

尿素を用いたポリ乳酸 (PLA) の分解処理

中村 健二
(技術研究所)

Using urea to decompose polylactic acid in bark compost

by Kenji Nakamura

Abstract

Polylactic acid (PLA) is a plastic of plant origin. Because it is biodegradable, it is used for various environmentally friendly materials, such as sand bags and mulching sheets for agriculture and construction. However, PLA biodegrades very slowly and only a few microorganisms can biodegrade it. We tested a biodegrading method that uses urea to accelerate the decomposition of PLA cloth in bark compost. The results of the test were as follows: 1) The PLA cloth in the bark compost was degraded by the ammonia that was generated by hydrolysis of the added urea; 2) A formula to predict the decomposition rate of PLA cloth in a ammonia aqueous solution could be applied to bark compost, 3) Microbes in the bark compost thrived when the amount of urea added was less than 5 wt%, however, the pH of the bark compost increased at higher urea concentrations, which affected the microbial environment.

概要

ポリ乳酸 (以下、PLA) は植物由来のプラスチックであり、生分解性を有する環境配慮型資材である。農業や建設事業の緑化分野でも土嚢や防草シート等に使用されるが、その分解速度は遅く、分解に寄与する微生物も限定されるため、任意の時点で回収等の作業なしに、原位置にて PLA を分解させる処理方法が望まれている。そこで本研究では、当社が開発した「エコ法枠TM」に使用する PLA 布を緑化基盤材や肥料として使用されるバーク堆肥中で、尿素を用いて分解させる手法の基礎検討を実験室内で行い、以下の結果を得た。1) バーク堆肥に尿素を添加すると、尿素の加水分解で生じたアンモニアにより PLA の分解が可能となる。2) PLA の分解は温度とアンモニア濃度に依存性があり、アンモニア水溶液中で導出した分解予測式がバーク堆肥中でも適用可能である。3) 尿素添加量 5 wt% 以内であれば土壌微生物の増殖は認められたが、バーク堆肥はアルカリ化した。

§ 1. はじめに

ポリ乳酸 (以下、PLA) はトウモロコシ等から作られる植物由来のプラスチックである。化石資源由来のものとは異なり、自然生産可能で二酸化炭素排出量も少ない。また生分解性を有することからゴミの減量化にも寄与する環境配慮型資材として注目を集めている¹⁾。近年は食料不足問題への対応から、生ゴミや農業残渣物等からの生産²⁾も検討されており、今後もその技術発展と活用が期待される資材である。

PLA は建設事業における緑化分野でも、土嚢や防草シート^{3,4)}に使用されている。筆者も伐採材のリサイクルと法面の保護や沖縄における赤土流亡対策を目的に、**図-1**及び**写真-1**に示す法面保護工「エコ法枠TM」へ適用している。エコ法枠は、生分解性繊維 (麻や PLA) の袋に伐採材チップを詰めたもので、高い法面保護性能と緑化性能を有する⁵⁾。

土嚢や法枠に PLA を使用する目的は、これら資材が分解することにより、自然景観の回復や人工物残存による生態系等への悪影響を回避することにある。しかしその

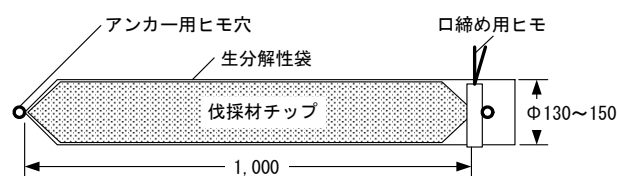


図-1 エコ法枠の構造



写真-1 エコ法枠施工法面

生分解速度は非常に遅く^{6,7)}、また分解に寄与する微生物も限定される⁸⁾ことから、使用場所によっては、ほとんど分解しない事例^{9,10,11,12)}も多く報告されている。

生分解性は、JIS K 6950、6951、6953 に定める方法にて、「180 日以内に 60 %以上が分解する」と規定されている。しかし建設事業で生分解性材料を使用する場合、1 年から数年のより長い期間は一定の性能を保持し、不要となった任意の時点で分解する性質が求められる。その意味で、分解速度が遅い PLA は、建設事業で使用される生分解性材料としては適しており、これを任意の時点で回収等の作業なしに、原位置にて分解させる処理方法の検討は、建設事業へ生分解性材料を普及させる上で重要なものと考えられる。

これまで PLA の分解促進方法は、微生物酵素による生分解¹³⁾のほか、酸や塩基を利用した加水分解¹⁴⁾が報告されており、酸や塩基による加水分解は、その速度が速いこと¹⁵⁾も知られている。またアンモニア水を使用した PLA の化学分解処理方法¹⁶⁾も報告されている。そのほか PLA の土壌中での加水分解において分解速度を決定する因子として、温度、pH、含水率、微生物栄養素など¹⁷⁾が報告されている。

本研究では、PLA 製の法枠袋を、法面に吹付または植栽された植物の根で法面が保護される 2~5 年後に尿素を用いて現場で短時間に分解させることを目標とした。尿素は安価で窒素肥料として一般的に使用されており、土壌中の加水分解反応で容易にアンモニアを生成し、PLA の加水分解に作用するものと考えた。

本研究では、基礎研究として法面緑化基盤材として頻繁に使用されるバーク堆肥を実験土壌とし、バーク堆肥への高濃度の尿素添加によって PLA 分解が加速するか、またその分解速度を予測できるかを検討するとともに、尿素添加による土壌微生物への影響等を検討することを目的とした。今回は単純化のため操作因子を主に温度とアンモニア濃度に絞り、PLA の分解実験を実験室の恒温槽内にて行った。分解実験はまずバーク堆肥よりも扱いやすい水溶液中で行い、使用した PLA のアンモニアによる分解特性を把握した後、バーク堆肥中で行った。

§ 2. 材料ならびに方法

2.1 実験材料

今回使用した PLA は、ネイチャーワークス LLC 社の PLA ペレット樹脂を溶融温度 220~230 °C、吐出量 0.6 g/sec で紡糸し、冷却・延伸・開織・捕集してヒートロールでエンボス加工した目付 120 g/m²のスパンボンド不織布である。その仕様を表-1に示す。

使用したバーク堆肥は、エコグリーンソイル（自然応

用科学）で、その仕様を表-2に示す。全国バーク堆肥工業会が定める品質基準で一級に該当する。

尿素は窒素分 46 wt%のもの（三井化学）を使用した。

2.2 アンモニア水溶液中での PLA 分解実験

塩基としてアンモニアを選定し、その濃度及び温度と PLA 分解の関係について検討した。図-2に示すようにビーカーへ 0.5、1、2 wt%に調製したアンモニア水溶液及び純水をそれぞれ 100 mL 入れ、各液に 3 枚の PLA シート（1 cm×9 cm）を浸漬したビーカーを各 6 個用意した。

同ビーカーを恒温（15、25、35 °C）で振とうさせ、数日ごとに PLA シートを 1 枚ずつ取り出した。取り出したシートは水でよく洗った後、25 °C で 48 時間乾燥させ、引張強度を測定した。

2.3 土壌（バーク堆肥）中での PLA 分解実験

図-2に示すようにビーカーへバーク堆肥 300 g を入

表-1 PLA の仕様

| | |
|-------|--------------------------|
| 主成分 | ポリ乳酸（100 %） |
| 比重 | 1,260 kg/m ³ |
| 熱変形温度 | 53 °C |
| 引張強度 | 7.30 N±0.30 N（精度±1.04 %） |
| 分子量 | 71,000~77,000 |
| 結晶化度 | 73 % |

表-2 バーク堆肥の仕様

| | |
|--|----------------------------|
| 主成分 | バーク堆肥+ピートモス (体積比 7 : 1) |
| バークサイズ | 15 mm 以下 |
| 水分 | 60.2 % |
| pH | 5.9 |
| 窒素全量 (N) | 1.57 % |
| リン酸全量 (P ₂ O ₅) | 1.01 % |
| カリ全量 (K ₂ O) | 0.86 % |
| 有機炭素 (C) | 39.39 % |
| 有機物 | 83.25 % |
| C/N 比 | 25 |
| 陽イオン交換容量 | 82.0 me/100 g |

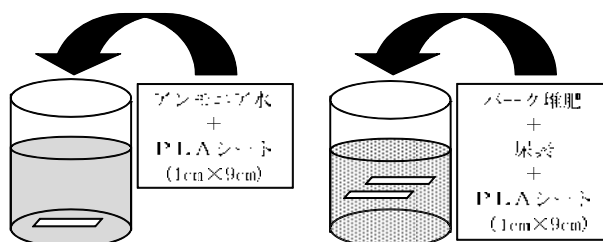


図-2 実験装置図

(左：アンモニア水、右：バーク堆肥)

れ、バーク堆肥に対して尿素を 3~30 wt% 添加して十分に混合し、PLA シート (1 cm×9 cm) を 3 枚埋設したビーカーを各 6 個用意した。同ビーカーを恒温 (15、35 °C) で静置し、経時的に以下に示す各種測定を行った。

2. 3. 1 バーク堆肥中の NH₄⁺ 濃度の測定

尿素はウレアーゼ存在下で、式 (1) の加水分解を起こすことが知られている¹⁷⁾。



アンモニア濃度測定においては、バーク堆肥と 2 mol の塩化カリウム溶液を重量比 1 : 10 で混合し、1 時間激しく振とうさせ試料を静置して上澄み液を採取した。この上澄み液を超純水で 1000 倍に希釈することで、アンモニウムイオンとカリウムイオンのピークを分離した。イオンクロマトグラフ (島津製作所) によりこの希釈液の NH₄⁺ 濃度を測定し¹⁸⁾、NH₃ 濃度に換算した。イオンクロマトグラフのカラムには、IC-C3 (島津製作所) を使用し、移動相は 2 mM のシュウ酸を 1.2 mL/min で流した。

2. 3. 2 PLA の引張強度測定

写真-2 に示す引張試験機 R-840 (オリエンテック) に、2. 2 と同様の手順で乾燥させた PLA シートの両端 15 mm をはさみ、下端を 20 mm/min の速度で引いた際の引張強度 T_s を求めた。

2. 3. 3 バーク堆肥中の pH と ATP 量の測定

尿素添加によるバーク堆肥中の微生物への影響を確認するため、35°C におけるバーク堆肥中の pH と ATP 量を測定した。測定はまずバーク堆肥 10 g に 25 mL の純水を加えて攪拌し、30 分間静置した後、5A のろ紙 (ADVANTEC) でろ過した。

このろ液の pH をガラス電極式水素イオン濃度指示計 WM-22EP (東亜ディーケーケー) を使用して測定した。また、ろ液を 25 倍に希釈した試料溶液 1.0 mL 中の ATP を、ATP 測定キット (ルシフェール HS、キッコーマン) を用いて発光させ、発光量測定器 (ルミテスター、キッコーマン) で発光量を測定した。ATP 量はこの発光量 (RLU:Relative Light Unit) で表した。

§ 3. 結果及び考察

3. 1 アンモニア水溶液中での PLA 分解

3. 1. 1 分解速度定数 K_{TS} のアンモニア濃度依存性

15 °C の濃度の異なるアンモニア水溶液中への浸漬実験における PLA シートの引張強度の経時変化を図-3 に示す。これよりアンモニア濃度が高いほど、引張強度の低下が速いことが分かる。なお純水における引張強度に大きな変化は確認されなかった。



写真-2 引張試験機

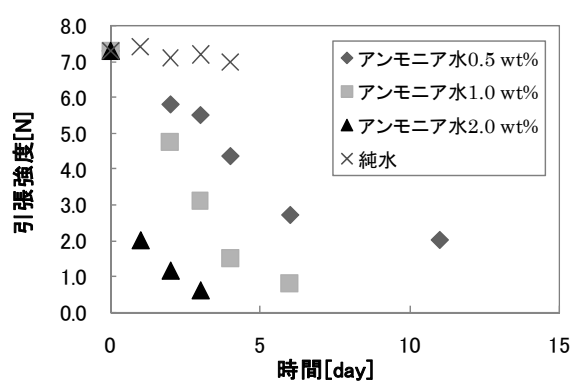


図-3 15 °C での引張強度の経時変化 (アンモニア水)

既往の研究において、PLA 等のエステル加水分解は、分子量の一次反応式として進行する事が報告¹⁹⁾されており、他の文献では引張強度は分子量に比例するという報告²⁰⁾もある。そこで初期の引張強度に対し、 t 時間加水分解させた後の引張強度は、以下の式 (2) で表されること²¹⁾が予想される。

$$\ln(T_{S(t)}/T_{S(0)}) = -K_{TS} \cdot t \quad (2)$$

($T_{S(t)}$: t 時間後の引張強度、 $T_{S(0)}$: 初期の引張強度、 K_{TS} : 分解速度定数、 t : 時間 (day))

本研究においても、図-3 の結果を式 (2) で整理するため、引張強度変化の対数を軸とした図を作成し、その傾きより求めた引張強度低下速度定数 (以下は分解速度定数と呼ぶ) K_{TS} (1/day) とアンモニア濃度の関係を図-4 に示す。これより、 K_{TS} にはアンモニア濃度依存性があることがわかる。そこで K_{TS} を式 (3) のように表し、図-4 の傾きより各温度における比例係数 k_c を求めた。その結果を表-3 に示す。

$$K_{TS} = k_c C_{\text{NH}_3} \quad (3)$$

3.1.2 k_c の温度依存性

3.1.1で算出した各温度における k_c をArrheniusプロットすることにより、活性化エネルギー E_a 及び頻度因子 A を求め、それぞれ64.3 kJ/mol、 2.09×10^{10} を得た。式(4)に濃度依存性、温度依存性を考慮した K_{TS} を示す。

$$K_{TS} = \{A \exp(-E_a/RT)\} C_{NH3} = \{2.09 \times 10^{10} \cdot \exp(-6.43 \times 10^4/RT)\} \cdot C_{NH3} \quad (4)$$

(R : 気体定数 8.314 J/mol·K、 T : 温度 K)

式(4)を式(2)に代入することで、アンモニア濃度と温度からPLAの引張強度を算出する式(5)が求められる。

$$T_{S(t)} = \exp\{-2.09 \times 10^{10} \cdot \exp(-6.43 \times 10^4/RT) \cdot C_{NH3} \cdot t\} \cdot T_{S(0)} \quad (5)$$

この式よりPLAの引張強度を算出し、15℃での実験値と比較した結果を図-5に示す。25℃、35℃のグラフは割愛したが、アンモニア濃度が高いほど、また温度が高いほど引張強度の低下時間が短いことが確認された。

各温度における実験値と予測値の関係を図-6に示す。式(5)による実験値と予測値には、いずれの温度、アンモニア濃度においても高い相関が得られた。よってPLAの加水分解には、温度とアンモニア濃度が大きな因子となっていることが確認された。しかし引張強度の予測値は実験値に比べ、3割程度低い値となった。温度とアンモニア濃度以外の因子が影響しているためと考えられる。

3.2 バーク堆肥中でのPLA分解

3.2.1 尿素添加系バーク堆肥中におけるPLA分解の予測式

15、35℃での分解実験における堆肥中の NH_3 濃度の変化を図-7、8に示す。尿素的添加量が多いほど短時間でより多くのアンモニアが発生することが確認された。また15℃と35℃の尿素10 wt%を比較すると、35℃の方がアンモニアの発生量が多い。これは温度が高いことで

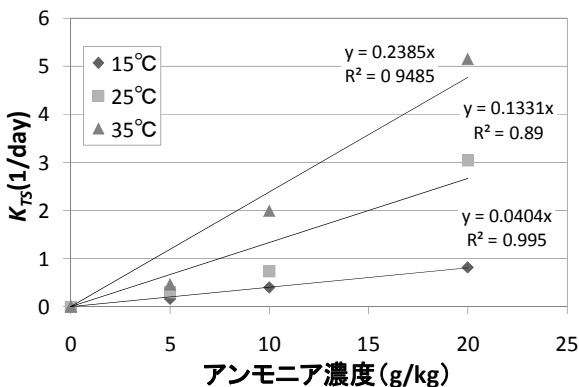


図-4 15℃での $\ln(T_{S(t)}/T_{S(0)})$ と分解時間の関係 (アンモニア水)

表-3 温度と分解速度定数の関係 (アンモニア水)

| 温度(℃) | k_c (kg/(g·day)) |
|-------|--------------------|
| 15 | 0.04 |
| 25 | 0.13 |
| 35 | 0.24 |

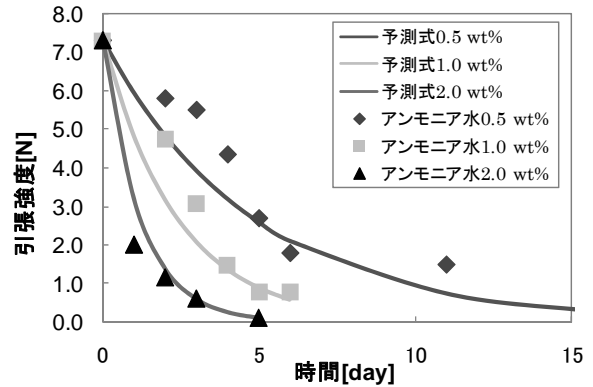


図-5 15℃での引張強度実験値と予測値の比較 (アンモニア水)

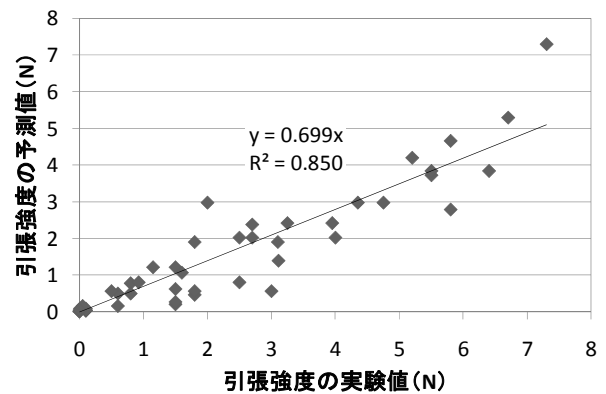


図-6 引張強度実験値と予測値の関係 (アンモニア水)

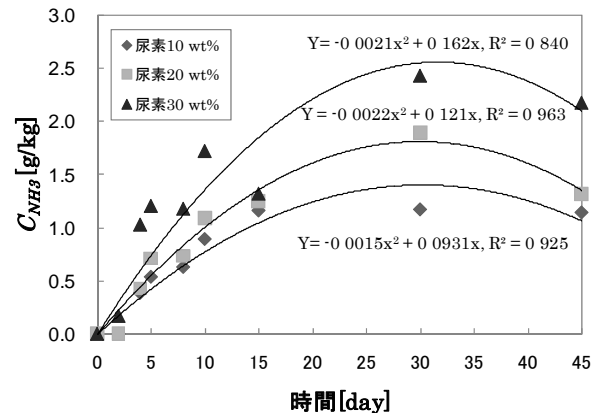


図-7 15℃での NH_3 濃度の経時変化 (バーク堆肥)

微生物の活動が活発になり、より多くのウレアーゼ酵素が発生し、より多くの尿素をアンモニアへ分解したもの

と考えられる。

また分解実験における PLA 引張強度の変化の実測値をそれぞれ図-9、10 にプロットで示す。35 °C の実験において、バーク堆肥に尿素を添加することで尿素 10 wt% では約 6 日、尿素 3 wt% でも約 15 日間で、15 °C の実験においては、尿素 20 及び 30 wt% 濃度にて、約 30 日間で PLA の引張強度がほとんど 0 になっている。

35 °C において尿素を添加したバーク堆肥の ATP 量と pH の経時変化を表-4、5 に示す。pH の経時変化は尿素的添加量によらず、ほぼ同様であったが、尿素的添加量が多いほど引張強度は速く低下した。これは PLA の分解が pH よりもアンモニア濃度に依存していることを示唆している。

大澤ら¹⁴⁾は pH のほぼ等しい炭酸塩緩衝液及びアンモニア緩衝液中で、PLA の分解実験を行っており、アンモニア緩衝液に浸した PLA の方が、破断強度の低下が速い報告している。その理由として、PLA の加水分解における塩基の触媒効果は、pH よりも塩基の化学種に強く依存するのではないかと考察している。本研究は PLA の分解機構を調べるものではないため、その詳細は明らかではないが、大澤ら¹⁴⁾の報告と同様、アンモニアが pH 変化だけでなく、化学種として PLA の加水分解を促進したものと考える。

なお図-9、10 に示した尿素 10 wt% を比較すると、PLA の分解速度はアンモニア水の場合と同様に、温度の高い 35 °C の方が速い。これは図-7、8 に示した尿素添加量 10 wt% におけるアンモニア濃度は、35 °C の方が短時間で高濃度になることから予測できる。

また図-7、8 の NH₃ 濃度の分解時間依存性を示す実験値より求めた近似曲線とその近似式を図に記す。この時の近似式より求めた NH₃ 濃度を PLA 分解速度の予測式 (5) に代入した結果を図-9、10 に実線で記した。

35 °C では、PLA 分解速度の式 (5) で求めた予測値と実測値はほぼ一致した。また 15 °C でも一部ズレはあるものの、全体の傾向は一致した。これよりバーク堆肥中に

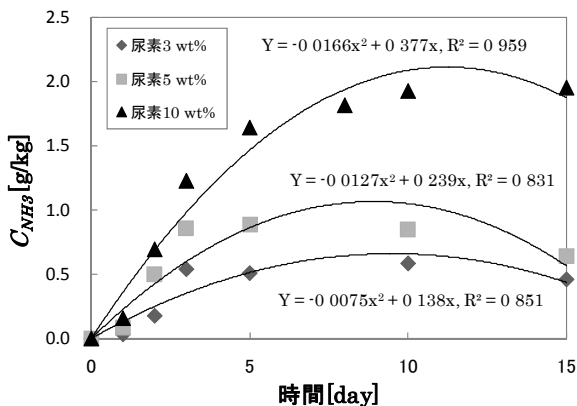


図-8 35 °C での NH₃ 濃度の経時変化 (バーク堆肥)

における PLA の分解速度 (引張強度の変化) は、アンモニア水溶液で求めた式 (5) で推算できることがわかる。

以上のように尿素添加系バーク堆肥中における PLA の

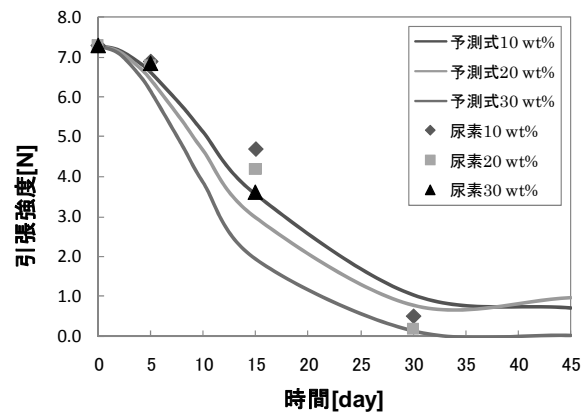


図-9 15 °C での PLA 分解予測値と実験値 (バーク堆肥)

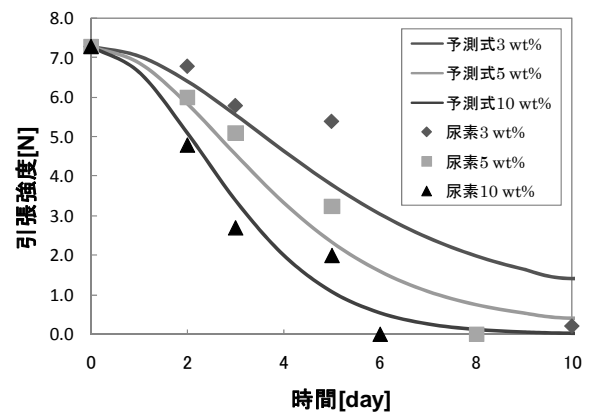


図-10 35 °C での PLA 分解予測値と実験値 (バーク堆肥)

表-4 35 °C における ATP 量 (RLU) の経時変化 (バーク堆肥)

| 尿素濃度 | 添加前 | 1 日後 | 3 日後 | 5 日後 | 10 日後 | 15 日後 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 3 wt% | 130.6 | 71.7 | 250.5 | 586.9 | 597.5 | 361.3 |
| 5 wt% | 130.6 | 204.3 | 248.6 | 217.8 | 209.9 | 490.2 |
| 10 wt% | 130.6 | 29.1 | 80.7 | 7.8 | 24.2 | 1.9 |
| ブランク | 130.6 | 132.5 | 126.7 | 165.6 | 118.5 | 122.1 |

表-5 35 °C における pH の経時変化 (バーク堆肥)

| 尿素濃度 | 添加前 | 1 日後 | 3 日後 | 5 日後 | 10 日後 | 15 日後 |
|--------|------|------|------|------|-------|-------|
| 3 wt% | 5.88 | 8.74 | 9.05 | 9.01 | 8.95 | 8.84 |
| 5 wt% | 5.88 | 8.69 | 9.08 | 9.07 | 9.03 | 9.01 |
| 10 wt% | 5.88 | 8.76 | 9.06 | 9.08 | 9.14 | 9.06 |
| ブランク | 5.88 | 5.88 | 5.87 | 6.09 | 7.17 | 6.95 |

分解は、尿素から発生したアンモニアによる分解が主因であると考えられる。

3. 2. 2 尿素添加による土壤微生物への影響

表-4に示したATP量は、尿素の添加量を10wt%とした実験では、1日後に130.6から29.1へ、15日後には1.9wt%にまで大きく減少した。一方、尿素の添加量を3、5wt%とした実験では、逆にATP量が15日間でそれぞれ3、4倍に増加した。しかし表-5より、pHは尿素の添加量によらず1日後には5.9から8.7へ、3日後には9を越え、バーク堆肥がアルカリ化している。

よって堆肥への尿素の添加は、量が過剰(10wt%以上)の場合は微生物の増殖を抑制し、少量(5wt%以下)の場合はアルカリ性を好む微生物の増殖を促進する効果があるものと思われる。

しかし尿素添加3、5wt%でのpHは、15日後でも9前後と高い状態であり、酸性及び中性を好む微生物への悪影響が懸念される。また高pH条件下では、アンモニアが遊離体(NH₃)として存在する割合が高くなり、硝化細菌群の活性を阻害するとも報告されている²²⁾。よって尿素添加による土壤環境への影響を判断するには、より長期的なpH及び微生物群集の変化を確認する必要があると考える。

なお尿素10wt%では、微生物の増殖が抑制され、pHが9前後と高いにも関わらず、尿素3、5wt%よりもPLAの分解は速くなった。これは既に生成されたウレアーゼ酵素により尿素からアンモニアへの分解が進んだためと考えられる。自然環境中の河川や土壌中では、至適pHが中性から弱アルカリ性であるヘリコバクター・ピロリ²³⁾由来のウレアーゼの存在²⁴⁾が報告されている。今回使用したバーク堆肥中にも、同様のウレアーゼが存在したため、高pH条件化においても尿素の加水分解が機能したと考えられる。

以上より、長期的な評価は必要なものの3%の尿素添加ではpHを9程度へアルカリ化するものの、微生物の増殖が図られるとともに10日程度でPLAの引張強度を大幅に低下することができることから、35℃における尿素添加量は3%で十分と考える。またPLAを回収して短時間で分解させる場合には、尿素添加量は10%が最適条件と考えられる。

§ 4. おわりに

PLAのアンモニア水溶液及びバーク堆肥に添加した尿素による分解試験を実験室内で行った結果、下記のこと

- が確認された。
- 1) 尿素を添加することにより、バーク堆肥中のPLAの分解が促進された。
 - 2) PLAの加水分解速度は、温度とアンモニア濃度への依存性が高かった。またアンモニア水溶液中での分解実験より導出した温度とアンモニア濃度を関数としたPLAの分解予測式は、バーク堆肥中でのPLAの分解実験においても、分解期間の予測が可能であった。
 - 3) 尿素添加量が5wt%以内であれば、バーク堆肥中の微生物の増殖阻害は認められなかったが、微生物相に影響を及ぼす可能性があるバーク堆肥のアルカリ化が生じた。

PLAを回収して分解処理する場合は、今回の尿素を用いたPLAの分解処理方法をそのまま適用することができる。しかしPLAを回収することなく、野外の原位置で処理する場合は、以下の検討が必要となる。

- 1) 適用する土壌中での尿素から発生するアンモニア量の把握。
- 2) 発生したアンモニアの大気への拡散量や雨水による土壌への流出量の把握。
- 3) 土壌へのアンモニアの流出及び土壌のアルカリ化による植物や周辺環境への悪影響。

よって本分解処理方法の実用化には、周辺環境へ悪影響を及ぼさない適正な施用量と効率的な尿素の施用方法等の検討が重要となる。なお野外では今回のピーカー実験のように、10~30日という短期間でPLAを分解させる必要はない。そこでアンモニアがPLAの分解に必要な量だけ供給されるような工夫が必要となる。

例えば、アンモニアが徐々に供給されるように、尿素に遅効性肥料のようなコーティングを施したり、尿素をセラミックス等の多孔質な容器に入れたりすることも、1つの方法として考えられる。

今後、本処理方法を野外で適用するための検討を引き続き実施する予定である。

謝辞

本研究は横浜国立大学大学院工学研究院の松本幹治教授、中村一穂准教授、新田見特任教員、伊東優介氏と共同で実施したものである。末筆ながら大変感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) 辻秀人: “ポリ乳酸”, 米田出版, pp.2-11, pp.76-92, 2008
- 2) 白井義人: “都市のゼロエミッションによる生ゴミからポリ乳酸の生産”, 生物工学会誌 Vol.83, No 5, pp.238-241, 2005
- 3) 中村健二, 那須守, 岩橋基行, 石川英樹: “赤土流亡対策用土嚢袋の生分解性に関する研究”, 土木学会第 58 回年次学術講演会論文集VII, pp.139-140, 2003
- 4) 山本孝, 木水貢, 森大介, 新保善正: “環境調和型産業資材の実証化 生分解性繊維の実用化”, 石川県工業試験場研究報告 No.49, pp.25-30, 2000
- 5) 中村健二, 那須守, 岩橋基行, 丹羽千明, 菅原尚也: “伐採材を活用した環境配慮型法面保護法枠に関する研究”, 土木学会第 55 回年次学術講演会論文集VII-237, 2000
- 6) 北川和男: “生分解性プラスチックの土壌分解性について”, 材料 Vol 51, No.6, pp.707-708, 2002
- 7) Tsuji, H., Mizuno, A. and Ikeda, Y.: “Blends of Aliphatic Polyesters. III, Biodegradation of Solution-Cast Blends from Poly(L-lactide) and Poly(ϵ -caprolactone)”, J. Appl. Polym. Sci., 70, pp.2259-2268, 1998
- 8) 酒井清文, 森芳邦彦, 中山敦好, 山野尚子: “自然環境中における生分解性プラスチック分解菌の分布”, 高分子学会予稿集 Vol.52, No 5, pp 979, 2003
- 9) 黒木泰至, 鳥越清, 福地哲郎, 小玉義和: “生分解性プラスチックのフィールドテスト第 1 報”, 宮崎県工業技術センター・宮崎県食品開発センター研究報告 No.44, pp.51-54, 2001
- 10) 佐野正, 林成美, 天城裕子, 佐藤亨: “生分解性プラスチックのフィールドテスト”, 新潟県工業技術総合研究所工業技術研究報告書 No.30, pp.55-58, 2001
- 11) 田村克浩, 金子亜由美: “生分解性プラスチックの土壌分解性フィールドテスト”, 静岡県静岡工業技術センター研究報告 No.47, pp.21-25, 2002
- 12) 中井猛夫, 野村賀寿雄, 三橋正典, 西村敬一: “生分解性プラスチックのフィールドテスト・暴露試験”, 奈良県工業技術センター研究報告 No.28, pp 13-18, 2002
- 13) 大澤敏, 西川武志, 小川俊夫: “有用微生物群によるポリ乳酸の分解促進効果”, マテリアルライフ学会誌, 11(3), pp.118-123, 1999
- 14) 大澤敏, 水野克美, 小川俊夫: “ポリ乳酸およびポリカプロラク톤の分解に及ぼす酸・塩基・酵素の影響”, 材料技術 Vol 22(2), pp 15-22, 2004
- 15) 大澤敏, 鹿野幸一, 小川俊夫: “コンポスト中に生成した酸・塩基がポリ乳酸の分解に及ぼす影響”, マテリアルライフ学会誌, 14(3), pp.148-153, 2002
- 16) 齊藤奈々子, 安田信彦, 附木貴行, 脇坂港, 白井義人, 西田治男: “ポリ乳酸製食器のアンモニアによるケミカルリサイクル”, プラスチック化学リサイクル研究会第 9 回 討論会論文集, pp.88-89, 2006
- 17) 土壌微生物研究会: “土壌微生物実験法”, 養賢堂, pp.372-373, 1992
- 18) 日本土壌肥料化学会: “土壌標準分析・測定法”, 博友社, pp.105-107, 1986
- 19) 玄丞然: “ポリ乳酸繊維の加水分解に伴う形態変化”, 繊維と工業, Vol.54, No.10, pp.527-531, 1998
- 20) 西原舞, 村瀬繁: “ポリ乳酸繊維の加水分解速度”, 繊維学会誌 Vol 59, No.9, pp.371-374, 2003
- 21) 橋本健治: “反応工学”, 培風館, pp 29-31, 1979
- 22) Anthonisen, A. C.: “Inhibition nitrification by ammonia and nitrous acid”, J. Water Pollut. Control Fed, 48(5), pp.835-852, 1976
- 23) 熊谷俊子, 太田浩良, 太田君枝: “*Helicobacter pylori* 感染経路”, 化学療法の領域, Vol.17, No 3, pp.19-25, 2001
- 24) Mobley HLT, Island MD, Hausinger RP: “Molecular biology of microbial ureases”, Microbiol Rev 59, pp.451-480, 1995

