自然との調和をめざす 生分解性高分子

土肥 義治

Yoshiharu Doi, 東京工業大学資源化学研究所

1. はじめに

天然高分子をお手本として出発した合成高分子の科学と技術は、この半世紀の間に、バイオシミュレーションの領域を大きく越えて進展し、優れた性能と機能をもつ数多くの高分子素材を生み出し、われわれの生活を豊かなものにしてきた。現在、合成高分子は全世界で1年間に1億トンも生産され、その製品は軽くて強いために多方面に使われており、生産量は今後とも増加するものと予測されている。しかし一方で、多くの合成高分子の廃棄物は、自然の中で分解されないために、さまざまな環境問題を引き起こしているという一面もある¹⁾ 近年、地球環境保護という視点から、21世紀に向けて、環境にやさしい易分解性の物質を生産する産業体系に変換していく必要性が指摘されている。高分子工業が今後とも大きく発展するためには、自然との調和を考慮して、環境のなかで分解する高分子素材を開発する必要があると思う。

本稿では、微生物のつくる共重合ポリエステルを中心に、生分解性プラスチックの研究の現状と課題について述べる。

2. 生分解性高分子素材

理想的な生分解性高分子素材は、いうまでもなく、使用している間だけ優れた性能を発揮し、廃棄後は、自然界の微生物によって速やかに分解される高分子物質である²⁾ このような高分子素材を開発するためには、高分子物質の生分解性をコントロールできる方法論を確立する必要がある。多くの天然高分子は、必要な間だけ生命体を維持する合目的な材料として機能し、役目が終わると多種の酵素によって速やかに分解

されるという特徴をもっている。われわれは、再び天然高分子の生合成と生分解のメカニズムを学び、合目的な生分解性高分子材料を分子設計するための理論と方法論を構築する必要がある。現段階では、生分解性を制御する方法論がない。したがって、生分解性高分子素材の開発は、試行錯誤的手法を採用せざるを得ないのが現状であろう。

研究の対象となっている生分解性素材を大別すると、つぎの4つに分類できる。

- 1) 微生物のつくる高分子
- 2) 植物および動物由来の天然高分子
- 3) バイオケミカル高分子
- 4) 合成高分子

生分解性高分子の研究は、お国柄を反映してか、地域色が強い。西欧諸国では、微生物のつくる高分子を中心に研究が進められている。一方、アメリカでは、合成高分子（ポリエチレンなど）と植物由来の高分子（デンプンなど）とのブレンドで生分解性（崩壊性）素材をつくる研究が進展している。わが国では、比較的さまざまな種類の高分子が研究の対象になっている。

微生物のつくる高分子には、多糖類（セルロース、プルラン、カードラン、ザンタンガム、キチン、キトサンなど）、ポリアミノ酸（ポリグルタミン酸、ポリリジン）、ポリエステルなどがある。これらの高分子物質は、さまざまな酵素によって分解され、自然界の

土肥義治 東京工業大学資源化学研究所 (227 横浜市緑区長津田町 4259) 助教授、工博
1969 年東工大応用化学科卒。
1972 年東工大工学部助手、
1984 年から助教授。専門は高分子化学、微生物工学。現在の研究は生分解性高分子の設計と合成、バイオプラスチックの発酵生産と構造・物性・機能。
＜趣味＞水泳、歴史

写真＝ポリエステルを蓄積した水素細菌

Biodegradable Plastics for Global Environmental Preservation

微生物によって資化される。次節で、共重合ポリエステルが発酵合成法とその性質を紹介し、この分野の研究の現状と展望を述べる。また、植物や動物由来の天然高分子の材料化については、本号で細川氏によって解説されているので参照されたい。

バイオケミカル高分子は、モノマーのアミノ酸や有機酸を発酵法で合成し、それらを化学合成法で高分子化した素材である。生分解性高分子は、酵素や水によって低分子化合物に分解され、その分解生成物が微生物によって資化され、最終的に炭酸ガスと水に変換される物質と定義されるであろう。したがって、生分解性高分子は、自然界の炭素循環プロセスに取り込まれる環境適合性物質である。バイオケミカル高分子は、環境適合性の高分子素材になると期待されている。

ポリビニルアルコールやポリ-ε-カプロラクトンなど一部の合成高分子は、酵素によって分解することが知られている³⁾。しかしながら、多くの汎用高分子には生分解性が認められない。最近、アメリカを中心に、ポリエチレンとデンプンとのブレンドによって生分解性プラスチック素材をつくるという研究が精力的に進められている。この素材の製品は、デンプン部分が酵素分解するために崩壊し、ポリエチレン微粉末になるというものである。したがって、生分解性高分子と難分解性高分子とのブレンドで得られた素材は、崩壊性高分子とよぶべきであろう。

分解性高分子素材に要求される最も重要な性質は、分解性生成物が自然環境のなかで有害物質とならないことであろう。生分解性高分子の開発にあたり、自然との調和という視点を心に留めておく必要がある。

3. 微生物のつくる共重合ポリエステル

本節では、生分解性プラスチックの一例として、微生物のつくる共重合ポリエステルを取り上げ、研究の現状と課題を述べる。

3-1. 発酵合成

数多くの微生物は、ポリエステルを生合成し、エネルギー貯蔵物質として体内に顆粒の形で蓄えている。最も良い条件で微生物を生育させると、カットの電子顕微鏡写真で示すように、乾燥菌体重量の60%にも達する大量のポリエステルを蓄積する。

最近、微生物に与える炭素源を工夫することによっ

図1 水素細菌のつくる共重合ポリエステル

て、多様な物性を示す共重合ポリエステルが発酵合成できるようになり、実用化に向けて活発な研究が始まった^{4),5)}。図1には、微生物のつくる典型的な共重合ポリエステルが示してある。

Wallen ら⁶⁾は、1974年に、活性汚泥の中の微生物が共重合ポリエステルをつくっていることを発見した。彼らは、乾燥した活性汚泥をクロロホルムで抽出して得たポリエステルには、微生物が本来つくる3-ヒドロキシブチレート(3HB)とともに側鎖がエチル基の3-ヒドロキシバリレート(3HV)ユニットが含まれていることを見いだした。

1980年にICI社は、水素細菌 *Alcaligenes eutrophus* に炭素源としてプロピオン酸とグルコースを与える発酵法によって、3HBと3HVユニットからなるランダム共重合ポリエステル P(3HB-co-3HV)を合成することに成功した⁷⁾。プロピオン酸を唯一の炭素源として用いると、3HV分率が40%程度の共重合体が発酵合成される。現在、ICI社は、炭素源組成を調節することによって、3HV分率0~30%の P(3HB-co-3HV)を発酵生産し、バイオポール(Biopol)という商標で販売している。

筆者らは、*A. eutrophus* に吉草酸を与えると、3HV分率95%のポリエステルが発酵合成できることを見いだした。吉草酸とともに酪酸を炭素源に用いて、その炭素源組成を変えることによって、3HV分率0~95%の広い組成範囲の P(3HB-co-3HV)が発酵生産できることを示した⁸⁾。

さらに、筆者らは、*A. eutrophus* に4-ヒドロキシ酪酸を与えると、3HBと4-ヒドロキシブチレート(4HB)ユニットからなる新しいランダム共重合ポリエステル P(3HB-co-4HB)が発酵合成できることを見いだした⁹⁾。この新しい共重合ポリエステルは、1,

表 1 P(3HB-co-4HB)共重合体の物理的性質

	4HB 分 率/モル%								
	0	3	7	10	16	27	30	44	82
$T_m/^\circ\text{C}$	178		172		130		110		43
$T_g/^\circ\text{C}$	4		-2		-7		-14		-42
結晶化度/%	60	55	50	45	45	40		20	
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3\text{a}}$	1.250			1.232	1.234	1.234			
吸水率/wt%	0.32			0.20	0.14	0.45			
引張強さ/MPa ^{b)}	43	28		24	26			10	
破壊伸び/% ^{b)}	5	45		242	444			511	
性 質	ゼイ性	延性		延性	延性			弾性	

^{a)} 25°C, ^{b)} 23°C

図 2 土の中 (6 週間) で微生物分解した P(3HB-co-4HB) のフィルム

4-ブタンジオールや γ -ブチロラクトンといった安価な炭素源から発酵合成できることを明らかにした¹⁰⁾。

最近では、*Pseudomonas oleovorans* に長鎖有機酸やアルカンを与えることによって、炭素数 4 から 12 までの広範囲の 3-ヒドロキシアルカノエートを含む共重合ポリエステルが発酵合成されている^{11),12)}。さらに、塩素を含むポリエステルも発酵合成されている¹³⁾。今後、微生物と炭素源との組合せを工夫することによって、多種多様なポリエステルが発酵合成できるようになるものと期待される。

3-2. 物理的性質と機能

微生物のつくる共重合ポリエステルは、熱可塑性、幅広い物性、生物分解性という特性をもつために、環境と生命を守る“クリーン”プラスチックとして注目され、基礎と応用の両面から活発な研究が行われている。

P(3HB-co-3HV) ランダム共重合体は、3HV 分率 0~95% の広い組成範囲にわたり、50% 以上の高い結晶性を示す¹⁴⁾。この共重合ポリエステルの融解温度 (T_m) は、3HV 分率の増加とともに 178°C から低下し、3HV 分率 40% 前後で 70°C となり、それ以降 110°C まで徐々に上昇する。ガラス転移温度 (T_g) は、3HV 分率の増加とともに 4°C から -17°C まで単調に低下する。この共重合体は、3HV 分率 40% 前後で最も軟らかくなり、透明でしなやかなフィルムに加工できる。

一方、P(3HB-co-4HB) ランダム共重合体の結晶化度は、4HB 分率の増加とともに低下し、4HB 分率 40~50% で 20% 以下となる¹⁴⁾。そのために、4HB 共重合体は、組成を変えることによって、結晶性の硬

いプラスチックから、弾性に富むゴムまで多様な物性を示す素材となる。熱安定性や成形性にも優れ、強い糸や透明でしなやかなフィルムに加工できる。表 1 には、4HB 共重合体のフィルムの物性値が示してある。この素材は、疎水性であり、水に沈むという性質のために、生分解性の優れた水産材料となる可能性を秘めている。フィルムの破壊伸びは 4HB 分率とともに増大し、4HB 分率 40% 以上でゴム弾性を示すようになる。この共重合ポリエステルは、冷却延伸紡糸法によって引張強さ 200 MPa 以上の強力繊維に加工できる。

多様な物性を示す共重合ポリエステルは、自然界の微生物によって分解される生物分解性を示す。図 2 の写真に示したように、P(3HB-co-90% 4HB) のフィルムは、土の中で、夏 (30°C) は 2 週間程度で、春 (20°C) は 6 週間程度で、冬 (10°C) は 12 週間程度でほぼ完全に分解された。活性汚泥 (30°C) の中では、2 週間という短期間で跡形もなく分解した。

バイオポリエステルを分解、資化する微生物として、土の中にすむ *Pseudomonas lemoignei* や汚泥にすむ *Alcaligenes faecalis* など 10 種類以上が知られている。これらの微生物は、ポリエステル分解酵素を菌体外に分泌し、ポリエステル高分子鎖を有機酸に分解し、その有機酸を体内に取り込み生命活動の栄養源にしている。

図 3 には、*A. faecalis* の分解酵素 (3 μg) を用いて、37°C でポリエステルフィルム (5~7 mg) の酵素分解実験を行い、フィルムの重量減少速度を測定した結果が示してある。酵素分解速度は、P(3HB-co-4HB) > P(3HB) > P(3HB-co-3HV) の序列で低下した。このように、酵素分解速度は、物性と同様に共重

図3 *A. faecalis* の分解酵素 (3 μ g) によるバイオポリエステルフィルムの分解結果 (37°C)

合ポリエステル分子構造の影響を強く受けることがわかった¹⁵⁾

バイオポリエステルの高分子鎖は、酵素分解速度に比べて2~3ケタ程度も遅いが、水によってもゆっくりと分解される。加水分解速度も共重合ポリエステルの分子構造と組成の影響を受け、4HB 共重合体>P(3HB)>3HV 共重合体の序列で低下した^{15),16)}。

バイオポリエステルの生物分解性を生かす用途として、まず第一に自然環境中に流出して回収が困難となる難分解性プラスチックの代替品としての使用が考えられる。例えば釣糸、魚網、農業用フィルムなどへの応用が期待できる。将来、用途開発が進み、大量生産も可能となりコストが低下すれば、無公害プラスチック構造材として多方面に使用されると期待される。さらに、バイオポリエステルには、生体適合性もあり、医用材料や製薬材料への応用も期待できる⁴⁾。

4. 今後の課題

生分解性プラスチックに関する国際会議が、欧米を中心に頻繁に開催されるようになってきた。会議の度に研究発表件数が増加し、生分解性高分子の種類も増えつづけている。成長期の研究領域のためか、研究者によって生分解性の定義や評価方法が異なり、会議中に議論がかみ合わない場面が多くみられる。そ

のために、昨年(1989年)の11月に、トロントで生分解性プラスチックの定義と評価方法について国際的コンセンサスを得るための第一回目の専門家会議が開催された。この会議は、環境分解性的高分子材料の基準づくりを進めている ASTM の委員会と協力して、今後も数年間継続される予定になっている。

わが国においても、通産省が昨年度から環境適合性の新しい高分子素材の開発と評価法の確立に向けて本格的に動き出した。また、大手化学企業を中心に56社が参加して、生分解性プラスチック研究会がバイオインダストリー協会内に設立された。生分解性高分子は、環境適合性材料や新しいタイプの機能性材料として大きな可能性を秘めている。21世紀に向けて、優れた生分解性高分子がわが国で開発され、自然との調和をめざす高分子材料として実用化されることを期待したい。

文 献

- 1) 科学朝日: 12月号, 68 (1988); 10月号, 104 (1989)
- 2) 土肥義治: 現代化学, 12月号, 44 (1988)
- 3) 谷 吉樹: 高分子, 33, 382 (1984)
- 4) 土肥義治, 岡岡正雄, 川口 靖: 紙パ技協誌, 43, 975 (1989)
- 5) 土肥義治: 高分子加工, 37 (11), 2 (1988)
- 6) L.L. Wallen, W.K. Rohwedder: *Environ. Sci. Technol.*, 8, 576 (1974)
- 7) P.A. Holmes: *Phys. Technol.*, 16, 32 (1985)
- 8) Y. Doi, A. Tamaki, M. Kunioka, K. Soga: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 28, 330 (1988)
- 9) Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura, K. Soga: *Macromolecules*, 21, 2722 (1988)
- 10) M. Kunioka, Y. Kawaguchi, Y. Doi: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 30, 569 (1989)
- 11) R.G. Lageveen, G.W. Huisman, H. Preusting, P. Ketelaar, G. Eggink, B. Witholt: *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 2924 (1988)
- 12) R.A. Gross, C. DeMello, R.W. Lenz, H. Brandl, R.C. Fuller: *Macromolecules*, 22, 1106 (1989)
- 13) 安部 力, 中村義之, 土肥義治: *Polymer Preprints*, 38, 3029 (1989)
- 14) M. Kunioka, A. Tamaki, Y. Doi: *Macromolecules*, 22, 694 (1989)
- 15) Y. Doi, Y. Kanesawa, M. Kunioka, T. Saito: *Macromolecules*, 23, 26 (1990)
- 16) Y. Doi, Y. Kanesawa, Y. Kawaguchi, M. Kunioka: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 10, 227 (1989)