

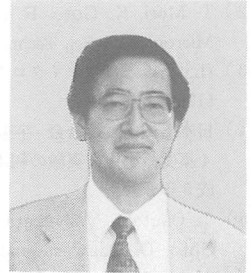
■ 展望・解説 ■

生分解性プラスチックについて

Biodegradable Plastics

常 盤 豊*

Yutaka Tokiwa



1. はじめに

従来の物質的に豊かな生活は、資源とエネルギーを大量に消費すると同時に、膨大な量の廃棄物を排出し、地球環境にまで悪影響を及ぼしてきた。廃棄物問題は、先進国だけでなく、経済発展の著しいアジア地域においても深刻な社会問題となっている。廃棄物の中でも、プラスチックは埋めても腐らず、燃やすと高熱や有害ガスが発生するので適正な処理が難しく、さらに、海洋などに散乱したプラスチックは、野生生物にも深刻な危害を与えている。日本のプラスチック廃棄物（廃プラ）発生量（1993年）は、生産量（1,225万トン）に対して756万トン（一般系419万トン、産廃系337万トン）である。その内は、焼却処理51%（単純焼却35%、サーマルリサイクル16%）、埋立処理40%、マテリアルリサイクル9%である。

廃プラ問題を解決するために、大量廃棄をとまなう生活様式の見直しやリサイクルなどの取り組みとともに、焼却、埋立、堆肥化など従来からの処理技術の改良も活発に行われている。廃プラに限らず、廃棄物問題の本質は、廃棄物の発生を防ぎ、減量化を目指すことである。

一方、素材の面からも環境への負荷を少なくするため、使用後の処理がしやすい資材の開発が行われている。特に最近、廃棄された後の処理が容易な素材として生分解性プラスチックがたいへん注目されている。ここでは、実用化段階に入ってきた生分解性プラスチックの開発状況と今後の展望について述べる。

2. 生分解性プラスチックの位置付け

生分解性プラスチックは、自然界の微生物により低分子化合物に分解されるプラスチック、すなわち「土

にかえるプラスチック」である。「土にかえるプラスチック」は東洋思想に基づいた言葉と考えられるが、欧米では一般に環境にやさしいプラスチック、またはコンポスト（堆肥になる）プラスチックと言われる。生分解性プラスチックは、多くの生命を育む自然環境と人の活動との調和、共生を考慮した素材である。

生分解性プラスチックの主な利点としては、以下の四つがあげられる。

- ①コンポスト（堆肥）にして大地に還元できる。
- ②散乱ゴミ等による野生生物への危害が減少する。
- ③分解して嵩が減少するので埋立地の延命化や安定化に役立つ。
- ④焼却時の発熱量が少ない。

3. 生分解性プラスチックの種類

生分解性プラスチックの種類は、高分子の合成方法の違いから、化学合成型、光合成（植物生産）型および微生物合成型、の3タイプに分けられる。また、それぞれのタイプを組み合わせ、経済性や物理化学的特性を改善した複合型プラスチックも開発されている。一方、原料の面から生分解性プラスチックは、石油化学系化合物と緑色植物の光合成産物の二つに分けられる。前者は枯渇が予測される化石資源であるのに対し、後者は大気中の二酸化炭素を固定してできた再生可能資源である。後者には、光合成産物に依存する微生物や動物など生物由来の生産物も含まれる。

4. 第一世代の生分解性プラスチック

現在工業生産されている生分解性プラスチックは、図-1に示したように、脂肪酸ポリエステルまたは脂肪酸ポリエステルにでん粉をブレンドしたものである。

脂肪酸ポリエステルは種々の微生物や酵素によって分解される^{1)~6)}。特に、リパーゼのポリエステル分解能の発見は、リパーゼの生態学的意義について新しい視点をもたらした。従来、リパーゼは低分子物質に作

* 工業技術院生命工学工業技術研究所 微生物機能部
生態化学研究室室長

〒305 茨城県つくば市東1-1

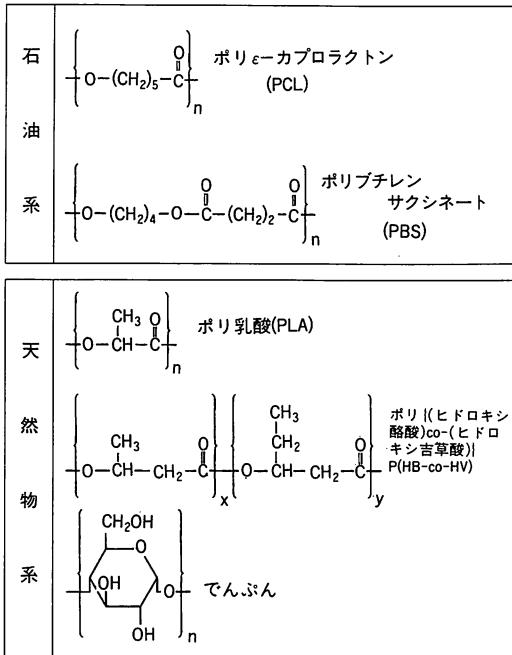


図-1 工業生産されている生分解性プラスチックの代表例

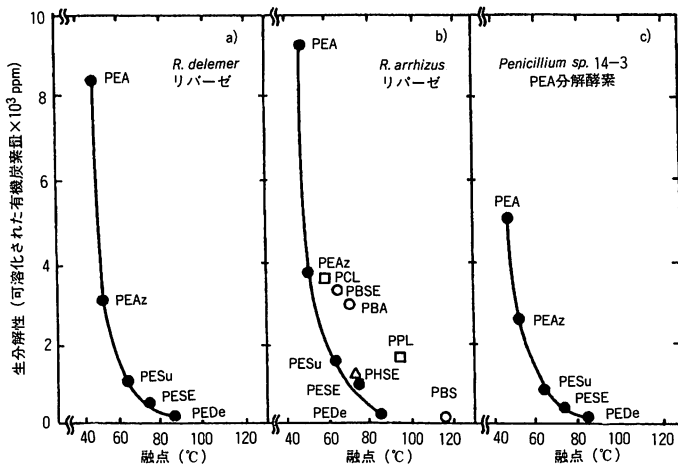
用する基質特異性の低い酵素と考えられてきたが、脂肪酸ポリエステルのエステル結合を加水分解することから、高分子分解酵素の一面ももっているがわかってきた。リパーゼによる脂肪酸ポリエステルの分解性は、

一般的に脂肪酸ポリエステルの融点 (T_m) が高くなるに従って低下する (図-2)⁷⁾。

なぜ、化学合成された脂肪酸ポリエステルがリパーゼや種々の微生物により分解されるのか。天然の脂肪酸ポリエステルとしては、植物クチクラ層のクチン (あるいはスベリン) や微生物が作るポリヒドロキシ酪酸 (PHB) が自然界に広く分布していることが知られている。それらを分解する酵素は、それぞれクチナーゼ、PHBデポリメラーゼと命名されリパーゼと区別されている。しかし、豚すい臓のリパーゼが植物のスベリンを分解することが知られている⁸⁾。また最近、種々の工業用リパーゼがりんごのクチンを分解できることが明かにされた⁹⁾。黒カビのリパーゼのアミノ酸配列が、2種の植物病原菌のクチナーゼのアミノ酸配列と同一性があることも報告されている¹⁰⁾。さらに、クチナーゼを生産する種々の植物病原菌は、PHBを分解しないが、合成ポリエステルのPCLを分解することも報告されている¹¹⁾。このことから、リパーゼとクチナーゼの関係がたいへん注目される。他方、リパーゼはPHBを加水分解できない^{6, 12, 13)}。リパーゼ、クチナーゼおよびPHBデポリメラーゼの生態学的役割が、脂肪酸ポリエステルを含む生分解性プラスチックの開発とともに注目されるようになってきている。

4.1 ポリカプロラクトン (PCL)

PCLは低融点 (T_m : 62°C) であるが、200°C以上



PEA: ポリエチレンアジペート, PESu: ポリエチレンスベレート, PEAz: ポリエチレンアゼレート, PESE: ポリエチレンセバケート, PEDe: ポリエチレンデカメチレート, PBS: ポリブチレンサクシネート, PBA: ポリブチレンアジペート, PBSE: ポリブチレンセバケート, PHSE: ポリヘキサメチレンセバケート, PPL: ポリプロピオラクトン, PCL: ポリカプロラクトン, 30°C, 16時間反応
 図-2 脂肪酸ポリエステルの融点 (T_m) とリパーゼによる分解の関係

でも安定で各種の加工ができるため、生分解性プラスチックとして以前から注目されてきた。米ユニオン・カーバイド社はPCLを年4千5百トン程度生産している。ダイセル化学工業およびインターロック社（英ラポルテ社とベルギーのソルベイ社の合併）もPCLを生産している。㈱JSPは、PCLを主とした生分解性フィルム「バイオミクロン」を市販している。PCLは、多くの生産実績があり、今後のコストダウンが最も期待され生分解性プラスチック素材である。

高分子量PCLが微生物により完全分解されることが明らかになったのは1976年である¹⁾。PCL分解微生物は、好気および嫌気条件下の種々の環境に広く分布しており^{14, 15)}、フィールドや活性汚泥における生分解性は、微生物が作るポリエステルとほぼ同等で非常に高い。

4.2 PCLとでん粉からのブレンド体

最近、PCLと糊化でん粉からなるブレンド体が、安価な再生可能資源を用いており、汎用タイプの生分解性プラスチックとして注目されている。PCLは、低融点であるが、耐加水分解に優れた脂肪族ポリエステルであるため、糊化でん粉とブレンドして薄いフィルムを製造するのに適している。でん粉は組成が単純（アミロースとアミロペクチン）であり、かつ、比較的均一な大きさの顆粒（数ミクロン～数十ミクロン）、結晶性の高分子、等の特徴を持っておりプラスチック素材としてたいへん有望である。でん粉の種類としては、コーンスターチやポテトスターチの他に、タピオカやサゴなどの熱帯産でん粉も有望である。これらのでん粉は、工業用原料として増産することも十分可能である。

最近、糊化でん粉とPCLからのブレンド体は、相構造を制御することにより耐水性と機械物性の優れたプラスチック素材が得られている¹⁶⁾。糊化でん粉を利用する場合は、でん粉の再結晶化（老化）防止の課題が残る¹⁷⁾。そのために、でん粉の化学修飾や可塑剤（グリセリン、トリアセチンなど）添加等が検討されている。

一方、未変性または化学修飾したでん粉粒を高速渦流ミキサーを用いて40～85%の高配合でPCLに均一分散させたブレンド体も開発されている。これは、PCL単独より生分解速度が大きい、PCL単独より曲げ弾性率が向上する、でん粉の熱変性がないので溶出物が少ない、などの利点がある。でん粉粒とPCLのブレンド体からなる容器は、土壤中6カ月間で約半分の

重量になった¹⁸⁾。

4.3 ポリブチレンサクシネート（PBS）

重縮合反応により合成された高分子量の脂肪族ポリエステルが注目されている。重縮合反応法では、種々のジオールとジカルボン酸の組み合わせが選択できるので、融点（ T_m ）が高い脂肪族ポリエステルも合成できる利点がある。既に、高い融点を持つポリブチレンサクシネート（PBS, T_m : 113°C）をベースとした高分子量ポリエステルが工業生産され始めている。昭和高分子は昭和電工と共同で、1993年11月に年産3千トンの脂肪族ポリエステル系生分解性プラスチック「ビオノーレ」の生産プラントを完成させ、用途開発を行っている。

耐熱性のPBSは、分子量が5万以上になるとクモノスカビのリパーゼによる加水分解をほとんど受けないことが報告されている¹⁹⁾。しかし、PBSにアジピン酸を共重合すると、走査型顕微鏡観察による表面構造やX線回折によるポリエステルの結晶構造が大きく変化し、同時にその生分解性が著しく向上することが明らかになっている。一方、PBSを分解する微生物は、PCL分解菌に比べて、より限定された分布を示した。

4.4 ポリ乳酸

発酵産物のL-乳酸を利用して化学合成されたポリ乳酸（PLA, T_m : 175°C）は、延伸加工することによって、透明で優れた機械物性を示し新しい高分子素材として注目されている。PLAは一般に、水により加水分解され低分子化した後、微生物により分解されると理解されている。島津製作所は、ポリ乳酸の製造プラント（年産百トン）を1994年8月から稼働させ、フィルムや繊維などへの用途展開を行っている。最近、三井東圧化学が加熱溶液重縮合法により、ラクチド（環状二量体）を経ない、高分子量ポリ乳酸の直接重合法を開発し注目されている。その他、米カーギル社もポリ乳酸の開発を行っている。

4.5 ポリ3-ヒドロキシ酪酸（PHB）とその共重合体

微生物がつくる熱可塑性素材として、微生物の貯蔵物質であるポリヒドロキシアルカノエート（PHA）の研究が、世界各国で盛ん行われている²⁰⁾。PHAの中でもポリ-3-ヒドロキシ酪酸（PHB, T_m : 175°C）は、生産性が高く、生物由来の熱可塑性素材として以前から期待されていたが、結晶性が高すぎて機械物性が悪い、熱分解しやすく加工しにくい、などの欠点が

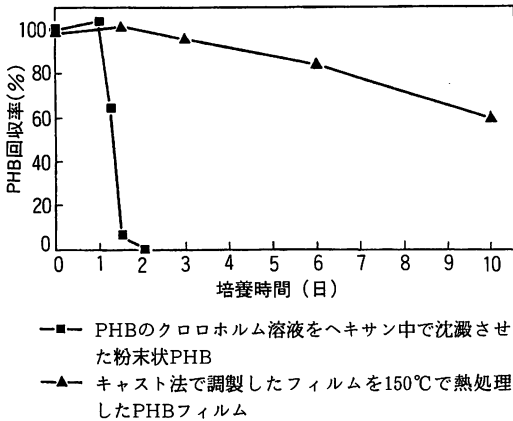


図-3 PHB分解菌SC-17株による粉末状PHBとフィルム状PHBの分解

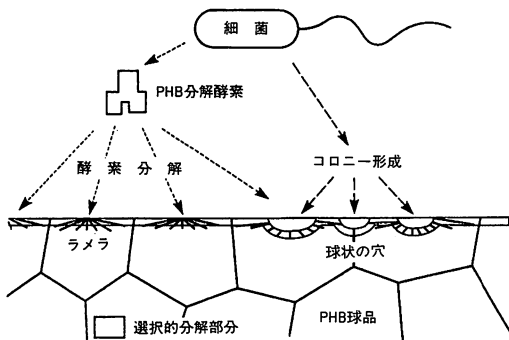


図-4 細菌によるPHB表面の分解機構（半球状分解と選択的分解）モデル

あった。しかし最近、PHBとPCLからなるブレンド体が開発された。これは、PHB単独より加工物性がよく、微生物でPHBV共重合体を作るのに比較して、簡単に一定組成の生分解性プラスチックが得られ、コストも低くなるという利点がある。またPHBの加工特性を改善するため、PHBとポリヒドロキシ吉草酸 (PHV) からなる共重合体 (PHBV) の微生物生産が英ゼネカ社により確立されている。PHBVは、シャンパーボトルや使い捨て髭剃りなどに加工され市販されている。

PHBは融点が高いにもかかわらず、微生物によって速やかに分解される。しかし、PHBを熱処理してフィルムに加工すると微生物による分解速度は、顕著に小さくなった (図-3)。PHBフィルムの微生物分解は、図-4に示すように、表面上に形成される微生物のコロニー (集落) による半球状分解 (結晶と非晶部分を区別しないで分解) と、微生物が分泌した酵素によ

る選択的分解 (非晶部分をより速く分解) の二通りの機構で行われていると考えられる¹⁴⁾。

5. 高機能を目指した第二世代の生分解性プラスチック

最近、種々のエステル結合を含む高分子が研究開発されている。これらの多くは、分子中にエステル結合を導入すれば生分解性プラスチックになると期待して化学合成されたものである。

5.1 エステル型ポリウレタン

ポリウレタンの酵素による分解については、エステル型のポリウレタンがリパーゼにより加水分解されることが知られている²¹⁾。ポリウレタン中のポリエステル部分の分子量の大きい方が、リパーゼによる分解性は高い。また、ポリウレタンのジソシアネートの種類については、芳香環を含まない脂肪族ジソシアネートを用いたポリウレタンの方が、リパーゼにより分解されやすい (図-5)。さらに、PCLジオール、1,4-ブタンジオールおよび1,6-ヘキサメチレンジソシアネートからなる脂肪族ポリウレタンのリパーゼによる分解は、融点が高くなるに従って低下することも知られている²¹⁾。

このことから、ポリエステル型ポリウレタンのリパーゼによる分解性を低下させる原因は、ジソシアネート部分に含まれる芳香環に基づく高分子鎖の剛直性とウレタン結合に基づく分子鎖間水素結合が主要因と考えられた。

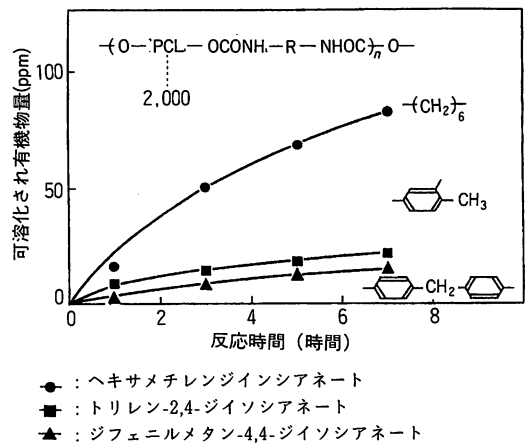


図-5 リゾープス・デレマーのリパーゼによるポリウレタンの分解におけるジソシアネートの化学構造の影響

5.2 脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルとの共重合体 (CPE)²²⁾

脂肪族ポリエステルの物性を改善するため、脂肪族ポリエステルに芳香族ポリエステルを多数交互に導入した芳香族-脂肪族ポリエステル共重合体 (CPE) が開発され、その生分解性について検討されている。CPEのリパーゼによる分解性は、芳香族ポリエステルの配合比が大きくなると低くなった。しかし、低融点のポリエチレンイソフタレートとPCLからなるCPEは、かなり高い分解性を示した。このことから、CPE中の芳香環に基づく高分子鎖の剛直性が、リパーゼによるCPEの分解を著しく阻害する要因と考えられた。

5.3 脂肪族ポリエステルとポリアミドとの共重合体 (CPAE)²³⁾

脂肪族ポリエステルの物性を改善するため、脂肪族ポリエステルにポリアミド (ナイロン) を多数交互に導入した共重合体 (CPAE) も開発されている (図-6)。

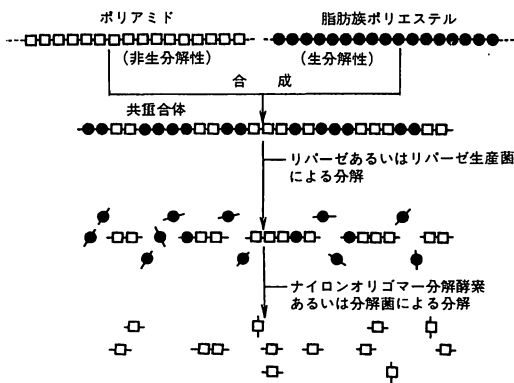


図-6 脂肪族ポリエステルとポリアミド (ナイロン) からなる共重合体の生分解経路

CPAEのリパーゼによる分解性は、ナイロン含量が増大するとともに低下した。ナイロンブロックのアミド結合に基づく高分子鎖間の水素結合が、CPAEの物性向上に寄与するが、一方で生分解性を低下させる要因の一つでもある。CPAEは、脂肪族ポリエステルに比べて、融点や引っ張り強度などの物性が改善された生分解性プラスチックである。なお、このCPAEでは、生分解されにくいナイロン部分も短いブロックに調整することにより、ポリエステルブロックが生分解された後、微生物による分解が可能である。

5.4 2-メチレン-1,3,6-トリオキソカン (MTC) とビニルモノマーからなる共重合体

汎用プラスチックにエステル結合を導入して生分解性を付与する試みとして、MTCとビニルモノマー (スチレン、メチルメタクリレートおよび酢酸ビニル) をラジカル開環重合させた、数平均分子量8,400~13,500の共重合体が開発されている (図-7)。MTCとスチレンおよびMTCと酢酸ビニルからなる共重合体はリパーゼで分解されることが報告されている²⁴⁾。

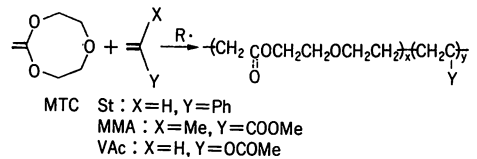


図-7 2-メチレン-1,3,6-トリオキソカン (MTC) とビニルモノマーからの共重合体の合成

5.5 汎用プラスチックと脂肪族ポリエステルからなるブレンド体

汎用プラスチックの生産効率の高さ (低環境負荷、低コスト) や高機能性を考えると、汎用プラスチックと生分解性プラスチックを目的に応じて使い分けたり、組み合わせたりしてバランスよく使用していくことが大切である。

このような観点から、四大汎用プラスチック (ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンおよびポリ塩化ビニル) に脂肪族ポリエステルを混ぜて、相構造と分散状態を制御した物性の優れたブレンド体が開発されている²⁵⁻²⁷⁾。非生分解性の汎用プラスチックの部分が生分解性のポリエステル中に細かく分散するように調節すると、ブレンド体に生分解性を与えられることが明らかになってきた²⁸⁾。図-8には、低密度ポリエチレン (LDPE) とPCLからなるブレンド体のリパーゼによる分解性 (可容化された有機炭素量TOCで表示) を示した。ブレンド体の酵素分解性には、PCLの配合割合だけでなく、LDPEとPCLの溶融粘度比 (η_{LDPE}/η_{PCL}) が重要な因子であることが理解できる。

これらのブレンド体は、延伸や発泡などの二次加工を施すと実用的な特性をもった成形品ができることもわかってきた。ブレンド体中の汎用プラスチック部分は、細かな繊維状に分散しており、ブレンド体が土壌

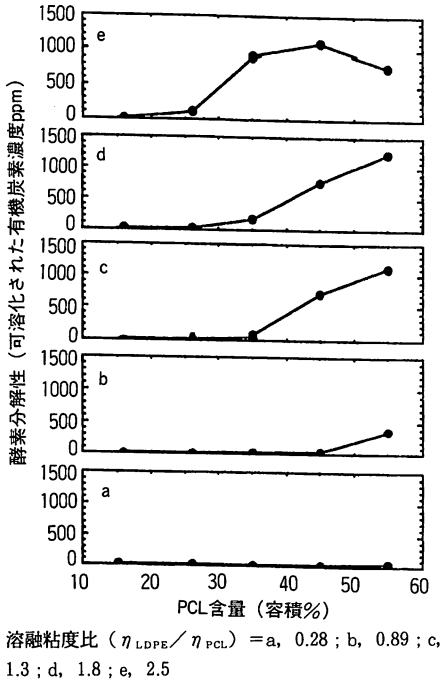


図-8 PLC/LDPEブレンド体繊維の酵素分解性とPCL含量の関係

中で微生物に分解されたあと、微生物やその分泌物に覆われ土壌の活性化に役立つことも示唆された。汎用プラスチックは元来安全性の高い素材であるので、ブレンド体が微生物分解したあと、土壌の中に安定に存在することがさらに確かめられれば、その用途は拡大することが予想される。

6. 生分解性プラスチックの再生 (バイオリサイクル) 技術

生分解性プラスチックの開発は、使用後の処理・リサイクル技術の構築とともに進めなければならない。最近、第一世代の生分解性プラスチックが実用段階に入ろうしており、その処理方法としてコンポスト (堆肥) 化が期待されている (図-9)。しかし、生分解性プラスチックのコンポスト化に関する基礎的研究はほとんど行われていないのが現状である。生分解性プラスチックの大量使用に先立って、コンポスト化技術の確立とそれらの環境適合化のための技術の構築が緊急の課題である。

7. 今後の課題と展望

ライフサイクル分析によると、従来のプラスチックであっても環境への負荷が少ない素材の一つであることも指摘されている。プラスチックは従来の優れた性質に加えて、天然素材にしかないと思われていた生分解性という機能を獲得するまでになってきた。まもなく、生分解性プラスチックの分解速度を用途に応じて自由に制御できる技術も開発されてくると思われる。

しかし、生分解性プラスチックが普及するためには、コストの問題を克服しなければならない。生分解性プラスチックは、その特徴を生かした素材として一定の地位を占め、生産量の増大とともにコストは低下していくと思われる。しかしながら、生分解性プラスチックを開発している企業の多くが、一方で汎用プラスチック

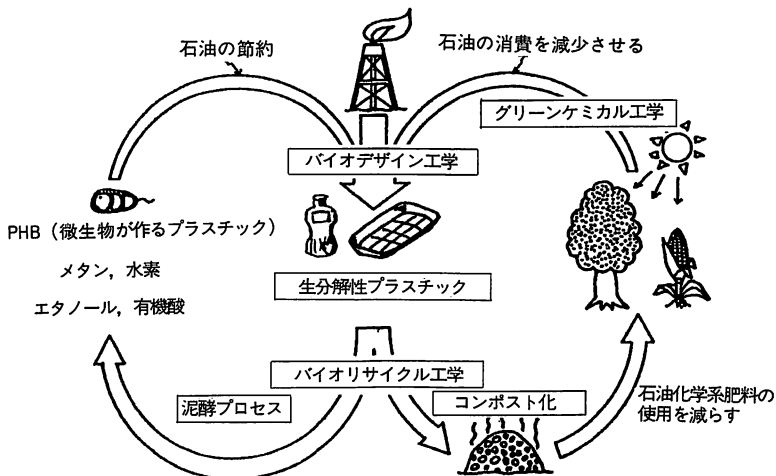


図-9 バイオリサイクル技術

クを生産、販売している現状も考え合わせると、生分解性プラスチックが既存のプラスチックと競合する分野へ展開していくにはかなりの時間が必要と予想される。

生分解性プラスチックは、当面、新規の機能が重視される衛生用品（使い捨てオムツ、髭剃り、歯ブラシ、生理用品など）、消費者に対するイメージが重要な日用雑貨（買物・ゴミ袋、使い捨て手袋、化粧品容器、文房具、玩具、緩衝材、テレホンカードなど）、趣味的な要素が強い園芸用品（育苗ポット、苗床、縄、ネットなど）やアウトドア用品（釣り糸、餌容器、ゴルフのティーなど）、省力効果が期待できる農林業資材（マルチフィルム、保水材など）、などコスト吸収力がある用途に使われていくと考えられる。一方、生分解性プラスチックは、新規の機能性高分子として、肥料や農薬の遊離基材や医療の分野での利用も期待される。環境庁がまとめた「エコビジネスの定量的分析に関する調査結果」によると、生分解性プラスチックの市場規模は、2000年に1000億円、2010年に5000億円と試算している。

参考文献

- 1) R. T. Darby and A. M. Kaplan : *Appl. Microbiol.*, **16**, 900 (1968).
- 2) J. E. Potts, R. A. Clendinning, W. B. Ackart and W. D. Niegish : *American Chem. Soc. Polymer Preprints*, **13**, 629 (1972).
- 3) Y. Tokiwa and T. Suzuki : *J. Ferment. Technol.*, **52**, 393 (1974).
- 4) Y. Tokiwa, T. Ando and T. Suzuki : *J. Ferment. Technol.*, **54**, 603 (1976).
- 5) Y. Tokiwa and T. Suzuki : *Nature*, **270**, 76 (1977).
- 6) Y. Tokiwa, T. Suzuki and K. Takeda : *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 1323 (1986).
- 7) Y. Tokiwa, T. Ando, T. Suzuki and K. Takeda : *ACS Symposium Series*, **433**, 136 (1990).
- 8) A. J. Brown and P. E. Kolattukudy, *Arch. Biochem. Biophys.*, **190**, 17 (1978).
- 9) H. C. Gerard, et al. : *Biotechnol. Appl. Biochem.*, **17**, 181 (1993).
- 10) K. Ohnishi, et al. : *J. Ferment. Bioeng.*, **78**, 413 (1994).
- 11) 西田, 常盤 : *Chem. Lett.* p421 (1994).
- 12) Y. Tokiwa and T. Suzuki : *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1071 (1978).
- 13) 向井, 土肥, 瀬間, 富田 : 高分子論文集, **50**, 715 (1993).
- 14) H. Nishida and Y. Tokiwa : *J. Environ. Polym. Biodegradation*, **1**, 227 (1993).
- 15) 西田, 常盤 : 高分子論文集, **50**, 739 (1993).
- 16) 亀山, 常盤 : 生物工学会大会講演要旨集, p290 (1994).
- 17) 上田, 常盤 : 生物工学会大会講演要旨集, p290 (1994).
- 18) Y. Tokiwa, et al. : *Polym. Mats. Sci. Eng.*, **63**, 742-746 (1990).
- 19) S. Komatsu and Y. Tokiwa : *Polymer preprints, Japan*, **43**, 4042 (1994).
- 20) 土肥 : サイエンス, **80** (Dec) (1989).
- 21) A. Iwamoto and Y. Tokiwa : *Polymer preprints, Japan*, **43**, 4044 (1994).
- 22) Y. Tokiwa and T. Suzuki : *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 441 (1981).
- 23) Y. Tokiwa, T. Suzuki and T. Ando : *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1701 (1979).
- 24) Y. Hiraguri and Y. Tokiwa : *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **31**, 3159 (1993).
- 25) A. Iwamoto and Y. Tokiwa : *Polym. Degradation Stability*, **45**, 205 (1994).
- 26) Y. Tokiwa and A. Iwamoto : *Biodegradable Plastics and Polymers* ed. by Y. Doi K. Fukuda, Elsevier Science B.V., 190 (1994).
- 27) A. Iwamoto and Y. Tokiwa : *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1357 (1994).
- 28) 岩本, 常盤 : 高分子論文集, **50**, 789 (1993).