SHIMADZU
Excellence in Science

Application Note

No. 70

環境・マテリアル

光誘起加水分解性バイオナイロンの光分解成分解析

金子 達雄*1

Environment / Material

■要旨

海洋プラスチックごみ問題が深刻化する中で、使用時には十分な性能を発揮するが海洋環境では速やかに分解するプラスチックの開発が待たれています。筆者らは光と水が同時に存在する環境下で初めて分解のスイッチの入る高性能なナイロン樹脂をイタコン酸から開発しました。このナイロンはピロリドン環を主鎖に持ち光誘起親水化を示すことが特徴ですが、その構造変化およびメカニズムは不明でした。そこで、高感度GC-MSを用いて光照射後における脱離成分の解析を行った所、CO_2脱離が高度に起こることが確認されました。これにより、CO_2遊離によりピロリドン環の光誘起開環が起こり、二級アミンが形成され親水化すると推定しました。

1. はじめに

世界の海に流出したプラスチックごみは計1億5000万トンとされ、さらに少なくとも800万トン/年が新たに流出していると推定されるため[1]、多くの海洋ゴミ回収プロジェクトが追い付かない現状があります。こうした大量のプラスチックごみは既に海の生態系に甚大な影響を与えています。例えば、海洋ごみの影響により、魚類、海鳥、海洋哺乳動物、ウミガメなど約700種もの生物が死傷しており、このうち92 %がポリ袋などのプラスチックごみの誤飲・摂取によります[2]。

プラスチックごみの摂取率は、アオウミガメで32 %[3]海鳥の90 %[4]と推定されています。ダボス会議で知られる世界経済フォーラムによると、現在、海へ流出している海洋プラスチックごみは、アジア諸国からの発生によるものが全体の82 %を占めるとされており[5]、2050年にはプラスチック生産量はさらに約4倍となり、「海洋プラスチックごみの量が海にいる魚を上回る」というショッキングな予測を発表しています[6]。また、日本は多くのプラスチックごみを「資源」という位置づけで中国を中心にアジア諸国に輸出してきたため、アジアからの海洋プラスチックごみ流出に何らかの影響を及ぼしてきた可能性もあります。またプラスチックごみは甚大な経済的損失をももたらしています。例えば、アジア太平洋地域でのプラスチックごみによる損失は、観光業年間6.2億ドル、漁業・養殖業では年間3.6億ドルになると推定されています[7]。したがって、海洋分解性プラスチックの開発により本問題を解決することとなれば、地球環境問題への貢献に加え、アジア太平洋地域だけでも上記規模の経済的損失低減を見込むことが出来ます。

以上の背景から、本問題における日本の責任は甚大でアジアのリーダー国である役割も大きいため、本国からのクリーンアースプロジェクトは急務です。その根本解決は海洋分解性プラスチックを流通させることにあります。反面、分解性であるが故に使用時の劣化スピードの速さがその実用化を妨げています。このトレードオフを打ち破るプラスチックは「使用時は十分な耐久性を持つ一方、海洋環境中に晒されることで分解性のスイッチが入るプラスチック」です。

＊1　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

そこで筆者らは、全8機関にわたる大学および公的機関の専門家とチームを組み海洋環境における外部刺激として海表面環境の強い太陽光照射と海中・海底における暗環境の両方に注目し、「光」をスイッチとして加水分解の開始する生分解性プラスチックの開発を目指して研究を進めることとなりました。このアイデアは内閣府およびNEDO主導の「ムーンショット型研究開発事業／2050年までに、地球環境再生に向けた持続可能な資源循環を実現」で認められ、昨年8月末より「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」というタイトルで本格的に進められています。本稿では、このプロジェクトのシーズとなる光誘起加水分解性に関して言及し、光照射により脱離する成分を世界最高レベルの感度を有するガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP™2020 NXにより評価した結果をまとめて報告します。

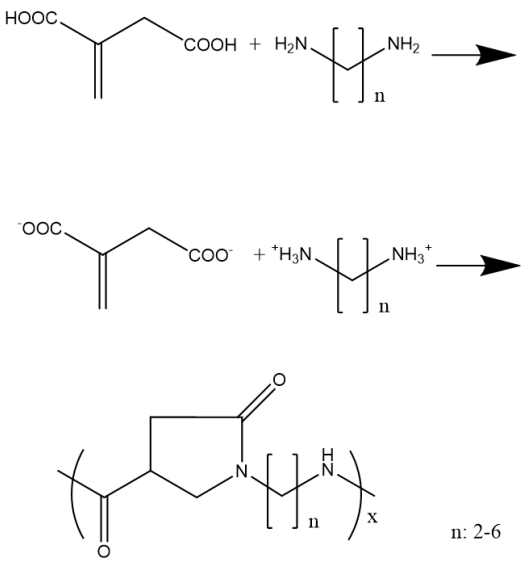

図1　試料として選択したイタコン酸由来ナイロンの化学構造式

2. 光誘起加水分解性

ここで用いる試料はイタコン酸由来のナイロンであり光照射をスイッチとして加水分解が開始する特徴を持ちます。イタコン酸はクエン酸の熱分解により得られる化合物ですが、現在ではバイオプロセスで工業生産されている数少ない化合物の一つであり大量生産されています（年間3万トン以上）。米国エネルギー省の"12 Top Biobased Molecules"にも選定されており、古くから接着剤やゴム添加物など多くの化学品原料として応用されています[8]。またイタコン酸の世界市場規模は80.8億円（2016年）、2017年から2025年までの年平均成長率は4.1％と、ニーズは増加しています[9]。一方、ナイロン合成に関する学術論文は我々の研究開始時には皆無でした。実際副反応の為にナイロン合成は極めて難しかったが、最終的には、塩モノマー法という合成法を駆使し明確な構造のイタコン酸由来ナイロン（i-Nylon）の合成に成功しました[10, 11]。i-Nylonが示すガラス転移温度Tgは80-97℃で従来のPA66やPA6の示すTg（57℃および53℃）と比較して高く[12]、この高耐熱性はi-Nylonが二種類のアミド（一般のアミドと同じ水素結合性のものと、高分子主鎖に剛直性を与える環状アミド）を持つことに起因します。力学物性に関しては、破断強度は65－90 Mpa、ヤング率は430－2800 Mpaでした。これらもPA66やPA6の示す力学物性（PA66：破断強度：65－68 Mpa、ヤング率: 590－1700 Mpa）[13, 14]（PA6：力学強度：41－60 Mpa、ヤング率：440－1400 Mpa）[14, 15]を超える値でした。またi-Nylonはアルカリ加水分解性や土壌分解性を示した上、紫外線照射により次第に水中に消失していく現象も観察されました（図2写真）[8, 9]。この現象から、樹脂の分解と同時に崩壊が顕著に起こることがi-Nylonの特徴であることが分かります。

一方、20世紀後半に精力的に進められた光酸化分解性プラスチックに関する研究で明確になっているように、全ての有機物質は光照射により分解する性質を持ちます。これは既に開発されている海洋分解性プラスチック（脂肪族ポリエステル）においても例外ではなく、光分解の寄与を無視することは出来ません。我々の試料に於いても「光スイッチ」を用いる方法論を提案している以上は光分解の寄与を特に注意深く評価する必要があります。そこで、光による直接分解がイタコン酸由来ナイロンにおいてどのようなプロセスで起こるのかを明確にするために以下の研究をすすめました。

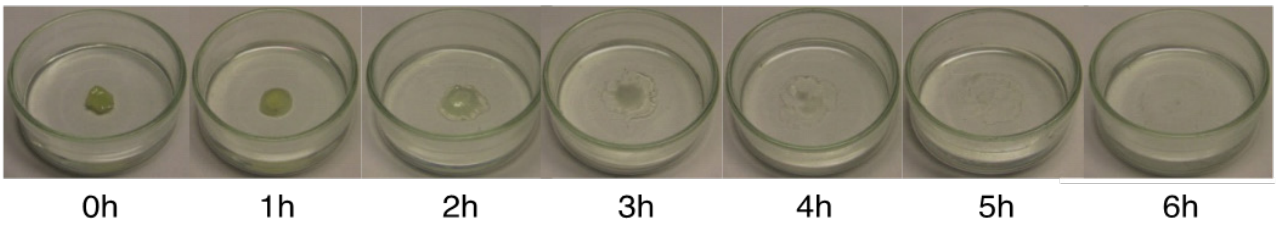

図2　高圧水銀灯（波長：UV-B）照射によるバイオナイロンの水への可溶化挙動

3. 光照射による脱離成分分析

試料としては図3に示すi-Nylonのn=6（Nylon 6i）のものを用いました。試料200 mgをスクリューキャップ付き石英セルに入れミリQ水1 mlを添加し、その後キセノンランプ（浜松ホトニクスLIGHTNINGCURE LC8、波長 300-450 nm、照射距離10 cm）を6時間照射し気相部分をガスタイトシリンジで採取してGC-MSに注入しました。GC-MSはGCMS-QP2020 NX（島津製作所製）、分析ライブラリはNISTマススペクトルライブラリ2020年版を用いました。

分析条件（表1）としては、二酸化炭素および低質量の炭化水素類分析のためにPLOTカラム（SH-Q-BOND［0.32 mm（内径）、30 m（長さ）、10 µm（膜厚）］） を、より高質量のものの分析のためにキャピラリカラム（SH-5MS［0.25 mm（内径）、 30 m（長さ）、0.25 µm（膜厚）］）を用いました。光照射の無いものをコントロールとして用いました。

図 3　Nylon 6iの光照射なし（左）、6時間キセノンランプ照射（右）

GCMS-QP™2020 NX

表 1　装置システムおよび分析条件（PLOTカラム）

GC-MS	: GCMS-QP2020 NX
分析カラム	SH-Q-BOND（30 m×0.32 mm、10 µm） （コードNo., 221-75764-30、島津製作所） : SH-I Guard Column （0.32 mm、1.5 m MS側接続）
GC	
気化室温度	: 250 ℃
注入モード	: スプリット
スプリット比	: 30
キャリアガス	: ヘリウム
制御モード	: 線速度（52.8 cm/秒）
カラムオーブン温度	: 35 ℃（1 分）→（15 ℃/分）→ 270 ℃（10 分）
試料注入量	: 500 µL
試料注入方法	: ガスタイトシリンジによるマニュアル注入
MS	
イオン源温度	: 200 ℃
インターフェイス温度	: 250 ℃
測定モード	: スキャン
イベント時間	: 0.3秒
開始 ー 終了（*m/z*）	: 20 ー 300

測定の結果、図4のクロマトグラムが得られ、光照射によりいくつかの揮発成分が検出されたことが分かります。その内容を表2にまとめました。気化成分として最も多いのは二酸化炭素であり、アセトアルデヒド、エチレン、プロペン、エタン、ブタンなどがこの順で多く検出されました。同様に高質量成分をキャピラリカラムで調べた結果、ペンテン、ベンゼン、オクテンなどが検出されました。

以上の結果は、Nylon 6iに光照射をするときに、ここに示す成分が脱離する機構の光分解が起こっていることを示しており、特に二酸化炭素が他の成分に比べて二桁多くの量が検出されていることから光酸化分解が起こっていることが明確となりました。また炭素数6以下の脂肪族炭化水素の検出はイタコン酸部分およびヘキサメチレン部分からの脱離と考えられます。

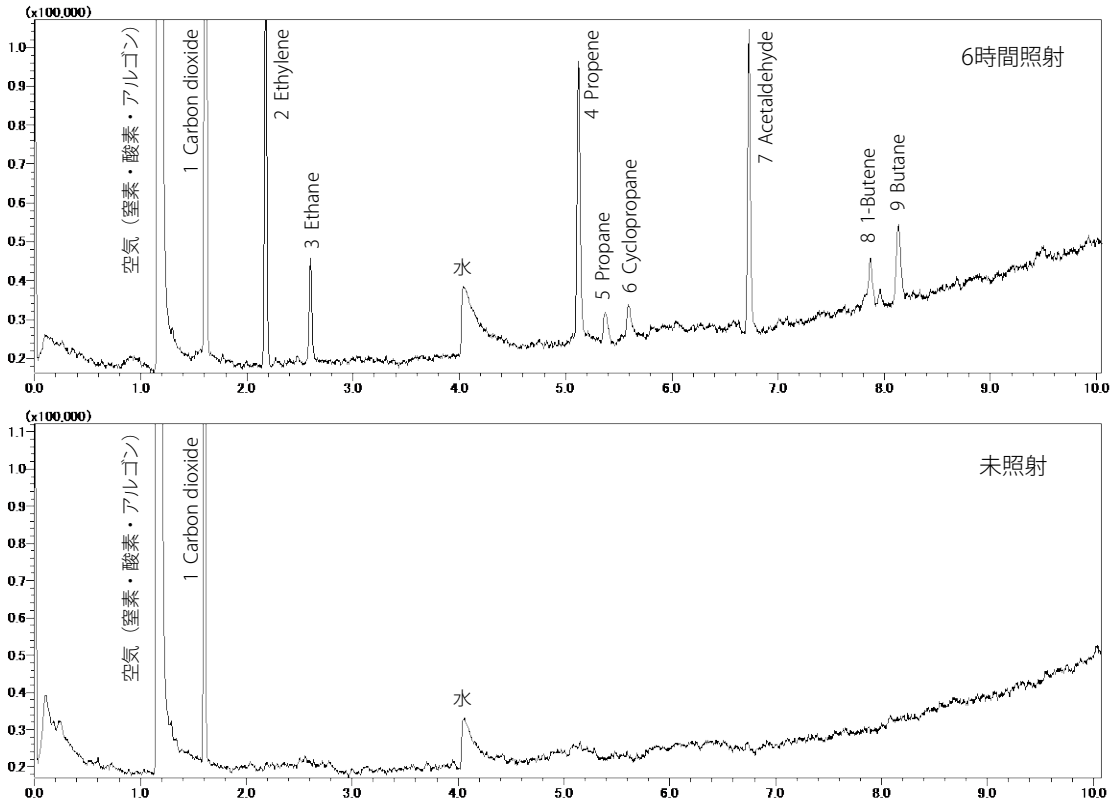

図 4　Nylon 6iのTICクロマトグラム（PLOTカラム）

表 2　シミラリティ検索で一番目にヒットした化合物

ID	化合物名	類似度	分子式	*m/z*	面積	
					未照射	6時間照射
1	Carbon dioxide(*)	99	CO2	44	384778	3384080
2	Ethylene	99	C2H4	28		43828
3	Ethane	98	C2H6	28		23271
4	Propene	96	C3H6	41		32695
5	Propane	92	C3H8	29		3904
6	Cyclopropane	92	C3H6	42		4024
7	Acetaldehyde	97	C2H4O	29		62871
8	1-Butene	94	C4H8	41		9159
9	Butane	93	C4H10	43		18331

(*)　別成分が一番目にヒットしたが次の資料に示される保持時間によりCO_2と推定
（資料　Carbon dioxide（CO_2）：GCMS Application Data Sheet No.56 GC-MS）

ベンゼンも検出されていますがこれは脱離物質の反応か別物質由来のものと考えられます。また、ナイロンの分解であるにもかかわらず含窒素成分が検出されないのは、極性が高くなると気化せず水に溶け込むためと考察しました。

ここで起こる光酸化分解は一般にポリエチレンなどで起こる分解の他に、アミド結合に酸素が付加して二酸化炭素として脱離する反応が共存すると考えられます。この時、主鎖のアミドは主鎖切断を引き起こすものですが、ピロリドン環のカルボニル脱離から図5に示す形の構造変化が想定できます。これにより、親水性の高い二級アミンが主鎖中に取り残されるため、光照射により親水性が高まるものと考えられます。

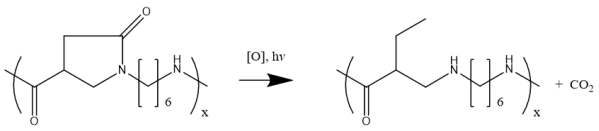

図 5　ピロリドン環に光酸化分解が起こった際に想定される開環反応

4. おわりに

微生物によって生産されるイタコン酸を用いることで、高耐熱高強度および光をトリガーとする加水分解性を示すバイオナイロン開発が行なわれました。さらに、GC-MSにより光照射による脱離成分が明確となり、光分解機構および光誘起水溶化のメカニズムが明確となりました。将来、i-Nylonを釣り糸などに応用すれば、海洋に投棄された釣り糸は太陽光に含まれる紫外線より次第に劣化（低分子化）、水溶化崩壊、生分解する理想的な分解性プラスチックとして期待できます。

<謝辞>
本稿における成果はERCA環境研究総合推進費（1-2005）およびムーンショット事業（JPNP18016）における研究支援のもとで行われたものです。また、GC-MS評価を遂行された(株)島津製作所に心より御礼申し上げます。

<参考文献>
1) McKinsey & Company, Report "Stemming the Tide: Land-based strategies for a plastic- free ocean" (2015))
2) S.C. Gall, et al. Mar Pollut Bull. 92, 170 (2015)
3) Q. Schuyler, et al. Conserv. Biol. 28(1), 129 (2014)
4) C. Wilcox, et al. Proc. Nat. Acad. Sci, USA, 112(38), 118992 (2015)
5) J. R. Jambeck et al. Science　347(6223), 768 (2015)
6) L. Neufeld, et al. ed. "The new plastics economy: rethinking the future of plastics." World Economic Forum (2016))
7) APEC Marine Resources Conservation Working Group, Economy Report – China (2009)
8) http://www.biofuelsdigest. com/bdigest/2015/04/30/the-does-12-top-biobased-molecules-what-became-of-them/2025
9) https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/itaconic-acid-market-35695455.html?gclid=Cj0KCQjwpfHzBRCiARIsAH HzyZoEawekptGRhA786ZZ3FD5 6M4k1k4qHmT0OWB5ZmwHW4SFTww_KjlQaAkREEALw_wcB
10) T. Klement, J. Büchs Bioresource Tech. 135, 422 (2013).
11) 永井 進、吉田 経之助、高分子化学 17(177),79 (1960)
12) T. Robert, S. Friebel, Green Chem., 18, 2922 (2016)
13) M. Ali, S. Tateyama, et al. Polym. Degrade. Stabil. 109, 367 (2014).
14) M. Ali, et al. Macromolecules, 46(10), 3719 (2013).
15) R. Greco, L. Nicolais, Polymer, 17, 1049 (1971)
16) J. Gao, et al. J. Am. Chem. Soc, 128(23), 7492 (2006).
17) (a) R. Jarrar, et al. J. Appl. Polym. Sci. 124(3), 1880 (2012). (b) R. Greco, et al. Polymer, 17(12), 1049 (1976). (c) J. Charles, et al. E-J. Chem. 6(1), 23 (2009).
18) H. Wang, et al. Polym. Comp, 21(1), 114 (2000).

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2021 年 10 月