

論文の内容の要旨

論文題目 「Study on colorimetric indicator based in methylene blue-dyed water-soluble polymer films for the detection of hydroxyl radicals」

(メチレンブルー含有水溶性高分子フィルムを用いたヒドロキシラジカル
検知用色素インジケータに関する研究)

学位申請者 YENCHIT SARANYA

キーワード : active oxygen species, nonwoven fabric, methylene blue, sodium alginate, pullulan

Active oxygen species (AOS) generated in the atmosphere can be applied for various industrial processes due to their extremely strong oxidizing ability. Since AOS exposure leads to microorganism inactivation, it can be applied for the sterilization process and surface modification due to strong oxidizing ability. In order to apply AOS to industrial processes, a technology to determine the type of AOS and measure the AOS concentration is required. At present, the AOS measurement method in atmosphere requires specialized and expensive equipment. Furthermore, a technique for measuring the presence or absence of AOS immediately is required. In this study, we investigated whether methylene blue (MB)-dye mixed with sodium alginate and pullulan thin films, which are water-soluble natural polysaccharides with excellent film-forming ability, could be used as an indicator to detect specific AOS. This paper consists of the following five chapters.

Chapter 1 is an introduction and described the sterilization technology expected as an industrial process using AOS as an example. The definition and generation mechanism of active oxygen species are described, and the advantages obtained by applying them to the sterilization process are summarized. Next, the measurement method of active oxygen species and the purpose of this study have been described.

In Chapter 2, spin trapping agents of AOS was used to confirm the presence of AOS inside the nonwoven fabric constituting the sterilization bag. Since the short - lifetime AOS unlikely generated outside the sterilization bag will be released into the sterilization bag, the lifetime of the AOS was evaluated using an aluminum test box with three internal stages. In order to check whether AOS is present in the test box, the AOS spin trap agents are equipped onto three stages in the test box whose top surface is sealed with a non-woven fabric, and the AOS diffusion rate was evaluated. The existence of hydroxyl radical (OH*) was investigated by electron spin resonance (ESR). The interior of the test box used a three-layer nonwoven fabric as a "seal" to completely block out ultraviolet light (UV). The OH* present in the test box sealed with the non-woven fabric is generated by the ozone that is completely outside the test box due to UV irradiation penetrating the nonwoven fabric and reacting with the water in the nonwoven fabric, or by the ozone and water generated in the nonwoven fabric. It was presumed that OH* was generated in the test box by ozonolysis caused by the reaction with water molecules.

In Chapter 3, a new uniform active oxygen species indicator thin film using MB-dyed pullulan was characterized. This indicator thin film can visually determine the presence or absence of AOS on the spot. The uniform thin-film indicator composed of a mixture of MB and pullulan reacts only to OH* generated under high humidity in AOS and decolorized. It was found that the decolorization is caused by MB decomposition by the OH* exposures. In addition, a weak interaction was confirmed between MB and pullulan. It is considered that MB molecules are protected by pullulan, and other AOS except for OH* cannot decompose the MB.

In Chapter 4, as described in Chapter 3, OH* detection characteristics were examined using a MB dye thin film mixed with sodium alginate, which is a water-soluble polymer having formability. The stabilization mechanism of MB dyed sodium alginate thin film was investigated by comparing with the uniform thin film indicator of MB and glucose as a monomer instead of sodium alginate. It is found that an ionic bond is generated between MB and sodium alginate, as evidenced by a peak shift corresponding to the benzene ring of MB in the mixture of MB and sodium alginate. That is, it was concluded that the binding between MB and sodium alginate may contribute to the stability for AOS excluding OH*.

Chapter 5 summarizes the results obtained in Chapters 2-4.

Based on the above, it is shown this paper is concerned with the development of a dye indicator that specifically reacts with OH* in AOS.

論文の内容の要旨（和訳）

論文題目 「Study on colorimetric indicator based in methylene blue-dyed water-soluble polymer films for the detection of hydroxyl radicals」

（メチレンブルー含有水溶性高分子フィルムを用いたヒドロキシラジカル
検知用色素インジケータに関する研究）

学位申請者 YENCHIT SARANYA

キーワード： 活性酸素種、不織布、メチレンブルー、アルギン酸ナトリウム、プルラン

大気中で生成される活性酸素種（AOS）は、その非常に強力な酸化能力により、さまざまな産業プロセスに適用できる。AOSを微生物に曝露することで微生物の不活性化につながるため、滅菌プロセスに応用でき、また強力な酸化力により材料表面の改質に適用できる。AOSを産業プロセスに応用するためにはAOSの種類を判断し、AOS濃度を測定する技術が必要である。現状、空間中のAOS測定方法には特殊で高価な機器が必要であり、さらにAOSの有無を迅速に計測する技術が必要とされている。本研究では、造膜形成能に優れた水溶性の天然多糖類であるアルギン酸ナトリウムとプルランを用いてメチレンブルー（MB）と混合した薄膜とすることで特定のAOSを検出するインジケータとして使用できるかについて検討した。本論文は以下の5章で構成される。

第1章は緒論であり、AOSを用いた産業プロセスとして期待される滅菌技術を例に述べた。活性酸素種の定義と生成メカニズムを説明し、それを滅菌プロセスに適用することで得られる利点をまとめた。次に、先行技術として報告されている活性酸素種の測定方法と本研究の目的について述べた。

第2章ではAOSによる滅菌プロセスに応用するためにスピントラップ剤を使用して、滅菌バッグを構成する不織布内部でのAOSの存在を確認した。滅菌バッグの外で生成した寿命の短いAOSが滅菌バッグ内に浸透することは考え難いため、内部が3つのステージに分割されたアルミニウム製のテストボックスを用いてAOSの寿命を評価した。AOSがテストボックス内に存在するかを調べるため、滅菌バッグで開口部を被覆したテストボックスを使用し、AOSのスピントラップ剤をテストボックス内の3つのステージ上に配置し、AOSの拡散速度、とりわけヒドロキシラジカル（OH^{*}）の存在を電子スピン共鳴（ESR）法によって調べた。OH^{*}がテストボックス内のステージ上に拡散する様子を調べた。テストボックスの内部は、紫外線（UV）を完全に遮断するために3層の不織布を「シール」して使用した。不織布で密封されたテストボックス内に存在するOH^{*}は、UV照射によるテストボックスの外側で生成するオゾンが不織布を透過し不織布内の水と反応することによって、または不織布内で生成したオゾンと水との反応によって引き

起こされるオゾン分解によってテストボックス内で OH^* が生成されたものと推察した。

第3章では造膜性を有する水溶性ポリマーであるプルランを使用して、均一な新しい活性酸素種インジケータ薄膜を開発した。このインジケータ薄膜は、その場でAOSの有無を視覚的に判断できる。MBとプルランを混合した均一な薄膜インジケータを用いてAOSの中でも高湿度下で生成する OH^* のみに反応し、脱色する技術を開発した。AOSの中でも OH^* が照射された場合のみMBが分解され、脱色が起こることが分かった。また、MBとプルランの間には弱い相互作用が確認された。MBの分子はプルランによって保護されることで、 OH^* 以外のAOSではMBを分解できないものを考える。

第4章では第3章と同様に、造膜性をもつ水溶性ポリマーであるアルギン酸ナトリウムにMBを混合した薄膜を使用して、 OH^* 検知特性を調べた。MBとアルギン酸ナトリウムの均一な薄膜インジケータと、アルギン酸ナトリウムの代わりにモノマーであるグルコースを用いた場合とを比較することによりMBの安定化機構を調べた。結果は、MBとアルギン酸ナトリウムの混合薄膜中のMBのベンゼン環に対応するピークにおいてピークシフトが見られ、MBとアルギン酸ナトリウム間でイオン結合を形成していることを示唆していた。すなわち、MBとアルギン酸ナトリウムのイオン結合が OH^* を除くAOSに対する安定性に寄与している可能性があるかと結論付けた。

第5章では第2章～第4章までに得られた結果を要約した。

以上より、本論文はAOSの中でも OH^* に特異的に反応する色素インジケータの開発に関してまとめたものである。