

バイオポリマーからなる新規機能性(抗菌、抗ウイルス)繊維の開発 Development of a New Functional Fiber Composed of Biopolymers

寺田 喜信, 三瓶 春代
Yoshinobu Terada, Haruyo Sambe

江崎グリコ(株)
EZAKI GLICO CO. LTD.

近年我々は、アミロースを機能性材料として導入したレーヨン繊維の開発に成功した。本材料は、ヨウ素の包接能を有し、抗菌、抗ウイルス素材としての応用が期待される。アミロースの包接能は、その結晶構造により異なることが知られている。そこで本課題では、アミロース含有繊維中でのアミロースの結晶構造を明らかにする目的で、X線回折による分析を行った。その結果、アミロース含有繊維中でのアミロースの結晶性は高くないことが明らかとなった。

キーワード： アミロース、ヨウ素、包接、繊維

背景と研究目的：

近年、新型インフルエンザなど、新たな感染症への対策が急がれている。インフルエンザの感染拡大を防ぐ方策として、ワクチン接種の他、マスクや手洗いなどが有効であると言われている。ワクチンは製造に時間がかかるため、流行に間に合わない可能性がある。そこで、特に流行の初期の段階では、マスクや手洗いによる感染予防が重要となる。ところが、マスクの場合、物理的に捕捉されたウイルスは、まだ感染力を持った状態にある。これに対し例えば、ウイルスに対する抗体を保持させたフィルターを追加したマスクが販売されている。しかしながら、抗体を利用する場合は、ワクチンの製造と同じように製造に時間がかかるため、流行に間に合わなかったり、未知のウイルスに対しては効果がなかったりする。

抗菌、抗ウイルス剤として古くから用いられているものにヨウ素がある。ヨウ素は強力な殺菌作用に比して毒性が格段に低いため医療分野などで古くから幅広く利用されている。しかし、ヨウ素は常温常圧下で昇華し易いため、利用範囲が限られている。ヨウ素をマスク表面などに安定に保持させることができれば、利用範囲が大きく広がり、有効な感染症対策となり得る。

ヨウ素はバイオポリマーの一種である多糖類のデンプンに安定に保持(包接)されることは古くから知られている。デンプンはグルコースが α -1,4 結合で直鎖状に結合したアミロースと、 α -1,6 結合の分岐構造をもつアミロペクチンから成る。このうち、ヨウ素の包接能が高いのはアミロースであり、アミロース重量の最大 20%のヨウ素を固体状態で保持することができる。しかし、アミロースはデンプンの 2 割程度しか含まれていないことに加え、デンプンから効率的に精製する方法がないため、これまで産業的に利用することができなかった。弊社は近年、微生物や植物の酵素を利用してショ糖からアミロースを効率よく合成する技術開発に成功し、アミロースの産業利用に目処を立てた。このアミロースをヨウ素保持の機能を持つ成分として導入したコンポジット材料は、ヨウ素を安定に保持できる材料となり得る。

アミロースは二重らせん構造の A 型、B 型および一重らせん構造の V 型 (図 1) の結晶構造を

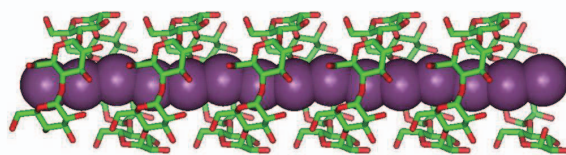


図 1. ヨウ素を包接した一重らせん構造(V型)のアミロースの構造モデル

取る。この中で、A型およびB型はヨウ素を包接できない。つまり、アミロースを導入したコンポジット材料の開発では、この材料中でのアミロースの構造の制御が重要となる。本課題では、コンポジット材料中のアミロースの結晶構造の測定を試みた。

実験：

アミロースを導入したコンポジット材料として、酵素合成した分子量 11 万のアミロースを約 10 w/v%含有するレーヨン(セルロース)綿を調製し、試験に供した。回折実験は SPring-8 BL19B2 で大型デバイセラーカメラを用い、X線の波長は 1.3 Åで行った。

試料が綿状であったため、まず測定方法の検討を行った。試料は(a) 0.8 mm キャピラリーに封入、(b) 綿繊維を数本束ねてホルダーに固定、(c) 綿繊維を糸状により合わせホルダーに固定の 3つの形態で X線を照射し比較した。(a)は X線照射時間 10 分、(b)と(c)については、固定した糸状の試料に X線を照射し、30° の揺動を 10 回(X線照射時間約 10 分)行いデータを得た。その結果、(c)の綿繊維を糸状により合わせ固定する方法が、X線の照射される試料量が多く、最も強い回折パターンを示したため、以後の測定では(c)の形状で行った。

結果および考察：

アミロースを含まないレーヨン繊維(ブランク)では、再生セルロースに特徴的なセルロース II 型の回折ピークが確認された(図 2A)。一方、アミロース含有繊維は $2\theta=4.5, 14.2^\circ$ に、わずかながら新たな回折ピークが確認された(図 2B)。しかし、これら回折ピークは、アミロースの V 型、A 型、B 型のどの回折ピークにも対応していなかった [1]。

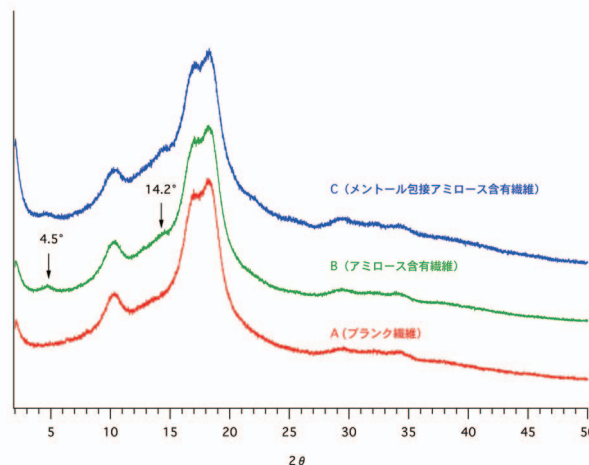


図 2. X線回折パターン

A：ブランク繊維、B：アミロース含有繊維、C：メントール包接アミロース含有繊維

アミロースはアルコール類などのゲスト物質を包接することによって結晶構造の形成が促進される[1, 2]。そこで、1 w/v%メントールのメタノール溶液にアミロース含有繊維を浸し、余分な溶液を除いた後、100°C、15 時間乾燥することで、メントール包接アミロース含有繊維を調製した。その結果、ゲスト物質を包接させても回折パターンに変化は見られなかった(図 2C)。また、0.13 w/v I₂、0.4 w/v % KI 水溶液にアミロース含有繊維を浸し、余分な溶液を除いた後、室温、一晚乾燥することで、ヨウ素包接アミロース含有繊維を調製した。この回折パターンもヨウ素包接の前後で回折パターンに変化が見られなかった。

以上の結果から、レーヨン繊維中のアミロースの結晶性は、高くないことが分かった。アミロースを含有させることで、わずかに回折パターンの変化が見られた(図 2B)ものの、既知のアミロースの回折ピークと異なり、かつ結晶性も高くない。これらの回折ピークがアミロースによるものかどうか、現段階で不明である。一方で、今回の結果は、少なくともアミロースが、包接能の低い A 型や B 型の結晶構造を、レーヨン繊維中で取っていないことを示している。アミロース含有レーヨンの包接能は、アモルファスなアミロースの包接能に由来するものと考えられた。また、

ゲスト物質としてメントールを包接させても、回折パターンに変化が見られなかったことから、レーヨン中のアミロースは、溶液や粉体のアミロースのように包接に伴って結晶構造を形成しにくいことも示唆された。

今後の課題：

アミロースの包接能を十分に発揮する材料の開発において、コンポジット材料中でのアミロースの存在状態を明らかにすることが必要であると考えられる。今回の結果から、アミロース含有繊維中のアミロースの結晶性は高くないことが明らかとなった。今回の材料は、部分的に(アミロースの含有量から計算される、最大包接量の半分程度)ヨウ素を包接することができる。そこで今後、包接されたヨウ素の存在状態を解析することで、アミロースの存在状態についての手がかりが得られる可能性がある。さらに、ヨウ素を包接させたアミロース含有繊維のイメージングにより、繊維中でのアミロースの分布も明らかにすることができると思われる。

参考文献：

- [1] A. Buleon and F. Duprat, *Carbohydrate Polymers* **4**, 161-173 (1984).
- [2] C. Rondeau-Mouro, P. Le Bail and A. Buléon, *Int. J. Biol. Macromol.* **34**, 251-257 (2004).