

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 池 田 敦

海洋生物中で高い生産性を示す大型藻類は大部分が褐藻類に属しており、その供給量は湿潤重量で8千万トン程度と見積もられている。褐藻類の構成成分の約30%を占めるアルギン酸は陸地植物のセルロースに対応する海洋植物の多糖類であり、現在世界で3.5万トン程度の需要を持つ。アルギン酸はその全構成単糖がカルボキシ基である特異な構造を持つ多糖類である。また、その構成単糖であるマンヌロン酸（M）、グルロン酸（G）がそれぞれのホモポリマー領域（Mブロック、Gブロック）と両者が交互に配列した領域（MGブロック）を形成するなど他の天然高分子にない構造的特徴を持つ。アルギン酸は多価カチオン存在下でゲル化する特性を持つため、その特性を生かして様々な分野で利用され、近年は生体適合性を活かして体内で使用できる医療材料として注目されている。しかし、上記のような固有の構造、特性からアルギン酸は塩として唯一水に数%溶解するのみであり、その粘度は非常に高い。これが化学修飾等の工程における取扱を難しくしており、改質・機能性付与の妨げとなっている。本研究ではアルギン酸を用いた機能性材料あるいは生分解性高分子材料の開発の基礎的研究として、加水分解により工程上取り扱いやすいオリゴマーの調整および化学修飾のモデル的検討を行い、安定した供給が期待される天然資源であるアルギン酸の利用をさらに広げることを目的としている。本論文は五章より成る。

第一章において上記の研究背景及び目的を記述した後、第二章においてはリン酸を用いた酸加水分解による低分子アルギン酸の調製法および分析結果について論じている。市販アルギン酸を酸加水分解し分別沈殿により得た各画分の組成について検討し、MおよびGブロックに富んだ構造を持つもの、Mブロックのみからなる比較的low分子の画分、MG交互のシーケンスを多く含む比較的low分子の画分に分離できることを見出した。また、この酸加水分解法により分子量および組成がある程度均質で水に対する溶解性が改善された低分子アルギン酸が調製できることを明らかにしている。さらに、上記酸加水分解法をさらに改善してGブロックのみから成る低分子画分の調整法を確立している。

第三章においては、水溶性カルボジイミド（WSC）との反応による新規なアルギン酸誘導体の最適調製法を検討している。アミド化剤としてn-ブチルアミン、アクリルアミド、ヘキサメチレンジアミン、メラミンを選び、アルギン酸との反応を系中のpH依存性およびWSCとエステル化試薬（NHS）の添加量依存性について論じている。得られた反応生成物には、いずれの反応においてもアミドの形成を確認し、各反応の最適pHは用いるアミド化剤の種類により異なることを示した。また、全ての誘導体において、WSC、NHSの添加量の増加にともないアミド形成も増加する傾向を見出し、アクリルアミドでは非常に高い反応効率を示すことを明らかにするとともに用いたアルギン酸の構造とアミド化剤の立体因

子との関連を議論している。

第四章では、第二章において調整したマンヌロン酸、グルロン酸それぞれに富むフラクション (PolyM、PolyG) を用いて第3章と同様のアミド化剤によりポリマンヌロン酸領域とポリグルロン酸領域の反応性の相違を検討している。そして、アクリルアミドとPolyM、PolyGとの反応は異なる最適pHを示すことを明らかにするとともに、ブチルアミンおよびヘキサメチレンジアミンとの反応においては、PolyMの方が反応性に富むことを明らかにしている。

これらの検討から、均質な低分子アルギン酸の調整法が確立された。これは、構造的に不均一な要素を持つアルギン酸の化学修飾等による改質の検討において有益である。また、アルギン酸に対する化学修飾の一つの手法として、水溶性カルボジイミドを用いた反応が有効であることが示され、この反応の効率的な条件、アルギン酸の単糖構成の影響についての知見を得ている。

以上、本研究は高い再生産性、豊富な潜在的資源量を持つアルギン酸の新規な利用を検討するうえで有意義なものであり、関連する学問分野の今後の進展に極めて大である。

よって、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。