

フジシール財団 研究助成事業  
成果報告書

公益財団法人フジシール財団  
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2023年7月20日

研究課題	食品廃棄物を活用する機能性DNA複合フィルム (2019年12月20日修正後：廃棄物から得られる天然高分子複合フィルム)	助成金額
		500万円
ふりがな	あおき たかし	研究助成申請年度 2019年度・2020年度
研究者氏名	青木 隆史	
所属機関	京都工芸繊維大学 繊維学系	研究期間
役 職		准教授
連絡先	〒606-8585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1 TEL 075 (724) 7820 E-mail: t-aoki@kit.ac.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

18世紀後半から始まったとされる産業革命以降、約260年の歳月をかけて人間は科学技術を進歩し続けてきた。これまで経済的な観点から、「作る」ことと「使う」ことにのみ重きを置いてきた科学技術は、世界的に議論されている地球温暖化や海洋プラスチック汚染などの現在の地球環境問題について、経済との次代的な融合ができず、効果的な解決策を打ち出せてはいない。個人や企業単位の個々の努力によって地球環境問題の解決が試みられている。

自然界では、そうした科学技術とは全く関係なく、生息する動植物が生命活動を続け循環システムを遂行しながら、地球の「恒常性」を維持してきた。大気圧下、太陽光エネルギーや生化学エネルギーを利用する術を修得し、セルロースの他、フィブロインやコラーゲンなどのタンパク質を「作り」そして「使い」、そして不要となったら、次の素材作りの素として利用できるように「分解する」。この循環システムに取り込まれている天然素材を、人類は産業革命以前から利用しており、今後も人間の科学技術による環境負荷課題を克服する手段の1つになる。天然素材とは天然高分子を指し、上述のセルロースやフィブロインなどが含まれるが、動植物細胞に含まれる核酸（DNA）も高分子量化合物であり、種々の繊維やフィルムに成形加工できる素材となりうる。DNAを天然バイオマス素材と見做して活用するために、そのフィルムの構造と物性を把握すること必須であり、DNAを一成分とするフィルムの特性を理解することも重要な研究課題である。DNAフィルムの力学的物性が、相対湿度や温度などの外部環境に大きく影響を受けるとはすでに指摘されており、セルロースやフィブロインなどの天然素材と同様、もしくはそれ以上にフィルムの外部環境に注視しながらその構造や物性を調べる必要がある。また、動物の組織から回収したDNAが通常Na塩であって水に溶解することから、DNA単独フィルムの活用は、そのフィルムの安定性から現実的ではない。そこで、われわれは、DNAと2種類のカチオン性アルキル化合物（カチオン性界面活性剤）とのイオンコンプレックス複合膜を調製し、そのフィルムの構造と機能を検討してきた。具体的には、共通の化学構造として炭素数16のアルキル鎖を有し、構造の異なるカチオン性基を持つ2種類のカチオン性アルキル化合物である hexadecylpyridinium chloride (HDPyCl) と

## hexadecyltrimethylammonium bromide

(HDTMABr)を使い (スキーム 1)、2 種類の DNA イオンコンプレックス (それぞれの名称を D-HPy と D-HTm とする) を調製した。

DNA が形成している 2 重らせん構造の 2 本の DNA 鎖の主鎖に存在するリン酸ジエステル結合がアニオン性を示し、これに界面活性剤のカチオン性基がイオン対を形成することにより、DNA イオンコンプレックスが形

成される。DNA もカチオン性界面活性剤も水に溶解するので、それぞれの水溶液を調製した後、両者をゆっくり混合した。その際、DNA のアニオン基に対して、若干過剰のカチオン性界面活性剤が混合水溶液中に存在するように添加した。反応が進行すると共に沈殿物が生成し、反応水溶液中にイオンコンプレックスが形成されていることが観察された。これを桐山ロートで吸引濾過して、濾紙上に沈殿物を回収後、この沈殿物を再度新鮮なイオン交換水に入れ攪拌し吸引濾過を行った、吸引濾過後の濾液が泡立たなくなるまで、回収した沈殿物を新鮮なイオン交換水に入れて攪拌そして吸引濾過を繰り返して洗浄した。この反復洗浄操作により、未反応の化合物の除去を行なった。フィルムの TGA の質量減少と DNA の対カチオンであった Na とカチオン性界面活性剤の対アニオンであった Cl と Br の存在が、XPS の元素分析から確認できなかったことから、得られた D-HPy と D-HTm の DNA イオンコンプレックスは、アニオン基とカチオン基が 1:1 でイオンコンプレックスを形成していることを確認した。

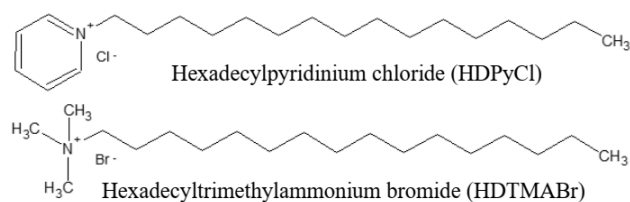
DNA イオンコンプレックス複合膜フィルムは、*iso*-propanol (iPrOH)から溶媒を留去して作成した。得られたフィルムは、ともに透明性の高いフィルムであった。このキャストフィルムを用い、小角 X 線散乱法(SAXS)、密度測定、全反射フーリエ変換赤外分光法(ATR-FTIR)、X 線光電子分光法(XPS)、抗菌性試験を行なった。

D-HPy フィルムと D-HTm フィルムの SAXS パターンから、D-HPy 分子と D-HTm 分子がそれぞれヘキサゴナル様構造をとって存在していることが分かった。この結果から求められた DNA-DNA 間距離は、D-HPy と D-HTm とで、それぞれ 41 と 43 Å であった。DNA 分子の表面に存在するアニオン基とイオン対を形成しているカチオン性の界面活性剤のアルキル鎖は DNA 分子の周囲に存在し、DNA 分子と DNA 分子の間の空間を埋めているはずである。両者のアルキル鎖は同じ炭素数 16 の hexadecyl 基であるから、SAXS から見積もられた DNA-DNA 間距離が等しくなっても良いはずであったが、差が認められた。これらのフィルムの密度を測定すると、D-HPy フィルムの方が D-HTm フィルムより若干高いフィルム密度を示した。これらのことから、DNA-DNA 間距離の短い D-HPy フィルムの方がその密度が高いと言えた。

これらのフィルムの ATR-FTIR スペクトルからは、両者のフィルムの hexadecyl 基は *gauche* 状態であり、アルキル鎖の状態がフィルムの構造に影響を与えた可能性は考えられなかった。

一方、XPS より、フィルム表面の元素分析を行うと、D-HPy フィルムと D-HTm フィルムは、ともにアルキル鎖がフィルム表面に濃縮されていることを支持する結果が得られ、さらに、D-HPy フィルムでは、D-HTm フィルムより、表面から深い位置に DNA が潜り込んでいることが示唆された。2 種類のフィルムのこれらの結果における差異は、DNA のアニオン性基に対する界面活性剤のカチオン基の相互作用の違いから生じている可能性が考えられた。

最後に、これらのフィルムの抗菌性を評価した。これは、これら DNA イオンコンプレックスの構成成分であるカチオン性界面活性剤が抗菌性を示すからである。JIS L1902 (ハロー法) に従い黄色ブドウ球菌への抗菌性を調べた。両者のフィルムとも抗菌性を発現する結果が得られた。抗菌性発現の機構については、今後検討する必要がある。特に、hexadecylpyridinium chloride (HDPyCl) は、CPC という慣用名で抗菌性を示すことが知



**Scheme 1.** Chemical structures of the cationic surfactants and their abbreviations.

られており、のど飴やうがい薬などにすでに利用されている。さらに、最近では、新型コロナウイルスに対する抗ウイルス性も発現するとも報告されている。

当該研究を通じて、天然素材から成る抗菌性フィルムを調製したことにつながった。繊維状に成形加工することも可能であることから、医療や介護福祉現場などの衛生管理が求められる場面で利用することも期待される。

## 2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

日常生活の中で、プラスチックは構造材料と機能材料とに分類分けすることができる。構造材料の代表例はポリ袋やポリバケツなどの各種容器であり、機能材料には薄膜のディスプレイ、導電性樹脂、人工臓器などに使用されている素材が挙げられる。PET ボトルなどは容器であるから構造材料であるが、酸素ガス透過性を抑制する機能があるとみなせば、機能材料であるともいえる。パッケージは構造材料である場合もあり、薄膜のフィルム状で内容物を明記する機能材料としての利用もあり、用途により両者の分類に属している。海洋汚染に関わるプラスチック問題を発端として、容器や商品の過剰な包装などを見直す動きがあり、その方向性は正しい。しかし、プラスチックの成形加工しやすく軽量で耐久性などの長所を補える素材は他に見当たらない。したがって、プラスチックを使い続ける場合には、浮き彫りになっている課題に取り組む必要がある。課題の1つは、製造から廃棄までのあらゆるプロセスにおいて回収と再生利用のできるシステムの構築であり、もう1つには、プラスチックそのものの素材が挙げられる。本研究課題では、天然高分子からなるフィルムを調製し、その構造と機能について検討を行った。天然高分子は、植物や動物などの自然環境下で作られた素材であり、時間と共にその自然システム下で資化されることにより次の新しい素材の構成成分となる。こうした自然の循環システムに取り込まれる素材の活用は、環境に負荷を与えるプラスチック問題の一つの解決策となる。また、天然高分子を活用する利点には、その高分子のもつ特徴的な構造も挙げられる。天然高分子の1次構造から高次構造までに、種々の物性や機能を発現するメカニズムが備わっており、人工的に合成された高分子では得られない物性や機能がある。「1. 研究成果の概要」で記したように、DNA を活用して抗菌性フィルムの獲得することができた。天然素材イオンコンプレックス複合膜フィルムの中に DNA の2重らせん構造が保持する複数の相互作用サイトは、種々の化合物の吸着材としても機能することが期待される。すなわち、単なる構造材料ということではなく、機能性をもったパッケージ素材になるといえる。

石油製品としてのプラスチックをパッケージ素材として利用してきたこれまでのパッケージ業態を継続するのであれば、その将来は厳しい。低炭素の全世界的な潮流の中で、適切なパッケージ素材を独自に獲得することが肝要となる。特にヨーロッパ諸国は、早くから環境負荷に配慮した素材開発を開始している。もし、石油プラスチックを代替する低炭素プラスチック素材の主要部分を欧米諸国に握られてしまった場合には、石油時代と同様に、海外に依存した経済活動を余儀なくされる。当該研究をきっかけに、これからの低炭素社会の実現の中で「マテリアルセキュリティ」に対して、一つでも多くの解決策を提案したい。

## 3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

学会発表：

Diaa Hamed Abdelshafy Abdelsalam and Takashi Aoki, "Structural analysis and antimicrobial properties of DNA-cationic surfactant complex films." 第69回高分子研究発表会(神戸), 7月14日

学会誌等への論文掲載：

Diaa Hamed Abdelshafy Abdelsalam and Takashi Aoki, *J. Fiber Science and Technology*, accepted.

## 成果報告書の作成上の留意事項

- (1) 当財団指定の様式（A 4 サイズ）を用い、報告書の様式は変更しないでください。「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」、「3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績」の間での行数の変更は可能ですが、総ページ数を3ページとしてください（本留意事項を除く）。
- (2) 日本語で作成してください。但し、英語での業績、論文、成果は英語のまま記入してください。
- (3) フォントは MS明朝の10.5ポイントを使用してください。図表はカラーを使用しないでください。
- (4) すべてのページのフッター部分に研究者の氏名を記入してください。

以上