

植物産生樹脂（ポリL-乳酸）容器の評価

— 微生物酸化分解測定装置（MODA）による生分解度測定，屋外環境への曝露，家庭用生ごみ処理機による分解およびそのコンポストの幼植物への影響 —

加瀬谷泰介，高橋 徹，後藤 隆子*，杉岡 宏明**，伊藤 卓郎**

Evaluation of Plant-based Plastic Poly(L-lactide) Containers

— Measurement of Biodegradability by Microbial Oxidative Degradation Analyzer (MODA), Outdoor Exposure, Degradation in Home Garbage Disposal Machines and Influence of Household Garbage Compost including the Containers on Young Plant. —

Taisuke Kasetani, Tooru Takahashi, Takako Goto*, Hiroaki Sugioka** and Takuro Ito**

Microbial Oxidative Degradation Analyzer (MODA) was used to determine biodegradability of prototype containers of poly(L-lactide) (PLLA) manufactured by Toyo Seikan Kaisha Ltd. As a result, all prototype containers demonstrated biodegradability (70~80%) in compost under aerobic condition, but it was slightly low compared with its material, PLLA pellet.

A prototype container, transparent square (TS) bottle did not deform and degrade by exposing to outdoor environment (under the sun, soaked in pond (light or dark condition), buried in soil) for one year. But the bottles exposed to light condition lost 10% of their Molecular Weight (MW) and sunlight-exposed one lost transparency and became white.

Two types of commercial home garbage disposal machine (GD) were used to trace changes of PLLA bottles during composting process of garbage. Pieces of TS bottle were almost not degraded in bioprocessor type GD which kept household garbage compost (HGC) warm (less than 40°C). But, both whole TS bottle and white cylinder (WC) bottle were quickly degraded in high temperature bioprocessor type GD that repeated heat (80°C or more) and agitate HGC (Four hr. at a time), and PLLA of both bottles lost almost 90% of MW after 20 times process (ca. 80 hr. as accumulative time).

When HGC prepared by the high temperature GD mixed with bark compost and fully matured, though including decomposed matter of the degraded WC bottle, germination of Komatsuna (Japanese mustard spinach) was not inhibited and the initial growth was promoted.

Key words : plastic, poly(L-lactide), biodegradation, container, MODA, microbial oxidative degradation analyzer, compost, outdoor exposure, home garbage disposal machine, Komatsuna, germination test

産業革命以後の化石資源の大量使用で，地中から大気中へ二酸化炭素が一方的に放出され，温暖化などの地球規模の環境問題が進行していると指摘されている^{1,2)}．一方，石油の埋蔵量は有限とされる上，需給の不均衡や経済的な利害による採掘調整や，大型台風による石油精製設備の破壊といった自然災害も重なり，原油・石油製品の価格が高騰している³⁾．こういった重大問題を抱えた石油依存社会を脱し，石油資源に依存せずに人類が生存可能な持続型 (Sustainable) 社会の形成が求められている⁴⁾．

持続型社会実現の一法として，一年生作物を原料とした植物産生樹脂の利用が挙げられる．この樹脂を構成する炭素は生態系の炭素循環系に組み込まれて再資源化され，コンポストなどの微生物による分解生成物は農産物生産に利用できる．植物産生樹脂は，再生可能 (Renewable)，炭素中立 (Carbon Neutral)，生分解性 (Biodegradable) なプラスチックとされており，徐々に普及している⁵⁾．

植物産生樹脂製品を普及し，持続型社会を形成することは非常に重要であることから，多くの機関で植物産生樹脂

* : 東洋食品工業短期大学

** : 東洋製罐株式会社

製の環境配慮型新容器を開発している。一方、樹脂自体の生分解性などに関する報告は多数あるが⁶⁾、副材料を含み、加工工程を経た製品形態の植物産生樹脂について、その生分解性を研究、報告した例は少ない⁷⁾。社会に流通した後、に廃棄されるのは加工品であり、その生分解性の有無こそが重要である。

そこで、新規性、有用性と生分解性が認められ、2005年日本国際博覧会（愛知万博）の理念である循環型社会を実感してもらうために行われた、植物産生樹脂を含むコンポストによる有機栽培ぶどうジュースを植物産生樹脂容器で飲む「バイオリサイクル実感試飲イベント」に用いられ、注目を集めた容器⁸⁾を含めて、東洋製罐株式会社開発の植物産生樹脂容器を入手し、その生分解度、屋外環境で

の変化、好気的コンポスト環境下での分解、および分解生成物の再資源化について検討したので報告する。

実験方法

1. 材料および試験装置

1-1 供試樹脂および容器

植物産生樹脂はポリL-乳酸（PLLA）（NatureWorks LLC, NatureWorks®PLA 4032D）を使用し、容器は東洋製罐株式会社にて射出延伸ブロー成形により作成した。詳細をTable 1に示した。

表中の前四者は凍結破碎後の粉体試料として、角型ボトルは本体のみ、丸型ボトルは本体にスクリュウキャップ、シュリンクラベルをつけたものを用いた。

Table 1 Test Samples

Samples	Characters
PLLA Pellets	Main material of all prototype containers, a kind of plant-based plastic poly(L-lactide).
Preform (transparent)	A plastic test tube shaped part produced by injection molding in the first step of production of the flattened bottle below.
Flattened bottle (transparent)	150ml vol., flattened and oval shaped, formed by stretch blow molding of the preform above.
Flattened bottle (brown)	Almost same as above, but brown-colored with inorganic pigment.
Square bottle (transparent)	200ml vol., square column shaped and wide mouth, formed by stretch blow molding.
Cylinder bottle (white)	200ml vol., cylindrical shaped, wide mouth and white colored with inorganic pigment, formed by stretch blow molding.
Screw Cap	Cap for the Cylinder bottle same as above.
Label	Shrink label for the Cylinder bottle same as above.

All containers manufactured by Toyo Seikan Kaisha Ltd.

1-2 生分解度測定装置（MODA）

生分解度測定には、微生物酸化分解測定装置（MODA: Microbial Oxidative Degradation Analyzer, 八幡物産株式会社、注1）を用いた（Fig.1）。

反応容器で用いるコンポストは、鶏糞およびきのこ栽培の廃培地を完熟するまで堆積、醗酵した専用コンポスト（YK-3およびYK-5、八幡物産株式会社）を用いた。詳細は「2-1-2 MODA試験用コンポスト（植種源）の調製」に記述した。

（注1） 本装置は、制御された環境におけるコンポスト中から発生する二酸化炭素重量を測定し、目的とする樹脂の分子レベルの生分解性を評価するものである。

この評価方法自体は、JIS/K6953 (ISO 14855) 「プラスチック — 制御されたコンポスト条件下の好気的究極生分解度及び崩壊度の求め方 — 発生二酸化炭素量の測定による方法」に準拠しており、現

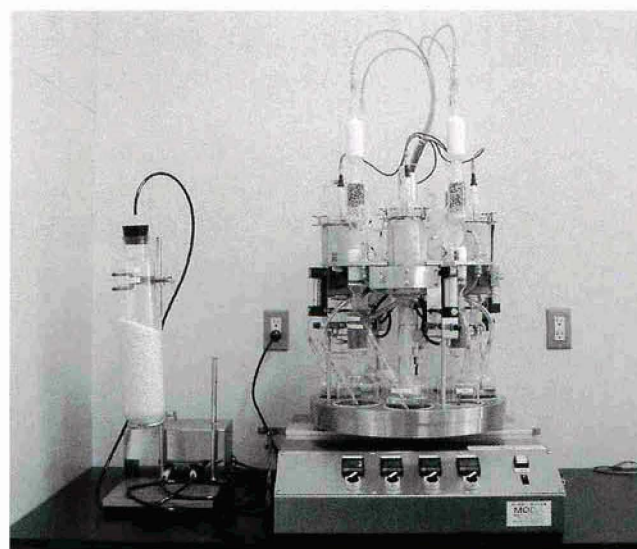


Fig. 1 Microbial Oxidative Degradation Analyzer (MODA)

在, 実験室レベル試験法ISO14855 part 2としてISOに申請され, 承認作業が進められている⁹⁾。

MODAは二酸化炭素を除去した通気システムに, 四つの反応系(温度調節可能な反応容器, 発生二酸化炭素を捕集する吸収容器)が組み込まれており, 一度に4検体の試験が可能である。1系統はコンポストのみの空試験に, もう1系統は陽性対照(結晶性セルロース粉末: Merck社, アビセル[®]10gを用いたコンポスト活性評価)に用いる。実試料の測定は残りの反応系で行う。

1-3 破碎装置

MODAによる生分解性評価試験には, 定法に従って粉体試料を用いた。その調製には, スピードローターミル(フリッチュ=ジャパン(株), P-14)を用いた。

1-4 家庭用生ごみ処理機

バイオ式生ごみ処理機「エブリポイッ」(東芝(株), EPR-U15B), および高温バイオ式生ごみ処理機「キッチンマジック」2機種(日立ホーム&ライフソリューション(株), BGD-X150, BGD-X180)を用いた。EPR-U15Bは自然醗酵主体で30℃程度に保温するのみであるが, BGD-X150 / 180は1日1回, 4~4.5時間, 80℃以上に強制加熱する。

微生物資材としてはGOC-F6(東芝用, 微生物名非公開), およびBG-CX20(日立用, 好熱性細菌*Bacillus* sp.)をスターターとして用いた。

1-5 ゲル濾過クロマトグラフ

ゲル濾過クロマトグラフ(GPC: Gel Permeation Chromatograph)は, 5連カラム(TSK-GEL-G4000, 3000, 2000, 1000HXL, GMHXL)またはガードカラム(TSKguard-column SuperH-H)とTSKgel-SuperHM-Hを取り付けたHLC-8129PC(東ソー(株))を用いた。

2. 実験方法

2-1 PLLA樹脂容器の生分解度

2-1-1 MODA試験用試料の調製

生分解度の測定には, PLLA樹脂ペレット, プリフォーム, 扁平ボトル(透明), 扁平ボトル(褐色)および丸型ボトルを用い, 以下の処理を行った。

丸型ボトルはニッパーで数mm程度の小片に細刻し, 液体窒素に浸漬して十分に冷却, 凍結した。予め液体窒素で冷却し, 15,000回転で稼動しているスピードローターミル(0.5mm孔径のメッシュリング状の篩刃, 12枚刃のローター刃)に, 試料を液体窒素とともに数片ずつ投入し, 凍結粉碎した。得られた粉体は, 結露などで付着した水分を取り除くため, 45℃乾熱滅菌機で風乾した。粉碎試料の粒径は0.2~0.3 mm程度であった。

2-1-2 MODA試験用コンポスト(植種源)の調製

MODA専用コンポストで, 鶏糞およびきのこ栽培の廃培地を完熟するまで堆積, 醗酵したYK-3とYK-5を用いた。YK-3はPLLA樹脂ペレット, プリフォーム, 扁平ボトル(透明), 扁平ボトル(褐色)に, YK-5は丸型ボ

トルに用いたが, 後者の測定時には前培養(Pre-incubation)法(注2)を適用した¹⁰⁾。いずれもMODAの定法に従って, 1区当たり60g dryを, 海砂(20~35mesh)320gと混合して用いた。

(注2) 前培養法は, 蓋に穴を開けて, ある程度通気性を持たせたプラスチック製密封容器に, 使用するコンポストと過剰量の水を混合したものを入れ, 測定温度である58±2℃で1週間程度培養するものである。最終的に, 適正水分含量である約65%に調整した。これによって, 試料の分解に関与する好気・好熱性微生物が活性化する。

2-1-3 MODAによる生分解度の測定

試料10g, 60g dry相当量のコンポスト, 海砂(20~35mesh)320gをよく混合し, 反応容器に充填した。定法に従い, 予めソーダライムでCO₂を除去した空気を, 加湿のために水槽に通してから, 58±2℃に温度制御した反応容器に流量10~30 ml/minで供給した。反応容器を通過する間に, 微生物が酸素を消費し, CO₂を排出する。この空気を硫酸槽とシリカゲルに通して, 不要なアンモニアと水分を除去してから吸収容器に送り, 容器中のソーダタルクと炭酸カルシウムに通し, 含まれるCO₂を炭酸塩として捕集した。一定期間, 吸収容器の重量を測定することにより, 生成したCO₂の量を測定した。試験区の発生CO₂量から空試験区のCO₂量を差し引くことで, 試料由来のCO₂を算出した。さらに, 試料の分子式より導かれる理論二酸化炭素発生量(試料中の炭素が全てCO₂に転換した場合の量)と, この実測値との百分率を算出し, 生分解度を得た(次式)。空試験としてコンポストのみ, 陽性対照として結晶性セルロース粉末(Merck社, アビセル[®])10gを試料とした。

$$Dt = \frac{\Sigma(CO_2)_T - \Sigma(CO_2)_B}{ThCO_2} \times 100$$

ただし, Dt: 発生するCO₂量から算出される生分解度(%)

$\Sigma(CO_2)_T$: 試験区の累積CO₂発生量(g)

$\Sigma(CO_2)_B$: 空試験区の累積CO₂発生量(g)

ThCO₂: 試料の分子式から算出される理論CO₂発生量(g)

MODA試験法では, コンポストの活性を保つため, 水分含量を一定に調整しつつ, 生成二酸化炭素量が空試験区と変わらなくなって生分解度曲線がプラトーに達するまで, 最長で180日間試験を行う。本報では, 週1回程度の頻度で全反応容器中のコンポストを個々に攪拌し, 不足の水分を補いながら(切り返し)試験を行い, 生分解度曲線を基準として終了時期を判断した。JIS/K6953(ISO14855)およびISO14855 part 2に従い, 最終的な生分解度が60%を超えた場合に, 生分解性を有すると判定した。

2-2 自然環境への曝露によるPLLA樹脂容器の変化

2-2-1 環境曝露試験

角型ボトルを東洋食品研究所敷地*内で, 直射日光下,

水中（明所，暗所），土壤中の4条件の自然環境中に約1年間曝露し，重量と分子量の変化を観察した．条件は以下の通り．

*北緯 34度49分27.425秒（34.824285），東経 135度24分3.449秒（135.400958），WGS84による座標．

直射日光下：東洋食品研究所屋上に木製の台を設け，2本を並べて静置した．風などで飛ばされないように，金属製の籠をかぶせた．

水中沈設：東西330×南北180×深さ50cm（水深約40cm）の池に，二条件で2本ずつ浸漬した．一組は金属製の目の粗い籠に収めて光が当たるようにし，もう一組は直径約15cm×長さ約2mの塩化ビニル管の中央部分に納めて遮光した．

土中埋設：草本が多く根量が多い，やや粘土質の土壌を選択し，深さ約10cmに2本を横向きに埋設した．この際，容器中にも同じ土壌を充填した．

2-2-2 曝露試験品の評価

自然環境に曝露した試料は，水洗後，乾燥させ，重量測定し，外観を観察した．

また，10mgを精秤，クロロホルム（CHCl₃）に溶解，0.45 μmフィルターで濾過し，ガードカラムとTSKgel-superHM-Hを装着したゲル濾過クロマトグラフ（GPC）に濾液10 μlを注入して，分子量を測定した．測定条件はカラム温度40℃，展開溶媒CHCl₃，流速0.6 ml/minとし，UV検出器で測定した．

2-3 生ごみ処理機によるPLLA樹脂容器の変化

2-3-1 モデル生ごみ

大沢らの文献¹¹⁾を参照し，一般家庭の生ごみ（4人家族・1日あたりの生ごみ組成および排出量）のモデルを作成し，植物産生樹脂ボトル試料とともに処理機に投入した（Table 2）．EPR-U15Bの実験には四大家族の一般的排出量とされる左の量を，BGD-X150およびBGD-X180の実験にはタマネギをリンゴに替え，投入量を約半量とした．また，鮮魚は実験の時点で入手できるものを適宜選択し，カタクチイワシを主に，一時的にノルウェー産冷凍スモルトやイカナゴ鮮魚を用いた．また，コンポストの状態によって，投入量を適宜増減し，あるいは複数回に分けるなどの処置をした．

Table 2 Model of ordinary Household Garbage (g)

Radish	160 / 80	Ground beef and pork*	80 / 40
Cabbage	150 / 75	*beef : pork = 7 : 3	
Carrot	100 / 50	Fresh fish**	100 / 50
Onion	100 / -	**anchovy or pacific sand lance	
Apple	- / 50		
Vegetable material	510 / 255	Animal material	180 / 90
		Total	690 / 345

2-3-2 生ごみ処理機による分解

東芝「エブリポイッ（EPR-U15B）」で角型ボトル切片を処理し，容器の形態および分子量について経時変化を観察し，評価した．試験開始前に，おが粉主体の微生物資材（GOC-F6）12Lにモデル生ごみを投入し，コンポストを養生してから，角型ボトルを口部，肩部，胴部，底部の部分ごとに数cm程度に切断した小片を投入した．基本的に1日1回モデル生ごみ690gを投入しつつ，連続運転し，小片の変化を観察した．

強制加熱型の日立「キッチンマジック（BGD-X150 / 180）」で，角型ボトル，丸型ボトルを評価した．角型ボトルまたは丸型ボトルそのままのボトル形状で微生物資材BG-CX20とともに投入した．モデル生ごみは半量の345gとし，1日に1回投入，80℃・4時間，間歇攪拌の条件で自動運転し，ボトルの変化を観察した．

2-3-3 生ごみ処理機試験品の評価

EPR-U15Bで試験した角型ボトル試験片は，適宜採集後，水洗，乾燥して試料とした．経時的に外観と重量の変化を観察し，最終試料のみ分子量測定に供した．

強制加熱型のBGD-X150またはBGD-X180で試験した

角型ボトルと丸型ボトルは，毎日の加熱・攪拌処理ごとに篩などで分取し，状態を観察した．また一部の細片を分子量測定に供した．

2-3-4 分子量測定

EPR-U15Bによる角型ボトルは20回処理試験片を，BGD-X150による丸型ボトルは処理4回毎に一部を採取し，上記2-2-2と同じ方法でGPCにより測定した．ただし，前者はGPCに5連カラムを装着し，試料濾液100 μlを流速1.0 ml/minで流した．

2-4 生ごみ処理機で調製したPLLA含有堆肥の評価

生ごみ処理機「キッチンマジック（BGD-X180）」で分解された，PLLA容器の分解産物を含む生ごみコンポストが，植物に対して影響を及ぼすかどうかを検討した．

最初に微生物資材を入れ，その後5日間で7回モデル生ごみを投入しコンポストを養生した．1週間目に細断した丸型ボトル（本体，スクリュウキャップ，シュリンクラベル，計5本分・130g）を投入し，以後モデル生ごみを1日2回，連続的に50回投入して処理させた．ボトル断片をほとんど視認できなくなった段階で生ごみ投入を終了した．その後，残留していると考えられる易分解性物質の消

耗を図るため、生ごみの代わりに純水350gのみを投入する処理を7回繰り返した。対照としてモデル生ごみだけで同様の処理をした堆肥を調製した。

このように調製した堆肥200gに市販パーク堆肥（2mm篩を通した）100gを混合し、100gの水を加えて水分含量を調節してポリ袋に入れ密封、1日1回程度袋を開けて通気と攪拌をしつつ、28℃に設定したインキュベータ内の暗黒条件下で5週間熟成させた。腐熟度はpHを測定し、pH 5未満だったものが6台まで上昇して、その後変化がなくなったこと、および電気伝導度が約0.5S/mから約0.18S/mに低下したことなどで判断した。この腐熟堆肥は、乾燥し、粉碎した。

腐熟堆肥粉末5gを三角フラスコに分取し、100mlの沸騰水を加えて室温で1時間静置後に濾過して熱水抽出物とした。この堆肥熱水抽出物10mlをガラスペトリ皿に敷いた濾紙2枚にしみこませ、コマツナ (*Brassica rapa* L.

var. perviridis L. H. Bailey) 種子40粒を播種した。約25℃の室内に保持し、発芽、生育させた。両堆肥に対する対照として純水（イオン交換水）を用い、発芽率とその後の実生の生育を地上部、地下部に分けて測定し、比較した。

結果と考察

1. PLLA樹脂を原料とした成形容器の生分解度

PLLA樹脂から無機顔料で着色した扁平容器ボトルまでの加工度合いに伴って、制御されたコンポスト条件下の好氣的生分解度が変化することが示された。MODAによって測定した生分解度の経時変化をFig. 2に示す。原則としてプラトーに達した生分解度が60%を超えることが生分解性を認めるための基準となっているが、いずれの試料も測定開始50日前後で60%以上の水準でプラトーに達しており、生分解性があると認められる。

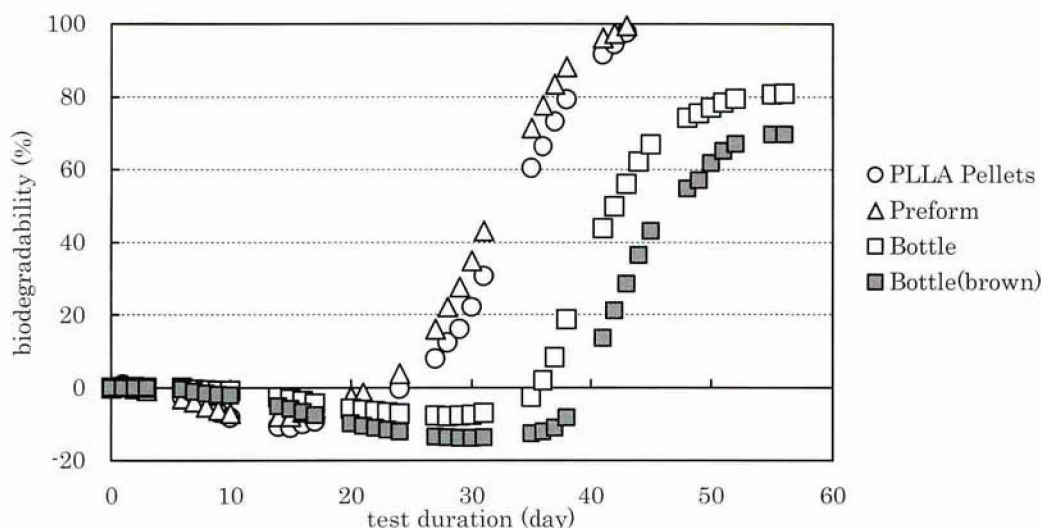


Fig. 2 Biodegradability of PLLA samples
PLLA Pellets, Preform, Flattened bottle and Flattened bottle (brown)

初回および2回目の実験では開始直後から20～30日目までは、PLLAの生分解度が負の領域に入っている。これは、測定当初の高分子PLLAと高温多湿条件下で部分加水分解した産物がコンポスト中の微生物活性を多少とも抑制するため、発生するCO₂が、陽性対照区は当然として、空試験区よりも低下するためとされており、しばしば観察されるものである。

PLLA樹脂ペレットと、ペレットに加工助剤を加えて熔融・混練後に射出成形したプリフォームとでは、生分解度およびその経時変化にほとんど差はなく、約45日ではほぼ100%の生分解度を示して、プラトーに達した。

このプリフォームを延伸ブロー成形でボトルにしたものは55日でプラトーに達したが、生分解度はやや低下して約80%であった。また、射出成形前に無機顔料を混練することで着色した褐色ボトルは、プラトーに達した日数には差がなかったが、生分解度はさらに低下して約70%であった。

白色無機顔料で着色した丸型ボトルについて、3回目の実験の結果をFig. 3に示す。この実験ではコンポストYK-5を、前培養法で予めその活性を上げてから用いた。一般に好氣的なコンポスト中での高分子量PLLAの分解においては、初期の約1ヶ月間で徐々に加水分解が進行し、そのために一時的に微生物活性が抑制され、その後、微生物が資化できる程度まで分子量が低下してから急速に分解が進行するとされている。前2回の実験ではその通りの傾向を示したが、前培養法の効果か、初期の微生物活性の抑制が消失し、わずかではあるが、測定開始直後から丸型ボトル試料の分解が開始されている。約30日目より急速な分解が見られ、45日目には約85%に達した。この時点ではまだプラトーに達する傾向はなかったが、高い効率で分解できたので実験を終了した。

以上の結果から、全体として加工度が上がるにつれて生分解度が低下する傾向が見られたが、射出成形法とここで

用いられている加工助剤(可塑剤)は、生分解度にはほとんど影響がないことがわかった。ブリフォームと比較して、延伸ブロー成形によるボトルの生分解度が大きく低下しており、延伸による配向結晶化が影響するものと考えられた。また、同様の延伸ブロー成形ボトルに使われた無機顔料に着目すると、褐色扁平ボトルで70%、白色丸型ボトルで85%と差が出ており、その影響は明確ではない、この比較

では、分解までの日数にも差があり、ロットと保管期間、前培養法による微生物活性の増大などコンポスト側の要因も影響しているものと考えられる。

以上、いずれについてもISOの規定である180日以内の生分解度60%を越えており、市販品レベルの延伸ブロー成形容器について明確な生分解性が認められた。

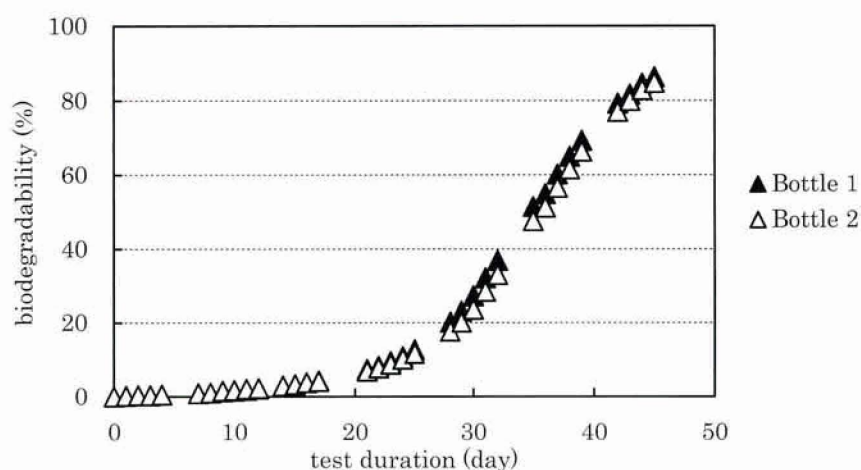


Fig. 3 Biodegradability of PLLA "Cylinder bottle"
The bottle includes screw cap and shrink label.

2. 自然環境への曝露によるPLLA樹脂容器の変化

2003年8月1日より2004年8月2日の1年間、角型ボトルを直射日光下、水中(明所、暗所)、土壤中に曝露した結果、その外観はFig. 4に示すような変化をした。すなわち、屋外に置き直射日光にさらされた角型ボトルは全体に白化し、透明性が失われた。水中(明所)でも変化があ

るように見えるが、明所に沈設していたことで藻類が付着、生育したためであった。表面の藻類を除去したところ、水中(暗所)、土壤中のものと同じく、外観にはなんら変化はなかった。直射日光下以外の条件ではいずれも透明性を保持しており、この点で明確に差が現れた。

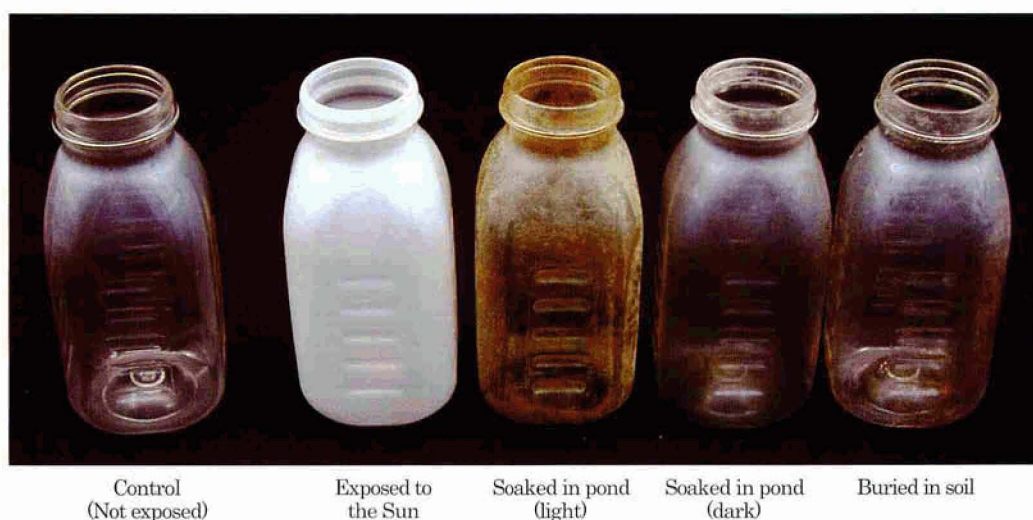


Fig. 4 PLLA "Square bottles", exposed to various conditions for one year.

重量変化と分子量の変化を検討した結果を下記に示す (Fig. 5). 曝露後のボトル重量は、いずれの条件でも減少するものの、曝露前との差異は非常に小さく (最大で 46.3mg, 0.32%), 無視できる程度と考えられた。それでも、外観変化が著しかった直射日光区で最も大きく減少したことが観察された。

分子量はGPC法により測定したが、どの試料もほぼ同じピークを示す中で、直射日光区のみピークが低く、保持時間も長くなる傾向を示していた (データ非表示)。このデータをもとに、無処理の角型ボトルの分子量を100として、各処理区の分子量を比率で表し、あわせてFig. 5にプロットした。

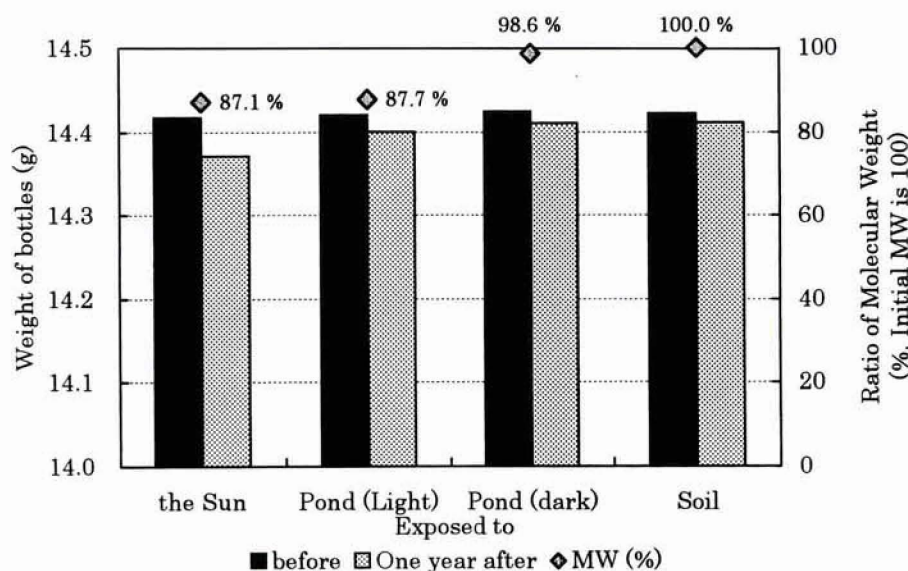


Fig. 5 Weight and Molecular Weight of PLLA "Square bottles" after exposed to various condition for one year.

初発の分子量は約20万であるのに対して、試験区はいずれも低下しているが、直射日光区と水中 (明所) 区で10%以上と、明確な分子量低下が観察された。直射日光区は外観にも大きな変化が現れているが、水中 (明所) 区では外観の変化以上に分子量の低下が進行していたことがわかった。このことから、ガラス転移点である58℃を越えない通常の屋外環境における、PLLAの低分子化や分解には、光の影響が大きいことが示唆された。石油系汎用樹脂でも紫外線で劣化することは知られており、PLLAの低分子化にも同様にUVが関与していると考えられる。

また全体としては重量変化もほとんどなく、分子量低下も最大で10%程度であることから、屋外であっても、ひいては屋内ではそれ以上に、PLLA容器が簡単に崩壊したり、分解したりしないことが明確になった。特に温度が比較的に一定で、光の影響を受けにくい土中埋設区では、ほとんどまったく変化がないことが示されており、たとえ生分解性素材が用いられていようと、使用後には適切な回収、処理システムを構築し、自然界への拡散を防ぐ必要があることが示唆された。

3. 生ごみ処理機によるPLLA樹脂容器の変化

実験室レベルでコンポスト処理を再現するために、家庭

用生ごみ処理機を用いた試験を行った。

最初に、基本的に微生物の働きのみで生ごみを分解消滅させることを目的とした生ごみ処理機 (EPR-U15B) による試験を行った。おが粉と微生物資材を混合した基材にモデル生ごみの植物質素材 (タマネギ以外) を1週間、次いで動物質も含めてさらに1週間投入し、コンポストを養生し、ある程度コンポストとして安定したところで角型ボトルを切り出した試験片を投入した。

コンポストが安定してからであることもあり、試験片投入後は、醗酵熱と補助的な保温機能によって周囲よりも高温を保ったが、高くとも30数℃程度であった。一方で、生ごみ投入直後は醗酵による発熱 (40~50℃) と蛋白質が分解されることによってアンモニアなどが発生し、分解が進む要因はある程度そろっていた。

約3ヶ月の操作 (生ごみの投入) によっても、熱などによる収縮と白化、樹脂表面の劣化が観察されたものの (Fig. 6)、十分な分解は観察されず、試験片の重量減少は最大でも約20%にとどまった (Fig. 7)。醗酵熱が低く、PLLAのガラス転移点である58℃に達することもほとんどなかったことが、もっとも大きな原因であろうと考えられた。

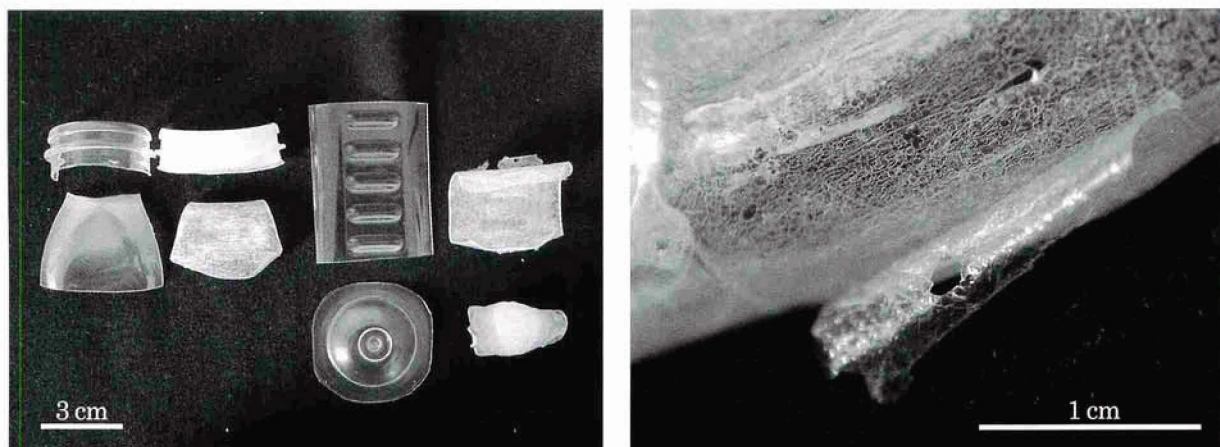


Fig. 6 Pieces of PLLA "Square bottles" processed 38 days by home garbage disposal machine (EPR-U15B, Toshiba).

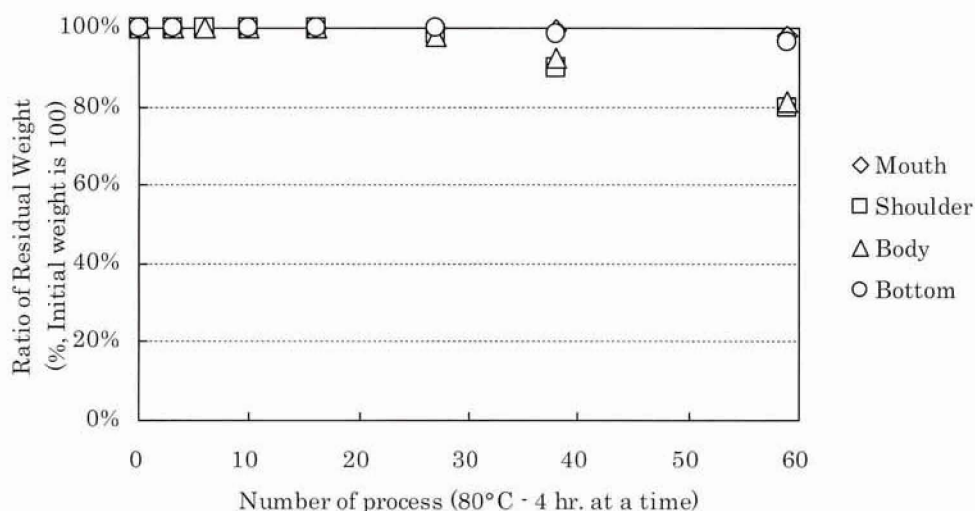


Fig. 7 Residual weight of test pieces of PLLA "Square bottle" processed by a home garbage disposal machine (EPR-U15B, Toshiba)

そこで、好熱性*Bacillus* sp.を用い強制的に80℃程度まで加温して間歇的に攪拌することで、生ごみの処理を効率化したとする日立の生ごみ処理機 (BGD-X150 / BG-CX20) に、角型ボトルを投入して、生ごみコンポスト中のPLLA容器の変化をさらに検討した。

EPR-U15Bと比較して、処理中の温度が非常に高いため、約4時間の処理で動物質素材は完全に消失したが、植物質素材は高温と乾燥で減容したものの、多くは形態を残していた。植物性素材は、短期間で消失せず、繰り返し処理する過程で、次第に「コンポスト」となっていく。

処理中の温度が非常に高いため、約4時間の初回処理で角型ボトルは大きく変形した。さらに3回の処理で、肩部から口部にかけて亀裂が生じた。口部と胴部では、肉厚・形状、延伸による結晶化の程度が異なるために、変形の仕方も異なるが、その歪みが接合部分である肩部に集中する

ためと考えられる。また、亀裂が縦に走るのは、結晶の方向に沿ったものと考えられる。以後、断片化が進行し、10回後にはコンポストの中から回収することが難しくなった。16回後では、ほとんどが1～2mm角程度の微小な破片となった (Fig. 8)。

20回 (約80時間) 処理した後、比較的粒径の大きい破片 (主に口部、底部など肉厚の部分) 1個と小さい破片 (主に肩・胴部など肉薄の部分) 8個を試料として、対照に原料であるPLLA樹脂 (55℃・3ヶ月以上保存) を用いて、分子量を測定した (Fig. 9)。ピークから算出される原料PLLA樹脂の重量平均分子量の実測値は152,931であり、一方で20回処理試料は最も高いピークでも14,336、14,421で、分子量が10%以下にまで明瞭に低下していた。また試料はピークが2ヶ所に表れており、低分子化の程度が異なる部分が混在していることを示唆している。

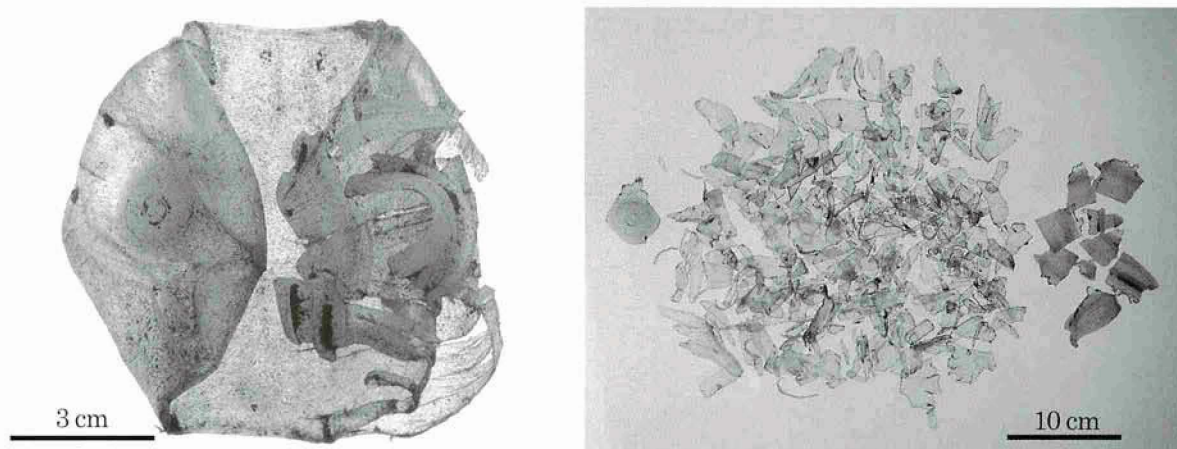


Fig. 8 PLLA "Square bottle" processed by home garbage disposal machine (BGD-X150, Hitachi).
Left : 3times (ca. 12 hr.), Right : 7times (ca. 28 hr.) processed (80℃ - 4hr. at a time)

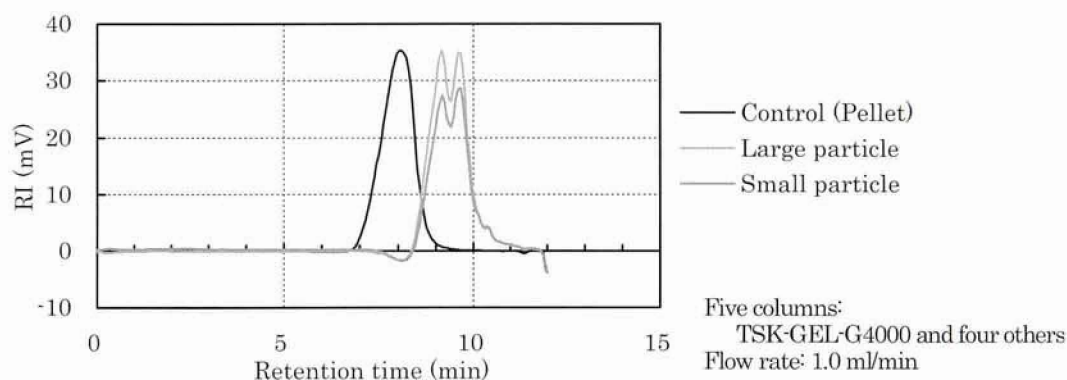


Fig. 9 Gel permeation chromatogram of PLLA "Square bottle" 20 times (ca. 80 hr.) processed by home garbage disposal machine (BGD-X150, Hitachi).

一般に微生物は、重合度が高いPLLAは資化できないが、その分子量が数万程度まで低下すると、分解、資化できるとされている。したがって、回収できないほど微細化したボトル断片は、微生物によって分解、資化されている可能性が示唆される。

さらに、丸型ボトルを同様の生ごみ処理機 (BGD-X180) に投入し、その経過を観察した (Fig. 10)。

角型ボトルとは、容量、形態、無機顔料による着色などの点で異なるが、主成分がPLLAであることには変わりがなく、高温式生ごみ処理機における形態変化も同様の経過をたどった。処理温度が80℃以上と高いことから、初回処理の約4時間が経過した段階で、ボトルは大きく変形している。そして6回目で、応力がかかると思われる肩部から破損が始まり、順次全体が崩れていく。小さく砕けた後も、さらに微細に砕けていき、10回処理後には、全体の回収ができなくなり、20回目には回収できるほど大きな破片は数個にまで減少する。他はすべて、0.5mm以下の微細粒になるか、視認できなくなった。

上記の破片を採取し、分子量を測定した結果をFig. 11

に示す。保持時間30分の位置に出ている無処理の丸型ボトルの重量平均分子量は20万弱であるが、以後処理回数が増すにつれて、ピークが現れるまでの保持時間が長くなり、低分子化していることが示された。また、処理を重ねて低分子化が進行した16回処理区、20回処理区ではピークが2ヶ所に表れており、上述のTSボトルと同じく低分子化の程度が異なる部分が混在していることが示唆される。

またこの分子量データを元に、無処理区の分子量を100とした比率を縦に、処理回数を横に取ったグラフにプロットした (Fig. 12)。このグラフからは分子量が半減していても、容器は熱で大きく変形しているだけで、明確な強度低下は起きていないこと、分子量が20%程度にまで低下してから、外力による断片化が進行し始めることを示している。変形、破損、断片化の進行よりも先に、樹脂の分子量低下が進行していることがわかる。また、角型ボトルよりも肉厚なことから、断片化が遅くなっているものと考えられる。

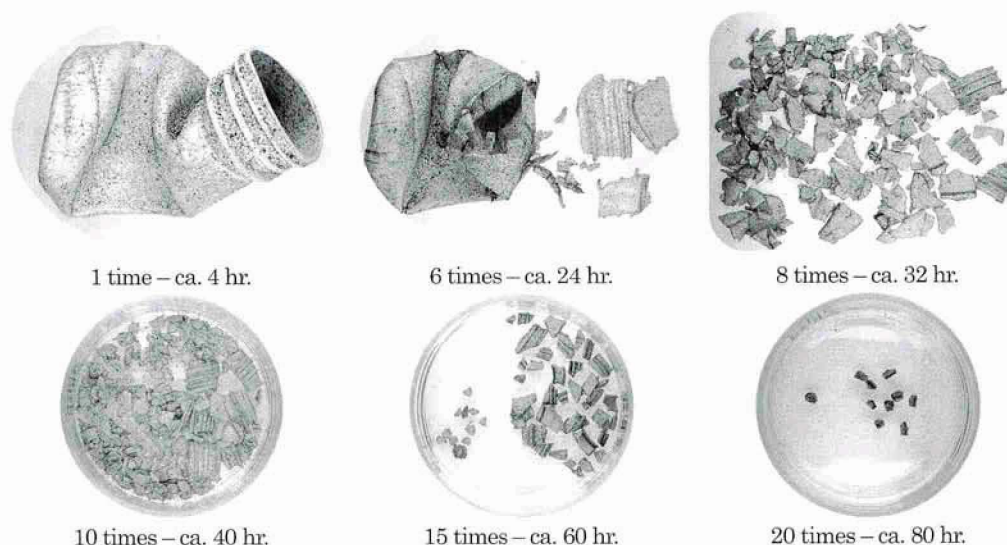


Fig. 10 Deformation and degradation of PLLA "Cylinder bottle" processed by home garbage disposal machine (BGD-X180, Hitachi). 80°C - ca. 4 hr. at a time.

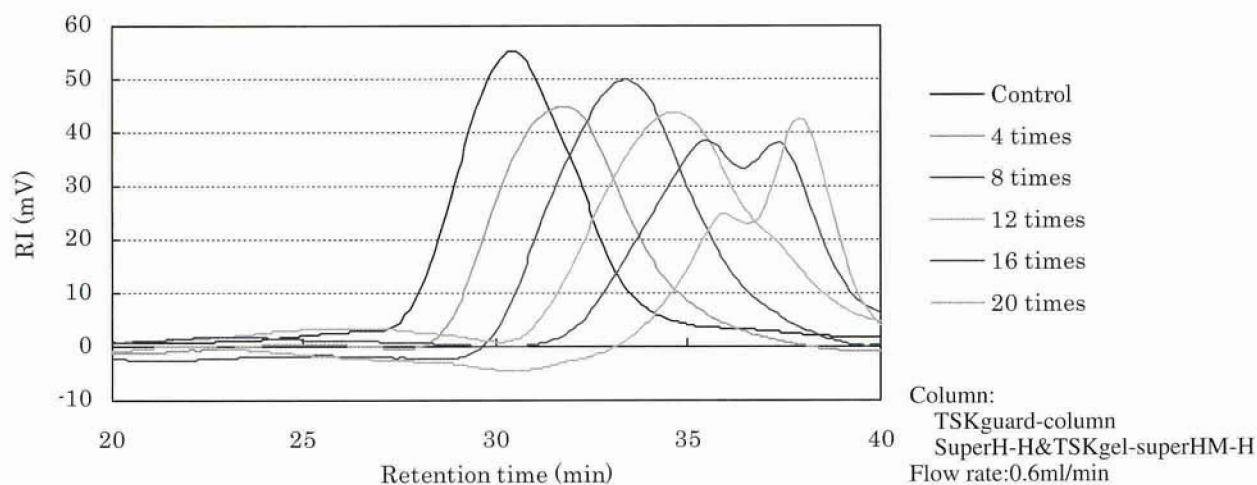


Fig. 11 Gel Permeation Chromatogram of PLLA "Cylinder bottle" processed by home garbage disposal machine (BGD-X180, Hitachi). 80°C - ca. 4 hr. at a time.

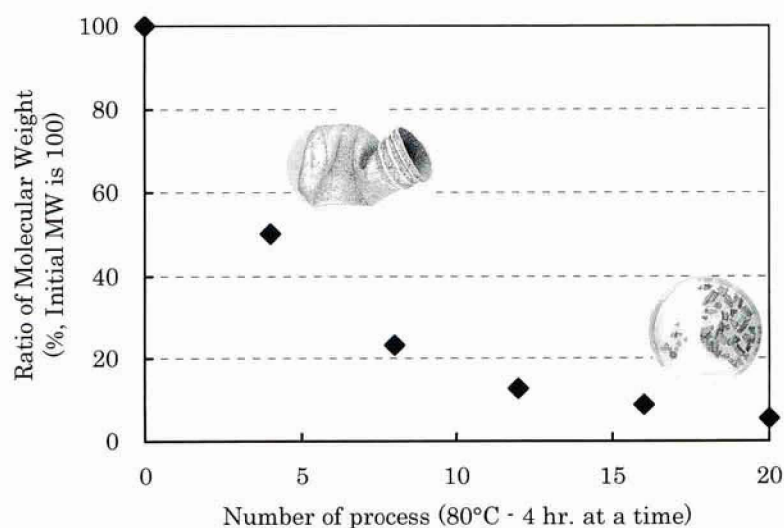


Fig. 12 Loss of Molecular Weight of PLLA "Cylinder bottle" processed by home garbage disposal machine (BGD-X180, Hitachi).

高温高湿条件による加水分解と、微生物による低分子化 PLLA の資化および水と CO₂ への分解が、どのように進行しているのか、進行している場合の比率はどうか、単純な微生物相でも資化は進むのか、などといったことについては、生ごみ処理機をそのまま用いた実験では検証が困難であり、今後の検討を要する。

以上、高温・好気的なコンポスト環境で水と CO₂ にまで完全に生分解されることがわかっている丸型ボトルについて、市販の家庭用生ごみ処理機内で断片化と低分子化が進行すること、すなわち植物産生樹脂を用いることによって、一般家庭という消費の末端においてプラスチック系包装・容器を消滅処理できる可能性が示された。

4. PLLA樹脂容器を含む生ごみ処理機堆肥の植物への影響

生ごみ処理機 (BGD-X180) による堆肥 2 種 (丸型ボトル 5 本分 計 130g 添加, 無添加) を用いたが、生ごみ処理機の処理条件が特殊であるためか、微生物資材に含まれる *Bacillus* sp. の性質のためか、腐熟前の pH は 4 と非常に低く、熱水抽出物もコマツナに対して阻害的であった (データ未掲載)。そこで、上述の方法で腐熟させ、再度コマツナの発芽試験を行った。

その結果、PLLA 容器の入っていない生ごみ堆肥で発芽率がわずかに低下しているものの、PLLA 容器の含まれる堆肥では対照の水と全く同じ発芽率を示し (Table 3), 両堆肥ともコマツナの発芽に悪影響を与えないことが示された。

Table 3 Germination of Komatsuna Seeds (Six days after sowing, 40 Seeds sowed each in Petri Dish)

	Number of germinated seeds	Rate of germination (%)
Control (Water)	39, 39, 39	97.5
Hot Water Extract of Household Garbage Compost (HGC)	37, 37, 39	94.2
HGC include 130g of PLLA bottles	39, 39, 39	97.5

一方、植物体の生長量を実生の長さで測定したが、生ごみ堆肥区はいずれも、地上部で対照の 2 倍以上、地下部でも約 1.5 倍の生長を示しており、肥料効果があるものと考えられた。発芽率とは逆に PLLA 容器を含む堆肥でわずか

に生長が劣るが、その差異はわずかで、堆肥中に含まれる PLLA およびその分解物を植物に施用した際に何らかの悪影響を及ぼす可能性はきわめて低く、肥料として有効であると考えられる (Table 4, Fig. 13)。

Table 4 Relative Growth of Komatsuna Seedlings (Six days after sowing, 40 Seeds sowed each in Petri Dish)

	Length of plants (cm)		Relative growth (%)	
	Aerial part	Subterranean part	Aerial part	Subterranean part
Control (Water)	1.59 ± 0.30	4.24 ± 1.62	100	100
Hot Water Extract of Household garbage compost (HGC)	3.83 ± 0.67	6.90 ± 1.41	236	162
HGC include 130g of PLLA bottles	3.61 ± 0.56	6.55 ± 1.53	227	154



Fig. 13 Komatsuna Seedlings grown on hot water extract of the compost

まとめ

東洋製罐株が試作したポリ乳酸 (PLLA) を主要原料とするボトル容器について、ISO 14855 part 2 に準拠した微生物酸化分解測定装置 (MODA) で、好氣的なコンポスト環境中での生分解度を測定した結果は、以下のとおり。(1) 原料の PLLA 樹脂および加工助剤を添加して射出成形したブリフォームの生分解度はいずれもほぼ 100% で、生分解性は加工助剤と射出成形によって低下しない。(2) 延伸ブロー成形を経た扁平ボトル (透明) の生分解度は 80% に低下し、配向結晶化によるものと推察される。(3) 無機顔料で着色した扁平ボトル (褐色) の生分解度は 70% で、配向結晶化に加えて、顔料が何らかの阻害効果を持つものと推定された。(4) 同様の方法で製造した丸型ボトル (白色) の生分解度は少なくとも 85% に達した。

加工とともに生分解度が低下するものの、ISO に定められた 60% を越えており、市販品レベルの延伸ブロー容器について明確に生分解性のあることが認められた。このうち、丸型ボトルについては、新規性、有用性、生分解性が認められ、愛知万博において循環型社会を実感するイベントに用いられた。

透明な角型ボトルを、日光下、水中 (明所、暗所)、土壌中の 4 条件で自然環境中に 1 年間曝露した結果は、以下のとおり。(1) いずれの条件でも、まったく変形、分解せず、強度も保持しており、保存容器として十分な耐久性があるものと考えられた。(2) ただし、日光区のみは完全に白濁し、外観が顕著に変化した。(3) 日光区と水中 (明所) 区では、無処理のボトルと比較して分子量が約 10% 低下した。(4) もっとも大量の微生物バイオマスに接触していた土壌区で、最も変化が少なかった。

PLLA は生分解性ではあるが、比較的耐久性が高い。通常の屋外環境では、分解を促進する適切な条件がそろわず、太陽光 (UV と推定) が低分子化の最大要因であった。微生物が豊富な土壌中でも、急速な分解は期待できないことが明白で、普及に際しては自然界に拡散させない方策が必要である。

小規模のコンポスト試験機として市販の生ごみ処理機を用い、PLLA 容器の生ごみコンポスト中での挙動を調べた結果は、以下のとおり。(1) 生ごみ投入による一時的な昇温 (50℃ 程度) とアンモニア等が存在しても、積極的に加温しない (40℃ 未満を維持) 機種では、分解はごく緩慢で、表面の一部にとどまる。(2) 80℃ - 4 時間の加温および間歇攪拌処理を繰り返す機種では、全体が比較的迅速に分解する。(3) 加温・攪拌処理 10 回 ~ 16 回で数 mm の微小な破片となる。(4) 処理回数とともに低分子化し、4 回で約 50%、8 回で約 25%、20 回 (累積 80 時間) 後には約 90% 低下し、2 万以下となった。

生ごみ処理機による実際的なコンポスト環境でも、環境曝露試験と同様に、微生物バイオマスの存在だけではなく、同時にガラス転移点をこえる高温と高湿条件が揃わないと、効率的には分解しない、強度低下より分子量低下が先行し、元の 20% (約 4 万) 程度にまで低下してから、断片

化が進行し始める。分子量が数万程度の PLLA は微生物に資化されることから、低分子化した断片は水と CO₂ にまで分解されている可能性があり、消費の末端でプラスチック包装材を消滅処理できる可能性が示された。

加熱・攪拌処理をする生ごみ処理機 (BGD-X180) で調製した丸型ボトル分解物を含む生ごみコンポストをパーク堆肥と混合し、28℃ - 5 週間、好氣的に熟成させた後、その熱水抽出物をコマツナ種子に施用した結果は、以下のとおり。(1) コマツナ種子の発芽に悪影響を与えなかった。(2) コマツナ実生の初期生長に悪影響を与えず、促進した。

生ごみコンポストに含まれる供試 PLLA ボトルの分解物や、含有されていると考えられる微生物による代謝産物による悪影響は見られず、PLLA 容器を処理した生ごみコンポストは、適正な条件で腐熟させることで、植物の生長を促進する有用な肥料となることがわかった。

包装容器に要求される機能は多岐にわたっており、多種類の内容物を包装するには改良を重ねる必要があるが、植物産生樹脂を原料として、一定の強度と耐久性、十分な生分解性を有し、肥料としての再資源化も可能な容器ができたことは、持続型社会の形成に向けた前進である。

文 献

- 1) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 気象庁 (翻訳): 「第三次評価報告書 ~ 第一作業部会報告書 気候変化 2001 科学的根拠 政策決定者向けの要約」, http://www.data.kishou.go.jp/climate/cpdinfo/ipcc_tar/spm/spm.htm, 気象庁, 東京, (2001)
- 2) 長尾 隆, 星野常雄: 炭酸ガスと地球環境の変遷, 地人書館, 東京, (1991)
- 3) Energy Information Administration (EIA): World Crude Oil Prices, http://tonto.eia.doe.gov/dnav/pet/xls/pet_pri_wco_k_w.xls, EIA, Washington DC, (2006)
- 4) 米国科学アカデミー (編集), 富永 健 (翻訳): 一つの地球一つの未来, 東京化学同人, 東京, (1992)
- 5) 大塚桂一: 「グリーンプラ」で環境ビジネスが変わる, 中央経済社, (2003)
- 6) Chiellini, E. and Solaro, R.: Biodegradable polymers and plastics, Kluwer academic / Plenum publishers, New York, (2003)
- 7) Gaurav, K., Singh, S. P. and Auras, R.: Proceedings of the 2005 Annual Meeting of American Institute of Chemical Engineers (AIChE), <http://aiche.confex.com/aiche/2005/techprogram/P18290.HTM>, AIChE, (2005)
- 8) 伊藤卓郎: 経済産業省「平成 17 年度バイオプロセス実用化開発委託事業」成果報告会予稿集, 49-50, 財団法人バイオインダストリー協会, 東京, (2006)
- 9) International Organization for Standardization

(ISO) : ISO/DIS 14855-2 "Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions -- Method by analysis of evolved carbon dioxide -- Part 2: Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test",

<http://www.iso.org/iso/en/CatalogueDetailPage.CatalogueDetail?CSNUMBER=40617&scopelist=PROGRAMME>, ISO, (2006)

- 10) 生分解性プラスチック研究会 (BPS) : BPS Japan Workshop on Ring Test to Confirm NWI (ISO 14855 Part 2) — Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test — 資料, BPS, 東京, (2004)
- 11) 大沢 敏, 馬場浩彰, 小川俊夫 : マテリアルライフ学会誌, 14, 191-197, (2002)