

カゼインプラスチックの生分解性と強度 ～添加物の違いによる比較～

上原 あ子 黒田 奈菜美 小谷 七海 佃 郁香
UEHARA Aiko KURODA Nanami KOTANI Nanami TSUKUDA Fumika

1. 要旨

環境保全の観点から生分解性プラスチックが注目を集めている。私たちはカゼインプラスチックの強度を高めるにはどうすればよいか疑問に思った。先行研究において、プラスチックに加える繊維くずの量の増加に伴い引張強度及び剛性率が向上、生分解速度も増加したことが明らかになっている。また、木材・プラスチック複合材は優れた耐久性を持つこともわかっている。

そこで、本研究では綿糸、木くずをカゼインプラスチックに混合することで強度は高まるか、また強度の変化に伴い生分解性はどのように変化するか調べた。無脂肪牛乳からカゼインを取り出し、何も加えないもの、木くず、綿糸を加えた3種類のカゼインプラスチックを作製する（以下、「何も加えていないもの」、「木くず」、「綿糸」と表記する）。生分解性実験では、プラスチックを2週間園芸培養土に入れ質量の減少率を算出した。強度実験では、3点曲げ試験を行い破壊するまでの最大荷重を測定した。

生分解性は「木くず」が大きく、「何も加えていないもの」と「綿糸」が低い結果となった。木くずはカゼインの結合を弱める効果があり、また綿糸を加えてもカゼインの結合力に大きな影響は与えないと考える。強度は「木くず」が小さく、「綿糸」が大きかった。木くずはカゼインの結合力を弱める効果があり、綿糸は強度実験においてカゼインの結合力を高める効果があると考えられる。結論として、「木くず」は強度が低く、生分解性が高い傾向があり、「綿糸」は強度が高く、生分解性も比較的高いとわかった。

現在日本の使い捨てプラスチックの廃棄量は世界でも上位に位置している。私たちはカゼインプラスチックの実用性を高め、使い捨てプラスチックの削減に役立てたい。今後は対候性（紫外線、酸性雨、風などに対する性質）などの、カゼインプラスチックを実用化するうえで求められる強度についての検討が望まれる。

2. 研究目的

カゼインは乳、豆類に存在するタンパク質である。牛乳には約2.5%含まれており、約80%のタンパク質がカゼインであるといわれている。等電点はpH4.5付近である。

牛乳にはこのカゼインと呼ばれるタンパク質が自身の持つ負の電荷により反発しあいながら浮遊している。(図1)そこに酸を加えると負の電荷が奪われる。(図2)負の電荷がなくなったことで、カゼイン同士が互いに引き寄せあい沈殿する。(等電点沈殿) (図3) 取り出したカゼインを乾燥させるとカゼイン間の水分が抜けて結びつく。

(図4) 水分が抜けた状態のカゼインが結びつくことで大きくなる。(図5)

先行研究より、繊維くずをプラスチックに加えた際、繊維くずの含有率の増加に伴って引張強度及び剛性率がともに向上、生分解速度が増加することがわかった。(先行研究①) また、耐久性を強める木材・プラスチック複合材を知り(先行研究②)、木くずは強度を高めるだろうと予想した。そこで私たちは綿糸、木くずを添加したカゼインプラスチックを作製し、強度の変化を調べることにした。また、強度の変化に伴い生分解性がどのように変化するのかについても調べたいと思った。

生分解性プラスチックは、生分解性を高めると強度が低下することがデメリットであるといわれている。生分解性と強度を併せ持つプラスチックを作製することを研究目的とする。添加物を加えた時の特性を理解したうえで、用途に応じたカゼインプラスチックを作製できるような条件を見つけることを最終目標とする。

3. 研究方法

先行研究より、無脂肪牛乳で作製したカゼインプラスチックが最も強度があり、分解されやすく、臭いやべたつきもあまりないとわかったため、無脂肪牛乳を用いて実験を行った(先行研究③)。塩酸は濃度に関わらずカゼイ

ンを取り出すことができないのに対して、酢酸では取り出すことができるとわかったため、酢酸を用いることとした（先行研究④、⑤）。予備実験で、1.0～5.0mol/Lの5つの濃度の異なる酢酸でカゼインを取り出したところ、平均して3.0mol/Lの酢酸から最も多くのカゼインを取り出すことができたため、3.0mol/Lの酢酸を用いた。

本研究では、以下の手順で作製したプラスチックを使用する（先行研究⑥）。

- ① 無脂肪牛乳を80℃まで加熱する。
 - ② 3.0mol/Lに薄めた酢酸を加えた後、10回ゆっくりとかき混ぜ、1分30秒放置する。
 - ③ ガーゼをかぶせたビーカーに取り出したカゼインを入れ、冷水で3回程度水を変えながら洗い、ガーゼの中のカゼインを絞って紙で水気を取る。
 - ④ 水気を取ったカゼインに木くず、綿糸をそれぞれ加え、「何も加えていないもの」、「木くず」、「綿糸」の3種類を作製する。
 - ⑤ 製氷皿に押し込み、乾燥機（70℃）で約4時間乾燥させる。
- これらのプラスチックを用いて、生分解性実験と強度実験を行った。

3-1：生分解性実験

無脂肪牛乳100gから取り出したカゼインに対して何も加えないもの、木くず0.10gを加えたもの、綿糸0.030gを加えたものの3種類のサンプルを作製する。今回用いたサンプルの大きさは、約3.5×3.0×0.50cmである。

先行研究より培養土は安価で安定して入手することができ、2週間で視覚的に分解を実感することができるとうわかった。加えて、分解前後の質量を測定することで生分解性を比較していたことから、本研究の生分解性実験では園芸培養土を用いることにした。（先行研究⑦）

分解前後の質量を比較すると、サンプルの個体差が結果に影響を与えると考えたため、
減少率＝（質量の減少量/土に入れる前の質量）×100として計算したものを結果の値とする。

<方法>

- ① カップに園芸培養土40gと3種類のサンプルをそれぞれ入れる。
- ② 土に入れたサンプルを恒温槽（30℃）の中に2週間入れる。
- ③ サンプルの土を除去し水洗い、約24時間自然乾燥させる。
- ④ 質量を測定し、減少率を求める。

3-2：強度実験

無脂肪牛乳50gから取り出したカゼインに対して何も加えないもの、木くず0.050gを加えたもの、綿糸0.015gを加えたものの3種類のサンプルを作製する。今回用いたサンプルの大きさは、約4.0×2.0×0.40cmである。

三点曲げ試験（中心からの一点と下方向からの二点でサンプルを曲げ、たわみ、曲げ応力、曲げひずみ、などの数値を測定する機械的試験）を用いて、サンプルが破壊するまでの最大荷重を測定し、結果の値とする。

<方法>

- ① 2.0cm幅に設定した三点曲げ試験治具に、サンプルを取り付ける。
- ② 押しつけ部を0.50mm/sで下降させる。
- ③ サンプルが破壊するまでの最大荷重を測定する。（図6）

4. 結果

複数回実験を行ったところ、外れ値が見られた。平均値は外れ値の影響を大きく受けると考えられるため中央値を代表値とした。

4-1：生分解性実験

結果の数値を下図の表（表1～4）に示す。表は、3列ずつ左から順に、何も加えていないもの、木くずを加えたもの、綿糸を加えたものを表している。各種類の左端に土に入れる前の質量、真ん中に分解前後の質量の差、右端に減少率を示した。また、この減少率を下図の箱ひげ図に示した。（グラフ1～4）

時間の都合上、結果①はサンプル数が 8 個ずつなのに対して、結果②～③はサンプル数が 4 個ずつとなっている。

①土に埋めた期間 1/12～1/26

3 種類のプラスチックの減少率の中央値を比較すると、「綿糸」、「何も加えていないもの」、「木くず」の順番で減少率が大きく、3 種類とも範囲が大きいと読み取れる。(表 1, グラフ 1)

②土に埋めた期間 4/14～4/28

中央値、平均値を比較すると共に似ていることが読み取れる。また、「何も加えていないもの」の範囲が小さく、「木くず」の範囲が小さいことが読み取れる。(表 2, グラフ 2)

③土に埋めた期間 4/22～5/6

中央値を比較すると、「木くず」、「綿糸」、「何も加えていないもの」の順番で減少率が大きく、「木くず」の範囲が小さいと読み取れる。(表 3, グラフ 3)

④土に埋めた期間 6/9～6/23

中央値を比較すると「木くず」、「綿糸」、「何も加えていないもの」の順で減少率が大きく、「何も加えていないもの」と「綿糸」の中央値が似ていることが読み取れる。(表 4, グラフ 4)

4-2: 強度実験

三種類のサンプルの質量と破壊するまでの最大荷重の結果の数値を表 (表 5) に示す。このグラフを箱ひげ図に示した。(グラフ 5)

記録なしという部分があるのは、取り付けしたサンプルがずれる等の不具合が生じ、3 点曲げ試験治具の計測できる上限である 500N を超えてしまったためである。中央値を比較すると「綿糸」、「何も加えていないもの」、「木くず」の順で最大荷重が大きく、「何も加えていないもの」の範囲が大きいことが読み取れる。サンプルの割れ方に差が見られる。「綿糸」は繊維の混合に偏りがあり、加重位置に繊維が固まるとサンプルが割れにくい。(表 5, グラフ 5, 図 7)

5. 考察

5-1: 生分解性実験

木くず、綿糸を添加する際、手作業で行っていることから均等に混ざっていない可能性が考えられる。このことが全体的にばらつきのある値となった原因の一つであると考えた。また、土から取り出したサンプルを水で洗い、自然乾燥させる工程で温度や湿度等を固定することが出来ていなかったことが誤差に繋がっているだろう。自然乾燥させるのではなく、乾燥機を用いて一定時間乾燥させることが望ましい。「木くず」の減少率が大きいことから、木くずはカゼインの結合力を弱めると考える。また、「何も加えていないもの」と「綿糸」の結果が似ている傾向にあることから、綿糸はカゼインの結合力への影響が少ないと考える。サンプルの分解は土に含まれる微生物が大きく影響する。したがって、実験に用いた園芸培養土に生息している微生物の数や微生物の状態が関わる。しかし、数や状態を統一することは不可能である。また、微生物の嗜好が関係している可能性も考えられる。加えて、生分解性実験は長期間に及ぶ実験であるため、気温や湿度なども影響するだろう。これらの要因がサンプルの減少率に影響を与えていると考える。

5-2: 強度実験

「木くず」の値が小さいことから、木くずがカゼインの結合力を弱めたと考える。また「綿糸」の値が比較的大きいことから、綿糸は強度実験においてカゼインの結合力を高める効果があると考えられる。綿糸は木くずと比較すると繊維の大きさが大きいので、均等に混合することが困難である。添加物の偏りが結果の誤差に影響を与えているだろう。さらに、三点曲げ試験によるサンプル破壊時の最大荷重では、サンプルの厚さが大きく影響する。加えて、サンプルの割れ方に差がみられることから厚さが誤差の原因になっていると考える。しかし、カゼインを製氷皿に入れ成型し乾燥させるため、現段階でサンプルの厚さを統一することは難しい。厚さを統一できるような作製方法を確立させる共に曲げ応力を算出した上で強度の比較を行いたいと考えている。

6. 結論

本研究では綿糸、木くずをカゼインプラスチックに混合することで強度は高まるか、また強度の変化に伴い生分解性はどのように変化するかについて検討した。3種類のカゼインプラスチックの相関を出すために、生分解性と強度それぞれに焦点を当て、実験を行った。

強度を高めるために木くずを加えたが、予想に反して、「何も加えていないもの」より強度を高めることができなかった。生分解性と強度の相関を示したグラフ(グラフ6)から、「何も加えていないもの」と「綿糸」の結果が似ているが、強度実験において、約2gのサンプルを用いた18回の実験結果から約4.0Nの差が生まれたことから、綿糸はやや強度を高めることが分かった。

このことから、木くずを加えたカゼインプラスチックは、強度が低く、生分解性が高い傾向があり、綿糸を加えたカゼインプラスチックは、強度が高く、生分解性も比較的高いと読み取れる。したがって、私たちが理想としている生分解性と強度がともに高いプラスチックは、今回実験した3種類の中では、綿糸を加えたものである。

現在日本の使い捨てプラスチックの廃棄量は、世界でも上位に位置している。使い捨てプラスチックを削減するために、農業用マルチフィルムなどの園芸資材や梱包材を生分解性プラスチックに置き換えることが可能になれば、環境保全に役立つだろう。私たちは、カゼインプラスチックの実用性を高め、使い捨てプラスチックの削減に役立てていきたい。そのために、今後十分な実験回数を設け、対候性(紫外線、酸性雨、風などに対する性質)実験や、各実験における添加物の最適な混合割合についての検討が望まれる。

7.参考文献

- ①綿糸を強化材とする生分解性プラスチックの生分解による強度特性の変化
伊藤隆基/荒木敬造/木村照夫 日本機械学会論文集 (2000.8)
<https://core.ac.uk/download/pdf/61361510.pdf>
- ②植物由来の生分解性プラスチック材料 京都大学名誉教授 農学博士 白石信夫 (2001)
https://www.jstage.jst.go.jp/article/kobunshi1952/50/6/50_6_394/pdf-char/ja
- ③生分解性プラスチックの研究 Part2 群馬大学教育学部附属中学校2年大澤知恩 (2012)
https://www.tsukuba.ac.jp/community/students-kagakunome/shyo_list/2012/jrhigh/3.pdf
- ④大阪府立高津高校 SSH 酸の選定によるカゼイン生分解性プラスチックの耐久性向上
西向虹大/霜山桂一/表宏樹 (2020.11)
<https://kozu-osaka.jp/cms/wp-content/uploads/2020/11/c8898075da3481f990cffe0b91f2b52e.pdf>
- ⑤信州総文祭/智辯学園和歌山高校「みらいぶ」 (2018)
<https://www.milive.jp/live/18sobun/pa03/>
- ⑥創成化学工学実験1班 一関工業高等専門学校 (2015)
<https://www.ichinoseki.ac.jp/che-site/sosei/hei27/hei27-01.html>
- ⑦生分解性プラスチックの合成および分解に関する教材研究
熊本大学教育学部 島田秀昭/桑田康平 熊本大学教育学部 (2020)
https://researchmap.jp/SH007161/published_papers/32068064

8.謝辞

担当の伊賀先生、研究内容について多くのアドバイス、ご指導をくださった先生方に心から感謝申し上げます。

9. 図表・画像

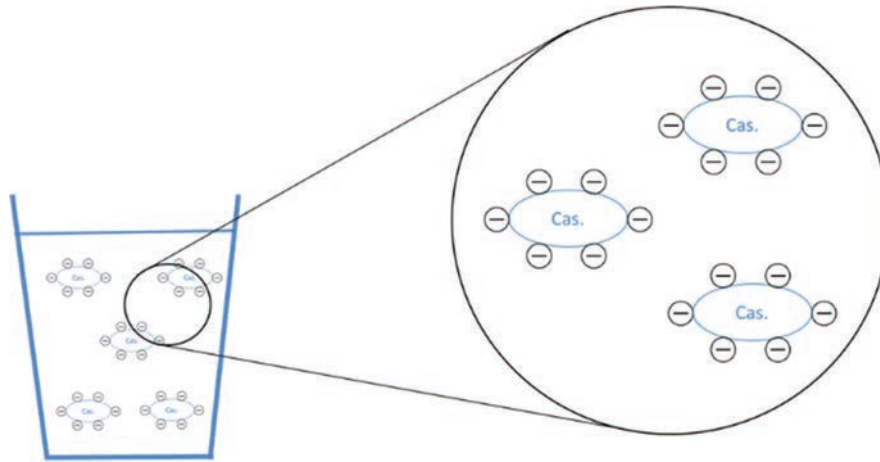


図1 牛乳に含まれるカゼイン

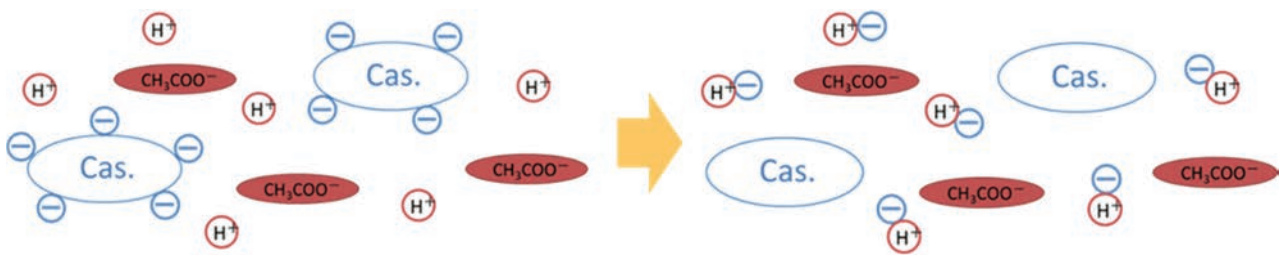


図2 カゼインの結合の様子

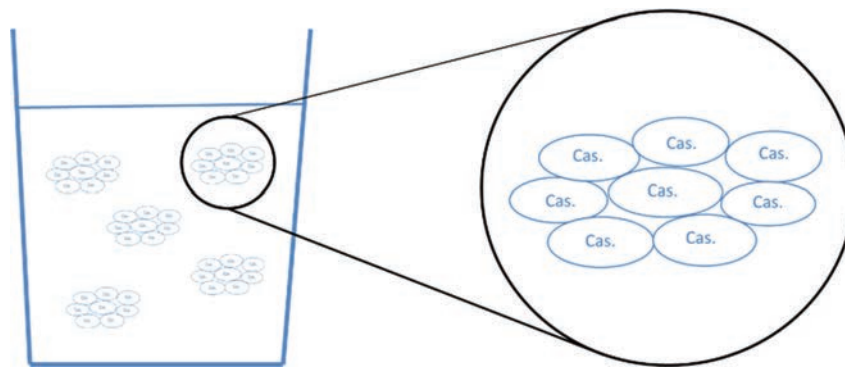


図3 カゼインの沈殿（等電点沈殿）

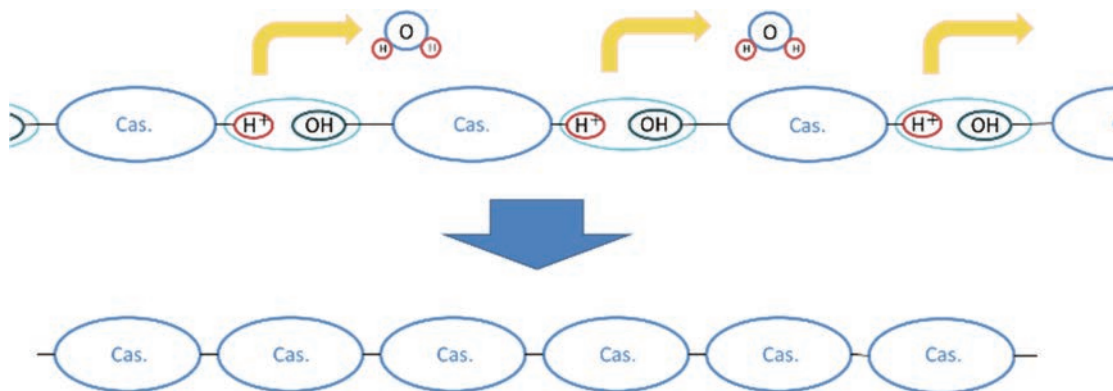


図4 縮合

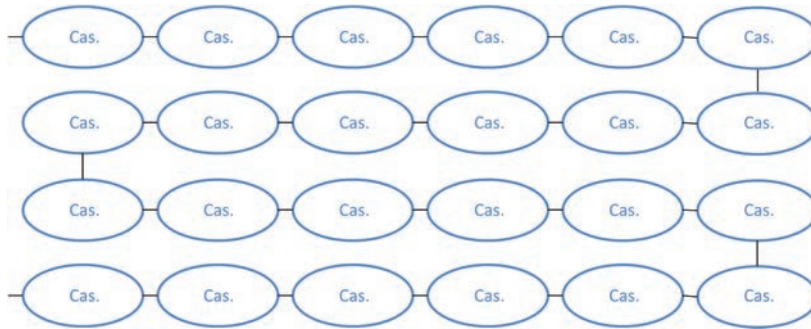


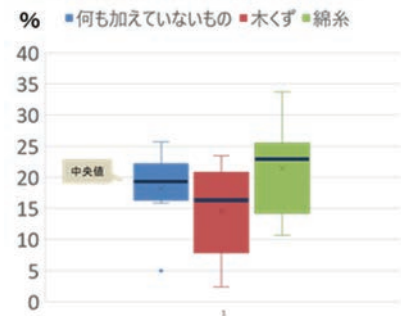
図5 重合

土に埋めた期間 1/12~1/26

	何も加えていないもの			木くず			綿糸		
	土に入れる前(g)	減少量(g)	減少率(%)	土に入れる前(g)	減少量(g)	減少率(%)	土に入れる前(g)	減少量(g)	減少率(%)
1	4.86	0.77	25.9	4.41	0.34	7.89	5.54	1.87	33.7
2	5.38	1.12	4.99	4.89	0.69	14.2	4.68	0.50	10.7
3	5.33	1.10	20.6	4.33	0.10	2.39	5.37	1.36	25.4
4	5.30	1.36	25.7	4.47	0.33	7.48	5.34	1.16	21.7
5	5.55	1.26	22.7	5.55	1.16	21.0	4.84	0.83	17.0
6	5.26	1.01	19.3	5.12	1.04	20.2	5.67	1.44	25.5
7	5.00	0.87	17.5	5.15	0.97	18.8	5.50	1.33	24.2
8	5.08	0.97	19.2	5.33	1.24	23.5	4.84	0.59	12.3
平均	5.22	1.06	19.49	4.91	0.73	14.4	5.22	1.14	21.3

表1

3種類のプラスチックの減少率



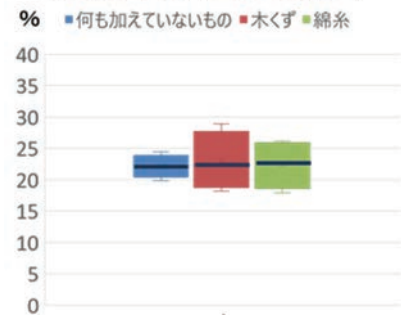
グラフ1

土に埋めた期間 4/14~4/28

	何も加えていないもの			木くず			綿糸		
	土に入れる前(g)	減少量(g)	減少率(%)	土に入れる前(g)	減少量(g)	減少率(%)	土に入れる前(g)	減少量(g)	減少率(%)
1	4.56	1.01	22.0	5.60	1.62	28.9	4.90	1.22	25.0
2	4.93	1.20	24.4	4.46	0.81	18.2	4.83	1.00	20.8
3	4.95	0.98	19.9	4.78	0.98	20.4	5.19	1.36	26.2
4	5.03	1.10	25.9	5.40	0.84	24.0	4.70	0.84	17.7
平均	4.87	1.07	23.1	5.06	1.06	22.9	4.91	1.11	22.4

表2

3種類のプラスチックの減少率



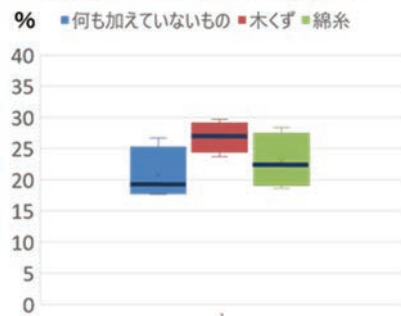
グラフ2

土に埋めた期間 4/22~5/6

	何も加えていないもの			木くず			綿糸		
	土に入れる前(g)	減少量(g)	減少率(%)	土に入れる前(g)	減少量(g)	減少率(%)	土に入れる前(g)	減少量(g)	減少率(%)
1	4.46	0.81	18.2	4.55	1.08	23.7	4.57	1.12	24.6
2	4.63	0.96	20.7	4.40	1.30	29.7	4.47	0.91	20.5
3	4.67	0.82	17.6	4.35	1.19	27.3	4.48	0.84	18.7
4	5.17	1.38	26.7	4.52	1.18	26.7	4.52	1.28	28.4
平均	4.73	0.99	20.8	4.46	1.19	26.9	4.51	1.04	23.1

表3

3種類のプラスチックの減少率



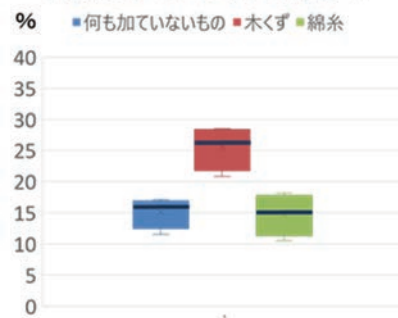
グラフ3

土に埋めた期間 6/9～6/23

	何も加えていないもの			木くず			綿糸		
	土に入れる前(g)	減少量(g)	減少率(%)	土に入れる前(g)	減少量(g)	減少率(%)	土に入れる前(g)	減少量(g)	減少率(%)
1	4.84	1.01	22.0	4.13	1.62	28.9	4.32	1.22	25.0
2	4.44	1.20	24.4	5.08	0.81	18.2	4.73	1.00	20.8
3	4.67	0.98	19.9	4.17	0.98	20.4	4.34	1.36	26.2
4	4.83	1.10	25.9	4.12	0.84	24.0	3.98	0.84	17.7
平均	4.70	1.07	23.1	4.38	1.06	22.9	4.34	1.11	22.4

表 4

3種類のプラスチックの減少率



グラフ 4

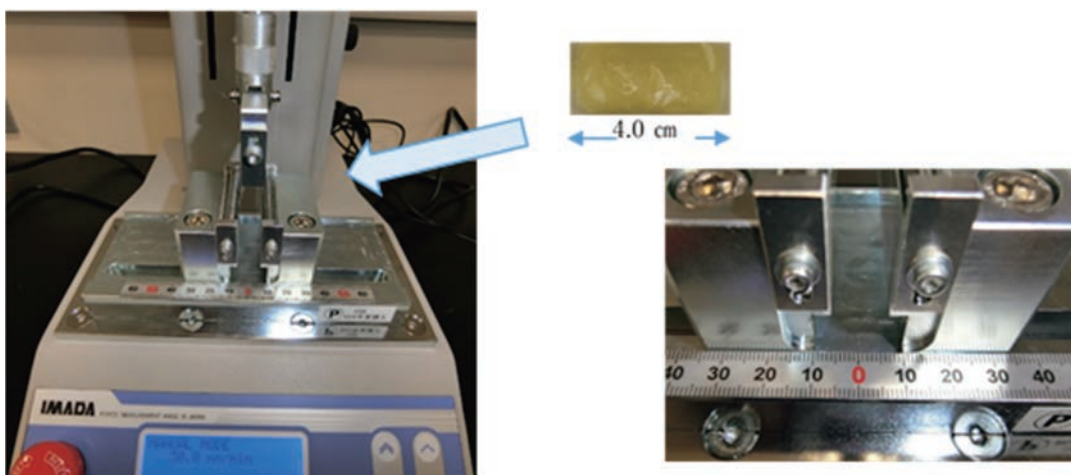
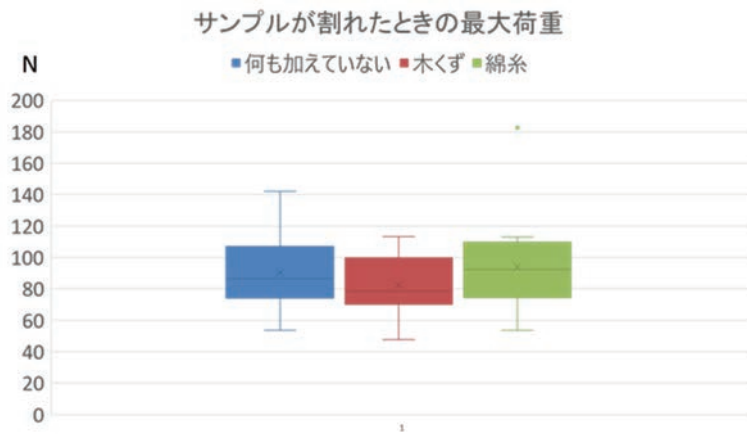


図 6 強度実験の様子

強度実験

	何も加えないもの		木くず		綿糸	
	質量(g)	最大荷重(N)	質量(g)	最大荷重(N)	質量(g)	最大荷重(N)
1	2.01	58.6	2.11	113.4	2.09	57.5
2	2.06	113.8	1.99	47.8	2.04	53.7
3	2.00	69.0	2.00	78.8	2.01	59.8
4	2.01	73.1	2.05	50.3	2.08	110.4
5	2.03	142.1	2.11	70.9	2.04	78.2
6	2.09	81.7	2.03	80.1	2.02	107.7
7	2.14	77.3	2.10	98.9	1.95	99.6
8	2.11	81.8	2.05	74.7	2.09	109.6
9	2.20	88.6	2.10	60.1	2.17	182.7
10	2.08	記録なし	2.10	70.2	2.10	90.1
11	2.05	53.5	2.10	102.5	2.18	89.2
12	2.08	記録なし	2.06	78.0	2.09	80.0
13	2.14	86.2	2.14	93.3	2.09	113.0
14	2.17	87.0	2.22	109.8	2.01	110.1
15	2.02	93.2	1.98	110.2	2.12	94.9
16	2.09	91.9	2.13	78.0	1.97	102.2
17	1.99	135.0	1.98	95.4	2.13	63.9
18	2.06	111.5	2.11	69.8	2.10	86.5
平均	2.08	80.3	2.12	82.3	2.06	93.8

表 5



グラフ 5

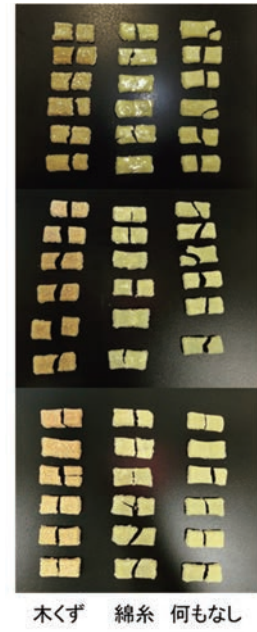
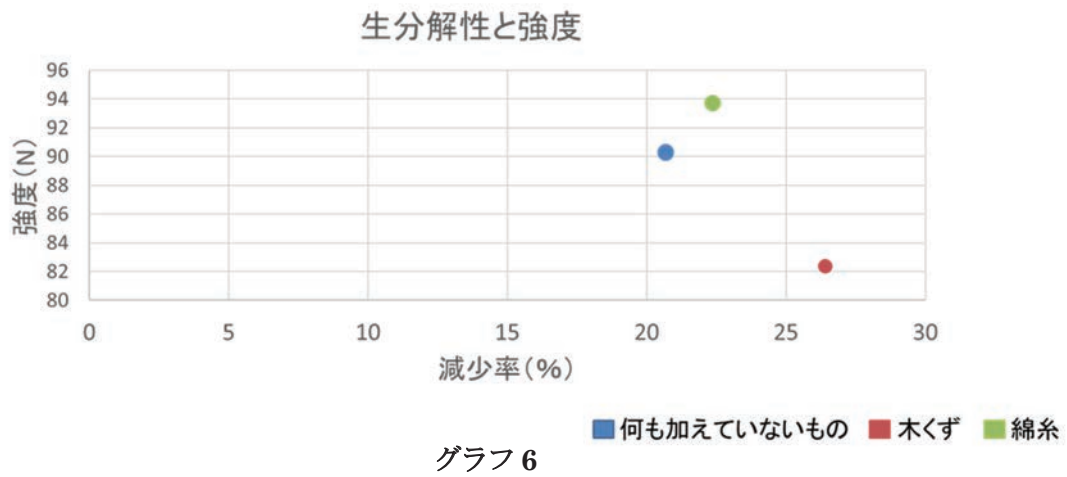


図 7



グラフ 6