

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20547

研究課題名（和文）光増感剤を用いた生分解性プラスチックの分解制御

研究課題名（英文）Degradation control of biodegradable plastics using photosensitizer

研究代表者

日野 彰大（Hino, Shodai）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・生命工学領域・研究員

研究者番号：90908782

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：交換反応法による光増感剤と生分解性プラスチックの複合化は可能であることを明らかにした。しかし、移行量が低いため生分解の抑制効果が明確に表れなかった。溶媒キャスト法によって作成した光増感剤コンポジットは、光照射によって発生した活性酸素によって分解菌を殺菌し、かつ菌体外酵素を失活させることで生分解を抑制していることを明らかにした。さらに、フィールド試験においても、太陽光に曝露した状態では分解が抑制される傾向にあることを見出した。また、試験時期や試験地によって分解抑制効果に大きな差が現れることも分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生分解性と耐久性はトレードオフの関係にあることから、実際の使用環境に耐えうる生分解性材料は極めて少なく、これらの両立が実用化に向けての大きなハードルとなっている。本研究の成果は使用時には分解されず、廃棄後に分解が進む「オンデマンド分解」型生分解性プラスチックの開発に資する知見を提供し、特定の環境でのみ分解が可能な生分解性スイッチング技術の発展に寄与するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：It was found that the compositing of photosensitisers and biodegradable plastics by the exchange-reaction method was feasible. However, the biodegradation inhibition could not be clearly demonstrated due to the low transfer rate. Photosensitiser composites prepared by the solvent casting method were found to inhibit biodegradation by disinfecting the biodegrading bacteria with active oxygen and by inactivating the enzymes outside the bacteria. Furthermore, in field tests, it was found that biodegradation tended to be suppressed under exposure to sunlight. It was also found that there was a significant difference in the effect of biodegradation inhibition depending on the test period and test site.

研究分野：高分子化学

キーワード：海洋生分解 光増感剤 活性酸素種 抗菌

1. 研究開始当初の背景

近年、プラスチックによる海洋汚染が深刻さを増し(*Science*, **2015**, 347, 768.), 解決方法の一つとして生分解性プラスチックへの代替に注目が集まっている。しかし、一般に生分解性プラスチックは従来の汎用プラスチックと比べて、製品保管時および使用時にも分解が進むことで耐久性の低下が起きる場合が多い。したがって、使用中は分解が抑制され、使用後廃棄された場合にのみ生分解を開始する性質を持つプラスチックは、実用性に優れていると言える。特に「光」は、土壌中や海底などは光が当たらないなど、使用環境の変化を反映しやすい因子であることから、分解抑制のトリガーとして期待される。近年、酸化チタン光触媒による抗菌作用で生分解を抑制する方法が提案された(*Polym. Degrad. Stabil.*, **2019**, 167, 44.)。しかし、発生する自由電子の強い還元力および正孔の強い酸化力が、ポリマーの光劣化を促進すること、酸化チタンの吸収域が紫外領域にあるため、太陽光での抗菌活性が不足することで、分解抑制/進行の制御の鋭敏さが低下するといった問題がある。そこで、本研究では光線力学的抗微生物化学療法(*Lasers Med. Sci.*, **2018**, 33, 1455.)にも用いられている光増感剤に着想を得て、可視光領域に吸収を持つ光増感剤を光触媒の代替として用いることを試みた。

2. 研究の目的

本研究では、光触媒に代わり可視光領域に吸収を持つ光増感剤を分解抑制のトリガーとして検討する。光を受け発生した活性酸素を利用し、光劣化は引き起こさない分解抑制力の強い生分解性プラスチックの開発し、分解を抑制するメカニズムを解明することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 交換反応による光増感剤と生分解性プラスチックの複合化

交換反応に必要な光増感剤-多糖複合体水溶液は、高速振動粉砕法によって調製した。光増感剤として、テトラフェニルポルフィリン(TPP; **1**)とその誘導体を、多糖としてプルランを選択し、これらを固体の状態、メノウボール 2 個と共にメノウ容器に投入する。この容器を 30 Hz で 20 分間振動粉砕させた。粉砕後、蒸留水 1.5 mL を容器に入れ粉砕した固体を溶解させた。これを回収し、7500

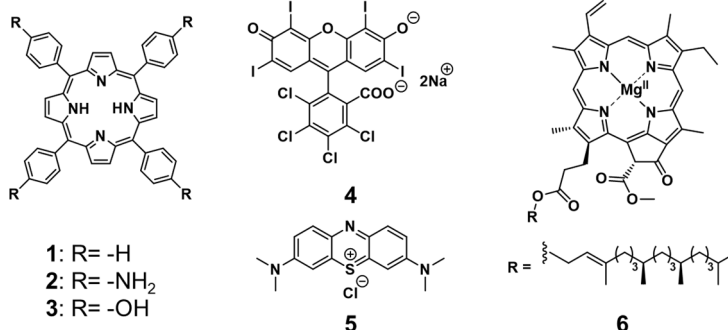


図1 本研究で用いた光増感剤の構造式

rpm で 5 分間遠心分離を行った。上澄み液を回収し、これを光増感剤-多糖複合体水溶液とした。別途、ポリ(ε-カプロラクトン)[PCL]の 100 μm 厚フィルムを用意し、これを複合体水溶液に浸漬し、室温で静置した。浸漬後のフィルムを 2 回蒸留水で洗浄することで、複合体水溶液を洗い流した。このフィルムを十分に真空乾燥させ、複合化したプラスチックフィルムのサンプルとした。

(2) 光増感剤コンポジットの生分解性抑制メカニズムの解明

(1)の結果から、交換反応法によるコンポジットの作成は困難であることが分かったため、(2)で用いる試料はポリマーと光増感剤の溶液を混合して、シャーレにキャストして作成する溶媒キャスト法を採用した。光増感剤として、TPP(**1**)、ローズベンガル(RB; **4**)、メチレンブルー(MB; **5**)およびクロロフィル a (Chl; **6**)を、ポリマーとしてポリ(ε-カプロラクトン-co-L-ラクチド)[P(CL/LA)]を選択した。P(CL/LA) [ε-カプロラクトン/L-ラクチド=8:1]は開環重合法によって合成し、メタノール沈殿によって精製した(Mn: 5.0×10^4 , Mw: 1.0×10^5)。DSC は 30 から 350 の範囲で、昇温速度を 10 /min に設定し、窒素雰囲気化で測定した。酵素による加水分解生成物の定量は全有機体炭素(TOC)濃度から算出した。生分解率は神戸大学深江キャンパス内係船場(兵庫県神戸市)の表層海水を用いて、生物化学的酸素要求量(BOD)測定から得られた酸素消費量から理論酸素消費量を除することで算出した。

(3) 光増感剤の環境残留性と実海域試験における季節変動の影響

光増感剤として、TPP, RB, MB および Chl を、ポリマーとして P(CL/LA)を選択した。酸素消費量は神戸大学深江キャンパス内係船場の表層海水を用いて、BOD 測定から得た。フィールド試験は、神戸大学深江キャンパス内係船場および鹿児島鴨池海釣り公園で行った。フィールド試験用に 100 μm 厚で 3×4 cm に切り出したコンポジットフィルムを用意した。穴が開いた透明なボックスにフィルムを格納し、これらを買ひ物がごに敷き詰めた。この時、最下段は遮光条件、最上段は光曝露条件とみなした。ボックス内に照度計を設置し、海洋に浸漬した際に最下段には

光がほとんど届かないことを確認した。一定期間浸漬し、フィルムを回収した。回収後のフィルムは蒸留水でよく洗浄し、真空乾燥した。このフィルムの重量残存率を算出した。

4. 研究成果

(1) 交換反応による光増感剤と生分解性プラスチックの複合化

ポルフィリン類縁体として TPP, テトラアミノフェニルポルフィリン (TAPP; 2), テトラヒドロキシフェニルポルフィリン (THPP; 3) の 3 種を選択し, 多糖類はプルランを用い, 高速振動粉砕法による水溶化を行ったところ, それぞれ約 1 mM の水溶液を得ることができた。次に, これらの溶液を用いて 100 μm 厚の PCL フィルムを浸漬させ, 数日室温で静置した結果, THPP のみでフィルムに着色が見られた。以上の結果から, ポルフィリン-多糖複合体水溶液を用いたポルフィリンのフィルムへの移行が可能であることが明らかになった。リポソームに対するゲスト交換が THPP においては室温でも進行するという過去の報告 (*Chem. -Asian J.*, 2019, 15, 365) と傾向が一致している。したがって, リポソームと同じゲスト交換によってポルフィリンが複合体からフィルムに移行しているものと考えられる。しかし, フィルムに対するポルフィリンの移行量や, 内部へどれだけ浸潤しているかどうかを定量しようと試みたものの, その移行量の低さから定量は困難であった。また, これらフィルムを生分解試験 (BOD 試験) に供したが, 移行量が低いことで生分解の抑制効果が明確に表れなかった。したがって, 交換反応法による複合化は, 本研究の目的を果たす手法に適さないと判断した。以降, 特に指定のない限り, 光増感剤とポリマーを混合した溶液を作成し, シャーレにキャストする方法で複合化した。

(2) 光増感剤コンポジットの生分解性抑制メカニズムの解明

溶媒キャスト法によって作成した光増感剤コンポジットは, BOD 試験の結果から光照射条件下で生分解が抑制されていることが明らかになった。また, 実際に海洋に浸漬させた状態で光が曝露しているサンプルと, 光がほとんど当たらなかったサンプルとを比較すると, 前者の方が重量残存率の大きくなる傾向があることを見出した。そこで, 光照射条件下での生分解が抑制されるメカニズムを解明することを試みた。

まず, 光増感剤コンポジットの DSC を測定した。いずれの融点や融解エンタルピー, DSC カーブに大きな変化はなかったことから, 光増感剤のコンポジット化による熱物性に対する影響はほとんど無いと考えられる。次に, 発生した活性酸素によるベースポリマーに対する酸化の影響があるかどうかを検討するため, 光増感剤コンポジットに対して光を照射し, 水溶性加水分解生成物の生成量を定量した。ここでは光増感剤として TPP を選択し, 蛍光灯を光源に 6 時間照射した。結果, TPP の含有量が増えるにしたがって, 水溶性加水分解生成物の量も増加していることが分かった (図 2a)。しかし, 濃度はすべて 5 ppm 以下であり, ベースポリマー全体の 0.5% にも満たない濃度であった。したがって, ベースポリマーに対する酸化分解はほとんど起きていないと示唆される。これは, 発生した一重項酸素の寿命が極めて短く (60 ns 程度), ポリマー自体の酸化ではなく, 表面近傍に存在する分解菌に対する酸化 (殺菌) に使われたためだと考えられる。

続いて, 活性酸素は分解菌に対する殺菌作用だけでなく, 分解菌から分泌される菌体外酵素に対しても影響を及ぼすと考えられるため, 酵素分解活性の評価を行った。光増感剤として TPP を選択し, 蛍光灯を光源に 6 時間照射した。結果, 光増感剤含有量依存的に水溶性加水分解生成物の濃度が減少した (図 2b)。したがって, 発生した活性酸素によって酵素活性も失活させていることが明らかになった。以上の結果から, 光曝露条件下において, コンポジットの表面近傍に発生した一重項酸素が分解菌を殺菌し, さらに菌体外酵素の活性を失活させ, 結果として生分解が抑制されていることが明らかになった (図 2c)。

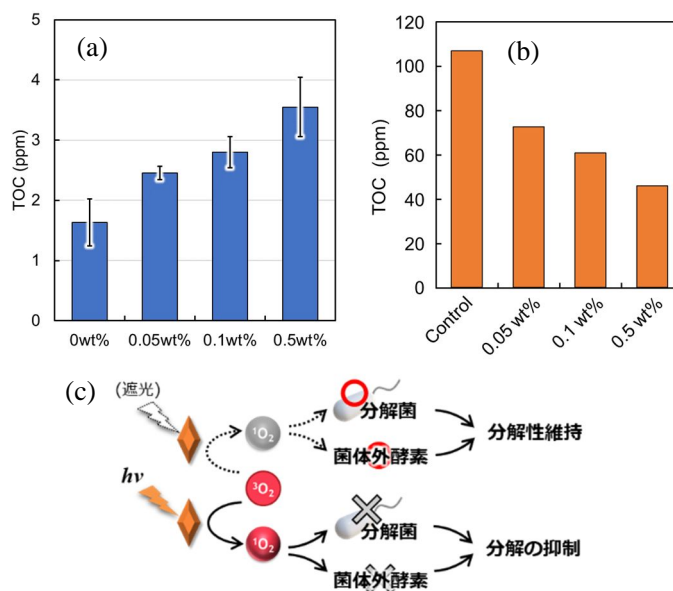


図 2 (a) 光照射条件下でコンポジットから発生した TOC 濃度 (b) 光照射条件下で発生した酵素分解生成物の TOC 濃度 (c) 光増感剤コンポジットの生分解性抑制の推定メカニズム

(3) 光増感剤の環境残留性と季節変動・試験地の影響

生分解性材料として用いるためには, ベースポリマーと共に光増感剤も完全に分解することが望ましい。仮に, 分解しない場合は環境に残留する可能性があることを示している。そこで,

本研究で用いた光増感剤のうち、TPP、RB、MB、Chlの生分解性を評価し、環境残留性について検討した。BOD測定の結果から、Chlは遅いながらも生分解性を有していることが分かった(図3)。他の3種類はほとんど生分解性が無かった。これは、Chlが天然由来の色素であるため、環境での分解性を有していると考えられる。

次に、フィールド試験を行った。得られた重量残存率を基に、体積減少速度(mm^3/day)を算出し、さらに無添加ポリマーの体積減少速度を100とした際の相対体積減少速度(v_{rel})をそれぞれ計算した。この値から、100以上で光増感剤によって分解が促進されている、100未満で分解が抑制されている、と判断できる。なお、フィールド試験は次の日時と場所で行った：(a) 2021/11/26[神戸, 13日間]、(b) 2021/11/26[鹿児島, 13日間]、(c) 2022/4/4[神戸, 6日間]。

結果、いずれも光曝露条件下で分解が抑制されている傾向が見られた(図4)。しかし、光増感剤の濃度依存性が明確には現れなかった。また、試験時期や試験地によって大きく結果が異なることが分かった。現時点で詳細は不明であるが、時期によって海洋生物の付着する量が著しく異なり、表面の光抗菌性を発現させる前に表面が汚染され、材料表面に光が届かなくなってしまう影響が考えられる。また、試験地によっても太陽光の光量、海水温や海水に生息する微生物菌叢が異なるため、安定した結果を得ることができなかったと考えられる。この結果から、フィールド試験による比較は、同一地・同一時期、特に海洋生物の付着が少なく、海水温が低い冬の時期に行うことが好ましい。

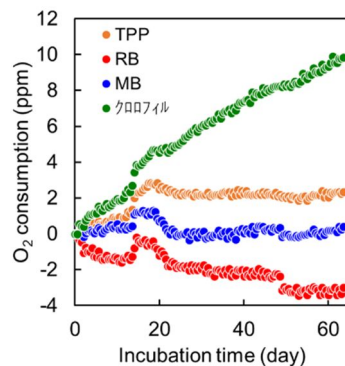


図3 光増感剤のBOD試験結果

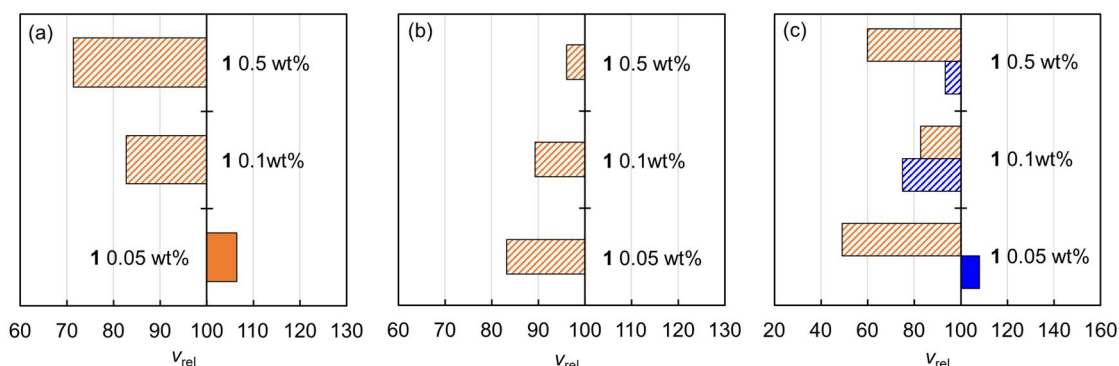


図4 相対体積減少速度

(a) 2021/11/26[神戸, 13日間], (b) 2021/11/26[鹿児島, 13日間], (c) 2022/4/4[神戸, 6日間]

以上得られた結果は、使用時には分解されず、廃棄後に分解が進む「オンデマンド分解」型生分解性プラスチックの開発に資する知見を提供し、特定の環境でのみ分解が可能な生分解性スッチング技術の発展に寄与するものと考えられる。

5. 主な発表論文等

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

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Kawasaki Riku, Kawamura Shogo, Hino Shodai, Yamana Keita, Ikeda Atsushi | 4. 巻 3 |
| 2. 論文標題 Water solubilization of paclitaxel using polypeptides for cancer therapy | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Materials Advances | 6. 最初と最後の頁 467 ~ 473 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ma00800e | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Shimada Risako, Hino Shodai, Yamana Keita, Kawasaki Riku, Konishi Toshifumi, Ikeda Atsushi | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Improvement of Photodynamic Activity by a Stable System Consisting of a C60 Derivative and Photoantenna in Liposomes | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 ACS Medicinal Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 641 ~ 647 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmchemlett.1c00691 | 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 Kawamura Shogo, Kawasaki Riku, Hino Shodai, Yamana Keita, Okuno Masafumi, Eto Takuro, Ikeda Atsushi | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Formulation of water-dispersible hydrophobic compound nanocomplexes with polypeptides via a supramolecular approach using a high-speed vibration milling technique | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 RSC Advances | 6. 最初と最後の頁 32012 ~ 32019 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ra06054j | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Kawasaki Riku, Kawamura Shogo, Kodama Tomoki, Yamana Keita, Maeda Akira, Yimiti Dilimulati, Miyaki Shigeru, Hino Shodai, Ozawa Naoki, Nishimura Tomoki, Kawamoto Seiji, Ikeda Atsushi | 4. 巻 23 |
| 2. 論文標題 Development of a Water Dispersible Supramolecular Complex of Polyphenol with Polypeptides for Attenuation of the Allergic Response using a Mechanochemical Strategy | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Macromolecular Bioscience | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/mabi.202200462 | 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 Hino Shodai, Kawasaki Norioki, Yamano Naoko, Nakamura Tsutomu, Nakayama Atsuyoshi | 4. 巻 303 |
| 2. 論文標題 Effects of particle size on marine biodegradation of poly(l-lactic acid) and poly(ε-caprolactone) | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics | 6. 最初と最後の頁 127813 ~ 127813 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchemphys.2023.127813 | 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 - |

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 日野彰大・山野尚子・川崎典起・中村努・中山敦好 |
| 2. 発表標題 生分解性ポリマーの粒子径が海水中での生分解に与える影響 |
| 3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 日野彰大・山野尚子・川崎典起・中山敦好 |
| 2. 発表標題 生分解性ポリマーの粒子径が海水中での生分解に与える影響 |
| 3. 学会等名 第20回産総研・産技連LS-BT合同研究発表会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 日野彰大・山野尚子・川崎典起・中山敦好 |
| 2. 発表標題 海水生分解ラボ試験のための活性海水の調製 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 河村昇吾・河崎陸・日野彰大・山名啓太・池田篤志 |
| 2. 発表標題 ポリペプチドを宿主分子として用いた疎水性化合物の水溶化とその生体応用 |
| 3. 学会等名 第19回 ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中山敦好・山野尚子・川崎典起・日野彰大・大本貴士・平野寛・山中勇人・神澤岳史・宗綱洋人・小島洋治・渡邊雅也・高橋勇貴・西田典由・岡村秀雄 |
| 2. 発表標題 瀬戸内海各地における水質と生分解性プラスチックの海洋生分解性との関係 |
| 3. 学会等名 瀬戸内海研究フォーラムin和歌山 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 松浦隆義・田中亮・中山祐正・塩野毅・日野彰大・川崎典起・山野尚子・中山敦好・手塚理恵・田中一也 |
| 2. 発表標題 長鎖ジカルボン酸，2-メチル-1,3-プロパンジオール，およびラクチドから合成される生分解性熱可塑性エラストマー |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 木下智紘・田中亮・中山祐正・塩野毅・日野彰大・川崎典起・山野尚子・中山敦好 |
| 2. 発表標題 易分解性構造を導入したポリ乳酸誘導体の合成と生分解性 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 河村昇吾・河崎陸・日野彰大・山名啓太・児玉智基・河本正次・池田篤志 |
| 2. 発表標題 ポリペプチドを可溶化剤とした疎水性化合物の水溶化技術の開発とその生体応用 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中山祐正・Lamy Zahir・田中亮・塩野毅・日野彰大・川崎典起・山野尚子・中山敦好 |
| 2. 発表標題 短鎖ジカルボン酸，2-メチル-1,3-プロパンジオール，ラクチドからなる生分解性熱可塑性エラストマー |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中山敦好・山野尚子・川崎典起・日野彰大・大本貴士・平野寛・山中勇人・神澤岳史・宗綱洋人・小島洋治・渡邊雅也・高橋勇貴・佐野森・加藤太郎・岡村秀雄 |
| 2. 発表標題 上市されている生分解樹脂フィルムの実海域での崩壊性挙動 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中山敦好・日野彰大・川崎典起・山野尚子 |
| 2. 発表標題 PHB、PCL、PA4のラボ海水生分解試験におけるBODと残存樹脂量との関係 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中山敦好・日野彰大・川崎典起・山野尚子・増井昭彦・岡村秀雄 |
| 2. 発表標題 光スイッチ型生分解性材料の生分解挙動 |
| 3. 学会等名 第9回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中山祐正・松浦隆義・Lamyia Zahir・田中亮・塩野毅・木田拓充・日野彰大・川崎典起・山野尚子・中山敦好・手塚理恵・田中一也 |
| 2. 発表標題 重縮合系脂肪族ポリエステルセグメントとポリ乳酸セグメントからなる生分解性熱可塑性エラストマー |
| 3. 学会等名 第9回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 木下智紘・田中亮・中山祐正・塩野毅・日野彰大・川崎典起・山野尚子・中山敦好 |
| 2. 発表標題 易分解性構造の制御された導入によるポリ乳酸誘導体の合成および海水生分解性 |
| 3. 学会等名 第9回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中山敦好・日野彰大・川崎典起・山野尚子・増井昭彦・岡村秀雄 |
| 2. 発表標題 光スイッチを持つ生分解性材料の環境中での生分解 |
| 3. 学会等名 第31回ポリマー材料フォーラム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 日野彰大・増井昭彦・岡村秀雄・川崎典起・山野尚子・中山敦好 |
| 2. 発表標題 光増感剤を用いた生分解性樹脂の分解抑制 |
| 3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(2023) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 日野彰大 |
| 2. 発表標題 オンデマンド分解型海洋生分解性プラスチックの開発 |
| 3. 学会等名 関西バイオ医療研究会 第17回講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 日野彰大・川崎典起・中山敦好 |
| 2. 発表標題 光による生分解性プラスチックの分解制御 |
| 3. 学会等名 産業技術支援フェア in KANSAI 2022 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 中山敦好・日野彰大 |
| 2. 発表標題 プラスチック材料の海洋生分解評価法の標準化 |
| 3. 学会等名 高機能素材Week2022 サステナブルマテリアル展 |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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 |
|---------|---------|
|---------|---------|