

# 生分解性プラスチックの生分解速度のコントロールを目指して

岩田 忠久\*

### はじめに

近年、マイクロプラスチックを始めとする難分解性プラスチックが引き起こす、環境破壊及び生体への影響が世界的な話題となっている。多くの解決策が検討されているが、生分解性プラスチックの利用もその一つである。生分解性プラスチックとは、「使用中は通常のプラスチックと同じように使い、使用後は環境中の微生物が分泌する分解酵素により低分子化合物に分解され、最終的には二酸化炭素と水にまで完全に分解されるプラスチック」と定義されている。生分解性プラスチックの研究は、1980年ごろから精力的に行われたが、生産性、コスト、物性、長期安定性などに問題があり、基礎研究及び実用化研究ともに一旦下火となった。しかし、先の述べたような事情から現在ふたたび脚光を浴びつつある。

現在開発されている生分解性プラスチックは、再生産可能資源である植物バイオマスから生産されるポリ乳酸、微生物産生ポリエステル、バイオポリブチレンサクシネートと、石油から生産されるポリプロラクトン、脂肪族芳香族ポリエステル、ポリビニルアルコールなどである。生分解性プラステ

ックは、生分解されることに大きな意味があることから、その原料が石油由来であるか、植物由来であるかはこれまで大きな問題ではなかったが、石油資源の枯渇問題も加味すると、植物バイオマスからつくられる生分解性バイオマスプラスチックの基礎及び実用化研究の発展が大いに望まれる<sup>1)</sup>。

本稿では、筆者が行ってきた主に微生物産生ポリエステルを中心とした環境生分解試験と生分解速度のコントロールを目指した酵素分解試験の結果をレビューし<sup>2~4)</sup>、生分解性プラスチックの今後の展望について述べる。

### 1. 環境生分解性とコンポスト生分解性

微生物産生ポリエステル（ポリヒド

ロキシブチレート、(P(3HB))は、環境中に存在する微生物が糖や植物油を原料として生合成し、環境中に存在する別の微生物が分泌する分解酵素により分解するため、様々な自然環境（土、海、河川）で完全に分解する（図1）。一方、グルコースから乳酸発酵と化学合成の手法により合成されるポリ乳酸は、図2に示すように、身の回りの土壌中では一般に生分解しない。これは、環境中にはポリ乳酸を分解する分解酵素を分泌する分解菌が存在しないためである。しかし、温度60℃以上、湿度60%以上のコンポストの条件下では、ポリ乳酸のガラス転移点が60℃であるため、容易に加水分解を生じ、低分子化合物である乳酸へと分解され、最終的に二酸化炭素と水にまで分解される。図3は、ポリ乳酸製のカッ



一番左は、ポリエチレンフィルム

図1 微生物産生ポリエステルフィルムの土中分解（8月に4週間の試験）

\* Tadahisa Iwata  
 東京大学大学院 農学生命科学研究科 教授  
 Tel. 03-5841-5266  
 Fax. 03-5841-1304

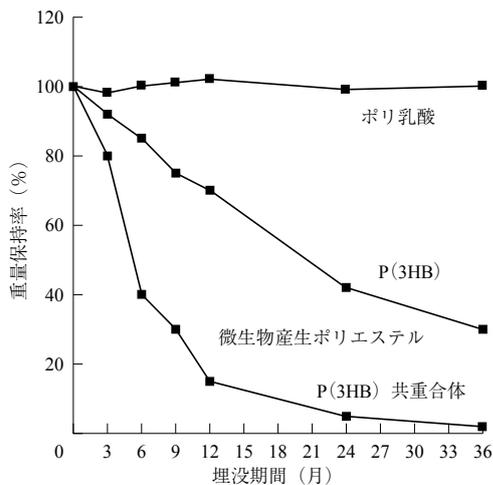


図2 土中埋設試験における重量保持率 (%) の経時変化



図3 ポリ乳酸カップのコンポスト処理 (愛・地球博の時に使用したポリ乳酸カップ)

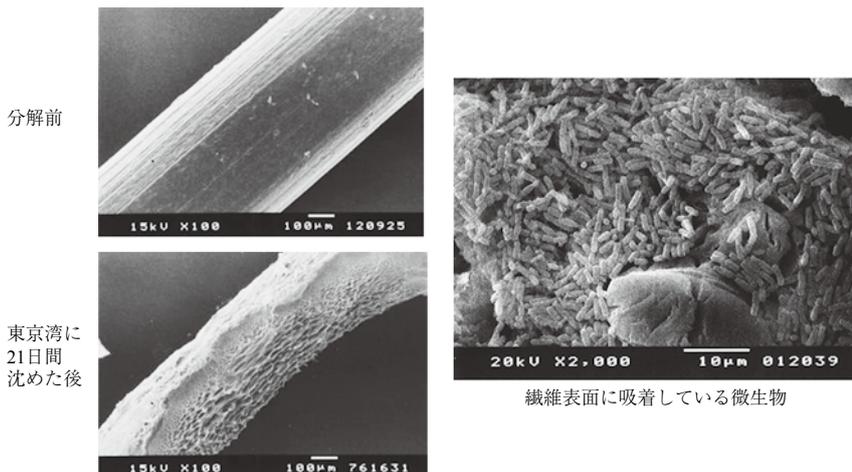


図4 微生物産生ポリエステル繊維のSEM写真

プを牧場で牛糞と一緒にたい肥化している途中の例である。同じ生分解性プラスチックであっても、微生物産生ポリエステルのように、高分子鎖を直接分解する分解酵素により低分子化合物に分解されたのち微生物代謝されるか、あるいは、水による加水分解により低分子化合物へと変換された後、微生物代謝により分解されるか、分解様式の違いを理解しておくことは重要である。

図4は、当研究室で作製した微生物産生ポリエステルの高強度繊維を東京湾に21日間沈めた後のSEM写真である。繊維表面から均一に浸食されている様子が見られる。繊維表面を拡大すると、俵状の微生物が表面にびっしり吸着しており、これらの微生物が分解酵素を菌体外に分泌し、その分解酵素により繊維が分解されている。

このような実際の海での環境生分解試験は、潮の流れや温度など様々な要因によりその生分解速度は大きく変化する。よって、一般的には、海水や河川水を研究室に持ち帰り、フィルムを浸漬し、その重量減少、あるいは生物化学的酸素要求量 (BOD) の測定を行い、環境生分解性を評価する。図5 (左) は、海水、湖水、河川水に微生物産生ポリエステルのフィルムを浸漬し、その重量減少を測定した結果であ

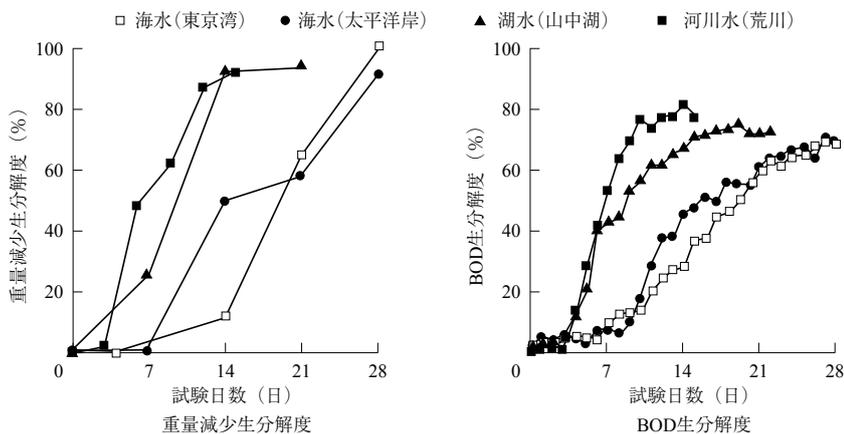
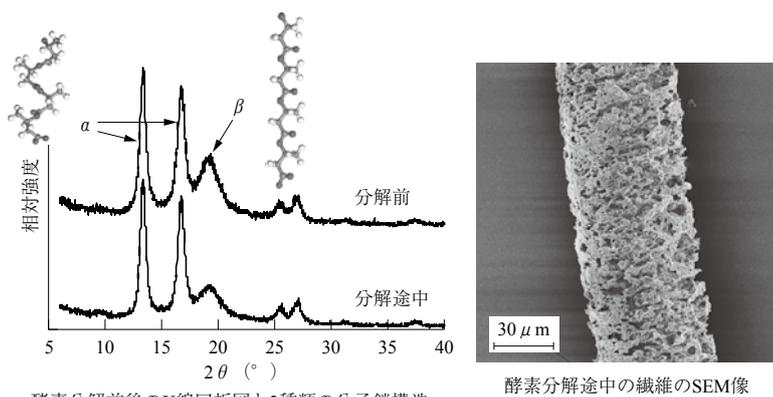


図5 4種類の環境水を用いた実験室内での環境生分解試験



酵素分解前後のX線回折図と2種類の分子鎖構造 (2回らせん構造 (α) と平面ジグザグ構造 (β))

図6 微生物産生ポリエステルから作製した高強度繊維の酵素分解

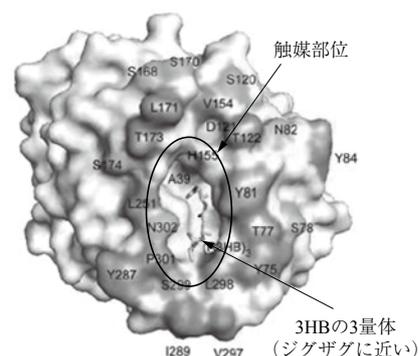


図7 微生物産生ポリエステル分解酵素の三次元結晶構造と3-ヒドロキシブチレートとのドッキングモデル<sup>5)</sup>

る。2週間から3週間でいずれの環境水でも完全に分解していることが分かる。一方、図5 (右) は、BOD測定の結果である。こちらはいずれの場合も80%で生分解度は頭打ちになっているが、これは環境水中に存在する微生物が生育するために酸素が必要なためであり、BOD生分解度の80%は完全生分解の100%と同じである。よって、BOD測定と重量減少の測定は同時に行うことが望ましい。

## 2. 酵素分解性

生分解性プラスチックの生分解性は、環境生分解と酵素分解では大きく異なる。環境生分解は、土壌、河川水、海水の性質、気温、降水量、日照量、微生物の種類と量、微生物が分泌する分解酵素の種類と量の違いにより、大きく変化する。一方、酵素分解は単離・精製した均一で構造が明確な分解酵素を用いて実験を行うため、プラスチック材料との反応性を分子レベルで追及することができる。筆者は、酵素分解の速度をコントロールする因子の解明を目指して、様々な固体構造及び材料形態を有する生分解性プラスチックの酵素分解試験を行ってきた。ここでは、分子鎖構造、非晶・結晶構造、結晶化度、結晶厚、結晶配向が酵素分解性に

及ぼす影響について詳述する。

### 2.1 分子鎖構造と酵素分解性

高分子はその構成単位 (モノマーユニット) が繰り返つながった長い鎖であり、その分子鎖構造は大きく、ランダムコイル、らせん構造及び平面ジグザグ構造に大別される。ランダムコイルは一般的に非晶状態の分子鎖であり、規則性に欠ける。一方、らせん構造と平面ジグザグ構造は結晶中に存在する規則正しい分子鎖構造である。

筆者らは、微生物産生ポリエステルから破壊強度1.3GPaを有する高強度生分解性繊維の作製に成功している。この高強度繊維には、これまで知られていたPHBの典型的な分子構造である2回らせん構造に加え、新たに発現した高強度化に起因する平面ジグザグ構造の2種類が存在することを明らかにした。この高強度繊維を酵素分解すると、図6のX線回折図に示すように、平面ジグザグ構造の方が2回らせん構造より速く分解することが分かった。この結果は、同じ化学構造を有していても、分子鎖構造によりその酵素分解の速度をコントロールできることを示唆している。また、酵素分解中の繊維形態をSEM観察 (図6) すると、図4の環境生分解の時とは異なり、繊維表面から繊維の内部に向かって、酵素が侵

食することによりできた無数の空孔が観察された。これは酵素分子が、材料中の弱い部分 (一般には非晶領域) を優先的に分解していることを示唆している。

図7は、共同研究者の久野らが構造解析に成功したP (3HB) 共重合体分解酵素の立体構造である。この分解酵素の触媒部位 (図中の口の部分) に、コンピュータ上で構築したP (3HB) の2回らせん構造と平面ジグザグ構造の分子鎖をドッキングさせたところ、2回らせん構造の分子鎖はうまくフィッティングせず、平面ジグザグ構造の分子鎖はきれいに取り込まれることがわかった。この結果は、材料研究から得られた結果をサポートしており、分子鎖構造により酵素分解性が制御できることを証明している。

### 2.2 非晶・結晶構造と酵素分解性

プラスチック材料には、分子鎖がランダムな状態で存在する非晶領域と規則正しく配列した結晶領域が存在する。溶融—結晶化フィルムあるいは配向結晶化フィルムの酵素分解を行うと、結晶領域の間に存在する非晶領域から必ず先に分解が進行する。図8は、それぞれのフィルムの酵素分解途中のSEM写真である。フィルム表面に存

在する非晶領域から酵素により優先的に分解され、球晶あるいは配向ラメラ結晶が観察される。我々の研究では、非晶領域の加水分解速度は、結晶領域に比べ20～30倍であることがわかっている。

### 2.3 結晶の配向状態及び結晶化度と酵素分解性

ポリマーを融点以上で融解し、結晶化温度で所定時間結晶化を行うと、結晶化度の異なる溶融—結晶化フィルム

を作製することができる。図9aは、結晶化度の異なる溶融—結晶化フィルムの酵素分解速度の結果である。酵素分解速度は、フィルムの結晶化度の増加とともに著しく低下することが明らかとなった。

図9bは、溶剤キャストフィルム、熱延伸フィルム、熱延伸・熱処理フィルムの酵素分解速度を示している。この結果だけを考えると、成形加工により酵素分解速度が異なるかのように思われる。しかし、この3種類のフィルムのX線結晶化度を算出し、結晶化度と酵素分解速度を図9aに重ね合わせると、同じ直線状に乗ることが分かった。この結果は、酵素分解速度は成形加工の違いよりは、結晶化度に大きく依存していることがわかった。

本研究により、結晶化度が酵素分解速度を決める重要な因子であることは明らかとなった。しかし、大きな結晶が少量ある場合と小さな結晶が大量にある場合でも、材料中のトータルの結晶化度としては同じである。つまり、結晶の大きさや量により、酵素分解速度をコントロールすることができると考えられる。そこで、結晶化温度と結晶化時間を変えることにより、ラメラ結晶の厚みの異なるフィルムを作製し、酵素分解試験を行った。図10に、微生物産生ポリエステルの結晶の分解速度と結晶の厚さとの関係を示す。結

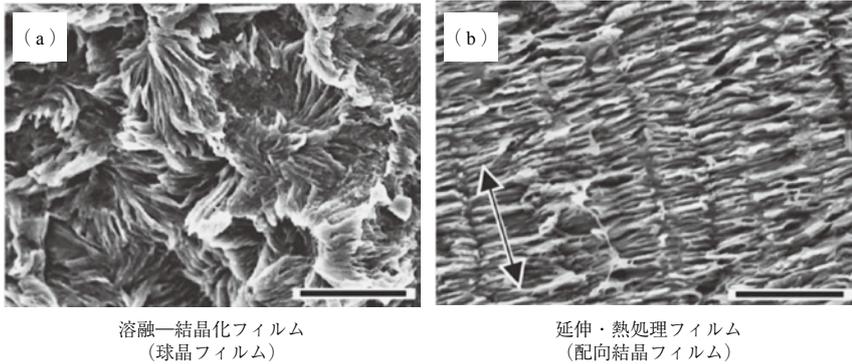


図8 (a) 溶融—結晶化フィルム及び (b) 延伸・熱処理フィルムの酵素分解途中のSEM像

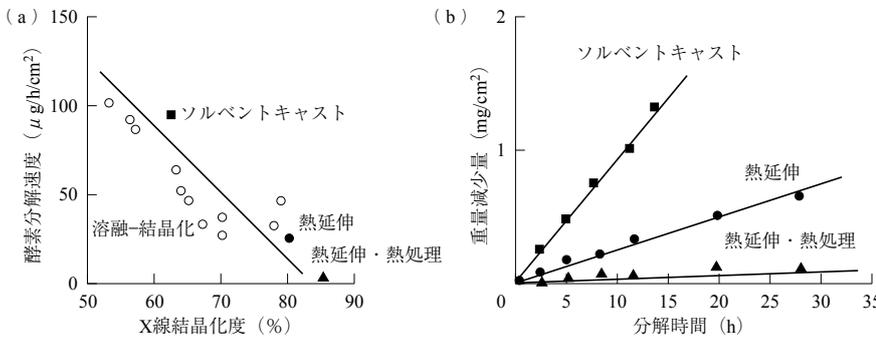


図9 (a) 結晶化度と酵素分解速度, (b) 成形加工の異なる3種類のフィルムの重量減少量

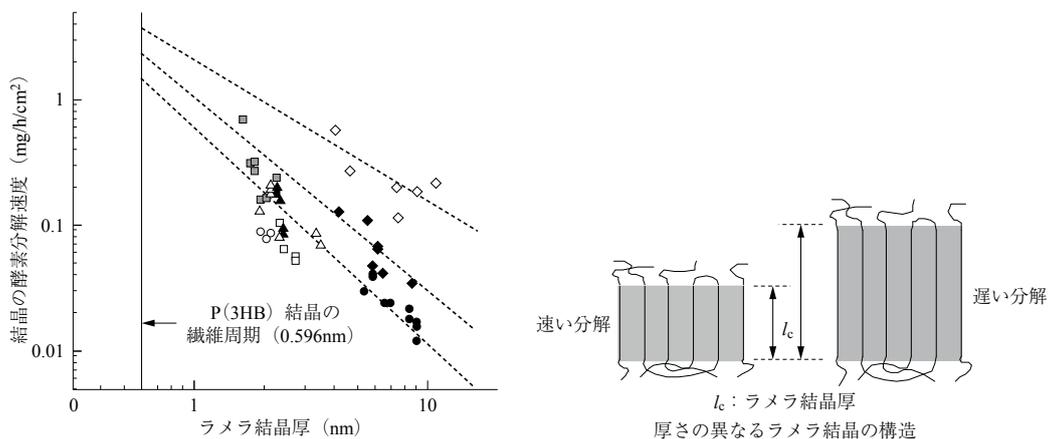


図10 P(3HB) 及びその共重合体のラメラ結晶の厚さと酵素分解速度

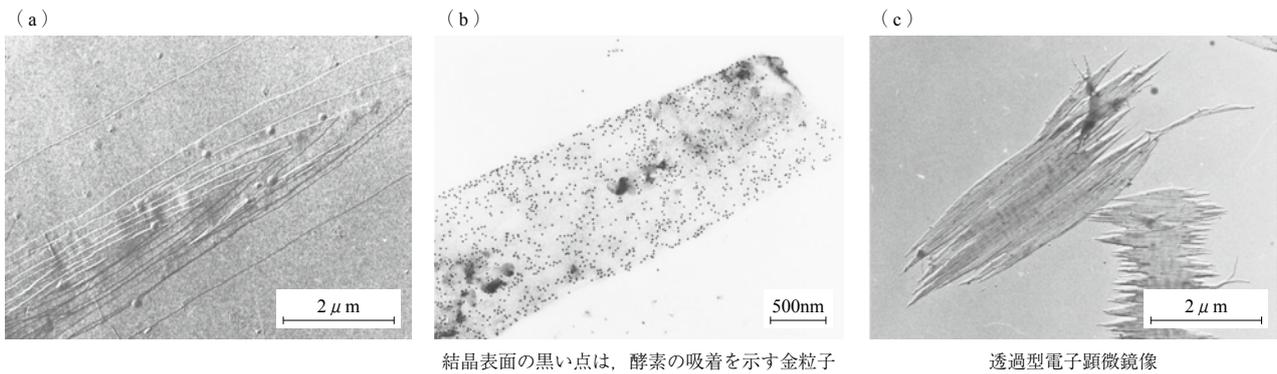


図11 (a) 微生物産生ポリエステル単結晶の透過型電子顕微鏡像, (b) 免疫電子顕微鏡法により可視化された単結晶表面に吸着したPHB分解酵素, (c) 酵素分解途中の単結晶の形態

晶の酵素分解速度は、結晶の厚さの増加とともに急激に低下することを見出した。このことから、材料の酵素分解速度は、結晶化度と結晶の厚さの両因子によって規定されていると言える。すなわち、結晶化度及び結晶の厚さを調整することにより、同一素材においても酵素分解速度を制御できることが分かった。

## 2.4 単結晶と酵素分解性

高分子を希薄溶液から結晶化させると、厚さが10nm程度の薄い単結晶（ラメラ結晶）が透過型電子顕微鏡で観察される（図11a）。単結晶の酵素分解様式を解明することにより得られる知見は、高分子材料における結晶領域の分解機構を理論づける上において重要な役割を果たすものと考えられる。図11bは、免疫電子顕微鏡法により酵素の単結晶表面への吸着を可視化した写真である。酵素は単結晶表面に均一に位置的特異性なく、吸着することが分かった。酵素分解途中の電子顕微鏡写真では（図11c）、単結晶が周囲から分解され、小さくなっていくとともに、単結晶の長軸に沿って平行な割れ目が確認された。しかしながら、酵素分解後の単結晶の厚さ及び分子量においては、分解前とほとんど変化が見られなかった。結晶の分解が側面から優先的に進行するという知見は、同じ結晶化度を有する材料でも結晶の側面量によ

り分解速度をコントロールできることを示唆している。

## おわりに

本稿では、フィルムや繊維を用いた環境生分解と分解酵素を用いた酵素分解の結果について紹介した。様々な結晶化度や形態を有する材料を用意することで、酵素分解速度を制御するための構造的要因を少しずつ解明することができている。しかし残念ながら、现阶段では、酵素分解と環境生分解は全く結びついていない。結晶化度が酵素分解では非常に重要な要因であることは判明したが、多様な要因（気候条件、多種微生物存在下など）により分解が進行する環境生分解ではどれくらい重要な因子であるかは不明である。今後は、酵素分解であれば多種酵素による分解実験、構造が制御された材料を用いての環境生分解試験などを検討する必要がある。

一方、生分解性プラスチックに求められるもう一つの重要な課題である、「使っている時は生分解を起さず、使用後不要となったら分解が開始する生分解開始機能」の付与についても今後は真剣に検討しなければならない。長期安定性と生分解性と、二律背反のような機能であるが、生分解性プラスチックの今後の発展はこの機能にあると言っても過言ではない。

生分解性プラスチックは種類、生産コスト、長期安定性、耐熱性や強度などの物性、成形加工性などまだまだクリアしなければならない課題は山積しているが、プラスチックと人類環境が共存していくためには必要不可欠なプラスチック材料であると筆者は確信している。今後のこの分野の発展に大きな期待を寄せている。

## 引用文献

- 1) Tadahisa Iwata: Biodegradable and Bio-based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics; *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 3210-3215 (2015).
- 2) 岩田忠久, “微生物産生ポリエステルの高性能化を目指して,” 日本結晶学会, **55**, 188-196 (2013).
- 3) 加部泰三, 岩田忠久, “微生物産生ポリエステルの物性と分子構造及び高次構造の相関,” 高分子論文集, **71**, 527-539 (2014).
- 4) 岩田 忠久, “生き物がひらく生分解性バイオマスプラスチックの進展と展望,” 成形加工, **30**, 564-568 (2018).
- 5) Tamao Hisano, Ken-ichi Kasuya, Yoko Tezuka, Nariaki Ishii, Emin Oroudjev, Helen Hansma, Teruyuki Kobayashi, Mari Shiraki, Tadahisa Iwata, Yoshiharu Doi, Terumi Saito, and Kunio Miki: The crystal structure of polyhydroxybutyrate depolymerase from *Penicillium funiculosum* provides insights into the recognition and degradation of biopolymers; *Journal of Molecular Biology*, **356**, 993-1004 (2006).