

氏名(本籍)	やま うち たけし 山 内 健 (神奈川県)
学位の種類	博士(農学)
学位記番号	博甲第1,203号
学位授与年月日	平成6年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	農学研究科
学位論文題目	電場応答性高分子ゲル膜の物質透過特性に関する研究
主査	筑波大学教授 工学博士 中村 似正
副査	筑波大学教授 工学博士 片岡 廣
副査	筑波大学教授 薬学博士 下篠 信弘
副査	筑波大学助教授 工学博士 國府田 悦男

## 論 文 の 要 旨

ポリアクリル酸 (PAA) とポリビニルアルコール (PVA) を含む水溶液の凍結・融解によりえられる高分子電解質ゲルは、電場下で収縮する性質を示すことが知られている。一方、この変形が起こらないようにゲルを固定して電場下におくと、収縮応力によりゲル内に細孔が発生する。本研究では、トリプシン (分子量23268)、パシトラシン (分子量1423) 及びマレイン酸とフマル酸 (いずれも分子量116) を選び、分子量が異なるこれら分子の電場下での透過特性を詳細に検討するとともに、電圧の印加による物質透過のオン/オフ制御を行い、PAA/PVA系ゲル膜の機能特性が調べられた。

供試したゲル膜 (膜厚約0.2mm) は、PAA と PVA の 1 : 1 (高分子残基当たりのモル比) 混合物を10% (重量基準) 含む水溶液の凍結・融解操作により作製した。透過実験は、セパラブルU型セルを使用し、中央部に白金メッシュ電極でゲル膜を固定して行った。さらに、片側のセル (供給側) に透過質を入れて、他のセル (受容側) の濃度変化を観測することにより透過速度をもとめた。本研究では受容側の電極が透過質の荷電と異符号の場合を対極方向輸送、同符号の場合を非対極方向輸送と定義した。また、印加電圧は0～8Vとした。

トリプシンにおいては、電圧を印加した場合のみトリプシン分子の透過が認められ、透過速度は対極方向及び非対極方向輸送の何れの場合でも、電極の増加に伴い増加した。この効果は、対極方向輸送においてより顕著に認められた。このことから、電圧の印加により本ゲル膜中には細孔が形成され、トリプシンのような高分子量の物質も透過できることが明らかとなった。さらにトリプシン分子が荷電した状態では、異符号の電極を受容側に置いた場合に、電気泳動効果により促進的に透過がおこることもわかった。そこで、電圧の印加をオン/オフ制御する方法を用いて膜透過を試みたところ、オ

ン状態でのみ透過がおり、透過の開始・停止を可逆的に制御できることが認められた。膜透過時の蛋白変性などによる酵素の失活は全く起こらなかった。

ついで、トリプシンより分子量の低いバシトラシン及びマレイン酸とフマル酸を用いて検討を行った。その結果、いずれの透過質の場合も、電圧の印加によりゲル膜中に細孔が形成された場合のみに透過がおり、電圧の印加のオン/オフにより透過の開始・停止を可逆的に制御できることが明らかになった。また、対極方向輸送では、電気泳動効果により促進的に透過がおきることがわかった。この際、バシトラシンは透過後の抗菌活性が保持されていることが確認された。他方、幾何異性帯体であるマレイン酸とフマル酸は、一分子中にある2つのカルボキシル基の解離定数が異なり、pHの選択により両分子の荷電状態を制御できるので、この性質を利用すると両者の混合水溶液からマレイン酸のみを選択的に分離できることもわかった。

以上の結果を詳細に解析し、各透過質の対極方向及び非対極方向の輸送時における見かけの拡散定数を算出し、分子量の関数として整理した。その結果、非対極方向輸送の場合は、種々の中性物質の熱拡散時に観測される拡散定数と分子量の関係に良く一致することがわかり、膜表面や細孔内には荷電分子と相互作用するイオン座が存在しないものと推測された。

以上のように、凍結・融解の繰返し操作により得られるPAA/PVA系ゲル膜は、電場下で広い分子量範囲の化合物の透過制御が可能であり、電圧の印加や電場方向の設定により、物質透過の促進や開始・停止が制御可能であると結論される。さらに、この性質は、薬物放出や物質分離などの担体としてゲル膜が利用できることを強く示唆しているものと判断できる。

## 審 査 の 要 旨

農学や工学の分野において、分子量の異なる化学物質を精度よく分離することは、極めて重要な課題である。そのための研究は数多く行われてきたが、本論文は、最近研究が開始され始めた機能性高分子ゲルを、いち早く物質分離に応用することを試みたものであり、今日的な課題を取り扱っている。とくに、電場応答性高分子ゲルの変形を阻害して収縮応力を発生させ、この時にゲル内に生じる細孔を利用して物質透過を抑制しようとする着想に、本研究の独創性が認められる。

具体的には、ポリアクリル酸/ポリビニルアルコール系の高分子ゲル膜を用い、分子量の異なる三種類の物質すなわちトリプシン、バシトラシン及びマレイン酸とフマル酸を用いて詳細な透過実験を行った。その結果からもとめた見かけの拡散係数と分子量の関係を調べ、透過機構を解析した。これらの知見は、物質の新しい分離方法の確立にむけて基礎学術のみならず、応用分野の進展に寄与するところが大きいと評価できる。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。