

バイオマス由来を判別できる新技術を開発 ～低コスト・簡便なバイオベース炭素含有率測定法～

内田海路
地方独立行政法人
東京都立産業技術研究センター

都産技研とは？

都産技研＝

東京都が設立した

中小企業を技術面で支援する

国内最大級の鉱工業系公設試験研究機関

公設試験研究機関：

主にその地域の強み出る産業（地場産業）に関し
中小企業を支援するために設立された研究機関
各都道府県に1つ以上設置されており、
全国で100以上

産業を担う東京の中小企業
を科学技術で支え、
すべての人々の生活に貢献
することが私たちの使命



中小企業（製造業）とは？

- ①資本金の額又は出資の総額が3億円以下の会社
- ②常時使用する従業員の数が300人以下の会社及び個人



東京都内の企業は約25万社
その**98.9%**が中小企業



中小企業は東京都の経済を
支える重要な基盤



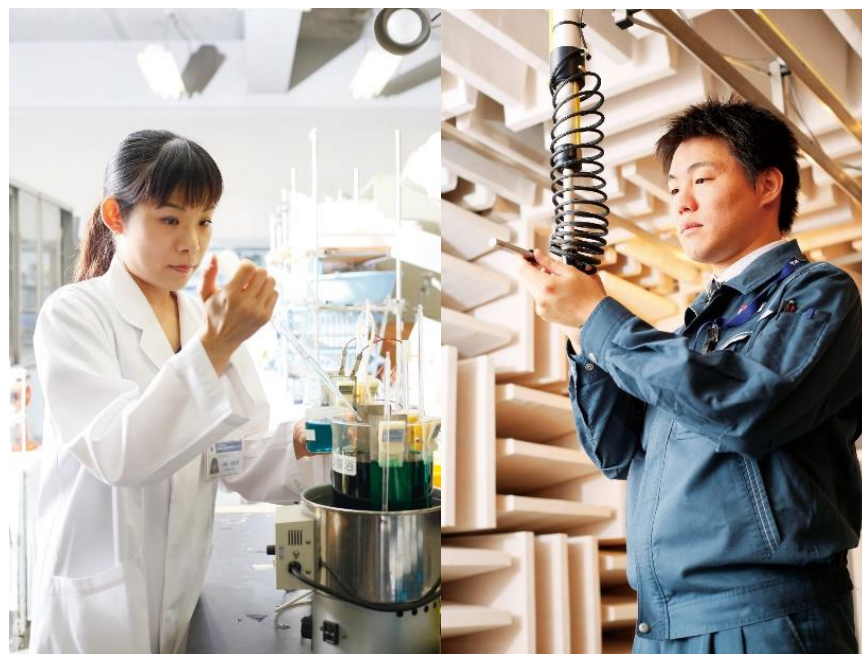
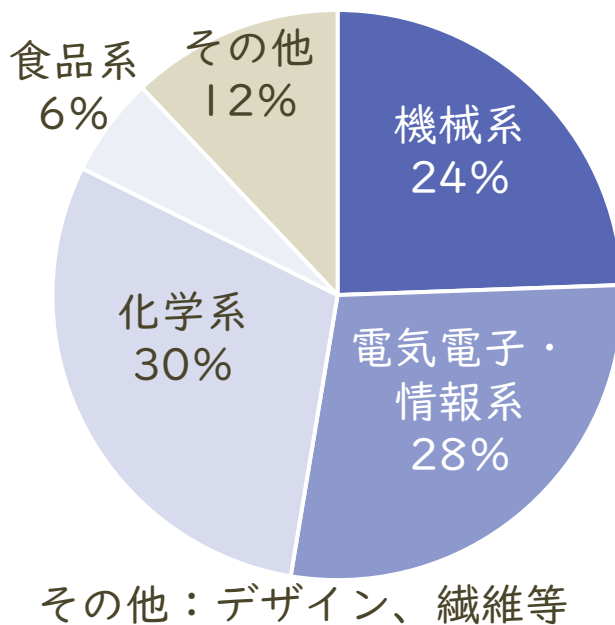
中小企業の活性化は東京都の
重点施策の一つ

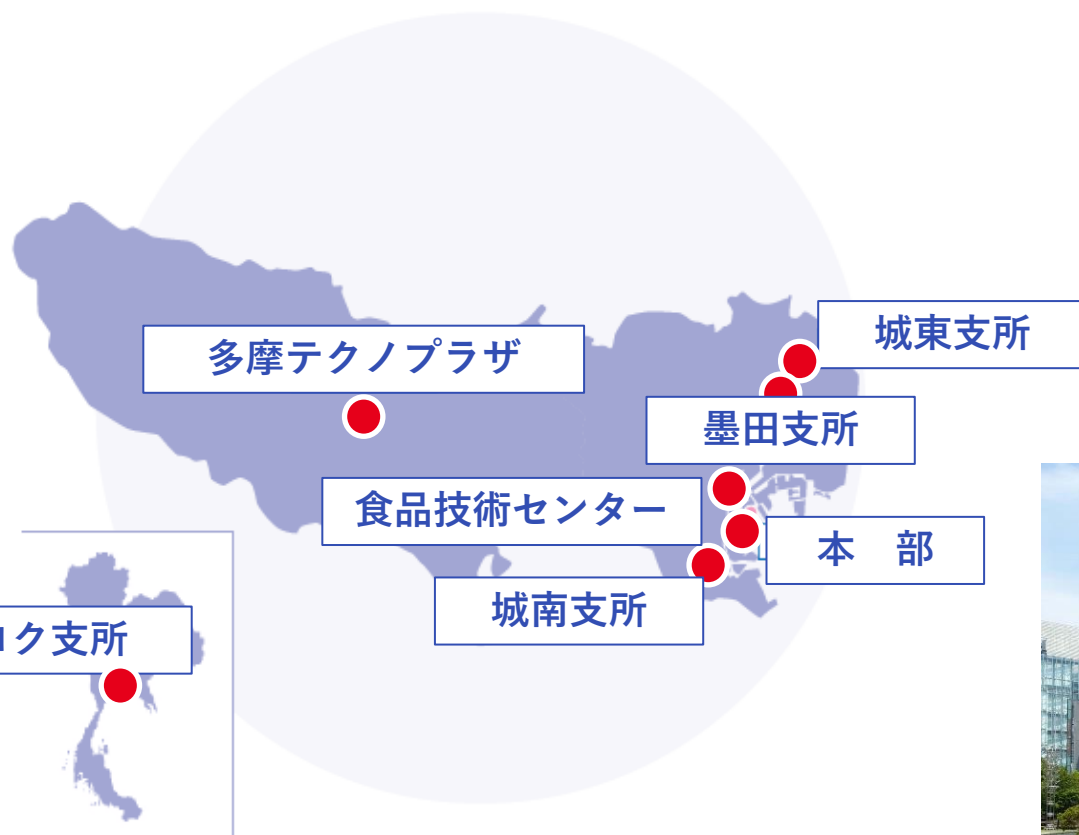
職員数

327名（研究員271名、事務職56名）

2023年4月1日時点

専門性





都内 6 拠点 + 海外 1 拠点

①国内最大級の規模！

予算、職員数ともに鉱工業系の公設試として全国最大級

②対応分野が広い！

都内の中小企業は千差万別

必要な支援を行うために幅広い分野に対応
都産技研しか対応できない試験なども多数

③地方独立行政法人として運営！

全国に先駆けて2006年に地独化し、自由度の高い経営

製品に関するトラブルや製品試作、試作品の試験等のお客さまから寄せられる相談に対応（技術相談は無料）



- ・ 経験や幅広い知識が必要な業務
- ・ 中小企業のニーズを知り、研究開発に役立てることも

機器利用

お客さま自身で試験を行う

約15万件

2022年度実績

お客さまが安全に機器を操作して試験を行えるよう支援
得られたデータの評価方法や対策をサポートすることも

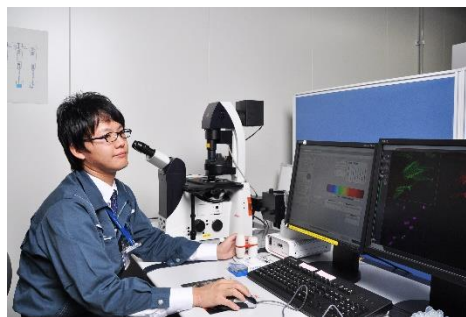
依頼試験

試験品をお預かりして研究員が試験

約10万件

2022年度実績

高品質の試験データの提供はもちろんのこと
証明書の発行や試験結果に基づく技術的なアドバイスも実施



バイオベース度測定

バイオプラスチックの定義

バイオマスプラスチック

原料として再生可能な有機資源由来の物質を含み、化学的又は生物学的に合成することにより得られる高分子材料

生分解性プラスチック

微生物の働きにより分子レベルまで分解し、最終的には二酸化炭素と水となって自然界へ循環していく性質を持つプラスチック

バイオマス由来

バイオマスプラスチック

PE, PET
PA, PTT

PLA: ポリ乳酸
PHA: ポリヒドロキシアルカン酸
PBS: ポリブチレンサクシネート

非生分解性

生分解性

従来のプラスチック

PE: ポリエチレン
PP: ポリプロピレン
PET: ポリエチレンテレフタレート

PBAT: ポリブチレンアジペート
テレフタレート
PCL: ポリカプロラクトン

生分解性プラスチック

非バイオマス由来

バイオベース度とは？

バイオマス製品がどれくらいの割合で植物由来の炭素を含むか？

- ・石油由来ポリエチレン 75%
- ・サトウキビ由来ポリエチレン 25%

$$\frac{25}{75 + 25} \times 100 = 25\%$$

バイオベース度の測定方法
⇒放射性炭素（C-14）の測定

（規格：ASTM D6866, ISO16620-2,-3）

バイオマスマーク
（一般社団法人日本有機資源協会）



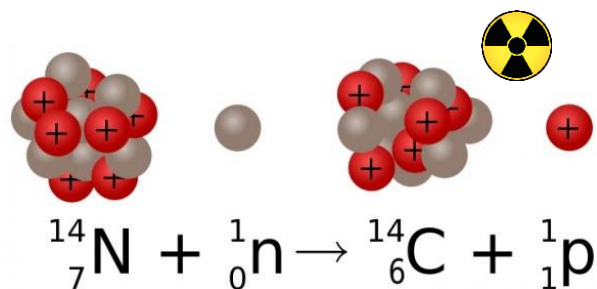
バイオプラマーク
（日本バイオプラスチック協会）

規格：ASTM D6866

製品中における
生物由来の資源（バイオマス）の含有割合

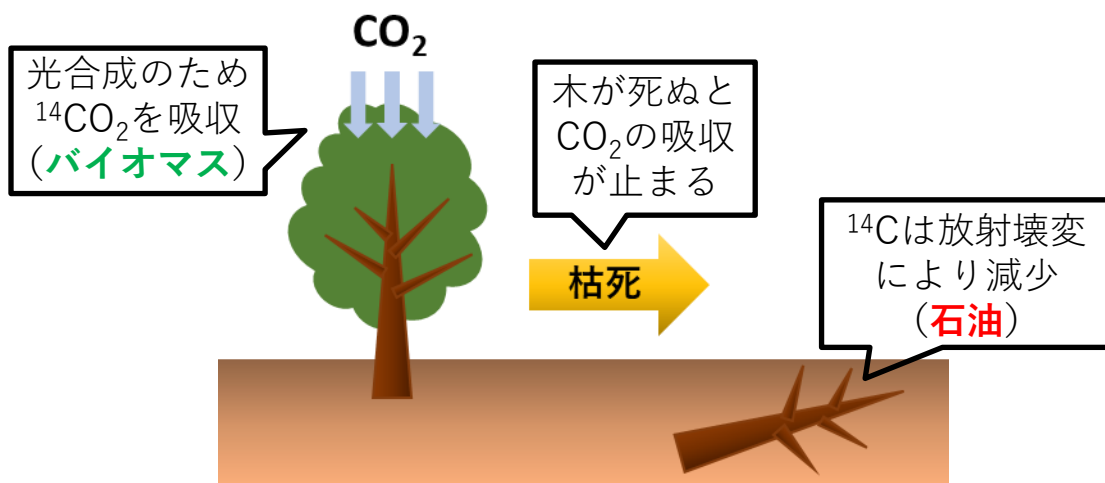
1. ポジティブリスト記載のバイオマスプラスチックを使用すること
2. 製品中のバイオマスプラスチック度が、25.0wt%以上のプラスチック製品。
3. JBPA指定の使用禁止物質を含まないこと

バイオマスと石油由来の判別方法：放射性炭素同位体 ^{14}C の含有量を測定



宇宙線と高層大気の
核反応により生成
→ $^{14}\text{CO}_2$ として存在

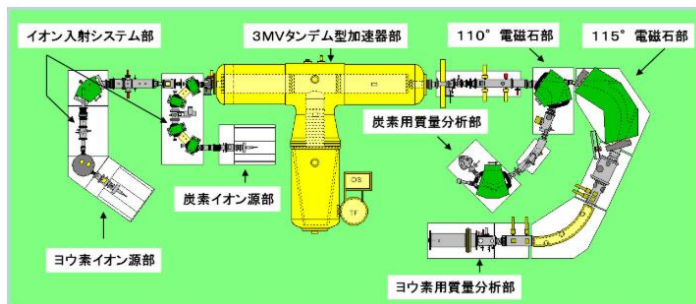
半減期 5730 y
存在比 1.2 ppt
(地質時代 $> 10^6$ y)



バイオ由来： ^{14}C 有り
石油由来： ^{14}C 無し

↓
判別可能

- ・ **加速器質量分析 (AMS)** : 主流の方法、年代測定にも使用される
タンデム型加速器を用いてイオンを加速・分離
→炭素同位体比 ($^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C}$) を直接カウントする



- ・ 高精度
- ・ 装置が希少で高価
- ・ 大きな装置

日本原子力研究開発機構ホームページ
<https://www.jaea.go.jp/04/aomori/ams/outline.html>

- ・ **液体シンチレーションカウンタ (LSC)**
 ^{14}C から放出されるベータ線の放射能をカウント
→ ^{14}C 濃度を計算



- ・ 精度はAMSには劣る
- ・ 装置が比較的安価
- ・ コンパクト

revvityホームページ
<https://www.revvity.co.jp/product/quantulus-gct-6220-110v-a622000>

	加速器質量分析 (AMS)	液体シンチレーション (ベンゼン法)	液体シンチレーション (本研究)
前処理	燃焼 $\Rightarrow$ CO ₂ $\Rightarrow$ グラフアイト $\Rightarrow$ 加速器質量分析	燃焼 $\Rightarrow$ CO ₂ $\Rightarrow$ CaCO ₃ $\Rightarrow$ CO ₂ $\Rightarrow$ Li ₂ C ₂ $\Rightarrow$ アセチレン $\Rightarrow$ ベンゼン $\Rightarrow$ 液体シンチレーション	燃焼 $\Rightarrow$ CO ₂ $\Rightarrow$ <u>有機塩基で固定化</u> $\Rightarrow$ 液体シンチレーション
測定精度	◎ (0.5 %)	○ (3 %)	△ (5～10 %)
装置価格	2億円～	～4000万円	～4000万円
装置保有台数	数台	数十台以上	数十台以上

提案する手法の特徴

- ・ 前処理工程を大幅に簡易化
- ・ 比較的安価な液体シンチレーションカウンタを使用
- ・ AMSよりも測定精度は落ちる

提案する手法：有機塩基によるCO₂捕集

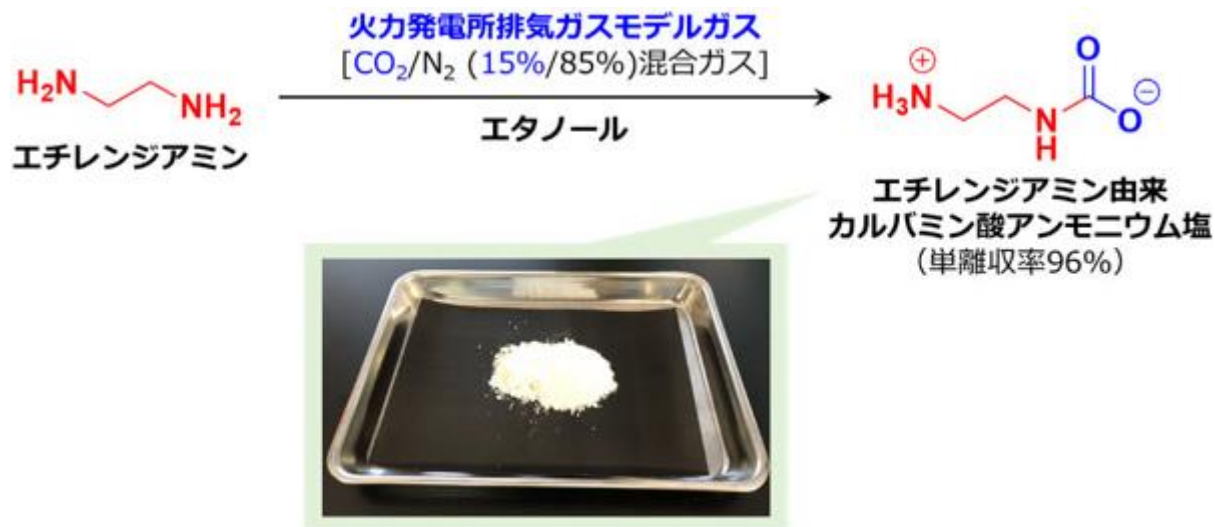
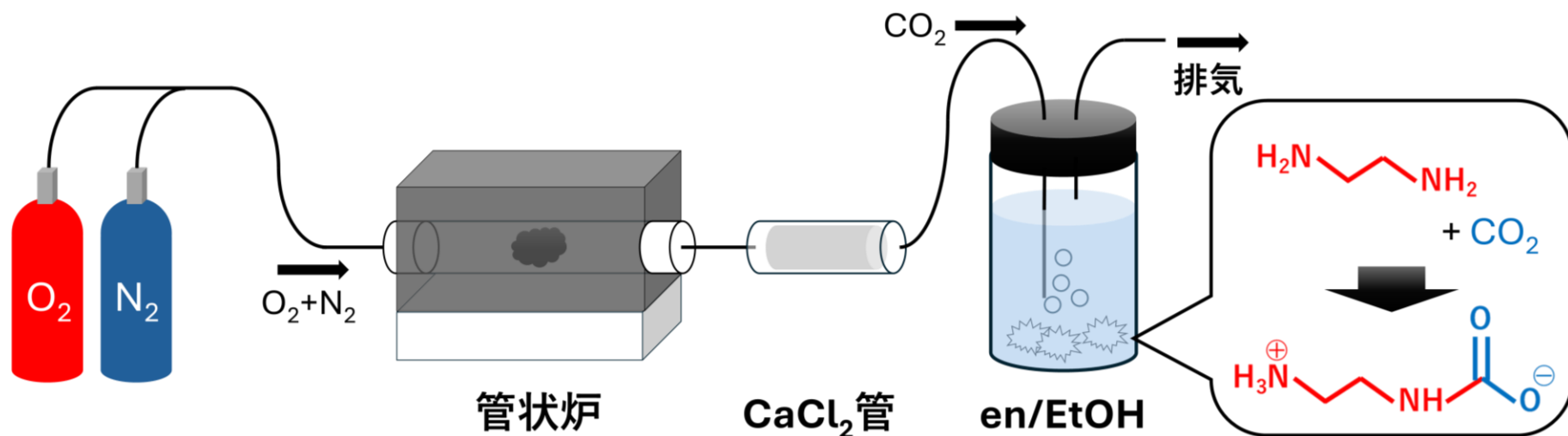


図2 エチレンジアミン由来のカルバミン酸アンモニウム塩の合成

産総研ホームページ：https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2021/pr20210514/pr20210514.html
Koizumi, H. et al. One-pot catalytic synthesis of urea derivatives from alkyl ammonium carbamates using low concentrations of CO₂. Commun Chem 4, 66 (2021).

エチレンジアミンのエタノール溶液を用いた効率的なCO₂捕集
→試料前処理に応用

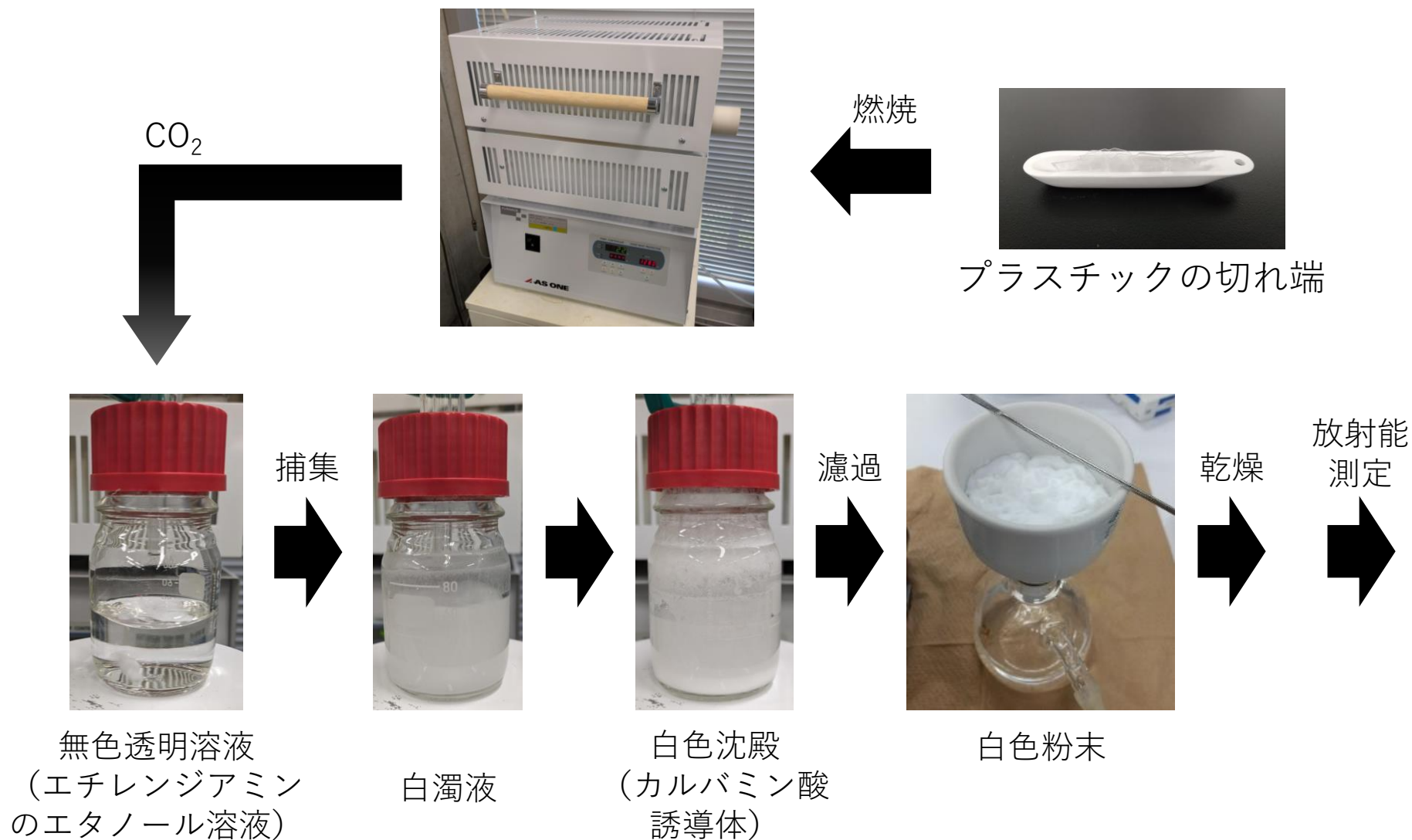
提案する手法：前処理実験系



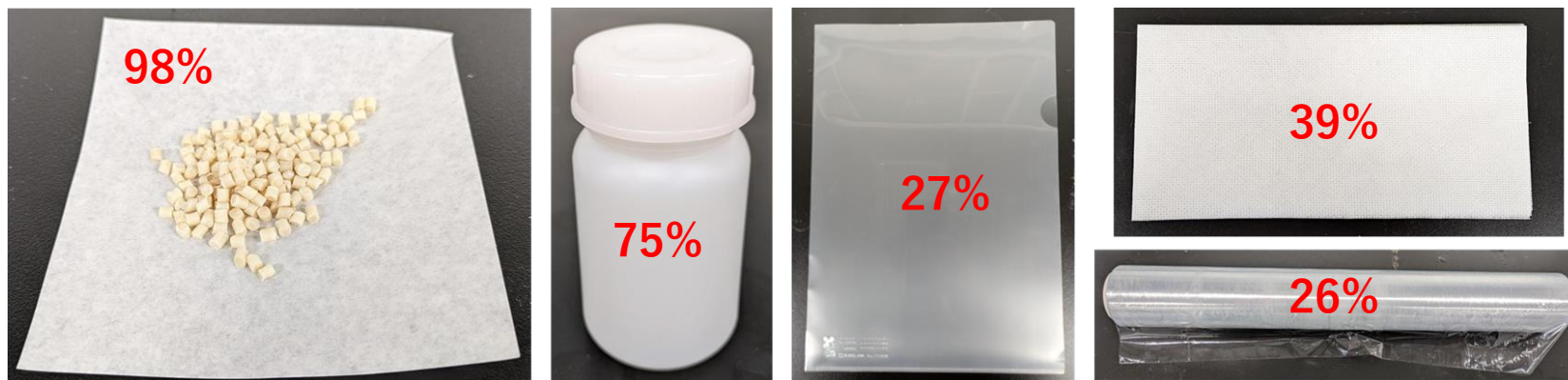
- ①電气管状炉中で試料を完全燃焼
- ②発生した CO_2 をエチレンジアミン溶液で捕集
- ③カルバミン酸誘導体を濾過で回収



放射能測定



様々なバイオベース度（25~98%）の製品の前処理の結果



	使用量 / g	収量 / g
ペレット (98)	1.50	3.37
ボトル (75)	1.51	4.68
クロス (39)	1.46	3.79
クリアファイル (27)	1.64	3.03
ラップ (26)	1.57	3.26

サンプルのバイオベース度を評価するためには基準となる試料が必要
→ バイオベース度既知（100%と0%）の参照試料を調製

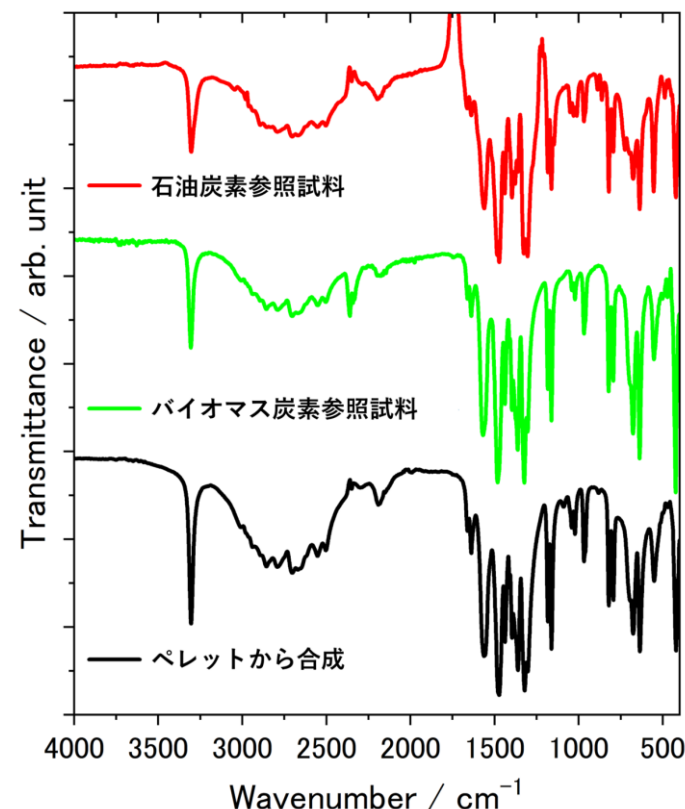
① バイオマス炭素参照試料

バイオベース度100%の
大気中のCO₂から合成



② 石油炭素参照試料

バイオベース度0%の
市販のCO₂スプレーから合成



合成条件や炭素源に依らず同じ化合物が合成できていることを確認

参照試料の液体シンチレーション計測の結果

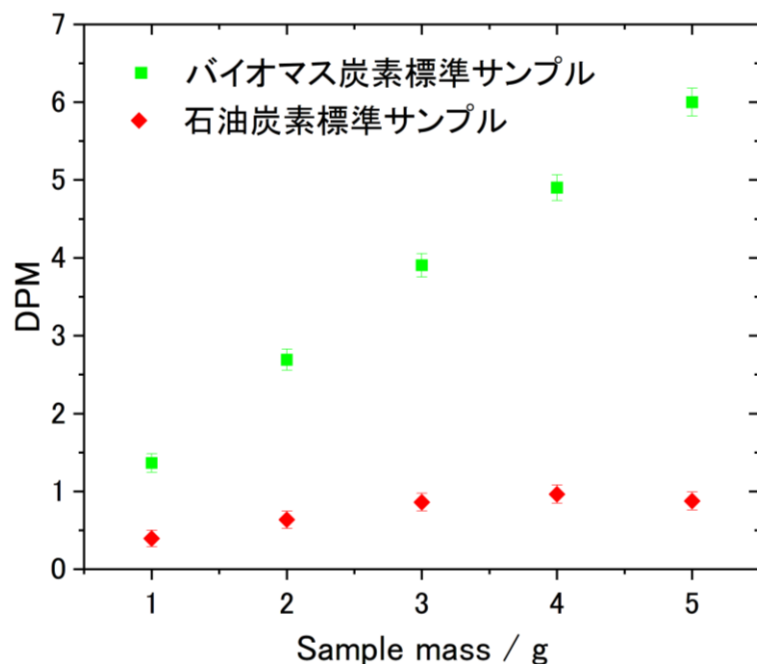
測定条件

測定範囲：4 – 156 keV

測定時間：360 min × 2

試料重量：1.0 ~ 5.0 g

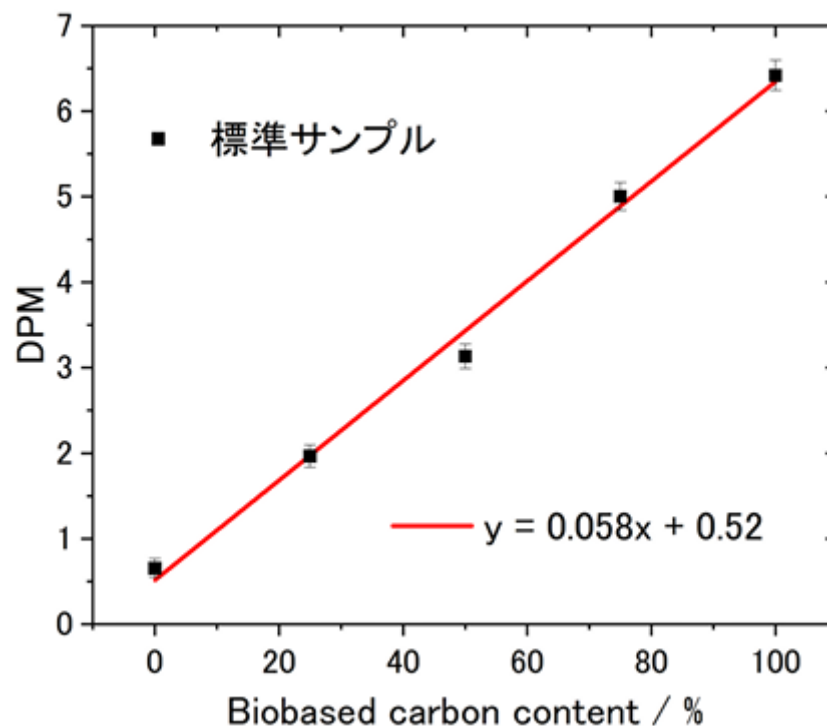
カクテル：Scintisol AI-1



試料重量(g)	放射能(Bq)	検出効率(%)
1.0	2.27×10^{-2}	85.8
2.0	4.49×10^{-2}	84.6
3.0	6.51×10^{-2}	81.8
4.0	8.17×10^{-2}	77.0
5.0	1.00×10^{-1}	75.5

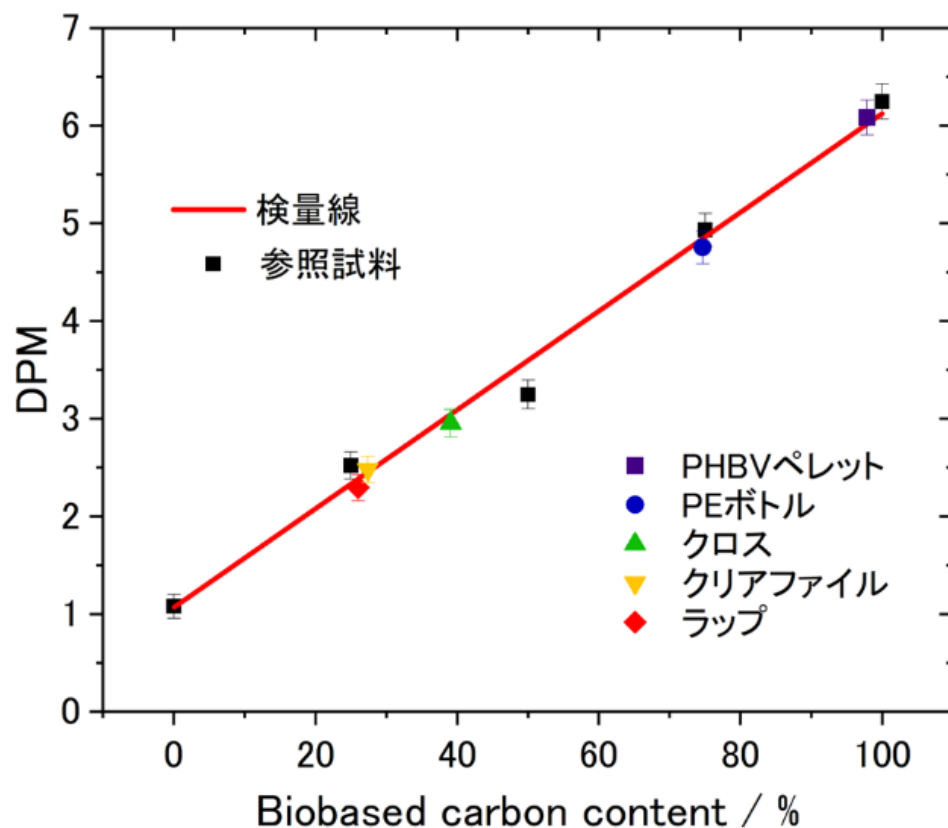
バイオマス由来炭素と石油資源由来炭素を判別可能

バイオマス炭素参照試料と石油炭素参照試料を混合し、
バイオベース度0、25、50、75、100のサンプルを調製
→「バイオベース度－放射能」検量線を作成



直線性の良い ($R^2 > 0.999$) 検量線が得られた
→ バイオベース度と放射能は比例関係にあることを確認

サンプルの放射能測定の結果を検量線に当てはめバイオベース度を算出



	本研究	AMS	差
ペレット	98.5	97.9	+0.6
PEボトル	72.1	74.7	-2.6
クロス	35.2	39.1	-3.9
ファイル	26.4	27.4	-1.0
ラップ	22.9	26.0	-3.1

簡便・低コストな測定法でありながら、従来法と近い値を得られた

現状

- ・研究段階
- ・依頼試験（定型的な試験）は未実施
- ・バイオマスマーク、バイオマスプラマークの認定には使用不可

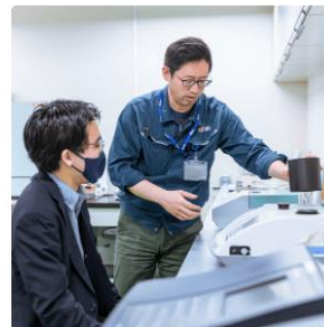
オーダーメイド型技術支援

お客様の開発段階（企画から販売促進まで）に応じて、きめ細かく柔軟にサポートします。
製品の試作・品質評価など、依頼試験・機器利用で対応できないものにご活用ください。

オーダーメイド型技術支援とは

ご利用の手順

支援事例



- ・バイオマス製品の開発を検討している方
- ・バイオベース度を測定してみたい方
- ・本技術の社会実装を目指して共同研究していただける方

OM（オーダーメイド）試験での対応を検討いたします。
まずはお気軽にご相談ください。（技術相談は無料）