

生分解性プラスチックのフィールドテストについて

—板状片の水田への埋設試験結果—

宮崎博文・末光宣雄

工業化学部

Field Test on Biodegradable Plastics Polymers

—Burying Test of Plastics plate into Paddy Field—

Hirofumi MIYAZAKI・Nobuo SUEMITU

Industrial Chemical Division

要旨

現在上市されている6種類の生分解性プラスチックの板状片について、20ヶ月にわたり水田への埋設試験を行い、生分解の進行状況を重量保持率、引張強度、目視による観察、赤外分光分析等の方法により確認した。

1 はじめに

生分解性プラスチックとは、使用中は通常のプラスチックと同程度の機能を保ちながら、使用後は自然界に存在する微生物の働きによって低分子化合物に分解され、最終的には炭酸ガスや水などの無機物に分解される高分子素材である。生分解性プラスチックは、環境中の微生物により容易に生分解されることから、地球にやさしい合成樹脂として、食器トレイ、消費者用ポリ袋、農業用マルチフィルム等への利用が進展しつつある。しかしながら、実際のどのくらいの時間でどれだけ分解されるのか、生分解性の地域特性はあるのか否か等の基礎的データ集積はまだ緒についたばかりであり、生分解性データの体系的集積・解析が求められている。

このため、平成11年度、公的研究機関の全国組織である工業技術連絡会議物質工学連合部会高分子分科会は、生分解性プラスチックの更なる実用化・用途拡大・普及促進等を目的として、フィールドテストを実施することになり、当機関において本調査に参加し、板状片の水田への埋設試験を行ったので結果を報告する。

2 試験の方法

2.1 試験片の種類及び形態

試験に用いた生分解性プラスチックは、Table 1 に示す6種類の板状片である。

試験には、ダンベル状に成形した板状片(JIS K 7162 試験片 1A 形) 3本づつを一供試体として用い、埋設前に一片ごとの厚み、幅、重量、引張強度の計測を行った。

2.2 埋設場所の状況

試験片の埋設場所は、大分県農業技術センター(宇佐市)実験圃場の水田で、試験期間中は、表作に水稻、裏作に麦の植付けを行った。

Table 1 試験に用いた板状片

名称	メーカー名	グレード
バイオボール	日本モンサント	D411GN
マタービー	日本合成化学工業	ZF03U/A
ラクティ	島津製作所	5000
ピオノーレ	昭和高分子	# 3020
セルグリーン	ダイセル化学工業	PHB02-IJ-K01
ユーベック	三菱ガス化学	PEC540

土壌の区分は、貝原統(細粒褐色森林土)で、土壌のpHは、5.9であった。この土壌は、裏作期に降水量が少ないと保水性が劣るためやや乾燥状態となる特徴がある。

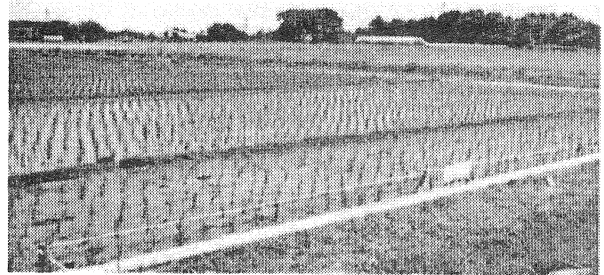


Fig. 1 埋設場所の状況

また、埋設期間中における四半期ごとの月平均気温及び降水量は、Table 2 に示すとおりである。

Table 2 気温及び降水量

埋設期間 (11~12年)	6~8 (夏季)	9~11 (秋季)	12~2 (冬季)	2~5 (春季)
気温(°C)	25	20	7	14
降水量(mm)	281	185	43	125
埋設期間 (12~13年)	6~8 (夏季)	9~11 (秋季)	12~2 (冬季)	
気温(°C)	26	20	8	
降水量(mm)	145	162	81	

(大分地方気象台調べ)

2.3 試験片の埋設方法

試験片は、種類及び埋設期間ごとにナイロンテグスで3本ずつ連結したものを一供試体とし、それぞれには、番号を書き込んだ目印のタグを取りつけた。表作である水稻の定植直後に試験片を各畝間に5センチメートルの深さに埋設した。水稻の収穫後全てを掘り起こし、裏作の麦の播き付け後に再び各畝間に5センチメートルの深さに埋設した。この間、試験片は一時的に水田の隅に仮埋設した。2年目も同様の埋設替えを行った。

埋設期間は、平成11年6月から13年2月までの、1, 2, 4, 8, 12, 16, 20月間とし、試験片は埋設期間終了日に取り出し、水洗いした後、デシケーター中で2週間以上乾燥したものを試験に供した。

2.4 保持率の測定及び外観の観察

生分解の程度を把握するために、試験片の寸法変化の測定(厚み, 幅), 重量変化の測定及び引張試験を行った。同時に、試験片の形状及び色相の変化について、目視及び実体顕微鏡による外観の観察を行った¹⁾。

2.5 赤外分光分析

試験片の一部を採取して、顕微ATR法及び顕微透過法による赤外分光分析を行い、得られた測定スペクトルのデータをもとに、特定の吸収ピーク強度から生分解の経時変化に関する検討を行った。

3 試験の結果

3.1 試験片の寸法変化

試験片の厚み及び幅を埋設前及び所定の期間埋設した後についてマイクロメータで測定した。20月を経て重量保持率が89%及び66%に変化したバイオポール及びマタービについての測定値を、埋設前の測定値に対する百分率で示した寸法保持率を、Table3-1, 2に示す。

Table 3-1 バイオポールの平均寸法保持率 (%)

月	1	2	4	8	12	16	20
厚さ	99.7	98.2	93.8	92.8	92.9	94.5	95.3
幅	100	99.9	99.9	99.7	99.4	98.9	98.4

Table 3-2 マタービの平均寸法保持率 (%)

月	1	2	4	8	12	16	20
厚さ	99.0	99.0	92.5	91.7	89.6	91.9	90.8
幅	99.1	97.3	97.2	97.3	97.3	94.6	92.8

この他、ラクティ、ユーベックなど埋設期間が経過しても保持率の減少がほとんど見られなかったものもあった。

3.2 試験片の重量保持率の変化

3.1と同様に重量変化を測定して保持率を求め、試験片の種類ごとの経時変化を描いたのがFig.2である。

重量保持率の経時変化は、試験片の生分解の進行状況

を良く現わしている。Fig.2 からマタービが最も分解速度が速く、次にバイオポール、ビオノーレ、セルグリーンが続き、ラクティ、ユーベックは、ほとんど分解性を示さず20月経過しても99~100%の保持率であった。

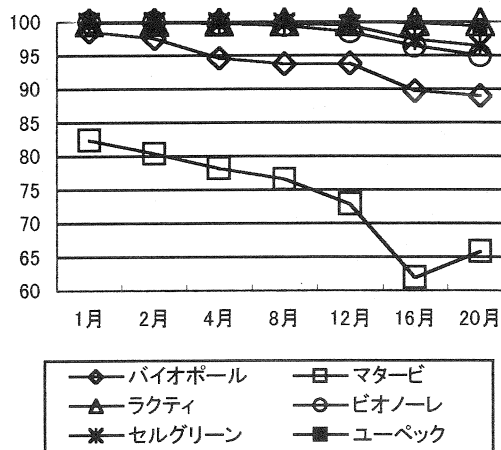


Fig.2 試験片の種類ごとの重量保持率 (%)

3.3 試験片の引張強度の変化

20月経過後、ラクティ、セルグリーン、ユーベックは、おおむね80%以上を、バイオポール、マタービは、おおむね50%以上を保持したが、ビオノーレは、生分解により試験片が損壊し試験が不可能なため、保持率を0で示した。(Fig.3)

引張強度保持率の経時変化を見ると、12月目まではいずれの試験片も高い保持率を維持しているが、その後、一部のものに急速な保持率の低下が見られた。マタービについては、12月目までは保持率が100%を超えたが、その原因は明らかでない。

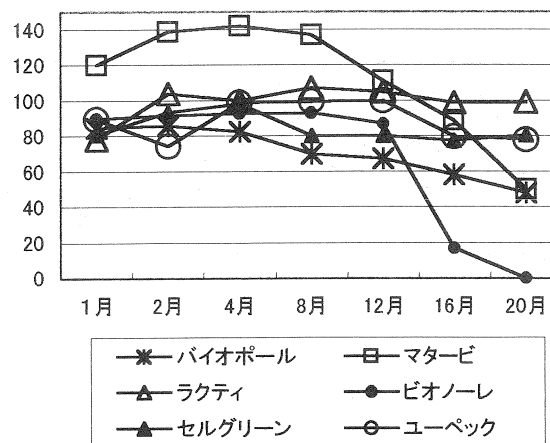


Fig.3 試験片の種類ごとの引張強度保持率 (%)

3.4 目視による観察

各試験片について経時変化の様子を実体顕微鏡を用い写真撮影し、目視により形状の変化及び色相の変化を比較観察した。生分解の進行状況を次の表現により5段階に区分し、観察結果に基づき1～5度の数量表示を行った。(Fig. 4)

Table 4 形状変化の観察による区分

度	生分解による形状変化のようす
5	原形を保持している。表面は平滑である。
4	わずかに稜が取れている。表面が少しざらつき、わずかに凹凸が観察される。
3	稜が取れて丸みを帯びている。表面がざらつき、虫食い状の凹凸が観察される。
2	厚さ方向にわずかに削げている。表面のざらつきが顕著で、連続した虫食い状の凹凸が観察される。
1	厚さ方向に削げが見られる。表面が剥離し、かなり深い凹凸が観察される。

Table 5 色相変化の観察による区分

度	生分解による色相変化のようす
5	変色は無し。
4	凹部がわずかに黄褐色を呈している。
3	黄褐色又は黒褐色のシミが広がり、一部は、内部に侵食している。
2	黄褐色又は黒褐色のシミが全体に広がり、内部に侵食している。
1	黄褐色又は黒褐色のシミが全体に濃く広がり、内部に深く侵食している。

目視による形状変化及び色相変化の観察結果は、重量保持率の変化と、ほぼ似通った傾向を示している。バイオポール、マタービは、12月目で顕著な分解性を呈しており、ピオノーレがこれに次ぐ分解性を呈している。ユーベック、セルグリーンは、20月目で分解の進行が認められたが、ラクティは、目視によっては、分解を認めることはできなかった。

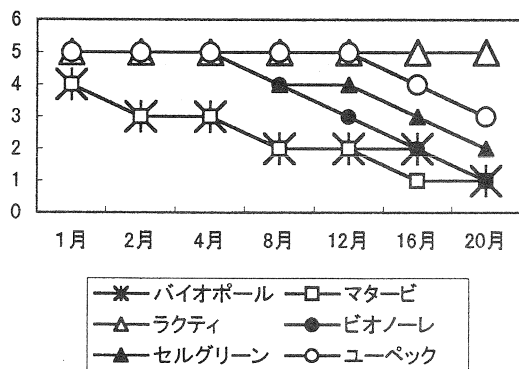


Fig. 4 目視による生分解の段階表示

目視による生分解の観察において、20月までに顕著な生分解の進行を示したセルグリーン、バイオポール、マタービについて、20月目の試験片の表面の様子を実体顕

微鏡で観察した。それらの写真撮影を Fig. 5～7 に示す。

いずれの試験片も、表面の剥離が見られ、内部に向かって深く生分解性の侵食が進んでいるのが観察できた。

また、色相変化の観察結果は、重量保持率の変化や目視による形状変化とは異なり、全ての試験片にわたる普遍的な傾向を示さず、生分解の進行状況を判断する指標にはならないことがわかった。

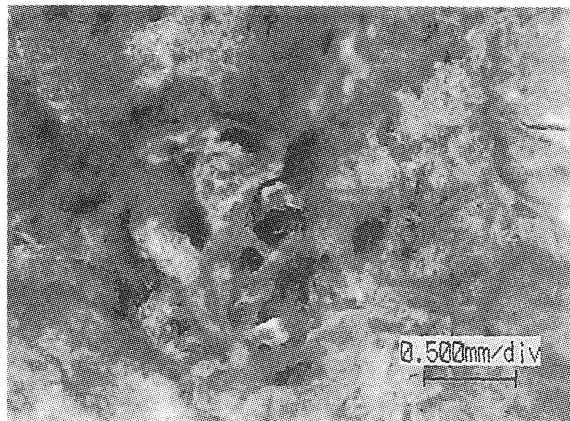


Fig. 5 表面の生分解 (セルグリーン)

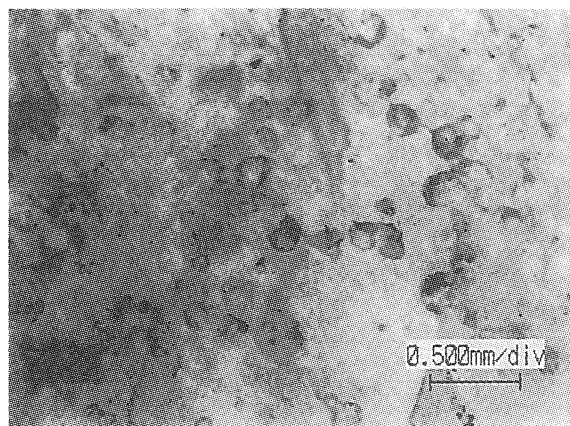


Fig. 6 表面の生分解 (バイオポール)



Fig. 7 表面の生分解 (マタービ)

3.5 赤外分光分析の結果

各試験片の経時変化を顕微ATR法及び顕微透過法による赤外分光分析を行い、測定スペクトルのデータを得た。生分解によるスペクトル強度の変化を確認できたもののうちバイオポール（3-ヒドロキシ酪酸・3-ヒドロキシ吉草酸共重合体）について、吸収スペクトルのチャートをFig. 8, Fig. 9に示した。

埋設前及び20月目のスペクトルチャートを比較すると、 2950 cm^{-1} 付近のピークを基準に取ると、 1180 cm^{-1} 、 1263 cm^{-1} 、 1379 cm^{-1} 、 1724 cm^{-1} のスペクトル強度が経時変化とともに減少していることがわかった。この結果から、エステル結合の切断が徐々に進んでいるものと推察される²⁾。

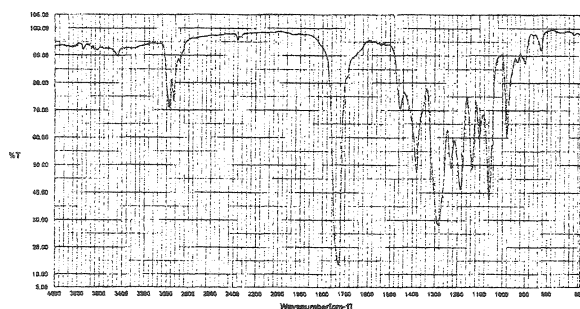


Fig. 8 バイオポール 埋設前

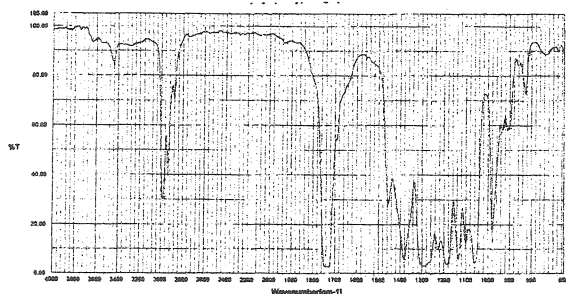


Fig. 9 バイオポール 20月目

この他、マタービ（澱粉60%と変性ポリビニルアルコール40%のポリマーアロイ）では4月目から、 $1050\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 、 $3200\sim 3400$ のスペクトル強度が次第に減少し始め、澱粉の分解の様子がうかがわれた。ラクティ、ビオノーレ、セルグリーン、ユーベックについては、顕著なスペクトル強度の変化は見られなかった。

4 考察

生分解の進行状況を把握するには、重量保持率の測定が有効であり、実体顕微鏡を使用した目視による観察により測定結果の確認を行えば良いが、寸法保持率の測定結果から判断するのは困難である。引張強度試験の結果は、耐久力の経時変化を示すもので、各種の生分解性プ

ラスチックの用途開発に当たって有用な知見となる。生活用あるいは産業用のいろいろな資材について、要求される耐用期間に応じた適切な種類の生分解性プラスチックを選択するためのデータとなりうるからである。

また、種類により生分解の進行状況に著しい差が見られる。ラクティ（ポリ乳酸）、ユーベック（脂肪族ポリエステル）は、20月経過してもほとんど分解が見られなかったが、バイオポール、マタービ、ビオノーレ（脂肪族ポリエステル）、セルグリーン（ポリカプロラクトン）は、顕著な分解性を示した。水田の泥の中のような、一般的に嫌気的な環境下における生分解の難易を示唆するものと言える。

5 まとめ

生分解性プラスチック板状片の畑地への埋設試験の結果、バイオポール、マタービ、ビオノーレは、16～20月目で顕著な生分解性を示した。セルグリーン及びユーベックがこれらに次ぎ、ラクティは、20月を経過しても有意な生分解性を示さなかった。

生分解の進行状況を測定するためには、重量保持率及び引張り強度保持率の測定及び目視による観察が有効であることがわかった。

赤外スペクトルの測定結果からは、バイオポール及びマタービについて生分解の状況を示唆するデータが得られた。

参考文献

- 1) 宮崎博文, 末光宣雄:平成11年度大分県産業科学技術センター研究報告, P164-167, 2000
- 2) 工業技術連絡会議物質工学連合部会高分子分科会平成10年度共同研究報告「FT-IRによる高分子材料の分析」