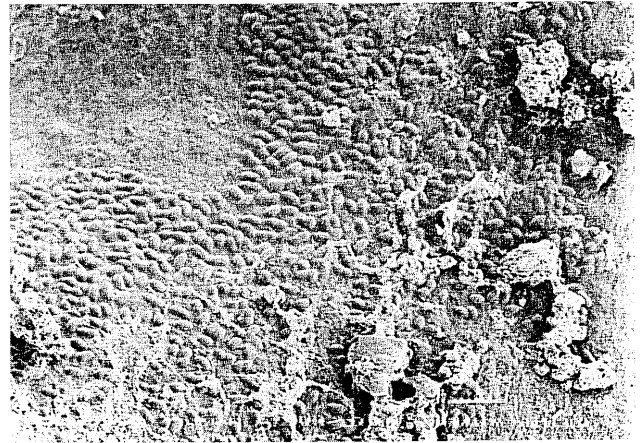
Photo 3 The front surface of NOVON3001 (out of doors)



10 days

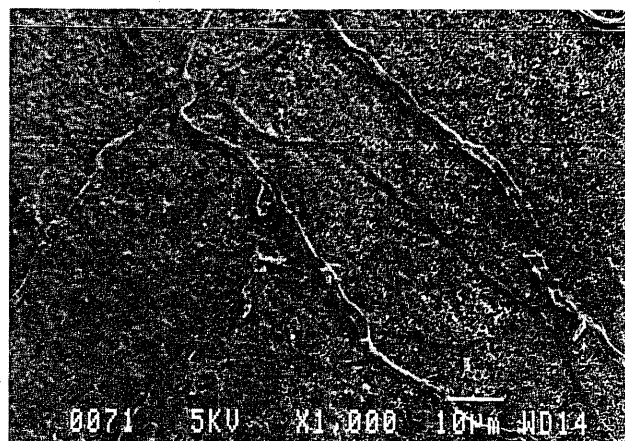
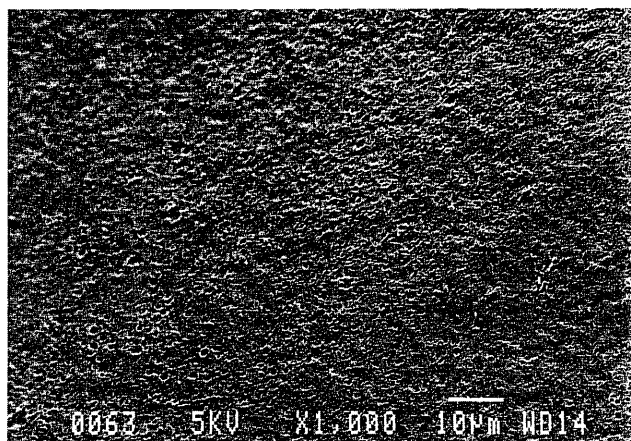


14 days

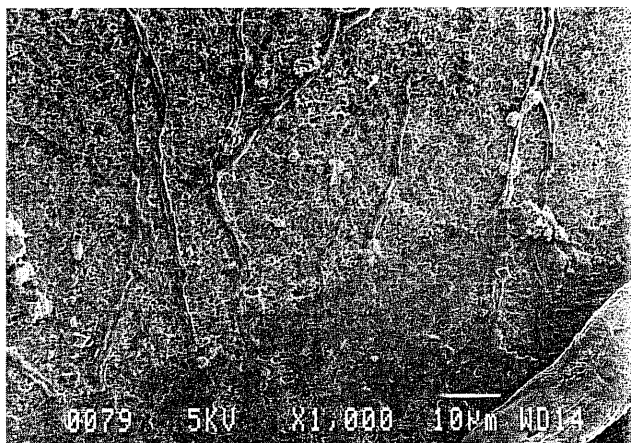


21 days

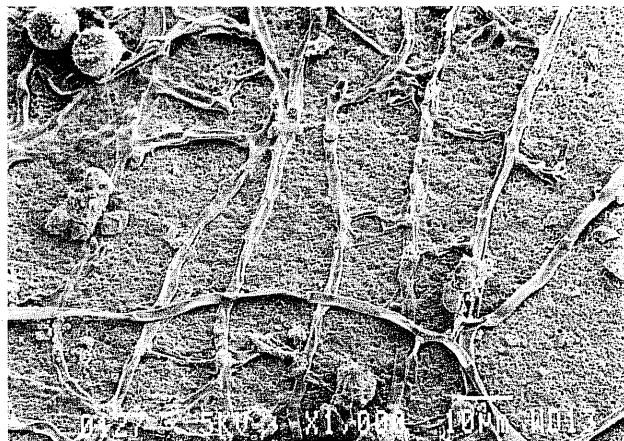
Photo 4 The front surface of Mater—Bi AF05H (out of doors)



10 days



14 days



21 days

Photo 5 The front surface of Mater-Bi AI05H (in green-house)

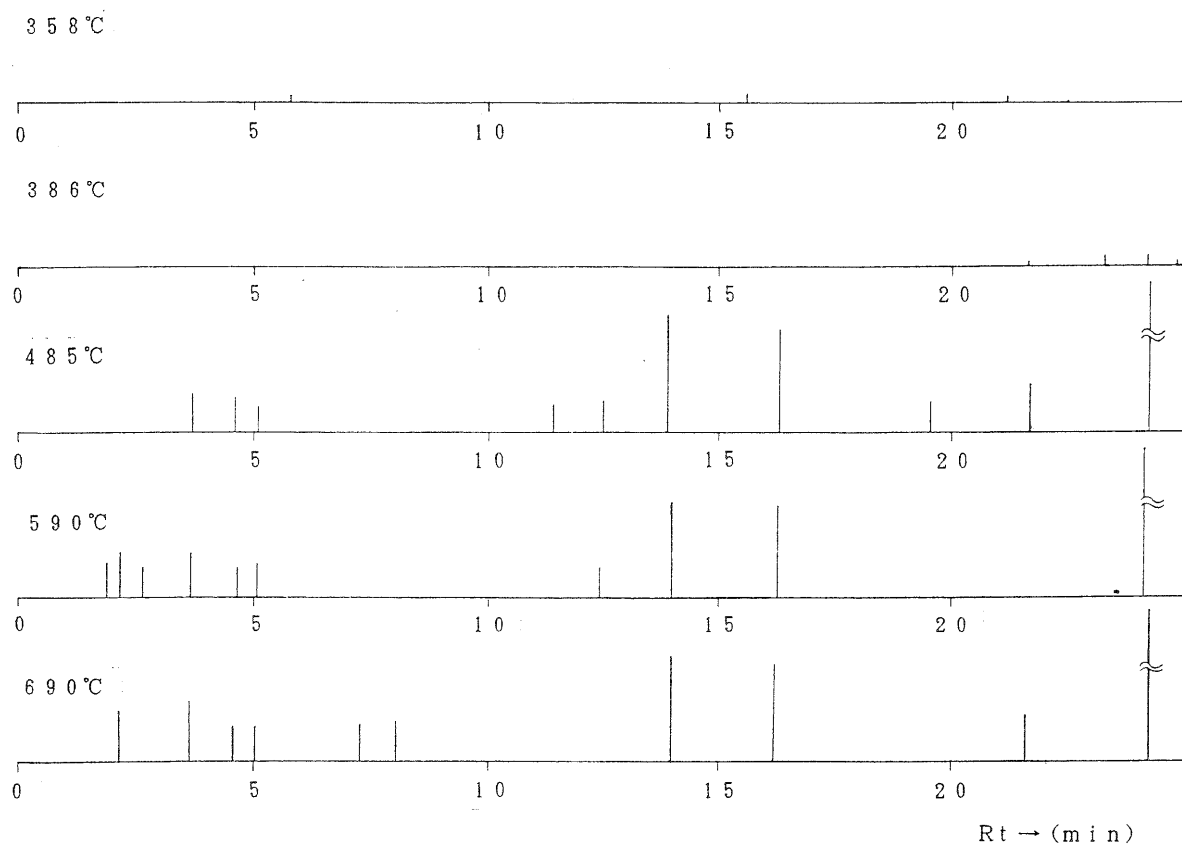


Fig.1 Relationship between pyrolyzate area and pyrolysis temperature of NOVON3001

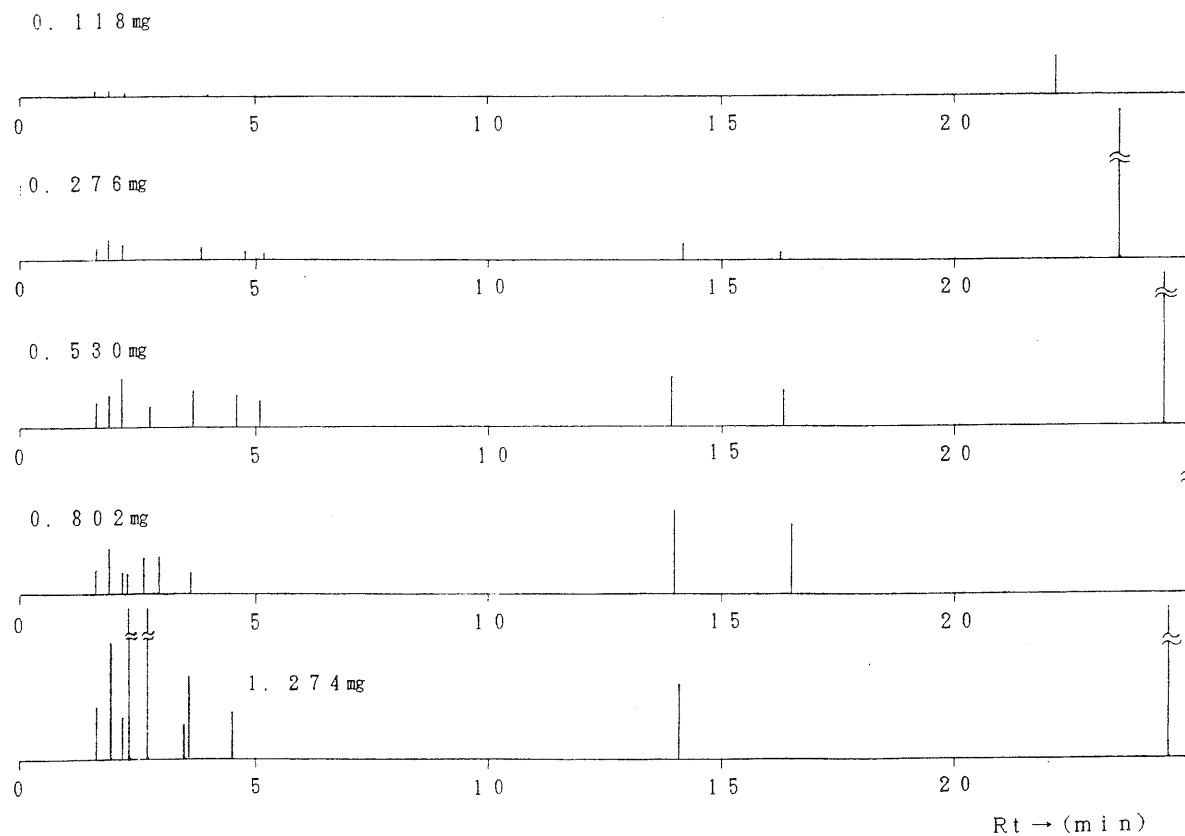


Fig.2 Relationship between pyrolyzate area and samples weight of NOVON3001

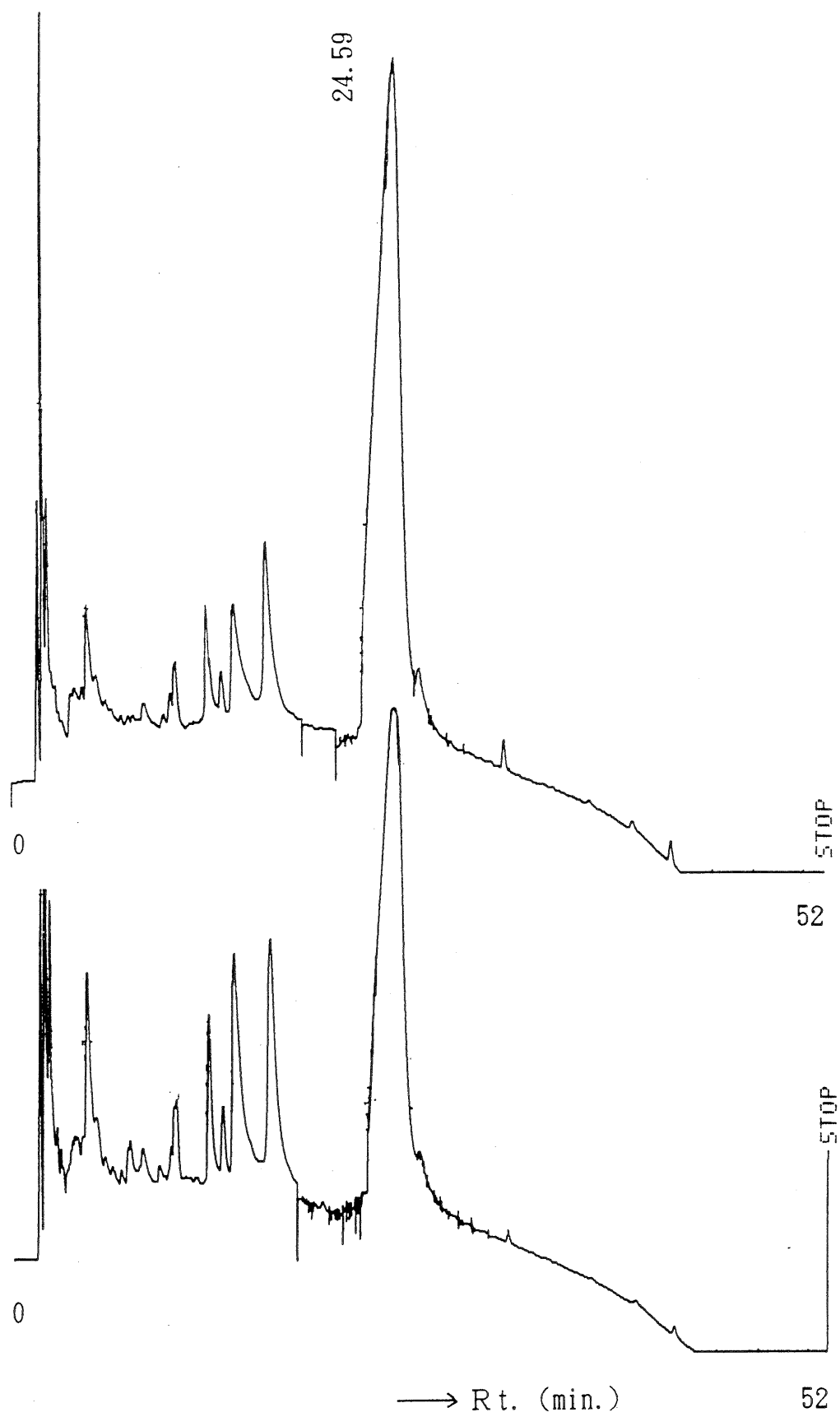


Fig.3 Chromatograms of hydrolyzate of corn starch and potato starch

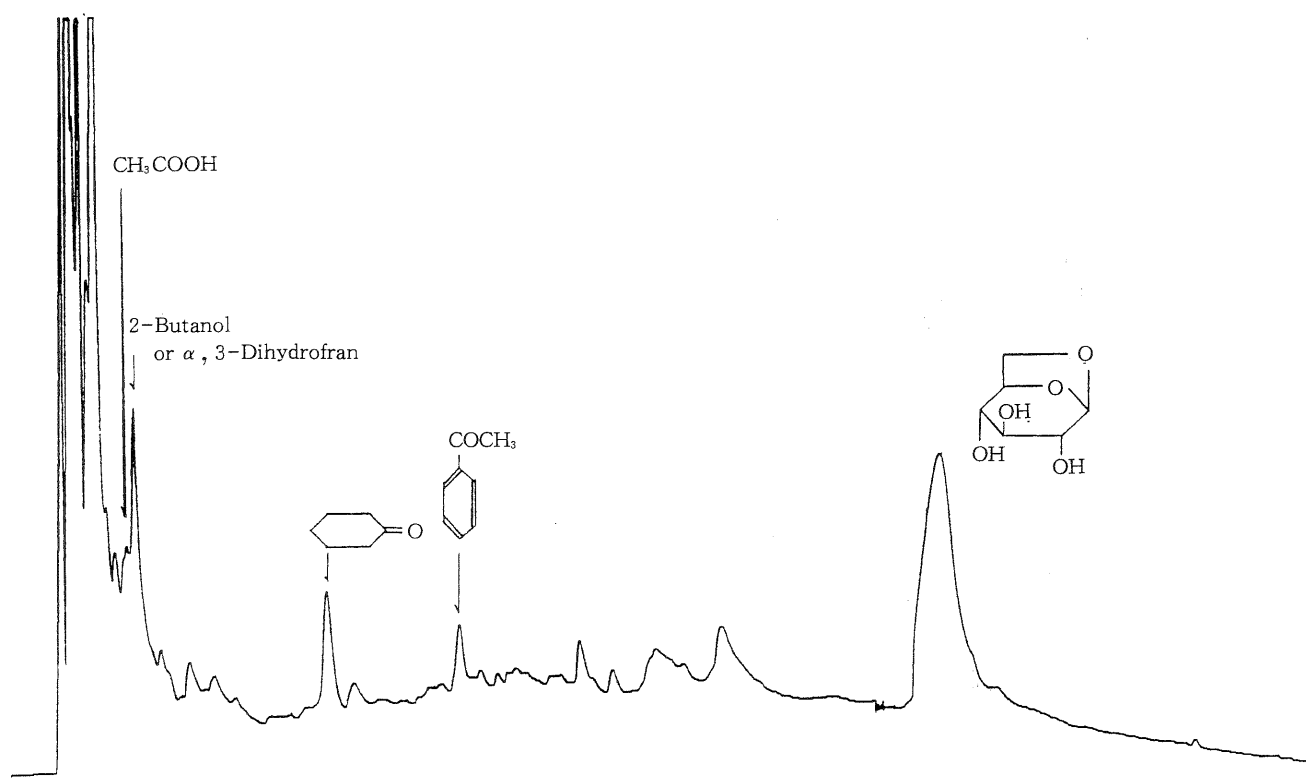


Fig.4 Gas chromatogram of pyrolysis from NOVON2020

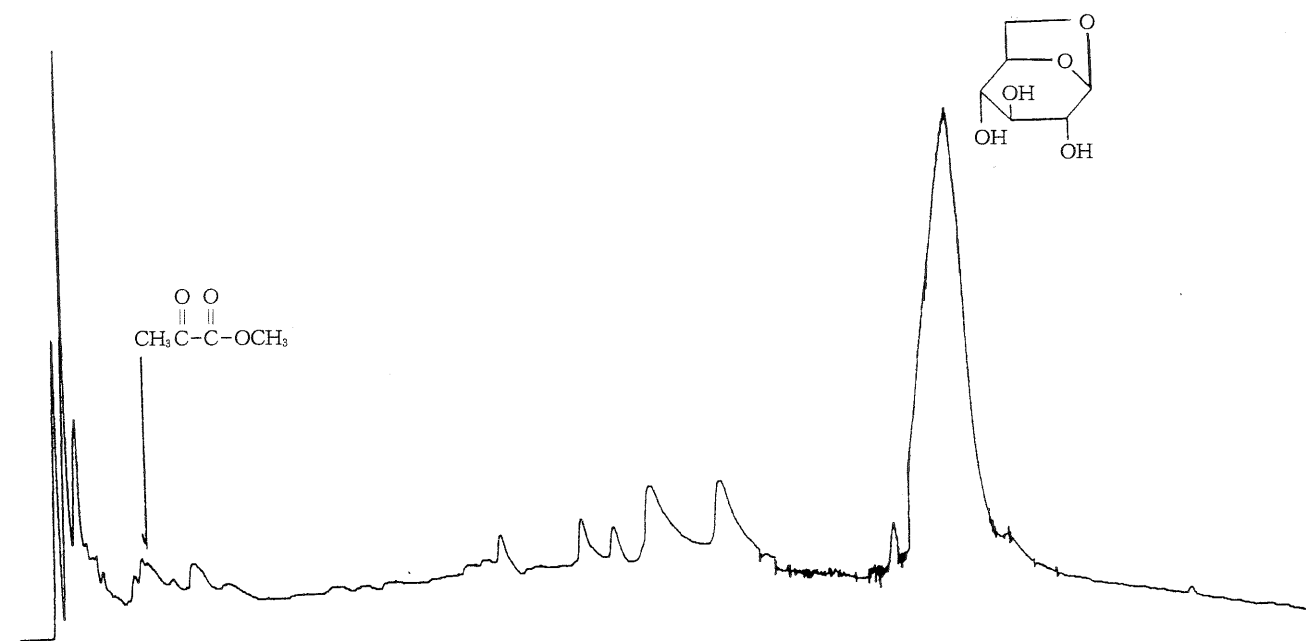


Fig.5 Gas chromatogram of pyrolysis from NOVON3001

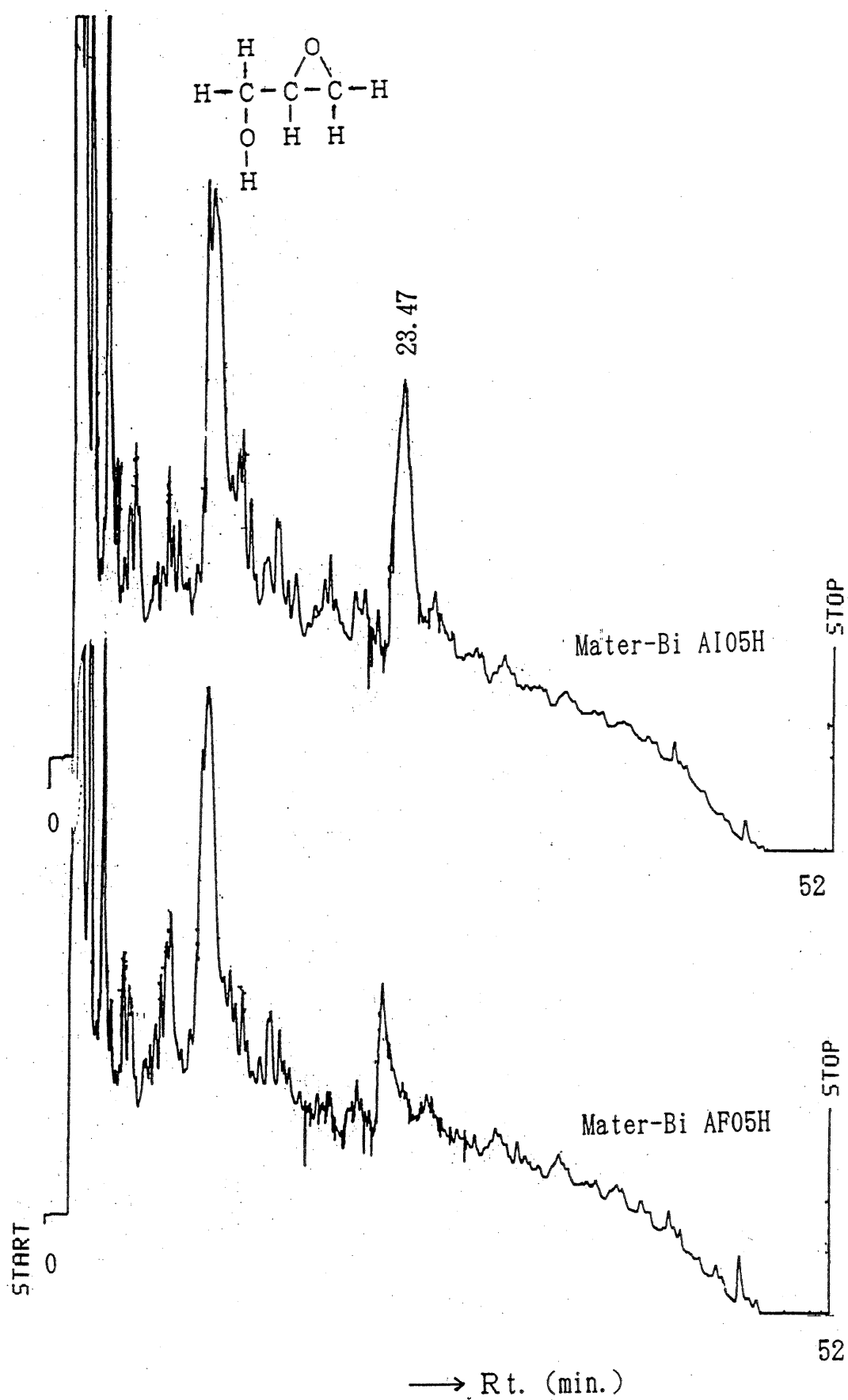


Fig.6 Chromatogram of hydrolyzate of Mater-Bi AI05H and Mater-Bi AF05H

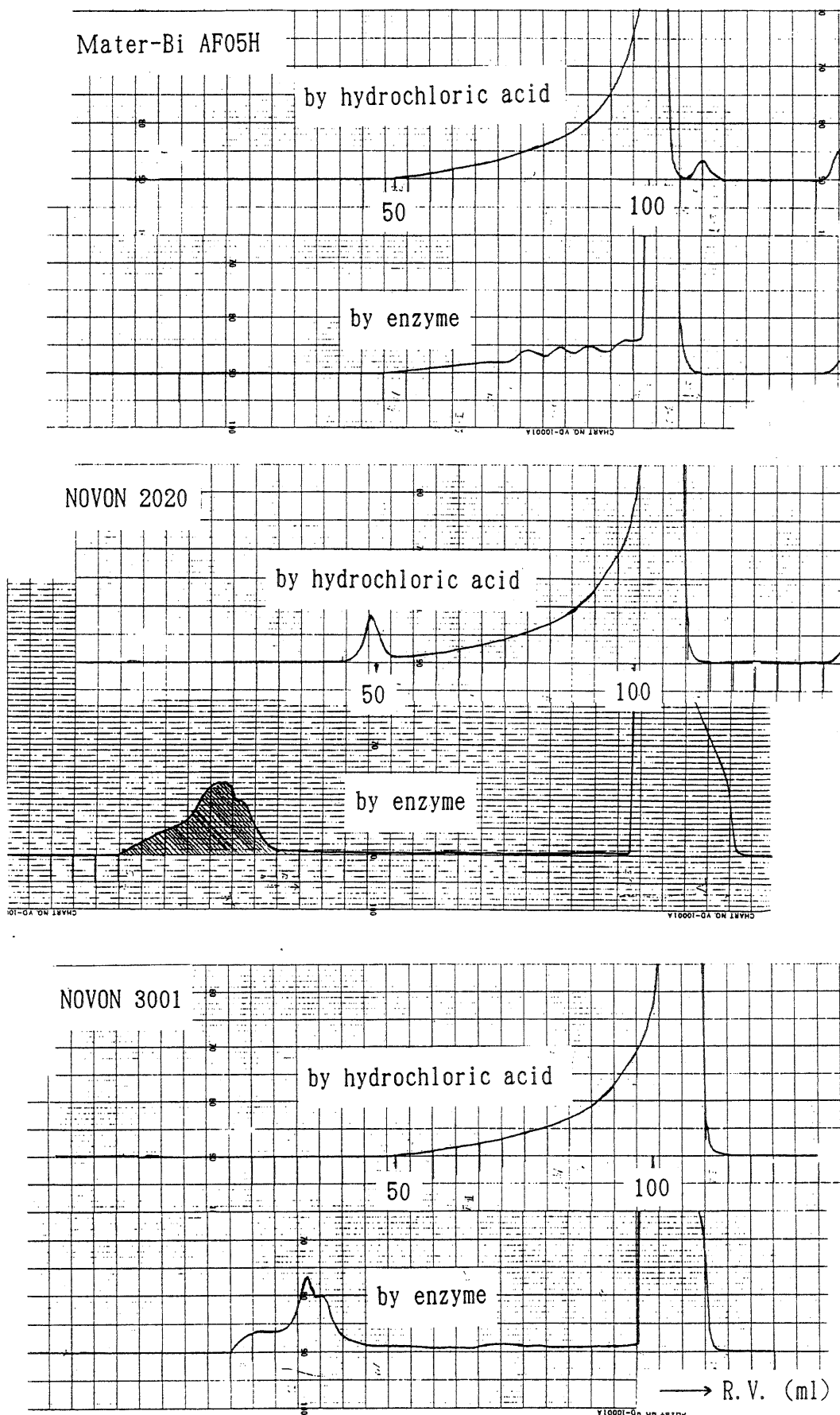


Fig.8 Chromatogram of hydrolysis products

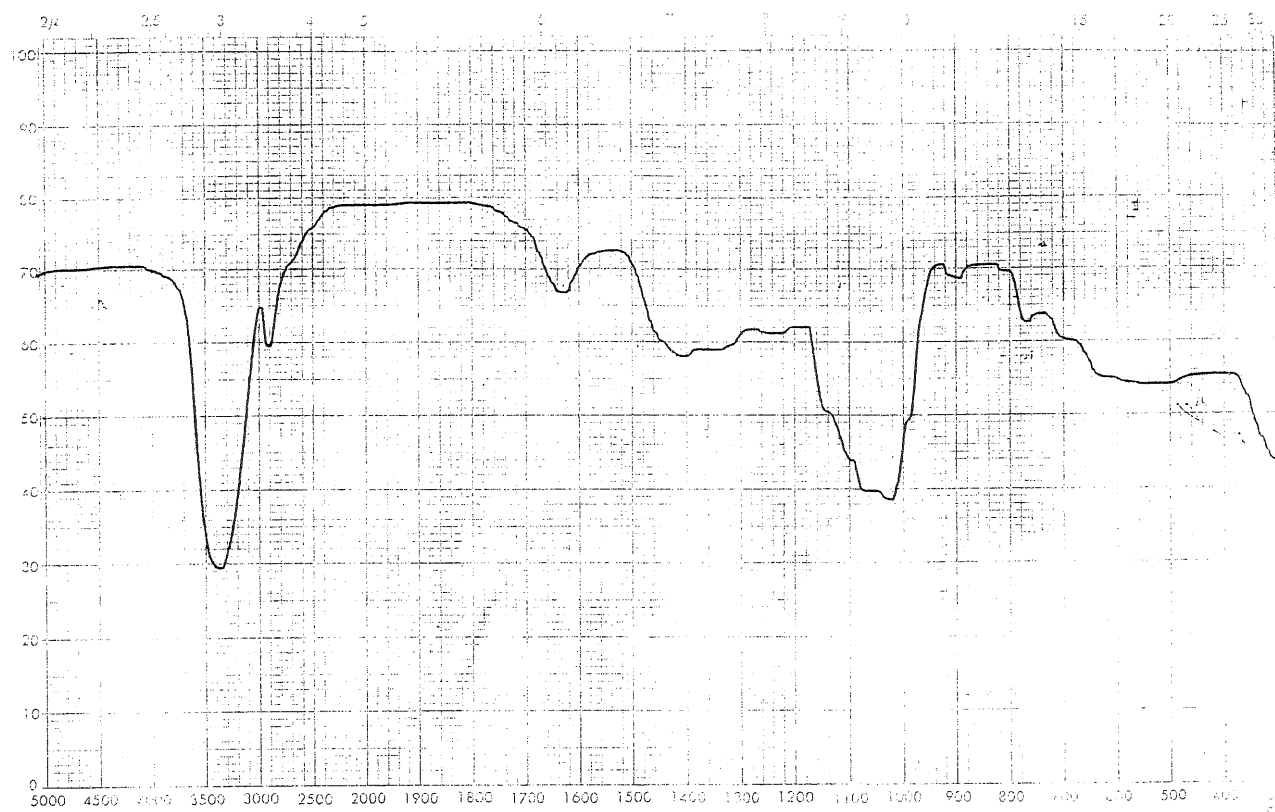


Fig.9 IR spectra of separation (corn starch)

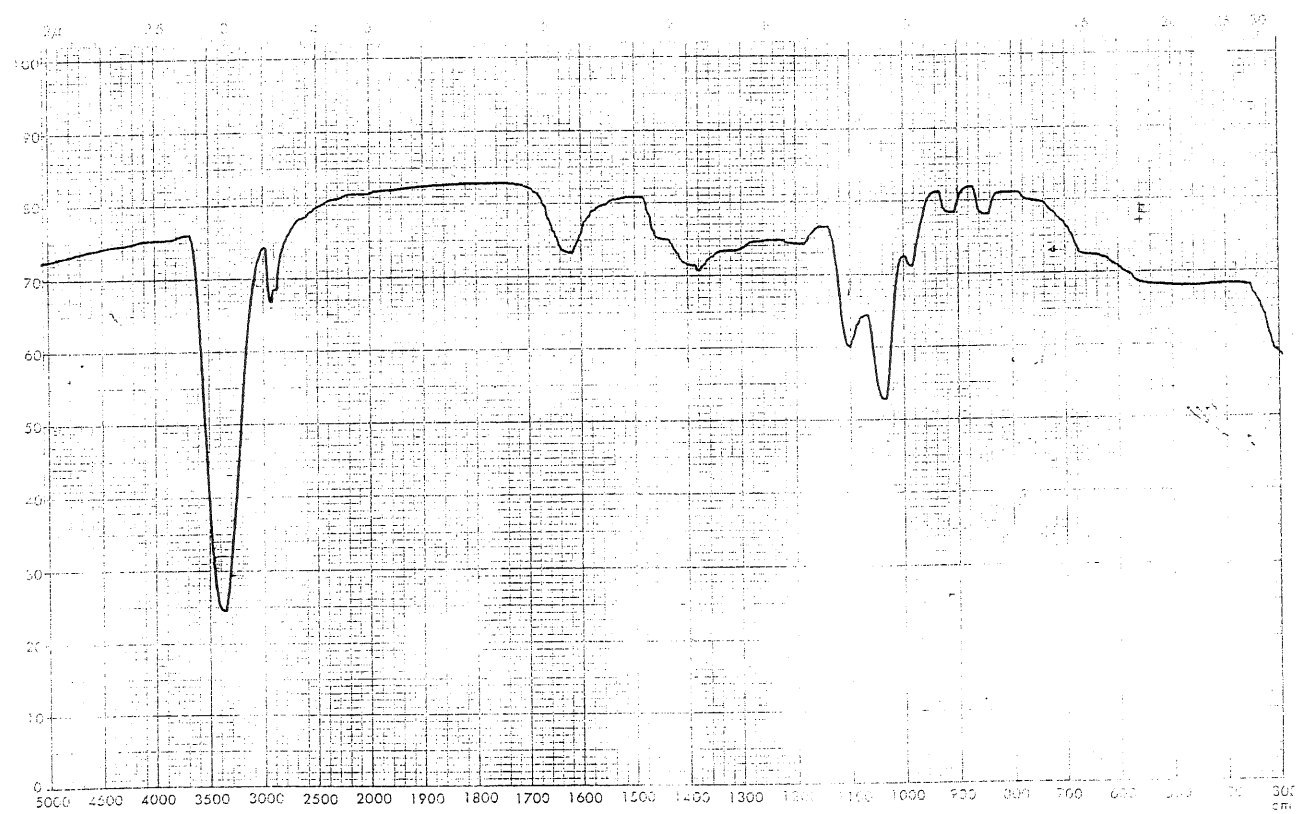


Fig.10 IR spectra of separation (mater Bi AIO 5H)

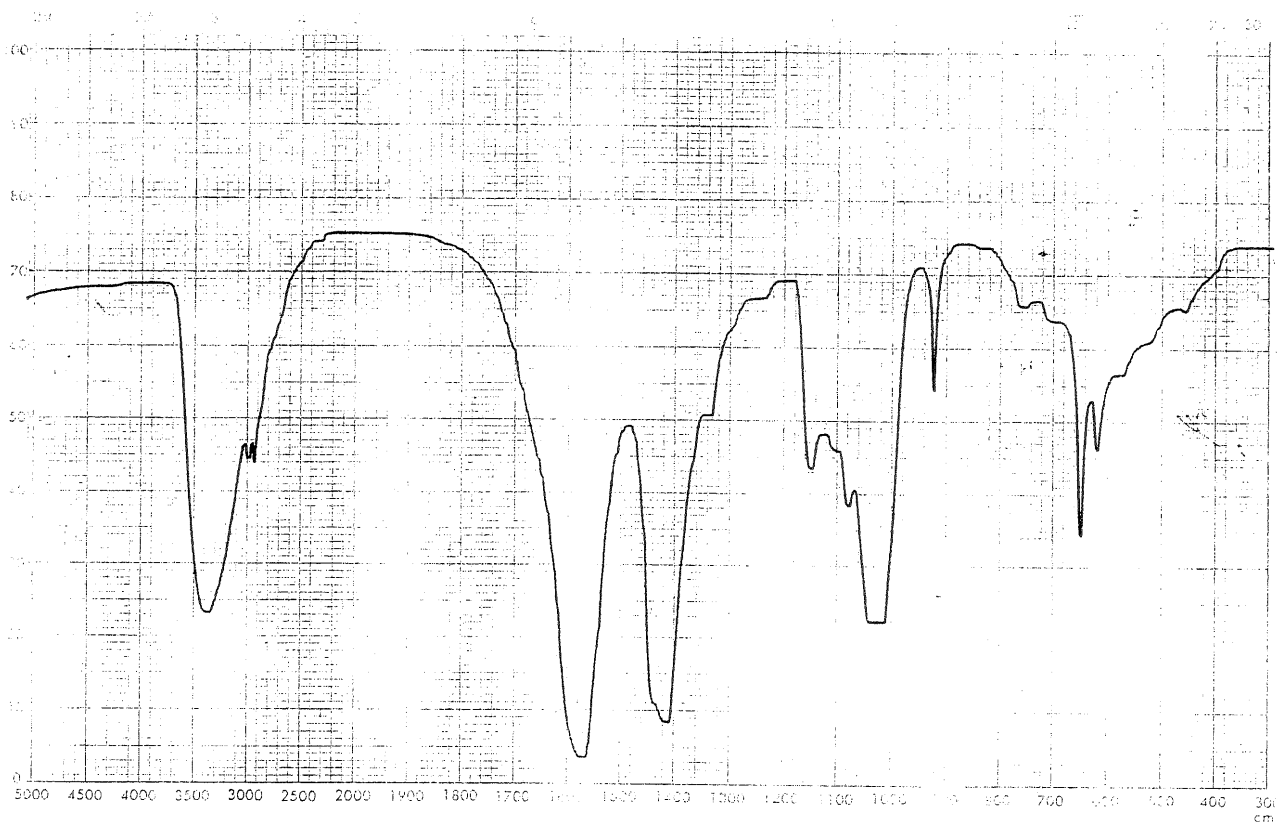


Fig.11 IR spectra of separation (コーンスターチ酵素分解物)

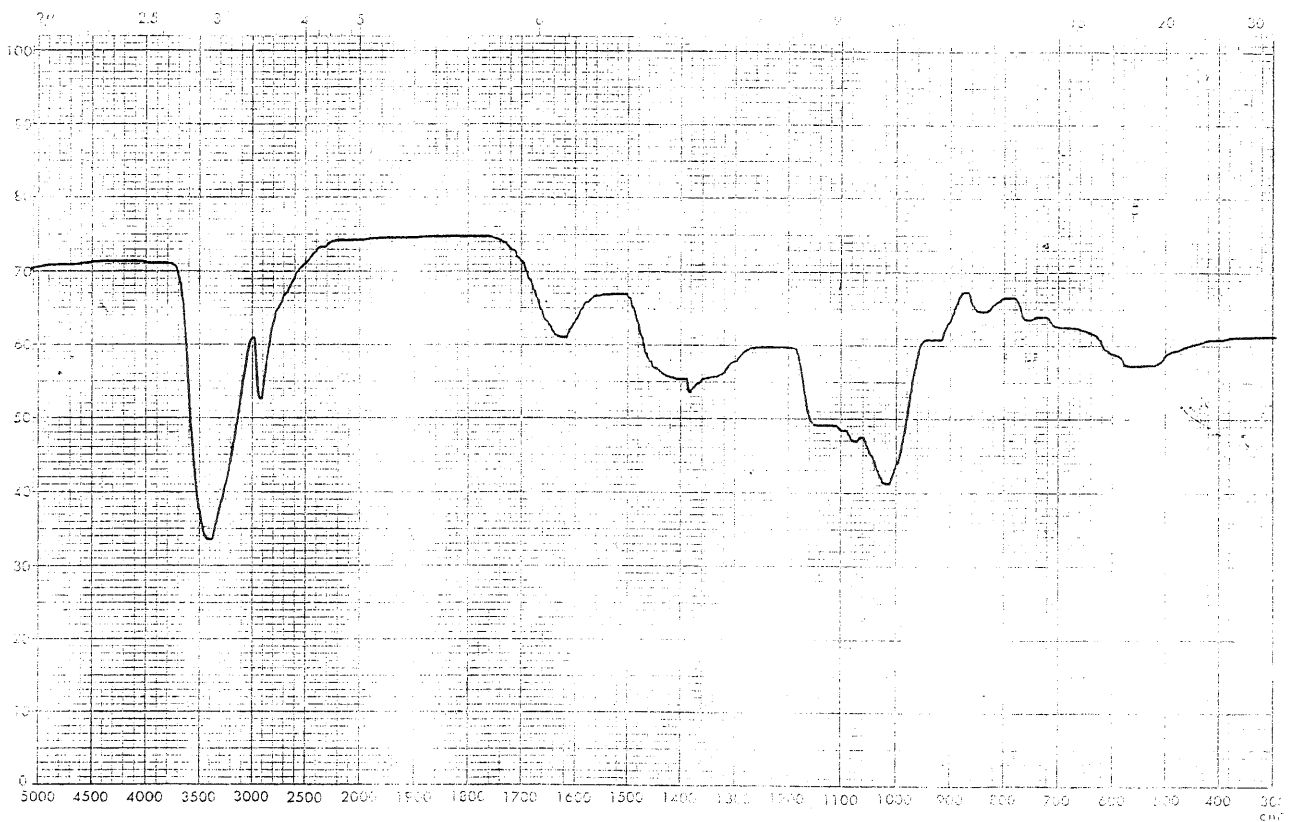


Fig.12 IR spectra of separation (NOVON2020酵素分解物)