OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Interactions between water and biomaterials by infrared (IR) spectroscopy with a relative humidity control system
Author(s)	工藤, 幸会
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/72681
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　工藤　幸会　）	
論文題名	Interactions between water and biomaterials by infrared (IR) spectroscopy with a relative humidity control system （相対湿度制御付き赤外分光法による生体物質と水の相互作用）

論文内容の要旨

生命にとって水は必要不可欠のものであり，生体内の様々な生体物質が水と相互作用していると考えられるが，生体物質のどのような部分にどのような水がどのくらい吸着しているのかは良くわかっていない．本研究では，顕微赤外分光器に相対湿度制御セルを設置し，水晶振動子微小重量天秤(QCM)を組み込んだ新しい手法を開発し，水晶振動子の金電極上に膜状生体物質を作成し，相対湿度RHを約0 − 95 %の範囲で段階的に増加・減少させ，周波数変化量から吸着・脱着した水分量を求めた．同時に，赤外透過反射測定を行い，OH吸収帯や各官能基の吸収帯のシフトや面積の変化を解析した．

最初に，皮膚等の生体組織中に存在するコラーゲン（3重らせん構造）への水の吸着・脱着過程を調べた．相対湿度増加・減少に伴い，QCMより求めた吸着水量は増加・減少し，水の吸着脱着が確認できた．一方，OH + NH吸収帯(3700 − 3000 cm^{-1})をガウス型4成分で近似すると，アミド（NH）吸収帯面積はほぼ一定だが，自由水（3440 cm^{-1}付近）及び結合水（3210 cm^{-1}付近）が増加・減少した．低湿度では結合水が卓越し，ペプチド結合に吸着していると考えられたが，高湿度では自由水が増加し，脂肪族CHのピークシフトから，コラーゲン分子の表面に露出するアミノ酸疎水部と水分子の相互作用が示唆された．

ケラチンは皮膚や髪の毛，爪などを構成するタンパク質であり，2重らせん構造を取っている．QCMによる水の吸着量は，RH約80 %でケラチンへは17.0 wt%であり，コラーゲンの24.6 wt%よりも少なかった．OH + NH吸収帯面積は，コラーゲンの方が約2倍程度大きかった．ケラチンでは，結合水の吸着は少なく，自由水の吸着が卓越した．脂肪族CH_3のピークシフトから，ケラチン分子の表面に露出する疎水部先端と水分子の相互作用が示唆された．

細胞膜リン脂質の代表としてレシチンを，細胞間脂質としてセラミドを取り上げ，水の吸着を評価し比較した．水吸着量はRH約80 %で，レシチンへは12.2 wt%，セラミドへは1.2 wt%となった．レシチンでは，P−O, P−O−C及びC=O吸収帯がシフトし，一方セラミドでは，C−O吸収帯がシフトしたことから，これらの極性官能基に水が吸着したと考えられる．これらの吸収帯の面積と結合水・自由水のそれらとを比較すると，結合水が低湿度で上記の極性官能基に吸着し，自由水の一部がこれにさらに吸着したと考えられる．脂肪族CHの吸収帯面積は自由水と相関し，特にレシチンでは直線的な相関を示した．従って，疎水的な脂肪族炭素鎖に自由水が緩く相互作用していると考えられた．

これらの結果から，代表的な生体物質4つについて，水の吸着量，水と相互作用する官能基の種類，相互作用する水の種類（自由水，結合水）を定量的に評価することが出来た．本研究で開発した水晶振動子微小重量天秤(QCM)を組み込んだ相対湿度制御顕微赤外分光法は，生体物質と水の相互作用を調べる有力な方法と期待される．

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　工藤　幸会　）

	（職）	氏　名
論文審査担当者	主査　教授	中嶋　悟
	副査　教授	佐々木晶
	副査　教授	近藤　忠
	副査　教授	橋爪章仁
	副査　准教授	久冨　修

論文審査の結果の要旨

生命にとって水は必要不可欠であり，生体内の様々な生体物質が水と相互作用していると考えられるが，生体物質のどの部分にどの状態の水がどのくらい吸着するかは良くわかっていない．

工藤幸会氏は，顕微赤外分光器に相対湿度制御セルを設置し，水晶振動子微小重量天秤(QCM)を組み込んだ新しい手法を開発し，水晶振動子の金電極上に膜状生体物質を作成し，相対湿度RHを約0−95 %の範囲で段階的に増加させ，周波数変化量から吸着水分量を求めた．同時に，赤外透過反射測定を行い，OH吸収帯や各官能基の吸収帯のシフトや面積の変化を解析した．

最初に，生体組織中に存在するタンパク質であるコラーゲン（3重らせん構造）及びケラチン（2重らせん構造）への水の吸着過程を調べた．RH増加に伴い，QCMより求めた吸着水量は増加した．QCMによる水の吸着量は，RH約80 %でケラチンへは17.0 wt%であり，コラーゲンの24.6 wt%よりも少なかった．一方，OH + NH吸収帯(3700 − 3000 cm^{-1})をガウス型4成分で近似すると，アミド(NH)吸収帯面積はほぼ一定だが，自由水（3440 cm^{-1}付近）及び結合水（3210 cm^{-1}付近）が増加した．コラーゲンは低湿度では結合水が卓越し，ペプチド結合に吸着し，高湿度では自由水が増加し，脂肪族CHのピークシフトから，コラーゲン分子の表面に露出するアミノ酸疎水部と水分子の相互作用が示唆された．ケラチンでは，結合水の吸着は少なく，自由水の吸着が卓越した．脂肪族CH_3のピークシフトから，ケラチン分子内側の疎水部先端と水分子の相互作用が示唆された．

次に，細胞膜リン脂質の代表としてレシチンを，細胞間脂質としてセラミドを取り上げ，水の吸着を評価し比較した．水吸着量はRH約80 %で，レシチンへは12.2 wt%，セラミドへは1.2 wt%となった．レシチンでは，P−O, P−O−C及びC=O吸収帯がシフトし，一方セラミドでは，C−O吸収帯がシフトしたことから，これらの極性官能基に水が吸着したと考えられる．これらの吸収帯と結合水・自由水の面積を比較すると，結合水が低湿度で上記の極性官能基に吸着し，自由水の一部がこれにさらに吸着したと考えられる．脂肪族CHの吸収帯面積は自由水と相関し，特にレシチンでは直線的な相関を示した．従って，疎水的な脂肪族炭素鎖に自由水が緩く相互作用していると考えられた．

以上のように，工藤幸会氏は，代表的な生体物質4つについて，水の吸着量，水と相互作用する官能基の種類，相互作用する水の種類（自由水，結合水）を定量的に評価することが出来た．ここで開発した水晶振動子微小重量天秤(QCM)を組み込んだ相対湿度制御顕微赤外分光法は，生体物質と水の相互作用を調べる有力な方法と期待される．

よって，本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める．