

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	微生物分泌オリゴエステルの生産と材料化に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	櫻井徹生
Author(English)	Tetsuo Sakurai
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12452号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:柘植 丈治,北本 仁孝,曾根 正人,林 智広,福居 俊昭
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12452号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 材料系
Department of Graduate major in ライフエンジニアリング

申請学位 (専攻分野)： 博士
Academic Degree Requested Doctor of (工学)

学生氏名： 櫻井 徹生
Student's Name

指導教員 (主)： 柘植 丈治
Academic Supervisor(main)

指導教員 (副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

石油資源を原料とする合成高分子材料は私たちの日々の生活豊かにする半面、大量のプラスチック廃棄物が生じることから地球環境汚染や生態系への影響が懸念されており、多くの問題が指摘されている。このような諸問題への解決策の1つとして、従来の石油由来プラスチックからバイオプラスチック利用への関心が高まっている。なかでも、再生可能なバイオマス資源から生合成され、かつ環境中で生分解可能なポリヒドロキシアルカン酸 (PHA) の利用が注目されている。一方で PHA 製造においては、精製工程へのエネルギー投入が高いという問題点も指摘されている。これは、菌体からポリマーの抽出・精製に要するエネルギーが大きいためであり、効率的な精製工程を含めた新たな PHA 生産システムの開発が求められている。

そこで本研究では、微生物を用いた PHA 由来オリゴマーの生産に着目した。目的とする PHA を培養液中に排出することができれば、液液抽出による精製が可能になり、PHA 精製工程の省エネ化が期待できる。また得られたオリゴマーをマクロモノマーとして利用できれば、PHA の生分解性を維持しながら、PHA とは異なる物性を有する材料が得られる可能性がある。以下に、本論文の概要について述べる。

第一章「序論」では、研究背景・意義について概説し、本研究の目的および構成を示した。

第二章「種々ジオール化合物を用いた微生物分泌オリゴエステルの生合成と生産能強化」では、ジエチレングリコール (DEG) をはじめとする種々ジオール化合物を連鎖移動剤として用いて培養を行い、分子鎖末端が種々ジオール化合物で修飾された 3HB オリゴマー (3HBO-diol) の分泌生産を行った。種々ジオール化合物を連鎖移動剤として培養を行った結果、DEG を連鎖移動剤として添加した場合に最も高いオリゴマー生産量を示した。一方で、いずれのジオール化合物においても 3HBO の分泌生産が確認された。構造解析の結果、3HB ユニットのカルボキシ末端にジオール化合物が修飾されていることが確認された。分子量解析では、菌体外に分泌されたオリゴマーは 2~7 量体の重合度を有し、8 量体以上のオリゴマーは菌体内に保持されていることがわかった。さらに流加培養検討の結果、オリゴマー生産量は最大 34.8 g/L まで向上した。これにより、生合成プロセスのみで P(3HB) の低分子量化および末端修飾が可能となり、菌体外にオリゴエステルとして分泌生産する方法を確立した。

第三章「微生物分泌オリゴエステルを用いたウレタン材料の合成と特性評価」では、第二章で生合成した 3HB オリゴマー、および各種ジイソシアネートを用いて重付加を行い、ウレタン材料の合成を試みた。得られた生成物について構造解析を行うと共に、各種物性の評価を行った。3HBO-DEG と 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) の重合により得られたウレタン共重合体 (3HBO-DEG-MDI) は、室温を超える約 40 °C 付近にガラス転移点 (T_g) を示した。これは、3HBO に対し MDI の剛直な芳香環骨格が導入されることで、分子鎖の運動性が抑制されたためと考えられる。しかし、冷結晶化ピークと融解ピークは観察されず、結晶性の無い材料であることが示唆された。他のジオール末端オリゴマーでも同様の傾向がみられ、1,2-プロパンジオールを連鎖移動剤として得られたオリゴマーと MDI との重合物では、 T_g が約 56 °C まで向上した。続いて引張試験の結果、3HBO-DEG-MDI は引張強度が約 5.2 MPa、破断伸びが約 730% という結果が得られた。これより P(3HB) とは異なり伸びのある粘り強い材料となることがわかった。

第四章「PHA ベース材料の海洋生分解性評価」では、静岡県駿河湾から取水した海水を用いて生分解性試験を行い、PHA 材料および第三章にて合成したウレタン材料が生分解性を示すか検討した。各種ポリマー材料は試験終了後に秤量し、海水中における時間経過に伴う重量の変化を観察した。その結果、PHA 材料およびウレタン材料共に重量減少が観察され、海水環境下で生分解が進行した可能性が示唆された。また、海水に浸漬していたウレタン試験片の走査型電子顕微鏡観察では、試料表面に細かい凹凸が新たに形成している様子が確認でき、フィルム重量の減少が生分解によるものであることが強く示唆された。

第五章「総括」では、本研究の成果をまとめるとともに、微生物を用いたオリゴマー生産と材料化研究に関して今後の研究課題および展望について記した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 材料 系
Department of, Graduate major in ライフエンジニア リング コース

申請学位 (専攻分野) : 博士
Academic Degree Requested Doctor of (工学)

学生氏名 : 櫻井 徹生
Student's Name

指導教員 (主) : 柘植 丈治
Academic Supervisor(main)

指導教員 (副) :
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

With the development of the chemical industry, plastics have become highly functional and low in cost, making a great contribution to human society. On the other hand, problems such as global pollution caused by the disposal of used plastics are becoming more serious. The use of bioplastics is attracting attention as one of the measures to deal with such problems. Polyhydroxyalkanoates (PHAs) are thermoplastic polyesters biosynthesized by microorganisms using renewable carbon sources such as sugars and plant oils.

Recently, it has been reported that by adding an alcoholic compound to a culture medium of PHA-producing bacteria, an oligoester capped with the alcoholic compound can be secreted. This study demonstrates the secretory production of diol-type microbial oligoesters by adding diol compounds and their use for the chemical synthesis of bio-based urethane materials.

In Chapter 2, this study confirmed that when various alcohol compounds were added to the recombinant *E. coli* strain in the culture environment, the molecular weight of P(3HB) was reduced and the molecular chain end modification actually occurred. After that, we optimized the culture conditions and attempted to enhance the oligomer productivity.

In Chapter 3, we are verifying whether the low molecular weight P(3HB) (3HB oligomer) secreted and produced outside the cells can be used as a macromonomer for polymerizing urethane materials, and structural and material properties of the polymerized product were investigated.

In Chapter 4, marine biodegradability of PHA and urethane materials was evaluated using seawater from Suruga Bay and Yaizu Port in Shizuoka Prefecture. Immersion in seawater resulted in a weight loss of the polymer sample, suggesting biodegradation.

On the basis of the results mentioned above, microbial oligoesters were shown to be applicable as macromonomers for the synthesis of PHA-based materials.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).