

番号: A-16-1J

PJ: 生分解開始スイッチ機能を有する海洋分解性プラスチックの研究開発

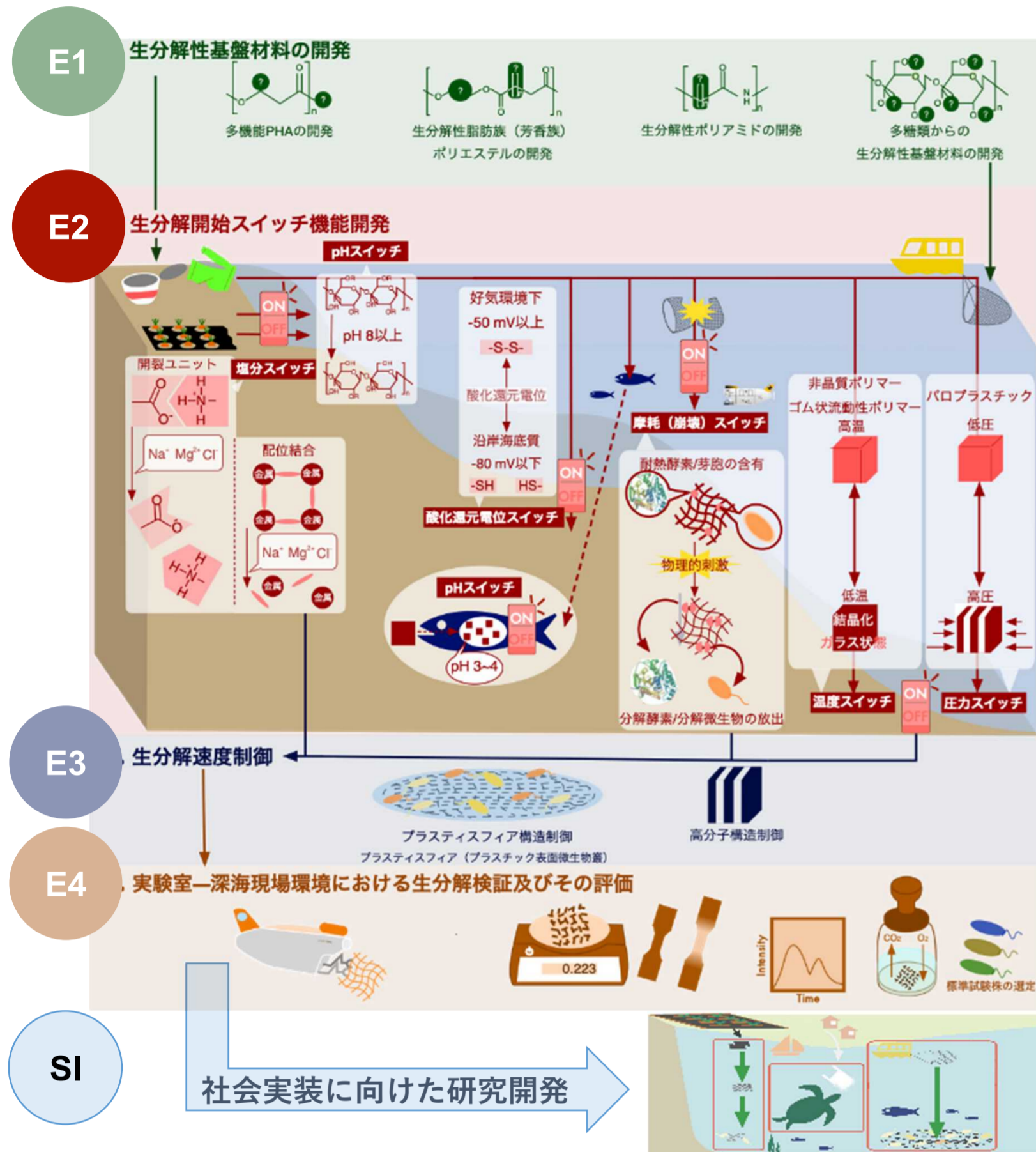
テーマ名: プロジェクト全体

担当機関名: 群馬大学、東京大学、東工大、理研、JAMSTEC

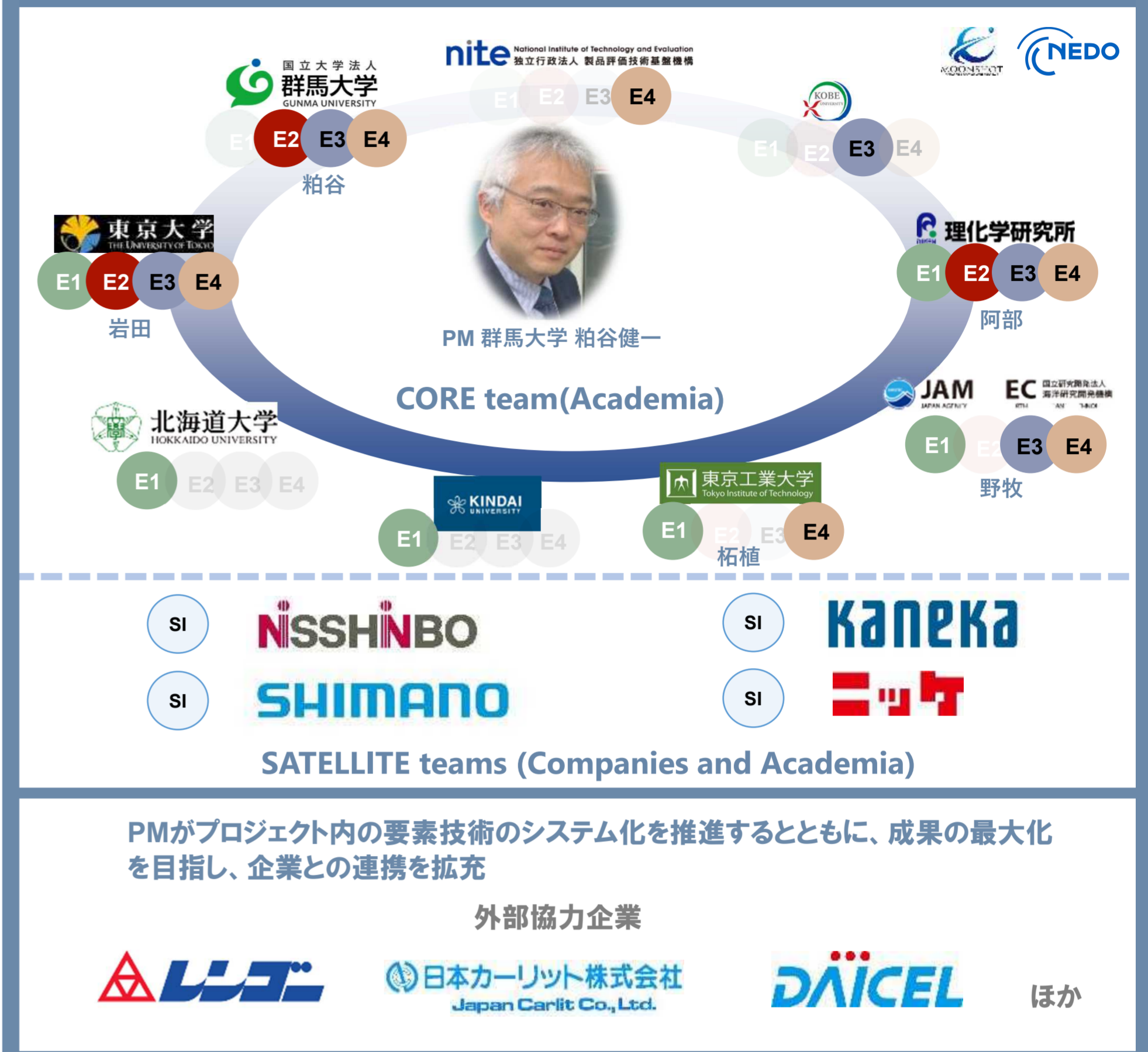
問合せ先: 群馬大学 粕谷健一 (kkasuya@gunma-u.ac.jp)



プロジェクトの研究開発の概要・目標

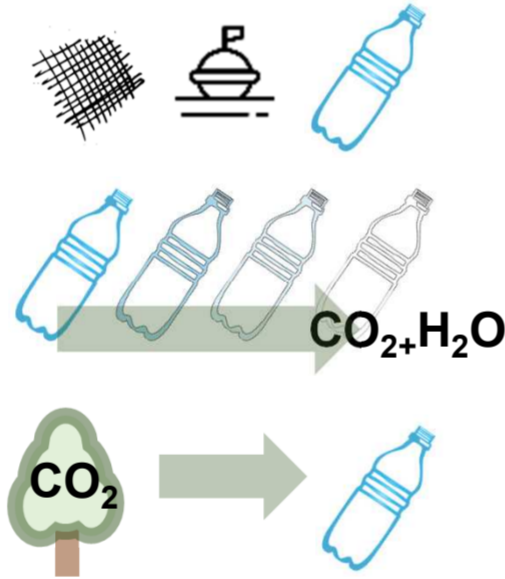


研究開発体制

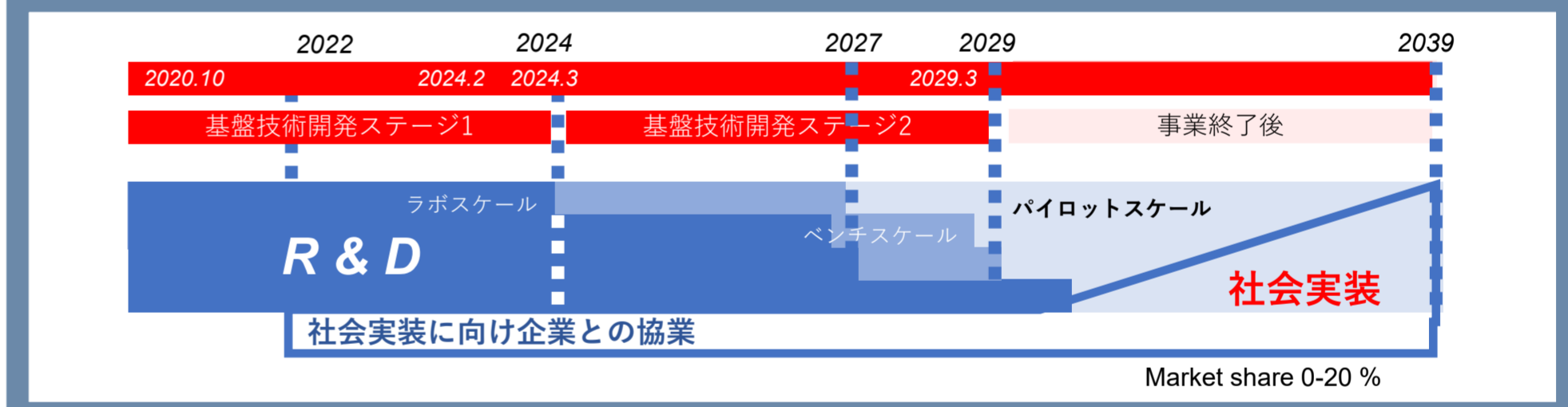


プロジェクト目標

- 1. Switching function discovered, 30°C seawater, 90% biodegradability in 6 months...
2. Deep sea environment testing...
3. Biomass and CO2 as raw materials...



研究開発タイムスケジュール



国際連携による効果的かつ効率的な推進

海洋表層での生分解性プラスチック分解評価

Collaboration with NOAA, featuring Patrick Berk, Research Scientist, and images of field research.

マングローブでの生分解性プラスチック分解評価

Collaboration with Universiti Sains Malaysia (USM), featuring Sudesh Kumar, Professor, and images of mangrove field research.

国民との科学・技術対話に関する取り組み

GIGAスクール×深海の一環として、全国の小学生2万4千人以上と、文部科学大臣らとオンライン生中継を行いながら、初島沖855 mに新規生分解性素材を設置...



国立科学博物館 特別展「海 - 生命のみなもと -」(2023/7/15-10/9 主催: JAMSTEC 他)において、海洋生分解性プラスチックなどを展示...



NEDOムーンショット伊藤PJとの共同実施

- 東南アジア地域での試験実施・広報活動の展開
- 海洋生分解性プラスチックの分解試験実施 (マレーシア・タイ・インドネシア)
- ワークショップ開催 (タイ・マレーシア (予2024秋))



メディア出演、市民向け(海洋生分解プラの啓発活動)

- BSフジ ガリレオX 2023/11/26
NHK サイエンスZERO 2023/11/25
テレビ愛知 5時スタ 2023/8/21
富士通 DESIGN SPECTACLES 2023/8/3・10
G7群馬高崎デジタル・技術大臣会合 デジタル技術展 2023/4/30
NTV スッキリ番組内で紹介 20220608

番号: A-16-2J

PJ: 生分解開始スイッチ機能を有する海洋分解性プラスチックの研究開発

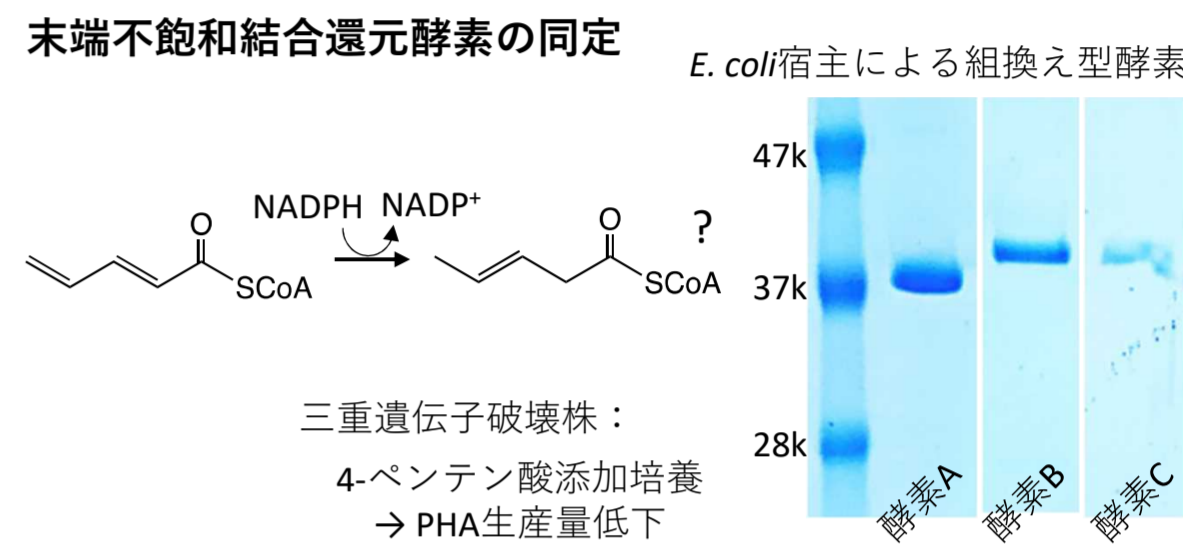
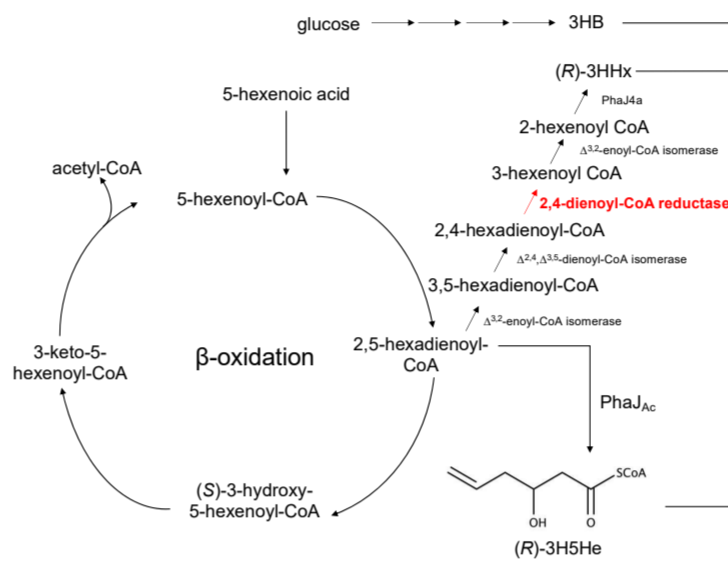
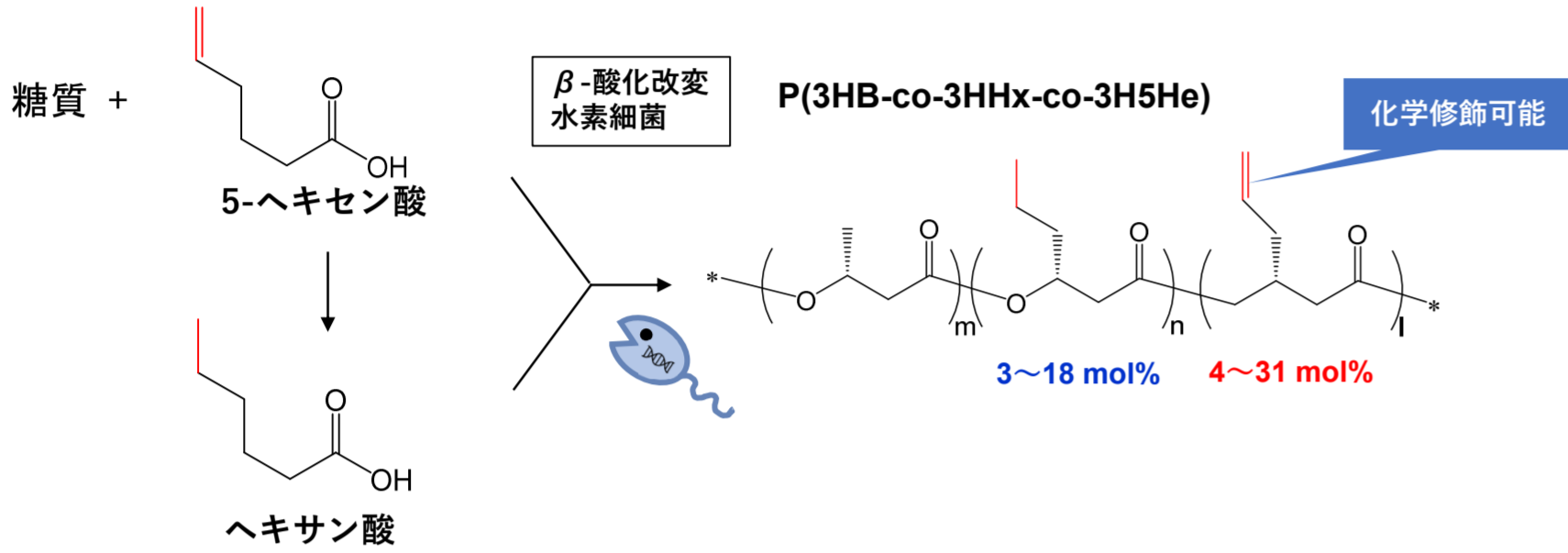
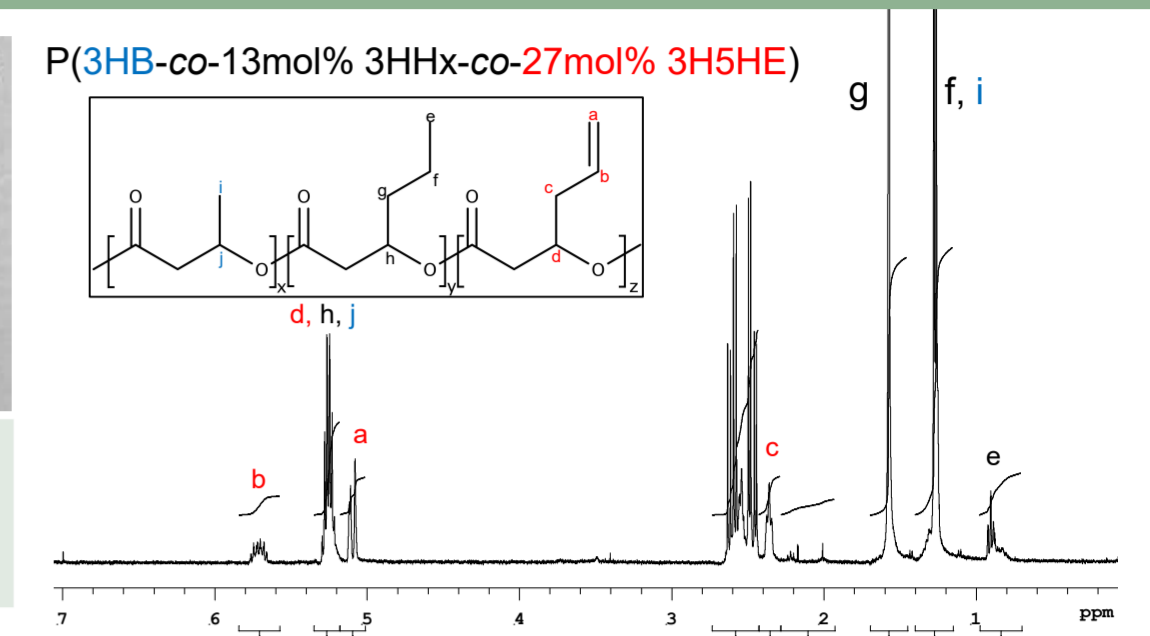
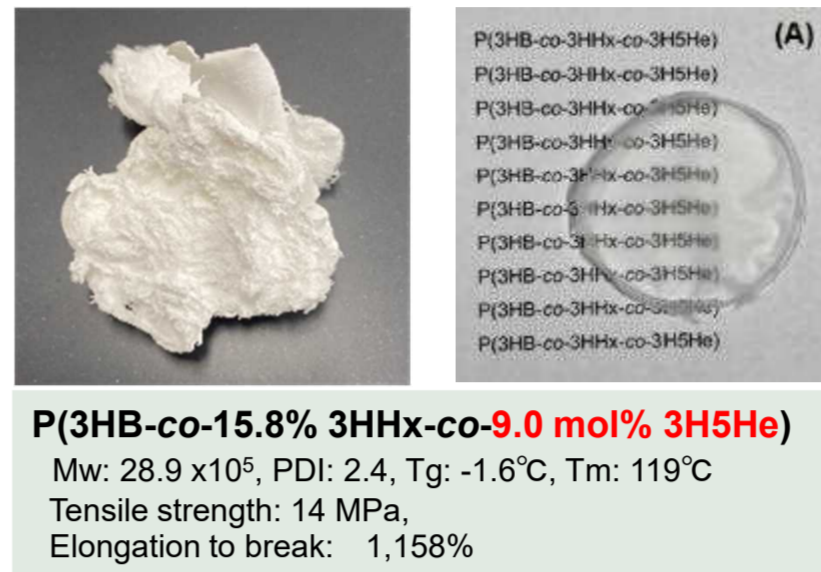
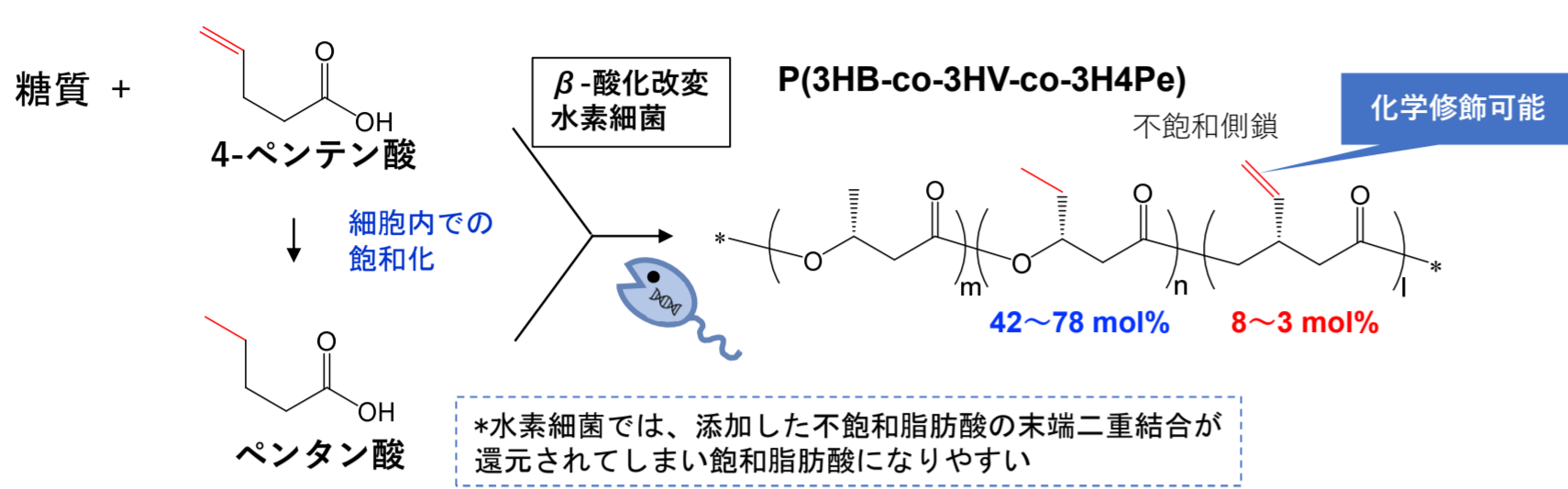
テーマ名: E1 生分解性基盤材料の開発

担当機関名: 東京大学、東工大、理研、JAMSTEC

問合せ先: 群馬大学 柏谷健一 (kkasuya@gunma-u.ac.jp)

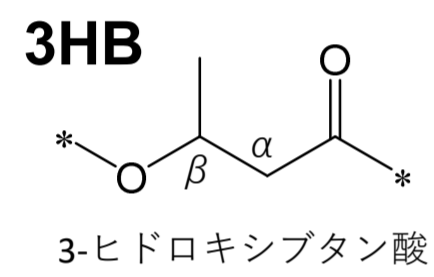


多機能微生物ポリエステル(PHA)の開発: スイッチング機能を組み込むための基盤材料開発

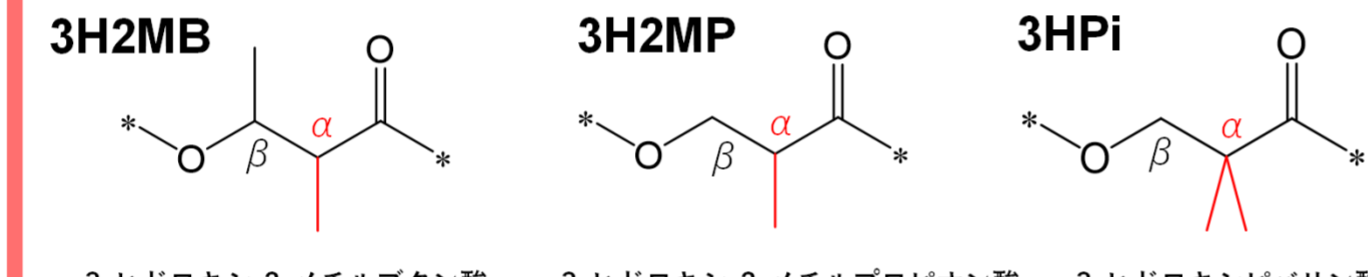


ナイロン66を上回るタフネス (80 MJ/m³) を実現する

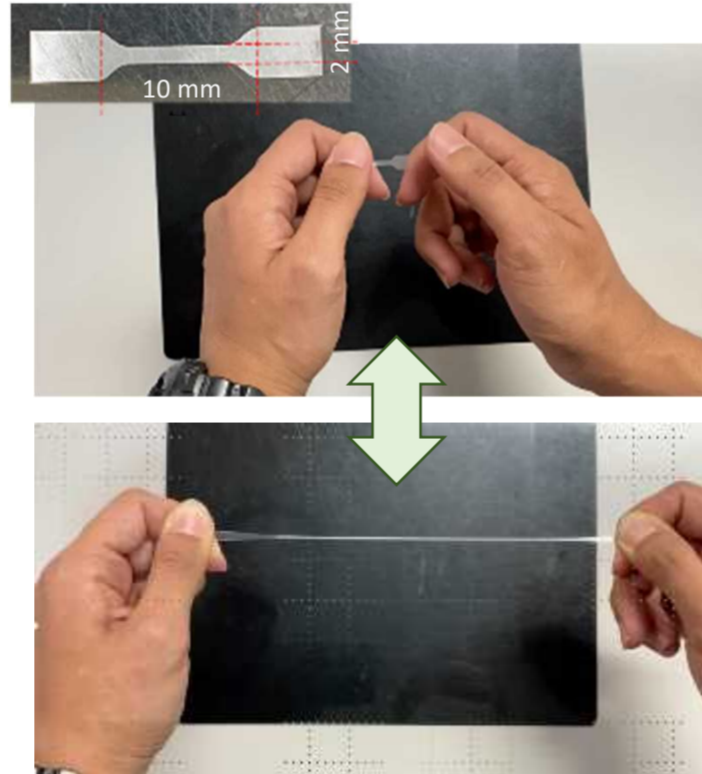
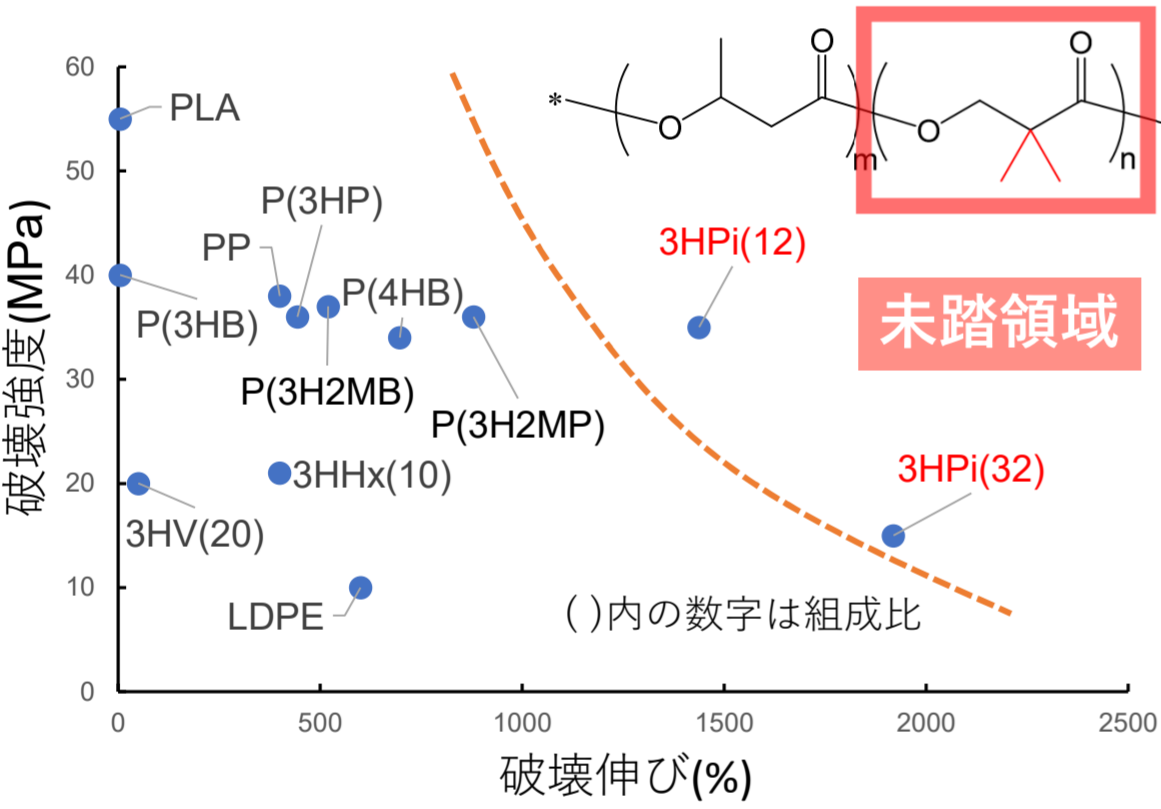
既存モノマー



α位メチル化モノマー



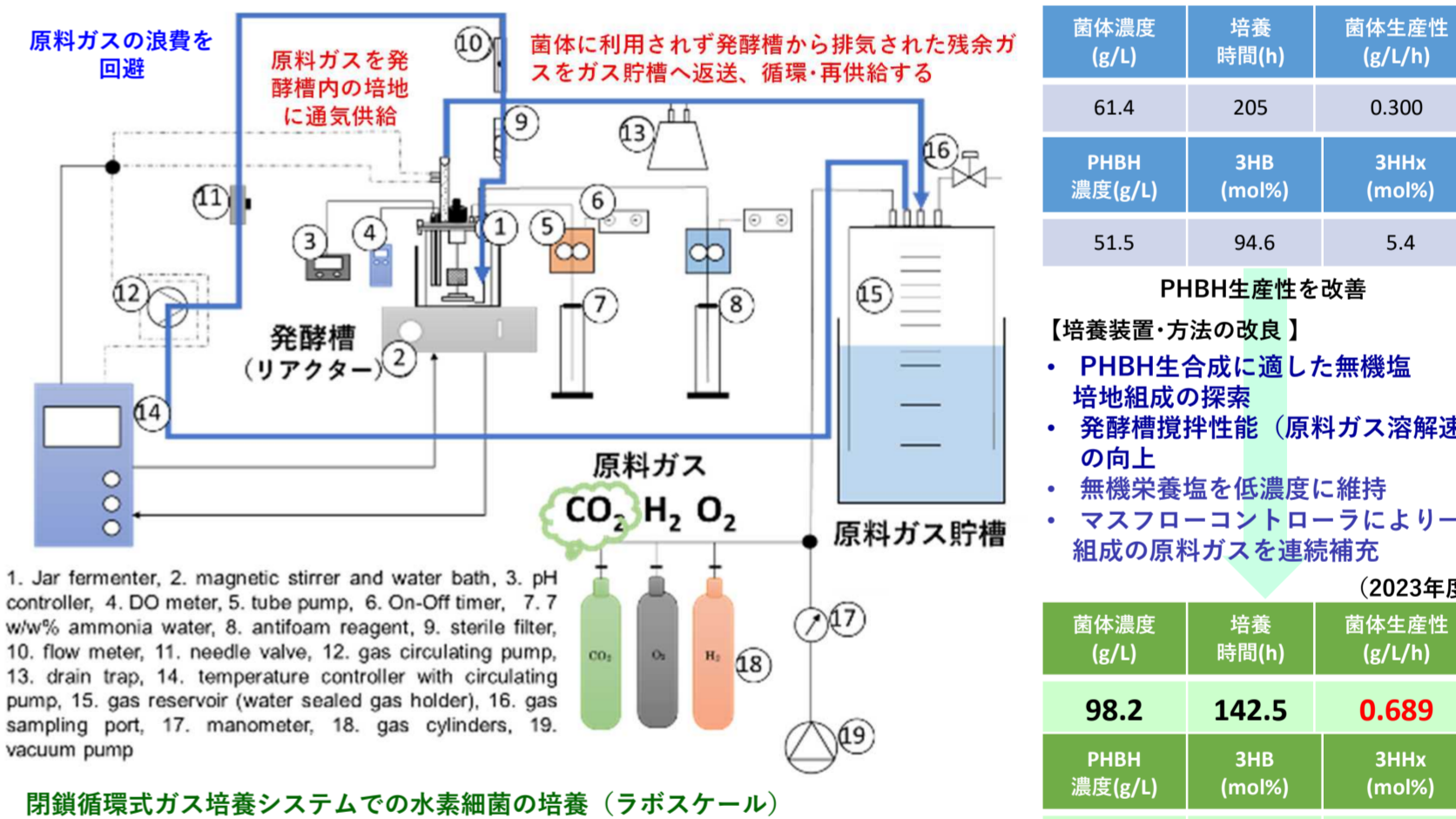
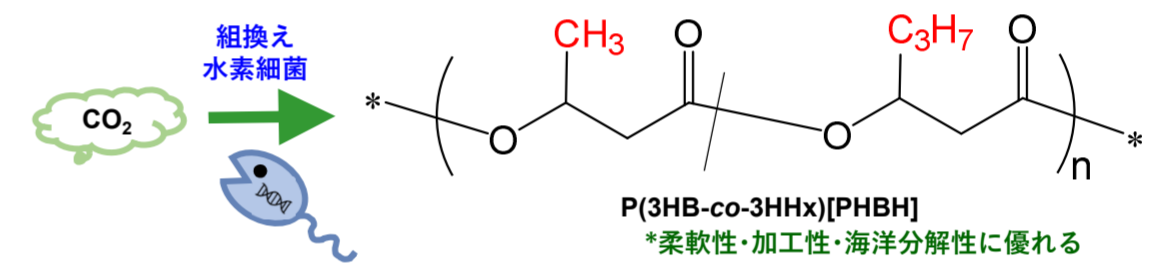
靱性のある材料を開発 P(3HB-co-12 mol% 3HPi)



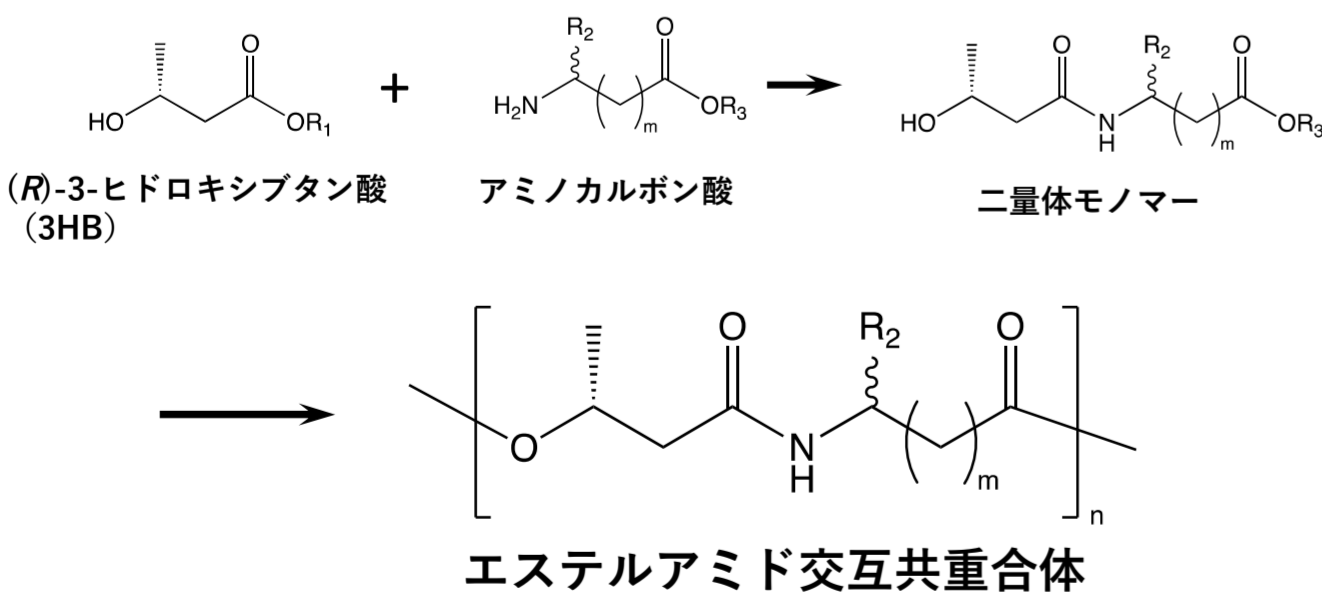
P(3HB-co-X)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	σ (MPa)	ε (%)	E (MPa)	Toughness (MJ/m ³)
12 mol% 3HPi	5	61	28	35	1438	306	306
32 mol% 3HPi	1	57	3	15	1919	219	150

CO₂直接資源化

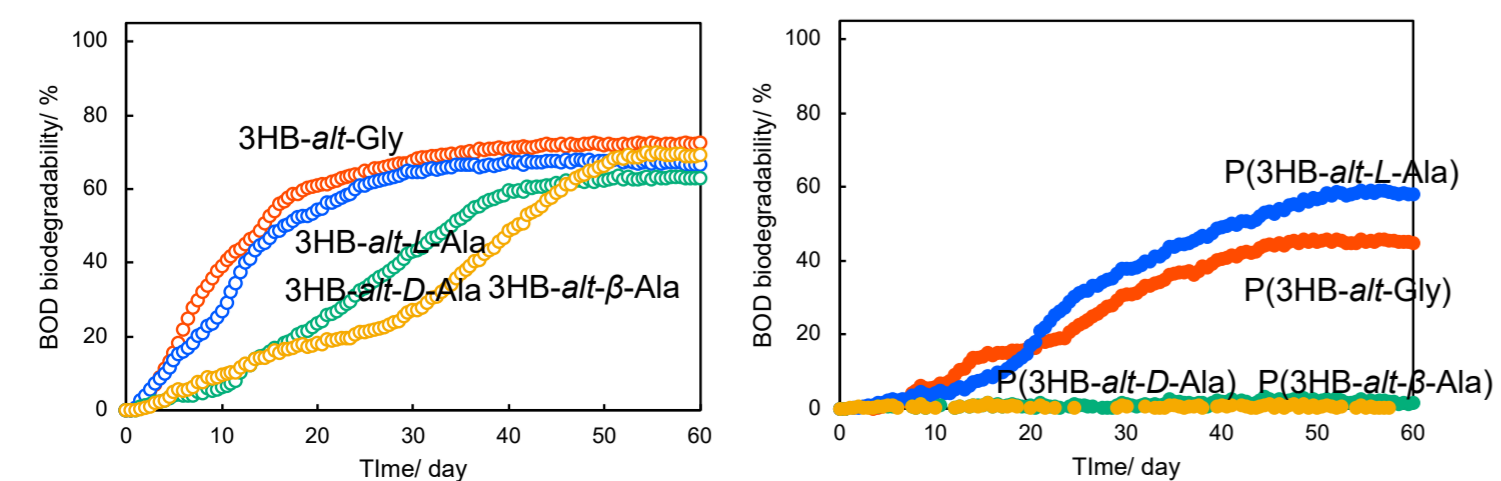
- H₂:O₂:CO₂ガスを原料基質として水素細菌の遺伝子組換え株(東工大株)を培養し、海洋分解性に優れた新規ポリエステルの生産試験を行う。
- 組換え株の培養特性を明らかにし、CO₂からポリエステルを効率よく生産するための技術開発を行う。
- とくに生産濃度の向上と高速化、原料ガスの完全な消費利用を可能にする培養法の開発に重点を置く。



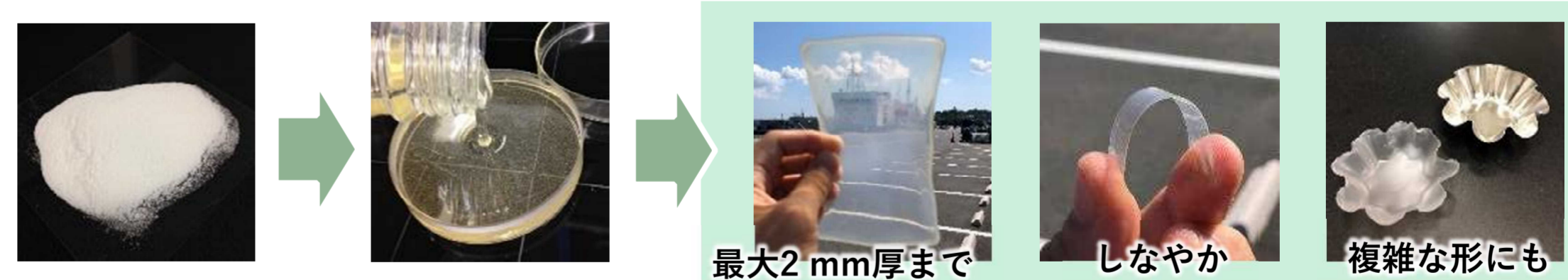
新規生分解性ポリアミドの開発



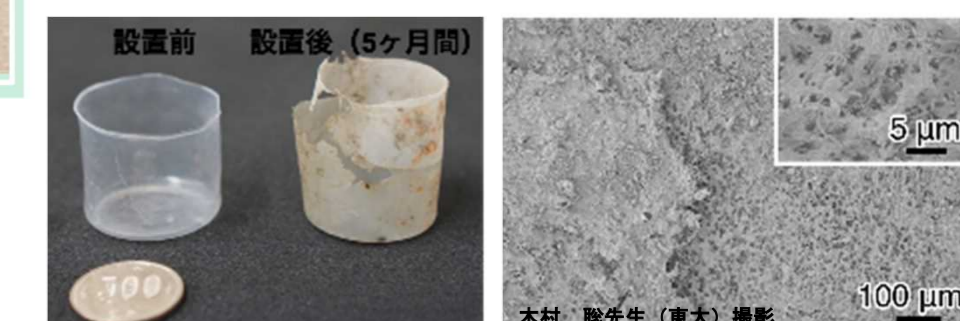
原料二量体モノマー	M _n / g·mol ⁻¹	M _w /M _n	T _g / °C	T _m / °C	T _{d5%} / °C	X _c / %
P(3HB- <i>alt</i> -Gly)	14,100	1.6	80	162	245	40
P(3HB- <i>alt</i> -L-Ala)	12,400	1.2	80	n.d.	241	36
P(3HB- <i>alt</i> -D-Ala)	5,300	1.3	85	n.d.	242	42
P(3HB- <i>alt</i> -β-Ala)	16,700	1.3	55	150	248	34



多糖の加工法の開発



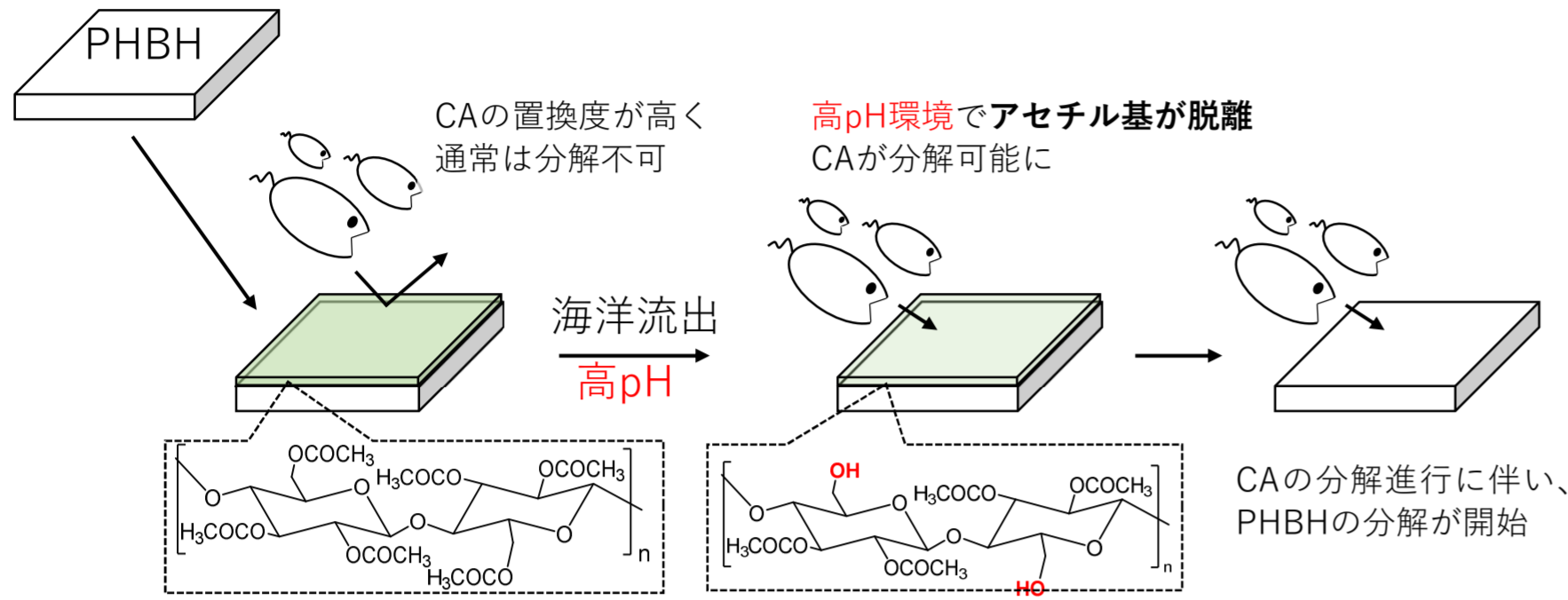
- 想定している実使用形状であるコップ型に成形
- コップ型セルロース部材が、深海底で半年足らずで半程度に生分解されることを実証
- 部材表面で大量の分解微生物が穿孔している様子を確認



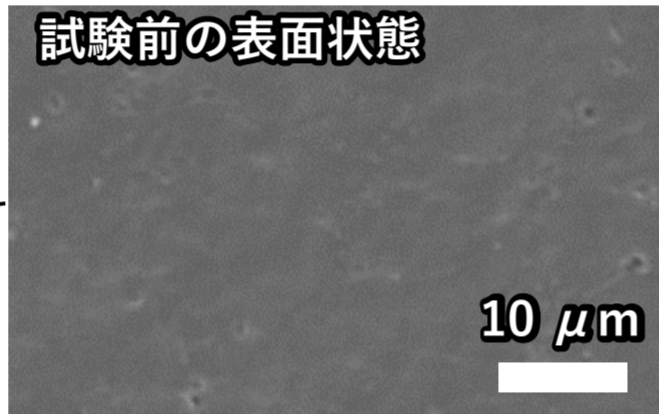
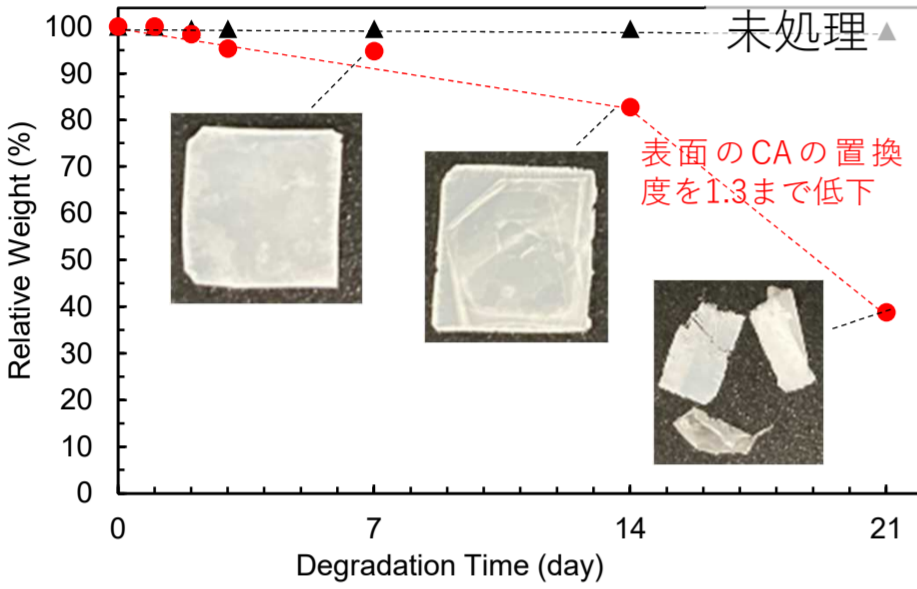
pHスイッチ

海に流れ込むと分解が始まる

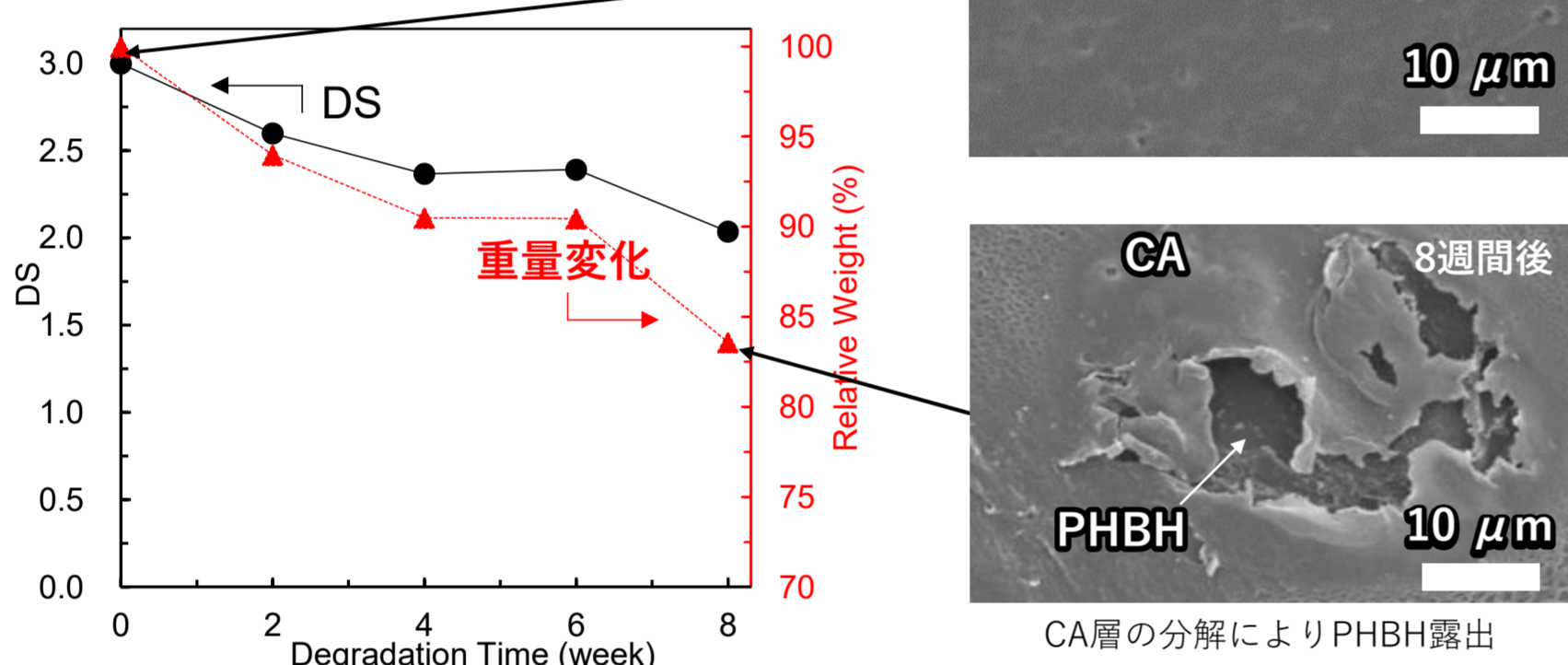
高置換度セルロースアセテート(CA)のコーティング



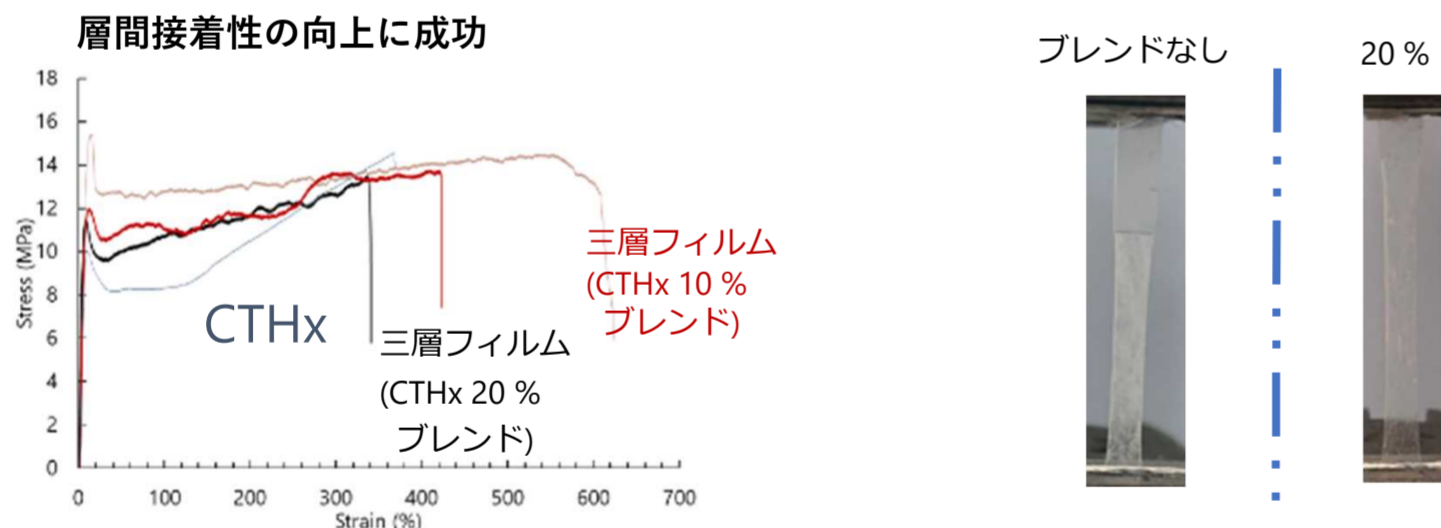
PHA分解酵素とセルラーゼによる酵素分解試験結果



海水での分解試験結果



接着性向上による、基盤樹脂ベース物性発現

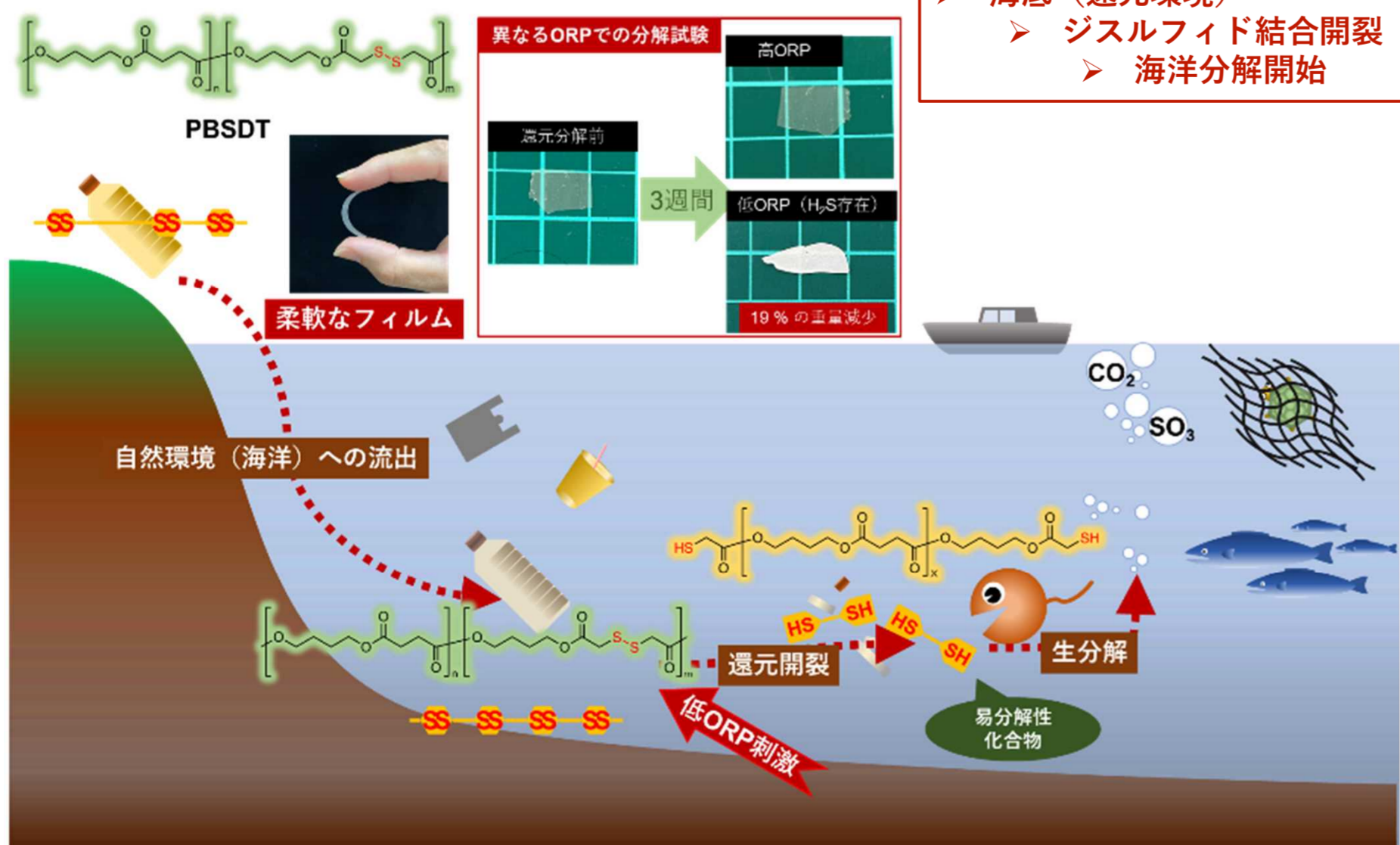


酸化還元スイッチ

海底に到達すると分解が始まる

海底質での低ORP (還元環境) によりオンになる生分解開始スイッチ機能

- PBSDT物性
 - PBSA類縁体
 - フィルム成形可能
 - 市販試薬から合成可能
 - 通常海水中 = 非分解
 - 海底 (還元環境)
 - ジスルフィド結合開裂
 - 海洋分解開始

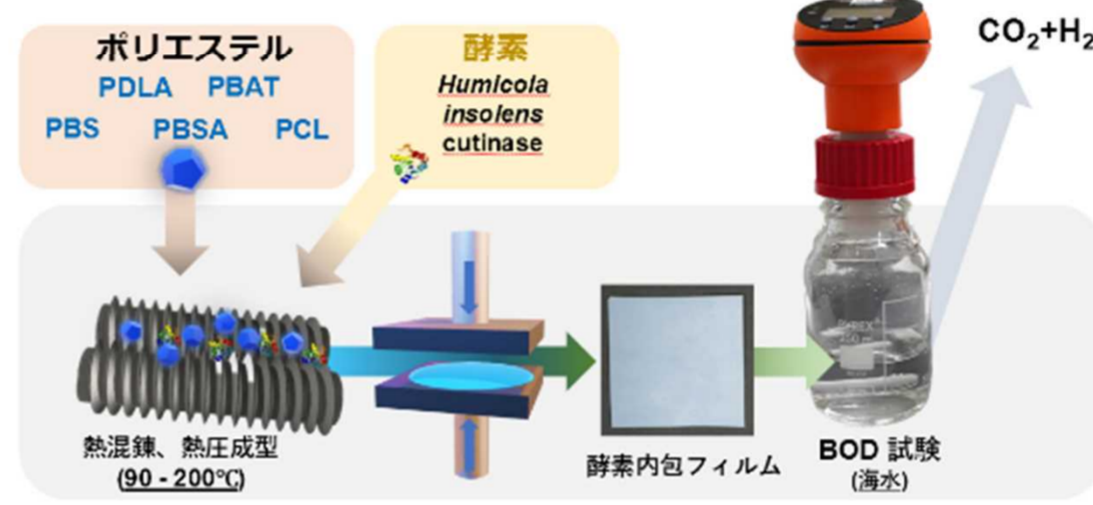
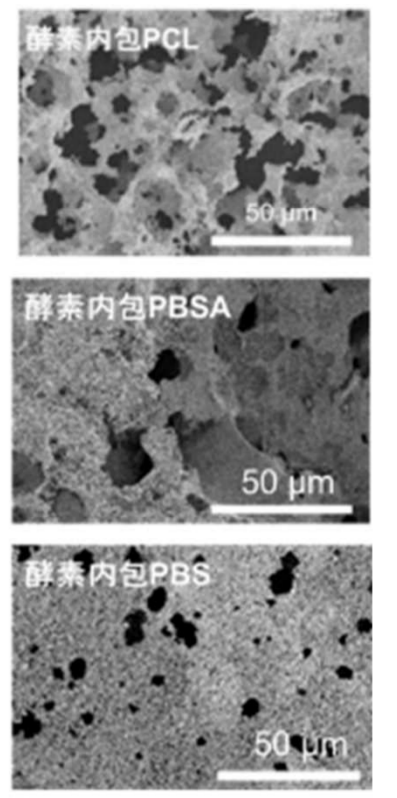
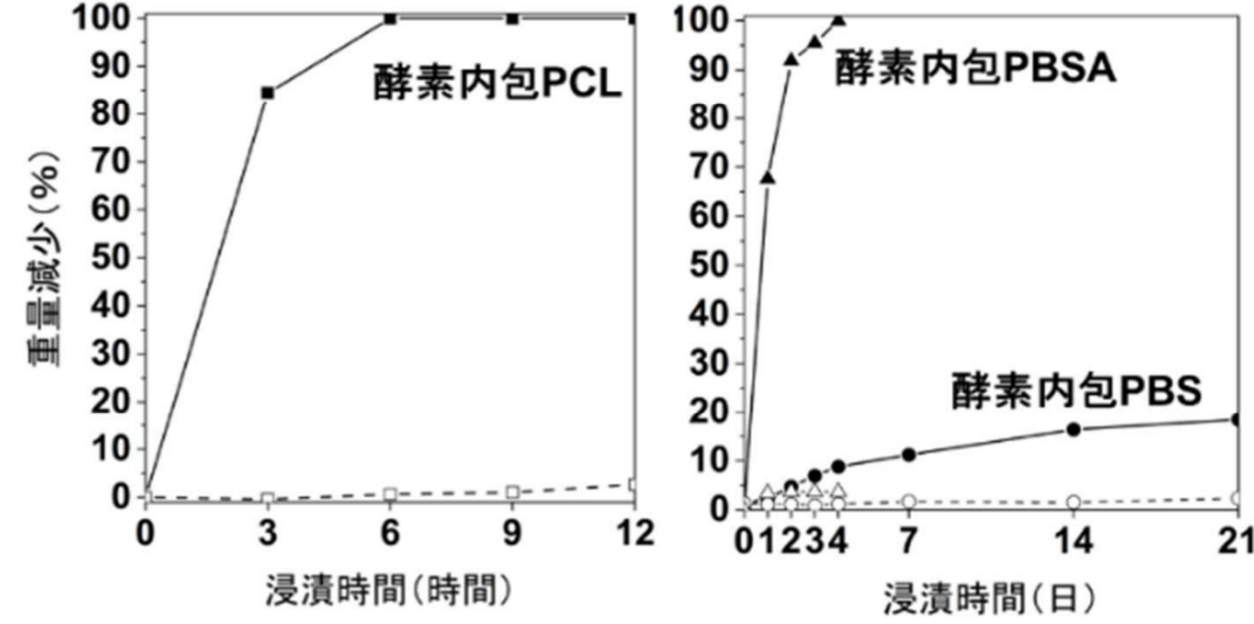


摩耗スイッチ

材料が古くなると分解が始まる

摩耗スイッチ(酵素)

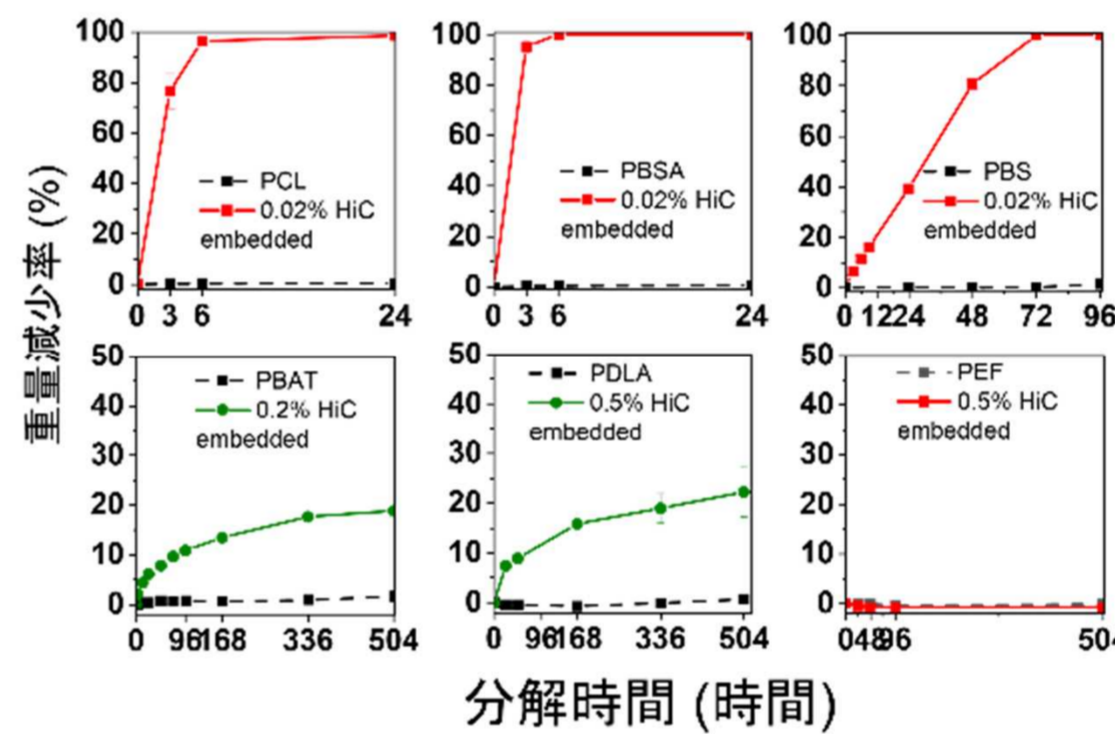
CaLBリパーゼ内包PCL・PBS・PBSAの水中分解



- PCL、PBS、PBSAでも溶融混練による酵素内包プラスチックの作製に成功
- PCLは6時間、PBSAは3日間で完全に分解
- PBSは21日間で20%の分解

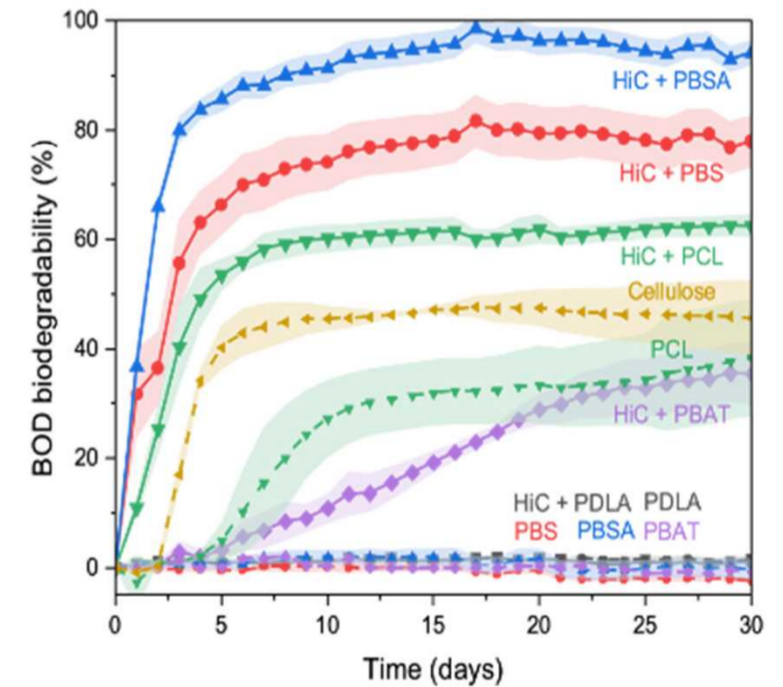
酵素(リパーゼ)内包生分解性プラスチックを開発した

クチナーゼを溶融混練した生分解性プラスチックの水中分解



分解時間の短縮に成功

クチナーゼを溶融混練した各種生分解性プラスチックの東京湾の海水中でのBOD生分解度曲線



多くの生分解性プラスチックは、海水中では分解しないが、酵素を内包するとセルロース以上に分解が起こることを証明

摩耗スイッチ(芽胞)

生分解速度が遅い材料(潜在的な生分解性プラスチック)に当該材料の分解微生物を内包させる。材料が摩耗し、分解微生物が増殖型に戻り材料の分解が開始する。



芽胞形成細菌により海洋環境中で分解されたPESuは、最終的に海洋環境中で無機化された。

番号: A-16-4J

PJ: 生分解開始スイッチ機能を有する海洋分解性プラスチックの研究開発

テーマ名: E3 生分解速度制御技術の開発

担当機関名: 群馬大学、東京大学、理研、JAMSTEC

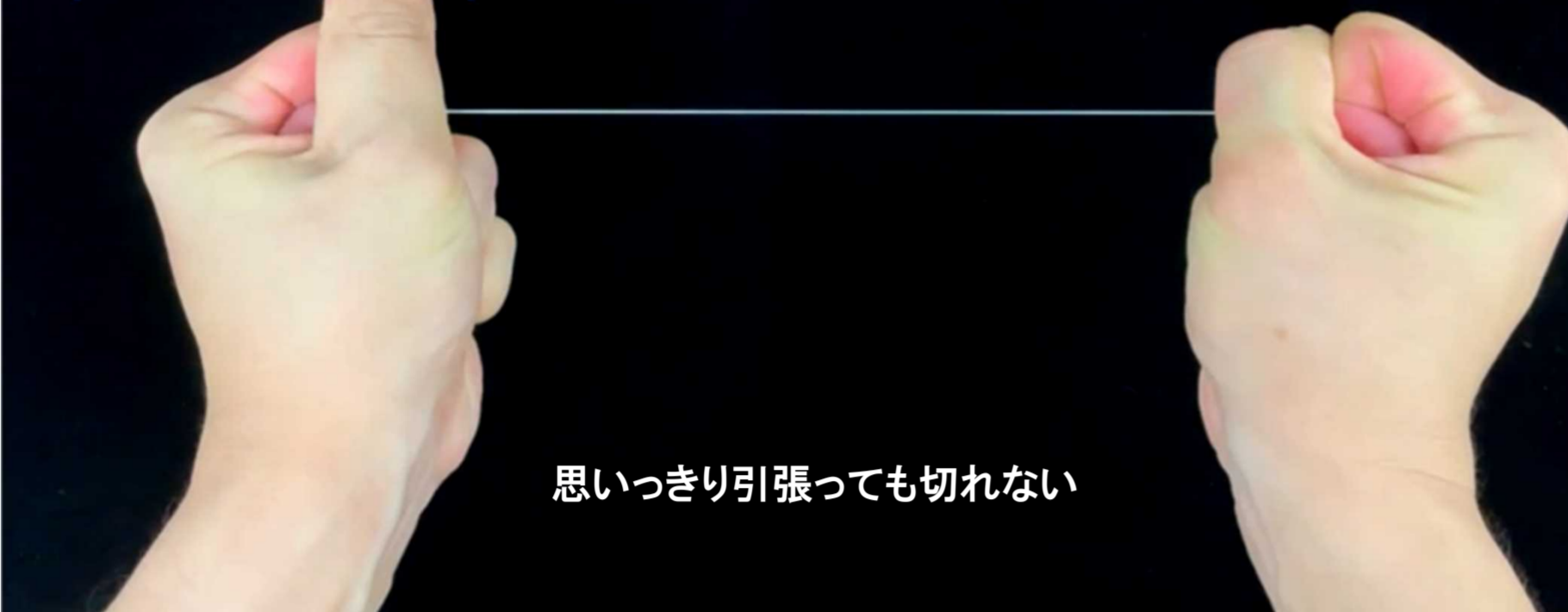
問合せ先: 群馬大学 柏谷健一 (kkasuya@gunma-u.ac.jp)



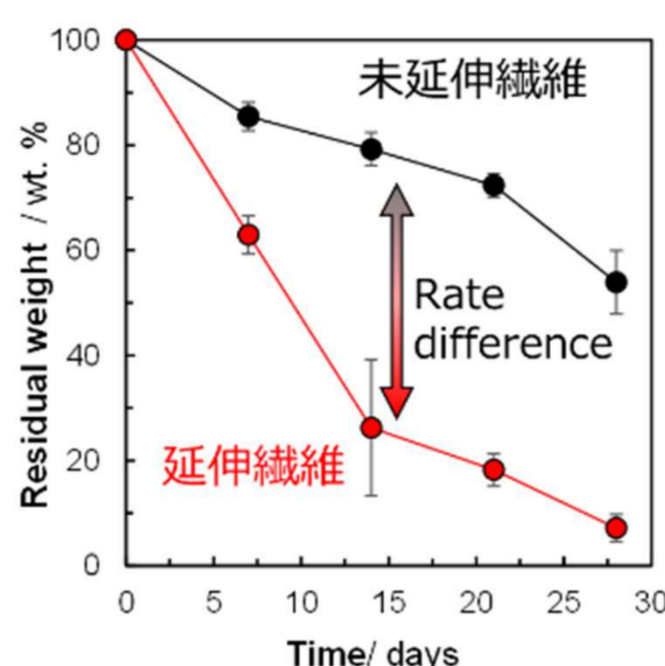
材料科学的観点からの生分解性速度因子の解明

PHA高強度・高弾性率繊維(微結晶核延伸法)

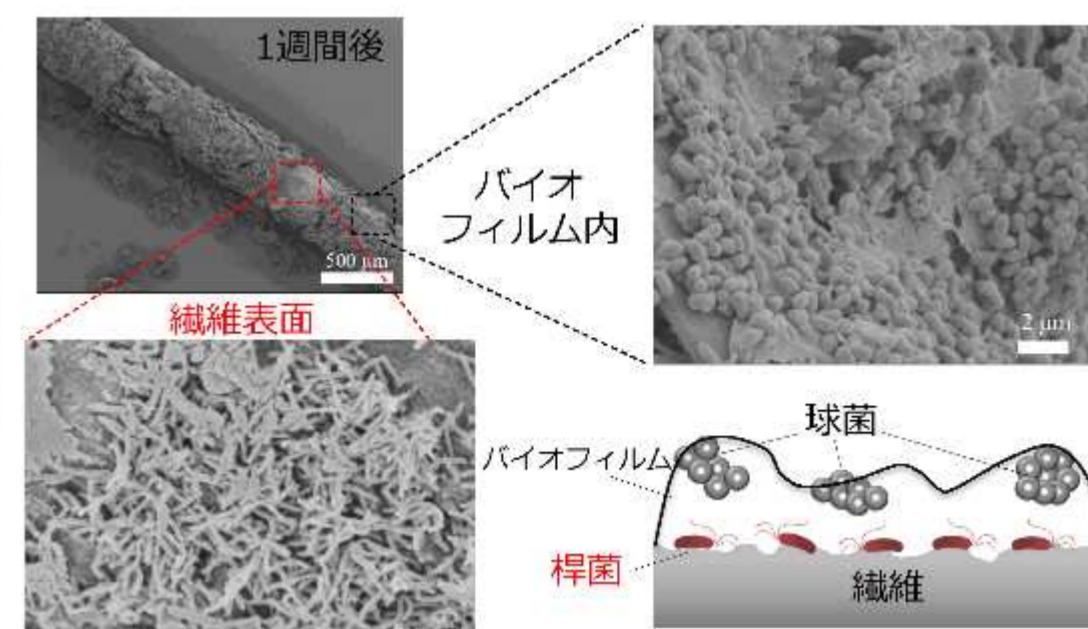
Microbial polyester fibers	Mechanical properties		
	Tensile strength /MPa	Young's modulus /GPa	Elongation at break /%
P(3HB)	1320	18.1	35
P(3HB-co-8 mol%-3HV)	1065	8.0	40
P(3HB-co-9 mol%-3HH)	552	3.8	48



思いっきり引張っても切れない



高強度繊維の海水分解試験

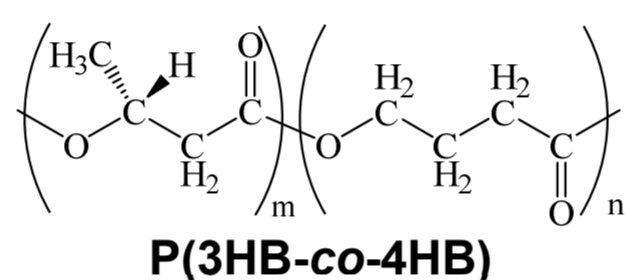
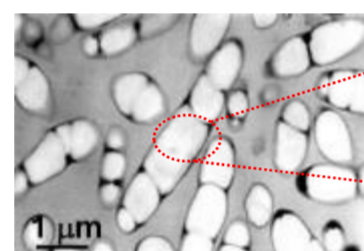


繊維表面近傍に存在する桿菌が主に酵素分解をしている可能性

- 延伸倍率により分解速度制御可能
- 射出成型品と結晶化度-分解速度の関係は逆
- 結晶形態に関連する

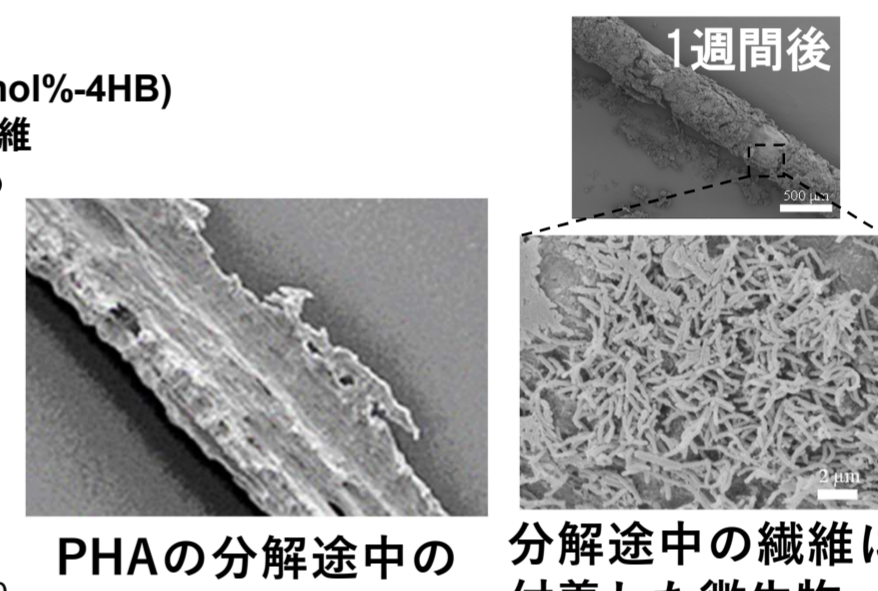
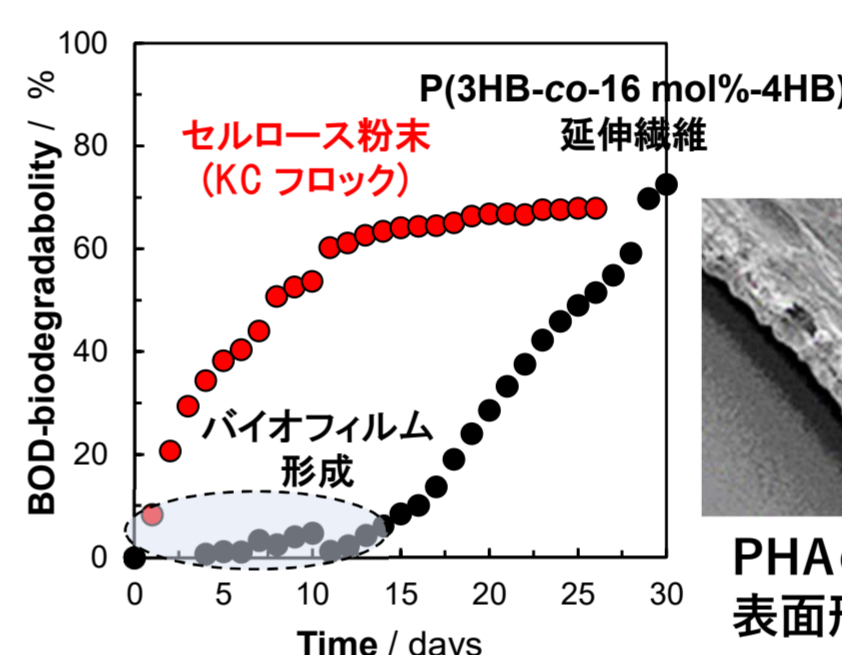
微生物産生ポリエステル(PHA)とP(3HB) 共重合体

PHA: 微生物が生産する熱可塑性プラスチック。海洋分解性がある。P(3HB-co-4HB)はPHAの一種。



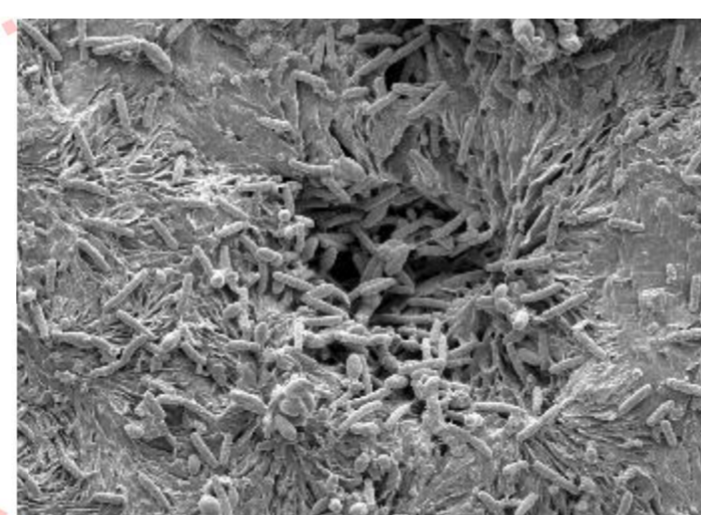
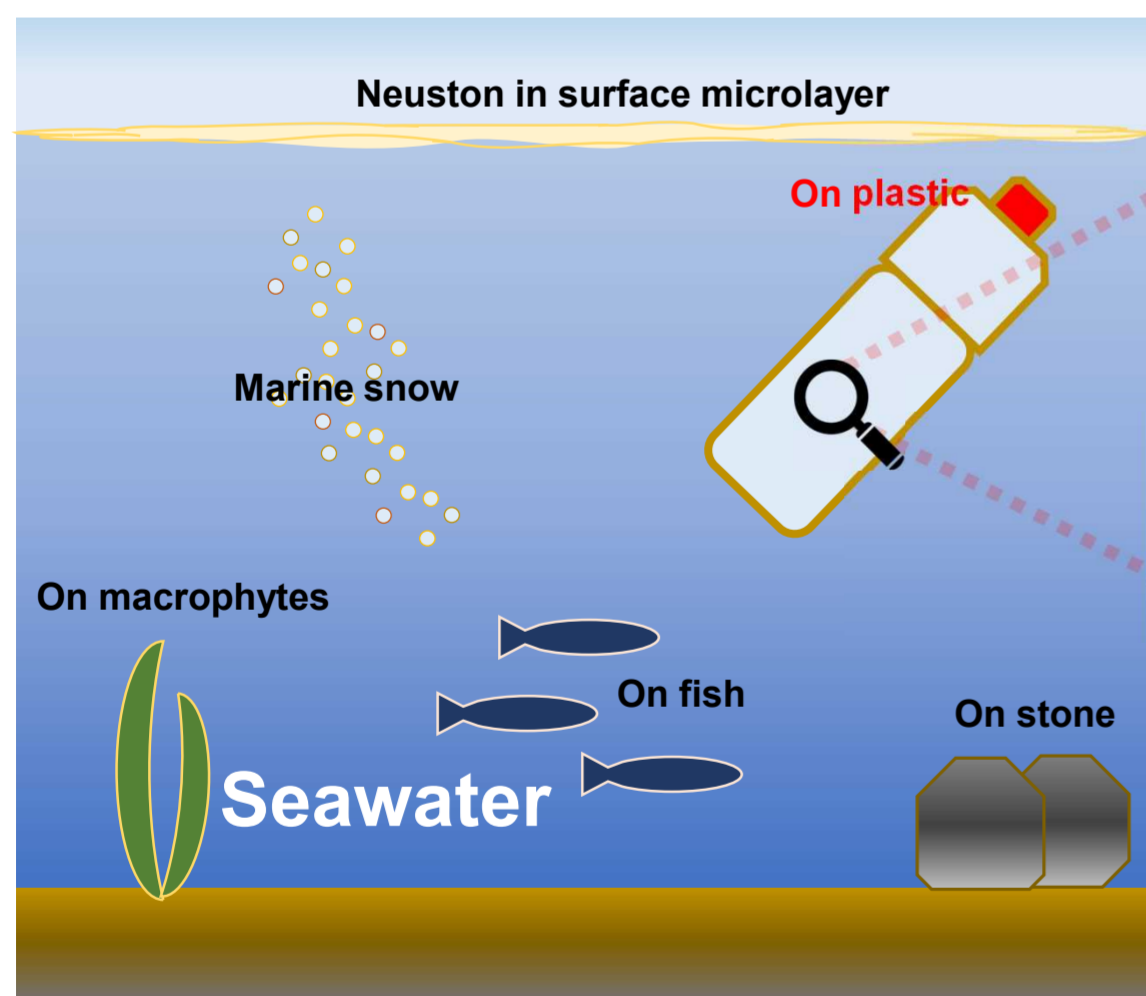
伸縮性能のある生分解性繊維の開発に成功

繊維のBOD海洋分解性評価(海水: 東京湾、お台場)



PHAの分解途中の表面形態写真 分解途中の繊維に付着した微生物

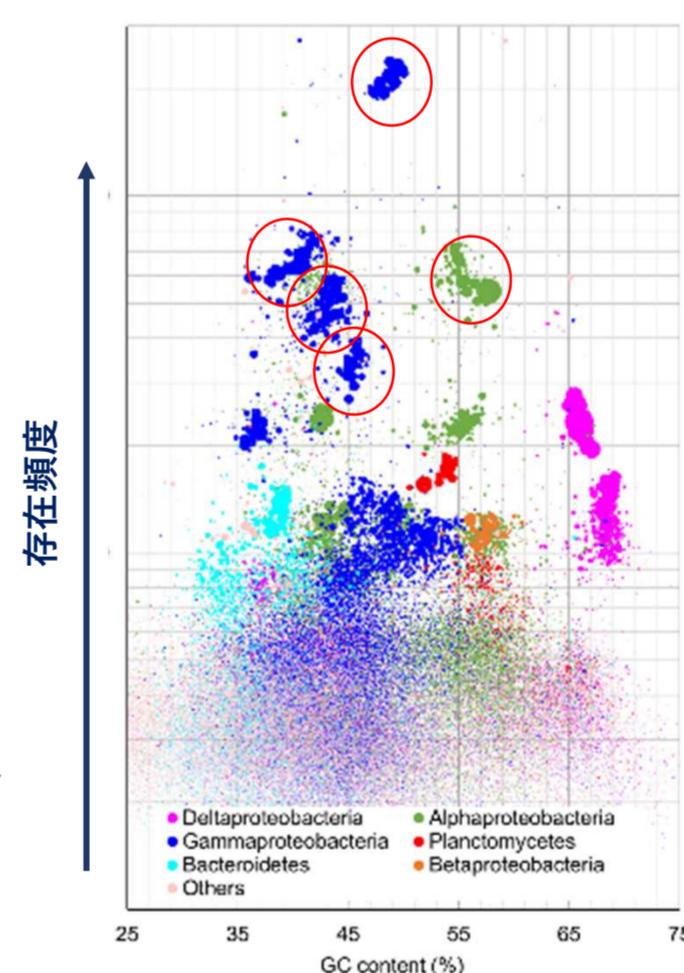
プラスティスフィア: プラスチック表面の微生物フローラ



生分解性プラスチック表面に形成されたプラスティスフィアのSEM像。

メタゲノム解析

プラスティスフィア内の微生物集積



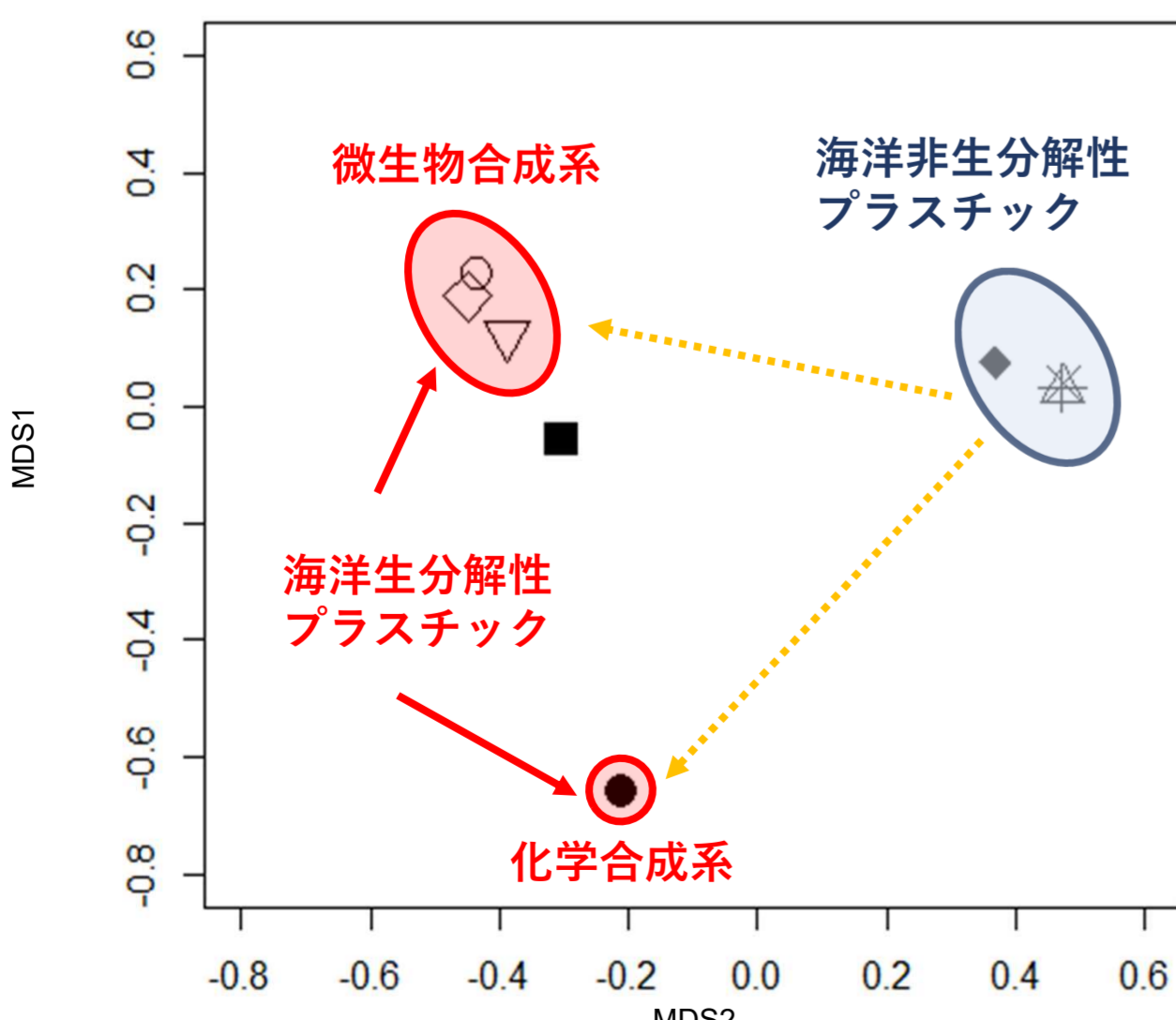
存在頻度が高い微生物 = プラスチックの生分解に関わる微生物のゲノム情報が得られる

プラスチックの生分解機構を解明し分解制御へ



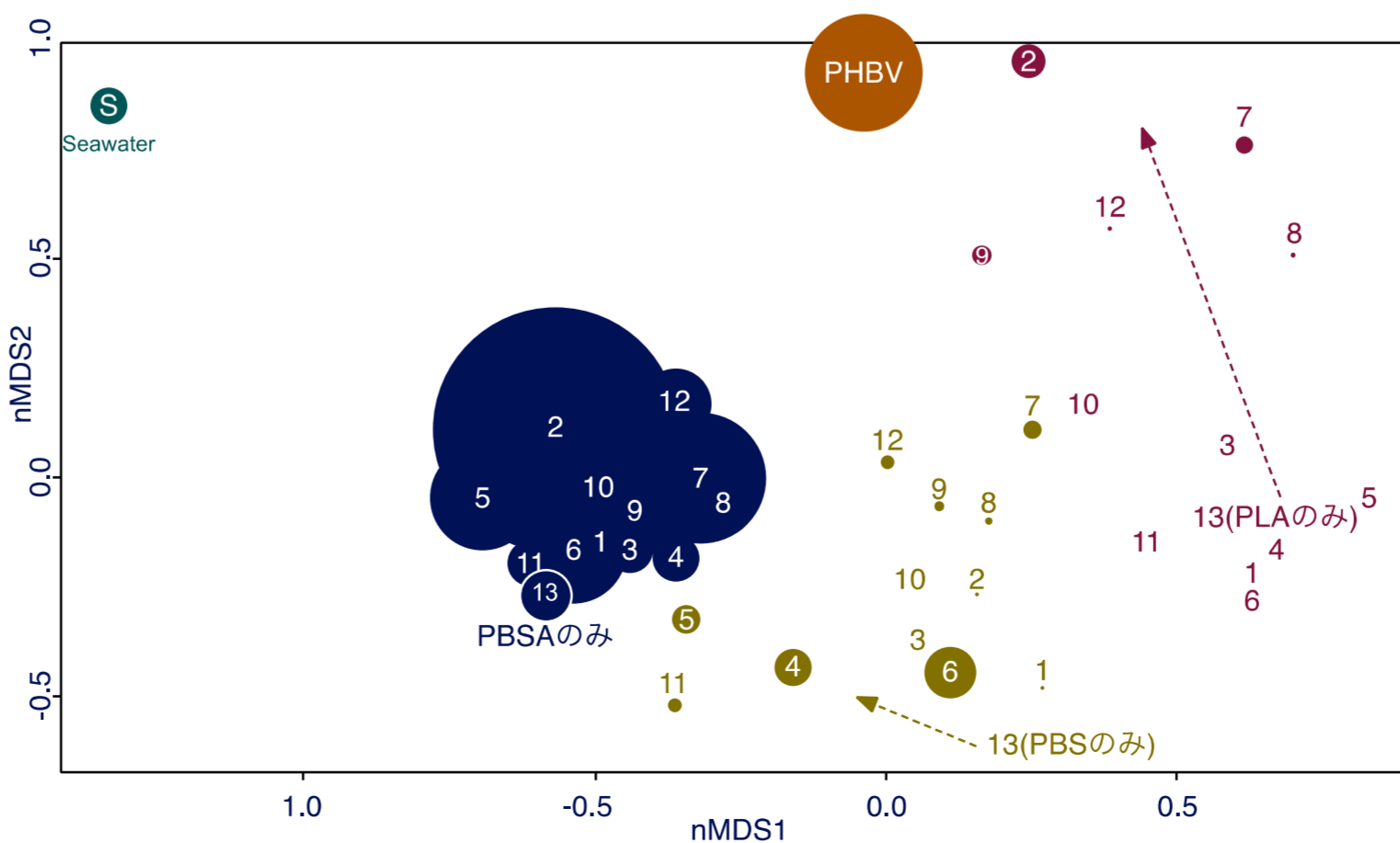
海洋以外の環境(淡水)でも同様の実験を実施中

プラスティスフィア構造制御による生分解性速度制御



海洋非生分解性プラスチックのプラスティスフィアを生分解プラスチックのものに近づける。 → 生分解性向上

生分解性基盤樹脂にプラスティスフィア制御物質候補を10%混練フィルム状に成型、海水に曝露させ、重量減少量および表面微生物叢を評価。



Bray-Curtis指数に基づく非計量多次元尺度法(nMDS)による各フィルム表面微生物叢の類似性。プロット内の数字: プラスティスフィア制御物質候補の種類。プロットの面積: 生分解性基盤樹脂の分解速度の大きさ

プラスティスフィア制御物質候補

物質	候補
1	CE
2	A
3	CH
4	P
5	SH
6	HH
7	C
8	C
9	AN
10	AC
11	P
12	Y
13	Negative control

分解速度上昇効果が認められた制御物質

PBSA No.2, No.5, No.6, No.7

PBS No.5, No.6 (BOD 生分解性を示した)

PLA No.2, No.7, No.9

番号: A-16-5J

PJ: 生分解開始スイッチ機能を有する海洋分解性プラスチックの研究開発

テーマ名: E4 海洋生分解性の試験と評価

担当機関名: 群馬大学、東京大学、東京工業大学、理化学研究所、海洋研究開発機構

問合せ先: 群馬大学 柏谷健一 (kkasuya@gunma-u.ac.jp)



海洋/実験室内での生分解性検証実験

海洋生分解性検証実験の種類

実験室内試験

- 常圧 (水槽, BOD)
- 加圧 (加圧容器)

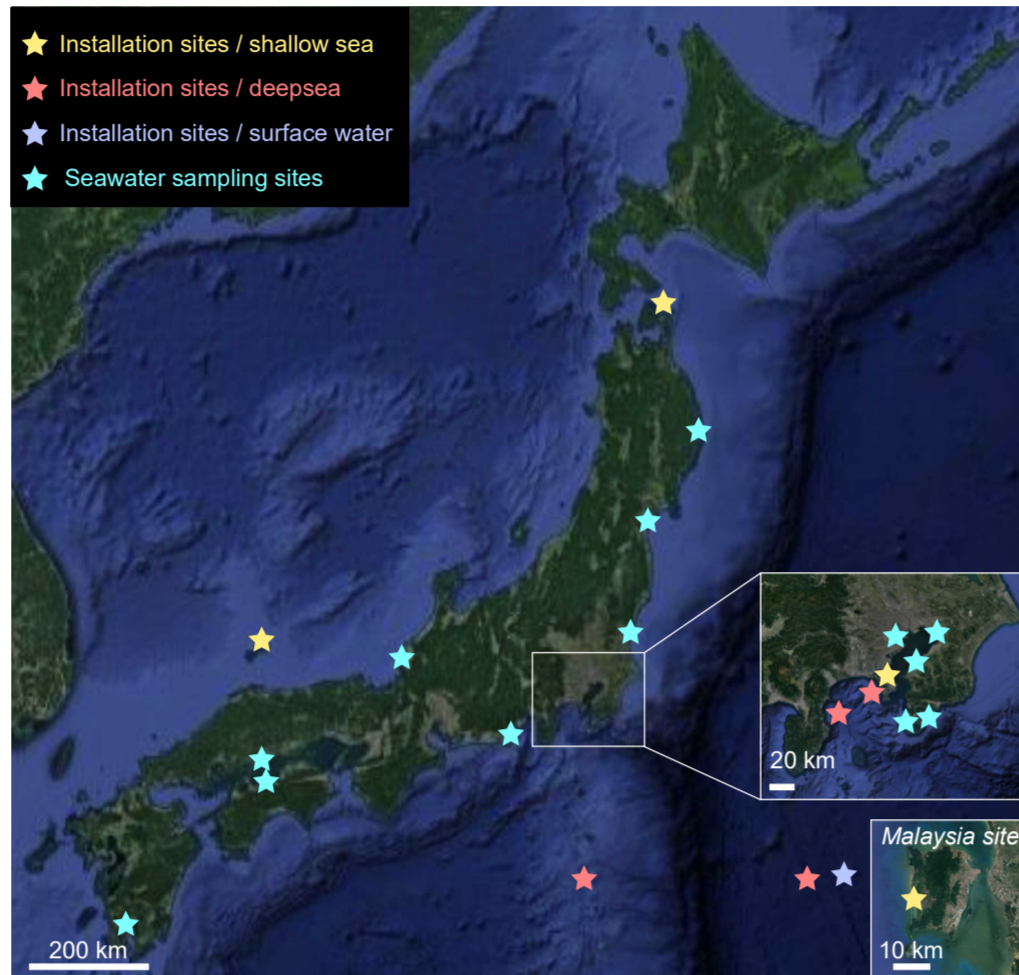
現場海洋環境

- 浅海環境
- 深海環境
- 外洋表層環境

材料評価に用いている海洋現場および採水

- 深海 4点
 - 浅海 4点
 - 外洋洋上 1点
 - マングローブ 1点
 - 海水採取 13点
- (うち1点は深海水が常時採取可能)

多様な実海域での生分解試験の実施



NEDO「海洋生分解性プラスチックの社会実装に向けた技術開発事業/海洋生分解性に係る評価手法の確立」国岡PJとの共同実施

- 深海での試験実施・情報交換
 - しんかい6500を利用した深海での実験
 - 推進委員会・合同ワークショップ開催 (年4回)

NEDOムーンショット伊藤PJとの共同実施

東南アジア地域での試験実施・広報活動の展開・情報交換

- 海洋生分解性プラスチックの分解試験実施 (マレーシア・タイ・インドネシア)
- 推進委員会・合同ワークショップ開催 (年4回)

海洋現場での生分解性検証実験



2020-2023年度に計7航海を行い、深海底に新規生分解性素材を設置。プラスチックごみの蓄積量が多い深海底での評価実験を行っているのは世界でも本プロジェクトのみであり、深海実環境での新素材の分解度を唯一正確に評価することができる。

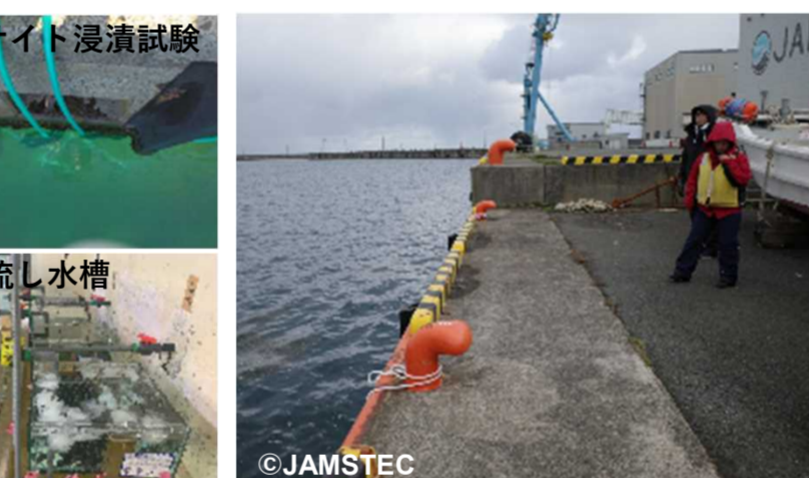
設置から約半年-1年後に回収し、7項目の物性・化学試験の他、付着微生物のメタオミックス解析を行い、分解度とその分解プロセスを評価。



京都府農林水産技術センター 海洋センター (2024/2~試験開始予定)



島根大学隠岐臨海実験所 (2023/10~ 試験開始)



JAMSTEC むつ研(2023/12~) *低温の沿岸環境での分解性評価

実験室内での生分解度評価



生分解性プラスチック + O₂ → CO₂

有機炭素含有量 20%以上

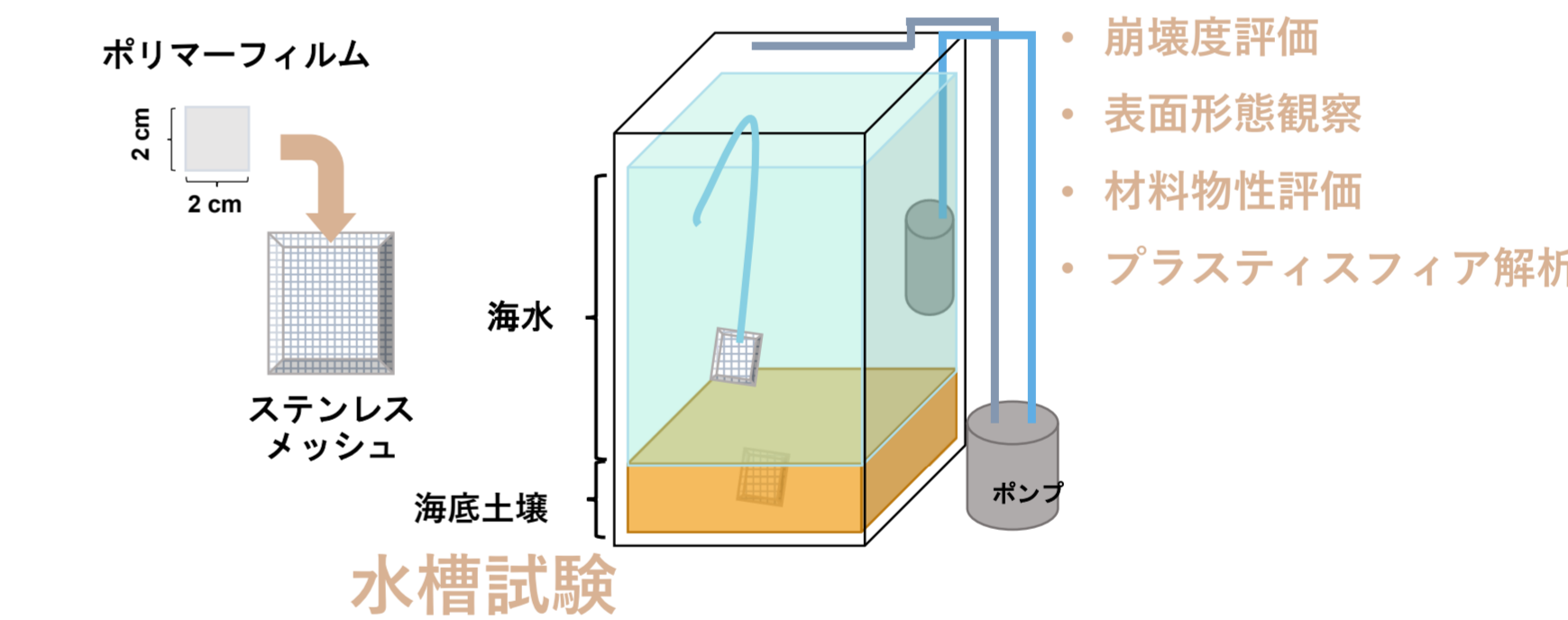
微生物の作用

$$\text{生分解度\%} = \frac{O_2}{ThOD} \times 100$$

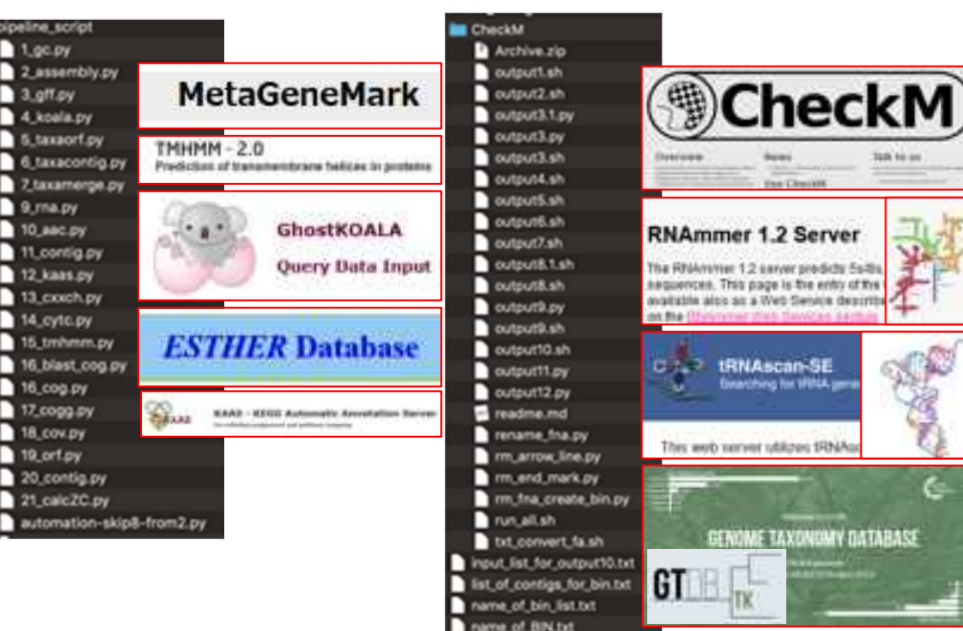
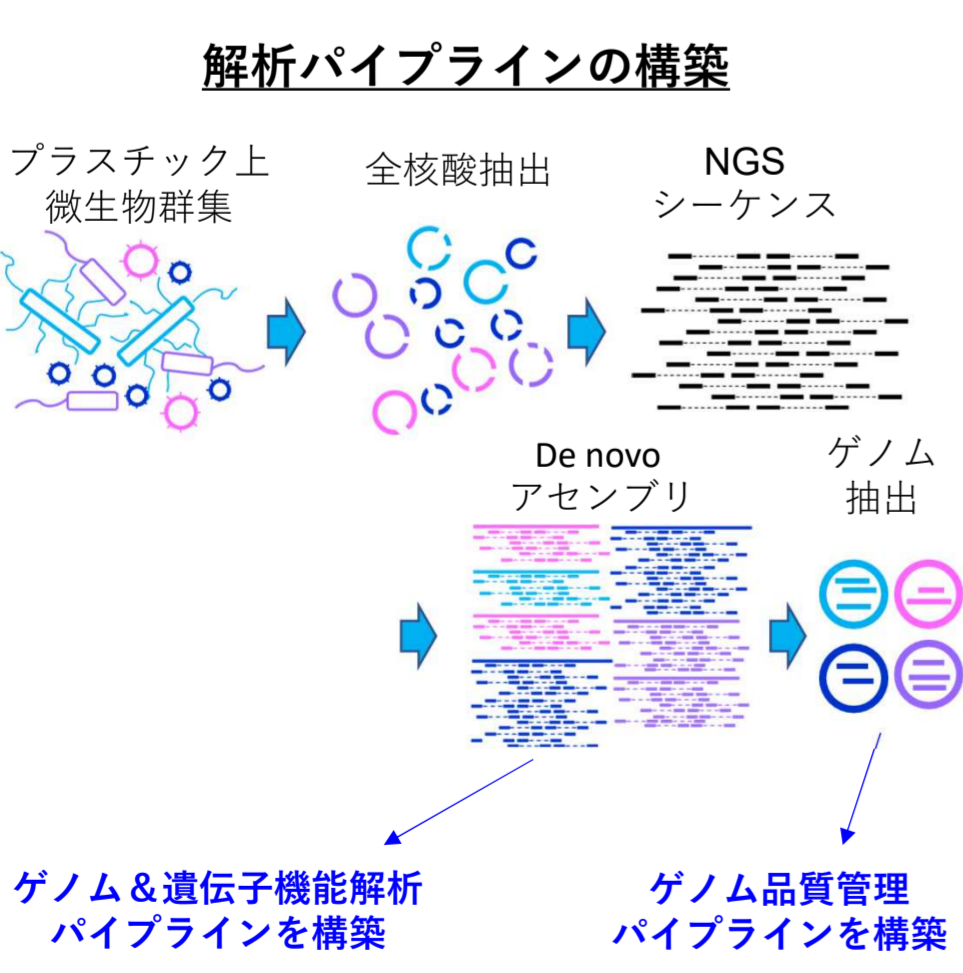
O₂: 試験化合物の異化に使用された酸素要求 (BOD)

ThOD: 理論的酸素要求量

BOD生分解度測定

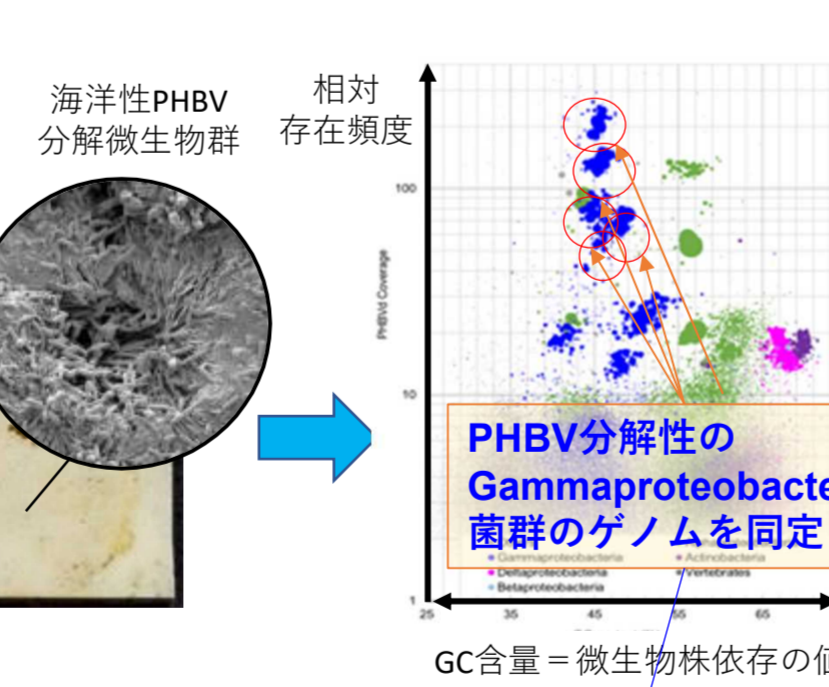


生分解を引き起こす微生物叢のメタオミックス解析



大量のデータを高効率・高速に解析する手法を構築

プラスティスフェアのメタゲノム解析



Function	ESTHER ID	Gamm1	Gamm2	Gamm3	Gamm4	Gamm5	Gamm6	Gamm7	Gamm8	Gamm9	Gamm10	Alpha1	Alpha2	Alpha3	Alpha4	Alpha5	Alpha6	Act1	Act2	Act3	
Esterase_phb	Esterase_phb	23	13	19	20	18	14	1	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Abhydrolase_6	PHB depolymerase_PhaZ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Esterase_phb_PHAZ	Esterase_phb_PHAZ	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Thioesterase	Thioesterase	9	9	4	4	8	8	13	5	0	0	0	0	0	0	0	2	2	6	10	31
Lipase_2	Lipase_2	10	2	6	10	11	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Abhydrolase_6	6_AlphaBeta_hydrolase	15	12	12	18	19	14	14	32	11	15	9	6	16	32	24	50	31			
Bacterial_lipase	Bacterial_lip_FamI.3	4	1	3	2	1	2	2	2	1	5	5	10	25	1	1	8				
AlphaBeta_hydrolase	AlphaBeta_hydrolase	2	5	2	4	4	1	3	3	6	3	5	3	4	9	8					
Hormone-sensitive_lipase	Hormone-sensitive_lipase_like	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Epoxide_hydrolase_like	Epoxide_hydrolase	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Peptidase_S9	Prolyl_oligopeptidase_S9	3	1	3	4	3	1	2	10	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hydrolase_4	Prolin_minipeptidase	3	1	1	3	2	2	1	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Dienelactone_hydrolase	Dienelactone_hydrolase	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

PHB depolymeraseを多くコードしている

メタオミックス解析により、海洋でPHBVを分解しているGammaproteobacteriaとその分解遺伝子の候補を同定

各海域で異なる種類の微生物を有するバイオフィルムが形成されていた

これらの微生物群集中の存在頻度が高い微生物のゲノム情報 (Metagenome-assembled genomes, MAGs) が得られた

→ 生分解に“直接”関与する微生物の増殖が起こっていると考えられる

→ プラスチックの分解に関わる酵素を同定し、生分解機構を明らかにする

優占微生物のゲノム (MAGs)

番号: A-16-6J

PJ: 生分解開始スイッチ機能を有する海洋分解性プラスチックの研究開発

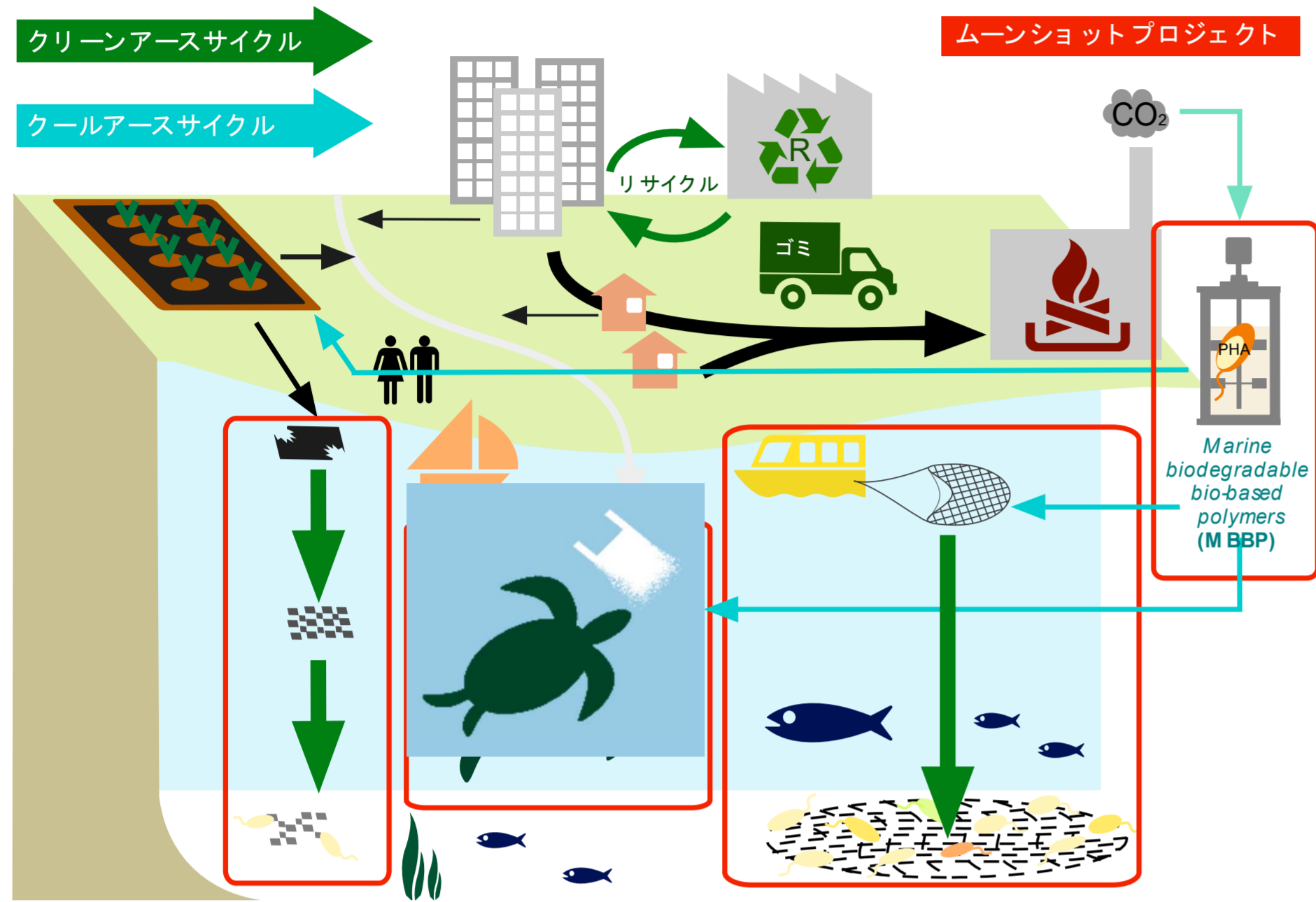
テーマ名: 社会実装に向けた研究開発

担当機関名: 群馬大学、東京大学、東工大、理研、JAMSTEC

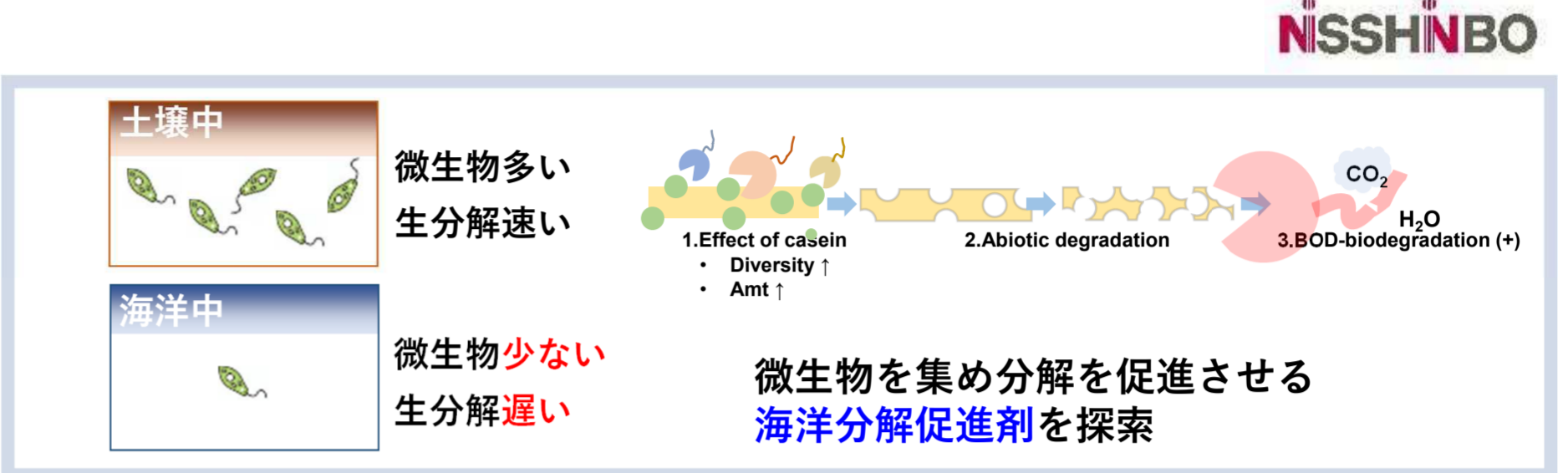
問合せ先: 群馬大学 柏谷健一 (kkasuya@gunma-u.ac.jp)



開発技術の社会実装に向けて



リード化合物による生分解性プラスチックの海洋での生分解速度制御



リード化合物の選定

候補: 大豆由来食品関連廃棄物有効活用

リード化合物 (A~K) 添加樹脂の崩壊性試験 (水槽3ヶ月, 各添加量10%)

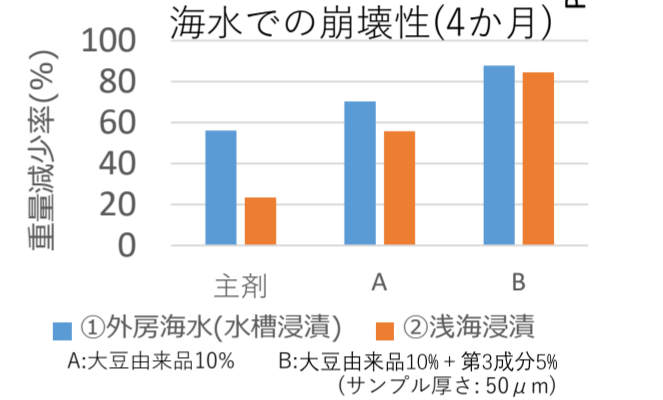


生分解性樹脂への分解促進剤分散技術、成型技術の確立

- インフレーション法でフィルム成形 (包装用フィルム等を想定)
第3成分の配合、組成最適化により分散状態を改善

分解特性と初期機械特性*を両立

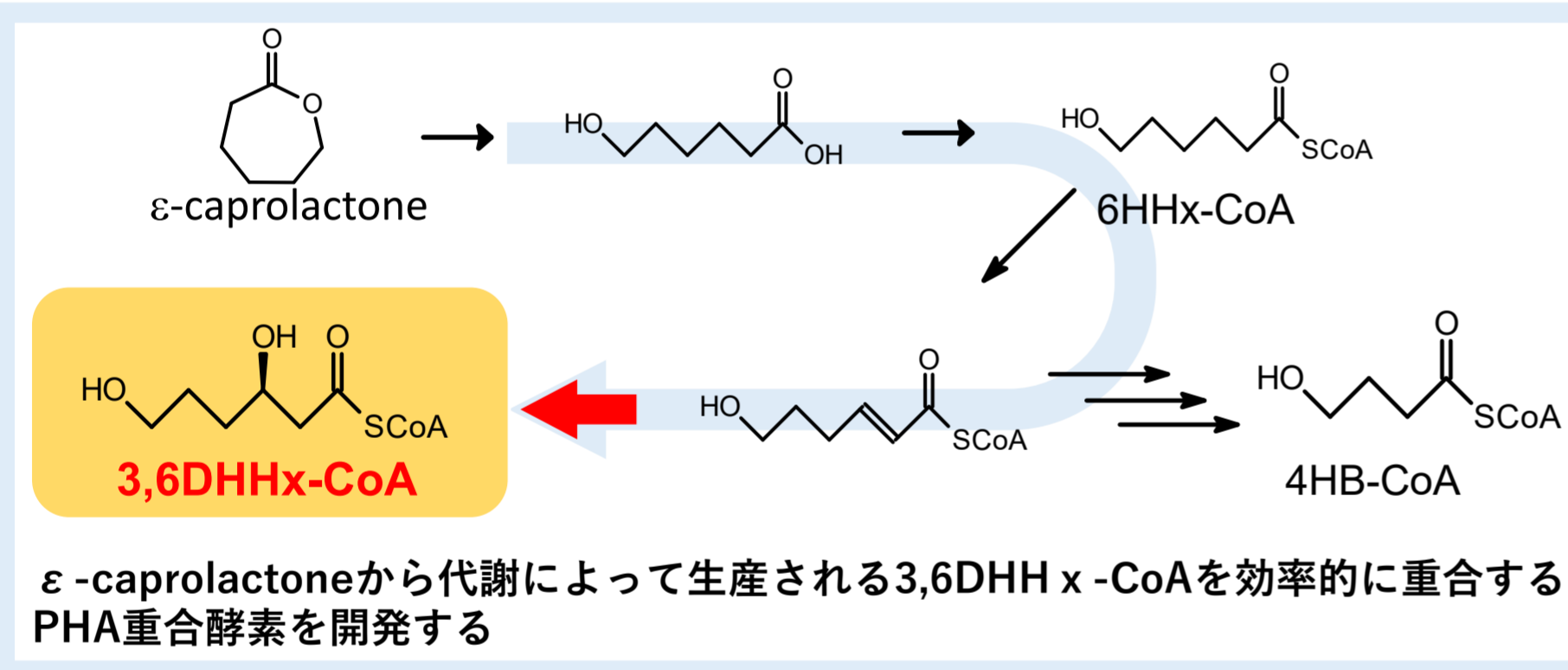
*フィルムの機械特性: JIS Z1702の引張強度と伸び



日清紡ケミカル株式会社

スイッチ機能導入可能なPHAの合成

<側鎖に水酸基の導入されたPHAの生合成>



epsilon-caprolactoneから代謝によって生産される3,6DHHx-CoAを効率的に重合するPHA重合酵素を開発する

3,6DHH比率が2~3倍に向上したPHA重合酵素変異体の取得

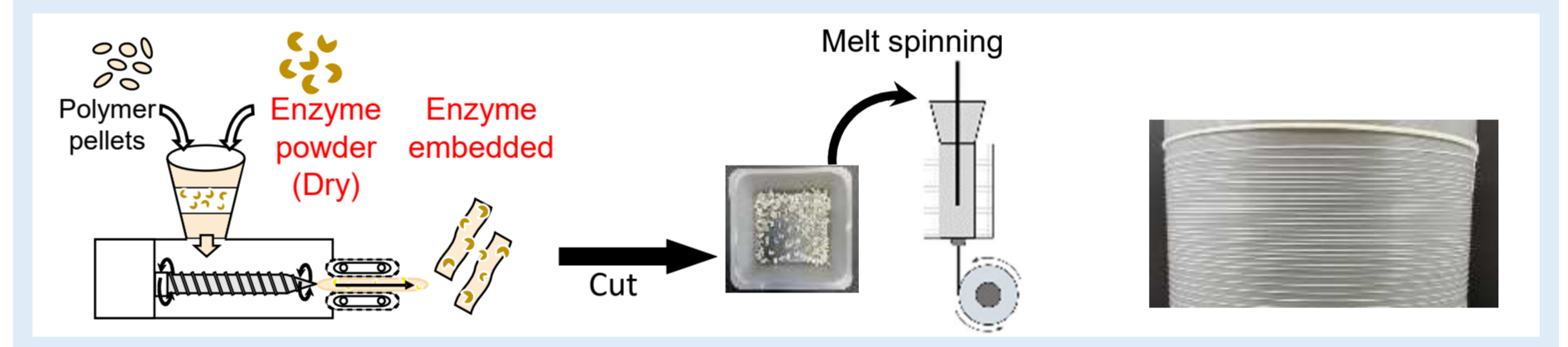
Table with 4 columns: PHA重合酵素, 乾燥菌体量 (g/L), PHA量 (g/L), 3,6DHH比率 (mol%). Rows include Control and variants A-E.

宿主: C. necator変異体 炭素源: 15 g/L Fructose, 2.5 g/L epsilon-caprolactone

産業用途で実用性のある物性を有する海洋時限生分解性繊維の製造技術開発



分解酵素の樹脂への包埋技術を活用し、高強度繊維に海洋分解性を付与



生分解性ポリエステル繊維化

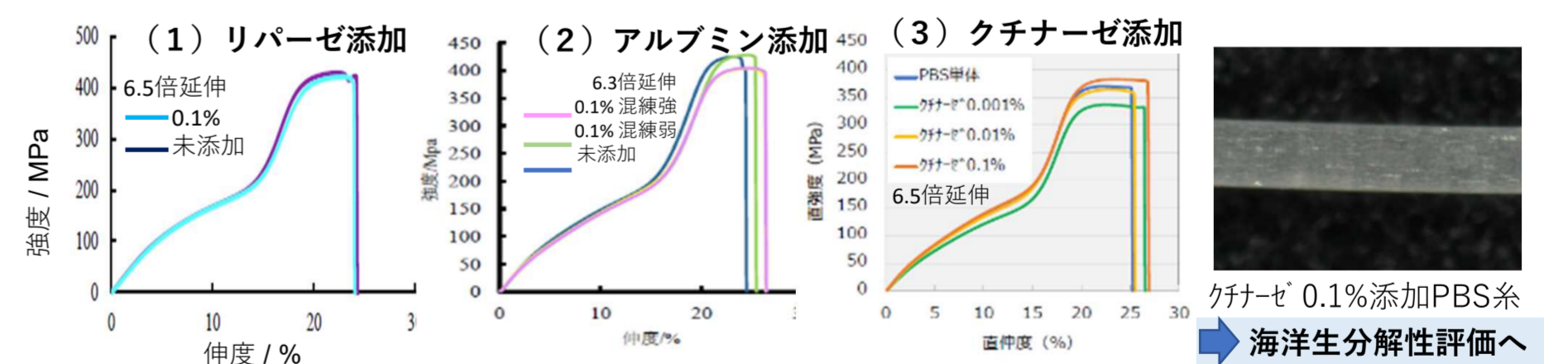
量産性と強度の観点からPBSとPBATを選定、紡糸条件の最適化によりPBSで引張強度650MPaを達成

酵素量産技術の開発

耐熱性と分解活性を合わせ持つ酵素の量産を検討中

酵素添加技術の開発

酵素混練法の最適化により、酵素添加 (0.1%) のPBS紡糸で繊維物性の低下抑制を達成



クチナーゼ0.1%添加PBS糸 海洋生分解性評価へ

社会実装を推進する外部協力企業との連携



セルロース材料をパッケージ素材として機能付与・複合化したものの海洋生分解性を評価

→ 実用性とスイッチ機能の両立を模索



海洋生分解性プラスチックの評価法開発

フロー式を採用した正確な生分解度測定が可能な分析システムの開発と、海洋生分解性を有する新規材料の探索。



サンプル提供・共同開発等、その他の協力企業



PJで開発した技術を基に、様々な企業と連携して海洋生分解性プラスチックの社会実装を推進。

クリーンアースな未来を目指します。