OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Electrical Communication between Enzymes and Electrodes and its Application to Enzyme Sensors
Author(s)	梶谷, 芳男
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37881
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【4】

氏名	梶谷芳男（かじや よしお）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第10233号
学位授与年月日	平成4年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科 応用化学専攻
学位論文名	Studies on the Electrical Communication between Enzymes and Electrodes and its Application to Enzyme Sensors（酵素と電極間における電子移動と酵素センサーへの応用に関する研究）
論文審査委員	(主査) 教授 米山 宏 (副査) 教授 足立 吟也　教授 野村 正勝　教授 永井 利一 教授 池田 功　教授 松林 玄悦

論文内容の要旨

本論文では，導電性高分子ポリピロール膜の電解重合時における酵素と電子メディエーターの同時固定化とその酵素センサー特性および酵素にメディエーターを吸着させることによる酵素の機能化とその電極との直接の電子移動について検討した。

緒言では，本研究の目的および概要を述べた。

第一章では，グルコースオキシダーゼとその電子メディエーターであるフェロセンカルボン酸もしくはヒドロキノンスルホン酸を溶解したピロール溶液を電解酸化することにより，両者を固定化したポリピロール膜を調製できることを見出した。またこのポリピロール膜は酸素，メディエーター一体型グルコースセンサーとして測定浴中に他の電子メディエーターを添加せずに働くこと，ならびにその応答特性は調製浴組成およびポリピロール膜の析出電気量を変化させることにより制御できることを見出した。

第二章では，コレステロールオキシダーゼとフェロセンカルボン酸を固定化したポリピロール膜を調製することによって，そのポリピロール膜がコレステロールセンサーとして機能することを見出した。さらに調製浴中にコレステロールエステラーゼを添加することにより，作成したポリピロール膜がコレステロールのみならず，コレステロールエステルに対しても応答することを見出した。

第三章では，グルコースデヒドロゲナーゼ，ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド，ナフトキノンスルホン酸を含んだピロール溶液を電解酸化することにより，これら三者を固定化したポリピロール膜を調製できることを明らかにした。このポリピロール膜はグルコースセンサーとして機能し，その応答特性は溶存酸素の影響を受けないことを見出した。

第4章では，グルコースオキシダーゼとヒドロキノンスルホン酸を溶液中で共存させることにより，

ヒドロキノンスルホン酸がグルコースオキシダーゼに吸着することを見出した。そしてヒドロキノンスルホン酸が吸着したグルコースオキシダーゼが電極との間で直接の電子移動を行い，その速度は吸着量を変化させることによって変化させ得ることを見出した。

第5章では，ヒドロキノンスルホン酸吸着グルコースオキシダーゼを尿素処理することによりグルコースオキシダーゼの構造が変化し，この構造変化によってグルコースオキシダーゼと電極間の電子移動が促進させ得ることを見出した。

結論では，本研究で得られた結果を総括した。

論文審査の結果の要旨

電流検出型の酵素センサーでは，酵素と電極との間で直接の電子移動が起こらないために，検体中の溶存酸素等をメディエーターに使用することが行われている。本研究では，溶存したメディエーターを使わない酵素センサー開発の可能性を探求するために，導電性高分子ポリピロールに酵素とメディエーターの両者を固定する方法，ならびにメディエーターを酵素に吸着させる方法によるセンサー機能の発現を調べている。得られた主な成果を要約すると次の通りである。

(1) グルコースオキシダーゼとフェロセンカルボン酸もしくはヒドロキノンスルホン酸が共存するピロール溶液を電解酸化することにより，両者を導電性高分子ポリピロール膜中に固定化できることを見出すとともに，得られたポリピロール膜が，酵素，メディエーター一体型のグルコースセンサーとして機能することを明らかにしている。

(2) コレステロールオキシダーゼとフェロセンカルボン酸を固定化したポリピロール膜を調製し，この膜のコレステロールセンサー特性を評価している。そしてポリピロール膜にさらにコレステロールエステラーゼを固定化することにより，ポリピロール膜がコレステロールだけではなくコレステロールエステルに対しても応答することを明らかにしている。

(3) グルコースデヒドロゲナーゼ，ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド，ナフトキノンスルホン酸を固定化したポリピロール膜を調製し，この膜が溶存酸素の影響を受けることなく電流検出型のグルコースセンサーとして機能することを見出している。

(4) ヒドロキノンスルホン酸がグルコースオキシダーゼに吸着すること，ならびに吸着することによって酵素が電極との間で直接の電子移動を起こすことを見出している。またその際の電子移動速度と吸着量との関係を評価している。さらにヒドロキノンスルホン酸吸着グルコースオキシダーゼの構造を尿素によって変化させることによって，酵素の活性を損なわずに電極との電子移動を促進できることを見出している。

以上のように，本論文は検体中にメディエーターを使用することなしに，電流検出型酵素センサーが構成できることを明らかにしたものであり，工業的応用上重要な意義を有するのみならず，電気化学，分析化学の分野で資するところが大きい。よって，本論文は博士論文として価値あるものと認める。