

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 范一民 (Fan Yimin)

本研究では、バイオマス多糖としてセルロースに次ぐ量が毎年生産・蓄積されているキチンが高結晶性でナノサイズ幅のフィブリルを構成単位としていることに注目し、近年その基礎および応用研究が進んでいるナノ分散化と、そのナノ構造およびナノ分散機構解析の研究を行った。ナノ分散化方法としては、反応条件を制御した TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-1-oxyl radical) 触媒酸化、およびその結果と原理に基づいたフィブリル表面荷電制御条件での解繊処理を選択し、多くの新しい知見を得ることができた。

市販精製 α -キチン、単離精製した高結晶性のハオリムシ由来の β -キチン、単離精製した低結晶性の β -キチンの TEMPO 触媒酸化を、共酸化剤である次亜塩素酸ナトリウムの添加量を制御して行い、水不溶分の構造解析と水中解繊処理を行った。その結果、いずれも十分な次亜塩素酸ナトリウムを添加した場合には、水不溶性のキチンが反応の進行と共に水可溶性となり、その C6 位の 1 級水酸基が位置選択的に全て酸化されてカルボキシル基のナトリウム塩に変換したキトウロン酸が得られた。

一方、 α -キチンの TEMPO 触媒酸化では、次亜塩素酸ナトリウムの添加量を制御することにより、カルボキシル基量が最大で約 0.85mmol/g 含まれる水不溶成分を 40~95% 収率で得ることができた。この水不溶成分は元のキチンの結晶構造および結晶化度を維持している。従って、TEMPO 触媒酸化によって、結晶性の α -キチンフィブリルの表面のみに位置選択的にカルボキシル基が導入されたことが明らかになった。

得られた α -キチン由来の TEMPO 酸化キチンの水不溶分を水中で解繊処理したところ、透明で高粘度のゲルが得られた。このゲルを希釈乾燥させて透過型電子顕微鏡で観察したところ、個々に分散した紡錘形短繊維 (ウィスカー) からなることが明らかになった。その平均幅は約 8nm で、長さは 340nm であった。TEMPO 酸化により、 α -キチンフィブリル表面に高密度でマイナス荷電を有するカルボキシル基のナトリウム塩が導入されたため、フィブリル間の荷電反発と機械的解繊処理によりナノ分散が可能になった。

一方、ハオリムシ由来の β -キチンの TEMPO 触媒酸化では、カルボキシル基が最大で約 0.25mmol/g 導入され、元の高結晶化度を維持した水不溶成分が得られた。水中解繊処理することで、幅が 20~50nm で長さ数ミクロンのナノファイバーが得られた。しかし、イカの腱由来の低結晶性 β -キチンに関しては、TEMPO 酸化によってカルボキシル基は導入されたが、水不溶分の水中解繊処理でもナノ分散化は達成できなかった。その理由をフィブリル間ヘミアセタール結合の形成と、ポリイオン錯体形成で説明することができた。

上記の TEMPO 酸化によるナノ分散の原理に基づき、精製キチンに元々存在している C2 位のアミノ基に荷電を付与させて、キチンの化学構造を変化させることなくナノ分散させる

検討を行った。その結果、低結晶化度で C2 位のアミノ基が単位当たり 10%ほど存在するイカの腱由来の β -キチンのみ、pH3~4 の水中での超音波あるいは高速回転ミキサーによる解繊処理で、透明で高粘度のゲルを得ることができた。このゲルを希釈乾燥させて透過型電子顕微鏡で観察したところ、幅 3~4nm で、長さ数ミクロンの孤立したナノファイバーに分散できることが明らかになった。しかし、C2 位のアミノ基量の少ないハオリムシ由来の β -キチン、およびカニやエビ由来の α -キチンからは同様の方法でナノ分散することはできなかった。

そこで、食品廃棄物として多量に排出され、一部精製されて市販されている α -キチンの弱酸性下での水中解繊処理のみでのナノ分散化を達成するため、フィブリル表面のみの C2 位の N-アセチル基の一部を脱アセチル化し、1 級アミノ基を露出させる検討を行った。その結果、33%水酸化ナトリウム水溶液で処理することにより、元の α -キチンの高結晶化度を維持し、水不溶性のまま収率 85~90%で、C2 位のアミノ基による荷電量を 1.8mmol/g まで増加させることができた。この水不溶性の一部脱アセチル化キチンを水中で解繊処理したところ透明高粘度ゲルが得られ、その希釈物の透過型電子顕微鏡観察から、幅 6~7nm で長さ 100~500nm の孤立した棒状ウィスカーにナノ分散できることが明らかになった。また、一部に長さが 1 ミクロン以上のナノファイバーも初めて確認された。得られた α -キチンナノウィスカーは安全性の課題もクリアでき、機能性食品としての利用も可能となる。

以上のように、一連の各種キチン試料のナノ分散化の研究によって、キチン系バイオマスの新しい高機能ナノ素材としての応用の可能性が拓がり、ナノ分散化のメカニズムに関連する貴重な基礎的知見が多く得られた。これらの成果は、キチン系バイオマスの利活用を進める観点からも高く評価されている。従って、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。