論文特集「資源循環の化学」——論文——

(日本化学会誌, 1992, (5), p.527~533)
© 1992 The Chemical Society of Japan

酵素分解性におよぼすポリエステルの分子構造効果

(1991 年 9 月 27 日 受 理)

馬場 弘光・棚橋 直樹・熊谷 善敏・土肥 義治

Alcaligenes faecalis が菌体外に分泌するポリエステル分解酵素 [P(3HB) デポリメラーゼ] を用いて、種々の分子構造をもつ 11 種類のポリエステルについて酵素分解実験を行い、酵素分解速度におよぼすポリエステルの分子構造の影響について調べた。ポリエステルには、ポリ[(R)-3-ヒドロキシブチラート] (1), ポリ[(S)-3-ヒドロキシブチラート] (2), アタクチック構造のポリ[(R, S)-3-ヒドロキシブチラート] (3), ポリ[(R)-3-ヒドロキシバレラート] (4), ポリ[3-ヒドロキシプロピオナート] (5), ポリ[(R)-2-ヒドロキシプロピオナート] (6), ポリ(4-ヒドロキシブチラート) (7), ポリ(5-ヒドロキシバレラート) (8), ポリ(6-ヒドロキシヘキサノアート) (9), ポリ(エチレンアジペート) (10) およびポリ(1,4-ブチレンアジペート) (11) を用い、酵素分解反応を 37°C, pH 7.4 のリン酸緩衝液中で行った。酵素の分解速度は、次の序列で低下した。

(1)=(5)>(10)>(3)>(4)=(7)>(2)=(6)=(8)=(9)=(11)=0

ポリエステルの分子構造と酵素分解速度との相関性について議論した。

1 緒 言

微生物は、生命活動を営むために、核酸、タンパク質、多糖類、脂質、ポリエステルなど多種多様な生体高分子を合成している。これらの生体高分子は、さまざまな機能を発現する機能材料や生命体を構成する材料として、合目的な役割を果たしたのちに、各種の酵素によって分解され、最終的には二酸化炭素と水になる。著者は、微生物のつくるポリエステルの生分解性プラスチックとして注目し、ポリエステルの微生物合成とその構造、物性、機能について研究を進めてきた¹⁾。

数多くの微生物は、ポリエステルの生合成し、それをエネルギー貯蔵物質として体内に蓄えている^{1)~3)}。微生物のつくる最も典型的なポリエステルは、(R)-3-ヒドロキシブチラートユニットから構成される高分子量の光学活性ポリエステル、P[(R)-3HB]

P[(R)-3HB] は、大地や海洋にすむ多種の微生物によって分解されることが知られている^{4)~9)}。P[(R)-3HB] を分解する微生物は、菌体外に P(3HB) 分解酵素を分泌し、その分解酵素が P[(R)-3HB] 材料表面に吸着して、高分子鎖をモノマー単位の (R)-3-ヒドロキシ酪酸にまで分解する。分解生成物は、微生物体内に取り込まれて、さまざまな代謝経路を経て、各種の生体高分子の合成に使われたり、あるいはエネルギー生産のために用いられて二酸化炭素に変換される。

Alcaligenes faecalis は、P(3HB) 分解菌として活性汚泥から単離され、その菌体外分泌 P(3HB) デポリメラーゼが精製され、

- 4) A. A. Chowdhury, *Arch. Microbiol.*, **47**, 167(1963).
- 5) F. P. Delafield, M. Doudoroff, N. J. Palleroni, C. J. Lusty, R. Contopoulos, *J. Bacteriol.*, **90**, 1455(1965).
- 6) C. J. Lusty, M. Doudoroff, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **56**, 960(1966).
- 7) 田中秀樹, 外村健三, 上林 明, *農化*, **50**, 431(1976).
- 8) T. Araki, S. Hayase, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1877(1979).
- 9) Y. Doi, Y. Kanesawa, N. Tanahashi, Y. Kumagai, *Polym. Degrad. Stabil.*, (1991) in press.
- 10) T. Tanio, T. Fukui, Y. Shirakura, T. Saito, K. Tomita, T. Kaiho, S. Masamune, *Eur. J. Biochem.*, **124**, 71(1982).
- 11) Y. Shirakura, T. Fukui, T. Saito, Y. Okamoto, T. Narikawa, K. Koide, K. Tomita, T. Takemasa, S. Masamune, *Biochim. Biophys. Acta*, **880**, 46(1986).
- 12) T. Saito, K. Suzuki, J. Yamamoto, T. Fukui, K. Miwa, K. Tomita, S. Nakanishi, S. Odani, J. Suzuki, I. Ishikawa, *J. Bacteriol.*, **171**, 184(1989).
- 13) Y. Doi, Y. Kanesawa, M. Kunioka, T. Saito, *Macromolecules*, **23**, 26(1990).

* 東京工業大学資源化学研究所 227 横浜市 緑区 長津田町 4259

- 1) Y. Doi, "Microbial Polyesters", VCH Publishers, New York (1990).
- 2) E. A. Dawes, P. J. Senior, *Adv. Microb. Physiol.*, **10**, 135(1973).
- 3) A. J. Anderson, E. A. Dawes, *Microbiol. Rev.*, **54**, 450(1990).

Fig. 1 Structures of monomeric units in polyesters

酵素の一次構造や速度論的性質が明らかにされている^{10)~13)}。

本研究では、ポリエステル分子構造と酵素分解速度との相関性を明らかにすることを目的に、図1に示すような種々の分子構造の脂肪酸ポリエステルを化学合成あるいは微生物合成し、*A. faecalis* の P(3 HB) デポリメラーゼを用いて各種ポリエステルの酵素分解実験を行い、酵素分解速度におよぼすポリエステル分子構造の影響について検討する。

2 実 験

2.1 試 薬

β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンは、市販特級および一級試薬を窒素気流下で水素化カルシウムを加えて一晩乾燥したのち、蒸留して使用した。 D -(-)-ラクチドは市販試薬を酢酸エチルを用いて再結晶し、精製したのち使用した。トルエンは水素化カルシウムを加えて窒素気流下で48時間還流したのち、蒸留精製したものを使用した。メチルアルミノキサン(トリメチルアルミニウムと水との反応生成物)は東ソー・アクゾー社製のものをそのまま使用した。ポリ(エチレンアジペート)(PEA)(10)およびポリ(1,4-ブチレンアジペート)(PBA)(11)は、Aldrich Chemical 社製のものをそのまま使用した。

2.2 ポリエステルの合成

(1) ポリ[(R)-3-ヒドロキシブチラート], P[(R)-3 HB]: *Alcaligenes eutrophus* H 16 (ATCC 17699) に炭素源としてフルクトースを与えて 30 °C で 48 時間振とう培養し、菌体内に蓄積

させた¹⁴⁾。菌体を乾燥したのち、ソックスレー抽出器を用いて P[(R)-3 HB] を熱クロロホルムで抽出し、クロロホルム/ヘキサン系で再沈して精製した。

(2) ポリ[(S)-3-ヒドロキシブチラート], P[(S)-3 HB]: Zhang ら¹⁵⁾の方法にしたがい、メチル-(R)-3-ヒドロキシブチラートから (S)- β -ブチロラクトン(光学純度 84%) を合成した。触媒としてジエチル亜鉛/水 (1/0.7) を用いて、(S)- β -ブチロラクトンの開環重合を 60 °C で 5 日間行い、P[(S)-3 HB] を合成した。ポリマー中の (S)-3 HB ユニットは 92 mol%, (R)-3 HB ユニットは 8 mol% であった。

(3) アタクチックポリ[(R,S)-3-ヒドロキシブチラート], P[(R,S)-3 HB]: Iida ら¹⁶⁾の方法に従い触媒としてジエチル亜鉛/水 (1/0.7) を用いて、ラセミ体の (R,S)- β -ブチロラクトンの開環重合を 60 °C で 5 日間行い非晶質のアタクチック構造の P[(R,S)-3 HB] を合成した。ポリマーのアイソタクチックダイアド分率は 0.51 であった。

(4) ポリ[(R)-3-ヒドロキシバレラート], P[(R)-3 HV]: *A. eutrophus* H 16 に炭素源として吉草酸を与えて 30 °C で 48 時間ふりまぜ培養し、菌体内に蓄積させた¹⁴⁾。菌体を乾燥したのち、ソックスレー抽出器を用いて P[(R)-3 HV] を熱クロロホルムで抽出し、クロロホルム/ヘキサン系で再沈して精製した。

(5) ポリ(3-ヒドロキシプロピオナート), P(3 HP): 触媒としてメチルアルミノキサンを用いて、 β -プロピオラクトンの開環重合を 60 °C で 7 日間行い、P(3 HP) を合成した。

(6) ポリ[(R)-2-ヒドロキシプロピオナート], P[(R)-2 HP]: 触媒としてメチルアルミノキサンを用いて D -(-)-ラクチドの開環重合を 60 °C で 3 日間行い、P[(R)-2 HP] を合成した。

(7) ポリ(4-ヒドロキシブチラート), P(4 HB): *A. eutrophus* H 16 に炭素源として 4-ヒドロキシ酪酸を与えて 30 °C で 72 時間ふりまぜ培養し、菌体内に蓄積させた¹⁷⁾。菌体を乾燥させたのち、P(4 HB) を熱クロロホルムで抽出し、クロロホルム/ヘキサン系で再沈して精製した。

(8) ポリ(5-ヒドロキシバレラート), P(5 HV): 触媒としてメチルアルミノキサンを用いて δ -バレロラクトンの開環重合を 60 °C で 7 日間行い、P(5 HV) を合成した。

(9) ポリ(6-ヒドロキシヘキサノアート), P(6 HH): 触媒としてメチルアルミノキサンを用いて ϵ -カプロラクトンの開環重合を 60 °C で 7 日間行い、P(6 HH) を合成した。

2.3 ポリエステルの酵素分解

実験に用いた酵素は、*A. faecalis* T 1 が菌体外に分泌する P(3 HB) 分解酵素であり、Shirakura ら¹¹⁾の方法にしたがい産生、単離、精製した。この酵素は、483 個のアミノ酸残基からなるセリンエステラーゼである¹²⁾。

アタクチック P[(R,S)-3 HB] (3) を除く 10 種類のポリエステルは、フィルムを用いて酵素分解実験を行った。ポリエステル

14) Y. Doi, A. Tamaki, M. Kunioka, K. Soga, *Appl. Microbiol., Biotechnol.*, **28**, 330(1988).

15) Y. Zhang, R. A. Gross, R. W. Lenz, *Macromolecules*, **23**, 3206(1990).

16) M. Iida, T. Araki, K. Teranishi, H. Tani, *Macromolecules*, **10**, 275(1977).

17) Y. Doi, A. Segawa, M. Kunioka, *Int. J. Biol. Macromol.*, **12**, 106(1990).

Table 1 The molecular weights, glass-transition temperatures (T_g), melting temperatures (T_m), enthalpies of fusion (ΔH_m) and enzymatic erosion (weight loss) of polymer samples (1)-(11)

Samples	Molecular weights ^{a)}		T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Weight loss ^{b)}	
	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n				(mg)	(%)
P[(R)-3HB] (1)	768	1.9	4	178	97	4.2	86
P[(S)-3HB] (2) ^{c)}	34	1.5	4	136	64	0.1	2
P[(R,S)-3HB] (3)	23	1.5	-1	n.d. ^{d)}	0	0.8	15
P[(R)-3HV] (4)	430	2.1	-16	108	63	0.2	5
P(3HP) (5)	143	1.4	-24	70	69	4.2	84
P[(R)-2HP] (6)	36	2.4	n.d. ^{d)}	173	59	0.1	1
P(4HB) (7)	274	2.8	-50	54	46	0.2	7
P(5HV) (8)	44	5.9	-66	57	59	0.1	1
P(6HH) (9)	18	1.7	-70	62	85	0.1	3
PEA (10)	11	2.3	-51	45	69	1.8	30
PBA (11)	14	2.2	-61	55	90	0.1	2

a) Determined by GPC analysis.

b) The enzymatic degradation of polymer films (initial weights, 5-8 mg) were carried out for 24 h in the aqueous solution of (3HB) depolymerase (8 μ g) at 37 °C and pH 7.4.

c) The sample contained 92 mol% of (S)-3HB units and 8 mol% of (R)-3HB units.

d) Not determined.

のフィルムは、ポリマーをクロロホルムに溶解し、その溶液をガラス製シャーレに入れて溶媒を徐々に蒸発させるソルベントキャスト法により作成した。フィルムを 1 cm 四方に切り (厚さ: 50~80 μ m, 重量 5~8 mg), それらを酵素分解実験に用いた。これらのフィルムをそれぞれ 1 ml の 0.1 M リン酸緩衝液 (pH 7.4) を含むサンプル瓶に入れ、分解酵素である P(3HB) デポリメラーゼ 8 μ g を加えることにより分解実験を開始した。分解実験は、37 °C で緩やかにふりまぜて行った。フィルムは、所定時間後に取り出し、蒸留水で洗浄、乾燥後に重量を測定した。また、反応終了後にフィルムを取り除き分解生成物を含むリン酸緩衝液を凍結乾燥後、重水 0.5 ml に溶かし分解生成物の NMR 分析を行った。アタクチック P[(R,S)-3HB] (3) は非晶質でフィルム化できなかったために、5 mg の粘着ポリマーを試料瓶にいれ、酵素分解実験に供した。

2.4 分析方法

NMR 測定: ポリマーの 125 MHz 13 C-NMR スペクトルおよび分解生成物の 500 MHz 1 H-NMR スペクトルは、JEOL GX-500 を用いて測定した。NMR 測定用の溶媒としてポリマーでは重クロロホルムを用い、分解生成物では重水を用いた。

分子量測定: ポリマーの分子量は、島津 6A GPC システム (6A refractive index 検出器と Shodex 80 M カラム) を用いて、溶媒クロロホルムの流速 0.5 ml/min, カラム温度 40 °C, 試料濃度 1.0 mg/ml, ポリスチレン換算で測定した。

DSC 測定: ポリマーの DSC (differential scanning calorimetry) 測定は、島津 DSC-50 を用いて、昇温速度 10 °C/min, -100~200 °C の温度範囲で行った。

SEM 写真: フィルム表面および断面の SEM (scanning electron microscope) 写真は、JEOL JMST 220 を用いて測定した。

3 結果および考察

3.1 各種ポリエステルの酵素分解速度

表 1 には、本研究で用いた 11 種類のポリマーの分子量、ガラ

ス転移温度 (T_g), 融点 (T_m), 融解エンタルピー (ΔH_m) が示してある。図 1 に示した 11 種類のポリマー試料を用いて、ポリマーの分子構造と酵素分解速度との相関関係について調べた。分解酵素には、*A. faecalis* が菌体外に分泌する P(3HB) デポリメラーゼを単離、精製して用いた。酵素分解実験は pH 7.4 の 0.1 M リン酸緩衝液 (1 ml) 中に試料フィルム (大きさ 1×1 cm, 厚さ 0.05~0.08 mm, 重量 5~8 mg) を入れ、37 °C で P(3HB) デポリメラーゼを加えることによって開始した。37 °C で酵素分解実験を 24 時間行ったのち、フィルムの重量減少量を測定した。

表 1 には、24 時間の酵素分解実験による各種ポリエステルの重量減少量が示してある。酵素分解速度は、次の序列で低下した。P[(R)-3HB] (1)=P(3HP) (5)>PEA (10)>atactic P[(R,S)-3HB] (3)>P[(R)-3HV] (4)=P(4HB) (7)>P[(S)-3HB] (2)=P[(R)-2HP] (6)=P(5HV) (8)=P(6HB) (9)=PBA (11)=0

P(3HB) デポリメラーゼによって分解されるポリエステルのモノマーユニットの分子構造は、エステル結合間の炭素原子数が 2 であることが必要条件であると結論できる。しかし、P[(R)-3HB] (1) および P(3HP) (5) は、酵素によってポリマー鎖が容易に分解されるが、一方 P[(S)-3HB] (2) は酵素によって分解されない。したがって、(S)-3-ヒドロキシブチレートユニットに結合したエステル結合は、P(3HB) デポリメラーゼによって切断されないといえる。R 形と S 形の 3-ヒドロキシブチレートユニットがランダムに結合したアタクチック P[(R,S)-3HB] (3) は、P[(R)-3HB] (1) にくらべて遅い速度ではあったが酵素分解した。この結果は、R 形ユニットに結合したエステル結合が酵素によって切断されるためである。

先に著者ら¹⁸⁾は、アタクチック P[(R,S)-3HB] を 96 時間にわたり酵素分解を行い、水溶性の分解生成物を分析した。その結果、分解生成物は 3HB モノマーおよびオリゴマーであり、分解

18) N. Tanahashi, Y. Kanesawa, Y. Doi, *Polym. Degrad. Stabil.*, in press.

Fig. 2 Enzymatic degradation (erosion) profiles of P[(R)-3 HB] and P(3 HP) films in the aqueous solution of P(3 HB) depolymerase (8 μ g) at 37 °C and pH 7.4

(■) : P[(R)-3 HB], (●) : P(3 HP)

Fig. 3 Dependence of reaction temperature on the weight loss of P[(R)-3 HV] and P(3 HP) films for 24 h in the aqueous solution of P(3 HB) depolymerase (8 μ g) at pH 7.4

(■) : P[(R)-3 HB], (●) : P(3 HP)

Fig. 4 Influence of pH value on the weight loss of P(3 HP) films for 24 h in the aqueous solution of P(3 HB) depolymerase (8 μ g) at 37 °C

生成物の平均重合度が 2.0 であることがわかった。また、生成オリゴマーのヒドロキシ末端ユニットは、すべて R 形であることも明らかにした。これらの結果から、P(3 HB) デポリメラーゼは、R 形ユニット中のメチン炭素に結合しているエステル基を選択的に切断し、S 形ユニット中のメチン炭素に結合しているエステル基は切断していないことを明らかにした。

ところで、P[(R)-3 HB] (1) と P[(R)-3 HV] (4) との酵素分解速度をくらべると、P[(R)-3 HV] (4) の酵素分解速度は、いちじるしく低いことがわかる。[P[(R)-3 HV] のモノマーユニットは、エチル側鎖を持っている。このエチル側鎖が立体的にかさ高いために酵素分子がエステル結合に接近しにくくなり、P[(R)-3 HV] の分解速度が低下するものと考えられる。

3.2 P[(R)-3 HB] および P(3 HP) の酵素分解反応の解析

図 2 には、P(3 HB) デポリメラーゼを用いて 37 °C で行った酵素分解実験における P[(R)-3 HB] (1) と P(3 HP) (5) の試料フィルムの重量減少量の経時変化が示してある。酵素分解によるフィルムの重量減少量は、両試料において反応時間に比例して増加した。したがって、24 時間の酵素分解実験では失活することなくフィルムに作用していることがわかる。

図 3 には、酵素分解速度におよぼす反応温度の影響が示してある。P[(R)-3 HB] フィルムでは 37 °C に最適温度が、P(3 HP) フィルムでは 30~37 °C の温度域において最適温度が観測された。

図 4 には、P(3 HP) フィルムの酵素分解速度におよぼす緩衝液の pH 依存性が示してある。酵素分解速度は pH 7.2~7.6 の範囲で最大値を示した。

ところで、P[(R)-3 HB] フィルムの酵素分解反応は、フィルム表面から進行することが明らかにされている¹³⁾。P(3 HP) の酵素分解反応の様子を知るために、酵素分解前後の P(3 HP) フィルムの表面および断面を SEM 写真により観察した。図 5 には、酵素分解前および 5 時間酵素分解後の P(3 HP) フィルムの SEM 写真が示してある。酵素分解前の表面は平滑であるが、分解後は表面が荒れており、結晶部分が残存している様子がわかる。これは、フィルム表面の非晶質部分から酵素によって分解されることを示している。また、分解前後の断面を比較すると、分解後の断面は分解前にくらべて薄くなっていた。以上の結果から P(3 HP) フィルムの酵素分解反応は、P[(R)-3 HB] フィルムの場合¹³⁾と同様に、まず P(3 HB) デポリメラーゼがフィルム表面に吸着し、表面に露出している非晶質部の P(3 HP) 高分子鎖から酵素によって順次分解される機構で進行することがわかった。

次に、酵素分解反応によって生成するポリエステルの水溶性分解生成物を分析した。

図 6 には、P(3 HP) フィルムを pH 7.4, 37 °C で 24 時間酵素分解を行った後に得られた水溶性分解生成物の 500 MHz ¹H-NMR スペクトルが示してある。図 6(b) は、酸素原子に隣接したメチレンプロトン共鳴領域ピーク (3.7~4.4 ppm) の拡大スペクトルである。図中に示したように、a~d の四つの共鳴線に分裂した。各ピークは、既知化合物の ¹H-NMR スペクトルとの比較から、それぞれ次のように帰属された。ピーク a は 3 HP モノマー (3-ヒドロキシプロピオン酸) のメチレンプロトン、ピーク b は 3 HP オリゴマーのヒドロキシル基末端ユニット中のメチレンプロトン、ピーク c は 3 HP オリゴマーの内部ユニット中のメチ

Fig.5 Scanning electron micrographs (SEMs) of the surface and cross section of P(3HP) films before and after enzymatic degradation of 5 h

Table 2 Distributions of enzymatic degradation products determined by analysis of 500 MHz ^1H -NMR spectra

Sample	Reaction time ^{a)} (h)	Product composition (mol% of 3HA unit)		
		Monomer	Dimer	Trimer
P(3HP) (5)	15	11	53	36
	24	10	71	19
	48	17	73	10
	72	37	63	0
P[(R)-3HB] (1)	19	55	45	0
	44	98	2	2

a) The enzymatic degradations of polymer films were carried out in the aqueous solution of P(3HB) depolymerase (8 μg) at 37 °C and pH 7.4.

レンブプロトン、ピーク d は 3 HP オリゴマーのカルボキシル基末端ユニット中のメチレンプロトンである。

これらのピーク強度比から、分解生成物の組成分布（モノマー、ダイマー、トリマーのモル比）を算出した。また、分解生成物の組成分布が酵素分解時間とともにどのように変化するかを調べた。それらの結果は、表 2 にまとめて示してある。表 2 には、500 MHz ^1H -NMR スペクトルから算出した P[(R)-3HB] の分解生成物も併せて示してある。P[(R)-3HB] の分解生成物は、3 HB モノマーとダイマーであり、モノマーの割合は酵素分解時間とともに増大し、44 時間後にはモノマーの割合が 98 mol% にも達した。これに対して、P(3HP) の分解生成物には、モノマー、ダイマー、トリマーが検出された。分解生成物中のトリマーの割合は、時間とともに減少し、72 時間後にはほぼ 0 となった。一方、3 HP モノマーの割合は、酵素分解時間とともに増大し、72 時間後には 37 mol% となった。

P(3HB) デポリメラーゼによるフィルムの重量減少速度を比較すると、図 2 に示したように、P[(R)-3HB] と P(3HP) では、ほぼ同一速度で重量減少した。フィルムの重量減少は、フィルム表面に露出している疎水性のポリマー鎖がデポリメラーゼによって水溶性のオリゴマーに分解される過程で起きるものと推定される。したがって、デポリメラーゼによる疎水性のポリマー鎖の切断速度は、P[(R)-3HB] と P(3HP) においてほぼ同一と結論できそうである。生成した水溶性オリゴマーは、P(3HB) デポリメラーゼによってモノマーにまで分解される。この水溶性オリゴマーの切断速度は、3 HB オリゴマー（ダイマー）と 3 HP

Fig. 6 500 MHz ^1H -NMR spectrum in D_2O of water-soluble degraded products obtained by the enzymatic degradation of P(3HP) film for 24 h

Chemical shifts are in part per million from sodium 2,2-dimethyl-2-silapentane-5-sulfonate (DSS)

オリゴマー（ダイマーとトリマー）において大きな違いがあり、3 HB オリゴマーの切断速度が 3 HP オリゴマーの速度にくらべて非常に速いものと考えられる。

Special Articles on
Chemistry and Technology for Recycling
Inorganic and Organic Materials

Effects of Molecular Structure on Enzymatic Degradation of Polyesters

Hiromitsu BABA, Naoki TANAHASHI, Yoshiharu KUMAGAI and Yoshiharu Doi

*Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology ;
Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227, Japan*

Enzymatic degradation of eleven types of microbial and synthetic polyesters ; poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate] (1), poly[(*S*)-3-hydroxybutyrate] (2), atactic poly[(*R,S*)-3-hydroxybutyrate] (3), poly[(*R*)-3-hydroxyvalerate] (4), poly(3-hydroxypropionate) (5), poly[(*R*)-2-hydroxypropionate] (6), poly(4-hydroxybutyrate) (7), poly(5-hydroxyvalerate) (8), poly(6-hydroxyhexanoate) (9), poly(ethylene adipate) (10) and poly(1,4-butylene adipate) (11) was investigated at 37 °C and pH 7.4 in the aqueous solution of extracellular P(3HB) depolymerase from *Alcaligenes faecalis*. The rate of enzymatic degradation decreased in the following order ; (1)=(5)>(10)>(3)>(4)=(7)>(2)=(6)=(8)=(9)=(11)=0.

The relation between the molecular structure and the rate of enzymatic degradation of polyesters has been discussed.