



バイオプラスチック——分解性プラスチック

——土肥研究室～化学環境工学専攻——



土肥 義治 助教授



プラスチック合成と微生物

微生物を利用して高分子素材を作る研究をなさっている土肥義治（どいよしはる）助教授に、お話を伺った。先生は、長津田キャンパスに研究室を持たれて今年で7年目になれる。

土肥研究室は、化学環境工学専攻に属している。本専攻は、「環境にやさしい化学工業をつくる」を理念として掲げており、主に境界領域に相当する分野を対象に研究を行っている。

ある種の微生物は、エネルギー貯蔵物質としてポリエステルと同じ結合を持った物質を体内に蓄える。土肥研究室では、微生物が作り出すこれらのポリエステル（以後、バイオポリエステルと呼ぶ）をプラスチック素材として利用するための基礎的な研究を行っている。

今日、プラスチックの一種であるポリエステルは衣類やジュースのボトルなどに広く利用されている。一般によく知られているように、現在普及しているプラスチックは石油化

学工業によって化学合成されたものである。そして、これらの化学合成プラスチックはゴミなどとして自然環境中に排出した場合、いつまでもその形を留めて分解されない。そのために、プラスチックが自然環境にいろいろな害を与えるといった問題が発生している。

それに対し、微生物を利用して作るプラスチック（先生が、「バイオプラスチック」という名を付けられた）は、自然環境中に放置すると微生物によって跡形もなく分解されてしまい、形を留めることはない。言い換えれば、“腐る”のである。

しかし、バイオポリエステルは結晶性が高いため、硬いけれどももろくて壊れ易いという特性を持っている。そのため、分解性という注目すべき性質を示すにもかかわらず、プラスチック素材として我々の生活に役立てることができなかった。本研究室では、この問題を解決し、バイオプラスチックを実用に耐えるだけの優れた性質を持つ素材にすることに成功したのである。

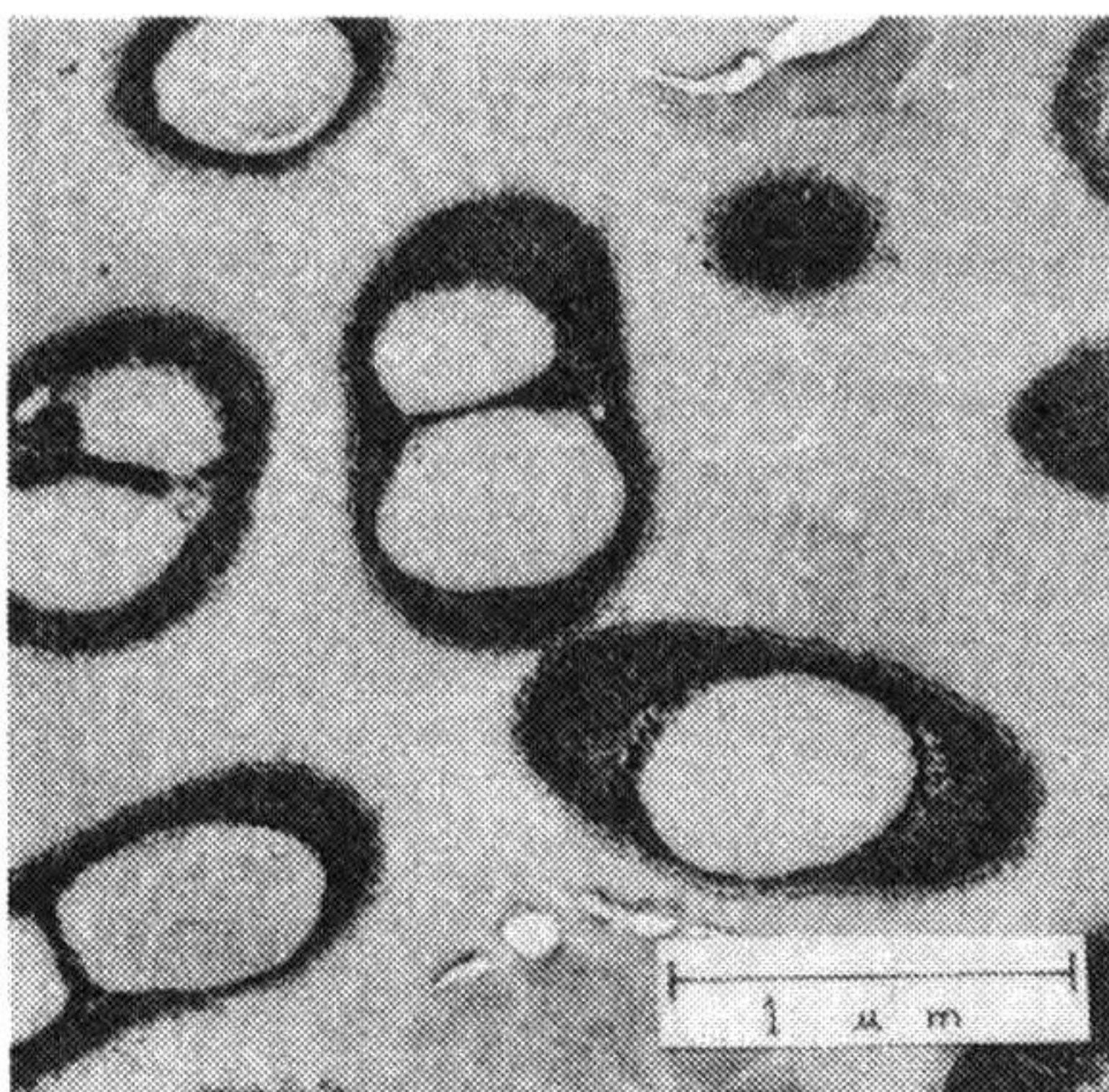


写真1



バイオポリエステルの生成

微生物は人間と異なり、自分から動き回って食物を得ることができない。そのため、食物があるときには可能な限りエネルギー貯蔵物質にして体内に蓄えられるような仕組みを持っている。そして、飢餓状態にな

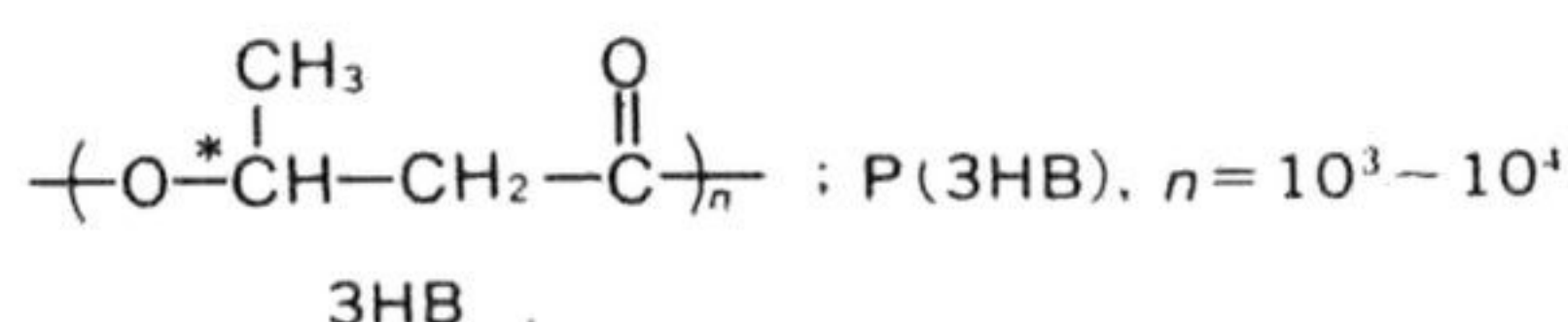
ると、この貯蔵物質をゆっくりと分解して生命活動を維持する。微生物には、大腸菌などのようにグリコーゲンを貯蔵物質にするタイプと、光合成菌や土壌菌などのようにポリエステルを貯蔵物質にするタイプがあ

る。本研究室では、ポリエステル貯蔵タイプの中から石油資化菌と土の中に普遍的にいる水素細菌を主な研究対象にして研究を進めている。

写真1は、水素細菌がポリエステルの顆粒状にして体内に蓄えているものである。この状態で自分の乾燥重量の50～60%のポリエステルの蓄えている。一般に、自然環境中の水素細菌は20～30%のポリエステルの蓄えるが、温度、PH、食物の濃度などの条件を合わせると、80～90%

ものポリエステルの蓄えさせることが可能とのことである。

水素細菌などの原核生物は自然環境中で、プロピレンと二酸化炭素の交互共重合体である d-3-ヒドロキシブチレート・(3HB) が数千個結合したポリエステル・P (3HB) を体内で合成する。



これはD体のみからなる左巻き高

分子鎖の光学性ポリエステルでありいくつか興味深い性質を示す。先に挙げたように、硬いがもろい性質をもたらす結晶性の高さもその1つである。また、天然高分子中で唯一融点を持ち、約180℃で融解する性質(熱可塑性)を有する。



色々な性質のバイオポリエステルの合成

本研究室では、エサの炭素源の種類とその混合比を変えると、水素細菌がさまざまな性質を持った共重合体を合成することを発見した。これは、P (3HB) 重合酵素の基質特異性が不完全なために起きる。基質特異性とは、特定の構造を持った物質のみと反応する性質のことである。一般に、酵素は高い基質特異性を示すが、P (3HB) 重合酵素は、d-3-ヒドロキシ有機酸の側鎖の選択を行なわない。そのため、側鎖に変化を持たせることが可能となり、さまざまな性質のポリエステルの合成させることができるのである。これらに対し先生は次のような解説をしておられた。「微生物は移動が自由に行えないため、入手できる食物はある程度何でも食べられるような仕組みになっているのであろう」

炭素源 (20 g/l)	ポリエステル 含率(wt%)	組 成 (mol%)	
		3 HB	3 HV
CH ₃ COOH	42	100	0
CH ₃ CH ₂ COOH	37	64	36
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	54	100	0
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	40	5	95

表1 水素細菌による有機酸からのポリエステル合成
(30℃、48時間)

現在までのところ、原核生物の中でも水素細菌が最も利用価値が高いものを生成し、それに加えて増殖速度も速く、毒性も全くないため、水素細菌を中心に研究が進められているとのことである。

表1には、水素細菌に炭素数が2から5までの直鎖有機酸をエサとし

て与えた結果が示してある。偶数個の有機酸からは、3HBのみから成るポリエステルの生成され、奇数のものからは、3HBと3-ヒドロキシバリレート・(3HV) との共重合ポリエステル・P (3HB-co-3HV) が生成される。そして、この3HBと3HVの共重合体は2つのユニットが

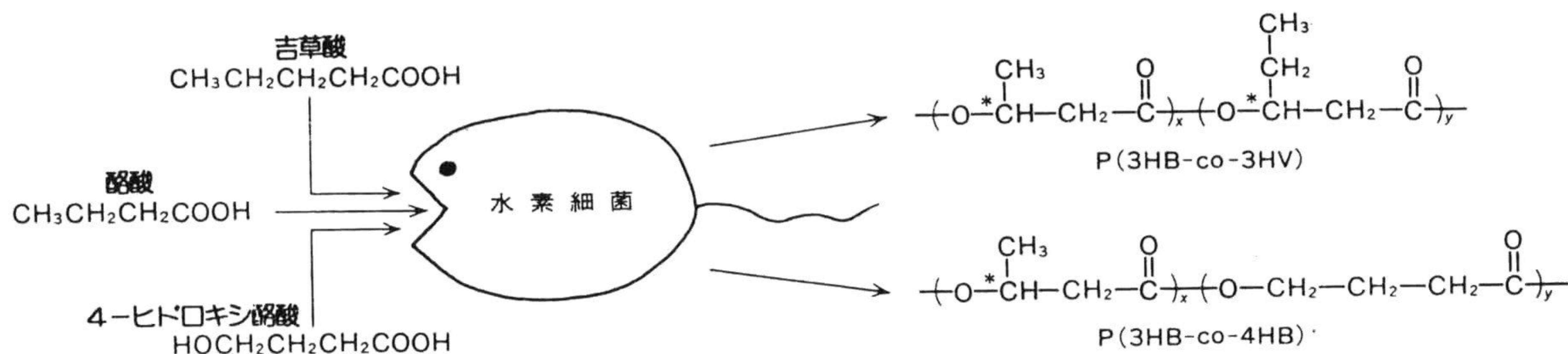
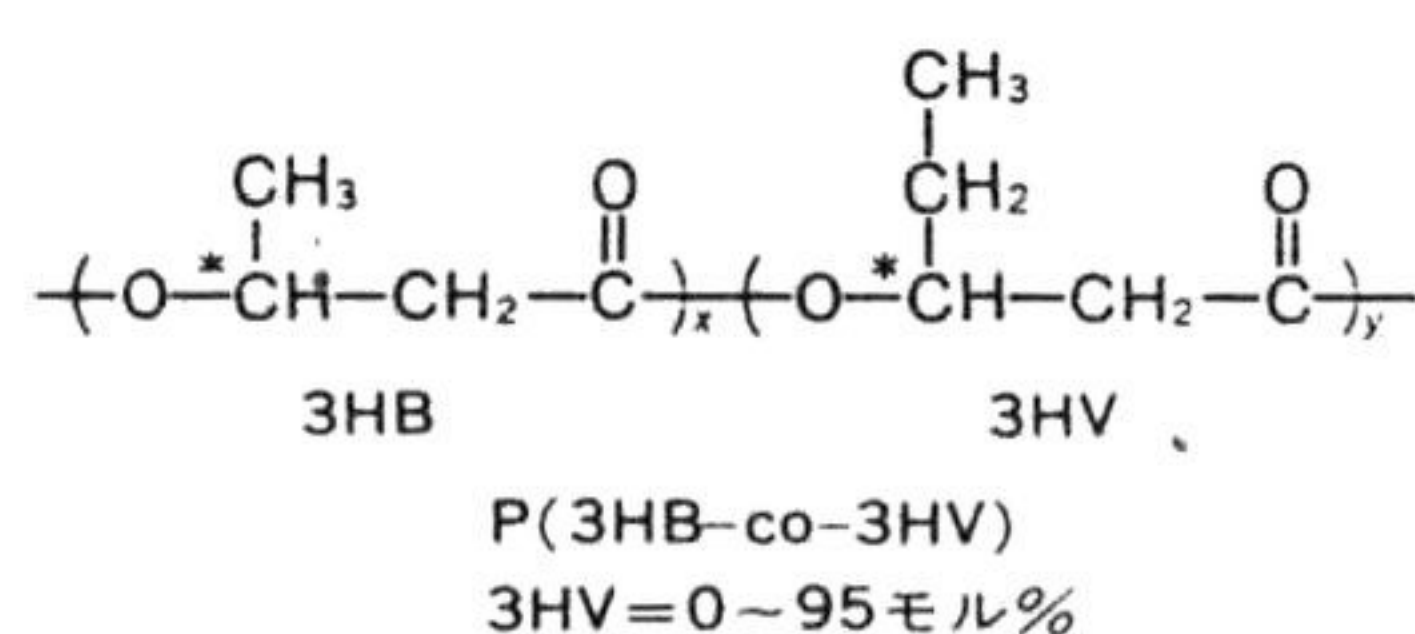


図1 共重合ポリエステルをつくる水素細菌

統計的にランダムに結合したランダム共重合体である。



また、本研究室では、水素細菌に炭素数5の吉草酸を与えると3HVが95モル%も含まれる共重合体が生産されることを発見している。さらに、吉草酸と炭素数4の酪酸との混合炭素源の混合比率を変えることによって、3HV分率が0~95モル%もの広範囲の組成の共重合体を高い

効率で生成可能なことも見い出している。この重合体は、3HVがおよそ40モル%含まれるときに最も柔らかくなり、きわめて透明でしなやかなフィルムに成形できるとのことである。

また、本研究室では、4-ヒドロキシ酪酸($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)を水素細菌に与えると新しいタイプの共重合ポリエステル・P(3HB-co-4HB)が生成されることも発見している。このポリエステルは、3HBと4-ヒドロキシブチレート(4HB)とのランダム共重合体であり、4HB含有率の増加に伴い結晶性が低下するため、弾性が増加するのである。

したがって、このポリエステルは強い糸、しなやかなフィルム、弾性に富んだゴムなどさまざまな性質のものを作り出すことが可能である。この共重合体が安価な化成品である1,4-ブタンジオールやγ-ブチロラクトンから化学合成できることも発見したとのことである。(図1)

これらの研究によって、基本的には、石油化学工業の合成プラスチックと同様の弾性や強度を持ったバイオプラスチックを生成させることが可能となってきた。



バイオポリエステルの抽出方法と成形

現在、菌体からポリエステルを抽出する方法は数通り知られている。その1つは、クロロホルムなどの有機溶媒に溶かし、その溶液にヘキサンなどの貧溶媒を加え白色粉末として析出させる方法である。また、パルプ処理と同様に次亜塩素酸で処理すると細胞膜を溶かすことができ、

粒子径のそろったポリエステル顆粒(0.5~1.0μm)を取り出すこともできる。さらに、酵素によってポリエステル以外の物質を溶かしてから抽出する方法などもある。これらの中で大量生産に最適な方法については、今のところ不明とのことである。

前述のような方法で抽出したバイ

オポリエステルは、石油化学工業の合成プラスチックと同様に融かしてから形を整える方法(溶融成形)によって製品にすることができ。これは、バイオポリエステルが熱可塑性を持つために可能となった方法である。



バイオプラスチックの分解性について

微生物によって作り出されたバイオポリエステルは微生物によって分解される。バイオプラスチックは自然界における炭素サイクルに組み込まれ、最終的には水と二酸化炭素に

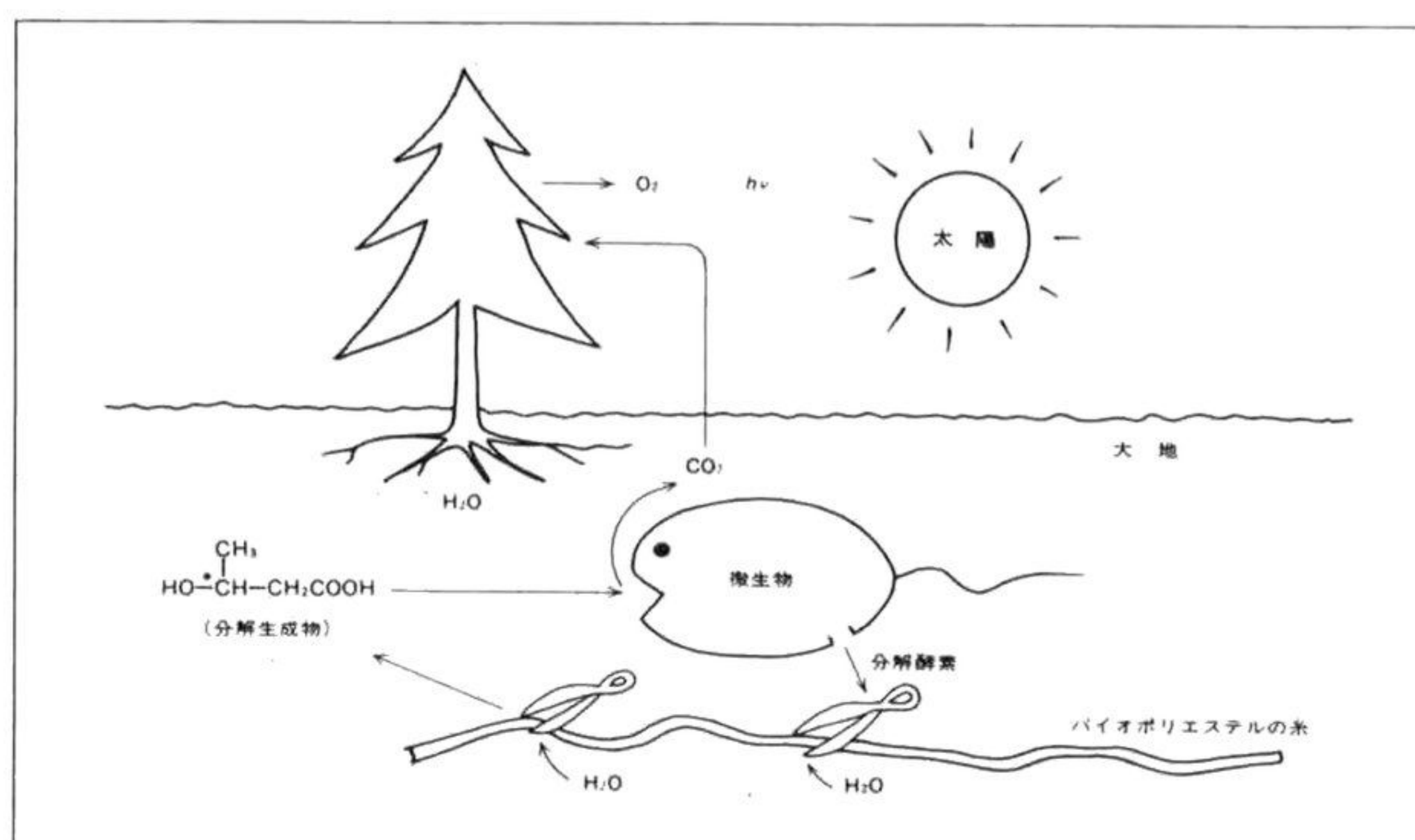
還るのである。これに対して、石油化学工業の合成プラスチックは、バイオプラスチックと構造が異なるため、微生物などの酵素によって結合鎖が切られることはない。そのため

に合成プラスチックは分解性を示さないのである。

微生物は、自然界の炭素サイクルの中において、ポリエステルの合成と分解を行って生命活動を営んでいる。注意すべき点は、ポリエステル合成タイプの微生物は、決して分解酵素を菌体外に放出しないことである。すなわち、分解専門の微生物が存在する。一般に、合成タイプの微生物が菌体中にポリエステ

図2

自然界の炭素サイクルに組み込まれるバイオポリエステル



保持した状態で死ぬなどの理由で、自然環境中にポリエステルが排出される。これらのポリエステルに対して分解タイプの微生物は、菌体外に分解酵素を分泌しポリエステルの有機酸にまで分解する。そして、これをエサとするのである。(図2)

図3は3種類のフィルムを活性汚泥(微生物と水の混合物)の中に入れ、30℃で2週間と5週間放置したものである。図3を見れば明らかに、真中の4HB共重合体は、5週間後には跡形もなく分解している。先生は、バイオプラスチックの分解性について、「使っている時は丈夫で、ひとたび環境中に出ると速やかに分解するのが理想的である。」と言っておられた。また、微生物から分解酵素を抽出して、分解性をコントロールするための研究も行っているとのことである。

さらに、本研究室では、具体的な環境問題である釣り糸公害にスポットを当てた研究も進めている。釣り糸公害とは、鳥などの動物が海や河川に捨てられた釣り糸に絡まるなどして、死んだり傷を負ったりする現象のことである。

現在、バイオポリエステルの素材にしてナイロン製の釣り糸と同様の

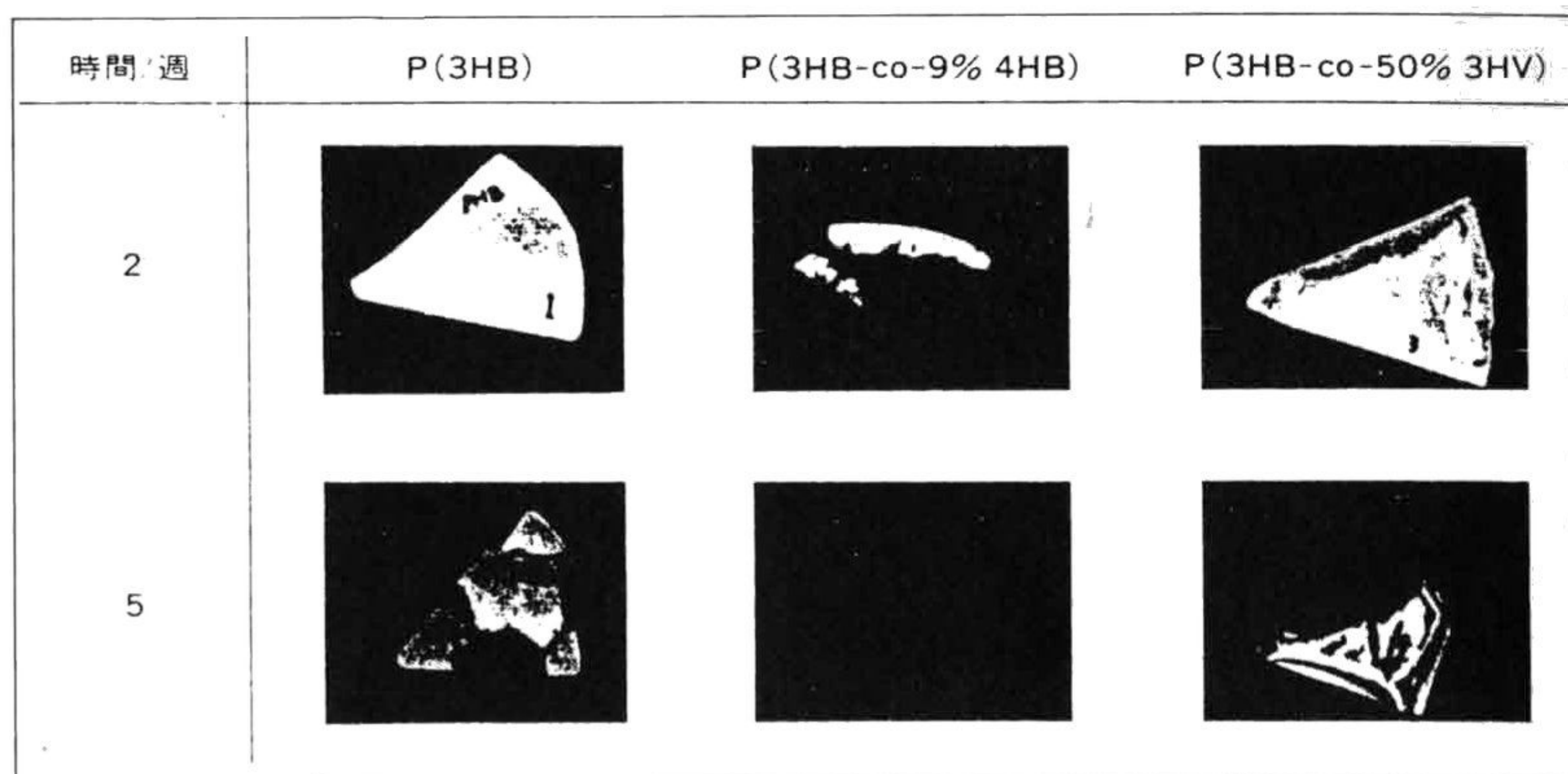


図3 活性汚泥中に30℃で2週間、5週間入れて、分解されたバイオポリエステルのフィルムの様子。

強度の糸を作ることができる。そこで、釣り糸を生物分解性のものに変えられるのではないかと研究を進めているとのことである。実際に海中に沈めた場合の分解性を調べるために、城ヶ島にある神奈川県水産試験場の海水槽を利用して実験を行っている。その結果分解性が確認されており、また、分子構造を変えることによって分解速度が変化することも明らかにされてきている。本研究室では、数年後の実用化を目指しているとのことである。

先生は、環境問題に対して次のように言っておられた。「今までは作ることだけを考えてきたが、これから

は、少し発想を変えていかなければいけない。つまり、作ったものはもとに戻さなければならない。使った後は環境にまかせてしまうのではなく、壊しやすい構造にするなど、そこまで考えていかなければならないと思う。」ただし、先生は、「歯車などのエンジニアプラスチックのように壊れてはいけなものまで分解性のもに必要はない。釣り糸やビニール袋のように、どうしても環境中に出てしまうものだけを分解性のもにすれば良い。」と言っておられた。



バイオプラスチック研究の今後の課題

先生は、高分子と環境と資源、この3つのキーワードの共通課題を考えられた結果として、微生物からポリマーを作る研究を始められたとのことである。そして、現在の研究段階を次のように評価しておられた。

「第1段階はパスしたと思う。すなわち、色々なものがバイオプラスチックによってできることが分かってきた。これからは、壊れればよいというわけではないから、物性や分解性のコントロールを研究してい

なければならない。もちろん、同時にどのような分子構造のポリマーがよいかという基礎的な検討も行っていく必要がある。」

さらに、化学合成によってバイオプラスチックと同じ物質を合成する研究が始まっていることに対し、先生は、この研究が将来実現するであろうことを指摘された上で、「分解後に有害な物質が残らないように、十分注意する必要がある。」と言っておられた。

取材の最後に先生が、「この分野は出来上がったばかりの非常に若い研究分野だから、まだまだやるべきがたくさんある。」とおっしゃっていたのが印象深かった。

(田村)