

令和2年度環境省委託業務

令和2年度

＜脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業＞

植物由来で生分解性を備えた高吸水性ポリマーの製造実証事

業委託業務

成果報告書

令和3年3月

Green Earth Institute 株式会社

## 要約

高吸水性ポリマー(SAP)は主に紙おむつや生理用品の吸水剤として用いられ、世界での生産量は250万トンを超える。現在高吸水性ポリマーにはポリアクリル酸が使用されているが、このポリアクリル酸は、石油由来のプロピレンから作られているため、二酸化炭素削減の観点から植物由来の原料への転換が求められている。

本事業では、Green Earth Institute (株)が、発酵法によりアスパラギン酸を製造し、DIC株式会社がこのアスパラギン酸を使って高吸水性ポリマーであるポリアスパラギン酸を製造するという計画である。現在アスパラギン酸は石油由来のフマル酸から作られており、発酵法による工業生産が実現すれば世界初の植物由来のアスパラギン酸が誕生する。またポリアクリル酸は生分解されないが、ポリアスパラギン酸は生分解性を有しているため環境汚染への懸念が軽減される。

昨年の本事業の成果により、アスパラギン酸発酵のパフォーマンスは、対糖収率9割(g/g)、反応時間48時間、終濃度50g/L、精製収率9割に向上した。この数字を用いて、事業化の可否を判断するために構想設計書の作成に取り掛かった。その結果変動費のみでもアスパラギン酸1kgあたり250円を超え、目標である150円を大きく上回る結果であった。コスト削減のためには、1)終濃度の改善、2)精製方法の改良が必須であることがわかった。

終濃度は、フィード液の改良と反応時の菌体密度と攪拌スピードを上げることで、50g/L→100g/Lの改善がみられた。精製方法は、大量の水を使う熱溶解法から水の量を1/6に減らした熱リスラリー法に、純度(99.5%)を落とすことなく変更することに成功した。さらに現在は炭酸の供給源として炭酸アンモニウムを使用していたが、排気二酸化炭素を利用して炭酸同化を行う系の開発に成功した。

アスパラギン酸のポリマー化では、重合条件の検討により分子量10万を超える前駆体ポリコハク酸イミドを得ることに成功した。また、架橋条件の検討により、ポリアクリル酸と同等の吸水性能を引き出すことが可能となった。また、吸水性樹脂として保水性の向上が必要であることも明確になった。

## Abstract

Superabsorbent Polymers (SAP) has been mainly used for hygiene applications such as disposable diapers, sanitary napkins. Global demand for SAP reached over 2.5 million tons. At present, polyacrylic acid and its derivatives have been mainly used as SAP, but they are produced from petroleum-derived isopropylene and need to be replaced by plant-based materials from the viewpoint of carbon dioxide reduction.

In this project, Green Earth Institute Co. Ltd carries out the production of bio-based aspartic acid by fermentation and DIC corporation polymerizes it, producing alternative superabsorbent polymer, polyaspartic acid. Currently, aspartic acid is industrially produced from petroleum-derived fumaric acid and it would be the world-first green aspartate if the fermentation process become industrialized. Furthermore, polyaspartic acid is a biodegradable, environmental-friendly product whereas polyacrylic acid is non-biodegradable.

Based on the project achievement in the first year (yield of 0.90 g/g, the concentration of 50 g/L, the reaction time of 48h and purification yield of 0.9 g/g), we performed the creation of conceptual design document in order to assess the feasibility of commercialization. As the result, the conceptualized variable cost is supposed to be more than 250 yen per 1kg aspartate, which is much higher than our target price 150 yen per 1kg aspartate. From the viewpoint of cost reduction, we concluded that 1) higher titer in the reaction, and 2) alteration of purification method are required.

For the purpose of improving titer, we modified feed solution, then changed cell density and agitation speed in the reaction. As the result, the titer increased from 50g/L up to 100 g/L. As for purification method, we applied a new method “heat-reslurry method” in replace with heat-resolution method, which requires huge amount of water. The heat-reslurry method enabled us to reduce water up to 1/6 volume without affecting aspartate purity (99.5%). Furthermore, we succeeded in establishing the waste-CO<sub>2</sub> utilizing system, instead of ammonium carbonate, for carbon dioxide assimilation process in aspartate production.

In regard to polymerization process of aspartic acid, we succeeded in synthesizing polysuccinimides (precursor) having molecular weights above 100,000 by examining polymerization conditions. Furthermore, we succeeded in developing water-absorption and water-retention equivalent to those of polyacrylate by examining crosslinking conditions. At the same time, it became clear that water-absorption ability needs to be improved as a water-absorbent resin.

# 目次

## 1. 構想設計書の作成 . . . . . 7

### 序論

- 1-1 構想設計書で使用した設定値
- 1-2 ブロックフローの作成
- 1-3 システム規模の把握
- 1-4 タイムプランの作成
- 1-5 プロセスフローダイアグラム (PFD) の作成
- 1-6 機器リストの作成
- 1-7 コスト試算
- 1-8 問題点の抽出
- 1-9 解決案の提案
- 1-10 まとめ

## 2. アスパラギン酸発酵 . . . . . 24

### 序論

- 2-1 終濃度向上への試み
- 2-2 排気二酸化炭素の利用
- 2-3 連続反応の試み

### 3. アスパラギン酸精製・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 68

#### 序論

#### 3-1 精製収率の向上

#### 3-2 新しい精製方法の確立

### 4. ポリアスパラギンを用いた吸水性樹脂の開発・・・・・・・・ 91

#### 序論

#### 4-1 重合反応概要

#### 4-2 重合条件の検討

#### 4-3 架橋反応の概要

#### 4-4 吸水性能評価方法

#### 4-5 架橋条件の検討

#### 4-6 まとめ

### 5. LCA の検証・評価・・・・・・・・・・・・・・・・ 108

#### 5-1 評価の目的

#### 5-2 調査範囲

#### 5-3 影響領域と影響評価手法

#### 5-4 前提条件

#### 5-5 ライフサイクルインベントリー分析 (LCI)

#### 5-6 ライフサイクル影響評価 (LCIA)

#### 5-7 ライフサイクル解釈

#### 5-8 限界と今後の課題

## 1. 構想設計書の作成

## 序論

本事業の昨年の成果によって、アスパラギン酸発酵のパフォーマンスも向上し（収率9割、終濃度50g/L、反応時間48時間）、原材料費も100円付近に下がってきている（昨年度の成果報告書参照）。また90Lの培養槽へのスケールアップにも成功して、今後は商用化を目指したプロセスの改善、スケールアップ検討等に進むことになる。しかし、実際アスパラギン酸を商業化するとすると、電気代、ガス代、重油代（蒸気）、水道代などのユティリティー費用の他に人件費や排水処理の費用が入ってくる。また実際プラントを建設するとすると、プラント建設費用を減価償却年数で割った固定費が加算される。現状では、ユティリティー費も固定費も、計算できない状態であり、プロジェクトがうまく進行しているのかどうかの判断も難しい。

構想設計書（Conceptual Design）とは、実際の商業化を想定して、実際に使用されるであろうプロセスを机上で再現する試みである。構想設計書の作成によって、ユティリティー費用の計算や固定費の計算もその時点の仮定（設定値）のもとで可能となる。また開発中のプロセスの実用化の可能性を検討し、課題があればそれらを抽出して解決法を検討することも構想設計を行う大きな目的である。実際、バイオプロセスの開発段階では、何回かの構想設計書を作成することが一般的であり、主に以下の二つの段階で行われることが多い。

- ① 小スケール実験の最終段階において作成し、その後の試製、パイロットテスト等先に進めることの判断を行うとともに、現時点の課題の抽出と解決法、今後のスケジュール、予算等を検討する。
- ② パイロットテストの最終段階において作成し、商用設備の計画を行うことによって、事業化の是非を最終判断する。

今回の構想設計書の作成は①の段階にあたり、人件費や原料費に加えてユティリティー費や設備費を含めたときに、概略どの程度の価格で製造が可能なかを把握することを第一の目的とした。そのことによって、現在このプロジェクトがどのような位置にいるのか、また問題点（コストがかかっている

る部分) はどこにあるのかを客観的な視野で認識することができると考えた。

なお、構想設計書の作成は、Green Earth Institute のアドバイザーである菅谷和夫氏 (元一般財団法人バイオインダストリー協会バイオエンジニアリング研究会副会長) の監修のもので行われた。精製部分は Green Earth Institute のアドバイザーである葭谷収平氏 (元協和発酵勤務) の協力を得て行われた。

### 1-1 構想設計書で使用した設定値

今回の構想設計書では、年間 5 万トンのアスパラギン酸を製造するプラントを建設する設定で行った。一年の内 50 日はメンテナンス等に当て、残りの 315 日を稼働日数とした。

菌体の性能などは、去年のデータを元に設定されているが、その後のプロセスや実際の生産を想定して変更している部分もある。実際に構想設計で使った数値は以下の通りである。

#### 培養条件 (菌体の生産)

温度 : 35 °C

pH : 8.0

通気 : 0.5 vvm (液量に対する 1 分当たりの通気量)

pH 調整 : 16N アンモニア水

培養時間 : 24 時間

到達 OD : 60

培養槽の大きさ : 800kL (現時点で想定される最大の培養槽容量)

培養前の CIP (洗浄) : 2h

培養前の設備の滅菌 : 8h

培地の投入 : 7h

(連続滅菌器を用いて滅菌)

菌体の (種培養槽からの) 投入 : 1h

培養後の菌体分離 : 22h

培養後の CIP (洗浄) : 2h

### 反応条件 (アスパラギン酸の生産)

温度：30 °C

pH：8.0

通気：0.1 vvm (液量に対する1分当たりの通気量)

pH調整：2M 炭酸アンモニウム溶液

反応時間：24時間

終濃度：60 g/L (実濃度)

収率：0.92 (g アスパラギン酸/g グルコース)

反応開始 OD:120

繰り返し回数：6

反応槽の大きさ：800kL (現時点で想定される最大の反応槽容量)

反応前の CIP (洗浄)：2h

反応前の滅菌：7h

菌体の投入：1h

反応後の菌体分離：20h

反応後の CIP (洗浄)：2h

### 精製条件

精製収率：80%

多重効用缶による濃縮：10倍

等電点晶析：36N 濃硫酸、pH2.8

熱溶解：95°C、Asp 50g/L で溶解

活性炭処理：40g/1kg Asp

最終製品形態：粉体

昨年の報告では、反応の終濃度は 50 g/L、反応時間は 48 時間であったが、構想設計書を開始する時点では、既に上記の数字を達成していたので、終濃度は 60 g/L、反応時間は 24 時間にできるものとした。また精製収率は、昨年の報告段階で 90%であったが、実生産でロスを考慮して精製収率 80% にして計算を行った。

## 1-2 ブロックフローの作成

ラボレベルである程度確立した発酵プロセスも、実際商業生産を考えると使用する機器やかかる時間も当然違ったものになってくる。例えば、菌体分離の作業は、ラボの遠心機を使用すれば 30 分程度で終わってしまうが、5 万トンの生産を見込んだ商用生産では、大型のディスクセパレーターを使っても 20 時間程度かかってしまう。このようにラボレベルで定まった工程を、5 万トンレベルの生産の工程表に落とし込んでいく作業がブロックフローの作成になる。

図 1-1 はブロックフロー図の一部を抜粋したものであるが、このように各工程にかかる時間や使用する機器を整理した。この際、必要な機器のスペック（仕様）と基数を正確に把握しておくことが以後の作業に重要になる。また投入する物質や廃棄する物質も記載しておく。基本的にこれらの情報を元に、PFD（プロセスフローダイヤグラム）や機器リストが作成されていく。ブロックフローを精度よく作成していくことで商用生産に移った時の全体像が把握できる。

工程時間 [h]	工程	機器	操作	基数	能力	IN, OUT	移送量
	1mL						
常時	WCB	フリーザー	菌株保管		1mL/500本 -80℃フリーザー	数本?	保管チューブ
	100mL						
6 (培養)+2 (準備)	種培養	シェーカー	振とう培養	×14基	100mL/500mL	バッチ培地	100mL
	10L X2						
6 +4 (準備)	N-3培養		10L培養槽	×1基	5L/10L	バッチ培地	5L
			オートクレーブ、培養				
			消泡剤滅菌容器			消泡剤 リン酸、アンモニア水	センサー制御(常時) センサー制御(常時)
6+4 (準備)+2 (後処理)	300L X2	300L培養槽	移送(シードポット)	×1基	180L/300L		
	N-2培養		CIP,SIP				
			蒸気滅菌、シード、培養				
			消泡剤滅菌槽			消泡剤 リン酸、アンモニア水	センサー制御(常時) センサー制御(常時)
6+0 (準備)+4 (後処理)	20kL X2	20kL培養槽(通気攪拌槽)	移送	×1基	9kL/20kL		
	N-1培養		CIP,SIP				
			蒸気滅菌、シード、培養				
			消泡剤滅菌槽			消泡剤 リン酸、アンモニア水	センサー制御(常時) センサー制御(常時)
	760kL X2		発酵				

図 1-1 ブロックフロー図（一部抜粋）

### 1-3 システム規模の把握

今回の構想設計書では、年間 5 万トンのアスパラギン酸を生産することを想定している。菌体のパフォーマンスは、24 時間で 60 g/L のアスパラギン酸をつくるという設定になっている。ブロックフローでは、反応槽は 800kL のものを使うという設定で、液量は pH 調整で増えるアンモニアを加えて、最終的に 573kL になるという計算になっている（800kL は、培養槽の全容量であるので、実際に保管できる容量は、600kL 以下とすることが一般的である）。この仮定のもとに計算すると

$$(1) 60 \text{ g/L} \times 573 \text{ kL} = 34.38 \text{ ton}$$

のアスパラギン酸が反応でできることになる。これが精製工程で 8 割回収できるとすると

$$(2) 34.38 \text{ ton} \times 0.8 = 27.5 \text{ ton}$$

が一基の反応槽から実際に得られる結晶の量である。また反応の一サイクルは、ブロックフローでは、反応+遠心分離+滅菌・洗浄で 60 時間として想定されている。また 1 年の稼働日数は 315 日、時間にして 7440 時間となる。このことから一年に一基の反応槽で達成できるサイクル数は

$$(3) 7560 \text{ 時間} \div 60 \text{ 時間} = 126 \text{ サイクル}$$

となる。(2) と (3) より、一基の反応槽が 1 年で生産可能なアスパラギン酸は

$$(4) 27.5 \text{ ton} \times 126 \text{ サイクル} = 3465 \text{ ton}$$

5 万トンのアスパラギン酸を作るためには

$$(5) 50000 \text{ ton} \div 3465 \text{ ton} = 14.43$$



また精製工程では組み合わせの問題の他に、回収率を上げるために結晶の洗浄液を回収して次の反応液と混ぜる工程も存在する。この場合も洗浄後液の出るタイミングと反応液と混合するタイミングをうまく組み合わせる必要がある。

図 1-3 に示すように、反応 2 系列に対して、精製は 1 系列で組み合わせることが可能であることがわかる。また洗浄後液を貯留するタンクを設けることで、タイミングよく次の反応液と組み合わせることができることもわかる。

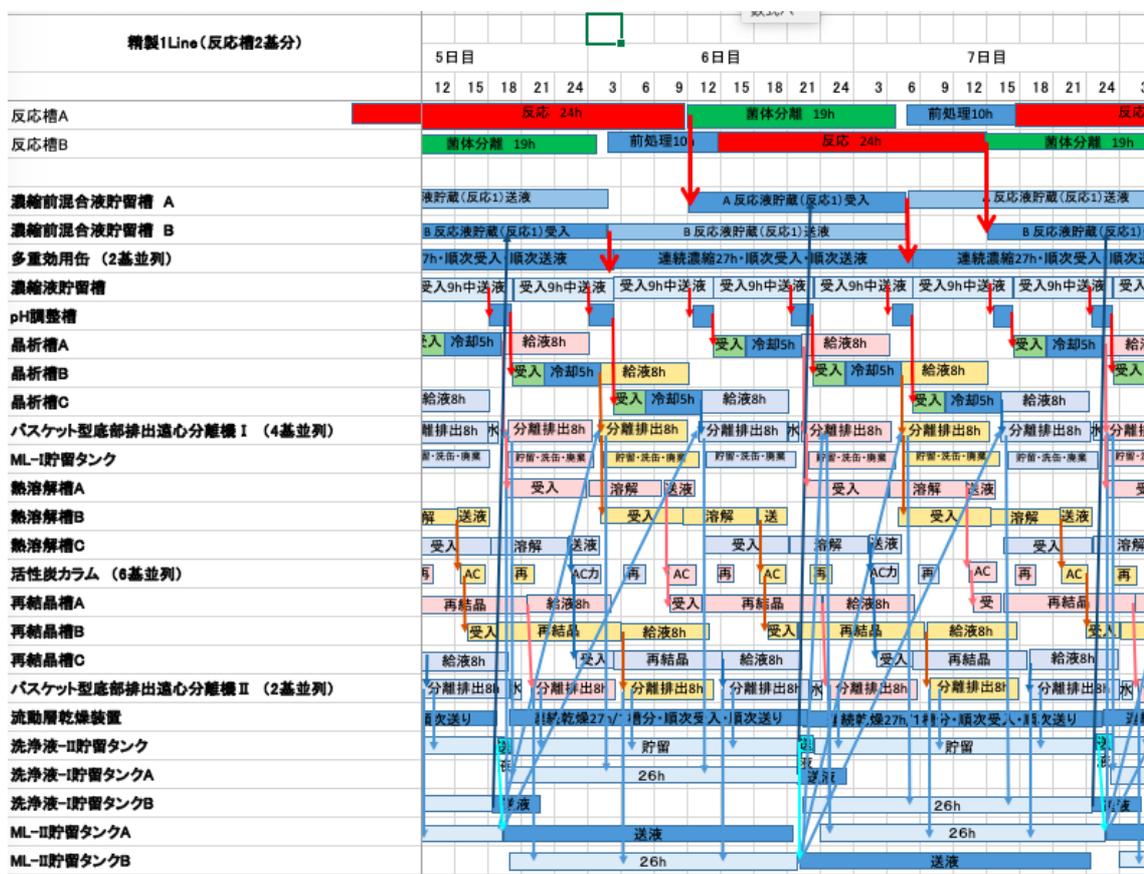


図 1-3 精製過程のタイムプラン (一部抜粋)

### 1-5 プロセスフローダイアグラム (PFD) の作成

プロセスフローダイアグラムとは、プロセスの流れを示す資料であり、通常機器のイラストを使用するため視覚的にも理解しやすくなっている。ま

た同時に、物質の収支がわかるように記述されており、どこでどの物質がいくら必要になるのか、どこで廃液や廃菌体であるのか、わかりやすく記述されている。図 1-4 が本事業で作成した PFD の一部であるが、全体の液量や想定されるアスパラギン酸の含有量の変化も記載している。

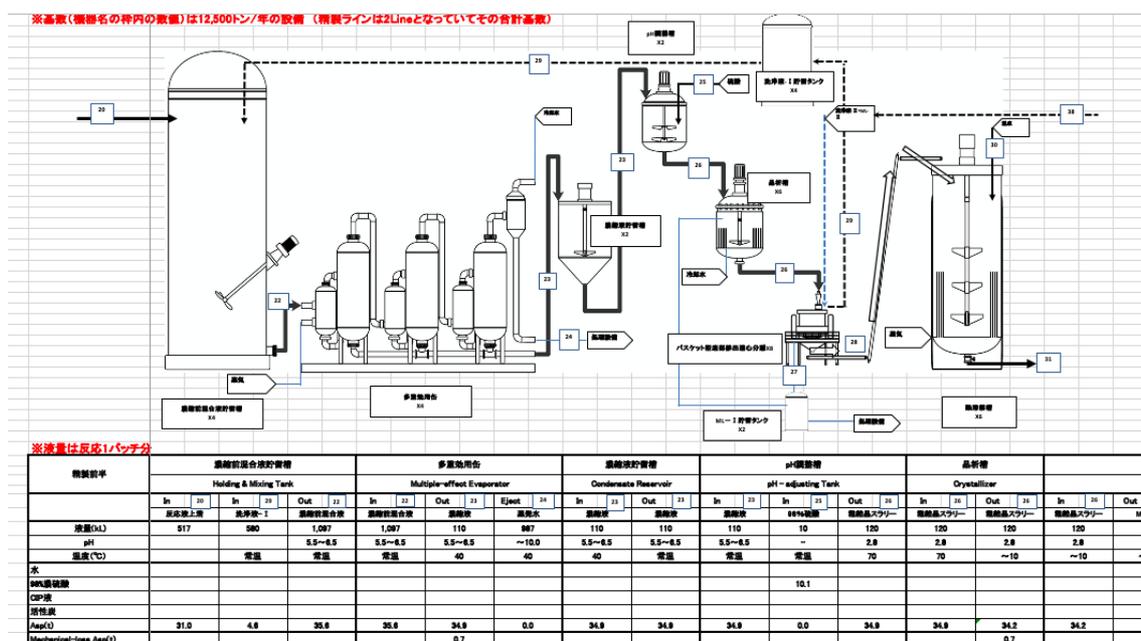


図 1-4 プロセスフローダイヤグラム (一部抜粋)

## 1-6 機器リストの作成

コスト試算をするにあたって、機器リストの作成は必須になってくる。プラントの新設を考える場合、固定費の大半は機器の費用と建設費になる。また既存のプラントを使う場合も、機器が必要とする電力やスチームの量が分からないとユティリティー費の計算もできない。

必要な機器の種類と基数は、基本的にはブロックフローを作成した段階で確定しているが、その後のタイムプランや PFD で修正・再確認してから、機器リストの作成に臨んだ。機器の価格や仕様(スペック)は、基本的には、GEI 保有のデータ及び業者への聞き取りで行った。

機器リストは、培養・反応・精製のみならず、ボイラー、コンプレッサー等のユティリティー機器、原料の保管やプロダクトの保管、排水処理などに必要な機器も含まれている。図 1-5 に今回作成した機器リストの一部を示す。

SUMMARY SHEET									
CLIENT	:								
UNIT	:								
DESCRIP	:	培養反応工程							

ITEM NO.	SERVICE	NO.	DESCRIPTION	REMARKS
	フリーザー	2	550L -85℃ 温度データ出力機能付き 自動冷却補助機能付き	30日/30日 日本フリーザー
	安全キャビネット	2	II A2タイプ安全キャビネット W1500×D792×H2040mm	30日/30日
	シェーカー	2	兼用、500mLフラスコ32本掛け W1200×D800×H810mm AC100V 12A 1kW	8 バッチ/31日
	N-3培養槽	3	5Lジャーファーマンター 耐熱鋼 容量φ150×H300 W330×D450×H885 80-1000rpm チューブポンプ6台 [T]温度 2回転 3回(D.O.) 5回連続 0.45kW	8時間運転 8 バッチ/31日
	N-2 培養槽	3	Skd製作 140/240L 縦型内筒構造/ジャケット付き 540φ×900(TL-TL) SUS304/→SUS304 内蓋 パフ300 本体FV-0.19MPa[G]/ジャケット0.3MPa[G] 設計温度:135℃ パフ#300 全閉外周型 1.5kw、インナー制御 タンパカニール上蓋操作 薬台SS防水塗装 テンパリングポンプ付き 0.45kW 清液剤、アルカリ、酸ボット付き(SUS204V圧送)	10時間運転 CIPは毎バッチ毎 8 バッチ/31日 SIPは、バッチ毎
	N-2用除菌フィルター	3	滅水フィルター-0.2μmabs. 10インチ XI SUS316 PTFE 100L/min パフ#300	
	N-1培養槽	3	0.7kL/12kL 2100φX3500、SUS304/SS400、ジャケット付 撹拌機 22kW付、ダブルメカニカルシール スプレーノズル付き 本体FV-0.19MPa[G]/ジャケット0.3MPa[G] 循環ポンプ付3.7(LW)、 パフ#300	10時間運転 CIPは毎バッチ毎 8 バッチ/31日 SIPは、バッチ毎
	N-1用除菌フィルター	3	滅水フィルター-0.2μmabs. 20インチ XI SUS316 PTFE 5m3/min パフ#300	
	N-1用 培地部解槽	3	縦型内筒構造コイル付 10kL/7kL 2100φX2800、SUS304/SUS304 DP 蒸水 /0.19MPa DT 100/135℃ SUS304/SUS204 撹拌機 7.5kW ドライメカ スプレーノズル付き	4 時間運転 CIPは毎バッチ毎 8 バッチ/31日 SIPは、なし 地温あり
	N-1用 培地送液ポンプ	3	10m3/h/基 キヤンドポンプ SCS13 口径:20 mm 3.7kW	1 時間運転 8 バッチ/31日
	N-1用 アンモニア貯留槽	1	縦型内筒構造 1200/1500L 1000φX1800、SUS304 DP 0.1MPa(G) DT 100℃ SUS304 N-1培養槽3基で共用	10 時間運転 CIPはなし 8 バッチ/31日 3基の培養槽で共用
	N-1用 アンモニア用 除菌フィルター	1	滅水フィルター-0.2μmabs. 10インチ XI SUS316 PTFE	圧送用
	N-1用 消泡剤減菌槽	1	縦型内筒構造ジャケット付 100/150L 500φX700 SUS304/SUS304 DP 0.19MPa(G) DT 135℃ 撹拌機 0.75kW パフ#300 N-1培養槽3基で共用	10 時間運転 CIPは毎バッチ毎 8 バッチ/31日 SIPは、毎バッチ
	N-1用		滅水フィルター-0.2μmabs. 10インチ XI	3基の培養槽で共用

図 1-5 機器リスト (一部抜粋)

### 1-7 コスト試算

機器リストから GEI 保有の生産設備実績データ及び一部メーカーからの聞き取りにより推算した結果、アスパラギン酸を年 1.25 万トン製造するための機器類の合計は、145 億円という数字になった。更に実績より工事費は機器費の 1.2 倍、設計などにかかる間接費は 0.3 倍とした結果、415 億円が建設費の合計になった(この数値は、機器の仕様、建設場所の条件他によって大きく変わる可能性があることは当然である)。

これが 1.25 万トン/年のアスパラギン酸生産に必要な建設費なので、減価償却を 10 年(定額法)とすると、アスパラギン酸 1 kg あたり 332 円である。これに運転に伴う修繕費と人件費を足して、固定費の合計は 371 円という計算になった。

更に、原材料費は今年の試算同様 100 円程度となり、これにユティリティー費（電気代、重油代、水道代）を足すと、比例費全体で 259 円という結果になった。ユティリティー費は各機器で必要になる電気やスチーム、プロセスや洗浄で必要となる水（水道水&用水）のコストも足し合わせた金額である（廃菌体処理費は含まれていない）。

<b>C源原料費</b>	<b>51</b>	<b>円/kg</b>
<b>培地費</b>	<b>50</b>	<b>円/kg</b>
<b>電力費</b>	<b>78</b>	<b>円/kg</b>
<b>蒸気(重油)</b>	<b>63</b>	<b>円/kg</b>
<b>水</b>	<b>16</b>	<b>円/kg</b>
<b>比例費計</b>	<b>259</b>	<b>円/kg</b>
<b>人件費</b>	<b>6</b>	<b>円/kg</b>
<b>修繕費</b>	<b>33</b>	<b>円/kg</b>
<b>償却費</b>	<b>332</b>	<b>円/kg</b>
<b>固定費計</b>	<b>371</b>	<b>円/kg</b>
<b>総計 (比例費+固定費)</b>	<b>630</b>	<b>円/kg</b>

図 1-6 アスパラギン酸 1 kg の製造費の試算

#### 1-8 問題点の抽出

アスパラギン酸発酵部分の本プロジェクトの目標は、アスパラギン酸を 1 kg150 円以下で製造できるようにすることである。ユティリティー費は想定していたより高い試算となり、比例費だけで 150 円を 100 円以上上回る結果となった。ただし、製造現地でのユティリティー費を正確に見積もることは難しく、現地ではこの価格より下がる可能性は十分ある。固定費に至っては、減価償却費のみで 300 円を超えてしまい、現時点ではプラントの新規建設は全く考え難い状態である。しかし、既存の設備を使った製造には限

界があり、年間 300 万トンという需要をもつポリアクリル酸の代替を目指すとするれば、固定費の削減は避けて通れない。

問題点の第一として、年間 5 万トンのアスパラギン酸を製造するのに、800kL の反応槽が 16 基も必要になってくるという状況が、固定費を跳ね上がらせている原因と言える。仮に生産性が 2 倍になれば、反応槽は 8 基で良いことになり、さらに 4 倍になれば反応槽は 4 基でよいことになる。よって 24 時間で 60g/L の生産性では、十分ではないということが言える。

二つ目に浮かび上がってきた問題点は、精製に必要な機器が大型化していて、このことが固定費を引き上げているという事実である。精製に関わる機器でコストが高い機器は、

- 1) 熱溶解槽
- 2) 多重効用缶
- 3) 再結晶槽

となっている。熱溶解槽、再結晶槽が大型化しているのは、アスパラギン酸を熱で溶解させるために大量の水を投入していることに起因する。またここで使った水からアスパラギン酸をさらに回収するために、多重効用缶を使って濃縮する。このため多重効用缶も大型化し、またこの過程で膨大な蒸気を使うことになる。

熱溶解のところで大量の水を使ってしまうのは、アスパラギン酸の水に対する溶解度が低いことに起因する。図 1-7 に示すように高温では比較的水に溶けるため、この性質を使って高温 (95℃) で溶かして、低温で再結晶させるという精製方法を採用した。しかし、高温でも 50g/L で溶かすことが濃度的には限界であり、これは 800kL の熱溶解槽を用いてもアスパラギン酸 40 トン溶かすのが限界であるということを意味する。設備の大型を抑えたいのであれば、精製方法を抜本的に見直す必要があるということであり、これが今年度の精製における主要な課題となった。

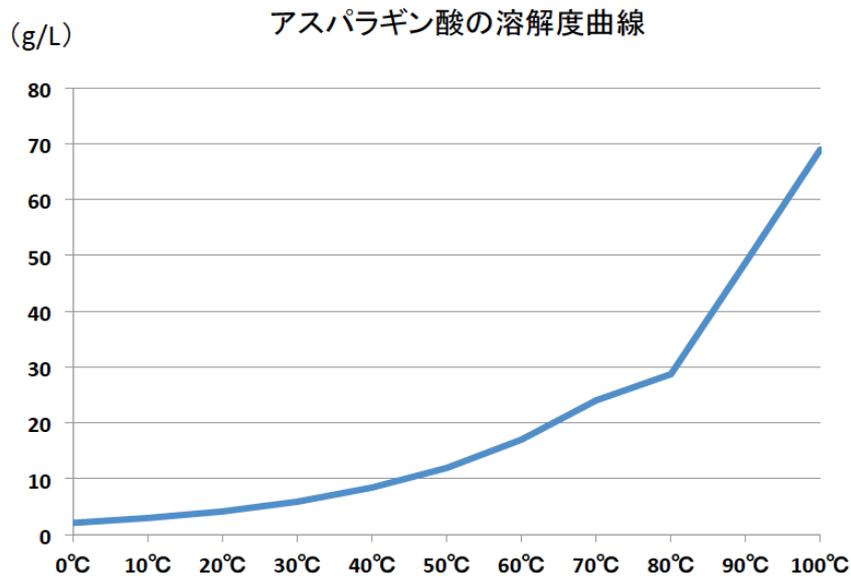


図 1-7 アスパラギン酸の溶解度曲線

## 1-9 解決案の提案

上記の 1) 生産性の向上と 2) 精製方法の再検討が、今回の構想設計書が提示した主要な問題点となった。それぞれについての解決案が検討された。

### 1-9-1 生産性の向上

現在の設定では、1 基の反応槽からできるアスパラギン酸の結晶が、年間 3465 トンということになっている。これは一回の反応でできるアスパラギン酸が 27.5 トンであり 1 年間で 繰り返すことが出来るとする回数が 126 回となる。生産性を上げる方法は二通りあり、一回の反応でできるアスパラギン酸の量を増やすか、年間の繰り返し回数を増やすかである。まずは前者について考察したい。

27.5 トンという数字は、

$$60\text{g/L} \times 573\text{kL} \times 0.8 \text{ (精製収率)} = 27.5 \text{ トン}$$

から出てきておりこの数字を上昇させる方法は三通り存在する。つ

まり 1) 終濃度を上げる、2) 反応液量を増やす、3) 精製収率をあげる。仮にこれを極限まで追求したとして、1) は 120g/L、2) は反応槽をさらに大型化して液量を 800kL まで増やせるようにする、3) は 0.95 としよう。この数字を使うと

$$120\text{g/L} \times 800\text{kL} \times 0.95 \text{ (精製収率)} = 91.2 \text{ トン}$$

と約 3 倍の生産量になり、この数値が目標値ということになる。

次にサイクル数であるが、この構想設計で使ったサイクル数は 126 回、年間 315 日稼働という数字をこれ以上上げることは不可能なので、サイクル数を増やしたい場合は 1 サイクルの時間を減らす必要がある。現時点での 1 サイクルの時間は

$$24 \text{ 時間 (反応)} + 22 \text{ 時間 (菌体分離)} + 10 \text{ 時間 (滅菌)} + 4 \text{ 時間 (待機)} = 60 \text{ 時間}$$

という計算になっている。終濃度をあげてさらに反応時間を短くすることは不可能なので、残りの菌体分離などの時間を短縮する可能性を考える。幸い 6 回の繰り返し反応を想定しているので、これを完全に独立したサイクルにする必要はない。連続反応のような形にすれば、反応と反応の間のインターバルはゼロにできる。

例えば、反応が終わりかけたタイミングで、膜かディスクセパレーターを使って反応液を引き始め、菌体は反応槽に戻す。半分反応液を引いた段階で、水とグルコースを追加する。ということを繰り返せば、ほとんど、反応と反応のインターバルをなくすことができる (図 1-8)。

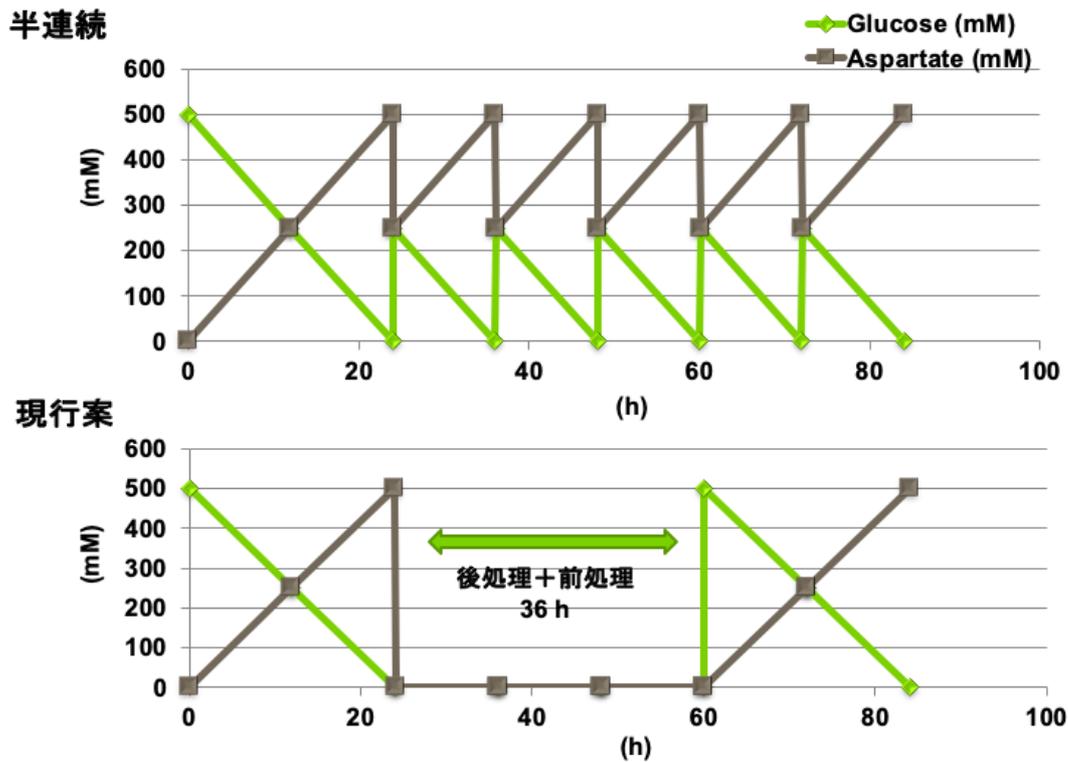


図 1-8 半連続反応のイメージ図

この場合 6 回の反応で

$$24 \text{ 時間 (反応)} \times 6 + 22 \text{ 時間 (菌体分離)} + 10 \text{ 時間 (滅菌)} + 4 \text{ 時間 (待機)} = 180 \text{ 時間}$$

となり、1 回あたり 30 時間となるので、バッチの繰り返しに比べてサイクル数が 2 倍になる。これらの改良案がすべてうまくいったとすれば、1 反応槽から 1 年間で生産されるアスパラギン酸は 22982 トンとなり (図 1-9)、2 基で 45000 トン以上のアスパラギン酸を生産できる計算になる。

	現行案	改善案
濃度 (g/L)	60	120
液量 (kL)	573	800
精製収率	0.8	0.95
Asp (ton)	27.5	91.2
年間回数	126	252
年間 (ton)	3465	22982
必要な反応槽	16 (4 x 4)	2~3

図 1-9 1 基の反応槽が生産できるアスパラギン酸の量 (推定)

#### 1-9-2 精製方法の再検討

精製方法を簡略化する手段は存在する。しかし本事業の大前提として、ここで精製されたアスパラギン酸は、高い吸水性を有したポリアスパラギン酸の原料とならなければならない。高い吸水性を保障するためには、かなり長いポリマーを形成することが求められ、ポリマーが伸びるためには、高い純度のモノマーが必要となる。

昨年この事業で、等電点晶析を二度行ったサンプルを DIC 株式会社によりポリマー化して頂いていたが、着色がひどく、伸長の度合いも良くなかった。そのため開発したのが熱溶解法で、着色もなくポリマーの伸長も良好という報告をいただいていた。

そういう事情があり、まずは熱溶解法を用いて、さらに槽の大きさを縮小する方法を考えた。溶解する水の量を減らすには、アスパラギン酸の溶解度を上げるしかない。アスパラギン酸の溶解度を上げるには、i) pH を等電点から外すか、ii) さらに温度を上げるかしかない。pH を等電点から外すと、再結晶の時また pH を等電点に合わせなくては行けないため、事実上等電点晶析と温度による再結晶のコンビネーションになる。温度を 100°C 以上に上げて溶解度をさらに上げるためには、加圧することが必須であり、熱溶解槽を耐圧仕様にする必要が出てくる。現在の溶解度を 50 g/L で設定しているが、水の量を 1/3 にすると、溶解度は 150 g/L 程度には設定する必要がある

る（図 1-10）温度は 150℃以上に設定する必要があり、5 気圧程度の耐圧の設計が必要となる。

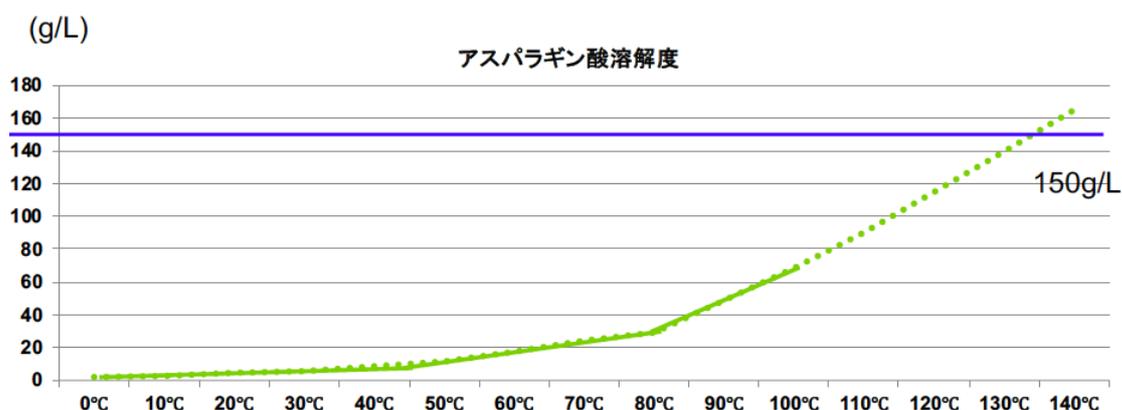


図 1-10 推定されるアスパラギン酸の溶解度曲線

## 1-10 まとめ

構想設計書の作成をしてわかったことは、1) 固定費、比例費共に、想定以上のコストがかかること、2) 現状のプロセスのどこに問題点があるかということの二点に集約される。後者の見解は、構想設計書から考察した結果ではあるが、結果的に本年度の研究の方針を決定した。本年度の研究は、基本的に構想設計書が突き付けた問題点を解決する試みであったと言える。その意味で、この時点で構想設計書をまとめた意義は大きい。

またコスト削減に関しては課題も多いが、本年度の成果の結果もあり状況は改善しつつある。今後とも問題点の洗い出しとその解決法の考案という過程を繰り返し、来年度には商業化レベルに持ち込みたいと考えている。

## 2. アスパラギン酸発酵

## 序論

昨年までの成果で、アスパラギン酸発酵は、収率 9 割、終濃度 50g/L、反応時間 48 時間という数字に達した。今後の方針として、収率重視でいくのか、生産性（終濃度、反応時間）を高める方向で行くのか、方針が別れる。構想設計書では生産性を重視するべきだという結論に至り、また中国のパートナー企業候補も、終濃度を高めることをアドバイスされた。これらのことから本年度は、収率よりも生産性を重視する方針に切り替えた。

特にプロセス改良などでは顕著であるが、収率を重視すると速度が失われ、速度を重視すると収率が下がるということは、いろんところで観察されていた。こういう時に開発の方向性が決まっていると、どちらに舵を切るか判断しやすい。結果、想像されることではあったが、昨年度より少し収率が下がり、速度は飛躍的に速まった。今後また収率を高める検討をすることになると思うが、本年度はこういう事情があって収率が下がっていることを明記しておきたい。

また本事業は、脱二酸化炭素を目的としており、事業性と並んで LCA 評価が重視される。本プロセスの炭酸同化のステップは、LCA の観点から見ても重要だと考えられるが、現時点では試薬の炭酸アンモニウムを使っている。炭酸アンモニウムは、多くの場合石灰を原料に作られており、LCA の観点から見ると化石燃料と同じ扱いになる。これではせっかくの炭酸同化のステップを活かすことができないというだけではなく、プロダクトのアスパラギン酸の一部のカーボンが石灰由来ということになってしまっている。今年度はこの問題を解決するために、排気二酸化炭素を使った炭酸同化のシステムの構築を目指した。

最後に、構想設計書で示したコスト削減の具体案として、繰り返し反応の半連続化を提案した。こちらの試みは今のところ成功しているとは言い難いが、現在までの試みの結果を報告する。

## 2-1 終濃度向上への試み

### 2-1-1 培養条件の検討による最終 OD<sub>610</sub>

昨年度までの検討の結果、培養での OD<sub>610</sub> は 60 程度にまでは上がることを確認しており、構想設計書でも培養での最終 OD<sub>610</sub> は 60 としていた。構想設計書での培養条件は以下の通りである。

#### 培地成分

モラセス	700ml
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7g
Antifoam	10ml
H <sub>2</sub> O	6290ml

#### 培養条件 (10L Jar scale)

温度	35°C
pH	8.0
攪拌	600 rpm
通気	1vvm

仮に最終 OD<sub>610</sub> が 2 倍になれば、培養に必要な培地が半分になる。現在の構想設計では、565kL の培養槽 3 基を想定しているが、最終 OD<sub>610</sub> が 2 倍になれば、800kL の培養槽 1 基で足りる計算になる。

培養条件の検討は、3 台の 10L Jar を用いて行い、評価は最終 OD<sub>610</sub> で行った。まずはモラセス の量を検討した。

構想設計書	条件1	条件2	条件3
モラセス:10%	モラセス:10%	モラセス:11%	モラセス:12%
攪拌:600 rpm	攪拌:600 rpm	攪拌:600 rpm	攪拌:600 rpm
通気:1 vvm	通気:1 vvm	通気:1 vvm	通気:1 vvm
温度: 35 C°	温度: 35 C°	温度: 35 C°	温度: 35 C°
pH: 8.0	pH: 8.0	pH: 8.0	pH: 8.0
OD <sub>610</sub> : 60	OD <sub>610</sub> : 65.8	OD <sub>610</sub> : 72.6	OD <sub>610</sub> : 61.0

図 2-1 モラセス の量の検討

モラセスを10%に抑えていたのは、あまり高濃度にしてしまうと浸透圧が高くなり、かえって生育を阻害してしまうからである。12%からは生育阻害の効果が認められるため、モラセス 濃度は11%とした。次は培養中の pH の検討をした。

構想設計書	条件4	条件5	条件6
モラセス:10%	モラセス:11%	モラセス:11%	モラセス:11%
攪拌:600 rpm	攪拌:600 rpm	攪拌:600 rpm	攪拌:600 rpm
通気:1 vvm	通気:1 vvm	通気:1 vvm	通気:1 vvm
温度: 35 C°	温度: 35 C°	温度: 35 C°	温度: 35 C°
pH: 8.0	pH: 6.5	pH: 7.0	pH: 8.0
OD <sub>610</sub> : 60	OD <sub>610</sub> : 51.4	OD <sub>610</sub> : 81.8	OD <sub>610</sub> : 61.6

図 2-2 培養における pH の検討

pH の検討は以前も行っていたのだが、モラセス 5%で培養を行っていた時だった。OD<sub>610</sub> が 40 程度までは pH8.0 の方が生育も早いのだが、pH7.0 の方が後半の OD<sub>610</sub> の伸びがあった。この結果から pH7.0 を採用した。ちなみに pH7.0 と 7.5 は検討した結果 7.0 の方がよかった。次は温度の検討を行った。

構想設計書	条件7	条件8	条件9
モラセス: 10% 攪拌: 600 rpm 通気: 1 vvm 温度: 35 C° pH: 8.0 OD <sub>610</sub> : 60	モラセス: 11% 攪拌: 600 rpm 通気: 1 vvm 温度: 30 C° pH: 7.0 OD <sub>610</sub> : 44.0	モラセス: 11% 攪拌: 600 rpm 通気: 1 vvm 温度: 33 C° pH: 7.0 OD <sub>610</sub> : 64.7	モラセス: 11% 攪拌: 600 rpm 通気: 1 vvm 温度: 35 C° pH: 7.0 OD <sub>610</sub> : 82.5

図 2-3 培養における温度の検討

温度の検討は、以前と同じ、35°Cがよいという結果で、これは想定通りの結果だった。次は攪拌の検討を行った。

構想設計書	条件10	条件11	条件12
モラセス: 10% 攪拌: 600 rpm 通気: 1 vvm 温度: 35 C° pH: 8.0 OD <sub>610</sub> : 60	モラセス: 11% 攪拌: 500 rpm 通気: 1 vvm 温度: 35 C° pH: 7.0 OD <sub>610</sub> : 71.5	モラセス: 11% 攪拌: 600 rpm 通気: 1 vvm 温度: 35 C° pH: 7.0 OD <sub>610</sub> : 82.9	モラセス: 11% 攪拌: 700 rpm 通気: 1 vvm 温度: 35 C° pH: 7.0 OD <sub>610</sub> : 83.5

図 2-4 培養における攪拌の検討

攪拌速度の検討も以前とほぼ同じ結果で、600rpm 以上でよい結果を得られた。600rpm と 700rpm はほぼ変わらないが、700rpm の方が OD は若干上がるという傾向に再現性があるため、700rpm を採用した。次は通気の検討をした。

構想設計書	条件13	条件14	条件15
モラセス: 10%	モラセス: 11%	モラセス: 11%	モラセス: 11%
攪拌: 600 rpm	攪拌: 700 rpm	攪拌: 700 rpm	攪拌: 700 rpm
通気: <u>1 vvm</u>	通気: <u>1 vvm</u>	通気: <u>0.71 vvm</u>	通気: <u>0.43 vvm</u>
温度: 35 C°	温度: 35 C°	温度: 35 C°	温度: 35 C°
pH: 8.0	pH: 7.0	pH: 7.0	pH: 7.0
OD <sub>610</sub> : <b>60</b>	OD <sub>610</sub> : <b>86.7</b>	OD <sub>610</sub> : <b>86.3</b>	OD <sub>610</sub> : <b>86.8</b>

図 2-5 培養における通気の検討

通気はそれほど影響がないという結果であった。ユーティリティー費用の削減を考えて 0.43 vvm (3 L/min) を採用することにした。その後モラセスの量を 770ml と 800ml で比較すると

構想設計書	条件15	条件16
モラセス: 10%	モラセス: 11%	モラセス: 11.4%
攪拌: 600 rpm	攪拌: 700 rpm	攪拌: 700 rpm
通気: <u>1 vvm</u>	通気: <u>0.43 vvm</u>	通気: <u>0.43 vvm</u>
温度: 35 C°	温度: 35 C°	温度: 35 C°
pH: 8.0	pH: 7.0	pH: 7.0
OD <sub>610</sub> : <b>60</b>	OD <sub>610</sub> : <b>86.7</b>	OD <sub>610</sub> : <b>93.5</b>

図 2-6 培養におけるモラセスの影響

この結果、条件 16 が最も良いという結論になり、培養の条件は現在のところ、条件 16 を採用している。

## 2-1-2 反応条件における Feed 液の検討

現在採用している静止菌体を用いた発酵法では、反応中にかなりの量 pH 調整液が添加される。現在の炭酸アンモニウムとアンモニアの混合液を Feed 液として使った場合、400mM のアスパラギン酸の濃度に上げるために反応液の 40%ほどの Feed 液が入る。原液の濃度としては 1.4 倍に薄まる計算になる。原液 400mM であれば、原液換算では 560mM である。

Feed 液には pH 調整に他に、アンモニアの供給と炭酸の供給という 3 つの役割が担われており、Feed 液の添加量を減らすだけであれば Feed 液の pH を上げるだけでよいが、今回の系の場合あまりに Feed 液の供給が少なくなればアンモニアや炭酸の欠乏という結果になりかねない。しかし現在の Feed 液は pH8.8 程度であり、pH を上げる余地はありそうである。まずは Feed 液の再検討を行うことにした。

炭酸アンモニウムは化学式では  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  であり、炭酸 1 モルに対してアンモニアが 2 モル存在する。実際のアスパラギン生産では、1 モルのアスパラギン酸に炭酸 1 モル、アンモニア 1 モル必要であるため、ややアンモニア過剰である可能性はある。アミノ基の転移反応は平衡反応であるためある程度のアンモニアの濃度は必要であるが、少なくとも炭酸アンモニウムのみで十分ではないかと考えた。そこで炭酸アンモニウムとアンモニアの混合液の代わりに、炭酸アンモニウムと水酸化カリウムの混合液を使うことを考えた。

培養は 10LJar で行い、反応条件の検討は、本事業でリースさせて頂いている Bio. Jr. 8 MicroBio (ABLE) を使って行った。反応条件などは以下の通り。

### 反応液組成

#### 菌体

ミリ Q 水	75ml
2M 炭酸アンモニウム	10ml
50% グルコース	15ml
クロラムフェニコール	25 $\mu$ l

温度 : 35°C

pH:8.0

攪拌：250 rpm  
通気：20ml/min

図 2-7 は、Feed 液の比率は 4:1 のままとして 2.5N アンモニアを 10N の水酸化カリウムで置き換えたものとの検討結果である。図で示すように Titer は KOH の方が高くなり、収率はほぼ変わらなかった。

**現在のFeed液： 2M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:2.5N NH<sub>3</sub> = 4:1 (pH8.8)**



**2M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:10N KOH**

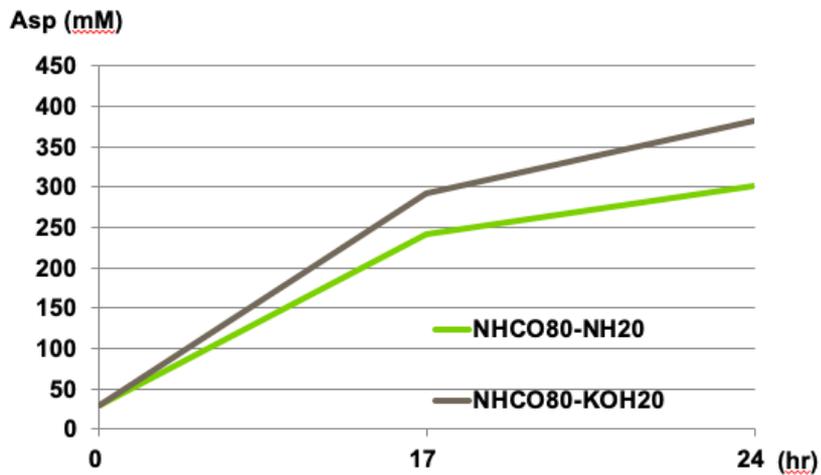


図 2-7 10N KOH を使った Feed 液の検討 1

次に炭酸アンモニウムと水酸化カリウムの最適な混合比率を検討した。結果を図 2-8 に示す。

現在のFeed液:  $2\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : 2.5\text{N } \text{NH}_3 = 4:1$  (pH8.8)



$2\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : 10\text{N } \text{KOH} = 7:3$  (pH10.2)

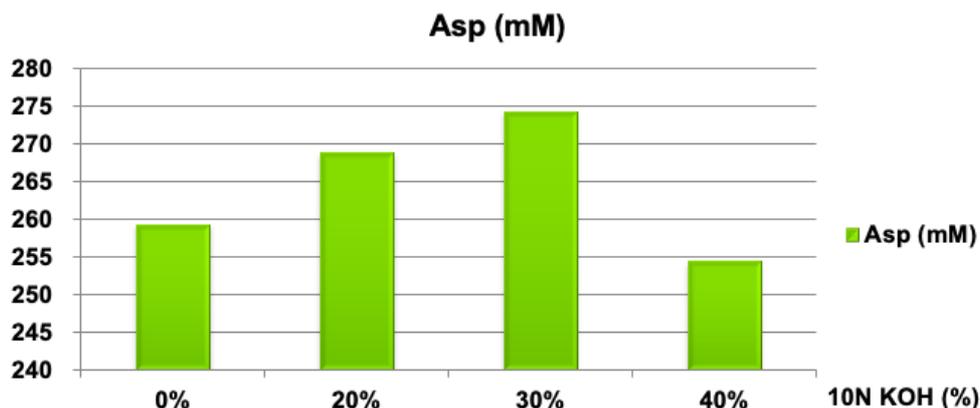


図 2-8 10N KOH を使った Feed 液の検討 2

検討の結果、2M 炭酸アンモニウムと 10N 水酸化カリウムを 7 : 3 の比で混ぜた場合が最も Titer が高くなった。6:4 にすると Titer が下がるのは、炭酸やアンモニアの供給が足りなくなっているからだと考えられる。2M 炭酸アンモニウムと 10N 水酸化カリウムを 7 : 3 の比で混ぜた場合、pH は 10.2 であった。

8 連ジャーでの検討の結果を受けて、10L Jar 培養-5L Jar 反応の系に移して繰り返し反応を行った。図 2-9 にその結果を示す。Titer を重視しているため原液のアスパラギン酸濃度で記述している。また図 2-10 では、この結果をアンモニアとの混合液を使った場合と比較した。Titer と生産性が改善していることがわかる。

2M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:10 KOH = 7:3 (pH10.2)  
5L Jarでの繰り返し反応(5回)

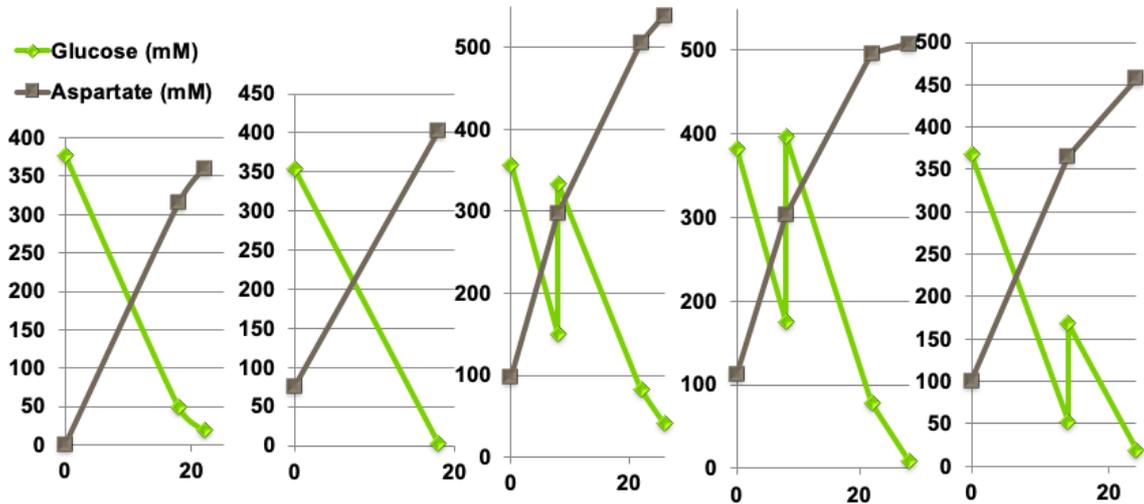


図 2-9 10N KOH を使った Feed 液での繰り返し反応

	NH <sub>3</sub>	KOH
対糖収率 (g/g):	0.93	0.84
濃度(実濃度):	53.5 g/L	60.6g/L
反応時間:	22.6時間	23.7時間
生産速度:	2.37g/L/h	2.56g/L/h

図 2-10 Feed 液の違いによるパフォーマンス 1

さらに Feed 液の pH を上げるためには、炭酸アンモニウムを使うのではなく、もっと溶解度の高い炭酸塩を使う必要がある。炭酸アンモニウムの溶解度は、20℃で 100 (g/100g H<sub>2</sub>O) なので本来は高いのだが、和光純薬株式会社から購入した試薬では、2M 以上の溶液は用意できない。他に溶解度の高い炭酸塩は、炭酸カリウムであり、20℃で 111 (g/100g H<sub>2</sub>O) であり、4M 以上の溶液を準備することができる。また溶液は強アルカリ性であり、pH13 程度である。以上のことから、炭酸カリウム (4M) とアンモニア (16N) の混合液で Feed 溶液を準備することにした。

**現在のFeed液: 2M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:2.5N NH<sub>3</sub> = 4:1 (pH8.8)**

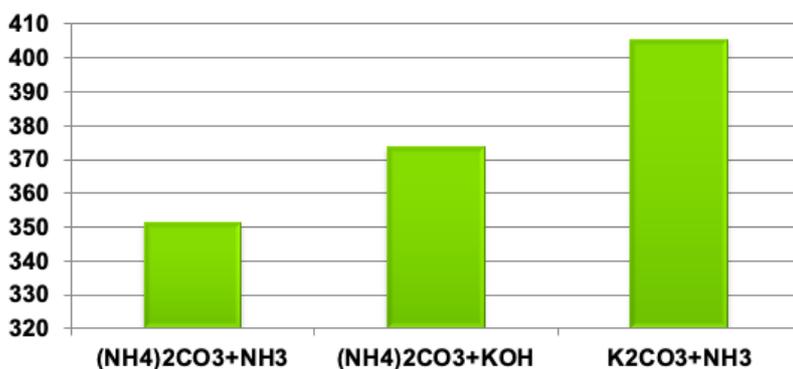


**2M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:10N KOH = 7:3 (pH10.2)**



**4M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:15N NH<sub>3</sub>**

Aspartate (mM)



8連ジャー24h 4M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:15N NH<sub>3</sub>=6:4

図 2-11 8 連ジャーを使った Feed 液の検討

次に 4M 炭酸カリウムと 15N アンモニアの混合比率の最適化を行った。アッセイは 8 連ジャーを用いてアスパラギン酸の生産量で評価した。図 2-12 に示すように、4M 炭酸カリウム:15N アンモニア=55:45 の時、Titer が最も上がったため、この比率を採用した。このときの Feed 液の pH は 13.5 であった。

## 4M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:15N NH<sub>3</sub> = 55:45 (pH13.5)

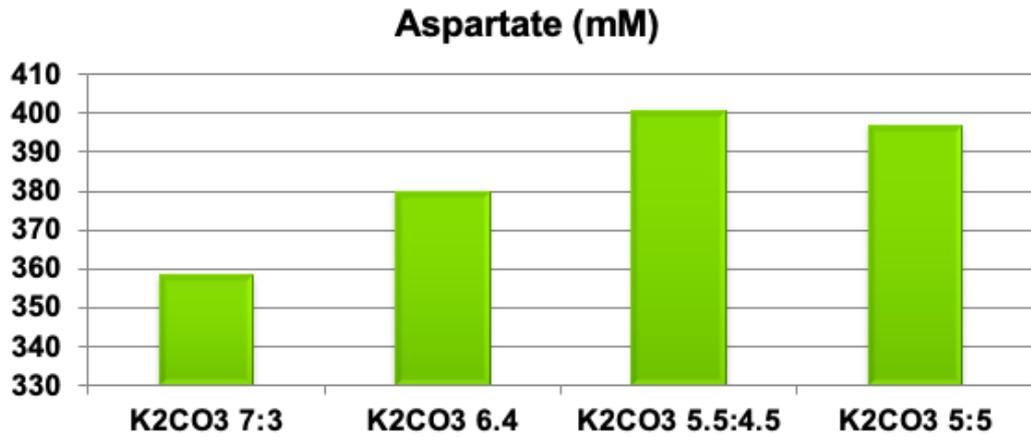


図 2-12 8連ジャーを使った Feed 液の検討 (比率)

この時の副生物のプロファイルを見てみると、Feed 液の組成がアスパラギン酸生産に与える影響はよくわかる。図 2-13 に示すように、アンモニアの比率が少なくなってくると、リンゴ酸 (Malate) やフマル酸 (Fumarate) の蓄積が顕著になる。これは、フマル酸からアスパラギン酸を作る過程でアンモニアを必要とすることに起因する。この反応は可逆反応であり、アンモニアの濃度によっては逆反応も起こりうる。アスパラギン酸生産の最後のステップが滞ることによって、その前駆体であるリンゴ酸やフマル酸の蓄積が顕著になったと考えられる。同様に炭酸イオンの欠乏は、主にアラニンの蓄積として観察される。炭酸イオンは、オキサロ酢酸の合成に用いられるので、その前駆体であるピルビン酸やその派生物の蓄積が予想される。ピルビン酸それ自身は、一旦細胞内外に蓄積しても、すぐに再利用されるため、通常微量しか検出されない。ピルビン酸の派生物として、炭酸同化のプロセスの低下にもっとも反応するのはアラニンの蓄積であり、今回もその結果が現れている。

**4M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:15N NH<sub>3</sub>**

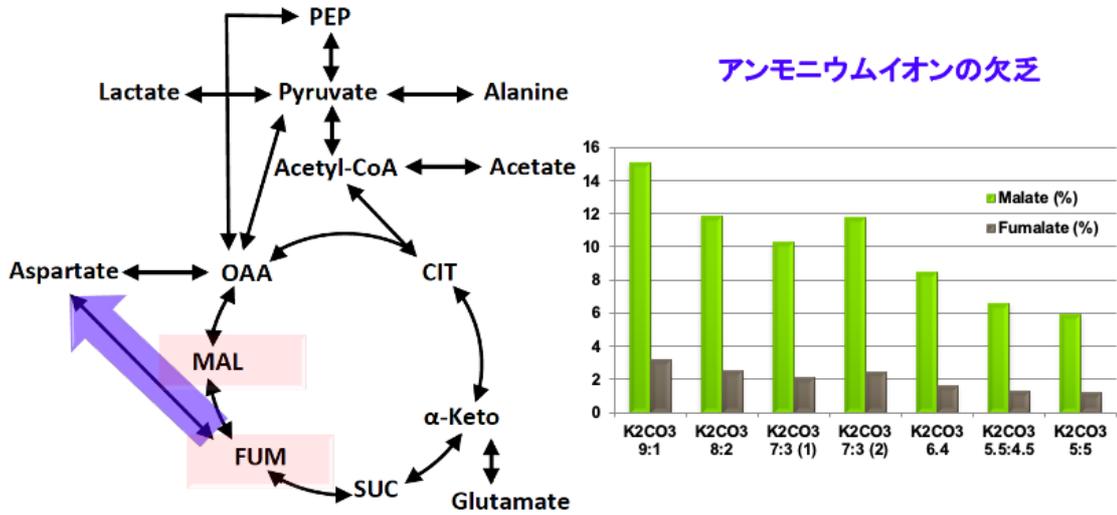


図 2-13 Feed 液による副生物の比率 1

**4M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:15N NH<sub>3</sub>**

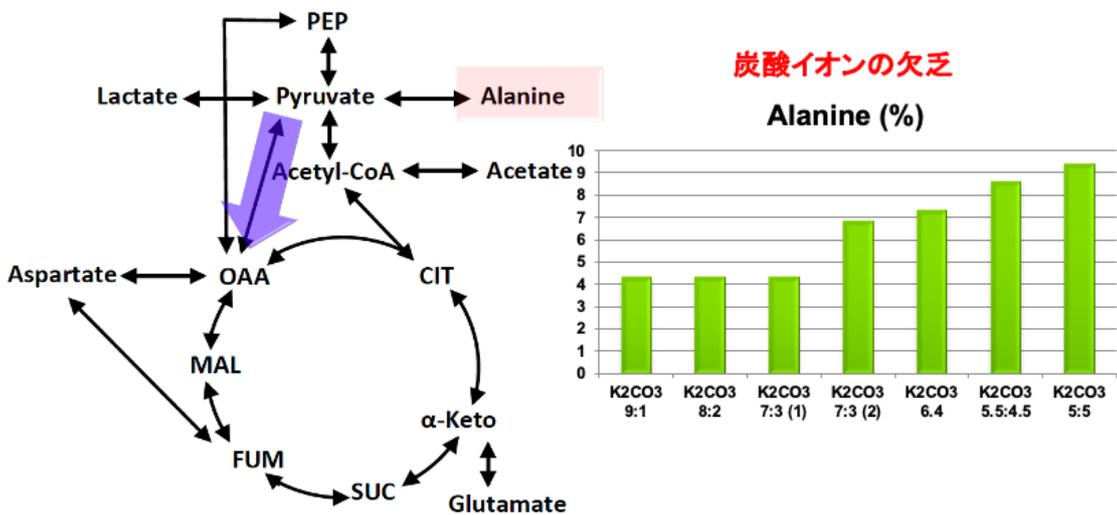


図 2-14 Feed 液による副生物の比率 2

次に 4M 炭酸カリウム:15N アンモニア=55:45 の Feed 液を用いて 10L Jar 培養-5L Jar 反応の系に移して繰り返し反応を行った。図 2-15 にその結果を示す。Titer を重視しているため原液のアスパラギン酸濃度で記述している。また図 2-16 では、この結果をアンモニアや水酸化カリウムと炭酸アンモニウム の混合液を使った場合と比較した。 Titer と生産性が改善していることがわかる。

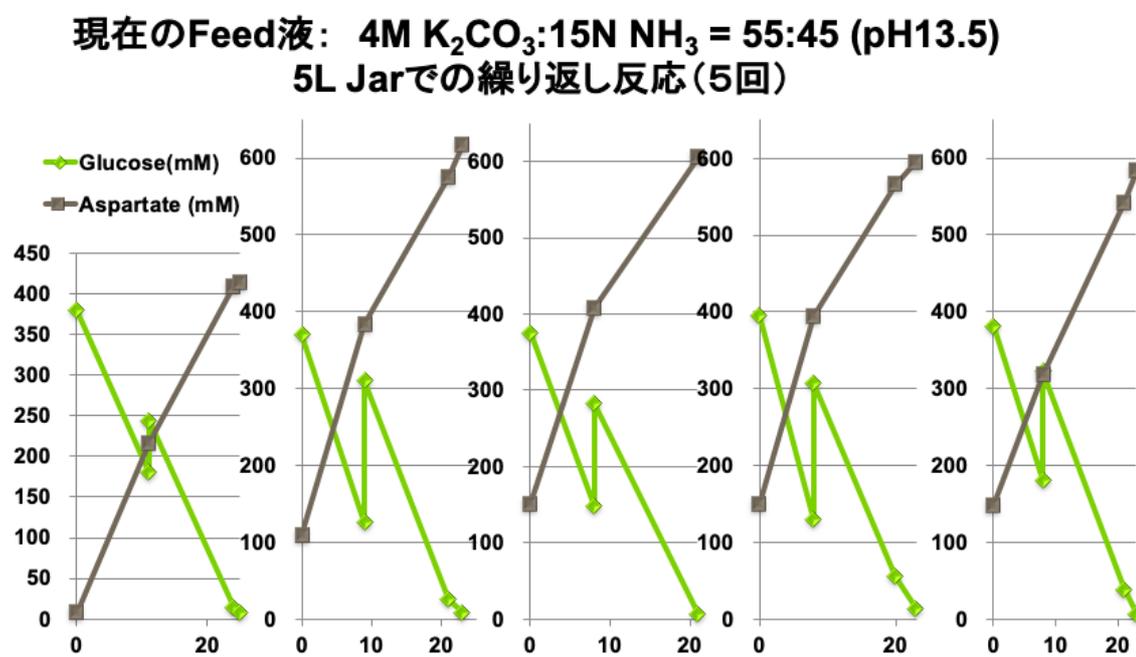


図 2-15 4M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を使った Feed 液での繰り返し反応

	NH <sub>3</sub>	KOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
対糖収率 (g/g):	0.93	0.84	0.84
濃度(実濃度):	53.5 g/L	60.6g/L	75.2g/L
反応時間:	22.6時間	23.7時間	22.6時間
生産速度:	2.37g/L/h	2.56g/L/h	3.33g/L/h

図 2-16 Feed 液の違いによるパフォーマンス 2

ここでそれぞれの Feed 液で反応中に入った液量の初期反応液に対する割合を見てみると図 2-17 のようになる。原液換算して終濃度を計算してみると図 2-18 のようになり、それでも炭酸カリウムの Feed が最も濃度が高いことになる。このことは、Feed が入ったことによる濃度が薄まる効果以外にも、炭酸カリウムの Feed 液には終濃度を高める効果が存在することを示している。

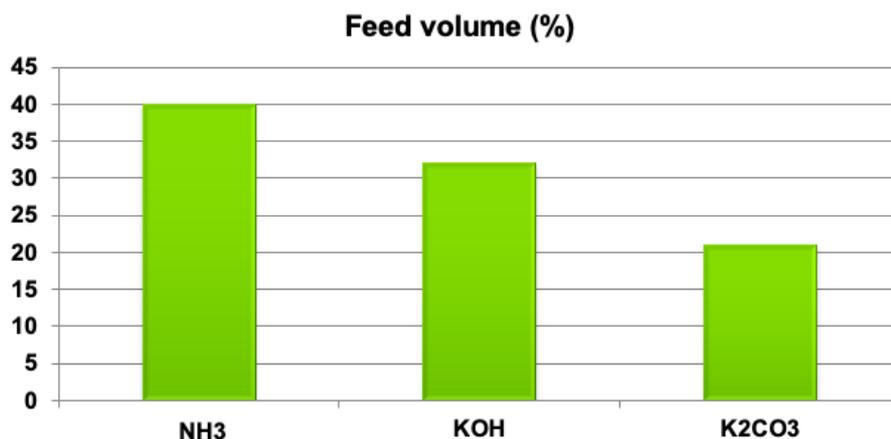


図 2-17 反応中に入った Feed 液の割合

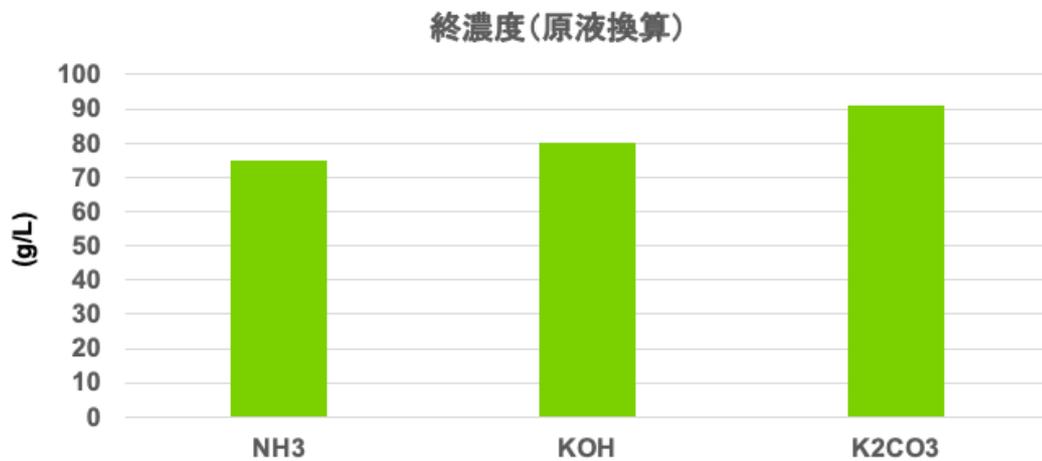


図 2-18 原液換算で計算した終濃度

このように Feed 液を変えることで終濃度は、53.5g/L から 75.2g/L まで上昇した。1.4 倍の増加であり、予想以上の効果であった。しかし目標は 120g/L であり、引き続き終濃度を上げる方向で検討を続けた。

## 2-1-2 反応における菌体量と攪拌速度の調節

反応における終濃度を上げたければ、最も単純な方法に反応に使う菌体量を増やすということが思いつく。菌体量を増やすということは、それだけたくさんの培養液を必要とするということであり、菌体の増加に見合った終濃度の上昇や反応時間の短縮が見られなければ、必ずしも効果的な方法とは言えない。しかし、繰り返し反応を前提とすれば、菌体量の効果は繰り返し反応全てに影響することになり、培養+反応一回きりのバッチ式に比べて生産性の向上は期待できる。

図 2-19 は 8 連ジャーで OD の増加が反応に及ぼす影響を調べた結果である。この結果をみると  $OD_{610}=180\sim 200$  が極大であり、それ以上  $OD_{610}$  を上げて生産性は低下している。

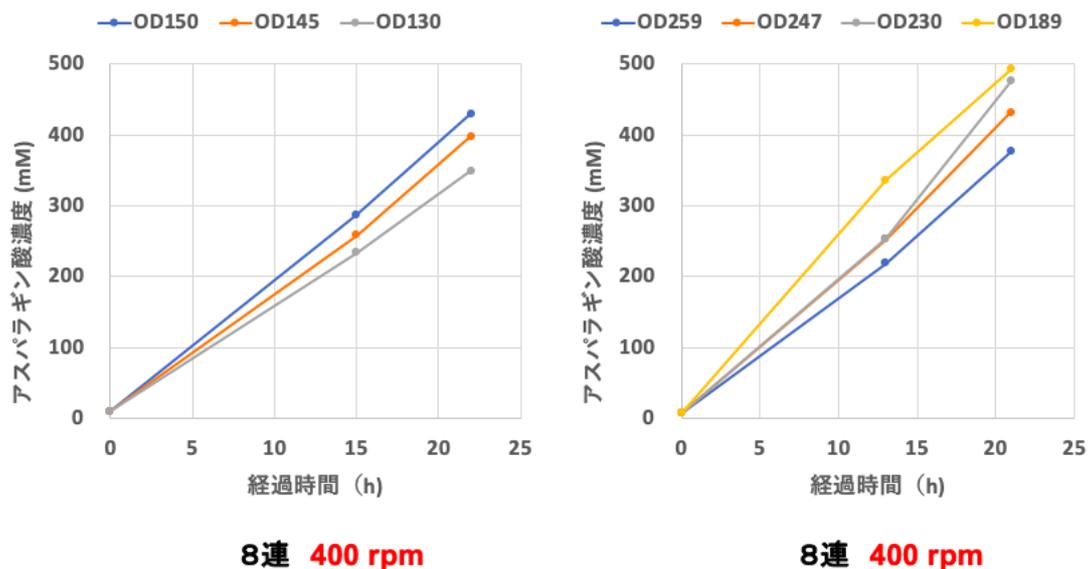


図 2-19 反応に使う菌体量と終濃度 1

また繰り返し反応という観点から見ると、反応に多めの菌体を使うことは有利であることがわかる。図 2-20 は、反応に使う菌体量を変えて繰り返し反応を行って結果であるが、 $OD_{610}=150$  以下で行うと、繰り返し後期で細胞のパフォーマンスの低下が顕著であることがわかる。

構想設計書では、反応は  $OD_{610}=120$  で行う設定にしているが、これらの結果を受けて、 $OD_{610}=200$  前後に調整して反応を行っている。

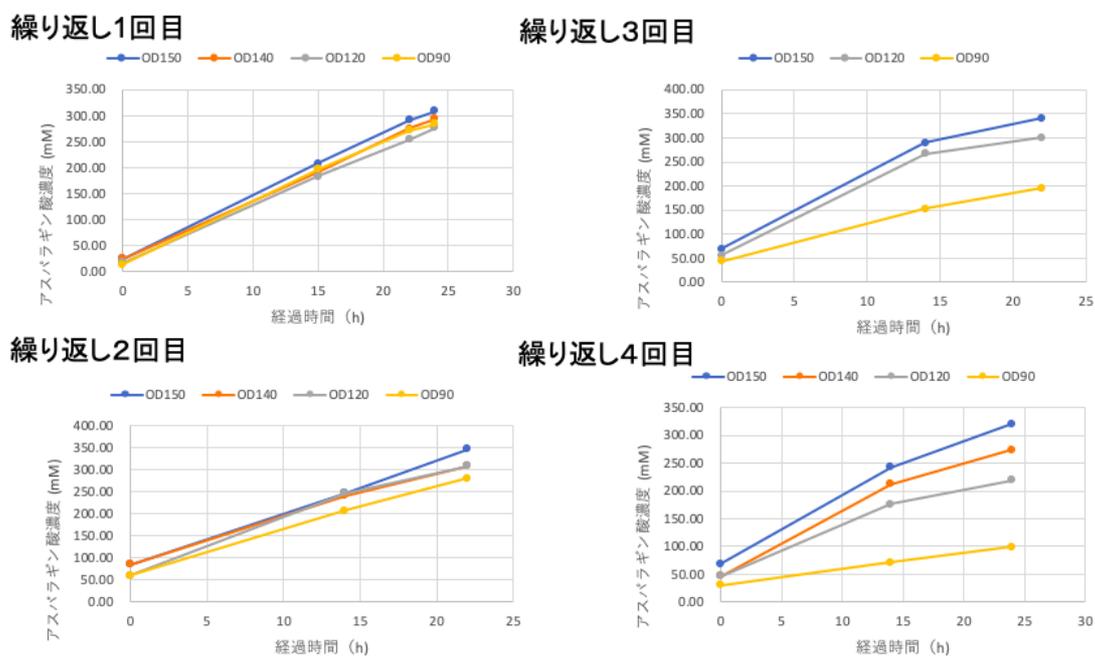
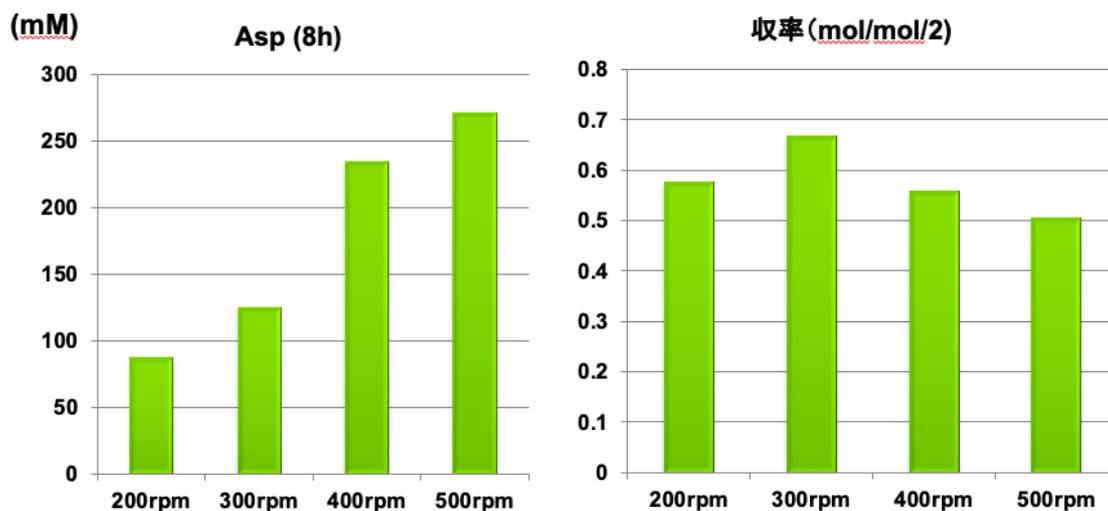


図 2-19 反応に使う菌体量と繰り返し反応

また収率より終濃度を上げることを優先するという観点から考えると、反応時の攪拌速度を上げることが考えられる。図 2-20 は、昨年の報告書で最適化した時のデータを再掲したものだが、攪拌速度をあげるほど終濃度は上がる傾向にある。しかし、グルタミン酸などの副生物は増える傾向にあり、収率が下がるという結果であった。



2019年度成果報告書より

図 2-20 反応時の攪拌速度と菌体のパフォーマンス

しかし、このデータは  $OD_{610}=110$  でとったデータであり、 $OD_{610}=200$  付近で同じ実験を行うと全く違った結果になることがわかってきた。図 2-21 は  $OD_{610}=250$  で行ったデータであるが、図 2-20 で見られるような、攪拌速度を上げることによる収率の低下は見られなくなっていた。

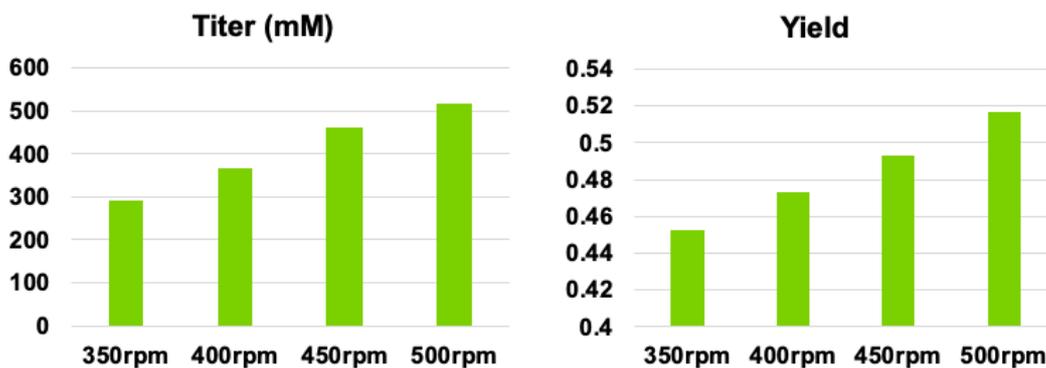


図 2-21 反応時の攪拌速度と菌体のパフォーマンス ( $OD_{610}=250$ )

ただし、 $OD_{610}=250$  でも 8 連ジャーで 600rpm を超えると収率の低下は顕著になる。つまり、反応時の菌体密度によって、最適な攪拌速度は変わってくると

ということになる。図 2-19 でも、400rpm では  $OD_{610}=200$  付近が至適であったが、500rpm では、 $OD_{610}=250$  でも菌体のパフォーマンスが落ちることはなかった（図 2-22）。

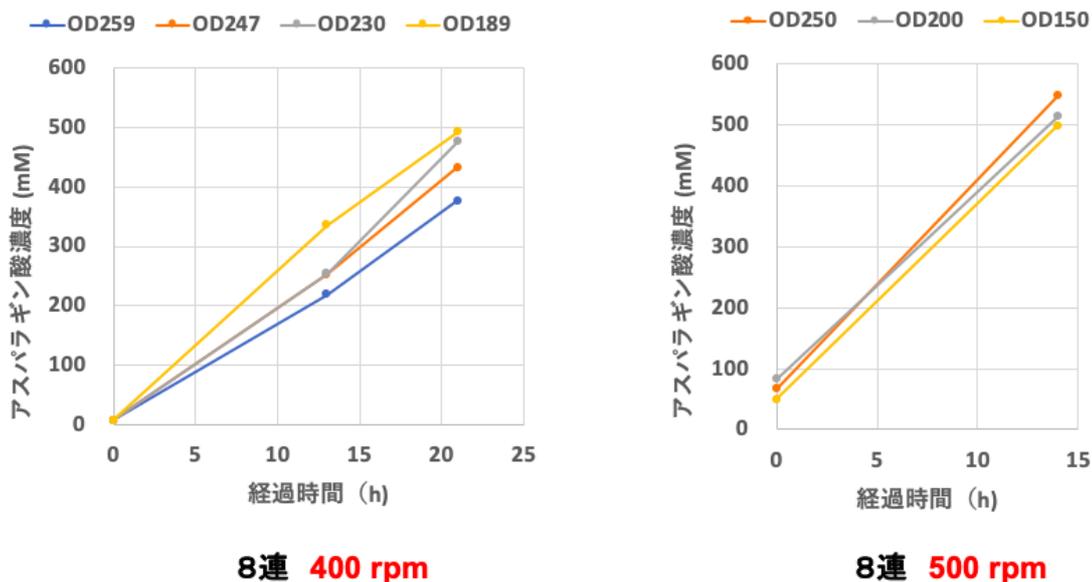


図 2-22 反応に使う菌体量と終濃度 2

以上のような知見をもとに、10L Ja-培養-5L Jar 反応の系に移して繰り返し反応を行った。 $OD_{610}=200$  付近で 320rpm まで上げて反応を行った（Feed 検討の反応は 280rpm で行っている）。

## 5L Jarでの反応 (320rpm OD189)

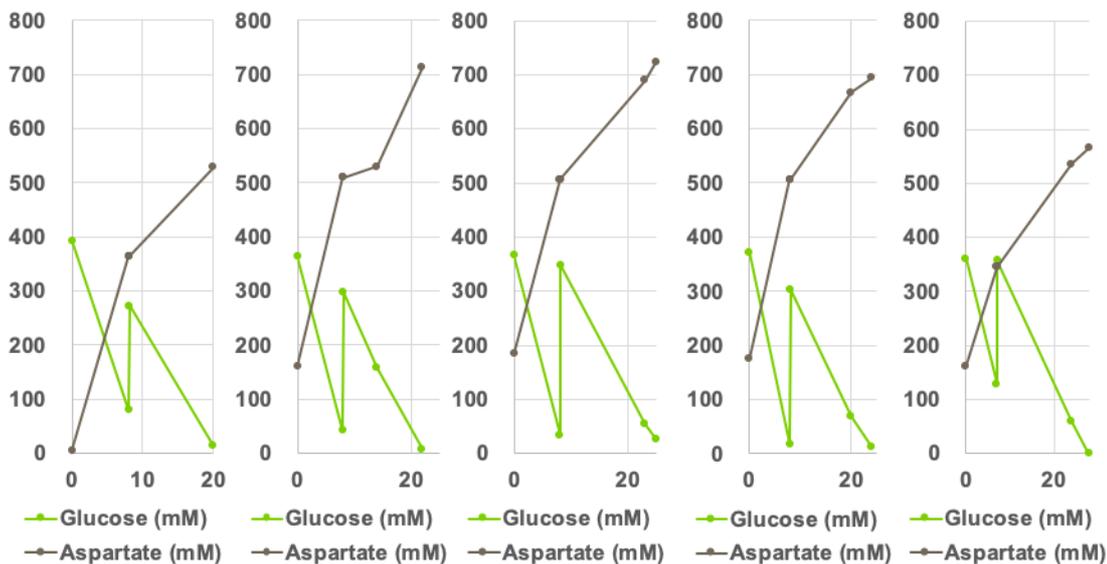


図 2-23 320rpm-OD<sub>610</sub>189 での反応

このデータをもとに、終濃度や生産性を以前のデータと比較すると、図 2-24 のようになり、終濃度や生産性は大きく増加したが、収率の低下は観測されなかった。

	NH <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	320 rpm
対糖収率 (g/g):	0.93	0.84	0.86
濃度(実濃度):	53.5 g/L	75.2g/L	86.1g/L
反応時間:	22.6時間	22.6時間	23.8時間
生産速度:	2.37g/L/h	3.33g/L/h	3.62g/L/h

図 2-24 320rpm-OD<sub>610</sub>189 での菌体のパフォーマンス

さらに反応 OD を  $OD_{610}=260$  にして 350rpm で反応を行った。

## 5L Jarでの反応 (350rpm OD260)

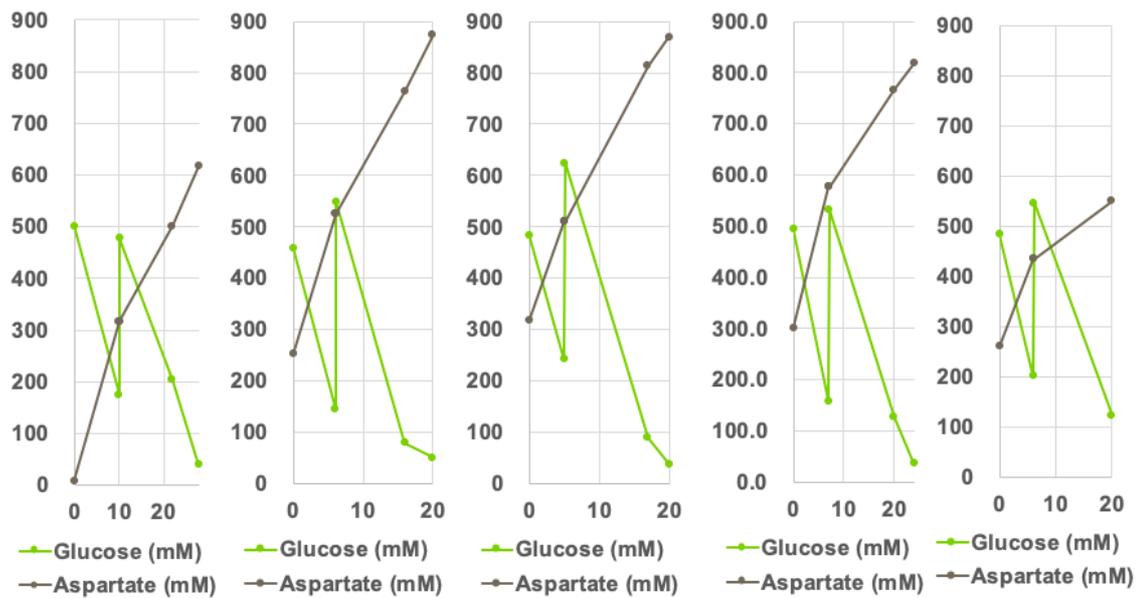


図 2-25 350rpm- $OD_{610}260$  での反応

このデータをもとに、終濃度や生産性を以前のデータと比較すると、図 2-26 のようになり、終濃度や生産性は大きく増加した。

	NH <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	350 rpm
対糖収率 (g/g):	0.93	0.84	0.84
濃度(実濃度):	53.5 g/L	75.2g/L	103.7g/L
反応時間:	22.6時間	22.6時間	22.4時間
生産速度:	2.37g/L/h	3.33g/L/h	4.63g/L/h

図 2-26 350rpm-OD<sub>610</sub>260 での菌体のパフォーマンス

このように Feed 液を変えることと、反応時の菌体密度と攪拌速度を連動させて上げることで、終濃度 53.5 g/L→103.7 g/L の改善と生産速度 2.37 g/L/h →4.63 g/L/h の改善が見られた。生産性をほぼ 2 倍に上げることに成功し、固定費の大幅な削減が期待できる結果となった。ただ収率の低下も見られたため、次年度はこの点を修正していきたい。

## 2-2 排気二酸化炭素の利用

### 2-2-1 炭酸同化のステップについて

アスパラギン酸発酵には、二箇所にて炭酸同化の反応を行うステップがある。一つは、フォスフォエノールピルビン酸 (PEP) からオキサロ酢酸 (OAA) を合成するステップであり、これはフォスフォエノールピルビン酸カルボキシラーゼ (PEPC) という酵素によって触媒される (図 2-27)。

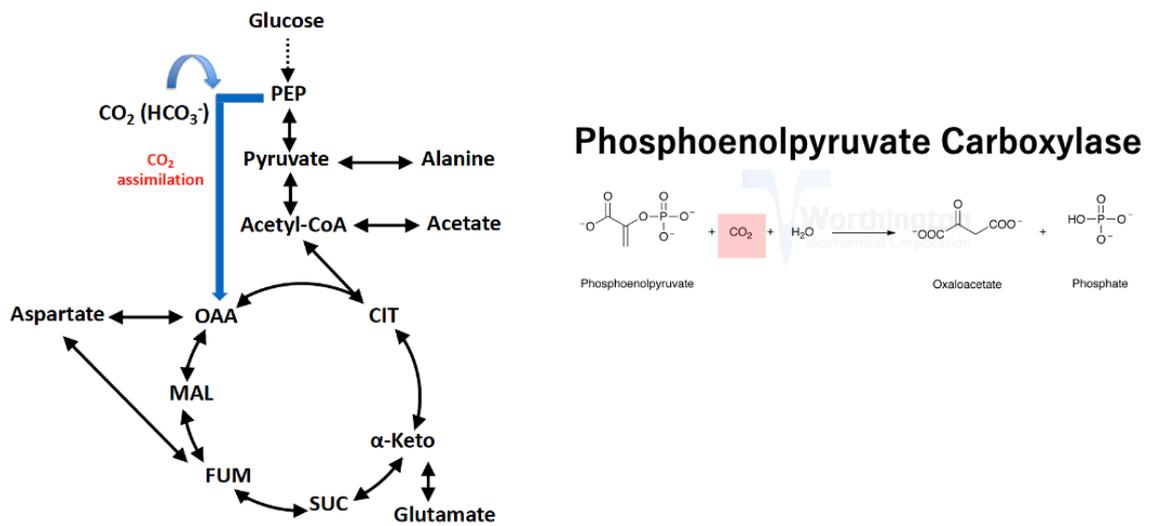


図 2-27 フォスフォエノールピルビン酸カルボキシラーゼによる炭酸同化

もう一つはピルビン酸からオキサロ酢酸を合成するステップで、ピルビン酸カルボキシラーゼ (PYC) によって触媒される (図 2-28)。

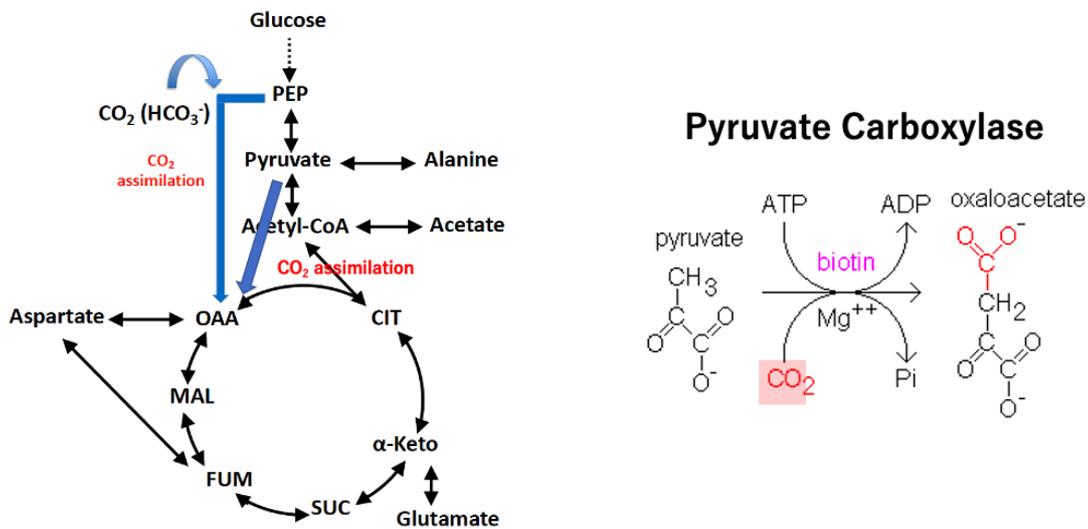


図 2-28 ピルビン酸カルボキシラーゼによる炭酸同化

ピルビン酸カルボキシラーゼは、解糖系の最終産物であるピルビン酸からアスパラギン酸を作る経路になり、途中から分岐するフォスフォエノールピルビン酸カルボキシラーゼより合成経路としては望ましい。しかし、活性が弱くこの酵素のみでアスパラギン酸発酵を行うことは難しい。

いずれの酵素も直接空気中の二酸化炭素を利用することはできず、炭酸の形でしか反応に利用できない。現在はこの炭酸は試薬の炭酸アンモニウムの形で供給している。Wikipediaによると「現在では炭酸アンモニウムは、塩化アンモニウムあるいは硫酸アンモニウムと、白亜（石灰岩：炭酸カルシウムが主成分）を鉄製の容器の中で赤熱し、出てくる気体を鉛製の受け器で濃縮して作られる」とある。このため現在のアスパラギン酸の1/4の炭素は石灰石由来ということになり、100%植物由来ということができない状況にある。本事業の趣旨から考えても、二酸化炭素を利用した系に置き換える必要があると考えた。

### 2-2-2 二酸化炭素の吹き込み

二酸化炭素を利用する最も簡単な系は、反応液中に直接二酸化炭素を吹き込む方法である。20%の二酸化炭素ガスを1L/minで直接反応液に吹き込んで反応を行ってみた（図 2-29）。反応条件などは、基本的に従来のやり方と同様であるが、初期条件で入れる炭酸アンモニウムを加えずに行った。また pH 調整

に 15N のアンモニア溶液をもちいた。比較対象として初期条件で入れる炭酸アンモニウムを加えずに行った従来法の反応を行った。

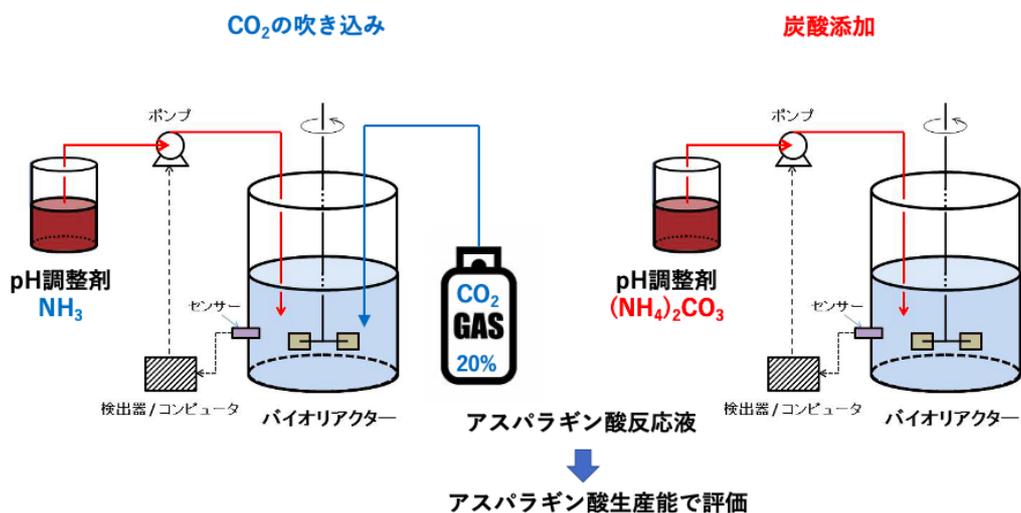


図 2-29 二酸化炭素吹き込みによるアスパラギン酸発酵

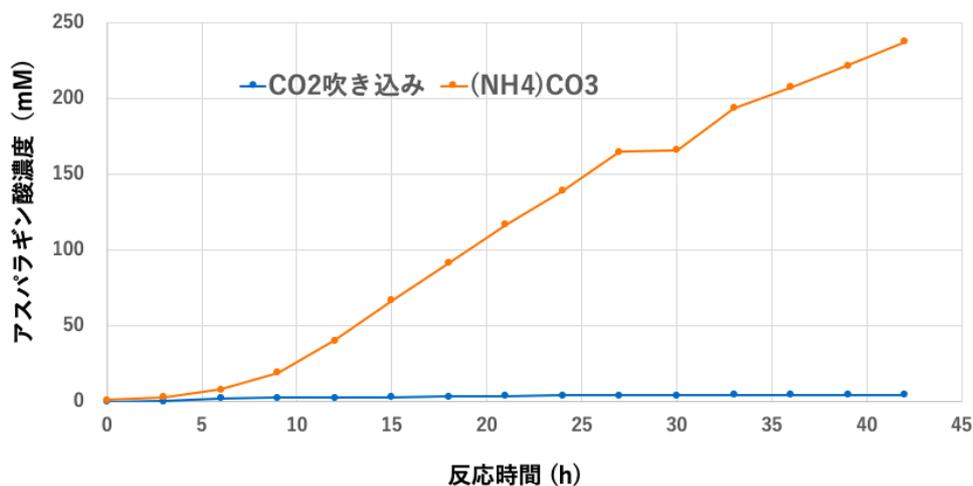


図 2-30 二酸化炭素吹き込みと従来方の比較

図 2-30 に示したように二酸化炭素の吹き込みによるアスパラギン発酵は、ほとんどアスパラギン酸ができていないという結果であった。これは一つにはコリネ菌における炭酸同化では、二酸化炭素分子そのものではなく、炭酸の形

になった分子のみが反応に使われるということがある。反応の条件などをもう少し検討すれば、結果はある程度回復する可能性はあるが、条件検討をする以前に、方針の変更が必要だと判断したため、ここで検討を打ち切った。

## Phosphoenolpyruvate Carboxylase

二酸化炭素ではなく炭酸イオンが反応に使われる

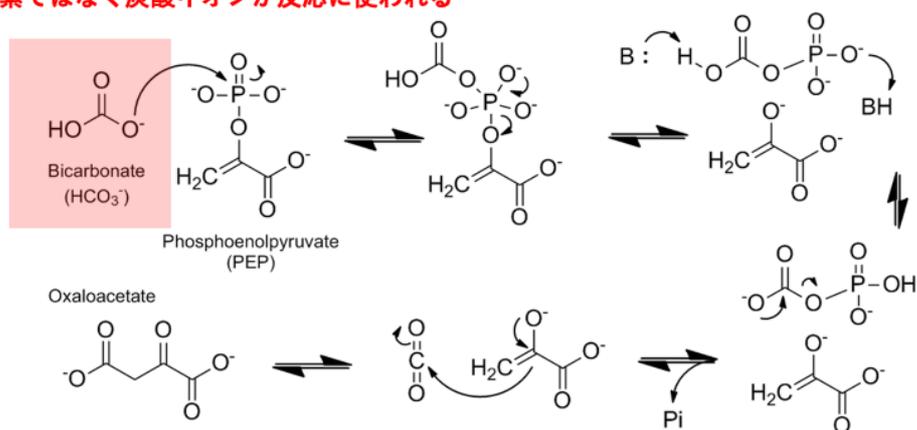
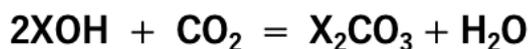


図 2-31 炭酸分子による同化プロセス

### 2-2-2 廃棄二酸化炭素のアルカリ吸着

この結果から、二酸化炭素は気体のまま使うのではなく、一旦炭酸の形にしてから利用する方法を考えた。二酸化炭素を化学的に炭酸固定する最も簡単なやり方はアルカリに吸着する方法である。



Ex.

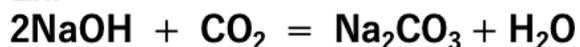


図 2-32 アルカリを用いた炭酸固定

水酸化ナトリウムや水酸化カルシウムでは空気中の二酸化炭素を吸着することもできるので、純粋な二酸化炭素ガスを用いる必要はない。排気二酸化炭素を用いれば、空気中に放出される二酸化炭素を削減することになり、好ましい

システムを構築することができる。本事業では、10L ジャーの培養で排出される二酸化炭素を含んだ空気から二酸化炭素を吸着する系を採用した。

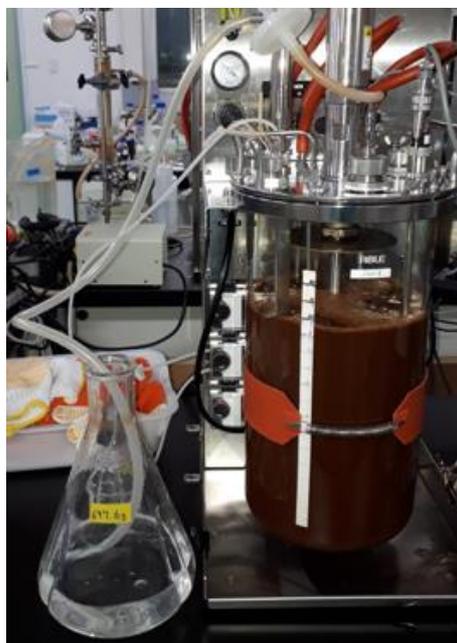


図 2-33 10L ジャーの排気を使った CO<sub>2</sub> 吸収

図 2-34 は排ガス計で 10L ジャーから排出される排気の二酸化炭素濃度と酸素濃度を測定したグラフである。培養は、通気 3L/min、攪拌速度 700rpm、温度 35°C でおこなった。二酸化炭素濃度は培養後半に上昇し、最大 10% に達した。酸素濃度は二酸化炭素濃度と足し合わせておおよそ 20% となる形で変化している。培養開始 1600min のところで急に二酸化炭素濃度が上がっているが、これは培養後期に 2g の KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> を加えたポイントと重なっている。二酸化炭素濃度を平均化すると、2.5% という結果になった。

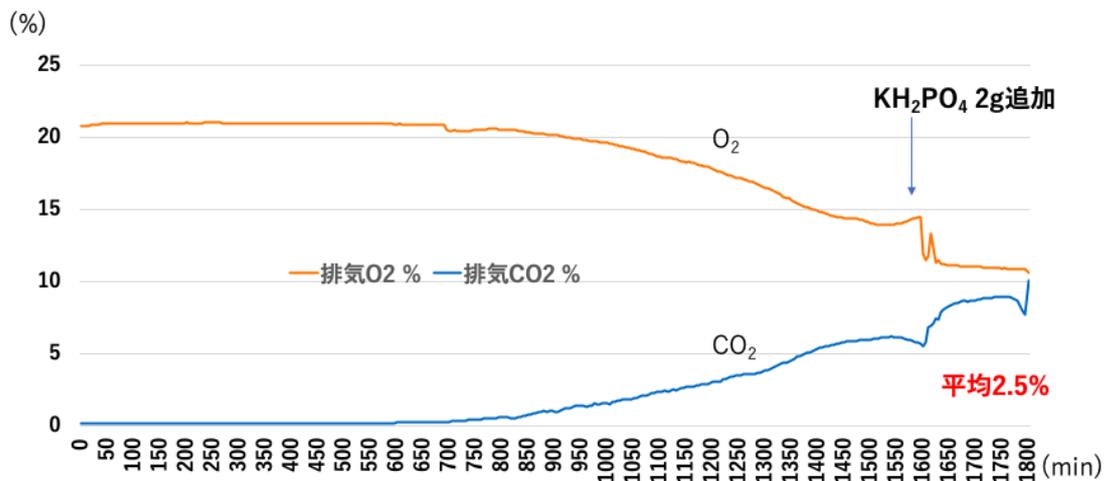


図 2-34 排ガス計を使った CO<sub>2</sub> の含有率

ここで 10L ジャーの排気に出てくる二酸化炭素の量を計算すると以下のようにになる。

この二酸化炭素を吸着させるアルカリとして、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの三種類を選んだ。図 2-36 に生成される炭酸塩とその溶解度を示した。

**排気されるCO<sub>2</sub>の総量**

$$3 \text{ L/min} \times 0.025 \times 1800\text{min} = 135 \text{ L}$$

通気                      CO<sub>2</sub> %                      培養時間

**排気されるCO<sub>2</sub>のモル数**

$$135 \text{ L} / 22.4 \text{ L/mol} = 6.02 \text{ mol}$$

気体のモル係数

**排気されるCO<sub>2</sub>のグラム数**

$$6.02 \text{ mol} \times 44 \text{ g/mol} = 264.9 \text{ g}$$

図 2-35 10L ジャーから排出される二酸化炭素

使用するアルカリ	生成する炭酸塩	溶解度 (20℃)
NH <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100
NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21.5
KOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	111

図 2-36 使用するアルカリと生成する炭酸塩

これらのアルカリを用いて 10L ジャーから排出される二酸化炭素を吸着させたフラスコを図 2-37 に示す。溶液は 200ml でスタートしたので、吸着する二酸化炭素過剰という状態になっている。

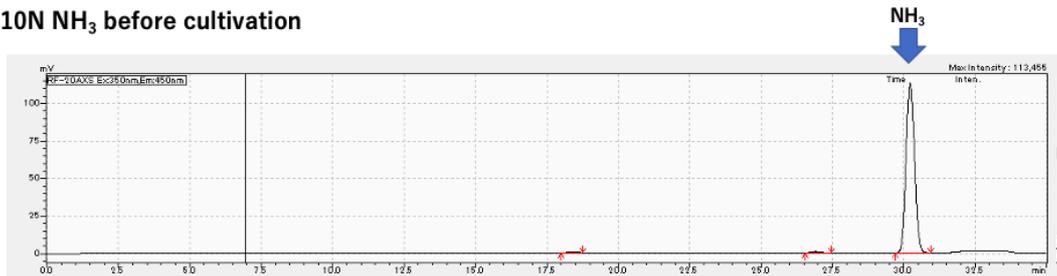


	培養前	培養後
10N NH <sub>3</sub>	187g	155g
10N KOH	271g	308g
10N NaOH	269g	283g

図 2-37 培養前後のアルカリ液の重量

このように 10N のアンモニアを使った場合、培養後の溶液の重量が減少しており、また特有の刺激臭も軽減されていることから、アンモニアが揮発してしまったことが考えられた。この点を HPLC (アミノ酸分析) で確認した。

### 10N NH<sub>3</sub> before cultivation



### 10N NH<sub>3</sub> after cultivation

アンモニアが飛んでしまっている

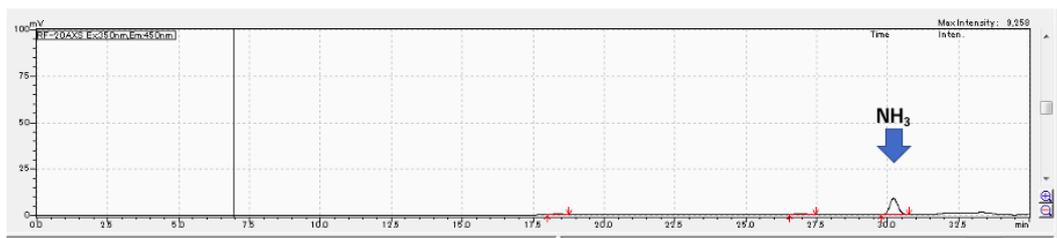


図 2-38 培養前後のアルカリ液の重量

#### 2-2-3 水酸化カリウムによる廃棄二酸化炭素の吸着

アンモニアは炭酸塩として炭酸アンモニウムを生成するので、最も好ましいと考えていたが、アンモニアが揮発してしまうため密閉状態で行う必要がある。そうすると耐圧の装置が必要となり、設備も大がかりなものが必要になってくるため、今回の検討では候補から外した。

また水酸化ナトリウムは、図 2-37 に見られるようにかなりの量の析出物が生成した。これは炭酸ナトリウムの溶解度が低く 2M 程度の溶液しか用意できず、残りの炭酸ナトリウムは沈殿として析出してしまうためである。反応液の終濃度を上げるという観点から水酸化ナトリウムも好ましくない。

水酸化カリウムは、炭酸カリウムの溶解度が高いため析出は観測されなかった。Feed 液の検討のところでも炭酸カリウム溶液は、非常に優れた Feed 液として働くことを確認しており、今回の系では水酸化カリウムを使用することに決定した。

10N の水酸化カリウム溶液を使って、10L ジャーの排気から二酸化炭素を吸着した場合の吸着率を計算は、図 2-39 のようにして行った。この場合水酸化カリウムは大過剰用意して (10N KOH 800ml)、排気から出る二酸化炭素で炭酸カリウムが飽和しないような条件で実験を行った。

排気されるCO<sub>2</sub>のグラム数

$$6.02 \text{ mol} \times 44 \text{ g/mol} = 264.9 \text{ g}$$

培養中に増えた10N KOHのグラム数 (800ml → 860ml)

$$1174\text{g} - 1060\text{g} = 114\text{g} \quad (43\%)$$

計算による炭酸イオンの濃度

$$114\text{g} / 44 \text{ g/mol} / 0.86\text{L} = 3.01 \text{ mol/L (M)}$$

測定による炭酸イオンの濃度

**3.13 M**

図 2-39 10N 水酸化カリウムによる排気 CO<sub>2</sub> の吸収

排気される二酸化炭素が 265g に対して、水酸化カリウム溶液が培養後に増えた重量は 114g であった。これが全て二酸化炭素の吸着による重量の増加だと仮定すると、 $114 \div 264.9 = 0.43$  であり 43% の排気二酸化炭素が水酸化カリウムによって吸着したことになる。実際増加量の全てが二酸化炭素と仮定して炭酸濃度を計算すると 3.01M であるのに対し実測では 3.13M であり、ここで増えた重量のほぼ全ては二酸化炭素の吸着によるものであると考えることができる。

次に排気される二酸化炭素を過剰にして (10N KOH 500ml)、炭酸カリウムの濃度がどのくらいまで上がるのかを測定した。図 2-40 に示すように、実測で 4.47M の炭酸溶液であった。これは 10N KOH がすべて K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> となった場合の計算値 4.46M とほぼ同じ値であり、これは溶液中の全ての水酸化カリウムが炭酸カリウムになっていることを意味する。

培養中に増えた10N KOHのグラム数 (500ml →560ml)

$$758\text{g} - 653\text{g} = 105\text{g}$$

計算による炭酸イオンの濃度

$$105\text{g} / 44\text{ g/mol} / 0.56\text{L} = 4.26\text{ mol/L (M)}$$

10N KOHがすべて $\text{K}_2\text{CO}_3$ になった時の濃度

$$10\text{N} / 2 \times 0.5\text{L} / 0.56\text{L} = 4.46\text{ N (M)}$$

測定による炭酸イオンの濃度

4.47 M

図 2-40 排気二酸化炭素過剰条件での炭酸カリウムの濃度

2-2-4 廃棄二酸化炭素を吸収した炭酸カリウムでのアスパラギン酸発酵

排気二酸化炭素を使っても 4M 以上の炭酸カリウムを調整できるため、Feed 液の検討の時に使った Feed 液は排気二酸化炭素から調整した炭酸カリウム溶液でも作ることができる (図 2-41)。

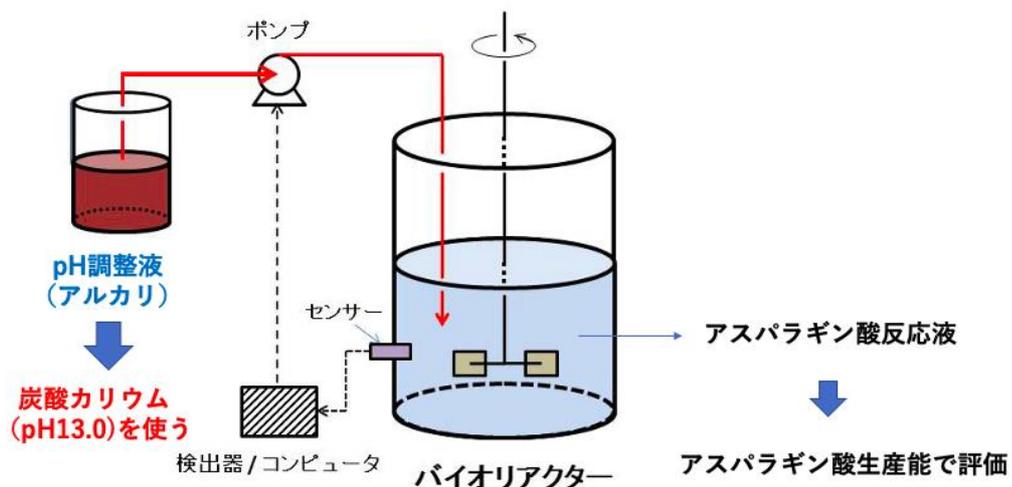


図 2-41 排気  $\text{CO}_2$  を利用したアスパラギン酸生産 1

反応は8連ジャーを使って、試薬を使った場合と排気二酸化炭素を使った場合を比較した。その結果を図 2-42 に示す。反応速度、終濃度、収率、副生物の割合ともにはほぼ同じ値であり、大きな違いはなかった。

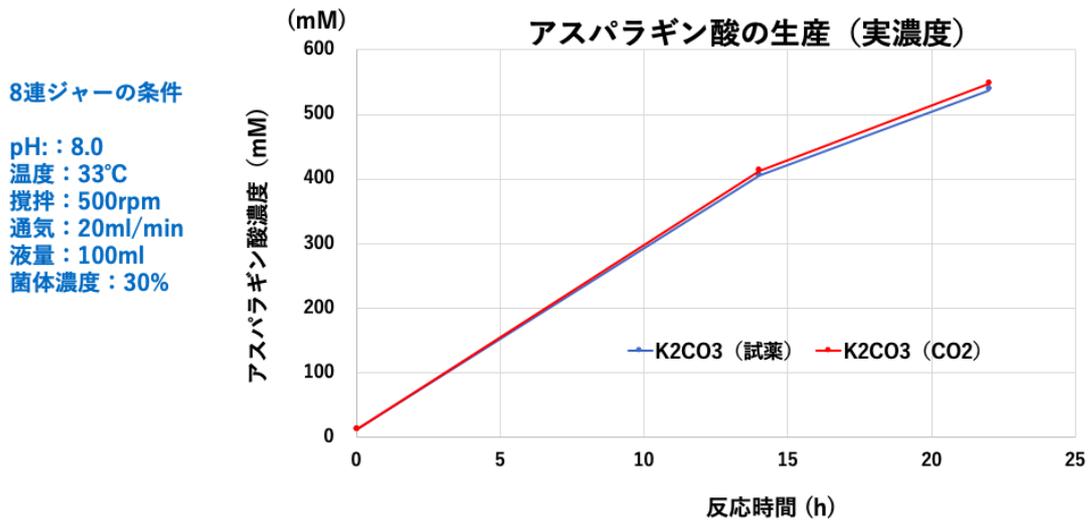


図 2-42 排気 CO<sub>2</sub> を利用したアスパラギン酸生産 2

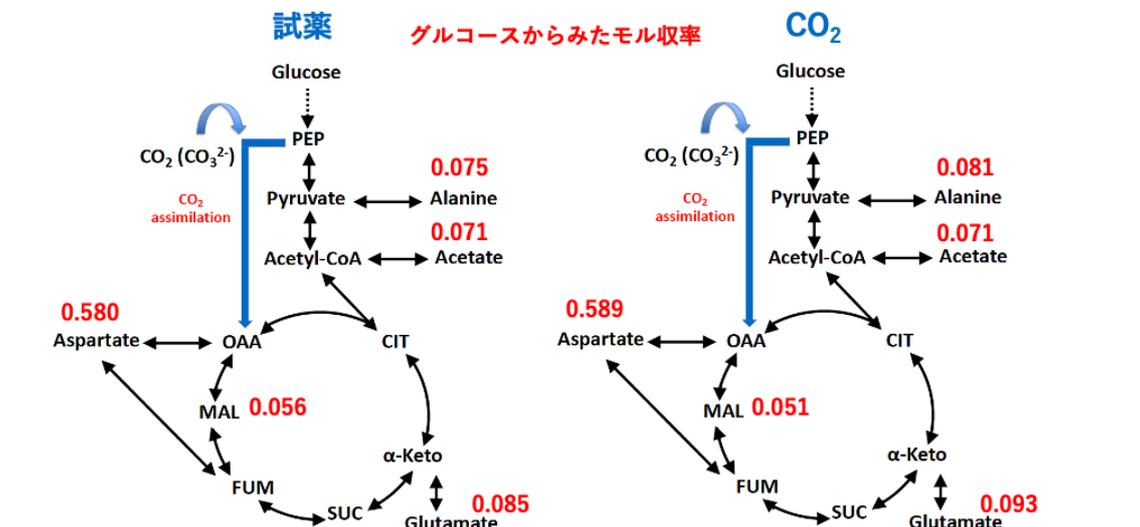


図 2-43 排気 CO<sub>2</sub> を利用したアスパラギン酸生産 3

水酸化カリウムで吸収した二酸化炭素は、アスパラギン酸以外にもオキサロ酢酸、リンゴ酸、フマル酸、その他アスパラギン酸から派生するアミノ酸類に

取り込まれている。これらの分子のうちモル数の多いアスパラギン酸、リンゴ酸、フマル酸を足し合わせると 733mM となった。使用された炭酸イオンの濃度は 820mM であり、炭酸利用の効率は単純計算で 89% という数字になった。

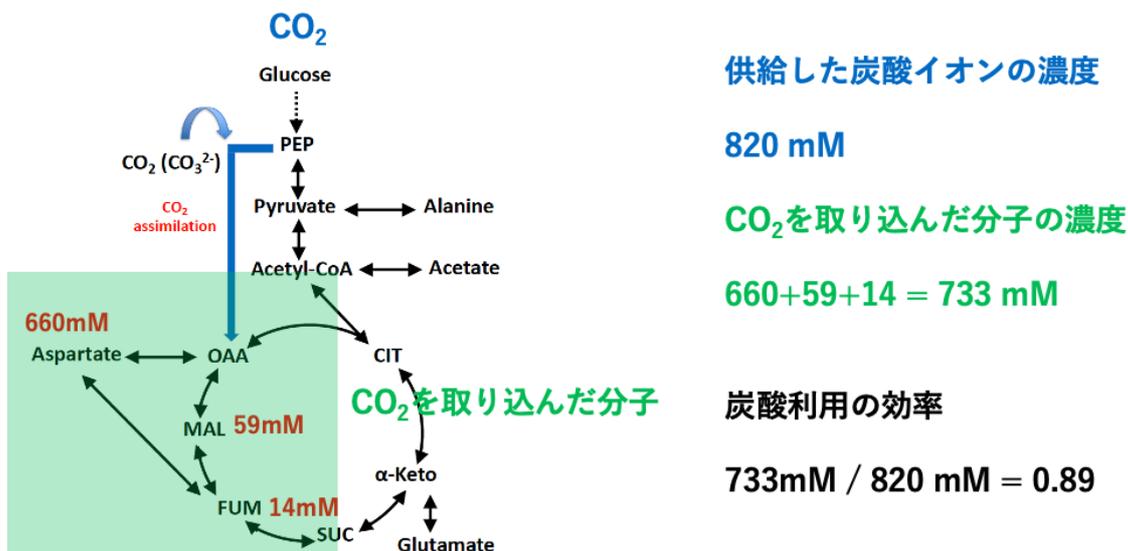


図 2-44 炭酸の利用効率

以上をまとめると、水酸化カリウムは排気二酸化炭素を 43% の高効率で吸収することができ、4M 程度の炭酸カリウム溶液を調整することができた。排気二酸化炭素から調整した炭酸カリウムは試薬と同じようにアスパラギン酸発酵に利用でき、炭酸の利用効率は 89% であった。

## 2-3 半連続反応の試み

### 2-3-1 バッチ式の繰り返し反応

構想設計書では、6回の繰り返し反応を想定している。一回の反応は24時間であり、CIPや滅菌に10hの前準備時間、菌体分離とCIPに22hの後処理時間を想定している。バッチとバッチの間には4時間の間隔を設けており、これをタイムプラン上に落とし込むと図2-45のようになる。



図 2-45 繰り返し反応のタイムプラン

反応時間は24時間であるのに対して、後処理の時間とバッチ間の空き時間と前準備の時間を合わせると36時間になり、一回の反応より長い時間がかかってしまう。

### 2-3-2 連続反応の問題点

連続化の発想はこの後処理時間+バッチ間の空き時間+前準備時間を短縮してしまおうというものであるが、完全な連続化にはそれなりの問題点がある。それは反応液の糖濃度を上げることができないというである。連続反応では、常に糖を供給し続けると同時に、常に一部の反応液を回収することになる。しかし回収する反応液に含まれる糖は基本的には精製工程で廃棄されることになり、無駄が生じてしまう。また反応液の糖濃度を下げると、菌体の生産性が低下してしまい連続化を導入する意味がなくなってしまう。それでは、後処理時

間+バッチ間の空き時間+前準備時間を極力短くして、尚且つ糖濃度を下げることなく反応をおこなう方法を考案した。

### 2-3-3 半連続反応

通常反応が終わると、菌体は遠心分離にかけられ、回収された菌体は貯蔵タンクに保管され、洗浄と滅菌が終わった後に反応槽に戻される。しかし繰り返し反応の場合、必ずしも反応槽の洗浄・滅菌は必要ないと考えられる。菌体分離した菌体は、タンクに一度保存せずそのまま反応槽に戻せば、基本的に無菌操作で行える。また万一コンタミのリスクがあっても、反応は静止菌体を使い菌体が増える栄養はないため、培養のような致命的なコンタミは起こりにくい。よって菌体分離によって生じた菌体を直接反応槽に戻すことは可能と思われる。ただしこの方法を使うとドロドロの菌体が反応槽に溜まっていくため、完全に上澄みを除くのは難しい。

反応液の半分を分離した段階で菌体分離をやめて、新しい反応液を半量足すというサイクルを繰り返せば、半分連続、半分繰り返しというサイクルになる(図 2-46)。菌体分離にかかる時間次第では、同じ時間で、現状の繰り返し反応の2倍の反応を行うことができる。この反応系を半連続反応と呼ぶことにする。

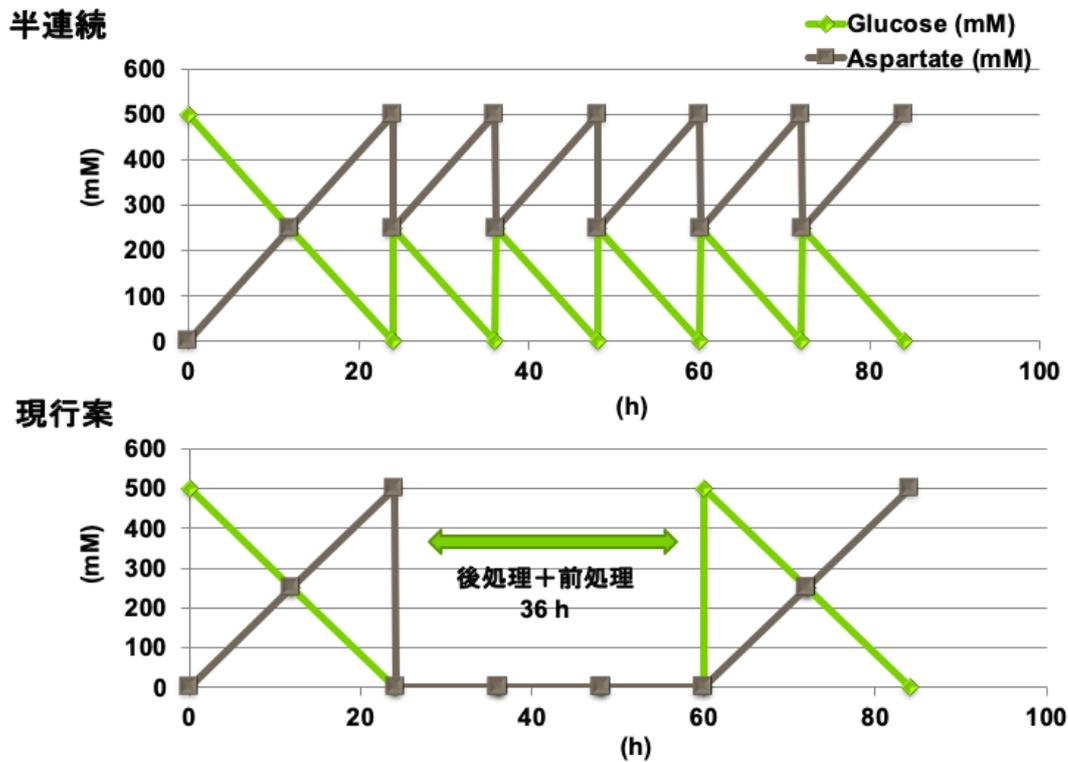


図 2-46 半連続反応のイメージ図 (再掲)

#### 2-3-4 菌体分離

菌体分離には、膜を使って反応液を抜いていく方法と無菌操作ができる Disc separator を使って分離した菌体を反応液に戻す方法が考えられる。弊社の試算では Disc separator を使った方が、設備投資が安くなるという結果を得たので、ここでは Disc separator を使う設定で考える。構想設計書では、菌体分離に 22 時間をとっている。半連続では、菌体の半分を分離すると考えて、同じ設定であれば時間は 11 時間かかる。半連続の周期は 12 時間を基本としているため、12 時間中 11 時間が菌体を分離しながらの反応ということになる。しかしこれでは反応時間は 12 時間では足りなくなると考えられる。

菌体の処理速度が速く、無菌的な操作ができる分離機に GEA 社の Nozzle Separator CFE300-01-477 (図 2-47) があるが、この機種では最大 20kL/hr の液体を分離できる。コリネ菌は、酵母やバイオ細胞に比べて小さいため、Max を 10kL/hr としても、600kL の培養液を 1 時間で 300kL に濃縮するのにこの機種が 30 台必要であり、2 時間かければ 15 台で済む。現在の構想設計では、アスパラギン酸 12500 トンを生産するのに Disc Separator を 21 台使う設定であ

るので、高速で回して複数の反応槽を処理する設計にすれば、設備費が跳ね上がることはない。

Nozzle Separator CFE 300-01-477

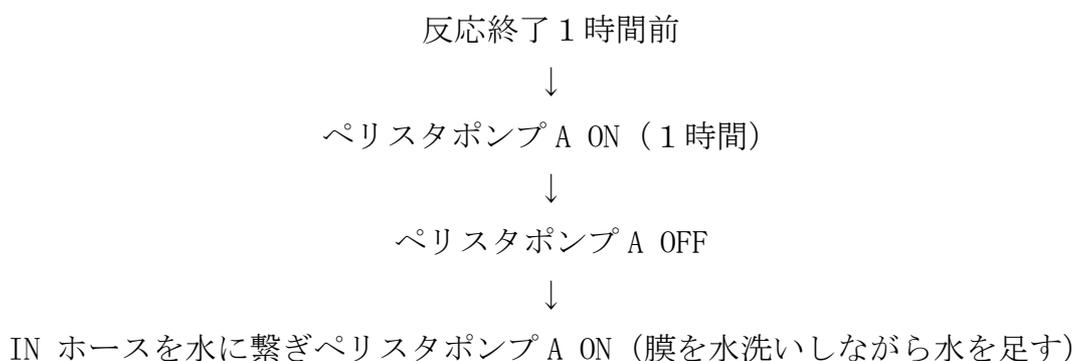
Capacity	
Throughput capacity	10,000 – 20,000 l/h
Process data	
Bowl speed	4800 min <sup>-1</sup>
Solids space	19 l
Total bowl volume	74 l
Energy requirement	
Motor rating	55 kW
Weights	
Separator, complete	4000 kg
Bowl	1300 kg



図 2-47 GEA 社の Nozzle Separator CFE300-01-477

#### 2-3-5 ラボスケールの半連続反応装置

以上の考察により半連続反応は検討に値すると考え、実際にラボスケールでの検証作業に入った。Disc Separator の導入はラボスケールでは難しいので、この部分はラボスケールの MF 膜を使うことにした。MF 膜は旭化成の Microza ULP-143 を使用した (図 2-48)。これにペリスタポンプ A をつないで、膜の上下には圧力計を設置し、0.3M Pa を超えない範囲でコックを絞って反応液の上清を抜き取れるようにした。5L ジャーの反応液から 1.5L の上清を抜き取るのに約 1 時間かかった。反応液の取り口にはペリスタポンプ B を設置して逆洗浄できるようにした。以下簡単に取り扱いの手順を記述しておく。



↓  
ペリスタポンプ A OFF  
↓  
上清がでるホースを水に繋ぎペリスタポンプ B ON (逆洗浄)  
↓  
ペリスタポンプ B OFF  
↓  
IN ホースを水に繋ぎペリスタポンプ A ON (膜を水洗いしながら水を足す)  
↓  
ペリスタポンプ A OFF  
↓  
反応液にグルコースと炭酸アンモニウムを加える



図 2-48 ラボで設置した半連続装置

### 2-3-6 半連続反応の実施例

半連続の反応検討は、現在までのところ繰り返し反応と遜色のないデータは取れていない。2回目の反応が300mM程度のアスパラギン酸濃度で始まるため、反応速度が上がらないことと、収率が上がらないことに起因する。図2-49は、反連続反応の一例である。アスパラギン酸の濃度は、実濃度でプロットしている。うまくいった例で終濃度もある程度上がっているが、3回目のモル収率は4割を切っている（図2-50）。この系を実用化レベルに持っていくには、更なる検討が必要になる。

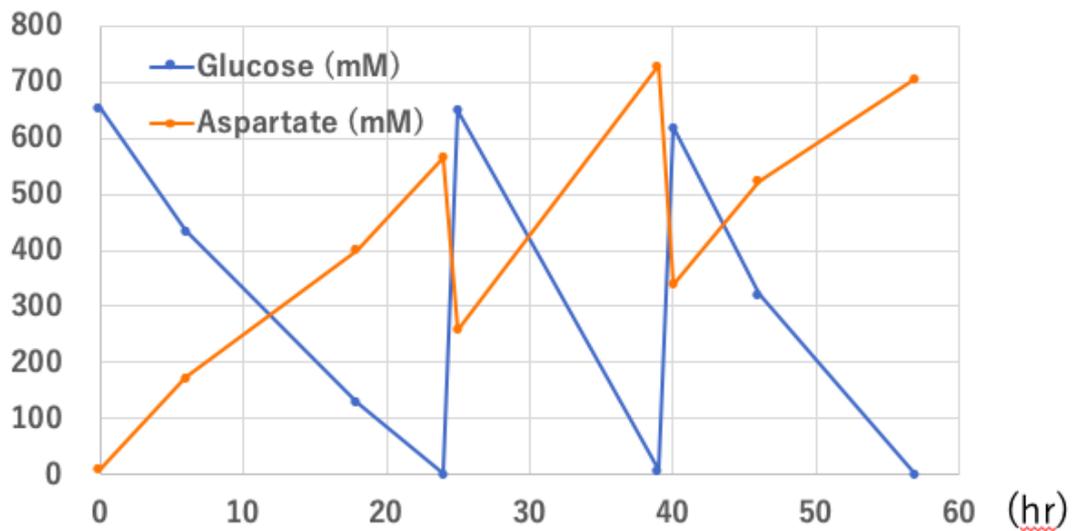


図 2-49 反連続反応の実施例

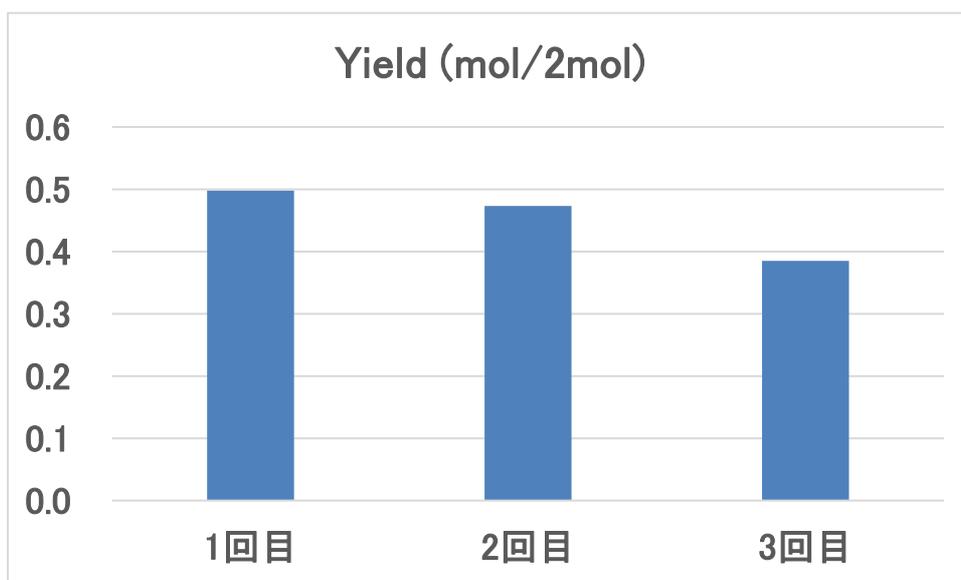


図 2-50 反連続反応の収率低下

## 2-4 材料と方法

### (1) 菌体の培養

試験管・フラスコ培養では、NA 培地（7 g/L 硫酸アンモニウム、0.5 g/L リン酸 1 水素カリウム、0.5 g/L リン酸 2 水素カリウム、0.5 g/L 硫酸マグネシウム、2 g/L 酵母エキス、6 mg/L 硫酸鉄 7 水和物、4.2 mg/L 硫酸亜鉛 1 水和物、0.2 mg/L ビオチン、0.2 mg/L チアミン）を使い、振とう器は BioShaker BR-43FL（TAITEC）を用いた。温度は 33°C、200 rpm で一晩培養した。

10L Jar の培養は、BMS-10NP4（ABLE）を用いた。培養液の組成、培養条件は、明記されていない限り下記の条件で行っている。また 10L Jar での培養では、 $OD_{610}$  が 80 に達した段階で 2 g の  $KH_2PO_4$  を加えている。

#### 培地組成

モラセス	800mL
$KH_2PO_4$	7g
消泡剤	10ml
水	6190ml

計 7L

#### 培養条件

温度	35°C
pH	7.0
攪拌速度	700rpm
通気	3L/min

#### (2) 菌体の反応

8連ジャー (250ml) は Bio Jr. 8 BJR-25NAIS-8M (ABLE) を使用した。特に明記がない限り、下記の反応組成液、反応条件で行っている。

#### 反応液組成

##### 菌体

ミリ Q 水	75ml
2M 炭酸アンモニウム	10ml
50% グルコース	15ml
クロラムフェニコール	25 $\mu$ l

#### 反応条件

温度	35°C
pH	8.0
攪拌速度	500rpm
通気	20 ml/min

5L Jar での反応は、BMS-5NP4 (ABLE) を用いた。特に明記がない限り、下記の反応組成液、反応条件で行っている。

#### 反応液組成

##### 菌体

ミリ Q 水	1400ml
2M 炭酸アンモニウム	200ml

50% グルコース	400ml
クロラムフェニコール	500 $\mu$ l

#### 反応条件

温度	35°C
pH	8.0
攪拌速度	350rpm
通気	250 ml/min

#### (3) HPLCによるアミノ酸分析・有機酸分析

アミノ酸分析は、Prominence アミノ酸分析システム（島津製作所）を用いた。有機酸分析は、島津製作所の有機酸分析装置に TSKgel OApak (TOSOH) のカラムをつないで使用した。アミノ酸分析は 1000 倍希釈、有機酸分析は 100 倍希釈で分析した。

### 3. アスパラギン酸の精製

## 序論

昨年までの成果で、アスパラギン酸の精製収率は9割にまで改善した。今年の数値目標としては、この精製収率を9割5分にまで引き上げることである。これはこの事業での最終的な数値目標であり、また実生産を考えても十分な数値であり、この数値を達成すれば精製収率としてはこれ以上を求めることはしない方針だ。

しかし、構想設計書で明らかになったように現在の精製方法では、容量が大きくなりすぎており、これをこのままで実生産に移すことは難しい。大幅なプロセスの変更が必要な状況となっているが、こちらは収率向上のような数値の改善よりも大きな問題と言える。

精製プロセスは、昨年熱溶解法という方法を考案し、アスパラギン酸の純度が大幅に向上した経緯がある。この方法によって、ポリマー化の着色の問題は解決し、またポリマーの長さも石油由来の工業品と同レベルにまで改善した。しかし熱溶解法とは、溶解度の極めて低いアスパラギン酸に熱を加えることで無理やりに溶かし込む方法であり、熱を加えても大量の水が必要となる。構想設計書では、この部分が精製プロセス全体に与える影響を可視化した。熱溶解槽の巨大化は、再結晶槽も巨大化する。また再結晶で出てくる大量の上澄み液は濃縮して再利用されるため、そのための貯蔵タンクが巨大になる。大量の水を濃縮するため大容量の多重効用缶が複数機必要になる。その他水道代や排水の問題など問題点は多岐に及んだ。

このような状況を受けて、Green Earth Instituteでは、新しい精製方法を開発するに至った。新しい精製方法では、熱溶解法の1/6の水の量で済むために、大幅な設備費削減につながるのみならず、グルタミン酸の精製の設備があれば既存のプラントでの精製が可能となった。またアスパラギン酸の純度は落としておらず、ポリマー化にも支障がないことも確かめている。この新しい精製方法「熱リスラリー法」の開発によって、ひとまず構想設計書で浮き彫りになった課題を解決するに至った。

### 3-1 精製収率の改善

図 3-1 は、現在の精製プロセスを図式化したものであるが、基本的に廃棄されるのは、等電点晶析のあとの上澄み液のみである。その他のプロセスでは、ある程度のメカニカルロスが生じると考えられるが、基本的には廃棄はされず、最終産物としてのアスパラギン酸になるか、再利用のプロセスに入り次の反応液と合流する。

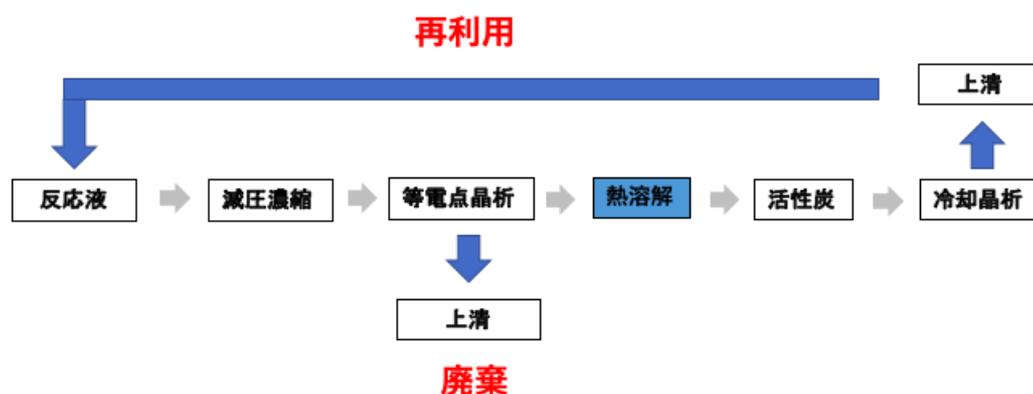


図 3-1 熱溶解法の精製プロセス

よって全体の精製収率は、如何にして等電点晶析の回収率を上げるかにかかっている。20℃におけるアスパラギン酸の溶解度は0.42である。つまり100gの水に0.42gしか解けることができない。計算上は、95%の精製収率を出すためには、100gの水に8.4gのアスパラギン酸が溶けていけばよく、仮に容積の増加がないとすれば、632mMの溶液を用意すれば良いことになる。しかし実際は1M程度の反応液では8割程度のアスパラギン酸しか回収できず、実際はもっと濃縮する必要が出てくる。これはおそらく反応液に含まれるたくさんのイオン化合物が影響していると考えられる。これらのイオン化合物は、アスパラギン酸と作用して、等電点付近でもアスパラギン酸がイオンの状態を保つことを助けているために、結果的に溶解度を高める方向に作用していると考えられる。

図 3-2 は反応液のアスパラギン酸の濃度と等電点晶析での回収率を示したもののだが、反応液のアスパラギン酸濃度を 2.5M 程度に濃縮すると、回収率は 95%を超える。反応液は実濃度で 800mM 付近まで上がるので、2.5M 以上のアスパラギン酸溶液を用意するためには、3~4 倍の濃縮が必要になってくる。濃縮はロータリーエバポレーターあるいはフラッシュエバポレーターを使って行っている。

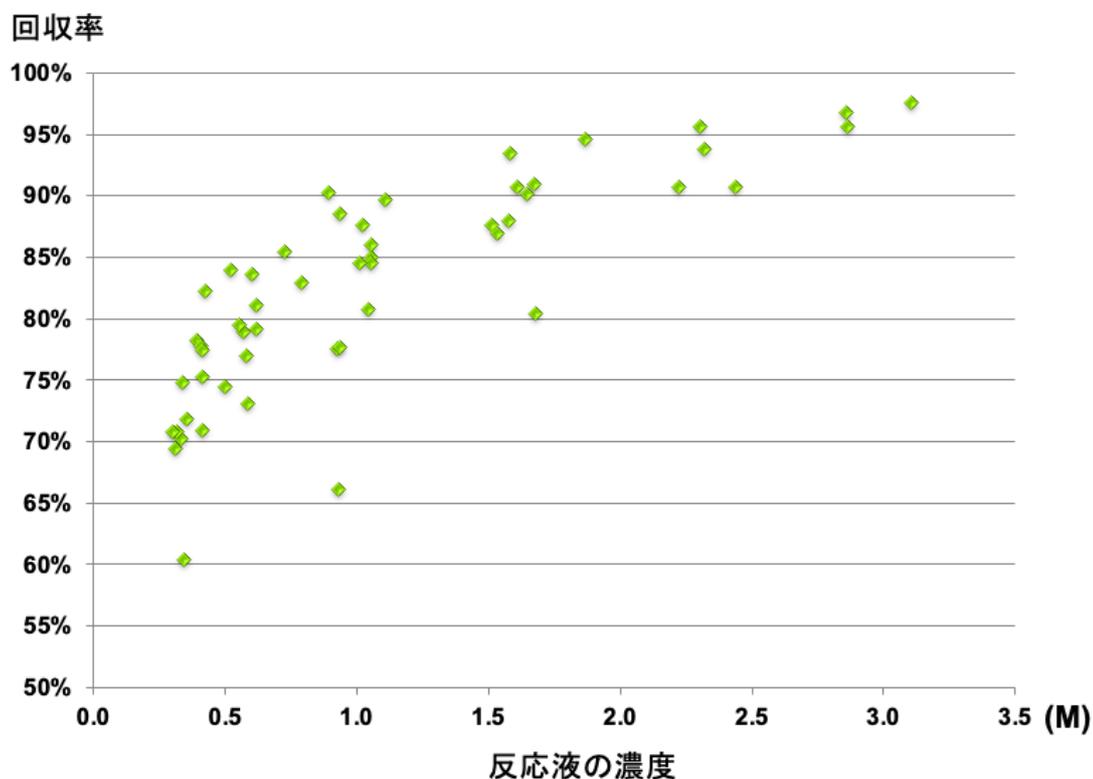


図 3-2 反応液のアスパラギン酸濃度と回収率

図 3-3 は、No. 116 のサンプルでの濃縮液と晶析上清のアスパラギン酸の量を示したものである。晶析で容量の半分は結晶になってしまうため、上清の液量は約半分になる。純粋な溶解度から考えると上清は 30mM 程度になっても良いのだが、実際には 100~200mM の場合が多い。このサンプルでも上清に 158mM のアスパラギン酸が残っているが、廃棄には 434.3g 中 10.3g しか回らず、97%以上は回収できている計算になる。

	濃度(M)	液量(L)	Asp(g)
濃縮液	3.108	1.05	434.3
晶析上清	0.158	0.49	10.3

図 3-3 反応液のアスパラギン酸濃度と回収率

### 3-2 熱溶解法での水の量を減らす試み

構想設計書で熱溶解法が問題になった主な理由は、必要となる水の量の多さである。アスパラギン酸に熱を加えて溶解させ 50g/L 程度にするため、精製に巨大なタンクがいくつも必要になってしまう。この方法では、アスパラギン酸は一度溶解させる必要があるために、水の量を減らすためには溶解度を上げる必要が出てくる。アスパラギン酸の溶解度を上げる方法として、1) 等電点から pH を中性方向にもっていく、2) 圧力をかけて温度をさらに上げる、の二つの方法を考えた。2) は耐圧の実験設備が必要となり、機器の購入が必要となるため、まず 1) の方法を検討した。



図 3-4 アルカリ添加による 100°Cでの溶解度の上昇 1

図 3-5 は 100°Cにおけるアスパラギン酸の溶解度を測定したグラフである。アルカリを加えることによって確かに溶解度は上昇しているが、0.6M の NaOH を加えて溶けたアスパラギン酸も 0.6M 程度であり、結局中和したアスパラギン酸分だけ溶解度が増えたという結果になった。期待したような劇的な溶解度の上昇はなく、この方法は有効ではないという判断をして検討を打ち切った。

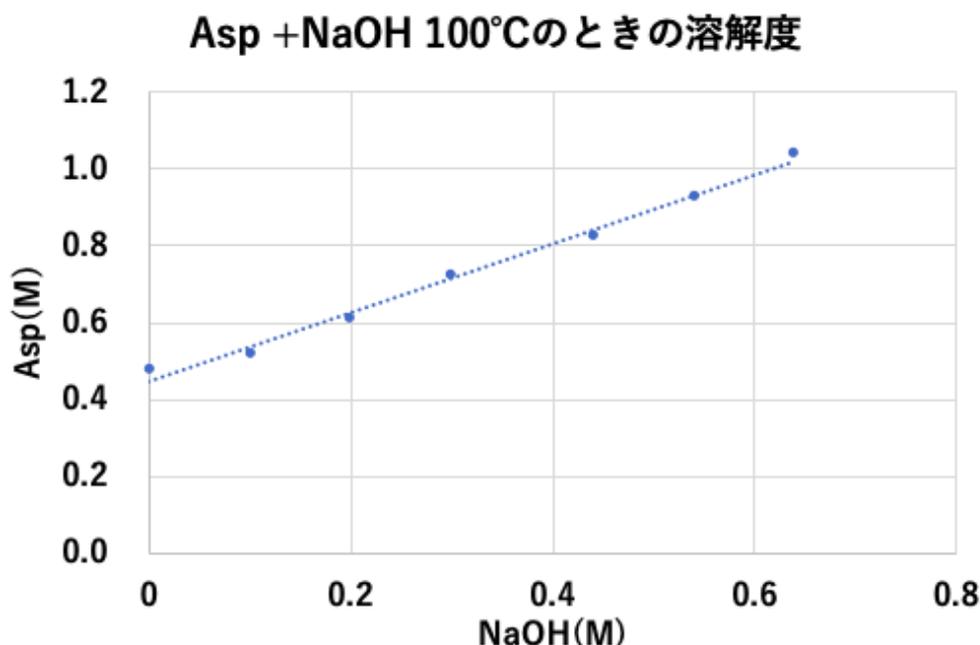


図 3-5 アルカリ添加による 100°Cでの溶解度の上昇 2

加圧下の温度上昇による溶解度の上昇は、機器の購入まで検討していたが、同時並行で進めていた熱溶解方以外の精製方法の開発がうまくいきそうであったため、こちらの方に注力することにして検討は後回しにした。

### 3-3 晶析を一回にする精製法の検討

熱溶解をしないでも十分な純度のアスパラギン酸が精製できるのなら、コストの面から考えても、またプロセスの簡便さから考えても、それが最も好ましい。昨年の検討では、等電点晶析を二回繰り返してもポリマー化に十分な品質

をもったアスパラギン酸を精製することができなかった。このことから考えると、等電点晶析を一回で済ませる選択肢は現実的ではないとも考えられる。

しかし、昨年の検討の結果で晶析の方法や洗浄のやり方も随分と改良されており、もう一度検討する価値はあると考えた。熱溶解法や等電点晶析を二回行う方法では、1回目の晶析の後に活性炭を処理することができるが、晶析一回では活性炭を晶析の後で行うことは不可能であり、濃縮前か後の反応液で行わざるを得ない。このため必要な活性炭の量は増えることになる。プロセスのフローは図 3-6 に示す。

#### 熱溶解法



#### 晶析一回



図 3-6 熱溶解法と晶析一回のプロセスフロー

図 3-6 のフローにしたがって精製したアスパラギン酸を、HPLC を使って成分分析した結果が図 3-7 である。晶析一回では、純度は 98% に届かず、特にリンゴ酸とコハク酸の混入が多い。また図 3-8 は、塩化バリウムを用いて硫酸イオンを測定した結果であるが、晶析一回では硫酸イオンの残留も目立つ。

### 各成分の含有率(結晶)

アミノ酸 [mM]	熱溶解法	晶析1回
アスパラギン酸	99.41%	97.69%
グルタミン酸	0.19%	0.19%
アラニン	0.27%	0.44%
バリン	0.00%	0.00%
有機酸 [mM]		
ピルビン酸	0.00%	0.00%
コハク酸	0.00%	0.55%
酢酸	0.00%	0.00%
リンゴ酸	0.14%	1.13%
フマル酸	0.00%	0.00%

※上記の9成分を100%として算出

図 3-7 熱溶解法と晶析一回の成分分析



図 3-8 比濁法による硫酸イオンの測定

また Green Earth Institute では、ポリマー化の条件に近い状態での着色テストを実施している（昨年の報告書参照）。アッセイ方法を簡単に説明すると、ガラスシャーレ 60 mm にアスパラギン酸 2g とリン酸(85%) 2 mL を測り取り、混合して 160°C 24 時間加温する。図 3-9 に示すように晶析一回のサンプルは着色も目立つという結果であった。晶析一回では、十分な品質のサンプルを提供できないと判断し、検討を打ち切った。



図 3-9 ポリマー化着色テスト

#### 3-4 熱リスラリー法の開発

晶析一回では、十分な品質のアスパラギン酸が精製できないとなると、さらに純度を上げる方法として、1) 一旦中和して等電点晶析をもう一度行う、2) リスラリーで結晶を洗う、という二つの方法を考えた。1) は昨年検討していたが、いくつかの点で改良が見られているのもう一度検討の価値があると考えた。ただし、中和後に大量の塩ができるのが問題点として残っている。これはコストの面からも無駄であるし、また精製の観点から見ても大量の塩を除くのにかなり洗浄しなければならない。

このような事情から、リスラリー法を最初に検討することにした。熱を加えるとアスパラギン酸の溶解度は 10 倍以上に上がるので、熱を加えることは結晶に組み込まれた不純物の除去に効果的であろうと考えた。この二つを組み合わせ「熱リスラリー法」と命名した。熱リスラリー法のプロセスフローを図 3-10 で示す。

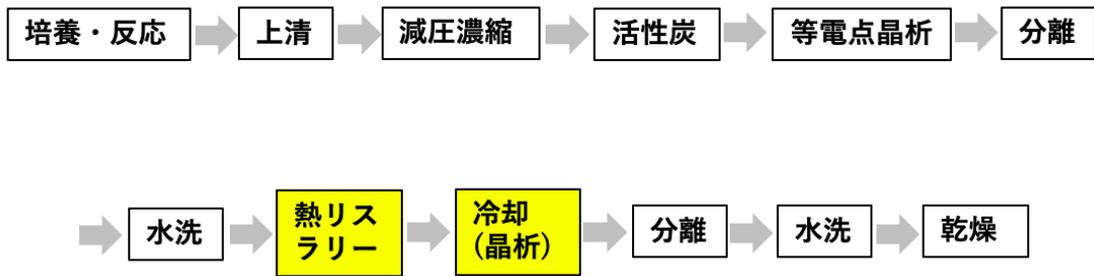


図 3-10 熱スラリー法のプロセスフロー

### 3-5 結晶形の変化

熱スラリー法を行っているときに、予期せぬ現象を観察した。粗結晶に水を加えて温度を上げながら攪拌している間に、スラリーの色が乳白色から少し褐色がかかった色に変わっていくことに気がついた（図 3-11）。

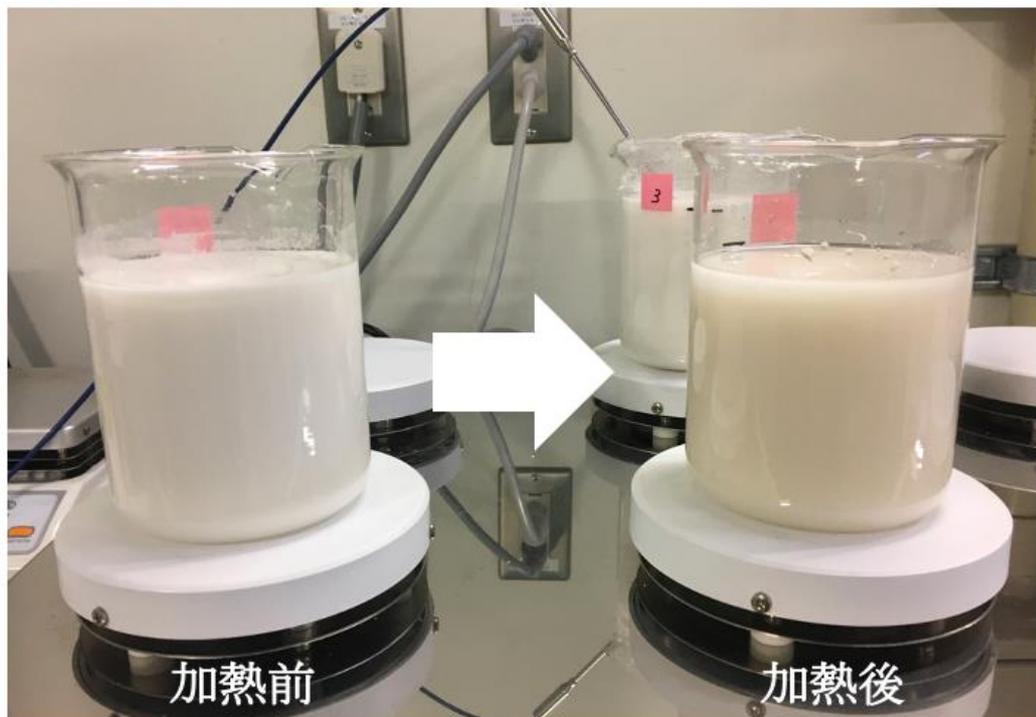


図 3-11 加熱によるスラリーの外観の変化

これは結晶に取り込まれた着色成分が外に出てきたと考えた。結晶に何らかの変化があったのではないかと考え、結晶の形を顕微鏡で観察した。図 3-12 に示すように、過熱前は種晶と同じ小さな柱状結晶をしているが、過熱後は大きな板状結晶に変化していることを発見した。これは熱溶解法で精製した場合にも見られる現象である。しかし過熱後はほぼ全ての結晶が板状に変化しており、完全にアスパラギン酸が溶解していなくとも結晶形が変わることを示している。結晶型が全て変化しているということは、時間のズレはあるが全ての結晶が一度溶解していることを意味している。結晶が一度溶解しているということは、結晶に取り込まれた不純物を取り除くことができ熱溶解法と同じような洗浄効果があると期待される。

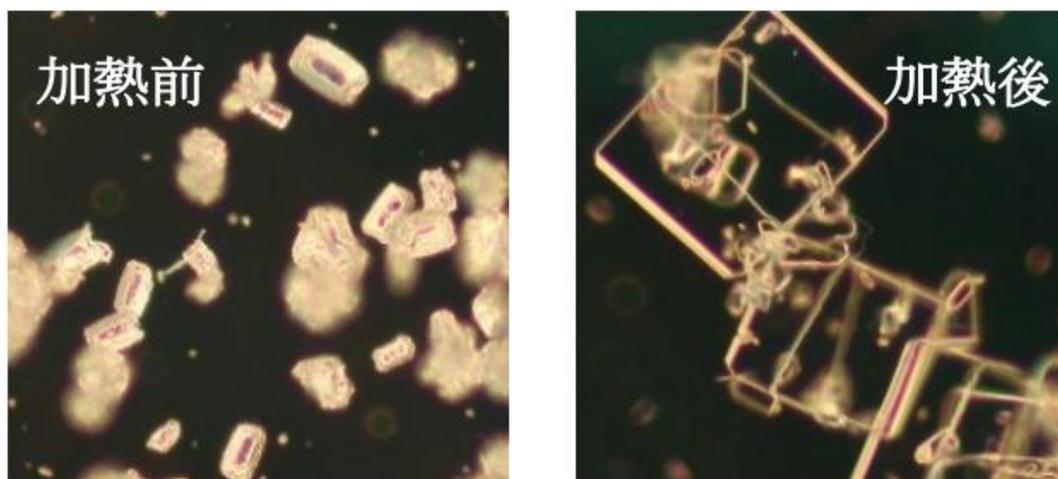


図 3-12 加熱による結晶の変化

### 3-6 水量の検討

実生産を考えたときに、熱溶解と比較して洗浄に必要な水の量をいかに減らすかということが大きなポイントである。今回はリスラリー法を採用したので水の量は調節可能である。

図 3-13 は、アスパラギン酸 20g に対して水を、それぞれ 200ml, 150ml, 100ml 使って熱リスラリー法で精製した結果である。熱溶解法は通常 50g/L の濃度になるように水を入れるので、アスパラギン酸 20g に対しては 400ml の水を使うことになる。温度は 100℃で 10 分攪拌した。

### 熱リスラリー法

アミノ酸	熱溶解法	晶析1回	200ml	150ml	100ml
アスパラギン酸	99.41%	97.69%	99.51%	99.50%	99.51%
グルタミン酸	0.19%	0.19%	0.17%	0.17%	0.17%
アラニン	0.27%	0.44%	0.24%	0.24%	0.24%
バリン	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
有機酸					
ピルビン酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
コハク酸	0.00%	0.55%	0.00%	0.00%	0.00%
酢酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
リンゴ酸	0.14%	1.13%	0.08%	0.09%	0.08%
フマル酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%

図 3-13 熱リスラリー法における水量の検討 1

成分分析で見る限り、アスパラギン酸の純度も副生物の含有率も、熱リスラリー法は熱溶解法に遜色はない。水量に関しても 100ml まで減らしても純度の低下は全く見られなかった。

図 3-14 は着色テストの結果だが、晶析一回と比べて着色はかなり改善しているものの、熱溶解法と比べると若干の着色が確認された。水量による着色の度合いに対する影響に関しては、この範囲では有意な差は観察できなかった。

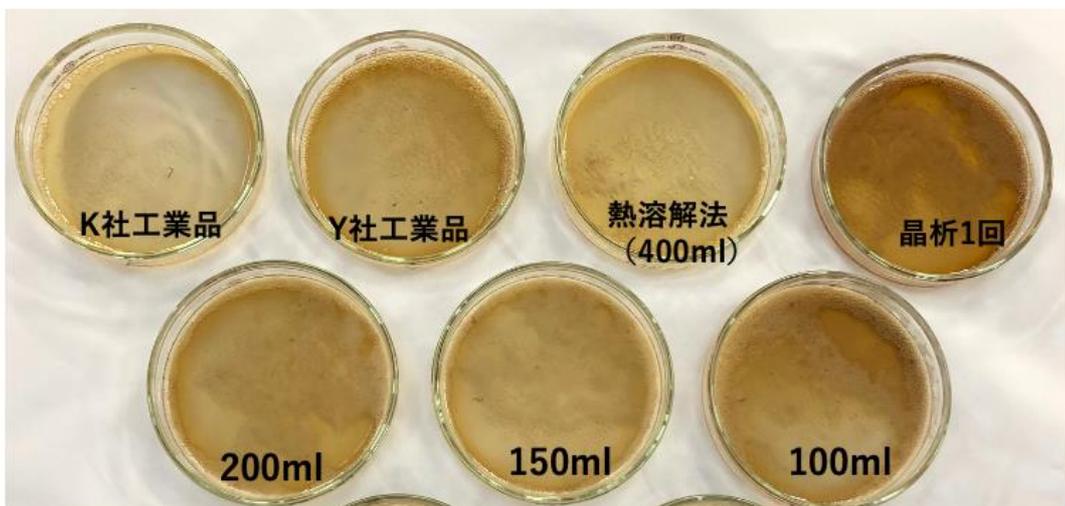


図 3-14 熱リスラリー法における水量の検討 2

さらに水の量を減らせる可能性があるので、再度水の量を 100ml, 66ml, 50ml として同じ条件の熱リスラリー法で精製した。

その結果の成分分析の結果を図 3-15 で示す。100ml より水を少なくすると若干ではあるが、グルタミン酸やアラニンの残留が増える傾向が見られた。このサンプルで着色テストを行った結果が図 3-16 である。100ml の水でリスラリーしたものと 66ml の水でリスラリーしたものは、ほとんど着色に差は見られなかったが、50ml の水でリスラリーしたものは、有意に着色がみられ、また再現性もあった。この結果から、水の量は 20g のアスパラギン酸に対して 66ml まで減らすことが可能であるということがわかった。これはアスパラギン酸 100ml の水に対して 30g のアスパラギン酸という比率になる。また熱溶解に比べて 1/6 にまで水の量を減らした計算になる。

### 熱リスラリー法

アミノ酸	晶析1回	100ml	66ml	50ml
アスパラギン酸	97.51%	99.63%	99.61%	99.57%
グルタミン酸	0.25%	0.19%	0.20%	0.22%
アラニン	0.30%	0.19%	0.19%	0.20%
バリン	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
有機酸				
ピルビン酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
コハク酸	0.51%	0.00%	0.00%	0.00%
酢酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
リンゴ酸	1.34%	0.00%	0.00%	0.00%
フマル酸	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%

図 3-15 熱リスラリー法における水量の検討 3

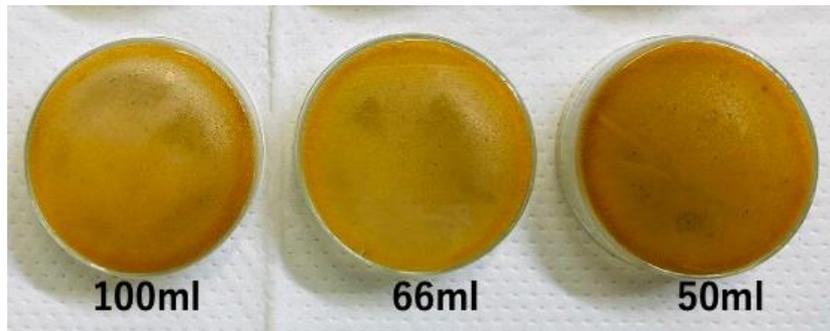


図 3-16 熱リスラリー法における水量の検討 4

### 3-6 温度の検討

コストの観点から考えればリスラリーの温度は低く設定できた方が好ましい。しかし結晶形が変わるのに必要な温度が存在し、仮に結晶形が変わったとしても、さらに高温でリスラリーした方が結晶はきれいになる可能性もある。このような観点から、熱リスラリー法において最適な温度は何度なのか検討をした。

図 3-17 はリスラリーの温度と結晶の変化を示した。温度を連続的に上昇させた場合は 80°C 付近で結晶形の変化が起こる。結晶の変化かなり早いスピードで起こるが、柱状結晶、板状結晶が混在する状態も存在する。また 70°C で 20 分処理することでも結晶の変化は観測されたが、55°C 以下では 1 時間加熱しても結晶の変化が起こることはなかった。

	条件	結晶の変化
1	室温	結晶変化なし。
2	55°C	結晶変化なし。
3	70°C	70°C 20 分処理したところで結晶が変わった。
4	100°C	80°C の時点で結晶が変わっていた。

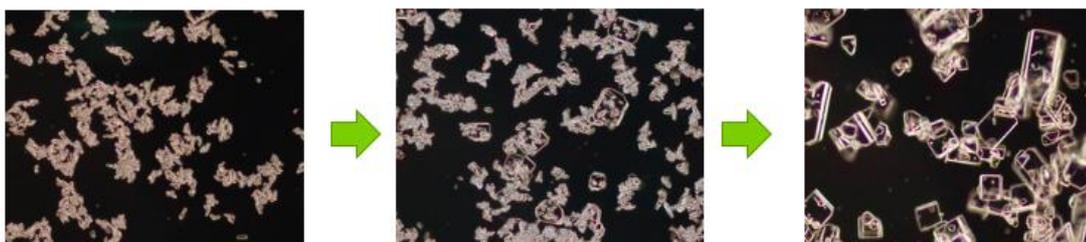


図 3-17 温度と結晶の変化

また残存副生物に関しては、温度を上げれば上げるほど少なくなる傾向にあった（図 3-18）。しかし意外なことにグルタミン酸の残存に関しては、結晶の変化が起こらない常温や 55°Cの方が少なかった。このことに関しては後で考察する。着色テストは 70°C以上では有意な差は見られなかったが、結晶の形の変化が起こらなかった常温と 55°Cでは着色が目立つ結果となった（図 3-19、No. 64 は熱溶解法が確立する以前のサンプル）。以上の結果から、副生物の残存が少ない 100°Cをリスラリーの温度として採用することにした。

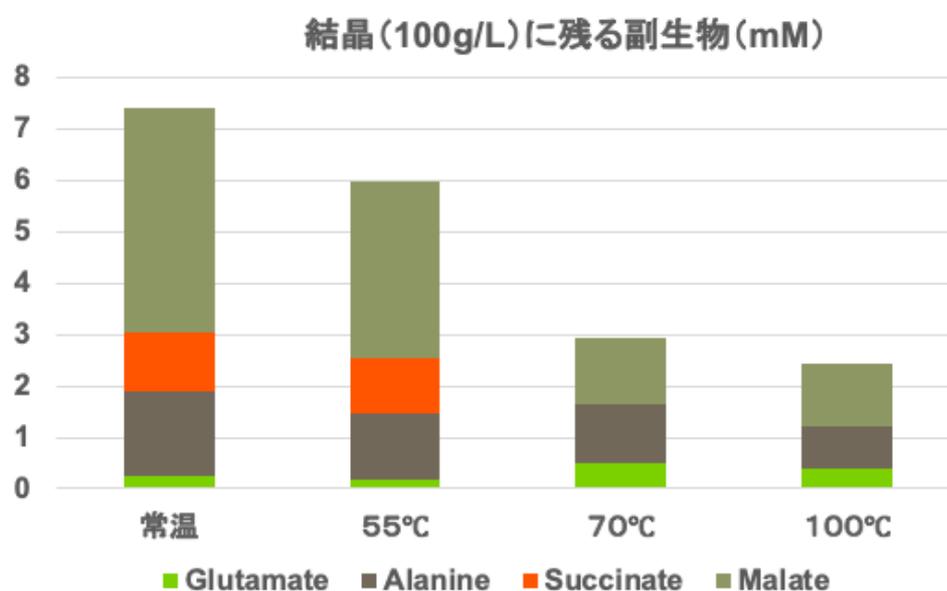


図 3-18 温度と残存副生物

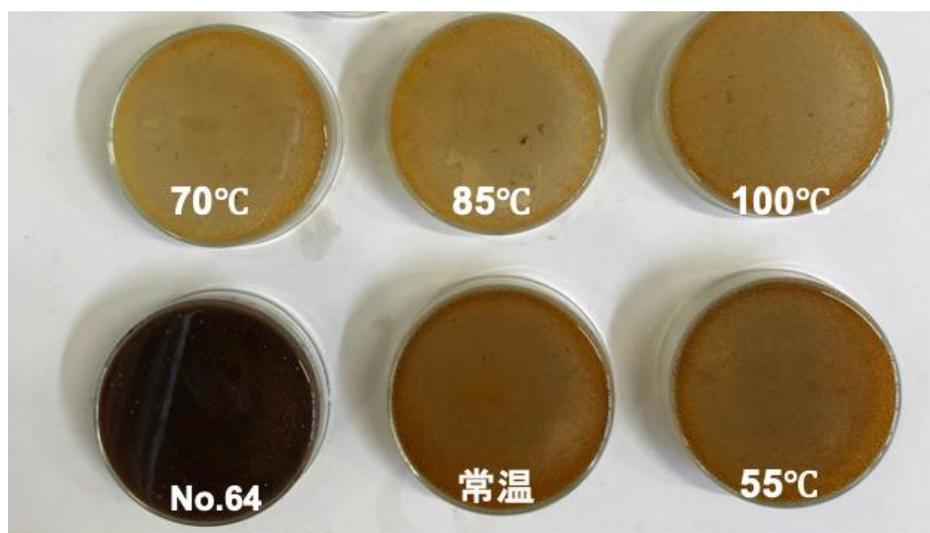


図 3-19 温度と着色テスト

### 3-7 活性炭処理の検討

熱溶解法と熱リスラリー法を比較した場合、熱溶解法では完全にアスパラギン酸が溶けるため、この状態で活性炭処理をすることができるが、熱リスラリーではこれはできない。よって活性炭は等電点晶析以前に行う必要があるが、反応液に活性炭を処理してから濃縮するか、濃縮液を活性炭処理するかのどちらかになる。

図 3-20 は活性炭処理（アスパラギン酸 100g に対して活性炭 4g）を濃縮前に行った場合と濃縮後に行った場合での、着色の度合い ( $OD_{470}$ ) と濁度 ( $OD_{660}$ ) を示したものだが、濃縮後に活性炭処理を行った方が着色も濁度も落ちている。これは、1) 濃縮の過程で温度が上がるため着色が増すため、2) 濃縮した方が活性炭と粒子との相互作用が増すためなどの理由が考えられる。この結果を受けて活性炭処理は濃縮後に行うことにした。

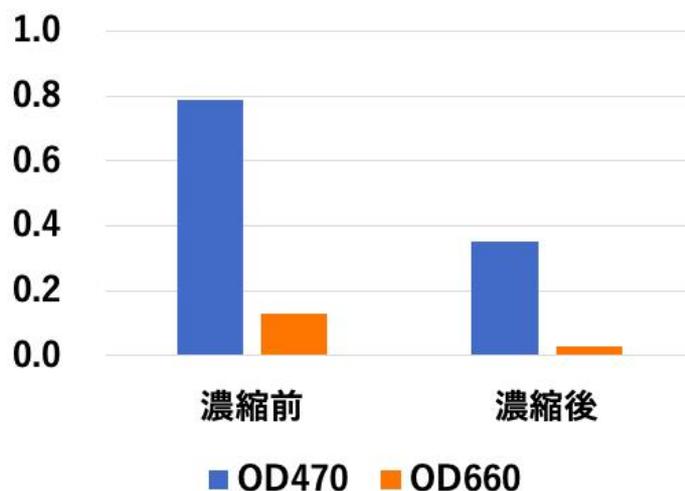


図 3-20 温度と着色テスト

次に活性炭の量を検討した。熱溶解法では、活性炭処理は等電点晶析の後に行うため、活性炭の量は比較的少量（アスパラギン酸 100g に対して活性炭 1～2g）できれいに着色が取れる。しかし熱リスラリー法では等電点晶析の前のサンプルに対して活性炭処理するため、着色成分や疎水性の成分もかなり多くなっている。このため必要となる活性炭の量も熱溶解法に比べて多くなる。図 3-21 にその結果を示す。活性炭の量はアスパラギン酸 100g に対してのグラム数で表した。熱溶解法では、1.2g で着色も濁りも確認できないレベルまで下がっているが、熱リスラリー法では 5g 入れても着色も濁度も完全には取れない。活性炭は量が多くなる程、着色も濁度も取れているが、費用対効果を考え、アスパラギン酸 100g に 4g とした。

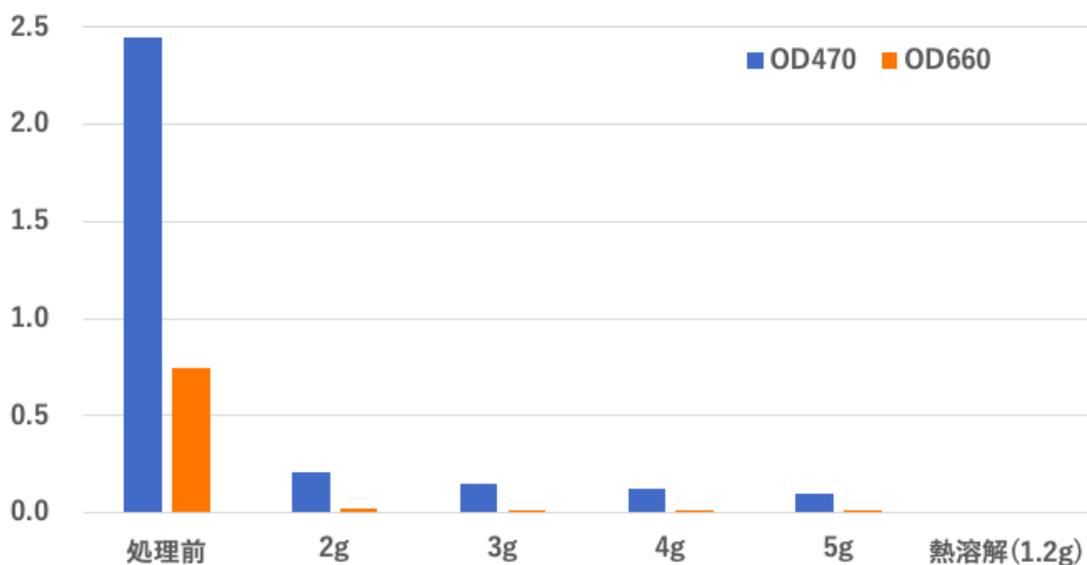
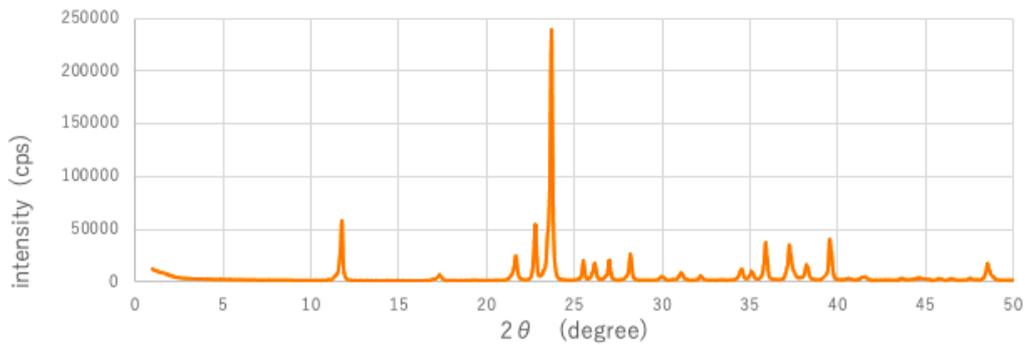


図 3-21 活性炭の量と着色 (濁度)

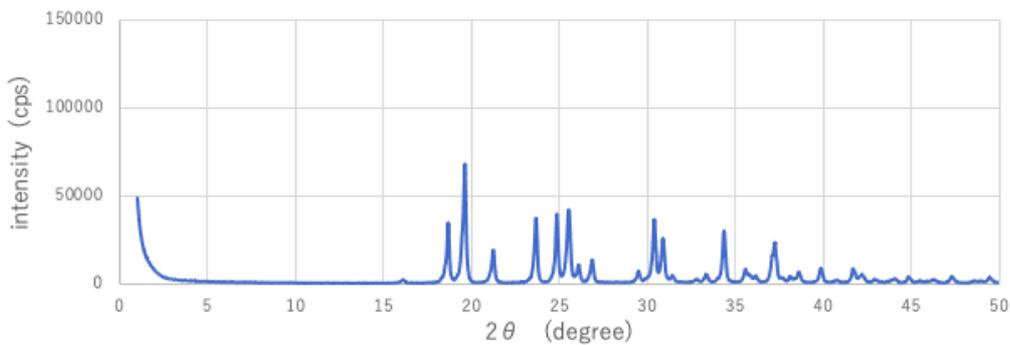
### 3-8 結晶形について

アスパラギン酸の結晶の形は、顕微鏡観察から針状、板状、柱状などの形が存在するが、分子レベルでのカルボニル基の相互作用から、 $\alpha$ 型の結晶と $\beta$ 型の結晶に大別される。

X線回折分析の結果、種晶に使っている柱状結晶は、 $18.8^\circ$ 、 $19.7^\circ$  及び  $25.0^\circ$  の回折確度にピークを示し、 $\beta$ 型結晶であることが明らかになった。また熱リズラリー法によって生成された板状結晶は、 $21.65^\circ$  及び  $23.7^\circ$  の回折確度にピークを示し $\alpha$ 型結晶であることが明らかになった。このように熱リズラリーによって顕微鏡観察による柱状→板状の外観の変化だけでなく、 $\beta$ 型→ $\alpha$ 型の分子間の相互作用の様式が変化していることがわかる。



粗結晶(種晶)  $\beta$ 型結晶



結晶  $\alpha$ 型結晶

図 3-22 結晶の X 線回析分析

### 3-9 熱リスラリー法についての考察

熱リスラリー法は、 $\beta$ 型柱状結晶を種晶として行った等電点晶析で得た $\beta$ 型粗結晶を、少量の水でスラリー状にし、熱を加えて攪拌することで $\alpha$ 型板状結晶を得る方法である。少量の水で熱を加えてかき混ぜただけで、結晶が一度溶けて新たな結晶形を作り出す画期的な方法であるが、結晶形が変わることは単なる再結晶以上の効果をあげているように思われる。

図 3-23 は等電点晶析で副生物がどの程度残ったかを示したグラフである。アミノ酸は 97%が除かれているのに対して、リンゴ酸やコハク酸の残存率は 5%を超えている。データとしては示されていないが酢酸やピルビン酸の残存は確認できない。このことからアスパラギン酸と同じ C4 のジカルボン酸が混入しやすい傾向にあることが推測される。ただしフマル酸の混入は微量である。

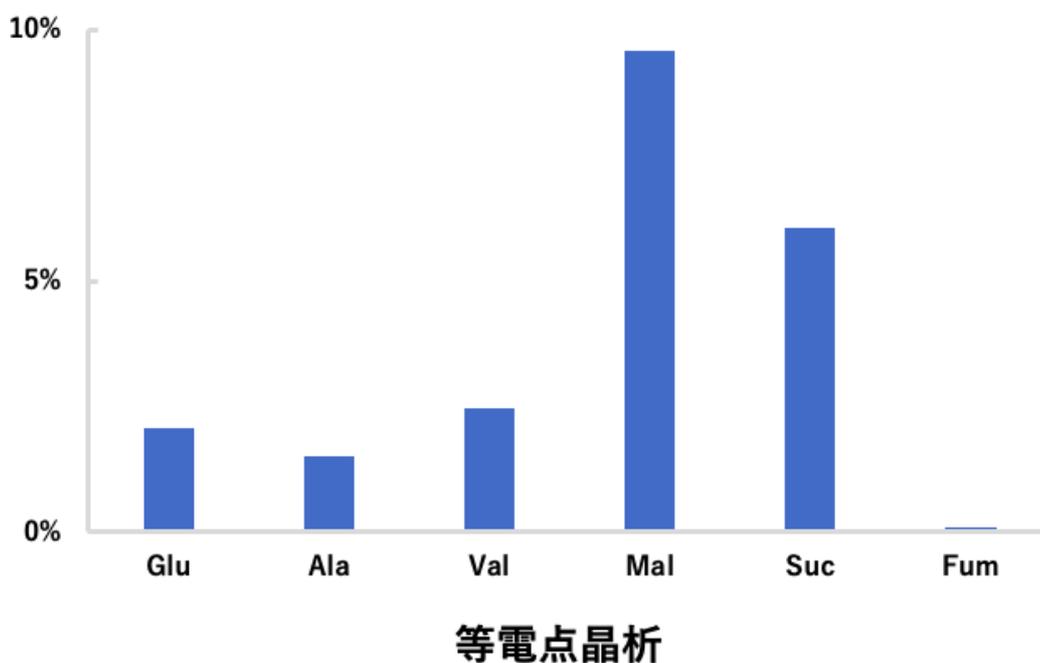


図 3-23 等電点晶析における副生物の残存率

熱リサラリーでは逆にアミノ酸はほとんど除けず、有機酸はかなりきれいに除かれていることがわかる（図 3-24）。このことから $\alpha$ 型板状結晶では、アミノ酸が結晶に混入しやすい分子間の相互作用が生じていることが予想される。

熱リサラリー法は、単なる再結晶というだけでなく、分子間の相互作用の異なる結晶形を組み合わせることで、アミノ酸の副生物もジカルボン酸の副生物もかなりきれいに除かれる精製方法となっている。

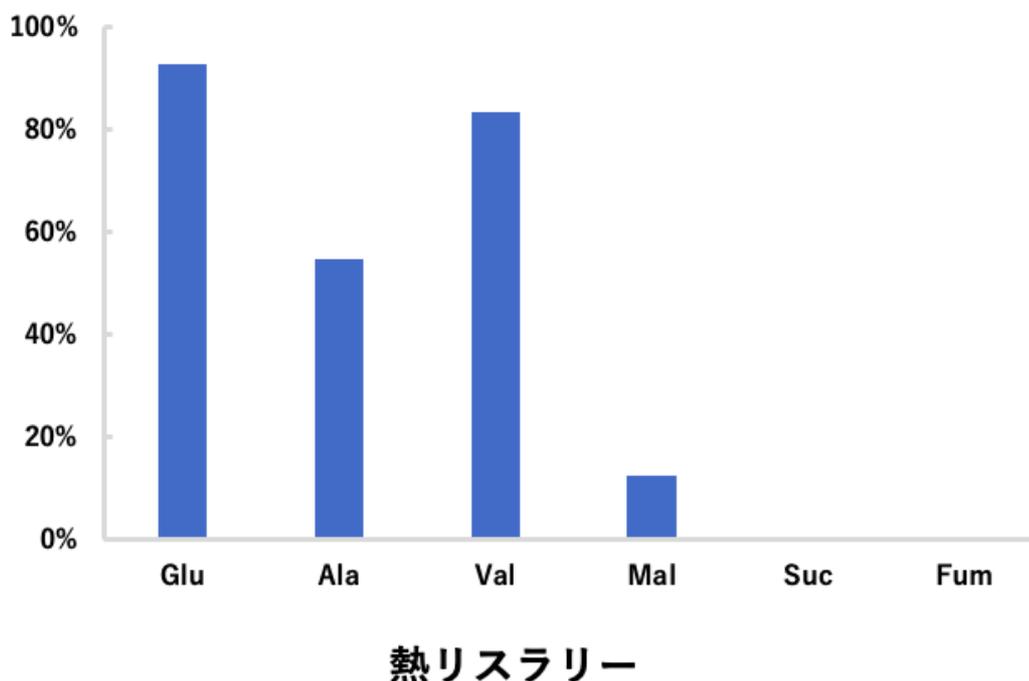


図 3-24 熱リスラリーにおける副生物の残存率

### 3-10 材料と方法

#### (1) 濃縮／活性炭処理

L-アスパラギン酸を生産し得る組換え型コリネ菌 (*Corynebacterium glutamicum*) を培養することにより取得した培養物から菌体を除去した発酵清澄液 5L を、供試試料として用意した。

上記発酵清澄液 5L を、フラッシュエバポレーター(東京理化工機株式会社製、型式MF-10B)、ダイヤフラム真空ポンプ(東京理化工機株式会社製、型式EVP-1200)及び真空コントローラー(東京理化工機株式会社、型式NVC-2200)を用いて減圧濃縮し、アスパラギン酸濃度が 2.5M に調整した。得られた濃縮液に、アスパラギン酸 100g 当たり 4g の粉末活性炭(大阪ガスケミカル株式会社製「カルボラフィン」)を加え、常温で 70 分攪拌した後、吸引ろ過法にて活性炭と濃縮液を分離した。

## (2) 等電点晶析

上記濃縮液を常温で攪拌しながら、硫酸 300 g を徐々に添加／混合し、pHメーター（株式会社堀場製作所製、型式D-71）を用いて濃縮液のpHを、アスパラギン酸の等電点に相当する 2.77 に調整することにより、アスパラギン酸を晶出させた。この際、中和反応による発熱のため、70°C程度にまで温度が上昇したため、攪拌しながら常温まで放冷し、次いで攪拌を止めて4°Cで冷却した。

## (3) 結晶分離

上述のとおり得られた固形結晶画分に対し上方から超純水 1750mL を流し掛け、結晶表面に付着している不純物を除去した。このようにして固形結晶画分を洗浄して得られた湿粗結晶を、ステンレス角型バットに移し、定温乾燥機（アズワン株式会社製、型式OFW-300B）に投入して、55°Cで乾燥した。さらに、乾燥後の結晶試料を、ミキサー（株式会社阪和製、型式BKE-07）を用いて粉碎し、結晶試料をプラスチック容器に回収した。

## (4) 粗結晶試料の各種分析

上述のとおり取得した粗結晶試料を、水酸化ナトリウム（富士フイルム和光純薬株式会社製）水溶液に 100 g/L濃度で溶解し、これにより得られた溶液試料についてアミノ酸と有機酸の分析を行った。より詳細には、アミノ酸の分析は、pH2.2のクエン酸ナトリウム緩衝液（富士フイルム和光純薬株式会社製）を用いて上記溶液試料を 1000 倍希釈し、希釈高速液体クロマトグラフ（株式会社島津製作所、P r o m i n e n c e）を用いて行った。有機酸の分析は、0.75mM硫酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）にて 20 倍希釈し、高速液体クロマトグラフ（株式会社島津製作所製、P r o m i n e n c e）を用いて行った。

アスパラギン酸粗結晶 100 g/L溶液を 100mM塩化バリウム（和光純薬工業株式会社製）と等量混合したところ、白濁したため、試料中に硫酸イオンが含まれていることが把握された。加えて、試料について、X線回折法（株式会社リガク製、X線回折装置S m a r t L a b）を用いて分析した。

#### (5) 加熱処理 (熱リスラリー法)

上記(4)の項で取得した粗結晶から、電子天秤(株式会社島津製作所製、型式UW6200H)を用い、90.0 gを測り取り、超純水中に、最終容量が300mLとなるように、上記粗結晶を懸濁し、30%粗結晶スラリーを調製した。この粗結晶スラリーを、ホットスターラー(アズワン株式会社製、型式HS-360H)を用いてビーカー内で攪拌しながら加熱した。試料の温度が100℃に達してから10分後に加熱を止め、試料を攪拌しながら常温まで冷却した。その後、攪拌を止めて4℃で冷却した。このとき、顕微鏡(オリンパス株式会社製、型式CX41LF)を用いて、試料を観察した。

#### (6) 結晶分離

上述のとおり得られた熱リスラリー液に対し、吸引ろ過法により固液分離処理を行い、得られた固形結晶画分に対し、上方から超純水100mLを流し掛け、結晶を洗浄して表面に付着している不純物を除去した。洗浄後の湿粗結晶を、ステンレス角型バットに移し、これを定温乾燥機(アズワン株式会社製、型式OFW-300B)に投入して、55℃で乾燥した。さらに、乾燥後の結晶試料を、ミキサー(株式会社阪和製、型式BKE-07)を用いて粉碎し、結晶試料をプラスチック容器に回収した。

#### 4. ポリアスパラギン酸を用いた吸水性樹脂の開発

## 序論

ポリアスパラギン酸は、分子内にカルボキシル基を有するポリアミノ酸であり、高吸水性用途の使用が期待されている。高吸水性用途のポリマーとして、現在はポリアクリル酸ナトリウムが主流であり、低コストで優れた吸水特性を持つことが広く知られている。一方で、ポリアクリル酸ナトリウムは生分解性を有しておらず、廃棄時また使用後の処理には焼却が必要であるが、大量の水を含んでおり処理効率が非常に悪い。また、石油から作られているため、二酸化炭素削減の観点から植物由来の原料への転換が求められている。

ポリアスパラギン酸は生分解性ポリマーとして知られており、植物由来であればポリアクリル酸の代替となりうる理想的な素材である。しかし、ポリアクリル酸は優れた吸水特性を有し、低コストの素材であるため、他の素材に置き換えるにはハードルが高い。そのため、ポリアスパラギン酸製造の課題は、ポリアクリル酸に近い品質をいかに低コストで製造するプロセスを見出す事にある。

高吸水性ポリマー（SAP）は自重の数百～数千倍程度の水を吸水して膨潤し、多少の圧力をかけてもゲル状のまま水を保持する性質を持つポリマーである。ポリアスパラギン酸そのものは前述の通り分子中にカルボキシル基を有する水溶性ポリマーであるため、高吸水性用途のポリマーとして利用するためには、ポリアスパラギン酸の一部を架橋し、水に不溶な状態をつくりだす必要がある。そのため、主鎖であるポリアスパラギン酸の構造や分子量、架橋状態の制御が吸水性能に及ぼす影響が大きいことが知られている。そこで、本年度は低コスト、高品質のSAP用ポリアスパラギン酸の製法を検討するにあたり、前駆体であるポリコハク酸イミドの高分子量化、及び特に吸水性能に影響を及ぼす架橋方法の検討を実施した。

## 4-1 重合反応概要

ポリアスパラギン酸の工業的な合成は、石油由来のマレイン酸やフマル酸を出発原料とする方法とアスパラギン酸を出発原料とする方法が知られている。アスパラギン酸を出発原料として、ポリアスパラギン酸を得るためには、酸触媒を用いてアスパラギン酸を重縮合し、中間物質であるポリスクシンイミド (PSI) を経由する方法が一般的に知られている (図4-1)。ポリスクシンイミドを得た後に、吸水性ゲルとするため架橋及び加水分解を行い、ポリアスパラギン酸とする方法である。その後、脱水・乾燥、粉碎を経て紙おむつ用途の高吸水性ポリマーとして製造するプロセスが想定される。

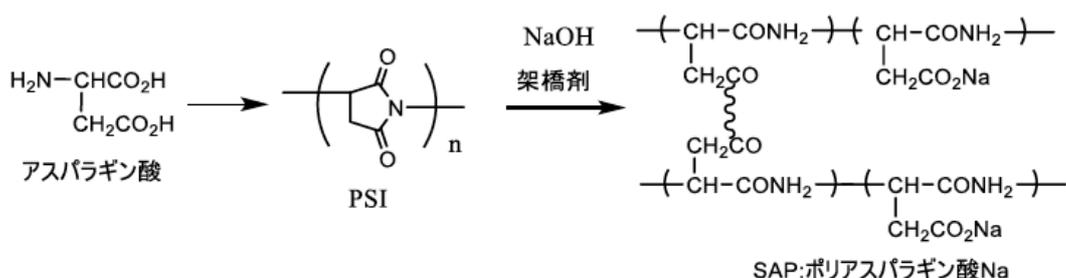


図4-1 ポリアスパラギン酸の合成スキーム

アスパラギン酸からポリアスパラギン酸を合成する製法に関しては1990年代に盛んに開発が進められている。製造技術の課題としてはポリマーの高分子量化及びポリマーの架橋反応が挙げられ、それらの課題をクリアしつつコスト低減を可能とする製造プロセス開発が最大の課題である。

本事業の二年度目となる本年度は、ポリアスパラギン酸の吸水性ポリマーとしての性能を向上させることを目的に、その前駆体であるポリスクシンイミドの高分子量化の条件を検討した。

## 4-2 重合条件の検討

高吸水性ポリマーとしての吸水性を向上させ、吸水ゲルの強度を保つためにはポリマーの高分子量化は大きな課題である。高分子量化したポリアスパラギン酸を得るためには、前駆体であるポリスクシンイミドを合成段階で高分子量化する必要がある。そのため、ポリスクシンイミドの重合方法及び重合条件の検討が極めて重要であるといえる。

アスパラギン酸からポリスクシンイミドを得るための重合方法としては、アスパラギン酸を有機溶媒中でスラリー状態にし、酸触媒を添加し脱水縮合により重合する①溶液重合法と、アスパラギン酸に酸触媒を直接添加し加熱状態で脱水縮合を行う②固相重合法の2つの重合法が広く検討されている。そこで、この2つの重合法をベースにポリスクシンイミドの重合方法及び重合条件の検討を行った。

重合条件の検討では、昨年度までに触媒量や反応温度の検討を網羅的に実施した。そこで本年度は更にその条件の最適化を実施し、ポリスクシンイミドの分子量を向上させる条件の探索を行った。

以下、本年度実施した重合法の概要と実験手順について記す。

### ① 溶液重合

アスパラギン酸は一般的な有機溶剤にはほとんど不溶であるため、溶媒中で反応を行う場合、重合初期から重合終了時まで系内がスラリー状態で反応が進む。そのため重合溶媒選定は重合度に影響が及ぶため、高分子量化の重要なファクターであると考えられる。そこで本年度の溶液重合は、昨年度の検討結果から溶媒及び触媒を選定し、重合条件の最適化を実施した。

以下に実験に用いた重合装置及び重合条件の概要を示す。

### <実験装置>

- ・ 1 L 四ツロセパラブルフラスコ
- ・ 攪拌機
- ・ 温度計
- ・ Dean-Stark trap
- ・ 還流冷却管
- ・ オイルバス

### <合成手順>

アスパラギン酸、溶媒及び反応触媒を所定量計量してフラスコに投入し、攪拌状態を調整しながら内部を均一なスラリー状態にした。その後、オイルバスで攪拌しながら所定温度まで昇温を行った。昇温に伴い生じた縮合水と反応溶媒は Dean-Stark trap により分離し、水分を系外へ抜き取ることで重縮合反応を進めた。その後、所定の温度まで内温が上昇したら温度を一定に保ち、昇温時と同様の操作で脱水を継続した。その後、所定時間の反応が終了した後、内容物を冷却し、濾過を行うことでポリスクシンイミドを回収した。回収したサンプル中には溶媒や触媒が残存していると考えられるため、メタノールやイオン交換水を用い、洗浄液の PH が中性になるまで洗浄し、真空乾燥を行うことで洗浄されたポリスクシンイミドを得た。

## ② 固相重合

固相重合は、アスパラギン酸モノマーに触媒を添加した状態で、重縮合を進める反応である。溶液重合に比べ、溶媒を使用しないため低コストでの製造方法につながる可能性がある。一方で、アスパラギン酸に触媒を加えたスラリー状態から反応がスタートし、重縮合終了後は固形物になり、系の状態変化を伴うため、ハンドリングが難しいことも予想される。

固相重合検討でも、昨年度の検討結果をベースに重合条件の最適化を行った。

以下に重合装置及び重合条件の概要を示す。

#### <実験装置>

- ・真空乾燥機
- ・真空ポンプ
- ・冷却トラップ
- ・フッ素樹脂コーティング容器
- ・乳鉢

#### <合成手順>

モノマーである粉末のアスパラギン酸に溶液の触媒を添加し、モノマーに触媒がなじむように乳鉢で良く混合させた。乳鉢で混合後はスラリー状の混合物が得られ、その混合物をフッ素樹脂でコーティングされた金属製の容器に薄く広がるように投入した。

次にあらかじめ所定の温度まで温度を上げておいた真空乾燥機の中に、スラリーが入った容器ごと入れ、所定の圧力まで真空引きを行い、重合反応を行った。所定時間まで重合を行った後に、容器を真空乾燥機から取り出し、重合を終了させた。反応前の状態はスラリー状であるが、取り出し時は脱水及び重合の影響で、ポーラス状の板状固形物が得られる。

重合が終了した後は、得られた板状固形物を破砕し、乳鉢で粉末状になるまで粉砕した。その後、触媒を取り除くため洗浄水が中性になるまでイオン交換水で洗浄を行った。洗浄後の重合物は真空乾燥を行い、触媒が除去されたポリスクシンイミドを得た。

重合により得られたポリスクシンイミドは、下記の手順にて分子量を測定し、評価を実施した。

#### <分子量測定>

ポリスクシンイミドの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、ポリスチレンを標準サンプルとして GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定した。

装置 : Shimadzu GPC  
 検出器 : Shimadzu RI  
 カラム : TSKgel Hタイプカラム(東ソー)  
 溶媒 : 0.1M-LiBr DMF 溶液  
 濃度 : 1wt%  
 注入量 : 50  $\mu$ L  
 流速 : 0.8mL/min

#### A. 溶液重合検討

溶液重合において重合条件を変えることで、ポリスクシンイミドの到達分子量を確認し、高分子量化を目指した。尚、反応溶媒は昨年度の検討により単一溶媒より混合溶媒を用いた方が分子量が高い結果が得られていたため、混合溶媒で条件最適化を行った。反応は常圧で実施し、混合溶媒の還流が始まってから、2hr毎にサンプリングで分子量を確認しながら実施した。分子量が大きく変化しなくなる点を反応終点として、PSIの分子量を比較した。

表1 溶液重合条件の最適化

	昨年度実績	条件1	条件2	条件3
反応溶媒	混合溶媒	混合溶媒		
圧力	常圧	常圧	常圧	常圧
PSI 分子量 Mw	60,000	49,000	80,000	111,000
備考(外観等)	スラリー状	スラリー状	スラリー状	スラリー状

表1に示された結果から、重合条件の違いにより最終的に得られるポリスクシンイミドの分子量が、2倍以上異なる事が分かる。この事から、重合条件を最適化することでポリスクシンイミドの高分子量化につながる事が明確になった。また、重合条件の影響により最終的に得られるポリスクシンイミドの分

分子量が大きく異なることも確認された。また、条件3においては、本年度の到達目標である分子量Mw10万のポリスクシンイミドが得られる事も確認された。

## B. 固相重合検討

固相重合でも溶液重合と同様に重合条件を変えることで、ポリスクシンイミドの到達分子量を確認し、高分子量化を目指した。重合条件の検討において、圧力は昨年と同様の条件で実施し、その他の重合条件を変える事で最適化を行った。また、反応の終点は溶液重合と同様に重合途中のサンプルの分子量を確認して決定した。

表2 固相重合条件の最適化

	昨年度実績	条件1	条件2	条件3
圧力	10torr	10torr	10torr	10torr
PSI 分子量 Mw	78,000	80,000	84,000	96,000

表2に示された結果から、溶液重合と同様に重合条件の最適化により、高分子量化につながる事が明確になった。ただし、重合条件の影響が、溶液重合に比べ小さく、約2割の分子量の違いしかなく、高分子量化に対する重合条件の影響は溶液重合に比べ小さいが分かる。固相重合も同様に、昨年度に比べ条件最適化により高分子量化につながっている事が分かる。本年度の目標であるMw10万にほぼ近い分子量が得られる条件も明らかとなった。

以上、A及びBの結果から、溶液重合及び固相重合共に重合条件を最適化する事で、どちらの重合方法でもMw10万近いポリスクシンイミドが合成できることが明らかとなった。高吸水性樹脂として吸水性能を向上させるためには、ポリマーの高分子量化は有効な手段であると言われており、本年度の検討は吸水性能を向上させるために活用できると考えている。一方で、高吸水性樹脂として吸水性能を発現させるためには、架橋状態のコントロールできる架橋反応の

検討が重要である。そこで、次に吸水性能を向上させるために架橋反応の検討を実施した。

### 4-3 架橋反応概要

ポリアスパラギン酸は水溶性のポリマーであるため、高吸水性ポリマーとして使用するためには、架橋を行う事で水に不溶な状態をつくりだし、吸水後に膨潤してもゲル状態を保ち、水を保持する必要がある。架橋密度を高くすることで、吸水後のゲルの形態を保持しやすくなるが、架橋を行う事でポリマー中のカルボキシル基量（親水基量）が減少するため、吸水性能が低下する。

下図（図4-2）のフローリーの吸水理論（高分子電解質）により、吸水力はイオンの浸透圧とポリマーの水との親和力に比例し、ポリマーの架橋密度に反比例すると言われている。すなわち、架橋状態が吸水性に影響を及ぼすため、架橋方法及び架橋条件の影響の把握が必要である。また、この理論より吸水力を大きくする対策として、イオン濃度差により浸透圧を大きくする、ポリマーの水との親和性を高める、架橋密度を低くするなどの方法がある。

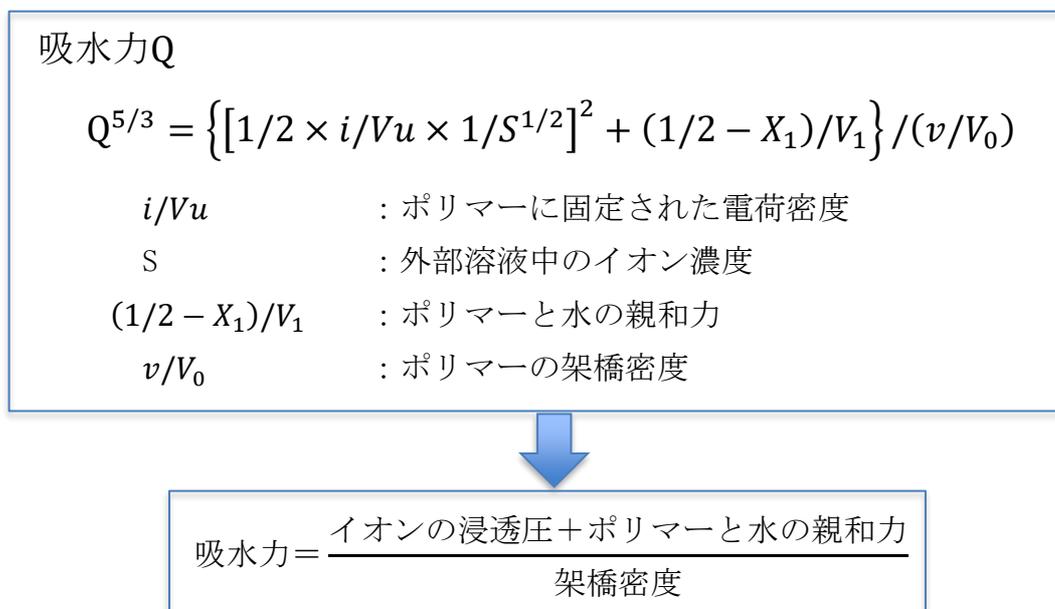


図4-2 フローリーの吸水理論

そこで本年度は、4-2節で得られたポリスクシンイミドをベースに架橋反応を実施し、高吸水性樹脂としての評価を行った。前述のフローリーの吸水理論により、架橋密度が吸水性に大きく寄与する事が分かっているため、架橋反応時の架橋量を変えて、吸水性能を評価した。本年度は特に紙おむつへの適用を考慮し、昨年度までの吸水性及び保水性能の評価に加え、通液性(吸水性した際のゲルの固さ)の評価も実施した。

#### 4-4 吸水性能評価方法

紙おむつ用途に用いる場合、高吸水性樹脂の吸水量や保水量は重要な評価指標となる。そこで、合成した架橋型ポリアスパラギン酸ナトリウムは、下記の方法で紙おむつ用途の高吸水性樹脂として物性評価した。吸水量や保水量は水を吸収する能力を示す指標であるが、通液性は紙おむつの構成部材となることを想定した吸水時のゲルの強度を示す評価項目である。

また、これまでの高吸水性樹脂としての評価は、純水にて実施していたが、展開先として紙おむつを想定しているため、今後は純水ではなく、尿を想定しすべて生理食塩水(0.9wt%NaCl)で実施することとした。

表3 本年度の評価に用いた評価項目

評価項目	条件	参考	市販おむつ (アクリル酸系SAP)	
吸水性	ティーバッグ法 浸漬：25℃×1時間 水切り：15分	JIS K7223	生理食塩水	47~60 g/g
保水性	遠心脱水法 脱水：150G×2分			33~43 g/g
通液性	浸漬：25℃×30分 荷重：20g/cm <sup>2</sup> (0.3psi)	特開2012-41439		10~40 ml/min

尚、表中の市販紙おむつの数値は、市販の紙おむつから高吸水性樹脂を採取し、本報告書記載の評価方法で独自に測定した値である。そのため、サンプル

採取の際に、他の部材の混入や SAP 粒子が破損している可能性もあるため、あくまで参考値である。一方で、この数値を比較目標値として、ポリアスパラギン酸 S A P の評価を実施した。

#### A. 吸水量評価

吸水量の評価は、JIS K7223 を参考にティーバック法により行った。架橋反応で得られた吸水性樹脂を所定量計量した後に不織布製のティーバックに入れ、ティーバックの口を絞り、25℃に保たれた大量のイオン交換水中にティーバックごと浸漬し、吸水性樹脂を吸水及び膨潤させた。浸漬後1時間で、ティーバックを引き上げ、そのまま吊り下げて水切りを行った。水切り時間は15分とした。その後、吸水した状態で全体の重量を測定した。

また、同様の操作をティーバックのみで行い、それをブランクとした。その後、以下の計算により吸水量を算出した。

<吸水量の計算>

吸水量[g-water/g]=

$$\{(吸水後重量)-(吸水後ブランク重量)-(サンプル重量)\} / (サンプル重量)$$

#### B. 保水量評価

保水量の評価は、吸水量の評価と類似した手順で行った。吸水量の評価のティーバックを引き上げ、そのまま吊り下げて15分間水切りを行うまでは同じ手順で実施した。その後、遠心脱水機で25℃、150G×2minの条件で脱水し、脱水後のティーバックの重量を測定した。

同様の操作をティーバックのみで行い、それをブランクとした。その後、以下の計算により保水量を算出した。

<吸水量の計算>

保水量[g-water/g]=

$$\{(脱水後重量)-(脱水後ブランク重量)-(サンプル重量)\} / (サンプル重量)$$

### C. 通液性評価

(ゲル) 通液性の評価は特許公報(参考:特開2012-41439等)を参考に、吸水性樹脂が生理食塩水で膨潤した際の、吸水性樹脂の粒子間の水の通り易さ(通液性)を評価した。

試料を25℃の生理食塩水に30分間浸漬して、吸水性樹脂の膨潤ゲルを調整する。その後、目開き100μmのガラスフィルターが底部に取り付けられたテフロンコック付のクロマトカラム(右写真)に、膨潤ゲルとともに生理食塩水を入れる。クロマトカラムの上から円形金網のついた専用の荷重軸をカラムに挿入し、吸水性樹脂の膨潤ゲルに荷重を加える。その後、荷重軸をセットした状態で、1分間静置する。静置が完了したら、すぐに



写真1

コックを開き、あらかじめクロマトカラムに印を付けておいた範囲で、生理食塩水20mLが排出される時間を測定する(T1)。

同様の操作を吸水性樹脂が入っていない生理食塩水のみでも測定し、それをブランクとした(T2)。その後、以下の計算により通液性を算出した。

<通液性の計算>

$$\text{通液性}[\text{mL}/\text{min}] = 20 \text{ mL} \times 60 / (\text{T}1 - \text{T}2)$$

### 4-5 架橋条件の検討

4-2節で得られたポリスクシンイミドを用いて架橋反応を実施した。架橋反応の手順は昨年度報告と類似した手順により実施した。得られた架橋ポリマーはフリーズドライによる乾燥及び乾燥粒子の粉碎及び分級を実施して、ポリアスパラギン酸吸水性樹脂とした。

本検討では、架橋量が吸水性能へ及ぼす影響を把握するため、架橋時に用いる架橋剤の量を変更して、吸水性を比較した。架橋剤量を変えて作成したポリアスパラギン酸の評価を表4に示す。

表4 架橋剤量の違いによる吸水性能比較

	条件1	条件2	条件3	条件4	参考
架橋剤量	少← 架橋剤量 →多				ポリアクリル酸
吸水性能評価結果					
吸水量(g/g)	4.4	4.0	4.2	4.1	47~60
保水量(g/g)	3.7	2.4	2.3	2.1	33~43
通液性(mL/min)	< 1	< 1	< 1	ND	10~40

表4の結果により、架橋剤量により吸水性能が変化している事が分かる。想定通り、架橋剤量が少ない場合は吸水量や保水量が高く、架橋剤量が増えていくに従い、吸水量、保水量共に低下していく傾向が伺える。一方で、紙おむつ用途で使用されることを想定した通液性は、いずれの条件でも非常に低く、この性能を向上させる必要がある事が判明した。

架橋剤量の違いによる吸水後の吸水性樹脂の状態を確認したものを写真2に示す。



写真2 吸水試験後の吸水性樹脂の状態

写真 2 の状態から、架橋剤量が少ない場合、吸水後の状態が柔らかいゲルになっており、ゲルが合一しやすく、通液性に乏しい事が容易に理解できる。一方で、架橋剤量を増やす事で吸水後のゲルがある程度の固さを持ち、吸水した状態でも形状を保持できているため、通液性の向上につながる事が想像できる。

以上の検討結果から、通液性を向上させる手段として、架橋剤量を増やすことで高吸水性樹脂を固くする事が考えられるが、表 4 の結果から架橋剤量を大幅に増加させると、吸水性能が極端に低下し、ポリアクリル酸と比較すると大幅に劣る可能性が高い。一方で、通液性を向上させる手段として、ポリアクリル酸系吸水性樹脂では乾燥した樹脂粒子に化学処理や物理処理といった表面処理を行い、吸水性能と通液性を両立させる手段がある事が一般的に知られている。

そこで、ポリアスパラギン酸の吸水性樹脂でも粒子表面を物理的に処理する手法を検討し、吸水性能と通液性の両立を図った。

### 性能両立手段

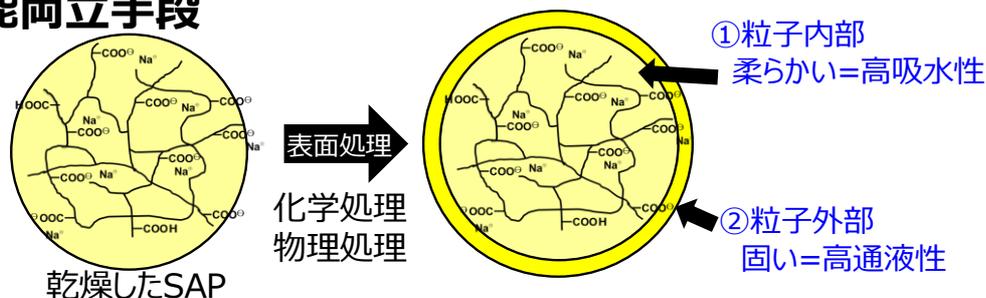


図 4 - 3 吸水性能と通液性の両立手段

図 4 - 3 に本検討で実施した性能を両立させる方法を記載した。吸水性能を向上させるためには、架橋剤量を減らすことが有効な手段の一つである。ただし、その状態では前述の通りゲルが柔らかくなり、通液性の向上は見込めな

い。そこで、架橋剤量は減らした状態で、粒子表面を物理的な処理により固くすることで、通液性を向上させる事にした。

表 5 - 1 粒子表面処理の効果

	条件 1		条件 2		参考
	なし	あり	なし	あり	
物理処理	なし	あり	なし	あり	ポリアクリル酸
吸水性評価結果					
吸水量 (g/g)	4.4	6.7	4.0	4.3	47~60
保水量 (g/g)	3.7	3.2	2.4	2.0	33~43
通液性 (mL/min)	< 1	< 1	< 1	170	10~40

表 5 - 2 粒子表面処理の効果

	条件 3		条件 4		参考
	なし	あり	なし	あり	
物理処理	なし	あり	なし	あり	ポリアクリル酸
吸水性評価結果					
吸水量 (g/g)	4.2	4.0	4.1	4.1	47~60
保水量 (g/g)	2.3	1.7	2.1	1.7	33~43
通液性 (mL/min)	< 1	340	ND	150	10~40

表 5 - 1 及び表 5 - 2 に物理的な表面処理の実施の有無での吸水性能の評価結果を示す。表の結果から、ポリアスパラギン酸の吸水性樹脂にも表面処理が有効で通液性の向上効果が図れることが確認された。また、条件 1 のような架橋剤量が少なく、もともとの吸水性樹脂が写真 2 の左側のように柔らかいゲルの場合は、表面処理の効果も小さく、十分な通液性は確保できなかった。一方で、架橋剤量が多い場合はその効果が発揮されており、目標となるポリアクリル酸系吸水性樹脂の通液性に並ぶ性能を示す事も判明した。ただし、条件 2 ~

4の結果から確認できる通り、架橋剤が多い状態で表面処理を実施しても、通液性にそれほど影響しない事も確認された。また、吸水量と通液性はバランスが取れ、ポリアクリル酸系吸水性樹脂に近い性能を示すようになったが、未だ保水性能の乖離があり、今後の課題である。

以上の結果から、粒子表面の表面処理により吸水性能と通液性を両立できる可能性がある事が見いだせた。一方で、その効果は架橋剤量によって変動する事も確認できており、架橋と表面処理のバランスが性能両立には重要であることが示唆される。

#### 4-6 まとめ

紙おむつ用途に向けた高吸水性材料としてのポリアスパラギン酸の性能向上のため、前駆体であるポリスクシンイミドの高分子量化と架橋方法の検討を行った。本年度は高分子量化のための重合条件の最適化及び架橋条件の検討と、紙おむつへの用途を想定した評価指標を組み込んだ吸水性樹脂の評価を実施した。

アスパラギン酸からポリアスパラギン酸を得る重合方法として、昨年度の検討結果をベースに溶液重合法と固相重合法の2つの重縮合方法の条件最適化を検討した。両重合方法とも重合条件を最適化する事で、本年度のポリスクシンイミドの到達分子量の目標値である Mw10 万に近い分子量に到達する事が可能となった。溶液重合法は、重合条件が分子量に及ぼす影響が大きい事が確認され、Mw10 万以上の分子量に到達した。固相重合は、溶液重合と比較すると重合条件の分子量への影響は小さいものの、Mw9.6 万の分子量のポリスクシンイミドが得られる事が確認できた。

次に上記で重合したポリスクシンイミドを用いて、架橋を実施する事で紙おむつ用途の吸水性樹脂を試作した。吸水性能への影響が大きいと推察される架橋剤量の条件検討を中心に評価を実施した。その結果、架橋剤量が少ない方が吸水性能が向上する事を確認した。一方で、今回検討した条件では紙おむつ用途の指標とした通液性がポリアクリル酸に劣ることも判明した。原因として、

架橋剤量が少ない場合は吸水したゲルが柔らかく、ゲルが変形しやすいため圧力が加わると、ゲル同士がブロッキングしやすいためであると推察された。

以上の結果から、ポリアスパラギン酸の吸水性樹脂の表面処理方法の検討を行った。これは現在の吸水性樹脂では吸水したゲルが変形しやすく、ブロッキングしやすいため、粒子表面に物理的な表面処理を施し、粒子表面を固くすることで、粒子の変形抑制とブロッキング防止を狙ったものである。表面処理による吸水性能と通液性の両立を目指した結果、表面処理を実施する事で吸水量を低下させずに、通液性の向上が可能となった。この処理を実施する事で、吸水量及び通液性は既存のポリアクリル酸系吸水性樹脂に近い性能を示すようになった。一方で、紙おむつ用途で重要な評価項目である保水性が、未だ乖離が大きく今後性能を更に向上させていく必要がある。

一方で、ポリアスパラギン酸の吸水性樹脂の淡水・海水中での生分解性試験（試験方法：JIS-K6950 準拠）を実施した所、生分解性を有する事が確認された。同時に実施したポリアクリル酸では生分解性は認められなかった。

以上の結果から、性能の改善の余地は残るものの、本年度の成果をベースにして、下記の3グレードのポリアスパラギン酸のサンプルを試作した。

表7 ポリアスパラギン酸吸水性樹脂のサンプル

サンプル名称		EXP-Pasp-001	EXP-Pasp-002	EXP-Pasp-003	既存SAP
タイプ		バランス型	通液性重視	吸水量重視	衛生材料用途
外 観		白色粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末
0.9%食塩水	吸水量 (g/g)	43	36	50	47~60
	保水量 (g/g)	20	17	32	33~43
	通液性 (ml/min)	10	176	-	10~40
生分解性		あり	あり	あり	なし

来年度以降は上記のサンプルワークを実施しながら、本年度明確になった保水性能の向上を検討し、更にスケールアップを実施していきながら、生産方法の改良検討を進めていく予定である。

## 5. LCA の検証・評価

## 5-1 評価の目的

- ・ 開発予定であるバイオマス由来のポリアスパラギン酸 Na 系高吸水性樹脂（Super Absorbent Polymer : SAP）の環境負荷と、従来の石油由来のポリアクリル酸系 SAP との環境負荷の比較を行い、代替による CO2 削減効果を検証する。
- ・ 早期に製品システムの環境負荷の排出ポイントの全体像や問題点を把握し、環境効率の改善に役立てる。

## 5-2 調査範囲

### 1.1. 調査対象の製品システム

本評価で対象とする製品システムを下記に示す。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .1 製品システム

項目	評価対象製品	比較対象製品
製品名	バイオ SAP	石化 SAP
仕様	紙おむつ用途	
構成要素	ポリアスパラギン酸 Na	ポリアクリル酸 Na
生分解性	あり	なし

評価対象製品は、バイオマス由来のポリアスパラギン酸 Na 系 SAP（以下「バイオ SAP」）とし、比較対象製品（ベースライン）は、石油由来のポリアクリル酸系 Na 系 SAP（以下「石化 SAP」）とする。ただし、どちらの SAP も用途は紙おむつに限定する。また、調査範囲は、原材料の調達、土地利用、資本財の製造、製品の製造、輸送および廃棄物処理とする。なお、現段階においては、紙おむつの製造から使用段階に関しては、評価対象製品と比較対象製品で同等の機能を発現すると仮定し、同一の工程となることが想定されるため、調査対象外とする。

### 1.2. 製品システムが持つ機能

紙おむつ利用時に発現する吸水機能。

### 1.3. 機能単位及び基準フロー

機能単位は、石化 SAP 1kg が発現する吸水機能とした。バイオ SAP と石化 SAP ではその品質が同等と考えられる（そのような品質を目指し事業において開発を実施）ことから、石化 SAP も、バイオ SAP も基準フローは SAP 1kg である。

なお、紙おむつ用途の SAP については、日本工業規格（Japan Industrial Standard：JIS）S 0251「尿吸収製品用ポリアクリル酸系吸水性樹脂」においてその品質などが規定されている。JIS S0251 の内容の抜粋を付属書に示した。

## 1.4. システム境界

### 1.4.1. ライフサイクルフロー図

前出「製品システム」を満たすシステム境界を決定した。バイオ SAP（図中：評価対象製品）と石化 SAP（図中：ベースライン）のライフサイクルフロー図を以下に示す。それぞれのライフサイクルの詳細については、次項以降で説明する。

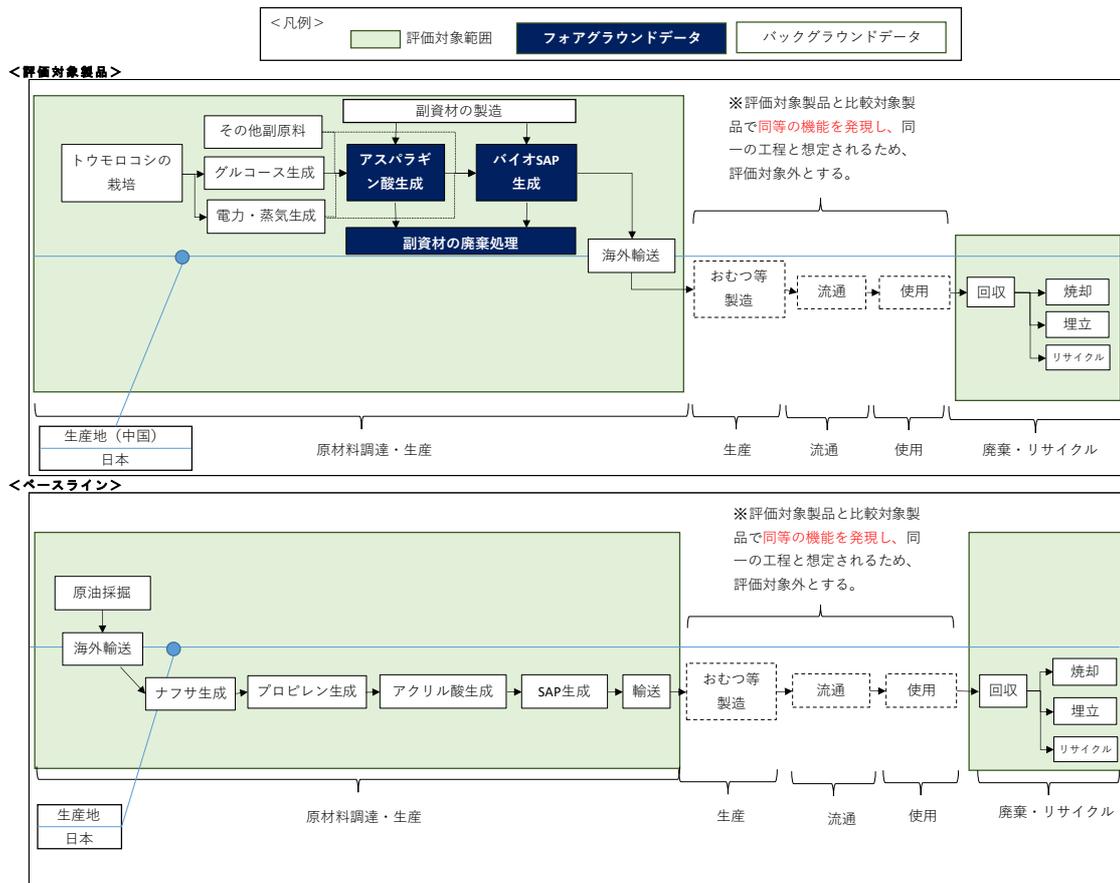


図 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .1 バイオSAPと石化SAPのライフサイクルフロー図

#### 1.4.2. 石化SAPの生産

ベースラインとなる石化SAPは、アクリル酸をポリマー化したポリアクリル酸Naで構成されている。アクリル酸は、化石燃料を原材料としており、ナフサ、プロピレンといった物質を経て生産される。石化SAPは、日本国内でも多く生産されており、紙おむつ用途に限らないが、日本国内生産かつ日本国内需要分で年間20万トンほどの量となっている [吸水性樹脂工業会, 2019]。

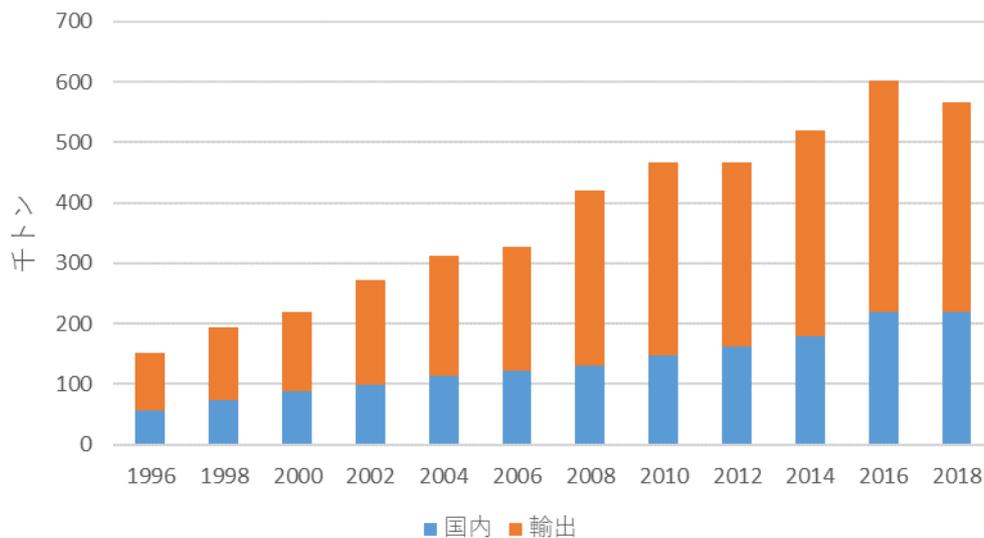


図 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .2 SAP の国内生産量の推移とその供給先 [吸水性樹脂工業会, 2019] をもとに作成

SAP の生産プロセスについては、国内メーカー大手である日本触媒（アクリル酸生産能力で世界第 3 位、SAP 生産能力で世界第 1 位 [日本触媒, 2015] ）の生産工程を確認した。

その結果、アクリル酸、SAP ともに国内で生産されており、その原料であるナフサもしくは原油は海外から輸入していることが確認できた [日本触媒, 2015] [日本触媒, 2012] 。そこで、本評価でのライフサイクルフロー図の構築に当たっては、海外から輸入した原油を用いて、国内でナフサ、プロピレン、アクリル酸、SAP を生産しているものとした。

### 1.4.3. バイオ SAP の生産

バイオ SAP は、石化 SAP と異なりポリアスパラギン酸 Na で構成される。ポリアスパラギン酸 Na は、アスパラギン酸を主原料としたポリマーである。また、アスパラギン酸は、グルコース等の糖類を原料に生産される。本評価では、上記のポリアスパラギン酸生産とアスパラギン酸生産、ならびにそれらの生産に伴う資本財と廃棄物処理についてフォアグラウンドデータを用いた。LCA の観点におけるバイオ SAP と石化 SAP の大きな違いは、バイオ SAP の主原料が化石燃料ではなく、バイオマス由来の作物なことである。

#### 1.4.4. SAP の利用・廃棄

続いて、SAP の主な用途である紙おむつの生産、利用、廃棄状況について調査した。

紙おむつは、主にパルプ、プラスチック、SAP で構成される。統計によると、2018 年における紙おむつの生産量は、乳幼児用が 48 万トン、大人用が 39 万トンである [経済産業省, 2019]。乳幼児用は主に一般家庭で利用され、大人用は主に介護施設で利用される。下表のように、使用に伴い紙おむつの重量はおおよそ 4 倍になると推察されている。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。.2 使用前後の紙おむつの組成 [国土交通省, 2018]をもとに作成

項目	大人用おむつ		乳児用おむつ	
	使用前	使用后	使用前	使用后
パルプ	35g		25g	
プラ	10g		7g	
ポリマー	5g		3g	
紙おむつ計	50g	50g	35g	35g
し尿		160g		95g
合計	50g	210g	35g	95g
(重量比)		4.2 倍		3.7 倍

利用された紙おむつは、前者のほとんどは家庭系一般廃棄物として、後者のほとんどは事業系一般廃棄物として収集・焼却処理される場合が多い [国土交通省, 2018]。たとえば、北海道の調査では、道内の「紙おむつ」および「生ごみ」の処理方法について、市町村区単位で 80%が焼却、17%が埋立、3%がその他という回答だった [循環資源活用部会, 2016]。

使用済み紙おむつの分別回収・リサイクルは、いまだ自治体レベルの規模でありほとんど行われていない [国土交通省, 2018]。しかし、伊坪らの研究事例のように、SAP を含めたおむつのリサイクルプロセスに関する研究も進められており、将来時点での評価であれば検証する価値があるプロセスになりつつある [伊坪 徳宏, 2019]。

#### 1.4.5. SAPの土壌保湿剤用途

ライフサイクルフロー図の通り、本評価ではおむつ用途に限ったSAPについて評価を行うが、SAPのもう一つの用途である「土壌保湿剤」についても調査を行った。

比較対象製品である石化SAPの用途として、衛生材料の次に販売量が多いのが土壌保湿剤であるが、衛生材料と比較すると1/20以下と小さい。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .3 高吸水性樹脂の国内販売量 (2016年見込み) [JFE テクノリサーチ株式会社, 2017]をもとに作成

用途	販売量 (トン)	割合
衛生材料	172,260	96%
土壌保水材	7,740	4%
合計	180,000	100%

文献によれば、現状SAPによる保水材は、数年間は機能を維持すると考えられている。機能の発現後、アクリル酸系SAPはそれ自体が生分解することはないが、低分子量までポリマーの崩壊が進むと、微生物により生分解されることが報告されている [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, 2010]。また、水分がある場合にはゲル状になっていることもあり、いわゆる「マイクロプラスチック問題」を引き起こすかどうかの影響に関しては必ずしもわかってはいないとされる。 [JFE テクノリサーチ株式会社, 2017]

すなわち、仮にバイオSAPで石化SAPの土壌保湿剤を代替することを考えたとき、生分解性を有することは必ずしも有利にならない。生分解性を有したSAPと生分解性を有さないSAPにおいてLCAを実施するためには、機能単位やシステム境界の設定が重要になることが想定される。

ただし、SAPの用途として衛生材料と比較すると土壌保水材としての用途の販売量が少ないことは確実である。そのため、土壌保水材用途に関しては簡易的な調査のみにとどめ、本評価では、バイオSAPと石化SAPの機能が同等と考えられるおむつ用途に限定した評価を行うこととした。

### 5-3 影響領域と影響評価手法

- ・ 本調査の影響領域は、気候変動とした。
- ・ 本調査では、影響評価手法として IPCC 2013 Global Warming Potential 100 years（単位：kg CO<sub>2</sub> eq）を使用した。
- ・ インベントリデータの整理・計算、環境影響の算定にあたっては、LCA 支援ソフト「SimaPro 9.0.0.29 英語版」を使用した。「SimaPro 9.0.0.29 英語版」には、本調査で使用した「IPCC 2013 Global Warming Potential 100 years」が標準で実装されている。二次データとして使用した LCI データベース「IDEA V2.2」もオプションデータベースとして搭載できることから、本 LCA の実施にあたっては、適切なソフトウェアであると判断した。

## 2. 必要とされるデータ

### 2.1. 評価対象製品（バイオ SAP）

本 LCA では、対象製品の使用段階を除いたライフサイクルの環境影響を評価するため、原材料の調達から製品の生産プロセス、そして製品廃棄のプロセスに係るデータを収集する。製品の生産プロセスについては、原則一次データを収集する。サプライチェーン上の外部事業者による原料の製造については、二次データを収集する。バイオ SAP は生産段階までが中国で行われることが想定されている。そのため、原材料や生産に必要な二次データはできるだけ中国のものが望ましい。

### 2.2. 比較対象製品（石化 SAP）

バイオ SAP と同様に原材料の調達から製品の生産プロセス、そして製品廃棄のプロセスに係るデータを収集する。ただし、一次データは収集しない。バイオ SAP と異なり、石化 SAP はライフサイクルの途中から日本で生産が行われる。日本で生産されるプロセスについては、日本の二次データを用いることが望ましい。

## 5-4 前提条件

### 2.3. 評価対象製品（バイオ SAP）

- ・ アスパラギン酸製造プロセス、ポリアスパラギン酸 Na の生産プロセスのフォアグラウンドデータは、現時点では実験等から推計されたデータセットである。
- ・ アスパラギン酸製造の原料となるグルコースの原料作物は、中国産トウモロコシをベースシナリオとして設定した。
- ・ 輸送距離については、海上輸送のみ一次データを利用した。国内輸送に関しては、地点が決まっていないこと、石化 SAP と条件をそろえられることから評価対象外とした。
- ・ トウモロコシの生産に伴う土地利用変化に関しては、中国の土地利用変化の二次データを利用した。

### 2.4. 比較対象製品（石化 SAP）

- ・ 石化 SAP のバックグラウンドデータは IDEA になかったため、石化 SAP 生産のユニットプロセスを別途文献から収集したデータで作成した。

### 2.5. 共通

- ・ 紙おむつの生産段階、使用段階、廃棄段階までは、評価対象製品と比較対象製品は同一の工程をとり同一の機能を発現するとした。
- ・ 廃棄処理方法に関しては、100%焼却処理をベースシナリオとして、埋立処理とリサイクル処理を行う場合もシナリオ分析した。

## 5-5 ライフサイクルインベントリ分析 (LCI)

### 2.6. データ区分とデータ取得方法

#### 2.6.1. 一次データ

アスパラギン酸、バイオSAPの生産データは、事業実施元より提供された製造データを用いた。一次データの取得範囲を以下に示す。

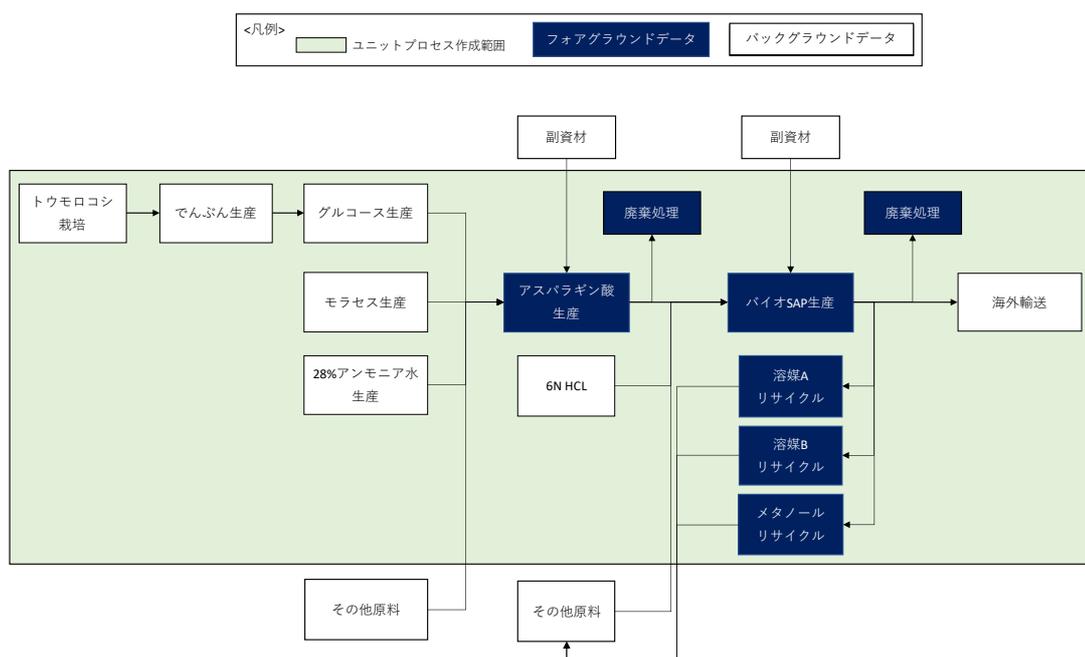


図 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .3 バイオSAP生産のライフサイクルフロー図

#### 2.6.2. 二次データ

本LCAでは、サプライチェーン上の部品調達先や、製品販売先等の取引先からの一次データ収集はおこなわなかったため、それらのプロセスについては二次データを用いた。二次データは、原則としてSimaPro 9.0.0.29に実装されるIDEA V2.2に含まれるユニットプロセスデータを使用した。ただし、IDEAのユニットプロセスに適切なものがない場合は、別途ユニットプロセスを作成し、IDEAの二次データを上流連鎖させた。

なお、二次データのマッピング表は、付属書に示した。

## 2.7. シナリオ項目

### 2.7.1. 評価対象製品の削減施策

評価対象製品について、今後導入可能性のある削減施策について、以下の表に示す項目のインベントリを調査した。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .4 削減施策項目の分類と内容

対象製品	ライフサイクル段階	プロセス	削減施策項目
バイオ SAP	原料調達	グルコース生産	コーンストーバー由来グルコースの利用
	生産	バイオ SAP 生産 アスパラギン酸生産	コーンストーバー由来の蒸気の投入

### 2.7.2. 廃棄・リサイクル段階

紙おむつの現在の廃棄状況から、廃棄・リサイクル段階における基本シナリオは焼却処理であるが、今後の紙おむつ処理の変更可能性を考えて以下の表に示す項目のインベントリ表を調査した。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .5 廃棄・リサイクル段階シナリオ項目の分類と内容

対象製品	ライフサイクル段階	プロセス	シナリオ項目
バイオ SAP	廃棄・リサイクル	廃棄・リサイクル処理	埋立処理（生分解あり）
			埋立処理（生分解なし）
			リサイクル処理
石化 SAP	廃棄・リサイクル	廃棄・リサイクル処理	埋立処理（生分解なし）
			リサイクル処理

## 2.8. 評価対象製品（バイオ SAP）生産

評価対象製品の生産のインベントリを調査した。表中の「データ」列の値は、各プロセスのデータ区分を示している。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .6 データ列の意味

「データ」列	意味
一次データ	事業実施元より提供された製造データである
二次データ	SimaPro 9.0.0.29 に実装される IDEA V2.2 に含まれるユニットプロセスデータである
※	IDEA V2.2 に対応するユニットプロセスがないなどの理由から、別途作成したユニットプロセスである

### 2.8.1. バイオ SAP 生産

バイオ SAP 生産のユニットプロセスのインベントリは以下の通りである。なお、中国と日本間の海上輸送は、本プロセスに含めた。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .7 バイオ SAP 生産インベントリ表

入出力	分類	項目	値	単位	データ	
出力	製品	バイオ SAP	1	kg		
入力	主原料	アスパラギン酸	0.905	kg	一次データ	
		副原料	溶媒 A	非公表	kg	二次データ
			溶媒 B	非公表	kg	二次データ
		85%リン酸	非公表	kg	二次データ	
		NaOH	非公表	kg	二次データ	
		架橋剤	非公表	kg	二次データ	
		メタノール	1.539	kg	二次データ	
		水	2.079	kg	二次データ	
		6N HCL(濃度 20%)	0.108	kg	※	
	エネルギー	電力	0.2	kWh	二次データ	
蒸気		3.69	kg	二次データ		

		都市ガス	0.062	m3	二次データ
処理		溶媒Aリサイクル	非公表	kg	一次データ
		溶媒Bリサイクル	非公表	kg	一次データ
		廃メタノールリサイクル	1.539	kg	一次データ
		排水処理	2.5	l	二次データ
資本財		化学プラント	非公表	p	※
輸送		中国日本間海上輸送	1.928	tkm	二次データ

ただし、中国日本間の海上輸送は、日本と中国の一般的な海運距離 [国土交通省 国土交通政策研究所, 日付不明] を用いた。また、化学プラントについては、実験段階につき一次データが入手できなかったため、ecoinvent の「Chemical factory, organics {GLO} | market for | APOS, U」がポリマー生産に投入される量を参考にした。具体的な数値は、ライセンスの関係上本報告書に表記しない。

### 2.8.2. アスパラギン酸生産

アスパラギン酸生産のユニットプロセスのインベントリは、以下の通りである。なお、アスパラギン酸生産においてアスパラギン酸以外の出力物の処理プロセスも、すでにこのプロセスの中に存在する。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .8 アスパラギン酸生産インベントリ表

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	製品	アスパラギン酸	1	kg	
	大気への排出	活性炭燃焼時の直接排出 CO2	0.0733	kg	二次データ
入力	主原料	グルコース	1.05	kg	※
	副原料	モラセス	1.26	kg	※
		28%アンモニア水	1.14	L	※
		活性炭	0.02	kg	二次データ
		36N 濃硫酸	0.34	kg	二次データ
		洗浄用水道水	40	L	二次データ

		純水	25	L	二次データ
	エネルギー	電力	0.352	kWh	二次データ
		蒸気	0.00239	kg	二次データ
	処理	下水処理	65	L	二次データ
		廃液処理（アンモニア水）	0.1	kg	二次データ
		廃液処理（モラセス）	0.01	kg	二次データ
		産廃処理（コネリ菌）	0.89	kg	二次データ
		産廃処理（活性炭）	0.02	kg	二次データ
	資本財	化学プラント	非公表	p	※

### 2.8.3. 6N HCL 生産

濃度 6N の HCL は、濃度 12N の HCL を同体積の水で希釈したものとした。塩酸の密度としては、1.18 g/cm<sup>3</sup> を用いた。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .9 6N HCL 生産インベントリ表

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	製品	6N HCL	2.28	kg	
入力	主原料	HCL 35%	1.18	kg	二次データ
		水	1	kg	二次データ

### 2.8.4. 溶媒 A リサイクル

溶媒 A のリサイクルのユニットプロセスのインベントリは以下の通りである。下記のインベントリ表は、0.633kg の廃溶媒 A をリサイクルすると、0.57kg の溶媒 A が回収できることを表す。ただし、溶媒 A の蒸留残差は焼却されるものとし、直接排出される CO<sub>2</sub> 量は、完全燃焼を想定し、溶媒 A の燃焼化学反応式より計算した。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .10 溶媒 A リサイクルインベントリ表

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	処理	廃溶媒 A リサイクル	非公表	kg	

	回避製品	溶媒 A	非公表	kg	二次データ
	大気への排出	蒸留残渣焼却処理直接排出 CO2	0.2079	kg	二次データ
入力	処理	蒸留残渣焼却処理	非公表	kg	二次データ

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .11 溶媒 A CO2 排出係数の計算

項目	算定式	量	単位
溶媒 A 分子量	非公表	非公表	
二酸化炭素分子量	CO2	44	
溶媒 A 完全燃焼時二酸化炭素分子数	溶媒 A 分子の炭素数	非公表	
CO2 排出係数	非公表	非公表	kg CO2 eq/ kg 溶媒 A

#### 2.8.5. 溶媒 B リサイクル

溶媒 B のリサイクルのユニットプロセスのインベントリは以下の通りである。下記のインベントリ表は、0.271kg の廃溶媒 B をリサイクルすると、0.244kg の溶媒 B が回収できることを表す。ただし、溶媒 B の蒸留残渣は焼却されるものとし、直接排出される CO2 量は、完全燃焼を想定し、溶媒 B の燃焼化学反応式より計算した。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .12 溶媒 B リサイクルインベントリ表

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	処理	廃溶媒 B リサイクル	非公表	kg	
	回避製品	溶媒 B	非公表	kg	二次データ
	大気への排出	蒸留残渣焼却処理直接排出 CO2	0.0396	kg	二次データ
入力	処理	蒸留残渣焼却処理	非公表	kg	二次データ

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 . 13 溶媒 BC02 排出係数の計算

項目	算定式	量	単位
溶媒 B 分子量	非公表	非公表	
二酸化炭素分子量	CO2	44	
溶媒 B 完全燃焼時二酸化炭素分子数	溶媒 B 分子の炭素数	非公表	
CO2 排出係数	非公表	非公表	kg CO2 eq/ kg 溶媒 B

### 2.8.6. メタノールリサイクル

メタノールのリサイクルのユニットプロセスのインベントリは以下の通りである。下記のインベントリ表は、1.3kg の廃メタノールをリサイクルすると、1kg のメタノールが回収できることを表す。ただし、メタノールの蒸留残差は焼却されるものとし、直接排出される CO2 量は、完全燃焼を想定し、メタノールの燃焼化学反応式より計算した。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 . 14 メタノールリサイクルインベントリ表

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	処理	廃メタノールリサイクル	1.18	kg	
	回避製品	メタノール	1	kg	二次データ
	大気への排出	蒸留残渣焼却処理直接排出 CO2	0.2475	kg	二次データ
入力	処理	蒸留残渣焼却処理	0.18	kg	二次データ
	エネルギー	蒸気	0.81	kg	二次データ

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 . 15 メタノール CO2 排出係数の計算

項目	算定式	量	単位
メタノール分子量	CH3OH	32	
二酸化炭素分子量	CO2	44	

メタノール完全燃焼時二酸化炭素分子数	メタノール分子の炭素数	1	
CO2 排出係数	$(44 \times 1) \div 32$	1.375	kg CO2 eq/ kg メタノール

### 2.8.7. グルコース生産

IDEA には、日本におけるグルコース生産のユニットプロセス (glucose {JP} | 095311000 | U) は存在するが、中国におけるグルコース生産のユニットプロセスは存在しない。そこで、中国におけるグルコース生産のユニットプロセス (glucose, IDEA process, CN-ele) を新しく作成した。

作成にあたっては、IDEA のユニットプロセスを参考に、そのユニットプロセスのうち以下の項目を変更することとした。具体的なインベントリは、ライセンスの関係上本報告書に表記しない。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .16 グルコースインベントリ変更箇所

入出力	(変更前) IDEA 項目名	変更の内容	データ
出力	glucose {JP}   095311000   U	glucose, IDEA process, CN-ele	
入力	electricity, Japan, 2015 {JP}   331111015   U	中国の電力へ繋ぎ変え	二次データ
	starch {JP}   099111000   U	中国のでんぷんへ繋ぎ変え	※

なお、それぞれの項目の投入量は変更しない。

### 2.8.8. グルコース生産 (コーンストーバー由来)

シナリオ分析のために、コーンストーバー由来のグルコースのインベントリを文献より入手した。コーンストーバー由来の場合、グルコースのほかに電力も生産される。発電電力により回避される GHG 排出量は、電力の二次データから計算され、その値はグルコースの GHG 排出量から控除される。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .17 グルコース生産インベントリ表 (コーンストーバー由来) [Felix A. et al., 2019]

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	製品	グルコース	1	kg	
	エネルギー	Electricity	5	MJ	二次データ
入力	主原料	Corn stover	1.5	kg	※
	副原料	H2SO4	0.03	kg	二次データ
		NH3	0.02	kg	二次データ
		Cellular protein	0.02	kg	二次データ
		Yeast	0.01	kg	二次データ
	エネルギー	Natural gas	2.1	MJ	二次データ
		Electricity	0.22	MJ	二次データ

corn stover については、IDEA に二次データがなかったため、別途ユニットプロセスを作成した。corn stover は、corn grain との間で配分が必要である。corn stover の GHG 排出量や配分について調査をしたところ、GHG 排出量 0.03~0.09 kg CO<sub>2</sub> eq/kg とする論文 [Seungdo Kim, 2009] や、0.2~1.8kg CO<sub>2</sub> eq/kg とする論文 [Thea Whitman, 2011] を確認できた。また、後者の論文において、corn grain との合計に対する corn stover の配分 (質量配分・価値配分) は、0.05 (経済配分 15%のコーンストーバー利用) ~0.43 (重量配分コーンストーバー75%利用) であった。通常、トウモロコシの収穫残渣はすき込みに利用されることから、その割合によって配分率が変化するが、本評価では、価値配分を採用し、コーンストーバー収穫残渣の利用実態を踏まえた帰結的 LCA については現時点では行わないことから、コーンストーバーへの配分率 0.05 を利用することとした。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .18 コーンストーバー生産のインベントリ表

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	製品	Corn stover	1	kg	
		Corn grain	1	kg	

入力	主原料	Maize, CN, SM-WW	2	kg	※
----	-----	------------------	---	----	---

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .19 コーンストローバーの配分設定

項目	配分
Corn stover	0.05
Corn grain	0.95

なお、上表の「Maize, CN, SM-WW」は、この後示される中国のトウモロコシ生産プロセスがされる。このように配分率を設定した時、corn stover の環境負荷は論文の下限值に近い値となった。

### 2.8.9. でんぷん生産

IDEA には、日本におけるでんぷん生産のユニットプロセスは存在するが、中国におけるグルコース生産のユニットプロセスは存在しない。そこで、中国におけるでんぷん生産のユニットプロセス (starch, IDEA, only corn, CN ele) を新しく作成した。

作成にあたっては、IDEA のユニットプロセスを参考に、そのユニットプロセスのうち以下の項目を変更することとした。具体的なインベントリは、ライセンスの関係上本報告書に表記しない。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .20 でんぷんインベントリ変更箇所

入出力	(変更前) IDEA 項目名	変更の内容	データ
出力	starch {JP}   099111000   U	starch, IDEA, only corn, CN ele	
入力	electricity, Japan, 2015 {JP}   331111015   U	中国の電力へ繋ぎ変え	二次データ
	corn {JP}   011411000   U	中国のトウモロコシへ繋ぎ変え、投入量を調整	※

wheat flour {JP}   096311000   U	投入量を 0 に調整	
sweet potato {JP}   011511000   U		
potato {JP}   011512000   U		

上記の表では、トウモロコシ以外の作物の投入量を 0 に調整している。IDEA におけるでんぷんは、トウモロコシ、小麦、さつまいも、じゃがいもを原料としていた。しかし、バイオ SAP の評価では、トウモロコシを原料と想定していることから、各作物の炭水化物含有量を参考に、トウモロコシのみを原料とするインベントリに変更することとした。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .21 炭水化物含有量  
[文部科学省, 2020]

作物	炭水化物含有量 (g/100g)
トウモロコシ	70.6
小麦	75.8
さつまいも	33.1
じゃがいも	15.9

なお、IDEA における上記 4 作物の投入量は、トウモロコシが最も多かった。また、でんぷんのインベントリのうち、GHG 排出量への寄与のほとんどはトウモロコシが占めていた。よって、トウモロコシのみを原料作物とする上記変更によって、GHG 排出量に大きな影響は起きないと考えられる。

#### 2.8.10. トウモロコシ生産

IDEA には、日本におけるトウモロコシ生産のユニットプロセスは存在するが、中国におけるトウモロコシ生産のユニットプロセスは存在しない。そこで、中国におけるトウモロコシ生産のユニットプロセス (Maize, CN, SM-WW) を新しく作成した。

作成にあたっては、中国のトウモロコシ生産の LCA 評価をしている論文のインベントリを参考にし、それぞれのプロセスに IDEA のユニットプロセスを上流連鎖させた。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .22 トウモロコシ生産インベントリ (1ha あたり) [Ha, 2015] をもとに作成

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	製品	とうもろこし	7317	kg	
入力	原料・エネルギー等	Ammonium bicarbonate	242	kg	
		Urea	116	kg	
		NPK Compound	631	kg	
		Diammonium phosphate (DAP)	28	kg	
		Ammonium sulfate	23	kg	
		Ammonium nitrate	6	kg	
		Manure	260	kg	
		Seed	36	kg	
		Labor	481	hour	
		Electricity for irrigation	1262	MJ	
		Electricity for maize threshing	23	MJ	
		Diesel for sowing seeds	15	liter	
		Diesel for harvest	3	liter	
		Diesel for transportation	16	liter	
		Maize residue management	56.4	liter	

論文中のインベントリには、土壌、肥料からの直接排出は含まれていなかったが、論文中の結果において、土壌からの GHG 排出量は 921kg CO<sub>2</sub>/ha と表示されていた。

また、最終的な GHG 排出量（中央値）は、トウモロコシ 1kg あたり 0.46kg-CO<sub>2</sub> eq とされていた。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .23 中国トウモロコシ GHG 排出量 [Ha, 2015]

項目	Units	Mean	Min	Max
PCF	kg CO <sub>2</sub> eq/kg	0.46	0.17	1.62
GM	USD/ha	1334.4	658.5	1867.7

そこで、中国におけるトウモロコシ生産の最終的なインベントリは、論文中のインベントリをもとに、以下を満たすインベントリとした。

- ・直接排出（土壌）について、本入力における GHG 排出量が 921 kg-CO<sub>2</sub>/kg となるよう調整

- ・直接排出（肥料）について、最終的なトウモロコシの GHG 排出量が 0.46kg CO<sub>2</sub>/eq となるよう調整

上記を満たす中国で生産されるトウモロコシ（Maize, CN, SM-WW）の最終的なインベントリを以下に示す。

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	製品	Maize, CN, SM-WW	7317	kg	
	直接排出	CO <sub>2</sub> （換算-土地分）	921	kg	二次データ
		CO <sub>2</sub> （換算-肥料分）	731.7	kg	二次データ
入力	原料・エネルギー等	Ammonium bicarbonate	242	kg	二次データ
		Urea	116	kg	二次データ
		NPK Compound	631	kg	二次データ
		Diammonium phosphate (DAP)	28	kg	二次データ
		Ammonium sulfate	23	kg	二次データ

	Ammonium nitrate	6	kg	二次データ
	Manure	260	kg	二次データ
	Seed	36	kg	二次データ
	Labor	481	hour	二次データ
	Electricity for irrigation	1262	MJ	二次データ
	Electricity for maize threshing	23	MJ	二次データ
	Diesel for sowing seeds	15	liter	二次データ
	Diesel for harvest	3	liter	二次データ
	Diesel for transportation	16	liter	二次データ
	Maize residue management	56.4	liter	二次データ

### 2.8.11. トウモロコシ土地利用変化

中国のトウモロコシインベントリを利用した論文には、土地利用変化に伴う GHG 排出量は計算されていなかった。

そこで、トウモロコシの土地利用変化については、Agrifootprint の「Maize, at farm/CN Economic」で確認できる直接排出「Carbon dioxide, land transformation」の値 (kg-CO<sub>2</sub>/kg) を利用することとした。具体的な値は、ライセンスの関係上本報告書に表記しない。

### 2.8.12. モラセス生産

モラセスも IDEA にそのユニットプロセスは存在したが、徳島産のモラセスである。そこで、中国におけるモラセス生産のユニットプロセス (molasses, Ecoinvent China) を新しく作成した。

まず、Ecoinvent3 allocation at point of substitution (APOS) の「Molasses, from sugar beet {CH} | ethanol production from sugar beet molasses | APOS, U」のインベントリを IDEA に上流連鎖させることを試みた。

Ecoinvent で投入されるユニットプロセスと IDEA に存在するユニットプロセスの粒度がそろわないなどの理由で、うまくマッピングすることができなかった。実際に、IDEA に上流連鎖させたモラセスの GHG 排出量を計算したところ、Ecoinvent 上で計算される GHG 排出量に比べて 2.5 倍ほどの大きさとなった。そこで、モラセスのユニットプロセス作成にあたっては、Ecoinvent の中国モラセスの GHG 排出量結果のみを利用することとした。なお、GHG 排出量の内訳として、エネルギー起源と非エネルギー起源は半分となるように割り振った。具体的なインベントリに関しては、ライセンスの関係上本報告書に表記しない。

### 2.8.13. アンモニア水生産

アンモニア水は IDEA のユニットプロセスになかったため、アンモニアから生産することを考え、濃度を水で調整するようインベントリ表を作成した。ただし、アンモニア水の密度としては、0.9g/cm<sup>3</sup> [KISHIDA, 2019]を用いた。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .24 アンモニア水生産インベントリ表

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	製品	28%アンモニア水	1	kg	
入力	主原料	アンモニア	0.252	kg	
	副原料	水	0.648	L	

### 2.8.14. 資本財（化学プラント）

現時点で資本財について正確な一次データは把握できていないが、生産設備は Ecoinvent における「Chemical factory, organics {RER} | construction」と大きな違いはないと想定し、Ecoinvent のインベントリに IDEA のユニットプロセスを上流連鎖させた。IDEA の二次データが紐づかなかった項目は、さらにその項目の Ecoinvent のインベントリ (RoW) を参考に、IDEA の二次データに上流連鎖させた。化学プラント製造のインベントリはライセンスの関係上本報告書に表記しない。

### 2.8.15. 蒸気（コーンストーバー由来）

シナリオ分析のために、コーンストーバー由来の蒸気のユニットプロセス (steam, corn stover, from manufacturing industry) を作成した。作成にあたっては、IDEA に存在する「steam, manufacturing industry {JP} | 351211100 | U」のユニットプロセスを参考に、以下の項目を変更することとした。具体的なインベントリは、ライセンスの関係上本報告書に表記しない。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .25 コーンストーバー由来蒸気変更箇所

入出力	(変更前) IDEA 項目名	変更の内容	データ
出力	steam, manufacturing industry {JP}   351211100   U	steam, corn stover, from manufacturing industry	
入力	energy, heavy fuel oil C combustion {JP}   181118801   U	コーンストーバーの燃焼プロセスへ繋ぎ変え	※

コーンストーバーの燃焼プロセス (energy, corn stover combustion) は、論文を参考にコーンストーバーの燃焼熱を 17 MJ/kg とし、以下のように作成した。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .26 コーンストーバー燃焼プロセス

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	製品	energy, corn stover combustion	1	MJ	
入力	主原料	Corn stover	0.0588	kg	※

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .27 コーンストーバー  
 燃焼熱[Lizotte, 2015]より抜粋

分類	部位	Calorific Energy (MJ/kg)
2300-2500 Crop Heat Unit zone	Cob	17.62
	Cob + Husk	17.58
	Stover above ear	17.64
	Whole stover	17.56
2900-3100 Crop Heat Unit zone	Cob	17.80
	Cob + Husk	17.66
	Stover above ear	17.24
	Whole stover	17.12

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .28 コーンストーバー  
 燃焼熱 [Morissette, 2011]より抜粋

項目	GCV (MJ/kg, W. b.)
Corn stover	17.0

## 2.9. 比較対象製品（石化 SAP）生産

比較対象製品であるポリアクリル酸ナトリウム系 SAP は、IDEA のユニットプロセスになかったため、論文 [SANDERSON, 2003]より生産のインベントリを別途作成し、そのインベントリに IDEA のユニットプロセスを上流連鎖させた。表中の「データ」列の値が「※」である項目は、IDEA V2.2 に適当なユニットプロセスがなかった。それらの項目は、別途生産のインベントリを作成した。

### 2.9.1. 石化 SAP 生産

石化 SAP 生産のインベントリ表は以下のとおりである。ただし、論文のデータには、使用した水の排水処理が含まれていないと考えられるため、1,753 kg の排水処理を別途追加した。また、アクリル酸から SAP 製造に伴う資本財も別途追加した。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .29 石化 SAP 生産インベントリ表 [SANDERSON, 2003]

入出力	分類	項目	値	単位	データ	
出力	製品	Sodium poly-acrylate	1	kg		
入力	主原料	Acrylic acid	0.782	kg	二次データ	
		副原料	NaOH	0.468	kg	二次データ
			initiator [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	0.005	kg	※
			water	1.753	L	二次データ
	エネルギー	Electricity	7.830	MJ	二次データ	
	処理	排水処理	1.753	kg	二次データ	
	資本財	化学プラント		p	※	

なお、化学プラントについては、バイオ SAP 生産と同様に ecoinvent の「Chemical factory, organics {GLO} | market for | APOS, U」がポリマー生産に投入される量を参考にした。具体的な数値は、ライセンスの関係上本報告書に表記しない。

### 2.9.2. 過硫酸アンモニウム生産

IDEA に二次データがなかった過硫酸アンモニウム (initiator [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]) のインベントリを論文から別途取得した。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .30 過硫酸アンモニウム生産インベントリ表 [JAKOB, 2000]

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	製品	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1	kg	
入力	主原料	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.429	kg	
		H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.578	kg	
	エネルギー	Electricity	2	kWh	

## 2.10. 廃棄・リサイクル

廃棄・リサイクル処理としては、焼却処理を基本シナリオとした。本評価では、廃棄段階における CO2 直接排出において、バイオ由来の CO2 は計上しないこととした（カーボンニュートラル）。石化 SAP の焼却時 CO2 直接排出量は、完全燃焼を想定し、SAP の燃焼化学反応式より計算した。紙おむつの重量が使用後約 4 倍になるというデータから、1 kg のバイオ SAP 処理に必要な廃棄・リサイクル処理の重量は 4 kg としてユニットプロセスのインベントリを作成した。

### 2.10.1. 焼却処理

焼却処理のユニットプロセスのインベントリ表は以下のとおりである。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .31 バイオ SAP 焼却処理  
インベントリ表

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	大気への排出	焼却時直接排出 CO2	0	kg	
入力	処理	廃バイオ SAP	1	kg	
	処理	焼却の処理場由来	4	kg	

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .32 石化 SAP 焼却処理  
インベントリ表

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	大気への排出	焼却時直接排出 CO2	1.36	kg	
入力	処理	廃石化 SAP	1	kg	
	処理	焼却の処理場由来	4	kg	

石化 SAP の焼却時の CO2 直接排出量は、石化 SAP の化学式より計算した。ただし、重合数が十分に大きいと考えて計算を行った。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .33 石化 SAP CO2 排出係  
数の計算

項目	算定式	量	単位
石化 SAP 分子量	C7H506Na3	227	

二酸化炭素分子量	CO2	44	
石化 SAP 完全燃焼時二酸化炭素分子数	石化 SAP 分子の炭素数	7	
CO2 排出係数	$(44 \times 7) \div 227$	1.36	kg CO2 eq / kg SAP

### 2.10.2. 埋立処理

SAP が埋立処理をされる場合には、燃焼時に大気へ排出していた CO2 は発生しない。そのため、石化 SAP では大気への CO2 排出が 0 となり、バイオ SAP についてはバイオマス生産に伴う CO2 吸着分をマイナス計上する形とした。バイオ SAP の CO2 吸着分は、バイオ SAP の化学式より計算した。ただし、重合数が十分に大きいと考えて計算を行った。

バイオ SAP が埋立されて生分解する場合には、メタンが排出されることが考えられる。埋立に伴うメタン排出係数は、食物くず、紙くず、繊維くず、木くずの平均値を用いることとした。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .34 バイオ SAP 埋立処理インベントリ表 (生分解あり)

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	大気への排出	CO2 直接排出 (-吸着分)	-1.593	kg	
		生分解によるメタン直接排出	0.1455	kg	
入力	廃棄物	廃バイオ SAP	1	kg	
	処理	埋立の処理場由来	4	kg	

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .35 バイオ SAP 埋立処理インベントリ表 (生分解なし)

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	大気への排出	CO2 直接排出 (-吸着分)	-1.593	kg	
		生分解によるメタン直接排出	0	kg	
入力	廃棄物	廃バイオ SAP	1	kg	
	処理	埋立の処理場由来	4	kg	

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 . 36 石化 SAP 埋立処理  
インベントリ表 (生分解なし)

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	大気への排出	C02 直接排出	0	kg	
		生分解によるメタン直接排出	0	kg	
入力	廃棄物	廃石化 SAP	1	kg	
	処理	埋立の処理場由来	4	kg	

上記の表の値の基となった、バイオ SAP 生産時に吸着する C02 量と、生分解により排出するメタン量の算出方法は以下のとおりである。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 . 37 バイオ SAP 生産時の C02 吸着係数

項目	算定式	量	単位
バイオ SAP 分子量	C16H20N4O8Na2	442	
二酸化炭素分子量	C02	44	
バイオ SAP 生産時吸着二酸化炭素分子数	バイオ SAP 分子の炭素数	16	
C02 吸着係数	$(44 \times 16) \div 442$	1.593	kg C02 eq/ kg バイオ SAP

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 . 38 廃棄物ごとのメタン排出係数 [環境省, 2019]と平均

廃棄物の種類	排出係数 (kg-CH4 / t)
食物くず	145
紙くず	136
繊維くず	150
木くず	151
単純平均	145.5

### 2.10.3. リサイクル処理

紙おむつのリサイクルプロセスは、一次データ、IDEA の二次データ、文献による詳細なインベントリのどれも得られなかった。そこで、伊坪らの論文 [伊

坪 徳宏, 2019]より、紙おむつリサイクル時の SAP 回収率とリサイクルプロセスの GHG 排出量のみをデータとして用いることとした。

バイオ SAP、石化 SAP とともに、論文に記載された SAP 回収率とリサイクルプロセスの GHG 排出量の値は同じとした。また、各 SAP のリサイクルにおいて代替されるものは、各 SAP それぞれの生産プロセスとした。すなわち、バイオ SAP がリサイクルされた場合には、リサイクル後の製品は、バージンのバイオ SAP の生産を代替し、石化 SAP がリサイクルされた場合には、リサイクル後の製品は、バージンの石化 SAP の生産を代替するとした。このような前提においては、バイオ SAP のリサイクルによって製造される SAP は、「焼却時の直接排出を考慮しなくてよいバイオ由来の SAP」であるから、バイオ SAP リサイクル処理のインベントリ表について、CO<sub>2</sub> の直接排出、吸着分はともに 0 となる。

リサイクル処理については、論文中にユニットプロセスの情報が示されていないことから、GHG 排出量の内訳は不明である。ここでは、GHG 排出量の内訳をエネルギー起源のものと非エネルギー起源のものに分類し、その比を 1 : 1 と仮定した。石化 SAP バイオ SAP とともにリサイクルを選択した場合には、この比による代替効果への影響はない。それぞれの SAP のリサイクル処理のインベントリ表は以下のとおりである。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .39 バイオ SAP リサイクル処理インベントリ表

入出力	分類	項目	値	単位	データ
出力	回避製品	バイオ SAP 生産プロセス	0.8	kg	
	大気への排出	CO <sub>2</sub> 直接排出	0	kg	
入力	廃棄物	廃バイオ SAP	1	kg	
	処理	リサイクルに伴う GHG 排出量 (エネルギー起源)	1.55	kg CO <sub>2</sub> eq	
		リサイクルに伴う GHG 排出量 (非エネルギー起源)	1.55	kg CO <sub>2</sub> eq	

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .40 石化 SAP リサイクル処理インベントリ表

入出力	分類	項目	値	単位	データ
-----	----	----	---	----	-----

出力	回避製品	石化 SAP 生産プロセス	0.8	kg	
	大気への排出	CO2 直接排出 (SAP 0.2kg 排出分)	0.272	kg	
入力	廃棄物	廃石化 SAP	1	kg	
	処理	リサイクルに伴う GHG 排出量 (エネルギー起源)	1.62	kg CO2 eq	
		リサイクルに伴う GHG 排出量 (非エネルギー起源)	1.62	kg CO2 eq	

インベントリ表の回避製品の値は、論文中の SAP の再資源化率の 8 割を用いた。リサイクルに伴う GHG 排出量は以下のように計算した。まず、論文より紙おむつ 1 枚 (SAP 11.3kg 含) のリサイクルに伴う GHG 排出量は下のとおりである。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .41 紙おむつ 1 枚 (SAP 11.3g) あたりリサイクルプロセス GHG 排出量

番号	プロセス		GHG 排出量
			g-CO2
1	収集輸送		7.83
2	破砕・洗浄・分離		22.8
3-1	再資源化品製造	オゾン処理 (パルプ製造)	5.55
3-2		SAP 再資源化	17.0
3-3		RPF 製造・燃焼	47.2

ここで、番号 1 と 2 は、再資源化品であるパルプ、SAP、RPF すべてのリサイクル処理に必要なプロセスである。そのため、目的とするリサイクルプロセスの SAP のみの環境負荷は、1 と 2 の合計を再資源化製品であるパルプ、SAP、RPF で配分した後に、3-2 を合計したものである。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .42 リサイクル時 SAP のマテリアルフロー

割合	エンドオブライフ	CO2 直接排出
80%	再資源化－SAP	
20%	汚泥処理（焼却）	あり
	汚泥処理（埋立）	
	再資源化－RPF	
	再資源化－RPF 燃焼	あり

SAP のマテリアルフローを考える。論文中では、リサイクル処理で SAP として再資源化できなかった 20% の SAP は、汚泥処理されるか RPF として再資源化される。汚泥処理は、焼却処理と埋立処理が考えられており、焼却処理の場合は、再資源化の負荷に SAP の焼却時 CO2 直接排出も含まれている。また、RPF を製造した場合の代替効果には、一般炭製造と一般炭燃焼が考えられており、一般炭燃焼の場合には、SAP の燃焼時 CO2 直接排出も含まれている。バイオ SAP を利用する場合には、焼却時 CO2 直接排出は考えなくてもいいことから、この直接排出分を控除する必要がある。控除ができる対象は SAP であり、控除分がパルプなどに配分されることは望ましくないことから、焼却処理と RPF 燃焼部分の控除は、どちらも SAP 再資源化プロセスから控除することとした。ここでは、SAP 総量のうち、汚泥処理（焼却）と再資源化－RPF 燃焼の合計の割合は 10% と仮定し、石化 SAP の CO2 排出係数 1.36kg CO2 eq /kg SAP を掛け合わせた値を控除することとした。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .43 紙おむつ 1 枚 (SAP 11.3g) あたりリサイクルプロセス GHG 排出量 (バイオ SAP)

番号	プロセス		GHG 排出量	控除
			g-CO2	g-CO2
1	収集輸送		7.83	
2	破碎・洗浄・分離		22.8	
3-1	再資源 化品製造	オゾン処理 (パルプ製造)	5.55	
3-2		SAP 再資源化	17.0	-1.54
3-3		RPF 製造・燃 焼	47.2	

番号1と2におけるパルプ、SAP、RPFの配分は、再資源化製品の価値（以下表参照）を用いた。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .44 紙おむつ1枚から再資源化される製品の価値基準配分

再資源化品	重量※1	単価※2	価値	配分率
	g	円 / g	円	%
パルプ	13.3	0.066	0.88	34.7
SAP	9.04	0.179	1.62	63.8
RPF	10.2	0.0038	0.039	1.5

以上により、SAPのリサイクル処理に伴うGHG排出量は、石化SAP 3.23 kg CO2 eq/kg SAP、バイオSAP 3.10kg CO2 eq/kg SAPと計算された。

※1 パルプとSAPの重量は、論文中的おむつの重量（40.5g）とその構成比（パルプ：40.9%、SAP：27.9%）、さらにそれぞれの再資源化率である0.8より算出した。

RPFの基となるプラスチックの重量データは存在したが、RPF自体の重量は論文に記載がなかった。そこで、RPF製造による代替効果の58.7 g CO2 eqを石炭燃焼の単位当たり環境負荷0.158g CO2 e / MJ（IDEAより参照）で割り、さらにRPF発熱量として論文で設定されている36.3 MJ / kgを割ることで算出した。

※2 パルプの単価は、経済産業省の統計をもとに算出した。論文にリサイクル後のパルプの種類はNBKPと述べられていたため、NBKPの直近5年間の販売数量と販売金額から単価をだしその平均とした。SAPの単価は、出荷量と出荷額が確認できた直近5年（2010～2014年）の平均とした。RPFの単価は、全国産廃廃棄物連合会リサイクル推進委員会のデータを用いた。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .45 クラフトパルプさらし（針葉樹）の販売価格と販売金額5年推移 [経済産業省, 2019]

年	販売数量 (t)	販売金額 (百万円)	単価 (千円/t)
2014	180,357	11,983	66
2015	148,182	10,341	66
2016	136,216	9,120	66
2017	142,294	9,764	66
2018	151,957	12,668	66

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 . 46 SAP の出荷量と出荷額推移 [文部科学省, 2017] より作成

年	出荷量(100万t)	出荷額 (10億円)	単価 (千円/t)
2010	1.75	320	183
2011	1.9	340	179
2012	2.05	365	178
2013	2.2	385	175
2014	2.3	410	182

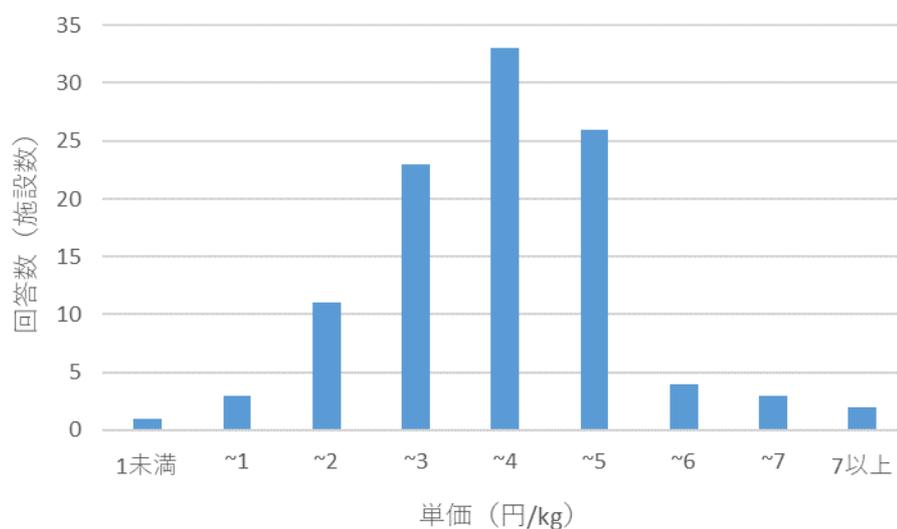


図 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 . 4 RPF 単価の分布 [全国産業廃棄物連合会, 2010] より作成

## 5-6 ライフサイクル影響評価 (LCIA)

### 2.11. ベースシナリオ

基本となるシナリオ（削減施策なし）において、ライフサイクルの段階別の GHG 排出量の内訳を以下に示す。また、バイオ SAP の主原料はアスパラギン酸であり、そのアスパラギン酸製造の内訳についても示した。

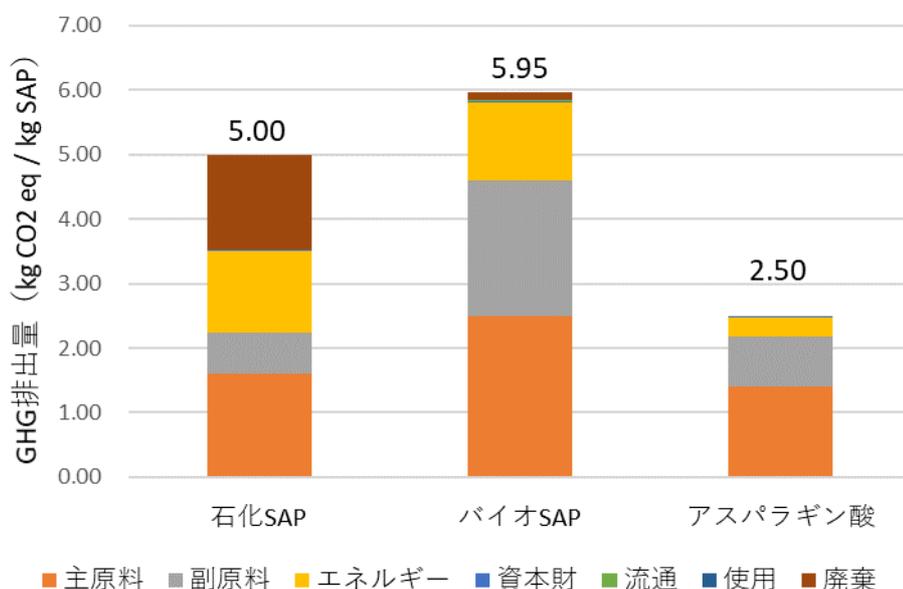


図 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .5 石化 SAP とバイオ SAP の GHG 排出量

石化 SAP とバイオ SAP のライフサイクル GHG 排出量は、それぞれ 5.00 kg CO<sub>2</sub> eq / kg SAP、5.95 kg CO<sub>2</sub> eq / kg SAP となった。バイオ SAP は、廃棄段階の GHG 排出量が石化 SAP に比べて少ない一方で、製造時の GHG 排出量は大きくなっている。ライフサイクルで合計した GHG 排出量はバイオ SAP のほうが 20%ほど大きいことが分かった。

アスパラギン酸の GHG 排出量の中では、主原料であるグルコースが半分以上を占めていることがわかった。

### 2.12. シナリオ分析

#### 2.12.1. 評価対象製品の削減施策

先ほどのベースシナリオは、バイオ SAP の現時点での実験段階における影響評価結果である。今後の原材料の選定を見据え、複数の削減施策を適用した場合のシナリオ分析を行った。

前述の削減施策項目に対して、以下の表に示すようにシナリオを3つ設定した。各シナリオでは、同じ行に●がついた削減施策項目が実施されることを想定した。たとえば、シナリオ番号2は、削減施策項目Bのみを適用した場合のシナリオであることを示している。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .47 バイオ SAP で設定した削減施策シナリオ番号

削減施策 シナリオ番号	削減施策	
	A	B
	バイオマス残渣由来の蒸気投入	コーンストーバー由来のグルコース利用
1	●	
2		●
3	●	●

なお、シナリオ項目 AB に用いるインベントリデータは、6章で示したインベントリである。以上のシナリオ項目のインベントリから、シナリオ番号1~3の影響評価を行った結果を以下に示す。

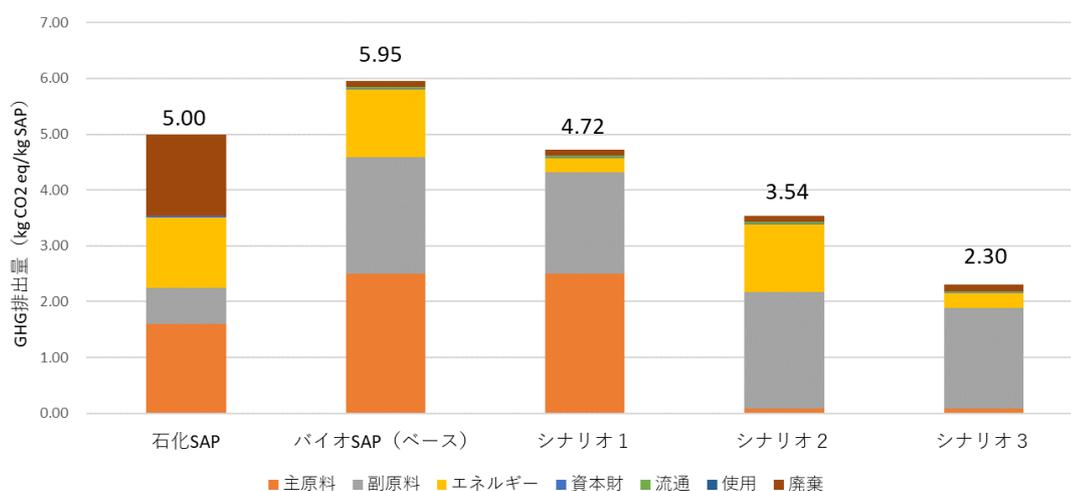


図 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .6 削減施策シナリオ番号ごとの GHG 排出量

バイオ SAP の GHG 排出量は、各施策を適応することで値が低下することがわかった。シナリオ 1 で石化 SAP を下回るまで低下し、シナリオ 2 では約 30% 減、シナリオ 3 では 50%以上減と大きく石化 SAP を下回った。

コーンストーバーの利用に関して、マスバランスの調査を行った。

コーンストーバー由来蒸気

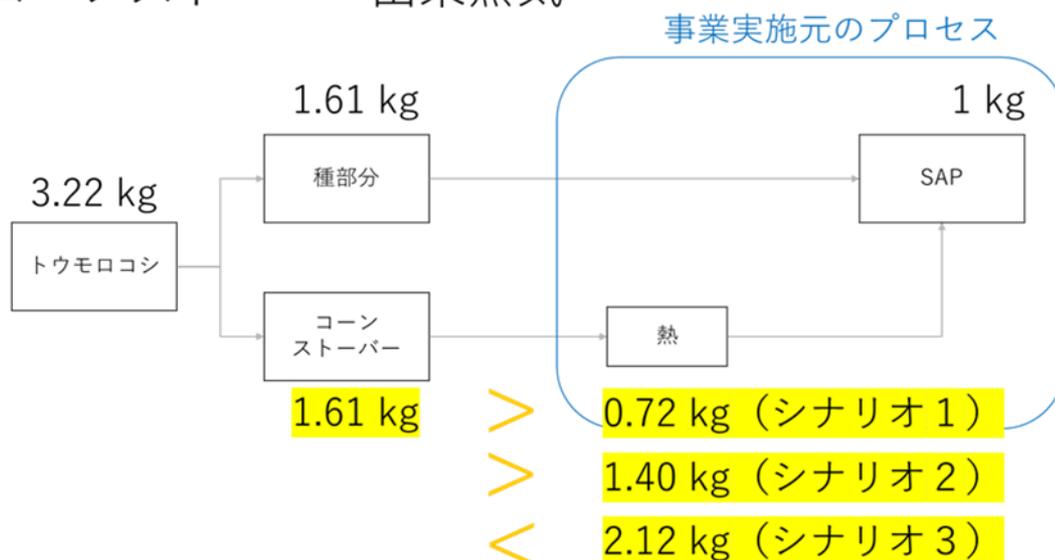


図 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .7 SAP 製造プロセスにおけるコーンストーバーマスバランスの把握

ライフサイクルインベントリの数量データをもとに計算すると、1kg の SAP を製造するために必要なトウモロコシの種部分は 1.61kg となる。そのため、コーンストーバーと種部分の質量が一對一とする時、コーンストーバーも同じく 1.61kg 生産される。

一方、削減施策 A において必要となるコーンストーバーは、0.72kg である。そのため、トウモロコシを新たに生産するという前提であれば、コーンストーバーのマスが足りなくなることはない。

また、削減施策 B において同様に計算されるコーンストーパーは、1.4kg である。1.61kg より少ないため、同様の条件であればコーンストーパーのマスが足りなくなることはない。

ただし、トウモロコシの二次データにおいて、同時に生産されるコーンストーパーの利用方法がすでに規定されている場合は、上記条件が成り立たない可能性がある。

削減施策 A と削減施策 B を同時に実施しようとする際には、合計のコーンストーパーの消費量は 2.1kg となり 1.61kg より大きい。そのため、シナリオ 3 を実施するためには、現状のコーンストーパーが余っている必要がある。ただし、コーンストーパー収穫残渣の利用実態を踏まえた帰結的 LCA については本年では行わないことから、これ以上の妥当性についての評価は行わない。

### 2.12.2. 廃棄・リサイクル

続いて、廃棄・リサイクル処理を変更した場合のシナリオ分析を行った。シナリオは以下の 4 つである。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .48 バイオ SAP・石化 SAP の影響評価で設定した廃棄・リサイクルシナリオ番号

廃棄・リサイクルシナリオ番号	バイオ SAP	石化 SAP
ベースシナリオ	焼却処理	焼却処理
1	埋立処理（生分解あり）	埋立処理（生分解なし）
2	埋立処理（生分解なし）	埋立処理（生分解なし）
3	リサイクル処理	リサイクル処理

前述の製造時の削減施策のシナリオ番号 1 に固定し、廃棄・リサイクルシナリオをベースシナリオから 1～3 に変化させたときの GHG 排出量を以下に示す。

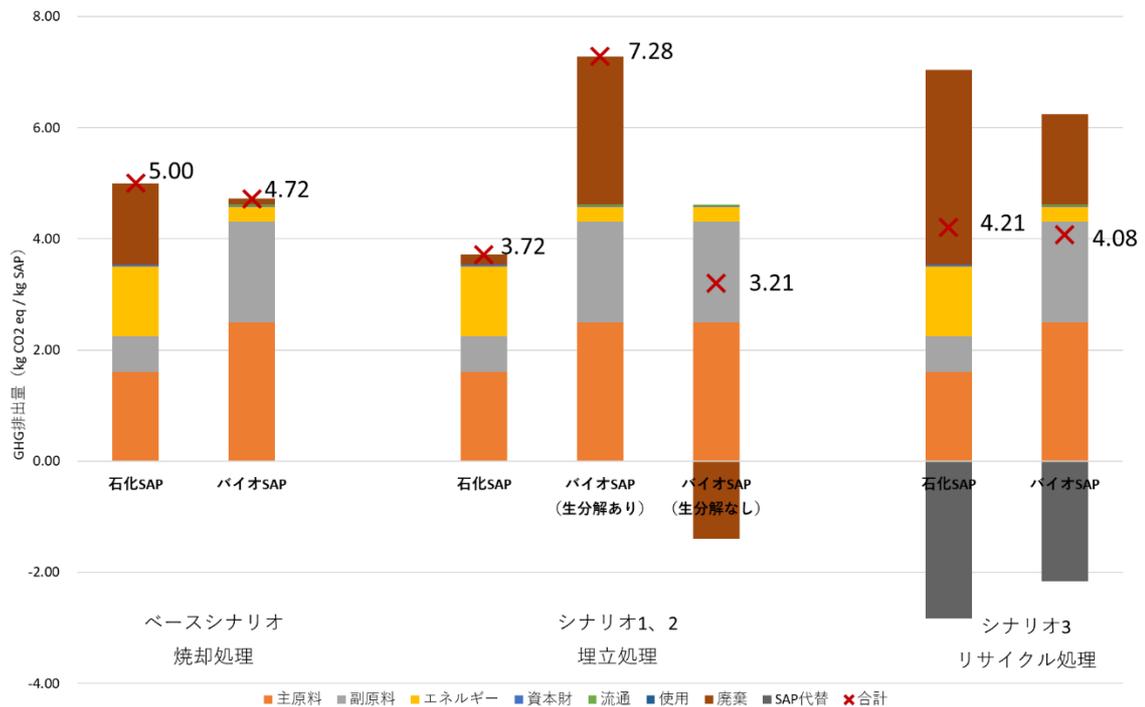


図 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .8 廃棄・リサイクルシナリオ番号ごとの GHG 排出量

ベースシナリオにおいては、前述のとおり石化 SAP と比較して、バイオ SAP の GHG 排出量の方が大きいですが、シナリオ 1 においては、バイオ SAP の GHG 排出量が石化 SAP よりも大きい結果となった。これは、同じ埋立であってもバイオ SAP のみが温室効果が高いメタンを排出しているためである。

シナリオ 3 において、ベースシナリオにおける差  $0.28 \text{ kg CO}_2 \text{ eq/kg SAP}$  より小さくなった理由としては、リサイクルにより代替するものの環境負荷がバイオ SAP のほうが小さいためである。

どちらの SAP においても、最も GHG 排出量が低いシナリオは、埋立処理（バイオ SAP は生分解なし）の場合であり、その時の差は  $0.51 \text{ kg CO}_2 \text{ eq/kg SAP}$  である。

なお、本評価では、紙おむつ用途の SAP を対象としているが、このシナリオ分析は紙おむつ以外の用途にも適応される。そのため、例えば焼却処理 20%、埋立処理 80%で廃棄処理される用途があった時には、今回のベースシナリオ、シナリオ 1、シナリオ 2 の按分によって評価が可能である。

### 2.13. エネルギー起源・非エネルギー起源

C02 排出量をエネルギー起源のものと非エネルギー起源のものに分類した。IDEA の基本フローEmissions, carbon dioxide (fossil), air, unspecified について、エネルギー起源のプロセスから発生する C02 をエネルギー起源の C02 排出量とした。エネルギー起源のプロセスとは、IDEA のプロセス名に energy とついているプロセスと、その他エネルギー起源と考えられた C4 distillate, naphtha cracking {JP} 等一部のプロセスとした。これら以外のプロセスや他の温室効果ガスについては、非エネルギー起源とした。エネルギー起源 C02 と非エネルギー起源 C02 を分類した GHG 排出量の結果を以下に示す。ただし、製造時の削減施策は複数シナリオを示し、廃棄・リサイクルシナリオは全量焼却処理とした。

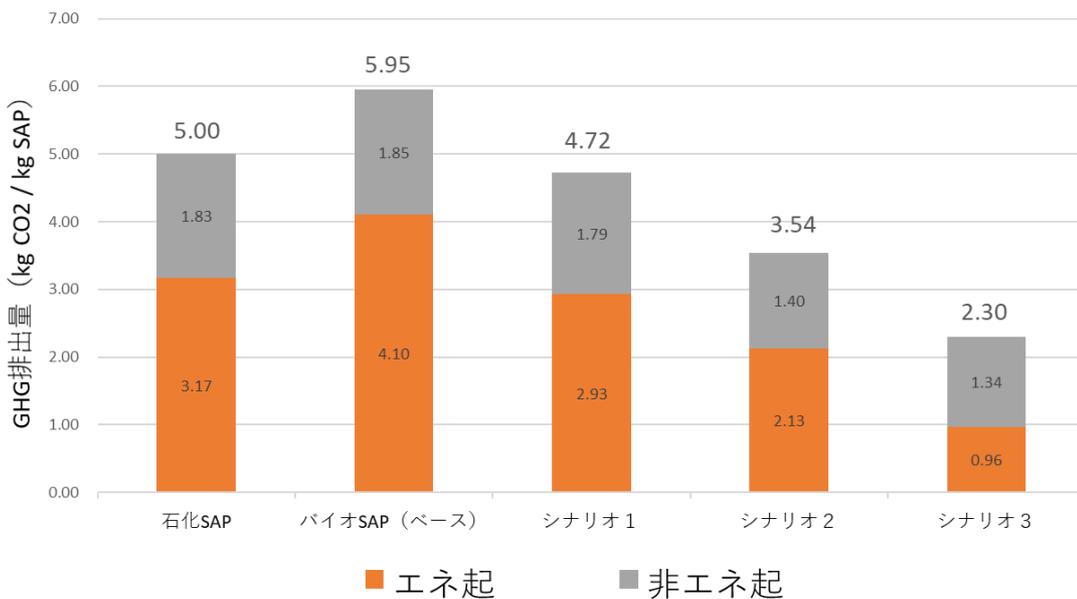


図 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .9 C02 排出量のエネルギー起源、非エネルギー起源の分類結果

石化 SAP バイオ SAP とともに、エネルギー起源の GHG 排出量の割合が多い。バイオ SAP のシナリオ1以降におけるエネルギー起源 GHG 排出量は、石化 SAP のエネルギー起源 GHG 排出量よりも小さくなっている。特にシナリオ3では、大幅なエネルギー起源 C02 排出量の低下が確認できた。SAP 単体量あたりの C02

排出量の差は、石化 SAP とシナリオ 3 バイオ SAP で 2.70 kg CO<sub>2</sub>/kg であるが、そのうちの 2.21 kg CO<sub>2</sub>/kg 分がエネルギー起源の差に起因する結果となった。

## 2.14. CO2 削減効果

石化 SAP の影響評価結果と前述のシナリオ 1、3 におけるバイオ SAP の影響評価結果から、CO2 削減効果を算出した。CO2 削減効果に用いる前提条件を以下に示す。なお、影響評価結果と CO2 削減効果については、エネルギー起源と非エネルギー起源に分類してある。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .49 CO2 削減効果総量算出の前提条件

項目	前提条件
削減施策シナリオ	シナリオ番号 1、3
廃棄・リサイクルシナリオ	ベースシナリオ (全量焼却処理)
実証事業終了時点の年間生産量	設定しない
2030 年時点の年間生産量	20 万トン

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .50 CO2 削減効果 (シナリオ 1)

製品	時期	段階	エネルギー起源	非エネルギー起源	合計
評価対象製品	普及段階 2030年時点(t-CO2/年)	原材料調達・生産	330,915	169,488	500,403
		生産	234,205	183,657	417,863
		流通	3,568	311	3,878
		使用	0	0	0
		廃棄・リサイクル	17,217	4,857	22,075
		合計	585,906	358,313	944,219
バイオ	普及段階 2030年時点(t-CO2/年)	原材料調達・生産	253,673	67,866	321,539
		生産	363,442	21,258	384,700
		流通	0	0	0
		使用	0	0	0
		廃棄・リサイクル	17,217	276,223	293,440
		合計	634,333	365,347	999,680
削減量	普及段階 2030年時点(t-CO2/年)	原材料調達・生産	(77,242)	(101,621)	(178,864)
		生産	129,237	(162,400)	(33,163)
		流通	(3,568)	(311)	(3,878)
		使用	0	0	0
		廃棄・リサイクル	0	271,366	271,366
		合計	48,427	7,034	55,461

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .51 CO2 削減効果 (シナリオ 3)

製品	時期	段階	エネルギー起源	非エネルギー起源	合計
評価対象製品	普及段階 2030年時 点(t-CO2/ 年)	原材料調達・生産	(63,000)	79,666	16,666
		生産	234,205	183,657	417,863
		流通	3,568	311	3,878
		使用	0	0	0
		廃棄・リサイクル	17,217	4,857	22,075
		合計	191,991	268,491	460,482
ベースライン製品	普及段階 2030年時 点(t-CO2/ 年)	原材料調達・生産	253,673	67,866	321,539
		生産	363,442	21,258	384,700
		流通	0	0	0
		使用	0	0	0
		廃棄・リサイクル	17,217	276,223	293,440
		合計	334,333	365,347	999,680
削減量	普及段階 2030年時 点(t-CO2/ 年)	原材料調達・生産	316,673	(11,800)	304,873
		生産	129,237	(162,400)	(33,163)
		流通	(3,568)	(311)	(3,878)
		使用	0	0	0
		廃棄・リサイクル	0	271,366	271,366
		合計	442,342	96,855	539,198

評価対象製品をベースライン製品に置き換えた場合のライフサイクルにおける削減量は、シナリオ1で年間5.5万t CO2、シナリオ3で年間54万t CO2という結果となった。また、割合としてはエネルギー起源の削減量が多く、エネルギー起源の削減幅はシナリオ1で年間4.8万tCO2、シナリオ3で年間44万t CO2である。特にシナリオ3でエネルギー起源の削減幅が大きい理由としては、作物のバイオ残渣を活用することによる蒸気の代替、またコーンストーバーからグルコースを生産する際の複製品である電気による控除分の効果が挙げられる。

### 5-7 ライフサイクル解釈

- ・ バイオ SAP の生産は、バイオ由来の原料にてグルコースを生産しているが、それ以外の副原料はバイオ由来でなく、その廃棄処理の燃焼時にCO2を排出しており、大きなホットスポットになっている。これらの副原料の使用量を低減するリサイクル処理の効率化が求められる。

- ・現在のバイオ SAP 生産プロセスは、使用しているエネルギー量も石化 SAP に比べて大きいことから、バイオ SAP のほうが石化 SAP よりも GHG 排出量は大きかった。よって、今後バイオ SAP 生産における各プロセスの効率化、より環境負荷の低い原材料やエネルギー源の選定などの各種削減施策の導入は必須であり、その全てを導入した場合には、石化 SAP に対して 54%の削減効果があることが確認できた。

## 5-8 限界と今後の課題

本評価では、未評価の部分以外にも多くの仮定やシナリオが想定されている。今後の検証に向けて現段階での評価の限界と今後の課題をまとめた。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。 .52 本評価の限界と今後の課題

製品名	ライフサイクル段階	項目	限界・課題
バイオ SAP	原材料調達	全体	二次データを使用して算定を実施しているため、必ずしも実際の負荷を反映した算定結果となっていない可能性がある。
		グルコース	トウモロコシ含め、二次データの環境負荷は、データにより 50%~100%ほどの幅がある。そのため、どの二次データを選択するかで結果に大きな違いが出る。今後生産地として選ばれた製造場所において調達したグルコースの環境負荷について、生産実態にあった一次データのヒアリングを検討する必要がある。
		グルコース	コーンストーバー由来のグルコースのインベントリデータは、プラントシュミレーターから得られた推計値である。今後、コスト等も含めて、導入の実現性を検証し、生産実態にあったデータの取得・適用を行う必要がある。

		グルコース	大量のバイオ SAP の生産を行った際には、今までコーンストーバーを原料としたプロセスが他の生産プロセスで代替される可能性があることから、その地域において発生しうる Consequential な影響についての調査も必要である。
		モラセス	現段階では、モラセスは中国で生産されるてんさい由来のモラセスの二次データを利用しているが、現時点での実験室段階のバイオ SAP 生産において利用されているモラセスは、てんさい由来ではない。今後は、より実際の生産実態にあったデータを取得する必要がある。
		モラセス	モラセスの配分について、価値基準での配分をおこなっているが、大量生産を行う場合には、その量のモラセスを使用が、どのように他の糖原料の増産に影響を与えるかなど、Consequential に発生しうる影響についての調査も必要である。
	生産	全体	バイオ由来の蒸気を投入できるかは今後のプラント設計に依存しており、実現した場合には、その実態を反映したデータを収集する必要がある。
			現時点では、実験室段階データを元にした推計値を用いており、大規模生産を実施した場合の効率は異なってくる可能性がある。今後はより実際の生産実態にあったデータを取得する必要がある。
		アスパラギン酸生産	洗浄・廃棄処理などで仮定が多く残っている。より実際の生産実態にあったデータを取得する必要がある。
石化 SAP	生産	全体	石化 SAP の影響評価を実施している既存の研究は複数あり、現状ベースラインとしている石化

			SPA の影響評価とは異なる可能性がある。入手可能なより多くの情報を参照し、より代表性がある妥当な値に更新していく必要がある。
共通	使用	機能	本算定では、バイオ SAP は石化 SAP と、重量あたりで同等の機能を持つ前提で算定を行っているが、今後バイオ SAP の品質特性を踏まえた調整が必要となる可能性がある。