

生化学と高分子化学と数学の共同研究による合成ポリマー生分解に関する新しい研究方法の開拓

渡辺雅二¹⁾・河合富佐子²⁾

¹⁾岡山大学大学院環境学研究科
〒700-8530 岡山市津島中3-1-1

²⁾京都工芸繊維大学バイオマテリアル研究センター

2008年12月25日

研究成果発表

1

研究内容要約

化粧品や医薬部外品などの原料として用いられる水溶性ポリマーは、リサイクルや焼却処理に適してはいない。そのため、生産された水溶性ポリマーの一部は使用後河川、湖沼、海域にそのままの状態に排出される。また、“プラスチック”と呼ばれる非水溶性ポリマーも、すべてがリサイクルあるいは焼却によって処理されてはいない。合成ポリマーに関するこのような現状を考えると、微生物による分解、資化機能が、これら高分子の環境中の蓄積を抑制する大きな要因であるといえる。

2008年12月25日

研究成果発表

2

微生物によるポリマー解重合プロセスは、一般にexogenousタイプとendogenousタイプの2つのタイプに分けられる。Exogenousタイプの解重合プロセスでは、ポリマー分子は分子末端からのモノマーユニットの解離により低分子化する。したがってexogenousタイプ解重合プロセスでは、分子量分布域全体で徐々に低分子化が進む。また酸化プロセスが主な要因であることもexogenousタイプの解重合プロセスの特徴である。

2008年12月25日

研究成果発表

3

ポリエチレン (PE) の β -酸化はexogenousタイプ解重合プロセスの例である。ポリエチレン分子は、炭化水素の代謝プロセスにより末端にカルボキシル基が生成されるとき、脂肪酸と類似の構造を持つようになる。その結果 β -酸化が連続して作用するようになり、モノマーユニットが (CH_2CH_2) が分子末端から解離する。ポリエチレングリコール (PEG) の生分解もexogenousタイプ解重合プロセスの例である。PEGは嫌氣的あるいは好氣的代謝により、分子末端からモノマーユニット (CH_2CH_2O) が解離する。

2008年12月25日

研究成果発表

4

Exogenous解重合プロセスに関しては、PE生分解プロセスの数学モデルが提案された。また、その解析に必要となる数値的手法が提案され、実験結果を導入した解析が行われた。更に、PE生分解プロセスの解析に用いられた数学的手法は、PEG生分解プロセスの解析にも適用された[1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10]。

2008年12月25日

研究成果発表

5

Exogenousタイプの解重合プロセスでは分解が分子末端に限られるが、endogenousタイプの解重合プロセスでは分子は任意の位置で切断され、そのため分解初期に高分子が急激に減少する。また酸化プロセスがexogenousタイプ解重合プロセスの主な要因であるのに対して、endogenousタイプ解重合プロセスではしばしば加水分解が関与する。

2008年12月25日

研究成果発表

6

Endogenousタイプ解重合プロセスにより分解されるポリマーにポリビニルアルコール(PVA)がある。PVAの酵素分解プロセスでは、酸化酵素で生じたモノケトンあるいはジケトン構造に加水分解酵素が作用し、炭素鎖が切断される。Endogenousタイプ解重合プロセスに関してはPVA分解プロセスのモデルが提案された。また、その解析に必要となる数値的手法が提案され、実験結果を導入した解析が行われた。更に、PVA分解プロセスの解析に用いられた数学的手法は、ポリ乳酸(PLA)の酵素分解プロセスにも適用された。[2, 3, 9, 11, 12]

2008年12月25日

研究成果発表

7

本発表では、モデリングやシミュレーションを含む数学的手法によってこれまでに得られたexogenousタイプ解重合およびendogenousタイプの解重合に関する結果を示す。

本研究は科研費(20540118)の助成を受けたものである。

2008年12月25日

研究成果発表

8

今後の展望

数学モデルと計算機シミュレーションによる解析技術の開発により今後以下の問題対策に貢献したい。

- ・ 今後の温暖化対策の中心となる温室効果ガス削減には、バイオプラとグリーンプラのようなバイオプロセスの利用技術の開発と実用化。
- ・ 水域の有機汚濁と合成ポリマーの関係について、あるいは水域では合成ポリマーがどのように分解、資化されるのか、またBODやCODにどの程度反映されるのかといった水質に関する問題を解明。

2008年12月25日

研究成果発表

9

実験とシミュレーション

「繰り返し実験を行って、各時間のGPC測定をすることを必ずしも不可能ではないように思えるが、使用酵素量や時間間隔(実験者は昼夜を通してサンプリングをしなければならない)などを考えると、実際には必ずしも容易ではない。また、予測して実験してうまくいくとは限らない。ようするに手間の割にはデータにならない実験である。事実、実験経過を詳細に追跡した例はない。しかし、分解前と分解後のデータさえあれば、このようなシミュレーションで代謝経路が追跡可能であるなら、マニュアルのサンプリングよりも正確でとりはぐれがなく、ポリマーの分解様式による分子量変化の遷移や分解率を比較することが可能である。シミュレーションから解重合プロセスがexogenousとendogenousのどちらかを判定したり、代謝経路の正しさを検証することが可能になるだろう。」

渡辺雅二, 河合富佐子, 数学で高分子生分解のメカニズムを解明する, 測定不可能なプロセスをシミュレーションで証明する, 今日の話, 化学と生物 09, Vol.41, No.9, 563-566, 2003.

2008年12月25日

研究成果発表

10

研究業績

- [1] Fusako Kawai, Masaji Watanabe, Masaru Shibata, Shigeo Yokoyama, Yasuhiro Sudate, Experimental analysis and numerical simulation for biodegradability of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability* **76** (2002) 129-135.
- [2] Masaji Watanabe, Fusako Kawai, Numerical Simulation for Enzymatic Degradation of Poly(vinyl Alcohol), *Polymer Degradation and Stability* **81** (2003) 393-399.
- [3] 渡辺雅二・河合富佐子, 実験結果と数値シミュレーションによるポリマー生分解性解析, 環境制御, 第25号 (2003) 25-32 (Masaji Watanabe and Fusako Kawai, Analysis of polymeric biodegradability based on experimental results and numerical simulation, *Environmental Research and Control* **25** (2003), 25-32).
- [4] Masaji Watanabe, Fusako Kawai, Masaru Shibata, Shigeo Yokoyama, Yasuhiro Sudate, A computational method for analysis of polyethylene biodegradation, *Journal of Computational and Applied Mathematics* **161** (2003) 133-144.

2008年12月25日

研究成果発表

11

- [5] Fusako Kawai, Masaji Watanabe, Masaru Shibata, Shigeo Yokoyama, Yasuhiro Sudate, Shizue Hayashi, Comparative Study on Biodegradability of Polyethylene Wax by Bacteria and Fungi, *Polymer Degradation and Stability* **86** (2004) 105-114.
- [6] Masaji Watanabe, Fusako Kawai, Masaru Shibata, Shigeo Yokoyama, Yasuhiro Sudate, Shizue Hayashi, Analytical and computational techniques for exogenous depolymerization of xenobiotic polymers, *Mathematical Biosciences* **192** (2004) 19-37.
- [7] 渡辺雅二・河合富佐子, 数値シミュレーションによるポリエチレングリコール生分解性解析, 環境制御, 第26号 (2004) 17-22 (Masaji Watanabe, Fusako Kawai, Analysis of biodegradability for polyethylene glycol via numerical simulation, *Environmental Research and Control* **26** (2004) 17-22).
- [8] M. Watanabe, F. Kawai, Numerical simulation of microbial depolymerization process of exogenous type, *Australian and New Zealand Industrial and Applied Mathematics Journal*, **46(E)** pp.C1188--C1204, 2005.

2008年12月25日

研究成果発表

12

- [9] M. Watanabe, F. Kawai, Mathematical modelling and computational analysis for enzymatic degradation of xenobiotic polymers, Applied Mathematical Modelling 30 (2006) 1497-1514.
- [10] M. Watanabe, F. Kawai, Mathematical study of the biodegradation of xenobiotic polymers with experimental data introduced into analysis, Proceedings of the 7th Biennial Engineering Mathematics and Applications Conference, EMAC-2005, Melbourne, Editors: Andrew Stacey and Bill Blyth and John Shepherd and A. J. Roberts, ANZIAM J. 47 pp.C665--C681, 2007.
- [11] M. Watanabe, F. Kawai, S. Tsuboi, S Nakatsu, H. and Ohara, Study on enzymatic hydrolysis of polylactic acid by endogenous depolymerizaion model, Macromolecular Theory and Simulations 16 (2007) 619-626. doi: 10.1002/mats.200700015.
- [12] M. Watanabe, F. Kawai, Modeling and analysis of biodegradation of xenobiotic polymers based on experimental results, Editors: Geoffrey N. Mercer and A. J. Roberts, ANZIAM J. 49 (EMAC-2007) pp.C457--C474, 2008.

2008年12月25日

研究成果発表

13