【解説】

井上義夫

生分解性プラスチック開発研究の新展開

21世紀は、地球環境の保全と持続可能な循環型社会の構築が重要になる世紀であり、科学技術や産業も、地球環境保全と持続可能・循環型社会を前提とした進展が望まれている。生分解性プラスチックは、有限化石資源の石油ではなく、再生可能な生物有機資源から生産できる環境調和型高分子材料として、近年実用化の期待が高まっている。本稿では、生分解性プラスチックの開発の現状を解説する。

Innovation of Developmental Research on Biodegradable Plastics
Yoshio INOUE, 東京工業大学大学院生命理工学研究科

生分解性プラスチックとは

1. 生分解性プラスチックの定義

現在の一般的理解によれば、生分解性プラスチックとは、微生物に接触しない条件では普通のプラスチックの場合と同様の性質・機能を示すが、微生物が生息する自然環境または堆肥（コンポスト）化装置内に置いておくと、ある時間内（およそ1年程度以内）に分解、資化され、最終的には二酸化炭素と水に変換され、環境に蓄積することのない高分子材料を指す。微生物による分解とは、微生物が分泌する酵素の触媒作用による生物化学的分解、たとえばエステル結合やペプチド結合の加水分解を意味しており、物理的崩壊は含めない。

生分解性プラスチックの生分解は、原理的には酵素による分解であるから、微生物が分泌する酵素と同様の酵素、あるいは類似の機能をもつ酵素が存在すれば生分解性プラスチックは分解し得る。加水分解により分解するポリエステルは、水分子と接触する条件においては、酵素が存在しなくても遅かれ早かれ単純加水分解反応により分解する。しかし、エステル分解酵素の作用により、ポリエステルが無酵素条件下よりも速く加水分解するとは限らない。それは、酵素には基質特異性という厳格な束縛があるからである。また、酵素の作用で分解されるプラスチックが、その酵素を産生する微生物によって生分解されとも限らない。微生物が菌体外に酵素を分泌しないと分解は始まらないからである。生分解性プラスチックの中では最も実用化が進んでいるポリ乳酸（スキーム1-1）は、普通の自然環境下でこれを生分解する微生物はほとんど皆無といってよく、したがってほとんど生分解されない。しかし、高湿度でしかも高温では速やかに加水分解し、その結果生成する乳酸モノマーやオリゴマーは微生物によるさらなる分解、資化を受ける。またポリ乳酸はプロテイナーゼKによっても速やかに分解される。

プラスチックの生分解性は、酵素の基質特異性があるためにプラスチックの化学構造に強く依存し、天然には存在しない化学構造はほとんど生分解されないか、分解が困難である。さらにまた、生分解性はプラスチックの固体の結晶・非晶相状態にも依存し、一般的には結晶状態あるいは繊維のような配向状態に比べて、非晶状態、無配向状態のほうが生分解されやすい。以上のように、プラスチックの生分解は単純ではない⁽¹⁾。

2. 生分解性プラスチックの種類^(2,3)

今までに知られている主な生分解性高分子材料（プラ

スキーム 1

表 1 ■開発された生分解性プラスチックの主な用途

分野	用 途
環境中で利用される分野	農林水産業用資材 土木・建築資材 マルチフィルム, 移植用苗ポット, 釣り糸, 魚網など 断熱材, 山間・海中など回収困難な土木工事の型枠, 土留めなど, 荒地・砂漠の緑化用, 工事などの保水シート, 土嚢, 植生ネットなど
使用後回収・再利用が困難な分野	野外レジャー製品など ゴルフ・釣り(擬似餌など)・マリンスポーツ・登山などのディスプレイ製品
コンポスト化有効分野	食品包装用フィルム・容器 (期待用途として) 生鮮食品のトレイ, 即席食品容器, ファーストフード容器, 弁当箱など 衛生用品 紙おむつ, 生理用品など 事務用品・衣料・その他 ペンケース, 芯ケース, 髭剃り, 歯ブラシ, コップ, ごみ袋, 水切り, クッション剤, 衣服など
特殊機能分野	徐放性 医薬品・農薬・肥料・種子などの被覆材 保水性・吸水性 砂漠・荒地などでの植林用素材 生体内分解吸収性 手術用縫合糸, 骨折固定材, 医用フィルム, 医用不織布など 低酸素透過性・非吸着性 食品用包装フィルム, 飲料用パックの内部コーティングなど 低融点 包装・製本・製袋の際に用いる接着剤

出典：大島一史, ジャパンフードサイエンス, 38, 61 (1999).

スチック以外的高分子材料を含む) は, 由来・起源から分類すると, ①微生物産生系 (ポリヒドロキシアルカン酸, バクテリアセルロース, 微生物多糖類など), ②化学合成系 (脂肪族ポリエステル, ポリビニルアルコール, ポリカーボネート, ポリアミドなど), ③天然物利用系 (デンプン, セルロース, キチンなどの天然多糖と誘導体, 天然ゴムなど) の3つに大別される. 一方, 化学構造に基づいて分類すると, ①ポリエステル, ポリエステルカーボネート, ②ポリアミド, ポリエステルアミド, ③多糖類, ④その他 (ポリビニルアルコール, ポリウレタンなど) となる. この他に, ポリエチレンの生分解が最近研究されている. 低分子量の n -アルカンが生分解されることは古くから知られていることから, ポリエチレンも生分解すると期待されるが, 分子量が約1,000を越えると事実上(1年程度の期間では)生分解しないとい

は, 自然環境下に多種類の分解菌が分布し, 概して生分解されやすいが, 生合成系の制約により化学構造上の種類は多くはない. 一方, 化学合成系は, エステル基, アミド基などの生分解に必須の基本構造単位を除く部分については, 多様な化学構造を分子設計できるという利点があるが, 普通の自然環境下での生分解は遅い.

現在の生分解性プラスチックの総生産量は日本で約2,000トン, 全世界で20,000~25,000トン程度であり⁽⁴⁾, プラスチックの全生産量に比べれば微々たるものである. これにはいくつかの理由があるが, 石油由来の既存のプラスチックに比べて著しく高価なことが最大の理由である. 現在米国において, トウモロコシデンプンの発酵によって生産した乳酸を原料にして, 年産十数万吨規模でポリ乳酸を製造するプラントが建設されており, 高価格という問題はかなり解決されるものと期待されている.

3. 期待される用途

今までに開発された生分解性プラスチックの主な用途を表1に示した⁽⁴⁾。この表から、生分解性プラスチックの特徴を活かして様々な用途に利用されていることがわかる。

生分解性プラスチックの社会的ニーズ

1. プラスチック生産の現状

石油を原料として生産されるプラスチックは様々な利点をもつことから、プラスチック製品が世に出て以来今日まで、生産量は増加し続けている。最近のプラスチックの世界の総生産量は約1億4,000万トンで、その約10%が日本で生産されている。この他に日本では、石油を主原料とした合成繊維、合成ゴムなどの高分子材料が年間数百万トンも生産されている。1997年1年間の日本での1人当たりのプラスチック使用量は約97kgであり、前年に比べて3.6%増加している。ちなみにドイツは124kg(前年比7.8%の増加)、米国は145kg(前年比1.4%の増加)であった。

プラスチックをはじめとする高分子材料の生産量、使用量の増加は、当然のことながら石油資源の使用量の増加と、使用済み高分子材料の排出量の増加を意味する。日本で消費される原油の約10%が化学原料として使用されている。1999年には日本において約1,500万トンの

プラスチックが生産された一方で、980万トンに達するプラスチック廃棄物が排出された。プラスチック廃棄物の約54%が未利用廃棄(焼却と埋立)で処分され、再資源化されて有効利用されたのは燃料と発電に合わせて約32%、リサイクルに約14%であった。

2. 生分解性プラスチック開発の歴史

時代の変遷、言い換えれば社会背景の変化につれて、生分解性プラスチックの実用化への期待は大きくなっており、また期待の内容も変化、多様化してきている。

初期の生分解性プラスチックの研究は、特に医用高分子材料としての実用化を目指して行なわれた。石油を原料とし、丈夫で腐らず、長持ちするプラスチックの長所が広く一般に知られるようになり、しかも大量生産システムの恩恵を受けて年々低価格化する1960~70年代にあっては、品質の劣化を伴う生分解性という性質は欠点でしかなかった。しかし、ポリグリコール酸、ポリ乳酸などの生分解性プラスチックがもつ生体適合性、生体内吸収性といった特性は注目され、医用材料への応用は古くから研究されてきている。1980年代になると、プラスチック材料の丈夫で腐らないという使用中は好ましい性質が、廃棄物になった場合や環境中に流出した場合には厄介な問題をひき起こすことが認識されるようになった。埋立て処分した廃棄物の累積量の増大に伴い、都市部を中心にして埋立て用地を確保することが困難な状況

図1 ■ 再生産可能生物有機資源を原料とする持続型、環境適合型プラスチック材料システム

になり、廃棄物の減容化を可能にする材料として、生分解性プラスチックへの期待が浮上した。

プラスチック廃棄物は埋立てばかりでなく、焼却によっても処分されている。1990年代に入ると、焼却処分の際に出てくる二酸化炭素と有害物質が環境中へ排出されることによって起こる環境破壊問題が顕在化してきた。化石資源の消費が原因となる環境破壊は、二酸化炭素が主な原因とされる地球温暖化や使用済みプラスチックの環境中への流失による汚染など、複合的である。また、その被害が環境破壊発生地や国にとどまらず、地球規模に拡散することが特徴である。名も知れない遠くの島から椰子の実が流れ着く⁽⁵⁾のは情感があるが、椰子の実が流れ出たかもしれない異国の海岸に、日本産の大量のプラスチックごみが漂着することは重大な地球環境問題である⁽⁶⁾。このような問題の深刻化に伴い、環境負荷の低い材料としての生分解性プラスチックの期待がますます大きくなってきている。

新世紀を迎えて、大量生産と大量消費を前提とする20世紀型の社会システムを見直し、持続可能な循環型社会構造を構築しようという機運が盛り上がっている。現在使用されている汎用プラスチック材料のほとんどは、大量生産、大量消費されている物質の典型であるが、主要原料である石油は有限の化石資源である。持続可能な社会を構築する上で、石油資源の節約と代替エネルギー資源の開発は緊急の課題である。地球上に无尽蔵に存在する究極の資源ともいえる水と二酸化炭素から太陽光の助けにより生合成される生物有機資源の有効利用が、持続可能な材料システムの構築には必須となっている。生分解性プラスチックは自然環境下で微生物により資化され、最終的には水と二酸化炭素にまで分解されるので、生物有機資源から生分解性プラスチックを生産することができるならば、理想的な環境適合型、持続循環型プラスチック材料システムの構築が可能になる(図1)。以下、この循環型プラスチック材料システムの構築に適していると考えられる、微生物産生プラスチックについて解説する。

微生物産生プラスチック

いわゆる微生物産生プラスチック、すなわちポリヒドロキシアルカン酸(PHA)は、3-ヒドロキシ酪酸などのヒドロキシアルカン酸の重縮合により合成されるポリエステルであり、糖質、脂肪酸、アミノ酸あるいはこれらの誘導体など、微生物が資化できる種々の再生産可能な生物有機物を原料として生合成できることが特徴であ

り、実用上重要な高分子材料である。また、PHAを生分解する種々の微生物が、土壌、河川、海水中など広く環境中に分布しているので、プラスチックの生分解挙動の研究、あるいは生分解性プラスチックの分子設計を行なう上でも重要な高分子材料である。

1. PHAの生合成

ある種の微生物が、エネルギー貯蔵物質としてその菌体内に光学活性高分子ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)(poly(3-hydroxybutyric acid); PHB, 2)を貯蔵することは約80年も前から知られており、TCA(クエン酸)回路に直結したPHBの生合成と代謝の機構が解明されている⁽⁷⁾。1970年頃に、微生物はPHBばかりでなく、3-ヒドロキシ酪酸単位と3-ヒドロキシ吉草酸(3-hydroxyvaleric acid; HV)単位とから成る共重合ポリエステル(PHB-co-HV, 3)も産生していることがわかって以来、微生物を使用して種々の共重合PHAを生合成する研究が行われてきた。現在では、化学構造が異なる約150種のPHAを微生物により生合成できるようになっている⁽⁸⁾。この中には、側鎖に芳香環、ハロゲン、不飽和結合などをもつものが含まれており、多彩である。

最近では、微生物のPHA合成系の遺伝子レベルの詳細な研究が進んでおり、組換え大腸菌はもとより、植物によるPHA合成も可能になっている⁽⁸⁻¹⁰⁾。また、組換え大腸菌によるPHA合成酵素の大量合成が可能になり、試験管内でのPHAの酵素合成が行なわれ、微生物によって生合成することが不可能な連鎖構造をもつ共重合PHAも合成されている⁽¹¹⁾。

2. 微生物産PHAの構造と物性

PHBはグルコース、酢酸といった炭素源から生合成可能な熱可塑性ポリエステルであり、石油由来の汎用プラスチックであるポリプロピレンに似た物性をもつ上、ポリプロピレンとは異なり生分解するので注目されている。しかし、PHBは高結晶性で、硬くて脆く、融点(約180°C)付近の温度で速やかに熱分解するために、熔融加工が困難といった欠点がある⁽¹²⁾。

PHB産生菌としてよく知られている*Ralstonia eutropha* H16が生合成するPHBの分子量は約100万程度であるが、この菌のもつPHB合成酵素遺伝子を導入した組換え大腸菌を使用すると、炭素源グルコースから2,000万を越す超高分子量のPHBを合成できる⁽¹³⁾。普通のPHBでは高度延伸は困難であるが、超高分子量PHBでは可能であり、機械的性質を大幅に改善できる。生分解挙動については、普通のPHBと超高分子量PHB

とで違いは認められていない⁽¹⁴⁾。

共重合 PHA の固体構造、物性および生分解性はそのモノマーの化学構造と組成を変えることにより変化する^(1,12,15)。*R. eutropha* はプロピオン酸、吉草酸などから HV 組成 0～約 100 モル%の一連の PHB-co-HV を生合成する⁽¹⁶⁾。PHB-co-HV は、HV 組成 0～約 45 モル%の範囲では HV 単位を巻き込んだ PHB 型結晶格子の結晶を、HV 組成約 50～100 モル%の範囲では HB 単位を巻き込んだポリ(3-ヒドロキシ吉草酸) (poly(3-hydroxyvaleric acid); PHV) 型結晶格子の結晶を形成する。この結晶形態変化に対応して、HV 組成が 0 モル%から約 45 モル%まで増加すると、融点は約 170°C から約 70°C まで急低下し、その後 HV 組成が増加すると約 100°C まで上昇する^(16,17)。HV 単位が少し加わることで融点は大幅に低下し、PHB の熔融加工時の熱分解を回避できるばかりでなく、硬くて脆いという物性上の欠点も改善される。

3. PHA の生分解

PHB を生分解する微生物 (PHB 分解菌) は自然界に広く分布する。種々の PHB 分解菌が菌体外に分泌する PHB 分解酵素が採取され、酵素の性状と作用機構が遺伝子レベルを含む種々の方法により調べられている^(18,19)。ポリ(ε-カプロラクトン) (poly(ε-caprolactone); PCL, 4) など側鎖をもたない多くの脂肪族ポリエステルは、リパーゼにより分解されるが、PHB はリパーゼによっては分解されない。一方、PHB 分解酵素は、PHB のみならず側鎖をもたない化学合成ポリ(3-ヒドロキシプロピオン酸) (poly(3-hydroxypropionic acid); PHP, 5) をも分解するが、化学合成 PHA であるポリ乳酸、PCL などは分解できない。興味深いことに、PHP は単離 PHB 分解酵素により速やかに分解されるにもかかわらず、PHB 分解菌が豊富に生息する河川水環境ではまったく分解されない。しかし、少量の天然物 PHB をブレンドした PHP は、PHB と同様に河川水環境で速やかに生分解されるようになる⁽²⁰⁾。この結果は、酵素による分解と微生物による分解が必ずしも対応しないことを示している。プラスチックの生分解のメカニズムの解明には、酵素を使用する研究が必須であるが、環境下の生分解性の評価も必要であることがわかる。

現在単離、解析されている菌体外分泌型 PHB 分解酵素分子は、その起源微生物によらず共通して触媒部位、基質 PHB に結合するための結合部位、およびこれらを結ぶリンカー部位から成る。PHB 分解酵素は結合部位を通して基質表面に吸着し、触媒作用を基質に及ぼすと

いう機構により PHB を分解すると考えられる^(19,21,22)。PHB 分解酵素は、光学不活性 (ラセミ) 体で完全非晶質の化学合成立体不規則性 (アタクチック) PHB (aPHB) をほとんど分解できないが、結晶性の微生物産光学活性 PHB をブレンドすると aPHB も分解する⁽²³⁾。この結果は、PHB 分解酵素の基質への吸着は結晶相のような秩序相または安定な場で起こることを示唆する。aPHB (ガラス転移温度 T_g 約 5°C) を非生分解性で、完全非晶質のアタクチック-ポリメタクリル酸メチル (T_g 約 114°C) とブレンドすると、PHB 分解酵素により分解されるようになる⁽²⁴⁾。この混合物は、酵素分解実験を行なう温度 (普通約 37°C) ではガラス状態に近いことから、PHB 分解酵素は、無秩序相であっても分子鎖の揺らぎのない安定な場であれば吸着することがわかる⁽²⁵⁾。

また、*Alcaligenes latus* が生合成する 3-ヒドロキシプロピオン酸 (3-hydroxypropionic acid; HP) 単位組成 0～約 100 モル%の PHB-co-HP の固体構造、物性、生分解性が調べられている⁽²⁶⁻²⁹⁾。PHB-co-HP の PHB 分解酵素による分解速度の HP 組成依存性は、図 2 に示すように一見複雑である⁽²⁹⁾。HP 単位組成が 0～約 30 モル%の範囲では HP 組成の増加とともに分解速度は大きくなる。この結果は、PHB/PHP 単純ブレンドの酵素分解結果と一致する⁽²⁰⁾。しかしブレンドの場合とは異なり、HP 組成がさらに増加すると分解速度は急に低下し、HP 組成 60 モル%を越えると再び上昇する。これは、前述の PHB 分解酵素の分子特性と、PHB-co-

図 2 ■ PHB-co-HP の固体の相状態と PHB 分解酵素による分解の速度の HP 組成依存性
リン酸緩衝液, 37°C

HPの結晶構造のHP組成依存性⁽²⁷⁾に基づいて説明できる。PHB-co-HPは、HB組成の高い領域ではPHB型結晶を形成する。しかし、結晶化度はHP組成の増加とともに急低下し、HP組成約50~70モル%では非晶質であり、酵素の吸着が困難になる。さらにHP組成が増加すると、PHP型結晶が形成されるとともに結晶化度が増加し、酵素の吸着が可能になる。

以上のように、プラスチックの生分解は微生物の酵素分泌の可否、酵素の基質特異性、プラスチックの化学構造、固体の相状態および動的状態など、様々な要因に依存する。なお、微生物産生PHA以外の生分解性プラスチックの生分解については、分子レベルでの研究はほとんど進んでいない。

生分解性プラスチックの課題と展望

生分解性プラスチックを実用化する上で解決すべき課題は、低価格化、石油から再生可能資源への原料の転換、物性・加工性の改善、生分解速度の制御、分解生成物の環境安全性の評価など、山積している。石油を原料とする現在の高分子材料が、20世紀の後半数十年の年月をかけて開発・改良されてきた材料であることを考えると、生分解性プラスチックが持続型・環境調和型高分子材料として認知され、普及していくには今後数十年の歳月が必要になるかもしれない。プラスチックの生分解機構に関する分子レベルの研究は始まったばかりである。生分解性プラスチックの潜在的需要は全プラスチックの約30%程度はある⁽³⁰⁾との見方があるが、この数値目標を実現するためにはなおいっそうの継続的な開発・研究の努力が必要である。

文献

- 1) 井上義夫：高分子，50，374 (2001)。
- 2) 土肥義治(編集代表)：“生分解性プラスチックハンドブック”，エヌ・ティー・エス，1995。
- 3) 富田耕右(監)：“生分解性ケミカルとプラスチック”，シーエムシー，2000。

- 4) 大島一史：ジャパンフードサイエンス，38，59 (1999)。
- 5) 島崎藤村：落梅集「椰子の実」
- 6) テレビ朝日，平成11年6月20日放送「素敵な宇宙船地球号」，TBSテレビ，平成11年10月31日放送「神々の詩」。
- 7) 高橋 甫，斉藤日向，手塚泰彦，水島昭二，山口英世：“微生物学入門編”，培風館，1980。
- 8) A. Steinbüchel：Macromol. Biosci.，1，1 (2001)。
- 9) A. Steinbüchel (ed.)：“Biopolymers, Vol. 3, Polyesters 1 & Vol. 4, Polyesters 2”，Wiley-VCH，2001。
- 10) Y. Poirier：Nature Biotechnol.，17，960 (1999)。
- 11) L. Su, R.W. Lenz, Y. Takagi, S. Zhang, S. Goodwin, L. Zhang & D.P. Martin：Macromolecules，23，229 (2000)。
- 12) Y. Inoue & N. Yoshie：Prog. Polym. Sci.，17，571 (1992)。
- 13) S. Kusaka, T. Iwata & Y. Doi：J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.，A35，319 (1998)。
- 14) S. Kusaka, T. Iwata & Y. Doi：Int. J. Biol. Macromol.，25，87 (1999)。
- 15) Y. Inoue：“Solid State NMR of Polymers”，ed. by I. Ando and T. Asakura, Elsevier, 1998, p. 771。
- 16) N. Kamiya, Y. Yamamoto, Y. Inoue, R. Chujo & Y. Doi：Macromolecules，22，1676 (1989)。
- 17) S. Yamada, Y. Wang, N. Asakawa, N. Yoshie & Y. Inoue：Macromolecules，34，4659 (2001)。
- 18) D. Jendrossek：Polym. Degrad. Stabil.，59，317 (1998)。
- 19) K. Kasuya, Y. Inoue, T. Tanaka, T. Akehata, T. Iwata, T. Fukui & Y. Doi：Appl. Environ. Microbiol.，63，4844 (1997)。
- 20) A. Cao, N. Asakawa, N. Yoshie & Y. Inoue：Polym. J.，30，743 (1998)。
- 21) K. Mukai, K. Yamada & Y. Doi：Int. J. Biol. Macromol.，15，361 (1993)。
- 22) K. Kasuya, Y. Inoue, Y. Yamada & Y. Doi：Polym. Degrad. Stab.，48，167 (1995)。
- 23) H. Abe, I. Matsubara & Y. Doi：Macromolecules，28，844 (1995)。
- 24) Y. He, X. Shuai, A. Cao, K. Kasuya, Y. Doi & Y. Inoue：Macromol. Rapid Commun.，21，1277 (2000)。
- 25) Y. He, X. Shuai, K. Kasuya, Y. Doi & Y. Inoue：Bio-macromolecules，2，1045 (2001)。
- 26) A. Cao, M. Ichikawa, T. Ikejima, N. Yoshie & Y. Inoue：Macromol. Chem. Phys.，198，3539 (1997)。
- 27) A. Cao, K. Kasuya, H. Abe, Y. Doi & Y. Inoue：Polymer，39，4801 (1998)。
- 28) A. Cao, N. Asakawa, N. Yoshie & Y. Inoue：Polymer，40，3309 (1999)。
- 29) A. Cao, Y. Arai, N. Yoshie, H. Kasuya, Y. Doi & Y. Inoue：Polymer，40，6821 (1999)。
- 30) エコインダストリー，5，46 (2000)。

お知らせ

サプリーダー募集

職種：サプリーダー候補者(免疫測定KITのパーツ試作・製造，免疫測定KITの開発・製造)

資格：年齢30歳まで。大卒以上で，生化学(特に蛋白質化学)専攻または履修の方。

待遇：当社規定による

勤務地：本社(群馬県渋川市石原)

応募方法：履歴書を郵送下さい。書類審査の上，追って面接日などを連絡いたします。

連絡先：〒377-0007 群馬県渋川市石原1062-1

(株)シバヤギ 事務

Tel：0279-25-0279，詳細はホームページ (<http://www.shibayagi.co.jp>)をご覧ください。