

令和5年度環境省委託業務

令和5年度

〈脱炭素型循環経済システム構築促進事業〉

(産業廃棄バイオマスを利用した海洋生分解プラスチック

の開発と用途展開)

委託業務成果報告書

令和6年3月

国立大学法人 大阪大学

概要

ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) のような汎用プラスチックは安価、軽量、自在な成形性による高い意匠性・デザイン対応性などの特性で、我々の日々の生活を豊かにしてきた。一方でプラスチックの多くが自然環境中で生分解しないことにより海洋プラスチックごみをはじめ、大きな社会問題として注目されている。使い捨てプラスチックによる多数の環境問題の対処法として、ポリ乳酸 (PLA) に代表される既存の生分解性プラスチックの多くは脂肪族ポリエステルであり、高温・高湿のコンポストなど特定な環境では分解性を示すが、海洋分解性は有さない。また、熱あるいは光によって微細化してマイクロプラスチック化による悪影響も懸念されている。海洋生分解性を有するプラスチックとして、カネカ社が開発した PHBH に代表される微生物産生ポリエステルは工業化を目指している。微生物産生ポリエステル PHBH は 5 千トン/年の製造が計画されているが、全世界のプラスチックの生産量 (3 億トン/年) 規模と比してあまりに少量である。その理由として PHBH の価格が汎用プラスチックと比して高く、物性も劣るため、日用品をはじめとして適用用途が極めて限定されることが挙げられる。一方、脂肪族ポリエステルであるポリブチレンスクシネート (PBS) は三菱ケミカルが工業生産し、増産計画が発表されているが、価格・物性・製造設備等の課題から海洋生分解性プラスチックとして広く普及するには、かなりの時間を要すると考えられている。さらに PHBH、PBS とともに単独での使用は困難な場合が多く、他の樹脂とのブレンドで実用レベルの物性を発現させているのが現状である。このように海洋生分解性プラスチックの開発には脂肪族ポリエステル以外の材料による既存プラスチックの特性限界を超える挑戦が不可欠である。

環境省ら9省庁が令和元年5月に発表した「プラスチック (プラ) 資源循環戦略」には、再生材・バイオプラの利用促進、海洋プラ対策が示され、環境への負荷が低い海洋分解性素材の開発・利用促進が求められている。そのため、本研究では産業廃棄物となったゼラチンまたはデンプンに注目し、非生分解の石油由来プラの海洋生分解性プラへの代替を目指して産業廃棄物を利用する海洋生分解性バイオマスプラスチック (Marine-Biodegradable Biomass Plastics、MBBP) を開発する。現在、国内プラ生産量 (約1千万トン/年) のうち、国内で流通している生分解性プラは約 7 千トン/年と国内市場に占める割合は 0.07%と極めて小さく、しかも土壌の微生物による分解を前提とした生分解性プラが主流であり、海洋生分解性を有するプラはわずかな種類しか上市されていない。この指針に基づき本研究では海洋生分解性プラの開発に向けて、生分解性ポリエステル (生分解性プラ) に海洋生分解性のバイオポリマー (ゼラチン・デンプン) をブレンド化することで海洋生分解性を付与するとともにプラを高性能化し、実用的な成形技術開発に基づき MBBP を開発し、事業性を実証する。同時にその海洋生分解挙動を評価し、分解機構を明らかにすることで海洋生分解機能のさらなる向上を実現する。

Abstract

General-purpose plastics such as polyethylene (PE) and polypropylene (PP) have enriched our daily lives with their characteristics such as low cost, lightweight, and high design flexibility due to flexible moldability. On the other hand, most plastics do not biodegrade in the natural environment and become a major social problem, such as marine plastic pollution. Many of the existing biodegradable plastics, typified by polylactic acid (PLA), are aliphatic polyesters as a way to address the many environmental problems caused by single-use plastics. Although they exhibit good compost biodegradability, they do not biodegrade in marine environments. PHBH, developed by Kaneka as a marine biodegradable plastic, is aiming for industrialization. Production of microbial-produced polyester PHBH is planned to be 5,000 tons/year, but the scale of production is too small compared to the world's plastic amount (300 million tons/year). On the other hand, polybutylene succinate (PBS), an aliphatic polyester, is industrially produced by Mitsubishi Chemical, and plans to increase production have been announced, but due to issues such as price, physical properties, and manufacturing equipment, it is widely used as a marine biodegradable plastic. It is believed that this will take a considerable amount of time. Furthermore, it is often difficult to use both PHBH and PBS alone, and at present practical properties are achieved by blending them with other resins. In this way, the development of marine biodegradable plastics requires the challenge of using materials other than aliphatic polyester to exceed the property limits of existing plastics.

The "Plastic Resource Circulation Strategy" announced by the Ministry of the Environment and nine ministries in May 2019 promotes the use of recycled materials and bioplastics, and measures to deal with marine plastics. There is a need to promote the development and use of flexible materials. Therefore, in this study, we focused on gelatin and starch among the biopolymers contained in industrial waste and aimed to replace non-biodegradable petroleum-derived plastics with marine biodegradable plastics. Developing degradable biomass plastics (Marine-Biodegradable Biomass Plastics, MBBP). Currently, of the domestic plastic production (approximately 10 million tons/year), biodegradable plastics distributed domestically account for approximately 7,000 tons/year, which accounts for an extremely small 0.07% of the domestic market. The mainstream is biodegradable plastics that can be decomposed by microorganisms, and only a few types of plastics that are biodegradable in the ocean are on the market. Based on this guideline, this research aims to develop marine biodegradable plastic by blending biodegradable polyester (biodegradable plastic) with marine biodegradable biopolymers (gelatin and starch). MBBP will be developed based on the development of practical molding technology, and its business feasibility will be demonstrated. At the same time, we will evaluate its marine biodegradation behavior and clarify the decomposition mechanism to further improve its marine biodegradation function.

目次

第1章 序論

1-1 海洋生分解性プラスチックの現状	5
1-2 生分解性プラスチック	7
1-3 デンプン含有生分解性プラスチック	8
1-4 本事業全体の目的	18
1-5 参考文献	21

第2章 産業廃棄バイオマスを利用した海洋生分解プラスチックの開発

2-1 実証手法と目標	22
2-2 熱可塑性ゼラチンの製造	25
2-2-1 ゼラチン源	27
2-2-2 ゼラチンの加工	30
2-2-3 ゼラチン産業廃棄物	35
2-2-4 実験	38
2-2-4-1 産業廃棄物ゼラチン乾燥条件	38
2-2-4-2 産業廃棄物ゼラチン熱可塑性	40
2-2-5 熱可塑性ゼラチン製造開発の課題と対策	41
2-3 熱可塑性ゼラチン/PLA 等ブレンドの開発	44
2-3-1 生分解性プラスチックの選択	44
2-3-2 実験	47
2-3-2-1 熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドの混練	47
2-3-2-2 熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドの混練	51
2-3-3 熱可塑性ゼラチン/PLA 等ブレンド開発の課題と対策	55
2-4 熱可塑性デンプン/ゼラチン/PLA 等ブレンドの開発	60
2-4-1 熱可塑性デンプン	60
2-4-2 実験	62
2-4-2-1 熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドと熱可塑性デンプン/PLA/PBS ブレンドの混練	62
2-4-2-2 熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドと熱可塑性デンプン/PLA/PBS ブレンドのモフォロジー評価	65
2-4-3 熱可塑性デンプン/ゼラチン/PLA 等ブレンド開発の課題と対策	66
2-5 作成した MBBP の海洋生分解評価	68
2-5-1 原料の海洋生分解性予備検討	68
2-5-2 実験	75

2-5-2-1	熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドの海水浸漬評価	75
2-5-2-2	熱可塑性デンプン/PLA ブレンドの海水浸漬評価	78
2-5-3	作製した MBBP の海洋生分解評価の課題と対策	82
2-6	まとめ	84
2-7	参考文献	85

第3章 CO2削減量の評価

3-1	概要	93
3-2	目的	94
3-3	本調査の範囲	95
3-4	ベースライン製品の利用状況と機能単位	97
3-4-1	PP、PE 樹脂生産と需要	97
3-4-2	機能単位設定の考え方	99
3-5	バイオマス製品の利用と LCA	101
3-5-1	バイオプラスチック概要	101
3-5-2	バイオプラスチックの生産量	102
3-5-3	ポリ乳酸 (PLA)	104
3-6	開発品およびベースラインの LCA 調査	107
3-6-1	対象製品	107
3-6-2	機能単位	107
3-6-3	システム境界	108
3-6-4	製品製造のフローとインベントリデータ	110
3-6-4-1	開発品	110
3-6-4-2	ベースライン	116
3-6-4-3	GHG 排出量削減効果の試算	120
3-7	今後の課題	123
3-8	まとめ	124
3-9	参考文献	125

第1章 序論

1-1 海洋生分解性プラスチックの現状

ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）をはじめとする汎用プラスチックは安価であり、丈夫で耐久性があるという特徴を活かし、シングルユース包装材料をはじめ、衣類やカトラリー等幅広い分野で利用されてきた。しかしながら、自然環境中で分解されにくいため、様々な環境問題を引き起こしている。近年、マクロプラスチック（サイズの大きいプラスチックごみ：レジ袋、PET ボトル等の成形品）とマイクロプラスチック（サイズの小さいプラスチックごみ：プラスチックの破片や研磨材等といわれている）による海洋汚染が深刻になっている[1-1]。また、フリース等に利用されるポリエステル、ナイロンといった化学繊維のマイクロファイバー（長さ 5 ミリメートル以下）が洗濯で抜け落ち、川・海に流出することで汚染の原因となっている。現状、海洋に漂流するプラスチックの正確な量は把握されていないが、世界で毎年 900 万トンを超えるプラスチックごみが陸上から海洋へ流出すると報告されている[1-2]。プラスチックごみの中でも、とりわけ海洋へ流出する可能性が高いワンウェイ用途のプラスチックについては、海洋へ流出しても環境への負荷が小さい新素材（海洋生分解性プラスチック）へ代替することが社会的に切望されている。経済産業省は、2019 年 5 月に海洋プラスチックごみ問題の解決に向け、イノベーションを通じた取組みとして、海洋生分解性プラスチックの開発・導入普及を図るための主な課題と対策を取りまとめた「海洋生分解性プラスチック開発・導入普及ロードマップ」を発表した。このロードマップには、海洋生分解性プラスチックの種類を増やすことで製品の適用範囲を増やす（MBBP1.0、MBBP：Marine Bio-degradable Bio-based Plastics）ことのみならず、地球温暖化対策や資源循環の観点から植物由来かつ海洋生分解性を有するプラスチックの普及拡大が言及されている。また、ロードマップには「複合素材の技術

開発による多用途化」(MBBP2.0)が言及されており、フィラー等の機能性充填剤との複合化による新用途の創出・普及導入を目指すとされている。海洋生分解性プラスチック複合材料の開発では、機能性充填材についても海洋生分解性が求められる。さらに革新的技術・素材の研究開発(MBBP3.0)フェーズでは、新素材の開発により実現可能な物性幅を広げ、海洋生分解スピードやタイミングをコントロールする機能等、製品の使用中安定性(日常生活における使用中は安定、海洋中では生分解が進行)を向上させることにより初めて実現可能な用途が製品イメージとして示されている。

現在、実用化されている海洋生分解性プラスチックは微生物産生ポリエステルをはじめとする一部の脂肪族ポリエステルに限定される。カネカが工業化した微生物産生ポリエステル(PHBH、ポリヒドロキシアルカン酸(PHA)の一種)は5千トン/年の生産であるが、全世界のプラスチックの生産(4億トン/年)規模と比してあまりに少量である。汎用プラスチックと比して、価格、物性、成形性に課題があり、日用品をはじめとして適用範囲が狭い。脂肪族ポリエステルであり、土壌での生分解性を有するポリブチレンスクシネート(PBS)は三菱ケミカルが工業生産し、最近ではPBSコンパウンドの海洋生分解が発表されたが、PHBHと同様の課題が指摘されている。

1-2 生分解性プラスチック

熱可塑性プラスチックであるポリ乳酸 (PLA)はトウモロコシやイモ等の主成分であるデンプンから合成される代表的なバイオプラスチックの一つで、デンプンを酵素分解し、グルコースを発酵することで乳酸モノマーが得られ、それを重合することで合成される。植物を原料とするため製造過程で発生する CO₂ 量と光合成で吸収される CO₂ 量が等しいため、カーボンニュートラルな材料として循環型社会の構築に貢献できると考えられている。また、生分解性を有しているため景観保護や廃棄物処理問題の観点からも有用とされており、世界で最も生産されているバイオプラスチックとなっている[1-3~4]。高い生体適合性を持つため、医療用途では内部縫合や組織足場材料としても利用されてきた[1-5]。また PLA の低毒性を活かして包装材料や消費財の分野でも利用が拡大した[1-6]。PLA は透明性が非常に高く、D-リモネンやエチルアセテート等の有機透過物へのバリア性能はポリエチレンテレフタレート (PET)と同等の値を示す[1-7]。引張強度や曲げ強度は PP、PE およびポリスチレン (PS)といった汎用プラスチックよりも大きいですが、硬く脆い性質のため、衝撃強度や伸びに関してはこれらに劣る。また、前述のように海洋生分解性を有しておらず、海洋中に流出しても生分解されるような設計が求められている。さらに、従来の汎用プラスチックと比べて高コストであることから完全に代替されるには至っていないことも問題点として挙げられる。

1-3 デンプン含有生分解性プラスチック

デンプン（スターチ）はアミロースとアミロペクチンに分けられ、アミロースは α -1,4結合でグルコースが連なったポリマーで分岐構造が少ない。一方、アミロペクチンは一つのグルコースユニットに α -1,4結合のみならず、 α -1,6結合を多く含む分岐構造を持つ。アミロースは熱水に溶解し、比較的分子量が小さいが、アミロペクチンは熱水に不溶で分子量が高い。植物の種類によりアミロースとアミロペクチンの含有量が異なり、コーンスターチのアミロース含量は約 25%である。デンプンは自然界に豊富に存在し、精製度の高いデンプンを大量かつ安価に入手でき、主用途は食用分野における増粘安定剤やゲル化剤等である。

デンプンや加工デンプン（化学変性デンプン）は食品素材として幅広く用いられてきたことから安全性が担保されているうえ、価格は数十円～百数十円/kg と汎用プラスチック（PE、PP、PS等）と同程度以下と安い。そのため、多くの非食用途もあり、糊化デンプンや加工デンプンが繊維業界や製紙業界で利用されている。デンプンは単独ではプラスチックに利用できないが、グリセリンを混合すると熔融成形が可能となる。カプセル材料や食品用トレイ等に利用される。一方でデンプンはプラスチックとの混和性、耐久性、耐水性が低いため、プラスチック製品への利用（配合）が限定されるという問題がある。数少ない実用化例としてノバモント社（イタリア）製「マタービー」が挙げられる。デンプンとポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）等の生分解性熱可塑性ポリマーとのブレンドであるマタービーは、生分解性を活かした農業用マルチフィルムのみならず、レジ袋、コンポストバッグ、紙ラミネート、食器・容器類、射出成形品等に加工できる。マタービーは法規制の厳しいヨーロッパでは、すでに様々な用途で使用されているが、高価格に加え、限定的な物性から世界で幅広く流通するに至っていない。尚、マタービーは海洋生分解性も示す。

我々は優れた耐水性を有する生分解性デンプン複合材料を開発した（図 1-1） [1-8-9]。デンプンとセルロースという二大多糖類のブレンドにより海洋生分解性複合シートを作製した。デンプン誘導体単独では乏しい機械的特性と耐水性を CNF の添加により大幅に向上させ、実用レベルの機械的特性と耐水性を有するシートを創出した。加工デンプンの一種であるヒドロキシプロピルデンプン（HPS）、アセチル化デンプン（AS）、酸化アセチル化デンプン（AOS）に対し、TEMPO 酸化 CNF（TOCN）を適切な割合で混合し、加熱乾燥によりシート化したところ、透明かつ機械的特性に優れた複合シートが得られた。いずれのサンプルでも引張試験における破断強度は 100 MPa を越え、複合シートは優れた機械的強度を有することが分かった。既存のプラスチックシートと同等レベル以上であり（PP の最大応力～50 MPa）、既存のプラスチックシート代替の潜在性を有する。複合シートのヤング率は AOS>HPS>AS の順となった。複合シートの表面および断面を SEM で観察すると

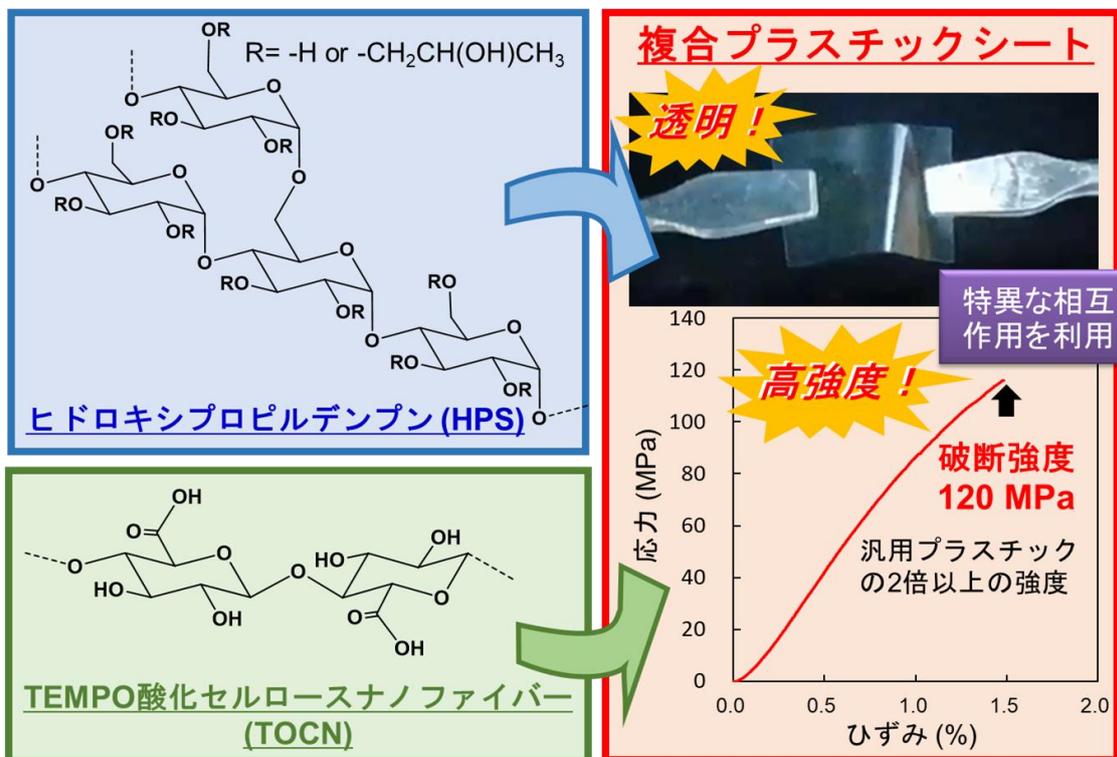


図 1-1 デンプン/セルロース複合シートの開発

AOS/TOCN は微小な粒子が観察されたが、他は均一であった。AOS は合成過程で水に不溶な粒子が形成するために粒子がフィラーとして作用し、AOS/TCN の機械的強度が最も高かったと考えられる。また、いずれの複合材料も透明性は極めて高く、HPS/TOCN 複合シート の Haze 値は 13% であった。機械的強度も高いことから食品包装用フィルム等への応用が期待できる。

加工デンプンに TOCN を複合化することにより耐水性が付与された。TOCN シートは水に浸漬すると大きく膨潤し、膨潤率は 6700% 程度で、ヤング率は 0.05 MPa となった。また、デンプンシートは水に溶解し、膨潤率と機械的強度を測定することはできなかった。一方、HPS/TOCN 複合シートの膨潤度は低く、水中で崩壊せずに自己支持性を有していた。セルロースおよびデンプンの単独では持ちえない耐水性が複合化によって得られた稀有な例である。適切な組成比を設定することで膨潤率が 600% まで抑制された。複合シートの場合のみ耐水性が付与されるため、耐水性には CNF とデンプン間の相互作用が鍵になると考えられる。TOCN は TEMPO を用いてセルロースの水酸基がアルデヒドを経てカルボン酸へと酸化することで合成されるため、TOCN 表面にアルデヒド基が残存しており、これがデンプンの水酸基との反応によりヘミアセタール結合を形成し、デンプンとセルロース界面を安定化していると考えられる。

耐水性のパラメーターである膨潤率は AOS>AS>HPS となっており、変性デンプンの化学組成が膨潤率に影響することが明らかとなった。TOCN 単独では表面に残存する水酸基が少ないことに加えて、カルボキシレートの静電反発によって、水中で大きく膨潤する。一方、HPS は水溶性が高く成膜性が良いことに加えて、自由度の高い水酸基を大量に有しているために TOCN と効率的にヘミアセタール結合を形成したと考えられる。AS はアセチル化によって水酸基が減少し、AOS は粒子形成によりヘミアセタール結合形成を阻害して、耐水性の向上が妨げられたと考えられる。

これらのデンプン/TOCN 複合シート of 海環境で生分解性評価は、国立研究開発法人海洋研究開発機構の協力を得て実施した。菌が多く繁殖する鯨骨上に TOCN シートと複合シートを 1 カ月間静置した。TOCN/HPS 複合シートに顕著な分解が認められたが、同条件で TOCN 単独シートはほとんど分解しなかった。また、分解したフィルム表面を SEM で観察すると多くの菌類が付着していた (図 1-2)。これらの結果はデンプンをプラスチックに配合することで海洋生分解機能が発現する可能性を強く示唆する。デンプンは海洋微生物にとっては格好の栄養源であり、デンプン配合プラスチック上に微生物が容易に繁殖することでバイオフィルムを形成し、難海洋生分解性プラスチックであってもバイオフィルム中の微生物が産生する酵素により分解が進行することが推測される (図 1-3)。

先行研究では、東京海洋大学と共同で熱可塑性デンプン (TPS) を含有した生分解性プラスチックの海洋中での生分解性実験を行い、時間経過に伴う生分解能を調査した。

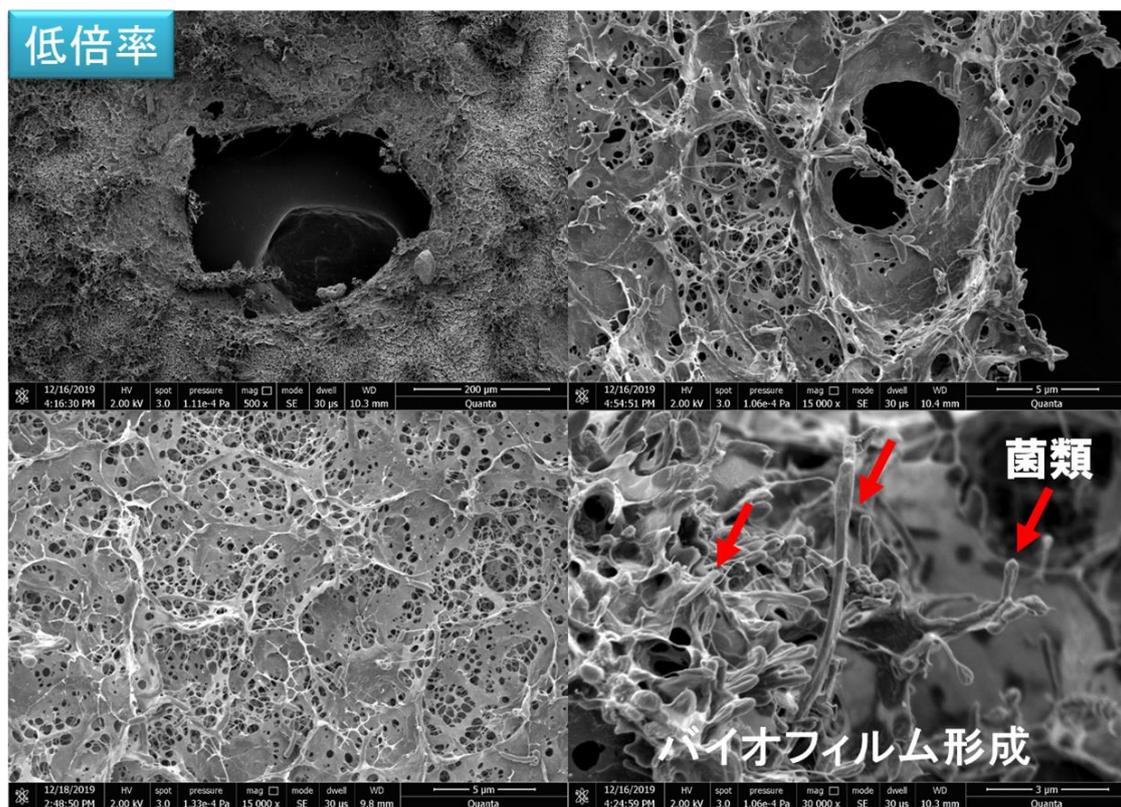


図 1-2 デンプン/セルロース複合シートの海洋生分解性を示す SEM 写真

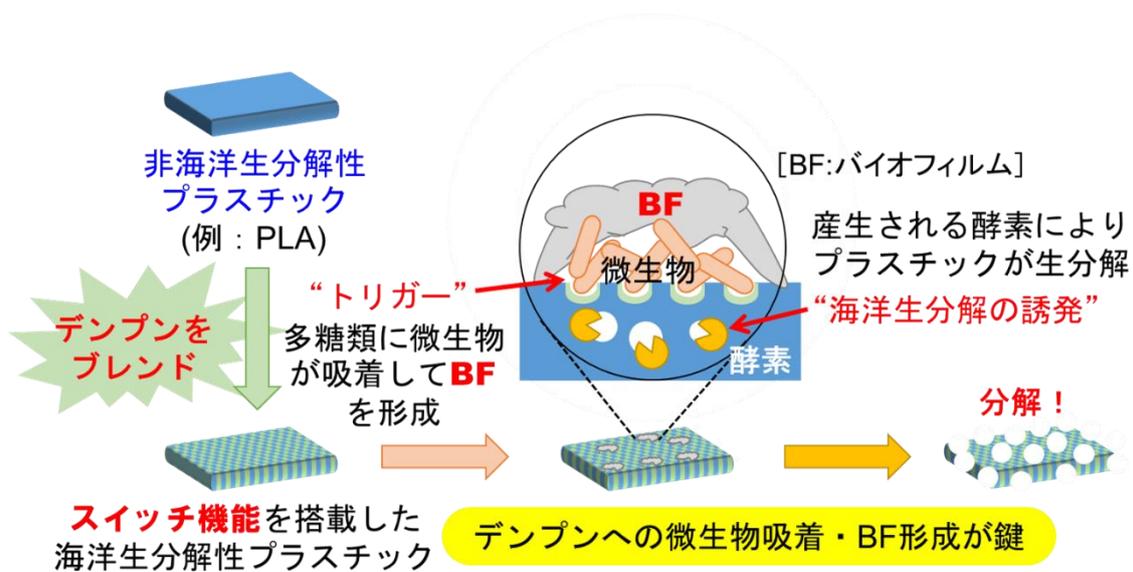


図 1-3 トリガーとするスイッチ機能を有する海洋生分解性プラスチックの設計指針



図 1-4 海洋生分解性実験の様子

PLA/PBAT/TPS (PLA : PBAT : TPS 重量比= 12 : 63 : 25) のブレンドを二軸混練機によって作製し、海洋生分解性を評価した。東京海洋大学品川キャンパス繫船場にて短冊状のフィルムを浸漬させた (図 1-4)。50 ミリリットルコーニングに数カ所の穴を開け、その中にフィルムを一枚ずつ入れ、先端に重りをつけたロープにこれらのコーニングを固定させ、繫船場の岸から水深が約 3.2 メートルの位置に吊るした。1 ヶ月、2 ヶ月、半年に各 2 本ずつ回収し、サンプルに①～⑥と番号を付け、①,②は 1 ヶ月間、③,④は 2 ヶ月間、⑤,⑥は半年間浸漬させたものとした。

浸漬前のフィルムは蒸留水で洗浄後、乾燥棚で一晩乾燥させてから乾燥重量を測定した結果では、1 ヶ月後には 10%程度の重量減少が確認された。その後も浸漬時間に伴い重量減少が見られ、6 ヶ月後には約 50%の重量減少が認められた。本研究で使用したフィルムのデンプン含有量は 25%であることからデンプンのみが分解されただけでなく、それ以外の PLA や PBAT も分解されたことが示唆された。浸漬後のフィルムの TG-DTA 分析を行い、フィルム中の樹脂の組成比の経時変化を調べた (図 1-5)。浸漬後の樹脂の残存率の変化を見ると、デンプンは 2 ヶ月後には浸漬前との相対比で 60%程度の重量減少が見られた。また、PLA や PBAT に関しても 10%程度の重量減少が確認された。さらに、半年の浸漬後にはデンプンは約 90%、PLA は約 20%、PBAT は約 35%減少した結果が得られた。さらに、浸漬後のフィルムの TG-DTA 分析を行い、フィルム中の樹脂の組成比の経時変化を調べた (図 1-6)。浸漬後の樹脂の残存率の変化を見ると、デンプンは 2 ヶ月後には浸漬前との相対比で 60%程度の重量減少が見られた。また、PLA や PBAT に関しても 10%程度の重量減少が確認された。さらに、半年の浸漬後にはデンプンは約 90%、PLA は約 20%、PBAT は約 35%減少した結果が得られた。

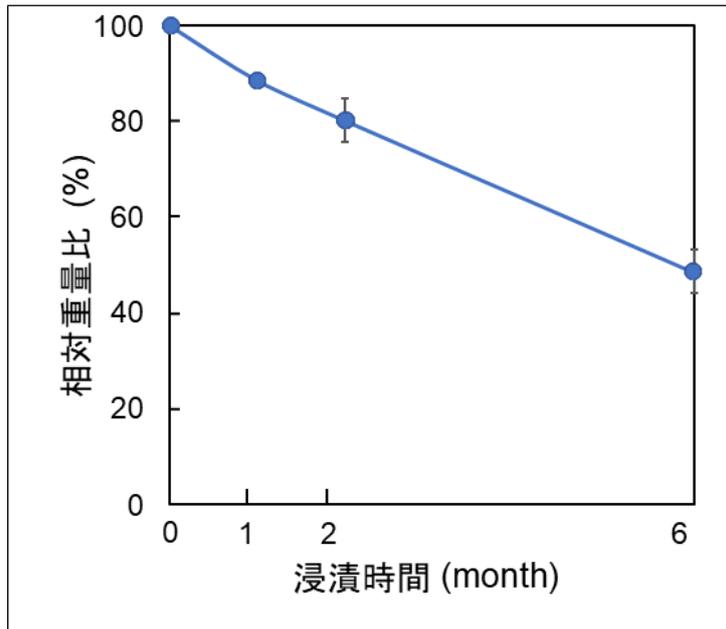


図 1-5 浸漬時間に対する重量変化

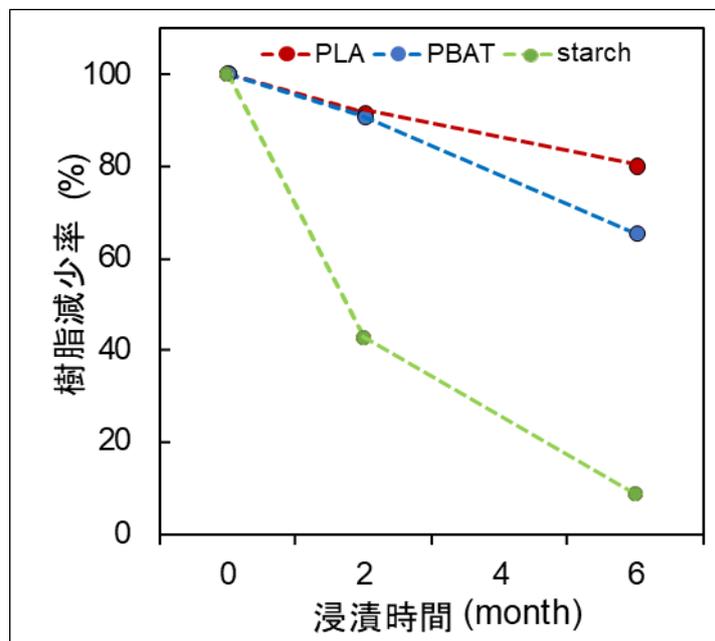


図 1-6 各樹脂の重量変化

浸漬後の①～⑥の外観写真を図 1-7 に示した。写真からも明らかであるが、海洋中での浸漬時間が長くなるほど、フィルムが分解によって劣化している様子が見られた。2 ヶ月と半年後のフィルムをマイクロ스코プ (SE-2000WR、セルミック株式会社) と SEM を用いてモルフォロジーを観察した (図 1-8, 図 1-9)。浸漬時間が2 ヶ月のサンプル (③,④) ではマイクロ스코プでは大きな変化は確認されなかったが SEM で見ると表面に複数の小さな穴が観察された。さらに、半年後のサンプル (⑤,⑥) ではマイクロ스코プで観察すると、フィルムに多数の大きな空孔が観察され、生分解による劣化が確認された。また、SEM から2 ヶ月のものと比べてフィルム表面がより粗く、空孔も多く観察された。これらの結果から、浸漬時間が経つにつれて微生物によってフィルムが生分解され、空孔ができ、さらにそこから内部まで生分解が進んだため、より大きな空孔ができたことが考えられた。



図 1-7 浸漬後のフィルムの外観

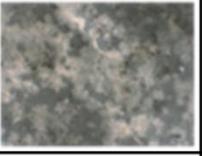
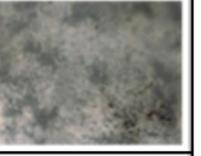
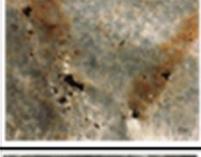
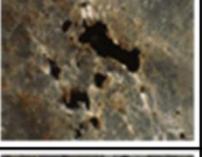
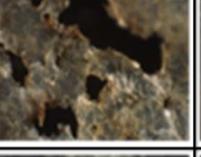
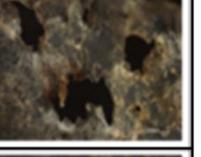
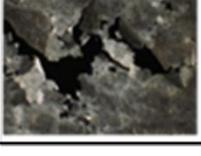
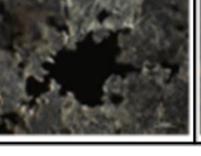
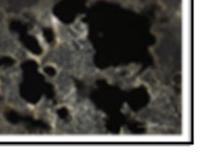
		マイクروسコープ_1	マイクروسコープ_3	マイクروسコープ_5	マイクروسコープ_7
海中浸漬 2ヵ月	MBBP③				
	MBBP④				
海中浸漬 6ヵ月	MBBP⑤				
	MBBP⑥				

図 1-8 浸漬後のフィルムのマイクروسコープ画像

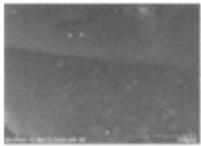
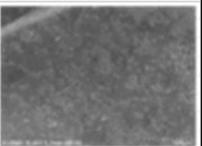
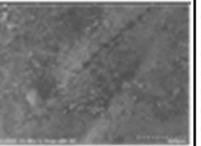
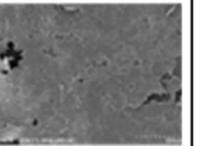
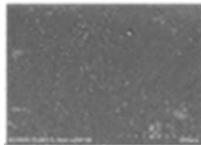
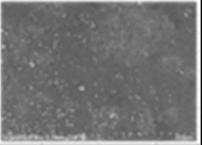
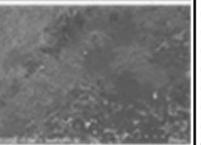
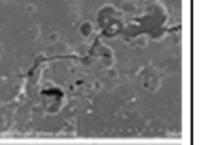
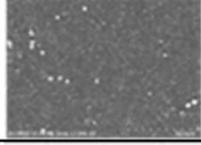
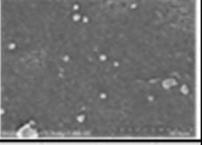
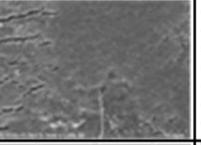
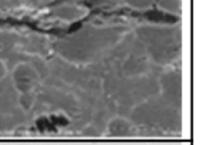
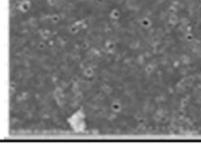
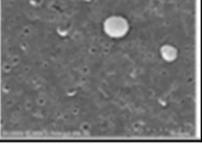
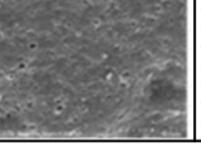
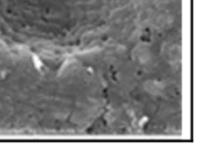
海中浸漬 2ヵ月		海中浸漬 6ヵ月	
MBBP③	MBBP④	MBBP⑤	MBBP⑥
			
			
			
			

図 1-9 浸漬後のフィルムの SEM 画像

2ヶ月後のフィルム③から29株、6ヶ月後の⑥から32株の菌種同定ができた。2ヶ月のデンプン分解菌にはバイオフィーム形成能が高い *Vibrio splendidus* やその近縁種が顕著に見られた。このため、デンプンを栄養として、バイオフィームの形成が促進されている可能性が示唆された。デンプン非分解菌には *Shewanella* 属を始め数種の属が存在した。6ヶ月後では、*Vibrio splendidus* は見られず、*Pseudoalteromonas proofundi* 等のエステラーゼ生産菌が増加し、*Shewanella* 属や *Vibrio algivorus* 等も見られた。一般に、PLA/PBAT/TPS ブレンド中の海中難分解樹脂部である PLA、PBAT は土壌等でのエステラーゼやリパーゼによる分解が知られている。例として、PLA に対し高い分解活性を持つ *Pseudomonas aeruginosa* S3 株のエステラーゼ、PBAT に対し分解活性を持つ *Pseudomonas pseudoalcaligenes* のエステラーゼ PpEst 等が挙げられる。これらのことから、バイオフィーム中から得られたエステラーゼ、リパーゼ生産菌がフィルム中の PLA、PBAT を分解した可能性がある。これらの結果から、デンプンによってバイオフィームが形成され、デンプン非分解菌の生育しやすい環境ができ、難海洋生分解性である PLA や PBAT も生分解されたと考えられた。

1-4 本事業全体の目的

海洋には、広くゼラチン分解微生物が生息しているが、本事業の共同実施者一東京海洋大学が見つけた深海の低温性ゼラチン分解細菌が持つゼラチン分解酵素は高圧環境でも高いゼラチン分解活性を示した [1-10]。この発見は、新たに開発するゼラチン含有 MBBP が、仮に海表面で生分解し切れず、海中を沈降して海底に至っても生分解が続くことを示唆している。そのため、ゼラチンやおからも海洋微生物にとっては格好の栄養源であり、ゼラチンやおから配合プラスチック上に微生物が容易に繁殖することでバイオフィルムを形成し、PLA のような難海洋生分解性プラスチックであってもバイオフィルム中の微生物が産生する酵素により分解が進行することが推測される。そのため、本研究では熱可塑性生分解性プラスチックにゼラチン食品廃棄物を含有させることで広範なプラスチックの置換えが可能な熱可塑性 MBBP を開発する。

また、世界では食品廃棄（食品ロス）の量は 13 億トンとなり、日本でも 1 年間に約 612 万トン（2017 年度推計値）もの食料が捨てられている。また、食品の生産には多くのエネルギーが必要となり、廃棄して燃焼すると大量の CO₂ が発生し、埋立でも CO₂ の 28 倍以上温室効果を持つメタンガスが発生する。一定品質の廃棄物が入手できる食品産業の廃棄物は有効利用に好適である。ゼラチン食品廃棄物の一例として、薬剤やサプリメントのソフトカプセルを挙げられる。ソフトカプセルはゼラチンを水/グリセリンに溶解してシート化し、両側から帯状にしたゼラチンシートをダイロールと呼ばれる一對の回転する円筒金型の中に送り、2 枚のシートの中に内容液を注入し、両金型の打ち抜きによってカプセルに成形される。しかしながら、生産ラインの配管残渣や打ち抜き残渣等ゼラチンシートの多くが利用されず、ソフトカプセル皮膜材料の廃棄物が 20%~30%を占めて、業界では数百トンのソフトカプセル皮膜の残渣が廃棄されている。本研究では生分解を誘発する成分として産業廃棄物のゼラチンとデンプンを PLA 等の生分解性プラスチックに組込むこと

で海洋生分解機能の付与/向上を達成する。天然多糖類は海洋生分解性を有しており、申請者は耐水性に優れたデンプン/セルロース複合シートを開発し、その優れた海洋生分解性を見出している。本事業では熱可塑性デンプンに注目し、生分解性プラスチックに高含有かつ均一にブレンドする技術を開発し、その海洋生分解性を明らかにしてきた。しかし、デンプンは可食資源であり、用途に社会的懸念があるため、熱可塑化が可能かつ生分解性に優れる産業廃棄物として、ソフトカプセル廃材のゼラチンと熱可塑性デンプンの製造時に発生する廃材（ロス）のデンプンに焦点を当てる。本研究では生分解性プラスチックへのゼラチンあるいはデンプンのブレンドにより海中で生分解を誘発する機能を付与することを提案し、具現化・検証により具体的な製品開発に資するブレンド技術、成形技術を構築する(図 1-10)。

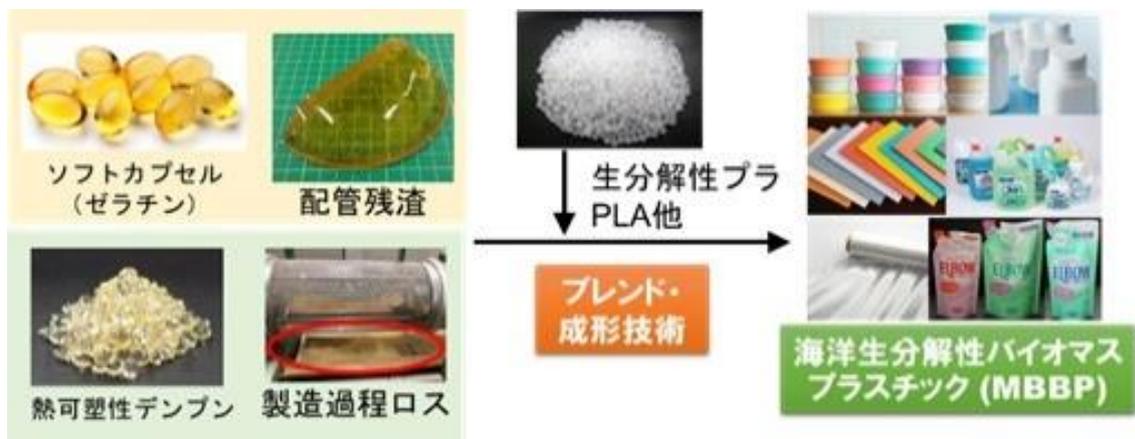


図 1-10 事業概要

ソフトカプセルはゼラチンを水/グリセリンに溶解し、シート化して生産される。加熱による濃縮によりゼラチンが熱可塑化してカプセルが形成できるため、加熱処理により熱可塑性ゼラチン（ゼラチン/グリセリン）が得られると考え、申請者と共同実施機関のアピ株式会社はソフトカプセル生産時に発生する廃棄物からの熱可塑性ゼラチンの開発に着手し、

特許を出願した。アピで年間数十トンの廃棄ゼラチンがあり、同分野の他企業を含めると数百万トンに達する。一方、熱可塑性デンプンを工業生産工程においてペレットのサイズのムラにより、出荷できないロスが 40%以上に達する [1-11]。本研究では、これら産業廃棄物に着目し、工業化可能な熱可塑性ゼラチンとデンプンの製造技術を確立するとともに、PLA をはじめとする生分解性プラスチックとのブレンド技術を構築して MBBP を開発する。MBBP 中のゼラチン成分のナノ分散まで視野に入れた観察技術を構築し、開発する MBBP の物性・海洋生分解性を実用レベルまで向上させて事業性を実証する。

1-5 参考文献

- [1-1] 宇山 浩監修、食品包装産業を取り巻くマイクロプラスチック問題、シーエムシー・リサーチ (2021).
- [1-2] 堅達京子、脱プラスチックへの挑戦、山と溪谷社 (2020).
- [1-3] S. Bocchini et al., Poly(lactic Acid) and Poly(lactic Acid)-Based Nanocomposite Photooxidation., *Biomacromolecules*. 2010, 11, 2919–2926
- [1-4] D. Turan et al., Effects of POSS Particles on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of PLA and Plasticised PLA., *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, 121, 1067-1075
- [1-5] R. Datta et al., Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies – a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006, 81, 1119–1129.
- [1-6] R. Conn et al., Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. *Food Chem Toxicol.* 1995, 33, 273-283
- [1-7] R. Auras et al., Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers., *J Sci Food Agric.* 2006, 86, 648-656
- [1-8] R. Soni, T. Asoh, H. Uyama, *Carbohydrate Polym.*, 238, 116203 (2020).
- [1-9] 麻生隆彬、徐 于懿、宇山 浩、TECHNO NET、589, 6 (2020).5) T. Kanno, H. Uyama, *Macromol. Chem. Phys.*, 219, 1700547 (2018).
- [1-10] M. Okai, C. Onoue, R. Tsuda, C. Ishigami, C. Yoshida-Mishima, N. Urano, C. Kato, M. Ishida, *J. Biosci. Bioeng.*, 130, 341 (2020).[1-11] 小林 富雄、食品ロス of 環状を知る、aff (あふ) バックナンバー 2020 年 10 月号、農林水産省 (2020).

第2章 産業廃棄バイオマスを利用した海洋生分解プラスチックの開発

2-1 実証手法と目標

産業廃棄物の廃材ゼラチン・デンプンと生分解性プラスチックのブレンドにより MBBP を開発する。廃棄物ゼラチンを熱可塑化する技術を構築するとともに熱可塑性ゼラチン・デンプンと生分解性プラスチックの混練技術を開発する。得られるブレンドの分散状態をナノレベルで制御することで、汎用プラスチックと同等以上の物性を獲得する。生分解性プラスチックの種類により軟質～硬質の MBBP を創製し、用途に応じた成形技術を開発する。生分解性プラスチック中のバイオポリマーの分散性を高める相溶化剤の開発も手掛け、物性向上につなげる。

具体的に、下記の4項目を実施する。

1. 熱可塑性ゼラチンの製造開発：廃棄物ゼラチン中の脱水条件等の検討から生分解性プラスチックにブレンドできる熱可塑性ゼラチンを作製
2. 熱可塑性ゼラチン/PLA 等ブレンド・成形：作製した熱可塑性ゼラチンと PLA、PBS とのブレンド条件検討、実用レベルの機械的強度・耐水性・透明性付与、成形条件検討
3. 熱可塑性デンプン（製造時の廃材）・ゼラチン/PLA 等ブレンド・成形：産業廃棄物熱可塑性デンプンと PLA、PBS とのブレンド条件検討、実用レベルの機械的強度・耐水性・透明性付与、成形条件検討、モデル製品作製
4. 開発 MBBP の海洋生分解評価：開発したブレンド品と成形品を東京湾に浸漬し、海洋生分解性を評価

以上を通じ、表 2-1 に示す数値目標を達成する新規素材を開発する。物性の数値目標は汎用プラスチック（硬質成形物は主に PP、軟質フィルムは PE をターゲットに設定）のデータを参考にしたものであり、プラスチック製品の実用化検証の判断基準である。これらを達成することで社会普及できるプラスチック製品としての事業性を実証する。

表 2-1 開発する MBBP の物性・海洋生分解性に関する数値目標

材料物性・機能、成形、モデル製品			数値目標
大項目	小項目	単位	
硬質成形物物性 (射出成形)	曲げ弾性率	MPa	>2000
	曲げ強度	MPa	>25
	Izod耐衝撃性	kJ/m ²	>8
軟質シート物性 (押出成形)	引張強度	MPa	>50
	ヤング率	MPa	>800
	破断伸び	%	>1000
海洋生分解性	BOD法評価	%/1か月	>25
	曲げ応力変化	%/1か月	>80
	海洋分解	%/1か月	>50

海洋生分解性に関する目標は異なる海洋環境中での分解の可能性を判断するための基礎的尺度として設定した。

熱可塑性ゼラチンを開発し、PLA、PBS 等の生分解性プラスチックと混練することでブレンドを作製する。ゼラチン界面のナノレベルで制御と生分解性プラスチックの均一分散の技術開発により表 2-1 の数値目標を達成する。そのために界面親和性を高める相溶化剤を開発するとともにブレンド（熱混練）条件を最適化する。また、硬質プラスチック開発を中心として、物性が不足する場合にはフィラーとしてセルロースやタルクを添加する。フィラーの分散性を制御して複合プラスチックの物性を向上させ、硬質系材料の数値目標

を達成する。また、MBBP における分散性制御をナノレベルまで達成することを目標とする。

予備検討では、ソフトカプセル打抜き後のゼラチン残渣を用いて PLA とブレンドしてフィルム化をすることに成功した。ゼラチンの添加によりフィルム強度（ヤング率）は添加前より向上していることを明らかにした。物性目標値を破断応力 150 MPa 以上、耐水性（含水率）5 %以下、透明性の目標値は曇り度 30 %以下、平行線透過率 65 %以上に設定する。さらに、ブレンドにより作製した MBBP に対する射出成形、押出成形の技術を開発し、実用的な製品モデルを製造する（数値目標：ボトル、フィルムなどモデル製品数>3）。これらモデル製品を展示会等に出展し、ブランドオーナー企業等との接点を増やし、事業性を検証する。

また、東京海洋大学では種類（採取場所、微生物量等）の異なる海洋環境を模倣した水槽において浸漬による基礎評価を行い、MBBP の組成・分散構造と分解性との相関を明らかにする。特に、構造と分解特性の関連に着目するため、電子顕微鏡観察を用いた詳細な表面形状解析を行い、その時系列変化を生物化学的酸素要求量（BOD）試験による生分解量とともに調べる。表 2-1 記載の分解性に関する数値目標を達成するため、その結果を MBBP 開発にフィードバックする。さらに、分解初期に MBBP 表面に形成されるマイクロコロニーを形成する微生物を分離する。分離株を用いて MBBP と微生物との物理的相互作用を解析し、MBBP への微生物付着効率と MBBP の成分分散性・局在パターンとの関係を明らかにする。また、異なる分解フェーズの MBBP に存在する微生物を同定することによってバイオフィルムの菌叢構造を明らかにする。さらに、MBBP 分解微生物を単離し、分解酵素を精製し同定することで、分解酵素の機能と生産条件を明らかにし、海洋中での分解性目標値は 30 °C で 50 %以上/月とする。

2-2 熱可塑性ゼラチンの製造

ゼラチンは、動物の骨や皮膚に含まれるコラーゲンを加水分解して得られるタンパク質であり、その物理的および化学的特性は、供給源、動物の年齢、コラーゲンの種類、使用される抽出方法によって大きく影響される [2-1]。世界のゼラチン生産量は 2011 年に 348.9 キロトンで、2018 年には 450.7 キロトンに達しており、近年の年間平均成長率 (CAGR) 3.73% で増加した [2-2]。ゼラチンは、処理方法の違いにより、酸処理ゼラチン (A タイプ) とアルカリ処理ゼラチン (B タイプ) 2 種類に分類される。ゼラチンなどのタンパク質分子では無機イオン等を吸着しているため、等電点で (+) と (-) の荷電量が等しくないことがある。この場合、荷電量がちょうど釣り合っただけで ± 0 になる pH を等電点といい、酸処理した A タイプゼラチンの等電点は pH が 7 から 9 になり、アルカリ処理した B タイプゼラチンの等電点は pH が 5 付近になる [2-3]。ゼラチンの品質は、ゲルの強度と抽出されたゼラチンの粘度によって決まり、「ブルーム値」としても知られるゲルのゼリー強度は、ゼラチンの強度と硬さの指標である。一般的に、ゼラチン成分の平均分子量はブルーム値が 30 グラムから 300 グラムの間に反映し、低分子量ではブルーム値が 150 グラムより低く、中分子量ではブルーム値が 150 グラムから 220 グラムになり、高分子量ではブルーム値が 220 グラムから 300 グラムになる。すなわち、ブルーム値が高くなるほど、ゼラチンの分子量が高くなり、強度が高くなることを示し、ゼラチンの異なるブルーム値は、必要な製品の種類とその機能に基づいて適用される [2-3]。さらに、ゼリー強度、ゼラチン濃度、pH、温度はゼラチンの粘度に直接影響を及ぼす [2-4]。

ゼラチンはほぼ無味無臭の物質であり、一般的に顆粒状または粉末状で製造されている。また、吸湿性があるため、ゼラチンの吸水能力は乾燥および保管時の相対湿度に依存する。極端な pH と高温の環境においては、ゼラチンが変性されてゼラチンの三次元構造を破壊し、ランダムなコイルを形成してゼラチンの粘度や弾性率を低下し、特性が変化される。

したがって、高いゼリー強度を有するゼラチンを得るには、加工条件を注意深く制御する必要がある。

ゼラチンのゲル形成特性により、写真、化粧品、製薬業界で幅広く応用され、乳化剤、発泡剤、コロイド安定剤、生分解性フィルム形成材料、マイクロカプセル化剤など、食品産業でも数多くの用途がある [2-1]。ゼラチンは、ブタ [2-5]、ウシ [2-6]、魚 [2-7]、家禽 [2-8]、昆虫 [2-9] など、様々なタイプのコラーゲン源から考えられる。世界中の規制について、アメリカ食品医薬品局 (FDA) は、伝染性海綿状脳症 (TSE) および牛海綿状脳症 (BSE) に関連したゼラチンの安全性への懸念に関して、ゼラチンが指定された慣習的な業界プロセスを使用して製造された場合、禁止されたウシの原料とはみなされないことを明らかにした [2-10]。さらに、欧州食品安全機関は、骨由来のゼラチンの BSE リスクは小さく、生後 12 ヶ月を超えたウシ動物の頭蓋骨と脊椎骨はゼラチンの製造に使用すべきではないことを明らかにした [2-11]。一方、対象となる食品に対するゼラチンフィルムの効果は、未処理のものと比較して食品の官能特性が優れていることを示している [2-12,13]。したがって、ゼラチンフィルムが酸化作用を最小限に抑え、目的の食品の品質を維持しながら製品の保存寿命を延長できることが証明された。

2-2-1 ゼラチン源

一般的によく応用されているゼラチンは、下記のように異なるゼラチン源として分類されている。

<哺乳類由来のゼラチン> 最も豊富なゼラチン源は主に哺乳類であり、特にウシとブタに由来しており、ブタの皮では約 46 %、ウシの皮では 29.4 %、ブタとウシの骨では 23.1 % を占めている。特に、ウシ皮とブタ皮のゼラチンは、その入手性の高さから食品製造業界全体に普及している。一般に、ウシ皮のゼラチンはアルカリ処理で生成される B タイプゼラチンとして知られ、ブタ皮のゼラチンは酸性処理で生成される A タイプゼラチンとして知られ [2-13]、等電点はそれぞれ pH 4.8～5.5 と pH 7～9.4 である [2-14]。また、ブタ皮ゼラチンとウシ皮ゼラチンのブルーム値は、それぞれ 130 ～ 308 グラム [2-15,16] と 227 ～ 350 グラム [2-17,18] の範囲で報告されている。ブタ皮ゼラチンの粘度値 (cP) は 6.37 ～ 7.28 cP [2-15] であるのに対して、ウシ皮ゼラチンの粘度値は 3.90 cP と報告された [2-18]。ブタゼラチンのアミノ酸組成は、ウシゼラチンと比較してグリシン、プロリン、アルギニンの含有量が高いことが判明されている [2-6]。

哺乳類のゼラチンは、優れたゼリー強度と粘度、または優れたフィルム形成特性により、他の由来のゼラチンと比較してより人気があり、活用されている。しかしながら、哺乳類ゼラチンは宗教制約により、イスラム教徒、ユダヤ教徒、またはヒンズー教徒では使用または摂取できないため、宗教的懸念やハラール問題に関して大きな欠点と問題を抱えていた [2-19]。さらに、前述したように、狂牛病や食口病 (FMD) としても知られるウシ海綿状脳症 (BSE) に由来する有害な病原体を蔓延させる潜在的なリスクがあるため、ブタおよびウシゼラチンの代替ゼラチン源が優先されている [2-20]。このように、様々な供給源からの代替ゼラチンの利用は食品産業にとって非常に有利になり、加えてハラール認証食品に対する世界市場での関心が急速に高まっている [2-19]。魚、ダイオウイカの皮 [2-21]、ウナ

ギの皮 [2-7,22]、鶏の皮、足、骨 [2-8,23]、アヒルの足 [2-24]などの家禽類のゼラチン源は新しいゼラチン源として、哺乳類由来のゼラチンを代替するために増加した。

<海洋資源からのゼラチン> 哺乳類由来のゼラチンの生産に問題を生じるため、魚や海洋生物からのゼラチン抽出に関する数多くの研究が継続的に行われており、多くの研究者から大きな関心を集めている。魚の皮から A タイプゼラチンを抽出するには、弱酸前処理が一般的に使用される [2-25]。一般的に、魚類ゼラチンのブルーム値は哺乳類ゼラチンのブルーム値 (130 ~ 308 グラム) と比較して低くなり、約 0 ~ 270 グラム の範囲になる。Cho らの研究では、キハダマグロ皮ゼラチンのゼリー強度はブルーム値が 426 グラムで記録され、ウシゼラチン (295 グラム)およびブタゼラチン (216 グラム)よりも高い値となったと報告されている [2-26]。海洋ゼラチンは、様々な種類のコラーゲンに含まれるプロリンとヒドロキシプロリンの含有量の違いと、生息地の温度にも関連するため、広範囲のブルーム値を示す可能性がある。

様々な淡水魚種のゼラチン皮について報告されている粘度値の範囲は 1.87 ~ 3.63 cP [2-27]であり、粘度値の変動は、魚種、環境、抽出方法の違いによる可能性がある。一般に、魚類のゼラチンは、哺乳類のゼラチンと比較してイミノ酸 (プロリンおよびヒドロキシプロリン) の濃度が低くなる。Ninan らの研究では、メバチマグロやティラピアなどの温水魚のゼラチンは、タラ、ホワイティング、オヒョウなどの冷水魚のゼラチンと比較して、イミノ酸含有量が高いことが明らかになった [2-17]。また、Muyonga らの研究では、暖水魚と冷水魚のプロリンとヒドロキシプロリンの含有量がそれぞれ約 22 ~ 25 % と 17 % であることが報告された [2-28]。Sila らによって行われた研究では、ヨーロッパウナギ (*Anguilla anguilla*) の皮から調製したゼラチンのアミノ酸プロファイルでは、グリシン残基とイミノ酸残基が高い割合で含まれていることを報告した [2-22]。全体として、魚類ゼラチンは、透明でほぼ無色、水溶性で伸張性の高いフィルムであると同時に、優れたフィルム特性が

示されている。

<家禽源からのゼラチン> 鶏や鴨など家禽の皮、足、骨からの新しいゼラチン源は、哺乳類由来ゼラチンの代替品として注目を集めている。使用される家禽の種には、アヒル、ニワトリ、七面鳥などの種類が含まれている。鳥類のゼラチンは、哺乳類のゼラチンとほぼ同様のアミノ酸、二次構造、および分子量を有することが報告されている [2-24]。Sarbon ら [2-8] ニワトリゼラチンのブルーム値が 355 グラムであることを報告し、ウシゼラチン (229 グラム) と比較して著しく高いことが報告された。一方、Nik Aisyah らは、様々な酸で処理したアヒル足由来のゼラチンのブルーム値が 225.53 ~ 334.17 グラムであり、ブルーム値 216.63 グラムを示した市販のウシゼラチンよりも高いブルーム強度を有することを報告した [2-30]。高いブルーム強度は、 β 鎖と α 鎖の架橋成分の割合が高いため、高い熔融温度と高い粘度に寄与している。Sarbon らの研究では、鶏ゼラチンの粘度が 150 ミリリットル/グラムであることを報告し、ウシゼラチン (127 ミリリットル/グラム) と比較してより高い粘度値を示すと報告した [2-31]。さらに、鶏皮ゼラチンにはグリシン (33.70%)、プロリン (13.42%)、ヒドロキシプロリン (12.13%)、アラニン (10.08%) などのアミノ酸が含まれており、これらがより高いゼリー強度と安定性に寄与していることが報告されている。さらに、鶏皮ゼラチン中のイミノ酸 (プロリンとヒドロキシプロリン) の割合は約 12.66 % であることが知られ、ウシゼラチンのイミノ酸割合 (10.67 %) よりも高いことが報告されている [2-8]。家禽源由来のゼラチンは、高いイミノ酸の含有量によって高いブルーム値を示すため、良好なフィルム形成特性を示している [2-8,30,32]。

2-2-2 ゼラチンの加工

ゼラチンは優れたフィルム形成特性を有しているため、特にフィルム製造においてフィルム形成能力が広く研究されてきた。食品の水分損失や光や酸素への曝露から保護する優れた紫外線バリア性とガスバリア性により食品包装フィルムとして応用でき、低価格で製造することができる [2-33]。また、ゼラチンは物理ゲルを形成でき、熱可逆性ゲルの作製が研究されている。ゼラチンゲルの形成は、コラーゲンの三重らせん構造を破壊することにより、得られた一本鎖分子を再配置してタンパク質の構造が再形成することによって得られる [2-34]。ゼラチンベースのフィルムは、フィルムの粘弾性、粘度、加工温度に依存するレオロジー特性に大きく影響される。ゼラチンフィルムの調製中、ゼラチンはゼラチンと溶液の形成に応じて異なる転移を起こす可能性がある [2-35]。

ゼラチンフィルムの物理特性は、様々な加工条件や動物種に由来する、原材料の特性と使用される抽出方法に依存する。さらに、フィルム加工をする際に可塑剤 [2-36]、ポリマー [2-37,38]、架橋剤などの物質や成分を添加することにより、ゼラチンの特性はフィルム加工における物理パラメーターによっても影響される。可食性ゼラチンフィルムの成形は、キャスト法または押出プロセスによって実行できる。一般的に、製膜プロセスにおいてはキャスト法が広く報告され、バイオポリマーを溶解して可塑剤または添加剤を加えることでフィルム形成溶液が得られる。その後、フィルム形成溶液をプレート上にキャストし、溶液を乾燥させる [2-39]。キャスト法を使用してフィルムの成形は他のプロセスと比較し、金型の簡素化、製造コストの削減、フィルム厚さの均一性の向上、優れた寸法安定性、ピンホール、ゲル、残留応力がないなどの利点がある。また、平板押出成形に比べて、高度な平坦性と寸法安定性を備えた優れた光学特性も提供できる [2-40]。キャストされたフィルムは、製造中にフィルムが延伸されず、典型的な押出プロセスの潤滑剤が存在しないため、等方性配向 (機械的および光学的) をもたらず。さらに、溶液キャスト処理は加熱することがないため、熱分解による影響がなく、フィルムの耐用年数が長

くなる。

キャストフィルムには前述した利点があるにもかかわらず、長い乾燥時間が必要であり、形状形成や作製されるフィルムの量に制限があり、乾燥温度や相対湿度レベルなどの多くの変数が関係するため、商業規模での実装化を実現することが困難である。さらに、ポリマーは揮発性溶媒または水に可溶でなければならぬため、特定のフィルム製造業界では有毒溶媒の使用に関する懸念が生じる可能性がある。キャストフィルムの成形技術は実験室規模でのみ実現可能であるため、大規模生産では押出成形プロセスなどの代替プロセスを使用する必要がある。押出成形は、顆粒、ペレット粉末、ビーズ、フレーク、ペレット、またはこれらの形状の組み合わせの形状のポリマーが押出機に供給されて熔融させる機械的プロセスである [2-41]。材料押出成形のプロセスの1つである T ダイ法は、押出機にペレットなどの固形物を供給することから始まり、高温で押出機のシリンダーの端部にあるヘッドの最末端部の金型「T ダイ」から押し出し、急冷することによりプラスチック成形品を成形する。単層を成形する場合、熔融樹脂はマニホールドを通して、吐出口であるリップから押し出され、平板状に成形される。材料の加工中、質量は主にせん断力、圧力、冷却速度、成形、滞留時間によって変形する。図 2-1 のように、「T ダイ押

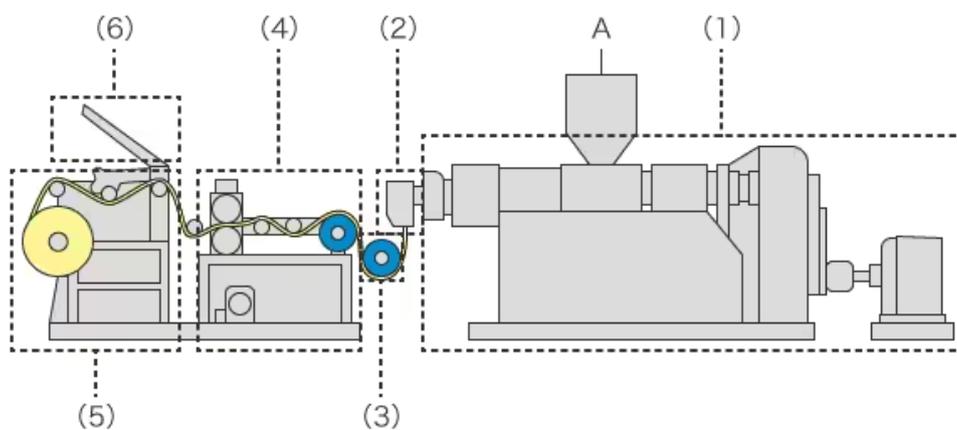


図 2-1 一般的な T ダイ押し成形機の構造 (KEYENCE CORPORATION ホームページ <https://www.keyence.co.jp/ss/products/sensor/plastic-molding/process/t-die.jsp> から引用)

出し成形機」は、主として (1) 押出し機 (2) T ダイ (3) 冷却ロール (4) 引取り機 (5) 巻取り機 (6) 切断機から構成されている [2-40,42]。

食品包装業界では、キャスト法より押出成形の方が、エネルギー消費量が少なく、処理時間が短く、効率的にフィルムを成形できるため、よく利用されている。この方法はポリマーを加熱により熔融して成形するため、溶媒を一切必要とせず、供給材料の滞留時間と混合度をより適切に制御できる幅広い加工条件を備えている。さらに、プロセス条件と使用するポリマーの種類に基づいて、最終製品の機械的特性を制御できる [2-40]。押出成形法は、幅広い形状を生成し、溶液キャスト法では提供できない様々な膜厚と幅を備えた様々な単層または多層フィルムを成形できる。熱熔融押出成形の主な欠点として、フィルム成型する際に、ポリマーが高い温度により熔融する必要があるため、一部のポリマーの熱劣化によりフィルム内に空隙が生じ、均一性、強度、外観に影響を与える可能性がある。さらに、押出成形の機器には多額の初期費用と維持費が必要である [2-40]。

融着性は、食品包装分野での応用をさらに小袋、パウチ、バッグなどの形状に拡張するためのフィルムの成型にとって最も重要な特性と指標の 1 つである。熱融着性は一般に、成形プロセス中の温度、圧力、加熱および冷却時間によって影響される [2-43,44]。さらに、ポリマー複合材料の融着性は、材料の界面親和性や相溶性などの表面化学にも依存する。フィルムの熱接着・熔融界面親和性はその開始温度付近で発生し、通常は示差走査熱量測定 (DSC) を使用して測定される。ゼラチンフィルムを熱融着する際に、2 枚の原料シートは 2 本の熱い金属棒の間で十分な時間押し付けられ、高温でポリマーが熔融してからすぐに冷却することにより成形できる [2-44]。このプロセスは、個々の層間の分子相互作用が界面を破壊するのに十分な場合に達成され、新しい均質な層が形成され、熔融したフィルム間の界面相互作用が促進される [2-44,45]。多くの研究では、可塑剤、界面活性剤、天然抽出物、ナノ粒子を利用することにより、フィルムの水分含量と柔軟性が低下してフィルムの融点を低下させる。その結果、単独層のゼラチンフィルムと比較して、破壊に必要な

エネルギーが低下し、必要な融着温度とホットタック開始温度が低くなる [2-43,46~48]。

ここ数十年で、ナノテクノロジーは食品包装業界にとって魅力的な技術として重要になってきて注目されている。ナノカプセル化、ナノコンポジット、ナノエマルジョン、食用ナノコーティングおよびナノコーティング材料を含むナノ用途は、最近、活性食品包装における従来のナノ粒子用途に代わる可能性があることが浮上している [2-49~52]。ナノカプセル化技術は、必須成分を閉じ込めるために一般的に使用される。ナノカプセルを成形する際に、油は加工中の水分散性、化学的安定性、生物学的利用能、生物活性を高め、フィルム of 物理化学的特性の改善によく利用されている [2-49,53]。一方、ナノ材料はその防菌・抗菌性などの理由から、食品包装の特性を改善するためによく使用され、包装材料に欠かせない紫外線バリア効果、酸化防止効果を付与することが期待できる。ナノマテリアルは、内部組成が 1 ~ 100 nm の範囲の不溶性材料として定義され、機械的混合法 (高速ミキサー、押出機)、電磁場、マイクロ波、超音波、エレクトロスピンニング、エレクトロスプレー法などの様々な技術によって適用できる。また、抗原性が低く、生分解性・生体適合性ポリマーを使用することで、生物医学および医薬品への応用が可能である。医薬品への応用例の 1 つとして、ナノベシクル (医薬品有効成分、脂質、可塑剤) をゼラチンハイドロゲルにカプセル化するナノベシクル技術を挙げられる。ゼラチンハイドロゲルは、医薬品有効成分、脂質、可塑剤などを急速なクリアランスから保護し、膜の完全性と機械的安定性を高めることができる。また、ハイドロゲルの物理的、機械的、生物学的特性は、ナノベシクルによるナノ機能化によって改善および調整され、多くの生物医学用途に使用されている放出制御複合ハイドロゲルドラッグデリバリーシステムを形成することができる [2-55]。しかしながら、現時点ではナノベシクル技術を用いたゼラチンフィルムパッケージングに関する研究はまだ行われていなかった。

ゼラチンフィルムは透明でガス (O₂、CO₂)バリア性に優れたため、可食フィルムとしても利用されている。しかし、それらは化学合成フィルムと比較して水蒸気バリアが低く、

機械的特性が不十分であることなどの問題点がある [2-56]。したがって、食品包装としてゼラチンのようなタンパク質ベースフィルムでは、コーティング機能を改善および改変するために、架橋剤、可塑剤、抗酸化特性および抗菌特性を有する添加剤などの様々な物質または薬剤の添加を含む多くの研究が行われている。

2-2-3 ゼラチン産業廃棄物

食品産業をはじめ多くの産業分野における廃棄物の多くが有効利用されることなく廃棄されている。国内の食品廃棄物量は2500万トン（2019年@環境省資料）に達し、焼却するとCO₂が発生するだけでなく、CO₂の約300倍の温室効果を有するN₂Oが発生する。さらに、埋め立てすると地球温暖化効果が極めて大きいメタンガスが発生することもある。資源を循環させてゼロカーボン社会を構築するために、産業廃棄物の有効活用が社会的に強く求められている。

中日本カプセル株式会社では、カプセル製造時に発生するゼラチン残渣を肥料に再利用することに取り組んでいる [2-57]。ソフトカプセル製造時には、カプセルを打ち抜いた後の皮膜残渣（ゼラチンネット）が発生する。このゼラチンネットを焼却処分や埋立処理をすることではなく、ゼラチンの持つ特性を活かすことで、肥料、糊料として再資源化する。ゼラチンには窒素が一定量含まれることに着目して開発したもので、窒素を10%以上を含む粉砕・乾燥品、同7%以上の酵素分解品など3タイプを商品化し、21年秋から販売を開始した。窒素の原料となるアンモニアの世界的な不足を背景に当初から肥料メーカーの関心を呼んでいたが、今年3月、農林水産省が推進する「みどりの食料システム法に基づく基盤確立事業」に認定されたことで注目度を大きく高めた。化学肥料の使用低減への貢献も期待されている (図 2-2) [2-58]。現在、20を超える肥料メーカーや農家などに出荷しており、出荷先は22年初頭との比較で倍増した。肥料としての効果評価を進めているメーカーも複数存在し、出荷先は今後さらに増える見通しである。再利用率も向上しており、令和5年時点で再利用率69%が報告されている。2028年9月まで5年間を実施期間とする農水省の基盤確立事業では、地元の農業高校や農家などと連携し、様々な農作物に対する肥料としての効果を検証する実証実験を進めたり、PR活動を充実化して新規顧客の獲得を進めたりする。肥料の生産量を拡大することで、再利用率100%の達成を目指している。



図 2-2 「ゼライクル」を通じて中日本カプセルが取り組む環境循環型ライフサイクルの概念図 (<https://wellness-news.co.jp/posts/ゼラチン残渣に価値を見いだす【SDGsと健康食品産業】中日本カプセルの「ゼライクル」に注目から引用>)

本事業ではゼラチン産業廃棄物に注目し、ソフトカプセル被膜廃材の有効活用を目指して生分解性プラスチックの開発に応用する。ソフトカプセル被膜廃材はカプセル製造時に多く発生し、廃棄物が 20～30%を占めている。ソフトカプセル業界で年間数百トンの被膜廃材が出ると予想され、これらの廃材は主成分のゼラチン以外の不純物が少ないため、再利用できる可能性が高く、プラスチック成分としての利用が想定される。生分解性プラスチックとソフトカプセル被膜廃材をブレンドすることが可能となれば、海洋生分解性が期

待される高性能生分解性プラスチックが開発できる。さらに、廃棄物利用の新しい手法を提供するものであり、ゼロエミッションや資源循環への貢献が期待され、産業廃棄物の有効利用による生分解性プラスチックの製造により資源循環・脱炭素や海洋ごみ削減への貢献も期待される。

2-2-4 実験

2-2-4-1 産業廃棄物ゼラチン乾燥条件

アピ株式会社からソフトカプセルを製造した際に、廃棄物として精製したゼラチン配管残渣が提供されている (図 2-3a)。配管残渣からフィルム状ゼラチン (厚み=2~5 ミリメートル) を切り出し、減圧乾燥とオープン乾燥により乾燥条件を検討した。

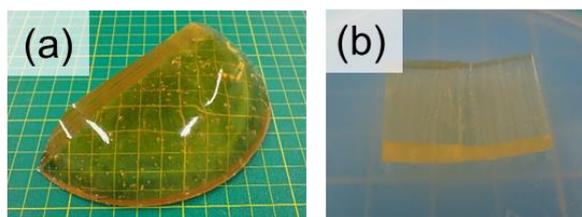


図 2-3 (a) アピ株式会社から提供したソフトカプセル製造時のゼラチン配管残渣、(b)配管残渣から切り出したフィルム状ゼラチン

80 °C で 3 時間減圧乾燥後、フィルム状ゼラチンは柔軟性がない風船状に膨らみ (図 2-4a)、切断面 (内側) では空洞と気泡が観察された (図 2-4b)。それに対して、100 °C で 3 時間オープン乾燥したゼラチンでは、柔軟性を有するフィルム状 (図 2-4c) を維持し、切断面 (内側) では小さい気泡 (図 2-4d) が観察された。さらに、それぞれ減圧乾燥とオープン乾

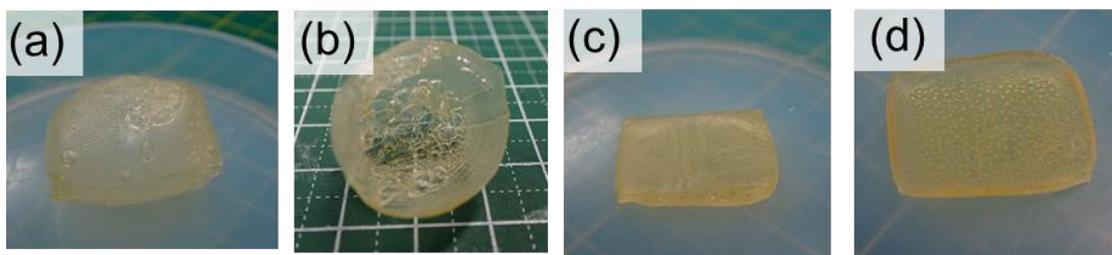


図 2-4 (a) 80 °C で 3 時間減圧乾燥したゼラチン、(b) 80 °C で 3 時間減圧乾燥したゼラチンの切断面、(c) 100 °C で 3 時間オープン乾燥したゼラチン、(d) 100 °C で 3 時間オープン乾燥したゼラチンの切断面

燥により乾燥したゼラチンの重量減少を計算した結果では、表 2-1 に示したように、減圧乾燥前のゼラチン重量は 1.99 グラムであるのに対して、乾燥後は 1.30 グラムまで減少し、減少率が 34.7%であった。一方、オープン乾燥前のゼラチン重量は 1.86 グラムであるのに対して、乾燥後は 1.38 グラムまで減少し、減少率が 25.8%であることを示した。以上の結果から、80℃で3時間減圧乾燥することにより、効率的にゼラチン廃棄物に含んでいる水分を除去でき、以降の加工成形に適応する前処理技術になると考えられる。

表 2-1 減圧乾燥とオープン乾燥により乾燥したゼラチンの重量減少

	乾燥前 (g)	乾燥後 (g)	減少率
減圧乾燥 (80℃、3h)	1.99	1.30	34.7%
オープン (100℃、3h)	1.86	1.38	25.8%

2-2-4-2 産業廃棄物ゼラチン熱可塑性

2-2-4-1 で 80 °C で 3 時間減圧乾燥によって得られた風船状ゼラチンをカッターによって切断し、破片状の乾燥ゼラチンが得られた (図 2-5)。



図 2-5 カッターにより切断した乾燥ゼラチン

得られた破片状乾燥ゼラチンを金型 0.5 ミリメートルにしてアルミ板で挟み、手動油圧加熱プレス機 (井元製作所) を用いて 100 °C で 5 分間予熱を行い、10 MPa で 5 分間加熱成形し、氷水で急冷しフィルムを作製した (図 2-6a)。図 2-6b に示したように、柔軟性があり、透明性が高いゼラチンフィルムが作製できた。以上の結果により、アピ株式会社からソフトカプセル製造時のゼラチン配管残渣は乾燥・切断処理により、添加剤がなくても熱可塑性があるゼラチンを回収でき、再利用できると考えられる。

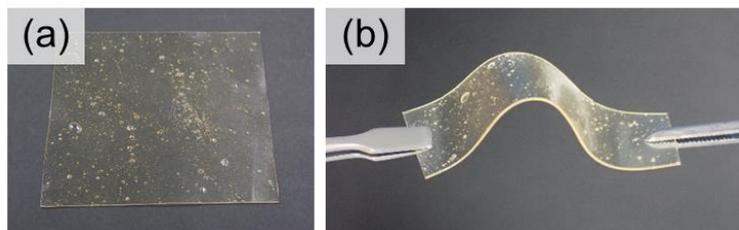


図 2-6 (a) 加熱プレスによりゼラチンフィルムの成型、(b) 作製したフィルムの柔軟性

2-2-5 熱可塑性ゼラチン製造開発の課題と対策

本年度では、廃棄物ゼラチン中の脱水・乾燥条件等の検討から生分解性プラスチックにブレンドできる熱可塑性ゼラチンを作製した。産業廃棄物ゼラチンの熱可塑性を確認できた。減圧乾燥して粉碎することによりフィルム化することに成功した。本年度実施する予定の相溶化剤の検討はペレットを作製するため、セルロース、グリセリンや水の添加効果に関するパラメーターデータを更に取得して合わせて検討することが必要あり、作製したすべての熱可塑性ゼラチンの組成と基本物性をデータ化する必要がある。

さらに、硬質系 MBBP ライブラリーへの応用をするため、セルロースやタルクの複合化技術を開発する。セルロースは木材を精製して得られる天然高分子である。自然界で最も多く存在するポリマーであり、容易に入手可能で生分解性を有する。さらに 6 員環のグルコースが 1 位と 4 位のヒドロキシ基により脱水縮合した鎖状構造であり、強度に優れ、かつ軽量でもある。これらの特徴から、再生可能資源としてセルロースの工業的な利用が推進されている [2-59]。特に材料分野では、原料やフィラーとしてセルロースを使用し、よりバイオマス度が高く環境負荷の小さい材料を作製することに期待が集まっている。しかしながら、セルロースをフィラーとして使用するにはいくつかの課題がある。セルロースはグルコースユニット 1 つあたりにヒドロキシ基を 3 つ有している。したがってセルロースは親水性であり、一般的なポリマーとは親和性が低い。またセルロース鎖同士の水素結合によって凝集し、ポリマー中での分散性が低下する。そこで化学的な処理を施された改質セルロースがフィラーに使用されている。

代表的なセルロースファイバーとして、TEMPO 酸化セルロースナノファイバー(TOCF) [2-60]が挙げられる。TEMPO 酸化セルロースは、酸化剤の 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO)と次亜塩素酸ナトリウムにより、セルロースの C6 位のヒドロキシ基がカルボキシ基へと酸化されている。また C6 位のカルボキシ基がナトリウム塩になることで

水素結合が抑制され、容易にナノファイバーの調製が可能である。TOCF はナノファイバーとして高い強度を示す一方で、TEMPO は高価であり、TOCF もコストが高くなってしまいうという欠点がある。また、セルロースナノクリスタル (CNC)はセルロースを硫酸などで加熱処理することにより得られる結晶性のコロイドである [2-61]。添加により複合材料の強度や水に対するバリア性能を向上させることができる。しかし作製過程が煩雑であることや有毒試薬を用いるため、工業的な応用が困難である。そのため簡便かつ安全に作製可能な改質セルロースの開発が求められている。

大阪大学のグループでは以前にクエン酸とのエステル化反応によるセルロースの改質を報告した [2-62]。この改質セルロースをクエン酸変性セルロース (CAC)と呼ぶ (図 2-7)。クエン酸はレモンなどに含まれる 3 価のカルボン酸である。天然から得ることができ、かつ安価である。CAC の作製は容易であり、セルロースとクエン酸を水中で混合し、加熱して水を蒸発させる過程でエステル化が進行する。この際のセルロースのヒドロキシ基のエステル化による置換度は、加熱条件により制御が可能である。CAC はヒドロキシ基が修飾されているためセルロースよりも親水性が低下し、ポリマーとの親和性は向上する。またヒドロキシ基修飾により分子間水素結合を抑制することで凝集を抑制でき、セルロース繊維

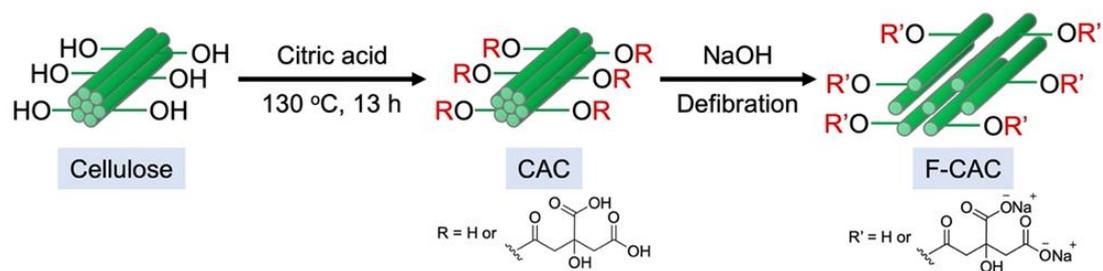


図 2-7 セルロースからの クエン酸変性セルロース(CAC) および 解繊クエン酸変性セルロース(F-CAC) の合成

の解繊も容易になる。先行研究において、CAC に導入されたカルボキシ基によりポリ乳酸との相溶性が向上し、複合材料の曲げ特性が向上することが報告された [2-63]。さらに CAC はステアリン酸マグネシウムを用いて 2 次変性することができ、グラフトされたアルキル鎖によるポリエステルとの相溶性の向上、複合材料の引張特性の向上が確認された。このように開発した CAC はフィラーとして熱可塑性ゼラチンに添加することができると考え、開発 MBBP の機械的強度の改善を目指し、硬質系 MBBP の開発を図る。

2-3 熱可塑性ゼラチン/PLA などブレンドの開発

本項目では生分解性プラスチック PLA、PBS に熱可塑性ゼラチンをブレンドし、組成により物性を制御した MBBP ライブラリーを構築する。混練条件を詳細に調べ、得られたブレンドの分散性の評価方法を電子顕微鏡、X線CT等を用いて構築し、観察データについて熱的性質・機械的性質を含めた性質や MBBP 組成との関連を調べる。

2-3-1 生分解性プラスチックの選択

合成ポリマーは石油を原料として生産されており、多くの産業分野で使用されている [2-64]。石油由来のプラスチックは軽量で化学的、物理的特性が非常に安定しているため、耐久性に優れている。また、生産方法は確立されており、生産効率が高く、非常に低コストである。その結果、世界中の至るところで幅広く使用されている。しかし、石油プラスチック廃棄物は自然界では分解しないため、環境中への蓄積は今や世界的な問題となっている [2-65]。2018年の世界のプラスチック樹脂生産量が 359 Mt に達したことに関して、5.5～14.5 Mt のプラスチック廃棄物が海洋に放出された可能性があり、海洋環境におけるプラスチックの存在は海洋生物に脅威を与えている [2-66]。この問題の解決策として、新素材である海洋生分解性プラスチックへの代替が挙げられる。生分解性プラスチックとはバクテリア、真菌、藻類などの自然界に存在する微生物の働きによって二酸化炭素と水に完全に分解されるプラスチックとして定義されている [2-67]。

生分解性ポリマーの中でもポリ乳酸 (PLA) は最もよく研究されているプラスチックの 1 つであり、バイオマス由来であり、リサイクル性、生体適合性などの特性により従来の石油ベースのポリマーの最も有望な代替品とされている (図 2-8)。PLA はポリエチレンテレフタレートやポリカーボネートと同等の高い強度と剛性を示すが、脆いという欠点を持

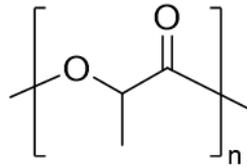


図 2-8 ポリ乳酸

つ。また、石油由来のプラスチックより高価であることから商業的に応用する上での大きな欠点を持つ [2-68,69]。

また、PLAに加えて生分解性プラスチックとして用いられているポリブチレンサクシネート (PBS)がある (図 2-9)。PBSは1,4-ブタンジオールとコハク酸の縮合重合によって合成できる石油由来のプラスチックであり、柔らかく、強固な材料であり、用途によってはポリエチレンに取って代わることができる。しかし、PBSは結晶化度の高い大きな球晶構造で構成されているため、耐衝撃性などの物理的特性は脆いという欠点を持つ [2-70,71]。前述したPLAやPBSは微生物が豊富に存在するコンポストや土壌中では生分解するが、微生物の少ない海洋条件下では難分解性である [2-72,73]。

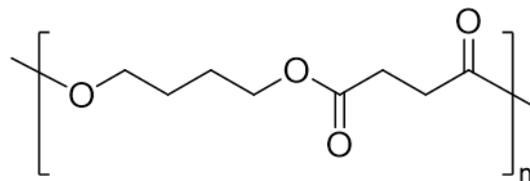


図 2-9 ポリブチレンサクシネート

最近では、ポリマーブレンドを用いることで2つの材料の欠点を補い合うポリマーの作製が報告されている。ポリマーブレンドは、2つのポリマーまたはコポリマーを混合して、それぞれのポリマーの相乗的な特性を持つ新しい材料を作ることによって形成される材料である [2-74]。作製方法の一つとして熔融混練法がある。これは完全に熔融させた異種高分子を物理的に混ぜ合わせる手法であり、簡便な方法で大量生産可能なため、工業的に広

く利用される [2-75]。PLA に PBS を混ぜ合わせた PLA/PBS ブレンドでは一般的に 4:1 の比率で用いられており、PLA の脆さを減少させ、その結果、包装用途のプラスチックの代替候補と考えられている [2-76]。そのため、本事業では、PLA、PBS を選択して、産業廃棄物ゼラチンと PLA、PBS とのブレンドを開発することで、石油由来プラスチック PP、PE を用いた容器・フィルム・シートの包材用途：食品用包装資材・容器、雑貨、化粧品包装資材・容器、テープ基材などの代替を目指す。

2-3-2 実験

2-3-2-1 熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドの混練

80 °C で 6 時間減圧乾燥を行い、粉碎処理を行うことにより乾燥した熱可塑性ゼラチンを作製した。図 2-10 に乾燥熱可塑性ゼラチンと PLA ペレットの形状を示している。熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドは熱可塑性ゼラチンと PLA (重量比 1:9、2:8、3:7)を、表 2-2 にまとめたように、全量が 100 グラムとなるように混合した。混合物を KF70V2 (東洋精機)により 170°C で 5 分間予熱した後、170°C、10 分間、70 rpm で熔融混練して作製した。

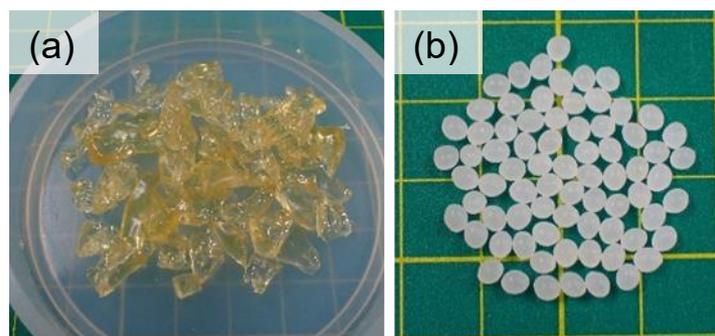


図 2-10 (a)乾燥熱可塑性ゼラチン、(b)PLA ペレット

表 2-2 乾燥ゼラチンと PLA の仕込み量

	PLA	乾燥ゼラチン
10 wt%	90 g	10 g
20 wt%	80 g	20 g
30 wt%	70 g	30 g

混錬した熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドは金型 0.5 ミリメートルにしてアルミ板で挟み、手動油圧加熱プレス機 (井元製作所) を用いて 170 °C で 5 分間予熱を行い、10 MPa で 5 分間加熱成形し、氷水で急冷しフィルムを作製した。図 2-11 に示したように、熱可塑性ゼラチンの添加量が 10 wt% と 20 wt% の熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドでは、作製したフィルムは均一で平滑であることを示した。それに対して、熱可塑性ゼラチンの添加量が 30 wt% に上昇した場合、フィルムの成形が困難となり、加熱プレスした熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドでは空洞と気泡の存在が確認された。それは、ゼラチンと PLA のメルトフローレート(MFR)の違い、またはゼラチンと PLA の相溶性が悪いことにより、加熱プレスする際に、相分離が生じたと考えられる。

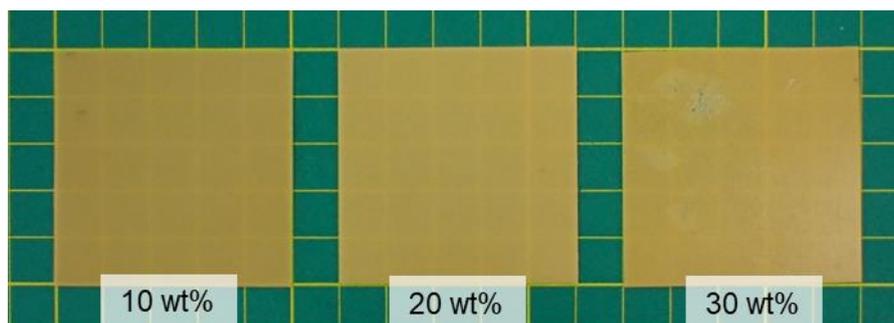


図 2-11 作製した熱可塑性ゼラチン/PLA フィルム

混錬して加熱プレスにより作製した熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドフィルムを SD 型レバー1 式試料裁断機 (ダンベル) で全長 50 ミリメートル、幅 4 ミリメートルの試験片を 5 つ切り取った (図 2-12)。作製した各試験片について 3 点の厚みを測定し、その平均値を計算し、小型卓上試験機 EZ Graph (島津製作所)、ロードセルセンサー AGS-X・EZ-X CL1 1kN (島津製作所) を用いて、クロスヘッドの速度は 10 ミリメートル/分で引張試験を行い、引張強度を測定した。

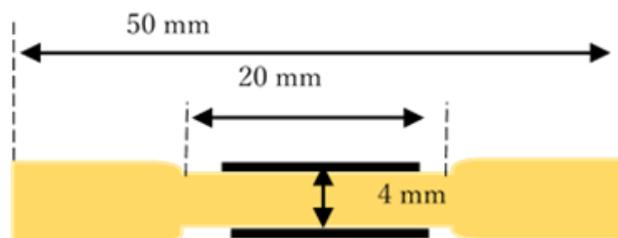


図 2-12 引張試験に使用するダンベル試験片

表 2-3 熱可塑ゼラチン/PLA ブレンドの機械特性評価

PLA/gelatin	Young's modulus (GPa)	Maximum stress (MPa)	Strain at break (%)
neat PLA	2.24 ± 0.10	61.0 ± 3.3	4.8 ± 1.1
10 wt%	2.15 ± 0.02	44.8 ± 1.3	3.8 ± 0.8
20 wt%	1.98 ± 0.09	39.8 ± 2.4	3.5 ± 0.3
30 wt%	1.86 ± 0.06	30.3 ± 0.5	2.4 ± 0.2

表 2-3 では、測定した引張強度の結果をまとめた。熱可塑性ゼラチンの添加量が 10 wt% である場合、ヤング率(GPa)は PLA と同程度になるが、最大応力 (MPa)と破断伸び率 (%)が低下したことを示した。熱可塑性ゼラチンの添加量の増加とともに、熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドのヤング率 (GPa)、最大応力 (MPa)、破断伸び率 (%)が低下した。さらに、引張試験後の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) SU3500 (日立ハイテクサイエンス)で観察した結果では、熱可塑性ゼラチンの添加量が 20 wt%と 30 wt%の熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドでは、多数の空洞が存在していることを示した (図 2-13)。その空洞は、前述したように、ゼラチンと PLA のメルトフローレート(MFR)の違い、またはゼラチンと PLA の相溶性が悪いことにより、加熱プレスする際に、相分離が生じてゼラチンの空洞を示している。

引張試験をする際に、ゼラチン空洞の存在によって応力が集中して、空洞のところから断裂することになる。そのため、熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドのヤング率、最大応力、破断伸び率は PLA と比較して低下したと考えられる。

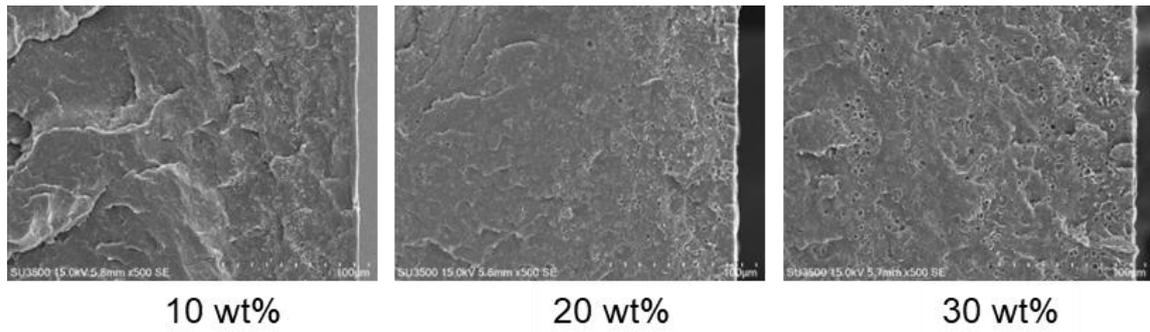


図 2-13 熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドの引張破断面の SEM 画像

2-3-2-2 熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドの混練

80 °C で 6 時間減圧乾燥を行い、粉碎処理を行うことにより乾燥した熱可塑性ゼラチンを作製した。熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドは熱可塑性ゼラチンと PLA と PBS (重量比 0 : 1 : 1、1 : 4.5 : 4.5、0 : 6.5 : 3.5、1 : 3 : 6)を、表 2-4 にまとめたように、全量が 100 グラムとなるように混合した。混合物を KF70V2 (東洋精機)により 170°C で 5 分間予熱した後、170°C、10 分間、70 rpm で熔融混練して作製した。

表 2-4 熱可塑ゼラチンと PLA と PBS の仕込み量

	PLA	PBS	乾燥ゼラチン
1-1_0	50 g	50 g	-
1-1_10	45 g	45 g	10 g
2-1_0	65 g	35 g	-
2-1_10	60 g	30 g	10 g

混練した熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドは金型 0.5 ミリメートルにしてアルミ板で挟み、手動油圧加熱プレス機 (井元製作所)を用いて 170 °C で 5 分間予熱を行い、10 MPa で 5 分間加熱成形し、氷水で急冷しフィルムを作製した。作製した熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドフィルムはすべて均一で平滑であることを示し、代表例として熱可塑性ゼラチンと PLA と PBS (重量比 1 : 3 : 6)の熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドフィルムを図 2-14 に示している。熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドと比較して、PBS を添加した熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドでは、ゼラチンと PBS のメルトフローレート(MFR)値が近く、ゼラチンと PBS の相溶性、または PLA と PBS の相溶性が良いことにより、PBS が熱可塑性ゼラチンと PLA の相溶化剤として、熱可塑性ゼラチンと PLA の相溶性を向上したと考えら

れる。

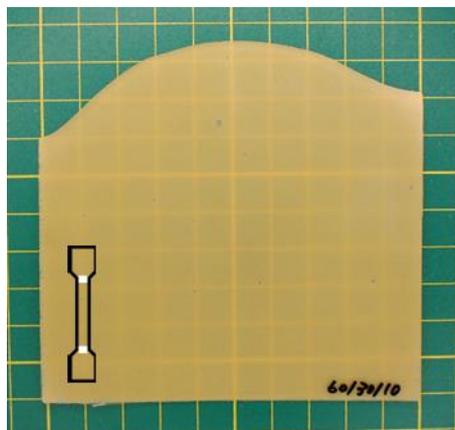


図 2-14 熱可塑ゼラチン/PLA/PBS ブレンドフィルム

混練して加熱プレスにより作製した熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドフィルムを SD 型レバー1式試料裁断機 (ダンベル)で全長 50 ミリメートル、幅 4 ミリメートルの試験片を 5つ切り取った。作製した各試験片について3点の厚みを測定し、その平均値を計算し、小型卓上試験機 EZ Graph (島津製作所)、ロードセルセンサー AGS-X・EZ-X CL1 1kN (島津製作所)を用いて、クロスヘッドの速度は 10 ミリメートル/分で引張試験を行い、引張強度を測定した (図 2-15)。

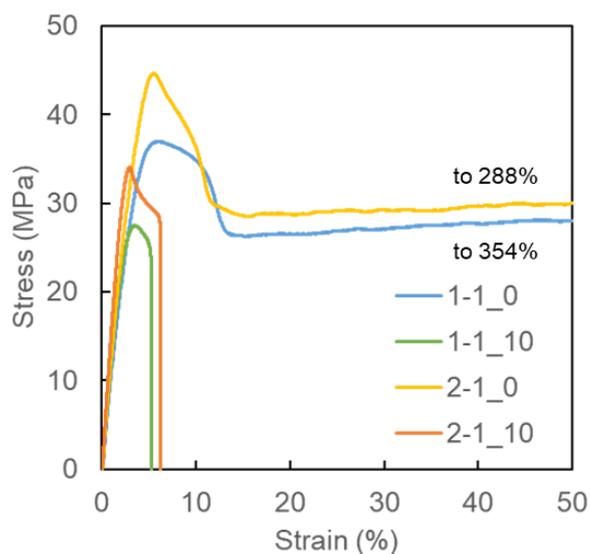


図 2-15 熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドの引張試験結果

表 2-5 熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドの機械特性評価

PLA-PBS_gelatin	Young's modulus (GPa)	Maximum stress (MPa)	Strain at break (%)
PLA	2.24 ± 0.10	61.0 ± 3.3	4.8 ± 1.1
1-1_0	1.10 ± 0.04	44.7 ± 2.6	354 ± 22
1-1_10	1.36 ± 0.02	27.4 ± 0.6	5.3 ± 0.5
2-1_0	1.27 ± 0.03	45.6 ± 1.8	288 ± 55
2-1_10	1.61 ± 0.09	32.4 ± 2.3	6.2 ± 0.9

表 2-5 では、測定した熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドの引張強度の結果をまとめた。PLA に PBS の添加により、破断伸び率 (%)が大幅に増加したことを示した。それは、PBS は柔軟性があるポリマーとして、PLA を混合することにより、フィルム用途に応用されて

いる。PLA/PBS ブレンドに熱可塑性ゼラチンを 10 wt%添加した場合、最大応力 (MPa) と破断伸び率 (%)は PLA/PBS ブレンドに比較して低下したが、ヤング率 (GPa)が上昇したことが示された。また、PLA または 2-3-2-1 で作製した熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドと比較して、熱可塑性ゼラチンを 10 wt%添加した熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドはより高い破断伸び率 (%)を示した。以上の結果により、ゼラチンと PBS の相溶性、または PLA と PBS の相溶性が良いことにより、PBS が熱可塑性ゼラチンと PLA の相溶化剤として、熱可塑性ゼラチンと PLA の相溶性を向上し、破断伸びが改善したと考えられる。

2-3-3 熱可塑性ゼラチン/PLA 等ブレンド開発の課題と対策

ポリ乳酸 (Polylactic acid、PLA) 及びポリブチレンサクシネート (Polybutylene succinate、PBS) に熱可塑性ゼラチンをブレンドし、組成により物性を制御した MBBP ライブラリーを構築した。混練条件を詳細に調べ、得られたブレンドの分散性の評価方法を SEM を用いて構築し、観察データについて機械的性質を含めた性質や MBBP 組成との関連を調べた。MBBP の応用拡張により、幅広く機械特性を網羅できるようにペレットの作製のため、添加剤の添加効果に関するパラメーターデータの更なる取得が必要となる。

対策として、可塑剤の添加を検討する。可塑剤とは材料の柔軟性を向上させるために添加するもので、一般的にプラスチックやゴムなどの高分子材料に用いられ、自動車産業から医療、消費財など様々な場面で利用される。可塑剤はアモルファス部分に取り込まれるが、結晶領域はほとんど影響しない。また、可塑剤は極性部分と非極性部分を有し、非極性部分がポリマーの分子間力を弱め、分子の流動性を高めることで弾性率や応力、密度、ガラス転移温度などを低下させる。一方で、ポリマーに柔軟性や破断伸び、靱性などを向上させる。理想的な可塑剤はポリマーとの親和性が大きく、様々な温度領域で安定、安価、低毒性、滲出しないことなどが挙げられる。最も頻繁に可塑剤が使用されるポリマーは塩化ビニル (PVC) [2-77]、ポリビニルブチラール (PVB)、ポリビニルアセテート (PVA) が挙げられる。中でも PVC は世界の可塑剤用途先の 80% を占め、食品用ラップフィルムなどに応用されている [2-78]。

19 世紀の後半に可塑剤の概念が現われ、初めはセルロイドの製造者が樟脳の油などを用いたが失敗に終わった。その後、20 世紀に入りリン酸トリフェニルが発見されたことがエステル系可塑剤の先駆けとなり、中でもリン酸トリクレジルは今日でも使用されるものである。また、グリセリンアセテートやリン酸トリブチルも開発されたが、揮発性の観点から他のものに代替され、その後フタル酸系エステル可塑剤が 1920 年に初めて発見され、21

世紀に最も使用される可塑剤の一種となった。これらのように可塑剤はプラスチックの普及や発展とともにプラスチックに求められる物性も様々となり同時に発展していった。

このように可塑剤はプラスチックの応用範囲を拡大させた一方でその生体毒性についての懸念もある。フタル酸エステル系可塑剤は発がん性や内分泌異常の可能性があると調査されてきた。特に PVC ベースの医療用途でのフタル酸エステル系可塑剤は全体の 10% を占めており、代表的なフタル酸ビス(2-エチルヘキシル) (DEHP)は 30~40%程度も一つの製品に使用されるため、滲出の可能性や毒性について注目されてきた。様々な検証により、発がん性の可能性はあるが、危険濃度よりもかなり低い値であることが分かった [2-79]。

しかし、長期的に見ると蓄積する可能性もあるため、より安全で環境負荷の小さい可塑剤を用いることが望ましいと考えられる。本事業では、クエン酸エステル系可塑剤の一種であるクエン酸トリブチル (TBC)に着目した。レモンの成分であるクエン酸とブタノールからなる材料であるためバイオベースであり、生分解性を有し、分解後も環境負荷が小さい。

予備検討では、PLA、熱可塑性デンプン (TPS)、TBC ブレンドを作製した。PLA ペレットと TPS ペレットは 80 °C で 4 時間減圧乾燥することで水分を除去したものをを用いた。全量を 100 グラムとなるように PLA ペレットと TPS ペレットを計り、2 軸スクリー型混練機に入れ、そこに TBC を 0, 5, 10, 15wt%とそれぞれ添加し、170 °C で予熱をした後、20 rpm の速度で 10 分間熔融混練を行うことで各 PLA/TPS/TBC ブレンドを作製した。作製した PLA/TPS ブレンドと異なる添加量の PLA/TPS/TBC ブレンドの引張試験の結果 (図 2-16)により、TBC を 5wt%添加しても弾性率や破断伸びに大きな変化は確認されなかった。10wt%添加すると弾性率や最大応力の低下が見られ、破断伸びは約 300%まで向上し、靱性が大きく改善された。15wt%でも同様の傾向が見られ、靱性に関しては TBC 未添加のサンプルと比較して 20 倍を向上し、TBC 添加による PLA/TPS ブレンドへの可塑化効果を確認より、TBC を 5wt%添加しても弾性率や破断伸びに大きな変化は確認されなかった。10wt%添加すると弾性率や最大応力の低下が見られ、破断伸びは約 300%まで向上し、靱性が大きく改善され

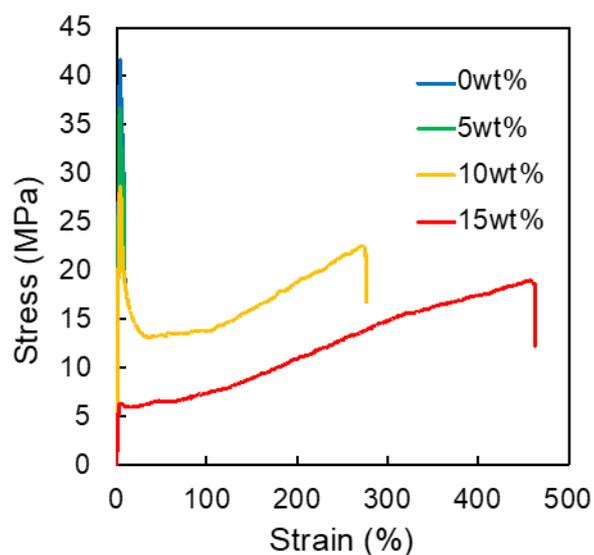


図 2-16 PLA/TPS/TBC ブレンドの引張試験結果

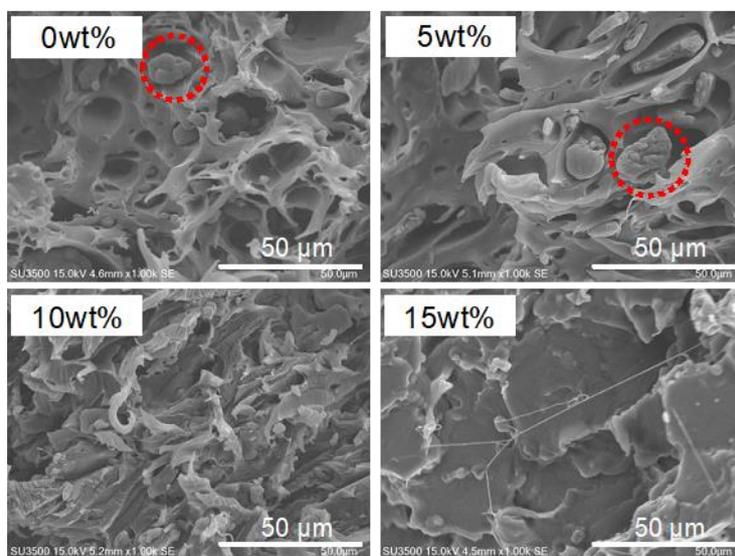


図 2-17 PLA/TPS/TBC ブレンドの引張断面の SEM 観察

た。15wt%でも同様の傾向が見られ、靱性に関しては TBC 未添加のサンプルと比較して 20 倍を向上し、TBC 添加による PLA/TPS ブレンドへの可塑化効果を確認することができた。さらに、SEM により引張破断面を観察した結果(図 2-17)では、BC が未添加のサンプルと

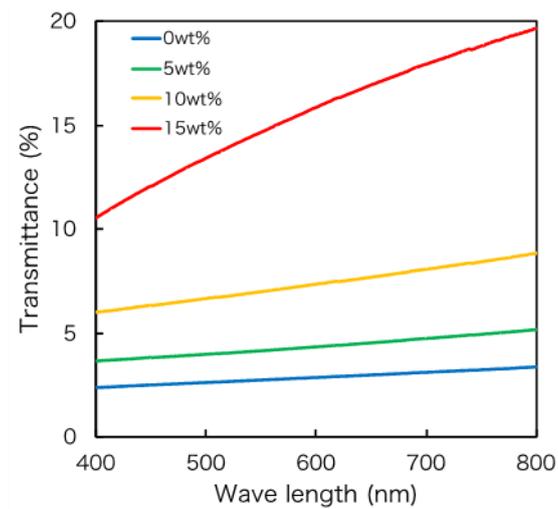


図 2-18 PLA/TPS/TBC ブレンドの透明性評価

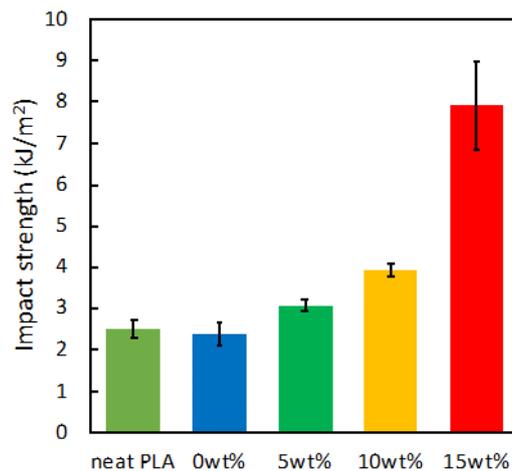


図 2-19 PLA/TPS/TBC ブレンドのアイゾッド衝撃試験評価

5wt%添加したサンプルでは赤丸で示されるようなデンプン粒子が確認された。一方で10wt%、15wt%のサンプルではそれらのデンプン粒子が観察されなかった。これはデンプン粒子の分散性がTBCの添加により向上したことが示唆され、TBCとデンプンがエステル交換反応をし、デンプンが疎水化されることでPLAとの親和性が向上したためであると考

えられた。UV-vis 測定による可視光領域での透明性評価では、TBC の添加量に伴い、可視光領域で透過率が向上している様子が確認された (図 2-18)。また、アイゾッド衝撃試験の結果では、PLA/TPS の衝撃強度は TPS の機械的強度が低いため PLA と比較して減少したことに対して、TBC を添加することにつれて、衝撃強度の向上が確認された (図 2-19)。TBC を 15wt%添加すると未添加のサンプルと比べて 3.3 倍向上し、約 8 kJ/m² の値を示した。これは汎用プラスチックである PP と同程度の強度であり、TBC の可塑化効果によって柔軟性が向上し、耐衝撃性が改善されたことが考えられた。熱特性の結果では、TBC 未添加のサンプルでは PLA の T_g は 51 °C であったが、TBC を添加することにつれて減少し、15wt%添加すると 21 °C と未添加と比べて 30 °C 減少した。これは TBC の可塑化効果によるものであり、PLA の分子鎖の流動性が大きくなったためであると考えられた。また、T_c についても TBC 未添加のサンプルでは 110 °C であったが、TBC の添加に伴い減少し、15wt%添加すると 80 °C まで減少した。これは TBC の添加により PLA の結晶構造が変化したことが考えられ、結晶化ピークもシャープになっていることから結晶化速度も増加していることが示唆された。また、T_g が低下することで水分子が分子間に入り込みやすくなり、より加水分解が進みやすくなり結果として更なる生分解性の向上が示唆された。

以上の予備結果により、熱可塑性ゼラチン/PLA 等ブレンドに TBC を添加することにより、開発 MBBP の熱特性と機械的強度の改善を目指し、幅広く機械特性を網羅できる MBBP の開発を図る。

2-4 熱可塑性デンプン/ゼラチン/PLA 等ブレンドの開発

本項目では熱可塑性デンプン (TPS)、熱可塑性ゼラチンに PLA 等の生分解性プラスチックをブレンドする。多成分の組成により物性を制御した MBBP ライブラリーを構築し、機械的性質を含めた性質や MBBP 組成との関連を調べた。

2-4-1 熱可塑性デンプン

前述した生分解性プラスチック PLA あるいは PBS はコンポストや土壌中での生分解性は認証されているが、海洋では難分解性であるため、近年問題視されている陸上で不適切に処理されたプラスチックゴミの海洋中への流れ込みによる、生態系への影響への懸念は改善されない。この問題の解決策として、新素材である海洋生分解性プラスチックへの代替が挙げられる。海洋生分解性をもつ天然素材の一つとしてデンプンが挙げられる。

デンプンはイモ、小麦、トウモロコシなどから得られる植物由来のポリマーであり、自然界に豊富に存在しているため、大量かつ安価に入手することができるため、プラスチックの代替材料構成要素として適している。また、そのデンプンや加工デンプンは食品素材として幅広く用いられてきたため、安全性が高い [2-80]。しかし、通常デンプンは融点を持たず、加熱しても軟化しないため、可塑化せず、プラスチックとしての実用化が困難という欠点を持つ。そこで、水酸基を持つグリセリンやポリビニルアルコール (PVA) と混ぜたり、デンプンの水酸基を変性したりすることで熱可塑性を付与したデンプン (TPS) がプラスチック材料として用いられるようになった [2-81,82]。また、熱可塑性を付与したデンプンであっても海洋生分解性の発現は確認されている。しかし、TPS は非常に脆いため成型性がなく、吸湿性も大きいため単体での利用には制限されている [2-83]。そこで、成形性があり、高い汎用性を持つ非海洋生分解性プラスチックにデンプンをブレンドすること

で、実用化可能かつ海洋性分解性を持つ材料の作製が可能と考えられた。

デンプンのブレンドによる海洋生分解性は以下のメカニズムで進行すると考えられる(図 2-20)。(1)デンプンの存在によりプラスチック表面に微生物が繁殖、(2)微生物によるアミラーゼの生産によりデンプンが分解、(3)バイオフィルムが形成され、そこから生産された酵素により非海洋生分解性プラスチック部分が分解する。つまり、海洋生分解性を誘発するトリガーとしてデンプンを用いることができると考えられる [2-84]。

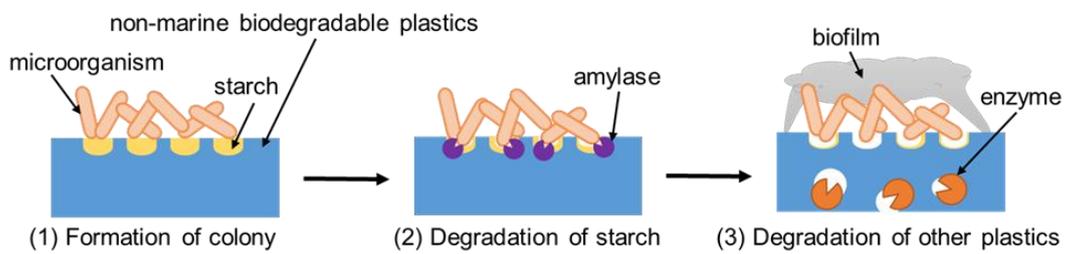


図 2-20 デンプンを配合したプラスチックの生分解メカニズム

2-4-2 実験

2-4-2-1 熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドと熱可塑性デンプン/PLA/PBS ブレンドの混練

80 °C で 6 時間減圧乾燥を行い、粉碎処理を行うことにより乾燥した熱可塑性ゼラチンを作製した。熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドは熱可塑性ゼラチンと PLA と PBS (1 : 4.5 : 4.5、1 : 3 : 6)を全量が 100 グラムとなるように混合した。混合物を KF70V2 (東洋精機)により 170°C で 5 分間予熱した後、170°C、10 分間、70 rpm で熔融混練して作製した。混練した熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドは金型 0.5 ミリメートルにしてアルミ板で挟み、手動油圧加熱プレス機 (井元製作所)を用いて 170 °C で 5 分間予熱を行い、10 MPa で 5 分間加熱成形し、氷水で急冷し熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドフィルムを作製した。作製した熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドフィルムを SD 型レバー1 式試料裁断機 (ダンベル)で全長 50 ミリメートル、幅 4 ミリメートルの試験片を 5 つ切り取った。作製した各試験片について 3 点の厚みを測定し、その平均値を計算し、小型卓上試験機 EZ Graph (島津製作所)、ロードセルセンサー AGS-X・EZ-X CL1 1kN (島津製作所)を用いて、クロスヘッドの速度は 10 ミリメートル/分で引張試験を行い、引張強度を測定した。

熱可塑性デンプン(TPS)/PLA/PBS ブレンドは TPS と PLA と PBS (1 : 4.5 : 4.5、1 : 3 : 6)を全量が 100 グラムとなるように混合した。混合物を KF70V2 (東洋精機)により 170°C で 5 分間予熱した後、170°C、10 分間、70 rpm で熔融混練して作製した。混練した TPS/PLA/PBS ブレンドは金型 0.5 ミリメートルにしてアルミ板で挟み、手動油圧加熱プレス機 (井元製作所)を用いて 170 °C で 5 分間予熱を行い、10 MPa で 5 分間加熱成形し、氷水で急冷し TPS/PLA/PBS ブレンドフィルムを作製した。作製した TPS/PLA/PBS /PLA/PBS ブレンドフィルムを SD 型レバー1 式試料裁断機 (ダンベル)で全長 50 ミリメートル、幅 4 ミリメー

ルの試験片を 5 つ切り取った。作製した各試験片について 3 点の厚みを測定し、その平均値を計算し、小型卓上試験機 EZ Graph (島津製作所)、ロードセルセンサー AGS-X・EZ-X CL1 1kN (島津製作所)を用いて、クロスヘッドの速度は 10 ミリメートル/分で引張試験を行い、引張強度を測定した。

図 2-21 は熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドと TPS/PLA/PBS ブレンドの引張試験の結果を示している。さらに、表 2-6 には熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドと TPS/PLA/PBS ブレンドの機械特性評価をまとめた。

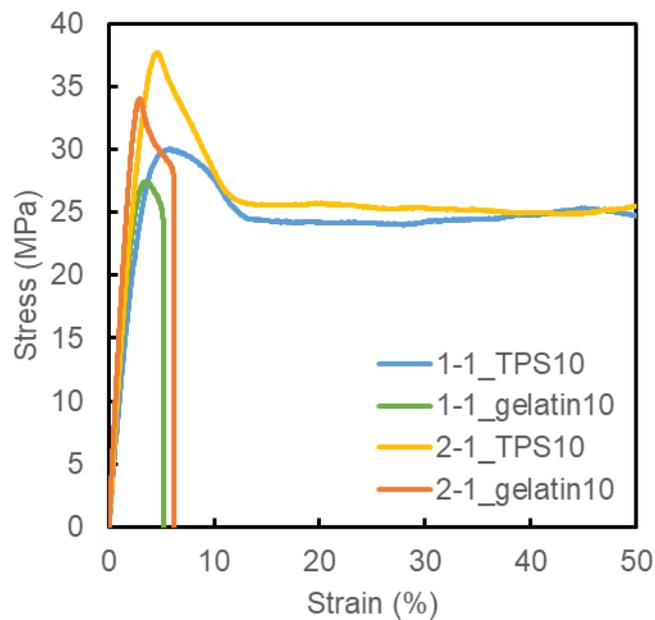


図 2-21 熱可塑ゼラチン/PLA/PBS ブレンドと TPS/PLA/PBS ブレンドの引張試験結果

表 2-6 熱可塑ゼラチン/PLA/PBS ブレンドと TPS/PLA/PBS ブレンドの機械特性評価

PLA-PBS_X	Young's modulus (GPa)	Maximum stress (MPa)	Strain at break (%)
PLA	2.24 ± 0.10	61.0 ± 3.3	4.8 ± 1.1
1-1_TPS10	1.11 ± 0.02	30.3 ± 0.6	222 ± 10
1-1_gelatin10	1.36 ± 0.02	27.4 ± 0.6	5.3 ± 0.5
2-1_TPS10	1.32 ± 0.05	38.4 ± 1.9	221 ± 17
2-1_gelatin10	1.61 ± 0.09	32.4 ± 2.3	6.2 ± 0.9

PLA/PBS ブレンドに TPS を添加することにより、破断伸び率 (%)が大幅に増加したことを示した。それは、TPS には可塑剤としてグリセリンを添加しているため、柔軟性が向上していると考えられる。しかしながら、PLA/PBS ブレンドのヤング率は、重量比が 1:1 と 1:2 の時、それぞれ 1.10 ± 0.04 GPa と 1.27 ± 0.03 GPa であるのに対して、10 wt% TPS を添加した TPS/PLA/PBS ブレンドでは、それぞれ 1.11 ± 0.02 GPa と 1.32 ± 0.05 GPa であり、明確な向上が見られなかった。一方、PLA/PBS ブレンドに熱可塑性ゼラチンを 10 wt% 添加した場合、ヤング率が、それぞれ 1.36 ± 0.02 GPa と 1.61 ± 0.09 GPa に上昇したことが示された。以上の結果により、TPS では、可塑剤としてグリセリンを添加したことにより、機械特性の変化が見られた。また、熱可塑性ゼラチンでは、ゼラチンと PBS の相溶性、または PLA と PBS の相溶性が良いことにより、PBS が熱可塑性ゼラチンと PLA の相溶化剤として、熱可塑性ゼラチンと PLA の相溶性を向上し、破断伸びが改善したと考えられる。

2-4-2-2 熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドと熱可塑性デンプン/PLA/PBS ブレンドのモルフォロジー評価

2-4-2-1 で熱可塑性ゼラチン/PLA/PBS ブレンドフィルムと熱可塑性デンプン/PLA/PBS ブレンドフィルムの引張試験後の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) SU3500 (日立ハイテクサイエンス)で観察した (図 2-22)。

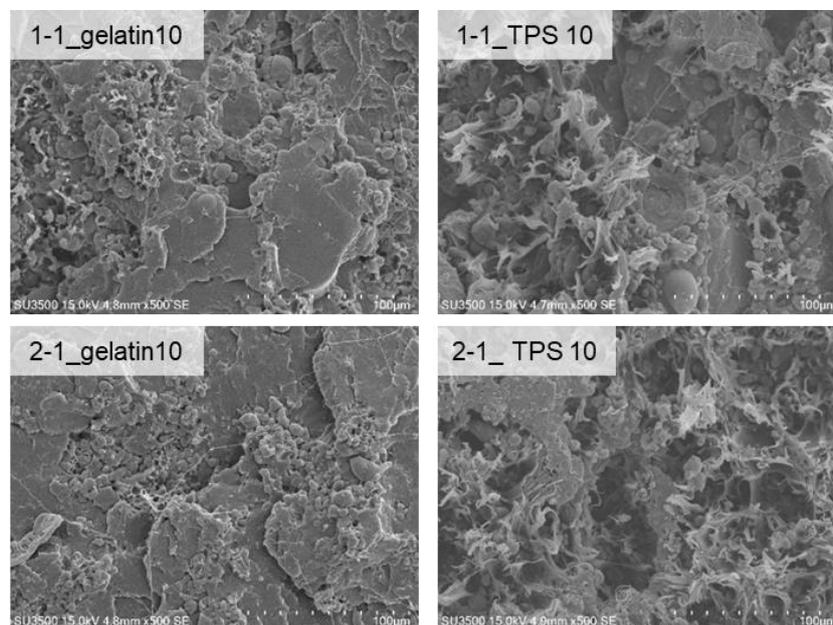


図 2-22 熱可塑ゼラチン/PLA/PBS ブレンドと TPS/PLA/PBS ブレンドの引張試験断面の SEM 観察

熱可塑性ゼラチンの添加により、PLA/PBS ブレンドは重量比が 1:1 と 1:2 の時、ゼラチンの凝集が見られた。引張試験をする際に、ゼラチン凝集の存在によって応力が集中して、空洞のところから断裂することになるため、この凝集は破断伸びの低下を引き起こす原因となると考えられる。一方、TPS を添加した TPS/PLA/PBS ブレンドでは、ブレンドが伸びてから断裂する構造が見られた。これは、TPS に含んでいるグリセリンが可塑剤として働き、TPS/PLA/PBS ブレンド柔軟性を向上させた。

2-4-3 熱可塑性デンプン/ゼラチン/PLA 等ブレンド開発の課題と対策

熱可塑性ゼラチン/PLA 等ブレンドの比較として、ポリ乳酸と PBS に可塑性デンプンの添加効果に関するパラメーターデータを積み上げた。特に、TPS に含んでいるグリセリンを可塑剤として、ブレンドの機械的特性に影響を与えていることを明らかにした。MBBP の開発に向けて、熱可塑性デンプン・ゼラチン/PLA 等ブレンドに対するプラスチック成形技術の適用：通常のプラスチック成形並みの速度・精度を達成する必要がある。特に、成形技術に対して、延伸効果について評価する必要がある。

予備検討では、PLA/タルク複合材料を用いて二軸延伸を実行し、未延伸と二軸延伸後のフィルムの力学物性と熱物性を比較することで、二軸延伸が及ぼす PLA/CT 複合材料への影響を調査するとともに、PLA 及び複合材料の物性改善を目指した。生分解性を持ち、天然由来の原料から作製される高分子樹脂である PLA に対して二軸延伸を行った。二軸延伸により PLA の面内等方性を維持しながら、ポリマー鎖をフィルム面内に配向させることができる [2-85]。PLA は低延性かつ低靱性といった欠点を持つため、二軸延伸を行った PLA は 100 % という高い破断歪が報告され、二軸延伸によって誘起される等方的に小さい結晶ラメラからなる結晶構造が、PLA を高靱性させることが報告されている [2-86]。また、アニリング処理をしない PLA は通常の使用時に結晶化速度が低くて結晶化度が低いため、二軸延伸を実施することで、結晶化速度を上昇させると同時に結晶性を高め、PLA を高靱性化させる [2-87]。二軸延伸は煩雑な手順やその他の有機試薬等を必要とせず、経済的かつ環境低負荷で持続的な手法であり、PLA の物性を効率的に改善できる。

二軸延伸後の PLA、PLA/タルク、PLA/ PLA 粒子コーティングタルクでは、降伏点を示したことに加え、引張応力の増加とともに破断伸びの増加がみられ、延性挙動が示されている。また未延伸のフィルムと比較して、二軸延伸後のフィルムの最大応力が増加した。さらに、PLA/タルクと PLA/ PLA 粒子コーティングタルクでは二軸延伸速度の増加とともに

に、最大応力が大きくなったことに対して、二軸延伸速度 100 ミリメートル/分で延伸した PLA の最大応力は未延伸、二軸延伸速度 25 ミリメートル/分、二軸延伸速度 50 ミリメートル/分よりも小さくなった。未延伸フィルムと比較して、二軸延伸後のフィルムの引張弾性率が上昇していることが分かったが、引張弾性率と延伸速度との相関性がみられなかった。破断伸びの結果では、二軸延伸後の全てのフィルムは未延伸のフィルムと比較して大幅に向上していることが見られた。異なる延伸速度の比較では、すべての PLA、PLA/タルクと PLA/PLA 粒子コーティングタルクフィルムに対して、延伸速度の増加とともに破断伸びが向上したが、100 ミリメートル/分は 50 ミリメートル/分と比較して低下していることが分かった。二軸延伸の過程で速い延伸速度によりフィルムが亀裂等によって劣化し、破断伸びが低下したと考えられる。また、力学物性が大幅に向上しているのは、二軸延伸によって高い結晶配向が起り、高次の結晶構造が形成していると考えられる。以上の結果より、PLA、PLA/タルク複合材料、PLA/PLA 粒子コーティングタルク複合材料に対して、二軸延伸を実行することで大幅な力学物性の向上が確認できた。

以上の予備結果により、熱可塑性ゼラチン/PLA 等ブレンドと熱可塑性デンプン/熱可塑性ゼラチン/PLA 等ブレンドを延伸することにより、開発 MBBP の熱特性と機械的強度の改善を目指し、幅広く機械特性を網羅できる MBBP の開発を図る。

2-5 作製した MBBP の海洋生分解評価

本項目では、開発した MBBP の海洋生分解性を評価した。分解性評価においては、代表的な海洋環境を模した水槽中にサンプルを一定期間静置後、外観の経過観察、フィルム表面のモルフォロジー観察と生物化学的酸素要求量（BOD）試験を組み合わせ、海洋生分解性の評価を行った。

2-5-1 原料の海洋生分解性予備検討

前述したように、海中において生分解性プラスチックはデンプンによってバイオフィルムの形成が促進されており、海洋分解性を持つことが示唆された。その結果を踏まえ、デンプンの含有量によってバイオフィルムを形成する微生物群が変化し、樹脂の海洋分解性に影響を与える可能性があるかと推測した。そこで、開発 MBBP の比較対象として、MBBP の類似品である Mater-Bi (PLA: PBAT: TPS=12: 67: 20、イタリア モバモント社製)、CG41-D (PLA: PBAT: TPS=12: 63: 25、タイ SMS 社製) のプラスチック 2 種 と、海中難分解性生分解性プラスチックの PLA、PBS を用いて予備検討を行った。

東京海洋大学品川キャンパス繫船場にて 4 種の素材を海水中に浸漬した。50 ミリリットルコーニングにきりを用いて数カ所穴を開け、中に各素材約 0.1 グラムを入れた。先端におもりをつけたロープに各素材入りコーニングを 3 本ずつ、合計 15 本のコーニングを結束バンドで括り付け、繫船場の岸から浸漬した。図 2-23 のように、これを 3 セット用意し、1 ヶ月、2 ヶ月、3 ヶ月に各素材 3 本ずつ回収した。



図 2-23 3 か月海中浸漬する直前の試料

浸漬前に切り取った各素材を蒸留水で洗い、乾燥棚で一晩乾燥させてから計量計を用いて乾燥重量を測定した。浸漬後は 50 ミリリットルコーニングに MB2216 液体培地 3 ミリリットルと各素材を入れ攪拌し、バイオフィームを取り除き、懸濁液を得た。適量の SDS 2%溶液に各素材を浸漬し、50°Cで 4 時間静置した。その後、温かい蒸留水で洗い流し、細菌を完全に除去した。細菌を除去した各素材を乾燥棚で一晩乾燥させ、乾燥重量を測定した。その結果、Mater-Bi、CG41-D は 3 ヶ月で約 20%減少したが、PLA、PBS はほとんど減少しなかった。PLA、PBS のみでは海中分解が難しいことが確認できた。また、マイクロスコープと SEM を用いて 1、2、3 ヶ月海中に浸漬した 4 種の素材の表面を観察した結果では、マイクロスコープでは、大きな違いを見ることはできなかったが、SEM 写真からは、Mater-Bi、CG41-D において小さな多数の穴が確認でき、PLA、PBS ではほとんど確認できなかった。このことから、Mater-Bi、CG41-D は海中で微生物による分解が進んだが、PLA、PBS は分解が進んでいないことが示唆された。

3 ヶ月間海中浸漬した 4 種の素材のバイオフィームと引き上げ時に採水した海水から細菌を得た。Mater-Bi から 1678 株、CG41-D から 693 株、PLA から 230 株、PBS から 417 株、

海水から 307 株の細菌が単離できた。Mater-Bi、CG41-D、PLA、PBS の一部では培地上を這う細菌が確認された。各バイオフィルムから得た細菌の内、なるべく色や形の異なるものを各々10 数株選抜し、菌種同定した。表 2-7~表 2-10 では、各菌種について典型種の論文に記されている情報によってエステラーゼ・リパーゼ生産の有無を記載した。Mater-Bi と CG41-D では *V. pomeroyi* 等の *Vibrio* 属、有害な有機化合物やエステル等の分解活性が高い *Sphingomonas* 属が見られた。一方、PLA と PBS では、*V. neptunius* をはじめとする *Vibrio* 属がほとんどだった。海水中からもエステラーゼやリパーゼの生産菌が見られた。検査株数が少なかったが、デンプンの含有量によってバイオフィルム中の菌層に違いが見られた。

以上の予備検討により、開発 MBBP 等のデンプン含有によって、バイオフィルム中にエステル分解菌が多くなり、プラスチックの分解が進む特徴が示唆される。本事業では、同様の評価で、熱可塑性ゼラチンに関するデータを評価する。

表 2-7 3ヶ月海中浸漬した Mater-Bi のバイオフィルム中の細菌同定結果

※₁各菌種について典型種の論文に記されている情報によってエステラーゼ・リパーゼ生産の有無を記載した。(○:あり ×:なし -:データなし) ※₂番号は単離時の株番号で、筆者がコロニー形状や生育速度によって異なる株を選出したため、番号に抜けがある。[2-88]

No.	Scientific Name	エステラーゼ・ リパーゼ生産	Query Cover	Per. Ident
1	<i>Vibrio chagasii</i>	○	100	100
4	<i>Shewanella loihica</i>	×	99	99.72
6	<i>Photobacterium alginatilyticum</i>	○	100	100
7	<i>Vibrio chagasii</i>	○	100	99.82
10	<i>Sphingomonas paucimobilis</i>	-	100	100
	<i>Sphingomonas parapaucimobilis</i>	-	100	100
	<i>Sphingomonas yabuuchiae</i>	-	100	100
	<i>Sphingomonas sanguinis</i>	-	100	100
11	<i>Vibrio pomeroyi</i>	○	100	98.91
14	<i>Vibrio pomeroyi</i>	○	100	100
	<i>Vibrio gigantis</i>	-	100	100
	<i>Vibrio artabrorum</i>	-	100	100
16	<i>Vibrio pomeroyi</i>	○	100	98.59
19	<i>Vibrio barjaei</i>	-	100	98.99
20	<i>Vibrio barjaei</i>	-	100	98.78
24	<i>Photobacterium ganghwense</i>	○	100	98.87
29	<i>Vibrio pomeroyi</i>	○	100	98.81

表 2-8 3ヶ月海中浸漬した CG41-D のバイオフィルム中の細菌同定結果

※₁各菌種について典型種の論文に記されている情報によってエステラーゼ・リパーゼ生産の有無を記載した。(○:あり ×:なし -:データなし) ※₂番号は単離時の株番号で、筆者がコロニー形状や生育速度によって異なる株を選出したため、番号に抜けがある。[2-89,90]

No.	Scientific Name	エステラーゼ・ リパーゼ生産	Query Cover	Per. Ident
1	<i>Shewanella loihica</i>	×	100	100
	<i>Shewanella kaireitica</i>	○	100	100
	<i>Shewanella piezotolerans</i>	○	100	100
	<i>Shewanella atlantica</i>	○	100	100
	<i>Shewanella aquimarina</i>	○	100	100
3	<i>Vibrio pomeroyi</i>	○	100	98.38
4	<i>Shewanella algidipiscicola</i>	-	100	99.03
7	<i>Vibrio furnissii</i>	○	100	99.09
	<i>Vibrio trironius</i>	-	100	99.09
	<i>Vibrio hangzhouensis</i>	-	100	99.09
9	<i>Vibrio pomeroyi</i>	○	100	99.03
10	<i>Vibrio neptunius</i>	○	100	98.75
11	<i>Epibacterium multivorans</i>	-	100	99.78
12	<i>Sphingomonas paucimobilis</i>	-	100	99.2
14	<i>Photobacterium leiognathi</i>	-	100	100
15	<i>Vibrio heatarius</i>	-	100	99.17
22	<i>Shewanella loihica</i>	×	100	100
30	<i>Vibrio pomeroyi</i>	○	100	99.66
	<i>Vibrio gigantis</i>	-	100	99.66
	<i>Vibrio artabrorum</i>	-	100	99.66

表 2-9 3ヶ月海中浸漬した PLA のバイオフィルム中の細菌同定結果

※₁各菌種について典型種の論文に記されている情報によってエステラーゼ・リパーゼ生産の有無を記載した。(○:あり ×:なし -:データなし) ※₂ 番号は単離時の株番号で、筆者がコロニー形状や生育速度によって異なる株を選出したため、番号に抜けがある。[2-91]

No.	Scientific Name	エステラーゼ・ リパーゼ生産	Query Cover	Per. Ident
1	<i>Vibrio neptunius</i>	○	100	98.9
3	<i>Vibrio hepatarius</i>	—	100	99.58
4	<i>Vibrio neptunius</i>	○	100	98.91
8	<i>Vibrio fluvialis</i>	—	100	99.8
	<i>Vibrio tritonius</i>	—	100	99.8
9	不明			
10	<i>Vibrio neptunius</i>	○	100	99.09
12	<i>Vibrio hepatarius</i>	—	100	99.24
14	<i>Photobacterium sanguinancrui</i>	—	100	99.69
22	<i>Vibrio pomeroyi</i>	○	100	99.04
23	<i>Photobacterium gaetbulicola</i>	○	100	99.75
26	<i>Vibrio pomeroyi</i>	○	100	99.13
29	<i>Photobacterium leiognathi</i>	—	100	100

表 2-10 3ヶ月海中浸漬したPBSのバイオフィルム中の細菌同定結果

※₁各菌種について典型種の論文に記されている情報によってエステラーゼ・リパーゼ生産の有無を記載した。(○:あり ×:なし -:データなし) ※₂番号は単離時の株番号で、筆者がコロニー形状や生育速度によって異なる株を選出したため、番号に抜けがある。[2-92,93]

No.	Scientific Name	エステラーゼ・ リパーゼ生産	Query Cover	Per. Ident
11	<i>Vibrio gigantis</i>	—	100	99.71
	<i>Vibrio pomeroyi</i>	○	100	99.71
	<i>Vibrio artabrorum</i>	—	100	99.71
12	<i>Photobacterium frigidophilum</i>	○	100	98.51
	<i>Photobacterium indicum</i>	—	100	98.51
13	<i>Shewanella algidipiscicola</i>	—	100	99.01
15	<i>Vibrio owensii</i>	○	100	99.87
16	<i>Photobacterium gaetbulicola</i>	○	100	99.58
19	<i>Vibrio tubiashii</i>	—	100	99.75
21	<i>Vibrio neptunius</i>	○	100	99.32
23	<i>Vibrio hyugaensis</i>	—	100	100
	<i>Vibrio owensii</i>	○	100	100
26	<i>Photobacterium ganghwense</i>	○	100	99.75
27	<i>Vibrio pomeroyi</i>	○	100	99.06
28	<i>Photobacterium sanguinancrri</i>	—	100	99.08
29	<i>Vibrio pomeroyi</i>	○	100	99.06

2-5-2 実験

2-5-2-1 熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドの海水浸漬評価

熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドは熱可塑性ゼラチンと PLA (重量比 1 : 9)を、全量が 100 g となるように混合した。混合物を KF70V2 (東洋精機)により 170°C で 5 分間予熱した後、170 °C、10 分間、70 rpm で熔融混練して作製した。混練した熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドは金型 0.5 ミリメートルにしてアルミ板で挟み、手動油圧加熱プレス機 (井元製作所)を用いて 170 °C で 5 分間予熱を行い、10 MPa で 5 分間加熱成形し、氷水で急冷しフィルムを作製した。作製したフィルムを 2 センチメートル × 2 センチメートルの四方形フィルムに切った。

海水による熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドの生分解性は、OK 生分解性 MARINE 試験に従って振盪インキュベーター Bio-Shaker BR-3000L (Taitec Co.)で評価された。収集した海水を 77 μm メッシュフィルターでろ過し、ASTM D6691-17 [2-94]に従って、調整した海水に無機塩を加えて 0.5 g/L の塩化アンモニウムと 0.1 g/L のリン酸二水素カリウムを調製した。海水生分解性試験は、作製したフィルムと調整海水 (250 ミリリットル)を 500 ミリリットル ボトルに入れ、30 °C で 150 rpm で攪拌することにより実施した。この海水生分解性試験における重量減少率は次の式により定義された。

$$\text{重量減少(\%)} = (\text{WBD} - \text{WAD}) / \text{WBD} \times 100\%$$

ここで、WBD と WAD はそれぞれ海水生分解性試験前と後の乾燥フィルムの重量である。

今年度では、1 ヶ月の海水生分解性試験を行った。図 2-24 では海水生分解性試験前と後

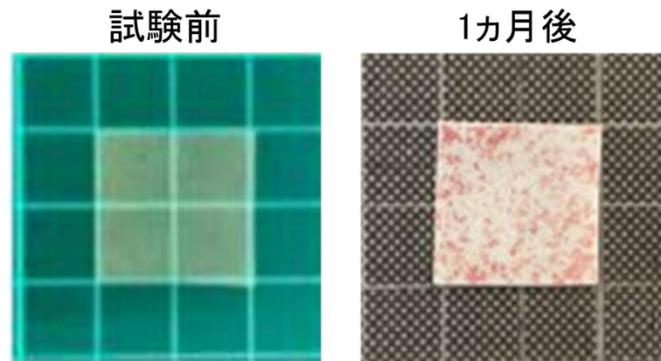


図 2-24 海水生分解性試験前と後のフィルム

のフィルムを示している。海水に浸漬する前、熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドフィルムが透明であることに対して、1 ヶ月間海水に浸漬した後、熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドフィルムが不透明で白くなり、赤色の斑点が出現していることが観察された。その斑点は、菌であることと考えられる。1 ヶ月では、熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドフィルムの上に、菌が吸着していることが示唆された。

また、重量減少分析の結果では、熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドフィルムは1 ヶ月間海水に浸漬した後、約10%の重量損失に加え、熱可塑性ゼラチン/PLA ブレンドの分子量は100,000 から85,000 まで低下していることが分かった (図 2-25)。この結果から、10 %の重量損失は、ゼラチンの分解に加え、PLA の分子鎖も分解していると考えられる。ただし、長期間にわたり詳細評価が必要となる。

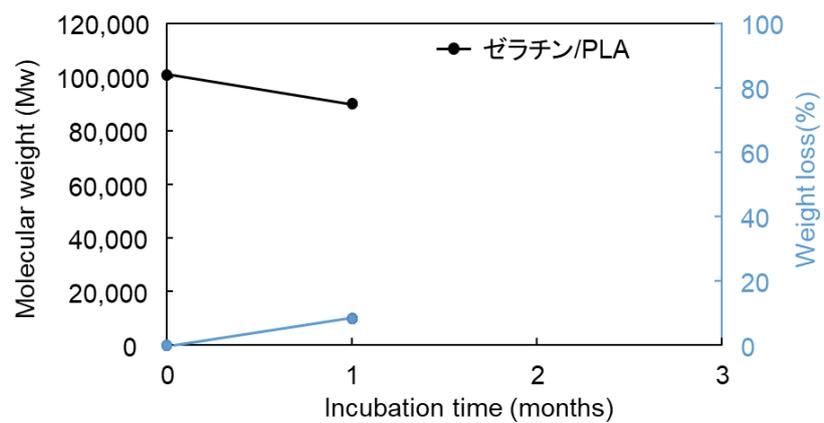


図 2-25 海水生分解性試験前と後の重量損失と分子量減少

2-5-2-2 熱可塑性デンプン/PLA ブレンドの海水浸漬評価

熱可塑性デンプン (TPS)/PLA ブレンドは TPS と PLA (重量比 1 : 9)を、全量が 100 g となるように混合した。混合物を KF70V2 (東洋精機)により 170°C で 5 分間予熱した後、170 °C、10 分間、70 rpm で熔融混練して作製した。混練した TPS/PLA ブレンドは金型 0.5 ミリメートルにしてアルミ板で挟み、手動油圧加熱プレス機 (井元製作所)を用いて 170 °C で 5 分間予熱を行い、10 MPa で 5 分間加熱成形し、氷水で急冷しフィルムを作製した。作製したフィルムを 2 センチメートル ×2 センチメートルの四方形フィルムに切った。作製した TPS/PLA ブレンドフィルムは約 0.1 グラムを秤量し、穴をあけたファルコンチューブに入れ、東京海洋大学係船場にて 3 ヶ月間海中浸漬を行った。海水生分解性試験における重量減少率は次の式により定義された。

$$\text{重量減少(\%)} = (\text{WBD} - \text{WAD}) / \text{WBD} \times 100\%$$

ここで、WBD と WAD はそれぞれ海水生分解性試験前と後の乾燥フィルムの重量である。比較として、PLA フィルムを同様な手順で作製して評価した。

今年度では、3 ヶ月の海水生分解性試験を行った。図 2-26 では PLA フィルムと TPS/PLA ブレンドフィルムの海水生分解性試験前と後の SEM 観察を示している。3 ヶ月海水に浸漬する前、PLA フィルムは平滑であることに対して、3 ヶ月間海水に浸漬した後、TPS/PLA ブレンドフィルムが空洞と隙間が出現していることが観察された。この空洞は TPS/PLA ブレンドフィルムが分解していることを示唆されている。

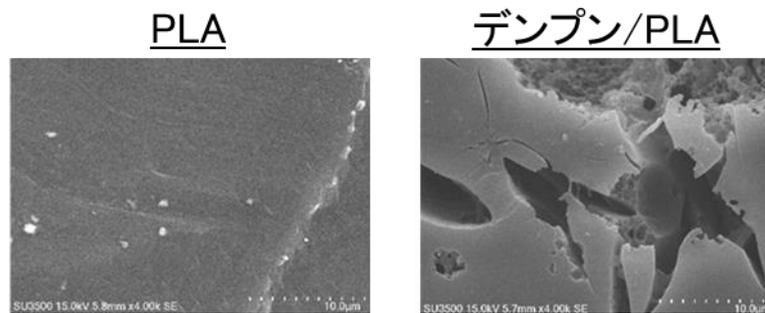


図 2-26 PLA フィルムと TPS/PLA ブレンドフィルムの海水生分解性試験前と後の SEM 観察

また、重量減少分析の結果では、PLA フィルムは 3 ヶ月間海水に浸漬した後、重量損失が見られなかったことに対して、TPS/PLA ブレンドフィルムは 3 ヶ月間海水に浸漬した後、15 %の重量損失が観察された (図 2-27)。この結果から、デンプン含有によってプラスチックの分解が進むことが示唆される。ただし、長期間にわたり詳細評価が必要となる。

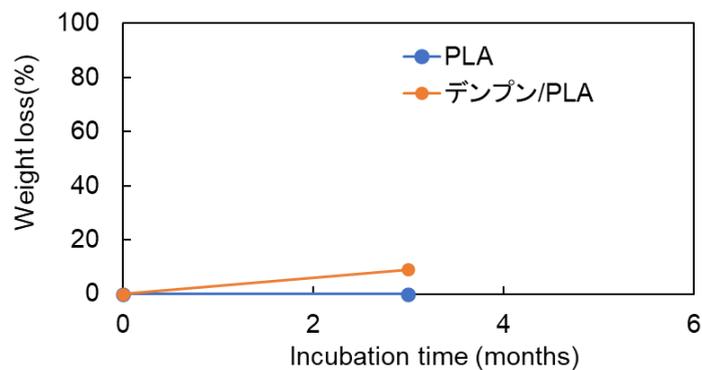


図 2-27 海水生分解性試験前と後の重量損失と分子量減少

3 ヶ月間海水に浸漬した PLA フィルムと TPS/PLA ブレンドフィルムに付着した菌を分析した結果、PLA フィルムでは、菌の単離株が少なく評価できなかった。一方、TPS/PLA

ブレンドフィルムではデンプン分解酵素を持つ菌 (*Reinekea marina*) の存在に加え、エステラーゼやリパーゼを生産する菌 *Aliiroseovarius sediminilitoris* と *Corallincola holothuriorum* が存在していることを確認した。また、バイオフィルムを形成する *Vibrio chemaguriensis* と *Shewanella colwelliana* が存在していることが確認された。浸漬 3 ヶ月までに、TPS/PLA ブレンドフィルムに含まれるデンプンが分解していることに加え、PLA もエステラーゼやリパーゼを生産する菌 *Aliiroseovarius sediminilitoris* と *Corallincola holothuriorum* により分化されていることが示唆された。

BOD試験では、作製したPLAフィルムとTPS/PLAブレンドフィルムを用いて評価した。生分解性プラスチックが分解されるとCO₂が生成するため、生分解性試験測定セット(OxiTop®、Xylem Analytic)を使用して評価した。作製したPLAフィルムとTPS/PLAブレンドフィルムはそれぞれ約0.1グラムを秤量した後、約250ミリリットル海水とともに褐色瓶に入れ、25℃で攪拌子により一定期間攪拌しながらインキュベートを行った。コントロールとして250ミリリットル海水を入れた褐色瓶を評価した。図2-28では30日間まで発生したCO₂による瓶内圧力経時変化を示している。コントロールとPLAフィルムは時間の経過とともに瓶内圧力が一定していることに対し、TPS/PLAブレンドフィルムは時間の経過とともに瓶内圧力が低下していることが観察された。さらに、PLAフィルムCO₂生成量はコントロールとほぼ同程度であるのに対して、TPS/PLAブレンドフィルムのCO₂生成量が時間の経過とともにCO₂生成量が大きくなることが分かった。また、30日後PLAフィルムとTPS/PLAブレンドフィルムを観察した結果(図2-29)では、デンプンを有するTPS/PLAブレンドフィルムは、フィルムが粉砕されていることに加え、海水が濁っていることが観察された。これは、分解の進行とともにTPS/PLAブレンドフィルムが脆くなり、攪拌子の衝撃によって粉砕されていると考えられる。一方、PLAフィルムは時間の経過に伴うフィルムと海水の変化が観察されなかった。

以上の結果により、PLAフィルムは30日間にわたって分解が進行していないことが分か

り、TPS/PLA ブレンドフィルムはデンプンが有していることにより、分解が進行していることが分かった。

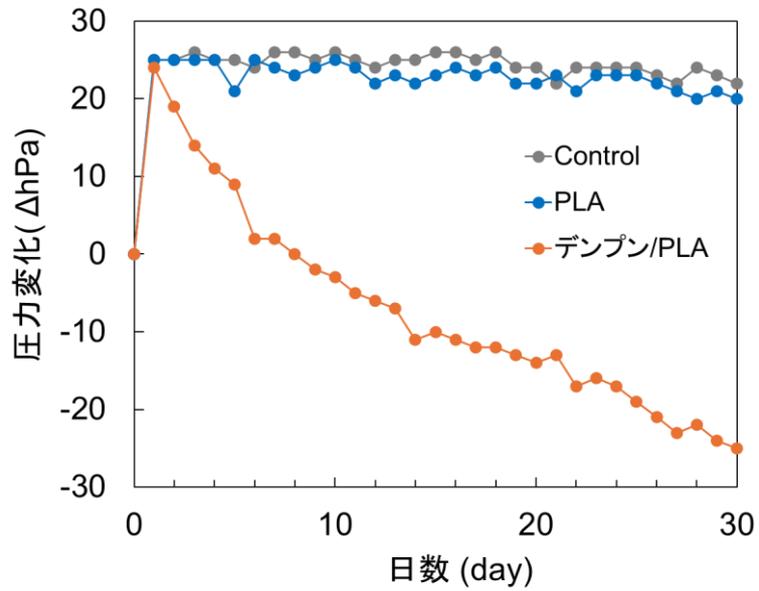


図 2-28 発生した CO₂ による瓶内圧力変化



図 2-29 30 日後 PLA フィルムと TPS/PLA ブレンドフィルム観察

2-5-3 作製した MBBP の海洋生分解評価の課題と対策

熱可塑性ゼラチン/PLA フィルム海水に浸漬した結果、1 ヶ月の重量減少は 8.3 %となった。今後は、2-3 と 2-4 で行った機械的特性評価に合わせて、海洋生分解性と目標物性値を両立した MBBP の開発を目指す。

東京海洋大学の先行研究では、デンプン/PLA/PBAT の MBBP が海中浸漬試験(1、2、6 ヶ月間)を行って分解性を調べて乾燥重量を測定したところ、半年後には約 50%の重量減少が認められた。デンプンを含有する MBBP のデンプン含有量が 25%であることから、デンプンだけが分解されたのではなく、プラスチック部分である PLA、PBAT も分解されていると判断され、MBBP の海洋分解性が明らかになった。2 ヶ月、6 ヶ月海中浸漬した MBBP に付着したバイオフィームから得た菌を一部菌種同定した。2 ヶ月にはバイオフィーム形成能が高い *Vibrio splendidus* などの海洋性 *Vibrio* 属細菌が多く見られ、6 ヶ月にはエステラーゼ生産菌が増加した。デンプンを栄養源とするバイオフィーム形成細菌がバイオフィーム形成を促進し、これらのエステラーゼ生産菌が MBBP 中の PLA、PBAT を分解した可能性がある。

また、予備検討では Mater-Bi や CG41-D、海中難分解の生分解プラスチックである PLA と PBS の海中浸漬による変化を調べたところ、市販品 MaterBi と CG41-D は重量が 20%程度減少した。一方、PLA、PBS は、ほとんど減少しなかった。各バイオフィームから得た細菌の内、各々10 数株を選抜し、菌種同定した。その結果、MBBP では、エステラーゼやリパーゼ生産菌の *Pseudoalteromonas* 属、*Ruegeria* 属や近縁の *Labrenzia* 属、*Sulfitobacter* 属が多かった。MaterBi と CG41-D では *V. pomeroyi* 等の *Vibrio* 属、有害な有機化合物やエステル等の分解活性が高い *Sphingomonas* 属が見られた。一方、PLA と PBS では、*Vibrio* 属や *Photobacterium* 属がほとんどだった。

熱可塑性ゼラチン、熱可塑性ゼラチン/PLA 等のブレンドも前述した海水浸漬試験と細菌

相叢の解析により、海洋生分解性のメカニズムを解明し、**MBBP** 分解微生物を単離し、分解酵素を精製し同定することで、分解酵素の機能と生産条件を明らかにする。

2-6 まとめ

今年度では、実証内容①熱可塑性ゼラチンの製造開発について、産業廃棄物ゼラチンの熱可塑性を確認できた。減圧乾燥して粉碎することによりフィルム化することに成功した。実証内容② 熱可塑性ゼラチン/PLA 等ブレンドについて、①と関連付け、ポリ乳酸と PBS に熱可塑性ゼラチンの添加効果に関するパラメーターデータを積み上げた。実証内容③ 熱可塑性デンプン・ゼラチン/PLA 等ブレンドでは、熱可塑性ゼラチン/PLA 等ブレンドの比較として、ポリ乳酸と PBS に可塑性デンプンの添加効果に関するパラメーターデータを積み上げた。実証内容④ 作製した MBBP の海洋生分解評価では、熱可塑性ゼラチン/PLA フィルム海水に浸漬した結果、1 ヶ月の重量減少は 8.3 %となることが分かった。以上の結果を踏まえて、次年度では下記の項目を実施する予定となる。

(1) 熱可塑性ゼラチンの製造開発

- (1-1) 硬質系 MBBP ライブラリーへのセルロースやタルクの複合化技術を開発する。
- (1-2) 熱可塑性ゼラチンペレットの製造を検討する。

(2) 熱可塑性ゼラチン/PLA 等ブレンド

- (1-1) 物性の優れる軟質系 MBBP を選び、押出成形によるフィルム・シートを作製する。
- (1-2) 硬質系 MBBP を作製し、射出成形によるダンベルや容器の作製を検討する。

(3) 熱可塑性デンプン・ゼラチン/PLA 等ブレンド・成形

- (1-1) 物性の優れる軟質系 MBBP を選び、押出成形によるフィルム・シートを作製する。
- (1-2) 硬質系 MBBP を作製し、射出成形によるダンベルや容器の作製を検討する。

(4) 作製した MBBP の海洋生分解評価

引き続き新規開発素材の生分解性評価を行うとともに、BOD 試験による生分解量と素材ごとの表面形状変化の関連から、生分解を促進する素材の組み合わせを検討する。

2-7 参考文献

- [2-1] Gómez-Guillén, M. C.; Giménez, B.; López-Caballero, M. E.; Montero, M. P. Functional and Bioactive Properties of Collagen and Gelatin from Alternative Sources: A Review. *Food Hydrocolloids*. 2011, 25, 1813–1827.
- [2-2] Transparency Market Research (2013). Gelatin Market by Raw Material (Pig Skin, Bovine Hide, Bones and Others) for Food & Beverage, Nutraceuticals, Pharmaceuticals, Photography, Cosmetics and Other Applications - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast, 2012 – 2018. Retrieved from <https://www.prnewswire.com/news-releases/global-gelatin-market-is-expected-to-reach-usd-279-billion-in-2018-transparency-market-research-213992871.html>
- [2-3] Nur Hanani, Z. A.; (2016). Gelatin. *The Encyclopedia of Food and Health*, 3, 191–195.
- [2-4] Gelatin Manufacturers Institute of America Gelatin Handbook. Gelatin Manufacturers Institute of America Inc., 2012; America, p. 1–25.
- [2-5] Nur Azira, T.; Amin, I.; Che Man, Y. B. Differentiation of Bovine and Porcine Gelatins in Processed Products via Sodium Dodecyl Sulphate-Polyacrylamide Gel Electrophoresis (SDS-PAGE) and Principal Component Analysis (PCA) Techniques. *Int. Food Res. J.* 2012, 19(3), 1175–1180.
- [2-6] Hafidz, R. N.; Yaakob, C. M.; Amin, I.; Noorfaizan, A. Chemical and Functional Properties of Bovine and Porcine Skin Gelatin. *Int. Food Res. J.* 2011, 18, 813–817.
- [2-7] Rosli, N.; Sarbon, N. M. Physicochemical and Structural Properties of Asian Swamp Eel (*Monopterus Albus*) Skin Gelatin as Compared to Bovine Gelatin. *Int. Food Res. J.* 2015, 22(2), 699–706.
- [2-8] Sarbon, N. M.; Badii, F.; Howell, N. K. Preparation and Characterisation of Chicken Skin Gelatin as an Alternative to Mammalian Gelatin. *Food Hydrocolloids*. 2013, 30(1), 143–151. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2012.05.009.
- [2-9] Mariod, A. A.; Fadul, H. Extraction and Characterization of Gelatin from Two Edible Sudanese Insects and Its Applications in Ice Cream Making. *Food Sci. Technol. Int.* 2014, 21(5), 380–391. DOI: 10.1177/1082013214541137.
- [2-10] European Food Safety Authority (EFSA). Quantitative Assessment of the Human BSE Risk Posed by Gelatine with respect to Residual BSE Risk. *EFSA J.* 2006, 312, 1–29.
- [2-11] FDA (2016) Transmissible Spongiform Encephalopathies Advisory Committee (CJDSAC). As retrieved from <https://www.fda.gov/food/cfsan-constituent-updates/fda-announces-final-rule-bovine-spongiformencephalopathy>
- [2-12] Kakaei, S.; Shahbazi, Y. Effect of Chitosan-Gelatin Film Incorporated with Ethanolic

- Red Grape Seed Extract and Ziziphora Clinopodioides Essential Oil on Survival of *Listeria Monocytogenes* and Chemical, Microbial and Sensory Properties of Minced Trout Fillet. *LWT - Food Science and Technology*. 2016, 72, 432–438. DOI: 10.1016/j.lwt.2016.05.021.
- [2-13] Alparslan, Y.; Baygar, T.; Baygar, T.; Hasanhocaoglu, H.; Metin, C. Effects of Gelatin-based Edible Films Enriched with Laurel Essential Oil on the Quality of Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*) Fillets during Refrigerated Storage. *Food Technol. Biotechnol.* 2014, 52(3), 325–333.
- [2-14] Ledward, D. A.; Gelatin. In *Handbook of Hydrocolloids*; Philips, G.O., William, P.A. (Eds.). CRC Press: Boca Raton, 2000; pp 67–86.
- [2-15] Sompie, M.; Surtijono, S. E.; Pontoh, J. H. W.; Lontaan, N. N. The Effects of Acetic Acid Concentration and Extraction Temperature on Physical and Chemical Properties of Pigskin Gelatin. *Procedia Food Sci.* 2015, 3, 383–388. DOI: 10.1016/j.profoo.2015.01.042.
- [2-16] Dinçer, M. T.; Erdem, Ö. A.; Kalkan, H.; Üçok, M. Ç. Comparison of Recovered Carp Scales (*Cyprinus Carpio*) Gelatin and Commercial Calf and Pork Skin Gelatins. *Ege J. Fish. Aquat. Sci.* 2016, 33(4), 335–341. DOI: 10.12714/egejfas.2016.33.4.05.
- [2-17] Ninan, G.; Joseph, J.; Aliyamveetil, Z. A. A Comparative Study on the Physical, Chemical and Functional Properties of Carp Skin and Mammalian Gelatins. *J. Food Sci. Technol.* 2014, 51(9), 2085–2091. DOI: 10.1007/s13197-012-0681-4.
- [2-18] Mahmoodani, F.; Ardekani, V. S.; See, S. F.; Yusop, S. M.; Babji, A. S. Optimization and Physical Properties of Gelatin Extracted from Pangasius Catfish (*Pangasius Sutchi*) Bone. *J. Food Sci. Technol.* 2014, 51(11), 3104–3113. DOI: 10.1007/s13197-012-0816-7.
- [2-19] Karim, A. A.; Bhat, R. Fish Gelatin: Properties, Challenges, and Prospects as an Alternative to Mammalian Gelatins. *Food Hydrocolloids*. 2009, 23(3), 563–576. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2008.07.002. FOOD REVIEWS INTERNATIONAL 17
- [2-20] Jongjareonrak, A.; Benjakul, S.; Visessanguan, W.; Prodpran, T.; Tanaka, M. Characterization of Edible Films from Skin Gelatin of Brownstripe Red Snapper and Bigeye Snapper. *Food Hydrocolloids*. 2006, 20(4), 492–501. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2005.04.007.
- [2-21] Uriarte-Montoya, M. H.; Santacruz-Ortega, H.; Cinco-Moroyoqui, F. J.; Rouzaud-Sández, O.; PlascenciaJatomea, M.; Ezquerro-Brauer, J. M. Giant Squid Skin Gelatin: Chemical Composition and Biophysical Characterization. *Food Res. Int.* 2011, 44(10), 3243–3249. DOI: 10.1016/j.foodres.2011.08.018.
- [2-22] Sila, A.; Martinez-Alvarez, O.; Krichen, F.; Gómez-Guillén, M. C.; Bougatef, A.

- Gelatin Prepared from European Eel (*Anguilla Anguilla*) Skin: Physicochemical, Textural, Viscoelastic and Surface Properties. *Colloids Surf. A.* 2017, 529, 643–650. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.06.032.
- [2-23] Nik Aisyah, N. M.; Nurul, H.; Azhar, M. E.; Fazilah, A. Poultry as an Alternative Source of Gelatin. *Health Environ. J.* 2014, 5(1), 37–49.
- [2-24] Abedinia, A.; Ariffin, F.; Huda, N.; Nafchi, A. M. Preparation and Characterization of a Novel Biocomposite Based on Duck Feet Gelatin as Alternative to Bovine Gelatin. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018, 109, 855–862. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.11.051.
- [2-25] Norland, R. E.; Fish Gelatin. In *Advances in Fisheries Technology and Biotechnology for Increased Profitability*, Voigt M.J. , Botta J.R. (Eds.) Technomic Publisher Co. Inc.: Lancaster, 1990; pp 325–333.
- [2-26] Cho, S. M.; Gu, Y. S.; Kim, S. B. Extracting Optimization and Physical Properties of Yellowfin Tuna (*Thunnus Albacares*) Skin gelatin Compared to Mammalian Gelatins. *Food Hydrocolloids.* 2005, 19(2), 221–229. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2004.05.005.
- [2-27] Ratnasari, I.; Firlianty. Physico-Chemical Characterization and Skin Gelatin Rheology of Four Freshwater Fish as Alternative Gelatin Source. *AACL Bioflux.* 2016, 9(6), 1196–1207.
- [2-28] Muyonga, J. H.; Cole, C. G. B.; Duodu, K. G. Extraction and Physico-Chemical Characterisation of Nile Perch (*Lates Niloticus*) Skin and Bone Gelatin. *Food Hydrocolloids.* 2004, 18(4), 581–592. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2003.08.009.
- [2-29] Alfaro, A. D. T.; Balbinot, E.; Weber, C. I.; Tonial, I. B.; Machado-Lunkes, A. Fish Gelatin: Characteristics, Functional Properties, Applications and Future Potentials. *Food Eng. Rev.* 2014, 7(1), 33–44. DOI: 10.1007/s12393-014-9096-5.
- [2-30] Nik Aisyah, N. M.; Huda, N.; Karim, A. A.; Nafchi, A. M. Effects of Acid Type Extraction on Characterization and Sensory Profile of Duck Feet Gelatin: Towards Finding Bovine Gelatin Alternative. *J. Food Meas. Charact.* 2018, 12(1), 480–486. DOI: 10.1007/s11694-017-9661-8.
- [2-31] Sarbon, N. M.; (2011). *Nutritional and Physicochemical Properties of Chicken Proteins and Peptides*, University of Surrey, Thesis.
- [2-32] Abedinia, A.; Nafchi, A. M.; Sharifi, M.; Ghalambor, P.; Oladzadabbasabadi, N.; Ariffin, F.; Huda, N. Poultry Gelatin: Characteristics, Developments, Challenges, and Future Outlooks as A Sustainable Alternative for Mammalian Gelatin. *Trends Food Sci. Technol.* 2020, 104, 14–26. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.08.001.
- [2-33] Jorge, M. F. C.; Alexandre, E. M. C.; Flaker, C. H. C.; Bittante, A. M. Q. B.; Sobral, P. J. D. A. Biodegradable Films Based on Gelatin and Montmorillonite Produced by Spreading. *Int. J. Polym. Sci.* 2015, 9, 1–9. DOI: 10.1155/2015/806791.

- [2-34] Yang, Z.; Hemar, Y.; Hilliou, I.; Gilbert, E. P.; McGillivray, D. J.; Williams, M. A. K.; Chaieb, S. Non-Linear Behaviour of Gelatin Networks Reveals a Hierarchical Structure. *Biomacromolecules*. 2015, 17(2), 590–600. DOI: 10.1021/acs.biomac.5b01538.
- [2-35] Aguirre-Alvarez, G.; Pimentel-González, D. J.; Campos-Montiel, R. G.; Foster, T.; Hill, S. E. The effect of drying temperature on mechanical properties of pig skin gelatin films El efecto de la temperatura de secado sobre las propiedades mecánicas de películas de gelatina de cerdo. *CyTA - J. Food*. 2011, 9(3), 243–249. DOI: 10.1080/19476337.2010.523902.
- [2-36] Nor, M. H. M.; Nazmi, N. N. M.; Sarbon, N. M. Effects of Plasticizer Concentrations on Functional Properties of Chicken Skin Gelatin Films. *Int. Food Res. J.* 2017, 24(5), 1910–1918.
- [2-37] Soo, P. Y.; Sarbon, N. M. Preparation and Characterization of Edible Chicken Skin Gelatin Film Incorporated with Rice Flour. *Food Pack. Shelf Life*. 2018, 15, 1–8. DOI: 10.1016/j.fpsl.2017.12.009.
- [2-38] Nazmi, N. N.; Isa, M. I. N.; Sarbon, N. M. Preparation and Characterization of Chicken Skin Gelatin/CMC Composite Film as Compared to Bovine Gelatin Film. *Food Biosci.* 2017, 19, 149–155. DOI: 10.1016/j.fbio.2017.07.002.
- [2-39] Jomlapeeratikul, P.; Poomsa-Ad, N.; Wiset, L. (2013). The Effects of Drying Temperatures and Oil Contents on Properties of Biodegradable Film from Konjac Flour. The 14th TSAE National Conference and the 6th TSAE International Conference: TSAE 2013. Bangkok, Thailand.
- [2-40] Suhag, R.; Kumar, N.; Petkoska, A. T.; Upadhyay, A. Film Formation and Deposition Methods of Edible Coating on Food Products: A Review. *Food Res. Int.* 2020, 136, 109582.
- [2-41] Rosseto, M.; Krein, D. D.; Balbé, N. P.; Dettmer, A. Starch–Gelatin Film as an Alternative to the Use of Plastics in Agriculture: A Review. *J. Sci. Food Agric.* 2019, 99(15), 6671–6679. DOI: 10.1002/jsfa.9944.
- [2-42] Hyvärinen, M.; Jabeen, R.; Kärki, T. The Modelling of Extrusion Processes for Polymers—A Review. *Polymers*. 2020, 12(6), 1306. DOI: 10.3390/polym12061306.18 N. S. SAID ET AL.
- [2-43] Tongnuanchan, P.; Benjakul, S.; Prodpran, T.; Pisuchpen, S.; Osako, K. Mechanical, Thermal and Heat-Sealing Properties of Fish Skin Gelatin Film Containing Palm Oil and Basil Essential Oil with Different Surfactants. *Food Hydrocolloids*. 2016, 56, 93–107. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.12.005.
- [2-44] Suh, J. H.; Ock, S. Y.; Park, G. D.; Lee, M. H.; Park, H. J. Effect of Moisture Content on the Heat-Sealing Property of Starch Films from Different Botanical Sources. *Polym.*

Test. 2020, 89, 106612. DOI: 10.1016/j. polymertesting.2020.106612.

- [2-45] Prateepchanachai, S.; Thakhiew, W.; Devahastin, S.; Soponronnarit, S. (2017) Improvement of Mechanical and Heat-Sealing Properties of Chitosan Films via the Use of Glycerol and Gelatin Blends in Film-Forming Solution. The 18th TSAE National Conference and 10th TSAE International Conference. 2017; Impact Exhibition and Convention Centre: Bangkok, Thailand.
- [2-46] Jamróz, E.; Kulawik, P.; Krzyściak, P.; Talaga-Ćwiertnia, K.; Juszcak, L. Intelligent and Active Furcellaran-Gelatin Films Containing Green or Pu-Erh Tea Extracts: Characterization, Antioxidant and Antimicrobial Potential. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 122, 745–757. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.008.
- [2-47] Abdorreza, M. N.; Cheng, L. H.; Karim, A. A. Effects of Plasticizers on Thermal Properties and Heat Sealability of Sago Starch Films. *Food Hydrocolloids.* 2011, 25(1), 56–60. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2010.05.005.
- [2-48] Abdorreza, M. N.; Nassiri, R.; Sheibani, S.; Ariffin, F.; Karim, A. A. Preparation and Characterization of Bionanocomposite Films Filled with Nanorod-Rich Zinc Oxide. *Carbohydr. Polym.* 2013, 96(1), 233–239. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.03.055.
- [2-49] Primožič, M.; Knez, Ž.; Leitgeb, M. (Bio) Nanotechnology in Food Science—Food Packaging. *Nanomaterials.* 2021, 11(2), 292. DOI: 10.3390/nano11020292.
- [2-50] Müller, K.; Bugnicourt, E.; Latorre, M.; Jorda, M.; Echegoyen Sanz, Y.; Lagaron, J. M.; Miesbauer, O.; Bianchin, A.; Hankin, S.; Bölz, U.; et al. Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields. *Nanomaterials.* 2017, 7(4), 74. DOI: 10.3390/nano7040074.
- [2-51] Fahmy, H. M.; Eldin, R. E. S.; Serea, E. S. A.; Gomaa, N. M.; AboElmagd, G. M.; Salem, S. A.; Elsayed, Z. A.; Edrees, A.; Shams-Eldin, E.; Shalan, A. E. Advances in Nanotechnology and Antibacterial Properties of Biodegradable Food Packaging Materials. *RSC Adv.* 2020, 10(35), 20467–20484. DOI: 10.1039/D0RA02922J.
- [2-52] Chawla, R.; Sivakumar, S.; Kaur, H. Antimicrobial Edible Films in Food Packaging: Current Scenario and Recent Nanotechnological Advancements-A Review. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* 2021, 2, 100024. DOI: 10.1016/j. carpta.2020.100024.
- [2-53] Marvizadeh, M. M.; Oladzadabbasabadi, N.; Nafchi, A. M.; Jokar, M. Preparation and Characterization of Bionanocomposite Film Based on Tapioca Starch/Bovine Gelatin/Nanorod Zinc Oxide. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017, 99, 1–7. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.02.067.
- [2-54] Tabatabaei, R. H.; Jafari, S. M.; Mirzaei, H.; Nafchi, A. M.; Dehnad, D. Preparation and Characterization of Nano-Sio₂ Reinforced Gelatin-K-Carrageenan Biocomposites.

- Int. J. Biol. Macromol. 2018, 111, 1091–1099. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.01.116.
- [2-55] Elkhoury, K.; Koçak, P.; Kang, A.; Arab-Tehrany, E.; Ellis Ward, J.; Shin, S. R. Engineering Smart Targeting Nanovesicles and Their Combination with Hydrogels for Controlled Drug Delivery. *Pharmaceutics*. 2020, 12(9), 849. DOI: 10.3390/pharmaceutics12090849.
- [2-56] Prodpran, T.; Benjakul, S.; Vittayanont, M.; Nalinanon, S. (2013). Physico-Chemical Properties of Gelatin Films Incorporated with Different Hydrocolloids. 2nd International Conference on Nutrition and Food Sciences IPCBEE. IACSIT Press: Singapore, 2013; 53(16).
- [2-57] 農林水産省『SDGs×食品産業』記事- 中日本カプセル株式会社「ゼラチン×リサイクル=ゼライクル®プロジェクトの推進」
https://www.maff.go.jp/j/shokusan/sdgs/goal_12.html#com_25
- [2-58] 『ウェルネスマンスリーレポート』2023年9月号(第63号)ゼラチン残渣に価値を見いだす【SDGsと健康食品産業】中日本カプセルの「ゼライクル」に注目
<https://wellness-news.co.jp/posts/%E3%82%BC%E3%83%A9%E3%83%81%E3%83%B3%E6%AE%8B%E6%B8%A3%E3%81%AB%E4%BE%A1%E5%80%A4%E3%82%92%E8%A6%8B%E3%81%84%E3%81%A0%E3%81%99%E3%80%80%E3%80%90sdg%EF%BD%93%E3%81%A8%E5%81%A5%E5%BA%B7%E9%A3%9F/>
- [2-59] Bondeson, D.; Mathew, A.; Oksman, K. Optimization of the Isolation of Nanocrystals from Microcrystalline Cellulose by Acid Hydrolysis. *Cellulose* **2006**, 13(2), 171–180. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9061-4>.
- [2-60] Abraham, E.; Kam, D.; Nevo, Y.; Slattegard, R.; Rivkin, A.; Lapidot, S.; Shoseyov, O. Highly Modified Cellulose Nanocrystals and Formation of Epoxy-Nanocrystalline Cellulose (CNC) Nanocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, 8(41), 28086–28095. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09852>.
- [2-61] Mariano, M.; El Kissi, N.; Dufresne, A. Cellulose Nanocrystals and Related Nanocomposites: Review of Some Properties and Challenges. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. John Wiley and Sons Inc. June 15, 2014, pp 791–806. <https://doi.org/10.1002/polb.23490>.
- [2-62] Cui, X.; Honda, T.; Asoh, T. A.; Uyama, H. Cellulose Modified by Citric Acid Reinforced Polypropylene Resin as Fillers. *Carbohydr Polym* **2020**, 230. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115662>.
- [2-63] Cui, X.; Ozaki, A.; Asoh, T. A.; Uyama, H. Cellulose Modified by Citric Acid Reinforced Poly(Lactic Acid) Resin as Fillers. *Polym Degrad Stab* **2020**, 175. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109118>.

- [2-64] A. Fonseca-García et al. *Carbohydr. Polym.* 2022, 293, 119744.
- [2-65] Nisha Mohanan et al. *Front. Microbiol.* 2020, 11, 58079.
- [2-66] Chloe Wayman, and Helge Niemann. *Environ Sci Process Impacts.* 2021, 23, 198-212.
- [2-67] Tadahisa Iwata. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 3210-3215.
- [2-68] Shuangshuang Ding et al. *Macromolecules.* 2023, 56, 5089-5100.
- [2-69] Rui Zhu et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 7786-7792.
- [2-70] Min Soo Kim et al. *Chem. Rev.* 2023, 123, 9915-9939.
- [2-71] Guan-Chen Liu et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 1591-1599.
- [2-72] Tobias P. Haider et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 50-62.
- [2-73] Yutaro Kimura et al. *Environ Microbiol.* 2023, 25, 2834-2850.
- [2-74] Ajitha A.R et al. *Compatibilization of Polymer Blends.* 2020.
- [2-75] Ce Zhou et al. *ACS Omega.* 2019, 4, 9957-9963.
- [2-76] Rungsima Homklin, and Nattakarn Hongsrphan. *Energy Procedia.* 2013, 34, 871-879.
- [2-77] A. Hartwig et al., polyvinyl chloride (PVC)/chloroethene. *The MAL collection for Occupational Health and Safety.* 2017, 2, 1551-1567
- [2-78] M. Rahman et al., The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Prog. Polym. Sci.* 2004, 29, 1223-1248
- [2-79] J.A. Tickner et al., Health Risks Posed by Use of Di-2-Ethylhexyl Phthalate (DEHP) in PVC Medical Devices: A Critical Review. *American Journal of Industrial Medicine.* 2001, 39, 100-111
- [2-80] Luciana C. de Azevedo, Suzimara Rovani, Jonnatan J. Santos, Djalma B. Dias, Sandi S. Nascimento, Fábio F. Oliveira, Leonardo G. A. Silva, and Denise A. Fungaro, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020, 6, 2160–2169.
- [2-81] Qiangxian Wu, Zhengshun Wu, Huafeng Tian, Yu Zhang, and Shuilian Cai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 24, 9896–9902.
- [2-82] Hélène Angellier, Sonia Molina-Boisseau, Patrice Dole, and Alain Dufresne, *Biomacromolecules* 2006, 2, 531–539.
- [2-83] Aneta Woźniak-Braszak, Monika Knitter, Ewa Markiewicz, Wade F. Ingram, and Richard J. Spontak, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 19, 16050–16059.
- [2-84] 宇山 浩, 徐于懿, *生産と技術* 2021, 73, 100-103.
- [2-85] X. Ou and M. Cakmak, *Polymer (Guildf).*, 2008, 49, 5344–5352.
- [2-86] P. Jariyasakoolroj, K. Tashiro, H. Wang, H. Yamamoto, W. Chinsirikul, N. Kerddonfag and S. Chirachanchai, *Polymer (Guildf).*, 2015, 68, 234–245.
- [2-87] J. W. M. Y. C. Wu, 2013, 303–311.

- [2-88] Xiaolei Wang, Yanan Wang, Xiaoting Yang, Hao Sun¹, Bei Li, Xiao-Hua Zhang (2017) *Photobacterium alginatilyticum* sp. nov., a marine bacterium isolated from bottom seawater. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 67, 1912–1917.
- [2-89] F W Hickman-Brenner, D J Brenner, A G Steigerwalt, M Schreiber, S D Holmberg, L M Baldy, C S Lewis, N M Pickens, J J Farmer, 3rd (1984) *Vibrio fluvialis* and *Vibrio furnissii* Isolated from a Stool Sample of One Patient. *Journal of Clinical Microbiology*, 20, 1, 125-127.
- [2-90] F. L. Thompson, Y. Li, B. Gomez-Gil, C. C. Thompson, B. Hoste, K. Vandemeulebroecke, G. S. Rupp, A. Pereira, M. M. De Bem, P. Sorgeloos, J. Swings (2003) *Vibrio neptunius* sp. nov., *Vibrio brasiliensis* sp. nov. and *Vibrio xuii* sp. nov., isolated from the marine aquaculture environment (bivalves, fish, rotifers and shrimps). *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 53, 245–252.
- [2-91] Young-Ok Kim, Kyung-Kil Kim, Sooyeon Park, So-Jung Kang, Jeong-Ho Lee, Sang-Jun Lee, Tae-Kwang Oh and Jung-Hoon Yoon (2010) *Photobacterium gaetbulicola* sp. nov., a lipolytic bacterium isolated from a tidal flat sediment. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 60, 2587–2591.
- [2-92] Hae Jeom Seo, Seung Seob Bae, Jung-Hyun Lee, Sang-Jin Kim (2005) *Photobacterium frigidiphilum* sp. nov., a psychrophilic, lipolytic bacterium isolated from deep-sea sediments of Edison Seamount. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 55, 1661–1666.
- [2-93] Ana Cano-Gómez, Evan F. Goulden, Leigh Owens & Lone Høj (2010) *Vibrio owensii* sp. nov., isolated from cultured crustaceans in Australia. *FEMS Microbiology Letters*, 302, 2, 175–181.
- [2-94] ASTM D6691-17, Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Marine Environment by a Defined Microbial Consortium or Natural Sea Water Inoculum, ASTM International: West Conshohocken (2018 updated). <https://doi.org/10.1520/D6691-17>.

第3章 LCA 評価

3-1 概要

「海洋生分解プラスチックの開発と用途展開」において、令和 5 年度の目標である「熱可塑ゼラチンと熱可塑性デンプンの LCA 評価」を中心に GHG 排出量を試算・検討した。その結果、熱可塑ゼラチンでは原料として廃棄物が利用されるので、デンプン原料よりも GHG 排出量が小さい。さらに、熱可塑性を付与するために用いられるグリセリンの GHG 排出量はいずれの原料よりも大きいので、性能の範囲内で消費量を少なくすることで、製造時の GHG 排出量は小さくできる。さらに事前検討として、NatuireWorks 製の PLA とのブレンドを想定したペレット製造までの GHG 排出量も試算した。

ベースラインの PP 製品との GHG 排出量を比較した結果、以下が判明した。

- (1) 開発品はベースラインに比べ、システム全体の GHG 削減が可能である。
- (2) ただし、開発品、ベースライン共にリサイクルできる用途であるかの判断ができず、
本年度はベースラインが燃焼される条件で比較しているので、精度の高い LCA を実施するには具体的な用途の想定が欠かせない。

また、温室効果ガスに関する略号を以下のように用いる。

GHG (Green House Gas) = CO₂e = CO₂ 換算

3-2 目的

本章は、「令和5年脱炭素型循環経済システム構築促進事業（マイクロプラスチックによる汚染防止のための化石資源由来素材からの代替実証事業）」のうち、「産業廃棄バイオマスを利用した海洋生分解プラスチックの開発と用途展開」のなかの「LCA 評価」を大阪大学より外注受託したものである。

具体的には、「廃棄物を組み込んだ海洋生分解性バイオマスプラスチック（MBBP）の開発」における温室効果ガス削減効果（GHG: Green House Gas）をライフサイクルアセスメント（LCA）手法を用いて、検討することを目的とする。この検討結果は、開発品が利用される各種製品などの温室効果ガス削減量の具体的な目標を示すので、重要な検討となる。

また、事業で用いる海洋生分解性バイオマスプラスチックのGHG排出量と、ベースラインとして現在供用されているPP（ポリプロピレン）プラスチック容器あるいはPE（ポリエチレン）を用いたプラスチックシートを比較検討する。

本事業では、以下の開発項目を実施する予定である。

- ・令和5年度：熱可塑ゼラチンと熱可塑性デンプンのLCA評価
- ・令和6年度：熱可塑ゼラチン/PLA等ブレンドのLCA評価、製造方法の精査によるLCA精度の向上
- ・令和7年度：熱可塑デンプン・ゼラチン/PLA等ブレンドのLCA評価、製造方法の精査によるLCA精度の向上

本年度は、上記のように開発中の「熱可塑ゼラチンと熱可塑性デンプンのLCA評価」を実施する。ただし、これら開発製品の配合と具備特性の関係などは明確になっていないことに加え、量産体制は整備されていないので、実際の製造条件を想定した開発品のGHG排出量に及ぼす各種の変動要因を取りまとめる。

3-3 本調査の範囲

図 3-1 に示すプロセスで製造される「熱可塑デンプン・ゼラチン/PLA ブレンド成形品」が最終的な対象製品である。研究の進展に伴い開発品の廃棄・リサイクル段階であるマテリアルリサイクル等も検討対象とする予定である。

ただし、本年度は先に述べた「熱可塑ゼラチンと熱可塑性デンプンの製造」に関する GHG 排出量を LCA 評価の主体とする。ベースライン製品は図 2-2 に示すように、広く利用されている PP 樹脂、PE 樹脂と設定し、開発品と比較する。

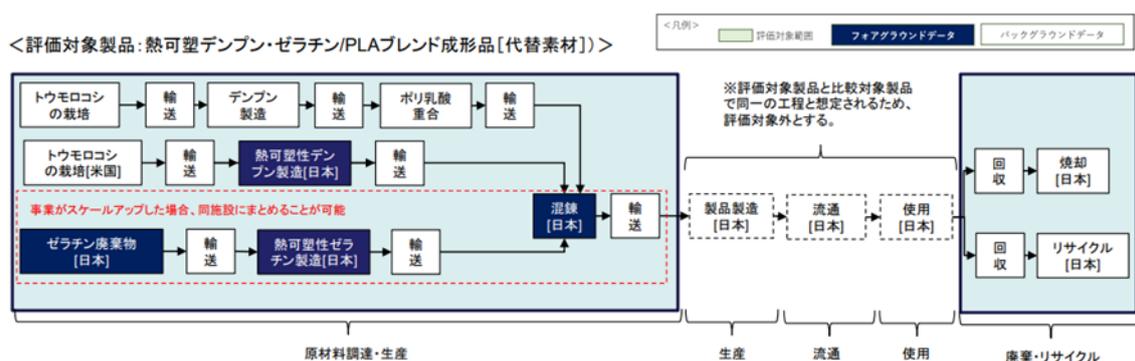


図 3-1 海洋生分解プラスチック製品製造のフローとシステム境界

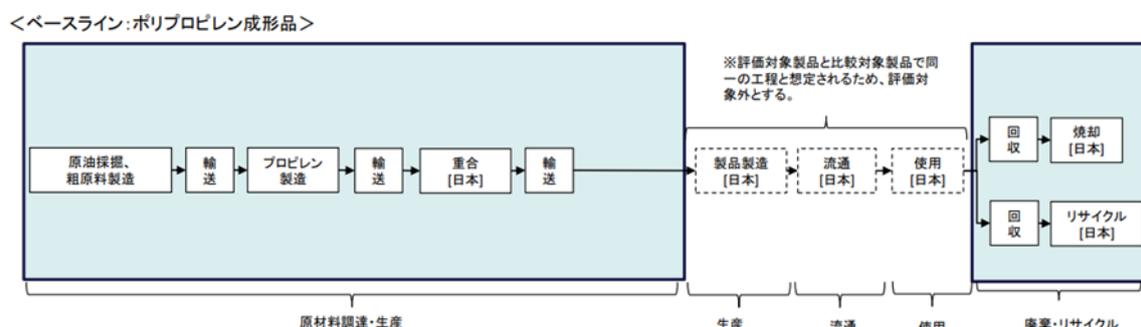


図 3-2 ベースライン(PP 樹脂)のフローとシステム境界

なお、LCA 評価の基準となる機能単位は、平成 5 年度は以下のように設定する。

機能単位：1 キログラム （具体的な製品や用途が定まっていないので、1 キログラムと設定する）

また、以下の段階については、研究の進展に伴う特性が明確された段階で、次年度以降拡充させる予定である。

- (1) 製品加工成形（生産）：開発品、ベースラインとも等しいと仮定し、除外する。
- (2) 流通・使用段階：使用時にはエネルギー消費は伴わないと想定するので、除外する。
- (3) 廃棄・リサイクル段階：廃棄・リサイクル方法が定まっていないので、一般的な廃棄手法の事例で評価する。

3-4 ベースライン製品の利用状況と機能単位

本章では、機能単位を設定すると共に、ベースラインとしての PP 樹脂、PE 樹脂の現状を把握する。そのため、ベースラインとしての各樹脂の需要と供給を明確化する。ベースラインの現状を明確にし、ベースラインの機能単位を設定することで、開発品と公正に比較できる。これらの検討は、実態に即したベースラインのマテリアルリサイクルモデル設定の基礎となる。

3-4-1 PP、PE 樹脂生産と需要

ポリプロピレン (polypropylene、略称 PP) とは、プロピレン重合体の熱可塑性樹脂であり、汎用樹脂の中で、最高の耐熱性を誇り、比重が最も小さい特徴を有する。さらに汎用樹脂としては比較的、強度が高く、耐薬品(酸、アルカリを含む)性に優れる。

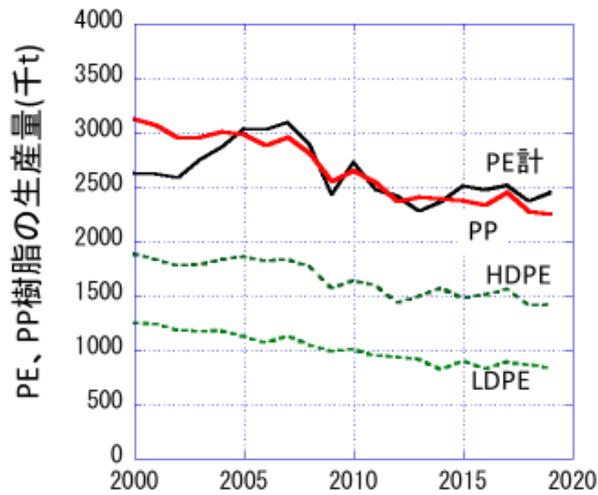
文具、紙幣、自動車部品、包装材料、繊維製品、プラスチック部品、種々の容器、実験器具など幅広い用途がある。

一方、ポリエチレン (polyethylene、略称 PE) は、エチレンが重合した構造を持つ高分子であり容器や包装用フィルムをはじめ、様々な用途に利用されている。

以下、統計資料から生産量と用途をまとめる。

<生産量>

日本国内での PP、PE 樹脂生産量は図 3-1 に示すように、いずれも 250 万トン/年程度であるが、年々減少傾向がみられる。[3-1]

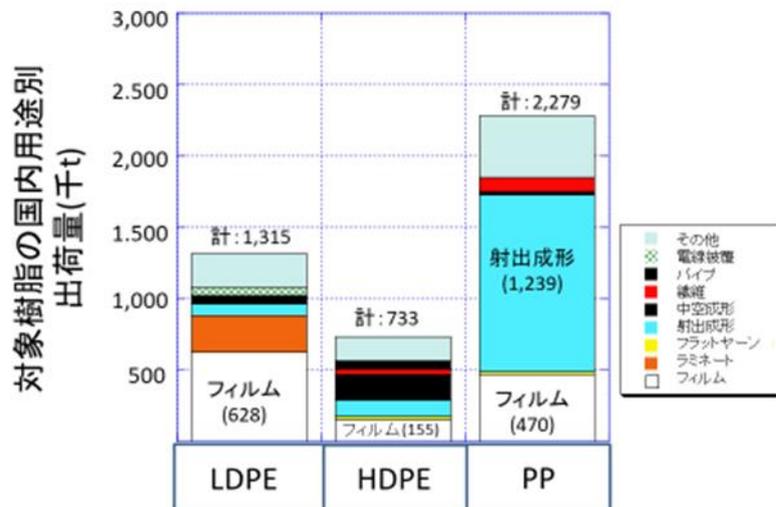


出典：日本プラスチック工業連盟

図 3-1 PE、PP 樹脂の生産量の推移

<国内出荷量と用途>

国内の用途別出荷量は、図 3-2 に示すようにフィルムなど薄物用途が多い。[3-1]



出典：石油化学工業協会

図 3-2 各種樹脂の用途別国内用途別出荷量(2018年)

3-4-2 機能単位設定の考え方

ベースライン製品（部品、素材）の機能単位設定は、次の二つのステップで考えることができる。

第1ステップ) 開発品の適用用途を明確にし、従来材との代替をベースラインと設定する。

第2ステップ) ベースライン素材の需給から、平均的な製品のベースラインを設定する。

一般的に、素材はニーズに対して開発される場合が多いが、新規素材開発には期間がかかるので、シーズ提供となるケースも多い。できるだけ、素材開発と具体的な用途への素材供給とのタイムラグを短縮し、需要先に対応できるような開発が求められる。また、用途によって、使用済み製品の回収方法が定まる。

例えば、包装容器用途の製品では、容器包装リサイクル法に基づいて回収が自治体で実施され、容器包装リサイクル協会が一括して入札を実施し、使用済み製品の特徴（汚染度、発熱量など）に応じたリサイクル手法が適用される。

一方、自動車バンパー用途の押出、射出成型品は、自動車リサイクル法に基づいて自動車メーカーによって回収され、需要や使用済み製品の特徴に応じたリサイクルが進められる。

このように、ベースラインとして利用される汎用樹脂は、用途によって異なるリサイクル手法が採用されるが、本開発品の用途は現時点では検討中なので、樹脂の一般的な処理方法を想定せざるを得ない。

ここで、樹脂の一般的な処理方法としては、以下が考えられる。

- (1) 燃焼処理による減容処理
- (2) 燃焼処理によるサーマルリサイクル
- (3) 具体的な製品へのマテリアルリサイクル
- (4) 化学的な処理を施し、他の物質に転換してから再利用するケミカルリサイクル

本年度は、(1)を想定することにする。

また、PP樹脂とPE樹脂の特性（発熱量や燃焼時のCO₂排出量）には大きな差異がないので、生産量の多いPP樹脂をベースラインとして採用する。

用途が明確になったのちに、使用済み製品の回収を経て、適切なリサイクル用途を設定したLCAを実施する。

3-5 バイオプラスチックの利用と LCA

3-5-1 バイオプラスチック概要

環境省：中央環境審議会社会部会プラスチック資源循環戦略小委員会で議論されている資料に基づくと、バイオマスプラスチックは、次のように定義されている。

- ・ 再生可能な有機資源を原料にして作られるプラスチック。
- ・ ポリエチレンなど通常石油から製造されるものもバイオマスから製造可能。

また、生分解性プラスチックは、次のように定義されている。

- ・ 微生物の働きにより分解し、最終的には水と二酸化炭素に変化する。
- ・ 土壌中で分解するものと水中で分解するものがある。

バイオマスプラスチックと生分解性プラスチックには、図 3-3 のような素材が提示されており、広義でバイオプラスチックが定義されている[3-2]。

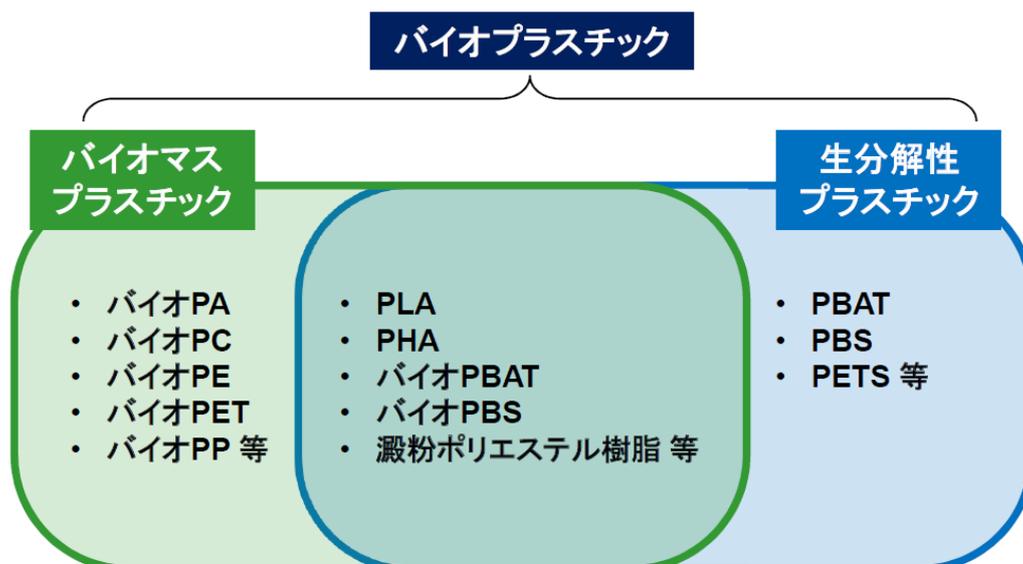


図 3-3 バイオプラスチックの位置づけ

3-5-2 バイオプラスチックの生産量

欧州バイオプラスチック協会によると、バイオプラスチックの世界全体での生産量は図 3-4 のように、2018 年に約 200 万トンと報告されている[3-3]。一方、日本バイオプラスチック協会が集計した日本国内のバイオプラスチック出荷量は、図 3-5 のように 5 万トン未満（2019 年）である[3-4]。本報告書で関係するバイオマス素材である PLA の LCA 事例を整理する。

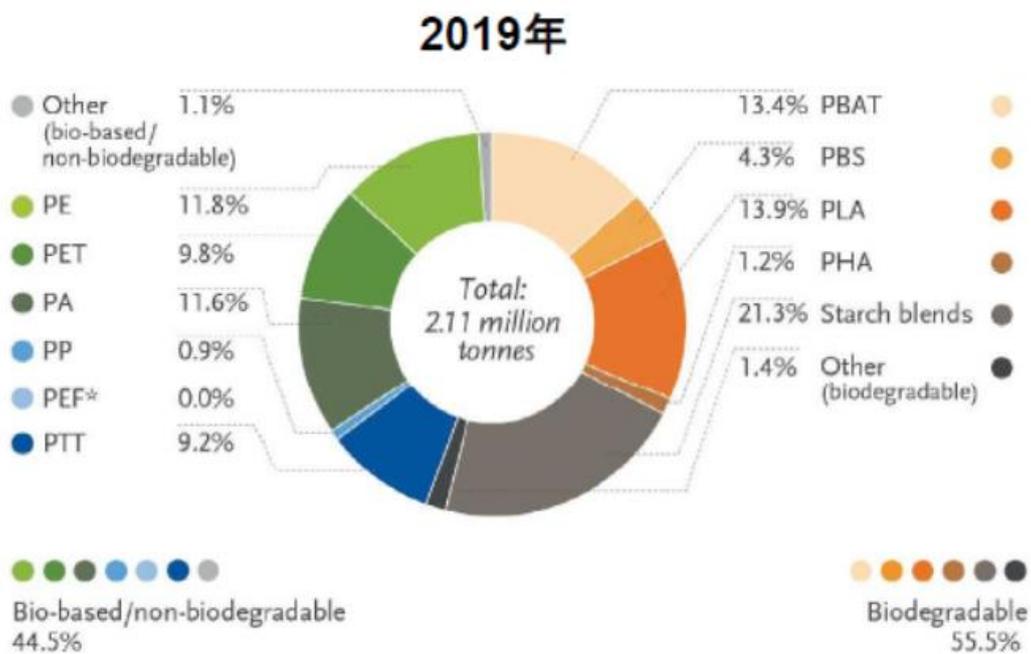


図 3-4 バイオプラスチックの世界生産の内訳

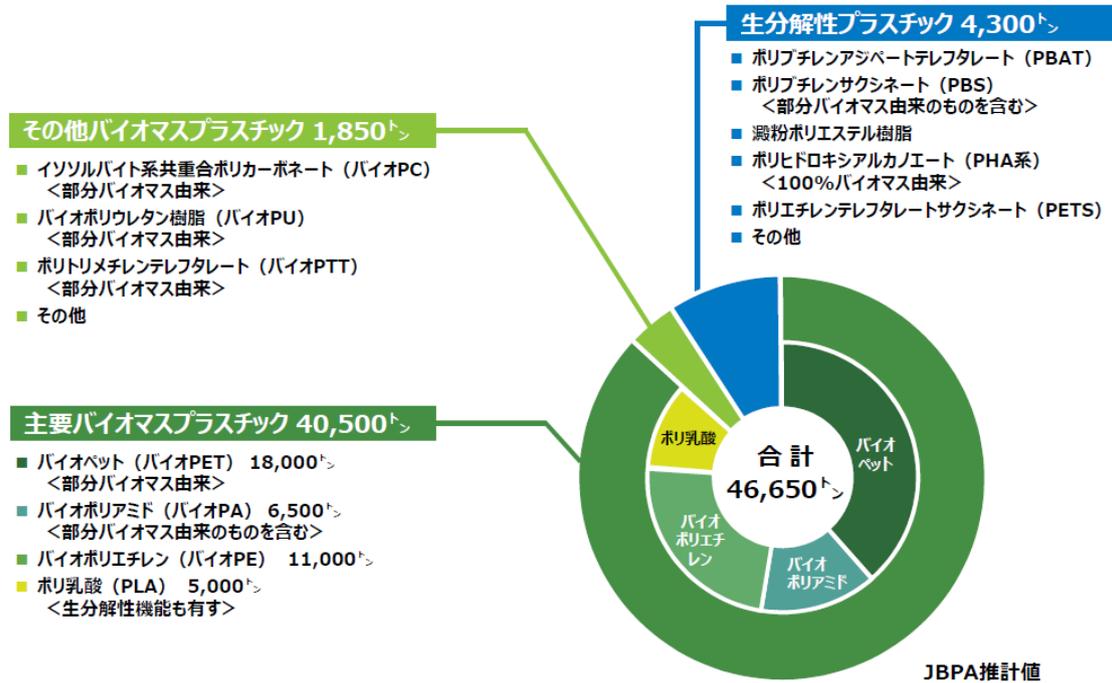


図 3-5 日本国内のバイオプラスチック出荷量の素材別内訳

3-5-3 ポリ乳酸 (PLA)

<PLA の特徴 (GHG 排出量、水消費量) >

PLA は代表的な生分解性樹脂として、広く開発されており、アメリカ、ヨーロッパ、中国のメーカーが参入している。工場は、原料作物の生産地に立地されている場合が多く、表 3-1 のように、NatureWorks 社は、アメリカ・イリノイ州に本社と主力工場を設置し、トウモロコシ等のデンプン作物を糖化・発酵後に得られる乳酸の重合を経て、ポリ乳酸が合成されるステップでバイオマス度 100%の PLA を供給している。一方、TotalCorbion 社は、タイにおいて、サトウキビを原料としたポリ乳酸を生産している。さらに、最近では中国メーカーがポリ乳酸製造に参入している。

表 3-1 世界の PLA 製造メーカーの特徴と供給先

メーカー名	<u>NatureWorks</u>	<u>TotalCorbion</u>	(浙江)海正 生物材料	(安徽)豊原 生物材料
商標	Ingeo	Luminy	REVODE	2020年工場竣工
所在地	アメリカ・ イリノイ州	タイ・ラヨーン県	中国・江蘇省 泰州	中国・安徽省
原料	コーン	サトウキビ	サトウキビ	コーン?
能力	2018:16万トン	2018:8万トン	2018:1.5万トン	2020:5万トン 2023:70万トン
供給先	ユニチカ 東レ	(代理店) 東京材料	(代理店) 神戸精化	(代理店) ハイケム
商標	テラマック@ユニ チカ	リスパック (岐阜プラスチック)		
仕様	<u>NatureWorks</u> : 80-90%	食品包装容器		
取扱量	2011:2000トン			

表 3-1 に示した NatureWorks と TotalCorbion は、それぞれポリ乳酸製造までの入出量データを学会誌に表 3-2 のように公表している[3-5,6]。

一般にバイオプラスチックを生産する企業は、石油系プラスチックと環境面での競合があるので、GHG 排出量を「見かけ上」低く表現できるように、炭素吸収分 (uptake) をマイナス計上している。つまり、ペレット製造までの GHG 排出量から炭素吸収量 (燃焼排出量にほぼ相当) を差し引いている。ISO14067 でも図 3-6 に示すように CO₂ 吸収が認められている。[3-7]

表 3-2 PLA ペレット製造までの GHG 排出量

単位 : kg-CO₂e/kg-PLA

メーカー (生産国) 出典)	<u>NatureWorks</u> (アメリカ・イリノイ州)	<u>TotalCorbion</u> (タイ・ラヨン県)
原料	コーン	サトウキビ
(吸収)	-1.84	-1.83
・栽培	0.25	0.41
・原料粉砕	—	-0.21
・ラク酸製造	1.45	1.45
・ラクチド製造	0.54	0.52
・PLA製造	0.20	0.17
(燃焼)	1.84	1.83
計	2.44	2.33

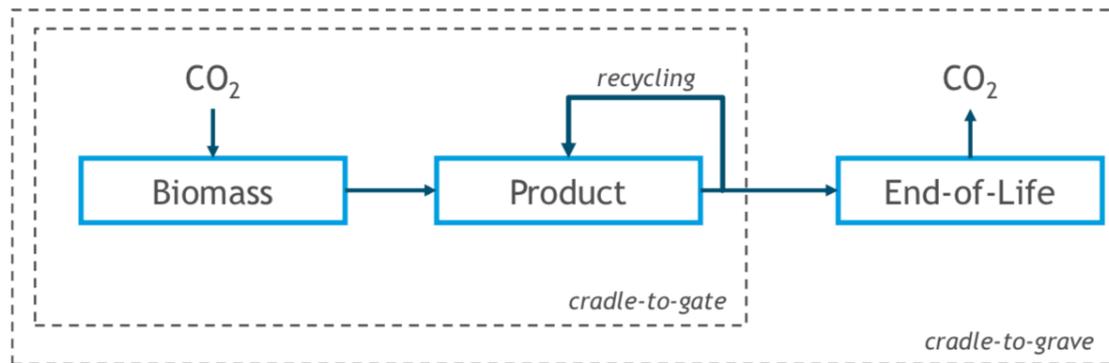


図 3-6 LCA のシステム境界設定と炭素吸収
 (「ゆりかごから製品」と「ゆりかごから墓場まで」の取り扱い)

図 3-6 では「ゆりかごから墓場まで (Cradle to Grave)」をシステム境界と設定すると、廃棄段階で CO₂ が排出される。この排出された CO₂ はバイオマス成長段階で吸収され、炭素バランスが維持される。(カーボンニュートラル)

3-6 開発品およびベースラインの LCA 調査

本章では、「熱可塑ゼラチンと熱可塑性デンプン」原料製造方法に着目した GHG 排出量およびベースラインと比較した削減量を、LCA 手法を用いて算定する。対象とする環境カテゴリは気候変動（地球温暖化）である。

また、製品製造時にブレンドされる基材は、生産量の大きい NatureWorks（米）製の PLA [3-5]と仮定する。この算定にあたっては、ベースラインとして PP 樹脂製品との代替効果を対象として分析を実施する。

3-6-1 対象製品

本事業で開発される製品の具体的な用途は最終決定されていない。本報告書では「製品」と設定する。現状のベースライン製品として、ポリプロピレン（PP）製品を取り上げる。

3-6-2 機能単位

LCA の機能単位は、重量など様々な単位が用途に応じ適切に選択されるが、現時点では用途が明確でないので「1 キログラム相当の製品」と設定する。なお、樹脂ペレットは重量単位を用いて整理されている場合が多いので、重量ベースのデータが採用しやすいというメリットがある。なお、PLA、PP 樹脂の比重は、それぞれ 1.24、0.91 と設定する。

3-6-3 システム境界

LCA は、「ゆりかごから墓場まで」の環境側面を評価するツールであるが、比較対象製品と同一と推測されるプロセスは省略して、比較することができる。そのため、図3-7（再掲）及び図 3-8（再掲）のプロセスで、同等と推測される「製品生産（加工）、流通、使用」の各段階の環境負荷は検討する対象のプロセスから除外する。したがって、比較するプロセスは「原料から製品製造」および「廃棄・リサイクル」と設定する。

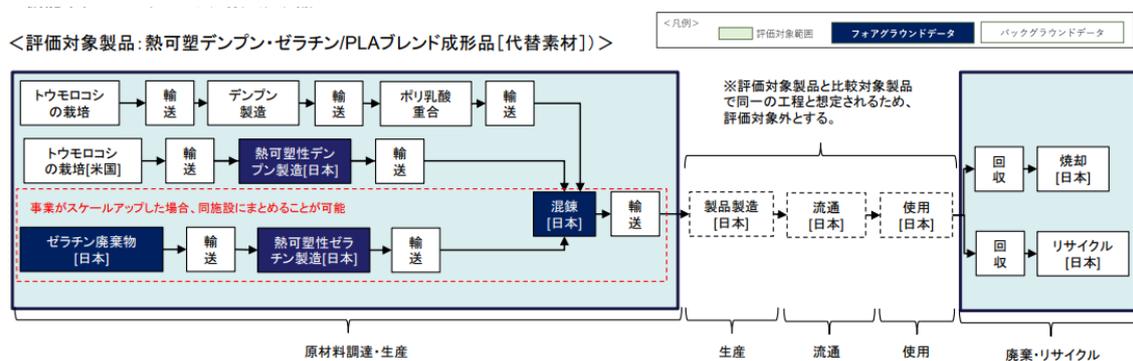


図 3-7 海洋生分解プラスチック製品製造のフローとシステム境界

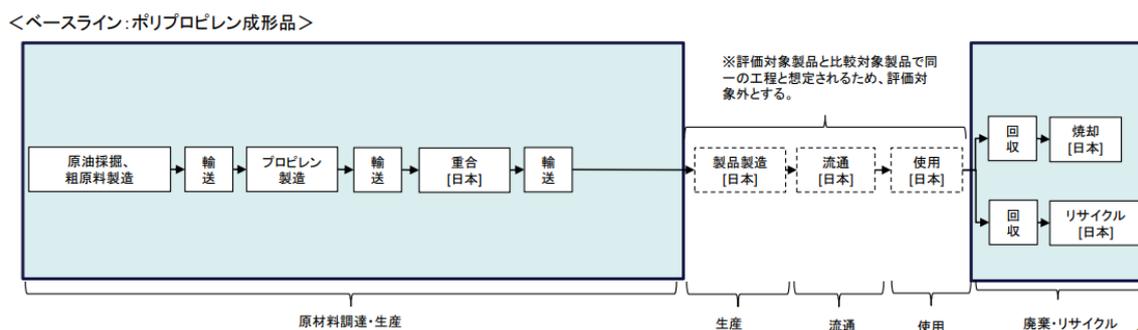


図 3-8 ベースライン(PP 樹脂)のフローとシステム境界

なお、システム境界内で消費される原料や燃料の GHG 排出量には、直接収集した 1 次デ

ータが望ましいが、特定が困難な場合には 産業技術総合研究所が開発している IDEA v.3.1 の LCA データベース[3-8]をバックグラウンドデータとして利用する。IDEAv.3.1 はわが国で開発された代表的な積み上げ型 LCA データベースであり、日本国内で多くの産業が利用している。ただし、同データベースに付属する個別プロセスの入出力データや排出原単位は公開が制約されているので、以下の分析では「A」「B」・・・などとして秘匿して、記載する。

3-6-4 製品製造のフローとインベントリデータ

3-6-4-1 開発品

(1) 熱可塑ゼラチンと熱可塑性デンプンの製造段階

図 3-7 の基本製造フローに記載のとおり、PLA とブレンドされる原料である「熱可塑ゼラチンと熱可塑性デンプン」は、それぞれゼラチン廃棄物、トウモロコシである。この原料に熱可塑性を付与するため、グリセリン（学術名は、グリセロールであるが、汎用名称を用いる）がブレンドされ、開発原料が製造される。

- ・ ゼラチン廃棄物：国内で生産されるカプセル皮膜材料の廃棄物である「配管残渣や打抜き残渣」が原料として用いられる。一般的に LCA では主製品に環境負荷が割付けられるので、廃棄物の環境負荷は「0」として取り扱われる。そこで、本報告書でもゼラチン廃棄物自体の環境負荷は「0」として取り扱う。
- ・ デンプン：図 3-7 に示すように、トウモロコシ原料からデンプンが製造される。このトウモロコシ原料は、国内調達量が限定されているので、中国から調達されると設定する。
- ・ グリセリン：グリセリンは植物や動物の油脂を加水分解する製造方法と、石油クラッキングの副産物であるプロピレンから化学合成する方法がある。しかし、年間約 100 万トン生産されるグリセリンの代表的な製造方法は大豆を主原料とする植物原料であることが知られている。そこで、本報告書では植物油脂を主原料とする製造方法と設定する。

上記のブレンドに対する収率は、最適化の実験中のため「1.0」と仮定する。

なお、1 次原料とグリセリンの配合比率は、最適化の途中であるので、以下の変数を用いる。

- ・ ゼラチン廃棄物：グリセリン=1-X : X、 $0.1 < X < 0.3$ 代表的な X:0.2
- ・ デンプン：ゼラチン=1-Y : Y、 $0.1 < Y < 0.4$ 代表的な Y : 0.25

ここで、削減効果などを算出する LCA 計算シートには 代表的な値を採用する。

<熱可塑ゼラチン>

熱可塑性ゼラチン原料製造までの GHG 排出量はブレンド比 X から以下のように算出した。

$$A*(1-X)+B*X=[Z1]kg-CO2e$$

ここで、A:ゼラチン廃棄物の GHG 排出原単位

B:グリセリンの GHG 排出原単位 (IDEA)

[Z1]: 熱可塑性ゼラチンの GHG 排出量

<熱可塑性デンプン>

熱可塑性デンプン原料製造までの GHG 排出量はブレンド比 Y から以下のように算出した。

$$C*(1-Y)+B*Y=[Z2]kg-CO2e$$

ここで、C:デンプンの GHG 排出原単位

B:グリセリンの GHG 排出原単位 (IDEA)

[Z2]: 熱可塑性デンプンの GHG 排出量

上記の関係式から、熱可塑性ゼラチンおよび熱可塑性デンプンの GHG 排出量とグリセリン添加比率との関係を求めた結果を、図 3-9 に示す。

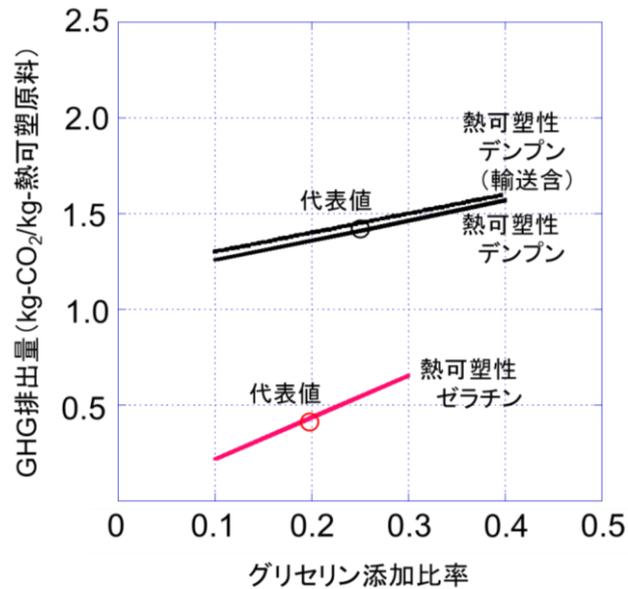


図 3-9 熱可塑性ゼラチン及び熱可塑性デンプンの GHG 排出量とグリセリン添加量の関係

この図から、熱可塑性ゼラチンは廃棄物原料を用いているので、熱可塑性デンプンよりも GHG 排出量が小さい。また、グリセリンの GHG 排出量はデンプン等よりも大きいので、いずれの熱可塑性原料もグリセリンの比率が高まるとともに、GHG 排出量が増大すると考えられる。

(2) ペレットの製造段階

製品を製造するには、PLA 原料と前述した熱可塑性ゼラチン、熱可塑性デンプンをブレンドしたペレットを製造し、次工程の加工に供される。現時点では、このペレット製造は実験に至っておらず、ブレンドの比率も明らかではないが、以下の比率範囲でブレンドされると仮定して、ペレットの GHG 排出量を試算する。

$$\text{PLA : 熱可塑性原料} = 1 - Z : Z \quad 0.1 < Z < 0.5$$

なお、ペレット混合のためのエネルギー消費量も判明していないので、以下ではエネルギーは不要と仮定して、ペレットの GHG 排出量を試算した結果を図 3-10 に示す。なお、

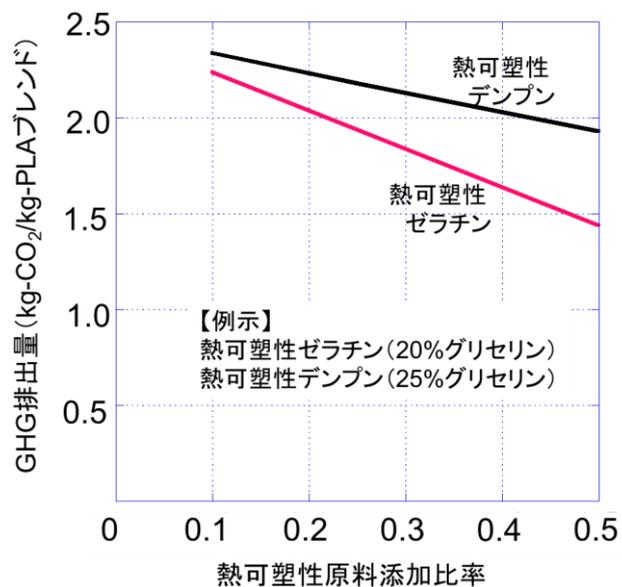


図 3-10 ペレットの GHG 排出量と熱可塑性原料の添加比率の関係

この図では、各熱可塑性原料へのグリセリン添加量は、代表値を採用している。

この図から、PLA の GHG 排出量は、2.44kg-CO₂/kg-PLA と熱可塑性原料よりも大きいので、熱可塑性原料の添加比率が高まるほど、ペレットの GHG 排出量は低下する。

PLA の価格は熱可塑性原料よりも高いと考えられるので、開発品の特性が許す限り熱可塑性原料を添加することで、ペレットの競争力は高まると推察される。

一方、熱可塑性原料の添加量が50%であった場合の、ペレットの GHG 排出量とグリセリンの添加量の間関係を図 3-11 に示す。

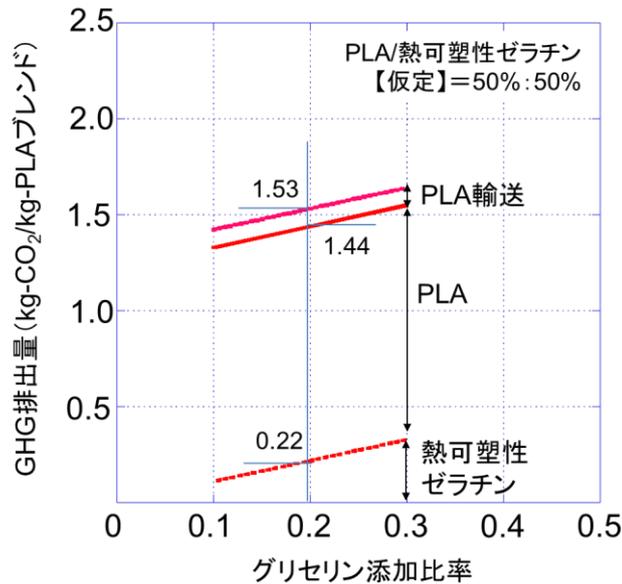


図 3-11 ペレットの GHG 排出量とグリセリンの添加比率の関係

図で示したように、グリセリンの GHG 排出量はデンプン等よりも大きいので、ペレットの GHG 排出量を低下するためには、グリセリンの比率を低くすることが必要となる。

以上の結果、ペレット製造までの GHG 排出量を下げるためには、ベースライン製品との性能が維持できる限り、以下が求められる。

- ・ PLA への熱可塑性原料を高める
- ・ 熱可塑性原料へのグリセリン添加量を下げる

(3) 成形段階

ペレットから製品を成形するには、用途に応じて射出成形やインフレーション成形が適用されるが、現時点では用途が定まっていないので、今年度は調査範囲外とする。

(4) 使用段階

上記の成形段階と同様に用途が定まっていないので、今年度は調査範囲外とする。

(5) 廃棄・リサイクル段階

開発する「海洋生分解性バイオマスプラスチック」は、用途が定まっていないので、回収、廃棄からリサイクルに至る条件は不明である。そこで、本報告書では以下のシナリオを適用する。

① 燃焼廃棄：開発品の1次原料はいずれも植物性原料を利用し、PLAもトウモロコシなどの植物性原料が利用される。本報告書では、植物原料栽培時のCO₂吸収量を計上していないので、燃焼時のCO₂排出量は「0」と設定することが妥当である。

② 海洋生分解：生分解されるので、CO₂排出量は「0」と仮定する。

いずれのシナリオでも、廃棄時のCO₂排出量は「0」と取り扱う。

リサイクルの可能性が判断された段階で、リサイクルのLCAを実施する。

3-6-4-2 ベースライン

(1) ペレット製造

開発品の代替素材はPP樹脂と設定したので、以下の文献からGHG排出量を引用する。プラスチック処理循環協会は、2022年に発行している「LCAを考える」の中で、日本国内の業界平均値として、表3-3に示す各種樹脂のCO₂排出量を示している。[3-9]

表 3-3 代表的なプラスチックペレットのCO₂排出量

樹脂名	単位	工程エネルギー (MJ)	資源エネルギー (MJ)	CO ₂ (kg-CO ₂)
LDPE	/t	26,132	46,103	1,518
HDPE	/t	22,324	46,194	1,326
PP	/t	25,091	45,817	1,483
PS	/t	28,188	45,626	1,920
EPS	/t	29,957	46,537	1,939
ボトル用PET	/t	28,120	34,772	1,578
PVC	/t	24,790	21,273	1,449
PMMA	/t	60,902	49,372	4,073

(注) 資源エネルギーは、原料として使用された化石資源の熱量評価値

この表から、PPペレットのCO₂排出量は約1.5kg-CO₂/kg-PPペレットである。他の温室効果ガスの影響も考慮して約2.0 kg-CO₂e/kg-PPペレットを示しているデータベース[3-8]もあるが、本報告書では公開文献の中で信頼される2.0 kg-CO₂e/kg-PPペレットをベースラインとして採用することにする。この排出量には原油輸送に係るGHG排出量も含まれている。

なお、開発品と同様に成形加工の収率は不明であるので、収率100%と仮定する。

(2) 成形段階

開発品の用途が定まっていないので、ベースラインも今年度は調査範囲外とする。

(3) 使用段階

上記の成形段階と同様に用途が定まっていないので、今年度は調査範囲外とする。

(4) 廃棄・リサイクル段階

開発品と同様に条件整理することが必要であるので、本報告書では以下のシナリオで検討する。

- ① 燃焼廃棄：単純に 1 キログラムの使用済み製品が焼却される。この時、化学式から 3.14 キログラムの CO₂ が排出される。
- ② サーマルリサイクル：燃焼時に発生するエネルギーを化石燃料代替として利用した場合を想定し、控除する。PP の発熱量は 44.0 MJ/kg であるので、本報告書では、LNG/石炭代替（熱量比 1/1）を想定し、リサイクル利用率を変数とする。

マテリアルリサイクルなどの適用も考えられるが、用途からの回収などを想定しなければならぬので、本年度はサーマルリサイクルに限定した検討を実施する。

以上の条件から、ベースラインの PP 製品の GHG 排出量は以下のように試算できる。

- ・ ペレット製造：2.0kg-CO₂
- ・ 燃焼：3.14kg-CO₂
- ・ 控除：IDEA の排出量データを引用すると、

$$\text{控除 GHG 排出量 (kg-CO}_2\text{e/kg-PP)} = 44/2 \times D + 44/2 \times E$$

ここで、石炭のエネルギー利用の GHG 排出量を D Mkg-CO₂e/MJ、

$$\text{LNG のエネルギー利用の GHG 排出量を E Mkg-CO}_2\text{e/MJ}$$

上記の設定から、ベースラインの PP 製品の GHG 排出量とサーマルリサイクル（TR）利用率の関係を図 3-12 にまとめた。

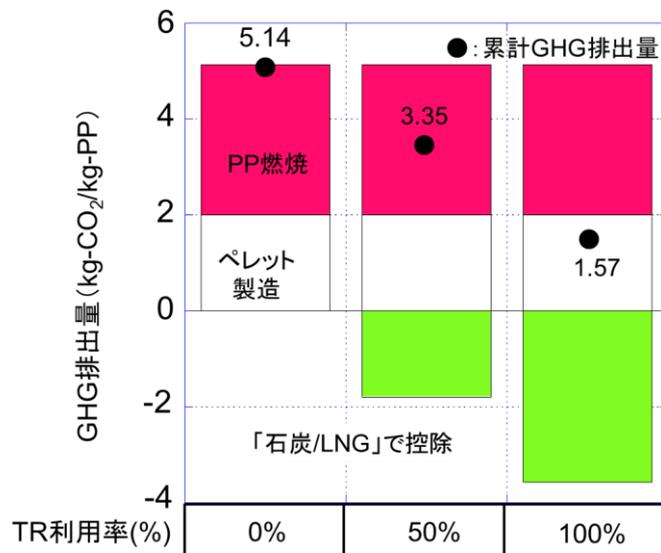


図 3-12 PP 製品の GHG 排出量とサーマルリサイクル(TR)利用率の関係

この図で、ペレット製造および廃棄時の PP 燃焼の総計は 5.14 (=2.0+3.14) kg-CO₂e であり、燃焼に伴うエネルギーのサーマルリサイクル (TR) が促進されると、その GHG 排出量が控除される。

例えば、PP 燃焼の 44MJ が 100%利用されると、黄緑色で示した 3.57 キログラムが控除され、

PP 製品のライフサイクルでの GHG 排出量は、1.57kg-CO₂e (=5.14-3.57) と試算できる。

また、TR の利用率によっても、控除効果は異なる。さらに、この TR の控除 GHG 排出量は、控除するエネルギー種類によっても異なる。その影響を試算するため、LNG 単独、石炭単独での控除量を求め、PP 製品の累計 GHG 排出量を試算した結果を図 3-13 にまとめた。

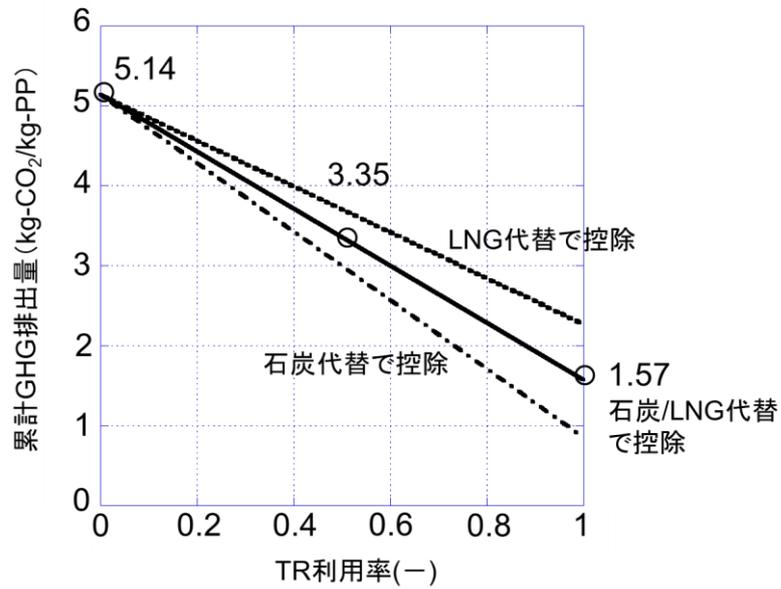


図 3-13 PP 製品の累計 GHG 排出量と控除エネルギー、TR 利用率の関係

この図から、TR 利用率が高まるとともに、累計 GHG 排出量は削減し、削減効果は控除されるエネルギーによっても影響を受けることが明らかである。

しかし、前述したように開発品/ベースライン共に用途が定まっていないので、リサイクルできるか否かを判断できる状況にはない。そのため、本年度は PP 製品が焼却処理されると設定する。

3-6-4-3 GHG 排出量削減効果の試算

開発品のペレット原料の GHG 排出量を試算し、ベースラインの PP 製品のライフサイクルでの GHG 排出量との差から削減効果を試算する。

ただし、前節で述べたようにベースラインの PP 製品の累計 GHG 排出量は、リサイクルの適用方法により大きな影響を受けるが、現時点では用途が定まっていないので、特定することが困難である。

そこで、本年度は次の仮定の下で削減効果を試算する。

- ・ 処理手法：PP 製品は燃焼され、リサイクルされないと仮定する。

開発品およびベースライン製品 1 キログラムあたりの GHG 排出量の比較結果をまとめる。

表 3-4 はゼラチン廃棄物原料の開発品、表 3-5 はデンプン原料の開発品に対応している。

表 3-4 ゼラチン廃棄物原料の開発品とベースラインの GHG 排出量比較

単位: kg-CO₂e/kg製品

	PLA/ゼラチン	PP	差異
製造	1.44	2.00	0.56
輸送	0.09	込み	-0.09
生産	0.00	0.00	0.00
使用	0.00	0.00	0.00
廃棄	0.00	3.14	3.14
計	1.53	5.14	3.61

表 3-5 デンプン原料の開発品とベースラインの GHG 排出量比較

単位 : kg-CO₂e/kg製品

	PLA/デンプン	PP	差異
製造	1.94	2.00	0.06
輸送	0.13	込み	-0.13
生産	0.00	0.00	0.00
使用	0.00	0.00	0.00
廃棄	0.00	3.14	3.14
計	2.07	5.14	3.07

これらの表から、ゼラチン廃棄物を原料とした MBBP では、廃棄物原料自体の環境負荷が「0」とみなせるので、デンプン原料の MBBP の GHG 排出量よりも小さい。また、差異から、GHG 排出量削減効果があることがわかる。また、ベースラインの廃棄（燃焼）段階で排出される CO₂ が大きいことが削減の理由である。ただし、表はエネルギー起源/非エネルギー起源の排出量を区分していないので、区分が必要である。

開発品の生産規模として現時点では 9000t/年が想定されているので、GHG 排出量を試算した結果を表 3-6 に示す。

表 3-6 (1)はゼラチン廃棄物原料の開発品、(2)はデンプン原料の開発品に対応している。

この表から、エネルギー起源の GHG 排出削減効果は、ゼラチン廃棄物原料の MBBP が大きいことがわかる。これは、廃棄物を原料として利用しているためである。

現在、具体的な製品や用途が定まっていないため、製品単位を 1 キログラムとして評価している。実証内容② 熱可塑ゼラチン/PLA 等ブレンドと実証内容③ 熱可塑デンプン・ゼラチン/PLA 等ブレンドで得られた熱的性質・機械的性質に合わせて、製品を特定して製品 1 個当たりの使用量と GHG 排出削減効果の増減を評価する。

表 3-6 開発品とベースラインの GHG 排出量比較

(1)ゼラチン廃棄物原料MBBP

①評価対象製品		(ゼラチン廃棄物原料のMBBP)			データ源
		エネルギー起源	非エネルギー起源	合計	
普及段階 2030年時点(t-CO2/年)	原材料調達・生産	12,960	0	12,960	予想配合に基づく。 PLA文献、IDEA利用
	生産	0	0	0	
	流通	848	0	848	IDEA
	使用	0	0	0	
	廃棄・リサイクル	0	0	0	
	合計	13,808	0	13,808	
②ベースライン		(PP製品)			データ源
		エネルギー起源	非エネルギー起源	合計	
普及段階 2030年時点(t-CO2/年)	原材料調達・生産	18,000		18,000	プラスチック処理促進協会
	生産	0		0	
	流通	0		0	原油輸送は、原材料に計上
	使用	0		0	
	廃棄・リサイクル	0	28,260	28,260	IDEAデータから推測
	合計	18,000	28,260	46,260	
③削減量(②-①)		エネルギー起源	非エネルギー起源	合計	
普及段階 2030年時点(t-CO2/年)	原材料調達・生産	5,040	0	5,040	
	生産	0	0	0	
	流通	(848)	0	(848)	
	使用	0	0	0	
	廃棄・リサイクル	0	28,260	28,260	
	合計	4,192	28,260	32,452	

(2)デンプン原料MBBP

①評価対象製品		(デンプン原料のMBBP)			データ源
		エネルギー起源	非エネルギー起源	合計	
普及段階 2030年時点 (t-CO2/年)	原材料調達・生産	17,460	0	17,460	予想配合に基づく。 PLA文献、IDEA利用
	生産	0	0	0	
	流通	1,161	0	1,161	IDEA
	使用	0	0	0	
	廃棄・リサイクル	0	0	0	
	合計	18,621	0	18,621	
②ベースライン		(PP製品)			データ源
		エネルギー起源	非エネルギー起源	合計	
普及段階 2030年時点 (t-CO2/年)	原材料調達・生産	18,000		18,000	プラスチック処理促進協会
	生産	0		0	
	流通	0		0	原油輸送は、原材料に計上
	使用	0		0	
	廃棄・リサイクル	0	28,260	28,260	IDEAデータから推測
	合計	18,000	28,260	46,260	
③削減量(②-①)		エネルギー起源	非エネルギー起源	合計	
普及段階 2030年時点 (t-CO2/年)	原材料調達・生産	18,000		18,000	
	生産	0		0	
	流通	0		0	
	使用	0		0	
	廃棄・リサイクル	0	28,260	28,260	
	合計	18,000	28,260	46,260	

3-7 今後の課題

(1) 今後の課題

対象とした製品の GHG 排出量には、原料構成ばかりでなく、開発品およびベースラインのリサイクルの評価が必要である。ただし、開発品は用途が定まっていないので、実際にリサイクル可能なかの判断は現時点では困難である。そのため、本年度は廃棄時に燃焼されるシナリオで分析を実施したが、今後用途の明確化、その用途に対する回収ーリサイクルの現状を把握することによって、精度の高い LCA が可能となる。

(2) 限界

開発品の製造技術はまだ開発途上であることに加え、用途が定まっていないので、本年度は収率 100%などの仮定の下に LCA を実施したが、実際の製品製造との乖離があることも想定され、本分析の限界である。

3-8 まとめ

令和5年度の目標である「熱可塑ゼラチンと熱可塑性デンプンのLCA評価」を中心にGHG排出量を試算・検討した。

その結果、熱可塑ゼラチンでは原料の廃棄物が利用されるので、デンプン原料よりもGHG排出量が小さい。さらに、熱可塑性を付与するために用いられるグリセリンのGHG排出量はいずれの原料よりも大きいので、性能の範囲内で消費量を少なくすることで、製造時のGHG排出量は小さくできる。

さらに事前検討として、NatureWorks製のPLAとのブレンドを想定したペレット製造までのGHG排出量も試算した。

ベースラインのPP製品とのGHG排出量を比較した結果、以下が判明した。

- (1) 開発品はベースラインに比べ、システム全体のGHG削減が可能である。
- (2) ただし、開発品、ベースライン共にリサイクルできる用途であるかの判断ができないので、本年度はベースラインが燃焼される条件で比較しているので、精度の高いLCAを実施するには具体的な用途の想定が欠かせない。

3-9 参考文献

- [3-1] 日本プラスチック工業連盟：web 資料から抜粋
- [3-2] 環境省：バイオプラスチック導入ロードマップ検討会（第3回）資料、2020.11月
- [3-3] 欧州バイオプラスチック協会, “Bioplastic Market Development Update 2019”,
https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2019/11/Report_Bioplastics-Market-Data_2019_short_version.pdf
- [3-4] 日本バイオプラスチック協会：バイオプラスチック導入ロードマップ検討会（第3回）資料、2020.11月
- [3-5] Erwin T.H. Vink, Steve Davies : Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 Ingeo Polylactide Production, VOL. 11 NO. 3, (JUNE 2015). INDUSTRIAL BIOTECHNOLOGY
- [3-6] Ana Morao, Francois de Bie : Life Cycle Impact Assessment of Polylactic Acid (PLA) Produced from Sugarcane in Thailand, Journal of Polymers and the Environment (2019) 27:2523–2539
- [3-7] CE Delft : Biobased Plastics in a Circular Economy、(2017)
- [3-8] 産業技術総合研究所：IDEA データベース
- [3-9] プラスチック処理促進協会：LCA を考える、2022年