

超高速分光法による生体保護物質としての糖類の分子ダイナミクスの研究

大阪大学大学院基礎工学研究科 宮坂研究室 長澤 裕

トレハロース等の糖類は、生体への乾燥や凍結等の物理的環境ストレスに対し、蛋白質等の結合水の代替、水の過冷却状態の安定化、ガラス転移等で生体組織を保護している。例えば、クマムシと呼ばれる微生物は乾燥により体内水分の97%程度を失っても、水分がもどれば元通り生き返る。(図1)また、寒冷地に住むカエルやカメは厳冬期に身体全体がカチカチに凍結しても、春になって暖かくなり氷が融解すると活動を再開する。これらの生物の体内で糖類は分子レベルで乾燥や凍結から生体物質を守っていると考えられる。そこで、水分が蒸発して糖濃度が高くなり、最終的にガラス化する際に分子運動はどのような影響を受けているのか研究するため、我々は超高速分光法を応用している。ここではトレハロース等についての研究例を2つ紹介する。

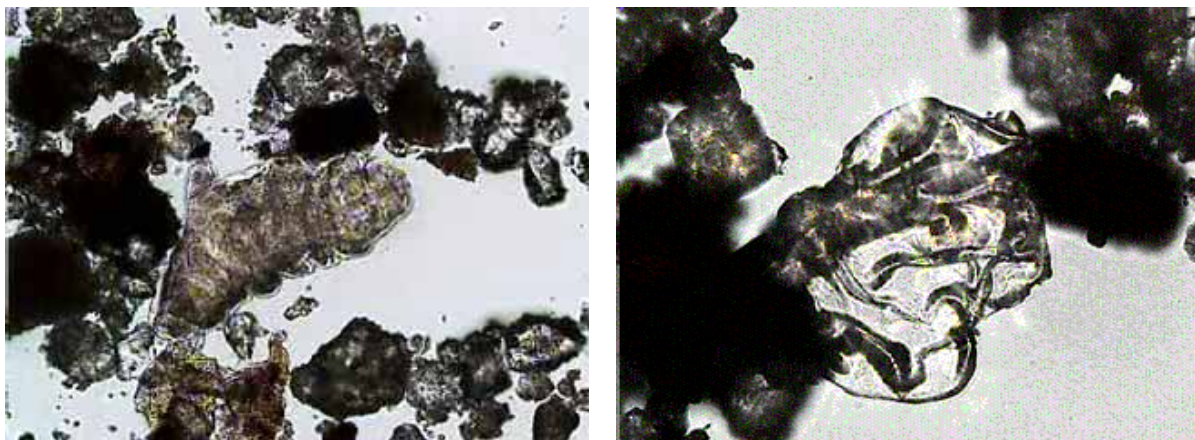


図1．左側が活動状態のクマムシで、右側が乾燥時の顕微鏡写真である。

1. TPM色素によるミクロスコピックな粘度測定

トリフェニルメタン系の色素であるマラカイトグリーン(MG)は、電子励起状態の寿命が溶媒のミクロスコピックな粘度に依存することが知られている。これはMG分子のフェニル基の拡散的回転運動が励起状態の無輻射失活に関与しているからである。そこでフェムト秒レーザーによる超高速分光学的な手法を用いて、濃度の異なる糖水溶液中のMG分子の励起状態寿命を測定することを試みた。低濃度のトレハロース水溶液中のMGの励起状態減衰は図2(a)のように強度をlogプロットすると、直線になり単一指数関数的な減衰であることがわかる。これに対して高濃度のトレハロース水溶液中の減衰は曲線となり、減衰が多指数関数的であることがわかる。これは水溶液の不均一性の増加を意味しており、高濃度でトレハロース分子同士が会合し、水素結合ネットワークを形成していることを示している。よって、トレハロース水溶液は他の糖類より粘度が高くなりやすく、ガラス転移温度も低いことがわかる。

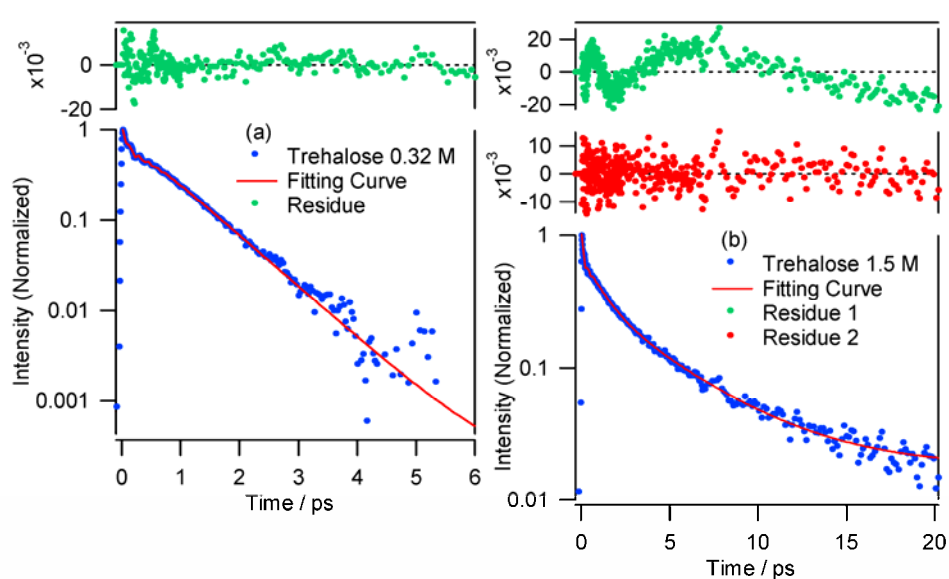


図2 . トレハロース濃度 (a) 0.32M、(b) 1.5M における MG の励起状態減衰曲線。

2 . フォトンエコー測定による分子の熱揺らぎの観測

フォトンエコー分光法により、電子の位相緩和時間を測定し、糖ガラス中での分子の熱揺らぎの強さや周波数に関する研究を行った。単糖類であるグルコース、二糖類のトレハロース、水素結合性ポリマーである polyvinylalcohol (PVA)の比較測定を行ったが、室温でのエコー信号の減衰は非常に速く、違いは見られなかった。ところが 10K の低温にすると、一番減衰の遅いのはグルコース、次いでトレハロース、一番速いのが PVA となった。これは分子量が小さいほど、分子間のスタッキングが密になって自由空間が減り、熱揺らぎの周波数が高振動数シフトしていることを示している。これはグルコースが耐凍結保護物質としては一番優れていることを示唆する。

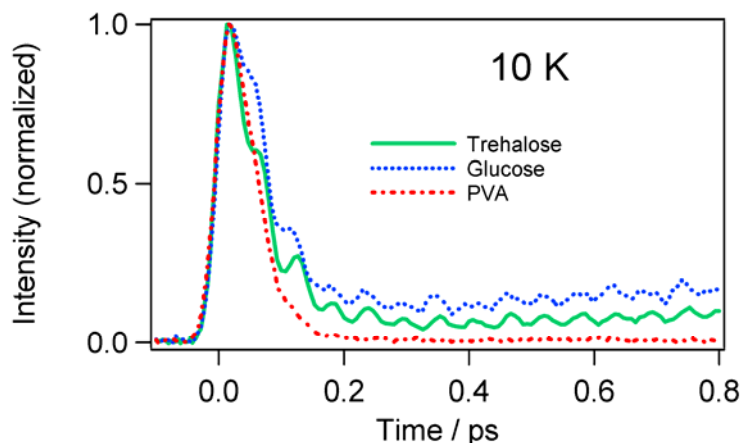


図3 . 10K におけるフォトンエコー信号。PVA からの信号の減衰が一番速い。