

## 論文

## ポリエチレンペレットのバイオマス由来を判別する試験方法の開発

永川 栄泰\*<sup>1)</sup> 柚木 俊二\*<sup>1)</sup> 斎藤 正明\*<sup>1)</sup>

## Development of a method for detecting bio-based polyethylene pellets

Yoshiyasu Nagakawa\*<sup>1)</sup>, Shunji Yunoki\*<sup>1)</sup>, Masaaki Saito\*<sup>1)</sup>

The bio-based polyolefins are chemically identical to conventional fossil-based materials, and therefore some method to distinguish bio- and fossil-based materials must be urgently established until they are widespread. The only method for distinguishing bio- and fossil-based materials is radiocarbon (<sup>14</sup>C) analysis. Liquid scintillation counting (LSC) is a possible candidate for the screening method. We investigated LSC of bio-polyethylene (PE) and fossil-PE. The counting rate of bio-PE pellets in a toluene-based scintillation cocktail was significantly higher than that of fossil-PE. PE was not dissolved in the scintillation cocktail. Pre-soaking of PE in toluene enhanced the counting rate of bio-PE pellets. Bio-PE with higher crystallinity showed lower counting rate. These results suggest that toluene of the scintillation cocktail permeated into non-crystalline region induced scintillation of bio-PE pellets under solid state. LSC is a useful screening method for detecting bio-PE.

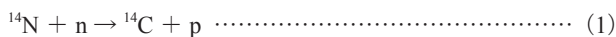
キーワード：バイオポリエチレン，由来判別，放射性炭素，液体シンチレーション，非晶領域

Keywords：Bio-polyethylene, Detection, Radiocarbon, Liquid scintillation counting, Non-crystalline region

## 1. はじめに

二酸化炭素排出による地球温暖化防止の為、従来は石油資源由来から生産されていた燃料やプラスチックがバイオマス由来のものに置き換わりつつある。近年ではポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) 等、我々の生活に必要な不可欠な汎用ポリオレフィンがバイオマスより生産されており、生産量は増加が見込まれる<sup>(1)(2)</sup>。これらの利用推進に当り様々な補助制度が設けられており、適切な利用・普及に際してはバイオ/石油の由来判別技術が必須となる。

バイオマス由来のポリオレフィンと石油資源由来のポリオレフィンとは化学的に等価である。これらを区別する唯一の手段は放射性炭素 (<sup>14</sup>C) の検知である。放射性炭素は半減期が約 5730 年の天然放射性核種で、大気中の宇宙線からの中性子と窒素原子との核反応で生成される (式 (1))。



<sup>14</sup>C の同位体比は環境中ではほぼ一定 (<sup>12</sup>C : <sup>13</sup>C : <sup>14</sup>C = 0.99 : 0.01 : 10<sup>-12</sup>) である。バイオマス中の炭素は環境中と同程度に <sup>14</sup>C を含んでいる。一方、石油資源は炭素が固定されて長時間が経過しており、放射性壊変により <sup>14</sup>C は含まれていない。したがって、<sup>14</sup>C を定量することによりバイオ/石油の判別が可能となる。

プラスチックのバイオマス度評価技術は加速器質量分析 (AMS) 法が確立している<sup>(3)</sup>。AMS 法は高感度の測定技術で

あるが、装置が希少であり国内での分析機関が限られている事から、広範な普及に向けた手法が求められている。

我々は液体シンチレーション (LSC) に着目した。LSC は広く普及した装置で取扱も容易であり、プラスチックのバイオマス由来を判別できるスクリーニング法としての可能性を持つ。都産技研では LSC の優位性を活かして、ガソリン中のバイオエタノール濃度を定量する方法を開発した<sup>(4)~(6)</sup>。しかし LSC は測定原理上、固体試料の計測は難しいとされている。試料と液体シンチレータを均質に混和する必要があり、測定試料は液体に限られているからである<sup>(7)</sup> (図 1)。溶媒に不溶である PE や PP は固体内部で β 線エネルギーを損失してしまい計測ができない為、LSC 計測は困難であると考えられた。

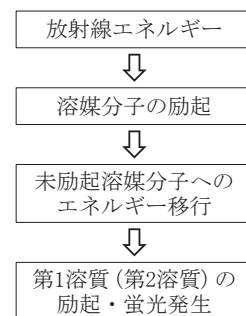


図 1. LSC の発光過程

<sup>14</sup>C のような軟 β 線放射性試料を液体シンチレータと混和する事により試料の自己吸収をなくす。試料が固体の場合、放射線エネルギーは固体内部でエネルギーを損失して溶媒へのエネルギー移行がなされず、発光に寄与できない。

我々は有機溶媒がポリオレフィンに浸透する現象に着目した<sup>8)</sup>。ポリオレフィンの固体内部で損失し計測に関与できない<sup>14</sup>Cのβ線エネルギーが、溶媒の浸透によりペレット外部に達し発光・計数に寄与できると仮定した。本研究ではPEペレットを固体状態でLSC計測し、バイオマス由来が判別可能であるかを検証した。

## 2. 方法

**2.1 試薬** バイオPEペレット (SGF4950 ; Braskem社製)、及びバックグラウンド試料として石油PEペレット (ノバテックHD HJ360 ; 日本ポリエチレン社製) を用いた。LSC計測用の液体シンチレータ (Scintisol AL-1 ; 同仁化学研究所製) の組成はトルエン : キシレンを95 : 5で混合した溶媒1ℓに第一溶質2,5-Diphenyloxazole (DPO) 4 g, 第二溶質1,4-Bis-2-(5-phenyloxazolyl) benzene (POPOP) 0.1 gが溶解したものである。

**2.2 LSC計測用のPEペレットの調製** まず、未処理の各PEペレットを計測用試料とした。次に前処理として各PEペレットを溶媒で加熱した。溶媒はAL-1のベースであるトルエン及びキシレンの2種類を用いた。加熱条件は温度60℃、時間は0.5 h, 2 hとした。LSC計測する試料量は未処理及び加熱したPEペレットとも7 gとした。

ペレットの溶解の可能性を検討する為、PEペレット20 gを液体シンチレータ (AL-1) 40 mlに浸漬し15℃で三日間静置した。静置後、上清の液体シンチレータのみを15 ml回収し、LSC計測用試料とした。

**2.3 形状及び結晶化度を変えたPEの調製** PEペレットを粉体化処理した。PEペレットを液体窒素で冷却後、ニューパワーミル (PM-2005m ; 大阪ケミカル社製) で粉砕した。LSC計測する粉体の試料量は3 gとした。

次にPEペレットを円柱に成形した。PEペレットを金型 (φ15 mm, 高さ15 mm) に入れ、小型熱プレス機 (AH-1TC ; アズワン社製) にて200℃に加熱し円柱に成形した。

結晶化度の異なる円柱試料を調製する為、徐冷した試料 (加熱後一晩放置)、及び急冷した試料 (氷水で急冷) を作成した。それぞれの試料を示差走査熱量計 (DSC-60 ; 島津製作所製) にて結晶化度を測定した。LSC計測する円柱の試料量は徐冷試料は6.2 g, 急冷試料は6.7 gとした。

**2.4 LSC計測** LSCはPerkin-Elmer社製 Tris-Carb 3180 TR/SLを用いた。計測条件は<sup>14</sup>C normal counting mode, 測定レンジは5-156 keV, とした。LSC計測用バイアルにPE試料及び液体シンチレータ (AL-1) 10 mlを加え測定試料とした。

計測時間は約80 hとし50 minごとの計数率 (Count Per Minute) の時間変化を解析した。測定終点のバイオPEの計数率がBG試料の計数率より±2σの範囲で統計的に有意であれば、バイオマス由来と判別した。



図2. 試料の形状—左からペレット, 円柱, 粉体  
PEペレットの粒径はφ2~3mmである。

## 3. 結果

**3.1 溶媒の加熱処理による計測値への影響** 溶媒の浸透促進が計測値に与える影響を調べる為、本研究で使用したAL-1の溶媒のベースとなっているトルエン及びキシレンでPEペレットを加熱し、LSCで計測した。バイオPEペレット及びBG試料 (石油PEペレット) の計数率の時間変化を図3に示す。

バイオPEの計数率は未加熱試料, 加熱試料とも時間依存的に上昇傾向を示した。未加熱試料の計数率は計測開始後約2000 minで飽和に達した。加熱試料では約1000 minと飽和に達する時間が短縮された。BG試料では計数率の時間変化は見られなかった。

バイオPEペレット及びBG試料の測定終点における計測値は表1の通りであった。バイオPEペレットの計数率 (35~51 cpm) はBG試料の計数率 (3.3 cpm) よりも統計的に明らかに有意であったことから、LSCを用いてPEペレットのバイオマス由来を簡易に判別可能である事が示された。また、溶媒で加熱処理を行う事により、計数率の飽和値は上昇した。

PEの溶解を検討した結果、上清の計数率はBG試料とほぼ同様の値 (3.5±0.5 cpm) を示した事から、PEペレットが液体シンチレータに溶解していない事が明らかになった。

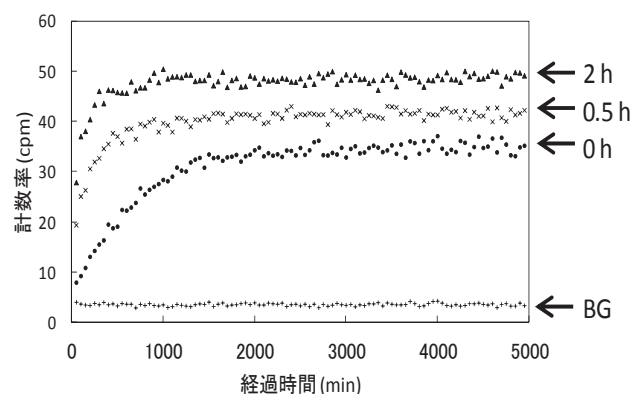


図3. LSC計測によるPEペレットの計数率の時間変化  
図はトルエンで加熱した計測結果を示した。キシレンもほぼ同様の傾向を示した (表1参照)。矢印は溶媒の加熱時間を示す。

表1. 各溶媒の加熱時間ごとの計数率と計数誤差

加熱溶媒	加熱時間 (h)	計数率 (cpm)	計数誤差 ( $\pm 2\sigma$ )
————	0	35.2	1.7
トルエン	0.5	42.3	1.8
トルエン	2	49.2	2.0
キシレン	0.5	41.8	1.8
キシレン	2	50.9	2.0

BG 試料 (石油PEペレット) の計測値は  $3.3 \pm 0.5$  (cpm)

表2. 各形状の結晶化度及び1g当りの計数率と計数誤差

試料の形状	結晶化度 (%)	1g 当りの計数率 (cpm/g)	計数誤差 ( $\pm 2\sigma$ )
粉体	————	8.92	0.19
ペレット	————	5.01	0.14
円柱	52	1.16	0.07
円柱	73	0.96	0.06

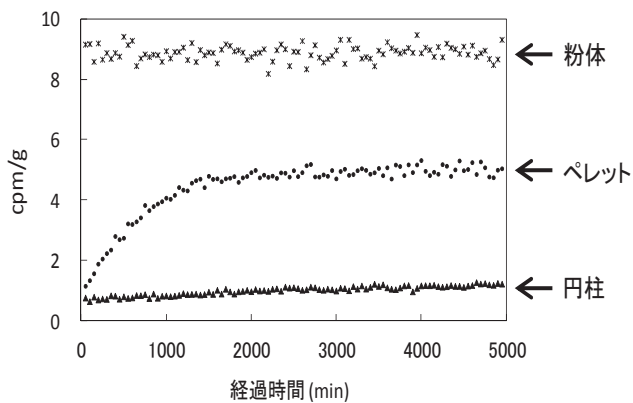
BG 試料 (石油PEペレット) の計測値は  $0.48 \pm 0.04$  (cpm/g)

図4. 各形状におけるバイオPEの計数率の時間変化

3. 2 形状及び結晶化度が計測値へ与える影響 形状が計測値に与える影響を調べる為、PEをペレット、粉体、円柱の3条件でLSC計測し1g当りの計数率で計測値を解析した(図4, 表2)。ペレットは計数率が飽和に達するまで約2000 minを要したが、粉体試料では計測開始直後から飽和値に達した。円柱試料では計数率の上昇は緩やかで、計測開始80 hを経ても飽和に達しなかった。測定終点での計測値は、粉体(8.92 cpm/g) > ペレット(5.01 cpm/g) > 円柱(1.16 cpm/g) となり、粉体が最大値を示した。

更に結晶化度が計測値に与える影響を評価する為、結晶化度の異なる円柱試料をLSC計測した(表2)。結晶化度の異なる試料では、結晶化度の低い試料の計数率が結晶化度の高い試料の計数率よりも統計的に有意であった。

## 4. 考察

4. 1 溶媒の加熱処理が計測値へ与える影響 バイオPEペレットの計数率の時間依存的な上昇が見られた原因として、2つの原因が考えられた:

- 1) ペレットが液体シンチレータに溶解している
- 2) ペレットに液体シンチレータが浸透している

実験の結果、PEは溶解していない事が明らかとなった。図4及び表1の結果から、加熱処理によりペレット内部へ溶媒の浸透が促進されている事が示された。加熱処理により得られる計数率の飽和値が上昇した事から(35 cpmから最大51 cpmまで上昇)、適切な前処理により判別の精度は上がるものと考察される。本研究ではDPOやPOPOPといった溶質がペレットに浸透しているかは明らかでない。溶質の浸透の有無を明らかにする事が今後の課題である。

4. 2 形状及び結晶化度が計測値へ与える影響 粉体試料のcpm/gは計測開始直後から飽和値に達し、測定終点の計測値は3つの形状で最大値を示した。これには2つの理由が考えられる:

- 1) 粉体処理によりPEと液体シンチレータの接触面積が向上し、飽和に達する時間が短縮された
- 2) 粉体処理により発光に寄与できるβ線が増加した

粒径 $\phi 2 \sim 3$  mmのペレットでは、飽和値に達するまでに2000 minを要した。円柱試料は粉体・ペレットと比較して溶媒との接触面積が小さい事から、計測開始後80 hを経ても飽和に達しなかったと考えられる。粉体試料はミルで粉碎した為、正確な表面積は明らかでない。しかし粉体試料は溶媒との接触面積がペレット、円柱と比較して大きい事は明らかである(図2)。溶媒との接触面積が他2つよりも

大きかったことから、溶媒の浸透が促進され飽和に達する時間も短縮されたと考察される。

$^{14}\text{C}$ の $\beta$ 線はエネルギーが低く ( $E_{\text{max}}=156\text{ keV}$ )、炭水化合物中の平均飛程は数十 $\mu\text{m}$ である。ペレットの粒径は $\phi 2\sim 3\text{ mm}$ であり結晶領域に溶媒は浸透できない為、ペレットでは計数されていない $\beta$ 線があると予測される。粉体処理により発光に寄与できる $\beta$ 線が増加したと考察される。

結晶化度の異なるバイオPEを計測した結果では結晶化度低い試料の計数率が統計的に有意であった。この結果からPEの非晶領域に溶媒が浸透している事が示唆された。

## 5. 結言

本研究ではプラスチックのバイオマス由来を簡易判別する手法の開発を目的とした。既存技術としてAMS法が確立しているが、本研究ではAMSより取扱が容易なLSCに着目し、代表的な汎用ポリオレフィンであるPEを用いて研究を行った。バイオPEの計数率は石油PEより統計的に有意であった事から、LSCでPEのバイオマス由来が簡易に判別可能である事が示された。

バイオプラスチックを始めとして、バイオマスの有効利用は今後とも拡大していくと予想される。バイオマス由来の製品を適切に普及させる為には、偽称防止の観点から由来判別技術が必須である。判別技術は偽称の抑止力だけでなく、納税者への安心にも繋がる。AMS法は高精度な手法であるが、分析にかかる費用が高価である事や分析機関が少ない事から、依頼分析が増えた際のボトルネックとなる事が懸念される。本研究で開発した手法は広範に普及したLSCを用いており、簡易な手法で判別ができる。LSCを用いた本手法は、測定精度はAMS法に劣るが、スクリーニング法として広範な普及が可能な技術である。本手法はバイオプラスチックの利用拡大に資する技術である。

## 謝辞

本研究の実施に当たり、豊田通商株式会社よりバイオマス由来のポリエチレンを無償でご提供頂きました。ここに深謝の意を表します。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月13日再受付)

## 文 献

- (1) Guo-Qiang Chen, Martin K. Patel, *Plastics Derived from Biological Sources: Present and Future: A Technical and Environmental Review*, Chem. Rev. 112, pp.2082-2099 (2012)
- (2) Antonio U. B. Queiroz, Fernanda P. Collares-Queiroz, *Innovation and Industrial Trends in Bioplastics*, Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 49, pp.65-78 (2009)
- (3) Yuya Tachibana, Takashi Masuda, Masahiro Funabashi, Masao Kunioka, *Chemical Synthesis of Fully Biomass-Based Poly(butylene succinate) from Inedible-Biomass-Based Furfural and Evaluation of Its Biomass Carbon Ratio*, Biomacromolecules 11, pp.2760-2765 (2010)
- (4) Shunji Yunoki, Masaaki Satio, *A simple Method to Determine Bioethanol Content in Gasoline Using Two-step Extraction and Liquid Scintillation Counting*, Bioresource Technology, 100, pp.6125-6128 (2009)
- (5) Masaaki Saito, Masaru Nakamura, *Easy C-14 Measurement of Bio-gasoline E3 by Extraction with Water*, RADIOISOTOPES, Vol.56, No.7, pp.383-385 (2007)
- (6) Masaaki Saito, Masaru Nakamura, *Easy C-14 Measurement of Bio-gasoline E3 by Double-extraction with Water*, RADIOISOTOPES, Vol.56, No.9, pp.529-531 (2007)
- (7) 石河寛昭:「最新 液体シンチレーション測定法」, 南山堂, pp.6-7 (1992)
- (8) T.V. Prasad, K.W. Brown, J.C. Thomas, *Diffusion Coefficients of Organics in High Density Polyethylene (HDPE)*, Waste Management & Research, 12, pp.61-71 (1994)