

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：25101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K06170

研究課題名(和文) 木材腐朽菌シロカイメンタケによるゴムの再資源化

研究課題名(英文) Recycle of rubber by wood rotting fungus, *Piptoporus soloniensis*

研究代表者

佐藤 伸 (Sato, shin)

公立鳥取環境大学・環境学部・准教授

研究者番号：60467438

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、一般に分解が難しいとされる加硫ゴムに対して分解性を示す木材腐朽菌シロカイメンタケの分解メカニズムを明らかにし、その性質を廃ゴムの再資源化に活かすことを目的に研究を行った。研究当初シロカイメンタケと思われていた菌は別種のハカワラタケであることが判明した。また同族のシハイタケも加硫ゴムに作用することが明らかとなった。

ハカワラタケが分泌する成分の中に、植物性テルペン化合物による加硫ゴムの軟化を加速させ、引張強度を低下させる物質があることが示唆された。この成分は使用済みゴムのリサイクルプロセスの一つである、物理的にゴムを粉碎する再資源化工程に役立つことが期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体の加硫ゴム材料に対する微生物分解は、これまで極めて限定的であるとされてきたが、本研究から市販の加硫ゴムシートでも重量減少と著しい物性低下を伴って劣化分解を引き起こす木材腐朽菌シハイタケが自然界から見つかった意義は大きい。不可逆的な反応とされる加硫ゴム中の硫黄の結合が、菌の作用で部分的にでも切断されていれば、廃ゴムを再生ゴム原料に戻すリサイクルプロセスに大きく役立つ可能性がある。また、菌の分泌する成分の中にテルペン油によるゴムの軟化を加速させる物質の存在が示されたことは大きな発見であり、廃ゴムの物理的な粉碎による原料ゴム化と、それを使った再資源化に大きく役立つことが期待される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of our research is to demonstrate the mechanism of wood decay fungi, *Piptoporus soloniensis* capable for degrading vulcanized rubber which is hardly biodegradable, and to apply the fungal system for recycling of waste rubber.

18s rDNA analysis revealed that the the fungi we isolated and recognized as *P. soloniensis* was *Trichaptum biforme*. The fungi of same genus, *Trichaptum abietinum* was also found to decompose the vulcanized rubber. It was suggested that he secrets produced by *T. biforme* accelerated softening of vulcanized rubber by herbal terpene oil and consequently decreased tensile strength of the rubber sheets. The compounds are expected to be useful for recycling process of physical crash of waste rubber materials.

研究分野：バイオマス変換学

キーワード：加硫ゴム 木材腐朽菌 キノコ 分解 再資源化

1. 研究開始当初の背景

天然ゴムを輸入に頼るわが国にとって、廃ゴムのリサイクルは極めて重要な課題である。廃ゴム製品の中でも最も発生量の多い古タイヤは、日本国内では年間約103万トン発生し、その97%はリサイクルされている（2018年日本自動車工業会調べ）。そのリサイクルの方法については、65%が燃料として熱利用され、原型加工用ゴムとしての利用は18%である。また古タイヤはそのまま海外輸出もされている（図1）。

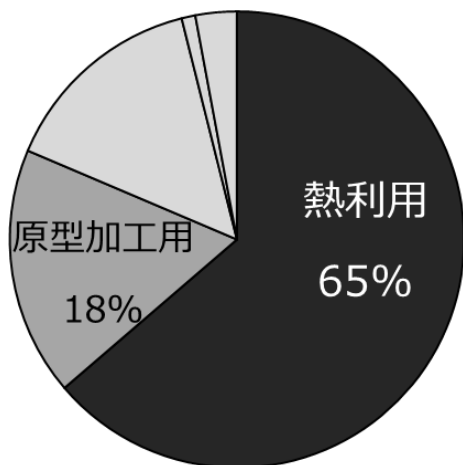


図1. 2018年廃タイヤリサイクル状況
一般社団法人日本自動車工業会（JAMA）の
データをもとに作成

加硫ゴム製品を再び原料ゴムに戻すことが難しい理由は、ゴム成分がそれ以外の成分にがっちり固められているからである。加硫ゴムはゴムの分子同士を硫黄が架橋する構造で構成される。この構造はゴム製品に伸縮性や粘弾性を与えている。そして実際のゴム製品には、ゴム分子同士や架橋構造の間に炭酸カルシウムやカーボンブラックなどが充填されている。これらのゴム以外の結合や充填剤によって、加硫ゴムはしなやかで弾性に富むだけでなく、耐熱性、耐摩耗性、耐衝撃性も持ち合わせた材料となる。このような性質は他の素材では置き換えられない特殊な性質であるため、自動車や航空機のタイヤには不可欠である。

一方で、ゴム分子間の硫黄架橋や内部充填剤がゴムのリサイクルの妨げにもなっている。ゴムを再び材料として利用するためには、硫黄結合を切除（脱硫）し、内部の補強材を除去することが必要である（図2）。しかし最大の課題は脱硫を人為的にコントロールできないことである。このため、廃ゴムを焼却し熱回収する方法が最も現実的であるが、硫黄を含む加硫ゴムの焼却は大気汚染や悪臭問題を招き、環境負荷も大きい。

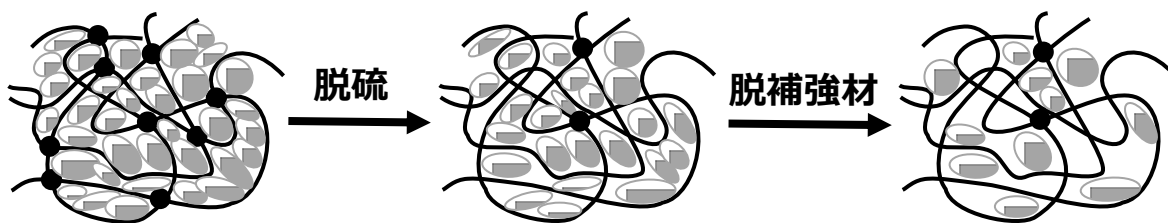


図2. 加硫ゴムの再資源化に必要なプロセス

研究代表者は、木材腐朽菌がもつ木材以外の材料に対する分解能を探る中で、褐色腐朽菌シロカイメンタケ (*Piptoporus soloniensis*) と、白色腐朽菌シハイタケ (*Trichaptum abietinum*) が加硫ゴムの表面構造を大きく変化させることを見いだした (図3)。

特にシロカイメンタケは、ゴム内部の深さ 100 μm まで形態を変化させていることが X 線 CT 分析から明らかとなった。加えて、ゴム表面に新たに生成した結晶物質 (図3の左にある四面体物質) は、炭酸カルシウムであることが判明した。この研究で使用した加硫ゴムシートには、もともと炭酸カルシウムが重量比でポリマーと同程度含まれており、シロカイメンタケが充填剤の炭カルを可溶化させる性質をもつことが示唆された。シロカイメンタケが与えた加硫ゴムの変化は、ゴムの再資源化に適した変化である。シロカイメンタケの性質には、ゴムの再資源化を可能にする重要な化学反応を含んでいることが考えられた。

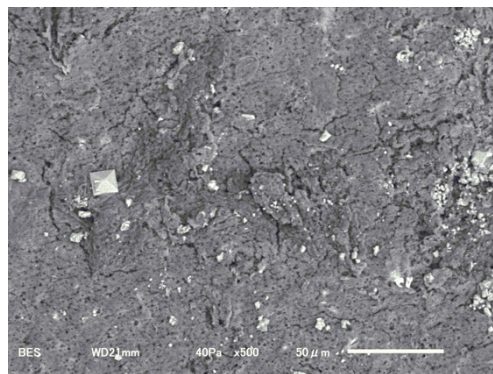


図3. シロカイメンタケによって表面粗化の進んだ加硫ゴム

2. 研究の目的

本研究では、シロカイメンタケが加硫ゴム中の硫黄の結合を切断しているかどうかをまずは明らかにする。これは、研究代表者のこれまでの研究から木材腐朽菌シロカイメンタケがゴム中の硫黄の架橋構造を選択的に切断している可能性が示唆されたためである。そしてゴム表面に結晶化した炭酸カルシウムが生成した原因についても明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、シロカイメンタケが加硫ゴムに及ぼす変化のうち、1. 菌による硫黄結合の切断、2. 炭酸カルシウムの脱離について、その実態をさまざまな分析方法で解析し、菌のもつメカニズムの解明を目指す。

1. 菌による硫黄結合切断 (脱硫)

シロカイメンタケによる加硫ゴムの分解では、架橋密度の低下に伴う有機溶媒中での膨潤量の増加が確認されている。これは架橋点が切断されていることを示唆している。さらに赤外分光スペクトルから硫黄の結合様式が変化を受けているところまではすでに結果を得ている。本研究では硫黄の結合様式を赤外分光分析、ラマン分光分析、X 線吸収微細構造分析などを使い、ゴム分子に結合する硫黄の結合様式を明らかにする。

2. 炭酸カルシウムの脱離

加硫ゴム中の炭酸カルシウム (炭カル) がシロカイメンタケの作用によって除去され、ゴム表面に結晶が観察された。この結果はシロカイメンタケが分泌する有機酸などの代謝物が炭カルを可溶化し、表層で再び結晶化したものと考えられる。シロカイメンタケの炭カル脱離作用について、菌体外代謝物質を液体クロマトグラフィー質量分析 (LC-MS) 装置などで分析し、加硫ゴム中の炭カルを可溶化、再結晶化させる代謝物を明らかにする。

4. 研究成果

本研究で扱っている自然界から分離したゴム分解菌は 18srDNA 解析からシロカイメンタケではなくハカワラタケ (*Trichaptum bifforme*) であることが明らかとなった。この菌による処理の後に加硫ゴム表層の硫黄結合の変化を X 線吸収微細構造法で分析したところ、C-S 結合が減少し、S-O のピークが増加していたことから、酸化脱硫が起きていることが示唆された。

次に菌で加硫ゴムを処理すると、ゴム表面にカルシウムの結晶が蓄積する現象について、菌の分泌成分に着目しての分泌成分について分析したところ、培養日数の増加とともに、酢酸の増加が見られたことから、加硫ゴム中のフィラーとして添加されている炭酸カルシウムが酢酸によって可溶化された結果、ゴム内部から脱離したと予想された。また菌分泌成分のうち、酵素タンパク質よりも小さいペプチド画分にある物質が、テルペン類が加硫ゴムの軟化させる作用をより強化し、物理的な引張強度の著しい低下を引き起こすことを見出した。この化合物について機能解析を行ったが、既知の機能データベースでは該当するものがなく、これまでに知られていない新たな機能であることが考えられた。

廃ゴムを再資源化する最も一般的な方法は、物理的にゴムを細かく切断、細粒化によって、原料ゴム化する必要があるが、この粉碎工程には装置を動かす大きな電力コストが問題となる。本研究で見出されたゴム分解菌ハカワラタケ由来のゴム軟化促進物質とテルペン類による反応液で前処理技術を開発できれば、再資源化工程のコストダウンにつながることが予想され、社会の資源の循環利用に大きく貢献することが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 佐藤 伸 濱田賢作 武田佳彦	4. 巻 95
2. 論文標題 X線マイクロCTを用いた木材腐朽菌Trichaptum abietinumによる加硫天然ゴム分解過程の微細構造観察	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本ゴム協会誌	6. 最初と最後の頁 77-79
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 佐藤 伸	4. 巻 93
2. 論文標題 ゴム分解キノコの発見とそれをつかった加硫ゴムの再資源化	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本ゴム協会誌	6. 最初と最後の頁 13-16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 佐藤 伸	4. 巻 6
2. 論文標題 ゴム分解キノコの発見とそれをつかった加硫ゴムの再資源化	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 アグリバイオ（北隆館）	6. 最初と最後の頁 273-278
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 佐藤 伸	4. 巻 5
2. 論文標題 木材腐朽性キノコによる加硫ゴムの再資源化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 アグリバイオ（北隆館）	6. 最初と最後の頁 1074-1079
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 佐藤 伸	4. 巻 5
2. 論文標題 木材腐朽菌による加硫ゴムの分解と再資源化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 アグリバイオ (北隆館)	6. 最初と最後の頁 744-749
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 佐藤伸, 濱田賢作, 武田佳彦
2. 発表標題 X線マイクロCTを用いた木材腐朽菌Trichaptum abietinumによる加硫天然ゴム分解過程の微細構造解析
3. 学会等名 日本ゴム協会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤伸, 濱田賢作, 武田佳彦
2. 発表標題 X線マイクロCTを用いた木材腐朽菌Trichaptum abietinumによる加硫天然ゴム分解過程の微細構
3. 学会等名 日本きのこ学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shin Sato, Hoan Kim Tien, Wataru Inamori, Fuminori Yoneyama
2. 発表標題 Deterioration of vulcanized natural rubber sheets associated with the removal of calcium carbonate filler by wood-decay fungi Trichaptum abietinum and Tirchaptum biforme
3. 学会等名 RubberCon2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤伸, 稲森渉, ホアンキムティエン
2. 発表標題 加硫ゴムから炭酸カルシウムを除去するキノコの作用
3. 学会等名 2021年度日本農芸化学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shin Sato
2. 発表標題 Evaluation of microbial behavior by wood rotting fungi for recycle of rubber wastes
3. 学会等名 Rubbercon2020 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shin Sato, Fuminori Yoneyama
2. 発表標題 Deterioration of vulcanized rubber natural sheets is associated with removal of calcium carbonate filler by wood-decay fungi Trichaptum abietinum and Trichaptum biforme
3. 学会等名 18th International Symposium on Biopolymers (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shin Sato, Fuminori Yoneyama
2. 発表標題 Characteristics of wood rotting fungi, Trichaptum abietinum and Trichaptum biforme useful for recycling of waste rubber products
3. 学会等名 4th International Conference for Bioresource Technology (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

〔取得〕 計2件

産業財産権の名称 軟化ゴムの製造方法	発明者 佐藤伸	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特許第7250379号	取得年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 加硫ゴムの分離方法製	発明者 佐藤伸, 濱田賢作	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特許第7278625	取得年 2023年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------