

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：16401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655209

研究課題名(和文)ドーパミルポリー-γグルタミン酸の効率合成と環境応用への挑戦

研究課題名(英文)Synthesis and Environmental Application of Dopamine: Poly-gamma-Glutamate Supragels

研究代表者

芦内 誠 (Ashiuchi, Makoto)

高知大学・教育研究部総合科学系・教授

研究者番号：20271091

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：高度な水中接着性を示すイガイの接着器官にはカテコール基が豊富に含まれている。今回、ポリ-γグルタミン酸イオンコンプレックスのヘキサピリジニウム部を他の物質に置換する環境調和型の新反応系を構築し、ドーパミン：PGA超分子ゲルの開発に成功した。これは便宜上ドーパミルPGA(dmPGA)と呼ばれている。レオロジー分析からdmPGAは自己修復性ゲルとしての特性を有することが示された。金属吸着試験からは、dmPGAの、なかでも二価金属イオンに対する吸着能がPGAやポリアクリル酸をはるかに凌駕することが判明した。また、双曲線を描く吸着挙動であったため、様々な毒性金属種の効率(同時)除去への展開も期待された。

研究成果の概要(英文)：It is well known that the enriched catechol residues are found in mussel's byssus showing a high adherent ability in water. We hence tried to replace the hexadecylpyridinium moieties of a stoichiometric poly-gamma-glutamate ion-complex (PGAIC) with dopamine molecules and succeeded in developing dopamine:PGA supragels at room temperature without risky chemicals/expensive catalysts. This new material was tentatively called dopamyl PGA (dmPGA). The rheological research implied that dmPGA possesses potential as self-healing gels. Furthermore, the metal adsorption tests indicated that the capabilities (particularly for divalent cations) of dmPGA, along with a hyperbolic curve, are much superior to PGA and polyacrylate, suggesting its potential application for the effective (simultaneous) removal of various toxic metals.

研究分野：生物材料化学

キーワード：環境材料 環境技術 環境機能 バイオポリアミド 化学改質 超分子ゲル 金属吸着

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 納豆の系の主成分として有名なポリ- $\gamma$ -グルタミン酸 (PGA) は安全性の高い素材である。カルシウムの吸収や唾液分泌の促進効果等の健康促進作用が備わっていることも分かっている。

(2) PGA はグルタミン酸を構成成分とするが、基本骨格は一般のタンパク質性ペプチドとは異なり、むしろ化成ナイロンと類似する。そのため、ナイロン様物性 (柔軟性、強靱性等) の発現と応用に期待が持てる。

(3) PGA はキラルポリマーである。そのため、既存のナイロンでは実現できなかった特殊性 ( (1) のような生体関連機能; 生分解性のような環境関連機能等) の付与が可能である。

(4) ただし、既知のPGAの多くが立体化学上不規則なDL混成型であったことから、キラルポリマーとしての材料ポテンシャルが十分に引き出せずにいるという問題があった。

(5) ところで、高塩環境等に生息する極限環境微生物は新たな環境適応因子として立体規則性PGA、特にL型ポリマーを生産する。

(6) 最近、本代表者らは立体規則性L-PGAの大量生産に成功するとともに、PGAからPGAICと呼ばれる抗菌性プラスチックを効率的に合成する新技術を開発するに至った。

(7) PGAICのナノファイバー化にも成功し、いわゆるトップダウン式の高性能化技術の導入が可能であることを立証した。

(8) 一方、材料機能やその応用法を一変させるボトムアップ式の高性能化技術については、PGAICの場合、未成熟と言わざるを得ず、早急に取り組むべき課題に挙げられていた。

(9) さらに言えば、昨今の環境問題を打破しうる新たな材料機能の創出と利活用に、かかるボトムアップ式研究の進展は不可欠との考えのもと、画期的な新技術開発が待たれていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、先例のないPGAの化学改質技術を背景に、立体規則性PGAを出発基材とする多機能性の超分子バイオゲル「ドーパミルPGA」の効率合成を目指す。次いで、ドーパミルPGAの特殊機能として見いだされた「PGAやポリアクリル酸(PAC)を凌駕する金属吸着能」に着目し、その金属選択性や吸着挙動について調査する。かかる調査結果に基づき、ドーパミルPGAが既存の除染目的材料の中でも最高水準の性能を誇る新素材であることを立証するとともに、金属系有害廃棄物の同時 (一括) 除染や封じ込めにも繋がる用途性等について考察する。

## 3. 研究の方法

(1) 合成前駆体 (PGAIC) の調製: 2 w/v% のPGA水溶液 150 ml と 0.16 M ヘキサデシルピリジニウム ( $\text{HDP}^+$ ) 水溶液 (16 mM 1-プロモヘキサデカン含有) 150 ml を調製した。次いで、PGA水溶液を攪拌しながら 60 に保温したHDP水溶液全量を滴下した。60 で1時間静置後、上清を除去し沈殿物を60の蒸留水で洗浄した。アセトン脱水後、減圧

乾燥機 VC-36S (タイテック) で乾燥した固形物を得た。これを合成前駆体 (PGAIC) とし、以後の実験に用いた。

(2) ドーパミルPGA (dmPGA) の合成: 0.85 w/v% ドーパミン塩酸塩含有エタノール溶液 10 ml をシャーレにまき、そこへ 4 w/v% PGAIC含有エタノール溶液 (PGA含有率は 1 w/v%) 5 ml を注射針 (口径 0.04 mm × 長さ 19 mm; テルモ) 装着のガラス円筒注射器 (アズワン) で注入後、形成される不溶性繊維ができるだけ重ならないように注意しながら当該操作を行った。室温で1時間静置後、遠心分離 (12,000 × g, 10 min) により上清を除き、沈殿物をエタノール 10 ml で3回洗浄後、減圧乾燥に供した。得られた乾燥標品を dmPGA とし、以後の実験に用いた。

(3) 固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析: かかる分析のため、DSX300 分光装置 (75.5 MHz; Bruker) を用いた。今回、 $^{13}\text{C}$  交差分極とマジック角回転法を応用した。分析には乾燥標品 50 mg を供した。周波数 12 kHz での積算回数は 4096 である。測定温度は 40 に調整した。

(4) 液体  $^1\text{H}$ -NMR 分析: かかる分析のため、AVANCE500 分光装置 (500 MHz; Bruker) を用いた。乾燥標品 4 mg を  $\text{DMSO}-d_6$  0.6 ml に溶解したものを分析試料とした。測定温度は 23 に調整した。

(5) 2次元NMR分析: dmPGAはPGAをも凌ぐ吸水性・保水性を有するため、特に(4)の帰属の妨げとなる水分子由来のブロードピークが現れるという特徴がある。そこで、double-quantum filter 装備 (DQC) COSYを導入し、定量的で精度の高い帰属分析を行った。なお、測定温度は 40 で固定した。dmPGAの精密構造分析も必要であった。すなわち、ドーパミンとPGAが非共有 (イオン) 結合で結びついた超分子型ゲル構造体か、或いは新生の共有結合で結ばれた修飾型ゲル構造体の何れか明らかにするため、 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HSQC (シフト相関解析) を行った。なお、測定温度は 23 に定めた。

(6) 熱分析: 示差走査熱量分析 (DSC) は DSC EXTRA6000 (セイコー) を用いて行った。熱重量分析 (TGA) は SSC5200 (セイコー) を用いて行った。乾燥標品 10 mg を昇温速度 10 /min で加熱する汎用条件を採用した。

(7) レオロジー分析: かかる分析装置としてストレスレオメータ (TA インストゥルメント) を用いた。試料温度 25、試料厚 400  $\mu\text{m}$ 、測定はチタン製パラレルプレート (直径 6 cm) により行った [ Frequency sweep: ひずみ量一定 (1%) 周波数 (0.01–10 Hz) を変化; Strain sweep: 周波数一定 (1 Hz) ひずみ量 (0.01%–3000%) を変化; Self-healing: 周波数一定 (1 Hz) 一定間隔でひずみ量 (1%–100%) を変化 ] なお、該ひずみ量 (% strain) は、 $r/h$  の百分率に相当する。

(8) 金属イオンの定量: かかる迅速定量法を確立するにあたり、多様な金属イオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  を除く) と有色のキレート化合物を作る 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) に注目した。実際、波長 510 nm での吸光度の変化を追跡することで、以下 6 種の重金属

イオンに対する検量線を得るに至った。

$$\begin{aligned} \text{Co}^{2+}: y &= 0.589x(0.13 \quad y \quad 1.2; R^2=0.9989) \\ \text{Ni}^{2+}: y &= 0.589x(0.13 \quad y \quad 1.2; R^2=0.9985) \\ \text{Mn}^{2+}: y &= 0.122x(0.02 \quad y \quad 0.25; R^2=0.9952) \\ \text{Ga}^{3+}: y &= 1.04x(0.021 \quad y \quad 0.22; R^2=0.9989) \\ \text{In}^{3+}: y &= 2.91x(0.060 \quad y \quad 0.64; R^2=0.9932) \\ \text{Dy}^{3+}: y &= 0.340x(0.08 \quad y \quad 0.69; R^2=0.9925) \end{aligned}$$

ただし、 $y$  は吸光度の増加量、 $x$  は各種金属イオン濃度 (mM) に相当する。

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ についてはPAR比色法が適用困難との結論を得て、誘導結合プラズマ (ICP)での定量を試みた。これらに加え、 $\text{Co}^{2+}$ と $\text{Ni}^{2+}$ もかかる分析対象とした。

(9) 金属吸着試験：かかる試験液は標的的金属イオンと試験対象ポリマーからなる。本実験では、dmPGAに加え、L-PGA、PAC、ポリビニルアルコール (PVA) を本試験に用いる。一方、PAR法では、高感度金属種の $\text{Co}^{2+}$ ・ $\text{Ni}^{2+}$ ・ $\text{Ga}^{3+}$ ・ $\text{In}^{3+}$ と、それ以外の $\text{Mn}^{2+}$ ・ $\text{Dy}^{3+}$ で差異が生じるため (上述(8))、若干の対策が必要である。そこで、前者金属の試験濃度域を0.035–1.8 mM、後者では0.14–2.1 mMと定めた。これに伴い、前者にはdmPGA、L-PGA、PAC、PVAの終濃度が各々0.2、0.09、0.05、0.03 mg/mlに、後者には各々0.8、0.36、0.20、0.12 mg/mlになるように添加し、緩やかに混合した。この際、dmPGA・L-PGA・PACから派生するカルボキシル基のモル濃度は前者の反応系で全て0.7 mMに、後者では2.8 mMに統一されている。PVAの水酸基もこれに準じた濃度で存在する。当該反応液を室温で10分間静置後、フィルター濾過 (あるいは遠心分離) に供し、得られた濾液 (あるいは上清) を上述のPAR比色法に供した。本実験条件下ではdmPGAのみが $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ と不溶性繊維状物質を形成した。これらを遠心分離にて回収するとともに、ICP装置に供し各種金属を含む複合体であるかどうか分析した。金属を保持することが判明した複合体については、かかる金属含有量についても調査した。

#### 4. 研究成果

(1) dmPGAの効率合成と構造分析：これまで、PGAの構造的特徴を活かした新素材開発研究が盛んに行われてきた。なかでも、よく水に溶ける性質を水に不溶化し、さらに結晶性を高めることでプラスチック化まで可能にしようとする試みは、材料化学研究の興味深いテーマとなっていた。通常戦略は、PGAのカルボキシル基と機能分子を共有結合で結びつけることで新たな機能・物性を創出しようとするものである。この際、エステル結合を介するように設計されることが多く、また、かかる縮合にはカルボジイミドやDMT-MM等が用いられることが多い。ただし、エステル結合の化学的耐久性は低く、より強靱なアミド結合の導入も同縮合剤で可能という報告もある。ところが、PGAに関していえば、これまでよりもはるかに酸性の条件でしか修飾反応は進行せず、しかも、その効率は数%と極端に低く実用性を欠くものであった。事実、PGAのカルボキシル基とドーパミンを共有結合で連結しようとする試みは、カルボジイミド、DMT-MM、

その双方を大量に使う過剰反応系でさえも、修飾率は1%に満たず、実験着想の段階で、常道的な戦略から脱しない限り、dmPGAの新規開発は困難を極める状況に置かれた。従って、本研究の原点は、先例に囚われず、画期的で、効率的なPGAの化学改質技術を創出しようとする野心的な挑戦にあった。

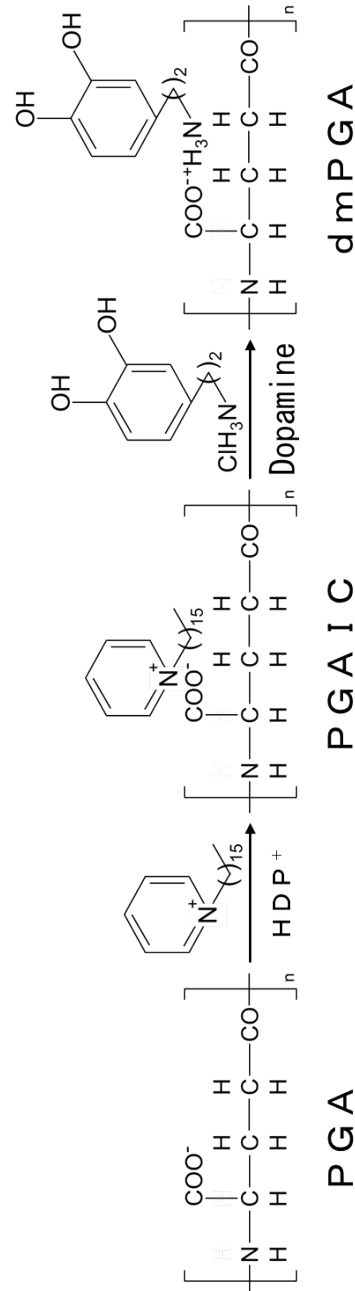


図1. 超分子新素材 dmPGA の合成反応工程  
化学式では単純な塩構造で描かれるが、既存の物理ゲルでは考えられないほどの超吸水性を示す等、かかる特殊機能を支える特殊 (未知) 構造の存在が示唆されている。

実際、本研究では共有結合を介した従来の修飾型PGAの開発ではなく、イオン結合等の非共有結合を介して合成される超分子型新素材の開発を目指した。環境材料としての優位性を考えると、修飾型PGAでは新生の共有結合が生じるため、かかる生分解性等の環境適性やPGAの優れた特性までも失われる恐れがあり、さらなる精査が求められる

可能性が高いのに対し、後者の超分子型材料では、PGAと機能分子との結合は可逆的であるため、最終的にはPGAに復帰することを鑑み、より理想的な人為設計型環境材料としての評価が得られると期待される。ただし、後者の場合、実用材料としての安定性や耐久性が問われることも少なくない。そのため、開発目標の材料特性（プラスチック性やゲル性等）に応じた検討を重ねる必要がある。

さて、今回の開発目標であるdmPGAも超分子型材料に分類されることになる。図1に示した置換反応に沿ってかかる新合成に成功した。続いて、NMRによるdmPGAの構造分析に着手した。結果、合成前駆体のPGAICのHDP部の大半がドーパミンに置き換わっていることが判明した。ただし、HDP部と同じく、非共有結合によるものと結論づけた。実際、アミド結合等の共有結合の新生を暗示する化学シフトは認められず、ここに至り、dmPGAの特殊な構造特性が浮き彫りになった。

(2) dmPGAのゲル特性とゲル化促進因子の調査:本研究では、PGAの改質にあたり、ドーパミンの導入を試みたが、これは「高度な水中接着性を示すイガイの接着器官にはカテコール基が豊富に含まれている」という興味深い事実を端を発している。すなわち、PGAはそれ自体で高度な保水性と粘着性を示すが、さらに水中接着性発現に関与するカテコール基を得た場合、どのような物性の材料へと変貌するか、新素材開発研究の観点から取り組むべき課題となっていた。本研究開始当初の予測は、生体適合性や生理機能を有する新たな生体接着基材の出現に期待を持っていたが、実際には高度な吸水性を示すヒドロゲルの合成を認めるに至った(図2)。

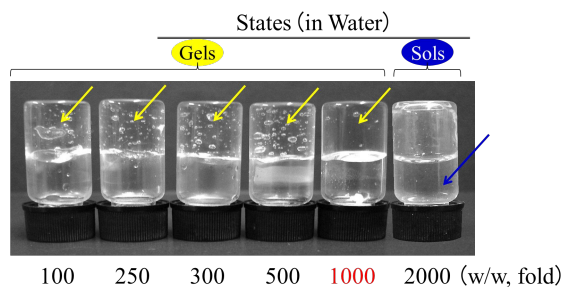


図2. dmPGAのゲル化と吸水性

かかる吸水能は超分子(物理)ゲルとしては破格で少なくとも自重量の1000倍を超えるものであった。さらに、レオロジー分析から、3000倍の水分を与えてもゲル性が保持されていることも明らかになった。ここに至り、99.97%が水分子の究極アクアマテリアルの開発に成功したとの結論に達するとともに、これが共有結合性架橋構造を含む一般的な化学ゲルではなく、非共有結合的な会合構造を主とする超分子(物理)ゲルで実現された点は驚くべき成果として大きな評価を得た。さらなるレオロジー分析の結果、物理ゲルの一部で認められることのある「自己修復性」だが、dmPGAでもかかる特性を保持していることが判明した(図3)。このゲル特性分析は、図らざるも上述の構造分析を支持する結果を与えた。以上より、構造と物性の両面

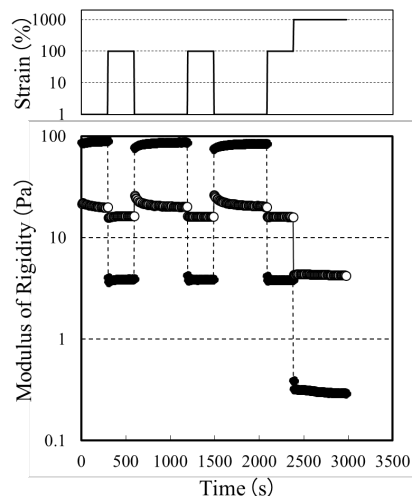


図3. ゲル自己修復性試験

プロット:  $\bullet$ , 貯蔵弾性率  $G'$ ;  $\circ$ , 損失弾性率  $G''$ .  
物性分析: ゲル,  $G' > G''$ ; ソル,  $G' < G''$ .

から、dmPGAの超分子性が立証された。

一方、なぜdmPGAがヒドロゲルとしての特性を備えて合成されるのかについては、不明な要素を多く残していた。ここでは、dmPGAゲル化促進因子に係る分析結果を示す。dmPGAの作製工程については、これまで種々検討を重ねてきたが、その過程で合成前駆体(PGAIC)の状態がかかる成否を左右することまでは突き詰めていた。合成前駆体の作製工程で特徴的なのは、ハロヘキサデカンが見かけ上の触媒量レベルで追加されている点である。ちなみに、かかる合成前駆体及びdmPGAのNMR分析等を通じてハロヘキサデカンの残存量は限りなくゼロに近いことを確認している。また、ハロヘキサデカン無添加の合成前駆体から作製されたdmPGAでは8割超の確率でゲル化しないのに対し、添加した場合は、これまで不成功に終わった例はない。従って、合成前駆体の作製時に存在するハロヘキサデカンが本ゲル化促進因子の最有力候補になるが、これがどのように作用しているかについては不明であった。そこで、合成前駆体の熱分析を行ったところ、興味深いことに、無添加のものでは融点が60付近、添加した場合は40付近まで低下した。これに対し、熱分解開始点は共に210であったことから、分子内構造(側鎖の修飾等)ではなく分子間構造に差異が生じている可能性が高まった。さらに、X線広角・小角散乱分析で示された結果から、無添加のものでは結晶性が高い上、複数のラメラが共存するプラスチック様の微細構造を持つのに対し、添加したものでは非晶(アモルファス)含量が増加する一方、結晶部もほぼ均一のラメラ構造で形成されていることが判明した。ハロヘキサデカンは合成前駆体の微細構造制御に関わっており、かかる構造に依存した置換反応がゲル化の成否を決めている可能性が高まった。ただし、ヘキサデカノールやヘキサデカンでは、逆に、ラメラ構造の多様化に繋がることばかり、これらの添加は結果としてゲル化を妨げる要因となった。以上の検討を経て構築されたdmPGAの最適合成工程については、その一例を「3. 研究の方法(1)(2)」にまとめて

示した。なお、dmPGAの製造と実用化については、民間企業との共同研究を活用して本格的な検討を始めている。

(3) dmPGAの金属イオン吸着性：PGAやPACは金属キレート性ポリマーであり、金属吸着剤としての応用が期待されている。一方、dmPGAについては、金属吸着性の発現に必須とされるカルボキシル基が封鎖されているため、PGAと比べてもその性能は低下すると予想されてきた。実際、PGAやPACと同様、PVAも水親和性ポリマーの一種だが、側鎖がカルボキシル基ではなく水酸基であるため、金属イオンに対する吸着性は皆無であることが分かっている。また、本金属吸着実験条件下で、PGAやPACの2価金属イオン(Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)に対する吸着能は予想外に低く、事実上皆無と判断した。3価金属イオン(Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>)に対しては、PGAがPACを大きく上回る吸着能を有していることが示された。dmPGAについてだが、三価金属イオンに対する吸着性能はPGAに匹敵するものであったことから、当初の予想が覆される結果となった。これより、高分子による金属吸着反応の分子機構を考える際、カルボキシル基の代替としてカテコール基も注目に値することを初めて提案することができた。さらに驚くべき結果として、低濃度域の2価金属類でさえ有意に吸着していることを発見した。その吸着曲線は、3価金属イオンと比べても、さらに高い性能であることを示唆した。なお、dmPGAにおける2価金属イオンの最大吸着量を表1にまとめた。いずれにしても、

表1. dmPGAに対する2価金属イオンの最大吸着量<sup>a, b</sup>

Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
22.7 (0.57)	64.1 (0.73)	66.9 (1.1)	66.3 (1.1)

<sup>a</sup> dmPGA 1 g (側鎖官能基のモル数は約 3.5 mmol)あたりの金属吸着量 (IPC分析結果より)。

<sup>b</sup> 括弧の中の数値はモル換算したもの (mmol)。

バイオベースポリマーを用いた金属吸着(回収)の先行研究に、今回明らかにした現象や挙動と重なるような報告例は見当たらない。そのため、dmPGAによる金属吸着反応の分子機構をより深く理解することは学術上重要な課題になってくると思われる。さらに、今回の成果は有害重金属の除染技術の発展に止まらず、「先端産業のビタミン」とも称されるレアメタル/レアアースの環境調和型製錬(回収)技術の創出にまで貢献できる可能性がある。今後のさらなる研究の進展が望まれる。

(4) 今後の展望：dmPGAが3価ばかりか、従来、吸着除去が難しいとされてきた低濃度域2価金属にまで高度な吸着性を示すことが発見できた点は大きい。実際、SrやCo等、2価金属種にも有害電離線を発する放射性同位体も少なくない。これらの同時(一括)吸着(封じ込め)に期待が持てる。さらに、dmPGAは水分子と芳香族炭素を主に含むため、X線やγ線等に対しては後方散乱による透過干渉や高比重金属ナノ粒子の吸着

分散による遮蔽機能開発(紫外線吸収に関しては確認済み)中性子線に対してはヒドロゲル特性に基づいた減衰効果が期待できる。dmPGAには材料表面の材質を選ばないコーティング機能が備わっている。そのため、環境や生物へのインパクトの大きな金属の除染及び選択回収を目的とする先端材料の機能設計にも役立つことが考えられる。福島原発事故以来、その収束に向けた努力が重ねられる中、ボトムアップ型新素材開発に携わる研究者にとって「環境修復と保全」の社会的要請に応えることのできる「ものづくり」の方向性はますます重要になってくる。本件、dmPGAに寄せる期待は大きい。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計11件)

M. Ashiuchi et al. (5人中1番目)、Rapid purification and plasticization of D-glutamate-containing poly-γ-glutamate from Japanese fermented soybean food *natto*, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 査読あり、2015年、印刷中

M. Ashiuchi et al. (3人中3番目)、Extra-chromosomal DNA maintenance in *Bacillus subtilis*, dependently of flagellation factor *FlhF* and moonlighting mediator *EdmS*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 査読あり、460巻、1059-1062頁、2015年

M. Ashiuchi et al. (3人中1番目)、*Bacillus subtilis* EdmS (formerly PgsE) participates in the maintenance of episomes, *Plasmid*, 査読あり、70巻、209-215頁、2013年

M. Ashiuchi et al. (10人中1番目)、Development of antimicrobial thermoplastic material from archaeal poly-γ-L-glutamate and its nanofabrication, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読あり、5巻、1919-1924頁、2013年

M. Ashiuchi et al. (3人中1番目)、Pivotal enzyme in glutamate metabolism of poly-γ-glutamate-producing microbes, *Life*, 査読あり、3巻、181-188頁、2013年

M. Ashiuchi, Microbial production and chemical transformation of poly-γ-glutamate, *Microb. Biotechnol.*, 査読あり、6巻、664-674頁、2013年

M. Ashiuchi et al. (4人中3番目)、NRPSs and amide ligases producing homopoly (amino acid)s and homooligo(amino acid)s, *Nat. Prod. Rep.*, 査読あり、30巻、1087-1097頁、2013年

芦内 誠ほか (5人中1番目)、ポリ-γ-グルタミン酸イオンコンプレックスを基礎とする新規バイオプラスチック素材の抗菌性、*日本生物工学会トピックス集*, 査読なし、19-20頁、2013年

芦内 誠、ポリ-γ-グルタミン酸の立体選択合成と化学改質、*高分子*, 査読あり、61巻、773-774頁、2012年

芦内 誠、エクストリモライトとしてのポリ-γ-L-グルタミン酸とその応用、*化学工業*, 査読なし、63巻、390-396頁、2012年

芦内 誠ほか (8人中8番目)、好塩古細菌が生み出す天然系の親水性保湿剤の開発、*科学と工業*, 査読なし、86巻、135-138頁、2012年

[学会発表](計28件)

芦内 誠ほか、ポリ-γ-グルタミン酸の化学改質と金属親和性の改変、日本農芸化学会年次大会、2015.3.26-29、岡山県・岡山大学

芦内 誠、ポリ-γ-グルタミン酸超分子複合体の抗菌/抗ウイルス機能とその感染予防材料としての新たな可能性、日本ビタミン学会(ビタミンB研究協議会)、2015.2.6-7、東京都・キャンパスイノベーションセンター-東京

M. Ashiuchi et al., PGAIC, Novel Bio-inspired plastics with anti-infective, wide-applicable coating performance, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), 2014.12.2-5, Tukuba・Tukuba International Congress Center



白米優一ほか、鞭毛形成因子 Flif と多面的調節因子 EdmS の共存下で成立する枯草菌の新奇染色体 DNA 維持システム、日本生化学会年次大会、2014.10.15-18、京都府・国立京都国際会館

芦内 誠ほか、優れた抗感染性と表面被膜化を備えたバイオプラスチック新素材“PGAIC”、高分子討論会、2014.9.24-26、長崎県・長崎大学

白馬弘文ほか、ポリ-L-グルタミン酸イオンコンプレックス (PGAIC) の抗菌・抗ウイルス効果に関する研究、日本防菌防黴学会年次大会、2014.9.24-25、東京都・品川区立総合区民会館

芦内 誠ほか、ポリ-L-グルタミン酸とストロンチウムイオンによって強化される炭酸脱水酵素のバイオミネラリゼーション機能、日本生物工学会年次大会、2014.9.9-11、北海道・札幌コンベンションセンター

芦内 誠、好アルカリ性細菌 *Bacillus halodurans* の推定 L-ホモ型ポリ-L-グルタミン酸合成システム、日本ビタミン学会 (ビタミン B 研究協議会)、2014.9.5-6、山口県・西長門リゾート

M. Ashiuchi *et al.*、Rapid purification of D-glutamate-rich bio-nylon polymer from Japanese fermented soybean food *natto* and its chemical transformation into antimicrobial thermoplastics、The 2nd International Conference of D-Amino Acid Research (IPC2014)、2014.9.2-5、Tochigi・Tochigi Prefectural Culture Center

M. Ashiuchi、D-Glutamic acid in microbial exo-polymer, poly-L-glutamate、The 2nd International Conference of D-Amino Acid Research (IPC2014)、2014.9.2-5、Tochigi・Tochigi Prefectural Culture Center

芦内 誠、ポリ-L-グルタミン酸のバイオ合成と先端機能プラスチック化、日本農芸化学会中四国支部/若手研究者シンポジウム、2014.5.16-17、岡山県・岡山大学

芦内 誠、ポリ-L-グルタミン酸の合成と改質、並びに応用例について、日本農芸化学会年次大会、2014.3.27-30、神奈川県・明治大学

芦内 誠ほか、超好熱菌の 2 つの NAD(P)-グルタミン酸脱水酵素の機能開発、日本ビタミン学会 (ビタミン B 研究協議会)、2013.11.2、愛知県・ウインクあいち

M. Ashiuchi *et al.*、Antimicrobial activity of a poly-L-glutamate ion complex-based bioplastic material、日本生物工学会年次大会/シンポジウム、2013.9.18-20、広島県・広島国際会議場

芦内 誠ほか、ポリ-L-グルタミン酸イオンコンプレックスを基礎とする新規バイオプラスチック素材の抗菌性、日本生物工学会年次大会、2013.9.18-20、広島県・広島国際会議場

M. Ashiuchi *et al.*、Chemical transformation of stereo-regular poly-L-glutamate, giving self-healing hydrogels、日本生化学会年次大会/シンポジウム、2013.9.11-13、神奈川県・パシフィック横浜

芦内 誠ほか、立体規則性ポリ-L-グルタミン酸を基礎とする自己修復性バイオゲルの開発、日本生化学会年次大会、2013.9.11-13、神奈川県・パシフィック横浜

白米優一ほか、枯草菌 EdmS (PgsE) タンパク質はエビソームの維持に関与している、日本農芸化学会関西・中四国・西日本支部及び日本ビタミン学会近畿・中国四国・九州沖縄地区合同大会、2013.9.6、広島県・県立広島大学

尾池翔太ほか、ポリ-L-グルタミン酸の超分子 (複合)材料化と新機能開発、日本農芸化学会関西・中四国・西日本支部及び日本ビタミン学会近畿・中国四国・九州沖縄地区合同大会、2013.9.6、広島県・県立広島大学

芦内 誠ほか、好アルカリ性バシラスの推定 L-ホモ型ポリ-L-グルタミン酸合成酵素、日本農芸化学会年次大会、2013.3.24-28、宮城県・東北大学

① 岡 秒歩ほか、バイオゲル新素材“ドーパミルポリ-L-グルタミン酸”の環境調和合成とその反応メカニズム、日本農芸化学会中四国支部例会、2013.1.26、高知県・高知大学

② M. Ashiuchi *et al.*、Development and nanofabrication of antimicrobial thermoplastic material from archaeal poly-L-glutamate、日本生化学会年次大会/シンポジウム、2012.12.14-16、福岡県・福岡国際会議場

③ 芦内 誠ほか、古細菌型ポリ-L-グルタミン酸を基礎とする新規制菌プラスチック素材の開発とナノファイ

バー化、日本生化学会年次大会、2012.12.14-16、福岡県・福岡国際会議場

④ M. Ashiuchi *et al.*、Novel chemo-reforming of a water-soluble biopolymer, poly-L-glutamate, giving self-healing superabsorbent materials、The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012)、2012.11.11-14、Kobe・Kobe International Conference Center

⑤ 山本健人ほか、ポリ-L-グルタミン酸の高性能ゲル化と金属イオン応答性、日本生物工学会年次大会、2012.10.23-26、兵庫県・神戸国際会議場

芦内 誠ほか、納豆菌より見いだされた新奇染色体 DNA 維持機構：ポリ-L-グルタミン酸生成因子 PgsE と鞭毛形成因子 Flif の必須性、日本農芸化学会中四国支部大会、2012.9.21-22、山口県・山口大学

⑦ 芦内 誠ほか、水溶性バイオポリマー“ポリ-L-グルタミン酸”の高性能ゲル化、高分子討論会、2012.9.19-21、愛知県・名古屋工業大学

尾池翔太ほか、バイオミメティックゲル新素材“ドーパミルポリ-L-グルタミン酸”の金属イオン吸着性、日本生物工学会西日本支部大会、2012.7.7、岡山県・岡山大学

#### 〔図書〕(計 2 件)

芦内 誠、朝倉出版、納豆菌と炭疽菌の違い「環境と微生物の辞典 (編集：日本微生物生態学会)」(206 頁)、400-401 頁、2014 年

芦内 誠、朝倉出版、納豆菌の生態と利用「環境と微生物の辞典 (編集：日本微生物生態学会)」(206 頁) 399 頁、2014 年

#### 〔産業財産権〕

##### 出願状況 (計 5 件)

耐水耐有機溶媒性組成物、芦内 誠、白馬弘文、柴谷滋郎、小林久人、高知大学、東洋紡株式会社、特許、特願 2015-012087、2015.1.26、国内

ポリ(メタ)アクリル酸イオンコンプレックス [国内優先権]、芦内 誠、妹尾香苗、白馬弘文、小林久人、柴谷滋郎、宝田 裕、高知大学、東洋紡株式会社、特許、特願 2015-006941、2015.1.16、国内

ポリ(メタ)アクリル酸イオンコンプレックス、芦内 誠、妹尾香苗、白馬弘文、小林久人、柴谷滋郎、宝田 裕、高知大学、東洋紡株式会社、特許、特願 2014-01534、2014.1.30、国内

抗真菌剤およびコーティング剤 [国内優先権]、柴谷滋郎、中森雅彦、白馬弘文、宝田 裕、芦内 誠、高知大学、東洋紡株式会社、特許、特願 2013-165549、2013.8.8、国内

抗真菌剤およびコーティング剤、柴谷滋郎、中森雅彦、白馬弘文、宝田 裕、芦内 誠、高知大学、東洋紡株式会社、特許、特願 2012-255657、2012.11.21、国内

##### 取得状況 (計 5 件)

繊維とその製造方法、西村浩和、芦内 誠、高知大学、東洋紡株式会社、特許、JP5709158、2015.2.25、国内

PROCESS FOR PRODUCING POLY- $\gamma$ -GLUTAMIC ACID HAVING HIGH OPTICAL PURITY、M. Ashiuchi、K. Shimizu、高知大学、東洋紡株式会社、特許、US12/223067、2015.1.6 International

ポリ-L-グルタミン酸架橋体、その製造方法、及び、それを含んでなるハイドロゲル、山本周平、北川 優、鈴木道子、曾我部 敦、芦内 誠、高知大学、東洋紡株式会社、特許、JP5317041、2013.6.6、国内

P G A イオンコンプレックス、芦内 誠、福島賢三、高知大学、特許、JP5279080、2013.5.31、国内

光学純度の高いポリ-L-グルタミン酸の製造方法、芦内 誠、清水一希、高知大学、特許、JP5119435、2012.11.02、国内

#### 〔その他〕

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

芦内 誠 (Makoto Ashiuchi)

高知大学・教育研究部総合科学系・教授  
研究者番号：20271091

##### (2) 研究代表者：なし

##### (3) 連携研究者：なし