

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 横川 誠一郎

アガロースは紅藻から熱水抽出される寒天の主構成多糖であり、その熱水溶液は 40℃以下に冷却すると流動性を失いゲル化する。このゲルを再融解するためには 90℃以上に加熱する必要がある。この顕著な熱履歴のため常温では非常に安定なゲルを得ることができる。

アガロースのゲル化においては水溶液の冷却時におけるコイル-ヘリックス転移とヘリックス同士の凝集が提唱されている。ヘリックスについてはダブルヘリックスが提唱されていたが、近年アガロース分子が安定なシングルヘリックスを形成することが発見された。また、ゲル化が白濁する性質から相分離が起こるとされており、この機構に関してはスピノダル分解が提唱されている。しかし、これとは異なる結果も報告されており依然としてゲル化の機構は解明されていない。これらのゲル化機構を解明しようとする研究は非常に早い冷却速度もしくは高温から低温に quench した際の時間変化についてのみ行われており、急冷、徐冷過程での温度に対応する分子の詳細な知見について調べた研究例は無い。

本研究では、熱履歴を制御して光散乱による新規な測定および動的粘弾性測定を行い、アガロースの分子レベルでのゲル化機構に関する基本的知見を得ることを目的としている。本報告は6章より構成されている。以下に各章における研究の概要を示す。

第1章において研究の背景と目的を述べた後、第2章では、高温溶液中での分子および溶液の状態を散乱光強度の角度及び濃度依存性から検討している。重量平均分子量、第二ビリアル係数、慣性半径を決定するとともに、この分子量がアガロースの分子量決定に広く用いられている粘度測定の結果と良い一致を示すことから測定法の妥当性を確認した。また、動的散乱法から減衰モードの濃度依存性を詳細に検討し、擬似ゲルの協同拡散と絡み合いの並進拡散を示す重なり合い濃度 ( $C^*$ ) が存在することを明らかにした。

第3章では、1% (w/w) のアガロース熱水溶液を異なる速度で冷却した場合のゲル化における冷却速度の影響について動的散乱および粘弾性から検討している。急冷では一段階でのゾル-ゲル転移を起こし、徐冷ではゲル化が二段階で進行することを確認した。また、散乱強度の位置依存性の検討および散乱光強度の角度依存から得られる相関長の検討からゾルおよびゲルの構造を明らかにした。そして、ゾル (61℃以上) とゲル (35℃以下) の中間状態では Zipper-like な会合が生じていると推定した。

第4章では、中間状態が発現するようなアガロースの濃度依存性について  $C^*$  の観点から検討している。徐冷過程においては  $C^*$  以下でゲル化は一段階で起こり、転移温度は 38℃~34℃であるのに対し、 $C^*$  を超えると二段階ゲル化が起き、濃度の増加に伴い中間の散乱光強度の揺らぎが消失して一定値を示すことを確認した。そして、3% (w/w) 近くでの高温側での遅いゲル化と

40℃付近での速いゲル化は、動的粘弾性測定からは区別されるが、光散乱法では区別ができなくなることを見出し、その理由を分子鎖の接触確率による会合との関連で説明した。

第5章では、ゲルの時間-強度相関関数が  $C^*$  を境に変化することに着目し、協同拡散モードの有無からゲル中の分子挙動を検討している。 $C^*$  以上では共同拡散が見られないのに対し、以下ではこのモードが確認された。ゲル化限界濃度 (0.05~0.1%) 付近ではすべての分子がゲル化に関与するという仮定の下に検討を行った結果、ゲル中に拡散モードは確認されなかった。このことから、ゲル中の拡散モードは網目によるものではなく、ゲル化に関与しなかった分子によるものと考えられた。また、徐冷試料にはゲル化限界以下でも不均一構造ができており、散乱体はゲルの網目ではなくより大きなドメインであることが示唆された。

多くの高分子ゲル系においては  $C^*$  以下の相関長は会合体の大きさを、ゲルでは網目の大きさを反映すると考えられている。しかし、徐冷では約 10 倍程度大きな相関長が得られたことから安定化が長いほどゆっくりとした構造形成が起こり大きなドメインや不均一構造が形成されると判断した。このことはゲルのドメインが網目的な役割を果たしていることを示唆している。

第6章は上記結果の総括である。

以上の様に本研究は、古くから食品や培地、クロマトグラフィーの担体など様々な分野で利用されている天然高分子アガロースに関して、従来未検討であった徐冷におけるゾル-ゲル変換過程を動的粘弾性法および光散乱法を用いて急冷過程と比較検討し、そのメカニズムの違いを明らかにしたものである。本研究により得られた基礎的知見はアガロースの新規な用途展開に大きく貢献することが明らかである。よって、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。