



ヒトの虫歯菌酵素でバイオマスプラ合成 回収法に有機溶剤不要、耐熱性はPET以上

石油資源の枯渇や地球温暖化の対策の1つとして、バイオプラスチックの研究開発が世界中の企業や研究機関において急ピッチで進められている。そのアプローチの1つとして、こんにゃくいも、カニ・エビなどの甲殻類、コンブなどから抽出される、あるいは微生物により生合成される多糖類からプラスチックを作る研究開発がさかに行われている。東京大学と東京農工大学の研究グループは、人間が口腔内に持つ虫歯菌が作り出す酵素を用いて、砂糖を出発原料として、自然界にはない結合や構造を持つ新しいポリマー（高分子多糖類）の合成に成功した。合成したポリマーは、簡単なエステル化により、ポリエチレンテレフタレート（PET）やナイロンよりも優れた熱的性質を示し、フィルムや繊維にも成形加工が可能なことから、エンジニアリングプラスチックとしての応用が期待される。（👤 戸田由馨）

稀有な α -1, 3-結合のバイオプラ

微生物が合成するカードランやコンブから抽出されるアルギン酸などのセルロース以外の多糖類は、昔から増粘剤といった食品添加物として利用されているが、これまで「熱をかけて成形するプラスチックの原料として応用され



東京大学大学院農学生命科学研究科の岩田忠久教授

れた例は殆どない」（東京大学大学院農学生命科学研究科の岩田忠久教授）という。

岩田教授らの研究グループでは、こうした多糖類を用いたバイオマスプラスチック*の開発を現在、10テ

*バイオマスプラは、原料に再生可能な有機資源由来の物質を含み、化学的または生物学的に合成することにより得られる高分子材料。バイオプラスチックは、バイオマスプラスチックとグリーンプラスチック（生分解性プラスチック）からなる。なおグリーンプラは、使用後は自然界に存在する微生物の働きで、最終的に水と二酸化炭素に分解される。

まほど同時進行で進めている。

今回開発したポリマーは、 α -1, 3-グルカンという高分子多糖類で、人間の虫歯菌が分泌する酵素を使って合成している。極めて珍しい α -1, 3-結合と、分岐のない完全直鎖状の構造が特徴だ。

グルカンは単糖であるグルコースがつながったポリマーで、木や草由来のセルロースやミドリムシ由来のパラミロン、穀物由来のデンプンなどもグルカんだ。

従来のバイオプラは、自然界から多糖類を取り出して利用しているため、抽出や不純物を除去する過程で、強酸や強アルカリの溶剤を使用するほか、いったん単糖化して微生物合成や化学合成の手法によりポリマーを合成している。しかし、こうした手法は、「自然が作り出した、精緻で特徴的な結合や構造を壊しており、バイオマスの特徴を生かした新たなバイオマスプラスチックを創製することはできません。自然界から“取り出し・精製する”という手法により、元々分子量が100万

のものは最終的には10万ほどになります。また後々支障をきたすおそれのある不純物も完全には取り除けません。不純物の除去と分子量の低下をどう抑えるかがポイントになります」と岩田教授は指摘する。

そこで、いっそのこと自分たちでポリマーを人工的に作ろうという発想に至った。そして「せっかく作るのであれば自然界にない結合や構造のものを作ろうとなりました」と岩田教授は開発の経緯について語る。

研究グループは、自然界にはない α -1, 3-結合のバイオマスプラ創製を目標に、膨大な数の多糖類の中から α -1, 3-結合の素材を模索していたところ、虫歯菌が合成する歯垢成分の中に α -1,3結合を持つ多糖類が存在することを見出し、今回の開発にたどり着いた。

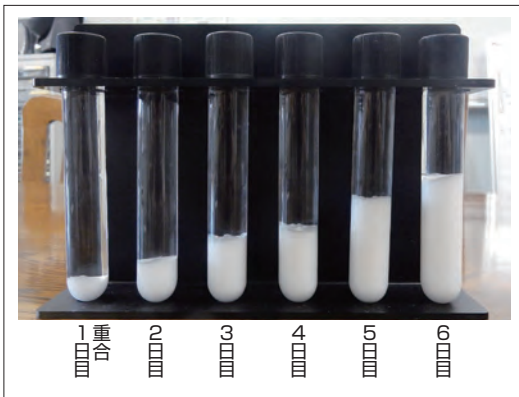
簡単に合成・回収できる

合成法はいたってシンプルだ。砂糖の主成分であるスクロースを溶かした水溶液に、今回の開発のカギを握る“虫歯菌の酵素”を加えるだけ。歯垢成分を合成する、 α -1, 3-グルカン合成酵



素、 α -1, 6-グルカン合成酵素など様々な種類の合成酵素から、 α -1, 3-グルカン合成酵素遺

酵素重合を開始して約3時間後の様子（中央）と、遠心分離により取り出した後乾燥させた α -1, 3-グルカン（左下）

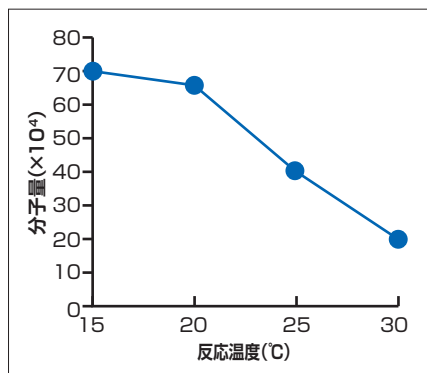


試験管内で酵素重合している様子

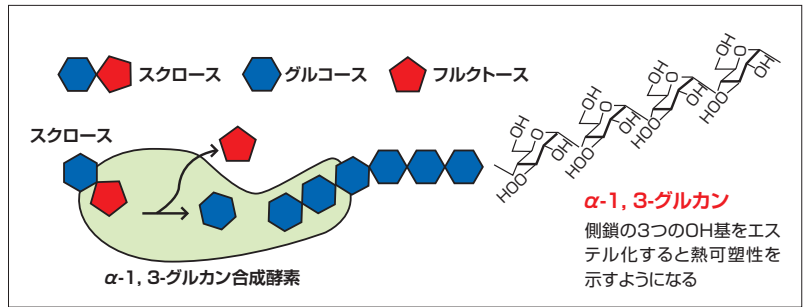
伝子のみを取り出してクローンを複製し、大腸菌に組み込み、これを宿主として組み換えることによって大量に生産。これを用いて作られたポリマーは、「不純物もなく、分岐もありません。水溶液中で、常温・常圧で作れます。また作ったものは水に溶けずに沈殿してくるので、有機溶媒を用いた回収は不要です。簡単に濾過や遠心分離で回収できます」(岩田教授)。

分子量100万超えに成功

人間の口腔温度は37℃であるため、ここでの酵素の活性も同温度が最も適しているが、試験管内重合で反応温度を15℃まで下げていくと、合成されるポリマーの分子量が劇的に増大した。現在、反応温度などの条件を精査することで、分子量を100万にまで向上させることに成功している。



反応温度と合成させるα-1, 3-グルカンの分子量



グルコース(ブドウ糖)とフルクトース(果糖)が結合したスクロースを出発原料として、α-1, 3-グルカン合成酵素による完全直鎖状のα-1, 3-グルカン合成の模式図

多糖類をプラスチックとして利用する際に、重要な要素の一つが分子量だ。岩田教授は、分子同士の結合や構造による違いはがあると前置きしながら、「高分子の定義は分子量1万以上ですが、材料として使うためには最低10万は必要です。50万、100万となればより強い材料を作ることができます」と説明する。

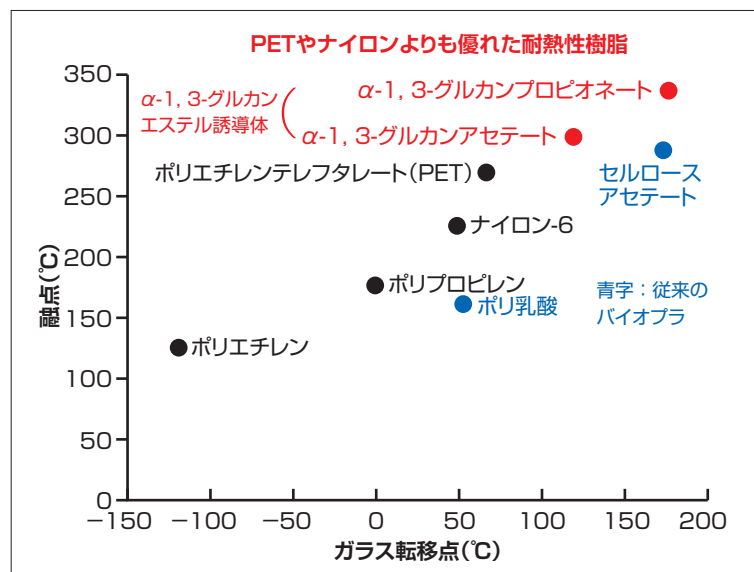
エステル化で熱可塑性プラに変身

開発したα-1, 3-グルカン自体は熱可塑性を持たないが、エステル化という簡単な化学合成の手法で、熱可塑性樹脂としての性質を示すようになる。具体的には、側鎖の3つの水酸基(OH

基)をプロピオニル基、あるいはアセチル基に置換する。

融点は、OH基をプロピオニル基に置換したα-1, 3-グルカンプロピオネートが約300℃で、アセチル基に置換したα-1, 3-グルカンアセテートが約340℃。石油由来のPET(融点270℃)やナイロン-6(同225℃)を上回る。

また、ガラス転移点(Tg)はα-1, 3-グルカンプロピオネートが約120℃で、α-1, 3-グルカンアセテートが約170℃。レジ袋に使われているPEのTgは-110℃と室温より低いため分子が運動しやすく、引っ張ると簡単に伸びるが、エステル化して熱可塑性を持たせたα-1, 3-グルカンエステル誘導体はTgが高いため、引き伸ばそう



汎用プラおよびバイオプラ各種の融点とガラス転移点



試作したフィルム。左が α -1, 3-グルカンプロピオネート、右が α -1, 3-グルカンアセテート

としてもPETボトル(Tgは約70℃)のように簡単には変形しない。

成形したフィルムの引張強度は40MPaを超える。PE(約10MPa)とPET(50~70MPa)あるいはPS(約50MPa)の間だ。なお曲げ強度をはじめ他の物性については、今後試験を実施する予定とのこと。

用途は、経口カプセル、繊維製品、エンブラなど

衣料に用いられているポピュラーな素材にポリエステル繊維があるがこれはPET(融点270℃)の糸だ。回収されたPETボトルの多くが現在、繊維製品としてリサイクルされ使用されているように、今回開発されたバイオプラ

も、アイロンの設定温度(高温)である200℃前後を優に超えているため、衣料をはじめとした繊維製品として使用できる。

また高い耐熱性と優れた機械的特性を併せ持つことから、フィルムや繊維のほか、エンジニアリングプラスチックとしての利用も期待される。

加えて、 α -1, 3-グルカン自体は、元々歯垢の成分が原料であることから、経口カプセルなどの素材としての使用も期待できる。また糸状に加工可能なため、生体適合性が要求される縫合糸などの医療材料などへの用途開発を目指す。

1L当たり200gの生産を目指す

ラボでは現在、虫歯菌酵素を加えたスクロース水溶液1L当たり50gの α -1, 3-グルカンが生産できている。「微生物発酵によりものを生産する場合、1L当たり50gで止まることが多いので、この壁を越えることが現状の課題です。また1つの目安として、1L当たり200g生産できると工業レベルの材料として使用できる感触があります」と岩田教授。

今後は、企業と共同してキロ単位で作る大量合成法の確立を目指す。

今回開発したバイオプラは、バイオマスプラであって生分解性プラではない。ただし「一般に、多糖類の持つ3つの水酸基を2.5以下(0.5が水酸基)で置換すると生分解が起こることが分かっています。今回のように3つの水酸基をすべて置換すると生分解は起こりません」と岩田教授は言う。使用中は生分解しない状態にしておいて、使用後はアルカリ溶液に浸せばエステル基が外れ分解するという。

だが、リサイクルの観点からは、「バイオマスプラもリサイクルしていくことが望ましいですね。例えば、PETボトルのリサイクルと同様に、再度熱をかけて熔融し、形を変えて再利用していくことが大切です」と岩田教授。

バイオプラは、石油由来プラスチックに比べると、量産化が難しいことや、強度や耐熱性、衝撃性、耐候性といった物性について課題がある。

汎用プラスチックがそれぞれの用途に応じて使用されるように、「1つのバイオプラがすべての汎用プラの代替になることは難しいですね。バイオプラも適材適所で使用していく。そのためのバイオマスプラスチックのライブラリーを増やしていくことが重要です」と語った。