

解 説

AMS を用いた炭素 14 測定による バイオマスプラスチックの バイオマス由来度の評価

船橋 正弘, 国岡 正雄
産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門

(受取日: 2012 年 9 月 3 日, 受理日: 2012 年 10 月 5 日)

Evaluation of Biobased Content of Biobased Polymer by Measuring Carbon-14 Using Accelerator Mass Spectrometry

Masahiro Funabashi and Masao Kunioka
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

(Received Sep. 3, 2012; Accepted Oct. 5, 2012)

Evaluation of biobased content of biobased polymers and their composites by measuring carbon-14 using accelerator mass spectrometry (AMS) was described. Biobased carbon content can be evaluated by measuring carbon-14 content using AMS, since biomass includes carbon-14 atoms in atoms of its constitution and fossil include no carbon-14 atoms in it. Sample preparation and pretreatment for AMS were explained in detail. Results of biobased content of plants, polymers and polymer composites by AMS were shown. Reproducibility and accuracy of AMS measurement were investigated. Evaluation method for biobased polymer content of polymer products can be also obtained using results by AMS. Examples of these evaluation results were shown. The international standards concerning this method were also described.

Keywords: biobased polymer, biobased content, biobased carbon content, accelerator mass spectrometry (AMS), carbon-14.



船橋 正弘
Masahiro Funabashi
E-mail: m.funabashi@aist.go.jp



国岡 正雄
Masao Kunioka
E-mail: m.kunioka@aist.go.jp

1. はじめに

プラスチック材料は軽量、易成形性、耐薬品性、耐候性等の特長により、広く用いられている。しかしながら、その性質のために、使用後の処理の問題も有している。通常は焼却処理を行うことになるが、プラスチックの主原料は石油であり、焼却処理では二酸化炭素の発生量の増加を伴うことになる。この問題の一つの解決策として、通常は微生物が分解できないプラスチックに生分解性を付与することが1980年頃から試みられてきた。生分解性を付与されたプラスチックとしてはポリ乳酸(PLA)、ポリカプロラクトン(PCL)、ポリブチレンサクシネート(PBS)などが開発されてきたが、これらのプラスチック材料は石油由来での汎用プラスチックであるポリエチレンやポリプロピレンと比較して、製造コストが高いこと、機械的性質・熱安定性に劣ることなどの欠点を有しており、なかなか汎用プラスチックの代替としての使用は進んでいるとはいえない。

これに変わってプラスチックの環境負荷を軽減するために新たな研究対象としてバイオマスプラスチックが注目を集めるようになった。バイオマスプラスチックとは原料の全てあるいは一部がバイオマスであるプラスチックのことである。例えば、原料の全てがバイオマスであるバイオマスプラスチックを焼却したとすると、植物の固定した二酸化炭素を焼却で二酸化炭素に戻すことになり、石油原料のプラスチックに比べて、二酸化炭素の発生量を減量することができる。植物由来成分を有するプラスチックの開発も広く行われているが、最近では、バイオマスを原料として石油由来の汎用プラスチックと同様のプラスチックを製造することに研究開発がシフトしてきている。この最大の利点は、石油由来プラスチックに用いていた、既存の製造施設がそのまま利用できることになり、製造のための新たな設備投資が必要ないことである。バイオマスプラスチックと石油由来プラスチックの物性が異なる場合では、その物性を測定することでこれらを区別できるが、同じ化学構造を有するプラスチックでは、その性質が全く同じであり、区別することができない。さらに、成分も同じであるため成分分析によっても区別することができない。今後はこれらのプラスチックの原料が石油からバイオマスにシフトすることが考えられるが、バイオマスよりも石油原料の方が安価であれば、この原料置換はなかなか進まないと考えられる。この置換を進めるために課税あるいは補助金等を付与することも考えられるが、明確に区別する方法がないと、石油由来プラスチックをバイオマス由来とごまかすことも考えられる。このためバイオマス由来を確認する方法が重要となる。

考古学等の歴史的な物品の年代測定に同位体元素の炭素14を用いる方法がある。大気中の二酸化炭素には、一定の割合で炭素14が含まれており、植物が二酸化炭素を固定化した場合でもこの割合が保たれる。炭素14は半減期が5,730年の放射性同位体元素であり、一定の割合で崩壊して減少していく。このことを利用して、炭素14の濃度(割合)を測定することで、植物が二酸化炭素を固定化してから経過年数を推定する方法である。石油は地中に100万年以上の長期にわたり貯蔵されてきたと考えられている。このため、石油が生物由来であっても炭素14は全て崩壊して含まれていない。一方、植物中には一定割合の炭素14が含まれている。石油由来かバイオマス由来かは、炭素14が含まれているかどうかで区別することができる。さらに、バイオマス原料と石油原料が混在した場合でも、年代測定の方法を用いて、炭素14濃度測定を行い、現在の植物中の炭素

14の割合と比較すれば、割合を同定することも可能になる。これが炭素14濃度測定によるバイオマス由来度の測定法の原理である。

炭素14濃度測定によるバイオマス由来度の評価については、米国の農商務省(USDA)で進められている。USDAで推進されている理由は、植物由来の製品の政府関係調達を増加させようという政策に関係しているからである。このための測定法の規格としてASTM D6866¹⁾が2006年に制定され、現在は2012年版が最新である。この規格では、プラスチック製品等に限定せずに、固体、液体、気体での試料中に含まれるバイオマス由来炭素の含有率を決定する規定となっている。

欧州連合(EU)では、このASTM D6866を元にした、CEN/TS 16147を制定した。²⁾ 測定法は、ほぼ同じであるが、データの処理法が若干異なっている。

日本では、バイオマスプラスチックの原料メーカーを中心に、日本バイオプラスチック協会(JBPA)という組織が、この件について検討している。JBPAは、元々「生分解性プラスチック研究会」という名称で、生分解プラスチックの試験法について研究し、Fig.1(a)に示す「グリーンプラマーク」というマークを用いて、認証・普及に努めてきた組織である。²⁾ グリーンプラ識別表示制度とは、有害重金属類を基本的に含まず、生分解性と安全性が一定基準以上にあることが確認された材料だけから構成されるプラスチック製品をグリーンプラ製品と認定し、製品にシンボルマークをつけることを許可する制度である。しかしながら、先に述べたように研究開発が生分解性プラスチックからバイオマスプラスチックにシフトするに従って、名称を現在のものに変更し、Fig.1(b)に示す「バイオマスプラ」というマークを用いた認証制度についても推進している。この制度は、一般消費者がバイオマス由来のプラスチック製品を容易に識別できるように、JBPAが定める識別表示基準に適合する製品を「バイオマスプラ」として認証し、定められた認証マークの使用を認可する制度である。JBPAは、現在、バイオマス由来プラスチックすなわちバイオマスプラの普及に努めている組織である。



Fig.1 (a) GreenPla mark, and (b) BiomassPla mark by JBPA. ³⁾

現在、工業製品特にプラスチック製品において、バイオマス由来度を評価する方法がいかに重要であるのかは以上に述べた通りである。本解説では、特にプラスチック製品におけるバイオマス由来度の評価法の原理及び関連する標準規格に関して概説する。

2. 炭素14濃度測定

2.1 大気中の炭素14濃度

年代測定やバイオマス由来度の測定に炭素14測定が利用される理由について説明する。Fig.2に示すように大気中で窒素原子に宇宙線が当たると一定割合で、炭素14が生成される。この割合はほぼ一定で 1×10^{-12} である。すなわち、

大気中では 10^{12} 個に 1 個の割合で炭素 14 原子があることになる。大気中の二酸化炭素でもこの割合は変わらず、これを光合成で固定化した植物の中でも、この割合は変わらない。しかし、炭素 14 は、半減期が 5730 年の放射性同位体元素で有り、5730 年経過するとその個数が半分になる。大気中では、常に宇宙線により炭素 14 が生成し続けているため、その割合はほぼ一定であるが、いったん固定化された植物中やその植物を原料とする製品中では、時間の経過とともに、炭素 14 の個数は半減期に従って減少していく。植物あるいは植物から得られた材料の中の炭素 14 濃度を測定することにより、その材料がいつ二酸化炭素を固定化したかを計算により求めるのが、年代測定の方法である。⁴⁾ 石油は、100 万年以上地中に貯蔵されていたと推定される。このため、もともとは炭素 14 が含まれていたとしても、全てが崩壊して、石油中の炭素 14 濃度は完全に 0 % と考えられる。年代測定では、その測定対象が全て植物あるいは植物由来の試料と考えられ、試料中の炭素 14 濃度の減少から、時間経過を計算していた。これに対して、バイオマス由来及び石油の両者を原料とする材料に対して、炭素 14 濃度測定を行い、バイオマス 100 % の炭素 14 濃度の標準試料と比較して、バイオマス由来及び石油由来の炭素の割合を求めようとしたのが、炭素 14 濃度測定によるバイオマス由来度の評価法である。現在の、大気中でも炭素 14 の炭素 12 に対する割合（炭素 14 濃度）は 10^{-12} のオーダーなので、年代測定やバイオマス由来度の測定には、この精度で測定できる加速器質量分析器 (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) が必要になるのである。Fig.3 に炭素 14 濃度測定を用いた年代測定及びバイオマス由来度の測定の概念図を示す。年代測定では、現代の標準試料の炭素 14 濃度との差が、時間の経過による炭素 14 の崩壊に基づくと考えて、時間経過を計算している。これに対して、バイオマス由来度の測定では、現代の標準試料と試料の炭素 14 濃度の差を石油由来の炭素と見なしている。これが炭素 14 濃度測定を利用した年代測定とバイオマス由来度測定の比較である。

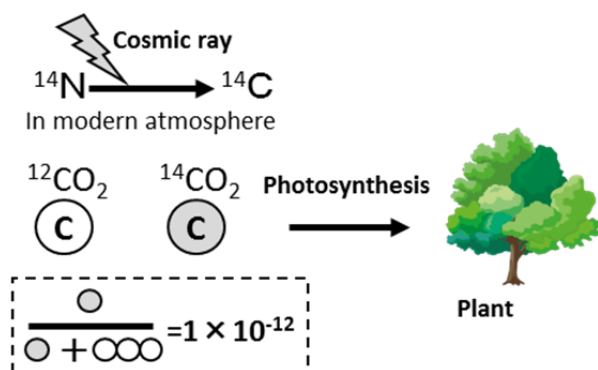


Fig.2 Generation of carbon-14 in modern atmosphere by cosmic ray.

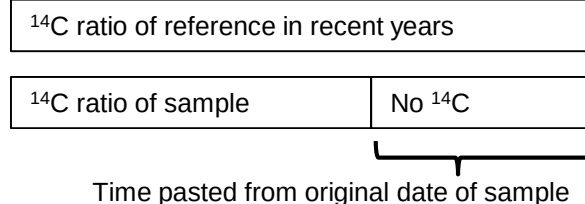
2.2 ASTM D6866 について

ASTM D6866 では、A、B 及び C 法の 3 種類の測定法が規定されている。A 法は、試料を燃焼あるいは酸化により化学的に二酸化炭素に変換し、発生した二酸化炭素をシンチレーションカウンター用の溶媒に吸収させ、炭素 14 数をカウントする。B 法では、試料を化学的に二酸化炭素に変換し、その二酸化炭素をさらにグラフアイトまで完全に還元する。このグラフアイトを、イオン化して炭素 12、13 及び 14 の割合が測定できる加速器にかけ、炭素 14 の割合を正確に計測する。C 法では、試料を化学的に二酸化炭素

に変換し、それをリチウムカーベイトにより、アセチレンに変換する。このアセチレンをベンゼンに転換し、ベンゼンをシンチレーションカウンターにかけ、炭素 14 数をカウントする。この 3 種類の測定法を比較すると、A 法が一番簡便であるが精度が約 15 % 以内と低い。C 法は手順が面倒な上、精度は 3 % 程度である。B 法では、測定に加速器質量分析器 (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) 及び同位体比測定器 (Isotope Ratio Mass Spectrometry, IRMS) を用いる場合で 0.1~0.5 % 程度と規格に記載されている。最新版では、A 法の記載が省かれている。ただし、この精度は炭素 14 濃度の測定精度であり、バイオマス度としては ± 3 % 程度とされている。この規格に従って測定した場合、誤差が ± 5 % 以内のものが受け入れられるとの記載もある。

ASTM D6866 では、1950 年の大気中の炭素 14 濃度の標準物質と試料の炭素 14 濃度測定を行い、その比をもってバイオマス度とすると規定されている。ただし、現在の大気中の炭素 14 濃度は、年々増加しているため補正のためにこの値に係数を掛けると規定されている。規格のできた 2005 年では、係数は 0.93 だったが、その後 2010 年からは 0.95 に修正されている。また、この値が 100 % を超えた場合には 100 % と見なすとの規定もある。ASTM D6866 では、炭素 14 濃度測定から、無機炭素を除くとの規定が有り、試料を塩酸処理することで発生する二酸化炭素を無機炭素由来と見なし、この二酸化炭素の炭素及び炭素 14 を除くように規定されている。

(a) Radiocarbon dating



(b) Biomass carbon ratio measurement

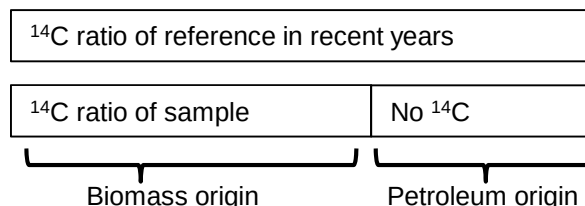


Fig.3 Principles of carbon-14 measurements for (a) radiocarbon dating, and (b) biomass carbon ratio measurement.

2.3 CEN/TS 16137 について

CEN/TS 16137 は内容的には、ASTM D6866 とほぼ同様である。しかしながら、測定される材料によって、標準となるバイオマス炭素含有率を変えたとの規定が加えられている。分からない場合には ASTM と同じ方法で計算するが、原料が明らかな場合には原料ごとに与えられた標準値を元に計算すると規定されている。バイオマスの有効利用が盛んなため、樹木などの利用について考慮したものと思われる。

2.4 最近の炭素 14 濃度について

ASTM D6866 では、炭素 14 濃度測定の結果を 1950 年の大気中の炭素 14 濃度を標準として定量化し、さらに係数を

かけて求めている。この計算法及び補正の必要な大きな理由は、1950年代に行われた大気中の核実験である。大気中の核実験により、大気中の炭素 14 濃度が急激に増加したため補正が必要となった。また、大量の石油の燃焼により炭素 14 を含まない大量の二酸化炭素が生み出され続けている。このことも炭素 14 濃度測定に影響を及ぼしている。すなわち、1950 年代に急激に炭素 14 濃度が増大し、その後は炭素 14 の崩壊よりも早い速度で減少している。欧州でワイン中の炭素 14 濃度測定を行った例がある。⁵⁾ ワインの収穫年とワイン中の炭素 14 濃度の測定値を 1950 年の炭素 14 濃度の値からの増分 $\Delta 14C$ との関係を図 4 に示す。図中の●が測定値であり、曲線はこれをなめらかに結んだものである。1950 年直後の推定値は、炭素 14 濃度は標準値との差が 2000 ‰ (パーミル) すなわち 200 ‰であり、この値から徐々に減少していることが分かる。ワインは 1 年の間に育ったブドウを原料に作られている。このためワインの炭素 14 濃度は、ワインの製造年の大気中の炭素 14 濃度と考えられる。すなわち図 4 の値が大気中の炭素 14 濃度と見なすことができる。図 4 の値を元に補正係数を求めることができる。求めた補正係数を図 5 に示す。ASTM D6866 の規定にある、2005 年で 0.93、2010 年で 0.95 という値とよく一致している。図 4 及び図 5 を見て分かる通り、変化は徐々に小さくなっているがまだ平衡に達してはいない。あと数年は補正係数を変化させる必要があると思われる。植物由来の材料でも、収穫年によって大気中の炭素 14 濃度が大きく異なるためこれを考慮する必要がある。さらに、樹木のように複数年にわたって育つものに関しては、材料の採取場所にも注意しなければならないと考えられる。

2.5 加速器質量分析による炭素 14 濃度測定

加速器質量分析器は、非常に大型で高価な装置であり、日本に十数台しかない。我々は株式会社加速器分析研究所というところに炭素 14 濃度測定を依頼している。装置の外観及び概念図を図 6 及び図 7 にそれぞれ示す。⁶⁾ 図 6 の円筒状の部分が加速器であり、2 m ほどの高さがある。図 7 の概念図の左下の四角い部分にグラファイト化した試料をイオン化して、炭素 12、炭素 13、炭素 14 がビームとして打ち出される。上の横長の四角の部分で加速器で、ここでイオンは加速される。右端の磁石で各炭素ビームが曲げられる。この時、炭素 12、炭素 13、炭素 14 のイオンの受ける力は同じであるが、質量が異なるため行き先が分けられる。これをそれぞれの検出部で検出して炭素 12、炭素 13、炭素 14 の濃度を求める装置である。

加速器質量分析器ではグラファイトを試料とする。このため、元の試料を処理してグラファイト化しなければならない。⁵⁾ グラファイト化のことを前処理と呼んでいるが、この前処理も含めて加速器分析研究所に依頼している。固体試料の場合の前処理の概要を図 8 に示す。⁵⁻⁶⁾ 試料は粉碎器あるいはサンドペーパーを用いて微粉化された後、高温 (通常 980℃) で酸化処理され、二酸化炭素に変換される。通常、測定には約 10 mg の試料が用いられる。もし試料から無機炭素だけを取り出したい場合には、ここでリン酸を用いて処理され、発生した二酸化炭素を回収する。二酸化炭素は 650℃ で鉄粉とともに還元処理され、グラファイトを得る。得られたグラファイトを AMS 測定に用いる。気体状の試料の場合には、酸化処理して二酸化炭素をコールドトラップで回収し、その後は固体の場合と同様の処理を行う。⁶⁾ 液体状の試料の場合には、液体窒素で冷却し、固体化した試料をガラス管に封じて、その後は固体試料の場合と同様の手順でグラファイト化する。⁶⁾ このように固

体、液体、気体のいずれの試料でも加速器質量分析器による炭素 14 濃度測定が可能である。

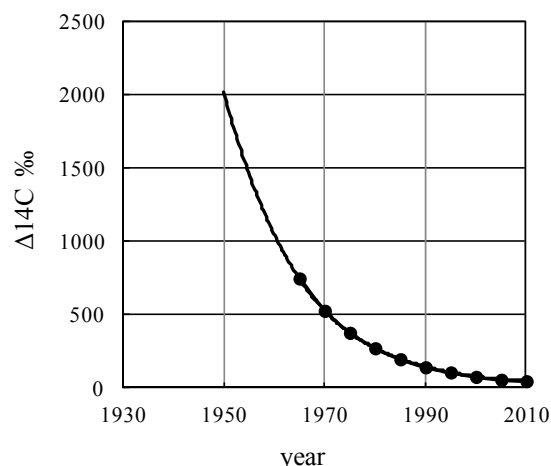


Fig.4 Carbon 14 ratio of wines.⁵⁾

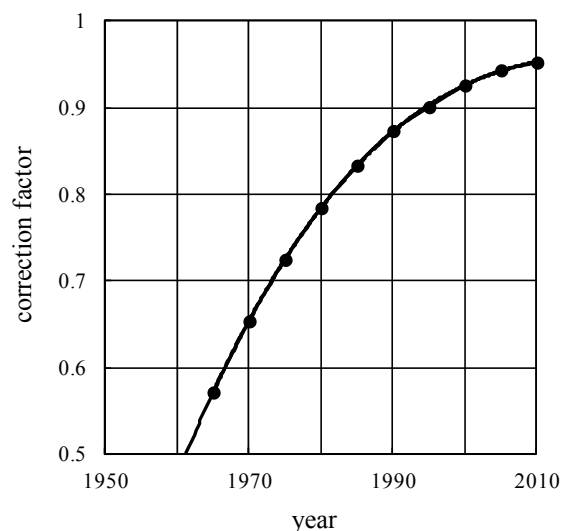


Fig.5 Correction factor of year calculated from carbon 14 ratio of wines.⁵⁾



Fig.6 Photograph of AMS apparatus at the Institute of Accelerator Analysis, Ltd. (IAA), in Japan.⁶⁾

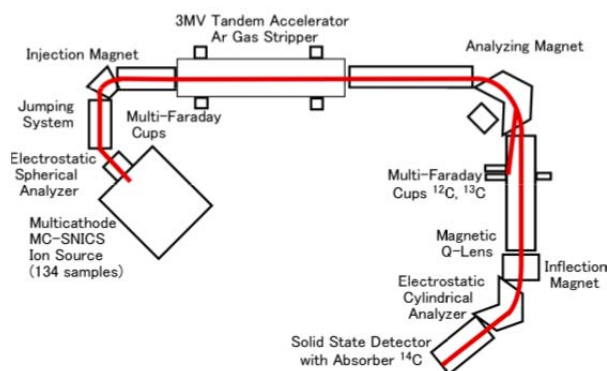


Fig.7 Outline scheme of AMS apparatus at the Institute of Accelerator Analysis, Ltd. (IAA), in Japan. ⁶⁾

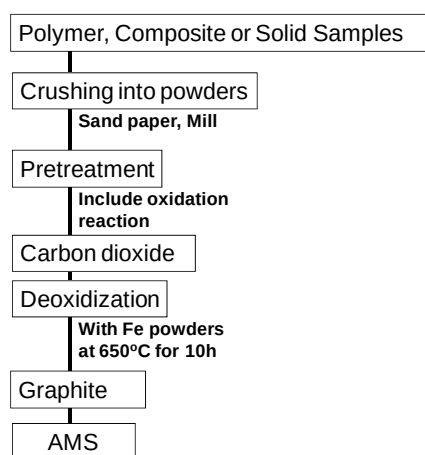


Fig.8 Pretreatment for accelerator mass spectrometry measurement by the Institute of Accelerator Analysis, Ltd. (IAA), in Japan. ⁶⁻⁷⁾

3. 炭素 14 濃度の測定例

3.1 種々の天然物の炭素 14 濃度測定例

Table 1 に穀物の炭素 14 濃度測定の結果を示す。⁶⁾ 表中の $\Delta^{14}\text{C}$ が 1950 年の標準炭素 14 濃度との差を表す。この値から ASTM D6866 の計算法に従って求めた値が表中のバイオマス炭素含有率 (Biobased carbon content) である。この場合、収穫年が 2005 年だったため 0.93 の補正係数を用いてバイオマス炭素含有率を求めた。1~2% の違いがあるが、バイオマス炭素含有率はほぼ 100 % であると言える。大気中の炭素 14 濃度の変化の影響が大きいと考えられる樹木の炭素 14 濃度測定の結果を Table 2 に示す。⁶⁾ 樹齢 80 年ほどで 2005 年に伐採されたスギの木片から、中心及びその近傍、樹皮の近く及びその近傍から採取した試料について炭素 14 濃度測定を行った。表中の値については Table 1 と同様である。中心ではバイオマス炭素含有率は 142 % と高く、その近傍を含めた試料でも 139 % くらいの値を示している。これに対し、樹皮近傍では、ほぼ 100 % を示し、その近傍を含めた試料の場合も同じくほぼ 100 % を示している。年代測定では 1950 年の測定値が 100 % になるように標準物質の測定値を決めている。バイオマス由来度を求めるための炭素 14 濃度測定でもこの手法を援用しているため、樹木では 1950 年に成長した部分が 100 % になると考えられる。炭素 14 の半減期は約 6000 年なので大気中の炭素 14 濃度が一定ならば現在の 2010 年代でもその値はほぼ 100 % になるはずである。さらに、樹木の場合には、その炭素 14

濃度が育成年及び試料の採取場所の影響を受けるため注意が必要である。Table 3 にカニ及びエビから得られたキチンの炭素 14 濃度測定の結果を示す。⁶⁾ 2002 年に日本で捕れたカニ及び 2000 年にタイで獲られたエビから抽出したキチンである。表中の記号等は Table 1 と同様である。この場合も、バイオマス炭素含有率はほぼ 100 % を示している。Table 4 に他の植物の炭素 14 濃度の測定例を示す。⁷⁾ 図中の記号等は Table 1 と同様である。上の二個の試料は原料の異なるデンプン、その次は濾紙繊維、最後の 3 個はパーム椰子の椰子殻、幹及び葉の繊維である。正しい収穫年は不明であるが、いずれのバイオマス炭素含有率はほぼ 100 % を示している。以上、いくつかの天然物のバイオマス炭素含有率の結果を示したが、樹木を除けば、ほぼ 100 % を示している。炭素 14 濃度測定によるバイオマス度は、1~2% の誤差で評価できると考えられる。ただし、樹木やワインの測定例に見られるように、収穫年あるいは育成年については注意が必要である。今後、バイオマス由来度を定量化することが進められる場合には、個々の原料で規格化が必要であると考えられる。

Table 1 Biobased carbon content of several grain cereals. ⁶⁾

	Harvest		$\Delta^{14}\text{C}$	Biobased carbon content (%)
	Year	Place	(‰)	
Corn	2005	USA	58.8	98.47
Potato	2005	Japan	76.7	100.13
Rice	2005	Japan	55.1	98.12
Sugar beet	2005	Japan	78.4	100.29

Table 2 Biobased carbon content of several parts of wood. ⁶⁾

Position	Estimate year	$\Delta^{14}\text{C}$	Biobased carbon content (%)
		(‰)	
Core	1935 ± 10	532.4	142.51
Mix of core	1925-1955	502.4	139.72
Side	1990 ± 10	69.3	99.44
Mix of side	1970-2000	119.7	104.13

Table 3 Biobased carbon content of crab and shrimp. ⁶⁾

Chitin	Harvest		$\Delta^{14}\text{C}$	Biobased carbon content (%)
	Year	Place	(‰)	
Crab	2002	Japan	84.4	100.85
Shrimp	2000	Thailand	90.0	101.37

Table 4 Biobased carbon content of various plants. ⁷⁾

Material	Origin	$\Delta^{14}\text{C}$	Biobased carbon content (%)
		(‰)	
Starch	Potato	64.84	99.03
Starch	Corn	94.64	101.8
Cellulose	Filter paper	104.03	102.67
Wood fiber	Empty fruit bunch from oil palm tree	67.67	99.3
Wood fiber	Trunk of oil palm tree	59.41	98.52
Wood fiber	Frond of oil palm tree	49.38	97.59

Table 5 Biobased carbon content of gases.⁷⁾

Material	Origin	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Biobased carbon content (%)
Ethylene	Petroleum	< -998.68	< 0.12
Methane	Petroleum	< -998.68	< 0.12
Propylene	Petroleum	< -998.68	< 0.12
Biogas	Digestion	24.22	95.25
Biogas	Digestion	18.9	94.76

Table 6 Biobased carbon content of liquids.⁷⁾

Material	Country	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Biobased carbon content (%)
bioglycerol	Philippines	44.7	97.16
bioethanol	Japan	93.9	101.73
bioethanol	Thailand	66	99.14
bioethanol	Thailand	69.2	99.44
bioethanol	China	80.9	100.52
bioethanol	Pakistan	82.6	100.68
bioethanol	Brazil	89.3	101.3
bioethanol	Brazil	95.8	101.91

Table 7 Biobased carbon content of liquids.⁷⁾

Material	Origin	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Biobased carbon content (%)
Polyethylene	petroleum	< -999	< 0.12
Polypropylene	petroleum	< -999	< 0.12
di-L-lactide	biomass	44.04	97.09
di-L-lactide	biomass	82.32	100.65
Poly(lactic acid)	biomass	63.4	98.9
Caprolactone	petroleum	< -999	< 0.12
Polycaprolactone	petroleum	< -999	< 0.12
Poly(butylene succinate)	petroleum	< -999	< 0.12

3.2 種々の化学原料の炭素 14 濃度測定例

Table 5 に気体状の試料の炭素 14 濃度測定例を示す。⁷⁾ 表中の記号等は **Table 1** と同様である。上の 3 個は石油由来のエチレンガス、メチレンガス及びプロピレンガスである。下の 2 個は、嫌気生分解の分解中に得られた発生ガスである。石油由来のガスではバイオマス炭素含有率はほぼ 0 % である。装置及び標準試料との比較で生じる誤差を考慮して 0.12 % 以下と表示しているが、加速器質量分析器で炭素 14 が測定できないことを示している。バイオガスでは 90 % 以上ではあるが 100 % ではない。これは、試験に用いた試料がバイオマス由来でないためその影響が現れたためだと思われる。**Table 6** に液体状の試料の炭素 14 濃度測定例を示す。⁷⁾ 一番上が植物由来のグリセリンで、それ以外は、バイオエタノールである。多少のばらつきはあるがバイオマス炭素含有率はほぼ 100 % を示している。**Table 7** にポリマー及びその原料モノマーの炭素 14 濃度測定例を示す。上の 2 個は石油由来のポリエチレン及びポリプロピレン、その次の 2 個はポリ乳酸の原料のラクチドである。上が試薬そのまま、下は試薬を精製したものであ

る。このラクチドを実験室で合成したものが次のポリ乳酸である。その次がカプロラクトン及びそれから合成したポリカプロラクトンである。一番最後が石油由来のポリブチレンサクシネートである。この内、カプロラクトンだけが液体でその他は固体である。また、ラクチドだけがバイオマス由来である。バイオマス炭素含有率は石油由来のものでは、ほぼ 0 % を示しておりこの評価法で石油由来がはつきり示されている。これを精製することにより、バイオマス炭素含有率は 3 % ほど上昇し、ほぼ 100 % を示している。これを原料としたポリ乳酸ではバイオマス炭素含有率が 100 % に若干足りない。

3.3 繰り返し測定

加速器質量分析による炭素 14 測定の精度を確認するため、同一の試料の繰り返し測定を行った。^{7,8)} 同じ試料の別の部分から採取した試料を前処理して、炭素 14 濃度測定を行った結果を **Table 8** に示す。一番上はバイオエタノールの繰り返し測定の結果である。⁷⁾ 標準偏差が 0.36 % と小さく、この測定法の繰り返し精度が高いことを示している。次はバイオマス由来のポリ乳酸 (PLA) と石油由来のポリブチレンサクシネート (PBS) のブレンドの繰り返し測定の結果である。⁷⁾ この場合でも、標準偏差は 0.84 % と高い繰り返し精度を示している。PLA と PBS は同じ重量を混合したが、組成の違いにより炭素元素ベースでは 46.52 % となる。測定値はこの値よりも若干小さい。三番目はポリプロピレン (PP) にセルロース粒子を充填した試料の繰り返し測定の結果である。⁸⁾ この場合も標準偏差は 0.78 % と十分小さい。PP とセルロースを重量比で 60 % と 40 % 混合したが、組成の違いにより 25.7 % がバイオマス由来炭素 (セルロース由来) である。ここで用いたセルロース粒子は古いためか、バイオマス炭素含有率が 110 % であった。これを考慮すると、測定結果は 25.25 % に修正される。計算値と測定値はよく一致している。最後が PBS に濾紙繊維を充填した試料の繰り返し測定結果である。⁸⁾ 標準偏差は 0.63 % と十分小さい。セルロースは重量比で 25 % 加えたが、炭素ベースでは 12.2 % である。測定値とよく一致している。

3.4 無機炭素を含む試料の測定例

ASTM D6866 や CEN/TS 16137 では、無機炭素はあらかじめ試料から酸処理して除くことが規定されている。また、プラスチック製品では、無機炭素に限らず充填剤と樹脂を分離して炭素 14 濃度測定ができるとより詳しくバイオマス由来度を評価することができる。**Table 8** に示した様に、材料ごとにその炭素含有率が異なるため、重量ベースと炭素ベースでは同じ評価ができないからである。無機炭素とポリマーの混合試料に対して、AMS 測定の前処理により、炭素 14 測定を一緒にあるいは別々に測定することを検討した。⁸⁾ ポリ乳酸 (PLA) に鉱物由来の炭酸カルシウム粒子 (CaCO_3) を充填した試料に対して検討した結果を **Table 9** に示す。⁸⁾ PLA と CaCO_3 を同重量混合している。一番上は通常の前処理による測定結果である。PLA と CaCO_3 の両者に含まれる炭素が同時に酸化されていると考えられる。繰り返し測定を行ったが標準偏差も 0.32 % と十分小さく、計算値の 80.65 % とよく一致している。二番目は、通常 980 °C で酸化処理するところを 500 °C で処理した結果である。測定結果はほぼ 100 % を示しており、無機炭素は酸化されずポリマーである PLA だけが酸化されたと考えられる。一番下はリン酸処理を行って発生した二酸化炭素をグラファイト化した測定結果である。測定結果はほぼ 0 % であり、リン酸 (P_3HO_4) により CaCO_3 だけが分解されたと考えられる。

Table 8 Repeatability of biobased carbon content of various samples.⁷⁾

Material	biomass carbon ratio (%)	
	average	standard deviation
Bioethanol (Brazil)	101.6	0.36
PLA+PBS	43.44	0.84
PP+cellulose	27.97	0.78
PBS+cellulose	12.47	0.63

Table 9 Repeatability of biobased carbon content of PLA with CaCO₃ under different pretreatment.⁸⁾

Pretreatment	biomass carbon ratio (%)	
	average	standard deviation
at 980 °C	81.66	0.32
at 500 °C	101.04	0.46
H ₃ PO ₄	0.29	0.01

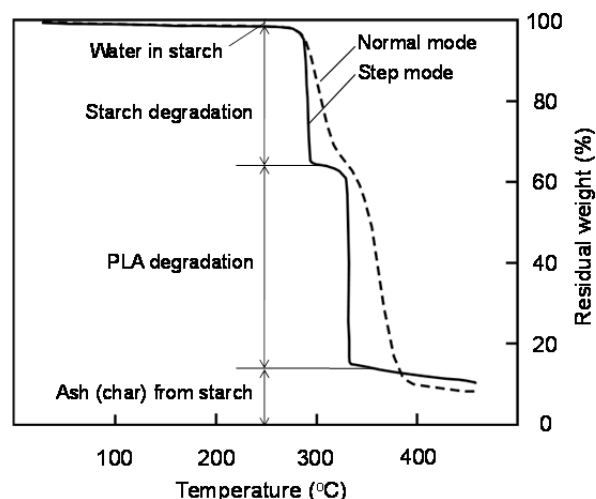
4. バイオマスプラスチック度について

加速器質量分析では、試料中の全炭素元素をグラフアイト化して測定するため、バイオマス炭素含有率を測定値からそのまま求めることができる。中身の分からない試料でも測定可能な上、計算でバイオマス炭素含有率を求めることができる。ASTM D6866 や CEN/TS 16137 ではこの考えに基づいている。しかしながら、3項で示した通り、重量比と異なるため分かりづらいものとなっている。そこで消費者に分かりやすく定義し直したのがバイオマスプラスチック度である。プラスチック製品中のバイオマス由来プラスチックを重量比で表した値である。この例として、すでに示した測定結果等についてバイオマス炭素含有率、バイオマス重量率、バイオマスプラスチック度を **Table 10** に示す。上から 4 個は **Table 8**, **Table 9** の試料、最後は石油由来ポリプロピレンに重量比 50 %の貝殻由来炭酸カルシウム粒子を加えたものである。ASTM D6866 及び CEN/TS 16137 では、無機炭素は除くと規定されているが、ここでは、貝殻由来の炭酸カルシウムをバイオマス由来と見なした。表を見て分かる通り、炭素元素ベースと重量ベースでは数値が異なり分かりづらいものとなっている。特に炭酸カルシウムの様にその炭素含有率がポリマーと大きく異なる場合には、注意が必要である。

Table 10 Biobased carbon content, bio-based content and bio-based polymer content of samples.⁷⁻⁸⁾

Material	Biobased carbon content (%)	Biobased content (wt%)	Biobased polymer content (wt%)
PLA+PBS	43.44	50	50
PP+cellulose	25.25	40	0
PBS+cellulose	12.47	25	0
PLA+CaCO ₃	81.66	50	50
PP+CaCO ₃	8.83	40	0

筆者らは、ポリ乳酸 (PLA) ポリブチレンサクシネート (PBS) にデンプン (starch) を混合した試料を熱重量測定装置 (TG) で解析し、熱分解温度の差による成分比の測定を試みた。**Fig.9** は PLA にデンプンを 25 %加えた試料での TG の測定結果である。通常の測定では熱分解が連続的に生じるが、重量変化があった場合にその温度でキープするステップモードでは、PLA 及びデンプンが分かれて熱分解している。この結果から成分の重量比を計算した。**Table 11** 及び **Table 12** に PLA 及び PBS に種々の割合でデンプンを加えた試料での TG による成分比の測定結果を示す。このようにある種のポリマーとデンプンでは、炭素 14 濃度測定では測れない成分比を熱測定で求められる可能性が有る。

**Fig.9** Thermal decomposition curves of PLA with starch by thermal gravimeter.**Table 11** Evaluation of content of PLA with starch by using thermal gravimeter.

Composition	wt% starch	Estimated starch content %
PLA		
100	0	-
87.5	12.5	13.70
75	25	25.00
50	50	48.2
0	100	100

Table 12 Evaluation of content of PBS with starch by using thermal gravimeter.

Composition	wt% starch	Estimated starch content %
PBS		
100	0	-
87.5	12.5	12.30
75	25	25.50
50	50	49.5
0	100	100

5. 将来展望

本稿で解説した加速器質量分析による炭素 14 濃度測定を利用したバイオマス由来度の評価方法は、ある物質がバイオマス由来かどうかを評価するには非常に優れた方法である。誤差や繰り返し測定精度はかなりよい測定法である。このため、バイオマス由来度を評価したい試料を原料あるいは材料ごとに分けてから測定することができれば、より確かな評価が期待できる。しかしながら、多くのプラスチック製品では、その原料あるいは材料ごとに分けることが難しい。このため、この評価法が広く用いられるためには、この分離法を確立する必要がある。現状では、中身の分からない試料を測定して、その原料のバイオマス由来度がどれくらいであるかを決めるのは難しい。

筆者らが熱重量測定装置 (TG) で測定した例では、プラスチックとデンプンを別々に熱分解することで、その混合比を定量的に評価できる可能性を示した。このように種々の測定・解析手法を用いて成分を分離する方法のチャレンジにも期待したい。

今後はバイオマス由来の材料が種々の分野で広く用いられることが考えられるため、全世界でも関心が深い。関心の高さを示す例として、米国では ASTM, 欧州連合 (EU) では CEN において、これに関する規格が制定されている。ISO にも著者らがこれに関する規格を提案して審議中である。この規格が成立するころには、ますます、この評価法に関する関心が増していくと思われる。また、本稿で述べたように、同じバイオマス由来でも炭素 14 濃度が異なる場合がある。このため、バイオマス由来度を定量化するためには、個々の原料について規格化することも検討する必要がある。

また、これから利用が増えていくと思われる技術であるから、いろいろな応用も考えられる。応用例として、石油由来の生分解性プラスチックの生分解試験中に分解ガスである二酸化炭素を捕集し、バイオマス炭素含有率を測定してみた。⁹⁾ 分解中は発生二酸化炭素中のバイオマス炭素含有率が下がっており、石油由来の試料が分解していることが確認できた。いろいろな分野での応用に期待したい。

謝 辞

本研究は下記のサポートのもとに推進しました。著者らはサポートに感謝いたします。

- ・新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) プロジェクト「バイオポリオレフィン等のバイオマス由来度の測定・試験方法の開発」
- ・日本バイオプラスチック協会 (JBPA) 共同研究「バイオマスプラスチック製品中のバイオマス含有量の定量方法の確立」

文 献

- 1) “Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis”, ASTM, **D6866-12** (2012).
- 2) “Plastics - Determination of bio-based carbon content”, CEN, **TS16137** (2011).
- 3) <http://www.jbpaweb.net/index.htm>
- 4) 中村俊夫, 地質学論集 **49**, 121-136 (1998).
- 5) S. W. L. Palstra, U. Karstens, H.-J. Streurman, and H. A. J. Meijer, *J. Geophysical Res.* **113**, D21305, 14pp (2008).

- 6) M. Kunioka, F. Ninomiya, and M. Funabashi, *J. Polym. Environ.* **15**, 281-287 (2007).
- 7) M. Funabashi, F. Ninomiya, M. Kunioka, and K. Ohara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**(12), 1538-1547 (2009).
- 8) T. Onishi, F. Ninomiya, M. Kunioka, M. Funabashi, and K. Ohara, *Poly. Deg. Stab.* **95**, 1276-1283 (2010).
- 9) M. Kunioka, F. Ninomiya, and M. Funabashi, *Poly. Deg. Stab.* **92**, 1279-1288 (2007).