

## オカラと亜麻仁油からなる生分解性機能膜の作製

藤田実穂・野口展章・村上康太郎・久永直克・白石浩平・杉山一男

### Preparation of Biodegradable Membrane Derived from Okara and Linseed oil

Miho FUJITA<sup>\*1</sup>, Noriaki NOGUCHI<sup>\*1</sup>, Kohtaro MURAKAMI<sup>\*2</sup>, Naokatsu HISANAGA<sup>\*2</sup>,  
Kohei SHIRAISHI<sup>\*1</sup>, and Kazuo SUGIYAMA<sup>\*1</sup>

#### Abstract

Okara, a byproduct obtained during the production of tofu(bean curd) and soymilk, was refined by the successive procedures in order of dehydration, grinding to fine powder, and extracting of fats using hexane and acetone as extractant. The soybean fibro-material obtained is expressed as OKARA. OKARA was chemically modified to the industrial polymer materials by means of three methods in the view of a green sustainable chemistry (GSC). First, OKARA was converted to the acetylated OKARA (Ac-OKARA) using a mixed solvent of acetic acid anhydride and acetic acid. Second, a heterogeneous grafting of methyl methacrylate (MMA) onto OKARA and Ac-OKARA initiated with Ce<sup>4+</sup> was carried out in water to give graft-copolymers, PMMA-g-OKARA and PMMA-g-Ac-OKARA. The grafting efficiency of PMMA onto OKARA and Ac-OKARA was 152 and 196%, respectively. Both grafted products have a film-forming ability and are expected as compatibilizer of natural fiber/synthetic polymer blends. Third, the reaction of Ac-OKARA and epoxidized linseed oil in the presence of borontrifluoride diethyletherate as a catalyst was also carried out in dimethylsulfoxide to give a biodegradable bio-based OKARA resin composite (Ac-OKARA-LinO). An enzymatic degradation of the composite membrane was occurred in the presence of cellulase and lipase.

Key Words ; Biodegradable membrane / Okara / Poly(methyl methacrylate) / Epoxidized linseed oil / GSC

#### 1. 緒言

我々は、閉鎖系の地球上で石油、石炭、天然ガスなど化石資源を消費し、二酸化炭素と汚染物質を大量に放出して

きた。そして地球環境への汚染物質の影響が問題となり、資源の有効利用と環境保護の重要性が経済活動の範囲を超えて、我々の社会生活の中においても認識されるに至っ

\*1 近畿大学工学部生物化学工学科

\*2 サンユレック株式会社

\*Department of Biotechnology and Chemistry,  
Faculty of Engineering, Kinki University

\*2 Sanyu Rec Co. Ltd, 3-5-1 Doucho, Takatsuki,  
Osaka, 569-8558 JAPAN

た。今やエコロジ的に持続可能な社会を構築するための技術開発が求められているのである。その対処策の一つとして植物由来でカーボンニュートラルとし得るバイオマスプラスチックの開発が盛んに行われている。我々もポリ乳酸の物性改善に関する研究において 100%植物由来で耐熱性と耐衝撃性に優れた生分解性ポリ乳酸複合体の開発に成功している<sup>1)</sup>。

一方、汚染物質としては食品工業の副産物や廃棄物も例外ではなく、食品廃棄物は約 500 万トン/年に上る。例えば、大豆を原料とする豆腐や豆乳の製造工程で絞り滓として大量に副生するオカらは湿重量で 80 万トン/年に上り、その 20%は食品素材<sup>2)</sup>として利用するほか、飼料や肥料への転用など、その利用方法は種々提案されている<sup>3)</sup>がほとんどは廃棄されている<sup>7,8)</sup>。2001 年に「食品リサイクル法」が施行され、2012 年までに食品製造業は食品廃棄物 85%の再生利用実施目標と定められている<sup>9)</sup>。また、環境問題が深刻となっている今日において、2012 年以降においても廃棄物に対しての多くの規定が定められることが予測される。そこで、毎年、大量に廃棄されるオカらをバイオプラスチック原料として工業的に有効利用できれば食品業界における廃棄量の減少が可能となろう。

本研究では、生分解性素材として最終的に土に還元できる環境保全を意識した材料をグリーンサステイブルケミストリー(GSC)の観点から、大量廃棄されるオカらの大豆繊維成分(以下 OKARA という)に注目し、OKARA を合成ポリマーあるいは天然素材である油脂で化学修飾した生分解性プラスチックへの変換利用を 2 つの手法で試みた。即ち、1 つは天然樹脂と合成樹脂をブレンドするときの相溶化剤の開発を目的として、OKARA にポリメタクリル酸メチル(PMMA)をグラフトし、グラフト化 OKARA(PMMA-g-OKARA)を得た。今 1 つは OKARA とエポキシ化亜麻仁油(ELO)からなる新規な 100%天然由来の生分解性バイオマスプラスチック(コンポジットフィルム)を開発した。これら 2 種の新規なポリマー材料は血液浸透膜・ろ過膜あるいはポリ乳酸代替の構造材料となることが期待される。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

オカらは青森県産大豆を用いて、黒河商店(東広島市福富町)で豆腐を製造したときの副産物を用いた。エポキシ化亜麻仁油はサンユレック株式会社からの提供品をそのまま使用した。メタクリル酸メチル(MMA)(和光純薬)は 5%。希酸性硫酸ナトリウム水溶液、5%。水酸化ナトリウム水溶液の順で洗浄したのち無水硫酸ナトリウム上で乾燥してから減圧蒸留[b.p.4°C / 100 mmHg]した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートと硝酸セリウムアンモニウム(和光純薬)は市販品をそのまま用いた。セルラーゼ(SIGMA)とリパーゼ(SIGMA)はそれぞれ *Aspergillus niger* 由来と *Candida rugosa* 由来の市販品をそのまま用いた。n-ヘキサン、アセトン、ベンゼン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジクロロメタン、テトラヒドロフランなどの溶媒類は常法にしたがって精製して用いた。水は Auto Still WG250(ヤマト科学)で精製して用いた。

### 2.2 大豆繊維成分(OKARA)の単離と精製

オカラ 1.0kg を吸引ろ過で脱水し、自然乾燥、ついで真空乾燥したのち、乳鉢で粉碎する。次いで、ヘキサン 2L 中に入れ、室温、24h かきまぜて脱脂する。さらにアセトンを用いて脱脂操作を繰り返したのち、真空乾燥する。乾燥した脱脂オカらは、0.01N 硝酸 500mL に入れ、60~70°C、6h かきまぜたのち、遠心分離機(Kendro 製 SORVALL™ Biofuge primoR, 6000rpm, 15min)で中性(pH 6~7)になるまで水洗を繰り返しかえし、凍結乾燥して OKARA を得た。さらに、OKARA は乳鉢ですり潰した後、80 メッシュの篩で漉して粒径が  $\phi=106\mu\text{m}$  以下の微粒子として実験に供した。

### 2.3 アセチル化 OKARA(Ac-OKARA)の合成

Ac-OKARA は酢酸セルロースの製造法<sup>10)</sup>に準じて得た。玉付き冷却管と温度計を付けた 1L の四つ口フラスコに OKARA 10g と氷酢酸 300mL を加え 90°C、1h かき混ぜる。0°C 以下まで冷却したのち、無水酢酸 40g、氷酢酸 40g、濃硫酸 1g の混合溶液中を少量ずつ加え、25°C、4h かき混ぜ、トリアセチル化 OKARA を得た。次いでトリアセチル化

OKARA に 40~45°C で 50%酢酸を滴々加え、20h かき混ぜて熟成したのち、多量の水を注いで酢酸度 50%アセトン可溶性 Ac-OKARA を得た。収量(収率)=8.45g(84.5%)。

#### 2.4 OKARA への MMA のグラフト重合

OKARA へのメタクリル酸メチル(MMA)のグラフト重合は文献<sup>11)</sup>に従って行った。1L の四ツロフラスコに OKARA5.00g, 水 500g, MMA25.0g, 0.10mol/L の硝酸セリウムアンモニウムを含む硝酸 12.5mL を加え、N<sub>2</sub>雰囲気下、20°C, 2h 重合した。グラフト重合物は遠心分離して単離して中性になるまで水洗した。ついで、ベンゼンを溶媒としてソックスレー抽出器を用いて 80°C, 6h かけてグラフト重合しなかったポリメタクリル酸メチル(PMMA)を除き、PMMA グラフト化 OKARA (PMMA-g-OKARA) を得た。収量とグラフト効率は乾燥重量から算出した。

#### 2.5 Ac-OKARA への PMMA のグラフト重合

Ac-OKARA への MMA のグラフト重合も 2.4 項に準じて行った。即ち、Ac-OKARA5.00g, 水 500g, MMA 25.0g, および 0.10 mol/L の硝酸セリウムアンモニウムを溶解した硝酸 12.5 mL を用いた。

#### 2.6 Ac-OKARA とエポキシ化亜麻仁油からなるコンポジットの合成

Ac-OKARA 2g のジメチルスルホキシド溶液 80mL に、エポキシ化亜麻仁油 2g と触媒量の三フッ化ホウ素エーテラートを加え、室温で 3 日間かき混ぜを続ける。反応物は多量の水の中に注入してコンポジット Ac-OKARA-LinO を得た<sup>12)</sup>。収量 4g。

#### 2.7 コポリマーメンブレンの作製

PMMA-g-OKARA 1g のベンゼン溶液 40mL を水銀上に展開し、室温 1 日静置してコポリマーメンブレンを得た。PMMA-g-Ac-OKARA, PMMA から同様にメンブレンを作製した。一方、Ac-OKARA-LinO 2.0g をジメチルスルホキシド 80mL 中に溶解した溶液をテフロンシートでコーティングしたアルミニウム板に均一に塗布し、28°C, 10h,

減圧下でジメチルスルホキシドを留去・乾燥して 100%植物由来の素材で構成したコンポジット Ac-OKARA-LinO メンブレンを得た。

#### 2.8 Ac-OKARA-LinO メンブレンの生分解試験

セルラーゼ 15 unit/mg 含む pH 4.5 のリン酸緩衝生理食塩水 (PBS) 緩衝液に 1cm×1cm 又は 1cm×2cm (厚さ 0.2 mm) のコンポジットメンブレンを入れ、37°C の恒温槽中、所定時間、往復振とう (120 回/min) し、目視による観察とともに重量減少を追跡して生分解性を評価した。また、リパーゼ 15 unit/mg を含む pH 7.5 の PBS 緩衝液を用いて同様に生分解の経過観察を行った。

#### 2.9 機器分析

IR は Shimadzu 製 FTIR-8100A フーリエ変換型赤外分光光度計を用いて KBr 法で測定した。TG-DTA は、リガク製示差熱分析装置(TG-DTA)Rigaku TG-8120 を使用し、標準試料 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 試料 5.0mg として N<sub>2</sub>雰囲気中、昇温速度 5°C / min, 30°C~500°C で測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 OKARA の調製

豆腐や豆乳の製造過程で生成する大量のオカラは、栄養豊富で「卵の花」や食品配合材料<sup>4,5)</sup>として用いられるほか飼料や肥料などに利用されているが、有効利用<sup>6)</sup>されている量は僅かであり、大部分は産業廃棄物として処分されている。日本食品標準成分表四訂版によると乾燥オカラには炭水化物(食物繊維)52%, タンパク質 25%, 脂質 19%, 灰分 4%が含まれる。なお、生オカラに近い程度に乾燥した場合には、水分 5.5%, 食物繊維 50.4%, タンパク質 21.3%, 炭水化物 9.8%, 脂質 9.1%, 灰分 3.9%であると報告されている<sup>13)</sup>。そこでオカラの大部分を占める食物繊維分に注目し、再利用を目指す研究が盛んになりつつある。例えば、オカラの水溶性分画部は分子量 70 万以上の多糖類からなるので凝集剤<sup>14,15)</sup>や染料吸着材<sup>16)</sup>としての利用が考えられている。また、マトリックスとして加工デンプンであるコーンポール<sup>TM</sup>樹脂を用いたオカラの複合材料

が合成されている<sup>7)</sup>。即ち、オカラを  $N_2$  ガス雰囲気下、 $650^\circ C$ 、1h 焼成して得た炭化オカラと熱硬化性樹脂粉末とを混合し、さらに、 $800^\circ C$ 、1h 焼成することによってオカラセラミックを作成している<sup>17)</sup>。

本報では、先ず、互いに非相溶の天然樹脂と合成樹脂からポリマーブレンドを得るときに必要な相溶化剤を開発する目的で、ビニルポリマー[ここでは PMMA]をグラフトした OKARA および Ac-OKARA (PMMA-g-OKARA と PMMA-g-Ac-OKARA)を得た。グラフト重合に先立って樹脂化する際の変色や臭気の原因となるオカラ中の脂質を除去する処理を行った。脱脂はエチルアルコールあるいはアセトン<sup>7)</sup>、または界面活性剤<sup>18)</sup>を用いて行われているが、本研究では、ヘキサンとアセトンを用いた2段階脱脂を行った。次いで、恒量になるまで加熱真空乾燥して大豆繊維成分 OKARA を得た。さらに OKARA は乳鉢ですり潰した後、80 メッシュの篩で漉して粒径が  $\phi=106\mu m$  以下の微粒子として実験に供した。

### 3.2 OKARA への MMA のグラフト重合

Nishioka らはセルロースとポリアクリロニトリルあるいは PMMA からなるポリマーブレンドを得るために、セルロースにアクリロニトリル<sup>19)</sup>あるいはメタクリル酸メチル<sup>20)</sup>のグラフト重合を均一系で行い、得られたグラフト重合物をセルロースとポリアクリロニトリルあるいは PMMA とのポリマーブレンドの相溶化剤としている。本研究では、オカラを工業材料に転換する目的で  $Ce^{4+}$ を開始剤とするメタクリル酸メチル(MMA)のグラフト重合を OKARA 存在下、 $20^\circ C$ 、2h、不均一系で行い PMMA-g-OKARA を得た。

OKARA の主成分をセルロースと見なした。 $Ce^{4+}$ を開始剤とするセルロースへのビニルモノマーのグラフト重合<sup>21,22)</sup>は確立しているので、本報においてはそのメカニズムを Scheme1 のように考慮した。また、Ac-OKARA への MMA のグラフト重合も同様に行い PMMA-g-Ac-OKARA を得た (Scheme1)。OKARA, Ac-OKARA, MMA の仕込み量、取量、グラフト効率を Tab.1 にまとめる。表中の PMMA(g) はグラフト重合していないソックスレー抽出された

PMMA ホモポリマーである。Ac-OKARA への MMA のグラフト重合のときのグラフト効率は 196%と OKARA への場合(152%)より大きい。これは OKARA をアセチル化することによって大豆繊維成分の水素結合が切断された結果、結晶化度が低下し、アモルファス部が増大したためグラフト重合が生起し易くなったものと考えられる。グラフト化 OKARA のフィルム形成能を知るために有機溶媒への溶解性を、試料 0.1g の溶媒 50mL に対する溶解度から評価した。Tab.2 に示した結果から、OKARA は有機溶媒に溶解しないが、PMMA-g-OKARA はベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミドに可溶であった。また、PMMA-g-Ac-OKARA はアセトン、ベンゼン、塩化メチレン、テトラヒドロフランに可溶となった。次いでグラフトコポリマーのフィルム形成能を検討した結果、Fig. 1 に示すようにグラフトコポリマーのメンブレンが得られた。

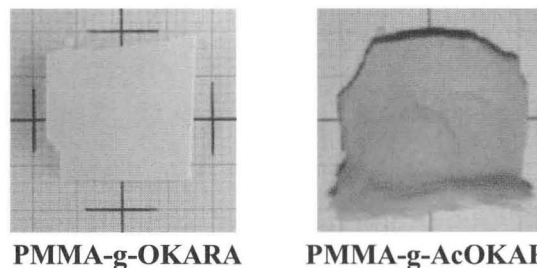


Fig.1 Photographs of graft-copolymer membranes.

さらに、OKARA への PMMA のグラフト化を IR スペクトル測定から確認した。OKARA と PMMA-g-OKARA の IR スペクトル(Fig.2)を比較した結果、反応前後で変化のない OKARA 骨格のエーテル基の吸収強度を基準とするとグラフト重合の開始点である OKARA 中のヒドロキシル基の吸収強度の減少が見られ、新たに  $1680cm^{-1}$  に PMMA のエステル基の吸収が出現した。

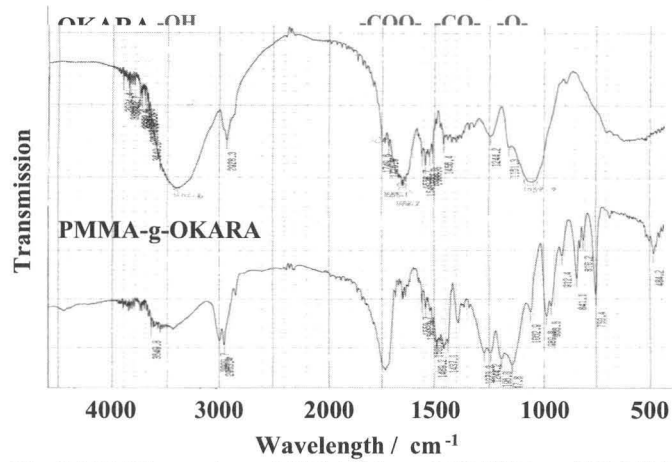
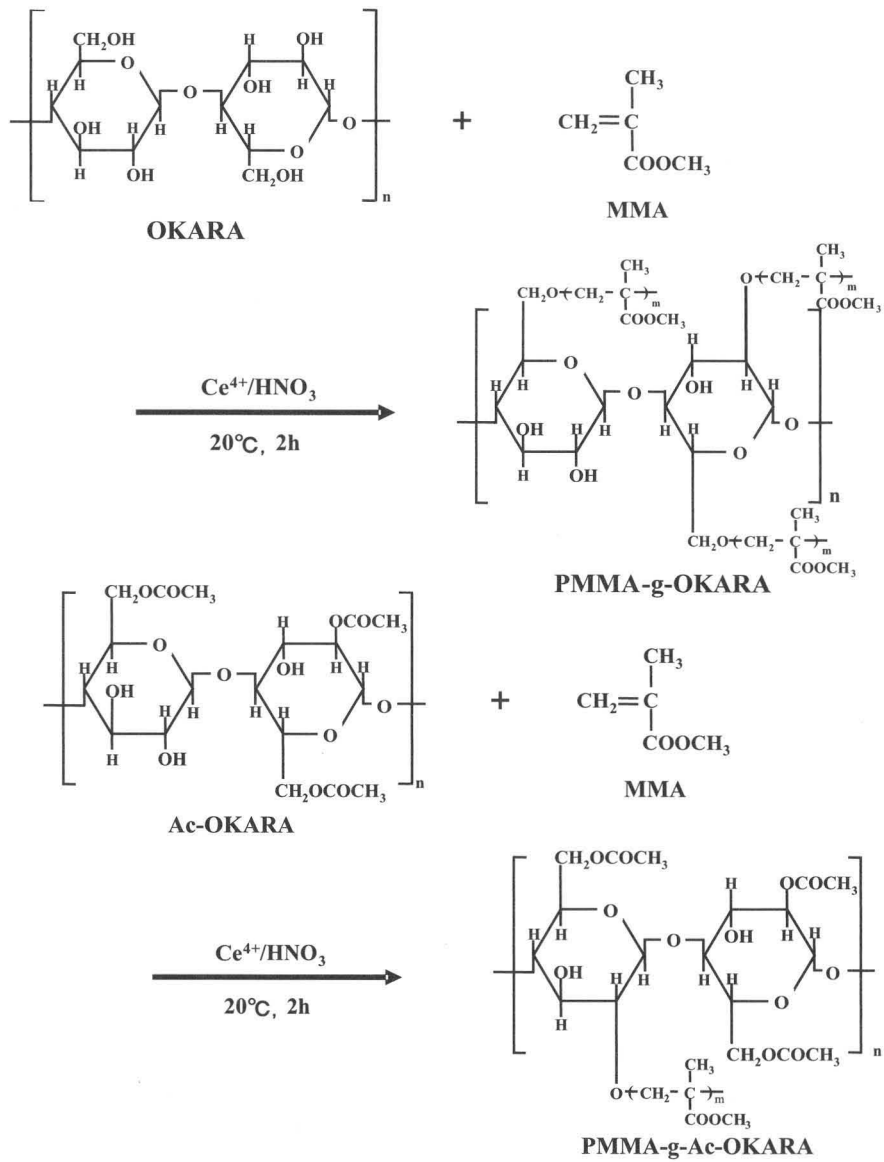


Fig.2 FT-IR spectra of OKARA and PMMA-g-OKARA.



Scheme 1 Graft copolymerization of MMA onto OKARA

Table.1 Results of graft - polymerization of MMA onto OKARA and Ac-OKARA <sup>a)</sup>

run	OKARA (g)	Yield g(%)	PMMA -g- OKARA (g)	PMMA -g- Ac-OKARA (g)	PMMA (g)	Grafting Efficiency <sup>b)</sup> (%)
1	5.00	15.5(51.7)	12.6	—	2.90	152
2	5.00 <sup>c)</sup>	16.9(56.3)	—	14.8	1.92	196

a) Polymerization condition : OKARA 1.00g or 5.00g , Water 500g , MMA 25.0g,  
0.1 mol/L Ce<sup>4+</sup>, 1N HNO<sub>3</sub>, 12.5 mL, N<sub>2</sub>, 20 °C, 2h

b) Grafting Efficiency (%) : (weight of g -OKARA — weght of OKARA) / weight of OKARA × 100

c) AcOKARA

Table.2 Solubility <sup>a)</sup> of graft-copolymers.

Solvent	PMMA -g-OKARA	Solvent	PMMA -g-AcOKARA
Acetone	×	Acetone	○(5day)
Benzene	○(1day)	Benzene	○(1day)
DMF <sup>b)</sup>	○(1day)	Methylene chloride	○(1day)
DMSO <sup>b)</sup>	○(1day)	THF <sup>b)</sup>	○(1day)

a) ○ : soluble, × : insolubule

b) DMF, DMSO, and THF represent dimethylformamide,  
dimethylsulfoxide, tetrahydrofuran.

### 3.3 グラフト化 OKARA の熱的性質

一連のグラフト化 OKARA を通常、相溶しない天然樹脂と合成樹脂からポリマーブレンドを作成するときの相溶化剤として用いるための基礎的特性を知るために PMMA-g-OKARA と PMMA-g-Ac-OKARA の熱的性質を TG-DTA 測定から検討した。TG と DTA の測定結果はそれぞれ Fig.3 と Fig.4 に示す。OKARA と Ac-OKARA はそれぞれ 220°C と 270°C で熱分解が始まり、300°C と 320°C で最大の発熱を伴って急激に重量減少が起こる。一方、

PMMA-g-OKARA と PMMA-g-Ac-OKARA では両者とも 300°C で熱分解が始まるが前者は 400°C、後者は 384°C で発熱のピークを示し、重量の減少が起こる。OKARA は最も低温側で熱分解が開始するが、他の材料はより高温側で熱分解が始まる。DTA 測定から、最大の発熱量を示す温度は Ac-OKARA (320 °C) < PMMA-g-Ac-OKARA (384 °C) < PMMA-g-OKARA (400°C) であった。これらの結果から、ポリマーブレンドを製造するときは 300°C 以下で混練することが望ましいことがわかる。

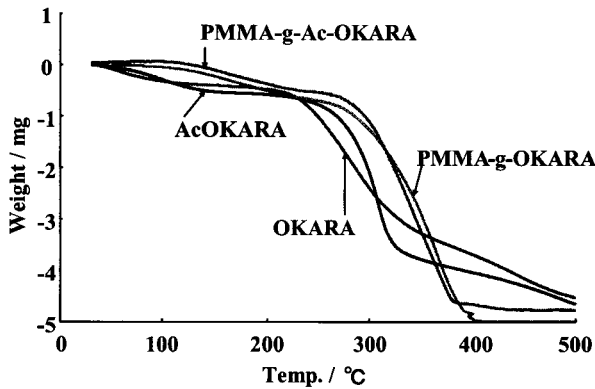


Fig.3 TG thermograms of various graft-copolymers.

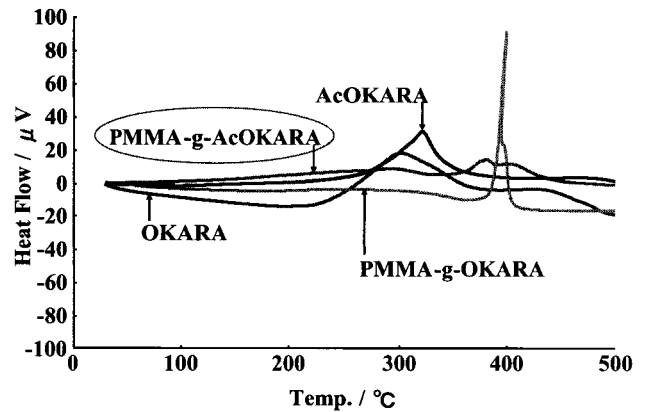
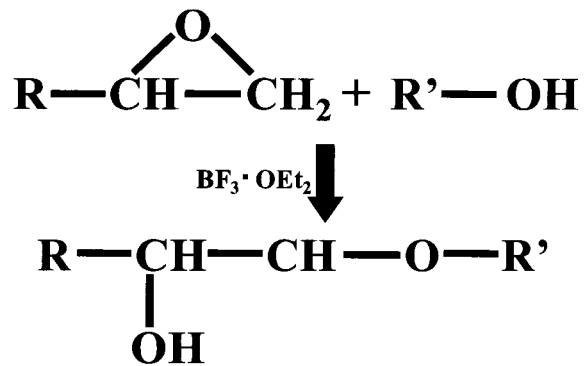


Fig.4 DTA thermograms of various graft-copolymers.

3.4 Ac-OKARA とエポキシ化亜麻仁油からなるコンポジットメンブレンの合成

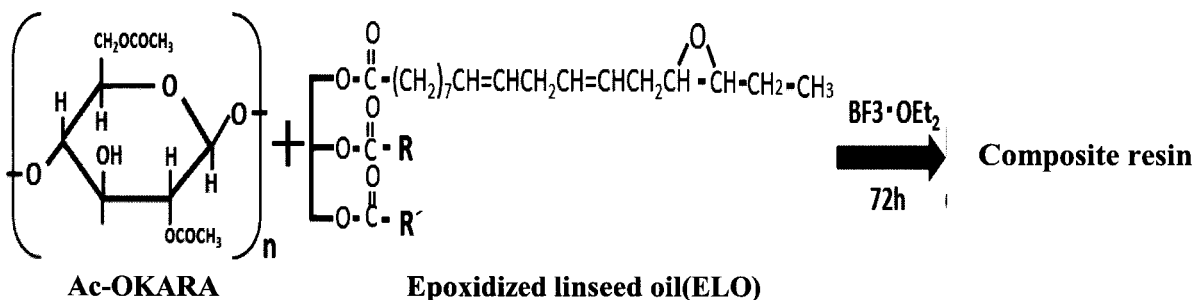
化石資源の枯渇問題や地球温暖化防止という観点からカーボンニュートラルな高分子が求められている。中でも地球環境に優しいプラスチック材料として再生可能な生物有機資源(バイオマス)を出発原料とするバイオベースポリマーが注目されている。このバイオベースポリマーはすでに物質循環に組み込まれているものであり、循環型社会の構築に貢献できる。また、天然資源から製造されるポリマー材料の多くが生分解性であるという利点も有している。一方、不飽和基を含む油脂はアルキッド樹脂として塗料に用いられているが油脂のみから得られる材料は経時安定性や力学的物性に劣るため、脂肪酸の不飽和基をエポキシ基に変換した油脂とし他の物質との複合化によって生分解性バイオベースハイブリッド材料とする研究がおこなわれている<sup>23)</sup>。ここに、亜麻仁油は塗料、ワニス、印刷インクの製造に用いられる不飽和脂肪酸を含む乾性油で、浣腸薬としても用いられる。カーボンニュートラルとなりうるポリマー材料を得る目的で、Ac-OKARA とエ

ポキシ化亜麻仁油からコンポジットメンブレンの合成を試みた。即ち、Ac-OKARA 2g を溶かした 80mL のジメチルスルホキシド溶液にエポキシ化亜麻仁油 2g と触媒量



Scheme 2 Reaction of epoxide and alcohol.

の三フッ化ホウ素エーテラート<sup>24)</sup>を加え、室温で3日間かき混ぜを続けた後、反応物を多量の水中に注入してコンポジットメンブレン(Ac-OKARA-LinO)を得た。反応はScheme2に示すように亜麻仁油中のエポキシ基がAc-OKARAのOH基によって開環して進行する。Scheme3に従って得た。Ac-OKARA-LinOメンブレンの構造はIR

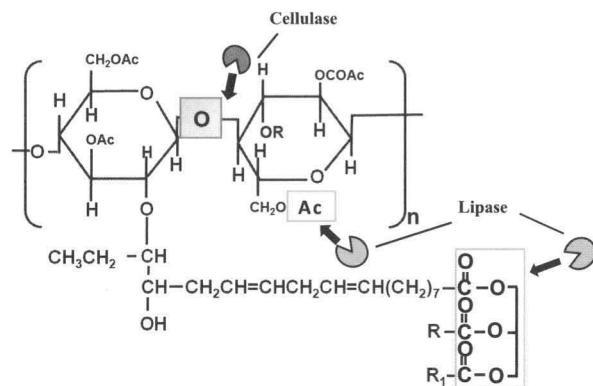


Scheme 3 Preparation of Ac-OKARA composite resin(Ac-OKARA-LinO)

スペクトルから確認した。Ac-OKARA-LinO と Ac-OKARA を比較するとエーテル基 ( $1051.3\text{cm}^{-1}$ ) の吸収強度は変化しないものの、前者の OH 基 ( $3500\text{cm}^{-1}$ ) とエステル基 ( $1749.6\text{cm}^{-1}$ ) の吸収強度が増大していた。これはエポキシ化亜麻仁油由来のエステル基とエポキシ開環反応によるヒドロキシル基数の増大を意味している。

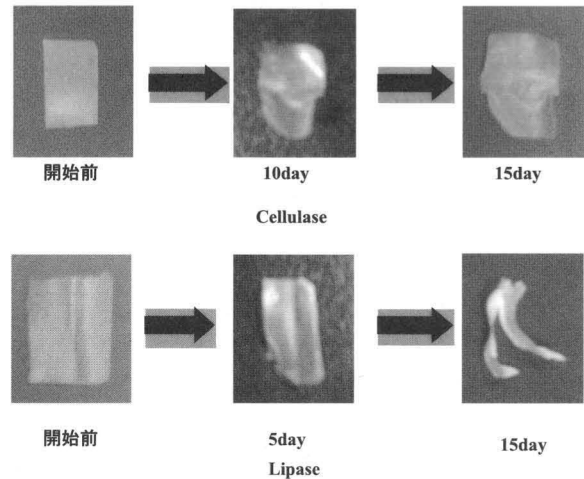
### 3.5 Ac-OKARA-LinO の生分解

Ac-OKARA-LinO メンブレン(厚さ 0.2mm) の生分解性はセルロース分解酵素セルラーゼと脂質分解酵素リパーゼを用いて検討し、目視による観察と重量減少から追跡して評価した。Ac-OKARA-LinO フィルムの酵素による加水分解はScheme4 に示すようにセルラーゼはAc-OKARA

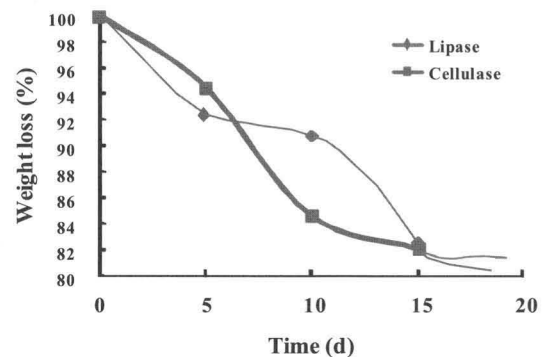


**Scheme 4** Schematic representation of biodegradation of OKARA resin composite by cellulase and lipase.

中のグリコシド結合の開裂の触媒となり、リパーゼは Ac-OKARA のアセチル基とエポキシ化亜麻仁油中のトリグリセリドの加水分解を触媒する。Fig.4 にそれぞれの酵素による生分解の目視による進行状況を示す。また、重量減少から求めた2種の酵素による生分解率と経過時間の関係を Fig.6 に示す。Ac-OKARA-LinO の骨格である Ac-OKARA のエーテル結合のセルラーゼによる分解は単調に進行し、15日目には17.6%の重量減少が認められた。一方、リパーゼによる Ac-OKARA と亜麻仁油のエステル結合の分解は緩やかに進行するものの15日目の重量減少は17.9%であった。



**Fig.5** Photograph of biodegradation of OKARA resin Composite film by cellulase and lipase



**Fig.6** weight loss on the biodegradation of OKARA resin composite resin by cellulase and lipase.

## 4. 結言

グリーンサステナブルケミストリー(GSC)の見地から、食品廃棄物となるオカラの工業製品への転換を目的に、2つの手法でオカラ繊維成分(OKARA)を化学修飾した。1つは OKARA と Ac-OKARA に PMMA をグラフトして PMMA-g-OKARA と PMMA-g-Ac-OKARA を得た。これらは互いに非相溶の天然樹脂と合成樹脂からなるポリマーブレンドを作成するときの相溶化剤となる。相溶化剤としての有効性は別に報告する。2つには Ac-OKARA とエポキシ化亜麻仁油の反応からコンポジット(Ac-OKARA-LinO) フィルムを合成した。この 100%天然由来のフィルムは酵素セルラーゼやリパーゼによって生分解性を示した。このフィルムの力学的特性も別に報告する。



## 5. 参考文献

- 1) 白石浩平, 相良宗作, 杉山一男, 矢野徹, 坂口敬子, 橋本邦彦, *プラスチックエージ*, 12月号, 97(2008).
- 2) 清水洋史, *Foods Food Ingredients J. Jpn.*, **201**, 58(2002).
- 3) 古田 均, 前田裕一, *Foods Food Ingredients J. Jpn.*, **208**, 781(2003).
- 4) 橋本俊郎, 田端 恵, 茨城工業技術センター研究報告, **32**, 25(2004).
- 5) 松尾真砂子, *日本農芸化学会誌*, **164**, 1235(1996).
- 6) O'Toole, *J. Agric Food Chemi*, **47**, 363(1999).
- 7) 邱 建輝, 長岡洋史, 張 敏, 村田拓哉, 馮 耀霞, 工藤 素, 鎌田 悟, *高分子論文集*, **65**, 342-348, (2008).
- 8) 室山勝彦, 林 卓也, 大口宗範, 林 順一, *環境科学会誌*, **16**, 25(2003).
- 9) 環境省, *環境法令・解説集, ぎょうせい*, 1941(1991).
- 10) 大津隆行, 木下雅悦, 「高分子合成の実験法」, p380, 化学同人(1972).
- 11) 大津隆行, 木下雅悦, 「高分子合成の実験法」, p387, 化学同人(1972).
- 12) T.W.Campbell, W. R. Sorenson, (星野敏雄, 依田直也訳), “高分子合成実験法” p275, 東京化学同人(1970).
- 13) 須田武雄, 木戸康博, 筒井翠子, 筒井大八, 藤田正隆, 中屋 豊, *FFIJ*, **212**, 320(2007).
- 14) 三島隆, 特許番号 第 3953273(2002, 7, 19).
- 15) 下古谷博司, *技術・教育研究論文誌*, **12**, 58(2005).
- 16) 西川章江, 増井昭彦, 呼子嘉博, 藤原信明, *大豆たん白質研究*, **7**, 63(2004).
- 17) 角田世治, 小野浩之, 櫛引正剛, 岡部敏弘, 出河秀幸, 畑中秀人, 岩元靖, 村上雅人, 高崎明人, 小川 誠, 平成 17 年度青森県工業総合研究センター事業報告書, p70.
- 18) 三島 隆, 特許番号 第 3953273(2007.5.11).
- 19) N. Nishioka, Y. Nakano, T. Hirota, N. Fujihara, M. Uno, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1203(1996).
- 20) N. Nishioka, M. Yamaoka, H. Haneda, K. Kawakami, M. Uno, *Macromolecules*, **25**, 4694(1993).
- 21) T. Graczyk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1069(1986).
- 22) T. Graczyk, V. Hornof, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, **26**, 2019(1988).
- 23) 辻本 敬, *高分子学会予稿集* **57**, 112(2008).
- 24) L.-H. Lee, *J. Polym. Sci: Part A*, **3**, 2955 (1965).