

3. ポリ乳酸のケミカルサイクルに関する研究第2報

静岡県立御殿場南高等学校

2年 永田翔也

1 動機

一昨年から開始した研究のきっかけは地球環境問題に興味を持ったことである。そのなかでも私たちの身の回りにあふれているプラスチックは容易に分解されず、環境に悪影響を与えている。近年、マイクロプラスチックによる海洋汚染など、新たな問題も浮上してきた。そこで、私たちは自然の中でも分解される生分解性プラスチックであるポリ乳酸に着目した。生分解性プラスチックの特徴として微生物に分解されるため、ケミカルサイクルが可能である、ということがある。さらに、植物由来の原料を利用した場合、分解時に放出される二酸化炭素は植物の光合成によって吸収したものが大気中に戻ると考えることができるため、空気中の二酸化炭素は増加しない。これらから生分解性プラスチックは通常のプラスチックより環境への影響が少ないといえる。一昨年は身近な食物から生分解性プラスチックの作成を試みた。そして昨年は食べられる物を利用するのはもったいないと考え、発酵によって得られる乳酸を原料としてポリ乳酸を作成し、廃棄されるものを利用したケミカルサイクルの完成と、ポリ乳酸の改良を目指した。その結果、ポリ乳酸の改良と廃棄物である米ぬかの発酵は成功したが、エステル化を利用した発酵液からの乳酸の回収は失敗したため、今年は蒸留を利用した乳酸の回収に取り組んだ。

2 ポリ乳酸のケミカルサイクル

植物を食物として利用した後に生じた廃棄物を乳酸発酵させ、発酵液から乳酸を分離し、ポリ乳酸を作成する。使用後に生分解もしくは焼却処分して生じた二酸化炭素は植物が光合成により固定したものであるため、地上の炭素の絶対量は変わらず、植物によって再び吸収され光合成に利用される。この一連の地球環境に配慮した循環システムをケミカルサイクルという（図1）。



図1 ポリ乳酸のケミカルサイクル

3 昨年までの研究

一昨年は、ポリ乳酸の原料となる乳酸を作成するために米のとぎ汁を発酵させることで発酵液中に乳酸が作成されることと、試薬から作成したポリ乳酸が環境中で分解されることを確認した。そして昨年は、米のとぎ汁の代わりに廃棄物である米ぬかを用いて乳酸発酵を効率よく行う方法の模索や発酵液からのエステル化と加水分解を利用した乳酸の回収、ポリ乳酸の改良に取り組んだ。その結果、乳酸の回収でエステル化は成功したものの、そこから乳酸の回収することができなかった。



図2 試薬から作成したポリ乳酸



図3 図2が分解されたもの

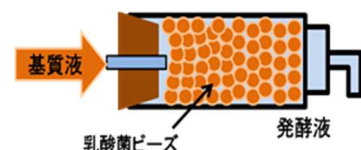


図4 乳酸発酵の様子

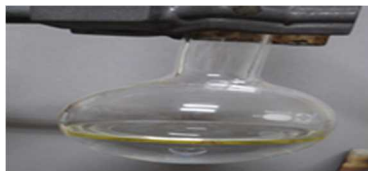


図5 エステル化の様子



図6 改良したポリ乳酸

4 今年の研究

(1) 研究の目的

今年は乳酸の回収を成功させ、回収した乳酸からポリ乳酸を作成し、ケミカルサイクルを完成させることが目的である。そのためにエステル化ではなく蒸留を利用して乳酸の回収を試みた。

(2) 実験1、2で使用した器具

- | | |
|------------|---------------------------|
| ● ペットボトル | ● シリコン栓 |
| ● 米ぬか | ● 丸底フラスコ |
| ● グルコース | ● 電熱器 |
| ● pH 計 | ● シリコンオイル |
| ● ろ紙 | (ジメチルシリコンオイル) |
| ● ブフナー漏斗 | ● ビーカー |
| ● ろ過瓶 | ● ピペット |
| ● リービッヒ冷却機 | ● 温度計 (200℃ 1 本、100℃ 1 本) |

この他にも核磁気共鳴装置 (NMR) も使用した。なお、NMR は沼津工業高等専門学校で借りた。

(3) 実験1の方法

- ア ペットボトル2本に米ぬか20 gを入れ水を口いっぱいまで加える。そのうちの1本にはさらにグルコース30 gを添加して、それらを37℃の恒温機の中に入れて発酵させた。
- イ 発酵開始から1週間後、グルコースを添加した発酵液のpHが4.6になったため、吸引ろ過と通常のろ過を行った。
- ウ 電熱器を用いてシリコンオイルによるオイルバスで加熱し、蒸留した。シリコンオイルを用いた理由は、乳酸の沸点は122℃で、乳酸を分離する際に通常の油では加熱中に引火する可能性があるため、引火しにくいシリコンオイルを使う必要があったからである。
- エ ろ過した液、蒸留後に残った液、蒸留して98℃、99℃のとき出た蒸留液をそれぞれNMRを用いて含まれる物質を調べた。NMRとは、外部静磁場に置かれた原子核が固有の周波数の電磁波と相互作用する核磁気共鳴という現象を用いて分子の構造や分子状態などの性質を調べる分析方法である。

NMRでの測定前には、重水を用いて溶媒の水素を重水素に置き換える。この理由は普通の溶媒ではその溶媒の水素のシグナルが強く出てしまい、目的の化合物のシグナルがノイズに埋もれて測定できなくなってしまうが、溶媒の水素を重水素に置き換えれば目的の化合物のシグナルがノイズに埋もれることを防ぐことができるためである。



図7 蒸留の様子



図8 吸引ろ過の様子



図9 米ぬか発酵液

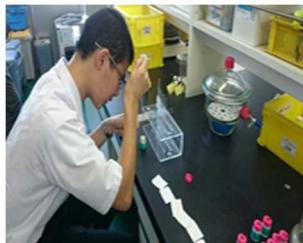


図 10 測定前の準備



図 11 NMR の写真

(4) 実験 2 の方法

ア 発酵開始から 1 ヶ月後にグルコースあり、なしの発酵液の pH がそれぞれ 4.2 と 4.7 になったため、実験 1 と同じようにそれぞれ吸引ろ過と通常のろ過を行った。

イ その液を蒸留して、ろ過した液、蒸留後に残った液、98℃のときに出た蒸留液、99℃のときに出た蒸留液をそれぞれ NMR を用いて含まれる物質を調べた。

5 結果

(1) 蒸留中の温度変化

実験 1、2 とも 98℃のとき温度上昇がいったん止まり、約 2 時間後に 99℃になって、それ以上上がらなかった。

(2) NMR による分析結果

実験 1、2 のプロトン NMR による分析結果を表 1 に示す。実験 1 では、グルコースが検出され、どの液からも乳酸が検出されなかった。

実験 2 ではグルコースを添加したものからは乳酸が検出された。しかし、グルコースを添加していないほうは、乳酸が存在していることは決定的ではなかった。また、エタノールが検出された液がいくつかあり、グルコースの有無に関わらず、蒸留液からは乳酸が検出されなかった。

表 1 実験 1、2 で検出された主な物質

	実験 1 (1 週間)	実験 2 (1 ヶ月)	
	グルコース添加	グルコース添加	グルコースなし
ろ液	グルコース	乳酸	乳酸、エタノール
蒸留後に残った液	グルコース	乳酸	乳酸に似た構造物
蒸留液 98℃	測定できず	ろ液と類似 (乳酸なし)	ろ液と類似 (乳酸なし)
蒸留液 99℃	グルコース	蒸留後に残った液と 類似 (乳酸なし)	蒸留液 98℃と類似

図 13、14 は実験 2 で NMR で測定した際の NMR 化学シフトであり、横軸は周波数を、縦軸は強度を表す。図 13 のグルコースを添加した発酵液の蒸留後に残った液のプロトン NMR 化学シフトにはダブルレット (二重線) が見られ図 12 の乳酸の構造式中の—CH₃の存在が確認でき、カルテット (四重線) が見られたことから図 12 の乳酸の構造式中の—CH の存在も確認できた。また、図 14 のカーボン・サテューン NMR の化学シフトからは C_A のピークから—CH₃、C_B のピークから—CH、C_C のピークから C=O の存在が確認でき、このことからこの液に乳酸が存在していることが確認できた。

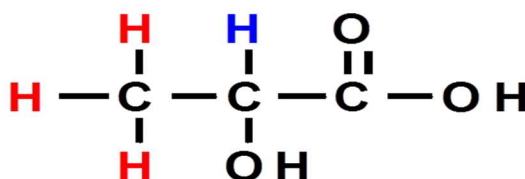


図 12 乳酸の構造式

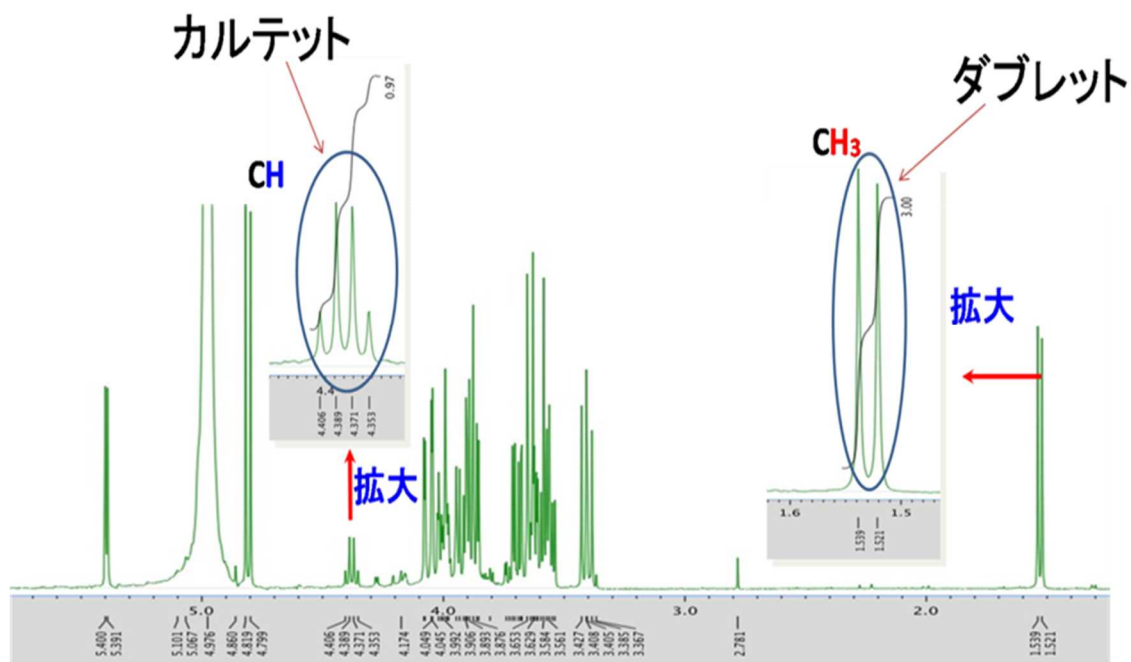


図13 グルコースありの蒸留後に残った液の ^1H NMR 測定結果

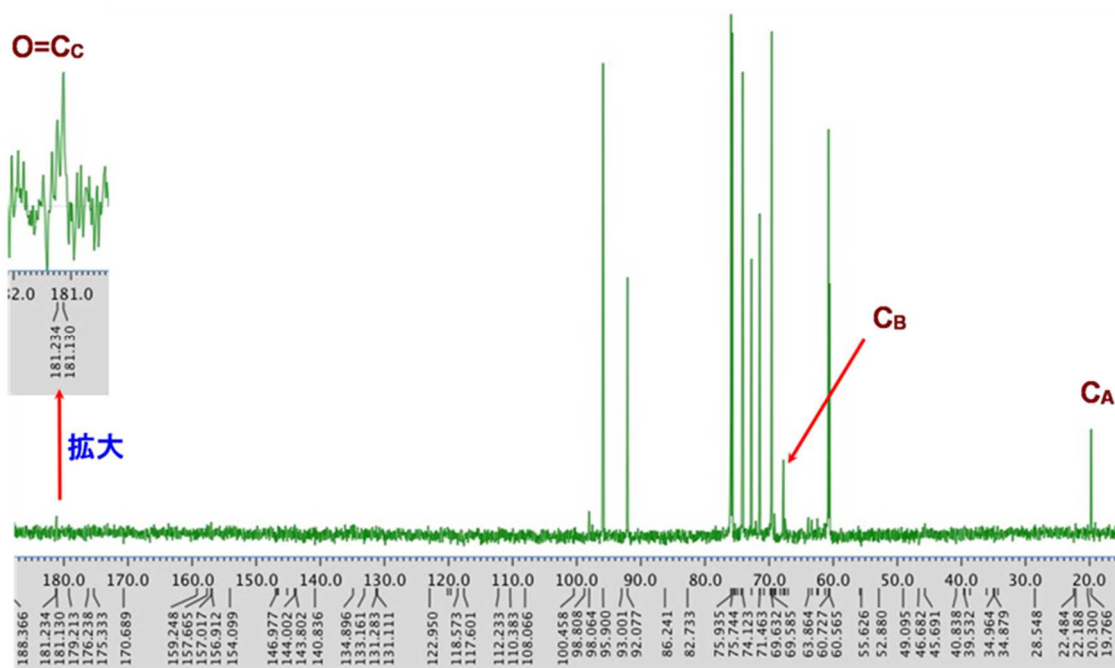


図14 グルコースありの蒸留後に残った液の ^{13}C NMR 測定結果

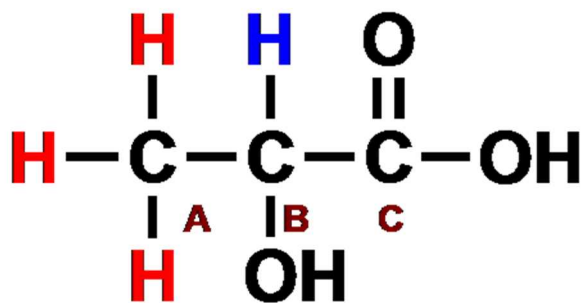


図15 乳酸の構造式と ^{13}C NMR との関係

6 考察

(1) 発酵開始1週間後では乳酸が検出されず、1ヶ月後には乳酸が検出されたため、時間をかけて発酵すれば、乳酸を確実に得られることが分かった。

(2) グルコースありの発酵開始1ヶ月後ではNMR 化学シフトのダブルットとカルテットの積分比が文献値と一致し、乳酸が確認されたため、グルコースを添加すれば乳酸を確実に得られることが分かった。

(3) グルコースを含んだ廃棄物を一緒に発酵させれば、グルコースを添加せずとも乳酸を得られると考えられる。

(4) エタノールも同時に検出されたことから、乳酸菌の発酵と同時に酵母菌の発酵も行われていると考えられる。

(5) 蒸留液には乳酸が含まれていないことから、蒸留を利用する方法は有効であり、昨年のエステル化より乳酸を回収できる可能性が高いといえる。

7 今後の課題

グルコースを含んだ廃棄物を探し、蒸留後に残った液体から乳酸を分離して、分離した乳酸からポリ乳酸を作成してケミカルサイクルを完成させる。

8 参考文献

入門 生分解性プラスチック 生分解性プラスチック研究会編

尿素を用いた乳酸樹脂の分解処理 中村 健二 (技術研究所)

9 謝辞

本研究に際して様々な指導、協力をしてくださった沼津工業高等専門学校物質工学科の押川達夫先生に深謝いたします。