

地域活性化のためのバイオマスの利用技術の開発(4)(バイオマス・マテリアルの製造技術の開発)(プロジェクト研究成果シリーズ501)

誌名	バイオマス・マテリアルの製造技術の開発
ISSN	
著者名	
発行元	農林水産省農林水産技術会議事務局
巻/号	501号
巻号補足	
掲載ページ	p. 1-167
発行年月	2014年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



地域活性化のための
バイオマスの利用技術の開発④
(バイオマス・マテリアルの製造
技術の開発)

Development of technology for making material from biomass

農林水産技術会議事務局

農林水産省

地域活性化のための
バイオマスの利用技術の開発④
(バイオマス・マテリアルの製造技術の開発)

Development of technology for making material from biomass

2014年3月

序 文

研究成果シリーズは、農林水産省農林水産技術会議が研究機関に委託して推進した研究の成果を、総合的かつ体系的にとりまとめ、研究機関及び行政機関等に報告することにより、今後の研究及び行政の効率的な推進に資することを目的として刊行するものである。

第498～502集「地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発①～⑤」は、農林水産省農林水産技術会議の委託プロジェクト研究（2007～2011年度）の研究成果をとりまとめたものである。

2010年12月に閣議決定された「バイオマス活用推進基本計画」では、2020年を目標年として、炭素量換算で約2,600万tのバイオマス利用、新たに5,000億円の市場創出を掲げるとともに、バイオマスの種類毎の利用率目標を設定している。

具体的には、①農作物非食用部の利用率を約45%（すき込みを除く）まで拡大、②林地残材の利用率を約30%以上に拡大、③資源作物を炭素量換算で約40万t生産すること等を目標としており、これらの目標を達成するためには、バイオマス利用技術の開発を行うことが必要である。

本研究は、バイオマス資源、エタノール等への変換技術、バイオマス利用モデル、バイオマス・マテリアル製造技術等の開発について、体系的に研究し、バイオマス利用の高度化に資することを目的としている。

この研究の成果は、今後の農林水産関係の研究開発及び行政を推進する上で有益な知見を与えるものと考え、関係機関に供する次第である。

最後に、本研究を担当し、推進された方々の労に対し、深く感謝の意を表す。

2014年3月

農林水産省農林水産技術会議事務局長

雨宮 宏司

目 次

研究の要約	1
第1編 木質バイオマスを利用したマテリアル製造の低コスト化・機能性向上技術の開発	29
第1章 耐候性や木質の充填割合を向上させた木質複合プラスチックの製造技術	29
1 耐候性や木質の充填割合を向上させた木質複合プラスチックの製造技術	29
(1) 耐候性や木質の充填割合を向上させた木質複合プラスチックの製造技術	29
(2) 実大木質複合プラスチックの耐候性向上技術	32
(3) 木粉の改質による複合体の耐候性向上技術	34
(4) 木質複合プラスチックの環境影響評価	37
2 木質高充填複合プラスチックの製造技術	40
(1) 木質高充填複合プラスチックの製造技術	40
(2) 高い熱可塑性を持つコンパウンド製造技術	42
(3) 木材複合プラスチックの生分解性評価	43
(4) 木材高充填プラスチックの性能向上技術	48
第2章 単層トレイの製造技術	54
1 単層トレイの製造技術	54
(1) 単層トレイの製造技術	54
第3章 木質未利用資源であるリグニンの利用技術	60
1 リグニン系バイオマス資源からの機能性バイオプラスチック製造技術の開発	60
(1) リグニン系バイオマス資源からの機能性バイオプラスチック製造技術の開発	60
(2) 新規リグニン代謝遺伝子の単離、解析	62
(3) 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸 (PDC) 生産システムの開発	65
(4) 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸 (PDC) 含有バイオプラスチックの有効利用に関する開発研究	69
(5) 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸 (PDC) を利用した機能性ポリマーの物性評価及び製品化検証	72
2 リグニンからの機能性材料の開発	76
(1) 機能性リグニン製造技術の開発	76
(2) 両親媒性リグニン製造技術の開発	80
(3) リグニンをを用いたコンクリート用混和剤の開発	85
第4章 アミン類処理による樹皮タンニンの樹脂化技術等の低コスト製造・機能性向上技術	89
1 アミン類処理による樹皮タンニンの樹脂化技術等の低コスト製造・機能性向上の技術	89
(1) アミン類処理による樹皮タンニンの樹脂化技術等の低コスト製造・機能性向上の技術	89

第2編	食品廃棄物・加工残渣を利用した高効率な生分解性資材及び高付加価値素材の開発	93
第1章	多水分系食品廃棄物を活用した低コスト・	
	高効率な生分解性成形素材化技術及び成形加工技術	93
1	微生物生産多糖等による食品廃棄物の付加価値向上技術の開発	93
2	糸状菌を用いたデンプン滓の高タンパク質化技術の開発	96
3	多水分系食品廃棄物の発酵・ペレット化・成形加工技術の開発	98
4	高水分系食品廃棄物等を活用した生分解性素材の成形加工技術の開発	102
第2章	水産加工残渣からのセラミド、コラーゲン等の高付加価値素材の効率的な抽出技術開発	106
1	セラミド化合物の高純度精製法の開発及び残渣からのプロバイオティック乳酸菌・	
	生理活性化化合物の生産	106
(1)	セラミド化合物の高純度精製法の開発	106
(2)	セラミド化合物の抽出残さからの有用微生物用培養基質の製造法の開発	109
(3)	バカガイセラミド等の化学構造の決定	112
(4)	現場でのセラミド大量調整法	114
2	水産加工残渣からのコラーゲンの効率的回収と高度利用技術の開発	117
(1)	水産加工残渣からのコラーゲン抽出効率化と性状改変及び機能性の解明	117
(2)	水産加工残渣由来コラーゲンの水産物コラーゲンの製品原料化	119
第3編	家畜排せつ物を利用した新肥料製造技術の開発	122
第1章	堆肥化の過程で揮散するアンモニアや流亡するリン酸等の回収技術と	
	成分調整技術等による新肥料の製造技術の開発	122
1	堆肥脱臭による高窒素濃度有機質肥料製造技術の開発	122
2	吸引通気式堆肥化による高窒素濃度有機質肥料製造技術の開発	127
3	MAP形成による高窒素濃度堆肥製造技術の開発と化学肥料代替効果の検証	134
4	流亡リン等の回収・利用技術の開発	138
(1)	酪農関連液状廃棄物からの栄養塩の回収・前処理・利用技術の開発	138
(2)	豚舎汚水の活性汚泥処理水等からのリン除去回収技術の開発	145
(3)	メタン発酵処理後の固液分離ろ液等からのリン除去回収技術の開発	149
第2章	作物病害の抑制効果を持つ微生物の堆肥化過程での増殖技術	152
1	作物病害の抑制効果を有する堆肥製造技術の開発	152
(1)	油糧廃棄物バイオマスを活用した病害抑制能を付与した牛ふん堆肥製造技術の開発	152
(2)	病害抑制機能を付与した堆肥製造技術の経済環境統合評価	155
(3)	堆肥化プロセスの制御による拮抗微生物高濃度含有堆肥製造技術の開発	157
第3章	堆肥の塩類除去技術	161
1	家畜排せつ物を利用した低塩類堆肥及び成分調整堆肥の製造技術の開発	161

研究の要約

I 研究年次・予算区分

研究年次：2007年度～2011年度

予算区分：農林水産省農林水産技術会議「バイオマス・マテリアルの製造技術の開発」

楠本憲一（2009年度）

食品工学研究領域長

五十部誠一郎（2010年度）

水産チームリーダー：

（独）水産総合研究センター中央水産研究所

利用加工部素材開発研究室長

齋藤洋昭（2007～2010年度）

畜産チームリーダー：

（独）農業・食品産業技術総合研究機構 畜産草地研究所

畜産環境研究領域上席研究員

田中康男（2007～2010年度）

II 主任研究者

主査：（独）農業・食品産業技術総合研究機構 九州沖縄農業研究センター

所長

有原文二（2007年度）

井邊時雄（2008～2010年度）

研究統括者（推進リーダー）：（独）農業・食品産業技術総合研究機構 九州沖縄農業研究センター

研究管理監

澤村宣志（2007～2008年度）

畑作研究領域長

富樫辰志（2009～2011年度）

アドバイザー：（独）畜産草地研究所

研究管理監

羽賀清典（2007～2008年度）

畜産研究支援センター長

島田和宏（2009～2010年度）

（独）森林総合研究所

研究コーディネーター

山本幸一（2007～2008年度）

大原誠資（2009～2011年度）

林産チームリーダー：（独）森林総合研究所

木材改質研究領域 機能化研究室長

木口実（2007～2010年度）

バイオマス化学研究領域チーム長

山田竜彦（2011年度）

食品チームリーダー：（独）九州沖縄農業研究センター

九州バイオマス利用研究チーム長

薬師堂謙一（2007～2008年度）

（独）農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所

微生物利用研究領域 糸状菌ユニット長

III 研究担当機関

独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 九州沖縄農業研究センター

独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 畜産草地研究所

独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所

独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 農業工学研究所

（委託先）独立行政法人森林総合研究所

（委託先）独立行政法人水産総合研究センター 中央水産研究所

（委託先）エア・ウォーター株式会社

（委託先）近畿大学

（委託先）株式会社校和テクノス

（委託先）千葉工業大学

（委託先）千葉県産業支援技術研究所

（委託先）京都府立大学

（委託先）国立大学法人京都大学

（委託先）庄内鉄工株式会社

（委託先）長岡技術科学大学

（委託先）国立大学法人東京農工大学

（委託先）株式会社豊田自動織機

（委託先）国立大学法人北海道大学

（委託先）国立大学法人滋賀大学

（委託先）国立大学法人東京海洋大学

- (委託先) 青森県ふるさと食品研究センター(2007～2008)
地方独立行政法人青森県産業技術センター(2009～2010)
- (委託先) 東海大学
- (委託先) 富山県農業技術センター畜産試験場(2007)
富山県農林水産総合技術センター畜産研究所(2008～2010)
- (委託先) 岡山県総合畜産センター
- (委託先) 三重県科学技術振興センター(2007～2008)
三重県農業研究所(2009～2010)
- (委託先) 国立大学法人静岡大学
- (委託先) 国立大学法人静岡大学(2007～2009)
- (委託先) 神奈川県農業技術センター
神奈川県農業技術センター畜産技術所
- (委託先) 日本大学
- (委託先) 国立大学法人東京工業大学(2010)

IV 研究目的

1 木質バイオマスを利用したマテリアル製造コストの低コスト化・機能性向上技術の開発

地域に賦存する豊富な林地残材等の未利用バイオマスを有効に活用していくためには、多様なエネルギーへの変換技術の開発の他に、新たな生分解性素材等の石油化学製品代替品製造技術、循環利用技術を開発する必要がある。このため、林地残材や廃材等未利用の木質バイオマスの特性を活かしたバイオマス・マテリアル製造技術の開発を開発する。

(1) 耐候性や木質充填割合を向上させた木質複合プラスチックの製造技術

廃材や未利用材の高付加価値化により、木質バイオマスの有効利用を図るため、木粉と熱可塑性プラスチックを複合させた素材の耐候性の向上を目指し、長期間の使用に耐えられるような技術開発を行う。また、木材とプラスチックとの複合材は熱流動性が低いため、特に木質配合率の高い場合は射出成型などの成型性が問題となっている。このため、木材成分の熱可塑性を向上させることにより流動性を向上させ、高い木質含量を持つ複合材を開発し、石油系汎用プラスチックの代替を目指す。

(2) 単層トレイの製造技術

発泡スチロールなどのプラスチック製トレイにより生ずる環境への負荷が大きな問題となっているため、プラスチック系トレイを代替する目的で林地残材等を原料とした木質トレイの製造技術開発を行う。これまでの木質トレイの多くは接着剤を使用した多層成型品であり、コストが高いこと、耐水性、撥水性、強度などトレイに求められる性能が十分でなかったことが問題であった。このため、木質トレイを水熱作用によって高品質かつ低コストで製造し、さらに耐水性などの性能を付与する技術開発を行い、低コストで高性能な木質トレイ製造プラント設計を行う。

(3) 木質未利用資源であるリグニンの利用技術

再生産可能な木質系資源に含まれるリグニンは地球上で2番目に多量に存在する有機化合物であり、最も多量に存在する芳香族天然高分子である。バイオマス有効利用のため、また第2世代のバイオエタノール生産等のバイオマス利用技術から大量に副産するので、リグニンの特性を十分に生かした利用法を確立することが求められているが、これまで高度な利用技術は殆ど確立されていない。本研究では、未利用のリグニンを有効利用するため、①リグニン分解微生物のリグニン資化能を代謝工学技術により再構成し、リグニン等の芳香族系バイオマスを自由な分子設計が可能なポリマー原料になりうる有用代謝中間体へ変換し、それを用いた機能性バイオプラスチックを設計、開発する。②リグニンからの機能性材料として、コンクリート用化学混和剤、酵素安定化剤、活性炭素繊維の製造技術を開発する。

(4) アミン類処理による樹皮タンニンの樹脂化技術等の低コスト製造・機能性向上の技術

樹皮は製材工場が多量に排出されているが、現状では利用率が低いことから、需要の大きい用途への応用が期待されている。本研究では、簡便なアミン類処理を用いることで、樹皮タンニンから非ホルムアルデヒド系の新規樹脂材料を開発し、塗料等に应用することを目的とする。また、樹皮タンニンは抗菌性等の有用機能を有することから、新規機能性を有する樹脂材料を開発することを目的とする。

2 食品廃棄物・加工残渣を利用した高効率な生分解性資材及び高付加価値素材の開発

(1) 多水分系食品廃棄物を活用した低コスト・高効率な生分解性成形素材化技術及び成形加工技術
オカラ、デンプン滓等の一般的な食品製造廃棄物は、均一性が高い、集約性が高い、周年性が高い、有機物含量が高い等の利用上の大きい利点を有するものの、水分含量が高く腐敗しやすいという保存・流通上の重大な問題を有する。本研究は、腐敗する前に発酵処理を行うことにより、試料の保存上の問題を低減する。また、発酵生産される微生物多糖やタンパク質等により、その後のペレット加工工程における脱水・成形処理効率や利用段階における取扱い効率を向上させ、それらを単独あるいは低価格の添加物の配合により、押出し成形や射出成形、圧縮成型などの成形処理を可能とし、農業資材等の汚れがひどくリサイクルコストの高い用途において、生分解性資材として土壌還元や通常の有機性廃棄物として処理が容易な成形素材を加工する技術を開発する。カンショデンプン滓等の高水分系食品廃棄物の低コスト通風乾燥処理技術を開発すると共に、植物由来の生分解性熱可塑性ポリマーとの混合・発泡・成型処理を確立し、低コストに農作物用の生分解性輸送容器等に再資源化するための技術開発を行う。

(2) 水産加工残渣からのセラミド、コラーゲン等の高付加価値素材の効率的な抽出技術開発

1) セラミド化合物の高純度精製法の開発及び残渣からのプロバイオティック乳酸菌・生理活性化化合物の生産

本細部課題では、まずホタテガイやバカガイ、イカ類などの各組織に含まれるセラミド化合物（セラミドアミノエチルホスホン酸、CAEP）の含量や季節における相違を明らかにし、水産物廃棄物中で最も効率のよい部位、季節を明らかにする。また、得られたスフィンゴ脂質の精製、単離技術を確立し、新香料品や研究用試薬に利用できる高純度素材を得るとともに、純度評価法を開発する。さらに、きょう雑する重金属（カドミウムやヒ素など）の含有量を明らかにし、得られた高純度品の安全性を明らかにする。また、二次残渣の減量化のため、二次残渣から乳酸菌等の有用微生物の培養基質に変換する技術を開発する。また、スフィンゴ脂質（セラミド化合物）の詳細な構造解析を行うことにより生理機能

や安全性等を明らかにする際に必要な情報を得る。また、ホタテガイ、イカ残渣を中心に、加工現場において、それらのスフィンゴ脂質を簡便に抽出・濃縮する技術、すなわち粗製セラミド大量抽出技術を開発する。

2) 水産加工残渣からのコラーゲンの効率的回収と高度利用技術の開発

水産加工残渣から効率的にコラーゲンを抽出する技術を開発する。抽出した水産加工残渣由来のコラーゲンの性状を糖修飾などによって改変し、練り製品などへの添加効果を明らかにする。さらに、残渣由来コラーゲンの健康機能性を探索し、機能性と抽出条件（低分子化によるペプチド成分の生成）との関係を明らかにし、機能性に富んだゼラチン抽出技術を開発する。水産加工残渣由来コラーゲン（ゼラチン）を水産練り製品へ添加することにより練り製品の物性を改変したり、練り製品へ機能性を付加するための開発を行う。水産加工残渣由来コラーゲンを添加量、添加方法などの条件を変えて冷凍すり身に添加して魚肉加熱ゲル（かまぼこのモデル）を調製し、すり身に対する水産加工残渣由来コラーゲンの添加条件が魚肉加熱ゲルの物性等に及ぼす影響を明らかにする。高効率で抽出した水産加工残渣由来コラーゲンを水産練り製品の品質改良や機能性向上のために利用するために必要な知見を得る。

3 家畜排せつ物を利用した新肥料製造技術の開発

農地土壌への有機物施用は重要であり、「持続農業法」、「有機農業推進法」では堆肥の利用促進が目標として掲げられている。また、「農業環境規範」においても、堆肥施用などによる土作りが求められている。大量に発生する家畜排せつ物を堆肥として農業利用することはこの面で重要である。しかし、耕種農家にとってコストと労力に見合う堆肥利用の便益を見出し難いことが堆肥利用促進上の課題となっている。また、枯渇性資源であるリンの効率的な農業利用も今後の課題である。このため、有機性資源循環を促進するために、以下の研究を実施した。

現状では、窒素供給効果の面では1kgの窒素供給に500～1000kgの堆肥散布が必要になり労力面での課題となっている。このため、窒素濃度を高めた堆肥の製造法を開発する。資源リサイクルの観点

から畜舎排水に含まれるリンの回収技術、及びこれを育苗用資材として活用する手法を開発する。肥効以外の面でも利用の魅力となる効果の発揮をめざし、土壤微生物叢をコントロールし健全な作物栽培に効果を発揮する堆肥製造法を開発する。堆肥の製造条件によっては、塩類濃度が高まり、利用に当たっての障害になることもある。そこで、農家のニーズに適合した低塩類堆肥の製造・利用技術を開発する。堆肥の利用にあたって今後一層重要となる衛生管理面の向上に資する技術として、堆肥に接種した大腸菌の増殖量を迅速かつ自動化された手法で把握し、有害微生物の再増殖リスクを評価する技術を開発する。

V 研究方法

1 木質バイオマスを利用したマテリアル製造の低コスト化・機能性向上技術の開発

(1) 木質複合プラスチックでは、高耐候化については耐候性の低い木粉の化学的改質、複合材の表面処理、撥水剤や光安定化剤の検討、実大製造ラインによる成型実験を行い、同時に耐候性や耐久性の評価を行う。高木質充填複合プラスチックは、水熱作用により木粉の熱可塑性を向上させ、木粉含量の向上を目指す。同時に、生分解性の評価と分解性の向上、撥水性や強度性能の評価と性能向上を目指す。

(2) 木製トレイでは、単層トレイを製造のための単板の水熱処理を行う。また、耐水性、強度等を向上させるために、天然物系高分子や薄オレフィンフィルム等を用いて性能向上を検討する。一方で、木質トレイの高性能化のための研究として複合化や保温性や抗菌性等の機能性の評価を行う。同時に、未利用木質バイオマスからのトレイ製造のためのシステム化を検討し、最適生産システムの提案を行う。

(3) 未利用リグニンの利用技術では、蒸煮や爆砕技術を用いてリグニン系高分子物質の低分子化を行い、土壤細菌の代謝遺伝子を利用して新規の高分子ポリマー原料の生産系を確立し、ポリマーの設計、合成法の確立、ポリマーの物性評価を行う。リグニンからの機能性材料の開発においては、リグニンの化学修飾により両親媒性リグニンを調製し、コンクリート用化学混和剤や酵素安定化剤を開発すると共に、リグニンに熱溶解性を付与することによる活性炭素繊維の製造法を検討する。

(4) 樹皮タンニンをアミン類で処理を行い、非ホルムアルデヒド系の新規樹脂を調製する。調製した樹脂の塗料としての性能評価、抗菌性などの評価により用途開発を行う。

2 食品廃棄物・加工残渣を利用した高効率な生分解性資材及び高付加価値素材の開発

(1) 多水分系食品廃棄物を活用した低コスト・高効率な生分解性成形素材化技術及び成形加工技術
オカラに対して発酵処理を行い、微生物による多糖成分の付加、脱水成形処理等の利用効率を向上させる（本項目については、2009年度で終了）。

バレイショ澱粉滓については、実験室レベルの発酵試験による、品質安定化のための検討を経て、百キロ規模の大ロット生産とコスト試算を発酵業者等への業務委託により行う。

大量処理での発酵物の性状を今までの発酵物との比較を含めて評価し、生分解性素材の原料としてのペレット化のための粒度等品質が安定した乾燥粉末の調製、さらに性状の安定したペレット作製、今までの射出成形手法に加えて、押出発泡処理などによる安定的な成型品の作製条件の明示とそのコスト試算を行う。カンショデンプン滓等の高水分系食品廃棄物について、エネルギー化プラント等の廃熱を利用した低コストの通風乾燥処理技術を開発する。また、この乾燥物とポリマーとの混合割合別に、発泡資材の成形特性を明らかにするとともに農作物の輸送用容器としての緩衝性能を明らかにする。

(2) 水産加工残渣からのセラミド、コラーゲン等の高付加価値素材の効率的な抽出技術開発

1) セラミド化合物の高純度精製法の開発及び残渣からのプロバイオティック乳酸菌・生理活性化合物の生産

「ホタテスフィンゴ脂質の精製と単離」では、ホタテ脂質を精製後、NMR、GCMSによる脂質クラスなどの解析を行い、スフィンゴ脂質の精製・単離する。「ホタテスフィンゴ脂質中の重金属の分析」では、ホタテスフィンゴ脂質中の重金属の定量分析及びHPLCなどによるスフィンゴ脂質の定量を行う。「頭足類スフィンゴ脂質の精製と重金属の定量」では、アメリカオオアカイカなどの頭足類脂質の精製を行い、NMR、GCMSによる脂質クラスなどの解析後、それぞれのスフィンゴ脂質を単離する。

「HPLC などによるスフィンゴ脂質の高純度化、新規食品素材の開発」では、HPLC などによるスフィンゴ脂質の高純度化を行い、新規食品素材開発のための粉末化などの試験を行う。

2) 水産加工残渣からのコラーゲンの効率的回収と高度利用技術の開発

マダイ、ハマチ等の養殖魚残さ、特に、残さ付着筋肉やスジ等からも高圧レトルトや、多段階抽出法を開発し、回収率の向上を行い、コラーゲンを高回収効率で抽出する。水産コラーゲンの機能性を明らかにするとともに、酵素処理等で機能性を高めることにより、高付加価値化を図り、残滓由来コラーゲンの利用拡大を可能とする。また、スプレードライを導入して乾燥工程中の劣化を抑制し、より高い効率で良質な製品を得る。さらに、硬骨魚類以外の水産物からの抽出技術を開発することにより、素材の範疇を大きく広げる。

3 家畜排せつ物を利用した新肥料製造技術の開発

堆肥化由来アンモニアを完成堆肥に吸着させる堆肥脱臭法を高度化し、利用目的に応じた肥効制御が

可能な技術システムを開発する。堆肥化の通気方式を従来の吹込み式から吸引方式とし、吸気中の悪臭物質であるアンモニアを回収装置で肥料成分として回収・利用する吸引通気式堆肥化システムを基盤とし、本技術の一層の高度化と、窒素肥効率の向上など堆肥の品質向上技術を開発する。堆肥化処理でのリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) 形成によるアンモニア (NH₃) 揮散低減を図る MAP 添加堆肥化法を基盤とした高窒素堆肥製造技術を開発する。枯渇資源である一方、水質汚濁の原因でもあるリンの効果的な回収・有効利用促進の一環として、酪農雑排水等の畜舎排水中リンの回収・利用技術を開発する。油糧廃棄物である廃白土を堆肥化プロセスに投入し、しかも堆肥化の適正制御を行うことで、植物病原菌に対して拮抗作用のある *Bacillus* 属細菌を高濃度を含む機能性堆肥の製造技術を開発する。土壌改良用途に適した堆肥製造を目的とし、乳牛ふんに加水し固液分離機で脱水した後に堆肥化することで塩類濃度の低い堆肥製造技術を開発する。堆肥の衛生面的評価を向上させるため、大腸菌の簡易かつ迅速な検出法を開発する。

研究計画表（研究室別年次計画）

研究課題	研究年度					担当研究機関・研究室	
	07	08	09	10	11	機関	研究室
1 木質バイオマスを利用したマテリアル製造の低コスト化・機能性向上技術の開発 (1) 耐候性や木質の充填割合を向上させた木質複合プラスチックの製造技術 1) 耐候性や木質の充填割合を向上させた木質複合プラスチックの製造技術 ①耐候性や木質の充填割合を向上させた木質複合プラスチックの製造技術 ②実大木質複合プラスチックの耐候性向上技術 ③木粉の改質による複合体の耐候性向上技術						森林総研 エア・ウォーター (株) 近畿大学	機能化研 エコ・ロッカ事業部 農学部

④木質複合プラスチックの環境影響評価					東京農工大	農学部
2) 木質高充填複合プラスチックの製造技術						
①木質高充填複合プラスチックの製造技術	←			→	森林総研	機能化研
②高い熱可塑性を持つコンパウンド製造技術	←			→	(株) 倭和テクノス	環境事業部
③木材複合プラスチックの生分解性評価	←			→	千葉工大	工学部
④木材高充填プラスチックの性能向上技術	←			→	千葉県産技研	環境試験室
(2) 単層トレイの製造技術						
1) 単層トレイの製造技術						
①単層トレイの製造技術	←			→	森林総研	複合材料領域機能化研
					京都府大京大生存研	農学部
					庄内鉄工(株)	
(3) 木質未利用資源であるリグニンの利用技術						
1) リグニン系バイオマス資源からの機能性バイオプラスチック製造技術の開発						
①リグニン系バイオマス資源からの機能性バイオプラスチック製造技術の開発	←			→	森林総研	きのこ・微生物研究領域、バイオマス化学研究領域
②新規リグニン代謝遺伝子の単離、解析	←			→	長岡技大	
③2-ピロン-4,6-ジカルボン酸(PDC)生産システムの開発	←			→	日本大学	
④2-ピロン-4,6-ジカルボン酸(PDC)含有バイオプラスチックの有効利用に関する開発研究	←			→	東京農大	
⑤2-ピロン-4,6-ジカルボン酸(PDC)を利用した機能性ポリマーの物性評価及び製品化検証	←			→	(株) 豊田自動織機	
2) リグニンからの機能性材料の開発						
①機能性リグニン製造技術の開発	←			→	森林総研	バイオマス化学研究領域

②両親媒性リグニン製造技術の開発					北大	農学研究院
③リグニンを用いたコンクリート用混和剤の開発					農工研	
(4) アミン類処理による樹皮タンニンの樹脂化技術等の低コスト製造・機能性向上技術						
1) アミン類処理による樹皮タンニンの樹脂化技術等の低コスト製造・機能性向上の技術						
①アミン類処理による樹皮タンニンの樹脂化技術等の低コスト製造・機能性向上の技術	←	→			森林総研	バイオマス化学研究領域
2 食品廃棄物・加工残渣を利用した高効率な生分解性資材及び高付加価値素材の開発						
(1) 多水分系食品廃棄物を活用した低コスト・高効率な生分解性成形素材化技術及び成形加工技術						
1) 微生物生産多糖等による食品廃棄物の付加価値向上技術の開発	←	→			食総研	食品素材科学研究領域
2) 糸状菌を用いたデンプン滓の高タンパク質化技術の開発	←	→			食総研	微生物利用研究領域 食品工学研究領域
3) 多水分系食品廃棄物の発酵・ペレット化・成形加工技術の開発	←	→			食総研	
4) 高水分系食品廃棄物等を活用した生分解性素材の成形加工技術の開発	←	→			九州研 食総研	
(2) 水産加工残渣からのセラミド、コラーゲン等の高付加価値素材の効率的な抽出技術開発						
1) セラミド化合物の高純度精製法の開発及び残渣からのプロバイオティック乳酸菌・生理活性化合物の生産						
①セラミド化合物の高純度精製法の開発	←	→			水産総研・中央水研 滋賀大 青森県産技セ	食品安全研
②セラミド化合物の抽出残さからの有用微生物用培養基質の製造法の開発	←	→			水産総研・中央水研	食品総研 食品安全研

③バカガイセラミド等の化学構造の決定	←					滋賀大教育学部	科学教室
④現場でのセラミド大量調整法	←					青森県産業技術センター	食総研・水産食品科学部
2) 水産加工残渣からのコラーゲンの効率的回収と高度利用技術の開発							
①水産加工残渣からのコラーゲン抽出効率化と性状改変及び機能性の解明	←					水産総研・中央水研	利用加工部・品質管理研、機能評価研
②水産加工残渣由来コラーゲンの水産物コラーゲンの製品原料化	←					水産総研・中央水研 東海大	利用加工部・品質管理研 海洋学部
3 家畜排せつ物を利用した新肥料製造技術の開発							
(1) 堆肥化の過程で揮散するアンモニアや流亡するリン酸等の回収技術と成分調整技術等による新肥料の製造技術の開発							
1) 堆肥脱臭による高窒素濃度有機質肥料製造技術の開発	←					九州研	九州バイオマス利用チーム
2) 吸引通気式堆肥化による高窒素濃度有機質肥料製造技術の開発	←					畜草研	資源化システムチーム 浄化システムチーム
3) MAP 形成による高窒素濃度堆肥製造技術の開発と化学肥料代替効果の検証	←					東北研 北海道研	資源化システム 北海道サブチーム
						富山県	農林水産総技センター
4) 流亡リン等の回収・利用技術の開発						野茶研	業務用野菜チーム
①酪農関連液状廃棄物からの栄養塩の回収・前処理・利用技術の開発	←					畜草研	資源化システムチーム 浄化システムチーム
②豚舎汚水の活性汚泥処理水等からのリン除去回収技術の開発	←						
③メタン発酵処理後の固液分離ろ液等からのリン除去回収技術の開発	←					北海道研	資源化システム 北海道サブチーム
(2) 作物病害の抑制効果を持つ微生物の堆肥化過程での増殖技術							

1) 作物病害の抑制効果を有する堆肥製造技術の開発 ①油糧廃棄物バイオマスを活用した病害抑制能を付与した牛ふん堆肥製造技術の開発 ②病害抑制機能を付与した堆肥製造技術の経済環境統合評価 ③堆肥化プロセスの制御による拮抗微生物高濃度含有堆肥製造技術の開発 (3) 堆肥の塩類除去技術 1) 家畜排せつ物を利用した低塩類堆肥及び成分調整堆肥の製造技術の開発							
	←				→	中央研	資源循環・溶脱低減チーム 環境影響評価チーム
	←				→	野茶研	業務用野菜チーム
	←				→	三重県 神奈川県	畜産技術センター
	←				→	中央研	資源循環・溶脱低減チーム 環境影響評価チーム
						神奈川県	畜産技術センター

注) 文中の図、表に付した番号は、上記研究課題番号とその中の一連番号を組合せて表示してある。

(例：1- (1) -1) -①の課題の1番目の図の場合は、図1111-1と表示)

VI 研究結果

1 木質バイオマスを利用したマテリアル製造コストの低コスト化・機能性向上技術の開発

(1) 木質複合プラスチックでは、紫外線吸収剤及び光安定化剤の添加により、耐候性を大幅に向上することに成功した。また、チョーキング現象の新しい評価試験方法を提案し、JIS規格に提案した。製造段階から流通までの詳細な環境影響を行い、複合プラスチックのカーボンフットプリント(CFP)の算定におけるPCR(商品別算定基準)の基礎データに採用された。木質高充填複合プラスチックでは、木粉の湿熱処理前処理により、ポリプロピレンとの複合コンパウンドの熱流動性の向上に成功し、実大溶融混合機を用いて木粉配合割合75%までの射出成形技術を確立した。また、相溶化剤により木質高充填複合樹脂プラスチックの強度性能、耐水性能が大幅に向上できることを明らかにした。

(2) 単層木製トレイでは、トレイの割れ、しわ等の発生が抑制できる水熱処理条件及び、水蒸気処理を用いないトレイの変形固定条件を明らかにした。また、水と有機液体の混合液体を用いることに

より木材の変形量が大きくなり、トレイの割れ防止等に有効であることが明らかになった。市販天然系塗料のうち、亜麻仁油系塗料により耐水性能の向上が可能となり、またキトサン溶液も市販塗料と同程度の耐水性能を示すことが明らかとなった。オレフィン系熱溶融性フィルム(PE/EVA)のオーバーレイにより耐水性及び強度の向上、繰り返し使用の可能性を示した。また、曲げ角度が大きくて、深い木質トレイ(深さ30mm、曲げ角度60及び50度(左右異形))の製造を可能にした。木質トレイの製造プラントの設計・開発では、ガス(水蒸気)抜きのための成形中のシリンダーの自動上下動作を設定可能な木質トレイ製造装置を開発した。

(3) リグニンからのバイオプラスチック製造技術の開発においては、リグニン分解微生物の遺伝子进行操作することにより、リグニンからグリーンプラスチック原料となる2-ピロン-4,6-ジカルボン酸(PDC)と言う単一の化合物の大量発酵生産技術を確立した。さらにPDCを化学処理して、高性能エポキシ接着剤の製造や、伸縮性を有するPDCポリウレタンの製造に成功した。リグニンからの機能性

材料の開発においては、リグニンに両親媒性という機能性を付与することに成功した。両親媒性とは水にも油にも溶解する性質のことで、開発した両親媒性リグニンは「コンクリート用混和剤」や「酵素安定化剤」として高付加価値利用できることを見いだした。また、熱溶解性を付与したリグニンから「活性炭素繊維」の製造が可能となった。

(4) 樹皮タンニンの簡便なアミン類処理により、水不溶性樹皮タンニン-アミン類樹脂を開発した。樹皮タンニンとアミン類の反応には酸素酸化が関与し、ピロガロール核を有するタンニンで反応性が高いことを明らかにした。樹皮タンニン-アミン類樹脂は天然物系塗料のカキシブと同等の塗料性能を有すること、非常に高い気中ホルムアルデヒド捕捉能を有することを明らかにした。

2 食品廃棄物・加工残渣を利用した高効率な生分解性資材及び高付加価値素材の開発

(1) 多水分系食品廃棄物を活用した低コスト・高効率な生分解性成形素材化技術及び成形加工技術
オカラの微生物処理によるペレット成形性の向上を目的とした研究を推進し、発酵熱利用技術に関する基礎検討と問題点抽出を経て、腐敗臭を抑制しつつ改質を行うための *Irpex lacteus* NBRC 5367 由来酵素によるオカラの改質処理の有効性を確認し、オカラの高次利用に関する基本的なプロセスの提案を行うことができた。

多水分系食品廃棄物の非食品用途として農業資材や農産物輸送容器等に再資源化する資源循環システムを構築するため、馬鈴薯デンプン滓を対象として、その成形加工性の向上のため、糸状菌の一種である麴菌を培養してタンパク質を蓄積させるとともに、菌体発酵熱による乾燥を行うこととした。麴菌 44 株の中から馬鈴薯デンプン滓を培地として生育のよい菌株を選択し、小ロット培養試験を行った。タンパク質の蓄積量が 12% を超えることを確認の後、スケールアップ培養を実施した結果、小ロット試験と同様にタンパク質が蓄積すると共に、デンプン滓の発酵熱による乾燥が観察された。また、デンプン滓を培地とした麴菌固体培養により、ペクチナーゼを生産することが可能であった。

多水分系食品廃棄物の非食品用途として農業資材や農産物輸送容器等に再資源化する資源循環システ

ムを構築するため、デンプン系残渣等を対象にした生分解性素材等への成形加工技術の開発を行った。射出成型機による発酵処理馬鈴薯デンプン滓からの生分解性育苗ポットの試作では、市販の生分解性樹脂との混合により発酵処理物が 7 割程度までは育苗ポットの連続成形が比較的安定していることを確認した。発泡成形ではコーンスターチとポリプロピレンに発酵処理物を混合したバラ緩衝材を試作した結果、発酵処理物の配合が 20% までは連続的な発泡成形が可能であった。真空成形では市販生分解性樹脂 (PBSA) またはポリエチレンとの混合を検討し、PBSA の場合では熔融粘度が低く、シート製造が困難であると共に容器成形時のドロウダウンが大きく、広い巾での製造は不可であると判断された。

ポリ乳酸樹脂 (PLA) とコーンスターチ、粉碎モミガラ混合比等を変え成型条件を明らかにした。またポリプロピレン (PP) とコーンスターチ (CS) とカンショデンプン滓を配合したもので板状の発泡資材を作製することが可能であり、加温・冷却プレス法によりイチゴ用緩衝トレイを作製することができた。なお、PLA 系の発泡資材は弾力がなく曲げに弱い硬質性状を示した。出来上がった緩衝材について、果実段ボール箱底面の緩衝材として評価し、PP ベースの緩衝材は十分な緩衝効果が得られたが、PLA 発泡資材では緩衝効果が不十分なことがわかった。カンショデンプン滓について 40℃ から 200℃ までの乾燥温度で乾燥試験を行い、乾燥特性を明らかにすると共に、カンショデンプン生産工場での蒸気廃熱量からデンプン滓発生量の約 6% を乾燥処理でき、デンプン生産能力 1,800t 規模では約 46t の乾燥品が生産できると想定された。処理コストは、従来の廃棄物処理コストを差し引き、規模の拡大や乾燥装置の見直しにより 30 円/kg 以下にできると判断された

(2) 水産加工残渣からのセラミド、コラーゲン等の高付加価値素材の効率的な抽出技術開発

1) セラミド化合物の高純度精製法の開発及び残渣からのプロバイオティック乳酸菌・生理活性化合物の生産

1) ホタテスフィンゴ脂質の精製：ホタテガイ各部位の脂質クラスを検討し全時期、全部位でセラミドアミノエチルホスホン酸 (CAEP) 含量が明らかとなった。いずれも高い効率のセラミド資源となる

ことが明らかとなった。2) ホタテスフィンゴ脂質含有重金属の解明：ホタテガイ残滓中のヒ素の化学形態に関して、中腸腺抽出物を複数回測定したところ、いずれも低濃度でもあり、また問題のある無機ヒ素ではなかった。3) ホタテスフィンゴ脂質画分の毒性評価：ホタテガイ残滓から得られたスフィンゴ脂質画分に関して、ラットを用いた動物試験により、毒性は認められなかった。4) ホタテスフィンゴ脂質高純度化法の開発：純層系カラムを用いた HPLC-蒸発光散乱検出器システムで、CAEP が完全に分離・定量され、セラミド純度が評価できた。5) アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質の精製：アメリカオオアカイカ軟体部の脂質クラスを調べ、全時期、全部位ともに CAEP が相当量含まれることが分かった。6) アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質含有重金属の解明：アメリカオオアカイカセラミド画分は、ほとんど重金属がないことが判明した。7) アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質高純度化法の開発：アメアカセラミドの HPLC-ELSD 法による高純度化試験を HPLC で行ったところ、ほぼ 100% で得られた。8) アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質安全性の解明：アメアカ抽出物の試験をラット飼育による安全性試験では、順調な体重増加がみられ死亡等の症状は認められず、安全であることが分かった。9) アメリカオオアカイカの製品素材化：アメリカオオアカイカ皮由来のスフィンゴ脂質画分のバルクオイル化、粉末化に成功した。10) セラミド抽出残さからの培養基質の調製：セラミド残滓をタンパク質分解酵素で加水分解させたところ、50℃で24時間、パパイイン等で反応させたものが最も成績が良かった。11) 残滓ペプトンを用いて調製した細菌用培地の発育支持能力の評価：残滓ペプトンから調製した乳酸菌用培地の発育支持能力評価の結果、*Lc.lactis* を試験菌に用いた場合には、市販の Bacto トリプトンを含む対照区と比較して遜色ない程度に増殖することが示された。*Lb.brevis* の培養試験を行った結果、残滓ペプトンを用いた培地と対照区では、対照区の MRS 培地よりも高い値を示した。12) ホタテスフィンゴ脂質の構造解析：ホタテガイ内臓の CAEP は、異なる 2 種類の CAEPn-1 及び CAEPn-2 から成ることを明らかにし、CAEPn-1 はパルミチン酸等を含み、移動度の低い CAEPn-2 は 2-ヒドロキシ酸を含有していた。長鎖塩基組成

は、CAEPn-1 が d16 : 1、d17 : 1 等を主成分としていた。13) ホタテガイの生殖巣について、比較的糖鎖の短い中性糖脂質の比較、検討を行い、CMS の構成成分と CDS 及び CTS の含有量に著しい差異が認められた。14) 貝柱より酸性糖としてウロン酸を含有する新規酸性糖脂質を見出した。マンノース 2 分子とグルコース等の 6 種 7 糖から成るセラミドヘプタサッカリドであることを明らかにし、その完全構造を決定した。15) バカガイ・頭足類等のスフィンゴ脂質の構造解析：バカガイのセレブロシドを精製し、ガラクトセレブロシドとグルコセレブロシドだった。16) アメリカオオアカイカ皮から、最終的に 50mg/g の Sph と 170mg/g の CAEP を精製した。両者とも脂肪酸組成は、パルミチン酸が主成分であった。一方、長鎖塩基組成は、両者とも d16 : 1、d18 : 1 を主成分としていた。17) アメリカオオアカイカ皮の乾燥重量 1kg 当たり 35mg のセレブロシドを精製しガラクトセレブロシドとグルコセレブロシドより成っていた。18) 高級中性糖脂質については、糖数が 2 ~ 7 糖である糖脂質の存在を明らかにし、構造を決定した。19) ホタテガイ加工残滓からのセラミド抽出技術の開発：水分調整したホタテガイを 3 ~ 20 倍の 99.5% エタノールで抽出した。CAEP は 10 倍量のエタノールで効率的に抽出された。20) アメリカオオアカイカ皮からのスフィンゴ脂質抽出技術の開発：アメリカオオアカイカの皮から粗脂質 147.2g を含む濃縮液を調製し CAEP 及びスフィンゴミエリン (Sph) からなるスフィンゴ脂質を計 11% 得た。粗脂質をウィンタリングし 20% を上回る純度の粗製セラミドを得た。21) 保管温度が 0℃ 以下では両気体環境下で CAEP は目立った変化を示さなかった。Sph は設定したどの条件でも 114 日間減少しなかった。

2) 水産加工残滓からのコラーゲンの効率的回収と高度利用技術の開発

1) 水産加工残滓からのコラーゲン抽出効率化：ハマチ中骨等の水産加工残滓を原料に、コラーゲンをゼラチンとして抽出し、抽出液を乾燥、粉末化してゼラチン粉末を得た。エタノールによる脱脂工程は省略でき、乾燥法は 105 ~ 110℃ の加熱乾燥が適当であることが明らかになった。本方法でのコラーゲンの抽出率は 90% であった。2) 水産加工残滓由来コラーゲン (ゼラチン) の糖修飾による性状の改

変：メイラード反応を用いて水産加工残渣由来コラーゲンに各種糖類を修飾したところ、ゲル強度に変化が見られ、グルコースやマルトースによる修飾ではゲル強度が上がるのが明らかになった。糖修飾によりコラーゲンの性状を改変できることが明らかになり、様々な物性のコラーゲンの調製が可能となった。3) 水産加工残渣由来コラーゲンの機能性の解明：ハマチ中骨から得たコラーゲンをプロテアーゼで分解することによりアンギオテンシン変換酵素 I に対する阻害活性を有するペプチドを得た。至適反応条件で得られたゼラチンペプチドについて、活性画分を精製し、シーケンスを行って新規ペプチドを同定した。4) 水産加工残渣由来コラーゲンの性状比較：水産加工残渣由来コラーゲンハマチ中骨よりラインテスト用に大量抽出したコラーゲンについて、マダイ皮由来コラーゲンなどと比較し、いずれも約9割がタンパク質で、一般成分については特に差は認められなかった。5) 水産加工残渣由来コラーゲンの練り製品への添加と添加効果の解明：ハマチ中骨抽出コラーゲンを添加した練り製品2種類を試作し、物性などを測定した結果、カマボコとしてのゲル物性を維持するためには、コラーゲンを5%まで添加可能であることが明らかになった。

3 家畜排せつ物を利用した新肥料製造技術の開発

堆肥脱臭法による高窒素濃度堆肥の製造については、古紙添加による窒素回収率向上、アンモニアモニターによる窒素増加量予測、pH 及び EC による窒素増加の把握手法を組合せたシステムを確立。生産された堆肥は窒素が速やかに放出され、肥切れが良いことが特徴。夏まき人参の有機栽培に利用すると、施肥量は牛糞堆肥の約1/5、肥料価格は約1/3で、商品化率も約10%向上。堆肥50kgで窒素1kgの代替となり、窒素1kg当たり450円の有機質肥料製造という目標を達成した。

吸引通気方式堆肥化による高窒素濃度堆肥の製造については、アンモニア回収の効率化、戻し堆肥手法の高度制御による温暖化ガス N_2O の揮散抑制などにより、堆肥中の窒素含量を乾物当たり2%から4%にまで高めることに成功した。さらにペレット化技術を組み合わせて、機械散布も可能な高濃度

窒素堆肥の一連の生産体系を開発。研究プロジェクト開始後4年目までに、飼料用米栽培試験などにより堆肥肥効率が50%程度に高まることを確認した。堆肥50kg施用で窒素1kgの代替という当初目標に対して、窒素0.7～0.9kgの代替にまで到達した。

パーライトを浄化微生物保持資材に用いた簡易浄化、粒状軽量発泡コンクリート資材による浄化水からのリン吸着回収の組み合わせで簡易な装置でのリン回収ができた。得られたリン吸着資材を育苗用培土に10%以上添加すると、リン酸無施肥でキャベツ苗を育苗してもリン酸施肥の場合と同程度以上の生育が得られた。MAP結晶化法による豚舎污水浄化処理水からのリン回収は量的に多くを見込めないケースが多いことから、浄化前の污水からの回収を目指すべきことを明らかにした。一方、調査した養豚農家の多くで污水中の PO_4P は半分以上が既に結晶化していたことから、pHを下げて污水中のリン含有結晶を溶解後にMAP法を適用するとリン回収が増加する可能性が示された。MAP法による豚ふん尿メタン発酵消化液からのリン回収においては、30% $MgCl_2$ の適正添加量は固液分離後の消化液で0.1%程度、未分離消化液で0.3～0.5%程度と推定された。

トマト根腐萎凋病菌に拮抗作用を有するバチルス属菌を堆肥中に高密度化する技術については、酪農牛ふんに廃白土を15%程度混合し、密閉縦型発酵装置で堆肥化すると有効細菌を堆肥1g当たり1億個以上に高密度化できた。この堆肥の保管方法及び作物への施用試験を行い、実用化の基盤を確立した。

病害が著しく抑制されている土壌から単離した担子菌属糸状菌SD-62株は、病原菌チンゲン2株の生育を抑制することを確認した。チンゲン2株の濃度に対しSD-62株の濃度が15倍以上高くなったとき健全栽培が可能であった。牛ふんと油かすの混合割合を8:2にすると、SD-62を接種時のおよそ100倍にまで増殖できた。チンゲンサイの生育試験の結果、コンポストを施用しないときには発病度は速やかに100%に達するが、コンポストを施用したときには健全栽培を達成することができた。

病害が著しく抑制されている土壌から単離した担子菌属糸状菌SD-62株は、病原菌チンゲン2株の生育を抑制することを確認した。チンゲン2株の濃度に対しSD-62株の濃度が15倍以上高くなったと

き健全栽培が可能であった。牛ふんと油かすの混合割合を8:2にすると、SD-62を接種時のおよそ100倍にまで増殖できた。チンゲンサイの生育試験の結果、コンポストを施用しないときには発病度は速やかに100%に達するが、コンポストを施用したときには健全栽培を達成することができた。

乳牛排せつ物に加水後固液分離を行うことで、塩類集積が生じやすい施設栽培でも連用可能な、電気伝導度(EC) 2dS/m以下、カリウム含有率2%以下の堆肥生産ができた。また、花卉鉢物培土に使用される腐葉土やピートモス、パーライトなどの代替資材としても利用可能であった。

大腸菌の培養・検出にマイクロプレートを用い、プレート内の1つのウェルを試験管に見立てた最確値(MPN)法を採用し、陽性反応をプレートリーダーで検出することで時間や手間を大幅に軽減できた。また、大腸菌検出用試料は茶褐色の着色が強く検出を妨害するため、培地成分に蛍光酵素基質を用いたところ検出精度の改善ができた。

Ⅶ 今後の課題

1 木質バイオマスを利用したマテリアル製造コストの低コスト化・機能性向上技術の開発

紫外線吸収剤あるいは光安定化剤は、更に多くの紫外線吸収剤や光安定化剤の組み合わせを検討して、最適な配合を確立する必要がある。国内では、成長市場を支える本複合体に使用可能な木粉の安定的な供給体制の構築が未整備であり、早期の構築が急務である。木質複合プラスチックは、多数回に渡るリサイクルが可能という特徴を持つためより低環境負荷型複合材開発のために情報を提供する必要がある。更に木質配合割合80%のコンパウンドによる射出成形技術の確立を目指す必要がある。現行処方の方の材料で生分解性を向上させるためには、リグノセルロースを選択的に分解することのできる腐朽菌の探索などが必要である。実使用したプラスチックを再成形する場合の強度等の変化を予測するためには更なる検討を要する。

割れを生じずにトレイの変形量をさらに大きくする条件の検討を行い、高温下の曲げクリープをより大きくする有機液体や混合液体の検討を行う必要がある。トレイまでの歩留まりやトレイ製造エネルギーを把握し、二酸化炭素排出量などの値を具体的

に示していく必要がある。また、実用化を目指すためには、一層の製造コストの削減を図るため量産化装置の開発が必要である。

PDCの生産においては、アルデヒド型低分子リグニン化合物を高効率にPDCへ変換するために、アルデヒド基に阻害されない微生物の育種が必要である。さらに、リグニンの効率的低分子化技術の開発と共に、二量体、三量体などからのPDCへ変換するためのバイオリクターの開発が必要である。PDCからDGPDC誘導体への変換効率が現行約50%程度である為、今後反応系を改良し収率向上を図る必要がある。機能性材料の開発においては、両親媒性リグニンからのコンクリート用化学混和剤の高付加価値化のため、減水性以外の様々な機能の付与技術の開発が必要である。リグニン系活性炭素繊維の開発においては、実用ラインで生産できる製造システムへの展開が必要である。

アミン類処理により樹皮タンニンから屋内用塗料として利用可能な機能性樹脂の開発に成功したが、屋外で使用可能な耐候性は有していなかった。今後実用化するためには塗料性能、特に耐候性の向上が必要である。また、樹皮タンニンとアミン類との反応について酸素酸化が関与すること等を明らかにしたが、高分子化反応など未だ不明な点が残された。効率的な樹脂化や性能向上を行うため、より詳細な反応挙動の解明が必要である。

2 食品廃棄物・加工残渣を利用した高効率な生分解性資材及び高付加価値素材の開発

(1) 多水分系食品廃棄物を活用した低コスト・高効率な生分解性成形素材化技術及び成形加工技術
オカラの酵素処理などで得た成果を元に、実用的に資材化するためには、オカラ培地での酵素生産工程、原料オカラの酵素処理工程、生成物の固液分離・脱水工程と個々の生成物の素材化工程を連結した試験を行い、実用プロセス構築に向けた課題を抽出する必要がある。ポテトパルプは、麹菌の菌株を選択した上で適切な栄養源を追加することにより、極めて良好な麹菌の固体培地となることが明らかになった。また、小規模試験では、酵素剤として食品メーカー等で利用されているペクチナーゼがポテトパルプを用いた麹菌の培養により生産可能なことが明らかになった。今後は、馬鈴薯デンプン滓の有効利用

のため、ポテトパルプを培養基とした糸状菌の固体発酵により、工業用酵素等の物質生産に利用していくことが期待される。

今回のデンプン滓を用いた成形加工技術の開発は特定のデンプン滓を用いた場合の試験結果である。従って、デンプン滓の品質性状はロット、品種、季節や工場の相違によって変動する異なることが考えられ、実用化に向けてはこれらを考慮しながら、連続成形の安定化や最終製品の品質安定化に向けた検討が必要である。さらにデンプン滓での発酵処理については、澱粉工場等での廃熱を利用することがコスト試算においても前提となっているが、馬鈴薯澱粉工場でも唯一、乾燥デンプン滓を製造している工場においても乾燥に使用しているのは燃料であり、廃熱での乾燥などのシステムはなく、現地での発酵処理プラントについては導入が困難な状況である。そこで甘藷デンプン滓や焼酎工場などにおける廃熱利用での発酵、乾燥処理などへの実用化について、今までの本課題の成果を活用した形での競争的資金等への応募によって、継続する予定である。カンショデンプン滓については、原料の配合条件等により発泡成形工程で装置の不具合や不良品の発生が見られたため、実用化に向けては滓自体の品質変動の把握が必要である。また緩衝能力を上げた発泡資材で包装資材としての評価も必要である。さらにカンショデンプン滓の乾燥効率の向上や、乾燥コストの一層の低減のためには、ロータリーキルン型乾燥機などによる低コスト乾燥技術を確立する必要がある。

(2) 水産加工残渣からのセラミド、コラーゲン等の高付加価値素材の効率的な抽出技術開発

1) セラミド化合物の高純度精製法の開発及び残渣からのプロバイオテック乳酸菌・生理活性化合物の生産

1) ホタテガイ廃棄物由来のスフィンゴ脂質：ホタテガイスフィンゴ脂質中の重金属等きょう雑物の解明は、それぞれの化学形態解明を残している。ホタテガイスフィンゴ脂質の機能解明が、残されている。製品素材化はまだなされていない。2) アメリカオオアカイカ廃棄物由来のスフィンゴ脂質：アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質中の重金属等きょう雑物の解明は、それぞれの化学形態解明を残している。動物試験による、アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質の機能解明が残されている。製品素材化に

成功したが、実用化に至っていない。3) アルカラーゼとパパインを等量混合した混合区を設定したが、それらの酵素を単独で用いた試験区では大きな差はみられなかった。しかし、複数の酵素を使用することから、それらが相乗的に作用する可能性も考えられることから、より安価に効率良く分解する条件検討は必要である。また、本技術はセラミド等脂溶性化合物を抽出した残滓を原料とすることで成り立っている。そのため、脱脂された加工残滓が一定量供給されなければならない。4) ホタテガイスフィンゴ脂質中のセラミドアミノエチルホスホン酸及び糖脂質の化学構造の解明：年次計画通りに遂行し、研究目標を達成したが、医薬品や研究用試薬としての有用性を評価する必要がある。5) バカガイ及び頭足類等のスフィンゴ脂質中のセラミドアミノエチルホスホン酸及び糖脂質の化学構造の解明：年次計画通りに遂行し、研究目標を達成したが、医薬品や研究用試薬としての有用性を評価する必要がある。6) ホタテガイ加工残渣からのセラミド抽出技術の開発：ホタテガイ加工残渣からの粗製セラミド大量調製が可能となったが、今後の課題として、より効率的な調製条件の検討及び、大量に発生するアセトン及びエタノールの再利用方法の確立、処理時の防爆環境があげられる。7) アメリカオオアカイカ皮からのセラミド抽出技術の開発：アメリカオオアカイカ皮からの粗製セラミド調製についてもホタテガイ加工残渣の場合と同様である。

2) 水産加工残渣からのコラーゲンの効率的回収と高度利用技術の開発

1) 水産加工残渣からのコラーゲン抽出効率化：熱水抽出液にわずかでも酸が残っていると、その後の濃縮時に酸も濃縮されて物性に影響を及ぼすことから、脱灰分後の水洗を十分に行い、濃縮中の pH 変化にも注意が必要である。2) 水産加工残渣由来コラーゲン（ゼラチン）の糖修飾による性状の改変：機能性を有する海藻廃棄物由来のオリゴ糖でもコラーゲンの物性の改変が可能であったが、更なる検討を加え、より高機能性な改変コラーゲンを製造する技術を開発する。3) 水産加工残渣由来コラーゲンの機能性の解明：ハマチから得た ACE 阻害活性を有するコラーゲンペプチドをカマボコなどに添加する場合の効果的な添加条件を検討する必要がある。4) 中骨からの抽出条件等について更に検討が

必要である。特にタイからの抽出では行っていない酸による脱灰とその後中性になるまで水洗する操作について再検討する必要がある。

3 家畜排せつ物を利用した新肥料製造技術の開発

堆肥に対する多様な要望に応えるべく、窒素肥効の高い堆肥、作物の健全な栽培に資する堆肥、土壌改良に適した堆肥など、利用側のそれぞれの要望に特化した堆肥の製造及び利用技術を検討した。この結果、製造法の基盤は概ね確立された。しかし、プロジェクト期間が1年間短縮されたこともあり、実際の圃場での作物栽培での効果の安定性確認とそれに基づく利用指針の確立については十分な対応ができなかった。この面の取り組み強化が求められる。堆肥の有効利用促進は、日本全体の資源循環において重要な要素であることが認識されているものの、現実的にはまだ不十分なままである。この状況の改善に寄与することが期待される。

Ⅷ 研究発表

1 木質バイオマスを利用したマテリアル製造コストの低コスト化・機能性向上技術の開発

- 1) T.Michinobu・M.Bio・Y.Yamada・Y.Katayama・K.Noguchi・E.Masai・M.Nakamura・S.Ohara・K.Shigehara (2007). Molecular Properties of 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid (PDC) as a Stable Metabolic Intermediate of Lignin Isolated by Fractional Precipitation with Na⁺ Ion. Bull. Chem. Soc. Jpn. 80 (12) : 2436-2442.
- 2) 古田裕三・中嶋聖充・中谷丈史・神代圭輔・石丸優 (2008). 平衡状態にある木材の動的粘弾性特性. 材料. 57 (4) : 338-343.
- 3) 古田裕三・中嶋聖充・中谷丈史・神代圭輔・石丸優 (2008). 飽水木材の熱軟化特性に及ぼすリグニンの影響. 材料. 57 (4) : 344-349.
- 4) Keisuke Kojiro・Yuzo Furuta・Yutaka Ishimaru (2008). Influence of histories on dynamic viscoelastic properties and dimensions of water-swollen wood. Journal of Wood Science. 54 (2) : 95-99.
- 5) Keisuke Kojiro・Yuzo Furuta・Yutaka Ishimaru (2008). Influence of heating history on dynamic viscoelastic properties and dimensions of dry wood. Journal of Wood Science. 54 (3) : 196-201.
- 6) Keisuke Kojiro・Yuzo Furuta・Yutaka Ishimaru (2008). Influence of heating and drying history on micropores in dry wood. Journal of Wood Science. 54 (3) : 202-207.
- 7) Keisuke Kojiro・Yuzo Furuta・Makoto Ohkoshi・Yutaka Ishimaru・Misao Yokoyama・Junji Sugiyama・Shuichi Kawai・Takumi Mitsutani・Hiromasa Ozaki・Minoru Sakamoto・Mineo Imamura (2008). Changes in micropores in dry wood with lapsed time in the environment. Journal of Wood Science. 54 (6) : 515-519.
- 8) 神代圭輔・古田裕三・石丸優 (2008). 乾燥木材の動的粘弾性に及ぼす 100℃ から 200℃ における加熱の影響. 材料. 57 (4) : 350-355.
- 9) Takeshi Nakatani・Yutaka Ishimaru・Ikuho Iida・Yuzo Furuta (2008). Micro-pore structure of wood - Change in micro-pore distribution according to delignification-. Journal of Wood Science. 54 (3) : 252-255.
- 10) Kenji Umemura・Shuichi Kawai (2008). Preparation and characterization of maillard reacted chitosan films with hemicellulose model compounds. J. Appl. Polym. Sci. 108 (4) : 2481-2487.
- 11) T.Michinobu・M.Hishida・M.Sato・Y.Katayama・E.Masai・M.Nakamura・Y. Otsuka・S. Ohara・K.Shigehara (2008). Polyesters of 2-Pyrone-4,6-Dicarboxylic Acid (PDC) Obtained from a Metabolic Intermediate of Lignin. Polymer Journal. 40 (1) : 68-75.
- 12) K.Shigehara・S.Ohara et al. (2009). Polyesters of 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid as Bio-based Plastics Exhibiting Strong Adhering Properties. Polym.J.41 : 297-302.
- 13) 重原淳孝・大原誠資 他 (2008). リグニン生分解中間物”PDC (2-ピロン-4,6-ジカルボン酸) “のポリエステルをベースとする導電性コンポジット. 高分子論文集.
- 14) 重原淳孝・大原誠資 他 (2008). 2-Pyrone-4,6-

- dicarboxylic acid diglycidyl ester の合成と、それを用いた金属の接着. 繊維学会 H20 年次大会. 2Pa099.
- 15) 重原淳孝・大原誠資 他 (2008). リグニン由来化合物 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid を用いたエポキシ接着剤の合成と金属への接着性評価. 日化第 2 回関東支部. 2P-031.
- 16) 重原淳孝・大原誠資 他 (2008). リグニン誘導体を用いたバイオマス由来エポキシ接着剤の合成と金属への接着性評価. 第 57 回高分子討論会. 2X10.
- 17) 重原淳孝・大原誠資 他 (2008). 金属強力接着剤—木質リグニンバイオマス化合物 PDC のエポキシ樹脂. 第 17 回ポリマー材料フォーラム. 1PC51.
- 18) 久保智史 (2008). 木材成分リグニンの利用. 林業いばらき.
- 19) 久保智史・山田竜彦・本間春海・浦木康光 (2009). 木質系バイオマスの加溶媒分解法による材料変換. 第 3 回バイオマス科学会議.
- 20) 久保智史 (2009). 森林総合研究所に於けるリグニンの利用研究. テクノロジー・ショーケース.
- 21) H. Honma・S. Kubo・T. Yamada・Y. Matsushita・Y. Uraki (2008). Preparation and characterization of amphiphilic lignin derivatives as surfactant. *J Wood Chem. Technol.* 28 (4) : 270-282.
- 22) H. Honma・Y. Uraki・M. Ubukata・S Kubo・T. Yamada (2008). Proceeding of International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology 2008 (ICPPB'08). Volume I : 654-658.
- 23) 本間春海・浦木康光・生方信・久保智史・山田竜彦 (2008). 繊維学会予稿集. 63 (1-2) : 128.
- 24) 本間春海・浦木康光・久保智史・山田竜彦 (2008). 2008 年度北海道高分子若手研究会要旨集. 44.
- 25) 本間春海・浦木康光・久保智史・山田竜彦・松下泰幸・福島和彦 (2008). 第 53 回リグニン討論会講演要旨集. 30-33.
- 26) 本間春海・浦木康光・久保智史・山田竜彦・松下泰幸・福島和彦 (2008). 日本木材学会北海道支部講演集. 第 40 号 : 3-6.
- 27) Koh Hashida・Seiji Ohara・Rei Makino (2009). Amination of pyrogallol nucleus of condensed tannins and related polyphenols by ammonia water treatment. *Holzforschung.* 63 : 319-326.
- 28) 木口実・片岡厚・川元スミレ・松永浩史・桃原郁夫・川上大輔・原田寿郎・大友祐晋 (2009). 木粉・プラスチック複合材 (混練型 WPC) の耐久性 (2) 土中埋没試験 12 ヶ月後による耐腐朽性評価. 第 59 回木材学会大会発表要旨集. 79.
- 29) 木口実・片岡厚・松永浩史・桃原郁夫・川元スミレ・大友祐晋 (2010). 木粉・プラスチック複合材 (混練型 WPC) の耐久性 (1) 耐水性に及ぼす木粉含有率の影響. *木材保存.* 36 (2) : 52-58.
- 30) 木口実 (2009). 16.3.2 化学加工 c. 耐候処理. 森林大百科事典. (独) 森林総合研究所編集. 朝倉書店. 472-473.
- 31) 木口実 (2009). 木質バイオマスのマテリアル利用技術—木材・プラスチック複合材の高性能化—. 森林と林業. (社) 日本林業協会. 14-15.
- 32) 木口実・エア・ウォーター (株)・近畿大学・東京農工大学・(株) 倭和テクノス・千葉工業大学・千葉県産業支援技術研究所 (2009). 石油系プラスチックや熱帯産木材の代替を目指した木材複合プラスチック. 農林水産省委託プロジェクト研究「地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発」中間成果発表会講演要旨. IV-4.
- 33) 海老原昇・龍頭克典・篠田清・甲斐信悟・柴田充弘・寺本直純・中小路尚匡・木口実 (2009). 木質高充填プラスチックの性能向上技術. 高分子学会第 18 回ポリマー材料フォーラム予稿. 233.
- 34) Masamitsu Nakajima・Yuzo Furuta・Yutaka Ishimaru・Makoto Ohkoshi (2009). Cooling set and its recovery in water-saturated bamboo under large bending deformation. *Journal of Wood Science.* 55 : 100-106.
- 35) Masamitsu Nakajima・Yuzo Furuta・Yutaka Ishimaru・Makoto Ohkoshi (2009). The effect of lignin on the bending properties and the fixation by cooling of wood. *Journal of Wood Science.* 55 : 258-263.
- 36) Masakiyo HISHIDA・Kazuhiro SHIKINAKA・Yoshihiro KATAYAMA・Shinya KAJITA・Eiji MASAI・Masaya NAKAMURA・Yuichiro OTSUKA・Seiji OHARA・Kiyotaka SHIGEHARA (2009). Polyesters of 2-Pyrone-4,6-

- Dicarboxylic Acid (PDC) as Bio-based Plastics Exhibiting Strong Adhering Properties. *Polymer Journal*. 41 (4) : 297-302.
- 37) 敷中一洋・菱田政清・片山義博・政井英司・大原誠資・中村雅哉・大塚祐一郎・重原淳孝 (2009). リグニン生分解中間物“PDC (2-ピロン-4,6-ジカルボン酸)”のポリエステルをベースとする導電性コンポジット. *高分子論文集*. 66 (4) : 141-146.
- 38) Masahiro Nakajima・Yukari Nishino・Masatsugu Tamura・Kohei Mase・Eiji Masai・Yuichiro Otsuka・Masaya Nakamura・Kanna Sato・Masao Fukuda・Kiyotaka Shigehara・Seiji Ohara・Yoshihiro Katayama (2009). Microbial conversion of glucose to a novel chemical building block, 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid. *Metabolic Engineering*. 11 (4-5) : 213-220.
- 39) 政井英司・笠井大輔・福田雅夫・大塚祐一郎・菱山正二郎・中村雅哉・大原誠資・敷中一洋・重原淳孝・梶田真也・片山義博 (2009). バクテリアのリグニン代謝系解明に基づくリグニン利用技術の開発. *木材工業技術短信*. 27 (1) : 1-12.
- 40) Tsuyoshi Michinobu・Masami Bito・Miki Tanimura・Yoshihiro Katayama・Eiji Masai・Masaya Nakamura・Yuichiro Otsuka・Seiji Ohara・Kiyotaka Shigehara (2009). Mechanical Properties of Poly (L-Lactide) Films Controlled by Blending with Polyesters of Lignin-Derived Stable Metabolic Intermediate, 2-Pyrone-4,6-Dicarboxylic Acid (PDC). *Polymer Journal*. 41 (10) : 843-848.
- 41) Yuki Hasegawa・Kazuhiro Shikinaka・Yoshihiro Katayama・Shinya Kajita・Eiji Masai・Masaya Nakamura・Yuichiro Otsuka・Seiji Ohara・Kiyotaka Shigehara (2009). Tenacious Epoxy Adhesives Prepared from Lignin-derived Stable Metabolic Intermediate. *Journal of the Society of Fiber Science and Technology*. 65 (12) : 359-362.
- 42) Yamada T・Kubo S・Setoyama K (2009). Functional lignin materials from solvolysis system of biomass using PEG. 19th Academic Symposium of MRS-J.3.
- 43) 久保智史・木口実・山田竜彦・堀沢栄・辻知宏・本間春海・浦木康光・Kadla J. (2009). リグニン/PEO ポリマーブレンドの熱流動特性. 第54回リグニン討論会講演集. 164-165.
- 44) Kubo S・Yamada T・Homma H・Uraki Y (2009). Crystallinity of polyethylene glycol chains anchored on lignin molecules. 15th International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry : 170.
- 45) Homma, H.・Kubo, S.・Yamada, T.・Koda, K.・Fukushima, K.・Matsushita, Y.・Uraki, Y. (2009). Conversion of Acetic Acid Lignin to a Nonionic Polymeric Surfactant. 15th International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry. 163.
- 46) Homma H.・Kubo S.・Yamada T.・Koda K.・Matsushita Y.・Uraki Y. (2010). Conversion of Technical Lignins to Amphiphilic Derivatives with High Surface Activity. *J Wood Chem. Tech.*30 (2) : 164-174.
- 47) 本間春海・浦木康光・幸田圭一・久保智史・山田竜彦・松下泰幸・福島和彦 (2009). 両親媒性リグニンの調製及びセメント分散剤としての評価. 第54回リグニン討論会講演集 : 162-163.
- 48) 本間春海・浦木康光・幸田圭一・久保智史・山田竜彦・松下泰幸・福島和彦 (2009). 高界面活性リグニン誘導体の調製とその分散性能の評価. *日本木材学会北海道支部講演集*. 第41号 : 17-18.
- 49) 林地残材使い食品トレー開発. *化学工業日報*. 2009.12.15.
- 50) リグニンの高分子材料としての利用研究について. *化学工業日報*. 2009.12.28.
- 51) 木質バイオマスのマテリアル変換・利用技術の開発と課題. *グリーンバイオ・セミナー*. バイオインダストリー協会. 2009.3.5.
- 52) 木口実・片岡厚・川元スミレ・大友祐晋 (2010). 混練型 WPC のチョーキング発生とその評価方法. 第60回日本木材学会研究発表要旨集.
- 53) Kamimura, N.・Takamura, K.・Hara, H.・Kasai, D.・Natsume, R.・Senda, T.・Katayama, Y.・Fukuda, M.・Masai, E. (2010). Regulatory system of the protocatechuate 4,5-cleavage pathway genes essential for lignin downstream

- catabolism. *J. Bacteriol.* 192 (13) : 3394-3405.
- 54) N.Kamimura · T.Aoyama · R.Yoshida · K.Takahashi · D.Kasai · T.Abe · K.Mase · Y.Katayama · M.Fukuda · E.Masai (2010). Characterization of the Protocatechuate 4,5-Cleavage Pathway Operon in *Comamonas* sp.strain E6 and Discovery of a Novel Pathway Gene. *Applied and Environmental Microbiology*. 76 (24) : 8093-8101.
- 55) Tsuyoshi Michinobu · Masami Bito · Yoshihiko Katayama · Eiji Masai · Masaya Nakamura · Yuichiro Otsuka · Seiji Ohara · Kiyotaka Shigehara (2010). Synthesis and Characterization of Hybrid Biopolymers of L-Lactic Acid and 2-Pyrone-4,6- dicarboxylic Acid. *J. Macromol. Sci. Part A*. 47 (6) : 564-570.
- 56) Tsuyoshi Michinobu · Kenta Hiraki · Nozomu Fujii · Kazuhiro Shikinaka · Yoshihiro Katayama · Eiji Masai · Masaya Nakamura · Yuichiro Otsuka · Seiji Ohara · Kiyotaka Shigehara (2010). Organogels of Lignin-Derived Stable Metabolic Intermediate, 2-Pyrone-4,6-Dicarboxylic Acid (PDC) , Bearing Cholesteryl Groups. *Chem. Lett.* 39 : 400-401.
- 57) 木口実 · 片岡厚 · 松永浩史 · 桃原郁夫 · 川元スミレ · 小林正彦 · 大友祐晋 (2010). 木粉・プラスチック複合材 (混練型 WPC) の耐久性 (2) 土中埋設試験による耐朽性評価. *木材保存*. 36 (4) : 150-157.
- 58) 木口実 (2010). 木材・プラスチック複合材 (混練型 WPC) の耐久性と耐候性. *塗装工学*. 45 (6) : 223-230.
- 59) テウク · ベウナ · バルダント · 及川千皓 · 野尻昌信 · 幸田圭一 · ヤニ · スディヤニ · 山田竜彦 · 浦木康光 (2010). 両親媒性リグニン誘導体を用いたオイルパーム空果房及びスギパルプの酵素糖化の改善. *木材学会誌*. 56 (6) : 420-426.
- 60) 水谷百合香 · 渡辺麻有子 · 大友祐晋 · 木口実 · 服部順昭 (2011). 木材・プラスチック複合材の環境影響評価. 第 6 回日本 LCA 学会研究発表会. 日本 LCA 学会.
- 61) 小林正彦 · 木口実 · 片岡厚 · 川元スミレ · 松永正弘 · 松永浩史 (2011). 混練型 WPC の物性に及ぼす木材の加溶媒分解生成物の添加効果. 第 61 回日本木材学会大会研究発表要旨集.
- 62) 木口実 (2010). 木材・プラスチック複合材 (混練型 WPC) の耐久性と耐候性. 日本木材学会第 40 回木材の化学加工研究会シンポジウム : 27-33.
- 63) 木口実 · 小林正彦 · 川元スミレ · 片岡厚 · 甲斐信悟 · 海老原昇 (2010). 木質を高配合させた複合プラスチックでいろいろな成型品をつくる. 農林水産省委託プロジェクト研究「地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発」研究成果発表会—地域のバイオマスを使い尽くす—講演要旨. (独) 農業・食品技術総合研究機構バイオマス研究センター. 9-10.
- 64) 木口実 (2010). 木材・プラスチック複合材 (混練型 WPC) の耐久性と耐候性. 第 40 回木材の化学加工研究会シンポジウム講演集. 日本木材学会木材の化学加工研究会. 27-33.
- 65) 木口実 · 小林正彦 · 川元スミレ · 片岡厚 (2010). 木質バイオマスからの新規成型材料の開発 2. 木材・プラスチック複合材 (混練型 WPC) の高性能化. 平成 22 年度独立行政法人森林総合研究所公開講演会+オープンラボ イノベーションでリードする木材需要の創出 —国産材・木質バイオマス利用拡大戦略のための研究開発— 要旨集. (独) 森林総合研究所 : 67-71.
- 66) Kazuhiro Shikinaka · Yuki Hasegawa · Eiji Masai · Yuichiro Otsuka · Masaya Nakamura · Seiji Otuska · Yoshihiro Katayama · Kiyotaka Shigehara (2010). Biomass-based materials coomposed of Lignin Metabolic Intermediate "2-Pyrone-4,6-Dicarboxylic Acid (PDC)" , lignin-biodegradation intermediate. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies.
- 67) 金田恵介 · 敷中一洋 · 政井英司 · 大塚祐一郎 · 中村雅哉 · 大原誠資 · 片山義博 · 重原淳孝 (2010). 2H-pyran-2-one-4,6-dicarboxylic acid (PDC) —アミン複合体の構造解析. 第 40 回複素環化学討論会.
- 68) 長谷川雄紀 · 敷中一洋 · 政井英司 · 大塚祐一郎 · 中村雅哉 · 大原誠資 · 片山義博 · 重原淳孝 (2010). リグニン由来化合物 PDC を用いたエポキシ接着剤 - 硬化条件の検討 -. 第 59 回高分子討論会.

- 69) 橋本佳樹・藤井望・敷中一洋・政井英司・大塚祐一郎・中村雅哉・大原誠資・片山義博・重原淳孝 (2010). リグニン生分解中間物「PDC」由来エンジニアリングプラスチック. 第 59 回高分子討論会.
- 70) 橋本佳樹・藤井望・敷中一洋・政井英司・大塚祐一郎・中村雅哉・大原誠資・片山義博・重原淳孝 (2010). リグニン生分解中間物「PDC」由来耐熱性ポリエステル. 平成 22 年度繊維学会年次大会.
- 71) 後藤隆之・上村直史・笠井大輔・大塚祐一郎・中村雅哉・小口晃央・安海明百・福井重広・山田佐知子・堀川博司・原田武史・谷河聡・藤田信之・片山義博・福田雅夫・政井英司 (2010). *Sphingobium sp.* SYK-6 株におけるアルデヒドデヒドロゲナーゼ遺伝子の網羅的機能解析. 日本農芸化学会大会講演要旨集. 210.
- 72) 山田竜彦・久保智史・本間春海・浦木康光 (2010). カーボンファイバー原料調製のためのスギ木材の酸加溶媒分解と原料特性. 第 60 回日本木材学会大会講演.
- 73) 山田竜彦・久保智史・浦木康光 (2010). リグニン系カーボンファイバー原料としての加溶媒分解針葉樹リグニンの原料特性. 第 77 回紙パルプ研究発表会講演要旨集. 138-139.
- 74) 山田竜彦 (2010). リグニンからの機能性材料の開発. 第 40 回木材の化学加工研究会シンポジウム講演集. 21-26.
- 75) 山田竜彦 (2010). リグニンのマテリアル利用による木質バイオマス総合利用の推進. 森林総合研究所公開講演会要旨集. 29-34.
- 76) Chihiro Oikawa・Keiichi Koda・Yasumitsu Uraki・Masanobu Nojiri・Tatsuhiko Yamada・Kiyohiko Igarashi (2010). Improvement of cellulase activity with amphiphilic lignin derivative. Proceedings of the 4th International Symposium on Emerging Technologies of Pulp and Papermaking. 2 : 1306-1309.
- 77) H. Homma・K. Koda・Y. Uraki (2010). Conversion of birch lignin to surfactants with high dispersity. 4th International Tree Sap Summit.
- 78) 及川千皓・幸田圭一・浦木康光・山田竜彦・野尻正信・五十嵐圭日子 (2010). セルラーゼ活性増強剤となるリグニン誘導体の開発. セルローズ学会第 17 回年次大会講演要旨集. 114. 60.
- 79) 及川千皓・幸田圭一・浦木康光・山田竜彦・野尻正信・五十嵐圭日子 (2010). セルラーゼ活性増強剤となるリグニン誘導体の開発. 2010 年度北海道高分子若手研究会. 6.
- 80) 本間春海・及川千皓・幸田圭一・平井卓郎・浦木康光・山田竜彦 (2010). 両親媒性リグニン誘導体の利活用. 第 55 回リグニン討論会講演要旨集. 122-125.
- 81) 及川千皓・イナ ウィナルニ・幸田圭一・浦木康光・山田竜彦・野尻正信・五十嵐圭日子 (2011). セルラーゼ活性増強剤となるリグニン誘導体の開発. 第 45 回高分子学会北海道支部研究発表会. 38.
- 82) 本間春海・浦木康光・幸田圭一 (2010). 各種単離リグニンから調製した両親媒性誘導体の性状. 第 44 回高分子学会北海道支部研究発表会講演要旨集.
- 83) 木口実 (2010). 第 4 節 エクステリア木材の耐久処理/塗装処理. モノづくりのための 実用材料の表面機能化設計テクノロジー. 産業技術サービスセンター. 410-417.
- 84) 木口実 (2010). 未利用木質バイオマスを利用した木材・プラスチック複合材料 (混練型 WPC) の開発. 季刊森林総研. 第 10 号. 9-11.
- 85) 木口実 (2010). プラスチック等の代替で需要拡大へ. 日刊木材新聞. 2010.11.25.
- 86) 山田竜彦 (2010). ポリマー原料用リグニンの製造. 未利用バイオマスの活用技術と事業性評価. サイエンス&テクノロジー社. 124-132.
- 87) 山田竜彦 (2010). 化学工業日報.
- 88) 秦野恭典・木口実・高野勉・庄内豊 (2010). 環境負荷の少ない木製トレイ製造の技術開発. 日本木材学会大会研究発表要旨集. 60 : PI016
- 89) 山田竜彦 (2011). リグニンを原料に高付加価値製品を開発—コンクリート混和剤. 炭素繊維などリグニン産業を創出. 環境エネルギー産業情報. 産業タイムス社.
- 90) 山田竜彦・久保智史・中嶋 (浅野) 勇・浦木康光 (2011). 木質バイオエタノール製造副産リグニンからのコンクリート用化学混和剤の調製. 第 61 回日本木材学会大会講演要旨.

- 91) Masai, E., Kamimura, N., Kasai, D., Oguchi, A., Ankai, A., Fukui, S., Takahashi, M., Yashiro, I., Sasaki, H., Harada, T., Nakamura, S., Katano, Y., Narita-Yamada, S., Nakazawa, H., Hara, H., Katayama, Y., Fukuda, M., Yamazaki, S., Fujita, N. (2012). Complete genome sequence of *Sphingobium* sp. strain SYK-6, a degrader of lignin-derived biaryls and monoaryls. *J. Bacteriol.* 194 (2) : 534-535.
- 92) Tanamura, K., Abe, T., Kamimura, N., Kasai, D., Hishiyama, S., Otsuka, Y., Nakamura, M., Kajita, S., Katayama, Y., Fukuda, M., Masai, E. (2011). Characterization of the third glutathione S-transferase gene involved in enantioselective cleavage of the β -aryl ether by *Sphingobium* sp. strain SYK-6. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 75 (12) : 2404-2407.
- 93) 長谷川雄紀・敷中一洋・梶田真也・政井英司・片山義博・大塚祐一郎・中村雅哉・大原誠資・重原淳孝 (2012). 木質バイオマス代謝中間体 PDC を含むエポキシ接着剤の接着強度評価. *日本接着学会誌*. 48 (1) : 17-21.
- 94) 長谷川雄紀・敷中一洋・梶田真也・政井英司・片山義博・大塚祐一郎・中村雅哉・大原誠資・重原淳孝 (2012). リグニン由来エポキシ樹脂の硬化挙動. *繊維学会誌*. 68 (4) : 73-78.
- 95) Keisuke Kaneda・Kazuhiro Shikinaka・Nozomu Fujii・Keiichi Noguchi・Eiji Masai・Yoshihiro Katayama・Masaya Nakamura・Yuichiro Otsuka・Seiji Ohara・Kiyotaka Shigehara (2011). Self-Organized Structure Generated by Molecular Symmetry/Asymmetry Regulation. *Chem. Lett.* 40 (11) : 1290-1291.
- 96) Tsuyoshi Michinobu・Kenta Hiraki・Nozomu Fujii・Kazuhiro Shikinaka・Yoshihiro Katayama・Eiji Masai・Masaya Nakamura・Yuichiro Otsuka・Seiji Ohara・Kiyotaka Shigehara (2011). Liquid Crystallinity and Organogelation Behavior of Lignin-Derived Metabolic Intermediate Bearing Cholesterol Groups. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 84 : 667-674.
- 97) 藤井恭平・長谷川雄紀・敷中一洋・政井英司・大塚祐一郎・中村雅哉・大原誠資・梶田真也・片山義博・重原淳孝 (2011). アリールエステルを導入した PDC エポキシ接着剤の合成. 平成 23 年度繊維学会年次大会.
- 98) 山田竜彦 (2011). リグニンの高付加価値マテリアル利用の研究開発状況. 産業技術連携推進会議ナノテクノロジー・材料部会. 紙・パルプ分科会.
- 99) Yasumitsu Uraki・Harumi Homma・Chihiro Oikawa・Tomohiro Aso・Keiichi Koda (2011). Utilization of amphiphilic lignin derivatives. *Proceedings of the 16th International Symposium on Wood, Fiber, and Pulping Conference. Vol.1.* 165-169.
- 100) 麻生知裕・久保智史・山田竜彦・幸田圭一・浦木康光 (2011). 両親媒性リグニン誘導体のセメント分散剤としての利用. 第 60 回高分子学会年次大会講演要旨集. 1E09.
- 101) 浦木康光・及川千皓・麻生知裕・幸田圭一 (2011). 両親媒性リグニン誘導体の調製とその利用. 第 70 回紙パルプ研究発表会講演要旨集. 110-114.
- 102) 麻生知裕・幸田圭一・浦木康光・久保智史・山田竜彦・中嶋 勇 (2011). セメント分散剤としての両親媒性リグニン誘導体. 2011 年度北海道高分子若手研究会. P20.
- 103) 麻生知裕・幸田圭一・浦木康光・久保智史・山田竜彦・中嶋 勇 (2011). 工業リグニンをを用いた新規セメント分散剤の開発. 第 56 回リグニン討論会講演集. 140-141.
- 104) 麻生知裕・幸田圭一・山田竜彦・久保智史・中嶋 勇・浦木康光 (2011). 両親媒性リグニンをを用いた AE 型セメント分散剤の開発. *日本木材学会北海道支部講演集第 43 号*. P-1.
- 105) 及川千皓・イナ ウィナルニ・幸田圭一・浦木康光・山田竜彦・野尻正信・五十嵐圭日子 (2011). セルラーゼ活性増強剤となるリグニン誘導体の開発. 第 45 回高分子学会北海道支部研究発表会. P38.
- 106) 浦木康光・及川千皓・麻生知裕・幸田圭一 (2011). 両親媒性リグニン誘導体の調製とその利用. 第 70 回紙パルプ研究発表会講演要旨集. 110-114.
- 107) 及川千皓・イナ ウィナルニ・幸田圭一・浦木康光・山田竜彦・野尻正信・五十嵐圭日子

(2011). 両親媒性リグニン誘導体とセルラーゼ間の相互作用の解明. セルロース学会第18回年次大会講演要旨集. 144-145.

108) 及川千皓・イナ ウィナルニ・幸田圭一・山田竜彦・浦木康光 (2011). 両親媒性リグニン誘導体とセルラーゼ間の相互作用の解明. 日本木材学会北海道支部講演集. 43: O-1.

109) 山田竜彦・久保智史・浅野勇・浦木康光 (2011). バイオエタノール製造副産リグニンを用いたコンクリート用化学混和剤の製造. 第56回リグニン討論会講演集. 66-69.

110) 山田竜彦 (2011). リグニンのマテリアル利用. 紙パルプ技術タイムズ. 54 (8): 105-109.

2 食品廃棄物・加工残渣を利用した高効率な生分解性資材及び高付加価値素材の開発

(1) 多水分系食品廃棄物を活用した低コスト・高効率な生分解性成形素材化技術及び成形加工技術

1) 岡留博司・五月女格・五十部誠一郎・奥座宏一・徳安健・鈴木聡・柏木豊 (2008). 2008年度農業施設学会講演要旨. 157-158.

2) 鈴木聡・福岡真理・楠本憲一・柏木豊 (2009). 生馬鈴薯デンプン滓上にて発育可能な麹菌株. 食品総合研究所研究報告. 72号.

3) Fei Lu・Yutaka Ishikawa・Takeo Shiina Takaaki Satake (2008). Analysis of shock and vibration in truck transport in Japan. Packaging Technology and Science. 21 (8): 479-489.

4) 岡留博司・五月女格・五十部誠一郎・奥座宏一・徳安健・鈴木聡・柏木豊 (2009). 発酵処理による多水分系食品廃棄物からの生分解性素材化技術の開発 - 射出成型機によるオカラ及びデンプン滓発酵処理物からの育苗ポットの試作 -. 農業環境工学関連学会 2009年合同大会. 85.

5) 岡留博司・五十部誠一郎 (2010). 多水分系食品廃棄物を活用した環境に優しい生分解性素材等の開発 - 農業機械分野におけるバイオマス研究最前線 -. 農業機械学会.

6) 五十部誠一郎 他 (2010). 多水分系食品廃棄物を活用した環境に優しい生分解性素材等の開発. バイオエキスポ 2010.

7) 鈴木聡 他 (2010). Production of polygalacturonase by recombinant *Aspergillus*

oryzae in solid-state fermentation using potato pulp. Food Science & Technology Research. 16 (5): 517-521.

8) 杉浦綾 (2009). サツマイモ加工残渣の乾燥効率の評価と工場廃熱利用時の乾燥能力. 九州農業研究. 72: 131.

9) 岡留博司・五月女格・Sharif Md. Hossen・石川豊・五十部誠一郎・杉浦綾・薬師堂謙一 (2009). サツマイモデンプン滓を用いた青果物輸送用緩衝トレイの試作. 日本食品工学会第10回年次大会. 講演要旨集. P93.

(2) 水産加工残渣からのセラミド、コラーゲン等の高付加価値素材の効率的な抽出技術開発

1) H. Saito・K. Osako (2007). Confirmation of a new food chain utilizing geothermal energy: Unusual fatty acids of a deep-sea bivalve, *Calypotogena phaseoliformis*. Limnology and Oceanography. 52: 1910-1918.

2) H. Saito (2007). Identification of novel n-4 series polyunsaturated fatty acids in a deep-sea clam, *Calypotogena phaseoliformis*. Journal of Chromatography A. 1163: 247-259.

3) H. Saito・Y. Marty (2007). Influence of environment on oyster lipids. 98th AOCS annual meeting. 19.

4) H. Saito (2007). Lack of DHA in the lipids of herbivorous gastropods. 98th AOCS annual meeting. 13.

5) H. Saito (2007). Non-essentiality of DHA for herbivorous gastropods: lack of DHA in the lipids of herbivorous gastropods. Euro Fed Lipid Congress. 206.

6) H. Saito・Y. Marty (2007). Influence of environment on the fatty acids in Pacific oyster (*Crassostrea gigas*), thriving both the Pacific and the Atlantic Oceans. 4th APACE. 75.

7) 横井一仁・井上多加志・羽多野励・浅野省吾・糸乗前・杉田陸海・伊藤将弘 (2007). ホヤ類におけるスフィンゴリエリンの構造解析. 第46回日本油化学会年会. 184.

8) 小島寿夫・清水香苗・東野綾子・伊藤将弘・糸乗前・杉田陸海 (2007). ブラインシュリンプ *Artemia* Sp. (節足動物甲殻類) におけるスフィ

- ンゴミエリンの存在. 第 46 回日本油化学会年会. 249.
- 9) 井上多加志・山田創・糸乗前・杉田陸海・伊藤將弘 (2007). ホヤ糖脂質プロジェクト: カタユウレイボヤ *Ciona intestinalis*. 第 80 回日本生化学会大会. 3P-0033.
- 10) 横井一仁・篠原亮太・糸乗前・杉田陸海・伊藤將弘 (2007). ホヤ糖脂質プロジェクト: アカボヤ *Halocynthia aurantium*. 第 80 回日本生化学会大会. 3P-0034.
- 11) 浅野省吾・松室有紀・糸乗前・杉田陸海・伊藤將弘 (2007). ホヤ糖脂質プロジェクト: マボヤ *Halocynthia roretzi*. 第 80 回日本生化学会大会. 3P-0035.
- 12) 齋藤洋昭 (2009). 化学合成細菌由来の脂質: シンカイヒバリガイ類の脂質. 第 12 回マリンバイオテクノロジー学会大会. 86.
- 13) 齋藤洋昭 (2009). 新規 n-4 族メチレン中断型不飽和脂肪酸の化学構造. 脂質栄養学会第 18 回大会. 176.
- 14) 齋藤洋昭・小坂善信 (2009). ホタテガイ残渣中の有用脂質成分. 脂質栄養学会第 18 回大会. 185.
- 15) Osako, K., Saito, K., Weng, W., Kuwahara, K., Tanaka, M. (2009). Lipid characteristic of coastal migratory *Sarda orientalis* tissue. *Fisheries Sci.* 75: 1055-1066.
- 16) 齋藤洋昭 (2008). 新規 n-4 族メチレン中断型高度不飽和脂肪酸類の化学構造: シンカイヒバリガイの不飽和脂肪酸. 日本化学会第 3 回関東支部大会. 123.
- 17) 齋藤洋昭 (2009). 化学合成細菌脂質から閉じられた食物連鎖系が証明された. 日本油化学会第 48 回年会. 156.
- 18) 齋藤洋昭・小坂善信 (2009). ホタテガイ脂質. 日本油化学会第 48 回年会. 292.
- 19) 齋藤洋昭 (2009). 特異な深海生態系. 2009 年日本海洋学会秋季大会. 170.
- 20) 齋藤洋昭 (2009). 化学合成細菌の産生する特異な脂肪酸から閉じられた深海生態系. 第 53 回香料・テルペン及び精油化学に関する討論会. 393-394.
- 21) 齋藤洋昭 (2009). 新規 n-4 族不飽和脂肪酸の化学構造. 第 20 回クロマトグラフィー科学会議. 152-153.
- 22) 齋藤洋昭 (2009). メタン酸化型細菌の膜脂質: 共生二枚貝脂質からの推定. 第 25 回微生物生態学会. 22.
- 23) 齋藤洋昭 (2009). 脂質分析で深海を探る. 基準油脂分析試験法セミナー. 71-76.
- 24) 齋藤洋昭 (2009). 化学合成細菌と共生する深海性二枚貝の脂質. 第 2 回リン化合物討論会. 3.
- 25) 齋藤洋昭 (2009). ホタテガイ残渣からの化粧品素材抽出. 地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発. IV-5.
- 26) 齋藤洋昭 (2009). 海の二枚貝はセラミドの宝庫. 地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発. 32-33.
- 27) 齋藤洋昭 (2010). シンカイヒバリガイ類と共生メタン酸化型細菌の産生脂質. ブルーアース 2010 シンポジウム. 71.
- 28) 齋藤洋昭 (2010). 深海性巻貝 *Ifremeria nautiliei* の脂質. 日本農芸化学会 2010 年度大会. 268.
- 29) 齋藤洋昭 (2010). アメリカオオアカイカのセラミドアミノエチルホスホン酸. 平成 22 年度日本水産学会春季大会. 173.
- 30) Saito, H., Marty, Y. (2010). High levels of icosapentaenoic acid in the lipids of oyster *Crassostrea gigas* ranging over both Japan and France. *J. Oleo Sci.* 59: 281-292.
- 31) 西尾 匡・小島寿夫・糸乗前・杉田陸海・伊藤將弘 (2009). エボヤ *Styela clava* 中性スフィンゴ糖脂質の構造解析. 第 51 回日本脂質生化学会. 脂質生化学研究. 133-136.
- 32) 野崎仁崇・山本雅子・小島寿夫・齋藤洋昭・伊藤將弘・糸乗前・杉田陸海 (2009). スルメイカ *Todarodes pacificus* 内臓のスフィンゴリン脂質. 第 48 回日本油化学会年会. 182.
- 33) 山本雅子・橋本恭平・西尾 匡・小島寿夫・伊藤將弘・齋藤洋昭・糸乗前・杉田陸海 (2009). 水産加工残渣における高付加価値素材 (1) バカガイ *Mactra chinensis* のスフィンゴリン脂質. 第 2 回リン化合物討論会. 第 29 回 C-P 化合物研究会. OP-1.
- 34) 野崎仁崇・橋本恭平・西尾 匡・小島寿夫・伊藤將弘・石川 哲・齋藤洋昭・糸乗前・杉田陸海 (2009). 水産加工残渣における高付加価値素材

- (2) アメリカオオアカイカ *Dosidicus gigas* 皮のスフィンゴリン脂質. 第2回リン化合物討論会. 第29回C-P化合物研究会. OP-2.
- 35) 杉田陸海 (2009). イカ廃棄物からマリンセラミドを抽出. 地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発. 中間成果発表会.
- 36) 野崎仁崇・山本雅子・小島寿夫・齋藤洋昭・伊藤將弘・糸乗前・杉田陸海 (2009). スルメイカ *Todarodes pacificus* 内臓のスフィンゴリン脂質. 滋賀大学教育学部紀要. 自然科学. 59: 29-37.
- 37) Saito, H. (2010). Characteristic of the fatty acid composition of a deep-sea vent gastropod. *Lipids*. 45: 537-548.
- 38) 齋藤洋昭 (2010). 化学合成細菌と共生する深海性巻貝の脂質・脂肪酸. 第13回マリンバイオテクノロジー学会大会. 59.
- 39) 齋藤洋昭 (2010). 巻貝 *Ifremeria nautili* 中の不飽和脂肪酸. 第17回クロマトグラフィーシンポジウム. 85.
- 40) 齋藤洋昭 (2010). 廃棄水産資源からの有用性物質の抽出. 油化学セミナー. 5-11.
- 41) 齋藤洋昭 (2010). 種々の深海性貝類の脂肪酸. 日本化学会関東支部大会. 156.
- 42) 齋藤洋昭 (2010). イオウ酸化細菌の多様性と共生巻き貝の高度不飽和脂肪酸. 脂質栄養学会第19回大会. 1193.
- 43) 齋藤洋昭・若林敏江・酒井光夫 (2010). アメリカオオアカイカ中の有用脂質成分. 脂質栄養学会第19回大会. 222.
- 44) 齋藤洋昭 (2010). 化学合成生態系の甲殻類の脂質. 2010年日本海洋学会秋季大会. 155.
- 45) 齋藤洋昭 (2010). 化学合成細菌を共生する甲殻類中の脂肪酸. 日本油化学会第49回年会. 248.
- 46) 齋藤洋昭 (2010). シンカイヒバリガイ群集に生息する甲殻類の脂質. 平成22年度日本水産学会秋季大会. 78.
- 47) 齋藤洋昭 (2010). スフィンゴ脂質等の極性脂質とその利用. 平成22年度日本水産学会秋季大会. 190.
- 48) 齋藤洋昭 (2010). 甲殻類中の脂肪酸分析. 第21回クロマトグラフィー科学会議. 113-114.
- 49) 齋藤洋昭 (2010). 化学合成細菌と共生する深海性巻貝ヨモツヘグイニナの脂肪酸組成. 第54回香料・テルペン及び精油化学に関する討論会. 350-351.
- 50) 齋藤洋昭 (2010). 水産物由来のセラミドの抽出について. 第3回セラミド研究会学術. 31.
- 51) 齋藤洋昭 (2010). ヨモツヘグイニナの脂質クラスと脂肪酸. 第26回微生物生態学会. 62.
- 52) 齋藤洋昭 (2010). 種々の水産物残滓からの化粧品素材. 地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発. IV-5.
- 53) 齋藤洋昭 (2010). アメリカオオアカイカ皮からのセラミド抽出. 地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発. IV-6.
- 54) 齋藤洋昭 (2010). 太古の時代から細胞膜脂質は多様だった. 第13回生命化学研究会. 66.
- 55) 齋藤洋昭 (2010). 化学合成生態系の細胞膜脂質成分の多様性. ブルーアース2011シンポジウム. 86.
- 56) 齋藤洋昭 (2011). 環境の異なる化学合成生態系での共生微生物の類似性. 2010年度日本海洋学会大会. 142.
- 57) 齋藤洋昭 (2011). 脂肪酸分析による化学合成生態系の解明. 日本農芸化学会2011年大会. 195.
- 58) 齋藤洋昭 (2011). アカイカ中の有用脂質. 平成23年度日本水産学会春季大会. 229.
- 59) 齋藤洋昭 (2011). *Calypptogena* シロウリガイの脂肪酸. 平成23年度日本水産学会春季大会. 119.
- 60) 齋藤洋昭 (2011). 水産物由来のセラミドの抽出. 健康食品新聞. 5.
- 61) 齋藤洋昭 (2011). スフィンゴ脂質等の極性脂質とその利用. 日本水産学会誌. 77: 261.
- 62) 齋藤洋昭 (2010). ホタテガイ残さからの有用物質生産「未利用バイオマスの活用技術と事業性評価」. サイエンス&テクノロジー社. 330-337.
- 63) 橋本恭平・小島寿夫・西尾匡・伊藤將弘・杉田陸海・糸乗前 (2010). カイコ *Bombyx mori* 蛹の中性スフィンゴ糖脂質の構造解析. 第52回日本脂質生化学会. 脂質生化学研究. 88-91.
- 64) Hisao Kojima・Takashi Inoue・Mutsumi Sugita・Saki Itonori・Masahiro Ito (2010). Biochemical studies on sphingolipids of *Artemia franciscana* (I) Isolation and characterization of sphingomyelin. *Lipids*. 45: 635-643.
- 65) Saki Itonori・Ayako Higashino・Kyohei

- Hashimoto · Hitoshi Nozaki · Hisao Kojima · Masahiro Ito · Hiroaki Saito · Mutsumi Sugita (2010). Characterization of a glucuronic acid-containing glycosphingolipid from the giant ezo scallop *Patinopecten yessoensis*. The 25th International Carbohydrate Symposium (ICS2010). B-P2-057
- 66) Hisao Kojima · Mutsumi Sugita · Saki Itonori · Masahiro Ito (2010). Biochemical studies on the sphingolipids of *Artemia franciscana*. 51st International Conference on the Bioscience of Lipids (ICBL 2010). PO95.
- 67) 野崎仁崇 · 原島 鷹 · 橋本恭平 · 西尾 匡 · 小島寿夫 · 石川 哲 · 齋藤洋昭 · 伊藤將弘 · 杉田陸海 · 糸乗前 (2010). アメリカオオカカイカ *Dosidicus gigas* 皮のスフィンゴ脂質. 第49回日本油化学会. 200.
- 68) 西尾 匡 · 小島寿夫 · 橋本 健 · 立藤智基 · 寺内白梅薫 · 杉田陸海 · 糸乗前 · 伊藤將弘 (2010). セイヨウミツバチ *Apis mellifera* (雄蜂 20 日齢) におけるセラミドホスホエタノールアミンとスフィンゴミエリンの構造解析. 第49回日本油化学会. 201.
- 69) 小島寿夫 · 糸乗 前 · 杉田陸海 · 藤田典久 · 伊藤將弘 (2010). ブラインシュリンプ (節足動物甲殻綱) における中性糖脂質. 第33回日本分子生物学会年会 - 第83日本生化学会大会合同大会 (BMB2010). 3P-0076.
- 70) 西尾 匡 · 小島寿夫 · 橋本 健 · 立藤智基 · 寺内白梅薫 · 杉田陸海 · 糸乗前 · 伊藤將弘 (2010). セイヨウミツバチ *Apis mellifera* (雄蜂 20 日齢) におけるスフィンゴ型中性糖脂質の構造解析. 第33回日本分子生物学会年会 - 第83日本生化学会大会合同大会 (BMB2010). 3P-0077.
- 71) 糸乗前 · 野崎仁崇 · 原島 鷹 · 秋田悠里 · 橋本恭平 · 小島寿夫 · 西尾 匡 · 石川 哲 · 齋藤洋昭 · 伊藤將弘 · 杉田陸海 (2010). アメリカオオカカイカ *Dosidicus gigas* スフィンゴ脂質の構造決定. 滋賀大学教育学部紀要. 自然科学. 60.
- 72) Hisao Kojima · Takemasa Shimizu · Mutsumi Sugita · Saki Itonori · Norihisa · Fujita · Masahiro Ito (2011). Biochemical studies on sphingolipids of *Artemia franciscana*: novel neutral glycosphingolipids. J. Lipid Res. 52 : 308-317.
- 73) 石原賢司 (2009). 独立行政法人研究機関におけるゼロエミッション研究の取り組み例. 冷凍. 84 (975) : 18-23.
- 74) 小田貴恵 · 加藤登 · 平岡芳信 · 大村裕治 · 岡崎恵美子 (2009). 抽出条件の異なるマダイ皮由来ゼラチン添加による魚肉加熱ゲル形成能への影響. 日本食品工学会第56回大会講演要旨集. 142.
- 75) 石原賢司 · 平岡芳信 (2010). 養殖ハマチ加工残滓からのコラーゲン抽出. アクアネット. 13 (5) : 38-41.

3 家畜排せつ物を利用した新肥料製造技術の開発

- 1) 田中章浩 (2009). 出来上がり堆肥による悪臭の除去と堆肥の窒素成分調整. におい・かおり環境学会誌. 40 (4) : 229-234.
- 2) 原口暢朗 · 荒川祐介 · 田中章浩 · 草場 敬 · 薬師堂謙一 · 山田一郎 (2008). 砂カラムを用いた牛糞堆肥からの初期の水溶性成分溶出パターン測定法. 土壌の物理性. 110 : 37-51.
- 3) 荒川ら (2010). 堆肥脱臭法により産生した窒素付加堆肥の利用に関する研究 (第1報) コマツナ栽培試験による肥料効果の検証. 土肥誌. 81 (2) : 153-157.
- 4) 阿部ら (2010). 畜産における粗粒材料の成形性の評価 (第2報). 第69回農業機械学会年次大会講演要旨. 346-347
- 5) Fukumoto Y., Inubushi K. (2009). Effect of nitrite accumulation on nitrous oxide emission and total nitrogen loss during swine manure composting. Soil Sci. Plant Nutr. 55 (3) : 428-434.
- 6) Fukumoto Y. et al. (2011). Effects of struvite formation and nitrification promotion on nitrogenous emissions such as NH₃, N₂O and NO during swine manure composting. Bioresour. Technol. 102 (2) : 1468-1474.
- 7) 安田ら (2008). 窒素蓄積過程におけるアンモニア生物脱臭装置の窒素収支. 土壌肥料学会講演要旨集. 54 : 189.
- 8) 安田ら (2011). ロックウール脱臭装置の窒素蓄積下でのアンモニア酸化微生物群集の解析. 土壌

- 肥料学会講演要旨集. 57 : 168.
- 9) 花島ら (2010). 特定酵素基質培地を用いたマイクロプレートによる堆肥中大腸菌の計数の試み. 日本畜産学会第 112 回大会講演要旨 .138
- 10) 田中康男・山下恭広・横山浩・萩野暁史 (2009). パーライト充填通気槽による酪農雑排水の処理性能と余剰汚泥の簡易固液分離の検討. 日本畜産環境学会会誌 . 8 (1) : 17.
- 11) 田中康男・山下恭広・横山浩・萩野暁史 (2010). パイロット規模のパーライト充填生物処理リアクタによる牛舎雑排水処理性能. 日本畜産学会第 112 回大会講演要旨. 139.
- 12) 田中康男・山下恭広 (2010). 浮遊性球状パーライトを微生物担体を利用した簡易畜舎污水处理の試み. 日本畜産環境学会会誌 . 9 (1) : 16.
- 13) 田中康男・山下恭広・萩野暁史 (2011). 球状パーライトを微生物担体として用いた省管理型処理装置による酪農雑排水処理. 日本畜産学会報 . 82 (4) : 405-411.
- 14) 田中康男・山下恭広・横山浩・萩野暁史 (2010). 硬質パーライトを微生物担体として充填した好気性リアクターによる酪農雑排水の処理. 日本畜産学会報 .81 (3) : 373-379.
- 15) 田中康男 (2011). パーライトを微生物担体とした酪農雑排水処理装置の性能検討. 関東畜産学会第 66 回大会講演要旨集 . 8.
- 16) 山下恭広・田中康男・横山浩・萩野暁史 (2010). 硬質パーライト充填通気槽を用いた酪農雑排水処理における窒素及びリン除去性能. 日本畜産学会第 112 回大会講演要旨. 139.
- 17) 山下恭広・八田珠郎・根本清子・越後拓也・横山浩・萩野暁史・田中康男 (2011). 硬質パーライト充填通気槽による酪農雑排水処理の余剰汚泥中リン化合物の解析. 日本畜産学会第 114 回大会講演要旨 .194.
- 18) Yamashita T, Yokoyama H, Kanafusa S, Ogino A, Ishida M, Osada T, Tanaka Y. (2011). Nitrate-removal activity of a biofilm attached to a perlite carrier under continuous aeration conditions. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*. 75 (3) : 578-581.
- 19) 鈴木一好ら (2009). 結晶化反応を用いた豚舎汚水中リンの再利用技術の開発. 農林水産技術研究ジャーナル .32 (3) : 19-22.
- 20) 鈴木啓史・村上圭一・黒田克利 (2008). トマト根腐萎凋病菌に抑制効果を持つ堆肥中微生物の存在. 関西病虫研報, 50, 95-96.
- 21) 鈴木啓史・村上圭一・黒田克利・加藤直人 (2009). トマト根腐萎凋病を抑制する堆肥中微生物の最小菌密度. 関西病虫研報 . 51 : 33-35.
- 22) 村上圭一・鈴木啓史・加藤直人 (2010). 密閉縦型発酵装置で製造された牛ふん堆肥の施用がアブラナ科野菜根こぶ病の発病に及ぼす影響. 関西病虫研報 . 52 : 93-94.
- 23) 村上圭一・鈴木啓史・加藤直人 (2010). 廃白土の混合と戻し堆肥が堆肥中に存在する病害抑制 *Bacillus* 属菌の増殖に及ぼす影響. 土肥誌 . 81 : 343-349.
- 24) 村上圭一・鈴木啓史・加藤直人 (2011). 廃オカラの添加が堆肥中に存在する病害抑制 *Bacillus* 属菌の増殖に及ぼす影響. 土肥誌 . 82 (4) : 309-311.
- 25) 林清忠 (2011). 農業生産に由来する温室効果ガスの発生と対策技術. 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構編. 農業・農村環境の保全と持続的農業を支える新技術. 農林統計協会. 212-215.
- 26) Kiyotada Hayashi, Keiichi Murakami, Naoto Kato (2009). Multi-functional compost for sustainable agricultural production : improvements of resource and disease management using life cycle approach. *Life Cycle Assessment IX : Toward the Global Life Cycle Economy*. 202.
- 27) 中崎清彦・神谷昌芳・王岩鵬・鈴木伸章 (2008). 病原菌抑制菌を高濃度に含む機能性コンポストを用いた植物病害の防除. 化工学会第 73 年大会 .
- 28) 中崎清彦・神谷昌芳・上野直己 (2008). 植物病害抑制菌を高濃度に増殖させるためのコンポスト化条件の検討. 化工学会第 40 回秋季大会 .
- 29) 中崎清彦・神谷昌芳・三本紘士 (2009). 土壌中で植物病害を防除可能な機能性コンポストの製造. 化工学会第 41 回秋季大会 .
- 30) 三本紘士・呉然・中崎清彦 (2011). 機能性コンポストの製造における原料中雑菌濃度の影響. 化工学会第 76 年大会 .
- 31) 三本紘士・中崎清彦 (2011). 機能性コンポスト

- 製造において操作条件が抑制菌の選択的増殖に与える影響. 化学学会第 43 回秋季大会.
- 32) 三本紘士・中崎清彦 (2011). 機能性コンポスト作成時における pH 及び原料中の有機物量の影響. 生物工学会第 63 年大会.
- 33) 重久綾子・田邊眞・竹本稔・加藤直人 (2011). 低塩類堆肥の製造及びその施用効果の検討. 2011 年度日本土壌肥料学会関東支部千葉大会講演要旨集. 11.
- 34) 重久綾子・竹本稔. (2011). 低塩類堆肥の連用による施設栽培コマツナ土壤への塩類集積低減効果. 平成 22 年度神奈川県農林水産関係試験研究成果.
- 35) 神奈川県農業技術センター (2012). 土壤への塩類集積の少ない堆肥「低塩類堆肥」について. 神奈川県農業技術センターニュース第 19 号.
- 36) 田邊眞・川村英輔 (2008). 乳牛ふんを対象としたスクリュープレス型小型固液分離装置の開発. 神奈川畜技セ試験研究成績書. 17-10.
- 37) 田邊眞・川村英輔 (2009). 乳牛ふんの圧搾による低塩類堆肥の製造技術の確立. 神奈川畜技セ試験研究成績書. 11-12.
- 38) 田邊眞・川村英輔 (2010). 乳牛ふんの圧搾による低塩類堆肥の製造技術の確立. 神奈川畜技所試験研究成績書. 9-10.
- 39) 田邊眞・川村英輔・竹本稔・上山紀代美・重久綾子・加藤直人 (2010). スクリュー型固液分離装置を利用した低塩類乳牛ふん堆肥の製造. 日本畜産環境学会会誌. 9 (1) : 21.
- 40) 田邊眞 (2012). 塩類濃度の低い堆肥を考える. 養豚の友. 4 月号.

IX 特許取得・申請

1 木質バイオマスを利用したマテリアル製造の低コスト化・機能性向上技術の開発

- 1) 「ポリウレタン及びポリウレア、並びにその製造法」(特願 2009-125785) 重原淳孝、片山義博、山本祐輔、高島宏明、間瀬浩平、阿部友邦、下俊久、政井英司、大原誠資、中村雅哉、大塚祐一郎
- 2) 「エポキシ樹脂組成物及びその製造方法」(特願 2008-226284)
- 3) 「ジイソシアナート、ジウレタン及びジウレア並びにその製造法」(特願 2009-127836) 重原淳孝、

片山義博、山本祐輔、高島宏明、間瀬浩平、阿部友邦、下俊久、政井英司、大原誠資、中村雅哉、大塚祐一郎

- 4) 「木製単板容器の製造方法とこれにより製造した木製単板容器ならびに木製単板容器製造ホットプレス装置」(特願 2009-250039) 秦野恭典、木口実、高野勉、庄内豊、大越誠、古田裕三
- 5) 「エポキシ樹脂組成物及びその製造方法」(特願 2010-059095)
- 6) 「3-メチルガリク酸 3,4-ジオキシゲナーゼ遺伝子導入による PDC の生産」(特願 2010-100901)
- 7) 「フェルロイル CoA シンテターゼ遺伝子及びフェルロイル CoA ヒドラターゼ/リアーゼ遺伝子を用いた PDC の生産」(特願 2010-100935)
- 8) 「木製単板容器の製造方法とこれにより製造した木製単板容器ならびに木製単板容器製造用ホットプレス装置」(特開 2011-93275) 秦野恭典、木口実、高野勉、庄内豊、大越誠、古田裕三
- 9) 「Method for manufacturing a wooden veneer container, A wooden veneer container manufactured thereby and a hot pressing apparatus for manufacturing wooden veneer」(P-00201000923 (インドネシア)) Yasunori Hatano, Minoru Kiguchi, Tsutomu Takano, Yutaka Shonai, Makoto Okoshi, Yuso Huruta
- 10) 「木製単板容器の製造方法とこれにより製造した木製単板容器ならびに木製単板容器製造用ホットプレス装置」(201010625154,1 (中国)) 秦野恭典、木口実、高野勉、庄内豊、大越誠、古田裕三
- 11) 「リグニン系コンクリート混和剤」(特願 2010-050595) 山田竜彦、久保智史、浦木康光、本間春海
- 12) 「リグニン系酵素安定化剤」(特願 2010-050596) 浦木康光、本間春海、山田竜彦、久保智史、野尻昌信
- 13) 「リグニン炭素繊維及び活性炭素繊維の製造方法」(特願 2012-009060) 久保智史、山田竜彦
- ### 2 食品廃棄物・加工残渣を利用した高効率な生分解性資材及び高付加価値素材の開発
- (2) 水産加工残渣からのセラミド、コラーゲン等の高付加価値素材の効率的な抽出技術開発
- 1) 「水圏生物の軟体部からの極性脂質画分の回収

方」(特願 2007-186502) 齋藤洋昭、津島佐和栄、
荒井基晴

株式会社豊田自動織機
間瀬浩平

3 家畜排せつ物を利用した新肥料製造技術の開発

1) 「パーライト充填通気槽を用いた排水中からの
有機物・窒素・リンの同時除去システム」(特願
2010-162670) 山下恭広、田中康男、萩野暁史、
横山浩

X 研究担当者

1 木質バイオマスを利用したマテリアル製造コ ストの低コスト化・機能性向上技術の開発

独立行政法人森林総合研究所

木口 実*、片岡 厚、小林正彦、川元スミレ、
松永浩史、秦野恭典*、高野勉、塔村真一郎、中
村雅哉*、橋田光*、牧野礼、大塚祐一郎、大原誠資、
山田竜彦*、久保智史

独立行政法人農業・食品産業研究機構農村工学研究
所

中嶋(浅野) 勇*

国立大学法人東京農工大学

服部順昭、水谷百合香*、渡辺麻有子、安藤恵介
千葉県産業支援技術研究所

海老原昇*、篠田清、足達幹雄、龍頭克典

国立大学法人京都大学生存圏研究所

梅村研二*

国立大学法人長岡技術科学大学

政井英司

国立大学法人北海道大学

浦木康光*

公立大学法人京都府立大学

大越 誠*、古田裕三

近畿大学

高谷政広*、岡本 忠

千葉工業大学

柴田充弘*、寺本直純

日本大学

片山義博*

エア・ウォーター株式会社

大友祐晋*

株式会社倭和テクノス

甲斐信吾*

2 食品廃棄物・加工残渣を利用した高効率な生 分解性資材及び高付加価値素材の開発

(1) 多水分系食品廃棄物を活用した低コスト・
高効率な生分解性成形素材化技術及び成形加工技術
独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構
食品総合研究所

柏木豊、與座宏一、徳安健*、鈴木聡、楠本憲一*、
岡留博司*、五月女格、石川豊、

五十部誠一郎

独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構
九州沖縄農業研究センター

薬師堂謙一*、杉浦陵

(2) 水産加工残渣からのセラミド、コラーゲン
等の高付加価値素材の効率的な抽出技術開発
独立行政法人水産総合研究センター 中央水産研究
所

齋藤洋昭*、里見正隆*、矢野 豊、金庭正樹*

国立大学法人滋賀大学

糸乗 前*、杉田陸海

国立大学法人鹿児島大学

安藤清一、小松正治

地方独立行政法人 青森県産業技術センター

松原 久*、石川哲

東海大学海洋学部

加藤 登

3 家畜排せつ物を利用した新肥料製造技術の開 発

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 畜
産草地研究所

田中康男*、阿部佳之*、鈴木一好*、黒田和孝*、
福本泰之*、安田知子*、山下恭広*、横山浩

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 九
州沖縄農業研究センター

田中章浩*、荒川祐介*、原口暢朗*

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 中
央農業総合研究センター

加藤直人*、林清忠*

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 野
菜茶業研究所

徳田進一*

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 東北農業研究センター

福重直輝*

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 北海道農業研究センター

森岡理紀*、花島大*

富山県農林水産総合研究センター畜産研究所

開澤浩義*

岡山県農林水産総合センター畜産研究所

白石誠*

三重県農業研究所

村上圭一*、鈴木啓史、黒田克利

神奈川県農業技術センター

田邊眞*、川村英輔、重久綾子*、竹本稔*、岡本保

東京工業大学

中崎清彦*

(* 執筆者)

X I 取りまとめ責任者あとがき

本委託プロジェクト「地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発」(2007～2011)の意義については改めて述べることもないが、「IV系バイオマスマテリアル製造技術の開発」は廃棄物系の高付加価値化のための技術開発という共通点で構成された

4つのチーム(林産・食品・水産・畜産)からなっており、2009年4月に前任の澤村宣志・4系推進リーダーを引き継ぎ、3年間務めさせて頂いた。各チームは、各々、明確な研究目標を持ち、しかも実用化を目指した研究開発を進めてきた。そして、当初の目標以上の成果を挙げるために毎年度の研究進捗状況をより厳しく評価し、一定の目途のついた課題や、実用化にはまだ時間がかかりそうな課題は繰り上げ完了となったケースも幾つかあった。多くの課題が2010年度で繰り上げ完了となったことは誠に残念であった(2011年度は林産チームの木質リグニン関連課題のみ)。しかし、この間に多くの研究担当者が集中的に取り組んで得られた貴重な成果は以下の成績報告書で詳述されており、その多くが今後の実用化(一部は実用化済み)に貢献できるものと確信する。

最後に、IV系の外部専門家としてご指導・アドバイスを頂いた、筑波大学名誉教授・富田文一郎氏、東京農業大学国際食料情報学部教授・牛久保明邦氏、(財)バイオインダストリー協会部長・大島一史氏の各位、(独)農研機構バイオマス研究統括官・片山秀策氏及び中川仁氏、そして農林水産省技術会議事務局の関係者各位におかれては改めて厚く御礼申し上げます。

(推進リーダー：富樫辰志)

第1編 木質バイオマスを利用したマテリアル製造の低コスト化・機能性向上技術の開発

第1章 耐候性や木質の充填割合を向上させた木質複合プラスチックの製造技術

1 耐候性や木質の充填割合を向上させた木質複合プラスチックの製造技術

(1) 耐候性や木質の充填割合を向上させた木質複合プラスチックの製造技術

ア 研究目的

木質複合プラスチックの耐候性に最も影響する木粉の耐光性、耐水性を図り、製造された複合材の表面処理技術を併用することにより、高い耐候性を持つエクステリア用の複合体を製造し、耐候性の評価を行い屋外でも10年以上の耐久性を持つ高耐候性木質複合プラスチック材料の製造技術を開発することを目的とする。これにより、繊維形態を持たなくなった廃木材やリユースの困難なプラスチック廃棄物の再利用が促進される。また、木材を長期間使用することで二酸化炭素固定効果を高めることになる。

イ 研究方法

(ア) 木粉への光安定化剤のグラフトや種々の添加剤の検討、複合材表面へのコロナ放電処理、塗装処理等により耐候性を向上させる表面改質技術を開発する。

(イ) 屋外暴露試験及びウェザーメータ試験により変色やチョーキング等の耐候性を評価する¹⁾。

a 木粉の光安定化のために、木粉の構成化学成分と化学的に反応できる光安定化剤（主に紫外線吸収剤）を木粉とグラフトし、これとPE樹脂あるいはPP樹脂と混練して木材・プラスチック複合材を調製する。この複合材の耐候性をキセノン灯式促進暴露試験を行う。

b 複合材の耐候性を向上させる添加剤として、3種のシリコン系撥水剤を検討する。また、撥水処理した木粉との複合材の耐水性試験を行い、耐候性

試験も併せて検討する。

ウ 研究結果

(ア) 紫外線吸収剤や光安定化剤の添加によりWPCの耐候性が大幅に向上することが明らかとなり、種々の安定化剤を添加して耐候性を評価した。使用した紫外線吸収剤のうち、102、103、104、106は短波長の光を良く吸収することから紫外線吸収剤では比較的短波長のものが耐候性向上効果が大きく（図1111-1）、光安定化剤ではオレフィン用ならばほとんどの安定化剤で耐候性向上効果が認められた（図1111-2）。また、図1111-3の各番号は、図1111-1で用いた各種紫外線吸収剤にHALS系光安定化剤108を添加したものである。これを見ると、図1111-1での紫外線吸収剤の添加によるチョーキング色差に比べて光安定化剤との併用によりチョーキング色差が低減しており、紫外線吸収剤と光安定化剤とのブレンドにより、相乗的に耐候性の向上が認められた（図1111-3）²⁾。

(イ) 塗装前処理としてコロナ放電処理を検討した（写真1111-1）。放電処理後にすばやく造膜形塗料で塗装し、促進耐候性試験により耐候性を評価した結果、放電処理しない場合は試験1000時間程度で塗膜の剥離が生じたが、放電処理により2000時間でも塗膜剥離は生じず、塗膜耐候性の向上が認められた。

(ウ) 木粉含有率の異なるWPCを垂直、45度傾斜、水平で暴露し、2年間の屋外暴露試験による評価を行った。表面の研削の有無では、研削面の方がチョーキングが発生しやすいが、変色は研削しない面の方が大きくなる傾向を示した（図1111-4）。暴露角度による表面変色の違いはほとんど無かった。

(エ) 促進暴露データと屋外暴露データとの相関性を検討した。これまでの塗装木材の耐候性評価に

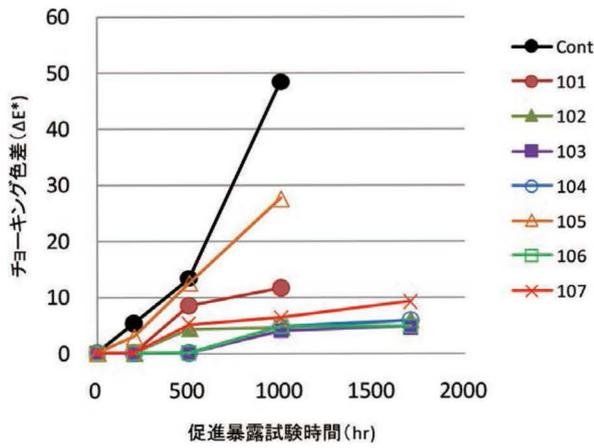


図 1111-1 各種紫外線吸収剤 (UVA) 添加による
 チョーキング抑制効果
 注：101～107の番号は、紫外線吸収剤の番号

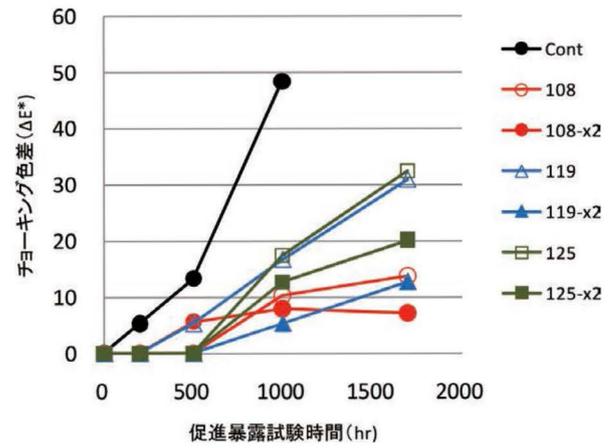


図 1111-2 各種光安定化剤 (HALS) 添加による
 チョーキング抑制効果
 注：108、119、125の番号は、光安定化剤の番号
 ×2は2倍量

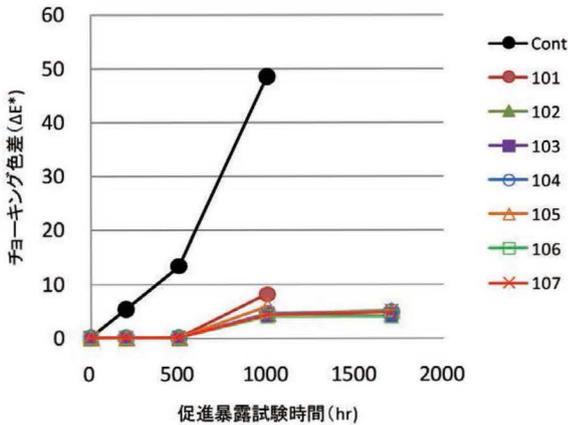


図 1111-3 UVA と HALS との相乗効果
 (HALSは#108番を使用、UVA：HALS = 1：1 (0.5%ずつ添加))

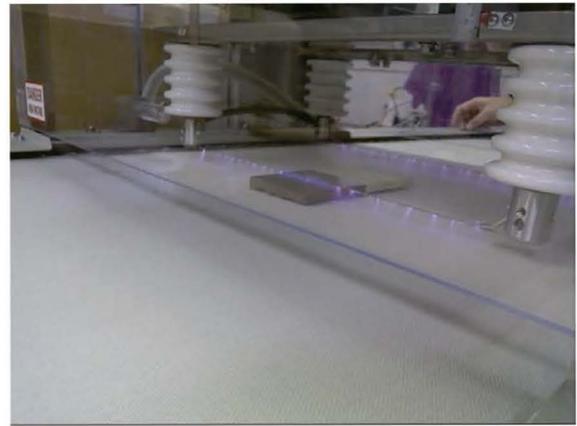


写真 1111-1 WPCの塗装前処理としてのコロナ放電処理

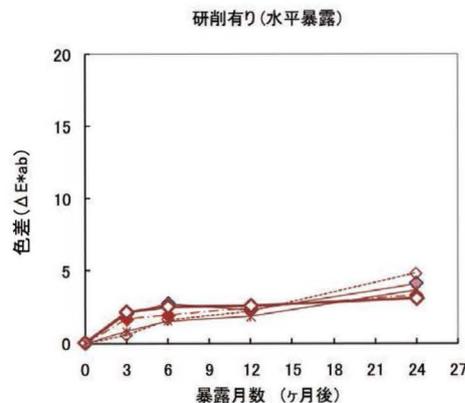
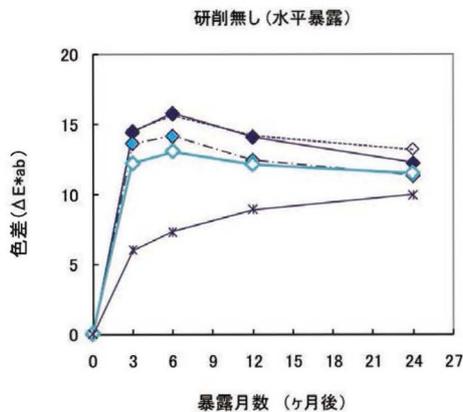


図 1111-4 屋外暴露試験による表面変色に及ぼす木粉含有率と表面研削の影響
 (左が表面研削無しスキン層面、右が表面研削有り)
 (記号は木粉含有率)

において、促進暴露試験 500 時間が屋外の約 1 年程度という傾向が得られていることから、促進暴露試験 5000 時間を 10 年の耐候性と想定し 5000 時間までの評価が終了した。その結果、木粉含有率を 30% 程度まで低下しても 5000 時間後には大きなチョーキングを発生した。しかし、木粉含量約 50% の複合材に光安定化剤を添加することで、試験 1000 時間から 5000 時間までチョーキングがほとんど増加しない結果となった。これにより、屋外でも 10 年間の耐候性を持つ複合材の開発が可能と考えられる。

エ 考察

(ア) 紫外線吸収剤は木粉の紫外線劣化を抑制するため、複合材の耐候性が大幅に向上した。更に、光安定化剤は主に紫外線劣化により発生するラジカルを捕捉する効果が認められていることから、プラスチックへのラジカル反応を抑制し、結果として紫外線吸収剤とのブレンドによってこれらの相乗効果、シナジー効果により複合材の耐候性が大幅に向上したと考えられる。

(イ) 熱可塑性プラスチックとして用いるポリエチレンやポリプロピレンはオレフィンプラスチックであり、疎水性が高く極性が低いため塗料などの密着性が著しく低い³⁾。そのため、木質複合プラスチックに塗装するとその塗装耐候性が低くなる。コロナ放電処理は、このような疎水性表面に酸素原子を導入することができるため、結果として表面の濡れ性が向上し、塗料の付着性が増加するため、塗膜の耐候性が向上すると考えられる。

(ウ) 複合材の表面を研削すると、表面が粗くなるため結果として屋外暴露試験によりチョーキングが増加すると考えられる。一方、研削しない面は表面にプラスチックリッチのスキン層が形成されるため、この層が光劣化により変色が増大すると考えられる。熱可塑性プラスチックとして用いるポリエチレンやポリプロピレンはオレフィンプラスチックであり、疎水性が高く極性が低いため塗料などの密着性が著しく低い。そのため、木質複合プラスチックに塗装するとその塗装耐候性が低くなる。コロナ放電処理は、このような疎水性表面に酸素原子を導入することができるため、結果として表面の濡れ性が向上し、塗料の付着性が増加するため、塗膜の耐

性が向上すると考えられる。

オ 今後の課題

(ア) 紫外線吸収剤あるいは光安定化剤は、その種類、化学構造などの違いによって複合材の耐候性向上に与える影響が大きく異なることが明らかになったので、更に多くの紫外線吸収剤や光安定化剤の組み合わせを検討して、最適な配合を確立する必要がある。

(イ) チョーキングは、木粉とプラスチック両方の脱離により発生することが明らかとなったので、木粉とプラスチックとの相溶性の向上を検討する必要がある。

カ 要約

(ア) 林地残材や建築廃木材などの未利用木質系バイオマスのマテリアルとしての有効利用技術について、廃木材と廃プラスチックとの複合化による木質複合プラスチックの開発を行った。

(イ) 複合プラスチックは疎水性の高いプラスチックが木粉を包埋するため高い耐水性が発現するが、紫外線に弱いため変色やチョーキング（粉ふき現象）が発生することが明らかとなった。

(ウ) 複合プラスチックの耐候性を向上させるため、紫外線吸収剤と光安定化剤の組み合わせにより耐候性の大幅な向上に成功した。これは、促進暴露試験 5000 時間をクリアしたため、屋外では 10 年以上の耐候性が期待できる。

キ 引用文献

- 1) 木口実・片岡厚・川元スミレ・大友祐晋 (2010). 混練型WPCのチョーキング発生とその評価方法. 第60回日本木材学会研究発表要旨集.
- 2) 木口実 (2009). 木質バイオマスのマテリアル利用技術—木材・プラスチック複合材の高性能化—. 森林と林業. 日本林業協会.14-15.
- 3) 木口実・片岡厚・松永浩史・桃原郁夫・川元スミレ・大友祐晋 (2010). 木粉・プラスチック複合材（混練型WPC）の耐久性（1）耐水性に及ぼす木粉含有率の影響. 木材保存.36: 52-58.

研究担当者（木口実*、片岡厚、川元スミレ、小林正彦、松永浩史）

(2) 実大木質複合プラスチックの耐候性向上技術

ア 研究目的

押出法や射出法によるプラスチックは、実験室スケールの試験片では試験片内の密度の不均一が発生するため、製造技術として開発するには実大の生産ラインにより試験体を製造し、複合体の様々な性質や製造上の問題点を抽出することが必須となっている。本課題では、木粉の耐候性の向上を図り、種々の添加剤の使用や塗装処理等の表面改質技術を検討し、これらの処理技術を実大製造ラインにより製造した試験体を用いて機械的性質や製造コスト、製造上の問題点を把握する。これにより、林地残材や未利用木質バイオマスの有効利用技術の一つとして、木粉とプラスチックを複合させた木質複合プラスチックのエクステリア材としての性能を高める高耐候性複合プラスチックの製造技術を開発する。この高耐候性エクステリア用木質複合プラスチックでは、チョーキングや変退色が生じにくい10年以上の高い耐候性を持つ木質プラスチック複合材の開発を目指す。更に、多回リサイクル性を評価し、環境影響評価を行うことで、リサイクルできる低環境負荷型の複合材を開発する。

イ 研究方法

(ア) 木粉比の異なる複合体や光安定剤等を配合した複合体を実大製造ラインで製造し、耐水性の評価や促進耐候性試験によってチョーキングメカニズムを解明するとともに、クロッキング試験機を使用したチョーキングの定量的な評価方法の確立と耐候性評価基準の設定を行う。これによって本複合体のチョーキング及び変退色（色差）を低減させ耐候性の向上を図る。

(イ) 実大ラインによる高耐候性 WPC 製造におけるコスト評価やリサイクル性を含めた LCA による総合評価のためのモデルプロセスを決定し、インベントリ分析に必要な電量消費量等のフォアグラウンドデータや原単位等の情報をえるための実大試験片を調製する。

ウ 研究結果と考察

(ア) 実大ラインによって製造した複合体について、耐候劣化メカニズムの解明のため、耐水性を評

価した。煮沸浸漬、室温水中浸漬、高温高湿試験を実施し、重量変化と寸法変化を測定した。その結果、各試験方法とも木粉の含有率が増加すると、重量、寸法変化ともに大きくなる傾向を示し、この複合体の耐水性は木粉の含有率に影響されることが示唆された（図 1112-1,2,3）。

本複合体の耐候劣化として特有なチョーキング現象の評価方法について検討した。JIS L0849「摩擦に対する染色堅ろう度試験方法」に準拠した摩擦試験機を使用し、白布に付着したチョーキング粉を色差計によって測色し汚染前の白布を基準にその色差 ΔE^*ab を求めた。その結果、促進耐候性試験の照射時間とともに色差の違いが明確化しチョーキングの発生程度を定量的に数値化することができた（写真 1112-1, 2）。

木粉率の異なる複合体に加えて新たな光安定剤である UVA、HALS の選定と最適配合を検討し、実大ラインにより本複合体のデッキ材サンプルを調整した。それらの複合体について、本研究で確立したチョーキング評価手法を用いて促進耐候性試験を実施し耐候性の向上について検討した。その結果、耐候性は木粉率に比例して低下し、木粉率の高い WPC でより多くのチョーキング粉の発生が見られた（図 1112-4）。

光安定化剤の添加によって、チョーキングが抑制され長期に渡り耐候性の安定性を確保することが判明した。これまでの耐候性木材の耐候性評価において、促進暴露試験 500 時間が屋外の約 1 年程度という傾向が得られていることから、促進暴露試験 5000 時間を実暴 10 年相当と考え、屋外で 10 年以上の高い耐候性を持つエクステリア用木質複合プラスチックを開発することができた。（図 1112-5）

(イ) 東京農工大チームによる LCA 評価のために、インベントリ分析のフォアグラウンドデータとして実大ラインの電力消費量の測定や製品輸送距離（販売実績）や原単位の調査に必要な情報を開示した。また、本複合材の廃棄時に発生する排ガスのデータ取得を行った。また、多回リサイクルのシナリオを提案し、多回リサイクルの物性評価用のサンプルを実大ラインにより調整した。更にその多回リサイクルの工程に勘案される製品粉碎時の消費電力をフォアグラウンドデータとして実測した。東京農工大チームによる LCA 評価の結果、LIME2 による統

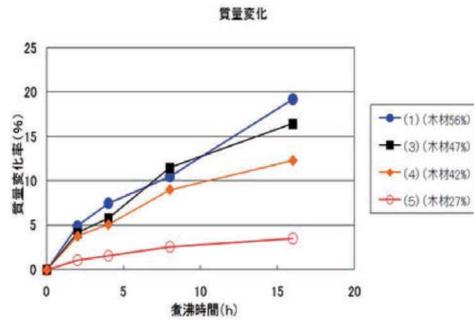


図 1112-1 煮沸浸漬における質量変化

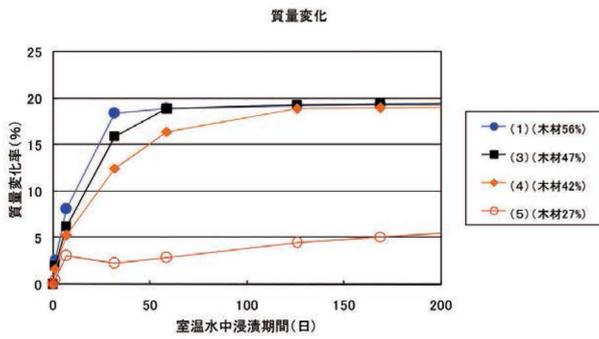


図 1112-2 室温水中浸漬における質量変化

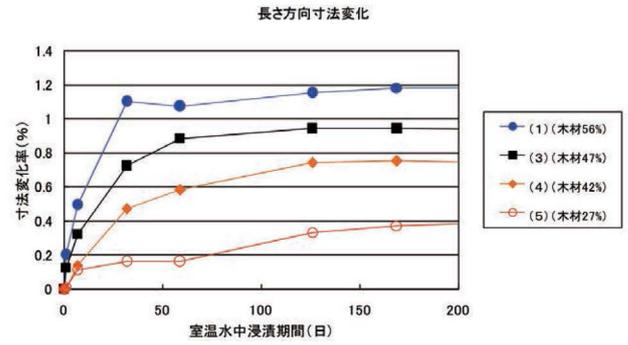


図 1112-3 室温水中浸漬における寸法変化 (長さ方向)



写真 1112-1 摩擦試験機を使用したチョーキング試験

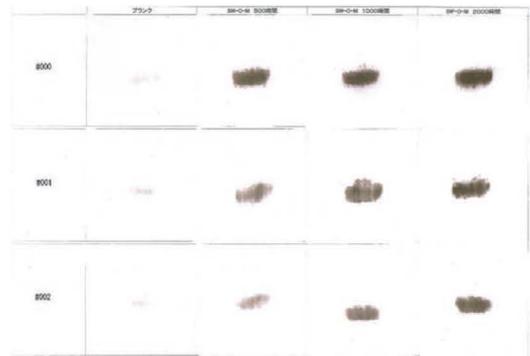


写真 1112-2 白布に付着したチョーキング粉

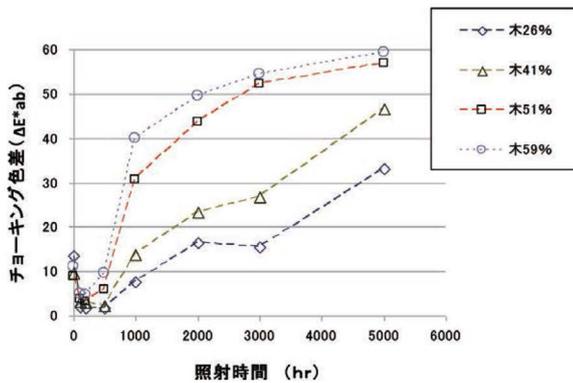


図 1112-4 木粉率の違いによるチョーキング色差変化

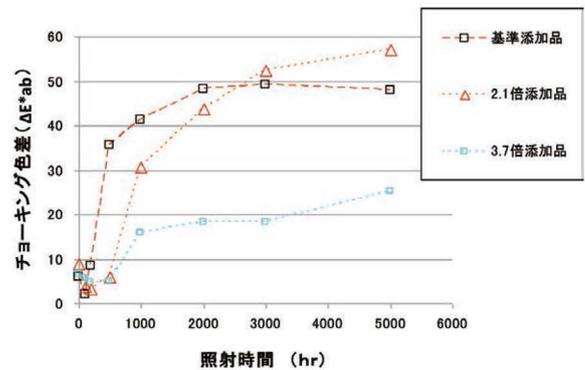


図 1112-5 光安定剤によるチョーキング色差変化

合化によって、WPC1kg当たりの社会コストは7.14円、製品製造が全体の40%であることが判明した。また、化石燃料のみを使用したPVC製品に比較して、本複合体は低環境負荷型製品であることも明確となった。

エ 今後の課題

(ア) 木質複合プラスチックの高付加価値化

本研究では、本複合体のウィークポイントのうち、その耐候性の向上について検討し優れた成果を得た。しかし本複合材をより普及させるためには、衝撃強度の向上や難燃性の付与といった高付加価値化、高機能化に対する更なる研究開発が必要である。また、本研究で示された通り、本材が複合材であることから様々な添加剤によって、それらの改質が可能であると考えられる。

(イ) 未利用間伐材等の安定供給システムの構築

今期の気候変動枠組条約締約国会議いわゆるダーバン会合において、木材製品が貯蔵する炭素量を算定するルールが決定された。本複合材も木質成分を含み、他の木材製品同様に「炭素貯蔵効果」による地球温暖化を緩和する効果が期待できる木質系の複合体であることが明確となった。また、欧米や中国では、本複合体の生産量は、国内市場規模の10～50倍規模にまで急成長している。しかしながら、国内では、成長市場を支える本複合体に使用可能な木粉の安定的な供給体制の構築が未整備であり、早期の構築が急務と考えられる。

研究担当者（大友祐晋*）

(3) 木粉の改質による複合体の耐候性向上技術

ア 研究目的

複合体の耐久性は、木材の耐候性が低いこと、木材の光劣化により生じたラジカルでプラスチックが劣化しやすいこと、木粉添加によりオレフィンの結晶性が低下すること等による劣化が考えられており、木粉の耐光性を向上させることにより複合材の耐候性を大幅に向上することが期待できる。本課題では、木粉の誘導体化により木粉の化学構造の光に対する安定化や疎水性の増加をもたらす手法による耐候性向上法の開発を目的とする。これより、エク

ステリア用の複合体の耐候性を主とした耐久性を向上させ、屋外でも10年以上の耐候性を持つ高耐候性木質複合プラスチック材料の製造技術を開発する。

イ 研究方法

木粉の耐候性を向上させるためにエステル化木粉を合成し、添加剤及びフィラーとして相溶性・耐水性への効果を検討した。各エステル化木粉(WF)は木粉と脂肪酸(C2～C6、酢酸～カプロン酸)より酸塩化物法にて合成しFTIRにて確認した。そして乾燥させたWF、C2～C6エステル化WF、ポリプロピレン及び相溶化剤をラボプラストミルにて混練し、アグロメレートを得た。配合比率は、重量比で木質系材料：樹脂＝80：20となるように、①WF：C2WF：PP＝80～0：0～80：20 ②WF：C2WF：PP：MAPP＝80～0：0～80：20：2 ③WF：C2～C6WF：PP＝60：20：20とした。アグロメレートを再び乾燥させた後、圧縮成形法により成形板を得た。金型(80x100mm)を用い圧縮成形を行った。得られた成形板から試験片を切り出し、JIS A5741に準じて曲げ試験、耐水試験を行い評価した。試験片数は各6枚とした。

ウ 研究結果

アセチル化WFがPP系木質複合プラスチック(WPC)に及ぼす影響を調べるために、木粉(WF)、アセチル化WF(C2WF)、PP及びMAPPを用いたWPCを作製し物性試験を行った。曲げ試験結果を表1113-1及び2に示す。WFをC2WFに置換していくと相溶化剤の有無に関わらず曲げ強度の向上が確認できた。しかし、極大を示し置換量が多くなると次第に曲げ強度の低下が確認された。

耐水試験においては置換量に応じて耐水性の向上が確認された(表1113-3,4)。特にC2WF：PP：MAPP＝80：20：2のサンプルにおいて、木質系材料が80と高充填にも関わらず非常に低い吸水率を示した。これは木粉をアセチル化することでの疎水化の効果が出ているためと考えられる。

木粉(WF)、各エステル化WF(C2～C6WF)、PM930V(PP)を用いWPCを作製し、エステル化WFの側鎖長がPP系WPCの物性に及ぼす影響を調べた。配合比率は前述のアセチル化WF添

表 1113-1 アセチル化 WF を用いた PP 系 WPC の物性値 (相溶化剤無)

WF : C2WF : PP	MOR (MPa)	MOE (GPa)	密度 (g/cm ³)	MOR/密度
80 : 0 : 20	22.55±0.88	3.59	1.23	18.35
78 : 2 : 20	21.65±0.71	3.45	1.22	17.72
75 : 5 : 20	21.97±0.84	3.51	1.23	17.85
70 : 10 : 20	23.55±1.25	3.78	1.22	19.34
60 : 20 : 20	26.58±1.29	3.78	1.21	21.92
40 : 40 : 20	25.18±0.69	3.29	1.19	21.16
0 : 80 : 20	15.18±1.11	2.59	1.15	13.23

表 1113-2 アセチル化 WF を用いた PP 系 WPC の耐水試験後各変化率 (相溶化剤無)

WF : C2WF : PP	吸水率 (%)	長さ変化率 (%)	幅変化率 (%)	厚さ変化率 (%)
80 : 0 : 20	13.23±0.63	0.81	0.72	11.68
78 : 2 : 20	12.60±0.55	0.81	0.76	10.7
75 : 5 : 20	11.47±0.50	0.73	0.58	9.87
70 : 10 : 20	10.59±0.88	0.74	0.57	8.79
60 : 20 : 20	7.93±0.90	0.54	0.39	6.48
40 : 40 : 20	5.22±0.19	0.34	0.3	3.95
0 : 80 : 20	2.54±0.26	0.33	0.3	0.67

加 (相溶化剤無) の複合体で最も曲げ強度の高かった WF : 各エステル化 (C2 ~ C6) WF : PP = 60 : 20 : 20 とした。その曲げ試験結果を表 1113-5 に示す。側鎖を伸ばすことで PP とより相溶性を上げ物性の向上を狙ったが実際には側鎖長を伸ばすにつれ曲げ強度の低下が確認された。耐水試験においては側鎖長に応じて耐水性の向上が確認された (表 1113-6)。

エ 考察

アセチル化により PP との相溶性が向上したため、曲げ強度が向上したと考えられる。しかし、極大を示し、置換量が多くなると相溶性が向上しているにもかかわらず曲げ強度が低下した。この原因としては木粉表面の水酸基がアセチル基に置換されることでフィラー同士の水素結合が減少すること、また、本実験で用いたアセチル化 WF は非常に高置

換度の物の為、木粉内部にまでアセチル化が進行し木粉内部の水素結合が切断されフィラーそのものとしての強度が低下しているためであると推測される。

側鎖を伸ばすことで曲げ強度の低下、耐水性の向上が確認できたがその考察としては側鎖を伸ばすことで、より大きな官能基が入ることになり木粉内部の水素結合をより切断しやすくなると考えられる。その結果、ますますフィラーとしての強度が低下し複合体の曲げ強度も低下したと考えられる。また、側鎖を伸ばすにつれ疎水性が進行し耐水性が向上したと考えられる。さらに、各エステル化により木粉の質量が増加するのでその分木材実質の量が減少している事も原因の一つとして考えられる。

オ 今後の課題

本研究で用いたエステル化木粉は非常に重量増加

表 1113-3 アセチル化 WF を用いた PP 系 WPC の物性値 (相溶化剤有)

WF : C2WF : PP : MAPP	MOR (MPa)	MOE (GPa)	密度 (g/cm ³)	MOR/密度
80 : 0 : 20 : 2	56.41±2.06	4.50	1.24	45.49
78 : 2 : 20 : 2	58.82±1.94	4.79	1.24	47.44
75 : 5 : 20 : 2	58.67±1.56	4.88	1.24	47.41
70 : 10 : 20 : 2	56.47±1.93	4.56	1.23	45.91
60 : 20 : 20 : 2	52.18±1.16	4.46	1.22	42.77
40 : 40 : 20 : 2	45.38±1.61	4.03	1.20	37.82
0 : 80 : 20 : 2	38.34±0.77	3.12	1.15	33.34

表 1113-4 アセチル化 WF を用いた PP 系 WPC の耐水試験後各変化率 (相溶化剤有)

WF : C2WF : PP : MAPP	吸水率 (%)	長さ変化率 (%)	幅変化率 (%)	厚さ変化率 (%)
80 : 0 : 20 : 2	4.88±0.15	0.17	0.29	4.27
78 : 2 : 20 : 2	4.63±0.22	0.16	0.18	3.73
75 : 5 : 20 : 2	4.27±0.12	0.12	0.16	3.34
70 : 10 : 20 : 2	3.36±0.10	0.10	0.10	2.96
60 : 20 : 20 : 2	2.85±0.16	0.06	0.07	1.69
40 : 40 : 20 : 2	1.64±0.06	0.06	0.05	0.71
0 : 80 : 20 : 2	0.73±0.02	0.02	0.01	0.02

表 1113-5 各エステル化 WF を用いた PP 系 WPC の物性値

エステル化 WF	MOR (MPa)	MOE (GPa)	密度 (g/cm ³)	MOR/密度
C2WF	26.58±1.29	3.78	1.21	21.92
C3WF	20.38±0.47	3.56	1.23	16.62
C4WF	19.47±0.81	3.72	1.22	15.92
C5WF	18.19±0.72	3.65	1.22	14.93
C6WF	18.14±0.42	3.52	1.21	14.97

率の高いエステル化木粉 (高置換度) を用いた。しかし、最適値があると考えられ置換度により強度・耐水性の両立が出来る可能性もあり、今後検証する必要がある。

カ 要 約

木材・プラスチック複合材 (WPC) における添加剤及びフィラーとしてエステル化木粉の強度・耐水性への効果を検討した。その結果、以下のような事が明らかになった。

相溶化剤の有無にかかわらず木粉をアセチル化木

表 1113-6 各エステル化 WF を用いた PP 系 WPC の耐水試験後各変化率

エステル化 WF	吸水率 (%)	長さ変化率 (%)	幅変化率 (%)	厚さ変化率 (%)
C2WF	7.93±0.90	0.54	0.39	6.48
C3WF	6.71±0.12	0.54	0.41	6.12
C4WF	6.38±0.16	0.33	0.36	6.18
C5WF	5.32±0.05	0.20	0.20	5.01
C6WF	4.99±0.21	0.20	0.20	4.51

粉に置き換えていくと強度の向上が認められた。しかし、極大を示し置換度がさらに多くなると強度低下が認められた。エステル化木粉の側鎖を伸長すると強度の低下が認められた。しかし、耐水試験においてはエステル化木粉の置換量、側鎖長に比例して耐水性の向上が認められた。

研究担当者（高谷政広*、岡本忠）

(4) 木質複合プラスチックの環境影響評価

ア 研究目的

複合材の環境影響をライフサイクルアセスメント (LCA) 手法を用いて評価し、開発された複合材の実用化を進めて良いか否かを環境影響の視点から総合的に判断する。それには、用いられる原材料の製造までの原単位の収集、原単位がない場合は、その LCA 調査か代用原単位の算定、当該製品のライフサイクルに渡るプロセス把握とプロセス毎の投入資源量やエネルギー量、排出される環境負荷物質の種類と量を調査し、環境影響と統合化を行い、最終判断を下す。

イ 研究方法

(ア) 対象製品とシステム境界

エア・ウォーター（株）製、WPC 単層品デッキ材 145 × 30 × 2000/3000 (mm) 1 kg (配合率は木材：49.7%、プラスチック：46.6%、副資材：3.63%) を対象製品とし、2008 年 10 月～2009 年 8 月に調査したデータを分析した。評価した WPC は、建築解体材と食品容器端材をチップ化したものを、混練・造粒後、押出成型することで製造され、使用後に、一部は回収しリサイクルされ、残りは廃棄されるも

のである（図 1114-1）。しかし、WPC は現在市場に普及し始めた段階であり、リサイクルプロセスが確立されていないため、ここでは、点線で示された原材料製造からリサイクルせずに廃棄処理（焼却処理）されるまでをシステム境界とした。また、副資材の内、顔料に関してはデータが入手出来なかったため、システム境界外とした。

(イ) インベントリ評価項目

インベントリ分析で評価した環境負荷項目は、資源消費としてウラン、石炭、原油、天然ガス、大気圏排出物として CO₂、CH₄、N₂O、NO_x、SO_x、ばいじん（点源）、PM10（線源）、炭化水素、As、Cd、Cr、Hg、Ni、Pb、廃棄物として埋立廃棄物とした。ただし、副資材の 1 つである滑剤に関しては CO₂、NO_x、SO_x、ばいじん、固形廃棄物のみを、再生 PP に関しては CO₂、NO_x、SO_x、固形廃棄物のみを、使用後の製品の焼却処理に関しては表 1114-1 に示した項目を、それぞれ評価した。

(ウ) 環境影響評価

日本版被害算定型影響評価手法 (Life-cycle Impact assessment Method based on Endpoint modeling) の第 2 版¹⁾ の統合化係数を使用した。本調査で収集した環境負荷項目から行える環境影響評価は、資源消費、地球温暖化、酸性化、都市域大気汚染、生態毒性、光化学オキシダント、有害化学物質、廃棄物となる。

ウ 研究結果

(ア) バックグラウンドデータ

バックグラウンドデータは、主に（社）産業環境管理協会の LCA 分析ソフト JEMAI-LCA Pro に付属のインベントリ分析データベース²⁾ を利用し、

原単位がない再生 PP と副資材の製造工程は以下の方法で原単位を作成した。WPC の廃棄処理は焼却実験によるデータを利用した。

a 再生 PP 製造

今回評価した再生 PP は、回収した食品容器端材を手解体・分別後、粉碎しフレーク化したものである。再生 PP 1 kg 製造までの環境負荷は文献³⁾より作成した。

再生 PP の環境負荷量 =

粉碎品 1 kg 換算量 × 環境負荷量 + 粉碎 1 kg 換算量 × 1/歩留 × 環境負荷量

歩留は、文献より、手解体では 1.00、粉碎工程では 0.99 とした。

b 副資材製造

(a) 滑剤

滑剤に用いたステアリン酸カルシウムの評価項目は CO₂、NO_x、SO_x、ばいじん、固形廃棄物しか記載されていなかった⁴⁾ので、その他と評価範囲が異なっている。

(b) 相溶化剤

相溶化剤に用いた無水マレイン酸変成ポリプロピレンは、マレイン酸 10%、PP 90%の配合だったので、データベース²⁾にある両者の原単位の配合比を加算した値を原単位とした。

(c) 滑剤ワックス

滑剤ワックスとして用いた低分子ポリオレフィンにはポリプロピレン (PP) ワックスとポリエチレン (PE) ワックスがあるが、どちらが使用されているか不明なことから、後者の方が原単位の数値が大きく過小評価を避けられるため、データベース²⁾にある、低密度ポリエチレンの製造原単位を使用した。

c WPC の焼却処理

WPC 1 kg 当たりの燃焼負荷量を表 1114-1 に示した。CO₂、CH₄、N₂O、NO_x、SO_x、ばいじん、As は、三峰工業 (株) の焼却炉で行った焼却実験の値を使用した。埋立廃棄物の原単位は、実測値が得られなかったため、住宅に使用される代表的な樹種であるスギ (*Cryptomeria japonica* D.Don) の灰分 0.72%⁵⁾ で代替し、埋立廃棄物としては焼却灰のみ評価した。

(イ) フォアグラウンドデータ

フォアグラウンドデータは、主にエア・ウォーター (株) 長野工場での測定値より WPC 1 kg へ換算することで求めた (表 1114-2)。建築解体材の輸送は、データが入手できなかったため、木材チップ用丸太の輸送距離である 100 km で代替した。丸太の輸送距離に関しては、報告書^{6,7)}を基に作成した。また使用後の WPC の廃棄物輸送に関しては文献値⁸⁾を用いた。デッキ材としての使用段階では、メンテナンスがほぼ必要ないため、そこでの資源の投入量はゼロとした。

表 1114-2 の副資材には、滑剤 (ステアリン酸カルシウム)、相溶化剤 (無水マレイン酸変性ポリプロピレン)、滑剤ワックス (低分子ポリオレフィン) が含まれる。

(ウ) インベントリ分析結果

フォアグラウンドデータにバックグラウンドデータを掛けることで、資源の消費量と環境負荷量が得られる。それらを工程ごとに示すと、表 1114-3 のようになった。なお、表 1114-3 に示した工場由来の廃棄物 (規格外品、紙ごみ、下水処理) とその輸送は「製品製造」工程に計上し、再生 PP、木材チップ、副資材製造をまとめて「原材料製造」とした。

(エ) 統合化結果

LIME2 の統合化係数を表 1114-3 に乗じ、環境影

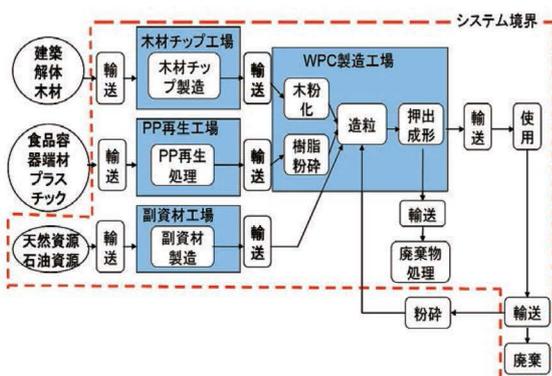


図 1114-1 システム境界

表 1114-1 燃焼負荷量

環境負荷物質	単位	WPC 1kg 当たりの排出量(kg)
CO ₂	kg	2.54E+00
CH ₄	kg	4.91E-05
N ₂ O	kg	3.85E-05
NO _x	kg	1.16E-03
SO _x	kg	1.60E-04
ばいじん(点源)	kg	6.33E-04
As	kg	1.22E-07
埋立廃棄物	kg	7.20E-03

響評価を行った。統合化の結果、WPC 1 kg 当たりの社会コストは14.7円となった。社会コストとは環境に与える様々な影響を潜在被害額として日本円で標記する物理量のこと、値が大きいほど環境への影響が大きいことを意味する。

工程別の統合化結果は図1114-2ようになった。ここで、今回評価した環境負荷項目の内、全社会コストに占める割合が3%以下と小さかったものは「その他」に、生態毒性に影響する6つの物質As、Cd、Cr、Hg、Ni、Pbによる社会コストは「生態毒性」に、それぞれまとめて表記した。

工 考 察

(ア) 工程別統合化結果

社会コストを工程別に考察すると、図1114-2のように、廃棄物処理工程が全体の約56%と最も大きく、次いで製品製造が約26%となり、原材料製

造の社会コストは、廃材を原料としていることから、全体の約2.8%を占めるに過ぎなかった。廃棄物処理工程では、原料に化石資源由来のプラスチックを用いているため、その燃焼が大きな要因となった。製品製造では、電力が多用されているが、その中でも造粒のコンプレッサーと押出工程、木材粉碎機の電力消費量が大きかった。

(イ) 環境影響領域別統合化結果

環境影響領域別に見ると、CO₂の地球温暖化への影響が全体の約62%と最も大きく、その主な発生源は、製品製造段階での電力の消費と廃棄物の焼却処理であった。社会コスト全体の約5.1%を占めた生態毒性の内、約81%が廃棄物処理工程で排出されるAsによる影響であった。今回評価したWPCは、原材料に建築解体材を用いており、それには、1996年まで主流であったCCA処理木材(Cu、Cr、As

表 1114-2 フォアグラウンドデータ

分類	品目	単位	量
インプット	原材料製造	木材	kg 4.97E-01
		再生PP	kg 4.66E-01
		副資材	kg 1.55E-02
製品製造	電力	kWh	1.66E+00
	工業用水	m ³	4.03E-05
原材料輸送	10tトラック	t・km	1.84E+00
	4tトラック	t・km	2.64E-02
	2tトラック	t・km	2.45E-02
	1.5tトラック	t・km	3.69E-03
製品輸送	10tトラック	t・km	6.67E-01
	4tトラック	t・km	7.00E-03
廃棄物輸送	工場由来	10tトラック	t・km 5.31E-04
		4tトラック	t・km 1.43E-04
	施工先由来	10tトラック	t・km 1.00E-01
		規格外品	kg 1.09E-01
アウトプット	廃棄物処理	工場由来	kg 6.48E-03
		紙ごみ	kg 6.48E-03
		下水処理	m ³ 4.03E-05
		施工先由来	WPC製品

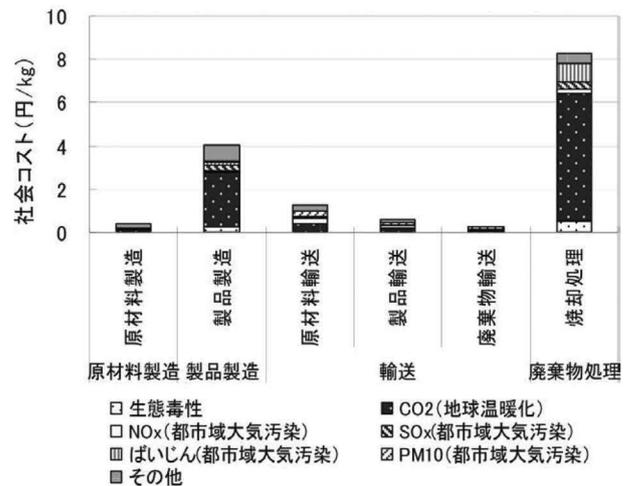


図 1114-2 統合化結果

表 1114-3 インベントリ分析結果

区分	環境負荷項目	単位	原材料製造		製品製造		輸送		廃棄物処理		合計
			原材料製造	製品製造	原材料輸送	製品輸送	廃棄物輸送	焼却処理			
資源消費	ウラン	kg	3.61E-07	8.83E-06	9.24E-10	4.48E-10	1.24E-10	0.00E+00	9.19E-06		
	一般炭	kg	4.03E-03	1.46E-01	1.05E-05	5.08E-06	1.41E-06	0.00E+00	1.50E-01		
	原油	kg	1.20E-02	7.82E-03	5.40E-02	2.61E-02	7.23E-03	0.00E+00	1.07E-01		
	天然ガス	kg	2.08E-03	1.37E-01	4.88E-06	2.36E-06	6.54E-07	0.00E+00	1.39E-01		
大気圏排出物	CO ₂	kg	4.37E-02	1.08E+00	1.73E-01	8.37E-02	2.31E-02	2.54E+00	3.94E+00		
	CH ₄	kg	9.24E-07	1.85E-05	1.03E-09	4.99E-10	1.38E-10	4.91E-05	6.85E-05		
	N ₂ O	kg	1.13E-06	5.99E-05	2.78E-06	1.35E-06	3.72E-07	3.85E-05	1.04E-04		
	NO _x	kg	5.84E-05	4.56E-04	4.32E-06	2.09E-06	5.79E-07	1.16E-03	1.68E-03		
	NO _x (線源)	kg	2.52E-06	7.85E-05	7.68E-04	3.43E-04	1.75E-04	0.00E+00	1.37E-03		
	SO _x	kg	4.77E-05	1.34E-04	3.74E-05	1.81E-05	5.01E-06	1.60E-04	4.02E-04		
	ばいじん	kg	6.57E-07	7.34E-05	2.98E-07	1.44E-07	3.99E-08	6.33E-04	7.08E-04		
	ばいじん(線源)	kg	1.85E-07	5.74E-06	2.97E-05	1.10E-05	1.29E-05	0.00E+00	5.95E-05		
	炭化水素	kg	7.91E-07	1.44E-06	7.76E-07	5.34E-07	8.08E-08	8.08E-07	4.43E-06		
	As	kg	3.42E-10	2.52E-08	8.77E-13	4.25E-13	1.17E-13	1.22E-07	1.47E-07		
	Cd	kg	2.83E-11	1.01E-09	7.25E-14	3.51E-14	9.71E-15	0.00E+00	1.04E-09		
	Cr	kg	6.23E-10	2.22E-08	1.60E-12	7.73E-13	2.14E-13	0.00E+00	2.28E-08		
	Hg	kg	4.13E-10	1.47E-08	1.06E-12	5.13E-13	1.42E-13	0.00E+00	1.51E-08		
	Ni	kg	7.00E-10	2.49E-08	1.79E-12	8.69E-13	2.40E-13	0.00E+00	2.56E-08		
Pb	kg	1.64E-09	5.84E-08	4.20E-12	2.03E-12	5.63E-13	0.00E+00	6.00E-08			
廃棄物	埋立廃棄物	kg	7.00E-06	3.48E-06	6.46E-13	3.13E-13	8.66E-14	1.44E-05	2.49E-05		

の化合物の混合物を加圧注入した木材)が含まれて
いたためと考えられる。

オ 今後の課題

(ア) リサイクル性の評価

WPCは多数回に渡るリサイクルが可能という特徴を持つ。そのため感度分析によって多数回リサイクル性の検討を行い、より低環境負荷型複合材開発への情報提供とする必要がある。

カ 要約

(ア) 工程別統合化結果

WPC 1 kg 当たりの社会コストは14.7円となり、工程別では全体の約56%と廃棄物処理工程の社会コストが最も大きかった。

(イ) 影響領域別統合化結果

環境影響領域別にみると、全体の約62%とCO₂の地球温暖化への影響が最も大きく、主な発生源は、製品製造段階での電力の消費と廃棄物の焼却処理であった。

キ 引用文献

- 1) 伊坪徳宏ら (2005). ライフサイクル環境影響評価手法.
- 2) (社) 産業環境管理協会.JEMAI-LCA Pro ver.2.1.2.
- 3) (社) プラスチック処理促進協会 技術開発委員会環境影響評価WG (2006). 複写機・自動車バンパー・ATM等のリサイクルのLCA事例.25-27より作成.
- 4) (社) 産業環境管理協会.JLCA-LCA データベース 2011 第1版.<http://www.jemai.or.jp/lcaforum/db/login.cfm> (2012-2-20 確認).
- 5) (独) 森林総合研究所監修 (2004). 改訂第4版 木材工業ハンドブック. 丸善株式会社.139.
- 6) 農林水産省.平成18年 木材需給報告書 (平成20年7月). 農林水産省協会.68-71.
- 7) 藤原敬ら (2004). 環境経済・政策学会大会報告.6.
- 8) CFP 制度試行事業事務局 (みずほ情報総研(株)). 商品種別算定基準 (PCR) (認定PCR 番号: PA-BG-02) 荷役・運搬用プラスチック製平パレット【改訂】, <http://www.cfp-japan.jp/calculate/authorize/pcr.php> (2012-2-20 確認).

研究担当者 (服部順昭*,水谷百合香、渡辺麻有子、安藤恵介、大友祐晋、木口実)

2 木質高充填複合プラスチックの製造技術

(1) 木質高充填複合プラスチックの製造技術

ア 研究目的

高温高湿度化における木粉と熱可塑性プラスチックとの混合により、木材の熱可塑性を向上させることによって木粉含有量が90%以上の複合材の製造を目指し、更に高い熱流動性の付与による射出成型を可能とさせ、木質バイオマスからの汎用プラスチックを代替できる天然物系新素材を開発する。

イ 研究方法

木粉とポリプロピレンの割合が同じコンパウンドにおいて、水蒸気存在下で混練することによりコンパウンドの熱可塑性の変化をキャピラリーフローテスターを用いて評価する。また、木粉より樹皮を用いることでコンパウンドの熱可塑性が向上することから、木材構成成分 (特にリグニン) の違いによるコンパウンドの熱可塑性の違いを評価する。

ウ 研究結果と考察

(ア) 木粉含有率が75%を超えると熱流動性が急激に低下するため、高木質配合の複合プラスチックを製造するために木粉の熱流動性を向上させる前処理として、高含水率木粉、オートクレーブ処理、グリール系水溶性膨潤剤添加、木材成分可塑剤添加等を検討した。高含水率木粉では木粉率76%程度までは熱流動したが、80%では熱流動性が低かった (図1121-1, 写真1121-1)。オートクレーブ処理では、木粉率80%での熱流動の付与には250℃で60分以上の処理が必要であった。薬剤の添加では、配合比で10%程度の添加で流動性が発現したが、この時の木粉含有率は木粉:PPは4:1であったが、配合比では73%程度であった。木材成分を膨潤可塑化させる薬剤を1%程度添加すると、木粉配合比80%程度でも180℃以下で熱流動性が発現した (図1121-1)¹⁾。

(イ) 木粉含有率70%のコンパウンドを用いて、射出成型により名刺入れサンプルの調製に成功した (写真1121-2)。射出成型により連続5000個のショッ

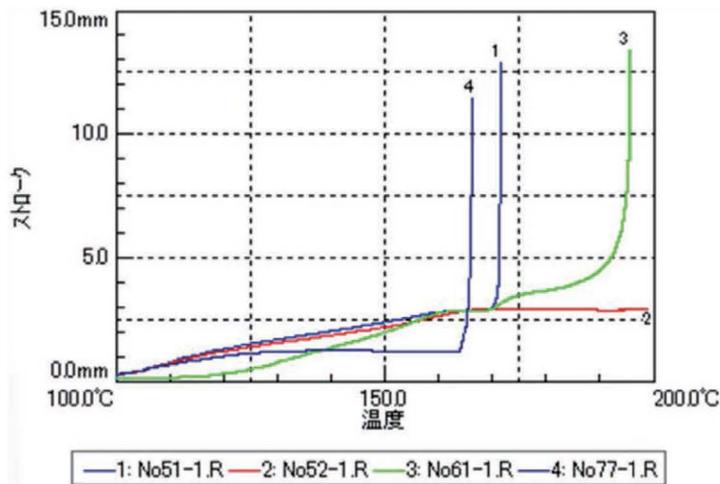


図 1121-1 湿熱処理木粉を用いたコンパウンドの熱流動性
 (①木粉：PP = 76.5：23.5、② 80：20、③ MC180%、250℃、60分前処理 80:20、④木粉：PP：グリコール = 67：17：16)



写真 1121-1 木質含有率 80%のコンパウンド



写真 1121-2 木粉含有率 70%のコンパウンドを用いて射出成型したカードケースの試作

トを行ったが、金型の汚れなどは少なく、連続運転が可能であった。

オ 今後の課題

(ア) 木質複合プラスチックは、木粉含有率が高いほど二酸化炭素排出量が低下し、また自然界での分解性も向上するため、日用品や玩具などのプラスチック製品の代替を考えた場合は、木質配合割合の向上は重要な課題となる。現在、含有率 75%までのコンパウンドでの射出成形技術を確認したことから、更に木質配合割合 80%のコンパウンドによる射出成形技術の確立を目指す必要がある。

カ 要約

木粉の湿熱前処理により、コンパウンドの熱流動性が向上し、木質配合率 75%のコンパウンドによる射出成形技術を確認した。

キ 引用文献

- 1) 木口実 (2010). 未利用木質バイオマスを利用した木材・プラスチック複合材料 (混練型WPC) の開発. 季刊森林総研. 第 10 号：9-11.

研究担当者 (木口実*, 片岡厚, 川元スミレ, 小林正彦, 松永浩史)

(2) 高い熱可塑性を持つコンパウンド製造技術

ア 研究目的

高温高湿度下における木粉と熱可塑性プラスチックとの混合により、木材の熱可塑性を向上させることによって木粉含有量が90%以上の複合材の製造を目指し、更に高い熱流動性の付与による射出成形を可能とさせ、木質バイオマスからの汎用プラスチックを代替できる天然物系新素材を開発することを目的としている。

イ 研究方法

(ア) 混合溶融機内の処理環境を把握するために、木粉及び樹皮を用いたコンパウンド製造における混練中の溶融機に発生するトルク量及び回転数を測定する。

(イ) 実大の混合溶融機を用いて、木粉に水分を添加して混合機内での湿熱処理を行い、ポリプロピレンとの混合物（コンパウンド）の熱可塑性の向上を検討する。

ウ 研究結果と考察

(ア) 回転数を上げることによりトルクが急上昇し、この時に木粉とポリプロピレンの混合が開始する。その後装置の回転数を2.5倍、4倍と上げて行くとトルクは徐々に低下し、混合が終了する直前でトルクの低下が大きくなり、急激にトルクの上昇と共に混合が終了することが明らかとなった（図1122-1）。回転数とトルクの関係では、木粉より樹

皮の方が回転数の増加によるトルク低下が大きく、かつ短時間で混合が終了した（図1122-2）。

(イ) 溶融混合機内での湿熱処理により製造したコンパウンドの熱流動性が向上したが、射出成型では木粉含量75%以上の成型は困難であった。通常の製造方法により調製した木粉含有率80%のコンパウンドは、ペレット状に成型できたが、射出成形が困難であった。

(ウ) 木粉含有率75%のコンパウンドにより名刺入れサンプルの射出成型を試みたが、連続成型は困難であった（写真1122-1）。そのため、木粉含有率70%のコンパウンドを用いてサンプル用の名刺入れが作成できた（写真1122-2,3）。射出成形による5000個の連続成型においても金型の汚れは僅かであり、実用性のあるコンパウンドが製造できた¹⁾。

オ 今後の課題

更に高い木質配合率のコンパウンドによる射出成形技術を確立する。また、木質高充填複合プラスチックの製品化を行う。

カ 要約

実大サイズの混合溶融機を用いて、混練時に水分を添加する混合機内湿熱処理により、木粉とポリプロピレンとのコンパウンドの熱流動性が向上し、射出成形による木質配合率70～75%の木質複合プラスチックの製造技術を確立した。

混合溶融機の回転数と発生トルクの関係
(木粉70% : PP30%)

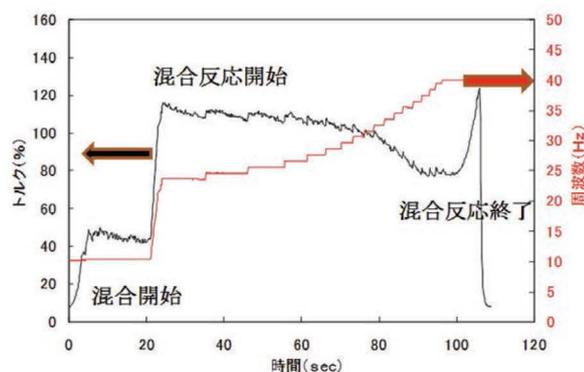


図1122-1 木粉・PP 溶融混合時の回転数とトルク
の関係（木粉：PP = 70：30）

混合溶融機の回転数と発生トルクの関係
(樹皮70% : PP30%)

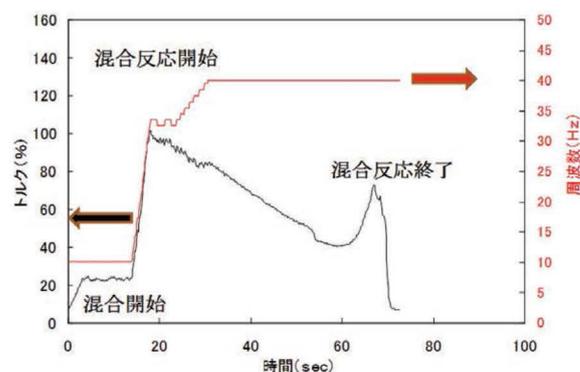


図1122-2 樹皮・PP 溶融混合時の回転数とトルク
の関係（樹皮：PP = 70：30）

(黒線：トルク、赤線：回転数)



写真 1122-1 木粉 80%のコンパウンド



写真 1122-2 スライド式名刺用射出成型金型



写真 1122-3 射出成型により成型された名刺入れ

キ 引用文献

- 1) 木口実・小林正彦・川元スミレ・片岡厚・松永浩史・甲斐信悟・海老原昇 (2011). 木質を高充填させたコンパウンドによる木材・プラスチック複合材の連続射出成形. 平成 23 年度研究成果選集 2011. 独立行政法人森林総合研究所: 12-13.

研究担当者 (甲斐信吾*, 木口実)

(3) 木材複合プラスチックの生分解性評価

ア 研究目的

本課題では、木粉含有量が 90% 以上の木質複合プラスチックの生分解性を評価し、更にその生分解性を向上させる技術を開発する。これにより、石油系汎用プラスチックの代替を目指す。

イ 研究方法

(ア) 木粉とポリプロピレンから製造される木質複合プラスチックの土壌埋没試験及び BOD 試験により生分解性を評価した。

a 土壌埋没試験

山武杉の木粉 (W) または樹皮粉 (B) とポリプロピレン (PP) の重量比 70/30 と 80/20 の木質複合プラスチック (W70、B70、W80、B80) シート状試験片を腐葉土/黒土 (1/1) に埋めて 30 ~ 35°C で好氣的条件にて重量変化を測定した。試験片はコンパウンドをホットプレスした後、40 × 20 × 1.5-2.0mm の大きさに切り出した。比較試験片として、ほぼ同様なサイズの山武杉の木部板と PP 板を用いた。

b BOD 試験

上記木質複合プラスチックの粉末及びフィルムと、比較として木部と PP の粉末の活性汚泥による水系培養液中での好氣的生分解度を生物化学的酸素要求量 (マノメータ式 BOD 試験) の測定により求めた。また、木粉/PP (70/30) と樹皮粉/PP (70/30) の標準処方については ISO14851/JISK6950 に準拠したクーロメータ式 BOD 試験機を用いて好氣的な水系培養液中での生分解度を三井化学分析センターに依頼して行った。

c コンポスト試験

(財) 化学物質評価研究機構に依頼して、木粉/PP (70/30) について ISO14855/JISK6953 に準拠した好氣的コンポスト過程での生分解度試験を実施した。

(イ) 分解性の向上を目的として木粉/PP (70/30) と樹皮粉/PP (70/30) のコンパウンドを熱プレス成形して作製した約 1 mm 厚の試験片に UV 照射 (240-446 nm、96.5 mW cm²) を行った後、引張物性の変化と土壤埋没試験及び好気的水系培養液中でのマノメータ式 BOD 試験機を用いた生分解度の評価を行った。

ウ 研究結果

(ア) 土壤埋没試験の結果を図 1123-1 と図 1123-2 に示す。樹皮 (B) を用いた材料の方が木部 (W) を用いたものよりも重量減少が大きくなった。また、木粉含量が多いほど、木粉の粒径が細かいほど重量減少が大きくなった。しかしながら、いずれの試料も 20 週目で 4% 以下の重量減少率であり、土壤埋

没による分解は非常に遅いことが分かった。

マノメータ式 BOD 試験機を用いて水系培養液中での好气的生分解度を評価した結果、図 1123-3 に示したように 43 日まで試験を行ったが、いずれの試料も生分解度が非常に低く、気圧の変動などによる測定値のばらつきもみられたため、明確な傾向を見出すことはできなかった。次にクーロメータ式 BOD 試験機による同様な試験を生分解性試験の認定機関に依頼して $N = 2$ で行った結果、図 1123-4 に示したように木粉/PP (70/30) の生分解度が 25 日目で約 27% に達した後、70 日目で 4.8% まで低下したため、正確な分解度を求めることができなかった。比較対象として用いたセルロースの分解度も非常に低くてばらつきが大きかった。本試験方法はリグノセルロース系の試験法として適していないと考えられる。

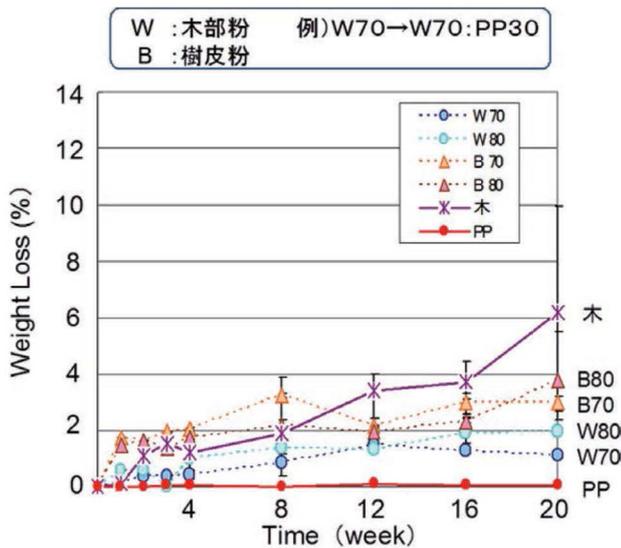


図 1123-1 木粉含量と土壤埋没重量減少

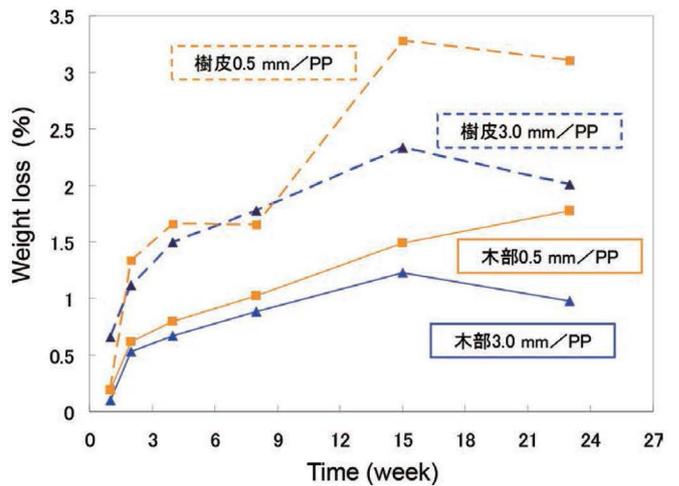


図 1123-2 木粉粒径と土壤埋没重量減少率

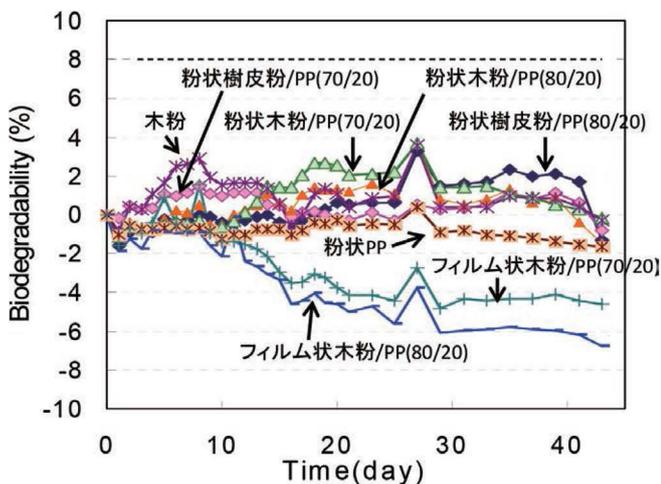


図 1123-3 マノメータ式 BOD 試験結果

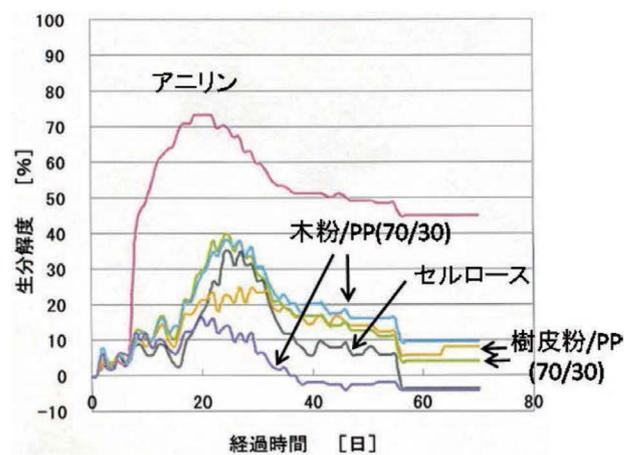


図 1123-4 クーロメータ式 BOD 試験結果

次に木粉／PP (70/30) の好氣的コンポスト過程での生分解度試験を認定試験機関に依頼して行った結果、分解度が徐々に上昇するものの、81日目で比較物質のセルロースが78.9%に対して、4.3%と非常に低い分解度しか得られなかった。本試験方法は測定値のばらつきが少なく、木質複合プラスチックの生分解度の試験方法として適していることが分かった(図1123-5)。しかしながら、生分解度は非常に低い結果となった。

(イ) 木粉／PP (70/30) と樹皮粉／PP (70/30) の試験片にUV照射を行った後、引張試験を実施した。UV照射時間の違いによる明確な傾向はみられなかったが、1.5時間から24時間UV照射を行った試料のいずれも、照射を行っていない試料に比べて、引張強度が低下し、引張弾性率が上昇すること及びSEM観察で表面にマイクロクラックが生じていることが確認できた(図1123-6,7)。

UV照射時間の異なる樹皮粉／PP (70/30) と木粉／PP (70/30) の粉末試料の水系培養液中での好氣的生分解度試験(マノメータ式BOD)と土壤埋没試験を行った。水系培養液中での好氣的生分解度試験では、UV照射による明確な傾向はみられず、UV照射による生分解性の向上はみられなかった(図1123-8)。6か月間の土壤埋没試験では、UV照射有無による明確な差異はみられず、いずれの試料も3%以下の低い重量減少率であった(図1123-9)。

工 考 察

(ア) 木粉／PPと樹皮粉／PPの生分解性試験を土壤埋没試験、マノメータ式及びクーロメータ式BOD試験機を用いた水系培養液中での好氣的生分解度試験、コンポスト試験により行った結果、土壤埋没試験は3から6か月の長期間の試験が必要であるが明確な傾向がでた。樹皮粉を用いた材料の方が木粉を用いた材料よりも初期の重量減少が大きかった原因として、樹皮に含まれるペクチンやテルペノイドが溶出したことが考えられる¹⁾。本来、樹皮の方がリグニンを多く含むので生分解性は低いことが予想される。

水系培養液中での好氣的生分解度試験は、経時に伴うデータのばらつきが大きく、一旦生分解度が上昇した後、低下していくというプライミング効果がみられた。さらに、比較対象として用いたセルロースの生分解度も非常に低いため非常に小さな生分解度の違いを議論するには適していないと考えられる。コンポスト試験は比較としたセルロースの生分解度も高く、経時に伴うデータのばらつきもほとんどみられなかったため、最も適した分析法であるといえる。ただし、検討した木質複合材料の生分解度は非常に低く、生分解性材料として用いる場合には、分解性を向上させるための処方法の検討が必要であると考えられる。

(イ) 木粉／PPと樹皮粉／PPに24時間までUV照射を行った結果、引張強度の低下、引張弾性率の上昇、破断伸びの低下がみられた。また、SEM観察からUV照射により表面にマイクロク

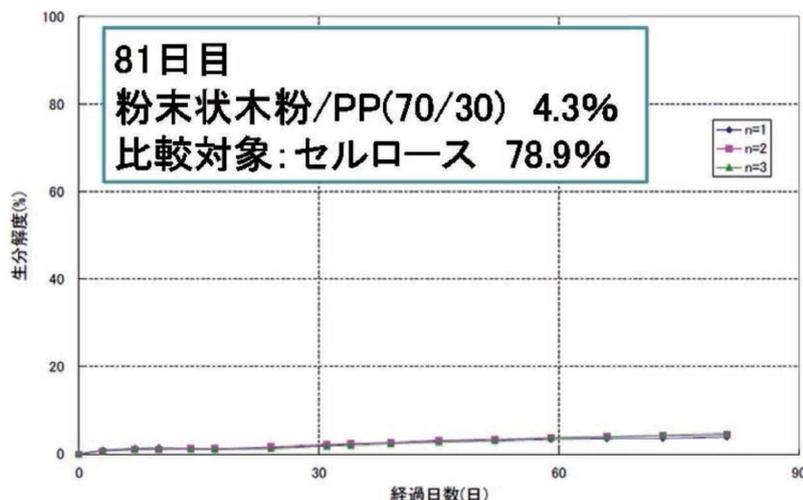


図1123-5 コンポスト試験による木粉/PP (70/30) の生分解性

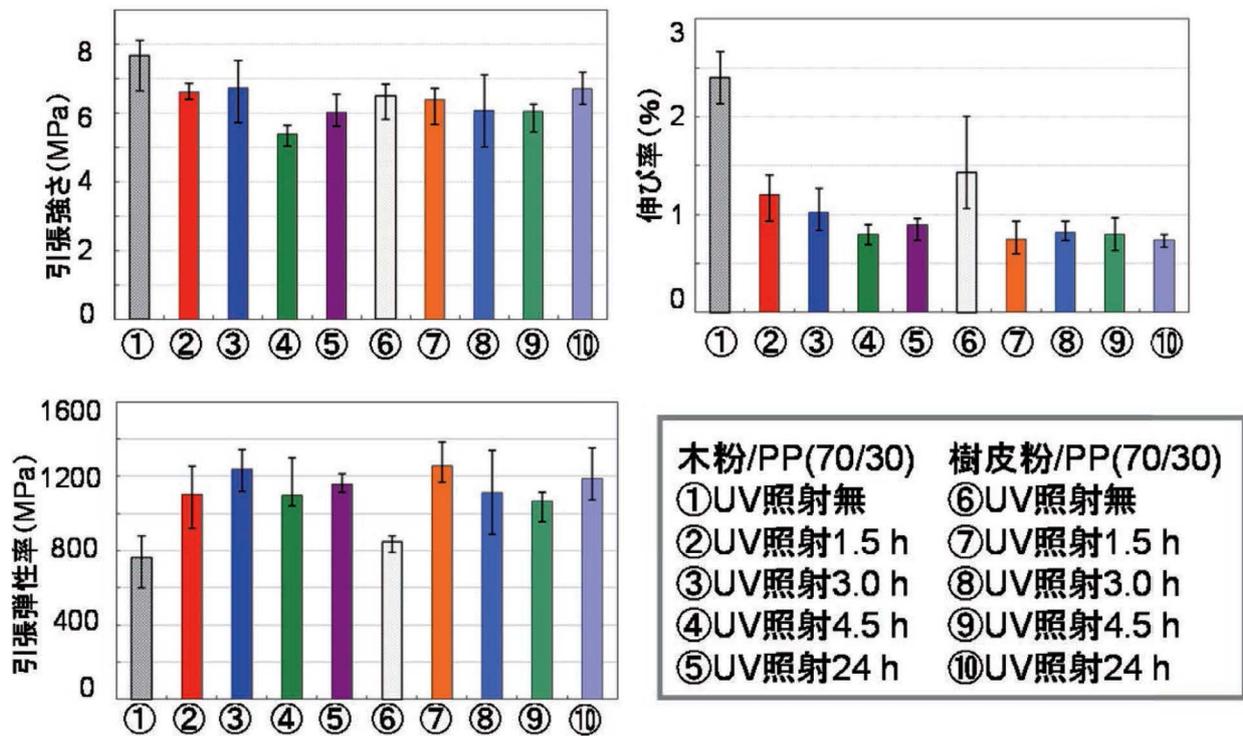


図 1123-6 UV 照射後の引張物性

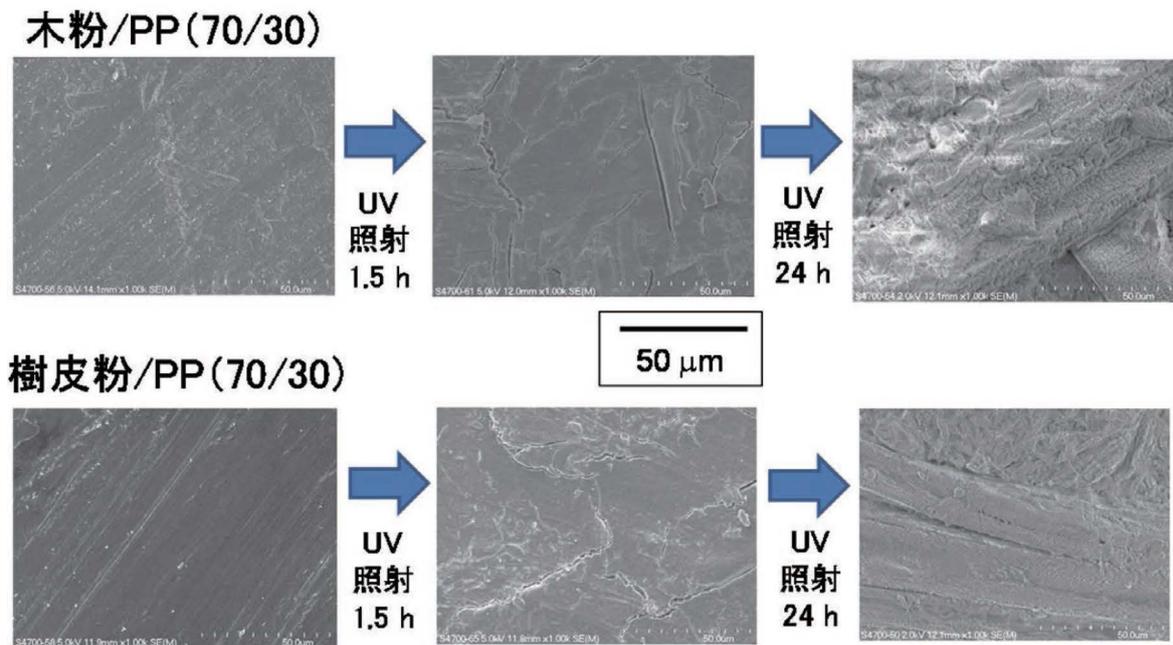


図 1123-7 UV 照射に伴う試験片表面の SEM 観察

ラックが生じていることも確認された。以上より、UV 照射により、材料の結合が切断され分解して強度が低下し、発生したラジカル種により一部架橋反応が起こることにより弾性率の上昇と伸びの低下、クラックの発生が起こったものと考えられる。

UV 照射後の試験片の生分解度は、モノメータ式

BOD 試験及び土壌埋没試験いずれにおいても UV 照射しない場合と比べて、生分解度の顕著な向上はみられなかった。いずれの方法でも生分解度は 5% 以下であり、生分解性プラスチックとして認定されるための条件である、6 か月以内に 60% 以上の生分解度を達成するのは現状の処方では困難であると考

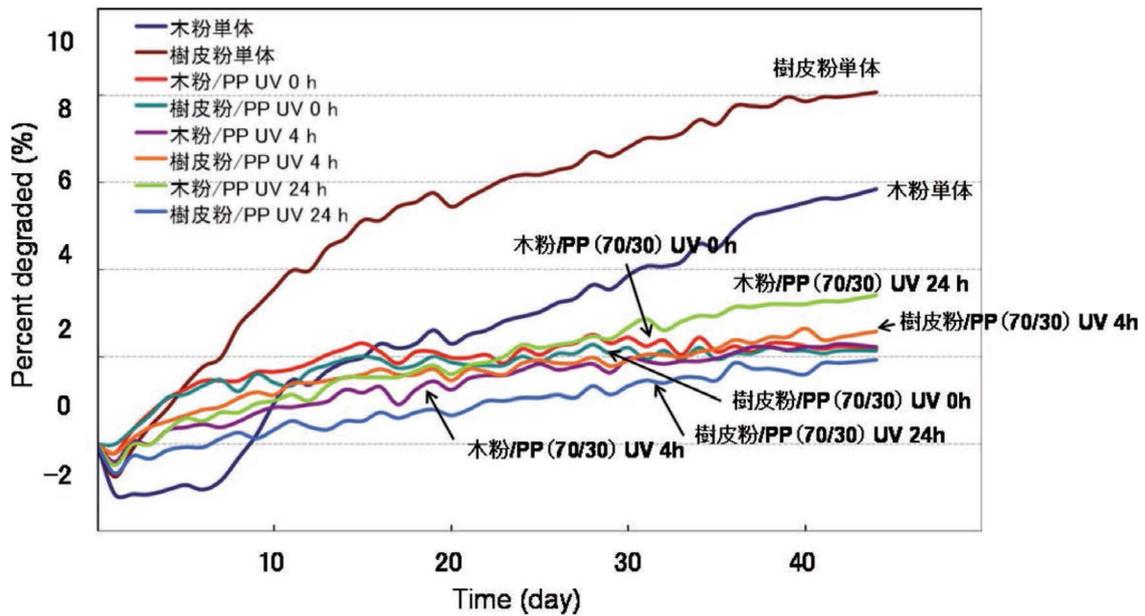


図 1123-8 UV 照射試験片のマノメータ式 BOD 試験機による生分解度試験結果

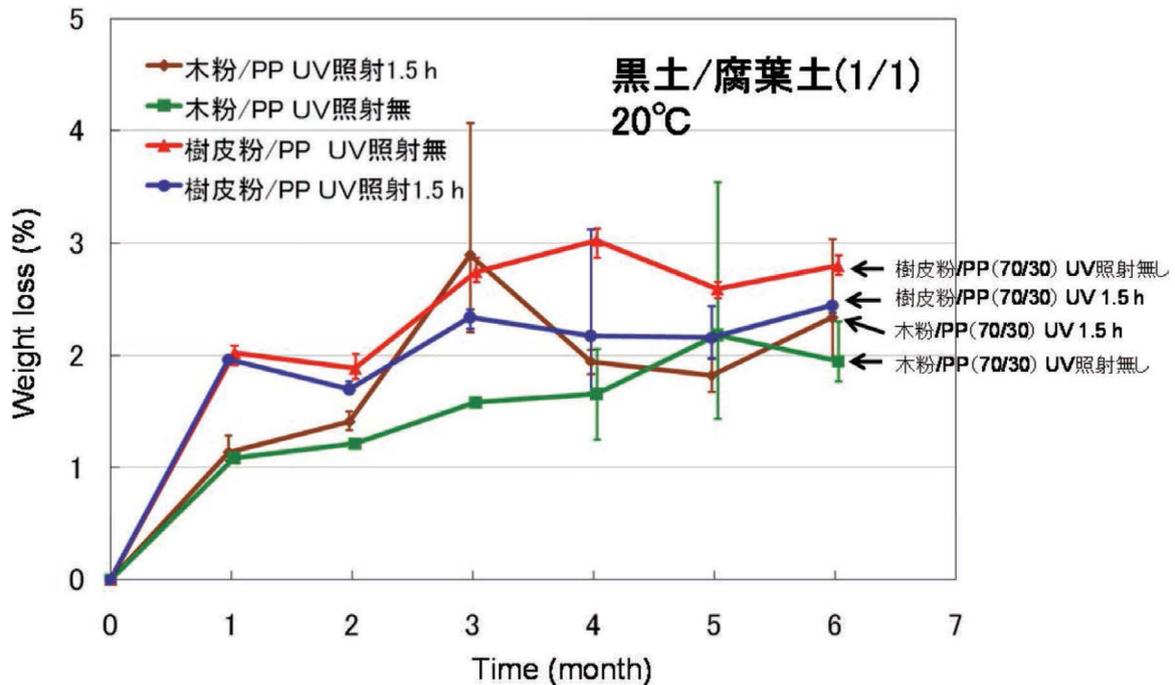


図 1123-9 UV 照射試験片の土壤埋没試験結果

えられる。したがって、本材料は生分解性プラスチックの代替としてではなく、植物度の高いカーボンニュートラルに寄与する材料としての位置づけに重点を置くべきであると考える。

オ 今後の課題

(ア) 木質複合材料の生分解性試験としてコンポスト法の有用性が明らかとなったので、他の木質材料についても同様な傾向がみられるか検証していく

ことが必要である。

(イ) 木質複合材料の生分解性を向上させ、生分解性プラスチックと同等レベルにまでもっていくためには、PP の代わりにポリ乳酸などの生分解性プラスチックを用いるなど抜本的な処方改良が必要であると考えられる。また、現行処方の材料で生分解性を向上させるためには、リグノセルロースを選択的に分解することのできる腐朽菌の探索が必要である^{2), 3)}。

カ 要 約

(ア) 木質複合材料の生分解性試験としてコンポスト法が有効であることが明らかとなった。また、半年程度の長期間の分析が必要であるが、土壌埋没試験も簡便な方法としては有効であるといえる。

(イ) UV 照射による木質複合材料の生分解性の向上について検討した結果、UV 照射による材料の劣化を確認することができたが、その後の生分解性の向上には至らなかった。生分解性の向上のためには抜本的な処方改良が必要である。

キ 引用文献

- 1) 岡野健・祖父江信夫ら (2006). 木材科学ハンドブック. 朝倉書店. 81-102.
- 2) 岡野健・祖父江信夫ら (2006). 木材科学ハンドブック. 朝倉書店. 276-281.
- 3) 渡邊隆司・矢野治之・桑原正章 (2000). リグニン分解性担子菌 - 高圧熱圧複合処理による木材からの生分解性成形材料の創製に関する研究. 科学研究費補助金研究実績報告書. 課題番号: 11878100.

研究担当者 (柴田充弘*, 寺本直純)

(4) 木材高充填プラスチックの性能向上技術

ア 研究目的

本研究で用いる複合プラスチックは高木質充填率でありながら比較的プラスチックに近い性状を有するが、木質含有率を上げるために木粉量を増加させるとともに強度及び熱流動性の低下を防ぐ必要がある。このために本研究では、製造上の品質管理、製品の性能評価及びリサイクル性の判断に適応可能な評価手法の確立、添加剤等の使用により強度性能等を向上させた材料開発並びに環境特性の評価を行う。

イ 研究方法

(ア) 木質高充填プラスチック性能評価方法の確立

本研究で使用する溶融混合装置で作製した木質高充填プラスチックの基本特性を把握するために、サンブスギの木部及び樹皮とポリプロピレンを原料として、射出成形により木質充填率 50 ~ 70% の多目

的試験片 (JIS K7139) を作製し、曲げ強さ、吸水率 (JIS A5905) 及び表面粗さ (JIS B0651) を測定した。

(イ) 添加剤使用条件の最適化による木質高充填プラスチックの性能向上

相溶化剤、滑剤等の木質高充填プラスチックの性能向上に寄与すると考えられる各種添加剤を使用した試料を作製し、使用条件について比較検討した。

a 木部 / ポリプロピレンを 70/30 で混合した木質高充填プラスチックにおいてポリプロピレンの一部を酸変成ポリプロピレン及びポリプロピレン系のエラストマーに置き換えた試料の曲げ強度 (JIS K7113) 及びアイゾット衝撃強さ (JIS K7110) を比較した。

b 熱可塑性樹脂の射出成形時の流動性を向上させる滑剤は、樹脂内部での流動性を向上させる内部滑剤及び樹脂と外部との界面の流動性を向上させる外部滑剤に分類することができる。外部滑剤としての効果が期待される低分子ポリオレフィンと内部滑剤としての効果が期待される金属石けんをそれぞれ数種類添加し、軟化温度を熱機械分析、流動開始温度をキャピラリーフローメーターで測定した。

(ウ) 木質の改質による木質高充填プラスチックの性能向上

木質原料の一部をエステル化することによりポリプロピレンとの相溶性を高めることで、成形性の向上について調べた。

(エ) 環境負荷の低減を考慮したりサイクル性の評価

容器包装リサイクルプラスチック (ポリプロピレン, ポリエチレン混合物) を使用して木質高充填プラスチックを作製した。異なるポリプロピレン由来の試料が混ざった場合のリサイクルを想定してランダム及びホモポリプロピレンで作製した木質高充填プラスチックの成形品を粉砕してそれぞれ 50% ずつ混合し、試験片を作製し強度を調べた。

ウ 研究結果

(ア) 木質高充填プラスチック性能評価方法の確立

木部、樹皮それぞれ 50-70% の割合で配合し作製した試料の吸水率を比較した結果 (図 1124-1) 並びに曲げ応力及び衝撃強さを測定した結果 (図

1124-2) を示す。表面粗さに関しては同一の成形条件では、樹皮 70% の試料がやや大きくなる傾向が見られた。

(イ) 添加剤使用条件の最適化による木質高充填プラスチックの性能向上

a 曲げ試験の結果は 2 種類の酸変成ポリプロピレンのどちらも添加量 1% で強度と弾性率が増加し、曲げ強度に関しては無添加の試料のみならずポリプロピレン 100% の強度 (50.3MPa) を上回った (図 1124-3)。アイゾット衝撃強さも大きく向上し、最大で添加前の約 3 倍の値を示した (図 1124-4)。また、JIS A5905 の方法で測定した吸水率を比較したところ、1% の酸変成ポリプロピレン添加で吸水率が約半分になることが認められた。

射出成形試料の切断面の SEM 反射電子像 (図

1124-5) より、木質の構造を保ったまま成形されていること、酸変成ポリプロピレンを添加した試験片では木質とポリプロピレンの空隙が減少していることが確認できた。また、ポリプロピレン単独及び木質高充填プラスチックのポリプロピレンの一部を酸変成ポリプロピレンに置き換えた試料について、示差走査熱量測定により融解温度 (T_m) 及び結晶化温度 (T_c) を測定したところ、木質との混合により低温側にシフトしたポリプロピレンの結晶化温度が酸変性ポリプロピレンの添加により高温側に戻っていることが認められた (図 1124-6)。

b 通常の低分子ポリオレフィン、酸化変性及び酸変性したものをそれぞれ添加して比較した。木質 76% ポリプロピレン 24% の複合プラスチックコンパウンドに対して、それぞれ 1% 添加して流動開

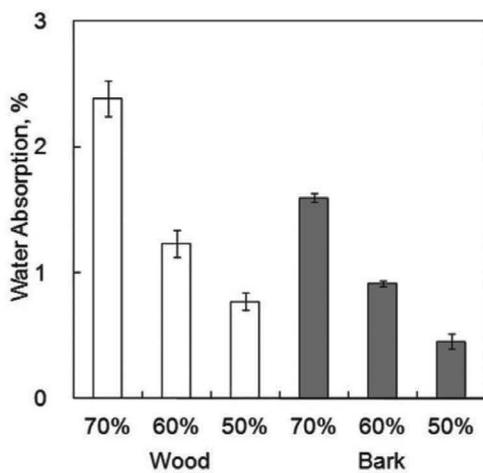


図 1124-1 吸水率試験結果

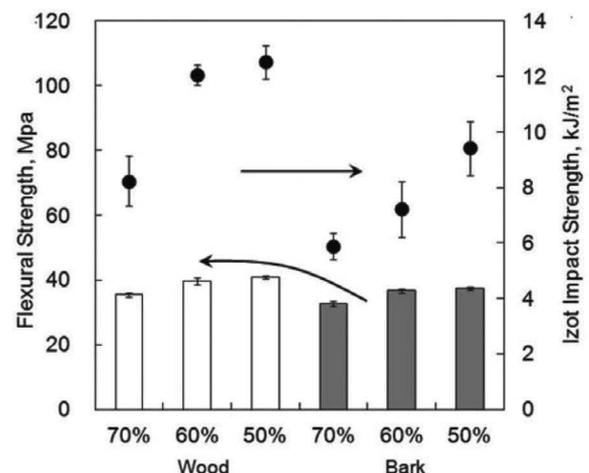


図 1124-2 曲げ応力測定結果

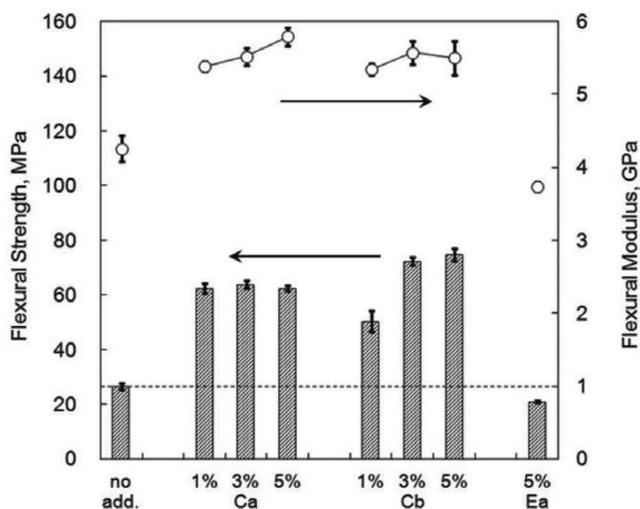


図 1124-3 曲げ特性比較

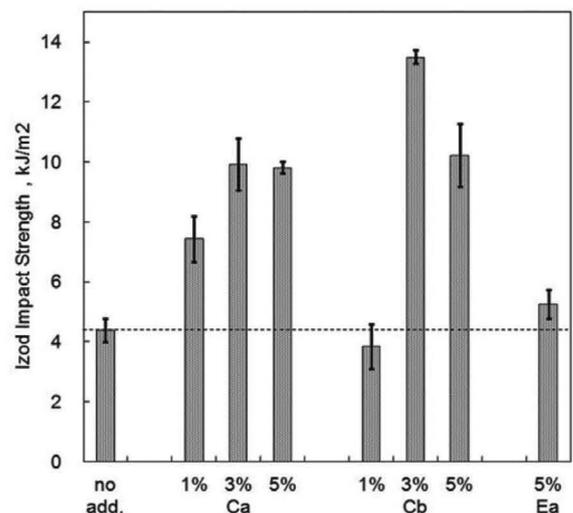


図 1124-4 撃特性比較

始温度を測定したところ、酸変成型低分子ポリオレフィンを添加した試料の流動開始温度が最も低くなった。また、数種類の金属石けんそれぞれ2%、酸変成型低分子ポリオレフィン1%添加した試料での軟化温度を熱機械分析で測定したところ、水酸基添加金属石けんを使用した場合に軟化温度が低くなった。また、低分子ポリオレフィンを添加していない試料の方が低い軟化温度を示した。

次に流動開始温度を測定したところ（図1124-7）、水酸基添加カルシウム石けんと酸変成低分子ポリオレフィンを添加した試料が最も低い温度で流動性を示した。完全な形の成形品を得ることができなかったが、滑剤未使用時と比較すると流動性の向上が認められた（写真1124-1）。

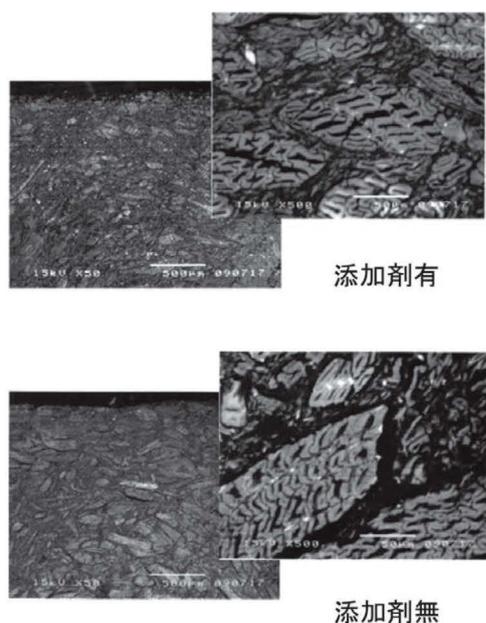


図1124-5 断面SEM像

(ウ) 木質の改質による木質高充填プラスチックの性能向上

真空乾燥機を使用して乾燥後、エステル化樹皮と未処理樹皮を3:2の比率で混合したものを、ポリプロピレンと8:2の比率で混合し、射出によりダンベル試験片を成形した。酸変性ポリプロピレン3%添加時の強度をスギ木部70%のデータと比較した結果を示す（図1124-8）。エステル化樹皮混合プラスチックの曲げ強度は相溶化剤の添加で約2倍、アイゾット衝撃強度は1.7倍となった。（図1124-9）に射出成形品の切断面のSEM像を示す。

(エ) 環境負荷の低減を考慮したリサイクル性の評価

容器包装リサイクルプラスチックに、相溶化剤としての効果が報告（中村ら¹）されているエチレン・

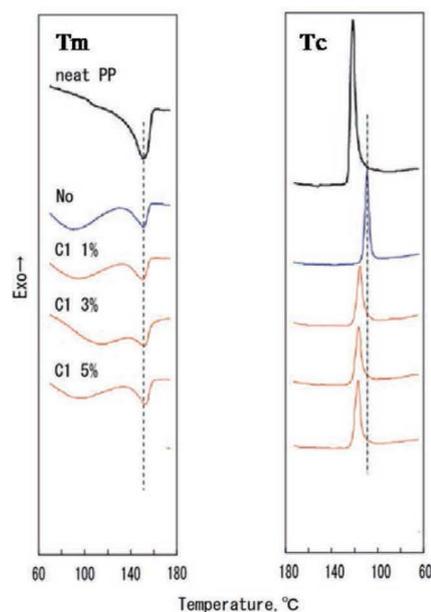


図1124-6 融解温度 Tm、結晶化温度 Tc の変化

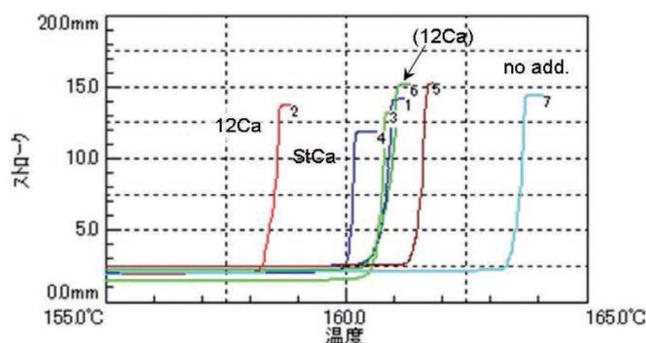


図1124-7 滑剤添加時の流動開始温度



写真1124-1 滑剤添加による流動性向上

エチレンブチレン・エチレンブロックポリマー（JSR製 DYNARON6200P）5%、酸変成ポリプロピレン1%及び酸変成ポリエチレン2%（三洋化成ユーメックス 1010,2000）を混練した試料を使い木質量76%のペレットが作製可能だった。

異なる種類（ランダム・ホモ）のポリプロピレンが混ざった場合の比較のためにそれぞれのポリプロピレンを使用して射出成形により作製したダン

ベルを粉碎後に混合したものからプレス成形により試験片を作製し（写真 1124-2）、強度を比較した（図 1124-10）。あわせて射出成形できなかった木質80%及び容器包装リサイクルプラスチックを使用した木質76%のコンパウンドからそれぞれ作製した試験片の強度も測定した。

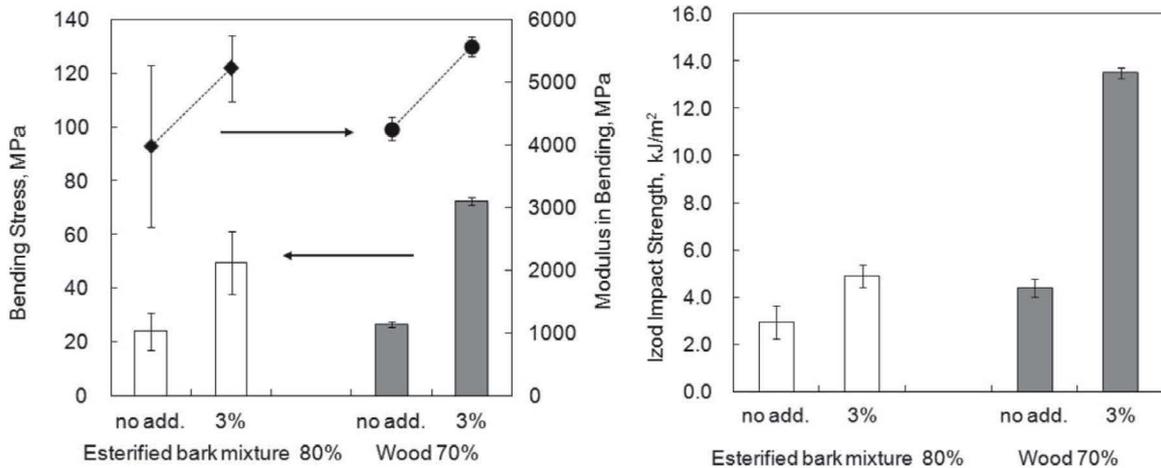
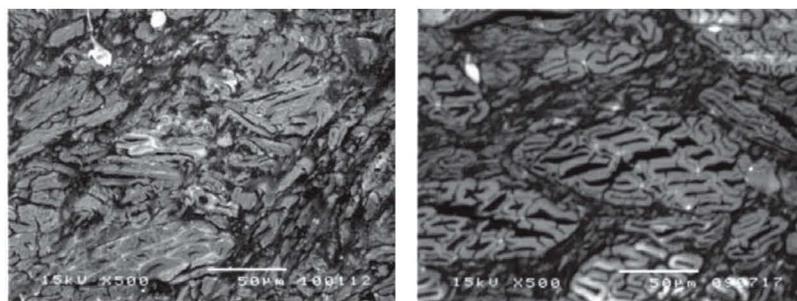


図 1124-8 エステル化樹皮混合プラスチックと木部混合プラスチックの相溶化剤添加時の強度変化



Esterified bark mixture 80% Wood 70%

図 1124-9 断面 SEM 像



写真 1124-2 プレス成型ダンベル

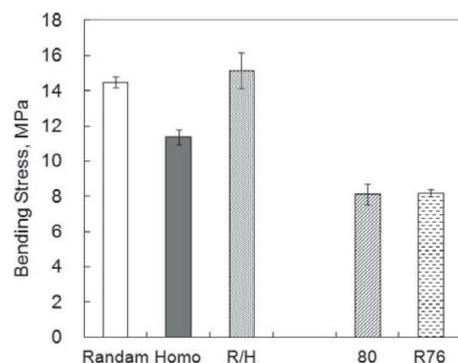


図 1124-10 プレス成型ダンベルの曲げ強さ

工 考 察

(ア) 木質高充填プラスチック性能評価方法の確立

木部、樹皮それぞれ 50-70%の割合で配合し作製した試料の吸水率を比較した結果から、吸水率と曲げ弾性率に関しては木質量の増加により木質の特性が強く現れ大きく変化しているが、曲げ応力に関してはそれほど変化しないことがわかり、高充填にしても強度的には大きく低下しないことが確認された。表面粗さに関しては、樹皮 70%の場合でも最大高さで 100 μ m 未満の試験片が通常の熱可塑性樹脂と同等の条件で成形可能だった。

(イ) 添加剤使用条件の最適化による木質高充填プラスチックの性能向上

a 酸変成ポリプロピレンを添加した際の物性の向上は、添加量 3%程度で最大の効果を示し、5%まで添加量を増やした場合は物性が低下した。これは、相溶化剤の効果が頭打ちになるため、ポリプロピレン自体の強度が低い酸変成ポリプロピレンの影響が出ていると考えられる。さらに、本研究では検討していないがポリオレフィン用のヒンダートアミン系紫外線吸収剤を使用した場合に酸性基が残っていると酸塩基反応が起こり効果を減少させる恐れがあるため、酸変成ポリプロピレンの添加量は 3%以下にすることが良いと考えられる。また、エラストマーに関しては曲げ弾性率がわずかに低下したが、曲げ強度も低下した。アイゾット衝撃強さについても(図 1124-4)に示すように酸変成ポリプロピレンの添加で大きく向上し、最大で添加前の約 3 倍の値を示したが、エラストマーの添加では僅かな増加しか認められなかった。

射出成形により作製した試料の切断面について、酸変成ポリプロピレンを添加した試験片では木質とポリプロピレンの相溶性の向上により空隙が減少していることが確認でき、このことが吸水率の低下している理由の一つと考えられる。

過去の研究で二軸式の混練機を使用してセルロース/ポリプロピレンを 70/30 で混合する際にポリプロピレンの一部をマレイン酸変成ポリプロピレンと置換すると曲げ強度が 40%程度向上し、ポリプロピレンの結晶化温度もわずかに高温側にシフトすることが報告されている(W.Qiu ら²⁾) が、木質高充填プラスチックへの酸変性ポリプロピレンの添加

は、今まであまり報告のない衝撃強度の向上を含めて効果が大きいことが認められた。

また、酸変性ポリプロピレンの添加により結晶化温度が高温側に戻っていることから結晶度の低下が抑制されていることを示唆している。

b 低分子ポリオレフィン、金属石けんのどちらも酸変成により極性を上げた添加剤の方が効果的だった。過去の報告で、木粉とプラスチックの混合状態で流動特性が変化することが報告されている(今西ら^{3),4)}) が(図 1124-7の赤線)、極性基を多く持っている木質が多く含まれるため添加剤との相溶性が向上したためと考えられる。通常、滑剤として使用される添加剤は内部滑剤か外部滑剤かどちらの性質も持っているが、今回検討した添加剤は、軟化温度の低下には酸変成金属石けん、流動開始温度の低下には酸変成低分子ポリオレフィンが効果的だったことから、前者が内部滑剤、後者が外部滑剤として作用したと考えられる。

(ウ) 木質の改質による木質高充填プラスチックの性能向上

木質中の水酸基をエステル化したことで、相溶性が向上し木質 80%で射出成形可能になったが、酸変成ポリプロピレン添加による強度の向上が小さくなってしまった。この理由については、木質内部の水素結合力が減少しフィラーとしての効果が少なくなっている可能性が、射出成形品の切断面の SEM 像(図 1124-9)から考えられる。

(エ) 環境負荷の低減を考慮したリサイクル性の評価

スギ木部 70%と容器包装リサイクルプラスチック 30%を MF 式溶融混合機で混合させることを試みたところ、混合自体が出来ずペレットの作製ができなかったが、本研究の条件ではペレットの形状に作製可能だった。しかしながら作製されたコンパウンドの流動性が低くダンベルの成形はできなかった。

異なる種類(ランダム・ホモ)のポリプロピレンが混ざった場合の比較では(図 1124-10)に示した様にそれぞれ単独を原料としたダンベルよりも大きな曲げ強さを示し、混合による強度の低下は認められなかった。木質 80%及び変成容器包装リサイクルプラスチック原料の試験片は、木質 70%の試験片と比較して強度が半分近い値だった。

オ 今後の課題

(ア) 木質高充填プラスチック性能評価方法の確立

強度に関しては JIS に規定されるプラスチックの規格による評価が可能だったが、今後射出により複雑な形状の成形を試みる場合にマルチゲートによる成形時に生じるウェルドの強度特性等を評価していく必要がある。

(イ) 添加剤使用条件の最適化による木質高充填プラスチックの性能向上

本実験で検討したポリオレフィンに次いで使用されている塩化ビニルに適した添加剤の使用条件も決めていく必要がある。

(ウ) 木質の改質による木質高充填プラスチックの性能向上

木質をエステル化することにより流動性は向上し木質含有率を上げることが可能であるが、強度の低下と処理に伴うコストの問題を解決する必要がある。

(エ) 環境負荷の低減を考慮したりサイクル性の評価

ポリプロピレンとポリエチレンが混合したプラスチックに添加剤を使用して高木質充填プラスチックを作製することは技術的には可能であるが、現状ではコスト的に割に合わない。成形時の端材等をリサイクルすることは可能であるが、実使用したプラスチックを再成形する場合の強度等の変化を予測するためには更なる検討を要する。

カ 要約

(ア) 木質高充填プラスチック性能評価方法の確立

木質 70% までであれば通常の射出成形条件で成形可能であり、強度に関しては JIS のプラスチック射出成形品の測定規格をそのまま当てはめて測定することが可能であった。吸水率に関しては JIS の繊維板の測定方法で測定可能であり、その結果と強度に高い相関性があった。

(イ) 添加剤使用条件の最適化による木質高充填プラスチックの性能向上

ポリプロピレン及びポリエチレン等のポリオレ

フィン系の樹脂を使用する場合は、強度に関しては酸変成ポリオレフィン、流動性に関しては酸変成低分子ポリオレフィンと金属石けんの併用が効果的であることがわかった。

(ウ) 木質の改質による木質高充填プラスチックの性能向上

木質中の水酸基をエステル化したことで、相溶性が向上し木質 80% で射出成形可能になったが、酸変成ポリプロピレン添加による強度の向上が小さくなってしまった。

(エ) 環境負荷の低減を考慮したりサイクル性の評価

ポリプロピレンとポリエチレンが混合したプラスチックに添加剤を使用して高木質充填プラスチックを作製できたが、流動性が低く木質 70% では射出でダンベル試験片を成形できなかった。

ホモ及びランダムポリプロピレンで作製した高木質充填プラスチック成形品を混ぜて再成形したところ、異なるポリプロピレンが混合した事による強度の低下は認められなかった。

キ 引用文献

- 1) 中村重哉・徳満勝久・来田村實信・宮川栄一・田中皓 (2007). リサイクル・PE/PP ペレットへの相溶化剤添加による力学的特性の向上に関する研究. 環境資源工学. 54: 167-174.
- 2) W. Qiu, F. Zhang, T. Endo, T. Hirotsu (2005). Effect of Maleated Polypropylene on the Performance of Polypropylene/Cellulose Composite. Polymer Composites. 26: 448-453.
- 3) 今西裕志・相馬奈歩・竹内和敏・杉野秀明・金山公三 (2005). 木粉-プラスチック混合物の流動特性 (第 1 報) キャピラリ流動試験による流動特性の把握. 木材学会誌. 51: 166-171.
- 4) 今西裕志・相馬奈歩・竹内和敏・杉野秀明・金山公三 (2005). 木粉-プラスチック混合物の流動特性 (第 2 報) キャピラリ流動試験による流動特性の解析と評価. 木材学会誌. 51: 172-179.

研究担当者 (海老原昇*, 篠田清、足達幹雄、龍頭克典)

第2章 単層トレイの製造技術

1 単層トレイの製造技術

(1) 単層トレイの製造技術

ア 研究目的

発泡スチロールなどのプラスチック製トレイが大量に生産、消費、廃棄されており、これにより生ずる環境に対する負荷が大きな問題となっている。林地残材等を原料としてプラスチック系トレイを代替する木質トレイの製造技術開発を行う。これまで、木質トレイの製造実績は既にいくつかあるが、その多くは接着剤を使用した多層成型品でありコストが非常に高いこと、耐水性、撥水性、強度などトレイに求められる性能が十分でなかったことが問題であった。近年、高水分状態下の木材に温度をかけながら荷重をかけることにより非常に大きな変形が生じることが明らかとなってきた。本研究では、木質トレイを水熱作用によって高品質かつ低コストで製造でき、さらに耐水性など高性能を付与する技術開発を行い、高性能木質トレイ製造プラント設計を行う。

イ 研究方法

(ア) 水熱処理条件の解明

簡易型のトレイ成形実験装置を用いて、変形加工時に割れ、しわ等の発生を抑制できる水熱条件、及び水蒸気処理を用いずその変形を固定できる各種条件の検討を行った。また、有機液体を含浸させた木材試験片について曲げクリープ試験を行い、熱軟化性の増大とそれによる割れ、しわ低減の可能性を検討した。

(イ) 天然物を用いた耐水性等性能向上技術の開発

4種類の市販天然系塗料（亜麻仁油系、柿渋、キトサン系、米油系）、及び分子量の異なる4種類のキトサン（表1211-1）をそれぞれ希酢酸に溶解させた各溶液を用い、スギスライス単板に塗装して耐水性能を含めた表面性状を調べた。評価方法は、重量増加率、色変化、吸収媒体法による吸水率、液滴法による接触角、碁盤目法による付着性により行っ

た。

(ウ) 強度及び機能性向上技術の開発

撥水性、耐水性、強度性能等に優れた低コストな木質トレイを製造するための基礎技術を確立することを目的に、まず（エ）で開発した簡易型木質トレイ製造装置により木製トレイの製造条件を検討した。撥水性、耐水性の向上を目的にポリオレフィン系フィルムの単板オーバーレイによる高機能化を図り、また、木質トレイの圧密化法、及びポリエチレンフィルムにより2枚の単板を積層接着すると同時にトレイを製造する方法により強度性能（横圧縮）の向上と耐水漏れ性能の向上を図った。

（エ）高性能木質トレイ製造プラントの設計・開発

既存の3層トレイ製造装置をベースに、簡易型木質トレイ製造装置の設計と試作を行う。トレイ原料となるスギ単板の製造実験を種々の設定条件で行い、狂い、割れ、表面粗さ等の単板の品質によって単板切削性を評価し、適正製造条件を検討する。

ウ 研究結果

(ア) 水熱処理条件の解明

単板をトレイ形状に変形する際に割れ、しわ等の発生を抑制できる水熱条件が明らかになった^{1~3,8,9)}。水蒸気処理を用いることなく変形を固定し、トレイとして製造するためには、240℃以上の温度域で、短時間で熱処理する必要があることが明らかになった^{4~7)}（図1211-1）。また、有機液体を含浸させた試験片を用いた高温下での曲げクリープ試験により、クリープコンプライアンスは水とエタノールの混合液体（モル分率が水：エタノール＝0.8:

表 1211-1 供試キトサン

	分子量	キトサン溶液濃度(wt%)	粘度(mPa·s, 20℃)
A	35,000	4	319
B	50,000	2	17
C	100,000~ 200,000	1	251
D	350,000	1	384

0.2) で最も大きく (図 1211-2)、室温における値の 3～4 倍であることが示され、有機液体を用いた木質トレイの製造は割れ防止等に有効であることが明らかになった。

(イ) 天然物を用いた耐水性等性能向上技術の開発

市販天然系塗料による単板塗装を行った結果、浸透性は米油系が高く、色差は柿渋と米油系で大きいことが認められた。また、吸水率は亜麻仁油系が非常に低く、濡れ性も亜麻仁油系がもっと低く高い耐水性を示す結果となった (表 1211-2)。

キトサン溶液による単板塗装を行った結果、重量増加率、色変化、吸水率とも市販の天然系塗料と比べて同等かもしくは優れていることが認められた。また、濡れ性については、亜麻仁油系と同等の性能であることが認められた (表 1211-3)。しかし、1% 酢酸水溶液による濡れ性は著しく低い結果となった。

(ウ) 強度及び機能性向上技術の開発

木質トレイの製造条件として、単板厚さ 1～

2mm、単板裏割れ方向を上側にセット、製造前の単板形状はできるだけトレイ形状の展開図に近くすること、成形前の含水率を 90% 程度に保ち、プレス温度を 160℃ 程度、パンク防止のためハンチング操作を数回から 10 回程度繰り返すことにより深さ 18mm、角度 38 度の角型及び直径 170mm、深さ 20mm の丸型木質トレイの製造を可能にした (写真 1211-1)。さらに、丸型や、曲げ角度がより大きく、深い木質トレイ (深さ 30mm、曲げ角度 60 及び 50 度 (左右異形)) は特殊な条件で製造できることを明らかにした¹⁰⁾。オレフィン系熱溶融性フィルム (PE/EVA) の片面及び両面オーバーレイ木質トレイの製造は可能で (写真 1211-2)、木質トレイ製造時の不良率の低下、生産性向上、耐水性及び強度の向上、繰り返し使用可能性が示唆された。また、木質トレイの圧密化することにより、横圧縮強度は低下する傾向にあるが、変位が大きくなり、低圧密化のように脆性的な破損はしなくなった (図 1211-3)。耐水漏れ性能は圧密化が進むと厚さが薄くなるため、返って低くなる傾向があるが、製造条

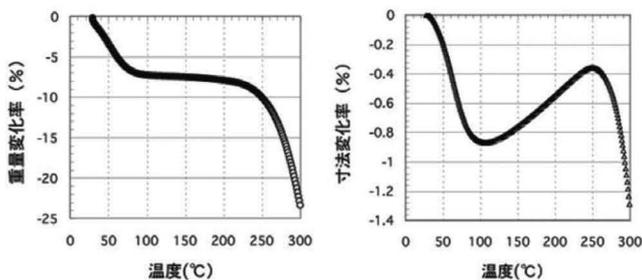


図 1211-1 重量変化率及び寸法変化率と温度の関係

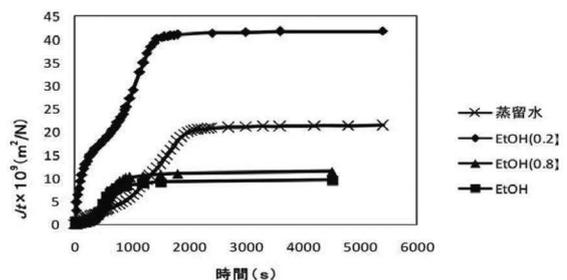


図 1211-2 高温下 (120℃) での曲げクリープ試験 (注) カッコ内の数字はエタノールのモル分率

表 1211-2 市販天然系塗料で塗装した単板の接触角 (°)

着滴後時間	柿渋系		キトサン系		亜麻仁油系		米油系		蒸留水(コントロール)	
	早材	晩材	早材	晩材	早材	晩材	早材	晩材	早材	晩材
10秒	115.1 ±3.1	103.5 ±5.7	90.5 ±17.2	79.6 ±9.2	113.3 ±2.3	114.4 ±2.5	85.7 ±2.6	81.0 ±3.3	120.3 ±5.2	111.7 ±6.8
5分10秒	88.3 ±5.7	84.9 ±5.1	59.3 ±25.7	54.3 ±17.3	107.8 ±2.5	108.4 ±2.8	62.4 ±12.4	63.3 ±8.3	106.9 ±6.6	93.4 ±10.8

表 1211-3 各種キトサンで処理した単板の接触角 (°)

着滴後時間	A		B		C		D	
	早材	晩材	早材	晩材	早材	晩材	早材	晩材
10秒	114.5 ±5.0	103.4 ±4.1	123.3 ±3.5	109.9 ±5.1	118.9 ±4.5	106.9 ±6.0	117.1 ±4.2	109.5 ±7.5
5分10秒	102.4 ±2.4	92.1 ±2.2	105.7 ±3.7	95.7 ±4.8	103.6 ±9.5	92.1 ±8.1	104.5 ±4.9	94.0 ±5.8

件によっては26時間以上漏れないものも製造できた(表1211-4)。ポリエチレンを用いた単層積層では、高密度ポリエチレン(HDPE)を用いた場合には強度性能、耐水漏れ性能とも向上した(図1211-4, 表1211-4)。ほぼ同程度の大きさの市販発泡ポリスチレントレイと強度比較を行った結果、形状がかなり異なるために直接の比較はできないが、単層トレイ

イ、積層トレイともに同レベルの強度を有することが明らかになった。なお、これらの成果については特許を申請した^{11~13)}。



写真 1211-1 簡易型製造装置により製造した各種木質トレイ



写真 1211-2 木質単層トレイのフィルムオーバーレイ

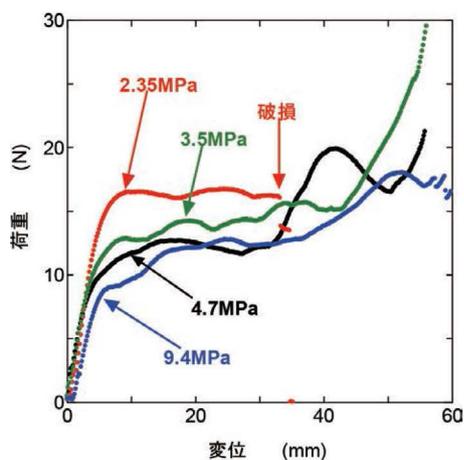


図 1211-3 製造時の圧縮圧力とトレイの横方向の圧縮荷重曲線

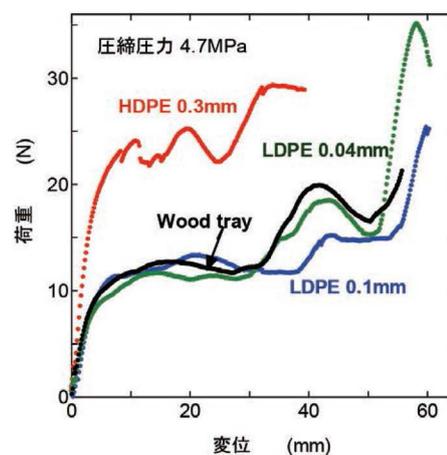


図 1211-4 各種積層トレイの荷重曲線(圧縮試験)

表 1211-4 木質トレイ耐水漏れ性能

トレイの種類	水漏れ時間
圧縮圧 2.35MPa	26 hrs 以上
3.5MPa	5 hrs
裏割れ上: 4.7MPa	8 hrs
裏割れ下: 4.7MPa	18 hrs
圧縮圧 9.4MPa	5 hrs
LDPE 0.04mm 積層	10 hrs
LDPE 0.1 mm 積層	5 hrs
HDPE 0.3 mm 積層	26 hrs 以上

(エ) 高性能木質トレイ製造プラントの設計・開発

簡易型木質トレイ製造装置を試作した(写真1211-3)。装置は単板の軟化前処理のためのスチーマー、成形機、成形後の端部を処理するトリミング装置から成る。最大成形大きさは500mm角で、標準成形条件は蒸煮前処理110～120℃で10～15秒、金型温度160℃、面圧6～7kg/cm²。なお、ガス(水蒸気)抜きのため、1成形工程に数回の油圧シリンダーの自動上下動作が設定できる。

林地残材の単板切削性を明らかにした。単板厚さ、収縮率、狂い・ねじれについては前処理条件及び切削条件が及ぼす影響は認められなかったが、面粗さ及び裏割れ深さについては前処理条件の温度上昇による低減効果は認められた(図1211-5)。厚さむらはJISの許容値内、単板の幅(T)方向全収縮率は6～8%、平均収縮率は0.16～0.20であった。加圧注入処理では適切な処理条件の探索により処理時間短縮の可能性が示唆された。

工 考 察

(ア) 水熱処理条件の解明

水分、温度等の条件の検討結果より、トレイの割れ、しわ等の発生の抑制には、木材の熱軟化特性の影響が大きいことが示された。また、240℃以上の温度域での短時間処理により変形の固定が可能であったのは、熱分解により成分の消失や分子鎖の切断が起こり、弾性率が低下したことが原因であると考えられた。有機液体(エタノール水溶液)がトレイの割れ発生の防止に有効である理由として、混合液体の脱着時における木材の流動性の増加が、水のみでの脱着によるそれよりも大きいためであると考え

られた。

(イ) 天然物を用いた耐水性等性能向上技術の開発

希酢酸に溶解したキトサン溶液を塗料として単板に塗布すると、市販天然系塗料と同等の耐水性を示し、耐水性塗料として有効であることを見出した。キトサンは水に不溶であり人体に対して安全性が高く、抗菌性¹⁴⁾も有することから、安全・安心な天然塗料として利用できると考えられる。

(ウ) 強度及び機能性向上技術の開発

木質トレイの製造には木材を可塑化し、金型により成形、固定して製造されるが、製造時の割れを低減するためには、単板の含水率とプレス温度、プレス時間、ハンチング条件が重要である。また、成形前の単板形状を完成したトレイの展開図に近くすることで、端部のひずみを小さくすることができ、割れ防止に繋がる。オレフィン系熱溶解性フィルム(PE/EVA)のオーバーレイについては、先ず先に単板にフィルムをオーバーレイし、成型する方法により製造できる。単板中に含まれる水分の除去が問題になるので、余り含水率を上げず、適切なハンチング条件を選択する必要がある。圧密化を進めることにより、変形量が大きくなり、脆性的な破壊は起こらなくなるが、厚みが薄くなるために返って耐水漏れ性は低くなる。適切な圧縮圧力を選択する必要がある。積層トレイではポリエチレンにより2枚を積層することと、水を通さない役割を求め、耐水漏れ性能と強度性能の向上を図った。結晶化度が高く、弾性率の高い0.3mm厚さのHDPEを用いた場合には水漏れ性、強度性能ともに向上した。発泡ポリスチレンと同等レベルの強度性能を示したことから、実用化の可能性が考えられる。



写真1211-3 簡易型木質トレイ製造装置

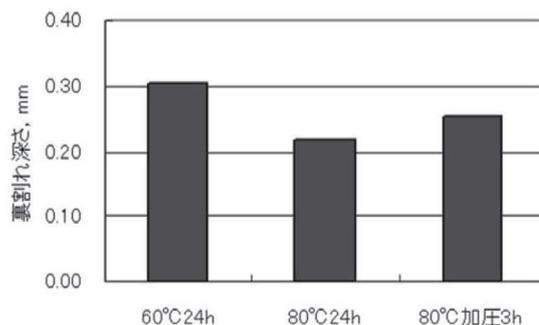


図1211-5 裏割れ深さに及ぼす前処理条件の影響

(エ) 高性能木質トレイ製造プラントの設計・開発

単板製造装置であるスライサーの刃物の設定及び切削前の木材の熱軟化処理について、単板に発生する割れが浅くなる条件があり、成形の失敗（成形時の割れの発生による）を少なくするためには、単板製造時の割れ発生を抑える条件を選択する必要がある。また、原料の林地残材から単板までの歩留まりがコスト設定の1つの指標となることから、実験結果から求めたところ、約30%であった。

オ 今後の課題

(ア) 水熱処理条件の解明

割れを生じずにトレイの変形量をさらに大きくする条件の検討を行い、最適なトレイ製造条件を明らかにするとともに、高温下の曲げクリープをより大きくする有機液体や混合液体の検討を行う必要がある。

(イ) 天然物を用いた耐水性等性能向上技術の開発

キトサンは水に不溶であるが、希酸可溶性を示す¹⁵⁾。そのため、耐希酸性の付与が重要である。最近の研究では、グルコースやマンノースといった還元糖の添加によって安全かつ容易に耐希酸性を付与できることが見出されている^{16,17)}。この手法を応用することによって、耐水性に加え、耐希酸性を備えたキトサン塗料が開発できると思われる。

(ウ) 強度及び機能性向上技術の開発

木質トレイのオーバーレイ技術により耐水性、強度性能の向上、繰り返し使用可能性などの利点が示されたが、反対に、コスト高、フィルムに覆われるため木質感及び生分解の低下、木材とフィルムの寸法変化の違いによる使用環境下でのトレイの変形などが問題である。また、今後、深型トレイなど、高度のトレイ製造には水蒸気密閉型プレスなどの開発により、単板を可塑化した状態でプレスすることが考えられる。さらに重要なことは、木質トレイを実用化するためには量産化技術の開発が不可欠であるということである。

(エ) 高性能木質トレイ製造プラントの設計・開発

トレイまでの歩留まりやトレイ製造エネルギーを把握し、二酸化炭素排出量などの値を具体的に示し

ていく必要がある。また、原料の適応性（成形の良否）について、スギの材質や品種等を考慮したより詳細な検討も課題である。最終的に実用化を目指すためには、一層の製造コストの削減を図るため、量産化装置の開発が必要である。

力 要 約

(ア) 水熱処理条件の解明

トレイの割れ、しわ等の発生が抑制できる水熱処理条件及び、水蒸気処理を用いないトレイの変形固定条件を明らかにした。また、水と有機液体の混合液体を用いることにより木材の変形量が大きくなり、トレイの割れ防止等に有効であることが明らかになった。

(イ) 天然物を用いた耐水性等性能向上技術の開発

代表的な市販天然系塗料4種類、及び分子量の異なった4種類のキトサンを希酸に溶かした溶液を単板へ塗装し、各種塗料が単板の耐水性等の表面性状に及ぼす影響を検討した。重量増加、色差、吸水性、濡れ性、付着性について試験し、多角的な評価を行った。その結果、市販天然系塗料では、亜麻仁油系塗料の性能が比較的優れており、キトサン溶液も市販塗料と同程度の性能を示すことが明らかとなった。安全性や簡便性などを考慮すると、キトサン溶液での塗装が有効であるが、耐希酸性の向上が今後の課題として考えられた。

(ウ) 強度及び機能性向上技術の開発

木質トレイの製造技術を確立し、その高機能化、高性能化を図った。オレフィン系熱溶融性フィルム(PE/EVA)のオーバーレイにより耐水性及び強度の向上、繰り返し使用の可能性が示唆された。また、木質トレイの圧密化により脆性的な破損が押さえられるが、耐水漏れ性能は逆に低下するので、適切な圧縮圧で製造することが必要である。ポリエチレンを用いた単板積層では、高密度ポリエチレン(HDPE)を用いた場合には強度性能、耐水漏れ性能とも向上した。ほぼ同程度の大きさの市販発泡ポリスチレントレイと同レベルの強度を有することが明らかになった。さらに、曲げ角度が大きくて、深い木質トレイ(深さ30mm、曲げ角度60及び50度(左右異形))の製造は可能であることを明らかにした。

(エ) 高性能木質トレイ製造プラントの設計・開発

ガス（水蒸気）抜きのための成形中のシリンダーの自動上下動作を設定可能な簡易型木質トレイ製造装置を試作した。トレイ原料となるスギ単板の品質を評価し、単板適正製造条件を明らかにした。

キ 引用文献

- 1) 古田裕三・他4名 (2008). 平衡状態にある木材の動的粘弾性特性. 材料. 57 (4) : 338-343.
 - 2) 古田裕三・他4名 (2008). 飽水木材の熱軟化特性に及ぼすリグニンの影響. 材料. 57 (4) : 344-349.
 - 3) 神代圭輔・古田裕三・石丸優 (2008). 乾燥木材の動的粘弾性に及ぼす 100℃ から 200℃ における加熱の影響. 材料. 57 (4) : 350-355.
 - 4) Keisuke Kojiro・Yuzo Furuta・Yutaka Ishimaru (2008). Influence of histories on dynamic viscoelastic properties and dimensions of water-swollen wood. Journal of Wood Science. 54 (2) : 95-99.
 - 5) Keisuke Kojiro・Yuzo Furuta・Yutaka Ishimaru (2008). Influence of heating history on dynamic viscoelastic properties and dimensions of dry wood. Journal of Wood Science. 54 (3) : 196-201.
 - 6) Keisuke Kojiro・Yuzo Furuta・Yutaka Ishimaru (2008). Influence of heating and drying history on micropores in dry wood. Journal of Wood Science. 54 (3) : 202-207.
 - 7) Takeshi Nakatani・Yutaka Ishimaru・Ikuho Iida・Yuzo Furuta (2008). Micro-pore structure of wood - Change in micro-pore distribution according to delignification-. Journal of Wood Science. 54 (3) : 252-255.
 - 8) Masamitsu Nakajima・Yuzo Furuta・Yutaka Ishimaru・Makoto Ohkoshi (2009). Cooling set and its recovery in water-saturated bamboo under large bending deformation. Journal of Wood Science. 55 : 100-106.
 - 9) Masamitsu Nakajima・Yuzo Furuta・Yutaka Ishimaru・Makoto Ohkoshi (2009). The effect of lignin on the bending properties and the fixation by cooling of wood. Journal of Wood Science. 55 : 258-263.
 - 10) 秦野恭典・木口実・高野勉・庄内豊 (2010). 環境負荷の少ない木製トレイ製造の技術開発. 日本木材学会大会研究発表要旨集. 60 : PI016
 - 11) 秦野恭典・木口実・高野勉・庄内豊・大越誠・古田裕三 (2009). 木製単板容器の製造方法とこれにより製造した木製単板容器ならびに木製単板容器製造用ホットプレス装置. 特開 2011-93275
 - 12) Yasunori Hatano・Minoru Kiguchi・Tsutomu Takano・Yutaka Shonai・Makoto Okoshi・Yuso Huruta (2010). Method for manufacturing a wooden veneer container, A wooden veneer container manufactured thereby and a hot pressing apparatus for manufacturing wooden veneer. P-00201000923 (インドネシア)
 - 13) 秦野恭典・木口実・高野勉・庄内豊・大越誠・古田裕三 (2009). 木製単板容器の製造方法とこれにより製造した木製単板容器ならびに木製単板容器製造用ホットプレス装置. 出願番号 201010625154,1 (中国)
 - 14) キチン、キトサン研究会編 (1994). キチン、キトサンの応用. 技法堂出版. 89-82.
 - 15) キチン、キトサン研究会編 (1995). キチン、キトサンハンドブック. 技法堂出版. 403.
 - 16) Kenji Umemura・Shuichi Kawai (2007). Modification of Chitosan by the Maillard Reaction using Cellulose Model Compounds. Carbohydrate Polymers, 68 (2) : 242-248.
 - 17) Kenji Umemura・Shuichi Kawai (2008). Preparation and characterization of maillard reacted chitosan films with hemicellulose model compounds. J. Appl. Polym. Sci., 108 (4) : 2481-2487.
- 研究担当者（大越誠、古田裕三、梅村研二、木口実、高野勉、庄内豊、秦野恭典*）

第3章 木質未利用資源であるリグニンの利用技術

1 リグニン系バイオマス資源からの機能性バイオプラスチック製造技術の開発

(1) リグニン系バイオマス資源からの機能性バイオプラスチック製造技術の開発

ア 研究目的

木材中に含まれるリグニンから高効率に PDC 原料を得るための低分子化・抽出処理技術の開発と、大型バイオリクターを用いた PDC 大量生産法の開発を行う。

イ 研究方法

(ア) 各種リグニンにおけるアルカリ性ニトロベンゼン酸化分解法による酸化分解効率の検討

スギ木粉中に含まれる天然リグニン、パルプ製造工程で工業的に生成するサルファイトリグニン（サンエキス・バニレックス）及びクラフトリグニン、糖化残渣リグニンの5種のリグニンを用いて、それぞれ定法のアルカリ性ニトロベンゼン酸化分解によってどの程度 PDC 原料が得られるか調査した。

(イ) アルカリ蒸解法によるバイオエタノール製造工程で生成するアルカリリグニン低分子画分の分析と直接 PDC 発酵実証試験

アルカリ蒸解法によるバイオエタノール生産の技術開発（農水省プロジェクト研究「地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発」Ⅱ系「木質バイオマス変換総合技術の開発」）において副産物として得られるアルカリリグニン黒液のクエン酸中和液を 10L 譲り受けた。これをエバポレーターにより 1L に濃縮し、塩酸により酸性にした後、等量の酢酸エチルで 3 回抽出し、減圧乾固した。得られた抽出物（アルカリリグニン抽出物）を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により定性・定量分析した。また、得られた抽出物をアンモニア水により溶解し、アルカリリグニン抽出物溶液を作成した。5L ジャーファーメンターにて PDC 生産組換え微生物を高密度培養し、そこに抽出物溶液をゆっくりと滴下することにより、アルカリリグニン抽出物から PDC が直接発酵生産出来るかどうか検証した。

(ウ) 250L ジャーファーメンターを用いた PDC 大量生産法の確立と 2,000L 小プラントを用いた PDC 大量生産実証試験

実験室レベルで検討された PDC 生産組換え微生物の高密度培養による高効率な PDC 生産技術が、250L の大型ジャーファーメンターにおいても同様に適応出来るかどうか検討した。また、250L の大型ジャーファーメンターにて成功した高密度培養法がさらに 2,000L の小プラントにおいても適応可能であるか検討した。

ウ 研究結果

(ア) 各種リグニンにおけるアルカリ性ニトロベンゼン酸化分解法による酸化分解効率の検討

アルカリニトロベンゼン酸化分解によるリグニン試料側からの PDC 原料化効率を検討するために、様々なリグニン試料に対するアルカリニトロベンゼン酸化分解を調査した。まず様々なリグニン試料中のリグニンの絶対量をクラークソン法により測定し、アルカリニトロベンゼン酸化分解を行った。その結果、スギ酵素糖化残渣リグニンのアルカリニトロベンゼン酸化分解物はパルプ廃液等のリグニン試料に比べ低分子画分の増加が見られ、低分子化効率が木粉と同等もしくはそれ以上となった（図 1311-1）。酵素糖化残渣リグニンは木材中のリグニンに非常に

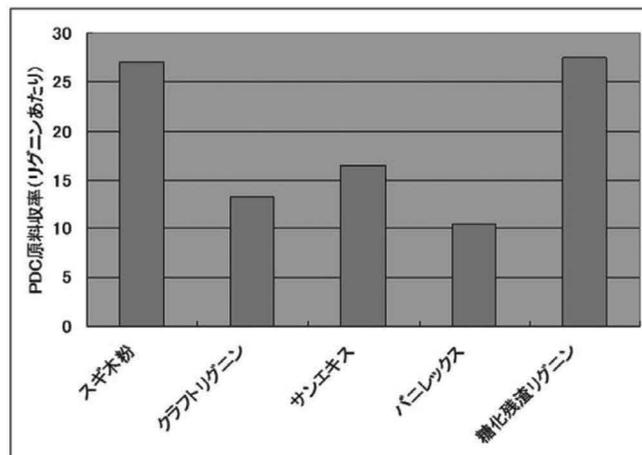


図 1311-1 各種リグニン試料におけるニトロベンゼン酸化分解による PDC 原料収率

類似し、酸化縮合等の変性を受けていないことが示唆され、PDCを得るための低分子化処理に適したリグニン試料であることが明らかとなった。

(イ) アルカリ蒸解法によるバイオエタノール製造工程で生成するアルカリリグニン低分子画分の分析と直接 PDC 発酵実証試験

木質系バイオマスからのアルカリ蒸解法によるバイオエタノール生産過程で生成するアルカリリグニンを作成し、酢酸エチル抽出によって得られる低分子画分を得た。この低分子画分を HPLC により分析したところ、バニリン、バニリン酸以外にもう一つ主要な成分が検出されたため、標品と比較したところフェルラ酸であることが強く示唆された (図 1311-2)。また、得られた黒色タール状の抽出物には PDC 原料としてバニリン・バニリン酸・フェルラ酸が 3800mg 中 970mg 含まれていることが明らかとなった。この黒色タール状物質を PDC 生産組換え微生物を高密度培養した 2L ジャーファーマンターに全量滴下したところ、変換率 95% 以上で PDC に変換された。この結果から、アルカリ蒸解法によって得られるアルカリリグニン抽出物から PDC が実際に生産出来ることが明らかとなった。

(ウ) 250L ジャーファーマンターを用いた PDC 大量生産法の確立と 2,000L 小プラントを用いた PDC 大量生産実証試験

2L スケールバイオリアクターによる PDC 生産過程で、グルコースを流加添加することで PDC 生産能が 2 倍に向上することが明らかとなったため、250L 容の大型バイオリアクターでの PDC 生産にも同じ条件を当てはめて生産能が向上するか試験した。その結果、スケールアップしても同様に PDC 生産能が 2 倍に改善された。また、この条件をさらに 2,000L の小プラントでも試験したところスケールアップに伴う問題はほとんど起こることなく発酵

可能であることが明らかとなった。

工 考 察

(ア) 各種リグニンにおけるアルカリ性ニトロベンゼン酸化分解法による酸化分解効率の検討

各種リグニンのアルカリ性ニトロベンゼン酸化法による低分子化効率を検討したところ、スギ木粉中の天然リグニンと糖化残渣リグニンが比較的効率が高く、工業的に生成するリグニンは効率が悪いことがわかった。このことは、工業的に生産されるリグニンは変性を受け、縮合型が多くなっていると考えられ、逆に糖化残渣リグニンは天然リグニンよりも若干分解率が高いことから、殆ど変性を受けないままりグニンが取り出されることが強く示唆された。

(イ) アルカリ蒸解法によるバイオエタノール製造工程で生成するアルカリリグニン低分子画分の分析と直接 PDC 発酵実証試験

アルカリリグニンの低分子画分抽出物中には、バニリン、バニリン酸だけでなくフェルラ酸もある程度含まれることがわかった。また、黒色タール状の抽出物を直接組換え微生物に与えると発酵阻害を起こすことなくほぼ PDC へと変換できた。このことは本研究にて開発した PDC 生産組換え微生物を用いれば、リグニン抽出物を安易に直接発酵でき、コストダウンに大きく貢献できると考えられる。

(ウ) 250L ジャーファーマンターを用いた PDC 大量生産法の確立と 2,000L 小プラントを用いた PDC 大量生産実証試験

ラボスケールにて設定した PDC 生産組換え微生物の高密度培養法を 250L の大型ジャーファーマンターに適用しても全く遜色なく発酵することができ、さらには 2000L 小プラントにおいても同様に発酵可能であった。大規模化によるスケールメリットからのコストダウンで現状でも抗菌剤や有機 EL

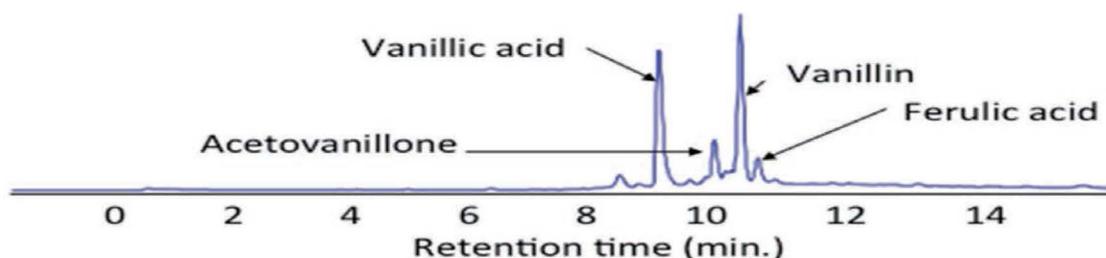


図 1311-2 アルカリリグニン抽出物の HPLC 分析

等の分野では商業ベースに乗ると考えられる。

オ 今後の課題

(ア) 各種リグニンにおけるアルカリ性ニトロベンゼン酸化分解法による酸化分解効率の検討

糖化残渣リグニンがPDC原料を得るリグニンとしては最も適していることが明らかとなったが、今後糖化残渣リグニンを低コスト且つ安定的に大量生産できるシステム開発が必要である。

(イ) アルカリ蒸解法によるバイオエタノール製造工程で生成するアルカリリグニン低分子画分の分析と直接PDC発酵実証試験

アルカリ蒸解法によるバイオエタノール生産過程の副産物であるアルカリリグニンの抽出物から直接PDCが発酵可能であることから、今後バイオエタノール産業が発展すればPDCの工業生産も可能になると考えられる。

(ウ) 250L ジャーファーマンターを用いたPDC大量生産法の確立と2,000L小プラントを用いたPDC大量生産実証試験

2,000Lの小プラントスケールでもPDC発酵が可能であったことから、より大きなスケールで生産することによるスケールメリットを利用すれば様々な分野で商業ベースに乗せることが可能であると考えられる。

カ 要約

(ア) 各種リグニンにおけるアルカリ性ニトロベンゼン酸化分解法による酸化分解効率の検討

糖化残渣リグニンがPDC原料を得るためのリグニンとしては最も適していることが明らかとなりその収率は28%程度であった。

(イ) アルカリ蒸解法によるバイオエタノール製造工程で生成するアルカリリグニン低分子画分の分析と直接PDC発酵実証試験

アルカリリグニン抽出物中にはPDC原料となりうる芳香族物質として、バニリン、バニリン酸に加えフェルラ酸が含まれることがわかった。さらに黒色タール状の抽出物を直接発酵させてPDCに変換することが可能で、発酵阻害が殆ど起こらないことが明らかとなった。

(ウ) 250L ジャーファーマンターを用いたPDC大量生産法の確立と2,000L小プラントを用いた

PDC大量生産実証試験

2,000L小プラントスケールでPDC発酵が可能であることが明らかとなり、スケールメリットによるコストダウンから抗菌剤などの分野においては商業ベースに乗ると考えられる。

研究担当者（中村雅哉*、大塚祐一郎）

(2) 新規リグニン代謝遺伝子の単離、解析

ア 研究目的

土壤微生物の分解機能を代謝工学技術によって利用することにより、リグニン等の芳香族バイオマスから自由な分子設計が可能なポリマー原料に変換し、さらにそれを用いた機能性バイオプラスチック製造技術を開発することを目的とする。本課題においては、バイオプラスチック製造技術の開発に必要なさまざまなリグニン変換酵素遺伝子を*Sphingobium* sp. SYK-6株から新たに単離し、遺伝子産物の酵素機能を明らかにした。

イ 研究方法

酵素遺伝子の単離は、リグニン由来化合物分解菌*Sphingobium* sp. SYK-6株¹⁾の遺伝子ライブラリーを用いたショットガンクローニング又はゲノム配列²⁾から予想される遺伝子をPCRによって増幅して行った。SYK-6株での各遺伝子の機能については相同組換えを利用して遺伝子破壊を行い、野生株と遺伝子破壊株の生育能と基質分解能の比較を行った。各遺伝子は大腸菌内で発現させ、細胞抽出液を粗酵素として用いる或はHisタグを利用したNiアフィニティクロマトグラフィーによって精製した酵素を用いて酵素機能の解析を行った。酵素活性の検出は、分光光度計、高速液体クロマトグラフィー/マススペクトロメトリー(LC-MS)又はガスクロマトグラフィー/MSを用いて行った。

ウ 研究結果

(ア) β -アリールエーテル開裂酵素遺伝子の単離と機能解析

リグニン中で最も多量に存在する β -アリールエーテルからのPDC生産を可能にすることを目的として、SYK-6株からエナンチオマー特異的に β -エーテル開裂を触媒する酵素遺伝子を β -エーテル

開裂に伴い蛍光を生成するアッセイ基質³⁾を利用して単離した。得られた遺伝子 (SLG_32600; *ligP*) はエナンチオマー特異的にβ-エーテル開裂を触媒するグルタチオンS-トランスフェラーゼをコードしており、(-) - (βR) - β- (2-methoxyphenoxy) - β-hydroxypropiovanillone (MPHPV)⁴⁾ に立体選択性を示すことが明らかとなった (図 1312-1)。

(イ) β-アリアルエーテル代謝産物の分解酵素遺伝子の単離と機能解析

β-アリアルエーテル代謝産物であるβ-ヒドロキシプロピオバニロン (HPV) に対して分解能を示すクローンを SYK-6 株のコスミドライブラリーから単離した。本コスミドには、aldehyde dehydrogenase と同一性を示す SLG_12800 及び glucose-methanol-choline oxidoreductase と同一性を示す SLG_12830 が見いだされた。これら遺伝子の破壊株の解析及び大腸菌で発現させた遺伝子の機能解析から、HPV は SLG_12830 (*HpvZ*) によってバニロイルアセトアルデヒドに変換され、SLG_12800 (*HpvY*) によってバニロイル酢酸に変換されることを明らかにした (図 1312-1)。

(ウ) リグニン由来 C₆-C₂ 化合物分解系遺伝子の単離と解析

木質バイオマスのアルカリ蒸解で生成するリグニン低分子画分中の C₆-C₂ 化合物であるアセトバニロンから PDC を発酵生産するシステムを構築するために、アセトバニロンの分解に着目した。本化合物はβ-アリアルエーテル代謝産物である HPV がバニロイル酢酸に変換された時に非酵素的に生成することも示された (図 1312-1)。SYK-6 株によるアセトバニロンの代謝産物の解析から、本化合物は誘導酵素によってカルボキシル化され、バニロイル酢酸を経由して代謝されることが示された。SYK-6 株

の網羅的な転写解析から、ビオチンカルボキシラーゼと同一性を持つ遺伝子を含む SLG_06490-06540 クラスターの転写がアセトバニロン存在下での培養時に特異的に誘導されることが示された。遺伝子破壊株の解析からこれらの遺伝子がアセトバニロンの代謝に関与することが明らかとなり、さらにバニロイル酢酸の代謝にフェルラ酸代謝系遺伝子 *ferA* 及び *ferB*⁵⁾ が関与することが示された (図 1312-1)。

(エ) ビフェニル代謝酵素遺伝子の単離と機能解析

難分解性を示すリグニン由来ビフェニル型化合物からの PDC 生産を可能にするために、5,5'-デヒドロジバニリン酸 (DDVA) の初発分解反応である DDVA の脱メチル酵素遺伝子の単離と解析を行った。本反応にオキシゲナーゼシステムが関与すると推定し、SYK-6 株のゲノム配列から複数のオキシゲナーゼ、フェレドキシシン、フェレドキシシンレダクターゼ遺伝子の候補を探索した。これら遺伝子の破壊株及び遺伝子産物を用いた再構成実験から、DDVA O-デメチラーゼがオキシゲナーゼ成分遺伝子 SLG_07770、フェレドキシシン遺伝子 SLG_08500、フェレドキシシンレダクターゼ遺伝子 SLG_21200 の遺伝子産物から構成されることを明らかにした (図 1312-2)。

(オ) ベンズアルデヒド誘導体酸化酵素遺伝子の単離と機能解析

リグニンの酸化分解によりバニリンやシリングアルデヒド等のベンズアルデヒド誘導体が大量に得られることから、SYK-6 株からこれら化合物の変換に関与する新規のベンズアルデヒド酸化酵素遺伝子を探索した。本株のゲノム配列中に 23 個のアルデヒドデヒドロゲナーゼを見出し、17 個の酵素遺伝子の発現ライブラリーを作製した。これらの

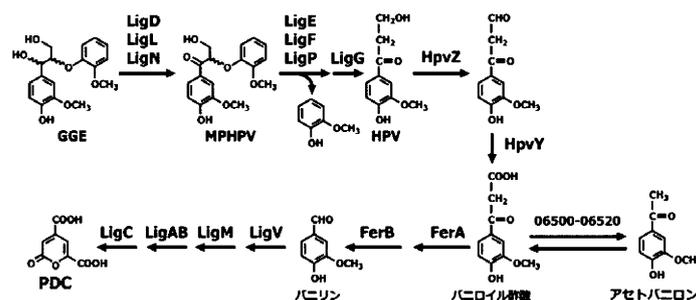


図 1312-1 SYK-6 株の代謝系によるβ-アリアルエーテルとその中間代謝物の PDC への変換

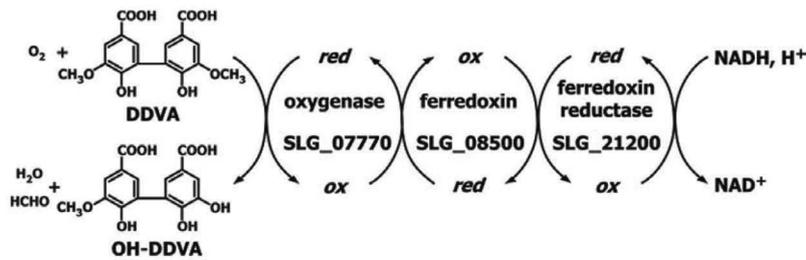


図 1312-2 SYK-6 株のビフェニル化合物の脱メチル酵素システム

中からシリングアルデヒドに高い酸化活性を有する酵素遺伝子が、SLG_27910、SS1C_Con002_0471、SLG_28320であることを明らかにした。これらの遺伝子産物は、バニリン及びコニフェリルアルデヒドを含む様々なベンズアルデヒドに対する酸化活性を有しており、リグニン関連物質からのPDC生産に有用であることが示された(図 1312-3)。

工 考 察

リグニン中の主要構造であるβ-アリアルエーテルの代謝系に関与する立体異性体選択的デヒドロゲナーゼ及びエテラーゼをコードする遺伝子のすべてが明らかになった。β-アリアルエーテルはエテラーゼによりエーテル開裂を受けてアキラルなHPVに変換され、さらにCγ位アルコールの酸化を受けてバニロイル酢酸に変換されることが示された。バニロイル酢酸はその化学的不安定性のため非酵素的にアセトバニロンを生じる。本研究ではβ-アリアルエーテル代謝中に生成し、且つ木質バイオマスのアルカリ蒸解において生成するアセトバニロンの分解酵素遺伝子を引き続き明らかにした。興味深いことにアセトバニロンはカルボキシル化を受けてバニロイル酢酸に変換されるという芳香族化合物の好氣的分解ではあまり知られていない代謝系で分解されることを見出した。またバニロイル酢酸は最終的にCoA付加と側鎖開裂を経て代謝されることが示された。本研究ではこれらの反応に関与する酵素遺伝子群を明らかにすることに加えて、難分解性のビフェニル化合物の代謝系遺伝子及びリグニン由来のベンズアルデヒド誘導体に対して高い酸化活性を有する新規のベンズアルデヒド酸化酵素の遺伝子単離に成功し、これら酵素の詳細な特性を明らかにした。これらの成果により主要なリグニン二量体化合物及び単量体をPDCに変換するための遺伝子

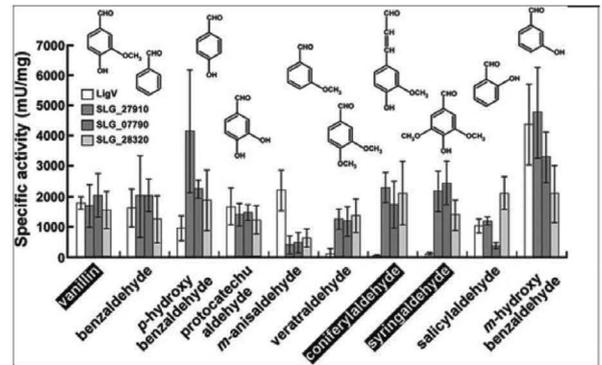


図 1312-3 ベンズアルデヒド誘導体酸化酵素による酸化活性

ツールが整った。

オ 今後の課題

様々な構造を含むリグニン由来の化合物から効率的にPDC生産を行うためには、*Sphingobium* sp. SYK-6株のゲノムを操作して、変換遺伝子の発現量を強化し、基質の取り込み速度を最適化してPDCを大量に蓄積できる育種株を創製することが望ましい。

カ 要 約

多様なリグニン系芳香族化合物から効率的にPDCを生産するシステムに必要な代謝酵素の性質の解明とそれらをコードする遺伝子を獲得することを目的として、主要なリグニン由来化合物であるβ-アリアルエーテル及び難分解なビフェニルの分解に関わる未知の酵素遺伝子群を明らかにした。さらにリグニンの酸化分解で生じるベンズアルデヒド誘導体をバニリン酸又はシリング酸に変換可能なベンズアルデヒド誘導体酸化酵素遺伝子及び木質バイオマスのアルカリ処理で生成するC₆-C₂化合物の分解酵素遺伝子の取得に成功した。

キ 引用文献

- 1) 政井英司・片山義博・福田雅夫 (2007). Genetic and biochemical investigations on bacterial catabolic pathways for lignin-derived aromatic compounds. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 71 : 1-15.
- 2) 政井英司・上村直史・笠井大輔・小口晃央・安海明百・福井重広・高橋幹男・矢代勲・佐々木敬樹・原田健史・中村早苗・片野葉子・成田 (山田) 佐知子・中澤秀和・原啓文・片山義博・福田雅夫・山崎秀司・藤田信之 (2012). Complete genome sequence of *Sphingobium* sp. strain SYK-6, a degrader of lignin-derived biaryls and monoaryls. *J. Bacteriol.* 194 : 534-535.
- 3) 大塚祐一郎・園木和典・池田・梶田真也・中村雅哉・片山義博 (2003). Detection and characterization of a novel extracellular fungal enzyme that catalyzes the specific and hydrolytic cleavage of lignin guaiacylglycerol β -aryl ether linkages. *Eur. J. Biochem.* 270 : 2353-2362.
- 4) 菱山正二郎・大塚祐一郎・中村雅哉・大原誠資・梶田真也・政井英司・片山義博 (2012) Convenient synthesis of chiral lignin model compounds via optical resolution : four stereoisomers of guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether and both enantiomers of 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-propan-1-one (erone). *Tetrahedron Lett.* 53 : 842-845.
- 5) 政井英司・原田恭・彭学・片山義博・福田雅夫 (2002). Cloning and characterization of the ferulic acid catabolic genes of *Sphingomonas paucimobilis* SYK-6. *Appl. Environ. Microbiol.* 68 : 4416-4424.

研究担当者 (政井英司*)

(3) 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸 (PDC) 生産システムの開発

ア 研究目的

本研究は、微生物 *Sphingobium* sp. SYK-6 株の有する低分子リグニン化合物分解資化能を、代謝工学

技術により再構成することにより、様々な低分子リグニン系芳香族化合物から構成される混合物から、自由な分子設計が可能なポリマー原料になりうる有用代謝中間体である 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸 (PDC) への大量変換系を構築する事を第一の目的とした。本研究はさらに、構築された PDC の大量変換系を、製紙工場における紙パルプ生産工程にリンクした商業ベースにつながる PDC の高収率発酵生産制御技術・分離精製技術を開発する事を目的とした。

イ 研究方法

(ア) 多様なリグニン及び関連成分から PDC 生産可能なバイオリアクターの開発

これまでに構築した PDC 生産遺伝子組換えバイオリアクターを基本に、新たに代謝遺伝子を追加して PDC への変換可能なリグニン系芳香族化合物の拡充を図る。特に木材や樹皮の抽出成分、稲わらに多量に含まれるフェルラ酸、p-クマール酸からの PDC 高変換に必要な遺伝子 (*ferA,B*) を取得し、PDC 生産バイオリアクターを構築する。

(イ) 製紙工程にリンクした工業生産規模で PDC を生産するための要素技術の開発

a 製紙工場より得られるリグノスルホン酸のアルカリ分解混合物から、複雑な操作を経る事なく PDC を生産する事を目的に、まず市販されているリグノスルホン酸を用いて、リグニン低分子混合物の高収率生産条件の開発、リグニン低分子混合物の分離技術、さらに分離されたリグニン低分子混合物から PDC へ変換するための発酵制御技術を開発する。

b 製紙工場 (A 社) の製紙工程で生産されているリグニン原液を用いて、複雑な操作を経る事なく工業生産規模で PDC を生産するために必要な要素技術の開発を行う。針葉樹パルプ生産工程で得られるリグニン原液のアルカリ分解物条件を検討し、PDC 生産可能画分の分離法、アルカリ分解物に含まれる PDC 生産阻害成分の除去法を検討して、製紙工場 (A 社) の製紙工程とリンクした工業的 PDC 生産技術を開発する。PDC の発酵生産力増強のためのバイオリアクター及び発酵制御技術の開発。

(ウ) 遺伝子組換えバイオリアクターの細胞密度と細胞活性の最適化のための発酵制御法を検討し、PDC生産力の大幅な改善を図る

製紙工場の大部分は、現在広葉樹を使ったクラフトパルプ法で行われていることから、広葉樹由来リグニンからのPDCの発酵生産力増強のために、広葉樹リグニンに対する分解機能を強化した遺伝子組換えバイオリアクターを構築する。

(オ) 商業ベースに繋がるPDC発酵生産レベルの増強とPDCの高収率分離技術の開発

微生物のメタボローム解析情報を活用する事により、細胞密度と細胞活性の最適化のための発酵制御法を検討し、商業ベース化に繋がるレベル（培養液1リッター当たり50グラム以上／33h：従来の3倍以上）の高密度培養発酵技術の開発を行った。高密度培養発酵技術により大量に発酵槽内に蓄積するPDCは酸性条件下で、培養液中のナトリウムイオンと配位して極めて水や有機溶媒に解けにくいPDCナトリウム塩を形成するため、PDCの分離精製の大きな障壁である。この課題を解決するための技術開発を行った。

ウ 研究結果

(ア) 多様なリグニン及び関連成分からPDC生産可能なバイオリアクターの開発

多様な構造の低分子リグニン化合物から効率的にPDCを生産する研究の一環として、フェルラ酸、*p*-クマール酸からのPDC高変換に必要な遺伝子(*ferAB*)を取得し、PDC変換バイオリアクターを構築した。植物リグニンや加水分解型タンニンだけ

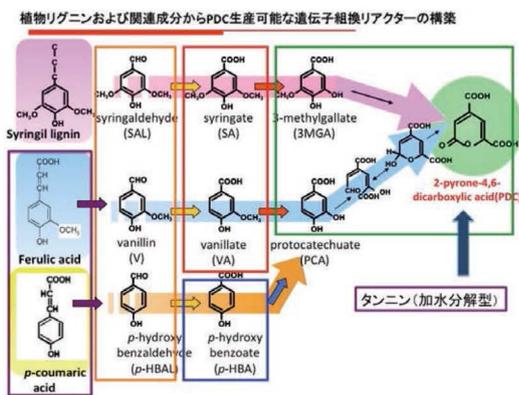


図 1313-1 多様なリグニン及び関連成分からPDC生産可能なバイオリアクターの開発

でなく、木材や樹皮の抽出成分、稲わらに多量に含まれるフェルラ酸、*p*-クマール酸の側鎖解裂酵素(*FerAB*)が、強く機能する新たなPDC生産バイオリアクターを構築することができた(図1313-1)。

(イ) 製紙工程にリンクした工業生産規模でPDCを生産するための要素技術の開発

a 製紙工場より得られるリグノスルホン酸のアルカリ分解混合物から、複雑な操作を経る事なくPDCを生産する事を目的に、製紙工場から供給市販されているリグノスルホン酸(バニレックス)を用いて、PDC生産に利用可能なリグニン低分子混合物の生産条件を調べた。検討したアルカリ分解条件の内NaOH 35%、160℃、2hの反応条件での低分子画分の収率が比較的高かったので、PDC生産モデル試料として用いた。図1313-2はアルカリ分解物とその酢酸エチル抽出物のGPC分析、酢酸エチル抽出物の組成分析(GC-MS)の結果を示す。それを用いた実験室スケールの培養(5L容培養器)で、リグニン低分子混合物のPDCへの高収変換を確認する事ができた。

b 製紙工場(A社)の製紙工程で生産されているリグニン原液を用いて、複雑な操作を経る事なく工業生産規模でPDCを生産するために必要な要素技術の開発を行うため、(イ)で用いたアルカリ分解条件で処理した。得られたアルカリ分解物を用いて、10L発酵槽でのPDC生産を行ない以下の事を明らかにした。(1) 針葉樹リグニン原液のアルカリ分解物に含まれる低分子画分は高収率でPDCに変換され、この画分には生産を阻害する因子は含まれ(図1313-3,4)。(2) 針葉樹リグニン原液のアルカリ分解物に含まれる未分解高分子リグニン画分は、発酵槽でPDC生産を阻害する。(3) 針葉樹

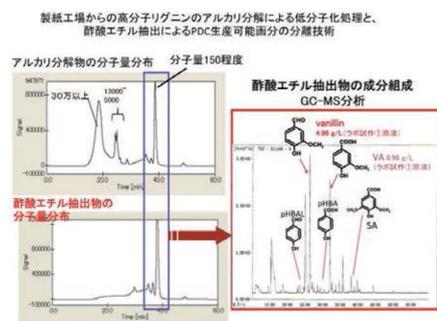


図 1313-2 リグノスルホン酸のアルカリ分解と低分子画分の分析

リグニン原液のアルカリ分解物の酸沈殿による分離と、沈殿物の溶媒抽出により、PDC生産阻害画分(高分子画分)を分離除去する事ができることを実証した。

(ウ) PDCの発酵生産力増強のためのバイオリクター及び発酵制御技術の開発

遺伝子組換バイオリクターの細胞密度と細胞活性の最適化のための発酵制御法を検討し、PDC生産力の大幅な改善を図った。実験室スケールの培養(5L容培養器)で細胞密度と細胞活性の最適化のための制御法を検討した。菌体密度3倍化に成功し、PDC生産効率を従来の13g/Lから、3倍増の40g/Lを達成した(図1313-5)。現在日本の製紙工場の大部分は広葉樹を使ったクラフトパルプ法で行われている。これまで針葉樹由来リグニンからのPDC生産に用いてきたバイオリクターの芳香環解裂酵素遺伝子 *ligAB* は、針葉樹由来リグニンだけでなく、広葉樹由来の芳香環に対しても変換機能を持つがその機能は劣る。広葉樹由来リグニンからのPDCの大量生産条件下ではそれが律速となり、PDC生

産と同時に中間物質3-メチルガリク酸、ガリク酸を多量に蓄積する。その問題を解決するため、*LigAB* 遺伝子を持つバイオリクターに広葉樹由来リグニンに対し高活性を持つ酵素遺伝子、*desZ* を共存させたバイオリクターを構築した(図1313-6)。その結果、中間体3-メチルガリク酸、ガリク酸などの蓄積は認められなくなり、従来5g/Lであった広葉樹由来低分子リグニン混合物からのPDC生産を、針葉樹とほぼ同レベルの10g/L濃度で生産する事が可能となった。

(エ) 商業ベースに繋がるPDC発酵生産レベルの増強とPDCの高収率分離技術の開発

微生物のメタボローム解析情報を活用する事により、実験室スケールの培養(5L容培養器)での細胞密度と細胞活性の最適化のための発酵制御法を検討し、商業ベース化に繋がるPDC生産力(培養液1リッター当たり50グラム以上/33h:従来の3倍以上)へ増強させるための技術開発を行った。グルコースの添加とともに無機塩類及び酵母エキスを連続的に添加した結果、菌体密度は従来の4倍(OD₆₆₀

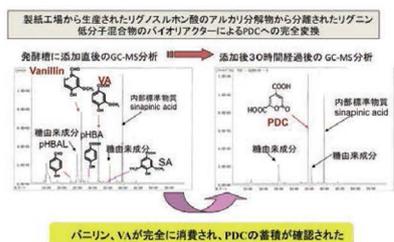


図1313-3 製紙工場から得られたリグニン原液のアルカリ分解低分子混合物からのPDCの高収率変換

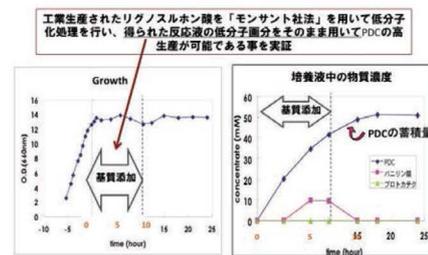


図1313-4 製紙工場から得られたリグニン原液のアルカリ分解物の大量添加によるPDC発酵生産への影響評価

表1 検討条件、結果

	酵母エキス g/L	W.s.sol.II ml/L	グルコース添加 g/L(初発)	バニリン酸添加量 g/L(初発)	菌濃度 OD660nm	バニリン酸 残存	
初期条件	1.45	10.8	64	ステップ添加	19.5	32	無
検討1	1.45	10.8	127	ステップ添加	39.1	36	有
検討2	2.9	32.4	127	連続添加	39.1	66	無
検討3	2.9	32.4	179	連続+ステップ	39.1	52	無

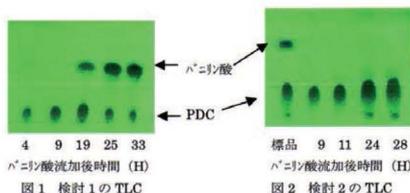


図1313-5 高密度培養によるバニリン酸からのPDC生産

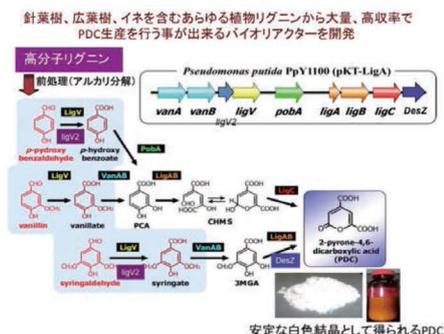


図1313-6 針葉樹、広葉樹由来リグニンから大量、高収率にPDC生産可能なバイオリクターの構築

= 80) に上昇し、PDC 生産効率は大幅に上昇して商業ベースに繋がる十分なレベルである 100g/L を達成した。一方、高密度培養発酵技術により大量に発酵槽内に蓄積する PDC は酸性条件下で、培養液中のナトリウムイオンと配位して極めて水や有機溶媒に解けにくい PDC ナトリウム塩を形成する。この現象が PDC の分離精製の大きな障壁となっていた。この課題を解決するため、培養液成分として加えるナトリウム塩をアンモニウム塩に変更する事、バイオリクターに添加するバニリン酸をナトリウム塩からアンモニウム塩に切り替える方法を検討した。その結果、培地成分のアンモニア塩への変更によって組換え微生物の増殖は殆ど影響を受けない事、またバニリン酸アンモニウム塩を添加した場合も、バニリン酸 100g/L の PDC への完全変換を達成し有機溶媒での効率的抽出が可能となった。

工 考 察

(ア) 多様なリグニン及び関連成分から PDC 生産可能なバイオリクターの開発

これまでに開発したリグニンからの PDC 生産、樹皮由来タンニン（加水分解型）からの PDC 生産のバイオリクターと、今回新たに開発したバイオリクターにより、木材リグニンやタンニンに限らず、稲わらからの PDC の高収率生産が可能となり、多様なフェノール系植物バイオマス資源から自由な分子設計が可能なポリマー原料の一つである PDC の高収率生産が可能になり、フェノール系バイオマス資源の工業製品への変換利用の可能性をさらに拡大する事ができた。

(イ) 製紙工程にリンクした工業生産規模で PDC を生産するための要素技術の開発

a 製紙工場より得られるリグノスルホン酸のアルカリ分解は、将来の工業化を見据え、研究やリグニン分析法として行われるニトロベンゼン酸化法などのリグニン分解法ではなく、現在リグニンから香料や医薬品原料として用いられるバニリンの工業的生産条件で行う事とした。しかし工業的バニリン製造法をそのまま用いた場合、PDC に変換可能なリグニン低分子混合物の反応収率は 10% 前後で十分とは言えなかった。しかし得られたリグニン低分子混合物は、完全に PDC に変換させる事に成功し製紙工程とリンクした工業的 PDC 生産の可能性を

証した。

b 製紙工場 (A 社) の製紙工程で生産されているリグニン原液をアルカリ分解し得られた低分子混合物を直接 10L 発酵槽に投入し、リグニン低分子化合物は高収率で PDC に変換された。この条件を用いる事により、製紙工場 (A 社) の製紙工程から現在供給されているパルプ廃液中のリグニン (14 万トン/年) から、年間 2 万トン程度の PDC 生産が可能である事を明らかにした。一方発酵槽に投入する前に分離除去された高分子画分は、リグニン系高分子樹脂や炭素繊維へ変換利用する事が可能である。

(エ) PDC の発酵生産力増強のためのバイオリクター及び発酵制御技術の開発

遺伝子組換えバイオリクターの細胞密度と細胞活性の最適化のための発酵制御法を検討し、PDC 生産効率を従来の 13g/L から、3 倍増の 40g/L を達成し商業ベースでの PDC 生産の可能性を拓いた。製紙工場の大部分は、現在広葉樹を使ったクラフトパルプ法で行われている事から、広葉樹由来リグニンからの PDC の発酵生産力増強のために新たなバイオリクターを開発し、針葉樹リグニンからの PDC 生産に匹敵する生産力を実現し、様々な樹種を原料とする世界の製紙工場とリンクした PDC 生産プロセスの構築が可能となった。

(オ) 商業ベースに繋がる PDC 発酵生産レベルの増強と PDC の高収率分離技術の開発

微生物のメタボローム解析情報を活用する事により、商業ベースに繋がる十分なレベルである PDC の生産力は 100g/L を達成した。本法での PDC 生産は、ほぼ限界値に達したと思われる。今後は、PDC の連続生産法の開発の段階に入ると考えられる。高密度培養発酵技術により大量に発酵槽内に蓄積する PDC は酸性条件下で、培養液中のナトリウムイオンと配位して極めて水に解けにくい PDC ナトリウム塩を形成する。これらの問題点をアンモニウム塩を用いる事で完全に解決する事ができた。以上本研究は、商業ベースに繋がるレベルに PDC の発酵生産力を増強し、効率的な分離回収技術の開発に成功した。

オ 今後の課題

本研究は、最終的に低分子リグニン系芳香族化合

物から、約 40 時間の培養で 1L 当たり 100g の PDC 生産を実現し、商業ベースにつながる PDC 生産発酵制御技術を確認した。今後の課題として挙げられるのは以下の 2 点である。

(1) バニリンやシリングアルデヒドなどアルデヒド型リグニン低分子化合物からの PDC 高収率発酵生産技術の開発

リグニン低分子物質であるバニリン酸からの PDC 生産は 100g / L を達成したが、高分子リグニンの低分子画分の主要成分はバニリン及びシリングアルデヒドである。アルデヒド基の化学的反応性の高さがバイオリクターに阻害的に働くため、バニリン酸と比べ PDC への変換が難しい。アルデヒド型リグニン低分子を、バニリン酸に匹敵する PDC 変換収率への改善が課題である。そのためには、アルデヒド基に阻害されない微生物の育種が必要である。

(2) 高分子リグニンの低分子化技術の開発と新規リグニンの代謝遺伝子の取得

高分子リグニンから、PDC へ変換可能な低分子リグニンへの工業的な低分子化反応（既存のバニリン製造プロセス、アルカリ分解）収率が～ 15% 程度に留まっている。単量体だけでなく、二量体、三量体程度のリグニン低分子を含む画分が、60～70% 程度に達する工業的低分子化技術の開発と、それで生産される主要リグニン低分子（二量体、三量体など）から PDC へと変換するためのバイオリクターの開発が必要である。

カ 要 約

本研究は、リグニン分解微生物である *Sphingobium* sp.SYK-6 株の分解機能を代謝工学技術により再構成することにより様々な低分子リグニン系芳香族化合物から、自由な分子設計が可能なポリマー原料になりうる有用代謝中間体である 2-ピロン 4,6-ジカルボン酸 (PDC) への大量変換系を構築する事に成功した。最終的に低分子リグニン系芳香族化合物から、約 40 時間の培養で 1L 当たり 100g の PDC 生産を実現し、商業ベースにつながる PDC 生産発酵制御技術を確認した。本研究はさらに、構築された PDC の大量変換系を、製紙工場における製紙工程にリンクした、PDC の発酵生産技術として確立した。製紙工場から生成するリグニン

原液を既存の工業プロセスで低分子化し、簡便な分離法で分画した低分子リグニン混合物から、PDC を高い収率で生産した。これらの研究により、製紙産業が排出するリグニン原液から工業的に PDC を生産する実用化技術として確立した。

研究担当者（片山義博*）

(4) 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸 (PDC) 含有バイオプラスチックの有効利用に関する開発研究 ア 研究目的

パルプ工場廃液中より見出されたリグニン分解微生物である *Sphingobium* sp. SYK-6 株の低分子リグニン化合物分解、資化能を代謝工学技術により再構成することにより様々な低分子リグニン系芳香族化合物から、自由な分子設計が可能なポリマー原料になりうる有用代謝中間体である 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸 (PDC) への大量変換系の構築と PDC を骨格とした機能性バイオプラスチック設計・開発を目的としている。

イ 研究方法

(ア) PDC のエポキシ接着剤としての利用

PDC のカルボキシル基をエポキシ基として PDC ジグリシジルエステル (DGPDC) を得た。DGPDC について各種酸無水物と組み合わせた接着剤としての利用を検討した。

(イ) PDC 含有ポリウレタンの合成

PDC のカルボキシル基をイソシアネート基に変換し各種ジオールと重縮合させる事で PDC 含有ポリウレタンの合成を目指した。得られたポリウレタンについて熱特性/力学特性を評価し材料応用の可能性を検討した。

(ウ) PDC 含有耐熱性ポリアリレート合成

PDC を酸クロリド化し各種ジフェノールと重縮合させる事で PDC 含有ポリアリレートの合成を目指した。得られたポリアリレートについて熱特性/成形性を評価し材料応用の可能性を検討した。

ウ 研究結果

(ア) PDC のエポキシ接着剤としての利用

PDC (図 1314-1) のカルボキシル基をエポキシ基に変換したジグリシジル PDC (DGPDC; 図

1314-2) の合成経路を確立し¹⁾、そのエポキシ誘導体としての接着剤特性を検討した。酸無水物と組み合わせた接着剤組成物において、硬化反応が市販のエポキシ接着剤（ビスフェノール A 型）より早いおよそ3分で完了することを FT-IR 測定より見出した。また引張試験により接着強度を検討したところ、鉄間において 115 MPa という高い接着力を示した（図 1314-3）²⁾。115 MPa という値はビスフェノール型エポキシ接着剤に比べ遥かに高い値である。X 線光電子分光（XPS）測定により DGPDC-鉄粉混合物において、鉄表面における電子状態の遷移を示すピークシフトが確認された（図 1314-4）。本結果から PDC-金属間において新たな結合が形成されていることが示唆され、図 1314-5 に示す PDC ピロン環開環による金属表面との相互作用が予想された。DGPDC エポキシ接着剤は異種材料同士も接

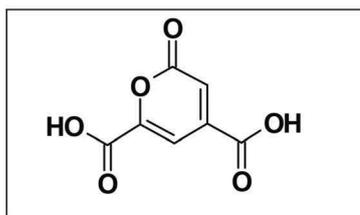


図 1314-1 PDC の構造式

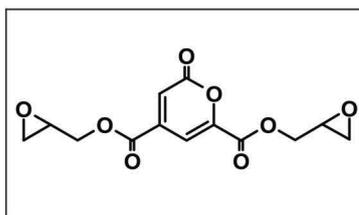


図 1314-2 DGPDC の構造式

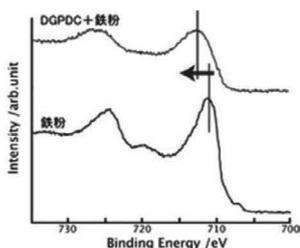


図 1314-4 DGPDC + 鉄粉（上）及び鉄粉（下）についての XPS 測定結果。

着し、特にガラス—金属間を高強度に接着する。最大接着強度は 43.1 MPa でありビスフェノール型と比べ約 3 倍の接着強度となった。また金属（鉄）と極性基を持つエンジニアリングプラスチックを接着する。以上の様に PDC エポキシ接着剤が様々な材料接着に非常に有用であることが見出された。

(イ) PDC 含有ポリウレタンの合成

PDC 酸クロリド → PDC 酸アジド (PDCAz) → PDC ジイソシアナート (PDCDI) の合成経路を確立した。いずれの段階も 90% を超える良好な収率であり、定量的な反応であることが確認された。PDCDI は不安定であった為、比較的安定に取り扱える PDCAz とジオールオリゴマーよりポリウレタンを合成した。得られるポリウレタンはオリゴマー鎖長に応じ様々な物性を付与できる。比較的鎖長が短いオリゴマーから成るポリウレタンは溶液キャスト法により伸縮可能なスパンデックス様エラストマーフィルムとなる（写真 1314-1）。オリゴマー鎖長が長いポリウレタンは柔軟なゴム状物質であった。PDC 含有ポリウレタンの対称物質としてトルエンを主骨格に持つポリウレタンを合成し、そのキャストフィルムについて引張試験を行った所、PDC 含有ポリウレタンに比べ降伏応力・破断応力共に低い値を示した（図 1314-6）。本結果から PDC

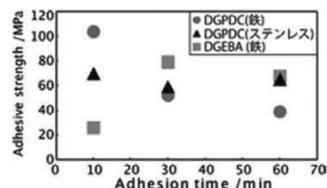


図 1314-3 鉄 (●) 及びステンレス (▲) への DGPDC 接着剤組成物の接着力時間依存性。■は対照物質であるビスフェノール A 型接着剤 DGEBA についての結果。

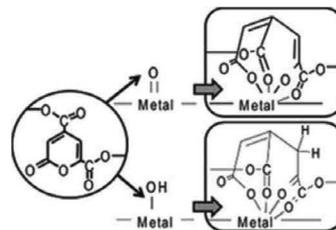


図 1314-5 DGPDC 接着剤組成物において予想される反応機構。

含有ポリウレタンは材料として高い有用性を持つ事が分かる。両ポリマーのガラス転移温度 (T_g) とハードセグメント含有率 (HSC) との関係 (図 1314-7) より、PDC の持つピロン環骨格は一般的に用いられるトルエン骨格に比べ、低い T_g と高い相溶性を持つ事がわかり、優れた力学特性はこれらの性質に起因すると予想される。加えて PDC 誘導体とポリプロピレンオキシド (PPO) やポリエチレングリコール (PEG) 単位を持つジオールとを反応させポリウレタンを合成した。PEG 単位を持つ PDC ポリウレタンは水に対し膨潤するゲル状物質であった。

(ウ) PDC 含有耐熱性ポリアリレート合成

(イ) で得られた PDC 酸クロリド誘導体を用いて PDC 骨格を有するポリアリレートを合成した。本ポリアリレートは 5% 質量減少温度 (T_{d5}) が既存 PDC ポリエステルより 100 °C 以上高く (302 °C ~ 363 °C)、一部のポリアリレートは曳糸性や液晶性を発現した。また長鎖アルキル単位を導入する事で耐熱性を保ちつつ自立膜として扱える強度を持つフィルムへの成形加工を可能とした (写真 1314-2)。



写真 1314-1 PDC 含有スパンデックス様ポリウレタンフィルム

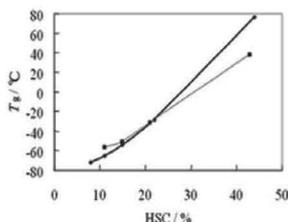


図 1314-7 ガラス転移温度 (T_g) とハードセグメント (ピロン環: PDC、トルエン: 対称物質) 含有率 (HSC) との相関。PDC の持つピロン環骨格 (黒) はトルエン骨格 (灰) に比べ低い T_g と高い相溶性を示すハードセグメントであることが分かる。

工 考 察

(ア) PDC のエポキシ接着剤としての利用

PDC のカルボキシル基をエポキシ基に置換した DGPDC を酸無水物と組み合わせる事で一般に市販される製品を上回る接着強度と短時間硬化性を持つエポキシ接着剤を得た。本接着剤は上記特性に加え異種材料接着などの特殊用途にも用いることが可能であるので車や構造材に対する接着剤として有用であると期待される。

(イ) PDC 含有ポリウレタンの合成

PDC 誘導体から得られたポリウレタンキャストフィルムについて、既存のトルエン骨格を持つポリウレタンに比べ、機械的特性に優れる事を明らかにした。本特性は PDC の持つピロン環に起因すると考えられ、PDC 含有ポリウレタンの材料的有用性が高い事を意味する。また PDC と組み合わせるオリゴマーの違いにより、エラスティックなフィルムやゲル状材料へと成形出来、幅広い展開が見込まれる。

(ウ) PDC 含有耐熱性ポリアリレート合成

PDC 酸クロリド誘導体を用いた高分子の合成を検討する。例えば芳香族系ジオールと組み合わせる

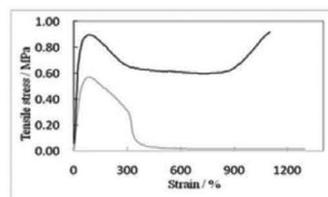


図 1314-6 ポリウレタンフィルムの引張試験結果 (応力-歪曲線)。降伏応力・破断応力共に PDC 含有ポリウレタン (黒) がトルエン含有ポリウレタン (灰) を上回る。



写真 1314-2 DC 含有ポリアリレートによるフィルム。自立膜として扱える程度の強度を持つ。

ことで耐熱性に優れた芳香族系ポリエステルが得られた。本ポリマーは耐熱性に非常に優れながらもフィルムへと成形可能であるため、エンジニアリングプラスチックとしての応用が期待される。

オ 今後の課題

(ア) PDCのエポキシ接着剤としての利用

PDC → DGPDCの変換効率が現行約50%程度である為、今後反応系を検討し収率向上を図る必要がある。DGPDC-酸無水物の樹脂としての性質も明らかとなっていない為、今度動的粘弾性測定等を通じて評価していく。

(イ) PDC含有ポリウレタンの合成

現行エラストマーが中心に得られている。今後分子構造や添加物を検討し発泡性ポリウレタンフォームなどフィルム以外の構造体を得て利用可能性を広げていく。

(ウ) PDC含有耐熱性ポリアリレート合成

PDCと組み合わせる芳香族ジオールの構造を詳細に検討し、耐熱性以外に液晶性を始めとした更なる高機能の付与を目指す。

カ 要約

(ア) PDCのエポキシ接着剤としての利用

PDCを原料としたエポキシ接着剤を合成した。本接着剤は市販物に比べ接着強度・硬化速度に優れ、異種材料接着性という特性を持ち合わせる為、様々な分野への接着剤としての応用が大いに期待される。

(イ) PDC含有ポリウレタンの合成

PDCの官能基変換によりエラストマー状・ゲル状のポリウレタンを得た。PDC含有ポリウレタンフィルムは既存のトルエン骨格含有ポリウレタンフィルムに比べ高い力学特性を持つ為、エラストマーとしての応用が期待される。

(ウ) PDC含有耐熱性ポリアリレート合成

PDC酸クロリドと芳香族ジオールを組み合わせ耐熱性ポリマーを得た。分子構造を適切に選択する事で自立膜への成形が可能である為、エンジニアリングプラスチックへの応用が期待される。

キ 引用文献

1) Yuki Hasegawa, Kazuhiro Shikinaka, Yoshihiro

Katayama, Shinya Kajita, Eiji Masai, Masaya Nakamura, Yuichiro Otsuka, Seiji Ohara, and Kiyotaka Shigehara. (2009) Tenacious Epoxy Adhesives Prepared from Lignin-derived Stable Metabolic Intermediate. Journal of the Society of Fiber Science and Technology. 65 (12) : 359-362.

2) 長谷川雄紀・敷中一洋・梶田真也・政井英司・片山義博・大塚祐一郎・中村雅哉・大原誠資・重原淳孝 (2012). 木質バイオマス代謝中間体PDCを含むエポキシ接着剤の接着強度評価. 日本接着学会誌. 48 (1) : 17-21.

研究担当者 (重原淳孝*, 敷中一洋)

(5) 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸 (PDC) を利用した機能性ポリマーの物性評価及び製品化検証 ア 研究目的

地球上で最も多量に存在する芳香族バイオマスであるリグニン等は燃焼によるエネルギー回収以外に高度な利用技術は殆ど確立されていないのが現状である。一方で自然界におけるリグニン系バイオマスは土壌微生物により巧みに分解され、微生物の生命活動に高度に利用されている。本研究ではこのような土壌微生物のリグニン分解機能を代謝工学技術によって利用する事により、リグニン等の芳香族バイオマスを分子設計が容易なポリマー原料に変換し、さらにこのポリマー原料を用いた機能性バイオプラスチック及びその低コスト製造技術を開発することを目的とする。

イ 研究方法

(ア) PDCポリウレタンの基礎物性測定

PDC骨格を有する「ポリウレタン」に関し、熱分析 (TGA, DTA, DSC) によりガラス転移点や分解点を測定した。

(イ) エポキシ樹脂接着剤の物性測定・条件検討

PDCエポキシ樹脂を接着剤として用いた場合の接着強度を、「引張せん断強度」として測定した。被着材・添加剤といった要素を検討し、最適条件の把握を試みた。

(ウ) エポキシ樹脂硬化反応の解析

PDCエポキシ樹脂の硬化挙動を、種々昇温速度

でDSC測定して得た実測値と、「Kamalモデル」と呼ばれる反応速度式から導かれる計算値の比較によって、反応速度定数として定量化した。さらに、この値を用いて、所望の温度での硬化時間の推定を可能とした。また、これらの結果を他のエポキシ樹脂と比較し、PDC樹脂の特徴を明確化した。

(エ) PDCエポキシモノマーの低コスト化検討

PDCエポキシモノマーについて、コストの大部分を占める「脱水縮合剤」「分離精製」工程を排した「エピクロロヒドリン付加・閉環」反応法を検討した。この方法では従来に比べ、50%以上の大幅な低コスト化が期待できる。本報告では、このうち「エピクロロヒドリンの付加反応」による中間体合成までを検討した。

ウ 研究結果

(ア) PDCポリウレタンの基礎物性測定

PDCにエチレングリコールを縮合し、Hexamethylenediisocyanate (HMDI) と共重合させたポリウレタンの熱物性を示す(表1315-1)。「Polyester」と比較し、ガラス転移点 T_g が低下して50-70℃となり、比較的硬質な材料であった。

(イ) エポキシ樹脂接着剤の物性測定・条件検討
金属被着材(鉄、ステンレス)を用いた場合、

PDC接着剤は市販のBisphenol-A型接着剤とほぼ同等な強度を発現した(表1315-2)。樹脂被着材(各種エンジニアリングプラスチック)を用いた場合、PDC接着剤がポリフェニレンスルフィド(PPS)といった難接着性樹脂を比較的よく接着することを確認した(表1315-3)。添加剤(フィラー)を加えた場合、フィラー種に依らず概ね30%添加までは強度が維持され、50%添加すると強度が低下する傾向が見られた(表1315-4)。

(ウ) エポキシ樹脂硬化反応の解析

今回用いたKamalモデルの式と、実験から得られたパラメータを示す(図1315-1、表1315-5)。PDCエポキシ樹脂(DGPDC)は、他の樹脂と比較して反応次数のパラメータが大きく、活性化エネルギーのパラメータが小さいとわかった。これらはいずれも反応の進行しやすさを意味している。また、このパラメータを用いて硬化時間を計算すると、130℃の硬化温度でBisphenol-A型の4.3分に対し2.5分と、硬化時間が42%低減した。

(エ) PDCエポキシモノマーの低コスト化検討

PDCへのエピクロロヒドリンの付加反応を ^1H 、 ^{13}C -NMR解析より確かめた。この結果から目的物以外に、エピクロロヒドリンがさらに付加した副生成物(中間体「A」)の存在が示唆された(図1315-2)。

表 1315-1 PDCポリウレタンの熱物性

サンプル	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{80}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	PDC含有率/%	備考
ポリエステル(PDC-alt-EG)	90	270	390	70	結晶性
ポリウレタン(PDCester-co-HMDI)	50-70	260	380	65	-
硬質発泡ポリウレタン(一般)	-	290	>300		断熱材用

表 1315-2 金属被着材の引張せん断接着強度 - エポキシモノマー間の比較

試験条件：JIS-K6850に準拠 試験回数：各5回

エポキシモノマー	PDC		Bisphenol-A	
	無水フタル酸	無水コハク酸	無水フタル酸	無水コハク酸
SUS304 基材	7.2	11.4	9.9	17.8
SS400 基材	6.2	15.9	7.8	18.6

単位:MPa 5回平均値

表 1315-3 プラスチック被着材の引張せん断接着強度

試験条件：JIS-K6850 に準拠 試験回数:各 5 回

被着材	PAK	PC	POM	PPS	PA66	PBT
接着強度	3.1	3.0	2.6	3.3	0.7	2.4
破壊形態	材料破壊	凝集破壊	界面剥離	界面剥離	不完全硬化	材料破壊

単位:MPa 5 回平均値

表 1315-4 金属の引張せん断接着強度 - エポキシモノマー間の比較

試験条件: JIS-K6850 に準拠 試験回数: 各3回

エポキシモノマー種 フィラー添加量	PDC			Bisphenol-A		
	0%	30%	50%	0%	30%	50%
コントロール	13	---	---	17	---	---
球状シリカ	---	13	11	---	16	14
板状クレイ	---	12	4.4	---	12	5
アルミナ粒子	---	14	9.1	---	17	16
セルロースパウダー	---	14	---	---	20	---
グラファイト粉末	---	9.7	8.4	---	13	4.7
銀ナノ粒子	---	16	6.4	---	18	17

単位: MPa 3回平均値

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = \frac{dt}{dT} (K_1 + K_2 \alpha^m) (1 - \alpha)^n$$

$$K_1 = A_1 \exp(-E_1/T) \quad \alpha: \text{硬化度(反応率)}$$

$$K_2 = A_2 \exp(-E_2/T) \quad m, n: \text{反応次数}$$

$$E: \text{活性化エネルギー}$$

$$A: \text{定数}$$

図 1315-1 反応速度モデル (Kamal モデル) の形とパラメータの定義

表 1315-5 各エポキシ樹脂のモノマー種と反応速度パラメータ計算値

Constants	Unit	Initial Value	Calculated Constants of each Epoxy Monomer			
			DGPDC	DGIPA	DGEBA	
m	-	0.342	1.55	1.04	0.629	
n	-	1.14	1.58	1.19	0.971	
$m + n$	-	1.48	3.13	2.23	1.60	反応次数 大きい=反応の形が多い →反応の速さに寄与
A_1	s ⁻¹	0.1	←	←	←	
A_2	s ⁻¹	1.72 × 10 ⁷	←	←	←	
E_1/R	K	19796	←	←	←	
E_2/R	K	8866	7471	8020	8354	活性化エネルギー 小さい=反応が起こりやすい →反応の速さに寄与

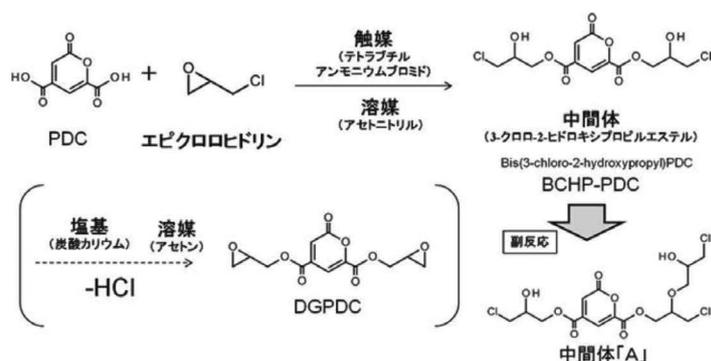


図 1315-2 PDC エポキシモノマー低コスト合成経路

エ 考 察

(ア) PDC ポリウレタンの基礎物性測定

PDC はベンゼン環の代替が期待できる剛直分子であり、それを用いたポリウレタンも硬質なポリマーになったと考えられる。このポリマーの自動車などへの応用可能性としては、内装パネルや天井材、衝撃吸収材などへの適用が考えられる。

(イ) エポキシ樹脂接着剤の物性測定・条件検討

通常難接着性の PPS を比較的良く接着し、金属から樹脂まで幅広い接着が期待できる。このため、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) と金属フレーム等、輸送機器の骨格で増える異種材料間接着にも対応可能だと考えられる。また、フィラーを 30% 添加しても接着強度が低下しない。PDC エポキシ樹脂は製造コスト高が工業化のネックになると考えられるが、製品重量の 30% までを安価なフィラーで置換することで、製品化した際の低コスト化が可能だと考えられる。

(ウ) エポキシ樹脂硬化反応の解析

PDC のもつピロン環は、分子中に二重結合やラクトンといった反応性基を有している。このため、これらを介した副反応が反応速度向上に寄与していると考えられる。また、PDC エポキシ樹脂は「速硬化性」を持つため、これを工業的に使用すれば、加熱時間の短縮による加熱炉の省エネルギー化や製造のハイサイクル化が期待できる。

(エ) PDC エポキシモノマーの低コスト化検討

本反応は PDC のカルボキシル基へのエピクロロヒドリンの開環付加 (主反応) と、そこで生じたヒドロキシル基へのエピクロロヒドリンの開環付加 (副反応) の協奏反応であると推察される。今回の結果は副反応の寄与を意味するが、主反応自体も進

行しており、条件検討によって副反応の抑制が期待できる。この経路が確立できれば、従来のエポキシ樹脂製造設備を有効利用できるため、PDC エポキシモノマーの大幅な低コスト化及び実用化が達成可能だと考えられる。

オ 今後の課題

(ア) PDC ポリウレタンの基礎物性測定

本研究にて PDC の剛直性が示唆されたため、それを踏まえて分子設計を行い、ポリウレタンの物性制御による多様な材料の開発を目指す。

(イ) エポキシ樹脂接着剤の物性測定・条件検討

これまで成分を絞った単純系にて検討し、特性を明らかとしてきた。今後は実際に用いる状況に合わせた配合や条件で検討し、さらなる問題の洗い出しと、その解決を目指す。

(ウ) エポキシ樹脂硬化反応の解析

本研究では熱分析による硬化熱より硬化速さを解析した。今後は粘弾性などの機械的な性質も含めて硬化挙動を解析し、より最適な反応条件を検索することで、さらなる工程の効率化を目指す。

(エ) PDC エポキシモノマーの低コスト化検討

条件検討による「副反応の抑制」、本研究で検討に至っていない「中間体から目的物までの反応」を行い、本経路での PDC エポキシモノマー合成を達成する。さらに、収率向上、効率化を進め、工業化を目指す。

カ 要 約

(ア) PDC ポリウレタンの基礎物性測定

PDC ポリウレタンの熱物性を測定し、ガラス転移温度が室温以上の比較的硬質な材料が得られた。

この材料は自動車内装材などへの利用が期待できる。

(イ) エポキシ樹脂接着剤の条件検討

PDC エポキシ接着剤に関し、被着材や添加剤を変えながら強度測定を行った。その結果、既存接着剤に匹敵する性能を有し、特に PPS 等の高性能樹脂をよく接着した。また、30%までのフィラー添加によってコスト低減にも寄与できる。

(ウ) エポキシ樹脂硬化反応の解析

PDC エポキシ樹脂硬化反応の熱分析を行い、反応速度定数を導出した。また、これを用いた計算より硬化時間をシミュレートし、既存樹脂に比べ 42% 硬化時間を短縮できることがわかった。このため、PDC エポキシ樹脂（接着剤）が使用製品の製造コスト低減に貢献する材料だと考えられる。

(エ) PDC エポキシモノマーの低コスト合成法検討

PDC エポキシモノマーを低コストで製造するため、安価なエピクロロヒドリンを用いた合成経路を検討した。PDC とエピクロロヒドリンが反応し、中間体が合成できること、及び現在の条件では副反応も起こることを明らかとした。今後の条件検討、及び引き続き閉環反応の検討で大幅な製造コスト低減が見込める。

研究担当者（間瀬浩平*、長谷川雄紀）

2 リグニンからの機能性材料の開発

(1) 機能性リグニン製造技術の開発

ア 研究目的

リグニンは地上で 2 番目に多量に存在する有機化合物で、基本骨格に芳香核を持つことを特徴とする天然高分子である。バイオマス有効利用のため、このリグニンの特性を十分に生かした利用法を確立することが求められている。喫緊には、第 2 世代のバイオエタノール生産等のバイオマス利用技術から大量に副産するので、その高度利用法開発が期待されている。本課題ではリグニンからの機能性材料の製造技術を検討した。

リグニンの新規利用技術を開発するために、リグニンから両親媒性高分子を製造する技術を開発した。両親媒性とは、水にも油にも溶解する物質の性質で、両親媒性物質は界面活性剤として洗浄剤や分散剤等として汎用されている。ここでは、優れた界面活性をもつ両親媒性高分子をリグニンから製造することをを行った。加えて、その用途開発も行った。

また、リグニンに熱溶解性を付与し、熔融紡糸法による炭素繊維の製造についても検討した。

イ 研究方法

(ア) 両親媒性リグニンの製造

リグニンの両親媒化には、エポキシ化された PEG を用いた。図 1321-1 A) の PEGDE と C) の DAEO は、ナガセケムテックスに提供頂いた市販品で、B) の化合物は、A) にナトリウムエトキシドを反応させて我々が実験室的に調製した誘導体で

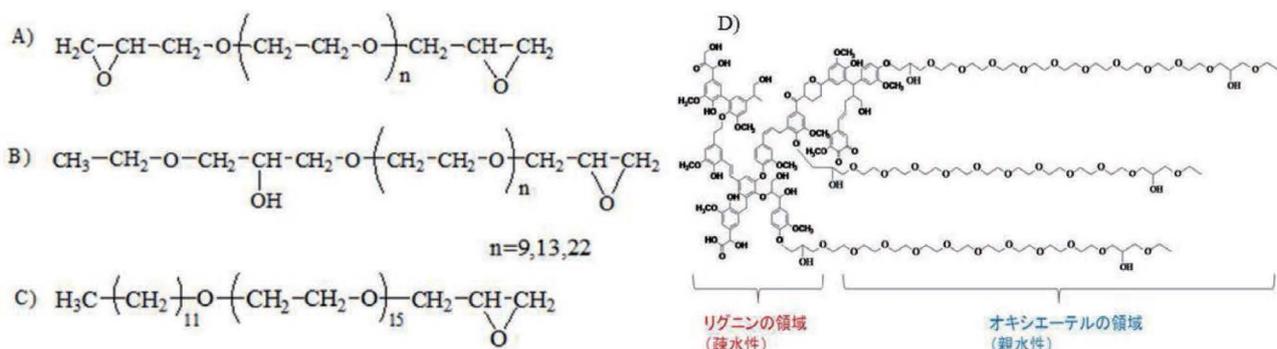


図 1321-1 エポキシ化ポリエチレングリコール (PEG) の化学構造と両親媒性リグニンの模式図
A), polyethylene glycol diglycidylether (PEGDE); B), ethoxy (2-hydroxy)propoxy polyethylene glycol glycidylether (EPEG); C), dodecyloxy-polyethylene glycol glycidyl ether (DAEO); D), EPEG-Lignin

ある。

この誘導体化は、リグニンを1 M NaOH水溶液に溶解させ、その後、エポキシ化PEGを所定量加えて、70℃迄加熱し2時間攪拌という1段階の反応で行った。反応の終了は、反応液を酢酸酸性にしても沈殿しないことで行った。最終的な精製は、限外ろ過で未反応物等を除去するという単純な操作で完了し、最終的には濃縮乾燥して、固形の誘導体を得た。

(イ) 溶融紡糸可能なリグニンの調製

スギ木材の加溶媒分解処理により熱流動性に優れたリグニンを単離するのに、分解に使用する試薬を安価なポリエチレングリコール(PEG)を中心に検討した。スギ木粉に0.5%の硫酸を加えたPEGに浸漬せしめ、120～160℃で常圧下、処理した(加溶媒分解工程)。加溶媒分解リグニンは、反応物中の溶解部を水に滴下した際の水不溶部として回収した。

ウ 研究結果

(ア) 両親媒性リグニンの界面活性能

両親媒性物質の典型的な特性は、界面活性能である。その性能を評価する目安は、水の表面張力の低下度合いであり、水溶液における臨界ミセル濃度(CMC)とその時の表面張力が重要な尺度となる。図1321-2に、種々の化合物の濃度と水の表面張力との関係について示す。両親媒性リグニン誘導体の原料であるPEGDE(図1321-1 A))とEPEG(図1321-1 B))は若干の表面張力の低下を引き起こすが、CMCが現れるような明確な活性は示さなかった。一方、両親媒性リグニン誘導体は顕著な表面張力の低下を示すとともに、明確なCMCが観測されるようになった。疎水性のリグニンと親水性のPEGとの融合は、界面活性能の明確な付与をもたらすと結論付けられる。

一方、DAEO(図1321-1 C))は、その化学構造

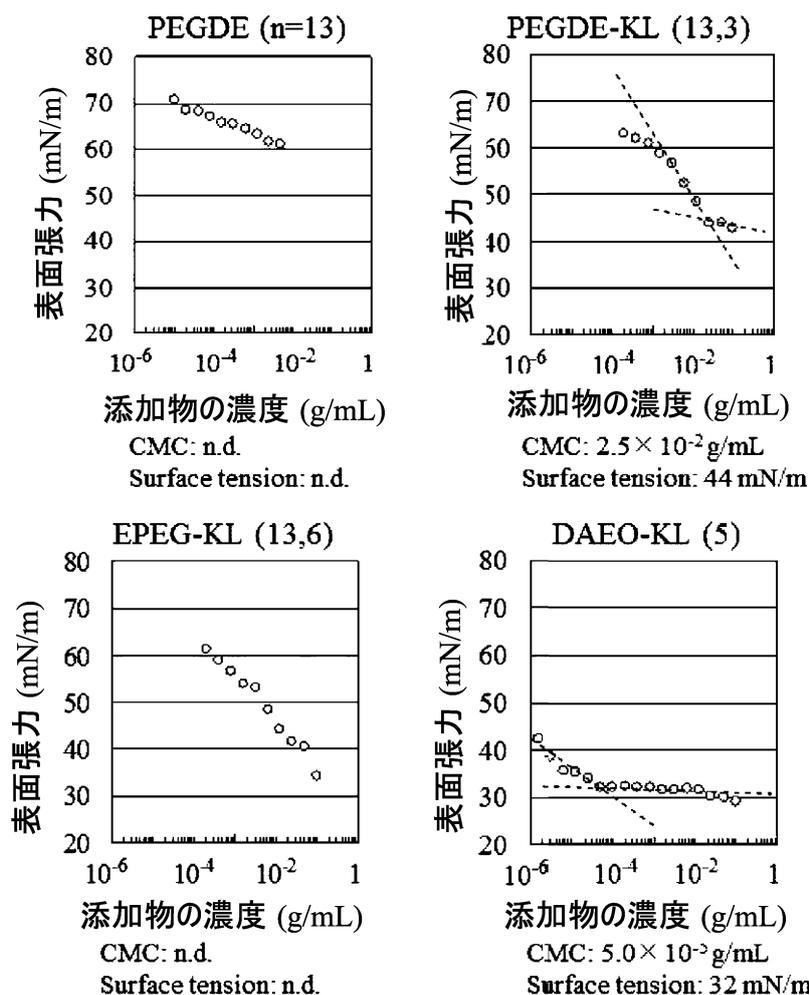


図1321-2 水の表面張力—両親媒性化合物等温線
欄外には、CMCと、そのときの水の表面張力を示す

(親水的なエチレンオキシド単位の繰り返し構造と、疎水的な長鎖アルキル基から成る構造) から推測できる様に、既に界面活性能があり、この化合物がリグニンと反応しても DAEO の界面活性能を損なうことなく、リグニンを高活性な界面活性剤へと変換できることが示された。

(イ) 両親媒性リグニンの効率的製造法

リグニンの両親媒化は、黒液から酸沈澱等で精製した単離リグニンを苛性ソーダ溶液に溶解して行っ

ていたが、これを簡略化し、アルカリ蒸解で副産した黒液をそのまま反応媒体として直接誘導体化する手法で試みた。グリシジル化合物の単官能化(EPG化) 工程も簡略化し、全体を効率化した。黒液にグリシジル化合物を直接溶解して、70℃で1時間程度反応させただけで、両親媒性リグニンが生成された。精製には自動限外濾過装置の導入を試みた (図 1321-3)。分画分子量 3000 の膜において、アルカリ性の状態の反応混液を用いることができる装置の流



制御盤内装備機器

10. 10. 25 変更
10. 11. 09 変更
10. 12. 17 変更

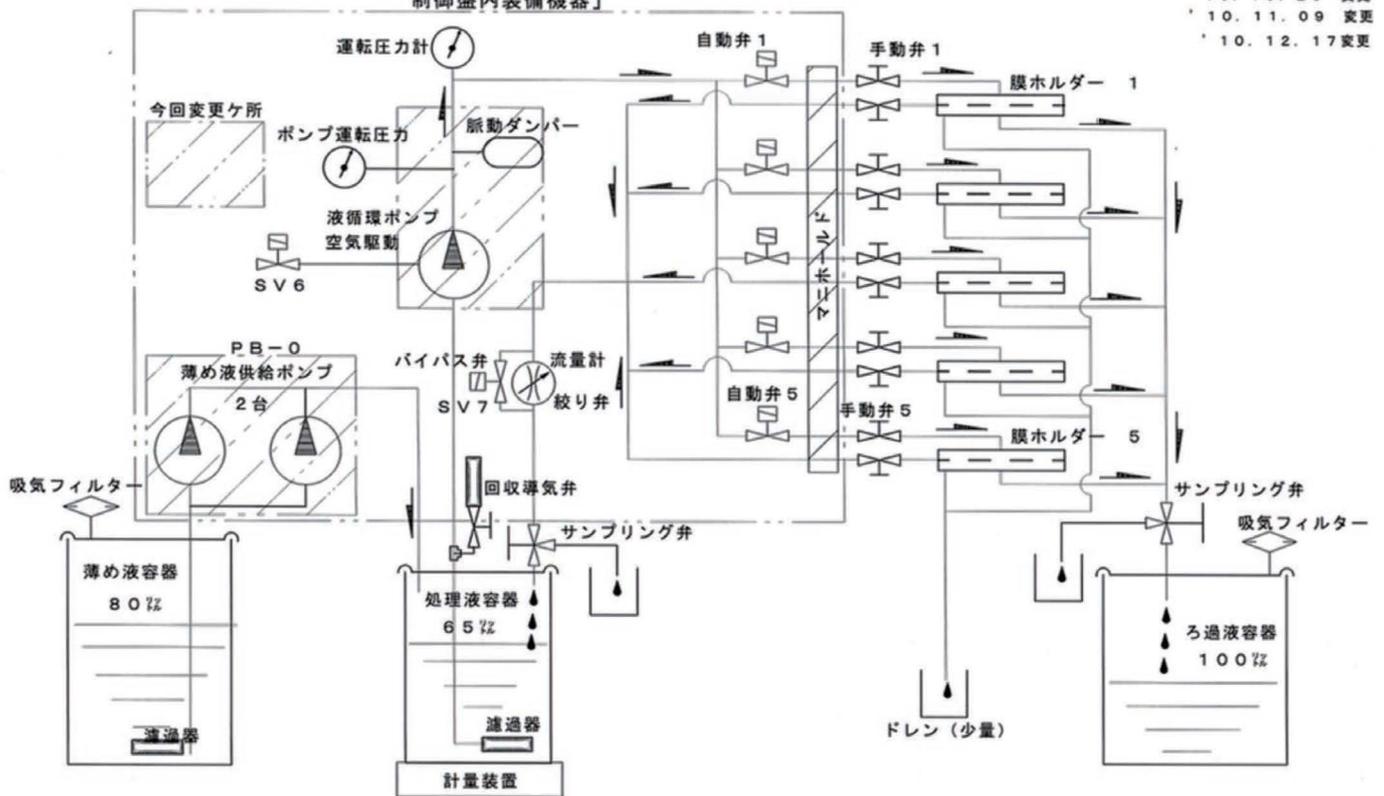


図 1321-3 自動限外濾過装置とその流路

系の設計と流速や圧力等の稼働条件を見いだした。調製した両親媒性リグニンは、これまでの手法で製造したものと同等の性能を示した。

(ウ) 炭素繊維（カーボンファイバー）の製造

PEGで調製した加溶媒分解リグニンの熱流動性は高く、連続溶融紡糸により、容易にカーボンファイバー前駆体を供した（図1321-4）。一般にスギ等の針葉樹リグニンを合成高分子等とブレンドすることなく、直接溶融紡糸することは容易ではない。当該手法は溶融紡糸が可能な針葉樹リグニンを供する点で有利であることが示された。

熱溶融紡糸法によるリグニン系活性炭素繊維の製造を試みた（図1321-5）。熱溶融紡糸によりカーボンファイバーの前駆体を得た後、酸処理で不融化を行い、900℃で炭素化と水蒸気賦活を行うことにより活性炭素繊維を得た。得られた活性炭素繊維の細

孔分析で表面積 2600m²/g を達成した。特筆すべきは高い賦活収率で、25%を示した。通常の石油系ピッチからの活性炭素繊維製造の場合、このレベルの表面積を達成するには収率 10%程度となるので、収率の点においても、リグニンは活性炭素繊維の製造に有利であった。活性炭素繊維の市場価格は約 2万円/kg であるので、収率におけるアドバンテージは商用化に大いに寄与すると考えられる。

工 考 察

(ア) 両親媒性リグニンの製造

リグニンの基本特性の一つに疎水性が強いという点が挙げられる。両親媒性はリグニンの疎水性を利用し、親水性物質を結合せしめることで、発揮された新規の性質であった。生成した両親媒性リグニンは、非イオン性の界面活性剤として、後の項で記載

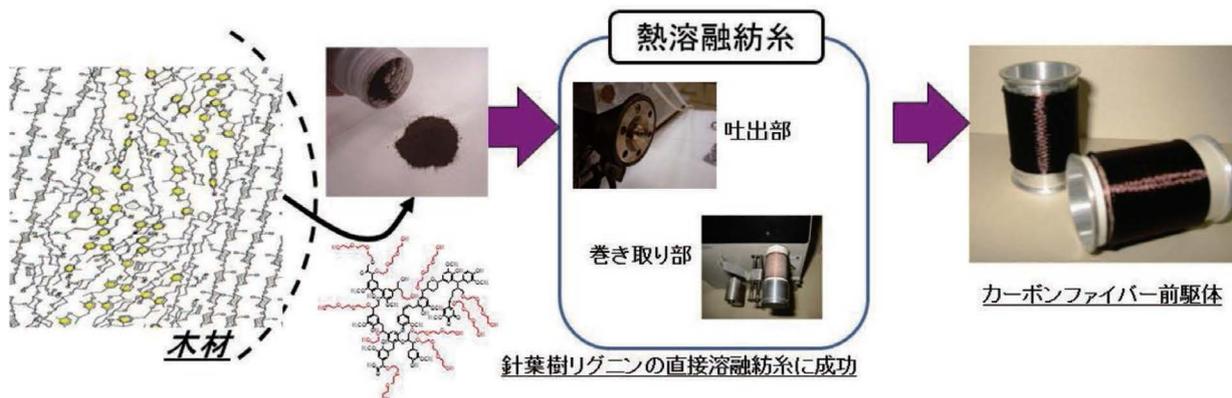


図 1321-4 リグニンの熱溶融紡糸

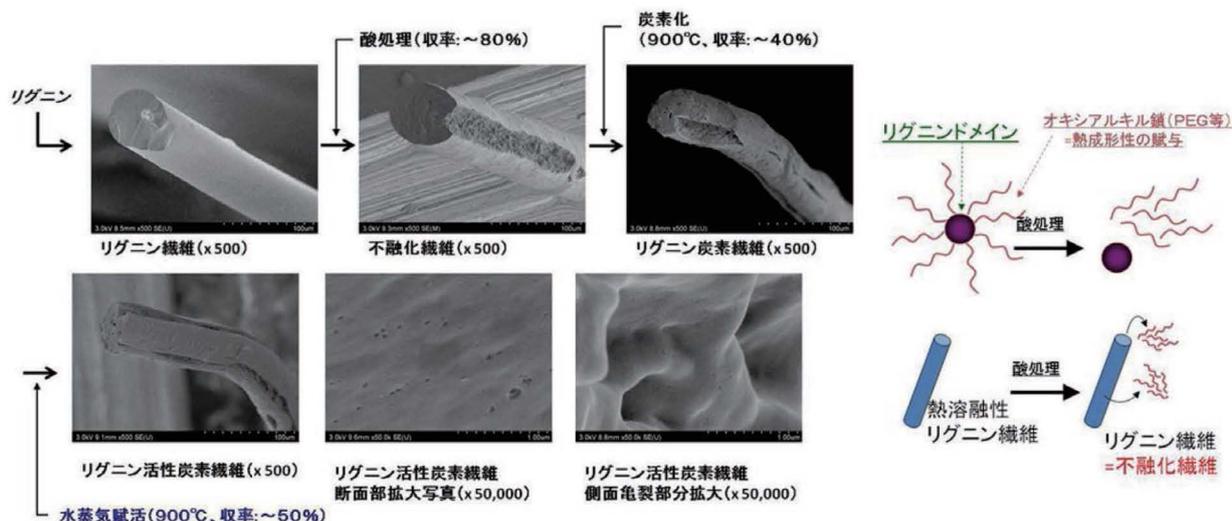


図 1321-5 リグニン活性炭素繊維製造工程と不融化のメカニズム

する酵素の安定化剤¹⁾やコンクリート用化学混和剤²⁾としての利用が可能であり、その基盤技術を開発した事は特筆すべき成果と考えられる。

(イ) 両親媒性リグニンの効率的製造

リグニンの両親媒化の反応媒体がアルカリ下であるので、木質バイオエタノール製造工程から副産するアルカリ蒸解黒液をそのまま利用する手法を開発し、さらに、限外濾過工程の工夫により中和工程等を省略したことは、今後の当技術の実用化に向けて、大きな成果と考えられる。

(ウ) カーボンファイバーの製造

熱的性質に劣る針葉樹リグニンに熱溶解性を付与することができたので、熔融紡糸法によりカーボンファイバーが製造できるようになった。このリグニン系カーボンファイバーは特に、賦活処理により活性炭素繊維に加工するのに適していることを見いだした点は大きな成果と考えられる³⁾。活性炭素繊維は空気浄化や水質浄化の分野で利用されており、現時点での市価が約2万円/kgと比較的高額であるので、リグニンの高付加価値材料化のターゲットとして期待できる。

オ 要 約

(ア) 両親媒性リグニンの製造

リグニンに親水性高分子で誘導体化することにより、水にも油にも溶解する両親媒性リグニンを製造する技術を開発した。

(イ) 両親媒性リグニンの効率的製造方

木質バイオエタノール製造で副産されるアルカリ黒液中のリグニンを直接両親媒化する技術と精製技術を工夫して、両親媒性リグニンを比較的効率的に製造する手法を開発した。

(ウ) カーボンファイバーの製造

リグニンに熱溶解性を付与することに成功したので、それを熔融紡糸法で繊維化することに成功した。また、それが活性炭素繊維の製造に適している事を見だし、2600m²/gの高性能な活性炭素繊維の製造に成功した。

カ 引用文献

1) 浦木康光・本間春海・山田竜彦・久保智史・野尻昌信 (2010). リグニン系酵素安定化剤. 特願 2010-050596

2) 山田竜彦・久保智史・浦木康光・本間春海 (2010).

リグニン系コンクリート混和剤. 特願 2010-050595.

3) 久保智史・山田竜彦 (2012). リグニン炭素繊維及び活性炭素繊維の製造方法. 特願 2012-009060.

研究担当者 (山田竜彦*、浦木康光、久保智史、中嶋勇)

(2) 両親媒性リグニン製造技術の開発

ア 研究目的

両親媒性リグニンを用いた酵素安定化剤の開発は、主として酵素のリグニン等への吸着による活性低下をリグニンで防ぐという (リグニンでリグニンを制御する) 萌芽的試みである。酵素のリサイクルを可能とするので、バイオエタノールの製造をコストの削減に大きく貢献することが期待されている。酵素安定化剤として最適な両親媒性リグニンの分子設計法を確立するためには、酵素と両親媒性リグニン、両親媒性リグニンと基質、基質と酵素、との各相互作用を検討する必要がある。ここでは、木質バイオマスの酵素糖化を向上させる両親媒性リグニンを開発すると共に、その作用機構を明らかにする。

イ 研究方法

(ア) スギ未漂白パルプの酵素糖化に適したセルラーゼの探索

スギ未漂白パルプの酵素糖化率を、2種類のセルラーゼ (Meicelase と Genencor GC220) を用いて測定した。酵素糖化は、50℃、pH4.8の緩衝液中で48時間行い、その不溶残渣重量から求めた。用いた酵素量は、基質となるパルプ1g当たり10及び20 FPUとした。

(イ) 酵素糖化に及ぼす両親媒性リグニン誘導体の添加効果

前述の酵素糖化の最初に、両親媒性リグニンを酵素液に加えた。添加量は、基質の1/10重量とした。この混合液に、基質を加え、酵素糖化を同条件で行った。糖化率を測定後、水溶部の糖化液を限外濾過に供し、単糖類及び小糖類を除去し、ろ液中の酵素活性をIUPACのFPU測定法に従い求めた。

(ウ) セルラーゼと両親媒性リグニン誘導体の相互作用の検出

定法に従い、複数のカラムを用いて、セルラーゼ

を構成する酵素の単離を試みた。この研究では、単離・精製が終了したCBH IIを用いて、この酵素と両親媒性リグニン誘導体との相互作用を吸・脱着量から評価した。吸・脱着量の測定に使用した機器は、生体分間相互作用解析システムのBiacor Xである。

この実験では、まず、金表面にカルボキシメチルデキストランを結合させたセンサーチップ (CM-5) に、酵素をアミノカップリング法により固定化させた。このセンサーチップに種々の濃度の両親媒性リグニン誘導体を流入して、金表面の重量変化に伴う表面プラズモン共鳴を、金表面に照射したレーザー光の反射角に変化から測定した。最終的には、吸着、脱着による重量変化を、センサーチップ表面 1 mm² 当たりの重量 (1RU = 1 pg/mm²) として求めた。

ウ 研究結果

(ア) スギ未漂白パルプの酵素糖化に適したセルラーゼの探索

残存リグニン量 6.75% (KL として) のスギ未漂白パルプの酵素糖化を、2種のセルラーゼを用いて行った。その結果を図 1322-1 と図 1322-2 に示す。これらの図において、control が酵素のみを加えた結果で、Genecor GC220の方が若干高い糖化率を示した。

この市販のセルラーゼの糖化率の違いは、セルラーゼを構成する個々の酵素活性量の違いに起因すると考え、CMCを基質とするEG活性 (旧来は、CMCaseと呼ばれた) 及び p-Nitrophenyl-lactoside を基質とするCBH I及びEG I活性、さらに、p-Nitrophenyl-glucoside を基質とする glucosidase 活性を測定した。GC220は、non-processive 型酵素活性を示すEG活性と、processive

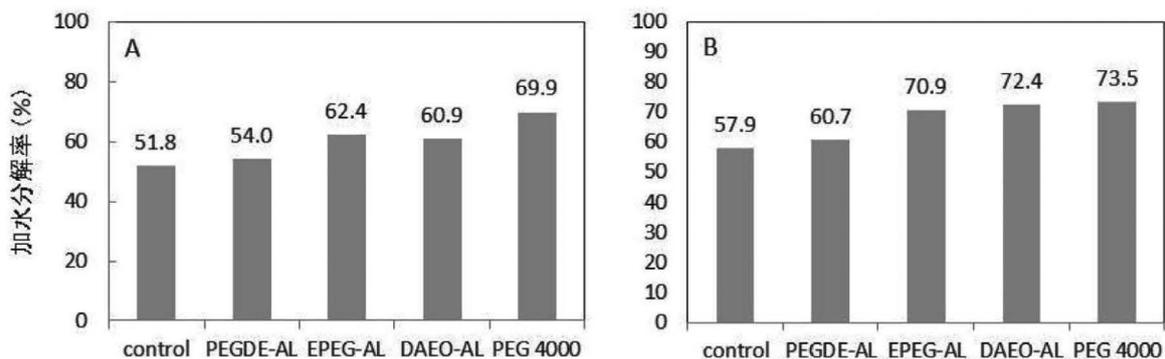


図 1322-1 スギ未漂白パルプの酵素糖化に及ぼすセルラーゼ種類 (A, Meicelase; B, Genecor GC 220) と両親媒性リグニンの添加効果. 酵素投与量; 基質 1 g 当たり 10 FPU の酵素

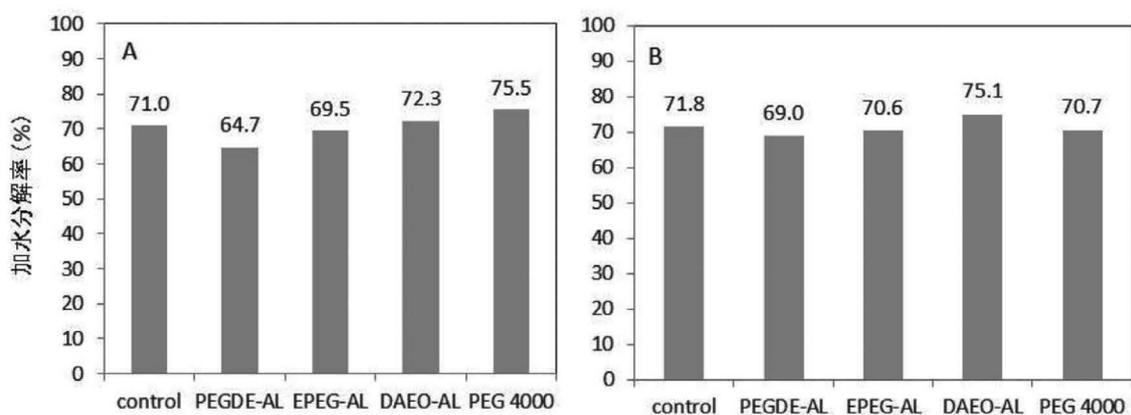


図 1322-2 スギ未漂白パルプの酵素糖化に及ぼすセルラーゼ種類 (A, Meicelase; B, Genecor GC 220) と両親媒性リグニンの添加効果. 酵素投与量; 基質 1 g 当たり 20 FPU の酵素

型 CBH I 活性が高い値を示した。一方、Meicelase は、 β -glucosidase 活性が GC 220 より高かった (表 1322-1)。

(イ) 酵素糖化に及ぼす両親媒性リグニン誘導体の添加効果

基質に対し 1/10 重量の両親媒性リグニン¹⁾を添加して、糖化率と糖化後の残存活性を FPU 測定法で求めた。3 種の両親媒性リグニン誘導体は、いずれも酵素糖化率を向上させた。特に、EPEG-AL と DAEO-AL の向上効果が高かった。基質 1 g 当たり 10 FPU の酵素を与えた実験では、PEG 4000²⁾が糖化率に最も高い向上効果を与えたが、20 FPU の GC220 では、DAEO-AL の方が糖化を向上させた (図 1322-1 と 1322-2)。

10 FPU/g の酵素のみを添加して糖化を行うと、その残存活性は、どのセルラーゼでも 20% 以下となった。しかし、両親媒性リグニン誘導体を添加すると残存活性は飛躍的に向上した。特に、20 FPU/g の GC220 に対して、PEGDE-AL と EPEG-AL は、100% の残存活性を示した。また、PEG 4000 も control より高い残存活性値を与えたが、その値は、リグニン誘導体より、著しく小さかった。(図 1322-3 と 1322-4)^{3,4)}。

(ウ) セルラーゼと両親媒性リグニン誘導体の相互作用の検出

酵素の単離が終了した CBH II を用いて、両親媒性リグニン誘導体及び PEG 4000 との相互作用について検討した。既に、電気泳動より、酵素はリグニン誘導体と共有結合のような強固な結合を起こさないことを報告しているの、両者間の吸着現象を解明する目的で、表面プラズモン共鳴に基づく生体分子間相互作用解析システムを用いて、酵素助剤の吸着量及び結合定数の定量化を試みた。

3 種のリグニン誘導体の中で、DAEO-AL が少ない投与量にも関わらず、最も多量に酵素に吸着した。

FPEG-AL は、PEGDE-AL より吸着量が少なかったが、脱着量も少なく、大きな結合定数を与えた。一方、PEG 4000 は実験誤差程度の吸着量しか示さなかった (図 1322-5)。

工 考 察

(ア) スギ未漂白パルプの酵素糖化に適したセルラーゼの探索

Genencor GC220 は、Meicelase より高い加水分解率を示した。この理由は、セルラーゼを構成している個々の酵素活性に起因すると考え、EG 活性、CBH 活性及び β -glucosidase 活性を測定した。その結果、GC220 は長いセルロース鎖を切断する EG 活性や CBH 活性に富むことが示された。一方、Meicelase は、セロビオースやその類似の小糖類を分解する β -glucosidase 活性は高かったが、初期のセルロース加水分解で重要な EG 活性が低かった。この結果は、Meicelase がスギ未漂白パルプの糖化に最適な酵素でないことを示す他に、通常セルラーゼによる酵素糖化で用いる FPU という活性値にも問題があることを示唆している。

FPU は、濾紙の短時間加水分解で生じる単糖類の量を基準とした活性を示すために、分子量の大きいセルロースでも少量断片化され、それが多数のグルコースに変換されるだけで活性値は高くなる。これが、Meicelase と推定できる。しかし、セルロースを長時間かけて分解する一般的な酵素糖化では、小糖類に断片化する過程が重要であり、EG 活性が高い GC220 が、最終的には、同じ FPU 量を用いても、高い加水分解率を与える結果となった推測される。今後は、前近代的な表示であるが、EG 活性の比較が、リグノセルロースの糖化に重要と思われる。

(イ) 酵素糖化に及ぼす両親媒性リグニン誘導体の添加効果

両親媒性リグニン誘導体は、PEG 4000 ほど加水

表 1322-1 種々の基質に対する市販セルラーゼの活性

Substrate	Meicelase (unit/FPU)	Genencor GC220 (unit/FPU)
CMC	67.0	162.8
pNP-lactoside	1.43	3.50
pNP-glucoside	8.20	2.65

分解効率は向上させなかったが、加水分解使用後の残存活性は顕著に高く維持した。この結果は、PEGを部分構造としてもつ両親媒性リグニン誘導体でも、PEGの構造だけが機能発現に寄与しているわけではないことを示している。この示唆を証明するために、次の項目の検討を行った。

(ウ) セルラーゼと両親媒性リグニン誘導体の相互作用の検出

生体分子間相互作用解析システムを用いたCBH IIへの両親媒性リグニン誘導体及びPEG 4000の吸着-脱着挙動の検討から、PEG4000はCBH IIには実験誤差程度しか吸着を示さず、その相互作用は極めて小さいことが明らかとなった。一方、どの両親媒性リグニン誘導体でも、有意な吸着を示し、直接相互作用することが確認できた。さらに、EPEG-ALやDAEO-ALでは、単なる緩衝液の流入では

その脱着量がPEGDE-ALより少なく、高い結合定数を示唆した。予備的な光散乱より求めた分子量を基に結合定数を求めると、EPEG-ALとDAEO-ALは、3~4桁小さい値が得られ、強く相互作用することが明らかとなった。

これらの結果から、酵素と相互作用を示さないPEG 4000は、基質に直接作用することで、その糖化率を向上させたが、酵素の基質からの脱着を推進できなかったために、残存活性が低かったと推定される。一方、リグニン誘導体では、酵素に吸着し基質との強い結合を弱めることに加え、両親媒性誘導体をもつ高い界面活性を酵素に付与することで、酵素の脱着も高めたと推定できる。これら作用機作の違いが、残存活性量の違いに現れ、リグニン誘導体が酵素の繰り返し利用及び基質の連続投与を可能にする酵素助剤であることを明示している。

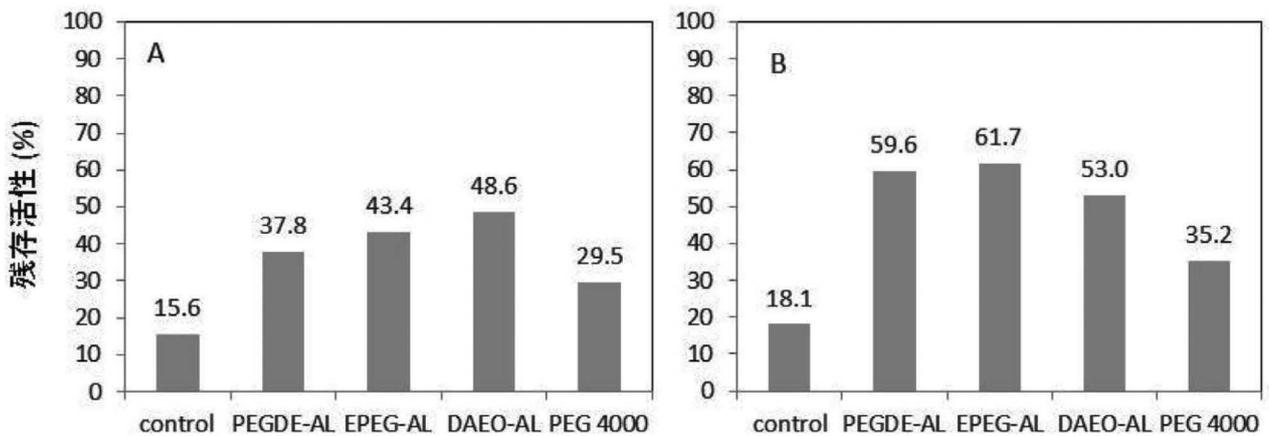


図 1322-3 基質 1 g 当たり 10 FPU の酵素を用いたスギ未漂白パルプの酵素糖化後のセルラーゼ活性 A, Meicelase; B, Genencor GC 220

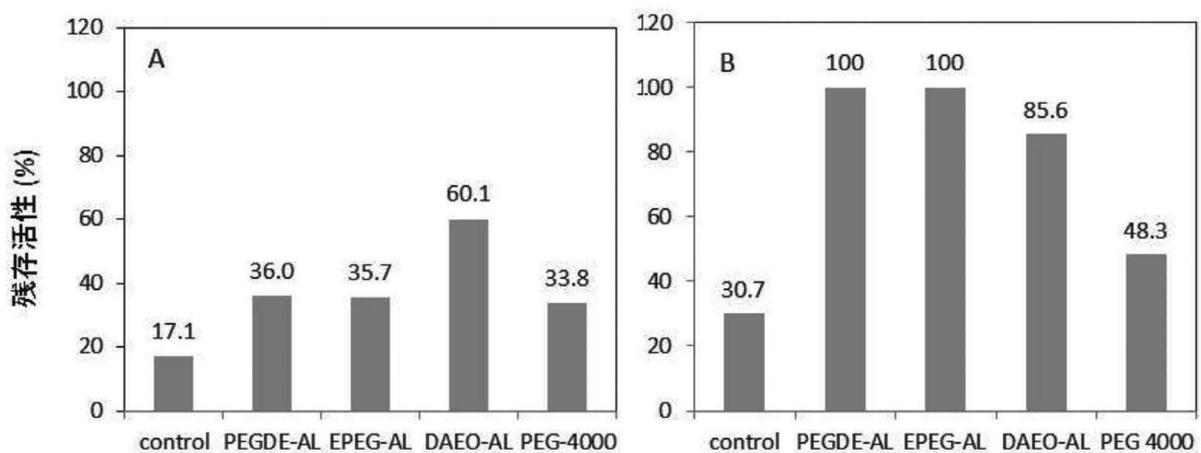


図 1322-4 基質 1 g 当たり 20 FPU の酵素を用いたスギ未漂白パルプの酵素糖化後のセルラーゼ活性 A, Meicelase; B, Genencor GC 220

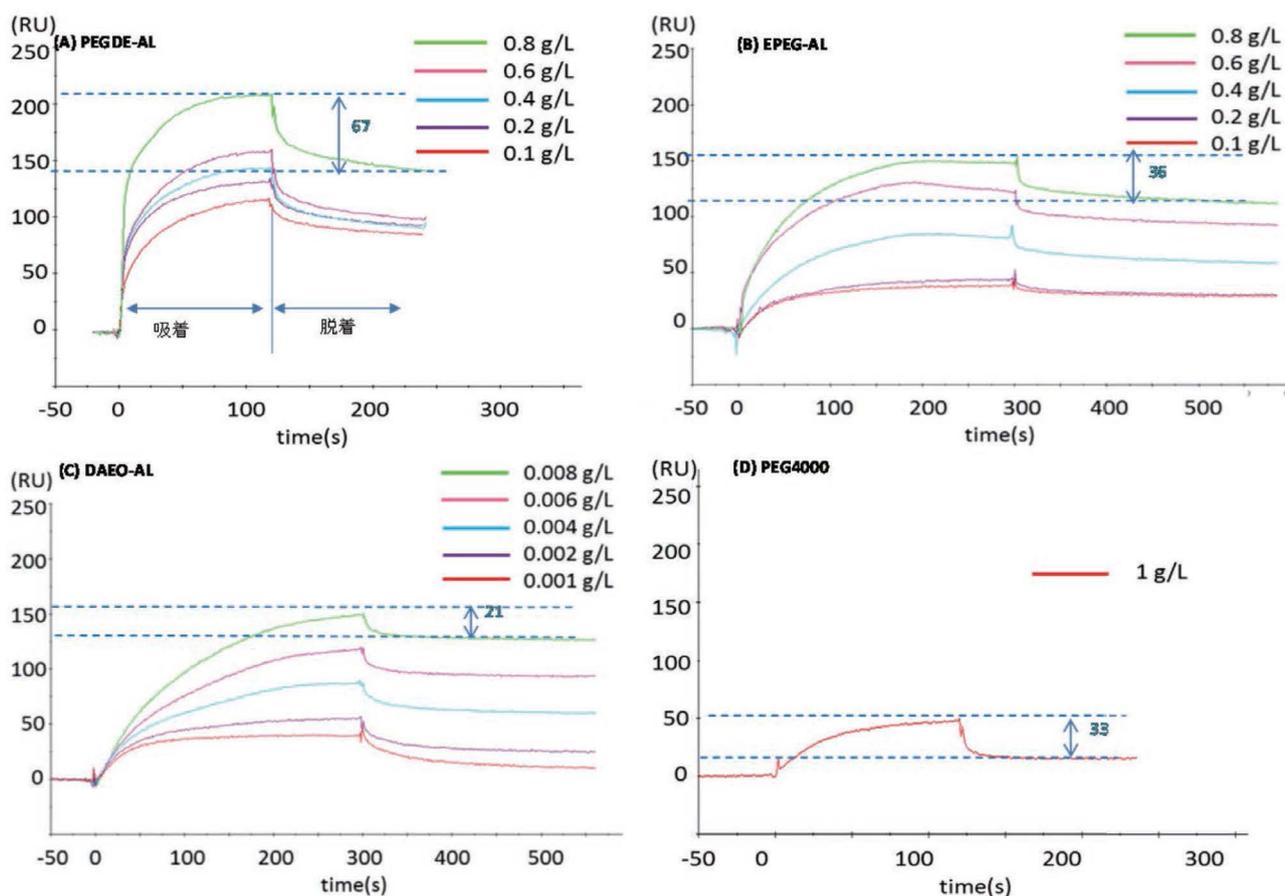


図 1322-5 生体分子間相互作用解析システムを用いた CBH II のリグニン誘導体及び PEG 4000 への吸着 - 脱着挙動
 1 RU = 1 pg/mm²

オ 今後の課題

これまでのリグノセルロースの酵素糖化では、酵素を繰り返し利用することが不可能であり、これを想定したシステムは当然開発されていない。そこで、本研究成果を活用した糖化及び、その後の発酵プロセスの開発・構築が今後の課題である。具体的には、限外ろ過を組み込んだ連続糖化システムの開発、あるいは糖化・発酵同時プロセスにおける両親媒性リグニン誘導体の効果の確認などが課題であり、これを克服することで、低コストで効率的なリグノセルロースのバイオリファイナリーが達成できる。

カ 要約

3種の両親媒性リグニン誘導体を開発し、これら誘導体のセルラーゼ活性に及ぼす影響を検討した。いずれの誘導体もスギ未漂白パルプの酵素糖化率を向上させ、さらに、糖化に使用した後も、高いレベルで酵素活性を保持する能力があることが分った。特に、Genecor GC220 を 20 FPU/g 用いた糖化では、

EPEG-AL が 100% の活性保持能力を示し、セルラーゼの繰り返し利用や基質の連続供給による糖化を可能にした。

キ 引用文献

- 1) H. Homma, S. Kubo, T. Yamada, K. Koda, Y. Matsushita, Y. Uraki (2010). Conversion of Technical Lignins to Amphiphilic Derivatives with High Surface Activity. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 30 (2) : 164-174.
- 2) J. Borjesson, R. Peterson, F. Tjerneld (2007). *Enzyme Microb. Technol.* 40 : 754-762.
- 3) K. Koda, S. Kubo, Y. Uraki (2011). Chemicals from lignin based on thermal fusibility and amphiphilicity. *ACS Symposium Series*. 1067 : 261-277.
- 4) 浦木康光・幸田圭一・山田竜彦 (2011). 両親媒性リグニン誘導体の秘められた機能とその活用. *機能材料*. 32 (2) : 42-47.

研究担当者（浦木康光*、山田竜彦、久保智史、中嶋勇）

(3) リグニンを用いたコンクリート用混和剤の開発

ア 研究目的

バイオエタノール副産リグニンを両親媒性化した両親媒性リグニンは表面活性能力が大きく、コンクリート混和剤として利用できる可能性が大きい。コンクリートのフレッシュ性状を改善するためにコンクリート混和剤は広く使用されており、その市場規模は大きい。将来、副産リグニンが大量に生産された場合、両親媒性リグニンを用いたコンクリート混和剤は大いに期待される利用分野である。本研究では、両親媒性リグニンを用いたコンクリート混和剤を実用化するために、両親媒性リグニン添加がコンクリートのフレッシュ性状及び硬化性状に与える影響について検証する。

イ 研究方法

(ア) 両親媒性リグニンの添加量がペースト及びモルタルのフレッシュ性状及び強度に与える影響

両親媒性リグニン混和剤 (EPEG) のペースト及びモルタルの流動特性及びモルタル強度に対する効果を市販のリグニンスルホン酸 (P) を主成分とする混和剤との比較試験により評価した。具体的には、水セメント比 ($W/C = 35\%$) のセメントペーストを配合し、EPEG 及び P の添加量を変化させ、添加量とフロー値の関係を求めた。また、水セメント比 55% 、砂セメント比 ($S/C = 2.0$) のモルタルを配合し、フロー試験と同じく両混和剤の添加量を変化させ、材齢 3 日で圧縮強度試験を行い、混和剤添加量と強度の関係を求めた。

(イ) 両親媒性リグニン添加がモルタルの長期強度に与える影響

両親媒性リグニンの添加がモルタルの長期強度に与える影響を調べるために、水セメント比 $W/C = 55\%$ 、 $S/C = 2.50$ のモルタルを練混ぜ、材齢 1、3、28、91 日で圧縮強度試験を行った。混和剤の試験水準は、混和剤無し、EPEG (0.15% C)、P (0.25% C) とした。

(ウ) 温度条件が両親媒性リグニン添加したペーストの流動性に与える影響

両親媒性リグニンを添加したペースト温度と流動性変化の関係を調べるために、ペースト温度を変化させたフロー試験を実施した。ペーストの水セメント比は $W/C = 55\%$ とした。

(エ) 両親媒性リグニンのコンクリート混和剤としての品質試験

両親媒性リグニン混和剤 (EPEG) のコンクリート混和剤としての品質を確認するために JISA6204 「AE 減水剤標準型」の品質試験を行った。具体的には、混和剤無しの標準コンクリート及び EPEG を添加した試験コンクリートを配合し、両者のフレッシュ性状 (スランプ試験、空気量試験、ブリーディング試験)、硬化コンクリートの性状 (圧縮強度試験)、耐久性試験 (凍結融解、長さ変化試験) を行い、EPEG を添加したコンクリートが規格値を満たすか確認した。

ウ 研究結果

(ア) 両親媒性リグニンの添加量がペースト及びモルタルのフレッシュ性状及び強度に与える影響

両親媒性リグニン混和剤 (EPEG) 及び市販のリグニンスルホン酸を主成分とする混和剤 (P) の添加量とペースト流動特性の関係を図 1323-1 に示す。両親媒性リグニンは市販混和剤の $1/3 \sim 1/2$ の添加量で市販混和剤と同等のペースト流動性を確保できることが明らかになった。

市販混和剤の添加量を増加させ、流動性を高めるとモルタル強度が著しく強度低下する傾向を示したのに対し、両親媒性リグニンは添加量を増加させ流動性を高めても強度低下が少ない結果を得た (図 1323-2)。

(イ) 両親媒性リグニン添加がモルタルの長期強度に与える影響

モルタルの長期強度試験結果を図 1323-3 に示す。モルタルの空気量は混和剤無しが 2.5% 、EPEG が 8.9% 、P が 9.0% であった。EPEG を添加したモルタルの長期材齢変化の傾向は P とほぼ同一であり、EPEG の添加がモルタルの強度発現に影響を与える傾向は確認されなかった。

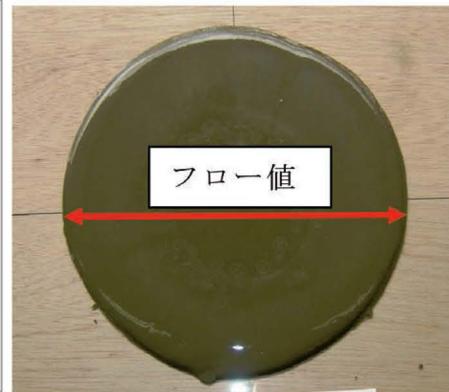
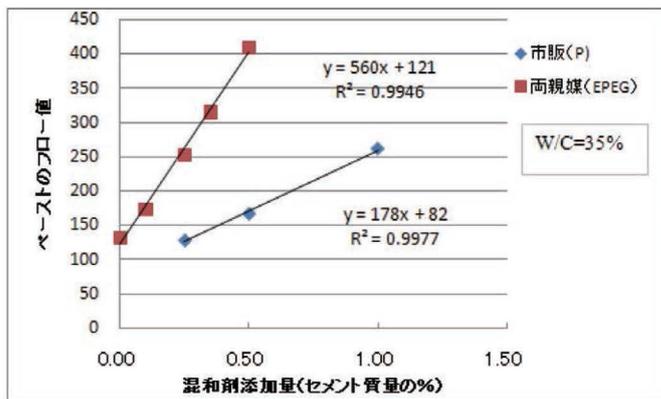


図 1323-1 ペーストフロー値と混和剤添加量の関係

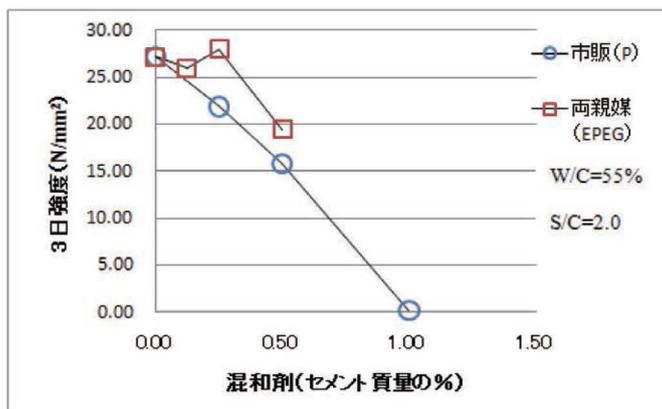


図 1323-2 モルタル強度 (3日) と混和剤添加量の関係

(ウ) 温度条件が両親媒性リグニン添加したペーストの流動性に与える影響

EPEG の添加量及びペースト温度とペーストフロー値の関係を図 1323-4 に示す。ペースト温度が 10 ~ 35℃ の範囲では EPEG 添加量にかかわらずフロー値はほぼ一定となり、ペースト温度によって EPEG の流動性改善効果は大きく変化しないことが分かる。

(エ) 温度条件が両親媒性リグニン添加したペーストの流動性に与える影響

JISA6204 AE 減水剤品質試験結果を表 1323-1 に示す。EPEG の添加量はセメント質量に対して 0.135% とした。これは市販のリグニンスルホン酸系の混和剤の標準使用量 (0.25%) の 3/4 に相当する。表 1323-1 から無調整の両親媒性リグニンを用いてもほぼ AE 減水剤の品質を満足することが分かる。

工 考 察

(ア) 両親媒性リグニンのペースト及びモルタルに対するフレッシュ性状の改善効果

図 1323-1 から両親媒性リグニンは市販のリグニンスルホン酸系の混和剤より少ない添加量でペーストの流動性を改善できることが分かる。また、図 1323-4 からペースト温度が変化しても流動性改善効果は安定していることが分かる。

(イ) 両親媒性リグニン添加とモルタル強度の関係

図 1323-2 から両親媒性リグニンは添加による初期強度の低下が市販のリグニンスルホン酸系より小さいことが分かる。この特性はコンクリート混和剤の性質としては好ましい特性である。また、図 1323-3 からコンクリートの長期強度の増進に対しても特に問題となる影響を与えることはなく、両親媒性リグニンの添加によるコンクリート強度への影響を小さいと推測できる。

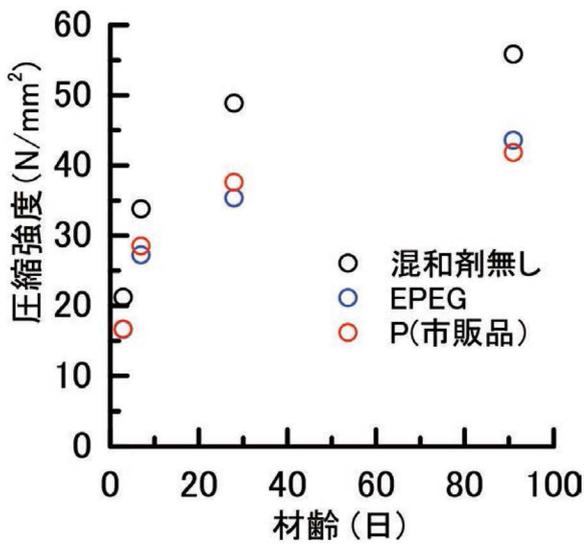


図 1323-3 混和剤種別と圧縮強度の経時変化の関係

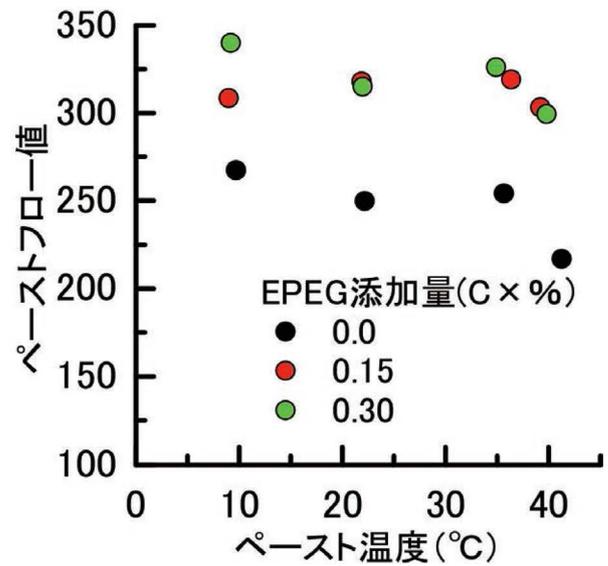


図 1323-4 ペースト温度と流動性との関係

表 1323-1 JISA6204 AE 減水剤品質試験結果

試験項目	混和剤無 (基準)	混和剤有 (試験)	JISA6204規定値	判定
スランプ (cm)	8	8	8±1	○
空気量 (%)	2	5	(基)+2.5≤(試)≤(基)+3.5	○
減水率 (%)	-	12	10	○
ブリーディング量の比 (%)	-	65	70以下	○
凝結時間の差 (分) 始発	-	0	-60 ~ +90	○
終結	-	-10	-60 ~ +90	
28日圧縮強度(N/mm ²)	39.7	43.0	-	
圧縮強度比		108	110以上	△
凍結融解に対する抵抗 性 (相対動弾性係数)	-	74 (300サイクル)	60以上 (300サイクル)	○
長さ変化比 (%)	-	105 (保存3ヶ月)	120以下 (保存6か月)	-
塩化物イオン kg/m ³		0.00	0.02以下	○
全アルカリ量 kg/m ³	-	0.00	0.03以下	○

(ウ) 両親媒性リグニンのコンクリート混和剤としての品質評価

表 1323-1 から無調整の両親媒性リグニンを用いてもほぼ AE 減水剤の品質を満足することが確認された。規格値を満たさなかった材齢 28 日に圧縮強度比は、EPEG を添加した試験コンクリートの空気量が 5.0% だったのに対し基準コンクリートの空気量

が 2.2% と少ないことが原因と考えられる。コンクリートの 28 日強度は空気量が 1% 増加すると約 5% と低減すると言われており、試験コンクリートの空気量の多さが規格値を満たすことができなかった原因と考えられる。長さ変化比については試験期間が長く、今回の試験では 6 か月後の値が得られなかったが、現在の値から判断して 6 か月後も十分試験値

を満たすと推測される。以上から EPEG については空気を過度に連行する性質を改善すれば十分 AE 減水剤としての性能を満たすものと考えられる。

オ 今後の課題

(ア) 空気連行性

両親媒性リグニンは極めて高い空気連行性を有する。この特性は空気を連行し難い早強セメントなどを使用したコンクリートでは有利な特性であるが、一般には現場で空気の制御が難しく使い難い混和剤になる恐れがある。今後は、現在の流動性を保持し空気連行性を抑制するような改良が必要である。

カ 要約

両親媒性リグニンをを用いたコンクリート混和剤はリグニンスルホン酸系市販品と比較して少ない添加量で良好なフレッシュ性状と強度を確保できることが明らかになった。今後は、現在の流動性を保持し空気連行性を抑制することで、現場適用性の高いコンクリート混和剤の開発が可能となる。

研究担当者（中嶋勇*、山田竜彦、久保智史、浦木康光）

第4章 アミン類処理による樹皮タンニンの樹脂化技術等の低コスト製造・機能性向上の技術

1 アミン類処理による樹皮タンニンの樹脂化技術等の低コスト製造・機能性向上の技術

(1) アミン類処理による樹皮タンニンの樹脂化技術等の低コスト製造・機能性向上の技術

ア 研究目的

樹皮は製材工場で多量に排出されているが、現状では利用率が低いことから、需要の大きい用途への応用が期待されている。樹皮にはタンニンと呼ばれるポリフェノール成分が多量に含まれており、古くから皮鞣し剤、生薬等として利用されてきた。本研究では、簡便なアミン類処理を用いることで、樹皮タンニンから非ホルムアルデヒド系の新規樹脂材料を開発し、塗料等に应用することを目的とした。また、樹皮タンニンは抗菌性等の有用機能を有することから、新規機能性を有する樹脂材料を開発することを目的とした。

イ 研究方法

(ア) アミン類処理による樹皮タンニン由来樹脂の開発

市販のタンニンであるワットル、ケブラコ抽出物及び、国内産のモリシマアカシア、カラマツ、エゾノキヌヤナギの樹皮抽出物を精製してタンニン試料として用いた。タンニンとアンモニア水を室温で混合することで樹皮タンニン-アンモニア樹脂を調製し、タンニンとアルキルアミン類をブタノール中で混合することで樹皮タンニン-アルキルアミン樹脂を調製した。

(イ) 樹皮タンニン-アミン類樹脂の化学特性の解明

樹皮タンニン-アミン類樹脂を核磁気共鳴分光法、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析により化学構造の分析を行った。また、ゲル浸透クロマトグラフ分析により平均分子量を分析した。

(ウ) 樹皮タンニン-アミン類樹脂の塗料特性の解明

タンニン-アミン類樹脂をスギ木片に塗布した

後、JIS法に基づき耐水性試験を行った。また、JIS法に基づき促進耐候試験を行い、色差及び接触角による撥水性の評価を行った。

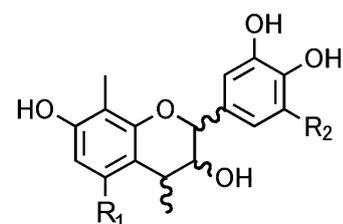
(エ) 樹皮タンニン-アミン類樹脂の機能性の解明

合板 JAS 規格のホルムアルデヒド放散量試験に基づき、デシケータ中で発生源から放散するホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの吸着量及び再放散量を測定することで、樹皮タンニン-アミン類樹脂の気中アルデヒド類捕捉能を評価した。また、日本木材保存協会規格に基づく防カビ効力試験を行い、樹皮タンニン-アミン類樹脂の抗カビ性評価を行った。

ウ 研究結果

(ア) アミン類処理による樹皮タンニン由来樹脂の開発

樹皮タンニンの化学特性の違いによりアミン類との反応性が異なることが予想される^{1) 2)}ことから、原料として用いたタンニンの化学構造を分析した。ワットル及びモリシマアカシアはプロロビネチニン型、ケブラコはプロフィセチニン型、カラマツはプロシアニジン形、エゾノキヌヤナギはプロシアニジン、プロデルフィニン混在型³⁾であることを明らかにした(図 1411-1)。塗料等に应用可能なタンニン樹脂の開発のため、タンニンとアンモニア水及びアルキルアミン類を混合する簡便な処理によ



ワットル,モリシマアカシア : R₁=H; R₂=OH
ケブラコ : R₁=H; R₂=H
エゾノキヌヤナギ : R₁=OH; R₂=H, OH
カラマツ : R₁=OH, R₂=H

図 1411-1 樹皮タンニンの化学構造

りタンニン-アミン類樹脂を調製した。水に対する溶解性試験を行った結果、タンニン-アンモニア樹脂ではワットル、モリシマアカシア及びエゾノキヌヤナギタンニンを原料としたもので溶解性が低下した。また、タンニン-アルキルアミン樹脂では何れのタンニンを原料としたものでも溶解性が低下し、特にステアリルアミン処理による樹脂は完全に水不溶となることを明らかにした。

(イ) 樹皮タンニン-アミン類樹脂の化学特性の解明

樹皮タンニン-アミン類樹脂の特性を明らかにするため、化学特性の分析を行った。タンニン-アンモニア樹脂では、ピロガロール核を多く有するワットルタンニンを原料としたものにおいて、酸素存在下の反応によりピロガロール核がアミノ化され⁴⁾、著しく高分子化することを明らかにした(表 1411-1)。また、タンニン-アルキルアミン樹脂においてはタンニンの B 環構造とアルキルアミンのアミノ基が結合することが示唆され、反応により分子量は増加するが、アンモニア樹脂程高分子化しないことを明らかにした。

(ウ) 樹皮タンニン-アミン類樹脂の塗料特性の解明

樹皮タンニン-アミン類樹脂を木材用塗料に応用するため、塗料特性について検討した。各樹脂をスギ木片に塗布して耐水性試験を行った結果、タンニ

ン-アンモニア樹脂ではワットル、モリシマアカシア及びエゾノキヌヤナギタンニンを原料としたものに耐水性が認められ、タンニン-アルキルアミン樹脂では何れのタンニンを原料としたものでも耐水性が認められた。促進耐候試験を行い色差の評価を行った結果、天然物系塗料であるカキシブと比較して同程度の耐候性を有することが示唆され、ワットルタンニンをを用いた場合はカキシブより変色が小さいことを明らかにした(図 1411-2)。また撥水性を検討した結果、タンニン-アルキルアミン樹脂は撥水性が高く、ステアリルアミン処理樹脂では促進耐候試験後も撥水性が維持されることを明らかにした(表 1411-2)。

(エ) 樹皮タンニン-アミン類樹脂の機能性の解明

樹皮タンニン-アミン類樹脂の機能性を明らかにするため、気中アルデヒド類捕捉能及び抗カビ性の評価を行った。有害・悪臭物質であるホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの気中での捕捉能を検討した結果、タンニン-アミン類樹脂のホルムアルデヒド捕捉能は市販のカキシブ等と比較して著しく高いことを明らかにした(図 1411-3)。一方、アセトアルデヒド捕捉能は僅かに認められる程度であった。また、樹皮タンニン-アミン類樹脂の抗カビ性評価を行った結果、タンニン-ステアリルアミン処理物においてカビの繁殖をある程度抑制する効果が

表 1411-1 樹皮タンニン-アンモニア樹脂の平均分子量

	測定分子量			未処理に対する比	
	Mn	Mw	Mw/Mn	Mn	Mw
ワットルタンニン	2,000	2,300	1.15	—	—
-NH ₃ 25%-空気雰囲気下-1h	2,800	6,600	2.36	1.4	2.9
-NH ₃ 25%-N ₂ 雰囲気下-1h	2,400	3,200	1.33	1.2	1.4
-NH ₃ 25%-空気気流下-3h	4,200	22,400	5.33	2.1	9.7
-NH ₃ 0.5%-空気気流下-3h	3,500	9,600	2.74	1.8	4.2
-NH ₃ 0.5%-酸素気流下-3h*	2,700	11,200	4.15	1.4	4.9
ケブラコタンニン	2,300	3,000	1.30	—	—
-NH ₃ 25%-空気雰囲気下-1h	2,300	3,100	1.35	1.0	1.3
-NH ₃ 25%-N ₂ 雰囲気下-1h	2,400	3,200	1.28	1.0	1.4
-NH ₃ 25%-空気気流下-3h	2,500	3,500	1.40	1.1	1.5
-NH ₃ 0.5%-空気気流下-3h	2,500	3,300	1.32	1.1	1.4
-NH ₃ 0.5%-酸素気流下-3h	2,600	3,900	1.50	1.1	1.7

* アセトン、クロロホルム、THFに不溶部あり

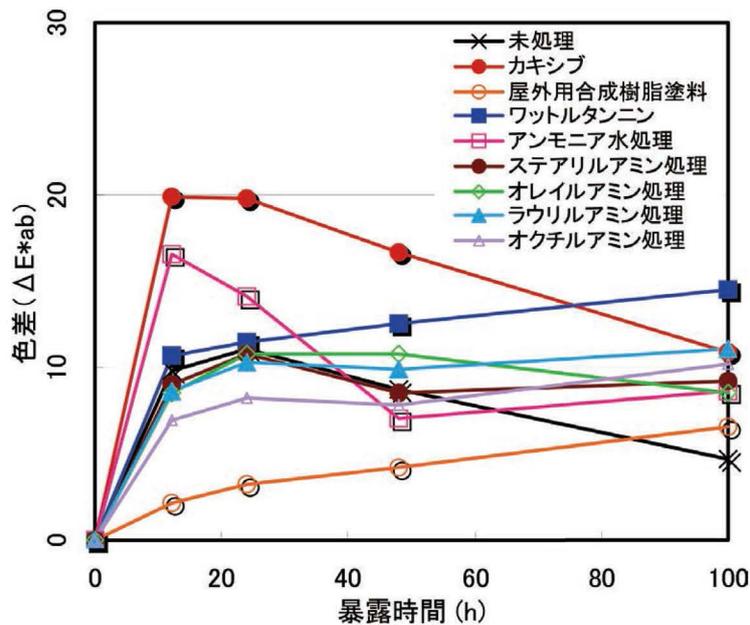


図 1411-2 樹皮タンニン-アミン類樹脂の色差変化

表 1411-2 樹皮タンニン-アミン類樹脂の撥水性

	接触角 (θ°)	
	促進耐候試験前	試験100h後
未処理	15.8	7.9
カキシブ	100.6	27.3
屋外用合成樹脂塗料	60.5	91.2
ワットルタンニン	42.3	9.2
-アンモニア水処理	78.6	22.9
-ステアリルアミン処理	107.1	84.1
-オレイルアミン処理	99.4	43.6
-ラウリルアミン処理	103.0	45.2
-オクチルアミン処理	93.7	10.8
ケブラコタンニン	54.2	5.8
-アンモニア水処理	72.8	30.3
-ステアリルアミン処理	120.9	84.1
-オレイルアミン処理	103.8	43.1
-ラウリルアミン処理	106.3	34.0
-オクチルアミン処理	94.9	14.1

認められたが、抗カビ剤を含有する合成樹脂塗料と比べてその効果は低かった。

工 考 察

(ア) アミン類処理による樹皮タンニン由来樹脂の開発

簡便なアンモニア及びアルキルアミン類処理により、樹皮タンニンから水不溶性樹脂を調製することに成功した。原料であるタンニンによってアミン類との反応性が異なり、ワットル、モリシマアカシア、エゾノキノヤナギタンニン等のピロガロール核を有

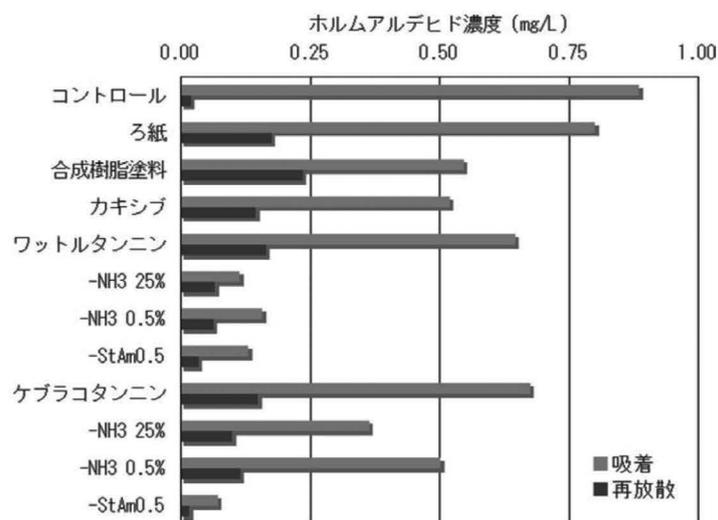
するタンニンで反応性が高いことが示された。

(イ) 樹皮タンニン-アミン類樹脂の化学特性の解明

樹皮タンニンとアミン類との反応には酸素の存在が必要なことから、反応時の酸素量を調節することで樹脂化をコントロールできることが示唆された。また、ピロガロール核の高い反応性は、酸素酸化され易い性質に起因することが示唆された。

(ウ) 樹皮タンニン-アミン類樹脂の塗料特性の解明

樹皮タンニン-アミン類樹脂は塗料としての耐水



※NH3:アンモニア処理, StAm:ステアリアルアミン処理

図 1411-3 樹皮タンニン-アミン類樹脂の気中ホルムアルデヒド捕捉能

性を有しており、屋外で使用可能な耐候性はないが天然物系塗料のカキシブと同程度の耐候性を有することが示された。

(エ) 樹皮タンニン-アミン類樹脂の機能性の解明

樹皮タンニン-アミン類樹脂は気中ホルムアルデヒド捕捉能が非常に高いことから、ホルムアルデヒド捕捉剤として利用可能なことが示された。タンニン-アミン類樹脂の高いホルムアルデヒド捕捉能は、タンニンに導入されたアミノ基に起因すると考えられる。

オ 今後の課題

アミン類処理により樹皮タンニンから屋内用塗料として利用可能な機能性樹脂の開発に成功したが、屋外で使用可能な耐候性は有していなかった。今後実用化するためには塗料性能、特に耐候性の向上が必要である。また、樹皮タンニンとアミン類との反応について酸素酸化が関与すること等を明らかにしたが、高分子化反応など未だ不明な点が残された。効率的な樹脂化や性能向上を行うため、より詳細な反応挙動の解明が必要である。

カ 要約

樹皮タンニンの簡便なアミン類処理により、水不溶性な樹皮タンニン-アミン類樹脂を開発した。樹皮タンニンとアミン類の反応には酸素酸化が関与し、

ピロガロール核を有するタンニンで反応性が高いことを明らかにした。樹皮タンニン-アミン類樹脂は天然物系塗料のカキシブと同等の塗料性能を有すること、非常に高い気中ホルムアルデヒド捕捉能を有することを明らかにした。

キ 引用文献

- 1) Hashida, K. · Ohara, S. · Makino, R. (2006). Improvement of formaldehyde-scavenging ability of condensed tannins by ammonia treatment. *Holzforschung*. 60 : 178-183.
- 2) 橋田光 (2007). 樹皮タンニンのアルカリ及びアンモニア処理による反応挙動と有用機能の向上. *グリーンスピリッツ*. 3 : 3-9.
- 3) Liu, J. · Ando, R. · Shimizu, K. · Hashida, K. · Makino, R. · Ohara, S. · Kondo, R. (2008). Steroid 5 α -reductase inhibitory activity of condensed tannins from woody plants. *J. Wood Sci.* 54 : 68-75.
- 4) Hashida, K. · Ohara, S. · Makino, R. (2009). Amination of pyrogallol nucleus of condensed tannins and related polyphenols by ammonia water treatment. *Holzforschung*. 63 : 319-326.

研究担当者 (橋田光*, 牧野礼, 大原誠資)

第2編 食品廃棄物・加工残渣を利用した高効率な生分解性資材及び高付加価値素材の開発

第1章 多水分系食品廃棄物を活用した低コスト・高効率な生分解性成形素材化技術及び成形加工技術

オカラ、デンプン滓等の一般的な食品製造廃棄物は、均一性が高い、集約性が高い、周年性が高い、有機物含量が高い等の利用上の大きい利点を有するものの、水分含量が高く腐敗しやすいという保存・流通上の重大な問題を有する。本研究は、腐敗する前に発酵処理を行うことにより、試料の保存上の問題を低減する。また、発酵生産される微生物多糖やタンパク質等により、その後のペレット加工工程における脱水・成形処理効率や利用段階における取扱い効率を向上させ、それらを単独あるいは低価格の添加物の配合により、押出し成形や射出成形、圧縮成型などの成形処理を可能とし、農業資材等の汚れがひどくリサイクルコストの高い用途において、生分解性資材として土壌還元や通常の有機性廃棄物として処理が容易な成形素材を加工する技術を開発する。この課題については、1の微生物生産多糖等による食品廃棄物の付加価値向上技術の開発については、発酵時の異臭の発生や発酵処理後の直接成形処理についての効果が低いことから計画を一部変更して、オカラの酵素処理により、成分の可溶化の検討による新規素材への変換手法を開発した。しかし、この検討については最終的な生分解性資材への変換については計画期間での開発が困難と判断して、前倒しで終了した。そのため、2、3の課題については1つの細部課題（実行）課題として検討を実施したが、本報告書については、研究の流れからそれぞれの部分について分担して記載している。

1 微生物生産多糖等による食品廃棄物の付加価値向上技術の開発

ア 研究目的

本研究では、食品廃棄物であるオカラに対して、多糖等を産生する微生物を用いて発酵させた後にペ

レット化することにより、ペレット成形性を改善し、腐敗を抑制するとともに、保存・運搬性や利用性を大きく向上させることを目的とする。オカラの水分含量は約80%と高く、後処理が困難となることから、微生物の発酵熱により水分含量を低下させ、後の処理を容易にする（2008年度まで）。オカラ発酵時の悪臭発生問題が明らかとなったことから、非生物的な酵素処理により悪臭を抑えつつタンパク質を低分子化・可溶化し、水溶性画分を遊離糖の共存する富栄養性培地として回収する。分解性の低い繊維質を中心とする画分は、成形原料としての付加価値化を検討する（2009年度から）。

イ 研究方法

（ア）オカラ培地で多糖類を生産する細菌を選抜するため、フェノール硫酸法によりスクリーニングした。また、細菌の同定は16S rRNAの高度可変領域のDNA配列によった。

（イ）成分組成の測定について、食物繊維の測定はメガザイム社キットによる酵素法を用いた。また、窒素含量はLECO社FP-528を用いた燃焼法により測定した。

（ウ）オカラの滅菌物のみを栄養源として用いた液体培地における *Irpex lacteus* NBRC 5367 の培養（30℃、3-15日間）により、オカラの腐敗臭発生を抑制するための酵素処理に使用する粗酵素液を得た。これをオカラと混合し、40℃で48時間の酵素反応によりタンパク質や繊維質を加水分解し、腐敗性の高い物質を液相に遊離した。固液分離後に、不溶性画分と酵素分解液に分けて含水率、炭素含量や窒素含量を測定した。

ウ 研究結果

(ア) オカラを培地とした固体培養

オカラを培地として良好に生育する菌株 (*Bacillus mycoides*) を選抜し、オカラを培地とした培養を行った。オカラ培地の温度を測定すると、容器の外 (恒温槽内) より温度が高く、発酵熱 (約 5℃) が発生していた。発酵処理の効率化をめざし、より発酵熱の高い微生物を得るため、65℃で増殖する微生物をスクリーニングしたところ、*Geobacillus* 属の菌を得た。これらは、*G. thermoglucosidasius*、*G. caldxylosilyticus*、*G. stearothermophilus*、*G. thermodenitrificans* と同定された。

(イ) オカラの培養後の組成変化

Bacillus mycoides によるオカラ発酵物中の多糖類を推定するために、食物繊維量を測定した。オカラ発酵物では乾燥重量ベースで 54.3% であり、未発酵

のオカラの 45.6% に対して、相対的に 8.7% 増加していた (表 211-1)。

(ウ) オカラの酵素処理技術の開発

Irpex lacteus NBRC 5367 の培養液を酵素液としてオカラを処理することにより、腐敗や悪臭を抑制しながら、オカラの加水時における膨潤性を大幅に低減し、付加価値を持つ液分と固形分を回収する工程を開発した (図 211-1)。*I. lacteus* NBRC 5367 の粗酵素液でオカラを分解すると、培養 7-10 日目の粗酵素液を用いた際に固形分の可溶化率が最大なり、乾燥重量当たり約 75% 以上が可溶化された (図 211-2)。その一方で、湿重量ベースでは最大 10% 程度の重量減少に留まった。本粗酵素液は、市販の複合酵素製剤 (Dricelase, 協和発酵キリン) とほぼ同等のプロテアーゼ、ペクチナーゼそしセルラーゼ活性を有しており (表 211-2)、乾燥重量当たりの

表 211-1 発酵前後のオカラの成分組成の変化

	生重量 (g)	水分含量 (%)	乾重量 (g)	食物繊維 (%)	窒素含量 (%)
発酵前	2119	73.8	555	45.6	7.9
発酵後	1495	68.0	478	54.3	4.4
差分	-624	-5.8	-77	+8.7	-3.5

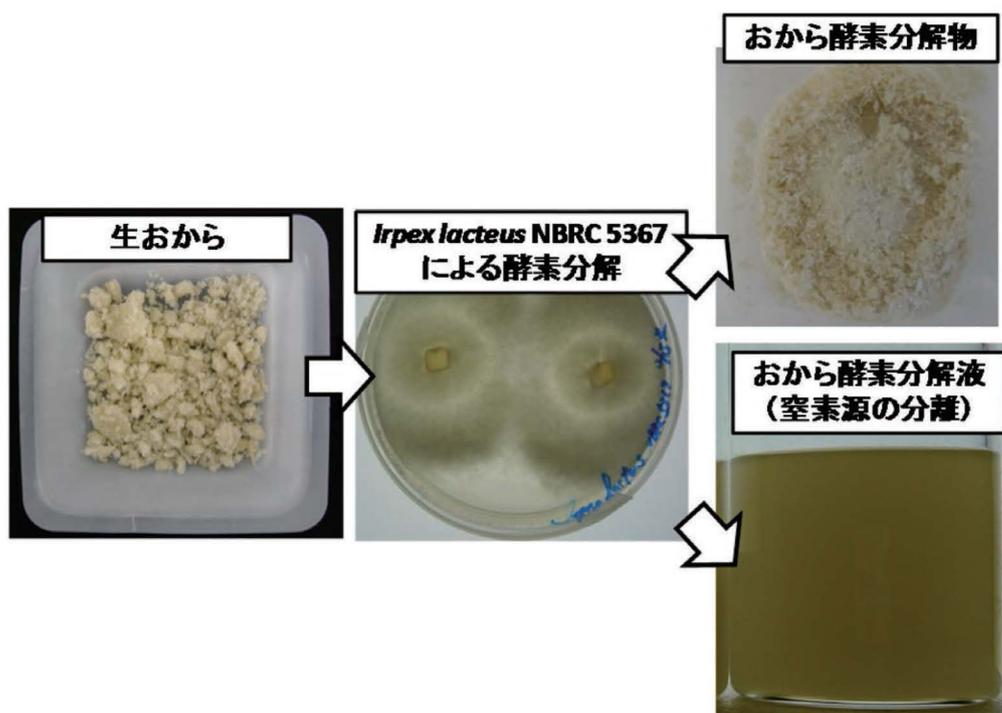


図 211-1 *Irpex lacteus* の菌体外粗酵素液を用いたオカラの酵素分解工程の概要

分解率も同等であった。オカラ酵素処理液の全窒素量を測定した結果、オカラの総窒素量の 89 % が溶液中に放出された。また、オカラ酵素分解後に得られる液体画分の微生物培地としての利用可能性を評価するため、既知の微生物培地とオカラ分解後の液体画分（酵素生産時を含め、湿重量 1 g のオカラから約 3.5ml の液体画分を回収。）について、全炭素量及び全窒素含量を測定した。その結果、両試料ではそれぞれ同レベルであり、オカラ分解後の液体画分を微生物培地として利用できる可能性を示した。

工 考 察

発酵熱利用技術については、通気が制限され悪臭が発生する問題が発生した。また、発酵により食物繊維の割合は増大したが、乾重量が減少しており、最終的な回収率が低下することが懸念された。悪臭

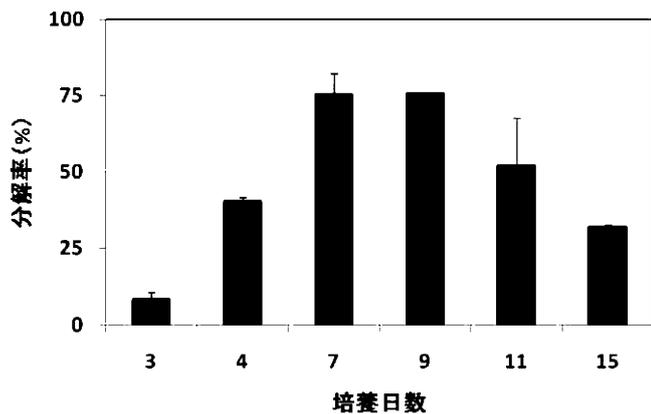


図 211-2 *Irpex lacteus* NBRC 5367 の菌体外粗酵素液によるオカラの分解

分解率は、乾燥重量当たりの減少率で評価した。分解率 = $(D0 - D1) / D0 \times 100$ (D0: 酵素処理を行っていないオカラの乾燥重量, D1: 酵素処理したオカラの乾燥重量)。

の発生抑制を目的としたオカラの酵素処理工程における固形分の品質変化は、腐敗性改善の点から望ましいと考えられるが、その際に起こる含水率上昇は、固形分の成形資材としての利用時におけるコスト要因となるため、その低減技術の開発が必要となる。その一方で、酵素処理後の固形分から作る成形資材に易分解性タンパク質が多く混入すると、生分解時に湿潤状態での嫌気分解を受けて腐敗臭を生じる可能性があることから、本酵素処理は、成形資材の品質向上にも寄与すると期待される。

オ 今後の課題

研究実施期間が 2009 年度までとなり、成果は基本プロセスの提案に留まり、詳細なプロセスの絞り込み、最終産物の詳細な付加価値評価を行うまでに至っていない。本研究終了後には、オカラ培地での酵素生産工程、原料オカラの酵素処理工程、生成物の固液分離・脱水工程と個々の生成物の素材化工程を連結した試験を行い、実用プロセス構築に向けた課題を抽出する必要がある。

カ 要 約

オカラの微生物処理によるペレット成形性の向上を目的とした研究を推進し、発酵熱利用技術に関する基礎検討と問題点抽出を経て、腐敗臭を抑制しつつ改質を行うための *Irpex lacteus* NBRC 5367 由来酵素によるオカラの改質処理の有効性を確認し、オカラの高次利用に関する基本的なプロセスの提案を行うことができた。

研究担当者 (徳安 健*)

表 211-2 オカラから得た粗酵素液と市販酵素製剤 (Dricelase) の酵素活性比較

サンプル名	タンパク濃度 ($\mu\text{g/ml}$)	タンパク分解活性 (Specific activity ; $\mu\text{g/min/mg}$)	CMC 分解活性 (Specific activity ; $\mu\text{g/min/mg}$)	PGA 分解活性 (Specific activity ; $\mu\text{g/min/mg}$)
Dricelase 溶液 (10mg/ml, w/v)	796 \pm 63	377 \pm 20	397 \pm 31	357 \pm 31
<i>Irpex lacteus</i> NBRC 5367 の培養液上澄み	309 \pm 11	379 \pm 39	392 \pm 38	1317 \pm 22

2 糸状菌を用いたデンプン滓の高タンパク質化技術の開発

ア 研究目的

デンプン抽出残渣である馬鈴薯デンプン滓は、排出時水分含量 80% の高水分含量で腐敗しやすいため、輸送が困難である。そのため、低コストにて腐敗を防ぐことが可能な程度にデンプン滓を乾燥させる技術が開発されれば、この農産未利用資源の利用範囲が大きく広がることとなる。そこで、微生物発酵熱を利用した乾燥にて馬鈴薯デンプン滓の水分含量を低減させ、かつ微生物タンパク質含量を増大させて成形性を高めることとした。本研究では、麹菌株の中からデンプン粕上で生育の良い菌株を選抜し、優良菌を取得する。また、馬鈴薯デンプン滓に対して麹菌の培養を行い、蛋白質成分の付加により蛋白質含量 12% を目標とし、成形処理のために適した発酵処理物を作成する。

イ 研究方法

(ア) 供試馬鈴薯デンプン滓の調製法

試料として用いた馬鈴薯デンプン滓は、上川北部農協合理化澱粉工場にて産出、乾燥されたポテトパルプ、及び南十勝農工連澱粉工場にて産出された生馬鈴薯デンプン滓を用いた。ポテトパルプ使用に際しては、最終試料水分量を実験条件に合わせ適宜調整するために水を加え、更に、各 1% 終濃度 (W/W) 尿素、リン酸第一アンモニウムを添加した。これを成分調整ポテトパルプとし、試験に供した。生馬鈴薯デンプン滓には固体の尿素、リン酸第一アンモニウムを各 1% 終濃度 (W/W) にて添加し攪拌、均一化した。これを成分調整生デンプン滓とし試験に用いた。成分調整ポテトパルプ及び成分調整生デンプン滓はともに、蒸煮滅菌あるいはその他の加熱をいっさい行わず、試験に供した。ただし、ポテトパルプ自体の乾燥工程に加熱工程が含まれている。

(イ) 供試菌

食総研保存菌株のうち *Aspergillus oryzae*、*A. sojae* 及び *A. tamarii* として同定されている菌株 44 株、及び対照菌として *A. niger* IFO31125 株及び *Emericella nidulans* IFO4340 株を用いた。

(ウ) 生育観察

保存されている各菌株をポテトデキストロース寒天斜面培地による培養後、9cm プラスチックシャー

レに敷き詰めた成分調整生デンプン滓の中心に 1 白金耳量を植菌した。これを 25℃ にて培養し生育経過を 5 日間にわたり観察した。

(エ) ポテトパルプ麴の成分分析

1 L ビーカーにて、400g の成分調整ポテトパルプ中にて 1163 株を 5 日間培養した。ここから湿重約 100g を秤取り日本食品分析センターにて受託分析を行った。水分含量は常圧加熱乾燥法にて測定した。タンパク質量はケルダール法にて全窒素量を測定し窒素・タンパク質換算係数 6.25 を乗じた。純タンパク質はバルンスタイン法によって測定した。デンプン含量は 50% エタノール不溶分をグルコアミラーゼ処理し、ブドウ糖量を測定した。

(オ) ポテトパルプ麴のスケールアップ培養

洛東化成株式会社に発注し、オートクレーブ滅菌した馬鈴薯デンプン滓に麹菌前培養菌体を添加し、仕込み量 338kg (水分 64%) で、一週間の発酵処理を行った。

ウ 研究結果

(ア) 生育優良菌の選択

水分含量約 80%、終濃度各 1% のリン酸一アンモニウム、尿素を含む成分調整生デンプン滓における生育試験の結果、44 株の供試菌株のうち、ほとんどの麹菌は成分調整生デンプン滓上に生育することは出来なかった。それに対して、良好な生育を示したのが 1158 株、及び 1163 株であった。これら 2 株は 25℃ 5 日間培養で、直径 3cm 程度のコロニーを形成し、旺盛に胞子を生成した。また、これらの生デンプン滓麴では、麹菌が優占し、比較的他の雑菌の生育が抑えられている様子が目視により観察された。特に 1163 株は旺盛な生育が観察されたので、以後は 1163 株を供試して検討を進めた。(鈴木ら、2009)。

(イ) 培養中のタンパク質の蓄積

本研究にて見いだされた 1163 株は、成分調整生デンプン滓にて良好に生育することが明らかとなった。そのため本菌株は馬鈴薯澱粉工場から排出されるデンプン滓の発酵乾燥に利用することが期待される。そこで、次に乾燥ポテトパルプに水、リン酸一アンモニウム、尿素を添加した培地を作製し、小ロットで培養試験を行った結果、1 週間でタンパク質含量 12% に達した (図 212-1)。

(ウ) 培養のスケールアップ

次に、スケールアップ培養として、オートクレーブ滅菌した馬鈴薯デンプン滓に麴菌前培養菌体を添加し、仕込み量 338kg（水分 64%）で、培養物温度が 35℃ 付近、その水分率が 60%（w/w）となるよう制御を行い、一週間の発酵処理を行った。その培養物の温度変化を図 212-2、水分率変化を図 212-3 に示した。この過程で、発酵処理によりデンプン滓の乾燥が進むと共に、発酵処理物中のタンパク質含量の増大目標値 12% を達成した（図 212-4）。発酵処理物を乾燥・粉碎処理（粉碎機に 8mm のスクリーンを取り付けて、粗粉碎）を経て 76kg（水分 9%）調整し、成形・加工の材料とした。

なお、派生的に得られた成果として、ペクチン分解酵素高生産麴菌株を使用し、馬鈴薯デンプン滓を発酵させた結果、対照の小麦フスマ培地の発酵と同等のペクチン分解酵素が生産可能であった（鈴木ら、2010）。したがって、馬鈴薯デンプン滓は、麴菌の酵素生産の際に培地としての用途利用の可能性が考えられる。

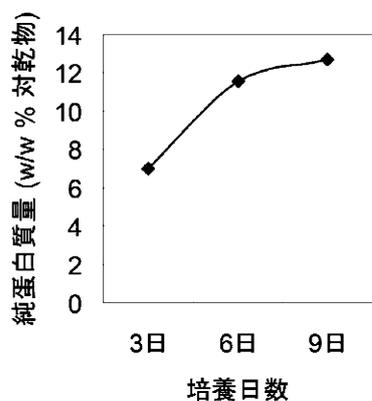


図 212-1 滅菌デンプン滓を用いた麴菌発酵によるタンパク質蓄積

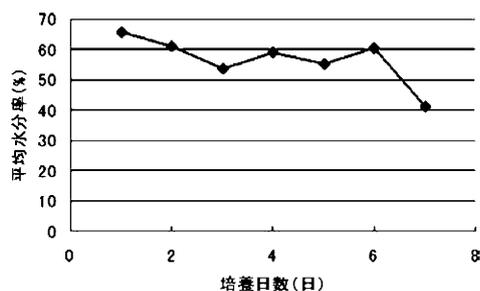


図 212-3 発酵中の水分率変化

工 考 察

成分調整生デンプン滓及び成分調整ポテトパルプにて良好に生育する麴菌株 NFRI1163 株が得られ、培養日数に従って菌体量が増加し、成分調整ポテトパルプをよく資化してその乾物重量を低減させることが明らかとなった。また、発酵乾燥並びにタンパク質含量の増加が観察された。デンプン滓を蒸煮することにより、馬鈴薯細胞の破壊、デンプンの α 化及び雑菌の滅菌を行うことができる。そのため、デンプン滓に麴菌を生育させるには蒸煮滅菌を行った方が望ましい。また、発酵処理によるタンパク質の増加は、麴菌が菌体外に生産する多種類の酵素に起因していると考えられる。実際に、ペクチン分解酵素を馬鈴薯デンプン滓上で麴菌により生産することが可能であったことを考えると、デンプン滓は微生物による酵素生産用の培養基として工業的に利用される等、飼料以外の新たな用途への期待が高いと考えられる。

オ 今後の課題

ポテトパルプは、麴菌の菌株を選択した上で適切な栄養源を追加することにより、極めて良好な麴菌の固体培地となることが明らかになった。また、小

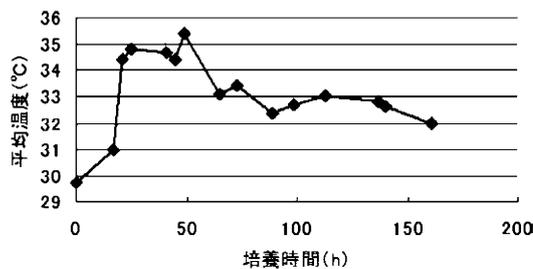


図 212-2 発酵中の培養物温度経過

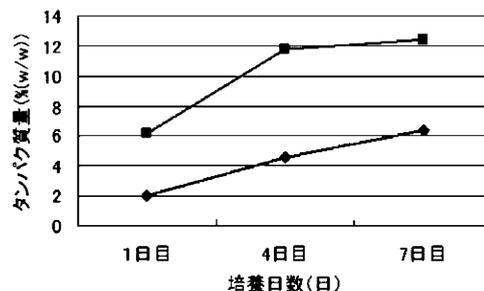


図 212-4 発酵処理物中のタンパク質含量経過
 ■、純タンパク質量（重量当たり%）
 ◆、純タンパク質量（対乾物%）

規模試験では、酵素剤として食品メーカー等で利用されているペクチナーゼがポテトパルプを用いた麹菌の培養により生産可能なことが明らかになった。今後は、馬鈴薯デンプン滓の有効利用のため、ポテトパルプを培養基とした糸状菌の固体発酵により、工業用酵素等の物質生産に利用していくことが期待される。

カ 要 約

多水分系食品廃棄物の非食品用途として農業資材や農産物輸送容器等に再資源化する資源循環システムを構築するため、馬鈴薯デンプン滓を対象として、その成形加工性の向上のため、糸状菌の一種である麹菌を培養してタンパク質を蓄積させるとともに、菌体発酵熱による乾燥を行うこととした。麹菌 44 株の中から馬鈴薯デンプン滓を培地として生育のよい菌株を選択し、小ロット培養試験を行った。タンパク質の蓄積量が 12% を超えることを確認の後、スケールアップ培養を実施した結果、小ロット試験と同様にタンパク質が蓄積すると共に、デンプン滓の発酵熱による乾燥が観察された。また、デンプン滓を培地とした麹菌固体培養により、ペクチナーゼを生産することが可能であった。

キ 引用文献

- 1) 鈴木聡ら (2009). 生馬鈴薯デンプン滓上にて生育可能な麹菌株. 食品総合研究所研究報告.No.73.47-52.
- 2) 鈴木聡ら (2010). Production of polygalacturonase by recombinant *Aspergillus oryzae* in solid-state fermentation using potato pulp. Food Science & Technology Research. Vol.16.No.5 : 517-521.

研究担当者 (鈴木聡、楠本憲一*)

3 多水分系食品廃棄物の発酵・ペレット化・成形加工技術の開発

ア 研究目的

オカラ、デンプン滓等の一般的な食品製造廃棄物は、均一性が高い、集約性が高い、周年性が高い、有機物含量が高い等の利用上の大きい利点を有する

ものの、水分含量が高く腐敗しやすいという保存・流通上の重大な問題を有する。本研究は、腐敗する前に発酵処理を行うことにより、試料の保存上の問題を低減する。また、発酵生産される微生物多糖やタンパク質等により、その後のペレット加工工程における脱水・成形処理効率や利用段階における取扱い効率を向上させ、それらを単独あるいは低価格の添加物の配合により、押出し成形や射出成形、圧縮成型などの成形処理を可能とし、農業資材等の汚れがひどくリサイクルコストの高い用途において、生分解性資材として土壌還元や通常の有機性廃棄物として処理が容易な成形素材を加工する技術を開発する。

イ 研究方法

(ア) ホットプレスによるオカラ及びデンプン滓発酵処理物の成形性の予備検討

供試材料にオカラと馬鈴薯デンプン滓を用いて、前者は田畑土壌等から微生物を検索して良好に増殖するコロニーを用いて発酵処理を行い、後者は保有している菌株等の中から麹菌を選定して発酵処理を行った。発酵処理した試料はそのままでは水分が高すぎるため、成形する前に定温通風乾燥機 (約 40℃) を用いて水分を 30% と 15% 前後に調製した。ホットプレスによる発酵処理試料の成形性を検討した。

(イ) 射出成型機による発酵処理馬鈴薯デンプン滓からの生分解性育苗ポットの試作

馬鈴薯デンプン滓のタンパク含量の増加等による成形性の向上を目的とし、馬鈴薯デンプン滓を発酵させた試料を用いて水分調製等を行った後にペレット化し、育苗ポット用金型を装着した射出成型機により育苗ポットの試作を行った。射出成形では高温高圧下のシリンダー内で溶融した試料を金型中に流し込み、一定時間冷却して成形品が得られる仕組みとなっており、この方法により馬鈴薯デンプン滓に市販の生分解性樹脂と混合しながら育苗ポットの作製を試みた。

(ウ) 発酵処理馬鈴薯デンプン滓を用いた発泡成形及び真空成形の検討

デンプン滓発酵処理物の育苗ポット以外の新規用途を見出すために発泡成形及び真空成形用の原料としての適性を検討した。発泡成形ではコーンス

ターチとポリプロピレンに発酵処理物を混合したバラ緩衝材の検討を行った。真空成形では市販生分解性樹脂（ポリブチレンサクシネートアジペート：PBSA）、またはポリエチレンと混合後のマスターバッチを基に素材を検討した。

ウ 研究結果

(ア) ホットプレスによるオカラ及びデンプン滓発酵処理物の成形性の予備検討

オカラと馬鈴薯デンプン滓の発酵処理試料を用いて、ホットプレスのヒーター温度を180℃に設定して成形性に係わる熱溶解性やペレットへの成形性を検討した。発酵処理した時点では水分がオカラ発酵処理試料では70%前後あり、デンプン滓発酵処理試料では80%前後とかなり高水分であったため、成形性の検討が困難であった。そこで、乾燥処理して水分を下げても成形性を検討した。その結果を図213-1に示す。オカラの発酵処理試料では水分30%である程度含有成分が溶解し、一体化してシート状になり、更に低水分の試料（15%）でも同様の結果が得られた。一方、デンプン滓の発酵処理試料は水分30%では部分的な溶解しか認められなかったが、水分を15%まで下げることによってシート状になることを確認した。なお、未処理デンプン滓でも水分調整して成形を試みたが、成形物が粉っぽく、溶解が認められないことから、デンプン滓では発酵処理による有効性が示唆された。

(イ) 射出成型機による発酵処理馬鈴薯デンプン滓からの生分解性育苗ポットの試作

馬鈴薯デンプン滓にはデンプンが多く残っているから、ラピッド・ビスコ・アナライザー（RVA）を用いて発酵処理の有無による残渣の糊化特性への影響を調べた（図213-2）。市販の馬鈴薯デンプンに比べると残渣の加熱糊化時の粘度は著しく小さいが、滓の中では発酵処理滓は未発酵処理滓より粘度が著しく低下しており、発酵による粘度への影響が確認できた。デンプン滓発酵処理物を用いた生分解性育苗ポットの連続成形の安定化に必要な条件を検討した結果では、造粒機によりペレットを作製して市販の生分解性樹脂（ビオノーレ）との混合により、発酵処理物の混合比が7割程度までは育苗ポットの連続成形が比較的安定していることを確認し、また製品重量の変動係数も1%未満に抑えることができた（図213-3及び図213-4）。なお発酵処理物100%では成形性が不安定（硬化が遅い）で不良品の発生が多かった。以上、デンプン滓単独では生分解性樹脂に比べると不良品の発生率が高くなるものの、市販の生分解性樹脂と混合することにより製品品質が安定化する傾向が見られた。

(ウ) 発酵処理馬鈴薯デンプン滓を用いた発泡成形及び真空成形の検討

発泡成形ではコーンスターチとポリプロピレンに発酵処理物を混合したバラ緩衝材を試作した結果、発酵処理物の配合が20%までは連続的な発泡成形が可能であったが、処理物の混合割合の増大に伴いバラ緩衝材の直径が低下した（図213-5）。真空成

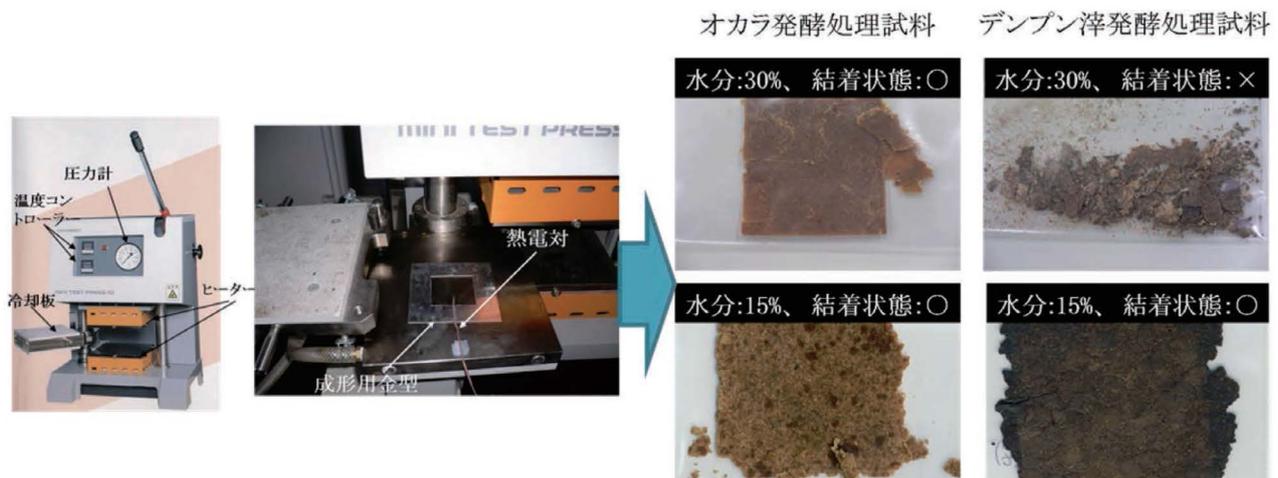


図 213-1 ホットプレスによる発酵処理試料の成形性

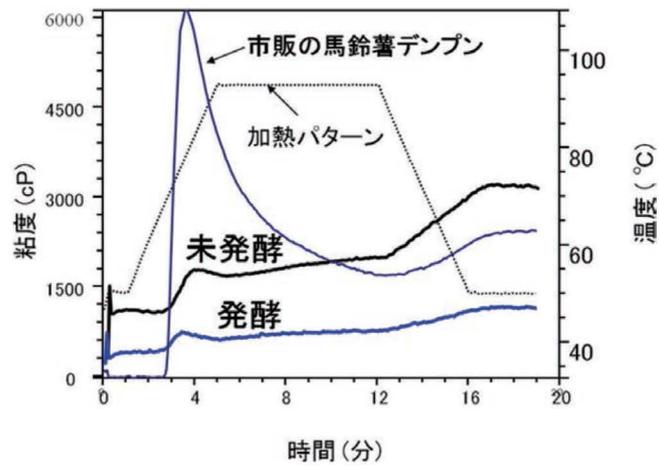


図 213-2 発酵馬鈴薯デンプン滓の糊化特性

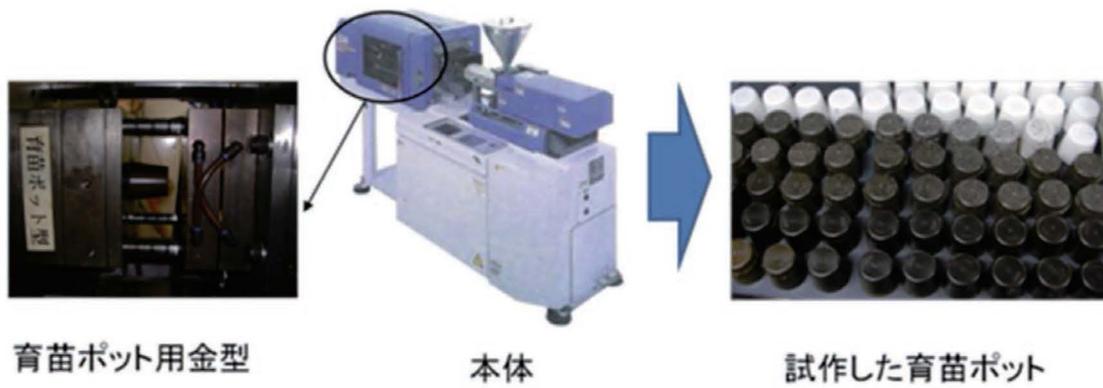


図 213-3 射出成形機による生分解性育苗ポットの試作

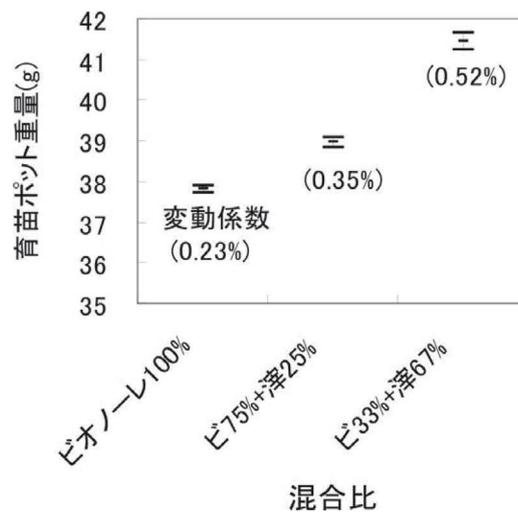


図 213-4 試作した育苗ポットの重量変動

形では市販生分解性樹脂（ポリブチレンサクシネートアジペート：PBSA）、またはポリエチレンと混合後のマスターバッチを基に検討した結果、PBSAの場合、熔融粘度が低く、シート製造が困難であると共に容器成形時のドロダウンが大きく、広い巾での製造は不可であると判断された（図 213-6）。

工 考 察

射出成型による生分解性育苗ポットの試作ではデンプン滓の配合が少ない方が製品重量の変動が小さいことから、製品品質の安定化にはデンプン滓の配合が少ない方が適当と考えられる。また発泡成形によるバラ緩衝材の試作においても発泡倍率を増大させるにはデンプン滓の配合割合が少ない方が妥当であると考えられる。

オ 今後の課題

今回のデンプン滓を用いた成形加工技術の開発は特定のデンプン滓を用いた場合の試験結果である。従って、デンプン滓の品質性状はロット、品種、季節や工場の相違によって変動する異なることが考えられ、実用化に向けてはこれらを考慮しながら、連続成形の安定化や最終製品の品質安定化に向けた検討が必要である。

カ 要 約

多水分系食品廃棄物の非食品用途として農業資材や農産物輸送容器等に再資源化する資源循環システムを構築するため、デンプン系残渣等を対象にした生分解性素材等への成形加工技術の開発を行った。射出成型機による発酵処理馬鈴薯デンプン滓からの生分解性育苗ポットの試作では、市販の生分解性樹

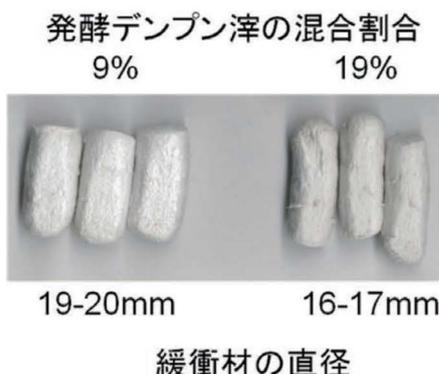


図 213-5 発泡成形により試作したバラ緩衝材

脂との混合により発酵処理物が7割程度までは育苗ポットの連続成形が比較的安定していることを確認した。発泡成形ではコーンスターチとポリプロピレンに発酵処理物を混合したバラ緩衝材を試作した結果、発酵処理物の配合が20%までは連続的な発泡成形が可能であった。真空成形では市販生分解性樹脂（PBSA）またはポリエチレンとの混合を検討し、PBSAの場合では熔融粘度が低く、シート製造が困難であるとと共に容器成形時のドロダウンが大きく、広い巾での製造は不可であると判断された。

キ 引用文献

- 1) 岡留博司ら（2008）. 発酵処理による多水分系食品廃棄物からの生分解性素材化技術の開発—ホットプレスによるオカラ及びデンプン滓発酵処理物の成形性の予備検討.2008年度農業施設学会大会.157-158.
- 2) 岡留博司ら（2009）. 発酵処理による多水分系食品廃棄物からの生分解性素材化技術の開発-射出成型機によるオカラ及びデンプン滓発酵処理物からの育苗ポットの試作-, 農業環境工学関連学会 2009年合同大会要旨集.P85.
- 3) 岡留博司, 五十部誠一郎（2011）. 多水分系食品廃棄物を活用した環境に優しい生分解性素材等の開発. 農業機械分野におけるバイオマス研究最前線. 農業機械学会.146-150.

研究担当者（岡留博司*、五十部誠一郎）



図 213-6 真空成形により試作したトレイ

4 高水分系食品廃棄物等を活用した生分解性素材の成形加工技術の開発

ア 研究目的

デンブンプ滓や焼酎粕等の高水分系食品廃棄物を、農作物の輸送容器等に再資源化することにより資源循環システムを構築する。このため、高水分系食品廃棄物の低コスト乾燥処理技術を開発すると共に、食品廃棄物に含まれるバイオマス繊維と植物由来の生分解性熱可塑性ポリマーとの混合技術や発泡技術、並びに、成型技術を開発する。

イ 研究方法

(ア) 生分解性素材の成型加工技術の開発

生分解性素材の混合・発泡・成型処理については、ポリ乳酸 (PLA) とコーンスターチ、粉碎モミガラの混合比や成型条件を変え、平板、薄型トレイ、イチゴトレイ各々に適した成型条件を検討した。またコーンスターチを主原料とした環境に優しいバラ緩衝資材が市販されていることから、本課題ではコーンスターチの代替原料としてサツマイモデンブンプ滓を配合した緩衝資材の作製を試みた。乾燥したサツマイモデンブンプ滓は粒度が不均一であるため、ハンマーミルを用いて粉碎し粒度を調製した。緩衝資材の主原料にポリ乳酸樹脂 (PLA)、ポリプロピレン (PP) やコーンスターチ (CS) を用い、副原料としてサツマイモデンブンプ滓を混合した。原料の配合比を変えながら、二軸エクストルーダーにより板状の緩衝資材を作製した(写真 214-1)。すなわち、混合原料は高温高压下のエクストルーダーのシリンダー内で熔融し、先端のダイから押し出される時に発泡体同士が結着しながら、板状の緩衝資材に成形加工される。この板状の緩衝資材について特性評価を行うとともに加温・冷却プレス法によりプレス成型してイチゴ輸送用緩衝トレイを試作した。

(イ) 生分解性包装資材の評価

果物のトラック輸送中の振動・衝撃の実態を計測すると共に、各種緩衝材について振動試験を行い、緩衝材の種類別に果物への振動伝達特性を明らかにした。また、ポリプロピレンとコーンスターチを配合した発泡資材、ポリプロピレンとコーンスターチ更にデンブンプ滓を添加した発泡資材、ポリ乳酸とコーンスターチ発泡資材について果実段ボール箱底面の緩衝材として利用性を検討すると共に、試作し

たイチゴ用緩衝トレイで落下試験を行いイチゴ搬送容器としての適応性を検討した。

(ウ) 加工残さからの生分解性資材原料の開発

生分解性資材に混合するカンショデンブンプ滓について流動層型と回転通気型乾燥機を用い、乾物重量当たりの通風量が 0.24 から 8.76m³/分/kg、乾燥温度が 40℃ から 200℃ までの範囲で乾燥試験を行い、乾燥特性や成分変性の有無を検討した。乾燥物について高速ミルによりデンブンプ滓の破碎性能試験を実施した。また、カンショデンブンプ製造工場でデンブンプ製造過程のエネルギー消費量の調査を行い、蒸気発生器廃熱によるデンブンプ滓の乾燥可能量と製造コストの評価を行った。

ウ 研究結果

(ア) 生分解性素材の成型加工技術の開発

ポリ乳酸樹脂 (PLA)、ポリプロピレン (PP) やコーンスターチ (CS) 等を原料として作製できた板状の緩衝資材の特性として発泡倍率と密度を図 214-1 に示した。図中の数値は原料の配合割合を示す。発泡倍率は PP と CS を混合した緩衝資材 B が最も大きく、25 倍程度まで発泡しており、デンブンプ滓を 9% 程度加えた緩衝資材 B では 15 倍程度で、PLA 樹脂と CS を混合した緩衝資材 A と同等の発泡倍率であった。一方、密度については緩衝資材 B が最も小さくなっているのに対して、他の緩衝資材では 1.5 倍以上の密度であった。目視や手の感触では PP 系発泡資材は表面に適度な弾力があり曲げにも強い軟質性状を示したのに対して、PLA 系発泡資材は弾力がなく曲げに弱い硬質性状を示した。また作製した板状の発泡資材を用いたホットプレス試験では金型のクリアランスを調製しながら成型することにより図 214-2 に示すようなイチゴ輸送用緩衝トレイを



写真 214-1 二軸エクストルーダーを用いた板状緩衝資材の作製

試作することができた。

(イ) 生分解性包装資材の評価

青果物トラック輸送中の振動・衝撃を計測した。輸送中はショックオンランダムな波形を計測することができた。連続計測したデータを解析すると道路の継ぎ目や轍などで特徴的な振動が発生することが確認できた。一方、トラックへの積み降ろしなどでも衝撃波が測定できた。

PLA と CS を配合した発泡資材 A、PP と CS を配合した発泡資材 B、PP と CS に更にデンプン滓を配合した発泡資材 C について、オウトウ果実及びモモ果実段ボール箱底面の緩衝材として落下試験

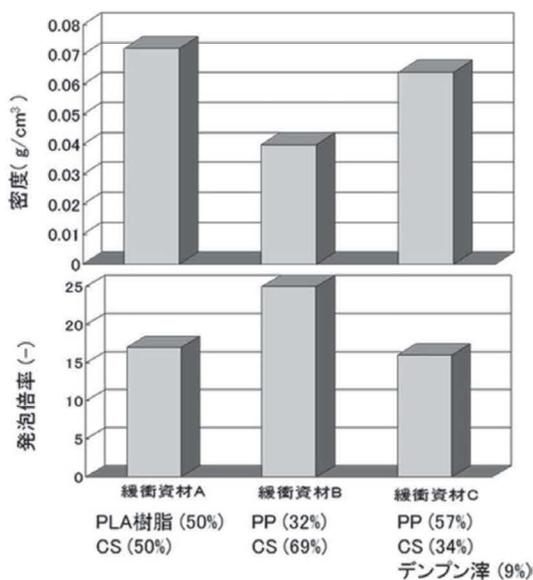


図 214-1 板状緩衝資材の発泡倍率と密度

を行った。緩衝資材 D は比較用に使用した市販の発泡ポリエチレン (PE) である。PLA の発泡資材では緩衝材なしに比べれば衝撃を緩和することができたが、PP をベースにした他の緩衝材に比べると十分な緩衝効果が得られなかった (図 214-3)。

イチゴ用緩衝トレイにイチゴを配し、20、30、40cm 高さからの落下試験を行いイチゴが受ける衝撃加速度を計測した。PP とコーンスターチを配合した発泡資材、PP とコーンスターチ更にデンプン滓を添加した発泡資材ともに従来使われている発泡素材の緩衝材と遜色ないかむしろ高い緩衝効果を持つといった結果が得られた (図 214-4)。

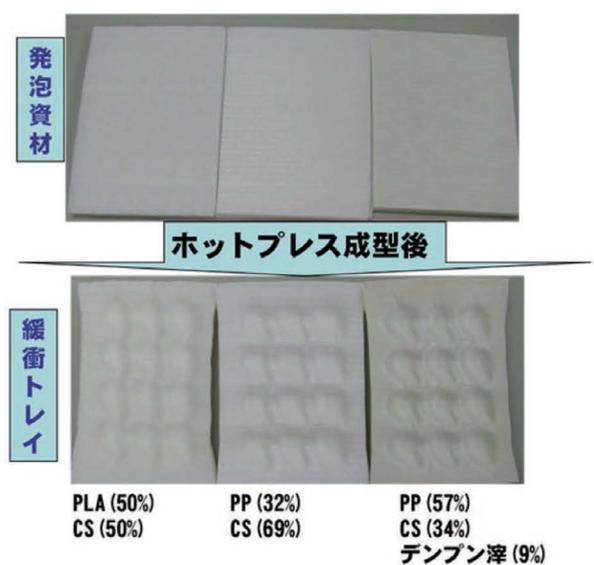


図 214-2 試作したイチゴ用緩衝トレイ

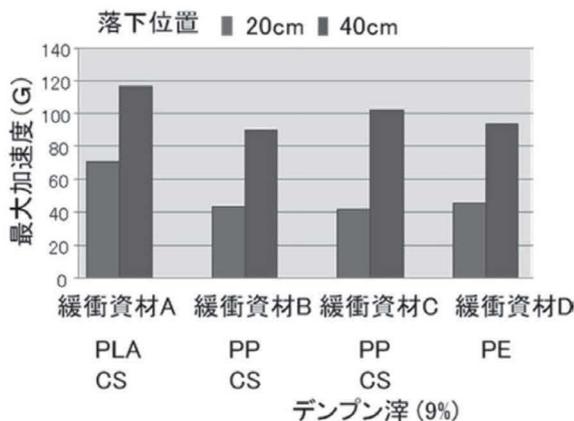
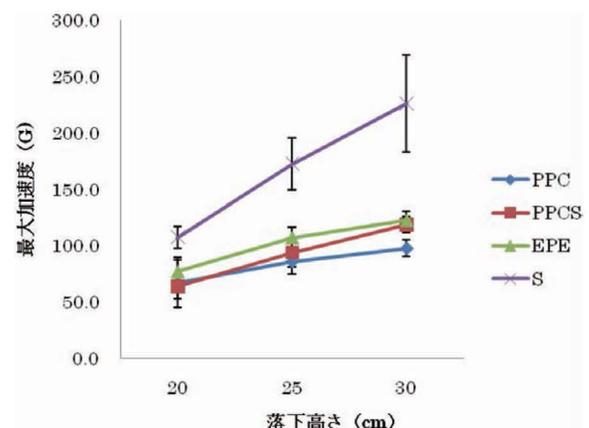


図 214-3 モモ段ボール箱底面緩衝材の緩衝効果



PPC : PP+CS
PPCS : PP+CS+ デンプン滓
S : PLA+CS
EPE : 市販の発泡緩衝材 (比較用)
図 214-4 イチゴの受ける衝撃加速度の緩衝材による影響

(ウ) 加工残さからの生分解性資材原料の開発

デンプン滓を流動層型と回転通気型乾燥機で乾燥試験を行った。通風量 $2.0 \text{ m}^3/\text{min}/\text{kg}$ での結果を図 214-5,6 に示す。流動層型と回転通気型の乾燥効率は、より高温であれば乾燥効率は高くなり、乾物重量当たりの通風量と乾燥温度を調節すれば、流動層型では 9 ~ 55%、回転通気型では 10 ~ 60% の範囲で変化した。

また、乾燥デンプン滓は径にばらつきがあるため、粒径が $300\mu\text{m}$ 以下になるように高速遠心ミルで粉碎し、平均粒径 $108\mu\text{m}$ の乾燥粉末が得られた。

処理能力 $5\text{t}/\text{h}$ 規模のデンプン工場のエネルギー消費状況調査を行い、蒸気ボイラー廃熱によるデンプン滓の乾燥処理を検討した。発熱量 $908\text{Mcal}/\text{h}$ (940kW)、効率 85% のデンプン乾燥用ボイラーが設置されており、このボイラーの廃熱を利用し乾燥温度 150°C 、通風量 $61.7 \text{ m}^3/\text{分}$ でデンプン滓を乾燥した場合、乾燥効率は 40% であり、滓発生量の 6% に当たる $142\text{kg}/\text{h}$ のデンプン滓を処理できる。最終的に乾燥製品 $41\text{kg}/\text{h}$ が得られる。また、高速遠心粉碎機を使用し乾燥デンプン滓を粉碎すると、消費

電力量は処理量 1kg 当たり 0.06kWh であったため、1 時間当たりの粉碎処理の消費電力量は 2.46kWh となると試算された。この規模でのデンプン滓の処理コストは $45.9 \text{ 円}/\text{kg}$ (表 214-1) となるが、規模が 2 倍以上になると $30 \text{ 円}/\text{kg}$ 以下になると想定された。

工 考 察

(ア) 生分解性素材の成形加工技術の開発

PLA ベースの発泡資材 A と PP ベースにデンプン滓を加えた発泡資材 B では発泡倍率は同程度であったが、緩衝性能が異なることから、デンプン滓を配合した緩衝資材を作製する場合には PLA よりも PP ベースの方が適していることが考えられた。

(イ) 生分解性包装資材の評価

PLA 発泡資材は緩衝材なしに比べれば衝撃を緩和することができたが、PP をベースにした他の緩衝材に比べると十分な緩衝効果が得られなかった。また、PLA 発泡資材は弾性がなく、イチゴなどの軽量で軟弱な果実の緩衝材には不適であることがわかった。

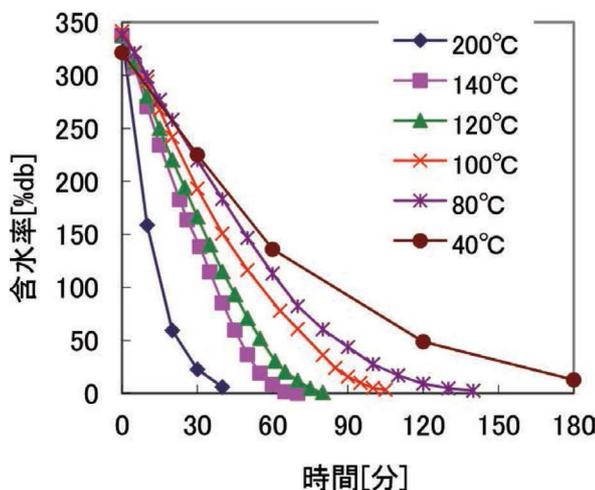


図 214-5 流動層型乾燥機での含水率変化

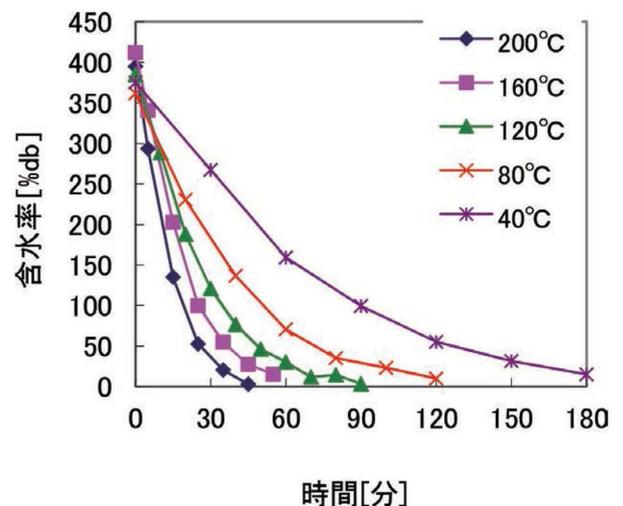


図 214-6 回転通気型乾燥機での含水率変化

表 214-1 乾燥デンプン滓の製造コスト試算

減価償却費(乾燥機:500万、粉碎機300万、使用率50%で15年使用)	240,000円/年
電気代(乾燥機7.5kW、粉碎機2.5kW)	191,250円/年
人件費 [円/年]	1,687,500円/年
合計 [円/年]	2,118,750円/年

稼働時間 [h]	1,125h/年
時間当たりの製造量 [kg/h]	41kg/h
乾燥物1kgの製造コスト [円/kg]	45.9円/kg

(ウ) 加工残さからの生分解性資材原料の開発

カンショデンプン滓はデンプンの乾燥工程で使用する蒸気発生器の廃熱により、デンプン滓発生量の6%を乾燥処理できる。調査した原料芋処理量5t/h規模のデンプン工場では、乾燥デンプン滓の処理経費は45.9円/kgと試算されたが、デンプン工場ではデンプン滓を乾燥物換算で10.3円/kgで処理しているため、実質的な乾燥デンプンの処理コストは35.9円/kgと見なせる。処理量が2倍以上になると人件費の節減効果により30円/kg以下で生産可能と推定された。

オ 今後の課題

(ア) 生分解性素材の成形加工技術の開発

原料の配合条件等により発泡成形工程で装置の不具合や不良品の発生が見られたため、実用化に向けては滓自体の品質変動の把握が必要である。

(イ) 生分解性包装資材の評価

緩衝能力を上げた発泡資材で包装資材としての評価を行う必要がある。

(ウ) 加工残さからの生分解性資材原料の開発

カンショデンプン滓の乾燥効率の向上や、乾燥コストの一層の低減のためには、ロータリーキルン型乾燥機などによる低コスト乾燥技術を確立する必要がある。

カ 要 約

(ア) 生分解性素材の成形加工技術の開発

ポリ乳酸樹脂(PLA)とコーンスターチ、粉碎モミガラの混合比等を変え成型条件を明らかにした。またポリプロピレン(PP)とコーンスターチとカンショデンプン滓を配合したもので板状の発泡資材を作製することが可能であった。また加温・冷却プレス法によりイチゴ用緩衝トレイを作製することができた。なお、PLA系の発泡資材は弾力がなく曲げに弱い硬質性状を示した。

(イ) 生分解性包装資材の評価

出来上がった緩衝資材について、果実段ボール箱底面の緩衝材として評価し、PPベースの緩衝材は十分な緩衝効果が得られたが、PLA発泡資材では緩衝効果が不十分なことがわかった。

(ウ) 加工残さからの生分解性資材原料の開発

カンショデンプン滓について40℃から200℃までの乾燥温度で乾燥試験を行い、乾燥特性を明らかにすると共に、カンショデンプン生産工場での蒸気廃熱量からデンプン滓発生量の約6%を乾燥処理でき、デンプン生産能力1,800t規模では約46tの乾燥品が生産できると想定された。処理コストは、従来の廃棄物処理コストを差し引き、規模の拡大や乾燥装置の見直しにより30円/kg以下にできると判断された。

研究担当者(薬師堂謙一*、石川豊、岡留博司、五十部誠一郎、杉浦綾、安宅堅之助)

第2章 水産加工残渣からのセラミド、コラーゲン等の高付加価値素材の効率的な抽出技術開発

1 セラミド化合物の高純度精製法の開発及び残渣からのプロバイオティック乳酸菌・生理活性化合物の生産

(1) セラミド化合物の高純度精製法の開発

ア 研究目的

セラミド化合物は化粧品や研究用試薬として、需要が増大しているが、天然にはほとんどないため、化学合成されたものや低濃度で効率の悪いセラブロシド（植物由来）が利用され、それゆえ、セラミドは非常に高価である。そこで、本細部課題では、まずホタテガイやバカガイ、イカ類などの各組織に含まれるセラミド化合物（セラミドアミノエチルホスホン酸、CAEP）の含量や季節における相違を明らかにし、水産物廃棄物中で最も効率のよい部位、季節を明らかにする。また、得られたスフィンゴ脂質の精製、単離技術を確認し、新化粧品や研究用試薬に利用できる高純度素材を得るとともに、純度評価法を開発する。更に、きょう雑する重金属（カドミウムやヒ素など）の含有量を明らかにし、得られた高純度品の安全性を明らかにする。

イ 研究方法

(ア) ホタテスフィンゴ脂質の精製と単離

ホタテ脂質をエタノールで抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、NMR、GCMSによる脂質クラスなどの解析を行い、スフィンゴ脂質を精製・単離する。

(イ) ホタテスフィンゴ脂質中の重金属の分析

ホタテスフィンゴ脂質中の重金属の定量分析及びHPLCなどによるスフィンゴ脂質の定量を行う。

(ウ) 頭足類スフィンゴ脂質の精製と重金属の定量

アメリカオオアカイカなどの頭足類脂質の精製を行い、NMR、GCMSによる脂質クラスなどの解析後、それぞれのスフィンゴ脂質を単離する。

(エ) HPLCなどによるスフィンゴ脂質の高純度化、新規食品素材の開発

HPLCなどによるスフィンゴ脂質の高純度化を行い、新規食品素材開発のための粉末化などの試験を行う。

ウ 研究結果

(ア) ホタテスフィンゴ脂質の精製

ホタテガイ各部位の脂質クラスを検討した結果、試みた全時期、全部位（閉殻筋、外套膜、エラ、生殖巣、消化腺）でセラミドアミノエチルホスホン酸（CAEP）含量が明らかとなった。外套膜で5.2-12.9%、エラで5.4-16.3%、精巣で9.3-17.8%と、卵巣、中腸腺を除き概ね5%以上と高い含量で見出された。いずれも高い効率のセラミド資源となることが明らかとなった。

(イ) ホタテスフィンゴ脂質含有重金属の解明

ホタテガイ残渣中のヒ素の化学形態に関して、中腸腺抽出物を複数回測定したところ、4-10ppm程度の総ヒ素化合物が見出され（ヒジキで110ppm）、内水溶性画分では、ジメチルアリシン酸最大0.24ppm、トリメチルアリシンオキシド最大0.28ppm、アルカリ不安定画分でグリセロアルセノコリン最大0.62ppmが含まれていた。いずれも、低濃度でもあり、また問題のある無機ヒ素ではなかった。

(ウ) ホタテスフィンゴ脂質画分の毒性評価

ホタテガイ残渣から得られたスフィンゴ脂質画分に関して、ラットを用いた動物試験（投与量：300及び2000mg/kg）により、毒性は認められなかった。

(エ) ホタテスフィンゴ脂質高純度化法の開発

純層系カラム（GLサイエンス、Inertsil SIL100A）を用いたHPLC-ELSD（蒸発光散乱検出器）システムで、ホスファチジルエタノールアミン（PE）、CAEP、ホスファチジルコリン（PC）が、完全に分離・定量され、セラミド純度が評価できた。概ね70%（68～100%）以上のセラミドが標品との保持時間の一致から確認された。

(オ) アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質の精製

アメリカオオアカイカ軟体部（外套膜、足、皮、その他内臓）の脂質クラスを調べたところ、試みた全ての時期で、全部位ともにセラミドアミノエチルホスホン酸(CAEP)が相当量含まれることが分かった。外套膜で17.3%、皮で13.7%、足で15.7%と高い含量で見出された。いずれも高い効率のセラミド資源となることが明らかとなった（ただし高含量の場合はリン脂質が共存）。

(カ) アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質含有重金属の解明

アメリカオオアカイカでは今回の分析で、ほとんど重金属がないことが判明した。ホタテガイよりも低い値であった。ヒ素についても問題ないことが分かった（表 2211-1）。

(キ) アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質高純度化法の開発

アメアカセラミドの HPLC-ELSD 法による高純度化試験を HPLC で行ったところ、ほぼ 100% で得られた（図 2211-1）。

(ク) アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質安全性の解明

アメアカ抽出物の試験を CrI:CD (SD) 系のラット 7 週齢による、経口 300mg 及び 2000mg 投与、14 日間飼育による安全性試験では、いずれの群においても、順調な体重増加がみられ死亡等の症状は認められなかった。また、剖検所見においても各臓器に、被験物質投与に起因する変化は認められず、安全であることが分かった（図 2211-2）。

(ケ) アメリカオオアカイカの製品素材化

アメリカオオアカイカ皮由来のスフィンゴ脂質成分のバルクオイル化、及び粉末化に成功した（写真 2211-1）。

工 考 察

(ア) ホタテガイ廃棄物由来のスフィンゴ脂質

ホタテガイ廃棄物から効率的にスフィンゴ脂質を抽出することが可能となり、水産加工残渣の有効利用に貢献できる。

(イ) アメリカオオアカイカ廃棄物由来のスフィンゴ脂質

アメリカオオアカイカ廃棄物から効率的にスフィン

表 2211-1 アメリカオオアカイカエタノール抽出物中の夾雑物量

アメアカエタノール抽出物(20%セラミド含有物)中の重金属等汚染物質含量(ppm)	
鉛	nd(0.3)
総水銀	nd(0.01)
カドミウム	nd(0.05)
ヒ素	0.4 (0.2)
PCB	nd(0.01)

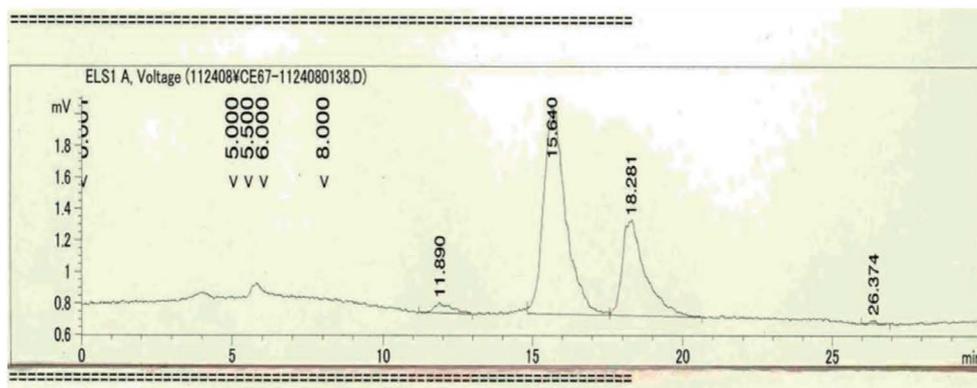


図 2211-1 アメリカオオアカイカセラミドの HPLC クロマトグラム

Figure. 体重 グラフ

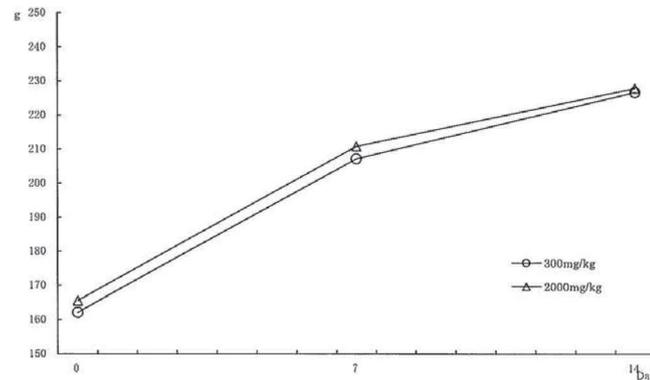


Table 2. 体重

被験物質	投与量 (mg/kg)	体重(g)					
		0		7		14	
アメアカセラミド 画分1-1	300	(5)	162 ± 6.2	(5)	207 ± 12.4	(5)	226 ± 16.9
	2000	(5)	165 ± 4.5	(5)	211 ± 9.1	(5)	228 ± 11.8
					45 ± 7.6		17 ± 6.4

(観察動物数)
体重平均値±標準偏差
体重増加量平均値±標準偏差

図 2211-2 ラット飼育によるアメリカオオアカイカセラミドの安全性確認試験



写真 2211-1 アメリカオオアカイカセラミド含有粉末

ング脂質を抽出することが可能となり、水産加工残滓の有効利用に貢献できる。

オ 今後の課題

(ア) ホタテガイ廃棄物由来のスフィンゴ脂質

ホタテガイスフィンゴ脂質中の重金属等きょう雑物の解明は、それぞれの化学形態解明を残している。ホタテガイスフィンゴ脂質の機能解明が、残されている。製品素材化はまだなされていない。

(イ) アメリカオオアカイカ廃棄物由来のスフィンゴ脂質

アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質中の重金属等きょう雑物の解明は、それぞれの化学形態解明を

残している。動物試験による、アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質の機能解明が残されている。製品素材化に成功したが、実用化に至っていない。

カ 要約

(ア) ホタテガイ残滓由来のスフィンゴ脂質

ホタテガイスフィンゴ脂質の精製に成功し、重金属等きょう雑物の解明は、それぞれの化学形態解明を残し達成できた。動物試験により、ホタテガイスフィンゴ脂質の安全性が明らかにできた。

(イ) アメリカオオアカイカ廃棄物由来のスフィンゴ脂質

アメアカスフィンゴ脂質の精製に成功し、重金属

等きょう雑物の解明は、それぞれの化学形態解明を残し達成できた。動物試験により、アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質の安全性は明らかに出来た。製品素材化を目指し、アメリカオオアカイカスフィンゴ脂質成分のバルク及び粉末素材化に成功した。

研究担当者（齋藤洋昭）

（２）セラミド化合物の抽出残さからの有用微生物用培養基質の製造法の開発

ア 研究目的

二枚貝や頭足類などの軟体動物の加工残さからスフィンゴ脂質（セラミドアミノエチルホスホン酸等）を抽出した二次残滓（セラミド抽出残滓）には多量のタンパク質が残存しているため、さらなる有効利用が期待される（齋藤ら 2005、杉田ら 2008）。また、廃棄物の低減の観点からも二次残滓の減量化が望まれている。そこで、本細部課題では、水産加工残滓からセラミド等の有価物を抽出した残滓から乳酸菌等の有用微生物の培養基質に変換する技術を開発する。

イ 研究方法

（ア）セラミド抽出残滓からの培養基質の調製

ボイルホタテ製造時に発生する身割れした貝柱や外套膜等を含む加工残滓（但し、中腸線は完全に除去した）からセラミド化合物を抽出した二次残滓を試料として用いた。二次残滓を凍結乾燥後、粉碎機にて粉末状にし、水及びタンパク質分解酵素を加え、分解した。得られたタンパク質分解液を遠心分離に供し、上清を酵素分解液として回収し、凍結乾燥にて粉末化した。得られた分解物パウダーを二次残滓由来ペプトンとして評価した。なお、二次残滓の化学的特性として、アミノ酸組成、タンパク質量（Lowry et al., 1951）及び SDS-PAGE（Laemmli, 1970）による分子量分布を調べた。

（イ）二次残滓由来ペプトンから調製した細菌用培地の発育支持能力の評価

二次残滓由来ペプトンを用いて調製した乳酸菌用培地と海洋細菌用培地の発育支持能力の評価は、AOAC 法（Hammack et al., 2002, 2003）を改変して行った。試験菌は、乳酸菌用培地には *Lactococcus lactis* JCM7638 及び *Lactobacillus brevis* NBRC12005

を、海洋細菌用培地では *Photobacterium damsela* IFO15633^T を用いた。これらの菌については発育支持能力の評価試験に供する前に市販の細菌用培地にて前培養した。前培養には *Lc.lactis* 及び *Lb.brevis* の乳酸菌は MRS（MERCK）を用いて、*P.damsela* は Marine Broth（BD）を用いて行った（30℃、24 ± 2 時間）。供試菌を前培養後、滅菌したリン酸緩衝生理食塩水（PBS）を用いて段階希釈液し、二次残滓由来ペプトンから調製した乳酸菌用培地及び海洋細菌用培地に接種した。培養は 96 穴 U 底マイクロプレートにて 30℃ で 24 ± 2 時間行った。培養後における各菌の増殖については培地の目視で混濁を観察し、菌数を算出した。対照区で試験菌の増殖が確認された穴の数に対する各種残滓ペプトン代替培地でのそれらの穴数の相対値（%）を算出し、対照区と比較した。なお、二次残滓ペプトンを用いて調製した細菌用培地の対照として、乳酸菌培養用には MRS 培地同組成の培地を調製し、また、海洋細菌培養用には Marine Broth（BD）の培地組成を基にして調製した培地を用いた。

ウ 研究結果

（ア）セラミド抽出残滓からの培養基質の調製

セラミド残滓を 14 種のタンパク質分解酵素で様々な反応条件で加水分解させ、回収率が最も良かった反応条件を検索したところ、50℃ で 24 時間、パパインまたはアルカラーゼにて反応させたものが最も成績が良かった。パパイン分解区、アルカラーゼ分解区及び混合酵素による分解区の pH は、それぞれ pH5.27、pH5.30 及び pH5.33 であった。両酵素で分解した二次残滓は図 2212-1 で示すように低分子化が進み、アミノ酸量も増加していた。

（イ）残滓ペプトンを用いて調製した細菌用培地の発育支持能力の評価

残滓ペプトンを用いて乳酸菌用培地及び海洋細菌用培地を調製した（写真 2212-1）。残滓ペプトンから調製した乳酸菌用培地の発育支持能力の評価を乳製品の製造と深い関係を有する *Lc.lactis* 及び GABA 生成能を有することで知られている *Lb.brevis* を試験菌に用いて行った（図 2212-2）。その結果、*Lc.lactis* を試験菌に用いた場合では、接種した菌液の菌数が 2.4×10^3 cfu/mL 以上ではパパイン及びアルカラーゼで酵素分解した残滓ペプトンは

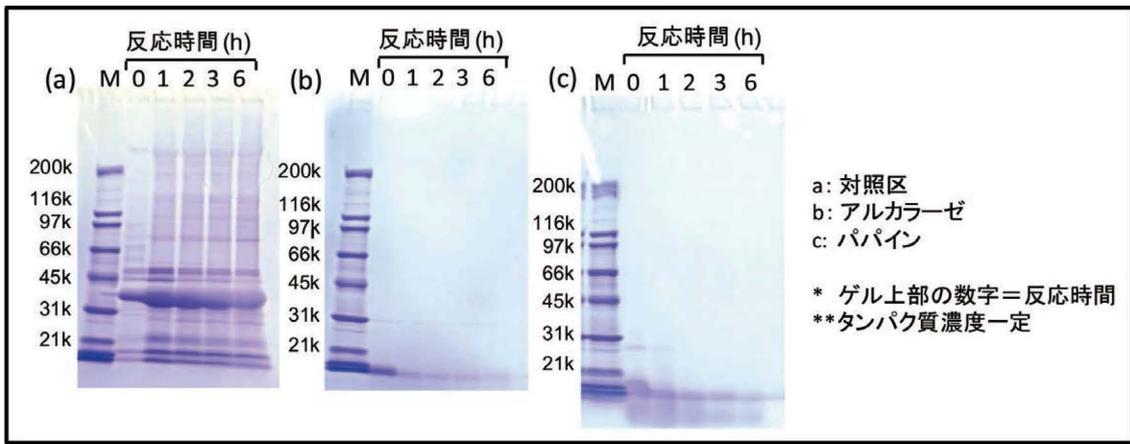


図 2212-1 酵素分解液中のタンパク質の低分子化



写真 2212-1 酵素分解液から作成した乳酸菌用培地
 C: 市販乳酸菌用培地 (MRS プイヨン, MERCK)
 1: パパイン分解液代替培地
 3,4: アルカラーゼ分解液代替培地
 5,6: パパイン・アルカラーゼ混合分解液代替培地

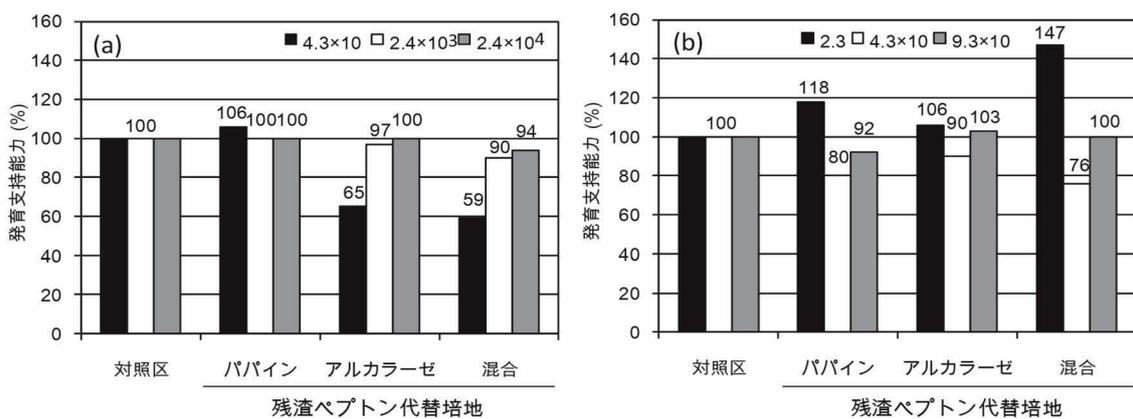


図 2212-2 各種ホタテ残滓ペプトンを用いた乳酸菌用培地の発育支持能力の比較

(a): *Lactococcus lactis*,

(b): *Lactobacillus brevis*

発育支持能力 (%) = 残滓ペプトン代替培地 増殖穴数 / 対照区 増殖穴数 × 100

市販の Bacto トリプトンを含む対照区と比較して遜色ない程度に増殖することが示された。特に、パパイン添加区の残滓ペプトンは接種菌数が少ない場合 (4.3×10 cfu/mL) においても対照区と同等の発育支持能力を示した。同じ組成の乳酸菌用培地を用いて *Lb.brevis* の培養試験を行った結果、残滓ペプトンを用いた培地と対照区では接種する菌液の濃度によって結果に多少のばらつきはあるものの、菌数が少ない場合 (2.3 cfu/mL) で対照区の MRS 培地よりも高い値を示した。

工 考 察

本研究の結果から、ボイルホタテ加工時に発生する加工残さからセラミドを抽出した二次加工残滓は、酵素分解することにより培地原料として再資源化が可能であることが明らかとなった。特に、セラミド残滓から調製した残滓ペプトンは乳酸菌用培地のタンパク質源として適性が高いことも明らかとされた。

原料のセラミド残滓は有機溶媒によって脱水及び脱脂された状態であり、水分の除去と粉末化の工程のみで酵素分解処理に使用できるため、ペプトンの原料には適していたと考えられた。世界的に乳製品の製造は拡大し、消費量が高い点や残滓ペプトンが水産資源由来である点から本技術の発展は水産物加工残滓の新しい処理法として有望であると考えられた。

オ 今後の課題

本研究ではアルカラーゼとパパインを等量混合した混合区を設定したが、それらの酵素を単独で用いた試験区では大きな差はみられなかった。しかし、複数の酵素を使用することでそれらが相乗的に作用する可能性も考えられることから、より安価に効率良く分解する条件検討は必要である。また、本技術はセラミド等脂溶性化合物を抽出した残滓を原料とすることで成り立っている。そのため、脱脂された加工残滓が一定量供給されなければならない。

カ 要 約

ホタテガイ非可食部（中腸線を除く）からセラミドを抽出した二次加工残滓から培地原料（ペプトン）を調製し、それらの微生物に対する発育支持能力の

評価を行うことを目的とした。まず、二次加工残滓を 14 種の酵素を用いて低分子化し、それらの分解に最適な条件及び酵素を選定した。更に、酵素分解した二次加工残滓からペプトンを調製し、乳酸菌 2 株及び海洋細菌 1 株を用いて培養を行い、発育支持能力を比較した。その結果、アルカラーゼとパパインが本残滓に対して分解力が高かった。更に、培養試験では乳酸菌を用いた場合、市販ペプトンに遜色無く発育することを確認した。これらの結果より、ホタテ二次加工残滓は酵素分解することにより乳酸菌用培地の原料として再利用可能であることが明らかとなった。

キ 引用文献

- 1) 齋藤洋昭 (2005). 水圏生物を原料とするスフィンゴ脂質の製造方法. 独立行政法人水産総合研究センター. 特開 2005-002324.
- 2) 杉田陸海・糸乗前・牧田章・伊藤将弘・齋藤洋昭・大塩由季・原田雅史・東野綾子・野崎仁崇・小島寿夫 (2008). ホタテガイ *Patinopecten yessoensis* のホスホノ脂質の構造解析. 滋賀大学教育学部紀要自然科学.58 : 21-29.
- 3) Lowry, O. H., N. J. Rosebrough, A. L. Farr, R. J. Randall (1951). Protein measurement with the folin phenol reagent. J. Biol. Chem.193 : 265-275.
- 4) Laemmli, U.K. (1970). Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. Nature.227 : 680-685.
- 5) Hammack, T. S., M. L. Johnson, A. P. Jacobson, W. Andrews (2002). Enhanced Recovery of Salmonella from Apple Cider and Apple Juice with Preenrichment Broth. J. AOAC.85 : 384-387.
- 6) Hammack, T. S., R. M. Amaguana, M. L. Johnson, W. H. Andrews (2003). Effectiveness of Universal Pre-enrichment broth for Recovery of *Salmonella* from Selected Dairy Foods. J. AOAC.86.714-718.

研究担当者（里見正隆*、及川寛、矢野豊）

(3) バカガイセラミド等の化学構造の決定

ア 研究目的

セラミド化合物は化粧品や研究用試薬として、需要が増大しているが、天然にはほとんどないため、化学合成されたものや、低濃度で効率の悪い植物由来のセラブロシドが利用されている。一方、我々は二枚貝や頭足類などの軟体動物に、スフィンゴ脂質（セラミドアミノエチルホスホン酸等）が多量に含まれることを見出した。

本細部課題では、水産物廃棄部分（ホタテガイ、バカガイ等の二枚貝類及びスルメイカ等の頭足類）中のスフィンゴ脂質（セラミド化合物）の詳細な構造解析を行うことにより生理機能や安全性等を明らかにする際に必要な情報を得ることを目的とする。標的スフィンゴ脂質としては、二枚貝類及び頭足類等の軟体動物に分布しているセラミドアミノエチルホスホン酸やセラブロシド等である。

イ 研究方法

(ア) ホタテスフィンゴ脂質の構造解析

a GCMS、NMR 等による化学構造解析

(a) ホタテスフィンゴ脂質の化学構造解析（ホタテセラミドアミノエチルホスホン酸及びセラブロシド等の解析）

ホタテガイを加熱処理しアセトンによる脱水後にクロロホルム・メタノールの混合溶媒により脂質を抽出した。スフィンゴ脂質画分を得た後、陰イオン交換カラムにより分画し、リン脂質画分及び糖脂質画分を得た。それぞれをシリカ系カラムにより単離精製し、GCMS、NMR 等による化学構造解析を行った。

(イ) バカガイ・頭足類等のスフィンゴ脂質の構造解析

a GCMS、NMR 等による化学構造解析

(b) バカガイ・頭足類等のスフィンゴ脂質の化学構造解析（セラミドアミノエチルホスホン酸及びセラブロシド等の解析）

ホタテガイを加熱処理しアセトンによる脱水後にクロロホルム・メタノールの混合溶媒により脂質を抽出した。スフィンゴ脂質画分を得た後、陰イオン交換カラムにより分画し、リン脂質画分及び糖脂質画分を得た。それぞれをシリカ系カラムにより単離精製し、GCMS、NMR 等による化学構造解析を行っ

た。

ウ 研究結果

(ア) ホタテスフィンゴ脂質の構造解析

a ホタテガイ内臓の CAEPn は、抗 CAEPn 抗体を用いた免疫化学的証明により TLC 上で移動度の異なる 2 種類の CAEPn-1 及び CAEPn-2 から成ることを明らかにした。即ち、移動度の高い CAEPn-1 はパルミチン酸及び分枝型を含むマーガリン酸を、移動度の低い CAEPn-2 はそれらの 2-ヒドロキシ誘導体を含んでいた。一方、長鎖塩基組成は、CAEPn-1 が d16:1、d17:1 及び octadeca 同族体 (d18:1,2,3) を主成分としていた。CAEPn-2 については、MALDO TOF/MS 分析により、新規長鎖塩基の存在が示唆された (図 2213-1)。

b 200mg の CAEPn 画分より純度の高い CAEPn-1 (45mg) 及び CAEPn-2 (24mg) を単離、精製したが、ここで用いた手法、手順によると、150 個体の貝肉（内臓部）からは、それぞれ約 1000mg の CAEPn-1 と約 500mg の CAEPn-2 を得ることができ、これらの高純度標品の十分な供給が可能であることを証明した。

c ホタテガイの生殖巣（卵巣及び精巣）について、比較的糖鎖の短い中性糖脂質（セラミドモノサッカリド、ジサッカリド、トリサッカリド：CMS、CDS、CTS）の比較、検討を行った。その結果、両者には、CMS の構成成分と CDS 及び CTS の含有量に著しい差異が認められた。特に、CMS については、卵巣がガラクトースを、精巣がグルコースを構成糖種の主成分としており、セラミドの分子種は、卵巣がヒドロキシ脂肪酸とノナデカ塩基の組合せ、精巣が非ヒドロキシ酸とヘキサデカ及びオクタデカ塩基の組合せから成っていた。

d 貝柱より酸性糖としてウロン酸（4-メチルグルクロン酸）を含有する新規酸性糖脂質を見出した。マンノース 2 分子とグルコース、*N*-アセチルグルコサミン、フコース、3-メチル-*N*-アセチルガラクトサミン、4-メチルグルクロン酸の各 1 分子の 6 種 7 糖から成るセラミドヘプタサッカリドであることを明らかにし、その完全構造を GlcA4Me β 1-4 (GalNAc3Me α 1-3)Fuc α 1-4GlcNAc β 1-2Man α 1-3Man β 1-4Glc β 1-Cer と決定した (図 2213-2)。

(イ) バカガイ・頭足類等のスフィンゴ脂質の構造解析

a バカガイ (650 個体、湿重量 20kg、アセトン脱水後 2.2kg) より 17.0g のスフィンゴ脂質画分を調製し、最終的に 140mg/g (スフィンゴ脂質画分) のセラミドアミノエチルホスホン酸 (CAEP) を精製した。

b バカガイ (650 個体、湿重量 20kg、アセトン脱水後 2.2kg) より 17.0g のマリンセラミド画分 (スフィンゴ脂質画分) を調製し、最終的にバカガイの乾燥重量 1kg 当たり 70mg のセレブロシド (CMS) を精製した。精製した CMS はガラクトセレブロシド (Gal β 1-Cer, 83.6%) とグルコセレブロシド (Glc β 1-Cer, 16.4%) より成っていた。

c アメリカオオアカイカ皮 (湿重量 27kg) をアセトン脱水後 (4.5kg)、その 1kg から 17.4g のスフィンゴ脂質画分を調製し、最終的に 50mg/g (スフィンゴ脂質画分) の Sph と 170mg/g の CAEP を精製した。両者とも脂肪酸組成は、パルミチン酸が主成分であった (Sph, 73.7%; CAEP, 76.4%)。一方、長鎖塩基組成は、両者とも d16:1 (Sph, 73.5%; CAEP, 39.8%)、d18:1 (Sph, 26.5%; CAEP, 13.4%) を主成分としていたが、CAEP にのみ多量の d19:3 (36.2%) 及び微量ではあるが d17:1 (3.3%)、d19:2 (7.3%) を検出した (図 2213-3)。

d アメリカオオアカイカ皮の乾燥重量 1kg 当たり 35mg のセレブロシド (CMS) を精製した。精製した CMS はガラクトセレブロシド (Gal β 1-Cer, 76.7%) とグルコセレブロシド (Glc β 1-Cer, 23.3%) より成っていた。これらのセラ

ミド組成は、次のようであった。脂肪酸組成は、C16、17、18、20、21、22、23、24- 飽和酸 (64.2%)、C22、24- モノ不飽和酸 (28.1%) 及び 2- ヒドロキシ C24- モノ不飽和酸 (7.7%) より成っており、中でもパルミチン酸 (C16:0, 31.7%)、ベヘン酸 (C22:0, 11.2%)、ネルボン酸 (C24:1, 22.8%) が主な成分であった。一方、長鎖塩基組成は、d16:1 及び d18:1 を主成分としていた。

e 高級中性糖脂質 (セラミドオリゴサッカリド) については、糖数が 2~7 糖である糖脂質 (CDS、CTS、CQS、CPS、CHeS、CHpS) の存在を明らかにするとともに、それらの幾つかについては構造を決定した (図 2213-4)。しかし、酸性糖脂質については、現時点では、その存在を認めていない。

工 考 察

(ア) ホタテガイスフィンゴ脂質中のセラミドアミノエチルホスホン酸及び糖脂質の化学構造を解明する

年次計画通りに遂行し、研究目標を達成した。更に、研究成果としては、海産動物由来の糖脂質の有効的な利用方法 (健康食品、化粧品、研究試薬等) の拡大を図ることが可能になるとともに、新規な化学構造を有する糖脂質の発見が期待でき、学問的にも極めて意味深い。

(イ) バカガイ及び頭足類等のスフィンゴ脂質中のセラミドアミノエチルホスホン酸及び糖脂質の化学構造を解明する

年次計画通りに遂行し、全ての研究目標を完全に達成した。更に、研究成果としては、海産動物由来の

ホタテガイ <i>P. yessoensis</i> (150個体, 湿重量 27kg)				
↓ (加熱処理 アセトン脱水)				
乾燥貝肉部 (2.24kg, 湿重量の8.52%)				
	内臓 (中腸線、生殖巣、膵 etc.)	貝柱	外套膜	合計
乾燥組織重量	390g	1.6kg	250g	2.24kg
スフィンゴ脂質画分	6.0g (乾燥組織の1.54%)	8.0g (0.54%)	3.0g (1.20%)	17.0g (0.79%)
QAE-Sephadex				
C/M/W 溶出画分	380mg	120mg	190mg	690mg
0.05M NH ₄ Ac画分	4.0g	5.0g	1.8g	10.8g
0.15M NH ₄ Ac画分	330mg	385mg	230mg	945mg
0.45M NH ₄ Ac画分	350mg	230mg	95mg	675mg
	5.0g	5.74g	2.32g	13.11g
回収率 (スフィンゴ脂質画分の)	84.3%	66.7%	77.3%	74.5%

図 2213-1 ホタテガイ組織別脂質含有量

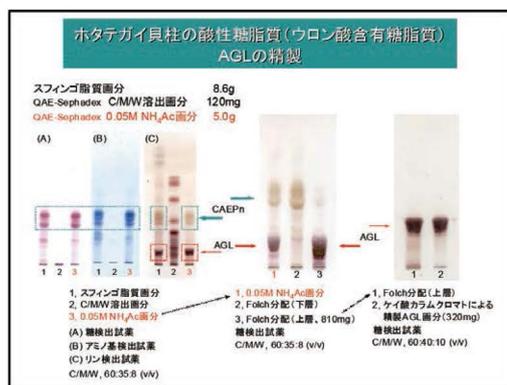


図 2213-2 貝柱の酸性糖脂質 (ウロン酸含有糖脂質) AGL の精製

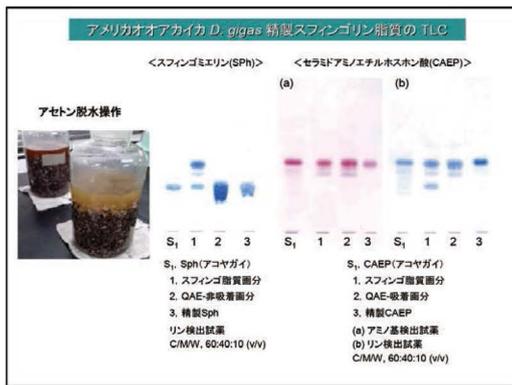


図 2213-3 アメリカオオカイカ *Dosidicus gigas* スフィンゴ脂質画分及び精製 Sph と CAEP の TLC

スフィンゴリン脂質に加えて、糖脂質についても有効的な利用方法（健康食品、化粧品、研究試薬等）の拡大の可能性を、化学構造の面から示唆することができた。また、研究過程において、新規な化学構造を有する糖脂質を発見し、学問的にも貢献できたことは極めて意味深い。

オ 今後の課題

(ア) ホタテガイスフィンゴ脂質中のセラミドアミノエチルホスホン酸及び糖脂質の化学構造を解明する

年次計画通りに遂行し、研究目標を達成したが、医薬品や研究用試薬としての有用性を評価する必要がある。

(イ) バカガイ及び頭足類等のスフィンゴ脂質中のセラミドアミノエチルホスホン酸及び糖脂質の化学構造を解明する

年次計画通りに遂行し、研究目標を達成したが、医薬品や研究用試薬としての有用性を評価する必要がある。

カ 要約

(ア) ホタテガイスフィンゴ脂質中のセラミドアミノエチルホスホン酸及び糖脂質の化学構造を解明する

ホタテガイスフィンゴ脂質中のセラミドアミノエチルホスホン酸及び糖脂質の化学構造の詳細な構造解析を行うことにより生理機能や安全性等を明らかにする際に必要な情報を得ることができた。

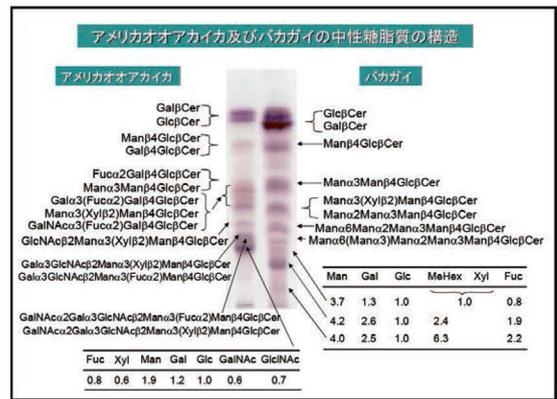


図 2213-4 アメリカオオカイカ及びバカガイの中性糖脂質の構造

(イ) バカガイ及び頭足類等のスフィンゴ脂質中のセラミドアミノエチルホスホン酸及び糖脂質の化学構造を解明する

バカガイ及び頭足類等のスフィンゴ脂質中のセラミドアミノエチルホスホン酸及び糖脂質の化学構造の詳細な構造解析を行うことにより生理機能や安全性等を明らかにする際に必要な情報を得ることができた。

研究担当者（糸乗 前*、杉田陸海）

(4) 現場でのセラミド^{*1} 大量調製法

ア 研究目的

セラミド化合物は化粧品や研究用試薬として、需要が増大しているが、天然にはほとんどないため、化学合成されたものや、低濃度で抽出効率の悪い植物由来のセレプロシド²が利用されている。一方、二枚貝や頭足類などの軟体動物に、スフィンゴ脂質³が多量に含まれることが明らかにされている。そこで、本細部課題ではそれらの水産廃棄物等の中でホタテガイ、イカ残渣を中心に、加工現場において、それらのスフィンゴ脂質を簡便に抽出・濃縮する技術、すなわち粗製セラミド大量抽出技術を開発する。

イ 研究方法

(ア) ホタテガイ加工残渣からのセラミド抽出技術の開発

a 試料

青森県で漁獲したホタテガイとボイル工場の規格

外ボイルホタテを供試した。

b 抽出試験

ホタテガイを、エタノールで一夜抽出し、スフィンゴ脂質の抽出性に及ぼす試料水分、エタノール量・濃度、抽出時間、抽出回数について調べた。

c 粗精製試験

スフィンゴ脂質を含む粗脂質をウィンタリング⁴により精製を行い、精製効率に及ぼす水分、アセトン添加倍率、温度、塩酸添加量の影響を調べた。

(イ) アメリカオオアカイカ皮からのセラミド抽出技術の開発

a 試料

八戸市の加工場で入手したアメリカオオアカイカの表皮（イカ皮）を供試した。

b イカ皮応用試験

ホタテガイでの方法を応用し、イカ皮からスフィンゴ脂質の抽出を行った。

c 保存試験

粗製セラミド入り容器に空気あるいは窒素を封入し、-60～40℃で114日間保存した。

ウ 研究結果

(ア) ホタテガイ加工残渣からのセラミド抽出技術の開発

水分調整したホタテガイを3～20倍の99.5%エタノールで抽出した。セラミドアミノホスホン酸（CAEP）は10倍量のエタノールで効率的に抽出され、水分の影響は小さかった（図2214-1）。CAEPはアセトンに溶出しなかった。エタノールはボイルホタテ投入を3回繰り返して抽出しても、CAEPが増加し（図2214-2）、抽出済の試料は2回目以降

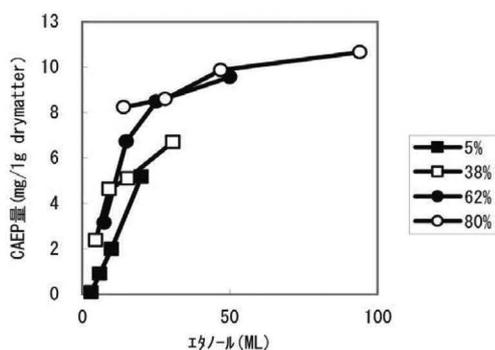


図 2214-1 外套膜水分・エタノール量と抽出 CAEP 量の関係

ほとんど CAEP が抽出されなかった。抽出時間は、5 時間で最大に達した。CAEP 抽出に使用するエタノールの濃度は 80% 以下で抽出率が低下した。

精製条件は、水分が 15% 以上、アセトンが CAEP を含むエタノールに対して 5 倍以上、温度が -20℃ で CAEP は効率よく析出し、塩酸は添加効果が認められなかった。

(イ) アメリカオオアカイカ皮からのスフィンゴ脂質抽出技術の開発

解凍したアメリカオオアカイカの皮 78.4kg を、80℃ で 10 分間加熱処理を行い、急冷後ミンチにして乾燥した。これをアセトンに一夜浸漬した後、イカ皮を乾燥してアセトン処理原料 7.4kg を得た。そのうち 5.16kg を 3 回に分けて 10 倍量のエタノールに抽出し、濾過してスフィンゴ脂質を含むエタノール溶液を得た。これを約 30 倍まで 160℃ で加熱濃縮し、粗脂質 147.2g を含む濃縮液を調製した。この粗脂質は CAEP 及びスフィンゴミエリン (Sph) からなるスフィンゴ脂質を計 11% 含有した。スフィンゴ脂質を含む濃縮エタノール溶液に加水して水分 20% とし、5 倍量のアセトンを加え、-20℃ で一夜保管した後、遠心分離し、得られた沈殿を減圧加熱して乾固させた。粗脂質をウィンタリングすることにより 20% を上回る純度の粗製セラミドを得た（表 2214-1）。得られた粗製スフィンゴ脂質には CAEP と Sph が概ね 3 : 2 の割合で含まれた（図 2214-3）。

粗製セラミドの保存性に及ぼす保存温度の影響を図 2214-4 に示した。

空気封入環境下の CAEP は 114 日目には 40℃ で 12% まで、20℃ で 32.6% に減少した。

窒素封入環境下の CAEP は 114 日目には 40℃ で

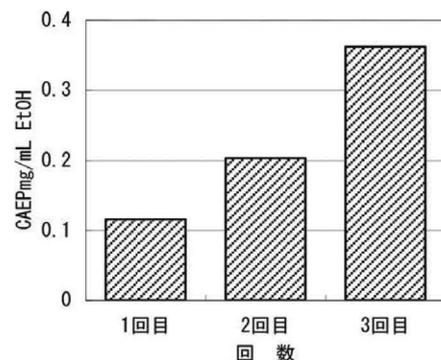


図 2214-2 エタノール繰り返し使用回数と CAEP 濃度との関係

20%まで、20℃で44%に減少した。保管温度が0℃以下では両気体環境下でCAEPは目立った変化を示さなかった。Sphは設定したどの条件でも114日間減少しなかった。

$$\text{残存率} = \left(\frac{\text{保管後のCAEP (或いはSph)の割合}}{\text{保管前のCAEP (或いはSph)の割合}} \right) \times 100$$

- *1: セラミドとは、スフィンゴ脂質の一種であり、スフィンゴシンと脂肪酸がアミド結合した化合物群の総称。生物の膜を構成する主成分である。
- *2: セレブロシドとは、スフィンゴ糖脂質の一種であり、動物の筋肉や神経細胞膜における重要な構成要素として知られる。
- *3: スフィンゴ脂質とは、長鎖塩基成分としてスフィンゴイド類を含む複合脂質の総称。スフィンゴシンのようなスフィンゴイドに脂肪酸がアミド結合したセラミドを共通構造とし、それに糖がグリコシド結合したスフィンゴ糖脂質とリン酸及び塩基が結合したスフィンゴリン脂質とに分類される。
- *4: ウィンタリングとは、融点の高い脂質を含む油脂を低温に保って析出させて除去すること

工 考 察

(ア) ホタテガイ加工残渣からのセラミド抽出技術の開発

コスト削減と実用性に配慮して食品添加物用低濃度エタノールの使用を想定し、抽出に使用するエタ

ノール濃度について検討したところ、80%以上で抽出に問題がなく、食品添加物用の70%でも試料水分を低くすることによってCAEPの抽出が可能であった。

表 2214-1 セラミド調製と歩留り

一次処理:原料処理	重量(kg)	歩留り(%)
原 料	78.4	100
加熱(80℃10min)	-	-
チョッピング(6mm目皿)	47.7	60.8
乾燥(50℃3hrs+8hrs)	8.1	10.3
アセトン処理(45L)	7.4	9.4
二次処理:抽出	重量(kg)	歩留り(%)
アセトン処理後原料	1.72×3	9.4
エタノール抽出(36L)	-	-
ろ過	-	-
加熱濃縮(粗脂質/EtOH)	147.2(g/L)	0.26
粗脂質中のスフィンゴ脂質(CAEP+Sph)濃度:11%		
三次処理:粗精製(ウィンタリング)		
沈殿に移した脂質	33%	0.09
上清に移した脂質	67%	-
沈殿脂質中のスフィンゴ脂質(CAEP+Sph)濃度:49%		
上清脂質中のスフィンゴ脂質(CAEP+Sph)濃度:1%		

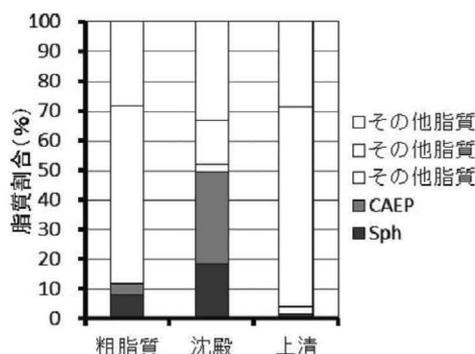


図 2214-3 ウィンタリング前後におけるスフィンゴ脂質の割合

- 1) 粗脂質: ウィンタリング前
- 2) 沈殿: ウィンタリング後の沈殿
- 3) 上清: ウィンタリング後の上清

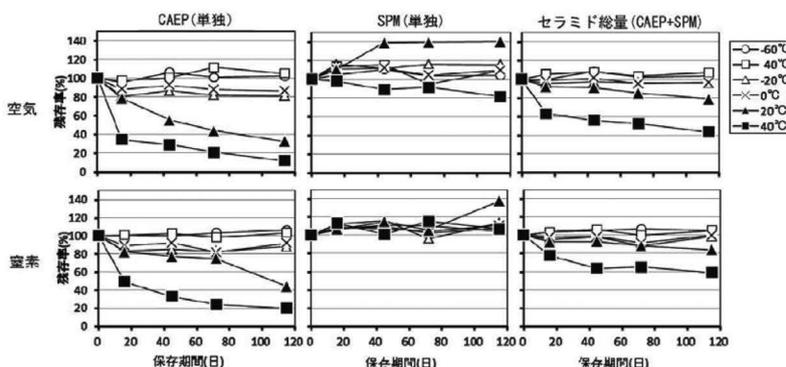


図 2214-4 保存温度が CAEP、Sph に及ぼす影響

(イ) アメリカオオアカイカ皮からのセラミド抽出技術の開発

粗製セラミドの調製は、ボイル・ミンチ・乾燥等の一次処理、アセトン処理・エタノール抽出・加熱濃縮等の二次処理、ウインタリングによる粗精製処理の三段階に分けられ、それぞれの段階で実施する作業内容が異なる。また各段階の中間産物は保存、運搬が可能なことから、各処理段階を異なる工場で実施することが可能であり、工場の特性に応じた対応ができるものと考えられる。

オ 今後の課題

(ア) ホタテガイ加工残渣からのセラミド抽出技術の開発

ホタテガイ加工残渣からの粗製セラミド大量調製が可能となったが、今後の課題として、より効率的な調製条件の検討及び、大量に発生するアセトン及びエタノールの再利用方法の確立、処理時の防爆環境があげられる。

(イ) アメリカオオアカイカ皮からのセラミド抽出技術の開発

アメリカオオアカイカ皮からの粗製セラミド調製についてもホタテガイ加工残渣の場合と同様である。

カ 要約

(ア) ホタテガイ加工残渣からのセラミド抽出技術の開発

ボイルホタテガイ加工残渣に含まれる CAEP は、水分 60% 程度の試料を 3 倍量のアセトンに浸漬して CAEP 以外の脂質を除去した後、10 倍量のエタノールで抽出し、加熱濃縮した後水分を 20% に調整し、5 倍量のアセトンを加えて -20℃ に一夜ウインタリングすることにより、目標とした純度 20% 以上の粗製セラミドが得られた。

(イ) アメリカオオアカイカ皮からのセラミド抽出技術の開発

ボイルホタテ加工残渣で得られた粗製セラミド抽出技術は、アメリカオオアカイカの皮に応用でき、アメリカオオアカイカ皮からは、CAEP の他に Sph が抽出できること、またこれらはヘッドスペースに窒素を封入し、0℃ 以下で保存することにより、約 4 か月の保存が可能であることを明らかにした。

研究担当者 (松原 久*、石川 哲)

2 水産加工残渣からのコラーゲンの効率的回収と高度利用技術の開発

(1) 水産加工残渣からのコラーゲン抽出効率化と性状改変及び機能性の解明

ア 研究目的

水産加工残渣から効率的にコラーゲンを抽出する技術を開発する。抽出した水産加工残渣由来のコラーゲンの性状を糖修飾などによって改変し、練り製品などへの添加効果を明らかにする。更に、残渣由来コラーゲンの健康機能性を探索し、機能性と抽出条件（低分子化によるペプチド成分の生成）との関係を明らかにし、機能性に富んだゼラチン抽出技術を開発する。

イ 研究方法

(ア) 水産加工残渣からのコラーゲン抽出効率化
ハマチ中骨等の水産加工残渣を原料に、アルカリによる脱タンパク質、酸による脱灰、エタノールによる脱脂、オートクレーブで加熱抽出、抽出液の乾燥・粉末化など、各工程における最適な条件を検討した。

(イ) 水産加工残渣由来コラーゲンの糖修飾による性状の改変

メイラード反応を用いて水産加工残渣由来コラーゲンを各種糖類で修飾した。糖修飾コラーゲンの物性等を測定してコラーゲンの糖修飾による性状の変化を明らかにした。

(ウ) 水産加工残渣由来コラーゲンの機能性の解明

水産加工残渣由来コラーゲンやそれらを各種酵素で分解して得られたペプチドについて培養細胞や実験動物などを用いて健康機能性を探索する。

ウ 研究結果

(ア) 水産加工残渣からのコラーゲン抽出効率化
ハマチ中骨等の水産加工残渣を原料に、アルカリによる脱タンパク質、酸による脱灰を行った後、オートクレーブで加熱してコラーゲンをゼラチンとして抽出し、抽出液を乾燥、粉末化してゼラチン粉末を

得た（表 2221-1）。エタノールによる脱脂工程は省略でき、乾燥法は 105 ～ 110℃ の加熱乾燥が適当であることが明らかになった。本方法でのコラーゲンの抽出率は 90% であった。

（イ）水産加工残渣由来コラーゲン（ゼラチン）の糖修飾による性状の改変

メイラード反応を用いて水産加工残渣由来コラーゲンに各種糖類（キシロース、レブロース、グルコース、マルトース、ラクトース等）を修飾し、糖修飾コラーゲンの物性等を測定したところ、ゲル強度に変化が見られ（表 2221-2）、特にラクトースによる修飾ではゲル強度が下がり、グルコースやマルトースによる修飾ではゲル強度が上がるようになった。これらの結果より糖修飾によりコラーゲンの性状を改変できることが明らかになり、様々な物性のコラーゲンの調製が可能となった。

表 2221-1 ハマチ中骨からのコラーゲン（ゼラチン）の抽出法

抽出方法
養殖ハマチの中骨 (洗浄) ・約 10cm の長さに切断 ・蒸留水、0.1N-NaCl で洗浄 ・デカンテーションを行い、上澄みを除去 ・脂肪、血液成分などを、0.1N-NaOH で攪拌抽出 ・デカンテーションを行ない、上澄みを除去 ・約 4 日から 5 日毎にこの工程を繰り返し、1 か月間洗浄 ・水洗
洗浄済みの中骨 (脱灰) ・10 倍量の 0.5N-塩酸で脱灰 24 時間
脱灰済みの中骨 (抽出) ・骨に対して 5 倍量の水を添加 ・レトルト処理 (120℃-60 分) ・ろ過
抽出液 (乾燥) ・加熱乾燥 (粉砕) ゼラチン粉末

（ウ）水産加工残渣由来コラーゲンの機能性の解明

ハマチ中骨から得たコラーゲンをプロテアーゼで分解することによりアンギオテンシン変換酵素 I (ACE) に対する阻害活性を有するペプチドを得た。分解するプロテアーゼの反応条件（温度、時間等）を検討し、最も活性の高いペプチドを得る条件を解明した。至適反応条件で得られたゼラチンペプチドについて、高速液体クロマトグラフィーを用いて活性画分を精製し（図 2221-1）、シーケンスを行って新規ペプチドを同定した。

工 考 察

（ア）水産加工残渣からのコラーゲン抽出効率化

ハマチ中骨等の水産加工残渣から効率的にコラーゲンを抽出することが可能となり、水産加工残渣の有効利用につながると考えられた。

（イ）水産加工残渣由来コラーゲン（ゼラチン）の糖修飾による性状の改変

本技術の開発により様々な物性のコラーゲンの調製が可能となり、水産加工残渣由来コラーゲンの食品添加物などとしての用途が広がった。

表 2221-2 ハマチ中骨コラーゲンに各種糖類を添加した時の物性の変化

糖の種類	ゲル強度 (g)	融点 (°C)	動粘度 (cSt)
対照	52.7	11.5	2.21
キシロース	60.3	11.0	2.08
レブロース	65.2	11.5	2.10
グルコース	67.9	12.5	2.04
マルトース	67.4	12.2	2.24
ラクトース	39.4	11.0	1.96

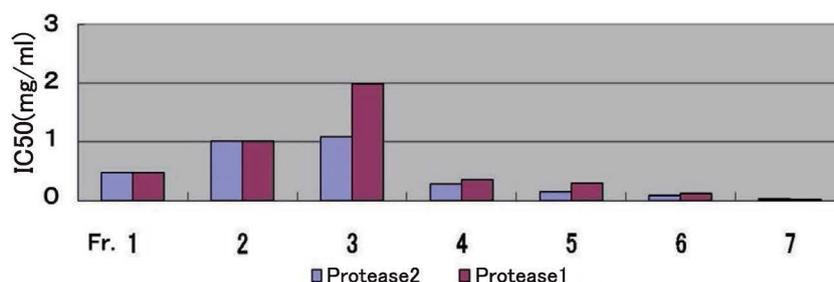


図 2221-1 ハマチコラーゲンペプチド HPLC 分画の各画分の ACE 阻害活性

(ウ) 水産加工残渣由来コラーゲンの機能性の解明

ハマチから得たコラーゲンペプチドには血圧降下作用につながる ACE 阻害があることが明らかになった。ハマチ中骨由来コラーゲンをカマボコなどに添加することによりカマボコへの機能性の付与が期待できる。

オ 今後の課題

(ア) 水産加工残渣からのコラーゲン抽出効率化

熱水抽出液にわずかでも酸が残っていると、その後の濃縮時に酸も濃縮されて物性に影響を及ぼすことから、脱灰分後の水洗を十分に行い、濃縮中の pH 変化にも注意が必要である。

(イ) 水産加工残渣由来コラーゲン（ゼラチン）の糖修飾による性状の改変

機能性を有する海藻廃棄物由来のオリゴ糖でもコラーゲンの物性の改変が可能であったが、更なる検討を加え、より高機能性な改変コラーゲンを製造する技術を開発する。

(ウ) 水産加工残渣由来コラーゲンの機能性の解明

ハマチから得た ACE 阻害活性を有するコラーゲンペプチドをカマボコなどに添加する場合の効果的な添加条件を検討する必要がある。

カ 要約

(ア) 水産加工残渣からのコラーゲン抽出効率化

ハマチ中骨等の水産加工残渣を原料に、コラーゲンをゼラチンとして抽出し粉末化する技術を開発した。

(イ) 水産加工残渣由来コラーゲン（ゼラチン）の糖修飾による性状の改変

メイラード反応を用いて水産加工残渣由来コラーゲンに各種糖類を修飾し、糖修飾によりコラーゲンの性状を改変する技術を開発した。

(ウ) 水産加工残渣由来コラーゲンの機能性の解明

ハマチから得たコラーゲンをプロテアーゼで分解することにより ACE 阻害ペプチドを得た。これを逆相 HPLC、ゲルろ過 HPLC 等を用いて個々のペプチドに分画し、活性の強い新規ペプチドを得た。

研究担当者（金庭正樹*、加藤 登、石原賢司、平岡芳信、大村裕治、今村伸太郎）

(2) 水産加工残渣由来コラーゲンの水産物コラーゲンの製品原料化

ア 研究目的

水産加工残渣由来コラーゲン（ゼラチン）を水産練り製品へ添加することにより練り製品の物性を改変したり、練り製品へ機能性を付加するための開発を行う。水産加工残渣由来コラーゲンを添加量、添加方法などの条件を変えて冷凍すり身に添加して魚肉加熱ゲル（かまぼこのモデル）を調製し、すり身に対する水産加工残渣由来コラーゲンの添加条件が魚肉加熱ゲルの物性等に及ぼす影響を明らかにする。高効率で抽出した水産加工残渣由来コラーゲンを水産練り製品の品質改良や機能性向上のために利用するために必要な知見を得る。

イ 研究方法

(ア) 水産加工残渣由来コラーゲンの性状比較

水産加工残渣であるハマチ中骨よりラインテスト用に大量抽出したコラーゲン（ゼラチン）について、同じ水産加工残渣であるマダイ皮由来コラーゲンなどと性状の比較を行った。

(イ) 水産加工残渣由来コラーゲンの練り製品への添加と添加効果の解明

水産加工残渣由来コラーゲン（ゼラチン）を練り製品に添加し、添加量可能量や添加による練り製品の物性の変化を調べ、水産加工残渣由来コラーゲンの練り製品への最適な添加条件を検討した。

ウ 研究結果

(ア) 水産加工残渣由来コラーゲンの性状比較

水産加工残渣由来コラーゲンハマチ中骨よりラインテスト用に大量抽出したコラーゲンについて、同じ水産加工残渣であるマダイ皮由来コラーゲンなどと一般成分の比較を行った（図 2222-1）。いずれも約 9 割がタンパク質で、一般成分については特に差は認められなかった。一方、動粘度やゼリー強度などの物性はマダイの皮由来のコラーゲンに比べ、低かった（表 2222-1）。

(イ) 水産加工残渣由来コラーゲンの練り製品への添加と添加効果の解明

ハマチ中骨抽出コラーゲンを添加した練り製品2種類(蒸しカマボコ、揚げカマボコ)を試作した(写真 2222-1)。試作品の物性などを測定した結果(図 2222-2)、カマボコとしてのゲル物性(破断強度が200g以上)を維持するためには、コラーゲンを5%まで添加可能であることが明らかになった。

エ 考察

ハマチ中骨抽出コラーゲンを添加した練り製品が製造可能であることが明らかになり、練り製品の物性改変や機能性を付与することによる高付加価値化につながる。ただ、ハマチ中骨コラーゲンの物性やそれを添加したカマボコの破断強度などの物性がタイ皮由来コラーゲン及びタイ皮由来コラーゲンを添加したカマボコよりも劣っていた。その理由として、タイ皮からの抽出では行っていない酸による脱灰操作後、中性になるまで水洗する操作で充分酸が抜けず、コラーゲンを濃縮する際に微量の酸も濃縮されて物性に影響を及ぼすことが推測された。

オ 今後の課題

タイの皮より抽出したコラーゲンでは15%まで添加可能であったが、中骨から抽出したコラーゲンは5%までしか添加できなかった。中骨からの抽出条件等について更に検討が必要である。特にタイからの抽出では行っていない酸による脱灰とその後中性になるまで水洗する操作について再検討する必要がある。

カ 要約

ハマチ中骨由来コラーゲンの成分は約9割がタンパク質で、マダイ皮由来コラーゲンなどと成分の差は認められなかったが、ゼリー強度などの物性はマダイ皮由来コラーゲンよりも低かった。

ハマチ中骨抽出コラーゲンを添加した練り製品の製造技術を開発し、ハマチ中骨由来コラーゲンの場合、5%まで練り製品に添加可能であることが明らかになった。

研究担当者(加藤 登、金庭正樹*、石原賢司、平岡芳信、大村裕治、今村伸太郎)

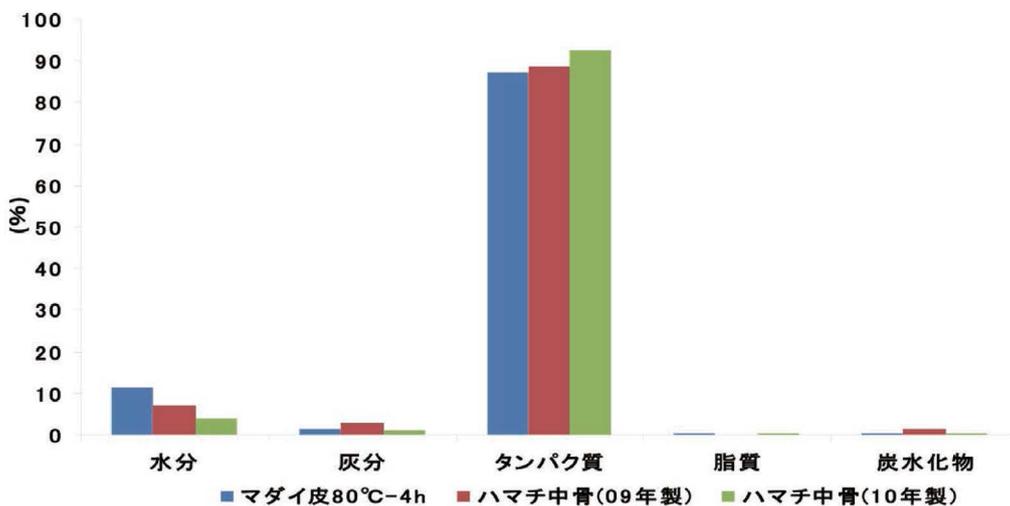


図 2222-1 水産加工残渣由来コラーゲンの一般成分の比較

表 2222-1 マダイ皮抽出ゼラチンとハマチ中骨抽出ゼラチンとの性状比較

試料名	動粘度	ゼリー強度	融点
①マダイ皮80°C-4h	2.85cSt	266g	21.9°C
②ハマチ中骨・09年製	2.45cSt	測定不能	8.5°C
③ハマチ中骨・10年製	0.79cSt	91.4g	13.7°C

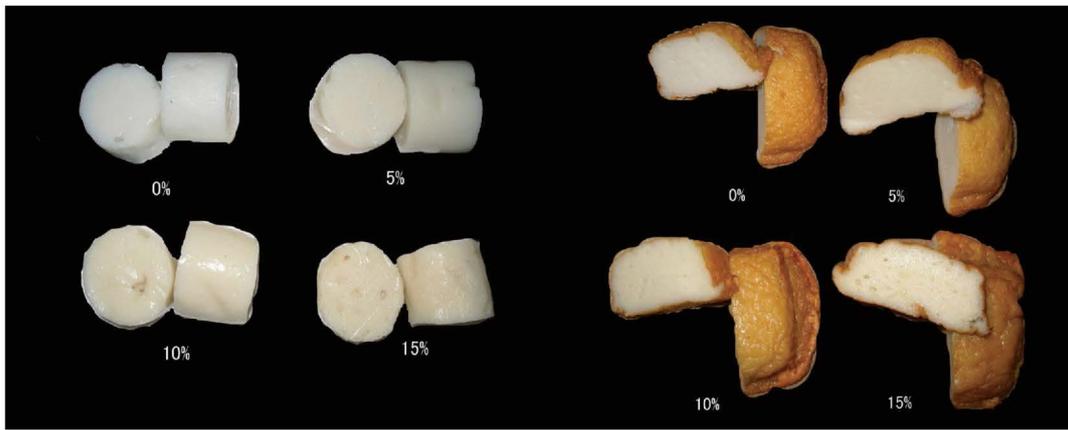


写真 2222-1 ハマチ中骨抽出コラーゲンを添加した蒸しかまぼこ（左）と揚げかまぼこ（右）

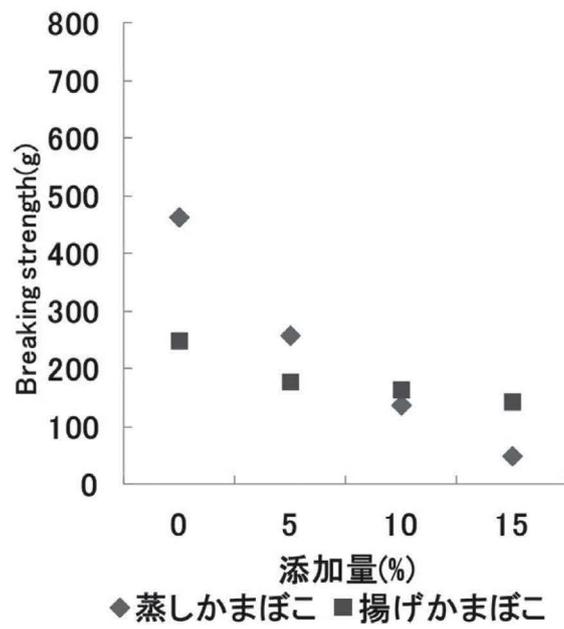


図 2222-2 ハマチ中骨抽出コラーゲンを添加した蒸しかまぼこと揚げかまぼこの破断強度

第3編 家畜排せつ物を利用した新肥料製造技術の開発

第1章 堆肥化の過程で揮散するアンモニアや流亡するリン酸等の回収技術と成分調整技術等による新肥料の製造技術の開発

1 堆肥脱臭による高窒素濃度有機質肥料製造技術の開発

ア 研究目的

堆肥脱臭システムは、ローダー切返し方式堆肥舎の1次発酵1、2週目槽を半密閉式とし、堆肥化臭気を2次発酵が終了した脱臭用牛糞堆肥に導入して、脱臭と共に回収窒素成分を堆肥に付加し、窒素を多く含有する高窒素濃度堆肥を生産するものである。高窒素濃度堆肥の利用拡大には、窒素量を施用側の要求量に合わせ、作物の要求に合った養分供給特性を持たせる必要がある。そこで、堆肥発酵排気アンモニア濃度の簡易測定に基づいた堆肥の窒素濃度制御技術や成形化等による肥効制御技術の開発、気象・栽培形態別の肥効検証を行い、高窒素濃度有機質肥料としての製造技術を開発する。

イ 研究方法

(ア) 堆肥中の窒素濃度調整及び無機態窒素の有機化促進技術の開発

a アンモニア濃度モニタリングによる堆肥窒素濃度の予測

堆肥センター脱臭槽（幅3.8m×奥行7.2m）に脱臭用の完成堆肥を堆積させ、堆肥化1次発酵槽からのアンモニアを主成分とした臭気を脱臭槽へ導入する。脱臭槽へのアンモニア濃度モニター（新コスモス電機、IRC-720型、PS-7型）によるアンモニア入・排気濃度、通気量等の測定から脱臭材料への予測窒素付加量を検討する。

b 有機物添加による有機化促進及びアンモニア回収効率への影響

(a) アンモニア吸着後の堆肥に有機物を添加して無機態窒素の有機化促進方法として、堆肥に籾殻、古紙、稲わらを乾物割合5、10、20%及び窒素2g-N/kg_{DM}を混合し30、50、60℃の条件でインキュベートし窒素の動態変化を検討する。

(b) 高窒素濃度堆肥の製造過程において無機態窒素の有機化を促進する方法として、異なった副資材で製造した牛糞堆肥にアンモニア空気（300ppm）を通気し検討する。

(c) 35t/槽の堆肥センターにおいて副資材に古紙、野草、稲わらを副資材とした牛糞堆肥を製造し、それぞれの堆肥を脱臭材料とし有機化促進効果の実証を行う。

(d) 古紙を副資材として製造した堆肥及び脱臭開始時に古紙等を添加した堆肥をアンモニア回収に使用した場合の、アンモニア回収への影響を堆肥センターにおいて検討する。

c 高窒素濃度堆肥の製造コスト

牛糞処理量21t/日の堆肥センターにおける堆肥脱臭システムのイニシャルコスト及びランニングコストを調査し、高窒素濃度堆肥の製造コストを明らかにする。

(イ) 高窒素濃度堆肥の肥効制御技術の開発並びに肥効特性の解明

a 高窒素濃度堆肥の肥効制御技術の開発

(a) 高窒素濃度堆肥からの窒素溶出特性

カラム実験を応用した有機質資肥料からの土壌施用初期における成分溶出特性の評価を、各成分の流出濃度の時間的変化を観測する方法で検討する。

(b) 黒ボク土壌に30mgN相当量の堆肥（バラ、3mmペレット、5mmペレット）を混和し、最大容水量の60%の水分条件で20、25、30℃で14週間静置培養し窒素無機化量を検討する。

(c) 通常堆肥との混合による窒素放出量の制御

牛糞おがくず堆肥に高窒素濃度堆肥を25、50、75%（w/w）混合しペレットに成型、また、高窒素濃度堆肥ペレットと牛糞おがくず堆肥ペレット並びに両者の1:1混合（バルクブレンド）した試料の圃場における窒素溶出率の測定をガラス繊維ろ紙埋設法により検討する。また、コマツナの圃場試験

に供試し、作物生育への影響について検討する。

b 高窒素濃度堆肥の作物栽培への影響

高窒素濃度堆肥の窒素肥効率0.7に基づき窒素全量を高窒素濃度堆肥として全面全層施肥を行い、リン酸が不足する場合にはリン酸を化学肥料で補ってニンジン、スイカの栽培試験を行う。

ウ 研究結果

(ア) 堆肥中の窒素濃度調整及び無機態窒素の有機化促進技術の開発

a アンモニア濃度モニタリングによる堆肥窒素濃度の予測

アンモニアモニターによる濃度測定では、配管内での吸着を防ぐためにテフロンチューブを用い、結露防止のためにリボンヒータ等で加温する必要があった。脱臭用堆肥 35t 程度を入れた脱臭槽での窒素増加量の実測値と予測値の関係は、 Y (実測値) = $0.927X$ (予測値)、決定係数 0.822 であった (図 311-1)。脱臭用堆肥の全窒素濃度 (N) と pH (P)、EC (E) の関係は、1 次回帰式で表すことができた (図 311-2)。堆肥ペレットを 20L 袋に入れ直射日光の当たらない場所で 6 か月間常温保存し、窒素濃度の変化を測定した。窒素濃度は、初期値 6 月：高

N 堆肥 3.8%_{DM}、高 N 鶏堆肥 3.3%_{DM} であった。6 か月後 (12 月) の窒素濃度は、高 N 堆肥 3.6%_{DM}、高 N 鶏堆肥 3.4%_{DM} となった。

b 有機物添加による有機化促進及びアンモニア回収効率への影響

(a) アンモニウム態窒素は 50、60℃では有機物分解が促進され増加するが、30℃の条件では速やかに減少した。アンモニア吸着した堆肥に炭素源として籾殻、古紙、稲わらを添加し無機態窒素の動態変化を検討した結果、初期値 (100%) に対して無添加 129%、籾殻 167%、古紙 154%、稲わら 164% と添加物により無機態窒素が増加した。

(b) 小規模試験で異なった副資材の牛糞堆肥にアンモニア濃度 300ppm の空気を通気し有機態窒素の増加割合を検討した結果、古紙の有機態窒素増加割合が高かった (表 311-1)。

(c) 堆肥センターにおける実証から増加窒素の有機化割合は、初めの 1 か月間は約 1 ~ 2 割であるが 2 か月目には 4 ~ 7 割となり、2 か月間平均では 3 ~ 4 割であった (図 311-3)。

(d) アンモニア回収効率の向上では、脱臭開始時に有機物を添加する場合には鶏ふんで効果が見られたが、古紙では逆効果であった。古紙を堆肥副

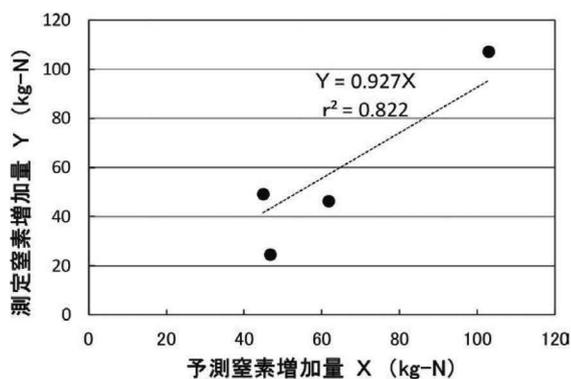


図 311-1 窒素増加量の予測値と実測値の関係

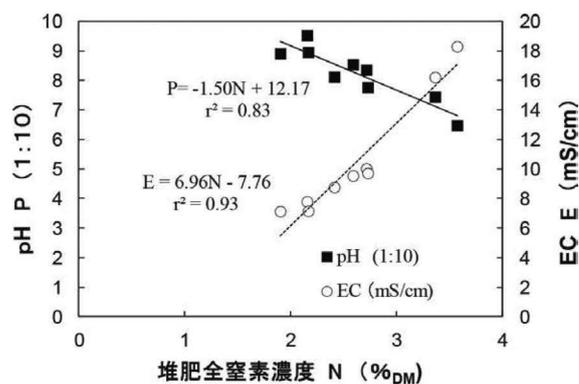


図 311-2 全窒素濃度と pH 及び EC の関係

表 311-1 小規模試験による異なった副資材の牛糞堆肥のアンモニア通気による有機態窒素の増加割合

堆肥種類	有機態窒素 ⁺ 増加量 (%)
チップ牛糞堆肥	0.11
野草牛糞堆肥	0.05
古紙牛糞堆肥	0.15
ワラ牛糞堆肥	-0.02

+: 材料5kgにNH₃濃度300ppmの空気を5L/minで7日間通気

資材として製造した堆肥では、アンモニア回収効率が4.5倍高くなり、5%と10%添加ではほぼ同じ効果であった(図311-4)。

c 高窒素濃度堆肥の製造コスト

牛糞処理量21t/日の堆肥センターにおける堆肥脱臭システムのイニシャルコストは約982万円であった。減価償却費(補助金なし、建屋38年、堆肥脱臭システム8年)は178万円/年、また電力費は126万円/年(12円/kWh)程度であった。化学肥料換算窒素1kg相当の窒素付加牛糞堆肥(窒素濃度4%_{DM})の処理経費(牛糞堆肥代を除く)は、鶏糞堆肥5%添加247円/kg-N、古紙5%添加堆肥の場合280円/kg-N、牛糞堆肥の場合350円/kg-N程度であった。

(イ) 高窒素濃度堆肥の肥効制御技術の開発並びに肥効特性の解明

a 高窒素濃度堆肥の肥効制御技術の開発

(a) 試験の結果、高窒素濃度堆肥バラからの窒素溶出の速さは、化学肥料と同等以上でペレット化によっても大きな差はなかった(図311-5)。

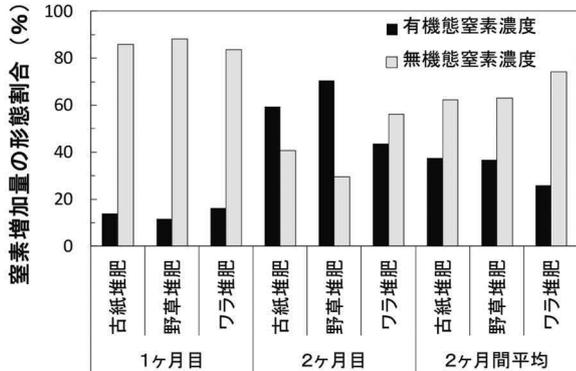


図311-3 堆肥センターにおける堆肥脱臭によって増加した窒素形態割合

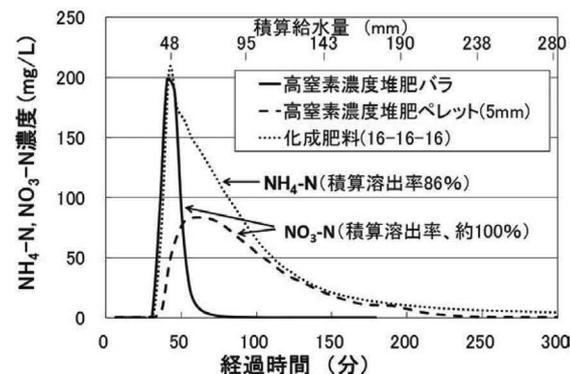


図311-5 カラム試験による窒素放出特性

(b) 静置培養の結果、窒素無機化量は成型の有無、培養温度、培養期間に影響されず、窒素の肥効は極めて速効的であった(図311-6)。

b 通常堆肥との混合による窒素放出量の制御

可分解性窒素量(N₀)は高窒素濃度堆肥の混合率との間に正の相関が認められた。無機化速度定数kは、夏期間において、牛糞おがくず堆肥混合率0~50%の試料で低下した。また牛糞おがくず堆肥混合率50%の試料のk値は0.126とバルクブレンドの試料のk値0.364に比べて小さかった(図311-7)。

c 高窒素濃度堆肥の作物栽培への影響

発芽及び初期生育に障害は認められず収量・外観品質は化学肥料主体の慣行施肥栽培と同等であることが証明された。冬ニンジンでは、秀品比率が大きく、規格L、Mの比率は同等であった。春ニンジンでは若干株数が少なく結果収量もやや低くなったが、収量レベルには問題はなかった。スイカでは果径、果重とも高くなり、内部障害の発生は低いレベルにとどまった⁴⁾(表311-2)。

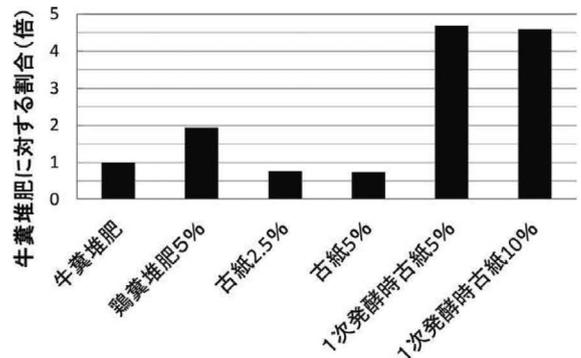


図311-4 脱臭用牛糞堆肥への有機物添加物によるアンモニア回収割合への影響

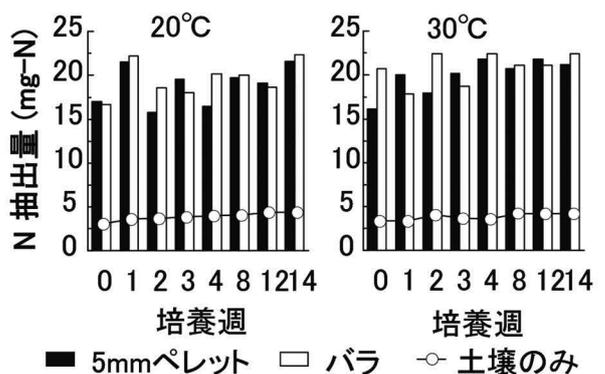


図311-6 高窒素濃度堆肥の無機化パターン

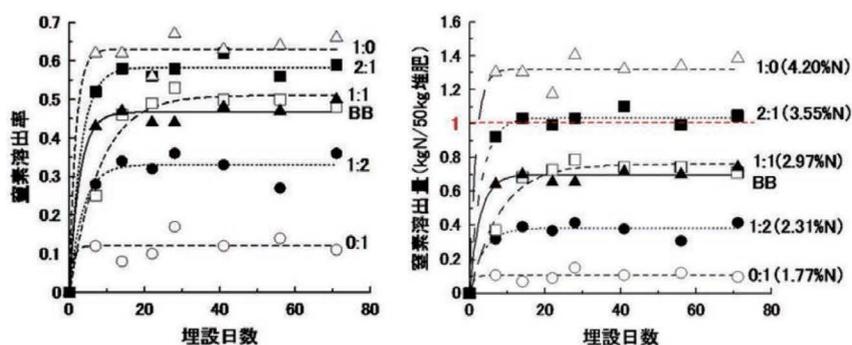


図 311-7 高窒素濃度堆肥と牛糞堆肥のブレンド堆肥ペレットからの窒素溶出率と堆肥 50kg 当たりの窒素溶出量 (5/28 ~ 7/30)

表 311-2 高窒素濃度堆肥を施用して栽培した野菜の収量結果 (現地実証試験)

a)冬ニンジン (品種:「ベータ312」 黒ボク土、露地栽培、栽培期間2007/8/18~12/27)

	肥料名(資材量kg/10a)	化学肥料換算(kg/10a)*			秀品収量 kg/a	同左L, M収量		優品収量 kg/a	首径 mm
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O		kg/a	%		
慣行施肥***	配合肥料(120), P肥料(60)**	12	32	12	258	179	69	240	41.5
高窒素濃度堆肥	高窒素濃度堆肥(444), P肥料(60)**	12	24	10.6	328	233	71	172	43.2

(b)春ニンジン (品種:「ベータリッチ」 褐色低地土、トンネル栽培、栽培期間2007/12/1~2008/4/25)

	肥料名(資材量kg/10a)	化学肥料換算(kg/10a)*			秀品収量 kg/a	同左L, M収量		優品収量 kg/a	首径 mm
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O		kg/a	%		
慣行施肥***	配合肥料(60)	7.2	9	7.2	313	216	69	21	46.7
高窒素濃度堆肥	高窒素濃度堆肥(292)、重焼燐(20)	7	9.6	6.4	289	170	59	29	48.2

(c)スイカ(品種:「春のだんらん」 黒ボク土開田、半促成栽培、栽培期間2008/1/18~4/30)

	肥料名(資材量kg/10a)	化学肥料換算(kg/10a)*			果径 cm	果重 kg	糖度(中央) Brix示度	内部障害等(%)		
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O				過熱	空洞	黄帯
慣行施肥***	配合肥料(125)	10	15	3.8	22	6.3	11.1	2	1.5	0.5
高窒素濃度堆肥	高窒素濃度堆肥(417)	10	3.8	10	24.3	8.1	11.8	0.5	1.5	0.5

* 全品目両処理ともに基肥のみ施用。窒素付加堆肥の肥効率はN:0.7、P₂O₅:0.7、K₂O:0.9としてN基準で施用量を決定した。

** 重焼燐、焼成マグを混合した肥料でク溶性リン酸35%の肥料 ***農家慣行の施肥量

工 考 察

(ア) 堆肥脱臭システムにおける堆肥窒素濃度の予測

a アンモニア濃度モニタリングによる堆肥窒素濃度の予測

アンモニアモニターを用いた脱臭用堆肥の窒素増加量は、入・排気濃度と外気濃度の濃度差を基に算出した値と脱臭槽への通気量(通気量×(Δ濃度_{入気-外気} - Δ濃度_{排気-外気}))から Y(実測値) = 0.927X(予測値)、決定係数 0.822 で予測可能であった。ま

た、脱臭用堆肥の全窒素濃度(N)とpH(P)、EC(E)の関係は $N = -0.55P + 7.17$ ($r^2 = 0.83$)、 $N = 0.134E + 1.22$ ($r^2 = 0.93$) となり、脱臭用堆肥のpH低下またはEC上昇により窒素成分増加量の推定ができ、脱臭システムの管理が可能である。ペレット堆肥は、含水率15%以下に乾燥してから袋詰めし保管することから、長期保存しても濃度変化がほぼないことがわかった¹⁾。

b 有機物添加による有機化促進及びアンモニア回収効率への影響

アンモニアを吸着した堆肥に炭素源を添加したが無機態窒素の有機化よりも添加物が分解され無機態窒素が増加することから、炭素源の添加時期は脱臭に供する堆肥製造時に添加する方が適している。脱臭過程における回収アンモニアの有機化促進には、脱臭用堆肥に古紙を5%程度混することが有効であることがわかった。また、古紙を堆肥副資材として5%使用した堆肥を堆肥脱臭に使用するとアンモニア回収効率も向上した。従って、有機化促進及びアンモニア回収の面から、副資材に5%程度古紙を用いて製造した堆肥が、堆肥脱臭には適していると考察された。乾物重当たり窒素濃度4%の堆肥製造に要する日数は、1次発酵時に古紙を5%添加した堆肥では約80日間、牛糞堆肥は約110日間である¹⁾。

c 高窒素濃度堆肥の製造コスト

化学肥料換算窒素1kg相当窒素濃度4%の高窒素濃度堆肥製造コストは、脱臭用堆肥として牛糞堆肥(7円/kg_{DM})を利用した場合594円/kg-N、古紙5%添加(21円/kg_{DM})の場合517円/kg-N、鶏糞堆肥5%添加(2円/kg_{DM})の場合、485円/kg-N(処理費249円/kg-N)と算出される。

(イ) 高窒素濃度堆肥の肥効制御技術の開発並びに肥効特性の解明

a 高窒素濃度堆肥の肥効制御技術の開発

(a) 高窒素濃度堆肥からの窒素溶出特性

窒素無機化量は成型の有無、温度、培養期間に影響を受けず極めて速効性で、化学肥料的な利用が可能である²⁾。また、コマツナのポット栽培試験を行った結果、発芽率には有意な差は認められなかった。高濃度堆肥の施用区では窒素施用量が標準の3倍でも濃度障害は起こらなかった。窒素付加堆肥の窒素利用率は0.63、化学肥料(硝安)の窒素利用率は0.90であることから両者の比をとり窒素付加堆肥の窒素肥効率は0.70と計算された³⁾。

(b) 通常堆肥との混合による窒素放出量の制御

高窒素濃度堆肥と牛糞おがくず堆肥の混合による窒素の溶出の緩効化が見られた。また、高窒素濃度堆肥に鶏糞堆肥を混合することで、5か月間窒素の肥効が持続する成分調整成型堆肥を作ることができた。

b 高窒素濃度堆肥を利用した作物栽培への影響
通常堆肥を高窒素濃度堆肥に混合することにより実験室レベルでは、窒素放出が遅くなったが、圃場試験の結果ではあまり差がなかった。高窒素濃度堆肥の窒素肥効率は0.7と高く、濃度も通常の牛糞堆肥の約2倍であることから、施肥量は通常の牛糞堆肥の2割程度となり省力化が可能である。作物栽培においては収量・外観品質は化学肥料主体の慣行施肥栽培と同等であることが証明された。また、人參の有機栽培において行った実証試験では、収量・品質共に慣行栽培(有機農業)と同等以上であり、有機農業での有効性が示唆された。

オ 今後の課題

(ア) 堆肥脱臭システムにおける堆肥窒素濃度の予測

「肥料取締法に基づく表示」の窒素、リン、カリの成分表示は成分濃度3%以上の場合、誤差が±10%であることから、更なる高精度化や低コスト化が必要である。

a 有機物添加による有機化促進及びアンモニア回収効率の改善

回収アンモニアの有機化促進では、古紙よりも安価な材料の検討が必要である。また、有機化による窒素肥効への影響を確認することが今後の課題である。

b 高窒素濃度堆肥の製造コスト

製造コストの更なる低減にはアンモニア回収効率の高効率化による製造日数の短期化が必要であり、アンモニア資化能力の高い菌体添加や古紙よりも安価でアンモニア回収効率が高い未利用資源などの検討が必要である。

(イ) 高窒素濃度堆肥の肥効制御技術の開発並びに肥効特性の解明

a 高窒素濃度堆肥の肥効制御技術の開発

通常堆肥を高窒素濃度堆肥に混合することによる肥効調節は実験室レベルでは効果があったが、圃場試験の結果では余り差がなかった。今後、肥効調節のための新たな混合材料等の検討が課題である。

b 高窒素濃度堆肥の作物栽培への影響

高窒素濃度堆肥の作物栽培への影響は、中長期間の検討が必要である。また、露地栽培の他に雨よけ栽培等の条件における検討が必要である。

カ 要 約

(ア) 堆肥中の窒素濃度調整及び無機態窒素の有機化促進技術の開発

アンモニアモニターを用いた脱臭用堆肥の窒素増加量は、 Y (実測値) = $0.927X$ (予測値)、決定係数 0.822 で予測可能である。また、脱臭用堆肥の pH 低下または EC 上昇により窒素増加の判断ができる。有機化促進及びアンモニア回収の面から、副資材に 5% 程度古紙を用いて製造した堆肥が、堆肥脱臭には適している。化学肥料換算窒素 1kg 相当窒素濃度 4% の高窒素濃度堆肥製造コストは、脱臭用堆肥として牛糞堆肥を利用した場合 594 円 /kg-N、古紙 5% 添加の場合 517 円 /kg-N、鶏糞堆肥 5% 添加の場合 485 円 /kg-N 程度である。

(イ) 高窒素濃度堆肥の肥効制御技術の開発並びに肥効特性の解明

高窒素濃度堆肥バラからの窒素溶出の速さは、化学肥料と同等もしくはそれ以上、ペレット化によって若干溶出が遅れる程度である。高窒素濃度堆肥の窒素肥効率は 0.70 と計算され、製造ロットを問わず安定している。ナタネ油粕との比較では、ナタネ油粕中の窒素が継続的に放出されるのに対して、速やかに土壤中に放出され、施用 1 か月以降の溶出はほとんど認められず、肥切れが良い。作物栽培においては発芽及び初期生育に障害は認められず収量・外観品質は化学肥料主体の慣行施肥栽培と同等であることが証明された。

キ 引用文献

- 1) 田中章浩 (2009). 出来上がり堆肥による悪臭の除去と堆肥の窒素成分調整. におい・かおり環境学会誌.40 (4) : 229-234.
- 2) 原口鴨朗・荒川祐介・田中章浩・草場敬・薬師堂謙一・山田一郎 (2008). 砂カラムを用いた牛糞堆肥からの初期の水溶性成分溶出パターンの測定法. 土壌の物理性.110 号 : 37-51.
- 3) 荒川ら (2010). 堆肥脱臭法により産生した窒素付加堆肥の利用に関する研究 (第 1 報) コマツナ栽培試験による肥料効果の検証. 土肥誌.81 (2) : 153-157.
- 4) 荒川祐介・田中章浩・原口鴨朗・草場敬・薬師堂謙一・山田一郎 (2007). Evaluation of nitrogen-enriched compost produced by compost

deodorization equipment in some vegetable cultivation. 10th International Symposium on Soil and Plant Analysis.24.

研究担当者 (田中章浩*, 荒川祐介、原口暢朗)

2 吸引通気式堆肥化による高窒素濃度有機質肥料製造技術の開発

ア 研究目的

「家畜排せつ物法」の施行を契機に、家畜ふん尿の堆肥化施設が全国に整備されて、家畜ふん堆肥の利用の促進が期待されている。しかし、堆肥化施設からはアンモニアや一酸化二窒素が発生して大気へ排出されており、また、施設の管理方法によっては、家畜ふん尿由来の病原性微生物のリスクが残るなど、周辺への悪臭問題や環境汚染等が指摘されている。更には、アンモニア等の排出によって堆肥中の窒素成分が減少するため、残存する無機塩類との成分バランスが崩れた堆肥が生産されており、これらは家畜ふん堆肥の生産や流通、利用上の残された課題となっている。

そこで、畜産草地研究所で開発した吸引通気式堆肥化処理技術を機軸にして、堆肥化過程で発生するアンモニアや一酸化二窒素の排出を抑制するとともに、これらを窒素資源として積極的に回収・利用することで、家畜ふん堆肥を原料にした、窒素肥効の高い新しいタイプの肥料を開発する。

イ 研究方法

(ア) アンモニア回収技術の高度化

堆肥化過程で発生するアンモニアをリン酸や硫酸など酸性薬液で回収するアンモニア回収装置について、薬液の供給方法や結露防止対策の自動化、高度化を図った。同時に、結露防止用ヒーターの稼働の効率化などによって、アンモニア回収のための消費電力の削減を検討した。

また、アンモニア回収コストの更なる削減を図るため、薬液を用いずに硝化細菌を活用した水循環式担体充填槽 (ロックウール脱臭槽) でのアンモニア回収方法を検討した。ロックウール脱臭担体を直径 8cm、高さ 30cm の実験用カラムに 0.8 ~ 1L 充填し、循環水量及びアンモニア負荷を変えて運転し、窒素

回収量に与える影響を調査した。

(イ) 豚ふんを原料にした吸引通気方式による窒素成分の高位安定化法の開発

細部課題 (ア) で回収したアンモニア回収液や戻し堆肥を堆肥原料に混合して堆肥の肥料成分を調整するとともに、腐熟を促進してペレット成型に適する堆肥の調製方法を検討した。また、飼料用米のポット栽培試験や水田でのイネ栽培試験を通じて、肥料成分を調整したバラ堆肥とペレット堆肥の窒素肥効率や施肥効果を調査した。

(ウ) 戻し堆肥による豚ふん堆肥化後熟期の窒素保持技術の開発

豚ふんの堆肥化では、後熟期に亜硝酸蓄積に起因する一酸化二窒素 (N_2O) が多く発生しており、地球温暖化促進と窒素肥効が低調となる原因になっている。そこで、亜硝酸酸化細菌源 (完熟堆肥等) を添加することで亜硝酸蓄積の早期解消と N_2O 発生量の低減化が図れる亜硝酸酸化促進法の窒素保持に及ぼす効果を検証した。

(エ) 家畜ふん堆肥の安全性評価手法の開発

家畜排せつ物は病原性微生物に汚染されている場合があることから、堆肥中に残存する糞便汚染指標細菌である大腸菌を簡易かつ迅速に検出することが可能な堆肥安全性評価システムを開発する。大腸菌の培養・検出にはマイクロプレートを用い、プレート内の1つのウェルを試験管に見立てた最確値 (MPN) 法を実施し、培養後の大腸菌の陽性反応をプレートリーダーで検出することで培養・検出にかかる時間や手間を大幅に軽減する。また、大腸菌検出の試料として用いる堆肥懸濁液は着色 (茶~こげ茶) が強く検出精度が低下するため、培地成分に蛍光酵素基質を用いることでプレートリーダーによる検出精度の改善を図る。

(オ) 堆肥の高度調製技術の実証

堆肥化過程で発生するアンモニアを酸性薬液で効率的に回収し、アンモニア回収液を堆肥の窒素肥効を改善するための資材や発酵助剤として利用する高度堆肥化システムを実証する。本堆肥化システムによって生産された堆肥をペレット化することで堆肥の機械散布を可能とし、更に細部課題 (イ) の肥効調査や他の細部課題の要素技術も組み入れて、50kg 程度の施用で窒素 1kg の代替効果が期待できる新しいタイプの肥料 (新肥料) を開発する。

ウ 研究結果

(ア) アンモニア回収技術の高度化

アンモニア回収装置の保温性を向上するために、耐熱性塩化ビニルの薬液槽をポリエチレンフォームで覆い、薬液の pH に基づいて自動で薬液の供給を行う改良を行った。その結果、高濃度アンモニアガスを回収した場合には、薬液とアンモニアガスとの中和反応熱が結露防止に対して有効に機能し、結露防止ヒーターの稼働率を大幅に削減できた。アンモニア回収に要する積算消費電力量 (送風機の消費電力量を除く) は、改良前に 59.3kWh であったものが、装置の改良によって 23.3kWh 程度にまで低減でき、約 60% の電力消費を削減できた (図 312-1)。

硝化細菌を活用した水循環式担体充填槽の検討では、馴養後の循環水のプール量を 60mL、120mL、180mL と変化させ窒素回収量の違いを調べたところ、120mL とした場合に、窒素回収量が流入窒素の 21.1% と最も多くなり、このときの脱窒活性に対する硝化活性の比が最も高かった (表 312-1)。また、アンモニアガスがほぼ完全に処理されるアンモニア負荷許容量は 70.9 ~ 106.4 $gNH_3/m^3/日$ の範囲であり、アンモニア濃度ではなく、流入量も加味したアンモニア負荷が処理の可否を決定する上で重要であることが確認できた。

(イ) 豚ふんを原料にした吸引通気方式による窒素成分の高位安定化法の開発

アンモニア回収液を還元して二次発酵させた高窒素豚ふん堆肥は、通常処理の堆肥と比べてリグニンやセルロースからなる繊維成分 (酸性デタージェント繊維) が分解され、腐熟が促進される傾向が見られた (図 312-2)。高窒素豚ふん堆肥を飼料用米の基肥に施用したポット栽培試験において、化学肥料と同等の収量が得られる窒素肥効率は、対照の堆肥が 40% より低いのに対し、バラ堆肥で 60% 程度、ペレット堆肥で 40% 程度と考えられた (図 312-3)。水田において高窒素豚ふん堆肥だけを基肥に施用 (施肥設計では窒素肥効率を 50% として窒素成分のみを 2.4kg / 10a に調整) して栽培した水稻 (コシヒカリ) は、化学肥料と同等の生育がみられた。収量の比較では、穂数や千粒重は同程度であったが、生育不足で栽培途中で追肥した化学肥料に比べて 1 穂着粒数が少なく粗玄米重は低くなった。

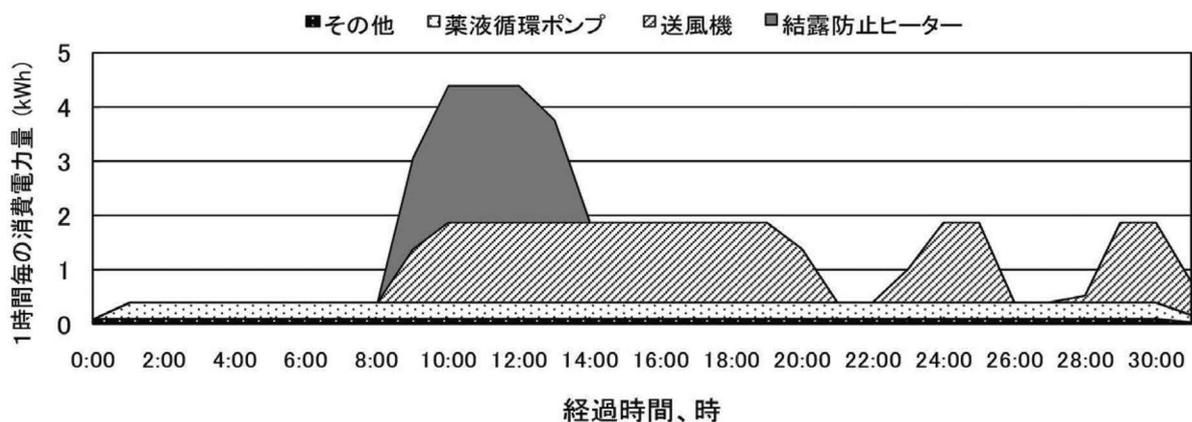


図 312-1 改善後のアンモニア回収装置の部位別の消費電力量

表 312-1 窒素回収量に与える循環水量の影響の検討

Run	日数	担体容積 (cm ³)	担体中水量 (mL)	EBRT *1 (分)	流入 NH ₃ -N *2 (mmol)	リアクター	循環水量 *3 (mL)	回収窒素量 *4 (mmol)	回収窒素量 (%)	担体の微生物活性		
										硝化速度 *5 (μg/g/h)	脱窒速度 *6 (μg N ₂ /g/h)	硝化/脱窒比
1	22	1071	497	2.67	52.7	A	60	5.5	10.5	19.8	1.3	15
						B	60	2.7	5.1	28.3	1.2	23
2	26	978	463	2.72	56.1	A	60	-0.9	-1.6	27.0	0.4	67
						B	120	11.8	21.1	22.4	0.1	221
3	26	885	429	2.21	62.3	A	60	2.6	4.1	16.5	0.7	22
						B	180	0.7	1.2	6.6	0.2	27
4	26	815	396	2.04	62.3	A	60	6.5	10.4	18.5	0.7	26
						B	60	6.4	10.3	22.5	0.2	110

Run 1~4まで、A、B 2つのリアクターを連続運転した。担体水分は67%を保持した。

*1 EBRT= 担体容積 / ガス流量。*2 流入NH₃濃度は100ppm。ガス流量は0.4L/分 (Run2のみ0.36L/分)。

*3 1日1回4分間、約32mLを上部より散水。*4 期間中の循環水中の無機態窒素量の増減量。

*5 遠心分離により担体に付着の無機態窒素を洗浄後、NH₄を7.9mM添加し、28°Cで24時間振とう培養時のNO_x-Nの増加速度。単位は1時間当たり、強熱減量当たり。*6 遠心分離により担体に付着の無機態窒素を洗浄後、¹⁵NO₃とグルコースをそれぞれ2.5mM添加し、28°Cで攪拌培養8時間後の³⁰N₂の増加量から、¹⁵Nの標識率を加味して計算。

(ウ) 戻し堆肥による豚ふん堆肥化後熟期の窒素保持技術の開発

亜硝酸酸化促進法により抑制できた N₂O は完成堆肥中に硝酸の形態で保持されるが、窒素収支を精査した結果、亜硝酸酸化促進法は N₂O 発生抑制分以上の窒素を保持していることが明らかになった²⁾。これは亜硝酸蓄積が N₂O だけでなく一酸化窒素 (NO) 等のその他窒素性ガス物質の発生も促進しているからであり (図 312-4)、したがって、亜硝酸酸化促進法は豚ふん堆肥化後熟期において大きな窒素保持効果を持つ事が示唆された。

(エ) 家畜ふん堆肥の安全性評価手法の開発

大腸菌が持つβ-グルクロニダーゼ及びβ-ガラクトシダーゼの活性によって分解される蛍光波長の異なる2種類の蛍光酵素基質 (4-メチルウンベリ

フェリル-β-D-グルクロニドなど) を含む培地を用い、5段階に希釈した堆肥懸濁液を接種した。例えば蛍光酵素基質として4-メチルウンベリフェリル-β-D-グルクロニドを用いた場合、図 312-5に示すように大腸菌陽性時には、355nmの励起によって440nm付近にピークをもつ蛍光が観察される。このように大腸菌陽性時に特異的に発せられる蛍光のピークをプレートリーダーで検出し、堆肥中の大腸菌数を算出した結果を表 312-2に示す。既存法である希釈平板法及び最確法で計数した大腸菌数と比較すると、マイクロプレートを用いた本手法の計数値は、既存法とほぼ1オーダー程度の誤差範囲に収まった。

(オ) 堆肥の高度調製技術の実証

堆肥化一次発酵 (吸引通気式堆肥化処理) と二次

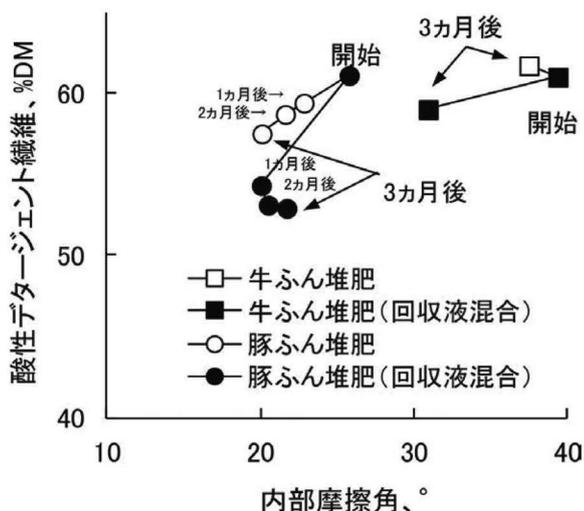


図 312-2 二次発酵での繊維分の変化¹⁾

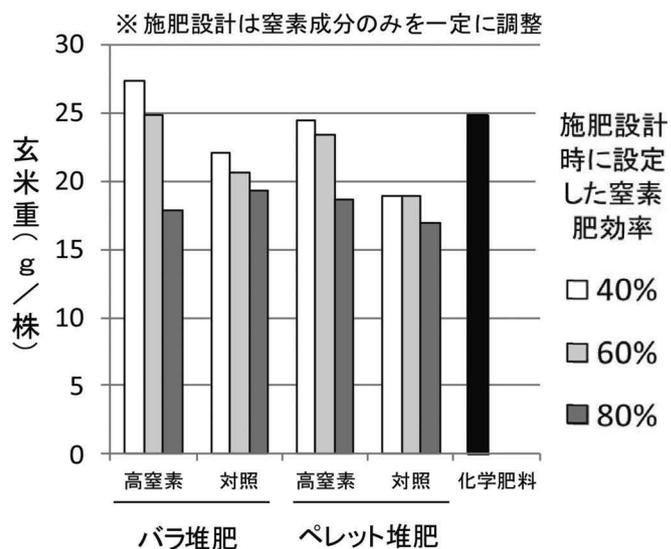


図 312-3 高窒素豚ふん堆肥を基肥に使用してポット栽培した飼料用米の玄米

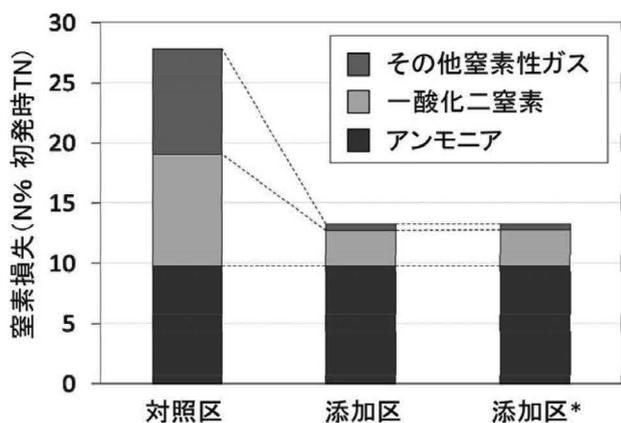


図 312-4 豚ふん堆肥処理における窒素損失*完熟堆肥(硝酸菌源)添加区の反復結果

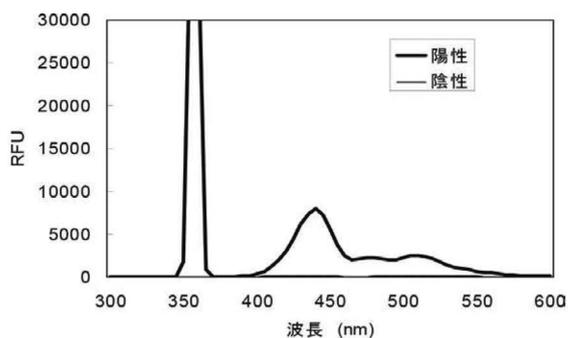


図 312-5 大腸菌陽性の場合に蛍光酵素基質 4-メチルウンベリフェリル-β-D-グルクロニドの分解により検出される特異的なピーク (励起波長 355nm で生じた 300~600nm の蛍光波長をスキャンニングした結果)

表 312-2 5種類の堆肥における大腸菌数の計数結果の比較³⁾

堆肥サンプル	希釈平板法	最確法	マイクロプレート法
牛ふん未熟堆肥①	2.0×10^4	$>2.4 \times 10^4$	2.4×10^4
牛ふん未熟堆肥②	1.8×10^4	4.6×10^3	6.4×10^3
牛ふん完熟堆肥	nd*	nd	nd
牛豚混合未熟堆肥	6.6×10^6	$>2.4 \times 10^6$	$>8.0 \times 10^6$
牛豚混合完熟堆肥	9.9×10^3	9.8×10^3	1.6×10^4

*not detected

発酵、その間にアンモニア回収液の堆肥への混合や篩い分け工程、乾燥工程からなる新しいタイプの肥料調製工程を決定した。この工程で調製した堆肥を肥料工場でペレット成型した結果、10t（含水率14%）の新肥料を生産することで66t（含水率68%）の堆肥原料の処理が可能であり、新肥料の窒素濃度は3.8%となった（図312-6）。

一連の工程の中で、大腸菌は堆肥化一次発酵が終了するとほぼ不活化し、ハウス乾燥を経た原料からは大腸菌は検出されなかった。硝化細菌は回収液の添加後に減少する傾向があり、ペレット成型時やペレットの仕上げ乾燥時には検出限界以下となった（図312-7）。

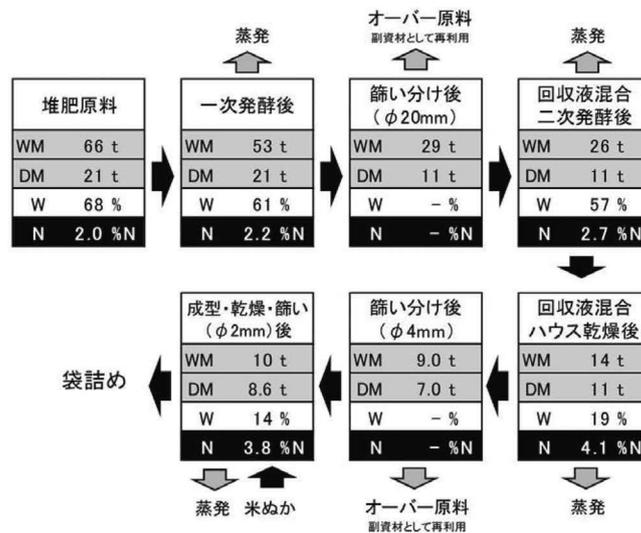


図312-6 調製工程での原料フロー
(WM：現物、DM：乾物、W：含水率、N：窒素濃度（乾物）)

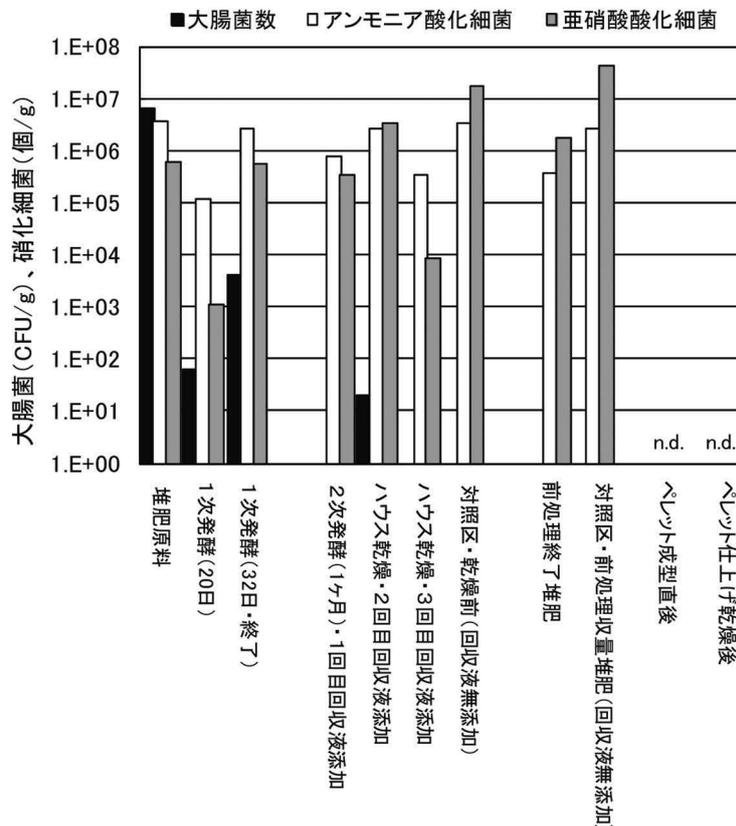


図312-7 調製工程での微生物の消長

工 考 察

(ア) アンモニア回収技術の高度化

酸性薬液を利用したアンモニア回収装置は、保温性等の改善をしてから4年の稼働実績を得ており、酸性薬液や高温に暴露されることによる劣化はほぼ問題ないと思われる。消費電力を節減した結果、消費電力量の60%が削減され、アンモニア回収コスト全体では約40%の削減効果となった。

硝化細菌を活用した水循環式担体充填槽でのアンモニア回収方法を検討した結果、硝化活性は循環水プール量を180mLまで増やしたときに最も低くなり、脱窒活性は、循環を続けると下がるが、特に循環水のプール量を増やしたりリアクターにおいて下がり方が大きかった。硝化活性及び脱窒活性を変化させる原因は明らかではないが、循環水プール量がこれらの微生物活性を変化させる要因の一つとなっていると考えられる。

(イ) 豚ふんを原料にした吸引通気方式による窒素成分の高位安定化法の開発

堆肥化一次発酵で回収したアンモニア回収液は、窒素濃度が最大で5%程度であり、堆肥に混合することで堆肥の窒素成分を調整する機能を有するが、今回は更に発酵助剤としての効果も確認された。本成果に基づく肥料登録の手続きは行っていないが、特殊肥料である堆肥にアンモニア回収液を発酵助剤として混合できる手続き上の可能性が示された。

飼料用米のポット栽培試験からは、アンモニア回収液を堆肥に混合した場合の堆肥の窒素肥効率は40～60%と考えられ、ペレットにすることで肥効率がやや減少する傾向が見られた。これらのことから、堆肥50kg施用で窒素1kgの代替という当初目標に対して、窒素0.8kg程度まで到達したと考えられる。

(ウ) 戻し堆肥による豚ふん堆肥化後熟期の窒素保持技術の開発

亜硝酸酸化促進法の適用により豚ふん堆肥化後熟期に発生する N_2O 、 NO 等の窒素性環境負荷ガスが抑制され、即効性の高い硝酸態窒素として完成堆肥中に保持できた。硝酸態窒素は雨水等により流出しやすく、また嫌気的条件下では還元されて再び N_2O 、 NO が生成される可能性があるため、完成堆肥の利用にあたってはこの点に留意する必要がある。また、アンモニア揮散を抑制するMAP結晶化

法と併用する場合は、硝酸蓄積に起因するpHの低下により結晶が溶解するため、MAP結晶が持つ緩行性肥料としての特性は期待できない⁴⁾

(エ) 家畜ふん堆肥の安全性評価手法の開発

堆肥懸濁液の着色は、大腸菌陽性時に発せられる呈色の変化の検出を困難にするが、着色の影響を受けにくい強い蛍光を発する酵素基質を利用することで、プレートリーダーによる機械的な大腸菌の検出精度を向上させることができた。培地や試料である堆肥懸濁液の分注作業、及び蛍光強度の検出から最確値の算出などを効率化することで、更なる簡易化、迅速化が可能になると考えられる。

(オ) 堆肥の高度調製技術の実証

図312-6に示したように、窒素濃度が高い新肥料の調製工程を決定し、堆肥化処理からペレット成型までの一連の生産工程を検討した結果、製品歩留まりは約15%（堆肥原料66tから新肥料10tを生産）であった。調製工程で減少した85%の多くは、各調製工程での水分蒸発の減少分であった。また、乾物の製品歩留まりは41%であり、減少分の多くは篩い分け工程で発生した。ペレット成型後の窒素濃度は3.8%DMに留まり、発酵調製時の最大4.1%DMよりも低くなった。これは、ペレット成型時での造粒機内部におけるアンモニアガス揮散が主な原因と考えられたことから、堆肥のpHを低くしてアンモニア揮散を低減するなどの対策が必要である。

一連の工程では、大腸菌等の微生物はほぼ完全に不活化しており、本方式を採用した場合の病原性微生物に関するリスクは低いものと考えられる。

オ 今後の課題

(ア) アンモニア回収技術の高度化

酸性薬液を利用したアンモニア回収装置は、薬液の取り扱い性や電力消費などが改善されて、その機能が高度化された。今後は、アンモニア回収装置単体での技術普及を図る観点からも、液体肥料の利用体系を開発するなど、アンモニア回収液の用途を拡大する検討が必要がある。

硝化細菌を活用した水循環式を吸引通気式堆肥化処理に適応するにあたっては、排気ガスが40～60℃と高温であるため、アンモニア回収性能に対する温度の影響を精査する必要がある。また、循環水量が変化した場合に硝化と脱窒のバランスが変化する

るメカニズムを明らかにする必要がある。

(イ) 豚ふんを原料にした吸引通気方式による窒素成分の高位安定化法の開発

今回の栽培試験による窒素肥効率等の検討は、1年限りの繰り返しのない調査結果であり、複数年にわたる調査を行って、得られた成果の精度を高める必要がある。また、これまでの成果を活用して、富山県畜産研究所内にある実規模堆肥化施設を吸引通気方式に改修し、稼働を開始してから2年が経過した。本堆肥化施設を活用しながら、成果のブラッシュアップを図る予定である。

(ウ) 戻し堆肥による豚ふん堆肥化後熟期の窒素保持技術の開発

亜硝酸酸化促進法や、アンモニア低減技術との併用により従来よりも窒素含有量の高い堆肥が生産されるため、化学合成窒素肥料の使用量を削減することが可能になると考えられる。ただし、実際に高窒素含有堆肥の利用によって化学肥料の使用量をどの程度抑制できるかは作物種によっても異なるため、今後の検証が必要である。

(エ) 家畜ふん堆肥の安全性評価手法の開発

今回の試験では、人為的に培養した大腸菌液を接種した陽性対照（ポジティブコントロール）の蛍光強度の50%以上の値が認められたマイクロプレート内のウェルを陽性と判断して大腸菌数の計数を行ったが、この判断基準が適切かどうか今後検討をしていく必要がある。

(オ) 堆肥の高度調製技術の実証

家畜ふん尿を原料とする堆肥の生産技術を高度化することで、今までにない高い窒素濃度や窒素肥効を特徴とする新肥料の生産方法が明らかになった。今後は、肥料登録をしたうえで、協力メーカーとともに開発した新肥料の製品化に向けた検討が必要である。また、堆肥生産者による肥料工場への堆肥の供給方法や、肥料工場側の堆肥の受け入れ態勢の整備など、農工連携を中心にした地域システム化の検討が必要である。

力 要 約

(ア) アンモニア回収技術の高度化

酸性薬液を利用したアンモニア回収装置を改良した結果、アンモニア回収コストの40%を削減できた。また、水循環方式の担体充填槽によるアンモニ

ア回収法では、循環水のプール量が微生物活性の制御要因の一つとなっていることが示唆された。アンモニア許容量の範囲内で適正な循環水プール量を保つことで、窒素回収効率を高めることができると想定されるが、今後の検討が必要である。

(イ) 豚ふんを原料にした吸引通気方式による窒素成分の高位安定化法の開発

堆肥化一次発酵で回収したアンモニア回収液等を堆肥に混合することで、堆肥の腐熟を促進するとともに、窒素濃度を高めることが可能であった。この堆肥を供した飼料用米の栽培試験からは、50kg施用で窒素1kgの代替という当初目標に対して窒素0.8kg程度の代替まで到達できたと考えられる。今後は、より精度の高い堆肥の窒素肥効率のデータを求めて、堆肥の利用技術を検討する必要がある。

(ウ) 戻し堆肥による豚ふん堆肥化後熟期の窒素保持技術の開発

亜硝酸酸化促進法の適用により、豚ふん堆肥化の後熟期に発生する N_2O やNOを抑制し、即効性肥料成分である硝酸態窒素含有量の増加が可能であった。アンモニア揮散の低減化技術であるMAP結晶化法と併用する場合は、pHの低下により結晶の溶解が起こるため、MAP結晶が持つ緩行性肥料としての効果は期待できない。

(エ) 家畜ふん堆肥の安全性評価手法の開発

堆肥中に残存する糞便汚染指標細菌である大腸菌を簡易かつ迅速に検出するために、堆肥懸濁液の着色が強くても検出可能な蛍光酵素基質を培地成分に用い、大腸菌の陽性反応をプレートリーダーによって機械的に検出する堆肥の安全性を評価するシステムを開発した。

(オ) 堆肥の高度調製技術の実証

堆肥化処理とともに、堆肥化過程で発生するアンモニアを回収利用して、堆肥のペレット成型までを行う生産規模10t/日の一連の工程を決定した。この規模では、堆肥原料66tの処理が可能であり、アンモニア回収装置のほか、篩い分け工程や乾燥工程が構成要素となる。また、ペレット成型工程では、アンモニア揮散が確認され、堆肥の窒素濃度（乾物）が4.1% Nから3.8% Nに低下する点が今後の課題として残された。なお、この工程では大腸菌等の微生物を不活化できることを確認したことから、病原性微生物に関するリスクは低いものと考えられる。

キ 引用文献

- 1) 阿部ら (2010). 畜産における粗粒材料の成形性の評価 (第2報). 第69回農業機械学会年次大会講演要旨.346-347.
- 2) Fukumoto Y., Inubushi K. (2009). Effect of nitrite accumulation on nitrous oxide emission and total nitrogen loss during swine manure composting. *Soil Sci. Plant Nutr.* 55 (3) : 428-434.
- 3) 花島ら (2010). 特定酵素基質培地を用いたマイクロプレートによる堆肥中大腸菌の計数の試み. 日本畜産学会第112回大会講演要旨.138.
- 4) Fukumoto Y., et al. (2011). Effects of struvite formation and nitrification promotion on nitrogenous emissions such as NH_3 , N_2O and NO during swine manure composting. *Bioresour. Technol.* 102 (2) : 1468-1474.

研究担当者 (福重直輝、安田知子、開澤浩義、福本泰之、花島大、阿部佳之*)

3 MAP 形成による高窒素濃度堆肥製造技術の開発と化学肥料代替効果の検証

ア 研究目的

家畜排泄物の堆肥化処理でのリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) 形成によるアンモニア (NH_3) 揮散低減と亜硝酸酸化細菌 (NOB) 添加による一酸化二窒素 (N_2O) 発生抑制の組合せ、及び堆肥化処理から発生する NH_3 の生物反応による除去回収・堆肥への還元による高窒素堆肥製造技術を開発する。製造した高窒素堆肥については野菜栽培での施用技術を確認・実証し、特殊肥料としての利用を目指す。また、堆肥抽出液への大腸菌の増殖を指標として堆肥の腐熟度と安全性を簡易かつ迅速に評価する手法を開発する。

イ 研究方法

(ア) 高窒素堆肥製造技術の開発

a 小規模堆肥化試験

豚ふんオガクズ混合物 (16kg) に MAP 形成のための薬剤として MgCl_2 と工業用リン酸 ($\text{MgCl}_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0.045 : 0.030 \text{ mol/kg 糞}$) を添加し、小型堆肥化装置に堆積して堆肥化した。高温発酵後に

NOB を約 10^5 個 /g 含む完熟豚糞堆肥 300g を添加した。試験区は M 区 (薬剤添加)、M+N 区 (薬剤及び堆肥添加)、Ctl 区 (無添加) の 3 区を設定した。

b 大規模堆肥化試験

豚ふんオガクズ混合物 1020kg に、苦汁 (MgCl_2 30% 含有) 及び工業用リン酸を、それぞれ豚ふん 1 当たりマグネシウム 0.06mol、リン酸 0.045mol 相当量添加し、堆肥化試験施設内に堆積して 64 日間堆肥化した。対照区として薬剤無添加の同量の豚ふんオガクズ混合物を処理した。薬剤添加区には 39 日目の切返し時に完熟堆肥 15kg を添加した。

c 堆肥化処理から発生する NH_3 除去回収・利用技術の開発

資材吸着 - 硝化反応を一体化した小型窒素回収装置 (図 313-1) を試作した。 NH_3 除去のための担体としてはロックウール脱臭装置の充填物を用いた。運転期間中約 100ppm 濃度の NH_3 ガスを供給し、充填物 800cm³ に対し 66mL の水を循環させた。

(イ) 有機質堆肥の新規品質評価法の開発

豚ふん、牛ふん (水分 70%)、高水分牛ふん (水分 80%) をそれぞれ 21 日間堆肥化した。開始時から 7 日毎に試料を採取し、堆肥の腐熟度の指標として発芽インデックス (GI) を測定した。また、腐熟が進んでいない堆肥ほど大腸菌の増殖に必要な栄養分が残存しているという仮説のもと、堆肥抽出液に大腸菌または蛍光タンパク質 (GFP) 発現大腸菌を接種して培養を行った。培養前後で濁度または蛍光強度を測定して菌の増殖を評価し、GI と比較した。

(ウ) MAP 形成堆肥の化学肥料代替効果の検証

畜草研で調製された MAP 形成豚ふん堆肥及び通常の豚ふん堆肥からの土壌中での窒素溶出を調べた。一方、畜草研で豚舎污水から回収された MAP 結晶をリン酸を含まない緩衝液中で 25℃ 下で攪拌し、窒素溶出を調べた。

ウ 研究結果

(ア) MAP 形成による高窒素堆肥製造技術の開発

小規模試験では、 NH_3 の発生量が M 区と M+N 区では Ctl 区に比べて 25 ~ 30% 減少した。 N_2O の発生量は M+N 区と M 区は Ctl 区に比べてそれぞれ 80%、10% 減少した (図 313-2)。窒素損失はそ

れぞれ初発時総窒素量の30% (Ctl)、15% (M)、及び12% (M+N) となった(図313-3)。大規模試験では、NH₃は初期に高濃度で発生し、薬剤添加区では対照区に比べて濃度が顕著に低かった。N₂O濃度は堆肥添加時点で低下傾向にあり、以後両区とも引続き低下した(図313-4)。薬剤添加区では窒素

損失が対照区に比べて約54%低減された(図313-5)。小型窒素回収装置の運転期間を通じて、NH₃がほぼ完全に除去された。循環水中には当初亜硝酸の蓄積が若干見られた後、硝酸が顕著に蓄積した(図313-6)。その後の長期運転により、無機態窒素濃度が2%を超えても硝化活性が維持され、NH₃の吸収

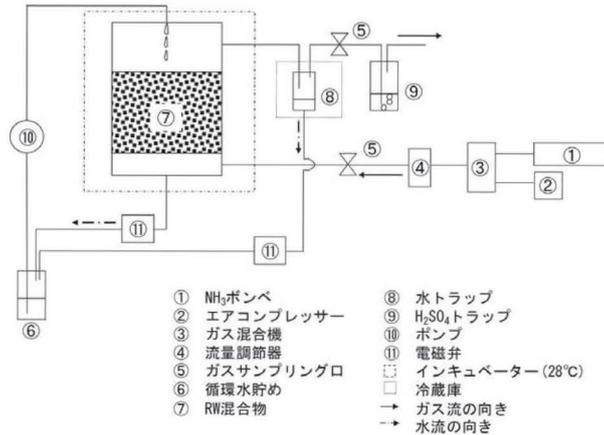


図313-1 小型窒素除去回収装置の概要

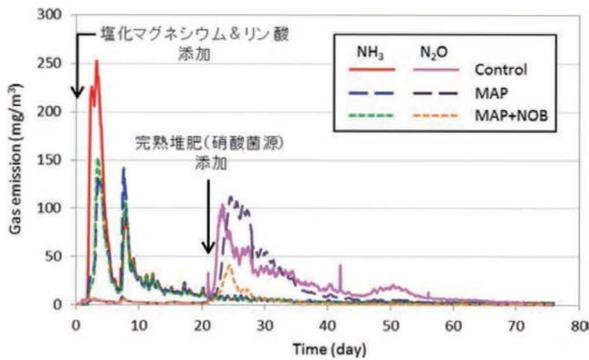


図313-2 小規模堆肥化試験のアンモニアと一酸化二窒素の濃度推移

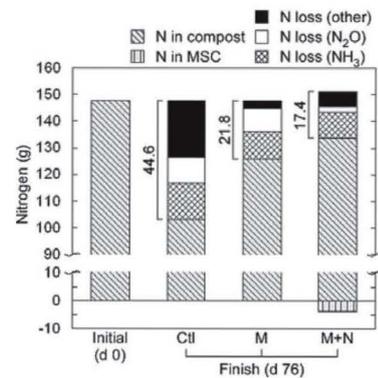


図313-3 堆肥化期間中の窒素収支

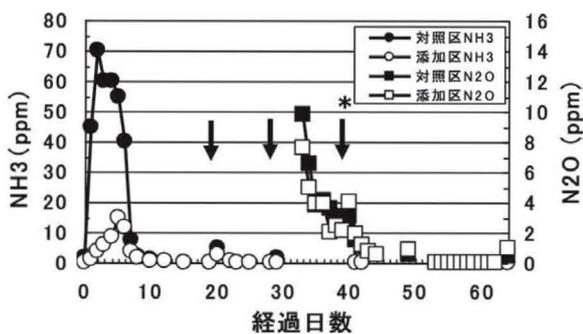


図313-4 大規模堆肥化試験のアンモニアと一酸化二窒素の濃度推移

- 1) 下向矢印は切返しを示す。
- 2) *は堆肥添加を示す。

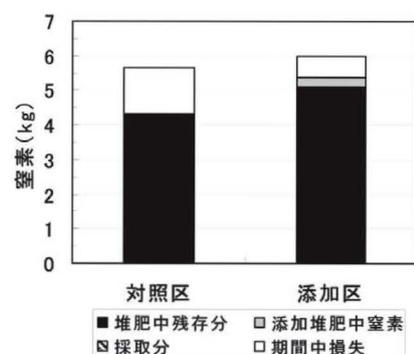


図313-5 堆肥化期間中の窒素収支

を継続できることを確認した³⁾。

(イ) 有機質堆肥の新規品質評価法の開発

豚ふんでは21日目、牛ふんでは14日目以降の堆肥でGIが80%を超える値が認められ腐熟の進行が確認されたが、高水分牛ふんでは80%を超える値は認められなかった。GI80%超の堆肥抽出液中の大腸菌の増殖は、他の堆肥と比較して小さい傾向にあった(図313-7)。GIと濁度の増分との相関は、特に牛ふん堆肥で高い傾向にあった(図313-8)。

(ウ) MAP形成堆肥の化学肥料代替効果の検証
通常堆肥及びMAP形成堆肥のいずれも、培養2

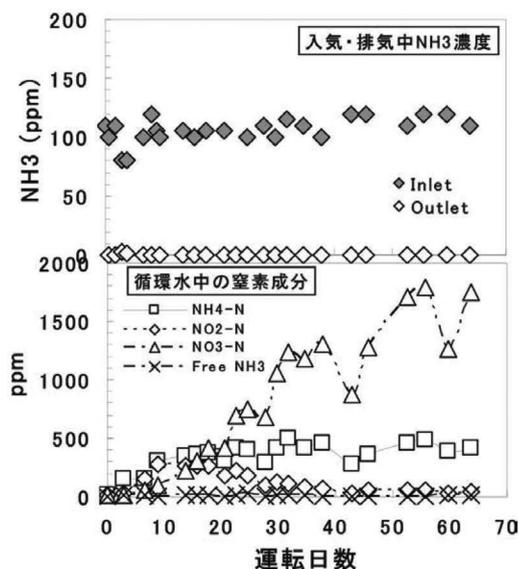


図313-6 入排気中のアンモニア濃度と循環水中窒素成分濃度の推移

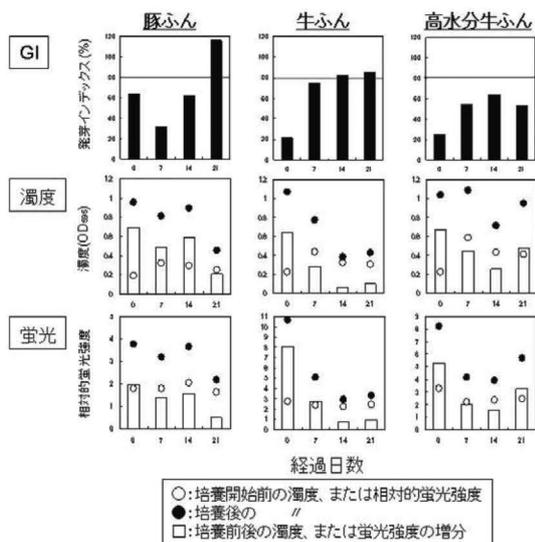


図313-7 堆肥の発芽インデックス、大腸菌培養前後の濁度及び相対的蛍光強度の推移

週間目までに急激に無機態窒素を放出しその後ほとんど変化しなかった(図313-9)。一方、MAP結晶からのアンモニア態窒素溶出はpH6.0~7.0の緩衝液中で培養開始から1日目までに急激に増加し、以後ほぼ一定になった(図313-10)。

工 考 察

(ア) 高窒素堆肥製造技術の開発

ここに示した堆肥化試験でのMAP形成のための薬剤添加及びN₂O発生抑制のためのNOB添加は、それぞれ黒田ら¹⁾及び福本ら²⁾の報告に準拠している。MAP形成堆肥化処理は処理の規模に関わらずNH₃発生抑制に有効と考えられた。一方、N₂Oの発生抑制については、小規模試験では顕著な効果が確認されたが、大規模試験ではNOB添加の時期が高濃度発生期より遅れたものと考えられ、効果は確認できなかった。試作した装置によるNH₃除去回収は運転期間を通じて良好であり、充填物への散水を循環利用しても長期的に安定した窒素回収が可能であることが示唆された。

(イ) 有機質堆肥の新規品質評価法の開発

腐熟度の指標であるGIと堆肥抽出液中に接種した大腸菌の増殖との相関を検討した結果、腐熟が進んだ堆肥では増殖は小さいが、未分解の有機物が残存する未熟な堆肥では増殖が大きい傾向にあり、堆肥中での大腸菌の増殖リスクの評価に利用できる可能性が示された。

(ウ) MAP形成堆肥の野菜栽培における化学肥料代替効果の検証

従来MAPは緩効性の窒素肥料と定義されているが、本研究ではMAP結晶及びMAP形成堆肥中の窒素はむしろ速効性の挙動を示した。MAP形成堆

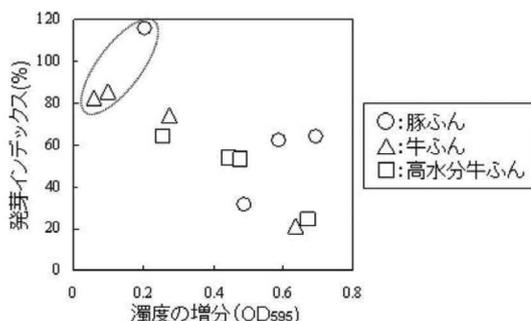


図313-8 発芽インデックスと濁度の増分との相関(図中のサークルはGI80%以上を示す。)

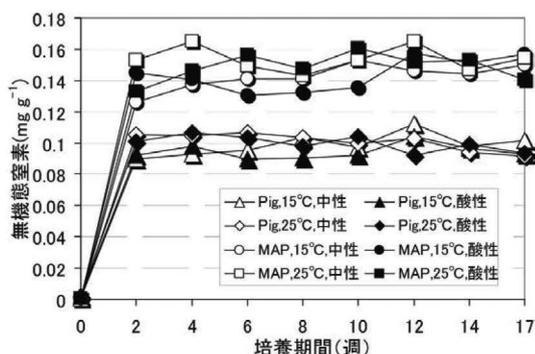


図 313-9 堆肥混合土壌の無機態窒素濃度の推移
1) 凡例は堆肥の種類 (MAP: MAP 形成堆肥、Pig: 豚ふん堆肥)、培養温度、土壌 pH を示す。

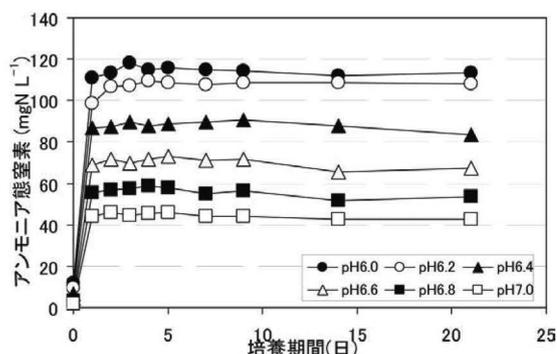


図 313-10 緩衝液中での MAP 結晶からのアンモニア態窒素溶出

肥は速効性の窒素及びリン酸資材と位置づけ、化学肥料の代替資材として使用可能と考えられた。

オ 今後の課題

(ア) 高窒素堆肥製造技術の開発

MAP 形成堆肥化処理については、コストと効果を考慮した薬剤使用量の検討や安価な代替素材の探索が必要と思われる。また、大規模堆肥化処理での N_2O 発生低減には、NOB 添加の時期等の検討が更に必要である。堆肥化処理からの NH_3 除去回収技術については、効率的な回収条件の検討とスケールアップ、及び回収した高窒素溶液の利用の検討が課題である。

(イ) 有機質堆肥の新規品質評価法の開発

堆肥抽出液への大腸菌の増殖に基づく腐熟度の評価のためには、よりバックグラウンドが低く再現性の高い検出法を探索する必要がある。

(ウ) MAP 形成堆肥の野菜栽培における化学肥料代替効果の検証

MAP 形成堆肥を用いて作物栽培試験を実施し肥料効果を評価する必要がある。

力 要 約

(ア) 高窒素堆肥製造技術の開発

豚ふんの堆肥化処理において、薬剤添加による MAP 形成及び NOB 添加による N_2O 発生抑制により、窒素損失を半分程度に抑えられることを確認した。また、実験室規模の窒素除去回収装置を試作し、散水を循環利用する方式で NH_3 を長期的に安定して除去回収できることを確認した。

(イ) 有機質堆肥の新規品質評価法の開発

堆肥抽出液に接種した大腸菌の増殖度の指標として、濁度と GFP 発現大腸菌の蛍光強度の増加を当該堆肥の GI と比較したところ、GI が 80% を超える腐熟が進行した堆肥では大腸菌の増殖が低い一方で、未分解の有機物が残存する未熟な堆肥では菌の増殖が大きい傾向が認められた。この現象は家畜ふんに由来する有害微生物の堆肥中における増殖リスクの評価に利用できる可能性が示された。

(ウ) MAP 形成堆肥の野菜栽培における化学肥料代替効果の検証

MAP 形成堆肥と MAP 結晶からはいずれも窒素溶出が早期に起こることから、MAP は緩効性の窒素肥料と定義されているが、MAP 含有堆肥はむしろ速効性の肥料として利用しうるものと考えられた。

キ 引用文献

- 1) 黒田和孝 (2005). MAP 形成による家畜排せつ物堆肥化からのアンモニア発生低減. 畜産草地研究成果情報.6. (独) 農研機構・畜産草地研究所.No.25.
- 2) Fukumoto, Y. *et al.* (2006). Reducing of nitrous oxide emission from pig manure composting by addition of nitrite-oxidizing bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 40: 6787-6791.
- 3) Yasuda, T. *et al.* (2012). Responses of community structure of amoA-encoding archaea and ammonia-oxidizing bacteria in ammonia biofilter with rockwool mixtures to the gradual increases of ammonium and nitrate. *J. Appl.*

研究担当者（黒田和孝*、花島大、福本泰之、安田知子、徳田進一）

4 流亡リン等の回収・利用技術の開発

(1) 酪農関連液状廃棄物からの栄養塩の回収・前処理・利用技術の開発

ア 研究目的

酪農雑排水には肥料成分が残留し、大量のリンが未回収のまま放流されている。枯渇資源であるリンを再資源化するため、これらの流亡リンを効果的に回収し、本プロジェクト研究の他課題で開発される有機質新肥料等へ配合あるいは同時施用することで資源の有効利用と水質汚濁の防止に資する。

イ 研究方法

(ア) 酪農関連液状廃棄物からの栄養塩回収技術の開発

酪農に関連した液状廃棄物から栄養塩類である窒素、リン等有用物質を回収、利用する技術を開発する。浮遊物除去・溶存有機物分解を主眼とした前処理技術と連携し、土壌改良材として利用することのできる ALC（発泡コンクリート廃材）等により、有機物の低減された液中から有用物質の選択的な吸着回収を行うことを目的とし、研究を行った。

(イ) 酪農関連液状廃棄物からの栄養塩回収のための前処理技術の開発

酪農関連雑廃水からリンを回収・利用する課題と連携し、そのための前処理技術を開発する。この処

理では、リン回収の障害となり、放流の支障ともなる有機汚濁成分を低減する。処理には、構造が比較的単純で、また汚泥濃度の調整といった微妙な維持管理が不要なパーライトを微生物担体として使用する簡易好気性処理リアクターを採用し、その開発を行った。研究方法の詳細は以下のとおりである。

直径 40cm、有効空塔容積 128L のリアクターに、見かけ容積約 30L の黒曜石系パーライト（太平洋マテリアル製 3 号、粒径 3～1.5mm、標準容重 0.09 kg/L、東京）（写真 3141-1）を投入し、底部から連続通気を行った¹⁾。曝気強度は 1～9m³/m³・時の範囲で変化させた。リアクターの底部は円錐形とし、最下部から通気することによりパーライトが部分的に滞留することを防いだ。パーライトは、曝気による流動で徐々に磨耗し減少したため、定期的にパーライトの見かけ容量を把握し、この容量が 30L になるようパーライトの補充を行った。

原水には畜産草地研究所内のパーラー施設から排出される洗浄水と、牛舎から発生するふん尿混合スラリーをスクリーブレス式固液分離機で固液分離した液分とを混合したものを使用し、リアクター内下部から水理的滞留時間 0.42 ± 0.19 日で連続投入した。槽内の液は、パーライトの流出を防ぐため目開き 1mm のメッシュのネットを通してチューブポンプで連続的に引抜き、沈殿槽に流入させた。沈殿槽で固液分離された後の上澄水を処理水とした（図 3141-1）。装置の運転は、水温制御なしに 2010 年 5 月 14 日から 2011 年 3 月 10 日まで約 300 日間行った。

(ウ) 酪農関連液状廃棄物由来のリンを吸着した資材の肥料としての特性解明

北海道農業研究センターで調整された軽量発泡コ



写真 3141-1 使用したパーライト

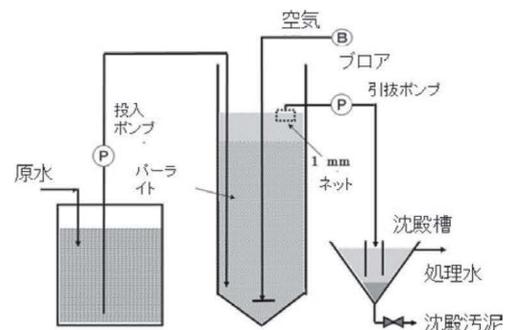


図 3141-1 処理装置の概要

ンクリート（以下、ALC）と、これに酪農雑排水を通水してリン酸等の栄養塩類を吸着させた ALC（以下、P-ALC）を、pH を変えた野菜育苗用培土と混合して培養し、水溶性リン酸含量の変化を調査した。また、P-ALC を混合した培土をセルトレイに充填し、リン酸を含まない液肥をかん水してキャベツを育苗した。4 週間後の苗生育量を、慣行の育苗方法（通常の培土でリン酸を含む液肥をかん水）と比較した。試験は夏季と秋季の 2 回行った。

ウ 研究結果

(ア) 酪農関連液状廃棄物からの栄養塩回収技術の開発

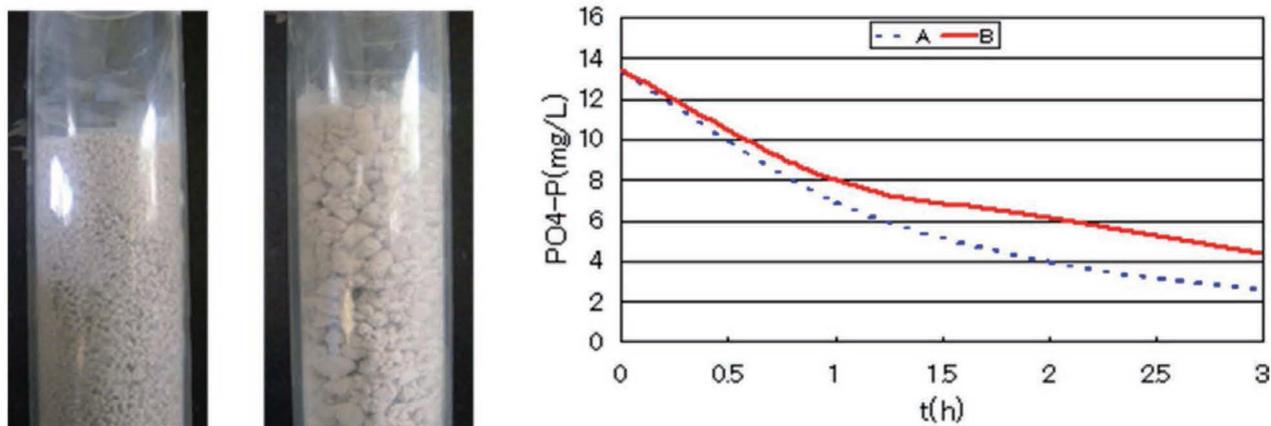
10～40mg/L 程度の $PO_4\text{-P}$ を含む、有機物が十分に低減された原水を対象として、カラム型資材充填循環通水装置による処理試験を行った。粒径の異なる資材での試験を行ったほか（図 3141-2）、どの濃度でも約 2 時間の接触時間でリン酸態リン濃度

は 5mg/L 以下まで低下することが確認された（図 3141-3）。このことから ALC による回収装置は水理的滞留時間が 2 時間になる容量が適当と考えられた。

(イ) 酪農関連液状廃棄物からの栄養塩回収のための前処理技術の開発

試験期間中に水温はおよそ 5～35℃ の範囲で変化した。原水の SS 濃度は $1011 \pm 1169\text{mg/L}$ （平均 ± 標準偏差）、BOD 濃度は $2213 \pm 1278\text{mg/L}$ であった。SS の平均除去率は 86%、BOD の平均除去率は 90% と高い値を示した。今回の試験に用いた原水は、パーラー排水以外に牛ふんがかなり混入した牛舎洗浄水も含むため、パーラー排水単独の汚水と比較すると汚濁物濃度が高めであったと推定される。

BOD 容積負荷量と処理水 BOD の関係をみると（図 3141-4）、水温が約 20℃ 以上の場合では、 $2.5\text{kg/m}^3 \cdot \text{日}$ とかなり高負荷でもほぼ 120mg/L 以下に維持された。一方、水温が 10℃ 程度では負荷が 1kg/



A : 粒径 2～5mm B:粒径 10～15mm

図 3141-2 膜分離式活性汚泥処理水中 $PO_4\text{-P}$ の異粒径資材による吸着

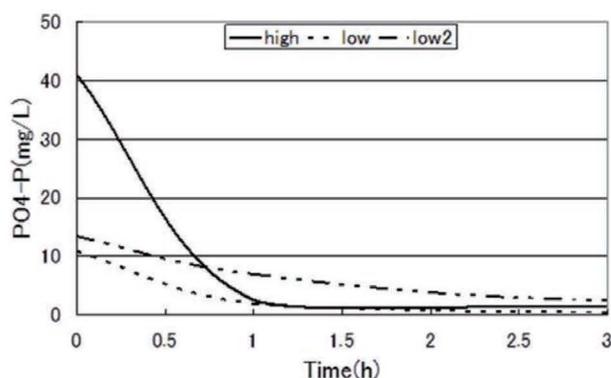


図 3141-3 各種濃度原水でのリン濃度低下と通水後のリン酸吸着 ALC

$\text{m}^3 \cdot \text{日}$ を超えると処理水 BOD は 800mg/L 程度まで悪化した。更に、平均水温が約 5°C では、負荷量が $0.5\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{日}$ を超えると処理水 BOD がかなり悪化した。したがって、冬季に水温が 10°C 以下に低下するような場合は BOD 容積負荷量を $0.5\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{日}$ 以下にできるように設計することが重要である。

$\text{PO}_4\text{-P}$ は、原水で $10 \sim 20\text{mg/L}$ であったものが、処理水では $5 \sim 15\text{mg/L}$ 程度まで減少した(図 3141-5)。余剰汚泥への取り込みと曝気による pH 上昇による不溶化が低下の要因と考えられる。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は、原水で平均 46mg/L であり、処理により平均 65% 減少した。この減少は硝化によると推定されるが、処理水の硝酸態及び亜硝酸態窒素濃度の合計は平均 7mg/L と低濃度であったことか

ら、硝化とともに脱窒も進んでいたものと考えられる。

全窒素除去率は、平均 69% と高い値を示し、水温とともに若干上昇する傾向が見られた(図 3141-6)。これは、硝化及び脱窒が水温とともに活発化したためと推測される。除去率と曝気強度との関係を見ると、曝気強度が $4\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{時}$ 程度で最大になり、それより低くても高くても除去率が低下する傾向が見られた。なお、リアクター内混合液の DO は $3.1 \pm 1.6\text{mg/L}$ であった。活性汚泥法では、曝気槽の DO は、硝化細菌が多い場合や、活性汚泥フロックが大きい場合 $0.8 \sim 3.0\text{mg/L}$ の値が必要とされており(日本下水道協会⁴⁾)、この数値と比較するとリアクターの DO 濃度は十分高いレベルであったと考えられる。このような好気性条件下でも高い窒素除去性能が発揮された理由としては、パーライト上の微生物膜表層で硝化が進行し生物膜下層の嫌気部位で脱窒が進行したためと推測される。生物膜表層での硝化と、下層での脱窒が同時に進む条件として曝気強度 $4\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{時}$ 程度が適当であった可能性が考

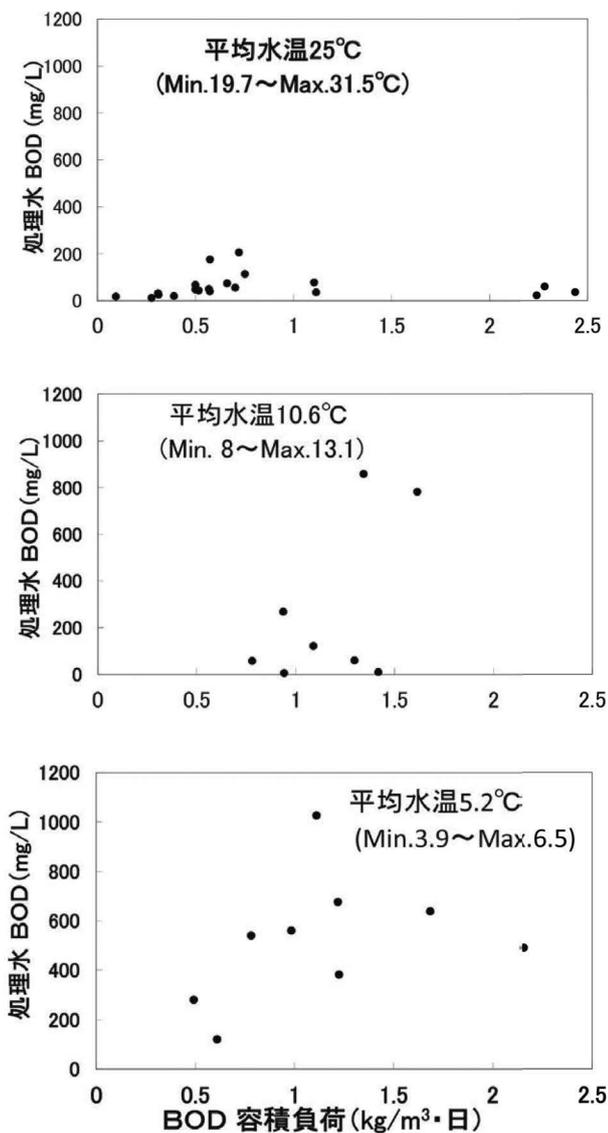


図 3141-4 各水温帯での BOD 容積負荷と処理水 BOD の関係

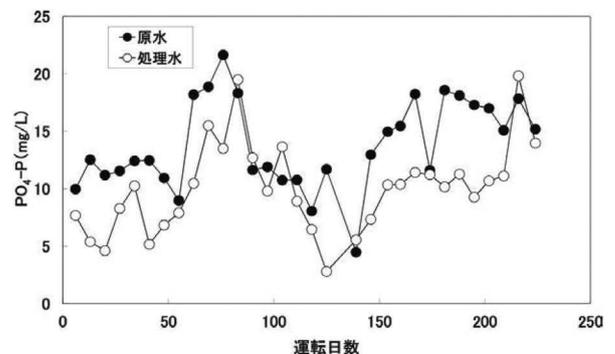


図 3141-5 原水と処理水のリン酸態リン濃度

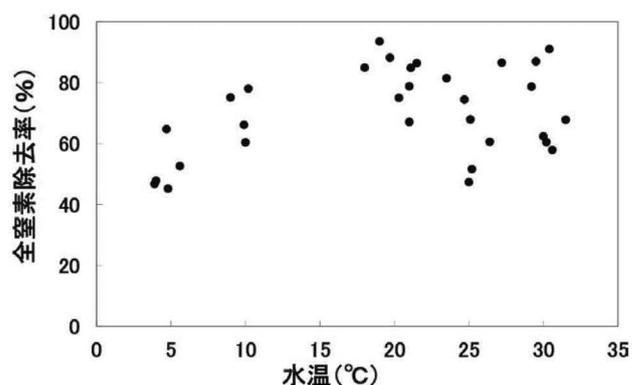


図 3141-6 全窒素除去率

えられる。

リアクターに投入後のパーライトは、曝気による流動により徐々に摩耗し容量が減少した。この摩耗速度を異なる曝気強度で把握したところ図 3141-7 の結果が得られた。曝気強度が $8.5\text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{時}$ 程度まで高くなると摩耗速度も 1 日当たり約 4% とかなり高まり、パーライトの補充コストが負担になることが予想された。全窒素除去率は曝気強度 $4\text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{時}$ 程度で高くなる傾向がみられたことからすると、この程度に設定することが現実的と推測される。なお、畜舎污水处理用活性汚泥施設の曝気槽では曝気強度 $1 \sim 1.5\text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{時}$ 程度が一般的とされており（畜産環境整備機構⁵⁾）、曝気強度 $4\text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{時}$ であれば溶存酸素供給の面では十分と推定される。

上記のように窒素除去率については連続通気であるにも関わらず予想外に高い値であった。この点について確認するため、真珠岩系の沈降性硬質パーラ

イトを担体とした小型通気リアクターによる模擬牛舎雑排水処理試験も実施した^{1) 2)}。この結果、やはり好気性条件で全窒素の顕著な低下がみられた（水温 20°C での平均全窒素除去率 95%）。パーライト付着微生物の DNA を抽出し、菌叢解析を行ったところ硝化能を有する *Nitrospira* 属の菌群に加えて、*Thauera* spp. に近似する細菌種が検出された（図 3141-8）。また、リアクターから取り出したパーライトを用いたビーカー試験でも連続通気条件下であっても硝化と脱窒の進行することが確認された（図 3141-9）。*Thauera* 属の特定菌種は好気性脱窒能を有するという報告例があることから（Scholtenら⁶⁾）、パーライトリアクターではこれらの菌群により好気脱窒も進行していた可能性も考えられる。

酪農では搾乳用機器の洗浄用に各種薬剤が使用され、その濃度によっては生物処理の性能を阻害する懸念がある。このため、リアクターの微生物がどの

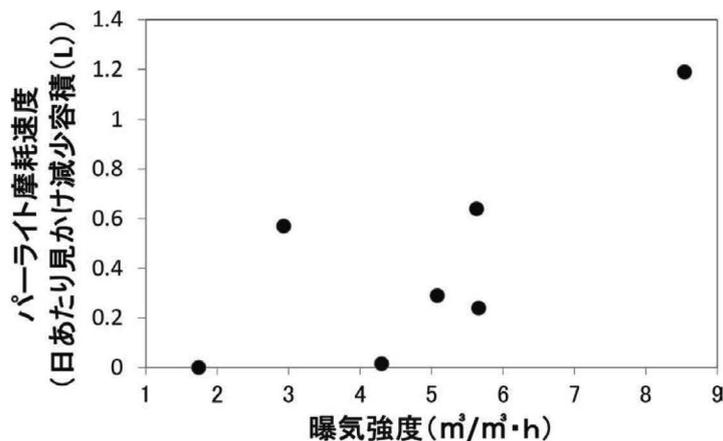


図 3141-7 パーライト摩耗速度と曝気強度の関係

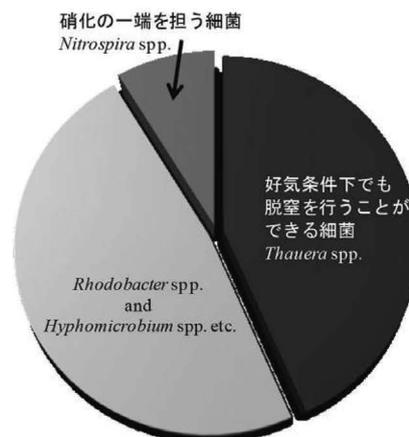


図 3141-8 パーライト付着生物膜の細菌叢解析結果

程度の薬剤濃度まで耐えられるかを把握するための試験を行った¹⁾。試験には、クリーン化学工業株式会社製殺菌剤「殺菌 20」(6%次亜塩素酸ナトリウム)(現場では、水 10L に 33mL の割合で希釈して使用。この場合の有効塩素濃度は 200mg/L。)、オリオンウエストファリアサージ株式会社製酸リンス剤「エフェクト」(現場では、水 100L に対し 100 ~ 300mL を溶解させて使用。)、及びオリオンウエストファリアサージ株式会社製アルカリ性洗剤「リキッドファイト」(現場では、水 100L に対し 300 ~ 500mL を溶解させて使用。)。なお、殺菌剤は配管などの殺菌に、酸リンス剤はミネラルの除去用に、アルカリ性洗剤は乳脂肪や乳蛋白の除去用に用いられる。浄化能に及ぼす影響は以下のような操作によって把握した。まず、リアクターより採取したパーライトを含む液 750mL と原水 250 mL を混合し 1 L メスシリンダーに投入したものを 4 本作成。この 4 本に、各薬剤を添加し、5 分間曝気後の pH と溶存酸素 (DO) 濃度を測定。更に 30 分静置後に上澄水 50mL を採取し、薬剤添加時のサンプルとした。この後、20℃ で 24 時間、通気量 385mL/分 で曝気し、曝気終了直前に pH と DO を測定。この後 30 分間静置し上澄水を採取し終了時のサンプルとした。なお、生物化学的酸素要求量 (BOD) の測定は薬剤によって妨害され過小評価になってしまう場合があるため、浄化能力の評価は BOD でなく全有機炭素 (TOC) で行った。

この試験の結果、まず洗浄剤添加後の pH は、殺菌剤の場合 6.1 ~ 7.0 で浄化能に影響しない値であった。酸リンス剤は 0.06% 添加までは 6.0 ~ 7.3 で正

常範囲であったが、0.3% の開始時は 3.8 とかなり低下した。しかし、24 時間後には 5.4 まで上昇した。アルカリ性洗剤は 0 ~ 0.1% の添加率では 6.1 ~ 8.4 で正常範囲であったが、0.5% 添加の開始時は 11.2 とかなり高い値となった。しかし、24 時間後には 8.7 にまで低下した。

処理開始時と比較した終了時の TOC 濃度から判断すると、殺菌剤については 0.013% (有効塩素 8mg/L) 程度までは浄化能力に影響しないが、0.066% (有効塩素 40mg/L) を超えると浄化能力が消失すると推定された。推奨使用濃度は有効塩素 200mg/L であることから、使用後の廃液はおよそ 25 倍以上希釈されれば問題ないと推定される。酸リンス剤は、0 ~ 0.06% の添加率範囲では TOC 除去率約 80% でほぼ一定であったが、0.3% では TOC 除去率が 44% まで下がり浄化能力の低下がみられた。推奨使用濃度は 0.1 ~ 0.3% なので、使用後の廃液は少なくとも 5 倍程度希釈されれば浄化性能に影響は与えないと推測される。アルカリ性洗剤については、0.02% までは浄化能力に影響しないが、0.1% 以上では浄化能がほぼ消失することが確認された。推奨使用濃度は 0.3 ~ 0.5% なので、少なくとも 25 倍以上希釈されるような条件で使用する必要がある。以上の結果より、各薬剤を使用する場合、汚水総量を把握した上で、各薬剤の汚水による希釈率を上記の値以上にすることが重要と考えられる。通常の状態では希釈率が十分に高くない場合は、床面の洗浄水量等を多めにして薬剤が十分希釈されるようにすることが必要であろう。活性汚泥法のパーライト排水処理施設でプレートクーラー排水を希釈水

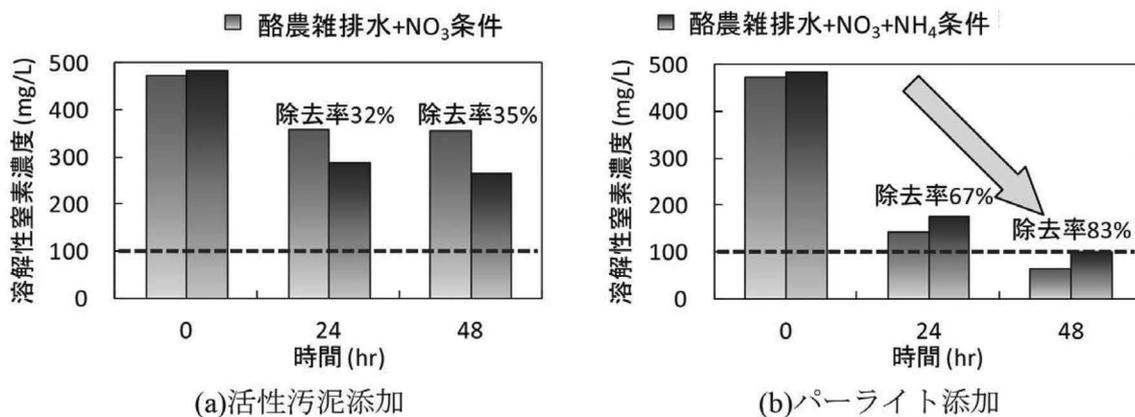


図 3141-9 連続曝気条件下における窒素除去性能比較

に利用している事例も報告されており、このように利用可能な排水があればできるだけ希釈用に利用すべきと思われる。

以上のような試験成果に基づき処理システムの特許出願を行い⁷⁾、現在は写真 3141-2 のような実証試験装置を運転し、実用化に向けた検討を継続中である。

(ウ) 酪農関連液状廃棄物由来のリンを吸着した資材の肥料としての特性解明

pH5.5～7.5 の範囲では、培土の pH に関係なく P-ALC からは速やかにリン酸が溶出した（データ省略）。P-ALC を培土に重量比で 10～50% 混合すると、リン酸を含まない液肥をかん水しても慣行と同程度かそれ以上のキャベツ苗の生育が得られた（写真 3141-3、図 3141-10）。また、ALC を混合しても苗の生育には影響しなかった。

工 考 察

(ア) 酪農関連液状廃棄物からの栄養塩回収技術の開発

有機物を低減させた液状廃棄物からは、ALC を用いて通水濾過を行うことでリン酸濃度を低減・回収を行うことができた。使用済みの ALC 資材は、崩壊等を伴うことなく、乾燥によりハンドリングのしやすい状態となり、移動・散布等の用に適すると考えられた。

(イ) 酪農関連液状廃棄物からの栄養塩回収のための前処理技術の開発

装置への BOD 負荷については、かなり高負荷に耐えると考えられた。全窒素除去率は全期間を通じて 60～90% の値を示し、アンモニア態窒素は処理によってかなり低減したが、水温の低下とともに除去能の低下が見られ、これは低温での硝化性能の低下によるものと推測される。小型リアクターでパーライトに付着した生物膜には、好気性脱窒能を有



写真 3141-2 実証規模試験装置の外観及びリアクター水面

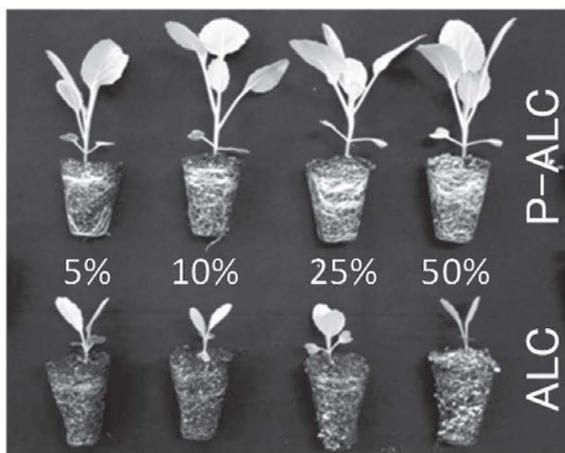


写真 3141-3 キャベツ苗の生育の様子

- 1) 上段は P-ALC、下段は ALC を混合
- 2) 数字は培土への混合割合

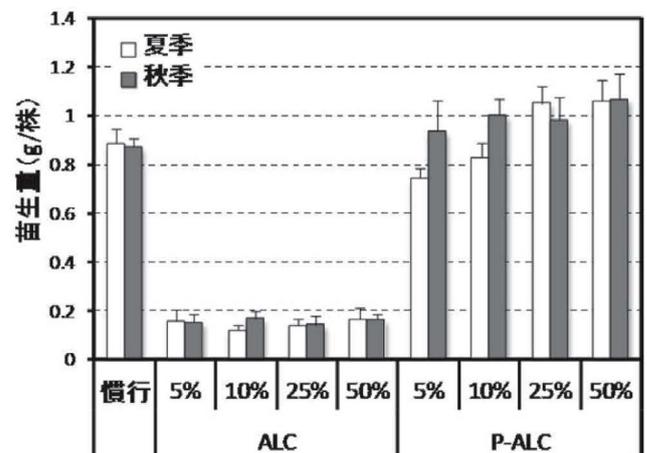


図 3141-10 4週間育苗後のキャベツ苗生育量

- 1) 数字は培土への混合割合

する *Thauera* spp. が多く検出されたが、大型リアクター内の生物膜では、*Thauera* spp. 以外の他の脱窒能を有する細菌が増殖していた可能性が示唆された。

(ウ) 酪農関連液状廃棄物由来のリンを吸着した資材の肥料としての特性解明

ALC に吸着したリン酸は培土と混合した直後からリン酸を溶出することから、速効性のリン酸資材として利用可能と考えられた。一方、4 週間培養すると担体である ALC の分解により培土の pH が 0.5 程度上昇するが、育苗試験の結果からは、ALC 自体の添加はキャベツ苗の生育には影響しないと考えられた。

オ 今後の課題

(ア) 酪農関連液状廃棄物からの栄養塩回収技術の開発

資材充填通水装置の挙動や速やかな処理に影響する要因に関する知見が得られたが、現場での実証試験用装置を設計し、運用の検討を行う必要がある。

(イ) 酪農関連液状廃棄物からの栄養塩回収のための前処理技術の開発

前処理装置の適正構造・処理条件及び処理性能が明らかになっており、実証試験装置の運転試験にもとづき設計・運転管理マニュアルを完成させる。派生的成果として示唆された高い窒素除去性能を発揮する細菌叢については、更に多様な条件で解析し、一般的な污水处理技術としての展開を検討する。

(ウ) 酪農関連液状廃棄物由来のリンを吸着した資材の肥料としての特性解明

育苗終了後の培土には有効態リン酸が $100\mu\text{gPg}^{-1}$ 程度存在することから、苗を圃場に定植した後も P-ALC からリン酸が供給されると考えられる。そのため、実際に圃場に苗を定植してキャベツを栽培し、圃場での生育への影響についても調査する必要がある。

カ 要約

(ア) 酪農関連液状廃棄物からの栄養塩回収技術の開発

粒状廃資材 (ALC: 軽量発泡コンクリート) を用いて、リン酸態リンを吸着除去・回収する技術を開発した。10 ~ 40mg/L 程度の濃度でリンを含む

原水を、資材処理水中では 5mg/L 程度まで低減させることができた。吸着後の資材はハンドリングもしやすく、土壌への直接施用や、堆肥への混合利用が期待できる。

(イ) 酪農関連液状廃棄物からの栄養塩回収のための前処理技術の開発

多孔性無機粒子 (パーライト) を微生物担体として使用する簡易好気性処理リアクターを開発した。負荷を適正にすれば、有機物低減に十分な性能が発揮された。また、担体は脱窒細菌を集積でき、窒素の除去率が高められた。

比較的単純な構造であり、管理も容易で、窒素の除去効果も高いことから、汎用の排水処理技術としての展開も期待できる。

(ウ) 酪農関連液状廃棄物由来のリンを吸着した資材の肥料としての特性解明

酪農雑排水を通水してリン酸等を吸着させた軽量発泡コンクリート破砕物を、野菜育苗用培土に重量比で 10 ~ 50% 添加してリン酸を与えないで育苗しても、リン酸を含む液肥を与えた場合と同程度かそれ以上の生育が得られた。

キ 引用文献

- 1) 田中康男・山下恭広・荻野暁史 (2011). 球状パーライトを微生物担体として用いた省管理型処理装置による酪農雑排水処理. 日本畜産学会報.82(4): 405-411.
- 2) 田中康男・山下恭広・横山浩・荻野暁史 (2010). 硬質パーライトを微生物担体として充填した好気性リアクターによる酪農雑排水の処理. 日本畜産学会報.81 (3): 373-379.
- 3) Yamashita T, Yokoyama H, Kanafusa S, Ogino A, Ishida M, Osada T, Tanaka Y. (2011). Nitrate-removal activity of a biofilm attached to a perlite carrier under continuous aeration conditions. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*.75 (3): 578-581.
- 4) 日本下水道協会 (2003). 下水道維持管理指針 後編 -2003 年版-.
- 5) 畜産環境整備機構 (2004) 家畜ふん尿処理施設・機械選定ガイドブック (污水处理編).
- 6) Scholten et al. (1999). *Thauera mechernichensis* sp. nov., an aerobic denitrifier

from a leachate treatment plant. International J. of Systematic Bacteriology.49 : 1045-1051.

7) 山下恭広・田中康男・荻野暁史・横山浩 (2010). パーライト充填通気槽を用いた排水中からの有機物・窒素・リンの同時除去システム (特許出願 2010-162670)

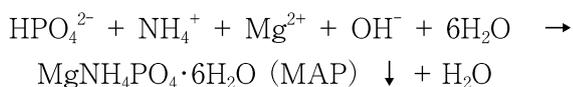
研究担当者 (森岡理紀*, 田中康男, 山下恭広, 徳田進一, 横山 浩)

(2) 豚舎汚水の活性汚泥処理水等からのリン除去回収技術の開発

ア 研究目的

豚舎汚水の浄化を目的とした活性汚泥処理など微生物を用いた生物処理プロセスが養豚事業所にて利用されているが、活性汚泥処理した処理水中にはまだかなりの濃度のリンが残留しており、これらを放流する場合は水質基準値以下への低減化が必要であるとともにもリン資源としてのポテンシャルも併せ持つ。そこで本課題では、豚舎汚水原水を対象として開発された MAP 結晶化法によるリン除去回収技術 (鈴木¹⁾、鈴木ら²⁾) の、これら活性汚泥処理した処理水に適用する手段を検討し、処理水等を放流する際においてリン濃度など水質に関わる諸法令の遵守を可能にするとともに、枯渇資源であるリンの新肥料 (MAP : リン酸マグネシウムアンモニウム) としての回収・再資源化に貢献する。

MAP 結晶化反応 (弱アルカリ環境下で下記の反応が進行)



イ 研究方法

(ア) 協力関係にある公立試験研究機関等の支援のもと、6つの県 (茨城、群馬、愛知、佐賀、宮崎、沖縄) において総計 20 軒の養豚事業所を調査対象として選定した。調査対象の詳細は表 3142-1 参照。

(イ) それぞれの養豚事業所において、採取する季節や時期等を変えることで 1~6 回調査を行った。活性汚泥処理した処理水 (活性汚泥処理後に沈澱分離や膜分離を実施している事業所ではこれらの処理後のもの) について採取し、これらの試料について pH をはじめ、浮遊物質、水溶性 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、結晶

化 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、水溶性 Mg、結晶化 Mg、水溶性 $\text{NH}_4\text{-N}$ の各濃度等につき、定法により分析した。また、MAP 結晶化法の豚舎汚水原水への適用にあたり、リン回収効率を改善するヒントを得るため、それぞれの養豚事業所において豚舎汚水原水 (スクリーン処理を実施している事業所ではスクリーン処理後のもの) についても採取し、処理水と同様分析した。

ウ 研究結果

(ア) 豚舎汚水を活性汚泥処理した処理水の分析値

調査対象とした養豚事業所の汚水処理設備につき、処理対象汚水の種類 (ふん尿分離汚水、またはふん尿混合汚水) 及び汚水処理システムの構成の概要を表 3142-1 に示す。また、豚舎汚水を活性汚泥処理した処理水の分析値を表 3142-2 に示す。20 軒の調査対象養豚事業所全体では全リン濃度は $43 \pm 39\text{mg/L}$ であり、その大部分を水溶性 $\text{PO}_4\text{-P}$ が占めていた。但し、前処理や活性汚泥処理方式などの汚水処理システム構成の違いなどによって処理水の水質に明確な傾向は見られなかった。また、処理水中の水溶性 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と水溶性 Mg 濃度との間には相関が見られたものの、水溶性 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と pH、水溶性 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と水溶性 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度との間には明確な相関は見られなかった (図 3142-1)。

(イ) 豚舎汚水原水の分析値

豚舎汚水原水の分析値を表 3142-3 に示す。調査対象養豚事業所 (20 軒) 全体では水溶性 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は $58 \pm 47\text{mg/L}$ 、結晶化 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は $221 \pm 183\text{mg/L}$ であった。 $\text{PO}_4\text{-P}$ につき、pH の低い ($\text{pH} < 7.3$) 汚水では水溶性の形態をとる割合が多く、pH の高い ($\text{pH} > 7.3$) 汚水では結晶の形態をとる割合が多かった (図 3142-2)。pH の高い汚水でも水溶性の割合が比較的高いものが一部で見られたが、この汚水の場合は水溶性 Mg がほとんど残っていないことから、水溶性 Mg 不足によりこれ以上の結晶化反応が進行しなかったためと考えられた。

エ 考察

(ア) 豚舎汚水を活性汚泥処理した処理水への MAP 結晶化法の適用

豚舎汚水を活性汚泥処理した処理水を対象として MAP 結晶化反応を利用して処理水中リンの更なる

表 3142-1 調査対象養豚事業所の汚水処理システム構成の概要

養豚事業所の # 種類	前処理	→	活性汚泥処理	→	後処理
11 分離	スクリーン	→	沈澱分離	→	標準活性汚泥(連続曝気) → 沈澱分離 → 処理水
12 分離	スクリーン	→	沈澱分離	→	標準活性汚泥(連続曝気) → 沈澱分離 → 処理水
13 分離	スクリーン	→	凝集機械分離	→	膜分離活性汚泥(間欠曝気) → 処理水
14 分離	スクリーン	→	沈澱分離	→	標準活性汚泥(連続曝気) → 沈澱分離 → 処理水
21 混合	スクリーン	→	沈澱分離	→	標準活性汚泥(連続曝気) → 沈澱分離 → 処理水
22 混合	スクリーン	→	沈澱分離	→	標準活性汚泥(連続曝気) → 沈澱分離 → 処理水
23 混合		→	凝集機械分離	→	標準活性汚泥(間欠曝気) → 沈澱分離 → 処理水
24 混合		→	凝集機械分離	→	標準活性汚泥(間欠曝気) → 沈澱分離 → 処理水
31 分離		→	凝集機械分離	→	標準活性汚泥(間欠曝気) → 沈澱分離 → 処理水
41 分離	スクリーン	→	沈澱分離	→	膜分離活性汚泥(連続曝気) → 処理水
42 分離	スクリーン	→	沈澱分離	→	膜分離活性汚泥(連続曝気) → 処理水
43 混合	スクリーン	→	沈澱分離	→	標準活性汚泥(連続曝気) → 沈澱分離 → 処理水
44 混合	スクリーン	→	沈澱分離	→	標準活性汚泥(連続曝気) → 沈澱分離 → 処理水
45 混合	スクリーン	→	凝集機械分離	→	標準活性汚泥(連続曝気) → 沈澱分離 → 処理水
46 混合	スクリーン	→	凝集機械分離	→	回分式活性汚泥(間欠曝気) → 処理水
51 混合	スクリーン	→	凝集機械分離	→	膜分離活性汚泥(間欠曝気) → 処理水
61 混合	スクリーン	→	機械分離	→	希釈 → 回分式活性汚泥(間欠曝気) → 処理水
62 混合	スクリーン	→	嫌気性処理	→	標準活性汚泥(間欠曝気) → 沈澱分離 → 処理水
63 混合	スクリーン	→	凝集機械分離	→	膜分離活性汚泥(連続曝気) → 処理水
64 混合	スクリーン	→	凝集機械分離	→	標準活性汚泥(間欠曝気) → 沈澱分離 → 処理水

除去回収を実施する場合は、事業所ごとに必要な手段（不足成分の添加及び pH の制御）を検討し構築する必要があると考えられた。しかしながら、今回の 20 軒の調査対象養豚事業所における処理水中の水溶性 PO₄-P 濃度は 37 ± 37mg/L と比較的 low、処理水からのリン回収について量的には多くは見込めないことも明らかとなった。

(イ) 豚舎汚水原水への MAP 結晶化法の適用

今回調査した大部分の事業所において、汚水原水中の PO₄-P はその半分以上が既に結晶化していた。このことから、MAP 結晶化反応の適用に先立ち、汚水原水の pH を 6.0 ~ 6.5 程度に下げて MAP 等の結晶を溶解させ水溶性 PO₄-P 及び水溶性 Mg 濃度を引き上げることで、付着回収 MAP 量を増やすことができるとともに、非管理下にて進行する MAP 結晶化反応等に起因するスケールトラブルのリスクも低減化できるものと考えられた。

オ 今後の課題

(ア) 豚舎汚水を活性汚泥処理した処理水への MAP 結晶化法の適用

豚舎汚水を活性汚泥処理した処理水への MAP 結晶化法の適用は、リン回収については量的には多くは見込めないケースが多いことから、リン除去を主目的とした形での試験研究が望まれる。

(イ) 豚舎汚水原水への MAP 結晶化法の適用

汚水原水の pH を下げて汚水中の MAP 等結晶を溶解させ水溶性 PO₄-P 及び水溶性 Mg 濃度を引き上げたのちに MAP 結晶化反応の適用することでリン回収効率を改善できる可能性が示されたため、この可能性を検証する試験研究が望まれる。

カ 要約

(ア) 豚舎汚水を活性汚泥処理した処理水への MAP 結晶化法の適用

豚舎汚水を活性汚泥処理した処理水への MAP 結晶化法の適用は、リン回収について量的には多くは見込めないケースが多いことから、リン除去を主目的として検討すべきであることを明らかにした。その

表 3142-2 豚舎汚水を活性汚泥処理した処理水の分析値

養豚事業所 NH ₄ -N #	n	pH	全 P (mg/L)	水溶性 PO ₄ -P (mg/L)	水溶性 Mg (mg/L)	水溶性 (mg/L)
11	5	5.9±1.3	51±24	49±26	50±7	27±14
12	3	7.2±1.5	50±36	38±21	42±11	144±73
13	3	7.0±1.3	26±4	27±4	27±6	89±56
14	3	7.2±0.8	26±12	27±14	22±10	138±132
21	2	8.0±0.2	46±1	31±25	42±13	166±134
22	2	8.4±0.1	29±18	6±1	45±4	433±205
23	3	8.1±0.1	17±3	16±3	21±2	377±51
24	3	4.4±1.0	6±3	6±4	8±1	62±33
31	1	6.1	21	20	11	59
41	2	5.6±1.2	83±7	86±6	14±0	440±42
42	2	8.3±0.4	43±42	47±47	49±52	578±739
43	2	7.2±0.1	175±21	163±53	157±40	60±25
44	2	6.9±0.5	17±6	18±4	18±7	<20
45	2	7.6±0.3	89±15	85±16	92±35	49±41
46	2	8.0±0.1	23±7	25±8	56±1	<20
51	1	8.4	32	33	17	<20
61	1	7.9	4	2	23	<20
62	1	7.7	24	14	52	330
63	1	7.7	69	33	19	270
64	1	7.8	33	18	49	<20

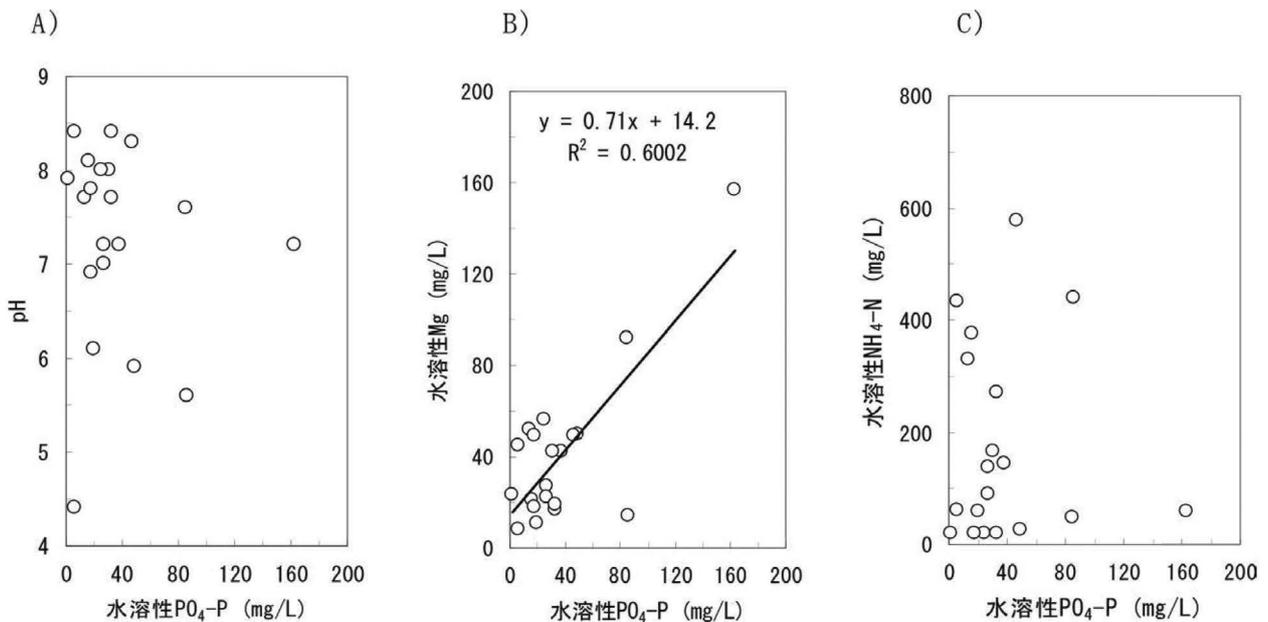


図 3142-1 豚舎汚水を活性汚泥処理した処理水の性質
 A) 水溶性 PO₄-P 濃度と pH との関係
 B) 水溶性 PO₄-P 濃度と水溶性 Mg 濃度との関係
 C) 水溶性 PO₄-P 濃度と水溶性 NH₄-N 濃度との関係

表 3142-3 豚舎汚水原水（スクリーン処理後）の分析値（pH 低→高の順で表示）

養豚事業所 #	n	pH	浮遊物質 (mg/L)	水溶性 PO ₄ -P (mg/L)	結晶化 PO ₄ -P (mg/L)	水溶性 Mg (mg/L)	結晶化 Mg (mg/L)	水溶性 NH ₄ -N (mg/L)
62	1	6.3	29000	85	285±	128	77	960
21	3	6.6±0.1	7867±5150	163±52	137±103	135±29	70±83	489±97
23	3	7.2±0.2	4333±1002	97±12	203±41	39±16	100±49	1567±153
11	6	7.4±0.3	2700±1937	47±5	74±61	34±6	78±97	334±208
12	3	7.4±0.9	1160±1343	31±13	58±48	14±9	67±41	479±483
45	2	7.5±0.5	5600±5374	62±6	178±192	15±6	151±141	1300±283
46	2	7.5±0.0	17500±6364	76±2	775±351	18±2	470±100	915±262
64	1	7.6	10000	20	480	31	152	940
22	2	7.7±0.1	3050±2192	29±6	116±72	48±8	33±8	768±42
43	2	7.7±0.3	6150±1768	135±14	290±49	11±5	228±23	1200±141
44	2	7.7±0.1	1250±71	35±3	21±13	35±10	42±26	545±120
24	3	7.8±0.3	9933±8882	48±22	472±436	15±7	313±280	1900±100
51	1	7.9	2800	49	101	8	149	1400
63	1	7.9	6600	20	270	17	148	1200
42	2	8.0±0.4	3250±1768	23±8	97±37	32±10	138±114	1250±354
14	3	8.5±0.4	5340±6707	25±16	230±278	12±7	175±190	1967±961
41	2	8.5±0.2	7500±1273	162±12	299±2	4±1	292±59	3600±424
61	1	8.5	1600	11	67	26	46	1900
31	1	8.6	2500	21	89	18	39	1500
13	3	8.8±0.4	4667±1250	27±11	187±37	15±8	88±20	2300±1136

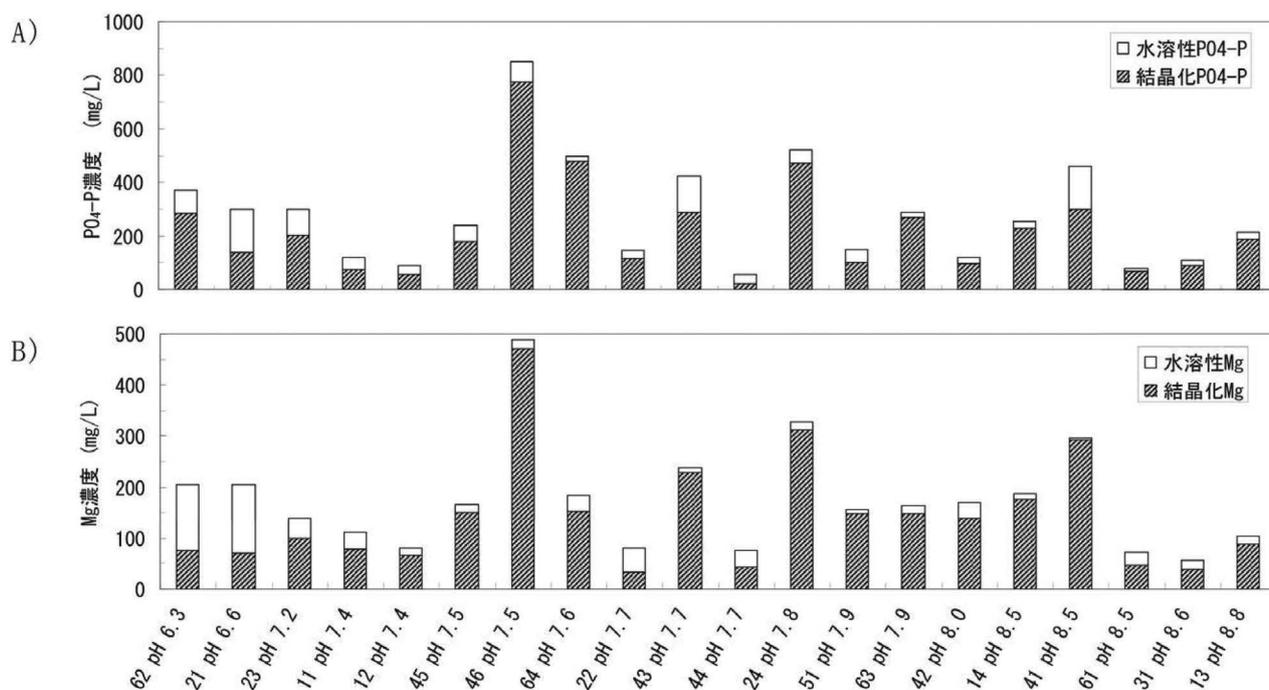


図 3142-2 養豚事業所ごとの豚舎汚水原水中の形態別 PO₄-P 濃度及び Mg 濃度
 A) 形態別 PO₄-P 濃度
 B) 形態別 Mg 濃度

際、事業所ごとに必要な手段（不足成分の添加及び pH の制御）を検討し構築する必要がある。

（イ）豚舎汚水原水への MAP 結晶化法の適用

大部分の事業所にて汚水原水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ はその半分以上が既に結晶化していたことから、豚舎汚水原水を対象として MAP 結晶化反応を利用してリン除去回収を実施する場合、汚水原水の pH を下げて汚水中の MAP 結晶等を溶解させたのちに MAP 結晶化反応の適用することで、リン回収効率を改善できる可能性が示された

キ 引用文献

- 1) 鈴木一好 (2005).MAP 付着回収法による豚舎汚水からのリン回収技術. 畜産の研究.59 (1) : 98-104.
- 2) 鈴木一好ら (2009). 結晶化反応を用いた豚舎汚水中リンの再利用技術の開発. 農林水産技術研究ジャーナル.32 (3) : 19-22.

研究担当者（鈴木一好*）

（3）メタン発酵処理後の固液分離ろ液等からのリン除去回収技術の開発

ア 研究目的

エネルギー回収等を目的としたメタン発酵処理では、メタン発酵後に生じる発酵残さ（消化液）の処理や利用が問題となっている。特に、消化液を肥料として利用するための草地がない場合、活性汚泥等による浄化処理が必要となるが、消化液は固形物を多く含む液体のため浄化処理の前段として固液分離が必要となる。この固液分離後のろ液中にはまだかなりの濃度のリンが残留していると考えられ、これらを処理して放流する場合は水質基準値以下への低減が必要である。そこで、本課題では豚舎汚水原水を対象として開発された結晶化法によるリン除去回収技術を消化液や消化液固液分離ろ液に適用する手段を確立し、浄化処理水等を放流する際においてリン濃度など水質に関わる諸法令の遵守を可能にするとともに、枯渇資源であるリンの新肥料（MAP：リン酸マグネシウムアンモニウム）として回収・再資源化し循環型社会に貢献する。

イ 研究方法

（ア）メタン発酵消化液及び固液分離ろ液等の実態把握

メタン発酵固液分離ろ液等の成分を分析し、結晶化法適用のための基礎データを蓄積した。

a メタン発酵施設運転データの蓄積

施設の原料投入量、発酵期間、ガス濃度等の運転データを蓄積するとともに原料成分（pH、BOD、Kj-N、T-N、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、T-P 等）の分析を行いデータ蓄積を図った。

b 消化液及び固液分離ろ液の成分分析

結晶化法によるリン除去回収技術を適用するため、メタン発酵処理施設の消化液や固液分離ろ液の成分（pH、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、T-P、Mg 等）を月 1 回以上分析し、実態把握の基礎データを得た。

（イ）結晶化条件の検討

メタン発酵設備から排出される消化液や固液分離ろ液に対し、結晶化法の適用の諸条件を検討するため、Mg 溶液を段階的に添加し、効率的に回収できる添加量を検討した。

a 消化液に対する添加量

メタン発酵後の消化液 300ml に 30% MgCl_2 を 0.1ml ~ 3ml まで段階的に添加し、3 時間攪拌後遠心分離を行い、pH、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、T-P、Mg 等の成分を分析した。

b 固液分離ろ液に対する添加量

凝集剤とスクリーンプレスによる消化液の固液分離ろ液 300ml に 30% MgCl_2 を 0.1ml ~ 3ml 段階的に添加し、3 時間攪拌後遠心分離を行った後、pH、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、T-P、Mg 等の成分を分析した。

ウ 研究結果

（ア）メタン発酵消化液及び固液分離ろ液等の実態把握

a メタン発酵施設運転データの蓄積

試験に利用したメタン発酵施設の計画原料投入量は 3t/d で、内訳は豚舎から排出される豚ふん尿 2.7t/d と事業所から排出される生ゴミ 0.3t/d である。発酵方式は、湿式・中温発酵で発酵期間は 30 日である。浄化処理施設は膜分離活性汚泥法を採用しており、メタン発酵後の消化液を固液分離したろ液を処理している。（図 3143-1）

2007 ~ 2008 年度のメタン施設投入原料の平均濃

度は有機物 1.61%、pH6.18、BOD15,792mg/L、Kj-N1,767mg/L、NH₄-N760mg/L、T-P408mg/Lであった。また、メタン発酵後の消化液中有機物は 0.87%、pH8.12、BOD2,226mg/L、Kj-N 1,492mg/L、NH₄-N1,012mg/L、T-P187mg/L、BOD はメタン発酵に伴い約 85%が分解されていた。

b 消化液及び固液分離ろ液の成分分析

2008年度の投入原料の水溶性NH₄-N、水溶性PO₄-P及び水溶性Mgはそれぞれ669.3mg/L、249.6mg/L、129.6mg/Lであったが、メタン発酵後の消化液では、それぞれ1,003.7mg/L、15.6mg/L、33.5mg/Lであった。固液分離後のろ液はT-N 849.4mg/Lこのうち約83%の701.2mg/LがNH₄-Nであった。また、水溶性PO₄-P濃度は8.8mg/L、水溶性Mgは26.3mg/Lであり、水溶性PO₄-P濃度が低く水溶性Mgが高い結果であった。(表3143-1)

(イ) 結晶化条件の検討

a 消化液に対する添加量

消化液 300ml に対し 30% MgCl₂ を段階的に添加したところ、MgCl₂ の増加に伴い水溶性 PO₄-P 濃度が低下した。また、添加量は 1ml ~ 1.5ml で安定しほとんど低下しなくなった (図 3143-2)。

b 固液分離ろ液に対する添加量

消化液の固液分離ろ液 300ml に 30% MgCl₂ を段階的に添加したところ、消化液と同様 MgCl₂ の増加に伴い水溶性 PO₄-P 濃度が低下した。添加量は、0.25ml を超えるとほとんど低下しなくなった (図 3143-3)。

工 考 察

(ア) メタン発酵消化液及び固液分離ろ液等の実態把握

消化液槽内の平均 pH は 7.9 であり、水溶性 PO₄-P 及び水溶性 Mg はメタン発酵後に、それぞれ 94%、74% 低減していた。結晶化反応は pH8 ~

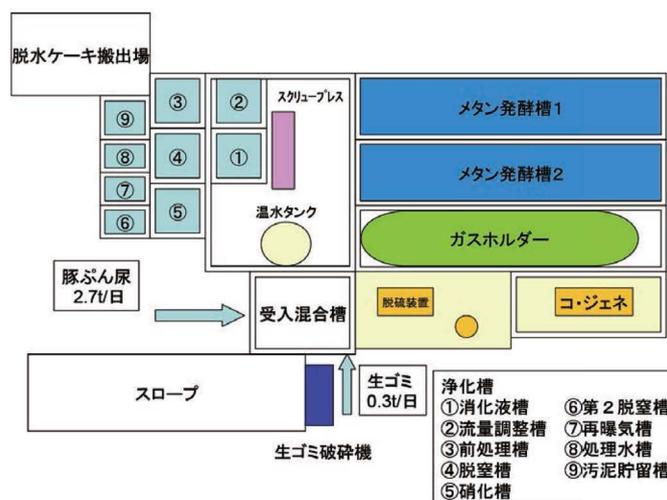


図 3143-1 調査施設の概要

表 3143-1 各成分濃度 (単位 mg/L)

	pH	水溶性P	結晶化P	水溶性Mg	結晶化Mg	水溶性Ca	結晶化Ca	T-N	NH ₄ -N	
試料数	14	13	13	13	13	13	13	14	14	
原料	平均	6.0	249.6	73.0	129.6	74.5	142.4	430.3	1,563.6	669.3
	標準偏差	0.2	73.2	76.5	41.3	70.6	63.4	224.3	314.4	117.2
消化液	平均	7.9	15.6	119.9	33.5	86.3	69.3	225.3	1,348.9	1,003.7
	標準偏差	0.3	7.6	72.6	10.2	49.4	30.9	140.7	281.4	266.6
ろ液	平均	8.2	8.8	22.4	26.3	6.9	38.7	32.3	849.4	701.2
	標準偏差	0.2	4.8	42.3	5.0	4.7	21.0	41.3	135.5	156.3
浄化処	平均	6.6	16.2	16.2	28.4	1.2	55.1	8.7	268.4	93.0
理水	標準偏差	1.1	4.0	4.0	5.5	6.9	17.5	15.9	107.8	102.5

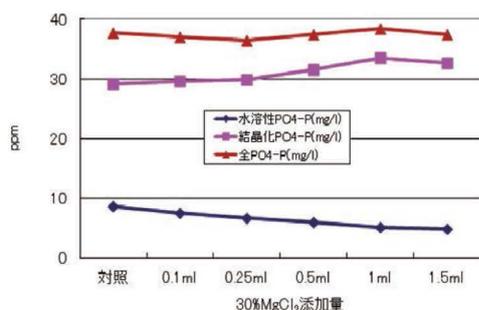


図 3143-2 消化液に対する添加量

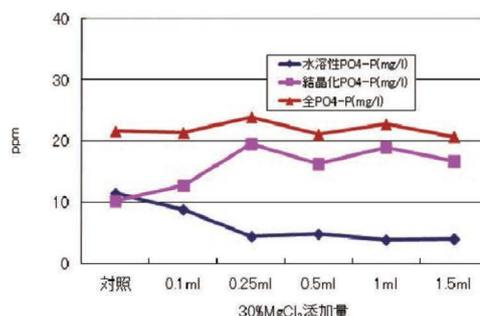


図 3143-3 ろ液に対する添加量

9で最大となるといわれており、このことからメタン発酵槽内または消化液槽内ですでに結晶化が進行し、消化汚泥中に混在もしくは配管系に付着している可能性が認められた(表 3143-1)。また、水溶性NH₄-Nについては、窒素の分解に伴い増加し、更に試験期間中にろ液を浄化処理施設へ移送するポンプ及び配管系に結晶化物が付着し閉塞するスケールトラブルも発生した。これは、ろ液がpH8.2とアルカリに傾いており、結晶化が促進されたものと考えられた。メタン発酵槽は閉鎖系で処理されるため、内部でトラブルが発生した場合、危険性が高く再稼働にもかなりの時間と費用を要すると考えられる。これらのトラブルを回避するためにも結晶化法を活用したリン回収技術は必要と考えられた。

(イ) 結晶化条件の検討

ろ液 300ml への 30% MgCl₂ 添加量を検討した結果、0.25ml を超えると水溶性 PO₄-P 濃度がほとんど低下しなくなったため、添加量は 0.1% 程度が適切と考えられた。また、消化液に対しては 1.0ml ~ 1.5ml で低下が安定してきたことから、消化液への添加量は 0.3 ~ 0.5% 程度が適切と考えられた。本施設への適用を考えた場合、1 日あたりの処理量約

3t に対し効率的に回収できる 30% MgCl₂ 添加量は 3L/d、消化液では 9 ~ 15L/d であり、浄化処理を考えた場合コスト面から考えればろ液への適用が適切と考えられた。

オ 今後の課題

消化液、ろ液に対する添加量が明らかになったことから、今後は、実規模施設に適應できる MAP 回収装置の開発とスケールアップ及び長期運転に伴う問題点の把握とデータ蓄積が必要である。

カ 要約

メタン発酵固液分離ろ液への添加量は 0.1% 程度が、消化液に対しては 0.3 ~ 0.5% 程度が適切と考えられた。また、メタン発酵槽処理経路内では結晶化反応が進行している可能性も示唆されたことから、豚舎汚水原水を対象として開発された結晶化法の活用は、スケールトラブル回避にも有効と考えられた。

研究担当者 (白石 誠)

第2章 作物病害の抑制効果を持つ微生物の堆肥化過程での増殖技術

1 作物病害の抑制効果を有する堆肥製造技術の開発

(1) 油糧廃棄物バイオマスを活用した病害抑制能を付与した牛ふん堆肥製造技術の開発

ア 研究目的

現状の堆肥化方式に家畜排せつ物以外の地域内バイオマス資源を利活用することで、土壤病害に拮抗作用を有する *Bacillus* 属菌を高密度で維持させる牛ふん堆肥の製造方法を開発する。

イ 研究方法

(ア) 油糧廃棄物バイオマスの堆肥化エネルギー源としての添加及び熟成加速技術の確立

a 牛ふん堆肥中細菌の分離

開放攪拌方式と密閉縦型発酵方式で生産された堆肥から *Bacillus* 属細菌を分離した。

b 堆肥化過程における *Bacillus* 属細菌の増殖条件の解明

小型堆肥化装置に畜産農家の牛ふん堆肥と製油工場の廃白土*を混合し、7日間堆肥化した後、得られた堆肥を一部装置に戻し（戻し堆肥化技術）、再度牛ふんと廃白土を混合し、得られた堆肥中の *Bacillus* 属細菌菌密度を測定した。現地畜産農家においても、同様の試験を行った。小型堆肥化実験装置を用いて、植物油工場から排出される廃白土の牛ふん尿（酪農）に対する混合割合を検討した。

※廃白土とは植物油工場で油を精製する際に発生する油分に富む副産物である

(イ) 病害抑制能付与のための *Bacillus* 属細菌増殖・芽胞形成技術の確立

Bacillus 属細菌の増殖条件の解明

供試菌株の拮抗微生物は堆肥中より分離した *Bacillus* 属細菌（以下 G1）を用い、濁度計を用いた菌数測定、増殖におよぼす pH、温度の影響を検討した。

(ウ) 病害抑制能を付与した機能性堆肥の土壤病害抑制効果と実証

a 拮抗微生物の病害抑制効果の判定

供試菌株の拮抗微生物は堆肥中より分離した G1 を用い、病原菌はトマト根腐萎凋病菌 (*Fusarium oxysporum f.sp. radicis-lycopersici*) を用いた。効果はペーパーディスク法で判定した。

b トマト根腐萎凋病に対する発病抑制効果

トマト萎凋病に対する発病抑制効果を確認するため、実規模ハウス内で土耕栽培試験を実施した。また他の数種病害菌に対する生育抑制効果を検討した。

c 製品保管条件の検討

製品保管中に特定 *Bacillus* 属細菌菌密度が低下しない条件の検討を行った。

ウ 研究結果

(ア) 油糧廃棄物バイオマスの堆肥化エネルギー源としての添加及び熟成加速技術の確立

a 牛ふん堆肥中細菌の分離

密閉縦型発酵方式で生産された堆肥には、*Bacillus* 属菌で一般的な *Bacillus licheniformis* 以外に、高い油脂分解能を有する *Bacillus* 属菌（以下、特定 *Bacillus* 属菌）が存在する。これらは、密閉縦型発酵方式の発酵助材として用いられている廃白土中の油脂成分を餌として増殖するとともに、シャーレ試験ではトマト根腐萎凋病菌に拮抗作用を示すことが明らかとなった（写真 3211-1）。

b 堆肥化過程における *Bacillus* 属細菌の増殖条件の解明

廃白土の添加により、堆肥の品温は緩やかに上昇し、12時間後には 65℃ 以上の高温となり、3日目には最高温度 80℃ に達した（図 3211-1）。総生菌密度は、開放攪拌式での堆肥化後には、大きな変化がなかったが、密閉縦型発酵装置での堆肥化後には 2.4×10^9 cfu/g に低下した。一方、*Bacillus* 属菌密度は密閉縦型発酵装置での堆肥化前 6.0×10^6 cfu/g であったが、3日後には 1.2×10^8 cfu/g に増殖し、堆肥化により更に 2.0×10^9 cfu/g と堆肥化前の 300 倍

程度に増殖した (図 3211-2)。

(イ) 病害抑制能付与のための *Bacillus* 属細菌増殖・芽胞形成技術の確立

Bacillus 属菌 (G1) は、40～44℃で最も増菌数が多く、No.3 液体培地において時間の経過とともに増殖し、9 時間後には 10^8 cfu/ml に達した後、24 時間まで 10^8 cfu/ml を維持した。pH6～9 の範囲で増殖への影響は認められなかった。



写真 3211-1 トマト根腐萎凋病菌に対する堆肥中から分離した特定 *Bacillus* 属の拮抗作用

(ウ) 病害抑制能を付与した機能性堆肥の土壌病害抑制効果と実証

a 拮抗微生物の病害抑制効果をペーパーディスク法により判定したところトマト根腐萎凋病菌に対して、G1 培養液 $10^4 \sim 10^7$ cfu/ml で抑制効果を示した。その結果、根域に 10^7 cfu/g の G1 が存在すれば、病害抑制効果を持つ可能性が示された (写真 3211-2)。

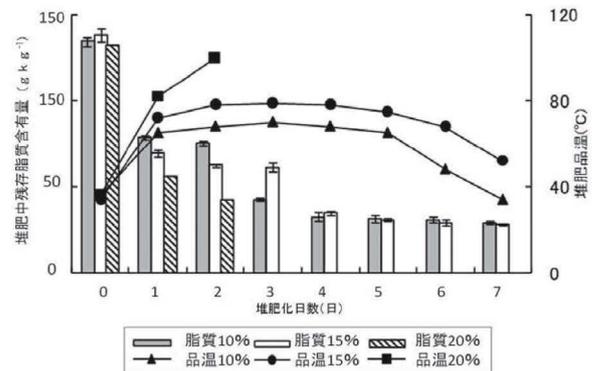


図 3211-1 廃白土の混合割合が牛ふん堆肥中の脂質含有量と品温におよぼす影響

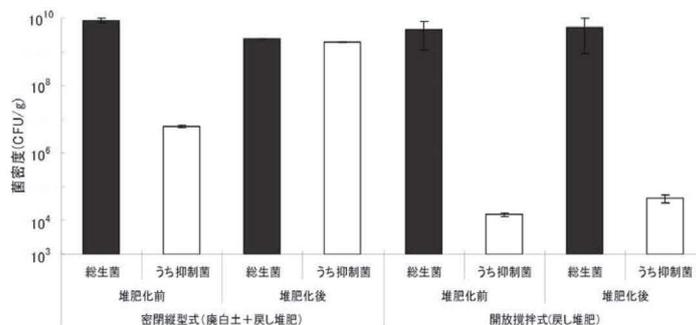


図 3211-2 牛ふん堆肥化前後の総生菌密度と *Bacillus* 属菌密度の変化

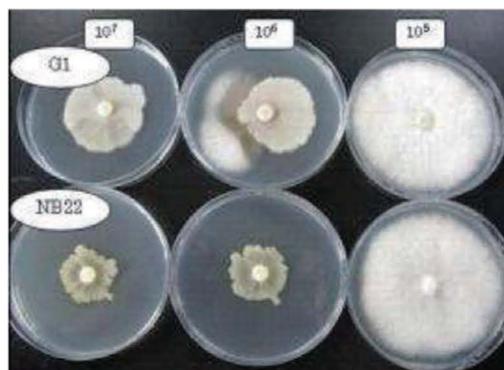


写真 3211-2 *Bacillus* 属細菌 (G1) が *Fusarium* 菌の生育に及ぼす影響 (ドロップ培養)

* *Fusarium* 菌は 10^4 個/ml、*Bacillus* 属細菌を $10^5 \sim 10^7$ cfu/ml に調整後、8mm のペーパーディスクに 70 μ l づつドロップし、25℃ 7 日間培養した。

b トマト萎凋病に対する発病抑制効果

堆肥施用により維管束の褐変を完全には抑制できなかったものの、トマト地上部の萎凋症状が軽減された。実規模ハウス内で土耕栽培試験を行ったところ、トマト根腐萎凋病に対する発病遅延効果が認められた。他の数種病害菌に対する生育抑制効果を検討したところ、イネ紋枯病菌、イチゴ萎黄病菌、ホウレンソウ萎凋病菌で効果が認められた。

c 製品保管条件の検討

製品保管中の拮抗作用を有する *Bacillus* 属菌密度低減防止法として、含水率 15% 以下・袋詰めが必須条件であることを示し、この方法で病原菌に対する抑制効果が少なくとも 6 か月間持続することを確認した。また、堆肥の一次貯留時にオカラを 10% 程度添加することにより、年間を通して 10^8 以上に高位安定化することを確認した。

工 考 察

(ア) 油糧廃棄物バイオマスの堆肥化エネルギー源としての添加及び熟成加速技術の確立

廃白土の 15% 混合により *Bacillus* 属菌が優位に増殖できる環境が整備されと考えられた。20% 以上の混合割合では自燃発火（発熱量も 3,000kcal/kg 以上あるので自燃可能である。）などが懸念されるため、本製造法では牛ふん尿への廃白土の混合比を 15% と設定した。

(イ) 病害抑制能付与のための *Bacillus* 属細菌増殖・芽胞形成技術の確立

牛ふん堆肥に土壤病害抑制効果を確実に期待するためには、土壤中に *Bacillus* 属菌密度が少なくとも 10^7 cfu/g 以上必要である。土壤の塩類集積を防ぐため、堆肥の施用量は 10 アール当たり 1 トン以下とする必要がある。1 トン以下の施用で効果が期待できる土壤中菌密度を達成するためには、 10^8 cfu/g 以上の *Bacillus* 属菌が存在する牛ふん堆肥を製造する必要がある。

(ウ) 病害抑制能を付与した機能性堆肥の土壤病害抑制効果と実証

Bacillus 属細菌は、トマト根腐萎凋病以外にもイネ紋枯病菌などに対して拮抗作用が認められるなど、幅広い効果を持つことが明らかとなり、利用場面の拡大が示唆される。トマト栽培農家が安定した効果を期待するためには、堆肥の袋詰め時期を明示

する必要がある。

オ 今後の課題

現地農家で堆肥中の *Bacillus* 属菌密度を高位安定化する効果をオカラで効果は確認したが、他の脂質含有廃棄物を利用する場合には高位安定化する効果を確認する必要がある。またトマト根腐萎凋病等の土壤病害に対する防除効果を実規模の圃場栽培試験で確認する必要がある。また、現状では酪農経営への密閉縦型発酵装置の導入は全国的にも発酵条件（廃白土の入手可能地域の限定）や導入コストの関係から進んでおらず、本研究成果を基にしつつ、開放攪拌方式での堆肥製造についても検討し、適用範囲を拡大することが今後必要と考えられる。

なお、本技術は、農薬登録を受けない限り農業生産現場で使用することはできない。

カ 要 約

(ア) 油糧廃棄物バイオマスの堆肥化エネルギー源としての添加及び熟成加速技術の確立

廃白土 15% を添加した密閉縦型発酵装置による堆肥化及び戻し堆肥技術を導入することで、牛ふん堆肥中の *Bacillus* 属菌密度が 1.0×10^8 cfu/g 以上になることを確認した

(イ) 病害抑制能付与のための *Bacillus* 属細菌増殖・芽胞形成技術の確立

小型発酵装置で作成した堆肥から分離した *Bacillus* 属 (G1) は *Fusarium* 属の病原菌に対して培地上で生育抑制効果を示した。G1 は、pH6 ~ 9 の範囲で増殖への影響は認められず、40 ~ 44℃ で最も増菌数が多いことを確認した。

(ウ) 病害抑制能を付与した機能性堆肥の土壤病害抑制効果と実証

病害抑制能を付与した機能性堆肥の土壤病害抑制効果と実証を行い、トマト根腐萎凋病の発病遅延効果を確認した。年間を通して *Bacillus* 属菌密度 10^8 cfu/g 以上の堆肥を安定して製造するためには、更に 10% (w/w) 程度のオカラを堆肥化前に添加する必要がある。

キ 引用文献

- 1) 村上圭一・鈴木啓史・加藤直人 (2010)a. 密閉縦型発酵装置で製造された牛ふん堆肥の施用がア

ブラナ科野菜根こぶ病の発病に及ぼす影響. 関西
病虫研報.52.93-94.

2) 村上圭一・鈴木啓史・加藤直人 (2010)b. 廃白
土の混合と戻し堆肥が堆肥中に存在する病害抑制
Bacillus 属菌の増殖に及ぼす影響. 土肥誌.81.343-
349.

3) 村上圭一・鈴木啓史・加藤直人 (2011). 廃オカ
ラの添加が堆肥中に存在する病害抑制Bacillus 属
菌の増殖に及ぼす影響. 土肥誌.82 (4).309-311.

研究担当者 (村上圭一*, 鈴木啓史, 黒田克利,
加藤直人)

(2) 病害抑制機能を付与した堆肥製造技術の経済 環境統合評価

ア 研究目的

油糧廃棄物の添加や堆肥化プロセスを制御するこ
とによって、拮抗菌を増殖・定着させた、病害抑制
機能の高い堆肥を対象とし、それを野菜作等に導入
することにより、どのようなメリットが得られるか
を、経済性と環境影響の二つの視点から明らかにす
る。

イ 研究方法

(ア) 堆肥製造の影響評価

病害抑制機能を有する堆肥の製造技術に関する技
術的データを収集し、ライフサイクルインベントリ
(LCI) 分析を行う。

(イ) トマト生産における堆肥利用の影響評価

病害抑制機能を有する堆肥を利用した野菜作を、
慣行の堆肥を利用した場合と比較し、経済性と環境
影響の二つの視点からメリットを明らかにする。

ウ 研究結果

(ア) 堆肥製造の影響評価

牛ふんと廃白土を混合し、密閉縦型発酵装置内で
堆肥化を行う病害抑制機能を有する多機能堆肥の製
造において、現地で堆肥化過程の物質収支を発酵槽
内の堆肥容積、比重、トラックスケールによる重量
測定、成分分析によって明らかにし、日本の温室効
果ガスインベントリ報告書や既往の知見を活用し
て、メタン、亜酸化窒素排出量を推定し、開放攪拌
発酵装置による堆肥化と比較した。

多機能堆肥 (密閉縦型発酵方式) と慣行堆肥 (開
放攪拌発酵方式) の比較は、二酸化炭素排出量換算
で行った。生物由来の CO₂ 排出並びに炭素固定分
の計算からの除外、廃白土の処理に関わる地球温暖
化物質排出分の慣行堆肥の環境負荷分としての算入
等を行うと、多機能堆肥の方が地球温暖化への影響
が小さいことがわかった (図 3212-1、表 3212-1)。
慣行堆肥では直接排出の部分が最も大きいこと、多
機能堆肥では廃白土及び電気の部分が大きいことが
示された。廃白土の利用に伴う負荷は、ナタネ生産
プロセスに起因するものである¹⁾。

(イ) トマト生産における堆肥利用の影響評価

トマト半促成栽培において、慣行と改善の 2 つの
システムを比較した (表 3212-2)。改善システムで
は、多機能堆肥を使用することにより、土壌消毒が
不要になると想定されている。IPCC (2007 年) の
GWP の値を用いトマト 1 kg 当たりの温室効果ガス
排出量を求めると、改善システムの方が小さいこと
が示された (表 3212-3)。機能性堆肥 (バチルス属
菌高密度堆肥) の製造コストは約 46 円 /kg であり、
10a 当たり 1 トンの機能性堆肥施用によってクロル
ピクリンによる土壌消毒 (100,000 円 /10a) が不要
になると想定すれば、トマトの生産費を 50,000 円
/10a 程度削減できる可能性がある²⁾。

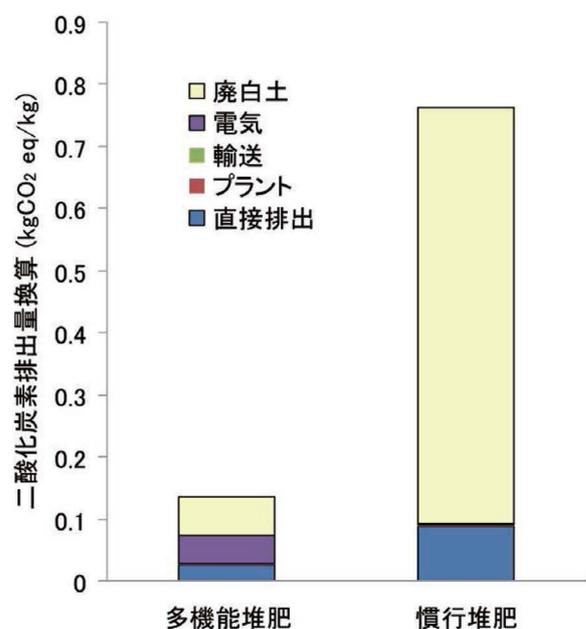


図 3212-1 多機能堆肥と慣行堆肥の比較 (温室効果
ガス排出量)

エ 考察

(ア) 堆肥製造の影響評価

堆肥製造の影響評価において、廃白土の利用に伴う負荷（ナタネ生産プロセスに起因する負荷）が大きいことは、環境負荷の主産物と副産物の配分（アロケーション）方法を検討することが重要であることを示していると考えられる。

(イ) トマト生産における堆肥利用の影響評価

本結果は、多機能性を発揮することができれば、堆肥製造技術の改善によって野菜作の経済性と環境影響をともに改善できる可能性があることを示している。

オ 今後の課題

(ア) 堆肥製造の影響評価

副資材の利用に伴う環境影響を評価するためのアプローチの検討が必要である。

(イ) トマト生産における堆肥利用の影響評価
より詳細な評価を行うためには、圃場レベル、農家レベルでの試験に基づいた評価が必要である。

カ 要約

(ア) 堆肥製造の影響評価

廃白土処理（燃焼）を考慮すると、多機能堆肥の方が慣行堆肥より温室効果ガス排出量が小さいことが示された。

(イ) トマト生産における堆肥利用の影響評価

多機能堆肥を利用することにより、温室効果ガス排出量と生産費を低減できることが示された。

キ 引用文献

- 1) 林清忠 (2011). 農業生産に由来する温室効果ガスの発生と対策技術. 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構編, 農業・農村環境の保

表 3212-1 多機能堆肥と慣行堆肥の比較（温室効果ガス排出量）

		合計	直接排出	プラント	トラック	電気	廃白土
多機能堆肥	kg CO ₂ eq / kg	0.136	0.0269	0.000461	8.86e-6	0.0461	0.0626
	%	100.0	19.8	0.3	0.0	33.9	46.0
慣行堆肥	kg CO ₂ eq / kg (ケース 1)	0.0921	0.0890	0.000986	8.86e-6	0.00214	
	%	100.0	96.6	1.1	0.0	2.3	
	kg CO ₂ eq / kg (ケース 2)	0.762	0.0890	0.000986	8.86e-6	0.00214	0.670
	%	100.0	11.7	0.1	0.0	0.3	87.9

ケース 1 : 廃白土処理(燃焼)を含まない

ケース 2 : 廃白土処理(燃焼)を含む

表 3212-2 比較されるトマト生産システム

	改善システム	慣行システム
施用する堆肥	多機能堆肥	慣行堆肥
土壌消毒	実施せず	実施
化学肥料	施用	施用

表 3212-3 温室効果ガス排出量の比較 (KgCO₂ eq./kg トマト)

	改善システム	慣行システム
共通(土壌消毒、堆肥以外)	1.30	1.30
土壌消毒	-	0.03
堆肥	0.14	0.76
合計	1.44	2.09

全と持続的農業を支える新技術. 農林統計協会. 212-215.

2) Kiyotada Hayashi, Keiichi Murakami and Naoto Kato (2009). Multi-functional compost for sustainable agricultural production : improvements of resource and disease management using life cycle approach. Life Cycle Assessment IX : Toward the Global Life Cycle Economy. 202.

研究担当者 (林清忠^{*}、加藤直人)

(3) 堆肥化プロセスの制御による拮抗微生物高濃度含有堆肥製造技術の開発

ア 研究目的

近年、化学農薬の使用量を低減した農作物の生産と消費に期待が高まっている。そして、効果の高い簡易な防除方法の一つに、コンポスト(たい肥)を利用した土壌管理の方法がある。防除効果は様々なメカニズムによることがわかってきている。メカニズムとしては、微生物が抗菌物質を生成して病原菌の生育を抑制するもの、溶菌酵素を生成して病原菌を溶解するものなどが知られている。また、病原菌と拮抗菌が増殖場所や栄養基質をめぐる競争することや、拮抗菌が病原菌に寄生して菌糸を溶菌したり、菌核を崩壊させたりすることで病原菌を死滅させたり、病原菌の活性を低下させたりすることも指摘されている。更に、病原菌あるいは非病原性菌を用いて植物に免疫を獲得させ全身抵抗性を付与方法や、根圏・根面に生息する植物生育促進根圏菌(PGPR)の作用で植物に抵抗性を誘導する方法も報告されている。コンポストが植物病害の防除に果たす役割としては、土壌中に病原菌に対する拮抗微生物を持ち込むこと以上に、有機物を土壌に施用することによって土壌微生物叢に影響を与えることが大きいと考えられてきた¹⁾。BulluckとRistainoは、植物残渣と豚ふん尿を混合して製造したコンポストによって*Sclerotium rolfsii*に起因するトマト白絹病を抑制しているが、コンポストを施用することで土壌中に病原菌に対する潜在的な拮抗微生物が増加したと報告している¹⁾。また、Danonらはインゲン豆菌核病を防除できるコンポストが熟成に長時間をかけすぎると病害防除効果を失ってしまうことか

ら、コンポストは土壌中で病原菌を抑制する微生物に栄養基質を供給する役割を担っていると報告している²⁾。上述した例のように、コンポストを施用することで土壌中に存在する拮抗微生物を増殖させることのできる場合があるが、コンポストをどのように施用すれば拮抗微生物を増殖させることができるのかという手法については全く明らかになっていないのが現状である。このことが、コンポストによる病害の抑制効果の再現性が乏しいことの原因の一つとなっている。本研究では土壌中で拮抗微生物を安定的に出現させるためにより確実な方法として抗病性糸状菌株を高密度に含む機能性堆肥の製造・利用技術を開発することを目的としている。ここでは、現状のたい肥化の過程で健全な栽培に効果的な糸状菌SD-62株を高密度で維持させる牛ふん堆肥の製造方法とアブラナ科植物のチンゲンサイ栽培に対する施用効果について紹介する。

イ 研究方法

アブラナ科植物のチンゲンサイに注目し、*Rhizoctonia solani* チンゲン2(以下、チンゲン2株)を病原菌とするチンゲンサイ尻腐病が多発している圃場にもかかわらず、病害が著しく抑制されている土壌から抗病性糸状菌の単離を試みた。

SD-62株がチンゲンサイ尻腐病病原菌チンゲン2株に対して拮抗作用を示すか確かめるために、対面培養法を行った。対面培養にはPDA培地を用い、チンゲン2株とSD-62株のそれぞれを培地上の両端に接種して、27℃、暗所条件で5日間培養した。

チンゲン2株、及びSD-62株の濃度を変えて植物試験を行うことにより、チンゲンサイの健全栽培が可能なSD-62株の有効濃度を検討した。まず、チンゲン2株とSD-62株をPD液体培地で培養し、チンゲン2株の培養液0.001、0.01、0.05、0.1mLそれぞれに対してGP1株培養液を0.1、1、10mLと変化させてチンゲンサイの生育試験を行った。生育試験には15粒の無菌処理したチンゲンサイ種子を播種し、発芽した苗を播種後6日後に10苗まで間引きし、その後発病経過を観察した。

コンポスト化は、複数の微生物が複雑な相互作用を及ぼしながら共存する、複合微生物の系であることに特徴があり、いわゆる純粋微生物系ではないので、コンポスト原料に接種した特定の微生物をコン

ポスト化の過程で増殖させるためには工夫が必要となる。抗病性糸状菌株を高密度に含む機能性コンポストを効率的に製造するためには、コンポスト化の過程で増殖する接種菌株の動態を知る必要がある。ここではサンプル中のSD-62株濃度を測定するためにリアルタイムPCR法を用いた。そのためSD-62株に選択的なプライマーの設計を行った。SD-62株の塩基配列中で保存性の低い領域を検索するためにClustalX（ソフト）を用いた。設計したプライマーの選択性をReal-time PCRに適用して検討したところ、高い選択性が確認された（図3213-1）。引き続き、コンポスト中での増殖を測定した。牛ふんのみを原料とした場合、一次発酵後のpHが高く、SD-62を増殖させるためにはpH調整が必要であることを確かめ、コンポスト原料に油かすを添加することによって一次発酵後のpHを低下させる方法を試みた。

生成した機能性コンポストを用いてチンゲンサイの健全栽培が可能か生育試験をおこなった。試験には植物環境試験装置を用いた。また、その過程で土壌中のSD-62株の定着を確認した。試験装置は内部の湿度を55%、温度は25℃で一定とし、照度は全消灯を8時間維持した後に、4時間かけて段階的に点灯して全点灯を8時間維持し、4時間かけて段階的に消灯するというサイクルで制御して、30日間発病状態を観察した（図3213-2）。

ウ 研究結果

病害が著しく抑制されている土壌から単離した糸状菌をSD-62株担子菌に属することを確認している（写真3213-1）。SD-62株は病原菌チンゲン2株に対する抑制物質は生産せず、糸状菌間の相互作用によって病原菌の生育を抑制することを確認した。また、SD-62株の至適温度は35℃付近、至適pHは弱酸性にあり、基質濃度が低いときにも良好な増殖を示すことを見いだしている。

対面培養試験では、チンゲン2株とSD-62株が対峙する領域での明確な境界線を確認することができた。SD-62株がチンゲン2株に侵食されないことがわかった。チンゲンサイ尻腐病の多発圃場でありながら、発病していない土壌ではGP1株が植物根近くに存在し、病原菌の植物根への侵入を防ぐことで病害を防除していたものと考えた。また、チンゲン2株以外の病原菌に対する効果を検討したが、SD-62株は他の植物の病原菌に対しても抗菌活性を示すことがわかった（写真3213-2）。

植物試験では、チンゲン2株の濃度に対しSD-62株の濃度が高くなるほど発病度が小さくなったことから、発病度はチンゲン2株の濃度に対するSD-62株の濃度に依存していることがわかった（図3213-2）。この結果、チンゲン2株の濃度に対しSD-62株の濃度が15倍以上高くなったとき健全栽培が可能であることがわかった。健全栽培可能な抗病性糸状菌株を高密度に含む機能性コンポストの添加割合を示す（図3213-3）。横軸が機能性コンポスト中での

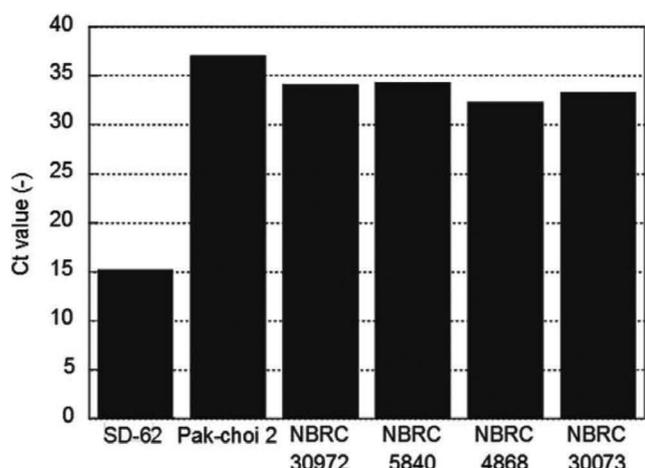


図 3213-1 選択的プライマーによるSD-62株の検出

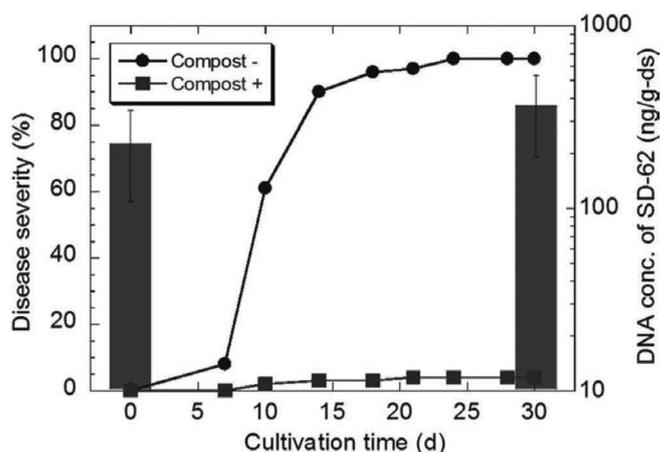
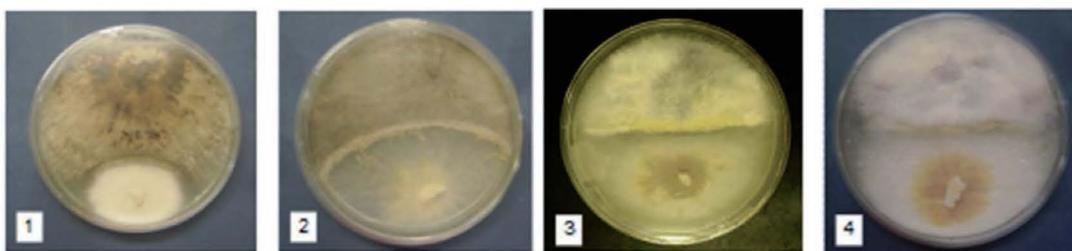


図 3213-2 チンゲンサイの栽培試験における発病度の経時変化とSD-62株の土中濃度変化 (SD-62株濃度は棒グラフ)



1 : *R. solani* チンゲン 2 2 : *R. solani* K1
 3 : *F. oxysporum* f.sp.melonis FO-Me-2

写真 3213-1 種々の植物病原菌に対する SD-62 株抗菌活性



写真 3213-2 チンゲンサイ尻腐れ病菌に対する抑制
 土壌中から単離した抗病性糸状菌 SD-62
 株

SD-62 株の濃度、縦軸が健全栽培が可能なコンポ
 ストの施用量を示す。

SD-62 株のコンポスト中での増殖をみたところ、
 pH 低減のためには油かすの添加量が多いことが有
 利であるが、油かすの添加量が多いとスケールアッ
 プにともなって圧密を生じ好気条件が維持されなく
 なって、SD-62 株の増殖を阻害することがわかった。
 そこで、牛ふんと油かすの最適混合比率を検討した
 ところ、牛ふんと油かすを 8:2 の混合割合で調整し、
 2 日間の一次発酵を行ったものは、有機物分解率が
 50% 付近と高く、pH は 6.5 付近と低くなって、接
 種した SD-62 を接種時のおよそ 100 倍にまで増殖
 させることができることがわかった (図 3213-4)。

チンゲンサイの生育試験の結果、コンポストを施
 用しないときには発病度は速やかに 100% に達する
 が、コンポストを施用したときには健全栽培を達成

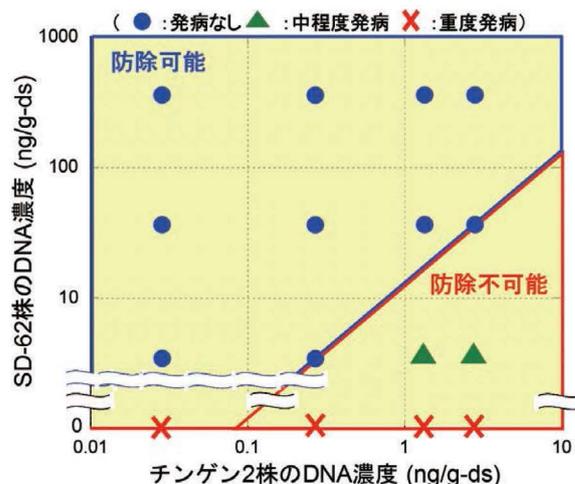


図 3213-3 チンゲンサイの健全栽培が可能なチンゲ
 ン 2 株と SD-62 株の相対濃度

することができた。このとき、試験土中の SD-62
 濃度は接種時とほとんど変わらない高濃度に維持さ
 れた。

工 考 察

土壌中のチンゲン 2 株の濃度が、0.001mL 中に
 1.49ng、乾燥重量で表すと乾燥重量当たり 0.04ng
 のときに病害が出始めているとわかったので、一般
 的なコンポスト投入量である 10a 当たり乾燥重量
 で 1200kg では、コンポスト中に SD-62 株濃度が乾
 燥重量当たり 17.5ng 以上の機能性コンポストを作
 る必要があると考えられる。また、実際のチンゲン
 サイ農家でコンポストを化学肥料と併用しており
 100kg のコンポストを投入しているところがあるの
 で、その施用量を採用するとすればコンポスト中に
 SD-62 株濃度が乾燥重量当たり 210ng 以上の機能

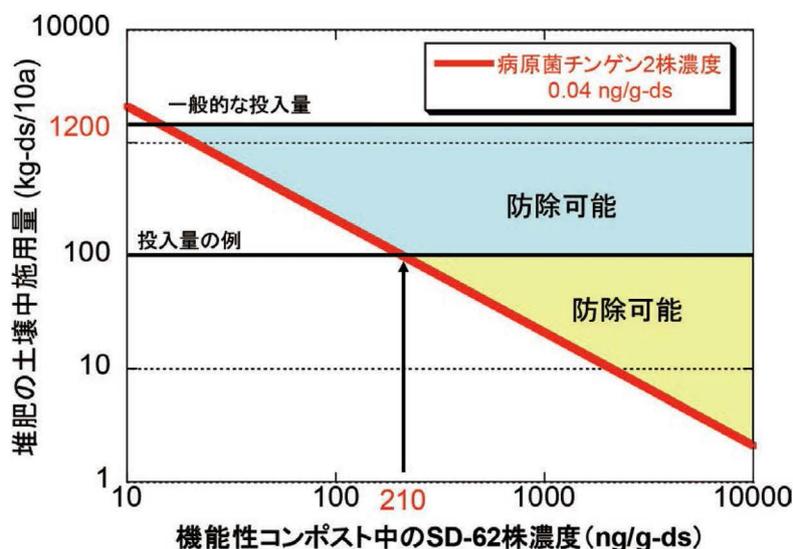


図 3213-4 チンゲンサイの健全栽培が可能な機能性コンポスト施用量

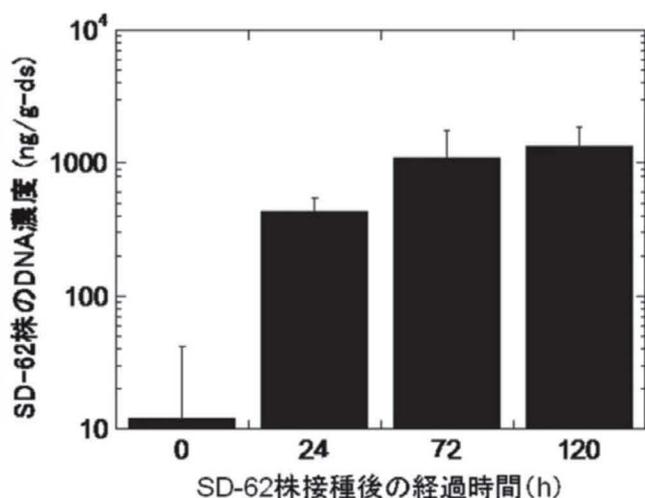


図 3213-5 コンポスト化過程（2次発酵発酵）におけるSD-62株の増殖

性コンポストを作る必要があると考えられる。

オ 今後の課題

本技術を、病害抑制効果を謳って農業生産現場で使用する場合には、農薬登録を受けることが必要である。

カ 要約

本研究で製造した機能性コンポストはチンゲンサイの健全栽培に有効であることが確かめられた。

キ 引用文献

1) Bulluck L.R., Ristaino J.B. (2002). Effect

of synthetic and organic soil fertility amendments on southern blight, soil microbial communities, and yield of processing tomatoes. *Phytopathology*.92.181-189.

2) 中崎清彦 (2005). コンポストの普及に向けて. 人間と環境 (日本学術会議自然保護研究連絡委員会編).32.114-119.

3) 中崎清彦・神谷昌芳・王岩鵬・鈴木伸章 (2008). 病原菌抑制菌を高濃度に含む機能性コンポストを用いた植物病害の防除. 化工学会第73年大会.

4) 中崎清彦・神谷昌芳・上野直己 (2008). 植物病害抑制菌を高濃度に増殖させるためのコンポスト化条件の検討. 化工学会第40回秋季大会.

5) 中崎清彦・神谷昌芳・三本紘士 (2009). 土壌中で植物病害を防除可能な機能性コンポストの製造. 化工学会第41回秋季大会.

6) 三本紘士・呉然・中崎清彦 (2011). 機能性コンポストの製造における原料中雑菌濃度の影響. 化工学会第76年大会.

7) 三本紘士・中崎清彦 (2011). 機能性コンポスト製造において操作条件が抑制菌の選択的増殖に与える影響. 化工学会第43回秋季大会.

8) 三本紘士・中崎清彦 (2011). 機能性コンポスト作成時におけるpH及び原料中の有機物量の影響. 生物工学会大63年大会.

研究担当者 (中崎清彦*)

第3章 堆肥の塩類除去技術

1 家畜排せつ物を利用した低塩類堆肥及び成分調整堆肥の製造技術の開発

ア 研究目的

「家畜排せつ物法」の完全施行により各地に整備された屋根付き堆肥センターが稼働を始めたが、従来品に比べて塩類濃度の高い家畜ふん堆肥が多量に生産されている。このような堆肥は、耕種農家が期待する土壌物理性改良に重点をおいた資材には適さない。また、塩類濃度の高い堆肥を連用することにより一部の農地で塩類集積の問題が顕在化してきている。そこで、乳牛ふんを対象に耕種農家のニーズに適合した低塩類濃度の堆肥製造技術を確立するとともに、地域内のバイオマス資源等を利用した肥料成分調整技術を開発する。



写真 331-1 スクリュープレス型高精度固液分離装置

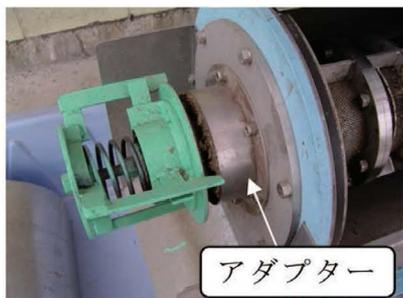


写真 331-2 固形分排出口にある圧搾圧調整用アダプター

イ 研究方法

(ア) 低塩類堆肥の製造

a スクリュープレス型固液分離装置による塩類除去

(独) 農業・食品産業技術総合研究機構生物系特定産業技術研究支援センターが(株)ビック・エコらと共同開発したスクリープレス型高精度固液分離装置にアダプターを取り付けて圧搾圧を変えられるよう一部改良した改造機(写真 331-1～2、表 331-1)を使って、乳牛ふんを固液分離し塩類除去状況を調査した。塩類濃度の指標として電気伝導率(EC、風乾材料に水 10 倍添加)を測定した。

b 畜舎でのふん尿分離による低塩化

神奈川県畜産技術所の搾乳牛の排せつ物及び神奈川県内酪農家 38 戸の畜舎排出ふんの EC を調査し、ふん尿分離による堆肥の低塩化を検討した。

c 低塩類堆肥製造のための固液分離方法

EC2dS/m 以下、カリウム含有率 2% 以下の低塩類堆肥を製造するための固液分離方法を検討した。

d 固形分の堆肥化

固液分離された固形分の堆肥化条件及び製造された低塩類堆肥の肥料成分を調べた。

(イ) 搾汁液の処理と成分調整堆肥の製造

a 搾汁液の曝気処理

メンブランディフューザ(日本インカ社製 NOPOL PRK300、直径φ320mm、気泡サイズ: 1～3mm)を用いて、低塩類堆肥製造時に発生する搾汁液の曝気処理を検討した。

表 331-1 固液分離装置改造機の仕様型高精度固液分離装置

処理能力	100～200kg/h
機械寸法	L1.3×W1.1×H1.0 m
スクリー直径	φ 150mm
スクリー回転数	20～50rpm
電動機	1.5kW 200V
重量	200kg

b 搾汁液と米ぬかを利用した成分調整堆肥の製造

発酵乾燥ハウス（幅 3.0m × 長さ 34m × 深さ 20cm、発酵床面積 102m²）において、搾汁液を牛ふん戻し堆肥と米ぬかに混合させて堆肥化し、成分調整堆肥の製造を検討した。

(ウ) 低塩類堆肥製造システム

搾乳牛 25 頭を飼養する酪農家を対象に、本システムの導入モデルの検討と、固液分離装置の導入、搾汁液処理及び運転コストを含めた低塩類堆肥製造コストの試算を行った。

(エ) 低塩類堆肥の利用

a 搾汁による堆肥成分の変化及び搾汁液の肥料成分の検討

乳牛ふんをスクリー型固液分離装置で搾汁後堆肥化し、堆肥成分を測定した。また、搾汁後の廃液についても各肥料成分の検討を行った。

b 低塩類堆肥の施設栽培（雨よけハウス）における連用効果の検討

試験区は、低塩類堆肥区 1t（乾物）/10a（現物で約 1.7t）及び 2t（同）/10a（同 3.4t）を設け、対照として EC8dS/m 程度の牛ふん堆肥 1t（同）/10a（同 1.3t）施用区及び化学肥料単用区（N：P2O5：K2O = 15：10：15g/m²）を設け、堆肥を施用した各区も同量の化学肥料を上乗せした。供試作物はコマツナ（品種‘わかみ’）とし、2009 年 9 月 28 日から 2011 年 3 月 29 日の間に 6 連作行い、収量及び土壤成分の経時変化の調査を行った。

c 低塩類堆肥の花き鉢物培養土原料としての利用検討

低塩類堆肥と赤土（未耕地火山灰土）を混合し培養土を作製、3.5 号ポリポットに充填して試験に供した。試験区は、慣行区（赤土 50：腐葉土 25：ピー

トモス 20：パーライト 5）、1：1 区（低塩類堆肥 1：赤土 1）、1：2 区（低塩類堆肥 1：赤土 2）、1：4 区（低塩類堆肥 1：赤土 4）、通常堆肥混合区（赤土 45：通常堆肥 15：腐葉土 20：ピートモス 20：パーライト 5）（() 内数値は容積比）とした。供試作物は、パンジー（品種‘F1 デルタプレミアムイエローウィズパープルウイング’）とし、基肥はエコロング 100（14-12-14）2g/L、追肥はピータース 20-20-20（3000 倍）を用い 6 回行った。開花日、植物体の生育量、培養土の化学性を調査した。

(オ) 成分調整堆肥の利用

成分調整堆肥の施用効果の検討

牛ふん搾汁液を利用して製造された成分調整堆肥のリン酸・カリ成分の肥効評価を行うため、神奈川県農業技術センター内圃場（腐植質黒ボク土）においてスイートコーン（品種‘ゴールドラッシュ’）を栽培した。試験区は、リン酸代替区、カリ代替区、化成肥料区、リン酸・カリ無施用区を設け、収量、養分吸収量及び栽培前後の土壤化学性の調査を行った。堆肥施用区では、リン酸・カリ成分の基肥全量を堆肥で施用し、各堆肥区での不足成分及び追肥は化成肥料を用いた。化成肥料は硫安、重焼リン、硫加を用い、施肥量は作物別肥料施用基準に準じた（表 331-2）。

ウ 研究結果

(ア) 低塩類堆肥の製造

a スクリープレス型固液分離装置による塩類除去

アダプターを長くして圧搾圧を高くすると、乳牛ふんに対する固形分の EC 除去率は上昇した（表 331-3）。また、固液分離時に加水することでも EC 除去率は上昇した。

表 331-2 成分調整堆肥による成分代替試験の堆肥及び各種成分施用量

	堆肥施用量 (kg/10a)	堆肥由来成分量 (kg/10a)			化成肥料由来成分量 (kg/10a)		
		N	P2O5	K2O	N	P2O5	K2O
リン酸代替区	343	2	15	22	18	0	5
カリ代替区	234	1	10	15	19	5	5
化成肥料区	0	0	0	0	20	15	20
リン酸・カリ無施用区	0	0	0	0	20	0	0

※堆肥の肥効率は、N 20%、P2O5 及び K2O は 100% とした。

b 畜舎でのふん尿分離による低塩化

乳牛ふんの EC は $2.6 \pm 0.8\text{dS/m}$ 、早朝尿の EC は $60 \pm 13\text{dS/m}$ で、尿はふんに比べて EC がかなり高かった。酪農家の畜舎排出ふんの EC は平均 5.8dS/m であったが、EC の分布は $3 \sim 9\text{dS/m}$ と広範囲であった (図 331-1)。

c 低塩類堆肥製造のための固液分離方法

乳牛ふんの EC が 4dS/m 以下の場合、加水して 1 回固液分離すると EC 減少率は 56%、固形分は 1.7dS/m であった (図 331-2)。乳牛ふん 1t 当たり 0.45t の水を加えて搾汁液 1.16t が発生した。一方、EC が 4dS/m より高い場合は、一度固液分離した固形分に加水して再度固液分離することで、EC 減少率は 82% で搾汁液は 1.25t となった。

d 固形分の堆肥化

固形分の水分は 70% 前後で、副資材等で水分調整を行わずそのまま堆積するだけで堆肥化発酵し、 60°C を超える良好な発酵温度が得られた。製造された堆肥の成分は EC 2dS/m 以下、カリウム含有率 2% 以下となった (表 331-4)。堆肥化時に発生するアンモニア揮散量は、おが屑で調整した乳牛ふんを堆

肥化した場合に比べて $9 \sim 75\%$ と大幅に減少できた。

(イ) 搾汁液の処理と成分調整堆肥の製造

a 搾汁液の曝気処理

搾汁液は水分 $93 \sim 95\%$ でふん尿混合スラリーと同程度であった。曝気強度 $3 \sim 6\text{m}^3/\text{m}^3/\text{h}$ で曝気処理したところ、曝気後 12 週目以降 ORP 値はプラスとなり、大腸菌は曝気後 7 週目で分離陰性となった (表 331-5)。

b 搾汁液と米ぬかを利用した成分調整堆肥の製造

牛ふん戻し堆肥に搾汁液を混合した場合、堆肥化時の最高温度は 40°C 程度であったが、搾汁液に米ぬかを $5 \sim 15\%$ 混合すると最高温度は 60°C を超えた。製造された成分調整堆肥は、EC が 10dS/m 程度、カリウム含有率は 6% 程度であった (表 331-3)。

(ウ) 低塩類堆肥製造システムの導入

本システムを酪農家に導入するにあたっては、①搾汁液を堆肥化処理する場合と②曝気処理する場合に分けられる (図 331-3)。①乳牛ふんを発酵乾燥ハウスで戻し堆肥を利用して処理している酪農家に

表 331-3 乳牛ふんを固液分離した時の EC 減少率

固液分離時の 加水量	アダプターの長さ		
	10mm	30mm	50mm
加水なし	27%	44%	67%
水 1 倍量	58%	70%	70%
水 2 倍量	71%	78%	81%
水 3 倍量	69%	82%	84%
水 4 倍量	71%	85%	—

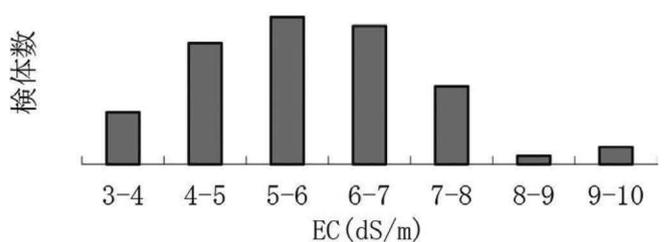


図 331-1 神奈川県内酪農家の畜舎排出ふんの EC 分布

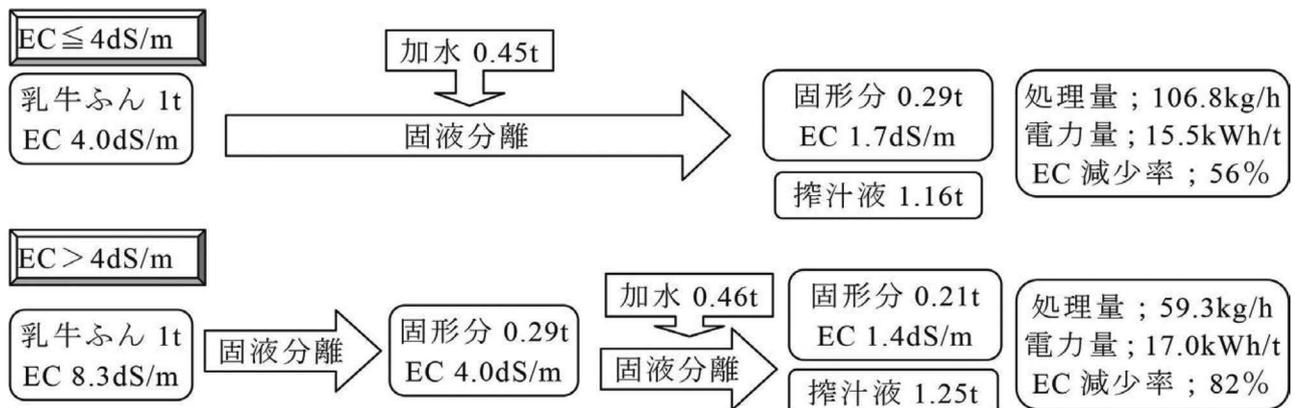


図 331-2 スクリュープレス型固液分離装置による塩類除去方法

において、発酵乾燥ハウスで搾汁液を処理する場合、搾汁液を既存の発酵乾燥ハウスで最大 20 頭分処理できることから、20 頭分の乳牛ふんを固液分離し残りの 5 頭分と搾汁液を発酵乾燥ハウスで処理する場合、低塩類堆肥 1kg あたりの製造コストは 73.5 円と試算された。② 25 頭全頭固液分離し搾汁液を曝気処理し圃場還元する場合、製造コストは 84.6 円/kg と試算された。

(エ) 低塩類堆肥の利用

a 搾汁による堆肥成分の変化及び搾汁液の肥料成分の検討

搾汁牛ふん試料は、EC が搾汁前の 40% まで低下し、水溶性成分 (Cl、Na、K) 及び各肥料成分含量が大きく低下し、窒素、リン酸、カリは何れも 2% (乾物) 以下となることを示した (表 331-6)。また、搾汁液の成分は、窒素：リン酸：カリ = 2.3 : 2.5 : 5.5 (乾物%) であり、カリ含有率が高い傾向にあった。

b 低塩類堆肥の施設栽培 (雨よけハウス) における連用効果の検討

低塩類堆肥を雨よけコマツナ栽培に 6 作連用したところ、コマツナ収量は概ね処理間に大きな差は認められなかった (図 331-4)。4、5 作目は、春から

夏にかけての温度上昇や土壌の乾燥により発芽率及び生育量が低下した。低塩類堆肥施用区では、通常牛ふん堆肥区と比較して土壌の EC、無機態窒素、可給態リン酸及び交換性塩基濃度の上昇が抑制された (表 331-7)。

c 低塩類堆肥の花き鉢物培養土原料としての利用検討

1 : 1 区で株張り及び地上部重等の生育も良好であった (表 331-8)。培養土の化学性は、1 : 1 区で可給態リン酸及び無機態窒素が多く、低塩類堆肥の混合割合が増加するほど交換性塩基も上昇した。通常堆肥混合区では、EC 及び交換性塩基、可給態リン酸及び硝酸態窒素が高く生育抑制に影響を及ぼしたことが推察された (表 331-9)。

(オ) 成分調整堆肥の利用

成分調整堆肥の施用効果の検討

堆肥施用区で化成肥料区と同等もしくはそれ以上のスイートコーン生育量を示し、養分吸収量も同様の傾向を示した (表 331-10)。土壌の化学性は、堆肥投入による影響は見られなかった。

表 331-4 製造した低塩類堆肥と成分調整堆肥の肥料成分組成

		pH	EC	TC	TN	C/N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO
			dS/m	DM				DM		
				%				%		
低塩類堆肥	(n=5)	7.8	1.3	44.2	1.8	24.6	0.9	1.0	0.9	0.5
成分調整堆肥	(n=2)	9.4	10.1	32.2	2.6	12.4	4.5	6.0	3.9	1.7

表 331-5 曝気処理による搾汁液の性状の変化

経過週	水分 (%)	pH	ORP (mv)	大腸菌 (CFU/ml)	水温 (°C)
0	95.4	7.9	-338	10 ⁵	19.4
1	95.2	8.4	-356	10 ⁴	19.8
3	96.2	8.7	-305	10 ⁴	23.1
4	96.8	8.7	-280	10 ³	23.1
6	97.9	8.7	-114	10 ¹	26.8
7	98.9	9.1	-21	不検出	27.9
9	96.2	8.3	-105	不検出	29.7
10	96.4	8.4	-57	-	30.3
11	96.3	8.4	-8	-	30.6
12	-	8.6	68	-	27.6

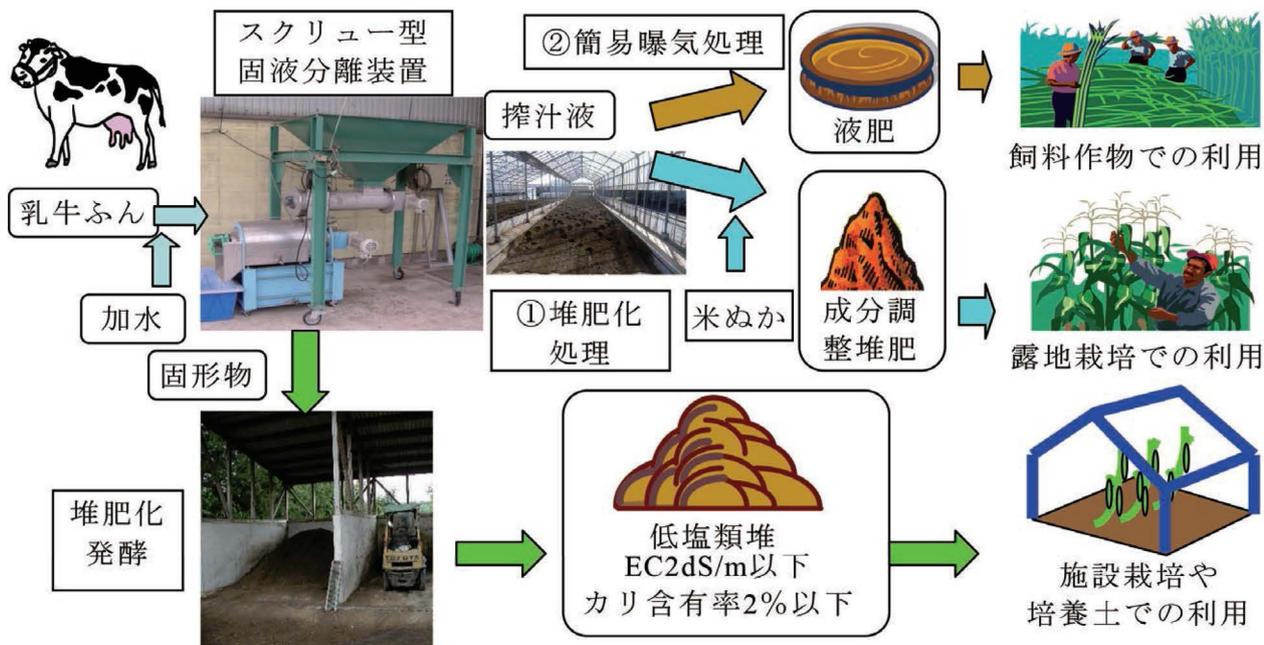


図 331-3 固液分離装置を利用した低塩類堆肥の製造フロー

表 331-6 低塩類堆肥等の成分分析値

(乾物当たり)

供試資材名	pH	EC (dS/m)	TC	TN	C/N	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O	CaO	MgO	Na	Fe
低塩類堆肥 1 回搾り	7.1	1.9	43.9	2.2	20.2	1.4	1.1	2.1	0.8	0.2	0.4
低塩類堆肥 2 回搾り (Lot.1)	8.4	2.0	44.7	1.6	28.0	1.3	1.6	2.0	0.8	0.2	0.6
低塩類堆肥 2 回搾り (Lot.2)	8.2	1.7	45.6	1.5	31.0	0.9	0.8	0.9	0.6	0.2	—
牛ふん堆肥(通常)	9.1	9.1	36.0	3.9	9.1	3.2	5.7	5.9	2.2	1.2	0.4

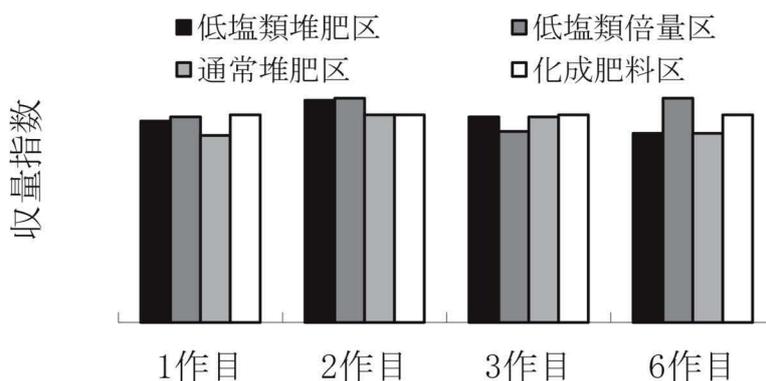


図 331-4 コマツナの収量指数 (化成肥料区が 100)

表 331-7 雨よけハウスでのコマツナ栽培時の土壌成分変化

	pH			EC			無機態窒素(mg/100g 乾土)			P ₂ O ₅ (mg/100g 乾土)		
	1 作目	3 作目	6 作目	1 作目	3 作目	6 作目	1 作目	3 作目	6 作目	1 作目	3 作目	6 作目
低塩堆肥区	5.70	5.44	5.34	0.35	0.59	1.04	25	6	8	40	35	44
低塩堆肥倍量区	5.70	5.51	5.40	0.35	0.66	1.22	26	6	24	44	38	55
通常堆肥区	5.80	5.78	5.74	0.60	1.18	1.40	28	15	33	50	65	93
化成肥料区	5.70	5.46	5.47	0.32	0.46	0.69	25	4	9	38	30	34
	CaO(mg/100g 乾土)			MgO(mg/100g 乾土)			K ₂ O(mg/100g 乾土)			CEC(me/100g 乾土)		
	1 作目	3 作目	6 作目	1 作目	3 作目	6 作目	1 作目	3 作目	6 作目	1 作目	3 作目	6 作目
低塩堆肥区	487	525	604	88	96	131	103	107	137	33.3	37.0	36.4
低塩堆肥倍量区	504	547	705	79	108	167	121	135	203	33.9	40.2	40.4
通常堆肥区	537	629	743	98	139	176	165	261	347	34.5	39.8	39.4
化成肥料区	501	538	540	74	90	100	83	56	51	32.8	34.7	32.2

表 331-8 パンジーの生育量

試験区	株張り mm	草丈 (花含まず)mm	葉色	地上部重 g	地下部重 g
慣行区	137.3	78.6	58.9	11.8	5.3
1 : 1	139.7	71.4	53.0	12.3	5.3
1 : 2	126.5	67.5	56.8	9.9	4.2
1 : 4	130.3	59.2	53.2	8.2	3.3
通常堆肥混合区	116.2	68.6	57.6	9.8	4.6

*一斉調査は、1 : 1 区が 8 割開花時に行った

表 331-9 培養土の成分値 (栽培前)

試験区	pH	EC mS/cm	CEC meq/100g 乾土	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	無機態窒素
				%			mg/100g	mg/100g
慣行区	6.10	0.06	45.8	45.3	16.5	0.6	0.96	1.45
1 : 1	6.52	0.82	49.6	49.3	23.5	12.8	53.77	14.69
1 : 2	6.52	0.38	43.0	47.6	21.1	6.1	18.41	6.34
1 : 4	6.54	0.23	41.9	43.1	19.0	2.9	6.15	3.88
通常堆肥混合区	6.45	2.02	60.6	62.8	23.7	26.4	211.76	4.72
土壌養分診断基準値	6.0-6.8			50-70	15-20	3-6	50-100	

*一斉調査は、1 : 1 区が 8 割開花時に行った

工 考 察

塩類濃度の低い堆肥を作るためには、畜舎でのふん尿分離を徹底し、ふんに尿を混入させないことが重要であることを明らかにした。

スクリー型固液分離装置により乳牛ふんを加水して固液分離することで、固形分から塩類が除去されることが明らかとなり、乳牛ふんの EC 値に応じ

た低塩類堆肥製造技術を確立することができた。製造された低塩類堆肥は、EC が 2dS/m 以下、リン酸、カリウム等の含有率は 2% (乾物) 以下となった。施設栽培で低塩類堆肥を連用するには、年間 1~2t (現物) /10a 程度の施用であれば土壌の EC がより低く推移することが推察されるが、塩類集積が既に発生している土壌では同時に化学肥料の減肥を行うこ

表 331-10 スイートコーンの収量及び養分吸収量

試験区	生育量 kg/10a			養分吸収量 kg/10a	
	雌穂	茎	葉	P ₂ O ₅	K ₂ O
リン酸代替区	2181	1194	751	5.0	21.1
カリ代替区	1976	1129	768	4.7	19.6
化成肥料区	2026	1114	683	4.2	18.5
リン酸カリ無施用	2149	1136	655	5.6	19.4

とが必要と考えられる。また、花き培養土の化学性は、低塩類堆肥の混合割合が増加するほど土壤成分が上昇し生育向上させ、逆に、通常堆肥混合区では、EC等の過剰な上昇が生育抑制させたことが推察された。

低塩類堆肥製造時に発生する搾汁液は、曝気処理することで圃場還元することができるほか、牛ふん戻し堆肥に米ぬかを添加して堆肥化处理することでリン酸・カリウム肥効の高い成分調整堆肥が製造できることを実証することができた。製造された成分調整堆肥は、リン酸・カリウム吸収量が化成肥料と比較し同等以上であり、成分調整堆肥による肥料成分の代替が可能であることが示唆された。

オ 今後の課題

低塩類堆肥の製造においては、今回、乳牛ふんから塩類を除去する固液分離装置として圧搾圧の強いスクリープレス型装置を使用した。今後は酪農家で使用頻度の高いロールプレス型固液分離装置での技術検討が必要である。また、畜産農家への導入を促進させるためにも、さらなる製造コストの削減を図っていきたい。

堆肥の利用面においては、塩類集積が発生している施設土壌での低塩類堆肥の施用による土づくりと化学肥料の削減による土壤塩類濃度低減方法の提示が必要である。また、培養土資材として利用した場合の植物生育への影響解明を継続的に行ってきたい。

カ 要約

スクリープレス型固液分離装置を利用して、乳牛ふんから塩類除去するための条件を明らかにし、土づくりに適するEC値が2dS/m以下、カリウム含有率が2%以下の低塩類堆肥を製造するシステムを確立した。低塩類堆肥製造時に発生する搾汁液は、曝気処理により圃場還元できるほか、牛ふん戻し堆肥と米ぬかの混合堆肥化によりリン酸・カリウム成分の高い成分調整堆肥が製造できることがわかった。

製造された低塩類堆肥は、施設栽培で連続施用しても作物収量に影響がなく土壌への塩類集積が低減されることから、土壌改良資材のための堆肥として継続的な利用が可能なが示された。また、花き等の培養土としての適用可能性を示した。成分調整堆肥は、リン酸・カリウム成分の肥効が化成肥料と遜色ないことが示された。

キ 引用文献

- 1) 道宗直昭・原田泰弘・皆川啓子・山名伸樹・根津昌樹・福森功・(株)クボタ・平成機工(株)(2005).高精度固液分離装置.農研機構 平成16年度共通基盤研究成果情.
- 2) 神奈川県作物施肥基準.平成22年3月.

研究担当者(加藤直人*,田邊眞、川村英輔、重久綾子、竹本稔、岡本保、林清忠)