

(阪大院 基礎工・極限研セ) 小笠原 麻友、中川 佑歌子、剣持 淳也、  
松田 広久、長澤 裕、岡田 正、宮坂 博

【序】トレハロースなどの糖類は、凍結・乾燥状態において生体の保護剤となるということで知られている。そのメカニズムは、水の代替物質となってタンパク質表面に結合したり、ガラス転移を起こしたりすることによるものだとされている。近年、水の代替物質としての糖類の機能を探るため、糖と水との相互作用について広く研究されている。そこで我々は、糖水溶液中におけるミクロな粘度依存性を測定することを試みた。

【実験】使用したトリフェニルメタン色素であるマラカイトグリーン(MG)は、そのフェニル環の回転運動による無輻射失活過程、つまり電子励起状態寿命が溶媒のミクロスコピックな粘度に依存しているということが知られている。そこで、当研究室自作のキャビティダンプ型フェムト秒 Kerr レンズ自己モードロック Cr:forsterite レーザーを用いた Pump-Probe 法により、粘度の異なる糖水溶液中の MG の励起状態寿命を測定した。実験は、レーザーの第 2 高調波(635 nm、fwhm:30 fs)をビームスプリッターで 2 つの光にわけ、Pump 光約 1 nJ、Probe 光約 0.1 nJ のエネルギーで行った。糖水溶液の作成にはトレハロース、マルトース、ラフィノース、グルコース、フルクトースを用いた。

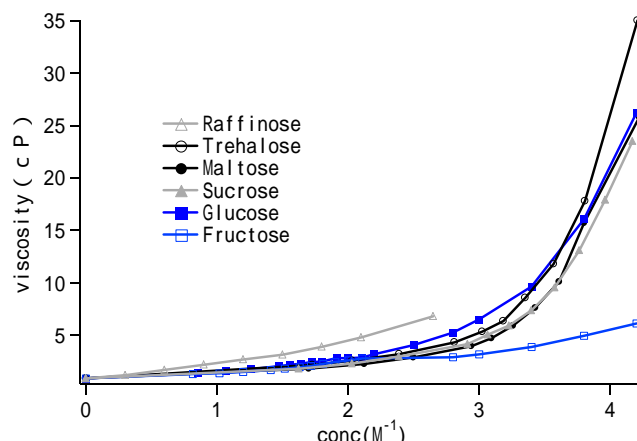


図 1. 糖水溶液の粘度の単糖部位濃度測定結果

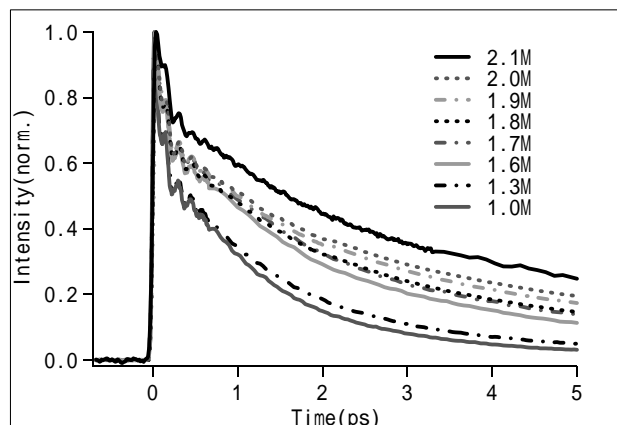


図 2. トレハロース水溶液中の MG の PP 信号

【結果と考察】図 1 はそれぞれの濃度の糖水溶液における粘度測定の結果である。これより、粘度は糖濃度とともに非線形に大きくなることがわかった。これは、過飽和状態になることで糖分子同士が会合するためではないかと考えられる。図 2 は、トレハロース水溶液中の MG の Pump-Probe 測定結果である。このように MG の励起状態寿命ははっきりと濃度依存性を示していることがわかった。他の糖水溶液についても同様の濃度依存性が見られた。また、PP 信号に見られた  $220 \text{ cm}^{-1}$  の振動は中心炭素のまわりのフリージングモードである。この Pump-Probe 信号についてフィッティングを行ったところ、ライズ成分 1 つと減衰成分が 3 つ見られた。

これらの寿命をそれぞれの粘度に対してプロットすると、図 3、4 のようになった。横軸は粘度(cP)、縦軸が減衰寿命である。

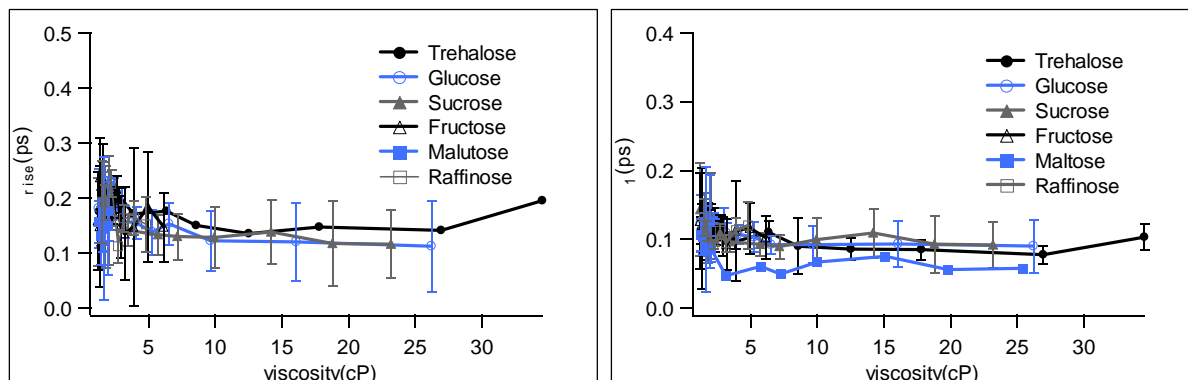


図 3. 300 fs 以内のライズ成分(左)、減衰成分(右)における粘度に対するプロット

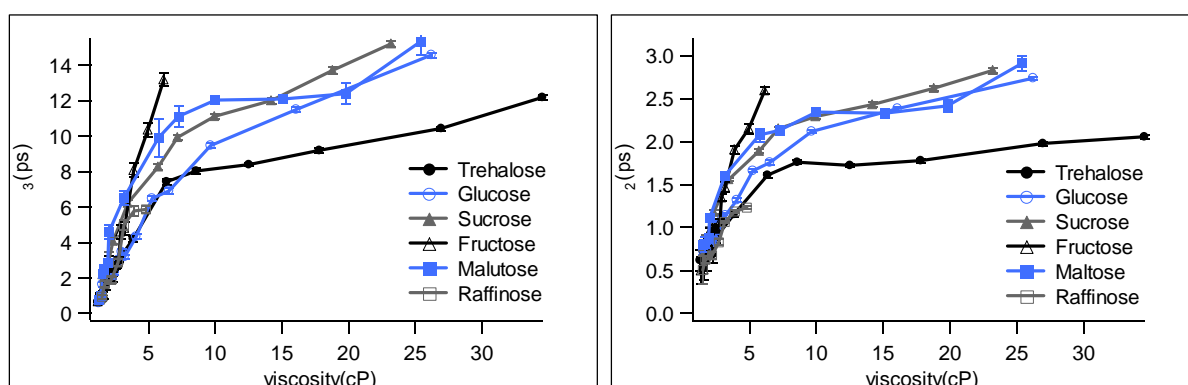


図 4. 長い減衰成分における粘度に対するプロット

まず、図 3 では 300 fs 以内の速い減衰成分とライズ成分の粘度に対するプロットを示している。これらの寿命はともに粘度依存性を示さなかった。対して、500 fs 以上の 2 つの長い減衰成分は図 4 のように粘度依存性を示している。粘度が 10 cP 以上のところでは傾きが変わっていることがわかる。これは、過飽和状態となることによりミクロな粘度の増加が抑制されたと考えられる。同じく図 4 から、トレハロースのみ他の糖類と比べて粘度依存性が小さくミクロな粘度の増加の割合が最も小さいということがわかる。これは、トレハロースは他の糖に比べて水素結合しやすいため MG との水素結合があまり形成されず緩和の障壁とならないためではないかと考えられる。しかし、水分子と水素結合が可能な OH 基の数は、二糖類が 8 個、一糖類が 5 個であり、全ての糖において OH 基 1 個に対する水分子の数はほぼ同数であることから、トレハロースのみ他の糖と比べて多く水素結合できるようには見えない。つまり、トレハロースは他の糖に比べて水素結合を形成しやすいということになる。このようなトレハロースの特異性が、前述のトレハロースの持つ保護能力に関連しているということが示唆される。