

D-1

# 光と海水で分解性のスイッチの入る 革新的バイオプラスチックの開発

ムーンショット事業「光スイッチ型海洋分解性の  
可食プラスチックの開発研究」PM

国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学  
先端科学技術研究科 環境・エネルギー領域 領域長  
「サステナブルマテリアル」国際研究拠点長 教授  
金子達雄

令和4年3月9日 (水)  
オンライン

# 海洋プラスチックごみ問題

## 問題が複数に絡み合う難問



世界プラゴミ総重量：2.75 億トン  
海洋プラゴミ：約 1 億トン  
一年に 8 百万トン（3%）が海に集積



鳥類の誤飲



鳥類のゴーストフィッシング



海洋生物のゴーストフィッシング



海洋生物の誤飲



## マイクロプラスチック(MP)問題

海表面付近でプラスチック繊維が引き起こす生態系への悪影響  
(漁連への注意喚起など社会的啓発が効果的であるがアジア全体で考えると個々の事情があり、なかなか改善しない)

問題解決のために、使用時には高性能プラスチックとして機能するが、**環境中や消化管の中で分解**できるプラスチック開発が待たれている

脱プラではなく「脱プラゴミ」であることに注意！

# 海洋プラスチックごみ問題

一年に8百万トン（3%）が海に集積 → 80億kg/年  
世界人口は77億人（2019年） → 全員が約1kg/年のプラスチック  
ごみを回収しないと減らない

しかし現実には、  
国際海岸クリーンアップ（International Coastal Cleanup）の参加者は  
世界で約1千万人（全人口の0.156%）

<http://www.jean.jp/activity/result.html>より

つまり、参加者1人当たり800kg/年を回収することが要求される。

- 
- ・参加者数を増やす
  - ・1人当たりのゴミ回収量を増やす
  - ・技術革新によりゴミ回収の高効率化を行う

しかし、新しく追加されるごみの量が多すぎて間に合わない・・・

問題解決のために、使用時には高性能プラスチックとして機能するが、  
廃棄後に「海洋環境に応答して初めて分解のスイッチの入るプラスチック」  
の開発が待たれている

## 大前提

現在の多様なニーズに答えるには生分解性プラスチックの種類を増やす必要がありますよね。

生分解性プラのほとんどは脂肪族ポリエステルですけど、これ以外にはあり得ないのかな??

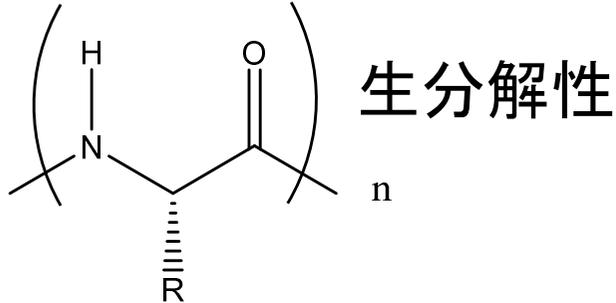
もっとあっても良いんじゃないかな。。。



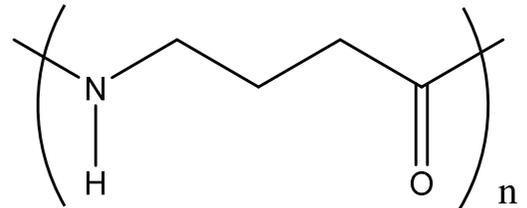
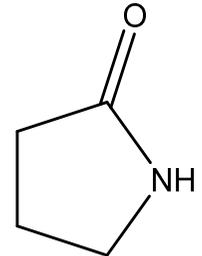
私は肉食ではなく  
狩りもしません  
(ツキノワグマ)

# ナイロン

タンパク質は  
ナイロン2



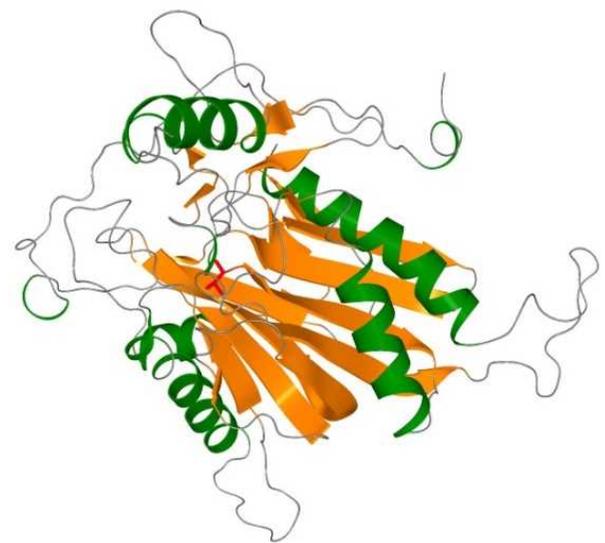
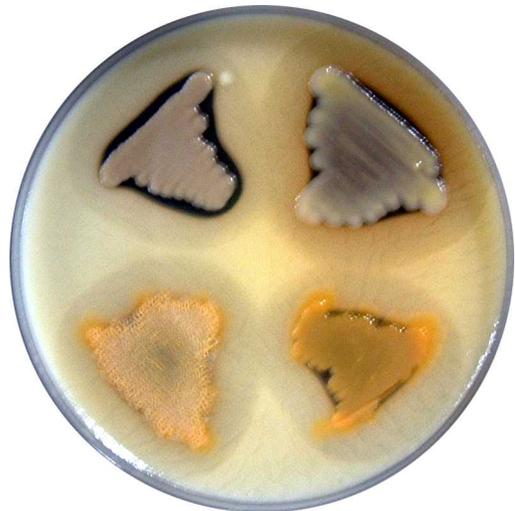
ナイロン4



AIST(川崎博士)より

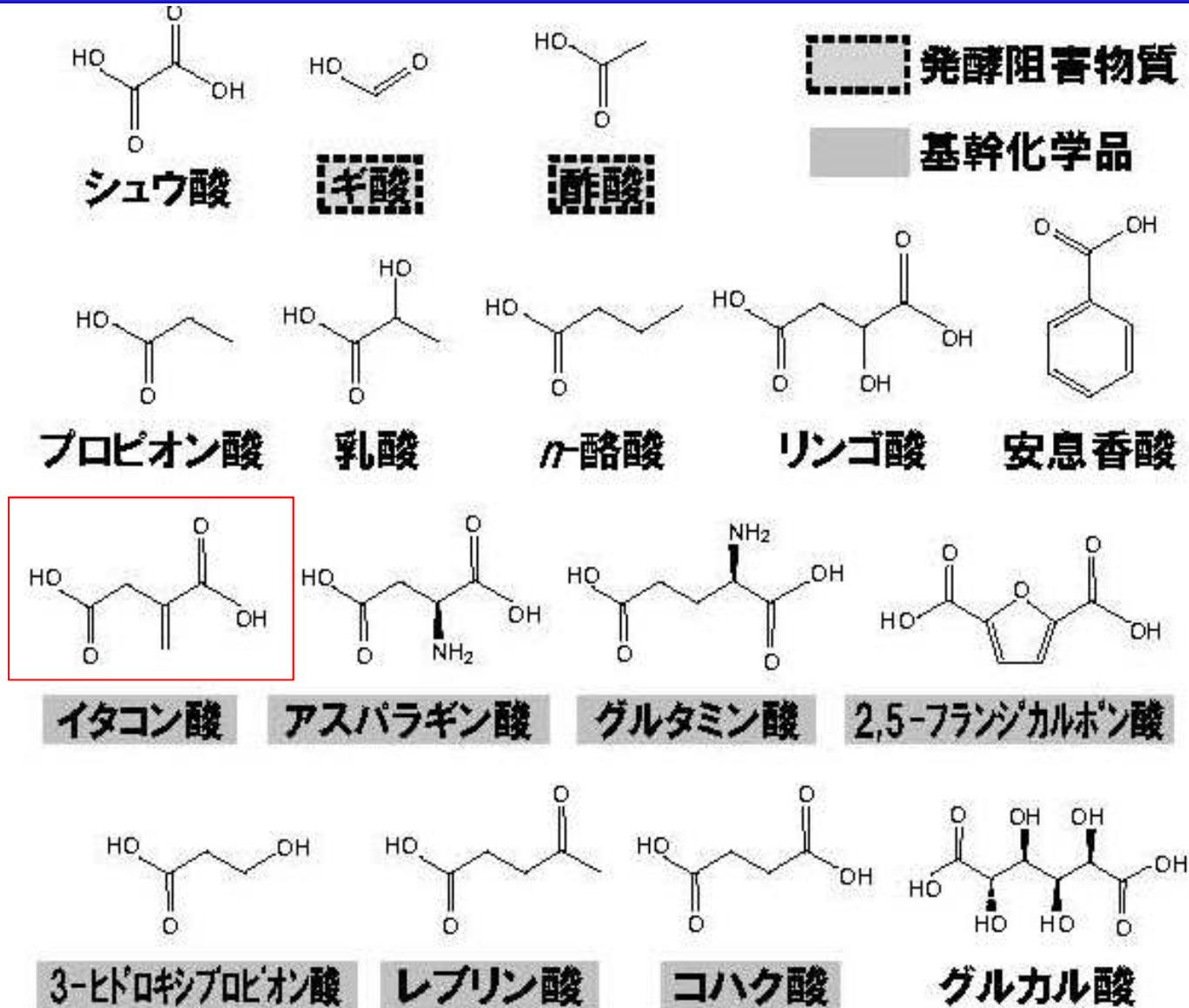
ナイロン66

ナイロン66オリゴマー  
においても分解酵素が  
発見され、より高分子  
量体や他のナイロンへ  
の効果が期待



加藤助教(鹿児島大:根来特任教授(兵庫県立大))提供

# イタコン酸はアメリカ合衆国エネルギー省(DOE)の定める重要物質の一つ



大量生産方法がバイオ生産法により最適化されている  
(石油由来の競合プロセスが無い)

# イタコン酸



QINGDAO KEHAI BIOCHEMISTRY CO., LTD



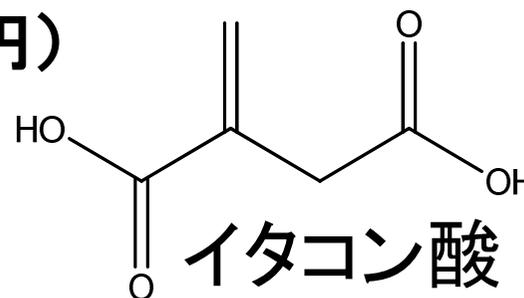
磐田化学提供

2021/08/27 15:34 L x2.0k 30 um

*Aspergillus terreus*

世界で年7万トン生産  
(市場規模150億円)

発酵生産



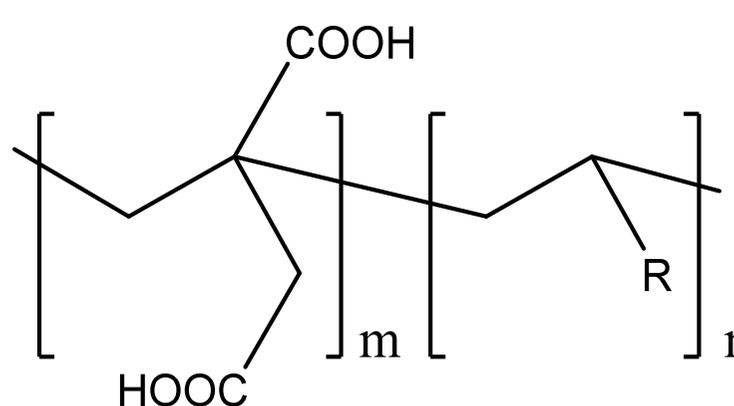
中国で  
大量生産

Itaconix  
Polymers for Better Living™

(本国では磐田化学、扶桑化学が有名)



2 USD/kg



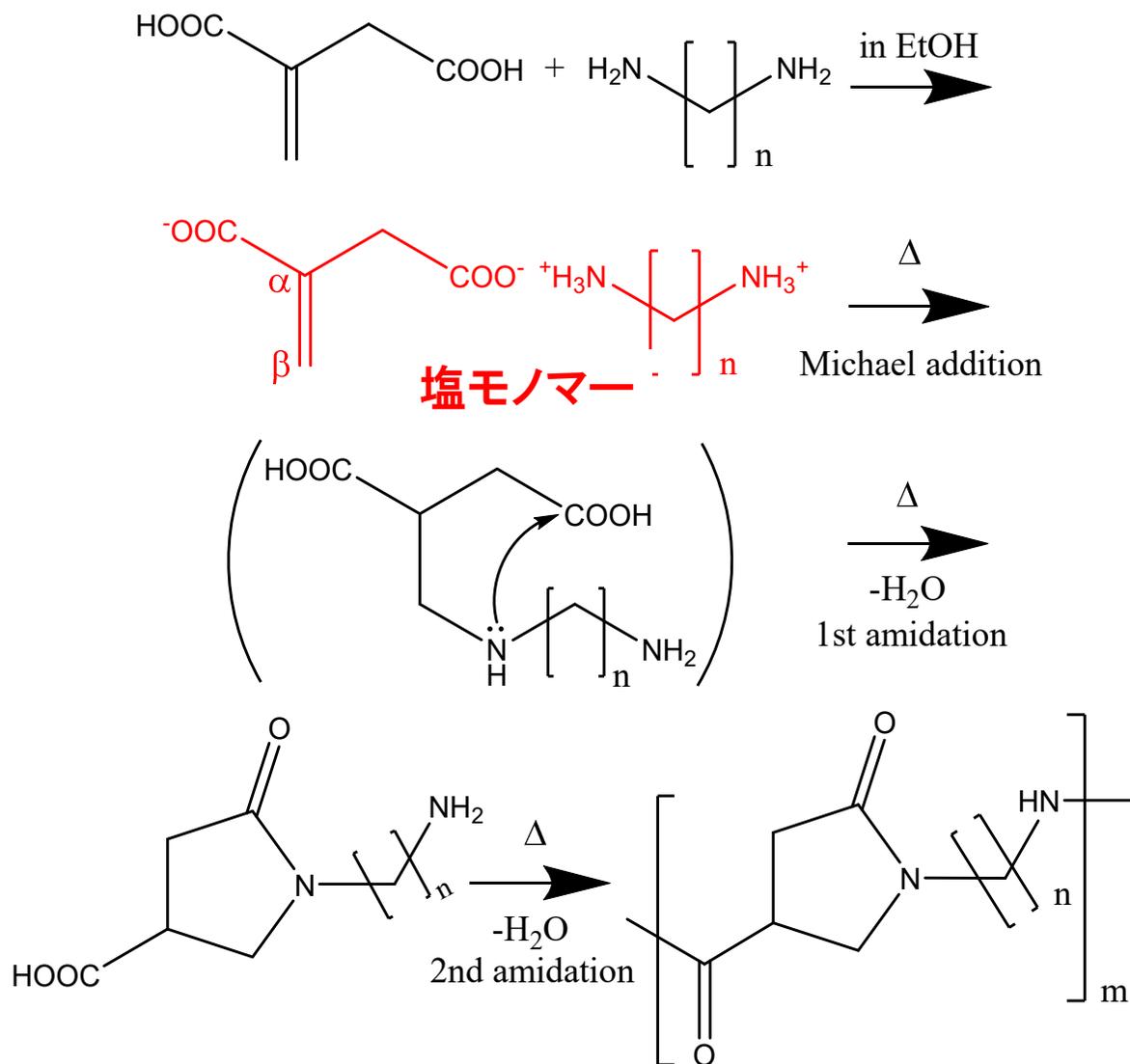
ビニール重合

今までも繊維、樹脂、ゴム、界面活性剤、接着剤などの添加物として利用(年々拡大).

ポリエステルへの応用例があるがナイロン合成は困難であった

# ナイロン合成の新手法開発

## 塩モノマー法



塩モノマー法により副反応を抑えることが出来た



有機溶媒を使用せずに加熱（約200℃）攪拌するだけでナイロンが生成

### 塩モノマー法の利点

- 1) ジアミンの飛びが無い
- 2) 1 : 1 混合が可能（分子量が上がりやすい）
- 3) 実験室・工業レベルいずれにおいても活用できる方法

# 土壤分解性

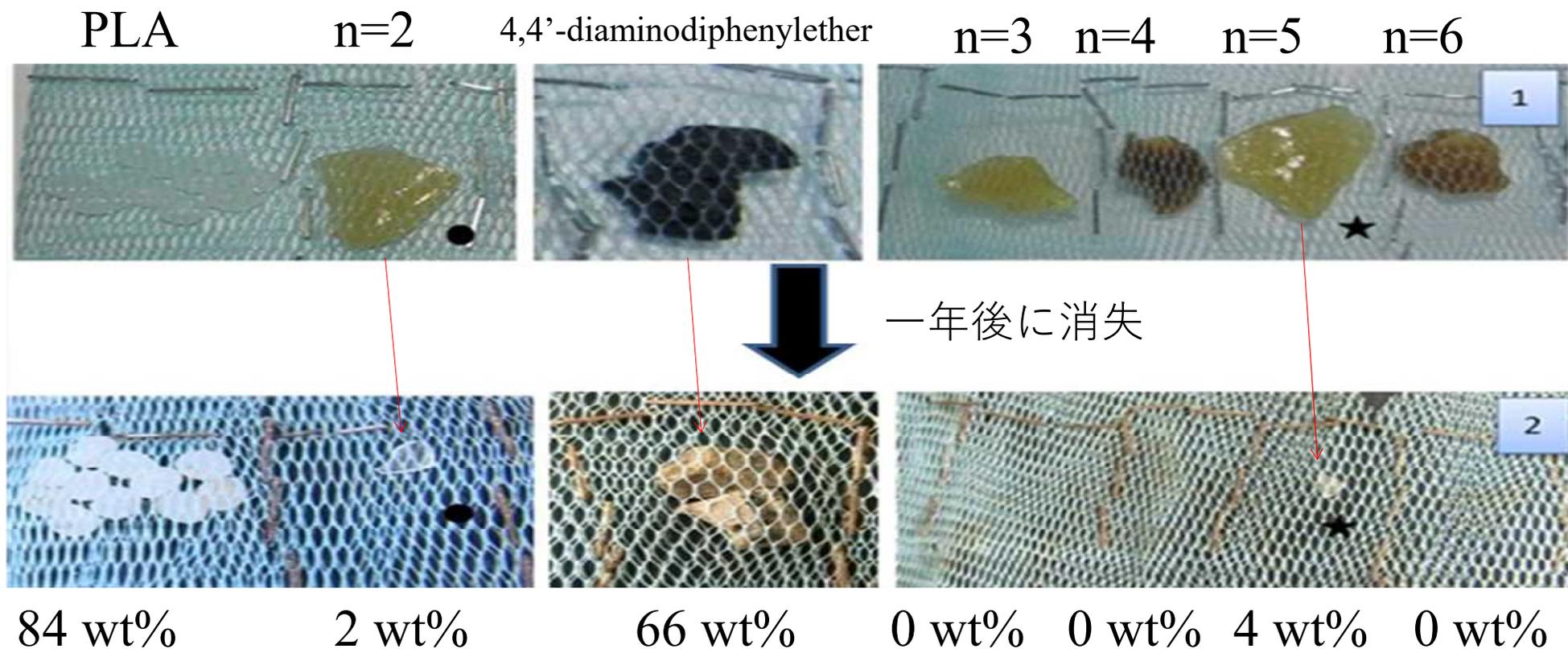
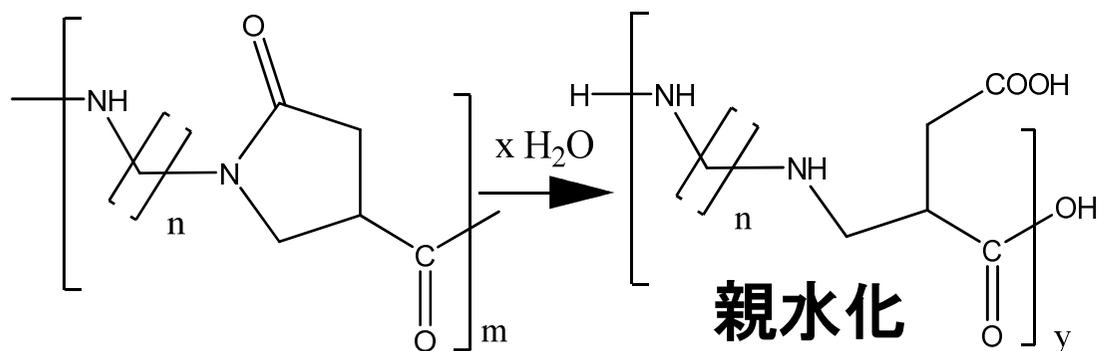


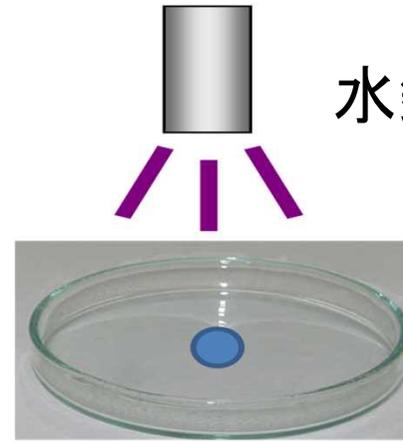
Fig. Corrosion behavior of polyamide resins in soil (pH 7.5-7.9)



土中に保持することで消失分解 (環境中のバクテリアと雨水で親水化し分解)

## 光誘起型の水溶解現象

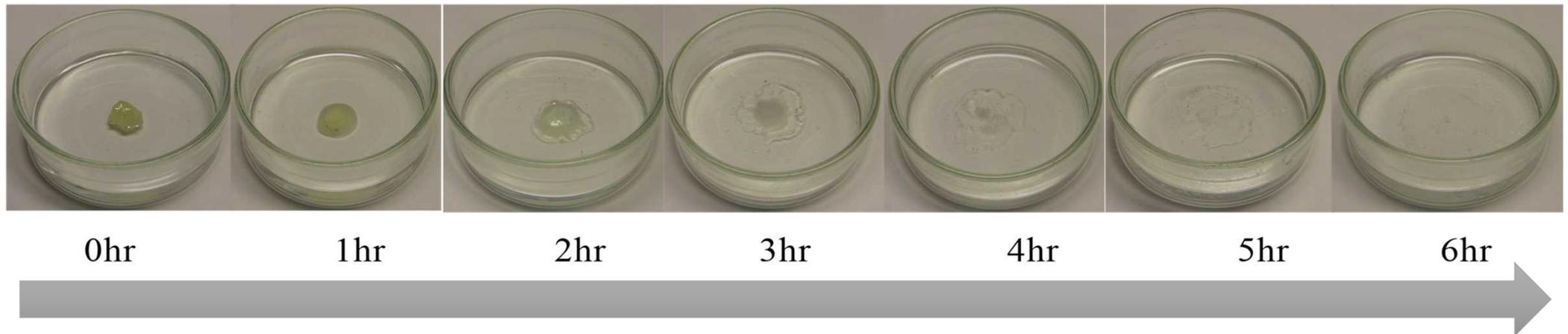
太陽光に含まれる紫外線（UV-AやUV-B）によりピロリドン環の開環が誘起され親水化



水銀ランプ（人工太陽光）

波長: 250 - 450 nm  
光強度: 150 mW/cm<sup>2</sup>

消失



光照射による開環親水化による分解（マイクロプラとして浮遊しても親水性となる）

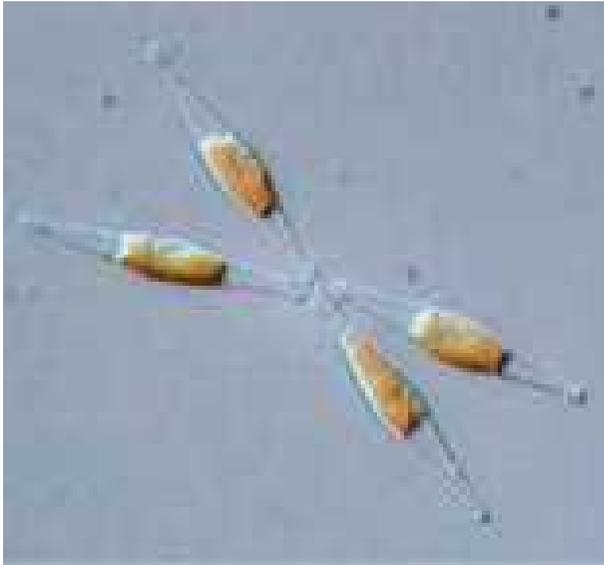
Fig, Time course of UV-induced (high pressure mercury lamp, wavelength around 250-450 nm) water-solubilization of polyamides from itaconic acid with 1,5-diaminopentane.

これらのバイオナイロンはアルカリ中でも次第に溶解する現象を示した（ピロリドン環の開環）

BOD試験により海水分解条件を確認済み（JAMSTEC若井博士）

供試試料が海洋生物に及ぼす有害性評価

生産者



試料を供試水に溶解して、生態毒性試験(分解者-生産者-消費者)を実施。

海産発光細菌発光阻害試験 [ISO 11348-1 (2007)]

*Aliivibrio fisheri*, 30 min-EC50

海産微細藻類増殖阻害試験 [ISO 10253 (2016)]

*Phaeodactylum tricornutum* (珪藻), 3-day EC50, NOEC

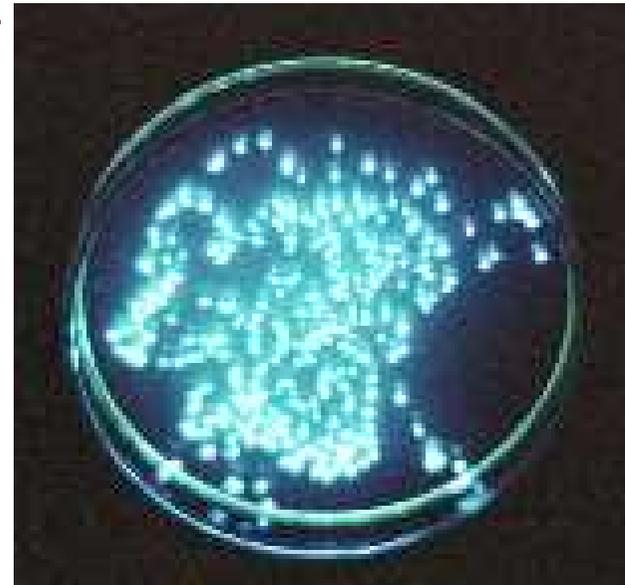
塩水性甲殻類急性致死試験 [ISO/TS 20787 (2017)]

*Artemia salina*, 2 day-LC50

消費者

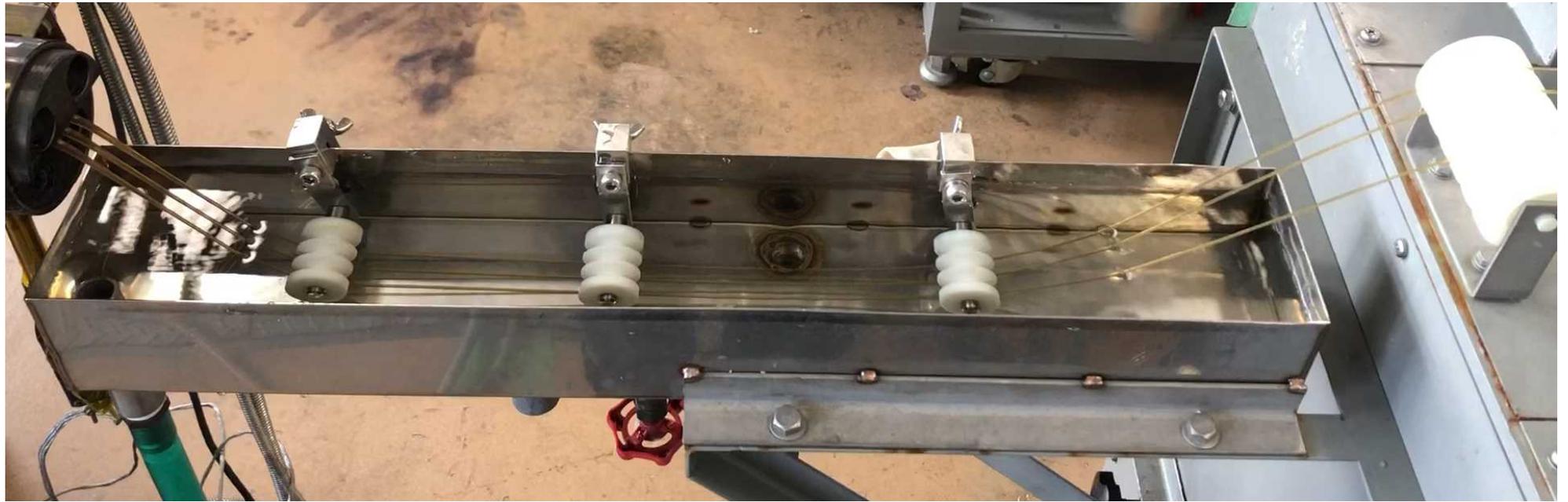


分解者



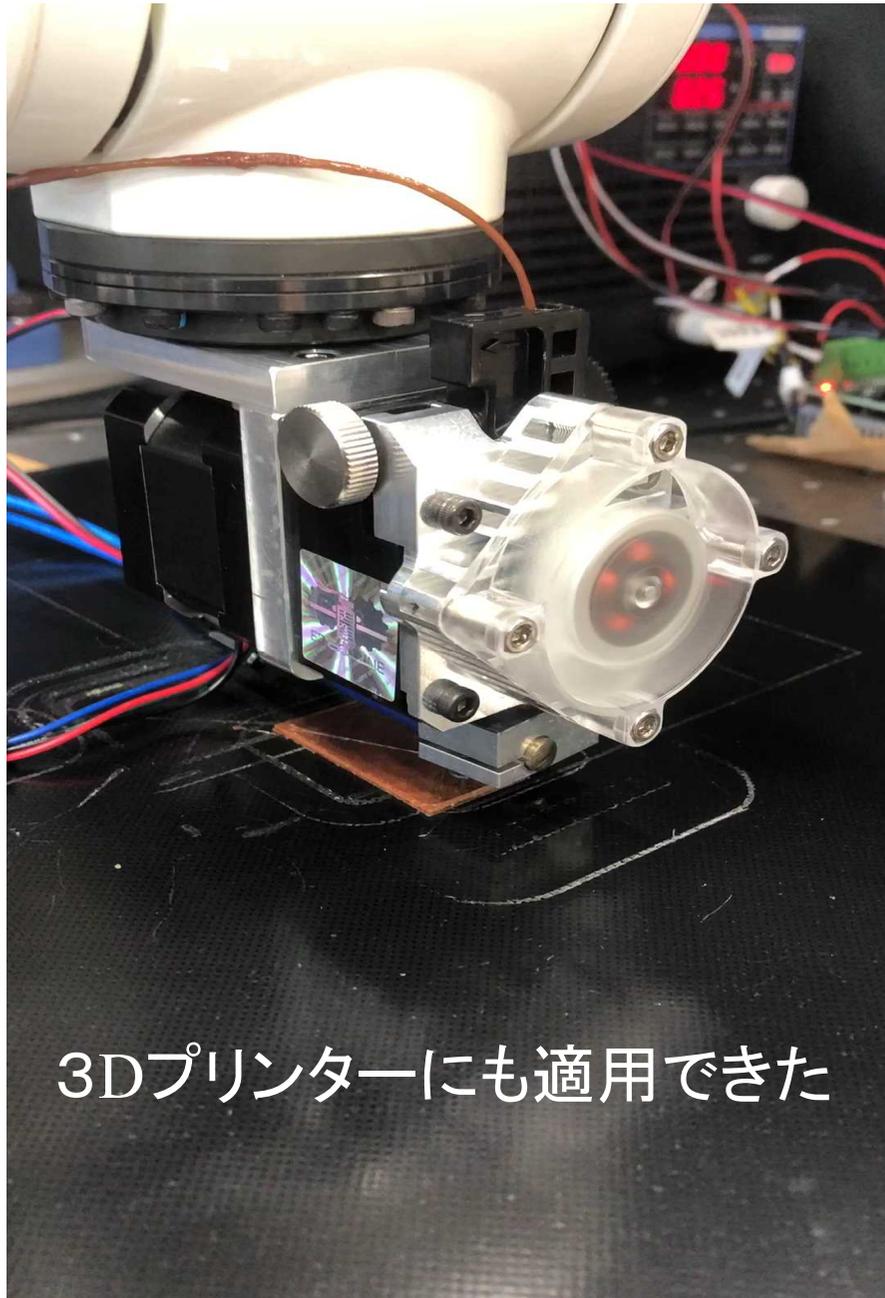
Nylon6iオリゴマーは安全性が高い

# ペレット



問題なくペレタイゼーションが行えた  
(良好な成形性)

3Dプリンタへの適用  
(JAIST(Ho准教授との共同研究)



3Dプリンターにも適用できた

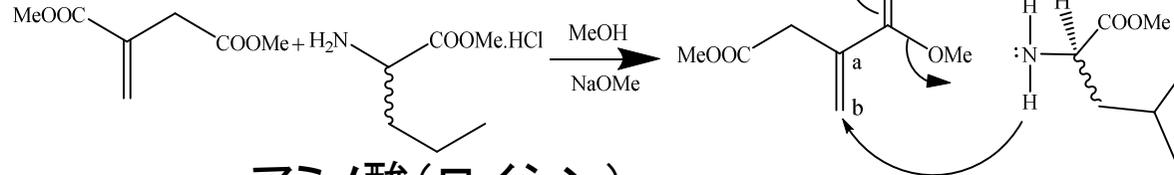
(JAIST山口教授との共同研究)



細い糸もOK

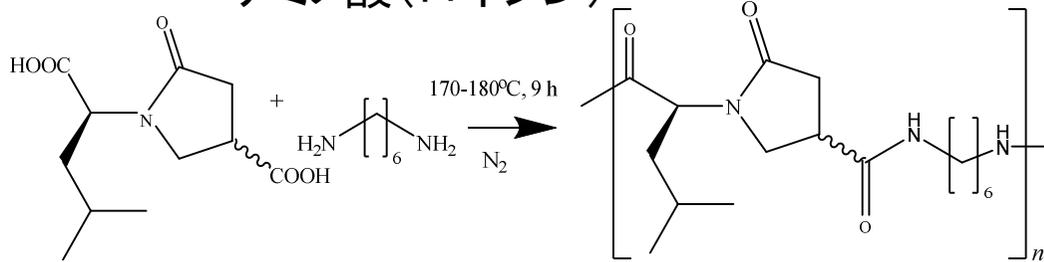
# 可食性 ( $\alpha$ アミノ酸の導入)

## Diacid syntheses



モノマー合成

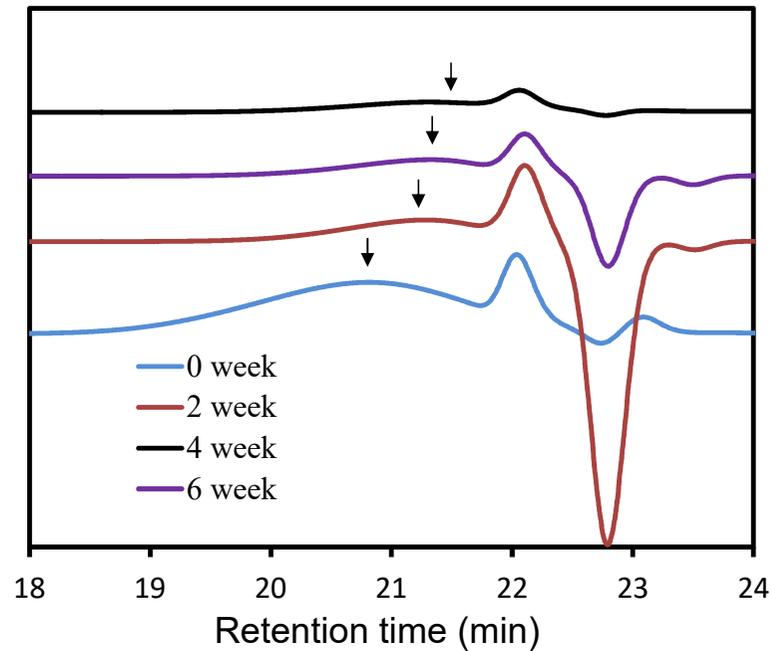
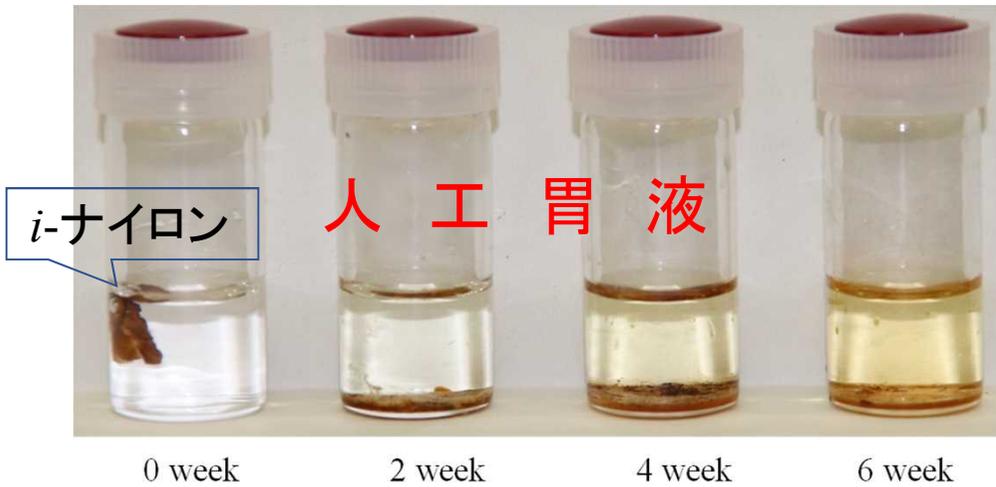
## アミノ酸(ロイシン)



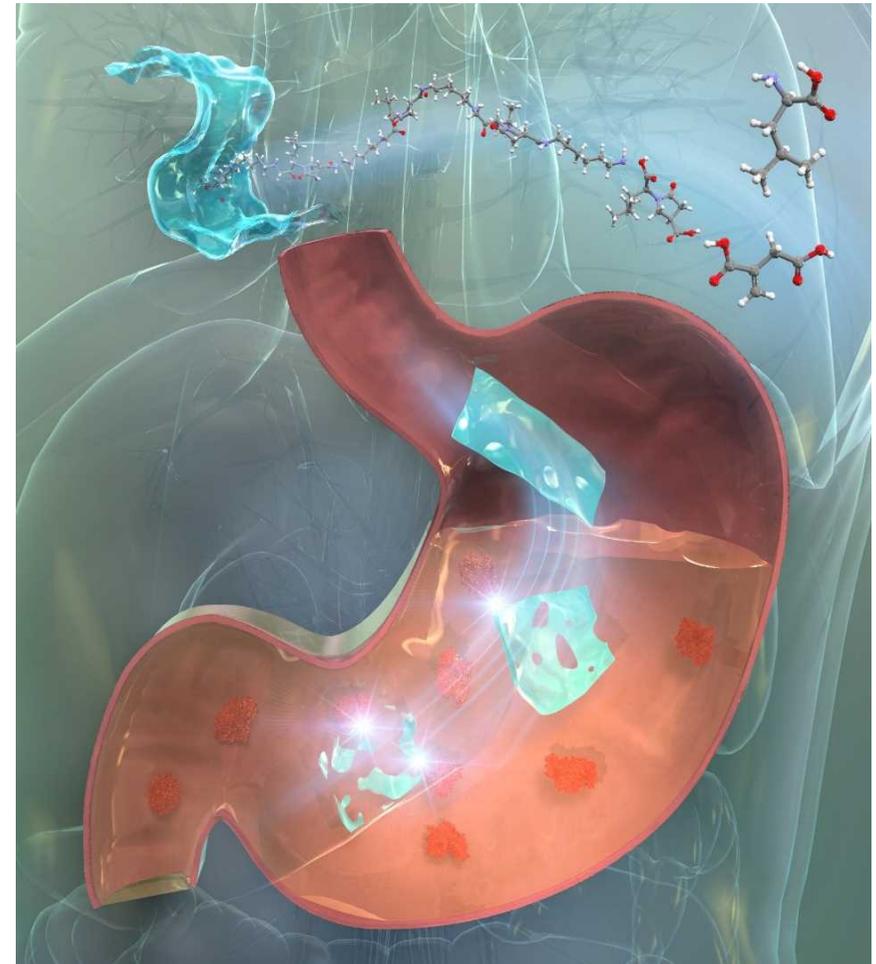
アミノ酸含有*l*-ナイロン

Polymer	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_{d10}$	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$Xc$ (%)	E (GPa)	$\sigma$ (MPa)	SE (J/mm <sup>3</sup> )
Poly(D-)	104	-	358	55800	23000	2.3	18	2.4	86	2.1
Poly(L-)	106	-	353	58500	26000	2.1	22	2.2	89	2.0
Poly(D-)/(L-) (monomer)	114	198	375	61200	23800	2.5	28	3.1	99	1.41
Poly(D-)/(L-) (oligomer)	117	213	385	61900	24000	2.6	36	3.8	108	1.67
PLA	50	165	290	-	-	-	22	0.8	60	-

# ペプシン分解性



分子量も低下



胃の中で溶けてなくなるタイプの  
のナイロン開発につながる

環境中で次第に溶けていくナイロン



釣り糸などに応用



光誘起親水化により分解を促進

その他の方向性(消化管ペプチダーゼ分解が起これば)



安全な玩具に利用



抜糸のいらぬ医療用縫合糸

プラスチックの未来を支えるために

0) ゴミはプラスチックに限らず減らす

1) 脱プラはビニル系ポリマー中心に、バイオベースポリマーへ代替

2) 縮合系のバイオベースポリマーはプラスチックの未来を救う可能性あり

3) 生分解性ポリマーの定義、評価標準、固定観念を一新する必要あり

4) 大企業はベンチャー精神を持ちつつチャレンジして欲しいと願います