

学 位 論 文 題 名

Development and Performance of Biomass Based Film Materials for Packaging of Fruits and Vegetables

（果菜類包装用バイオマス由来フィルム素材の開発と性能）

学位論文内容の要旨

世界で年間約2億トン生産されるプラスチックは、人類のあらゆる活動場面において用いられる一方で廃棄物問題の元凶ともいわれてきた。プラスチックの主要な用途は容器包装であり、農産物・食品の加工・流通分野においても原料農産物の収穫から消費に至るまでの各段階で安価で使いやすい包装資材として普及している。また、近年の温室効果ガス削減への関心と石油価格高騰により、石油を原料としないバイオマス由来のプラスチック（バイオマスプラスチック）の研究開発が世界的に推進され、その結果として各種の新素材が生まれている。しかし、後発の新素材はコスト、性能の面で従来プラスチックに劣るとされ、両者の克服が普及の鍵だといわれている。

一方、農産物・食品の流通側からのニーズは、その包装資材としての力学特性に加え、光、ガス、水蒸気の透過性にあり、とりわけ呼吸や蒸発散を伴う果菜類等の生鮮品においては水蒸気透過性が重要視される。一般に従来プラスチックであるポリエチレンやポリプロピレン製のフィルムは水蒸気透過性が小さく、内側に水蒸気が結露して生鮮品の品質劣化を導くため、フィルムに微小な穴をあける、あるいは通気を確保できる特殊なシール技術を施す等、付加的な資材加工を必要とし、そのコストを一層上昇させている。一部のバイオマスプラスチックフィルムにはガス透過性、水蒸気透過性の大きなものがあることが知られており、上記の欠点を補える可能性があるが、その詳細は十分には分かっていない。加えて、これらを生鮮品の流通に用いることを想定した場合の諸特性、ならびに耐久性等についての情報は非常に少ない状況にある。

他方、廃棄物対策と資源問題の観点では、地域における生産・消費活動に伴って排出する未利用資源の「地産地消」的有効利用も大きな課題である。北海道はホタテ貝の産地であり、平成21年度の年間生産量は44万トン、全国シェア80%を誇っているが、毎年約20万トンの貝殻が排出されている。全国では57万トンの生産量であり、貝殻は35万トンほどの排出があるとされ、恒久的で有効な利活用方法の開発が求められているのが実情とされる。

そこで本研究では、上記のニーズに応えるため、北海道の地域未利用資源であるホタテ貝殻を活用し、かつバイオマスプラスチックを主原料とする農産物・食品流通用新規資材の開発、および試作とその物理化学特性の把握を行い、その適用性を検証した。

1. ホタテ貝殻粉末を利用するバイオマス由来プラスチックフィルムの開発・試作

開発にあたり、バイオマス利用に伴う温室効果ガス削減効果に加え、生分解性、およびホタテ貝殻粉末が有する抗菌性等の機能を付加することが高コスト克服の一対策と考え、主原料として生分解性のあるバイオマスプラスチック、ポリ乳酸（PLA）、および900℃以上の高熱で焼成したホタテ貝殻粉末を選択した。また、木村ら（2010）の先行研究によると、成型のための原料となるマスターバッチを両者から作成すると押出機での混練、およびインフレーション成型法によるフィルム成型加工が不安定となる

ため、PLA より軟質で伸びの大きい生分解性プラスチックであるポリブチレンサクシネートアジペート (PBSA、石油由来) を第3の原料として用いた。その結果、ホタテ貝殻粉末、およびPLAの混合率には制限があるものの、前者の混合率が10%以下の条件で厚さ30 μm 前後のフィルムを安定的に製造できた。その試作物を、力学特性試験、光透過性試験、ゲルろ過クロマトグラフィ (GPC) による分子量測定に供し、基礎物性を把握した。

2. 水蒸気透過性試験法の確立

プラスチックフィルムの水蒸気透過率測定の基本はASTM E96-05にて規定されているが、わが国ではこれをJIS Z-0208の通称カップ法(透過面積28 cm^2)により、一定温湿度環境下におけるカップ内から外への水蒸気透過に伴う重量変化の経時測定によって求めるのが通例である。

$$\text{WVTR} = (W/t)/A$$

ここに、WVTRはフィルムの水蒸気透過率 $[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}]$ 、Wは重量変化 $[\text{g}]$ 、tは時間 $[\text{d}]$ 、Aはフィルムの面積 $[\text{m}^2]$ である。

上記の規格では何れも外部温度を23 $^{\circ}\text{C}$ と規定しているが、本研究では生鮮品のコールドチェーン流通の温度帯を想定した5および15 $^{\circ}\text{C}$ を加え、23(一部25)、40 $^{\circ}\text{C}$ との4温度条件とし、また膜を介しての水蒸気移動現象は内外の水蒸気圧差(本研究では相対湿度差を計測)の関数となることが知られているので、ガラス製デシケータ内にシリカゲル、あるいは MgCl_2 等の無機塩過飽和溶液を入れて一定相対湿度環境を作成し、これにフィルムを装着した測定用カップを入れ、所定温度に設定したインキュベータ内にデシケータ毎静置する方法を確立して計測した。設定した相対湿度は約15~93%の範囲であった。

3. 周囲温湿度環境がフィルム素材の水蒸気透過性および物性に及ぼす影響

試作フィルムの水蒸気透過率(WVTR)は23 $^{\circ}\text{C}$ 85%(相対湿度差)の環境下で161.2~408.8 $[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}]$ となり、比較対象の低密度ポリエチレン(厚さ同じ)7~8 $[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}]$ の20~60倍となった。これは主原料となるPBSAとPLA自体のWVTRが各々300 $[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}]$ 、200 $[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}]$ 以上と計測されたことに加え、ホタテ貝殻粉末の混合率が高い程(上限は10%)WVTRの値が上昇したことから硬質微小粒子の混合によってプラスチックとの境界に微小な空隙が生じたのが理由と考えられた。また、環境温度が低下するとWVTRは低減し、5 $^{\circ}\text{C}$ においてはどの資材も50~100 $[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}]$ に留まったが、同温度下のポリエチレンの10倍以上のWVTRを確保した。フィルム内外の相対湿度差が大きいとWVTRも増加し、フィルム厚みが厚くなる程WVTRは低減する傾向を示した。両傾向は従来プラスチックのそれと同様であった。以上の結果から、開発したフィルム素材が従来プラスチックフィルムに比べて大きなWVTRを持ち、生鮮果菜類の蒸発散に耐え得る水蒸気透過性を有することが分かった。

一方、軟質のPBSAを混ぜたことで伸びが増し、PLA単独、およびPLAとホタテ貝殻粉末の混合に比べて力学特性は改善される方向に変化したが、PLA、ホタテ貝殻粉末の比率が高まると従来プラスチックに比較し、総じて劣る力学特性を示した。またPLAは光透過性に優れ、ほぼ完全な透明体であるから包装内容物の視認が容易で、農産物・食品の包装資材としての有利点ではあるが、白色半透明樹脂であるPBSA、およびほぼ不透明体であるホタテ貝殻粉末の混合は、本来の透明性を低下させる欠点も生ずることが判明した。なお素材の抗菌性については、別途、HasegawaとKimura(2010)によって確認され、これによって高水蒸気透過性、生分解性、抗菌性という多機能性バイオマスプラスチックフィルム素材開発の目的は達成できた。

4. 結 論

バイオマス由来のプラスチックとホタテ貝殻粉末とを用いて新規の包装資材フィルムを開発し、その水蒸気透過性を始めとする諸特性を計測して生鮮品包装資材としての可能性を検証した。その結果、水蒸気透過性、およびその温度特性等から蒸発散を伴う果菜類のような生鮮品に対して適用可能な性能を有することが確かめられたが、強度を始めとする力学特性、光透過性、高湿度環境下での耐久性の面では実用資材としての性能が不足しており、更なる改善を要することが分かった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 木 村 俊 範
副 査 教 授 浦 木 康 光
副 査 准教授 川 村 周 三

学 位 論 文 題 名

Development and Performance of Biomass Based Film Materials for Packaging of Fruits and Vegetables

(果菜類包装用バイオマス由来フィルム素材の開発と性能)

本論文は、図 31、表 8、引用文献 135 編からなる総頁 135 頁の英文論文であり、他に参考論文 1 編が添えられている。

プラスチックは、人類のあらゆる活動場面において用いられる一方で廃棄物問題の元凶ともいわれてきた。プラスチックの主要用途は容器包装であり、農産物・食品の加工・流通分野においても収穫から消費までの各段階にて安価で使いやすい包装資材として普及している。また、近年の温室効果ガス削減への関心と石油価格高騰により、石油を原料としないバイオマスプラスチックの研究開発が推進され、各種の新素材が生まれている。

農産物・食品の流通面のニーズは、包装資材としての力学特性に加え、光、ガス、水蒸気の透過性にあり、とりわけ呼吸や蒸発散を伴う果菜類等の生鮮品には水蒸気透過性が重要視される。従来プラスチックの水蒸気透過性が小さく、内側に水蒸気が結露して生鮮品の品質劣化を招くため、フィルムに微小な穴をあける等、付加的な資材加工を必要とする。ポリ乳酸 (PLA) 等、一部のバイオマスプラスチックのガス透過性、水蒸気透過性が高いことは知られているが、これらを生鮮品の流通に用いることを想定した場合の特性に関する情報は非常に少ない状況にある。

他方、地域における生産・消費活動から排出する未利用資源の有効利用も大きな課題である。北海道はホタテ貝の産地であり、平成 21 年度の年間生産量は 44 万トン、全国シェア 80% を占めたが、毎年約 20 万トンの貝殻が排出され、恒久的で有効な利活用方法の開発が要望されている。

本研究は、北海道の地域未利用資源であるホタテ貝殻の活用とバイオマスプラスチックを主原料とする農産物・食品流通用新規資材の開発を目的に、試作とその物理化学特性の把握を行い、その適用性を検証したものである。本論文は、以下の 3 つの内容から構成される。

1. ホタテ貝殻粉末を利用するバイオマス由来プラスチックフィルムの開発・試作

開発にあたり、バイオマス利用に伴う温室効果ガス削減効果に加え、生分解性、およびホタテ貝殻粉末が有する抗菌性等の機能を付加することが高コスト克服の一対策と考え、主原料として生分解性のあるバイオマスプラスチック、ポリ乳酸 (PLA)、および 900℃ 以上の高熱で焼成したホタテ貝殻粉末を選択した。成型のためのマスターバッチを両者のみから作成すると押出機での

混練、およびインフレーション成型法によるフィルム成型加工が不安定となるため、PLA より軟質で伸びの大きい生分解性プラスチックであるポリブチレンサクシネートアジペート (PBSA、石油由来) を第3の原料として用いた。その結果、ホタテ貝殻粉末、および PLA の混合率には制限があるものの、前者の混合率が 10% 以下の条件で厚さ 30 μm 前後のフィルムを安定的に製造できた。その試作物を、力学特性試験、光透過性試験、ゲルろ過クロマトグラフィ (GPC) による分子量測定に供し、基礎物性を把握した。

2. 水蒸気透過性試験法の確立

プラスチックフィルムの水蒸気透過率測定には、JIS Z-0208 の通称カップ法による一定温湿度環境下におけるカップ内から外への水蒸気透過に伴う重量変化の経時測定によって求める。

上記の規格では外部温度を 23℃ と規定しているが、本研究では生鮮品のコールドチェーン流通の温度帯を想定した 5 および 15℃ を加え、23 (一部 25)、40℃ との 4 温度条件とし、また膜を介しての水蒸気移動現象は内外の水蒸気圧差 (本研究では相対湿度差を計測) の関数となることが知られているので、ガラス製デシケータ内にシリカゲル、あるいは MgCl_2 等の無機塩過飽和溶液を入れて一定相対湿度環境を作成し、これにフィルムを装着した測定用カップを入れ、所定温度に設定したインキュベータ内にデシケータ毎静置する方法を確立して計測した。設定した相対湿度は約 15~93% の範囲であった。

3. 周囲温湿度環境がフィルム素材の水蒸気透過性および物性に及ぼす影響

果菜類の包装に求められる水蒸気透過性との比較で適性を評価した。試作フィルムの水蒸気透過率 (WVTR) は、23℃ 85% (相対湿度差) の環境下で比較対象の低密度ポリエチレン (厚さ同じ) の 20~60 倍となった。主原料となる PBSA と PLA 自体の WVTR が大きいことに加え、ホタテ貝殻粉末の混合率が高い程 (上限は 10%) 上昇したことから、硬質微小粒子の混合によってプラスチックとの境界に微小な空隙が生じたのが理由と考えられた。環境温度の低下と共に WVTR は低減したが、同条件下のポリエチレンの 10 倍以上を確保した。以上の結果から、開発したフィルム素材が従来プラスチックフィルムに比べて大きな WVTR を持ち、生鮮果菜類の蒸発散に耐え得る水蒸気透過性を有することが分かった。

軟質の PBSA を混ぜたことで伸びが増し、力学特性が当初より改善される方向に変化した。PLA、ホタテ貝殻粉末の比率が高まると従来プラスチックに比較し、総じて劣る結果となった。一方 PLA 単体は光透過性に優れるが、白色半透明樹脂である PBSA、およびほぼ不透明体であるホタテ貝殻粉末の混合が本来の透明性を低下させることも判明した。

バイオマス由来のプラスチックとホタテ貝殻粉末とを用いて新規の包装資材フィルムを開発し、その水蒸気透過性を始めとする諸特性を計測して生鮮品包装資材としての可能性を検証した。その結果、水蒸気透過性、およびその温度特性等から蒸発散を伴う果菜類のような生鮮品に対して適用可能な性能を有することを確かめたが、強度を始めとする力学特性、光透過性、高湿度環境下での耐久性の面では実用資材としての改善点等を明らかにした。

よって、審査員一同は、Roseliza Binti Kadir Basha が博士 (農学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。