

B & R



日本バイオロロジー学会
<http://www.biorheology.jp>

日バイレオ誌 (B & R, 電子版) 第25巻 第1号
J. Jpn. Soc. Biorheol. 25(1) (2011)

日本バイオレオロジー学会誌 (B & R, 電子版)
第25巻, 第1号, 2011

目 次

παντα ρει

東日本大震災でお見舞い申し上げます
マルチディシプリンによるアプローチの重要性

・・・・・・・・・・谷下 一夫・・・・・・ 1 (1)

解説

物質中のダイナミックな水構造の直接観測
(広帯域誘電分光からわかってきたこと)

・・八木原 晋, 新屋敷 直木, 喜多 理王・・ 2 (2)

研究紹介

ソフトマターのレオロジー

・・・・・・・・・・金田 勇・・・・・・ 12 (12)

学会参加記

日本機械学会 第23回バイオエンジニアリング講演会

・・・・・・・・・・山田 宏・・・・・・ 15 (15)

追悼記事

平川千里先生を偲ぶ

・・・・・・・・・・磯貝 行秀・・・・・・ 17 (17)

会告・行事予定

Journal of Biorheology へのご投稿のお誘い

第34回日本バイオレオロジー学会年会のご案内

第9回バイオレオロジー・リサーチ・フォーラムの御案内

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 18 (18)

東日本大震災でお見舞い申し上げます

マルチディシプリンによるアプローチの重要性

谷下 一夫*

平成 23 年 3 月 11 日の東日本大震災で亡くなられた方々には心からお悔やみ申し上げます。同時に被災地で未だに不自由な生活を余儀なくされておられる方々には心からお見舞い申し上げます。特に、本学会の会員の皆様で被災された方にはお見舞いを申し上げます。3 月 11 日という日を境に日本は大きく変わりました。それまでのように幾らでも電気を使えとか、スーパーに行けば食料品はいくらでもあるという状況を大きく変えてしまい、現代文明の脆弱さを私どもは思い知ったわけです。これまで科学技術が大きく進歩して、現代社会の仕組みが大きく変わりました。現代社会のダイナミズムは科学技術によって支えられる状態になりました。特に最近の技術はブラックボックス化し、機械を壊しても動く仕組みがよくわからなくなっています。このように進歩すればするほど仕組みがよく分からなくなっている科学技術に対する不信感が出始めているのも事実です。只今福島原発の重大事故による影響がどうなのか多くの人々が不安に陥っています。テレビや新聞では、色々な立場の専門家がコメントしていますが、結構思いつきの無責任な発言も目立ちます。その結果、一般の方々はさらに不安になります。このような時にこそ、専門家が技術に対して安全安心をどのように担保されているのかを社会に対して客観的に示す事が必要で、医療の分野では、レギュラトリーサイエンスという分野が立ちあがっております。技術の有効性に加えて、安全安心を確保するための明確な根拠を示さないと医療現場では医療機器や薬を使う事ができないわけですが、このような考え方は、医療以外にも当然適用すべきで、原子力分野にも必要な学問分野かと思われます。レギュラトリーサイエンスは、体系化された分野ではないため、個々の技術に関して、多面的にマルチディシプリンによるアプローチが必要となります。このマルチディシプリンによるアプローチは、日本で実は弱い部分ではないでしょうか。21 世紀になって、科学技術分野の融合が大事であるという論調が目立っていますが、各論になると依然として縦割りの教育や組織が根強いのも事実です。本学会は、正にマルチディシプリンによる新しい分野を開拓する事を目指しています。その意味でも本学会は日本で大事な役割を担っていると再認識している次第です。

最後に、被災者の方々の生活基盤である被災地が一日も早く復興し、福島原発事故の修復が完了されますようにお祈り申し上げます。

*慶應義塾大学理工学部システムデザイン工学科 [〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1]

物質中のダイナミックな水構造の直接観測 (広帯域誘電分光からわかってきたこと)

八木原 晋*, 新屋敷 直木*, 喜多 理王*

Shin YAGIHARA, Naoki SHINYASHIKI, and Rio KITA

*東海大学 理学部 物理学科 [〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1]

Department of Physics, School of Science, Tokai University

[Received: April 5, 2011]

Recent developments of broadband dielectric spectroscopy for aqueous materials including biological systems are reviewed. Dynamic behaviors of water molecules are affected by cooperative interactions with solute molecules or dispersed materials in water. Various behaviors of water structure observed in extensively wide scales of time and space such as temperature and concentration dependences of relaxation parameters suggest universal mechanisms of slow dynamics determining those structures, properties, and functions. Glass transition phenomena shown by thermal analysis in low temperature measurements are well explained with relaxation processes due to unfreezable water, ice and hydrated protein molecules. Dielectric behaviors of biological tissues are also described.

Key Words: broadband dielectric spectroscopy, water structure, glass transition

1. 緒言

生体系や高分子-水系のような複雑系物質の物性・機能を分子レベルで理解するためには、ダイナミクスを正確に観測する必要がある。種々の観測法はより広い観測時空間域でダイナミクスを解析するように進歩してきている。広帯域誘電分光 (BDS: Broadband Dielectric Spectroscopy; 1 μ Hz – 30GHz)¹⁾ は広い時間/周波数観測窓を特徴とし、物質の分極現象から分子ダイナミクスを観測する手法である。我々はこれまで 1 μ Hz–30GHz の広い周波数域で様々な含水物質の BDS 測定を行ってきた²⁻⁴⁾。

本稿では、最近の誘電分光による研究の推移を簡単に述べた後、水混合系における溶質分子と水分子の相互作用による協同的なダイナミクスや局所的なダイナミクスの溶質分子種依存性や普遍的性質について、実験・理論の両面から解説する。さらに、低温域で氷結した系における不凍水、氷、水和した溶質分子それぞれのダイナミクスと、熱分析で観測されたガラス転移との関連を示し、最後に生体組織への応用について簡単に触れる。

2. 誘電分光による最近の水構造研究の推移

純水の誘電分光では、25°C で約 8ps/20GHz の緩和時間/ピーク周波数を有する単一緩和過程が得られる⁵⁾。純水に無極性分子である 1, 4-ジオキサンを導入していき、水分量で規格化した緩和強度を水のモル分率に対してプロットしたものを

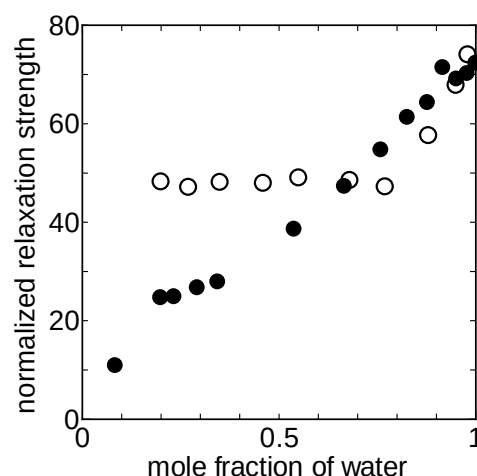


Fig. 1 Composition dependence of relaxation strength normalized by water content for water/1, 4-dioxane mixtures. Ref. 6 (○); Recent data (●).

図 1 に示す. 80 年代の時間領域測定 (TDR: Time Domain Reflectometry) システムによる報告⁶⁾では, 白抜きのプロットに見られるように, モル分率 83% (5/6) での屈曲から, その緩和が個々の水分子の挙動でなく, 互いに相関がおおよそ 5, 6 個の水分子の協同的挙動であると解釈された. その後 90 年代後半の計測技術の進歩から, 図中黒のプロットのように明確な屈曲点は見られず, 20%以下の低モル分率領域では測定誤差のために, 明確な依存性の取得には疑問もあった. 最近の Schrodle らの精密測定では⁷⁾, この依存性が線形であり, かつ含水量が 0 (ゼロ) であってもなおその強度が残っていること, さらに 2 桁程度高周波側の THz 領域に識別できる小さな緩和過程があり, こちらの過程は含水量と共に減少するが, 100%になっても強度はやはり 0 にはならないと報告された. これらの結果は, 観測された緩和過程が構成分子に固有ではなく協同的な相互作用に基づくものであることを明快に示しており, 最近の THz 分光の結果⁸⁾と併せ極めて興味深い. したがって, 水分子の GHz 域過程が協同的なものであるという解釈には現在も変更はなく, また多くの二成分低分子混合系の緩和パラメータの含水量依存性がしばしば特異的な変化を見せることにも変わりはない.

水に他の分子を加えた溶液系や分散系では, GHz 緩和の緩和時間が増加しその分布が広がるスローダイナミクスを示す. このスローダイナミクスは構造形成の過程であり, 他の時空間スケールでも同時に観測される多様なダイナミクスとも関連している. 水系の分子動力学 (MD) シミュレーション⁹⁻¹⁰⁾でも示される水素結合ネットワークは, 水構造を考える際に最も重要な概念になってきた. 水素結合の生成消滅を伴う水分子の回転拡散における方向相関を, 20GHz/10ps 域の周波数/時間スケールで観測する GHz 域誘電緩和現象では, この水素結合ネットワークの動的挙動が観測されていると考えられており, その広い時空間領域での階層的相互作用を表現できる解釈が必要であることを示している. 相補的手法を含めたさらに広帯域での観測データや広い時空間スケールを扱う最近のフラクタル解析の有効性が期待される所以である.

3. 水素結合ネットワークのダイナミクス

3・1 水溶液系の常温域 BDS

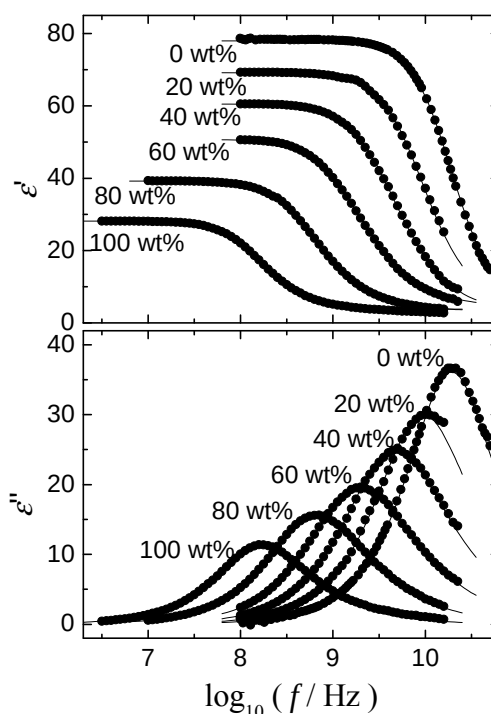


Fig. 2 Dielectric constants and losses for 1,3-butanediol in water at various concentrations at 25 °C. The solid lines are calculated by Debye or KWW function (see text).

図 2 にアルコール水溶液の誘電緩和スペクトルの一例として 1,3-ブタンジオール水溶液の結果を示した. 0 wt% は純粋な水で得られたスペクトルであり 20GHz 付近に単一の緩和を持つ. アルコール濃度の増加に伴いピーク周波数が低周波数側にシフトし, また誘電率が小さくなり, 純粋なアルコール (100wt%) の緩和へと連続的に変化していく様子 (スローダイナミクス) がわかる. 溶液で観測された緩和過程はアルコールと水の協同運動を反映していると解釈される. 純水では実線で示した Debye 型の関数

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (1)$$

を用いたフィッティングが良く合う. ブタンジオール水溶液での実線は次式に示す KWW (Kohlrausch-Williams-Watts) 型の関数

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \int_0^{\infty} \left[-\frac{d\Phi_K(t)}{dt} \right] \exp(-j\omega t) dt \quad (2)$$

$$\Phi_K(t) = \exp\left[-(t/\tau)^{\beta_K}\right]$$

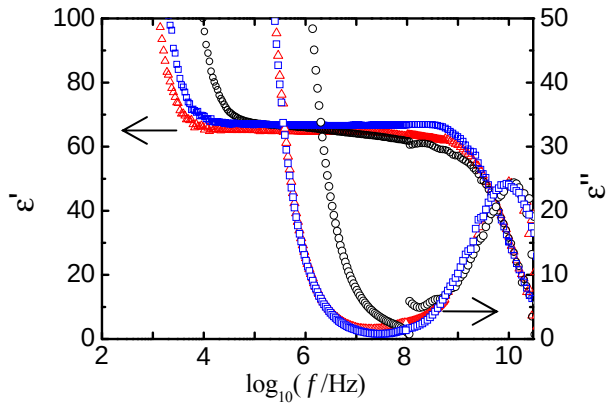


Fig. 3 Dielectric constants and losses for aqueous solutions of glucose (□), maltotriose (△), and pullulan (○) at 25 °C. The sample concentration is 40 wt% for all samples.

を用いてフィッティングにより得られたものである。ここで $\Delta\epsilon (= \epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ は緩和強度(低周波数極限の誘電率 ϵ_0 と高周波数極限の誘電率 ϵ_∞ の差)である。 j と ω はそれぞれ虚数単位と角周波数、 τ と β_k ($0 < \beta_k \leq 1$) はそれぞれ緩和時間および緩和時間分布の広がりを表すパラメータである。全濃度範囲で実験データと良い一致を示し、これより緩和時間 τ 、緩和強度 $\Delta\epsilon$ 、緩和の広がりを表すパラメータ β_k を得ることができ、定量的な解析や解釈が可能となる。様々なアルコール(炭素数が1~6, 水酸基1~3個)を用いた系統的な濃度依存性の研究において、誘電緩和スペクトルは図2と同様に大きな1つの緩和が、ピュアな水からピュアなアルコールへとシフトしていく傾向を示すが、緩和の形を詳細に解析すると、系や濃度によっては広い非対称な広がりを記述するHN(Havriliak-Negami)型の関数

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{\left[1 + (j\omega\tau)^\beta\right]^\alpha} \quad (3)$$

または対称な広がりを記述するCole-Cole型の関数

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (4)$$

の足し合わせがベストフィットの場合があり、アルコール水溶液の液体構造はアルコールの種類や濃度によって異なるとことがわかる¹⁴⁾。ここで、 α と β ($0 < \alpha, \beta \leq 1$) はそれぞれ非対称と対称な損失曲線の広がりを表すパラメータである。(3)式で $\alpha = 1$ の時Cole-Cole型に帰着し、(4)式で $\beta = 1$ のときはデバイ型の緩和となる。ここでは濃度依存性の例を示したが、

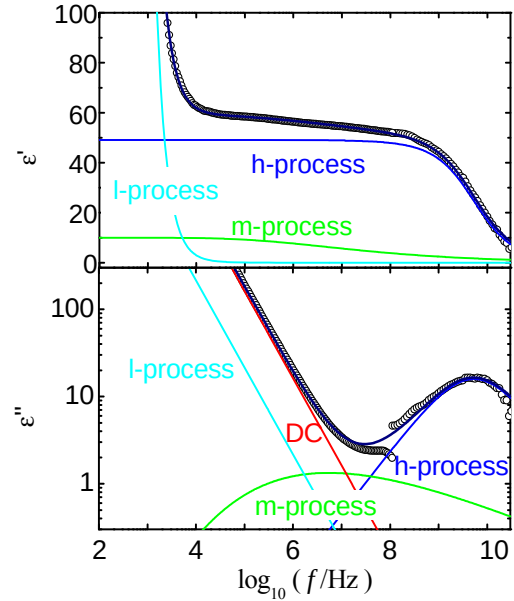


Fig. 4 Dielectric constants and losses of pullulan in water (60wt%) at 25 °C.

温度依存性の測定では、室温付近で1つに観える緩和が、低温になるにしたがい広がっていき、系によってはピークが2つに分離する場合がある。このように室温で混合し協調運動している液体を低温にすることで運動モードが分離される振る舞いを示すことがあるが、室温では各成分の緩和時間がほぼ等しく分離して観察されないだけでも考えることもできる。したがって、温度依存性の測定により液体構造に関するより詳細な知見を得ることが可能であり、これについては後述する。前出のジオキサン水溶液(図1)では、ジオキサンが非極性の分子であることから、主に水分子の水素結合ネットワークに関する情報が得られたが、水素結合性の極性溶媒であるアルコール分子はネットワーク形成に直接含まれるので、水分子との相互作用によりさまざまな液体構造を形成しその振る舞いは複雑である。その意味で、図3に示すグルコース、マルトトリオース、およびプルラン水溶液(40wt%)の誘電緩和スペクトルも水素結合ネットワークの興味深い知見を与える。すべてのサンプルで観測された複素誘電率の実部で10⁴Hz付近、また虚部で10⁶Hzの大きな緩和過程は、電極分極や直流電気伝導成分の寄与でありここでは議論しない。スペクトルの実部の10⁶Hz付近を比較するとわかるように、グルコースでは水由来の緩和の位置(10⁶Hz付近)にひとつだけ緩和が観測されるが、プルラン水溶液では同濃度の溶液にもかかわらず、水とプルランのそれぞれに由来する2つの緩和過程が観測

される (詳細は図4で示す)。マルトトリオースでは小さいながらも、水由来の緩和の低周波側にもうひとつの緩和が存在する。グルコースでは、分子内の水酸基は水分子との水素結合ネットワークの一部として振る舞うように解釈できる。一方、分子量の大きなプルランでは高分子主鎖の存在により、バルクな水とは異なる、高分子と協同運動している水分子の存在が示唆される。これらの研究より、水分子と溶質成分の相互作用を理解し、さらには水分子が生体で果たす役割を分子レベルで調べていくことが期待される。

図4に 60wt%プルラン水溶液の誘電緩和スペクトルのフィッティング例を示す。高周波側の緩和 (h-process), 10^7 Hz 付近の緩和 (m-process), 低周波側の緩和 (l-process), さらに DC 成分の足し合わせでスペクトルが記述できる。濃度依存性の詳細な解析やグルコースなどの他の糖水溶液との比較により、それぞれの緩和過程は水由来 (h-process), プルラン由来 (m-process), 電極分極 (l-process) と同定されている。h-process に着目すると、高分子濃度が増すにしたがい緩和強度は小さくなりまたその位置は低周波側にシフトする。そして緩和時間分布の広がりが大きくなっていくことから、水由来の緩和過程はプルランの影響を受けていることがわかる。一方、高分子由来と同定された m-process は、その緩和強度の大きさから高分子そのものの極値としては大きすぎるため、水と相互作用し協同運動している緩和過程と考えられる。このように、広帯域測定をすることで、水分子と高分子の相互作用に関する知見が得られる。

3・2 アルコール-PVP 混合系の BDS

炭素数 1~10 個のモノアルコール (n-alcohol) および水を用いたポリビニルピロリドン (PVP) 溶液の PVP 濃度を 0~50wt% の範囲で変化させ 25°C における BDS 測定を 30 GHz~40 Hz の周波数域で行った¹²⁾。その結果、アルコールの緩和が 2GHz~100MHz の周波数域に観測され、この緩和とは別に PVP 分子鎖の局所的な運動による緩和 (便宜上この緩和を PVP 緩和とよぶ) が 10MHz~10kHz の周波数域に観測された。(図5) メタノールからプロパノールまでの比較的炭素数の少ないアルコールでは PVP 濃度の増加と共にアルコールの緩和時間が増加するが、ブタノールよりも炭素数の多いアルコールではアルコールの緩和時間が減少した。これは、PVP 濃度の増加による溶液中の水素結合可能な部位の密度、 ρ_{HB} , に応じて緩和時間が決定されていることを示す。した

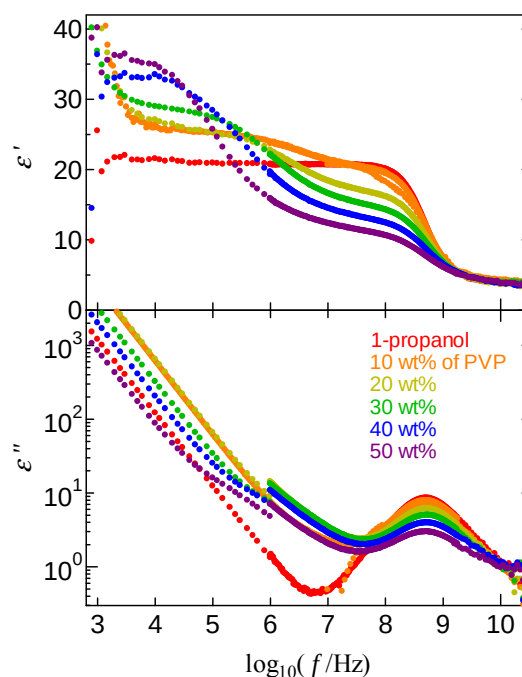


Fig. 5 Dielectric constants and losses for PVP/1-propanol mixtures with various concentrations at 25°C. The colors indicate the PVP concentrations as shown in the figure.

がって、水や 1 価アルコールと高分子の混合系における GHz 緩和は、水素結合ネットワークのダイナミクスを反映しているのである。

従来、無極性溶媒中の高分子鎖の局所的な分子運動による緩和が観測されてきたが、PVP 緩和はこれらと同様な周波数領域で観測された。緩和強度が PVP 濃度にほぼ比例し、損失ピークに対し高周波側が広がった非対称な緩和を示す。無限希釈状態の緩和時間が溶媒の粘度で決まる。また、アルコールよりも誘電率の小さいクロロフォルムと PVP の溶液の、さまざまな濃度、温度で緩和を観測したところ¹³⁾、温度の低下とともに見かけの活性化エネルギー (緩和時間の温度依存性) が大きくなる Vogel - Fulcher - Thammann - Hesse (VFTH) 型の温度依存性を示した¹³⁾。これらの特徴は無極性溶媒中の高分子の緩和と同様である。さらに、緩和強度から計算した PVP の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさが、量子化学計算で得られた値と一致した。以上の結果より、PVP 緩和が、溶液中の PVP 鎖の局所的な分子運動に起因すると結論付けられた。

4. ガラス状態のダイナミクス

4・1 α 緩和と Johari-Goldstein 緩和

分子性液体、高分子など様々な物質の液体状態から固体までの多くの研究がここ 20 年間 BDS を用いて活発に行われてきた。一般に、物質が液体状態となる比較的高温の状態では、ナノ秒程度の緩和時間をもつ緩和が一つ観測される。温度の低下とともに緩和時間が大きくなり、主緩和（ α 緩和）に加え一つまたは複数の副緩和が α 緩和の高周波側に観測された。20 世紀半ばに高分子系で盛んに観測されていた複数の誘電緩和は、低周波側から α 、 β 、 γ と慣例的に呼ばれていた。最も低周波側に現れる α 緩和は様々な物質で共通な特徴を持つ。 α 緩和は損失ピークの低周波側より高周波側が広がった非対称な緩和曲線を示し、その緩和時間（ τ_α ）は VFTH 型の温度依存性を示す。これらの特徴から、 α 緩和が多く分子の協同的な運動であることや、 α 緩和を引き起こす分子運動がガラス転移の原因であり、 τ_α が 100~1000 秒になる温度で、熱測定によるガラス転移が観測されることが明らかになった。そのため τ_α が 100~1000 秒になる温度をダイナミクス観測によるガラス転移温度 $T_{g,d}$ として一般的に定義されるようになった。一方、高分子の β 緩和や γ 緩和はより自由に動ける側鎖などの分子内運動に起因すると解釈されてきた。しかし Johari と Goldstein は分子内に運動の自由度を持たない分子性液体でも α 緩和の高周波側に β 緩和が観測されることを示し、 β 緩和が必ずしも高分子の分子内運動だけが原因ではないことを示した¹⁴⁾。近年では、副緩和が α 緩和の素過程である Johari-Goldstein (JG)緩和とそれ以外の局所的分子運動 (local β 緩和) に分類されている¹⁵⁾。JG 緩和は局所的な分子運動であるが、協同的な運動である α 緩和の前駆的な素過程、つまり、多くの双極子の協同的な運動（ α 緩和）に発展する前の小さな空間の短い時間で起こる分子運動に由来し、 α 緩和と同様に様々な物質で普遍的に観測される。そのため分子内回転が存在しない低分子量分子性液体でも観測される。JG 緩和は、損失ピークに対し対称な広がりを示し、 T_g 以上の温度では α 緩和と同様に緩和時間は VFTH 型の温度依存性を示すが、ガラス転移温度以下では見掛けの活性化エネルギーが一定の Arrhenius 型の緩和時間の温度依存性を示す。一方、JG 緩和でない副緩和は、高分子の側鎖の一部の運動のような内部自由度を持つ分子の分子内運動に起因し、ガラス転移との直接的な関係はない。

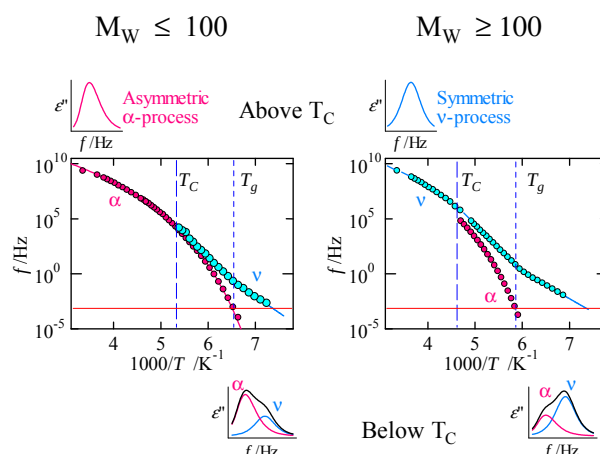


Fig. 6 Schematic representations of the relaxation processes observed for aqueous solutions with various molecular weight of solute. The small solute molecule ($M_w < 100$) at left hand side, and the larger solute molecule ($M_w > 100$) at right hand side. Top: dielectric losses above T_C . Bottom: dielectric losses below T_C . Middle: temperature dependence of the loss peak frequencies, f , of the α - and v -processes.

4・2 低温域で氷結しない水溶液系の α 緩和と Johari-Goldstein 緩和

近年、分子構造やガラス転移温度が異なる様々な溶質、グリセロール、エチレングリコール、エチレングリコールオリゴマー、ポリエチレングリコール、プロパノール、PVP、ポリビニルメチルエーテル (PVME)、フルクトースの凍結せずにガラス転移温度まで温度を下げることでできる濃度の水溶液で、非常に広い 10 μ Hz~10 GHz の周波数域、80~298K の温度範囲の BDS 測定が行われてきた¹⁶⁻¹⁹⁾。様々な水溶液で含水率や溶質の分子構造の違い（それによるガラス転移温度の違い）があるにもかかわらず、全ての水溶液で観測された水の分子運動に起因する緩和が多く共通な特徴を示すことから、最近この「水の緩和」を v 緩和と名付けた¹⁷⁾。図 6 にその概略を示す。さまざまな水溶液の室温付近の誘電緩和で、溶質の分子量によって水の緩和の緩和時間分布が異なることが確認されている¹⁹⁻²³⁾。アルコールなどの小さな溶質分子（分子量約 100 以下）の水溶液では、クロスオーバー温度、 T_C 、以上で損失ピークに対し非対称に広がった緩和が観測された。非対称な緩和の広がりが α 緩和と同様なメカニズムであると考え、小さな溶媒分子が水分子と協同的な運動を行うことで、非対称な広がりを示すと考えられる。 T_C 以下では、この非対称な緩和は α 緩和に

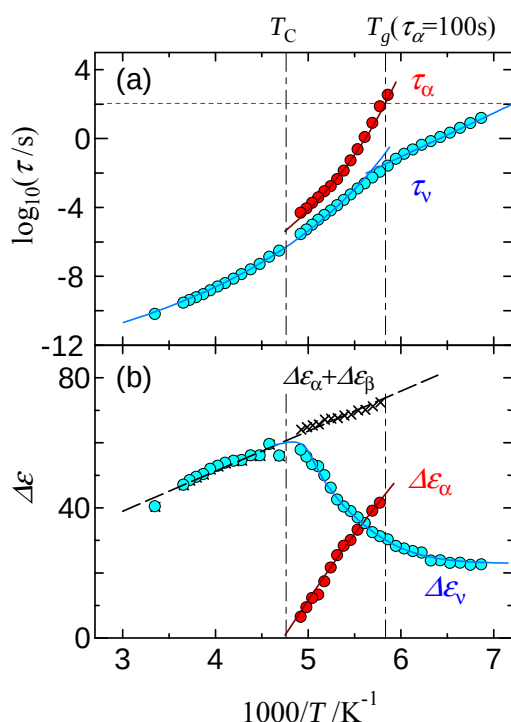


Fig. 7 Temperature dependences of the dielectric relaxation time, τ , and strength, $\Delta\epsilon$, observed for 65 wt% SEG/water mixture. Red and blue circles indicate the α - and v -processes respectively.

続き、 α 緩和の高周波側には v 緩和が現れた。一方、合成高分子や生体高分子などの分子量がおよそ 100 以上の溶質の水溶液では、 T_c 以上で損失ピークの低周波側と高周波側が対称的に広がった水の緩和が観測された。水分子は大きな溶質分子と水素結合を形成するものの、溶質分子の運動は水分子運動と比べ広い空間・長い時間スケールで起こり、これらの運動は異なった時間スケールで起こると考えられる。この場合、緩和時間が水より数桁も大きい溶質分子が、水分子に対しては静的な障害物のように振る舞って空間的制約を与え、その制限を受けた水分子の運動が対称的な広がりを示すと考えられる。この緩和は T_c 以下で v 緩和に続き、新たにその低周波側に α 緩和が現れた。

大きな溶質分子の水溶液の一例として、ペンタエチレングリコール (SEG) 水溶液で観測された α 緩和と v 緩和の緩和時間 τ_α , τ_v , と緩和強度 $\Delta\epsilon_\alpha$, $\Delta\epsilon_v$ の温度依存性を図7に示す。ガラス転移温度(T_g)以下では様々な水溶液で観測された τ_v はほぼ同等な値となり、図中では直線となる Arrhenius 型の温度依存性を示し、その活性化エネルギーは

50 kJ/mol 程度である。この温度依存性は T_g で変化し、 T_g より高温域では VFTH 型の曲線の温度依存性を示す。 $\Delta\epsilon_v$ も T_g 以下では温度依存性が小さいが、エンタルピー、エントロピー、体積の温度依存性と同様に T_g 以上では大きく変化する。図7bで見られるように、高温側では水と溶質の協同運動性が小さく、 $\Delta\epsilon_\alpha$ は小さいが、 T_c よりも低温で温度低下とともに協同運動性が強くなると $\Delta\epsilon_\alpha$ が増加し、 $\Delta\epsilon_v$ はその分だけ小さくなる。

このような v 緩和の特徴は、van der Waals 液体の混合溶液などの水系以外の JG 緩和と共通であり、さらに Na-バーミキュライトの 6 Å の厚み (水 2 分子に相当) に水和した水の層や、モレキュラーシーブス、シリカハイドロゲル、ポリ 2-ヒドロキシエチルメタクリレートに含まれた水でも同様な特徴を示すことから、水溶液では v 緩和が JG 緩和に相当し、 α 緩和は溶質と水の協同的な運動によるものであるという結論が得られた²⁴⁾。つまり、水溶液中では水分子の局所的な分子運動を素過程として、溶質と水分子の協同的な分子運動が起こっていることになる。

5. 氷結する系のダイナミクス

5・1 タンパク質水溶液のガラス転移

タンパク質は生体中で多様な機能と構造を有し生命活動の源となる物質である。そのため、多くの研究により様々なタンパク質の機能と構造およびその関係が明らかにされてきた。植物の種子に適度な温度下で水を与えると発芽が起こるように、タンパク質は T_g 付近での分子運動の急激な変化を含水率や温度を介して自然の中で巧みに利用していると考えられる。タンパク質-水系の分子運動は、様々な手法によって観測されてきたが、タンパク質の「機能」「構造」に対する「分子運動」からの理解は十分ではない。タンパク質の分子運動に水の存在は不可欠で、Ringe や Beece は、タンパク質の分子運動は水によって支配されている (slaved), と表現している^{25,26)}。しかし、室温付近では水とタンパク質の分子運動の速さは数桁も異なるため、一つの観測手段でこれらを同時に観測することは困難である。そのため、水またはタンパク質いずれかの分子運動の観測に基づき、両者を含んだ解釈やモデリングが行われてきた。

断熱カロリメトリーを用いた氷結した 20% (w/w) ウシ血清アルブミン (BSA) 水溶液の熱容量とエンタルピー緩和速度測定により、複数のエン

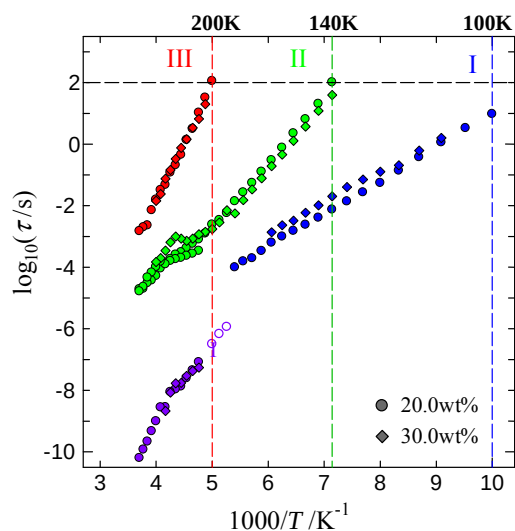


Fig. 8 Plots of relaxation times, τ , for 20 and 30 wt% BSA/water mixtures against reciprocal temperature of the processes I (blue), II (green), and III (red). Horizontal dashed line indicates the relaxation time is 100s. Vertical dashed lines indicate the glass transition temperatures of the process I, II, and III, at which the relaxation times are 100s.

タルピー緩和（ガラス転移）の観測が報告されている²⁷⁾。急冷後、200-240K でアニールした BSA 水溶液では、100K, 135K, および 180K 以上の温度で 3 つのエンタルピー緩和が観測された。断熱カロリメトリーで観測できる緩和は時間領域が比較的長い 100-1000s に限定されているので、これらの緩和のメカニズムを理解するためには、広い温度範囲および周波数域の BDS 測定が有効である。そこで我々は様々な濃度の BSA 水溶液の BDS 測定を 2mHz-1.8GHz の 13 桁の周波数域、80-270K の温度域で行ったところ²⁸⁾。氷結した BSA 水溶液で不凍水 (I 緩和), 氷 (II 緩和), 水和したタンパク質 (III 緩和) の 3 つの緩和が観測された。図 8 に 3 つの緩和の緩和時間の温度依存性を示す。3 つの緩和の緩和時間が 100s となる温度はそれぞれおよそ 100, 145, 200K であり、断熱カロリメトリーで観測されたガラス転移温度と良く一致した。つまり、熱測定で観測されたガラス転移を引き起こす分子運動を誘電緩和でとらえたことで、3 つの緩和を以下のように解釈することが出来る。まず、緩和時間が 100s あるいは 1000s となる温度が 100K 付近になる最も速い緩和は、低温でも液体状態で存在する不凍水の緩和である。緩和時間が 100s になる温度が 140K 付近になる中間の緩和

は水によるものである。また緩和時間が 100s になる温度が 200K 付近の最も遅い緩和はタンパク質分子の局所的な分子運動とその近傍の水の協同的な分子運動によるものである。BSA や他の水和タンパク質で観測された ν 緩和と α 緩和は、水複雑系の階層構造的な過程として不可分であり、水和タンパク質の分子運動が水の局所運動を前駆的素過程としていることを意味している²⁹⁻³²⁾。

従来、水を含んだ物質では主に氷結していない状態で分子運動が観測されてきた。しかし、氷結した BSA 水溶液の BDS 測定により、氷結した系においても、氷結しない系で現れた α 緩和と JG 緩和 (ν 緩和) が同様に観測されることが示された。

我々はよりシンプルな構造の物質（低分子量分子や高分子等）の水溶液のダイナミクスにも注目し、ガラス転移の原因となる水と溶質の協同的な運動である α 緩和と ν 緩和を観測した。タンパク質水溶液で観測されたタンパク質の構造ゆらぎと水の緩和の関係は、他の水溶液で観測された α 緩和と ν 緩和の挙動にそれぞれ類似している³²⁾。水和タンパク質、水溶液、van der Waals 液体混合系の挙動の類似性から、van der Waals 液体混合系で得られた理論的な解釈をより複雑な水溶液へ適用し²⁴⁾、さらに複雑な水和タンパク質へと拡張することができた²⁹⁻³²⁾。つまり、さまざまな非結晶性物質で観測される α 緩和と JG 緩和の関係¹⁵⁾が、タンパク質-水系の水和タンパク質と水分子運動の関係と同じであることを示した。

5・2 高分子水溶液の不凍水の緩和

高分子水溶液の温度を 0°C 以下に下げると水溶液中の水が凍結する。熱測定で比熱を温度に対してプロットすると、水の氷結が一次転移のピークとして観測される。このピークの面積より高分子水溶液中の水結した水の量、あるいは氷結しない不凍水の量を得ることができる。誘電分光法では低温でも氷にならない不凍水の緩和を任意の温度で直接観測することが出来るため、不凍水の量がわかるだけでなく不凍水の分子運動の緩和時間や緩和時間分布についても詳細に議論することが出来る。我々は PVP, PVME, ポリエチレニミン, ポリビニルアルコール (PVA) の 4 種類の水溶性高分子を用い、高分子濃度 10~40wt% の高分子水溶液の複素誘電率を 10MHz-10GHz の周波数域、+25~-55°C の温度範囲で測定し、不凍水の緩和を観測した³³⁾。これらの高分子水溶液中の水結温度

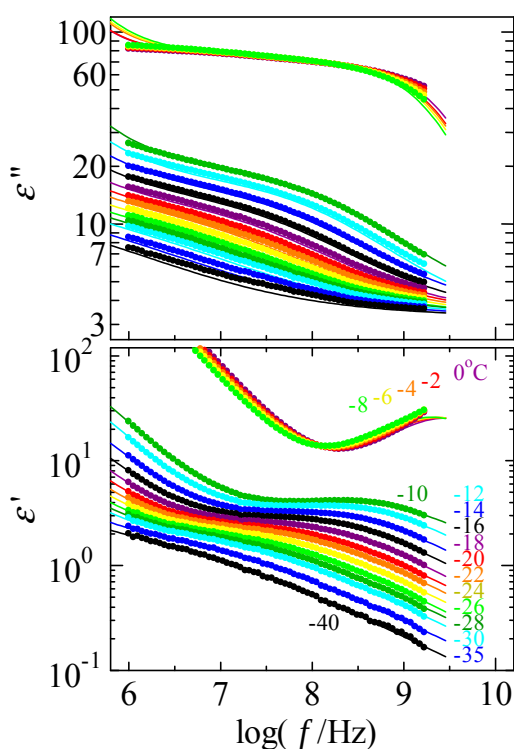


Fig. 9 Real and imaginary parts of the dielectric function for 30 wt% PVA/water mixture at various temperatures. The temperatures are presented in the figure.

T_f は $-10 \sim -2^\circ\text{C}$ の範囲である。図9は30 wt% PVA水溶液の 0°C から -40°C の温度範囲の複素誘電率である。 T_f ($-8 < T_f \leq -10$) で一部の水は結晶化し水の緩和が急激に小さくなる。一部の水は結晶化せずに高分子とともに不凍水として液体相に存在するため、 T_f 直下では水の緩和がGHz域に観測され、温度の低下とともに低周波側にシフトする。 T_f では、水の結晶化が起こるため水の緩和時間、緩和強度、緩和時間分布を表わすパラメータが急激に変化する。図10に10, 20, 30wt%PVA水溶液の水の緩和の緩和強度の温度依存性を示した。 T_f 以下では温度の低下とともに不凍水の緩和強度は減少し、緩和時間と緩和時間分布は大きくなった。 T_f 以下の不凍水緩和の温度依存性は、不凍水が温度の低下とともに徐々に結晶化し、それに伴う不凍溶液相の高分子濃度の増加によるものとして説明できた。高分子1gに対する不凍水量は、 T_f 以上のもともとの高分子濃度に関係なく、同じ高分子で同じ温度であれば一定で、高分子が不凍水量を決めていることがわかる。不凍水量は高分子の構造および温度によって異なる。一方、水の緩和の緩

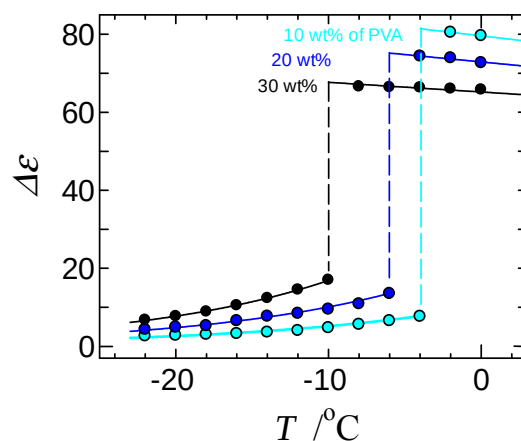


Fig. 10 Dielectric relaxation strength against temperature for the PVA/water mixtures with 10, 20, and 30 wt% of PVA.

和時間は T_f 以上では高分子濃度や構造によって変化するが、 T_f 以下では初期の濃度や高分子構造に依存しないことがわかった。この結果は、低温で不凍水として液体状態で存在するか、結晶化して水になるかどうかは、水分子運動の速さと密接に関係していることを意味している。

6 生体・食品分野への応用

図11は生体組織モデルとして食肉を用いたGHz域誘電分光測定の結果である。ここでは同軸型平面終端電極³⁴⁾による肝臓(豚レバー)、筋肉(鶏もも肉)、舌(豚タン)、胃(牛ミノ)の誘電緩和曲線が示されている。いずれも10GHz付近の水の緩和の他、低周波側にもイオン挙動の影響を受ける何種類かの緩和過程や直流電気伝導の影響が現れている。食肉の種類によってこれらの過程に違いが見られた。低周波緩和は水分量だけでなく、肉質や細胞レベルでの不均一構造の違いも反映しており、誘電分光から様々な生体組織情報を取り出すことが可能であることを示している。

実際の測定では、電極を押し付ける応力依存性や、計測データの時間依存性などの特徴も食肉組織によって明らかに異なる。例えば、測定中に水が蒸散しやすい組織もあれば、逆に水分の保持性が高い組織もあり、粘弾性的性質による変形の時間依存性も誘電率の経時変化に反映されている。

前節までに説明してきたタンパク質や糖類などの生体組織・食品の構成要素の誘電分光データ、さらに低温域での凍結やガラス状態での観測データで得られた、広帯域ダイナミクスの情報は極め

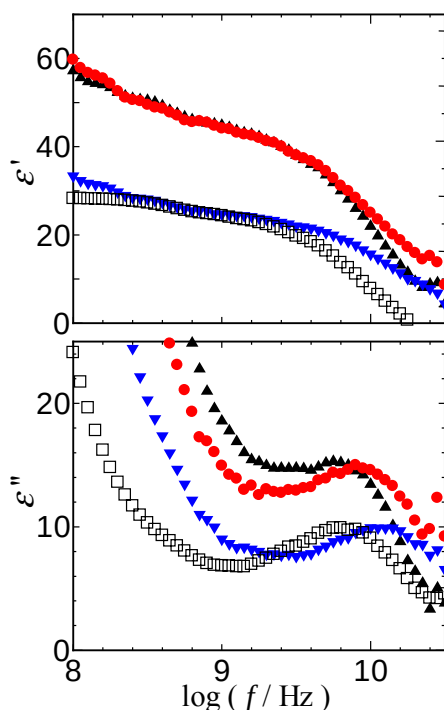


Fig. 11 Dielectric relaxation curves for beef liver (●), chicken thigh (▲), pork tongue (▼), and cow rumen (□).

て重要である。一方、これらの構成成分の単純な重ね合わせで生体や食品を理解することには困難があることも一般に認識されている。ここで重要なことは、この難しさが、水の水素結合ネットワークの有する階層的相互作用による構造形成に起因する複雑系としての特徴にある、ということの意味を正しく認識することである。この状況は生体や食品の場合には特に顕著であり、その理解のためには、ダイナミクスの広帯域観測は必要不可欠となっている。さらに時空間領域の広帯域性を確保するための多様な観測手法と、これらの統一的・相補的な新たな解析手法を構築することが望まれる。

7. 結言

誘電分光技術は従来からある一物性評価手法であるが、科学技術の発達と共に常に進歩しつつ今日に至っている。本稿であつかった含水物質や生体の観測では、現在の誘電分光技術の最大の特徴である広帯域性の恩恵は非常に大きい。バルクな水が他の物質と協同的に相互作用してスローダイナミクスを伴う構造形成を引き起こしていく一連

の振る舞いについて理解するためには、水構造の広帯域での直接観測が最も重要であることを改めて強調したい。水系に共通の構成要素である水構造の広帯域性に着目することで、より普遍的な構造・秩序形成過程のメカニズムの理解や新たな解釈を可能にすることが期待される。

謝 辞

本稿は東海大学分子複雑系研究グループ (RGMS) でのこれまでの研究活動を中心に解説した。RGMS メンバーと学外も含めた多くの共同研究者達の熱意と協力に心から感謝する。ここに挙げた研究成果の一部は科学研究費補助金により実施され、また応用的な試みを行うために、JST・シーズ発掘試験、同要素技術開発、神奈川科学技術アカデミー・コーディネート事業による助成を受けたことに深謝する。

文 献

- 1) Kremer, F. and Schonhal, A. Eds., *Broadband Dielectric Spectroscopy*. (Springer-Verlag, Berlin, 2002).
- 2) 八木原 晋, 新屋敷 直木: 生体内水構造のダイナミクスと広帯域誘電分光, 生物物理 **44**, 6, 2004.
- 3) 八木原 晋 他: さまざまな時空間領域におけるタンパク質と水のダイナミクス, 生物物理 **47**, 7, 2007.
- 4) 八木原 晋 他: 高分子中で水はどのように振る舞うか?, 高分子 **85**, 5, 2009.
- 5) 八木原 晋, "誘電緩和, 「水ハンドブック」 (1.5.2 水の構造解析の手法) 47-49", (丸善, 2003).
- 6) Mashimo, S. et al.: The Structure of Water and Methanol in p-Dioxane as Determined by Microwave Dielectric Spectroscopy, J. Chem. Phys. **96**, 4, 1992.
- 7) Schrodle, S. et al.: Dielectric spectroscopy of hydrogen bond dynamics and microheterogeneity of water + dioxane mixtures, J Phys Chem B **111**, 5946-5955, 2007.
- 8) Yomogida, Y. and Nozaki, R.: Dielectric study of acetophenone and its derivatives, J. Mol. Liq. **149**, 4, 2009.
- 9) Yokomizo, T. et al.: Rotational motions of solvent site-dipole field around a protein, Chem. Phys. Lett. **374**, 6, 2003.

- 10) 嶋崎 香 他: 分子シミュレーションを用いたオリゴマー-水混合系の分子特性解析, 東海大学理学部紀要 **45**, 17, 2010.
- 11) Sudo, S. et al.: Dielectric relaxation time and relaxation time distribution of alcohol-water mixtures, *J. Phys. Chem. A* **106**, 458-464, 2002.
- 12) Shinyashiki, N. et al.: Broadband dielectric study of dynamics of polymer and solvent in poly(vinyl pyrrolidone)/normal alcohol mixtures, *J Phys Chem B* **111**, 2181-2187, 2007.
- 13) Shinyashiki, N. et al.: Segmental Relaxation of Hydrophilic Poly (Vinyl Pyrrolidone) in Chloroform Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy, *Macromolecules*, (in press).
- 14) Johari, Gyan P. and Goldstein, M.: Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules, *J. Chem. Phys.* **53**, 2372-2388, 1970.
- 15) Ngai, K. L. and Paluch, M.: Classification of secondary relaxation in glass-formers based on dynamic properties, *J. Chem. Phys.* **120**, 857-873, 2004.
- 16) Cervený, S. et al.: Universal features of water dynamics in solutions of hydrophilic polymers, biopolymers, and small glass-forming materials, *Phys. Rev. E* **77**, 031803, 2008.
- 17) Shinyashiki, N. et al.: Relaxation processes of water in the liquid to glassy states of water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205113, 2007.
- 18) Sudo, S. et al.: Broadband dielectric study of the glass transition in poly(ethyleneglycol)-water mixture, *J Chem Phys* **124**, 044901, 2006.
- 19) Sudo, S. et al.: Dielectric study of the alpha and beta processes in supercooled ethylene glycol oligomer-water mixtures, *J Chem Phys* **121**, 7332-7340, 2004.
- 20) Shinyashiki, N. et al.: Shape of dielectric relaxation curves of ethylene glycol oligomer-water mixtures, *J. Chem. Phys.* **109**, 9843-9847, 1998.
- 21) Shinyashiki, N. et al.: Dynamics of Water in a Polymer Matrix Studied by a Microwave Dielectric Measurement, *J. Phys. Chem. B* **102**, 3249-3251, 1998.
- 22) Shinyashiki, N. and Yagihara, S.: Comparison of Dielectric Relaxations of Water Mixtures of Poly(vinylpyrrolidone) and 1-Vinyl-2-pyrrolidinone, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4481-4484, 1999.
- 23) Hayashi, Y. et al.: Dynamical structure of water around biopolymers investigated by microwave dielectric measurements using time domain reflectometry method, *J. Non-Cryst. Solids* **305**, 328-332, 2002.
- 24) Capaccioli, S. et al.: The Johari-Goldstein beta-relaxation of water, *J. Phys. Chem. B* **111**, 8197-8209, 2007.
- 25) Ringe, D. and Petsko, G. A.: The 'glass transition' in protein dynamics: what it is, why it occurs, and how to exploit it, *Biophys. Chem.* **105**, 667-680, 2003.
- 26) Beece, D. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **19**, 5147, 1980.
- 27) Kawai, K. et al.: Low-temperature glass transitions of quenched and annealed bovine serum albumin aqueous solutions, *Biophys. J.* **90**, 3732-3738, 2006.
- 28) Shinyashiki, N. et al.: Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin), *J. Phys. Chem. B* **113**, 14448-14456, 2009.
- 29) Ngai, K. L. et al.: Recent progress in understanding relaxation in complex systems, *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 535-541, 2010.
- 30) Ngai, K. L. et al.: Resolving the ambiguity of the dynamics of water and clarifying its role in hydrated proteins, *Philosophical Magazine*, 2010.
- 31) Ngai, K. et al.: Resolution of problems in soft matter dynamics by combining calorimetry and other spectroscopies, *J. Therm. Anal. Calorim.* **99**, 123-138, 2010.
- 32) Ngai, K. L. et al.: The protein "glass" transition and the role of the solvent, *J. Phys. Chem. B* **112**, 8326-8332, 2008.
- 33) Shinyashiki, N. et al.: Dynamics of water in partially crystallized polymer/water mixtures studied by dielectric spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **111**, 10079-10087, 2007.
- 34) Miura, N. et al.: Microwave Dielectric Properties of Solid and Liquid Foods Investigated by TDR, *J. Food Sci.* **68**, 8, 2003.

ソフトマターのレオロジー

金田 勇*

*酪農学園大学酪農学部食品科学科 食品物性学研究室

[〒069-8501 北海道江別市文京台緑町 582]

Food Physical Chemistry Lab, Department of Food Science, Faculty of Dairy Science

Rakuno Gakuen University

1. はじめに

食べ物のおいしさはどのようなファクターで決まるのか、と問われたら一般的には「味」という答えが返ってくるであろう。ではその「味」とは何かと更に考えてゆくと、この問題は一筋縄ではない深い問題であることに気づかされる。一般に言われる「味」あるいは「風味」の起源は化学物質として特定できる。塩味は主に塩化ナトリウムの濃度に、また甘味はたとえばショ糖の濃度に依存する。柑橘類の香りの正体はリモネンであろう。これらの化学物質が味覚あるいは臭覚のセンサー細胞を刺激することで「味」として認知される。それではここで具体的な食べ物として「たくあん」のおいしさの正体はという問題を考えてみる。化学的な味としては塩分やアミノ酸また酸味もあるだろうことは直感的に想像することができる。それではひとつの思考実験をしてみよう。たくあんを数切れフードプロセッサにかけてペースト状にしてみる。機械的に破碎されたたくあんの塩分やアミノ酸の濃度は不変であろう。揮発性のフレーバー成分もフードプロセッサは閉鎖系と考えれば保存されていると仮定する。さて、このペースト状のたくあんは「たくあん」であろうか？

食品の「おいしさ」は化学的な味のみならず「物理的な味」も極めて重要であることは論をまたない。食品の物理的な味を定量的に評価するために食品をひとつのソフトマターとしてとらえて、その物理学的、主に力学的物性研究(食感の定量化)、またその力学的物性を発現する起源を探るための物理化学的研究(ゲルの物理化学)が本研究室の大きなテーマである。

2. 研究紹介

マヨネーズのレオロジー

マヨネーズは食酢と食用油からなる o/w 型エマルションである。液体からなるマヨネーズであるが、ある条件では「固体」のように振る舞う(チューブから出したマヨネーズは簡単には流れない)。マヨネーズに変形を加えると弾性的応答が観察される。内油相比が極めて高いマヨネーズは分散相である油滴が変形し密にパッキングした状態にある。このような高内相エマルションでは界面張力由来の弾性が発現するのである。マヨネーズは高内相エマルションであるために同時に高カロリー食品ということにもなる。近年ではマヨネーズの低カロリー化を目指した低内相比のマヨネーズタイプのドレッシングが開発されている。我々はこのような低内相比の製品と一般的なマヨネーズの食感の違いの定量化を目指した研究を行った。

マヨネーズのような非ニュートン粘性を呈する物質の流動特性(力学特性)をどのような評価するかという問題は古くから研究がなされているが、我々はマヨネーズを「固体」とみなして静置状態から一定速度でずり変形を加えた際の応力を測定してマヨネーズの応力ひずみ曲線を得た。そしてそれを解析することで、一般的なマヨネーズと連続相に増粘剤等を添加することでマヨネーズ様にレオロジー特性が調整された低カロリーマヨネーズの力学特性を評価した[I. Kaneda, S. Takahashi, Food Sci. Tech. Res., (accepted)]。理想的な弾性体であれば応力とひずみは線形(フックの法則)であるが、マヨネーズの微小変形下での応力ひずみ

曲線は非線形性を示していた。ここでわれわれはフックの式を 2 次まで展開した多項式 (1) を用いて変形挙動を解析した。

$$\sigma = P_1\gamma + P_2\gamma^2 + \dots \quad (1)$$

ここで一次の係数はずり弾性率に対応する特性値であり、二次の係数はひずみ軟化 (値がマイナス) あるいはひずみ硬化 (値がプラス) の程度を定量化した特性値と考えることができる。魚肉すり身の加熱ゲル (かまぼこ) の「歯ごたえ」をゲルを一軸圧縮で変形させた際の応力ひずみ曲線をこの (1) 式で解析したところ、 P_1 と P_2 の比率が「歯ごたえ」とよい相関がありそうであることを確認している [金田勇 ら, 第 57 回レオロジー討論会要旨集, 324 (2009)]。

マヨネーズのケースでは一般的なマヨネーズは P_1 が高くかつ P_2 も負で絶対値は低カロリーマヨネーズよりも大きな値であった。これは一般的なマヨネーズは油滴粒子が密に充填しており一定の降伏応力があるものの、いったん変形が進めばすばやく軟化する。一方低カロリーマヨネーズでは連続相に添加された水溶性のガム類の特性が影響して粘弾性的な挙動を示していると考えられた。また微小変形下でのずり弾性率の温度依存性を調べてみると一般的なマヨネーズでは弾性率は温度とともに低下し、低カロリーマヨネーズは上昇した。これは一般的なマヨネーズの弾性の起源が界面張力であり、界面張力は温度とともに低下すること、一方で、低カロリーマヨネーズの弾性はおそらくは連続相に添加された水溶性高分子に負うところが大きいためにエントロピー弾性的な挙動が見て取れたのではないかと推察される。

逆相乳化系による寒天マイクロゲル

マヨネーズは卵黄レシチンにより形成された高内相比の o/w エマルションであるが、ある種のショ糖脂肪酸エステルも極めて高内相のエマルションを調製することができる。先述の低カロリーマヨネーズは油分を低減させ、連続相に水溶性高分子を添加することで食感を調整しているが、油分を寒天ゲルで置換することによっても低カロリー食品の開発が可能ではないかと考えられる。

寒天ゲルを油脂に代替するというアイデアはすでにいくつかの報告があるが、その課題は寒天ゲルのツブツブ感により食感を損なわないということであると考えられる。著者は寒天ゲルを機械的に破碎したマイクロゲルを化粧品に配合する検討を

行ったが [I. Kaneda, T. Yanaki, Nihon Reoriji Gakkaishi, 30(2), 89 (2002)] , 化粧品の使用感触の観点からはマイクロゲルのサイズが小さいことが重要であることが分かり、サブミクロンサイズの水膨潤性マイクロゲルの開発を行った [I. Kaneda et al., J. Colloid Interface Sci., 275, 450 (2005); I. Kaneda, A. Sogabe, Colloids and Surf., 270/271, 163 (2005)] 。これらの知見から、油脂代替として寒天ゲルを食品に配合する際にもサイズのコントロールが重要であると考えた。

実験系としては油分として流動パラフィンを用い、各種ショ糖脂肪酸エステルを溶解し、これに寒天熱水溶液を添加し w/o 乳化物を調製した。そして、この乳化物を冷却することで内水相を寒天でゲル化するという系を構築した。こうして得られた w/o 寒天マイクロゲル分散液の内相比を遠心分離および流動パラフィンによる希釈で調整し、そのレオロジー特性を調べた。高内相比のエマルションに強制的にずり変形を加えると、密にパッキングした分散相、すなわちこの場合は寒天マイクロゲル同士がその相対位置を変化させて流動してゆくと考えられる。この際の寒天マイクロゲル粒子間の摩擦がマクロな変形挙動に影響を及ぼすと予想でき、このような組成物を食品として応用する際には、この密にパッキングされた乳化粒子の変形挙動が食感として実感されることが考えられる。内相の体積分率を 0.5 以上に調整した寒天マイクロゲル分散体のずり変形下での応力ひずみ曲線を (1) 式で解析してみると、同一の寒天濃度で同程度の粒度分布で調製された寒天マイクロゲル分散体であっても配合した乳化剤の種類により P_1 と P_2 の値は大きく変化することが確認できた。すなわち、高内相マイクロゲル分散体の流動開始時の流動特性はその界面の状態に大きく依存することが明らかになった [E. Suzawa, I. Kaneda, J. Biorheol. (in press)]。

3. 今後の研究展開

本稿では当研究室の研究テーマのうち「食感の定量化」に関するテーマとしてのエマルション系のレオロジーに関する研究事例について述べたが、現時点ではこれらの力学特性値と食感との相関についての定量的な検討は未着手である。著者らは以前、乳液状化粧品の使用感触とクリープ測定によるレオロジーパラメータの相関性の検討をしたが、「注意深く制御された」という条件付ではあるが、ヒトの感触とレオロジーパラメータの相関

性を定量化できる感觸を得ている[A. Nakamura et al., *Nihon Reorogi Gakkaishi*, 37 (5), 247 (2009)]. この種の研究で常に問題になるのは、実際の咀嚼・嚥下の際にどの程度の変形速度で食物が変形するかというデータが不足していることである。口腔内や咽喉は形状が複雑であり、簡単には変形速度や変形量を見積もることはできないと思われるが、このような基礎的データをもとにレオロジー測定条件を決めなければまったく見当はずれなことになってしまう恐れがある。もう一点は測定サンプルの化学的特性をどのようにコントロールするか、ということである。食品は多種類の原料からなる複雑系であるのでサンプルの調製には注意が必要である。

当研究室のもう一つのテーマであるゲルの物理化学についても少し触れておく。先に述べた低カロリーマヨネーズに見られるように、水溶性多糖類は食感調整剤として食品加工においては地味ではあるが重要な原料である。我々は寒天およびサクシノグリカンの研究材料として取り上げ、その水溶液あるいはゲルの基礎的研究を進めている。寒天は日本人にとっては極めてポピュラーなゲル化剤であるが、寒天が形成するゲルの物理化学的特性にはまだまだ未解決で興味深い問題が残されている。たとえば室温付近では水溶性が著しく低下するアガロース分子がなぜあのように大量の水を抱えていられるのか？という素朴な疑問に的確に答えることは未だなされていないように思っている。最近ではアガロース分子と溶媒の相互作用に着目し、研究を進めている。

サクシノグリカンは微生物由来の多糖類であり、油井の二次回収用増粘剤として開発され、近年では化粧品あるいは生活用品用増粘剤として応用されているが、食品には未だ応用されていない。サクシノグリカンは二重らせん構造を持ち[I. Kaneda et al., *Polymer* 43, 1301 (2002)], 高い増粘効果があり耐塩・耐酸性も兼ね備えている[I. Kaneda, T. Yanaki, *Koubunshi Ronbunshu*, 59 (1), 8 (2002)]ため食品用の食感調整剤としてのポテンシャルは高い。著者らは、サクシノグリカン水溶液に塩を添加することでそのコンシステンシーが上昇する[I. Kaneda, Y. Onodera, *Nihon Reorogi Gakkaishi*, 37 (3), 167 (2009)]ことを明らかにしているが、ある種の有機酸の添加によっても水溶液の粘度が上昇するようである。最近ではサクシノグリカンをマヨネーズの連続相に添加して低内油相マヨネーズの食感を調整することを試みて興味深い結果を得ている[金田勇, 星加敦, 第58回レオロジー討論会要旨集, 250 (2010)].

4. まとめ

著者は企業での研究・開発の経験が長く、製品の開発はもちろんのこと、トラブルシューティングにおいてはその製品に含まれる原料の基礎的物性や組成物としての系の物理化学的性質の理解が極めて重要であると感じてきた。今後は基礎的な研究と並行して製品（食品・化粧品や生活用品など）を開発する現場の研究者との交流を通してソフトマターについての興味深い問題を見出して行きたいと考えている。

日本機械学会 第23回バイオエンジニアリング講演会

山田 宏*

2011年1月8日(土)と9日(日)の2日間にわたって熊本大学にて標記講演会が開催された。本講演会は日本機械学会の中のバイオエンジニアリング部門が企画しており、日本バイオレオロジー学会は協賛学協会の一つである。基調講演等を除く今回の一般の学術講演数は約290件であり、盛大なものであった。

初日の懇親会での部門長の挨拶によれば、バイオエンジニアリング部門の登録者数は(いつの時点と比べてのことか筆者の記憶にないのだが)3割増で、日本機械学会の会員数が減少しているなかで群を抜いており、一昔前の少数集団ではなくなっているとのことである。東北大学山口隆美教授の功績賞受賞挨拶(代読)でふれられていたように、当部門の懇親会は以前から学生を含めた若手の参加者が多いのが特徴である。これは当講演会設立当初からバイオメカニクスあるいは生体機械工学の分野の研究者を引張ってきた先生方(今では長老格)が若手研究者(当時は大学助手や学生で、現在は大学教授・准教授など)を大切にしてくよく面倒をみてきた賜物にちがいない。もちろん、部門登録者数の増加には医療やバイオ関連産業に関する研究に対する昨今の世の中の期待と需要の高まりも大いに関係していると思う。

当講演会では15領域に大別され更に細分化されたオーガナイズドセッション(OS)と通常セッションが用意され、多くの講演がOSの中でなされた。主なOS以下に列挙する。微小循環器系のバイオエンジニアリング、循環器系のバイオメカニクスと医療機器設計、血流のマルチスケールモデリングとシミュレーション、人工関節のバイオエンジニアリング、臨床応用を目指した骨・関節力学、脊椎・関節のバイオメカニクス、軟組織及びその構成要素のバイオメカニクス、硬組織のバイオメカニクス、インパクトバイオメカニクス、国内大学・研究機関のインパクトバイオメカニクス

研究の現状と展望、バイオシミュレーションに向けたイメージベースドモデリングの新展開、スポーツ・アンド・ヒューマン・ダイナミクス、義足と下肢装具の歩行メカニクス、福祉・リハビリテーション工学、Biomimetic Design、ティッシュエンジニアリング、MEMS技術を用いた細胞解析・制御、細胞・生体分子の計算バイオメカニクス、細胞・生体分子のバイオメカニクス、バイオヒート・マストランスファー、臨床医療のバイオメカニクス、生物と重力、これからの新しい「きぼう」利用を目指して、応用を意識した人材育成。

10室で平行して講演が行われたため、筆者一人に参加できたのは全セッションの1割にすぎず、全体を俯瞰するのが年々難しくなっている。ここ10年ぐらいで徐々に進行してきた傾向として組織や器官のバイオメカニクスに関する研究が減って細胞や細胞構成分子の研究が増えている。このようなマイクロ化の傾向とは別に今回筆者が感じたのは、デバイス関連の研究発表が増えていることである。生体情報測定のための新規デバイスの開発や従来型デバイスを用いた新規研究など従来のメカニクス(力学)中心の研究からそれに関連したメカニカルエンジニアリング(機械工学)的研究へのシフトを感じた。

一方、古くから存在する生体組織の力学的性質を調べる研究分野においても羊膜やクモ膜のような扱いにくい組織の研究に果敢に挑戦する意気込みを感じた。非接触で組織のひずみを計測する方法としてデジタル画像相関法が知られているが、近年、この手法を適用して生体組織のひずみを調べる事例が増えており、それぞれの研究グループが様々な工夫を施しているので、5年以内に対象組織に応じた測定技法が整備されるのではないかと思う。

血管病変の力学に関する研究も例年と同様に見ら

*九州工業大学大学院生命体工学研究科 [〒808-0196 福岡県北九州市若松区ひびきの2-4]

れた。脳動脈瘤や大動脈瘤に関する実験やより正確な流れを知るための構造流体連成解析，動脈硬化病変部を対象としてポリビニルアルコールを用いて作製した狭窄モデルによる変形計測や有限要素解析など，ここでは紹介しきれないが，実形状を用いてより深く追

求しようとする研究と単純モデルを用いて力学現象の特徴を調べる研究とがあった。

日本バイオレオロジー学会年会は今回の講演会に比べて医学分野の参加者が多いと思うが，そういった特徴が参加する意欲につながるとよい。

平川千里先生を偲ぶ

磯貝 行秀*

平川千里先生の訃報に接し（平成22年11月8日御逝去）、先生の御遺徳を偲び御冥福をお祈りいたします。日本バイオレオロジー学会名誉会員であられた先生がお亡くなりになったことは学会にとっては痛恨の極みであり、まだまだご指導ご薫陶を願う研究者は大勢おります。

先生は岐阜大学名誉教授で、御略歴は1929年10月24日のお生れ、1954年京都大学医学部をご卒業になりました。1977年心臓財団より佐藤賞を授与され、1978年岐阜大学医学部教授に就任され、第二内科・循環器学専攻を掲げました。特に静脈系の力学の碩学で、“静脈系コンプライアンスに関する研究”で厚生労働省循環器病委託事業を委嘱されるなど、心房機能、左心不全、肺高血圧症など体静脈還流曲線および静脈還流抵抗の視点より心肺の病態生理および治療に大きな貢献を成し遂げてまいりました。本学会誌（B&R）、7巻1号（1993）には優れた総説“静脈系の力学”が掲載されております。



特記すべきは、先生が第15回日本バイオレオロジー学会年会を年会長として岐阜市文化センターを会場として開催され、多大の成果を上げられ、斯学の発展に大きな貢献をなされたことであります。年会を開催されるにあたり、学会場の整備、論文発表の進行など企画運営に格別のご配慮を払われたことが、学会誌（B&R）、6巻3号（1992）に「第15回日本バイオレオロジー学会を開催して」の回想が述べられております。教室の伊藤助教授、荒川講師および秘書を動員し会員を迎えるにあたり、如何に心温まる接遇に意を用いられたかが拝察され、先生の学会を大切にすることのお気持ちが紙背に滲んでいおり深い感銘を覚えます。特別講演にはUCSDから台湾のアカデミア・シニカのバイオレオロジー部門の設立指導に派遣されていた宇佐美駿一先生をお招きして、

“Rheology: From Suspension to Molecule”（座長・平川千里先生）が行われました。経緯は平川先生が30歳のころ4年間京都府立医科大学第一生理学教室で故吉村寿人教授を共通の恩師と仰ぐ間柄であったことからお願いしたということです。宇佐美先生は平川先生より4年ほど先輩であり、現在なおニューヨークにあるカレッジでバイオレオロジー測定機器開発に携わっております。

思い出に残るのは、学会前夜理事会の後、暗闇迫る中、長良川に船を浮かべ篝火を灯した鵜飼いによる鮎漁の實際を御案内されたときのことです。川面に揺れる火映のもと素早い鵜の挙動と鵜匠の手捌きの絶妙さが印象的でした。

これからも天界より日本バイオレオロジー学会の歩みを御照覧ください。どうぞお導きください。

*東京慈恵会医科大学客員教授、日本医療伝道会顧問

Journal of Biorheology へのご投稿のお誘い

Journal of Biorheology 編集委員会

2009 年 7 月に *Journal of Biorheology* (JBR) 23 巻第 1 号を発刊し 2 年目となりました。24 巻第 2 号は会員の皆様に発送の準備をしている段階です。投稿論文も最近ではかなり増えて参りまして、掲載論文のダウンロード率も増えていると出版のシュプリンガー社から嬉しい報告を頂いております。学会としての重要な学術情報の発信源であるジャーナルを更に内容のレベルアップを実現させたいと考えております。

この機会に、会員の先生方からも是非ご投稿いただきたく、ここにお願い申し上げます。学会会則では、「日本バイオレオロジー学会はバイオレオロジー分野の研究発展を目的とし、その目的達成のための柱の一つが学術雑誌の発行である」とされています。*Journal of Biorheology* の刊行が続き、掲載される論文の質が高くなるならば、そのことは必ず学会の activity に反映されるものと考えられます。是非 *Journal of Biorheology* へのご投稿をお願い申し上げます。また、皆様が共同研究などされている海外研究者にも論文投稿を呼びかけていただきたく、ここにお願い申し上げます。

Journal of Biorheology (通称: JBR) の URL は、

<http://www.springer.com/physics/biophysics+%26+biological+physics/journal/12573>

です。ここから online 投稿ができます。

行事予定

第 34 回日本バイオレオロジー学会年会のご案内

日本バイオレオロジー学会会員の皆様

第 34 回日本バイオレオロジー学会年会を下記の要領で開催いたします。演題募集に対しまして、ポスター発表 21 件を含む 100 件の応募がありました。皆様のご協力に心から感謝いたします。年会プログラムの詳細は下記年会ホームページでご案内いたします。

また、抄録集は B&R 第 25 巻第 2 号として学会ホームページにアップいたします。事前に抄録集は郵送いたしません。学会ホームページにてご覧くださいますようお願いいたします。

年会ホームページではホテル案内等もいたしております。皆様のご参加をお待ちしております。なお、6 月 2 日には第 9 回バイオレオロジー・リサーチ・フォーラムも同じ会場で開催されますので、あわせてご参加くださいますようにご案内いたします。

第 34 回日本バイオレオロジー学会年会
会長 関 眞佐子

記

会 期：平成 23 年 6 月 3 日（金）、4 日（土）
会 場：関西大学 100 周年記念会館（大阪府吹田市）
年会長：関 眞佐子（関西大学システム理工学部）
年会実行委員長：田地川 勉（関西大学システム理工学部）
年会ホームページ：<http://fluid.phys.kansai-u.ac.jp/~bio2011/>

学術プログラム：

特別講演 大場謙吉教授（関西大学） 「循環・呼吸の力学とバイオレオロジー」

学会賞受賞講演

学術奨励賞応募講演

オーガナイズドセッション

- OS1 血管内治療
- OS2 循環器系ダイナミクスと疾患
- OS3 血液レオロジーと微小循環
- OS4 細胞・分子のメカノバイオロジー
- OS5 ティッシュエンジニアリング・人工臓器
- OS6 生体物質の構造形成と機能発現・制御
- OS7 ヘルスケア食品レオロジー
- OS8 その他

シンポジウム

- OS1 脳動脈瘤の CFD による解析
- OS3 臓器微小循環の可視化とバイオレオロジー
- OS4 デバイス技術による細胞解析・制御の最前線
- OS7 誤嚥症状判定用溶液の作成による嚥下困難者の食の QOL 向上

ポスターセッション

参加登録料（当日会場にて申し受けます）

会員： 5,000 円，非会員： 7,000 円，学生： 3,000 円

（講演抄録集 1 冊の代金を含みます）

聴講のみの学生は無料（講演抄録集は購入してください）

講演抄録集： 1,000 円

懇親会（6 月 3 日）参加費： 4,000 円

行事予定

第9回バイオレオロジー・リサーチ・フォーラムの御案内

日本バイオレオロジー学会会員の皆様

第9回バイオレオロジー・リサーチ・フォーラムを下記のとおり開催します。
今回のテーマは「微細加工技術とバイオレオロジー」です。

MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)とは、シリコン基板の集積回路微細加工技術を応用して作成したマイクロデバイスです。近年 MEMS 技術を利用して様々な細胞の操作やティッシュエンジニアリングの研究が始まっています。今回はこのような微細加工技術を利用した細胞の操作・計測・組織の再構築などに関する研究内容についてご紹介いただきます。多数の皆様のご参加をお待ちしております。

主 催：日本バイオレオロジー学会

日 時：平成23年6月2日（木） 16：00~18：00

場 所：関西大学100周年記念会館 第1特別会議室

テーマ：微細加工技術とバイオレオロジー

司 会：須藤 亮（慶應義塾大学理工学部）

講 演：

1. ボトムアップ組織工学：MEMSで生体組織を組み立てる

松永 行子 （東京大学生産技術研究所）

2. バイオMEMSを用いたマルチスケール細胞操作

益田 泰輔 （名古屋大学工学研究科）

参加費：無料 （事前参加登録は必要ありません。）

学会員で無い方の参加も歓迎します。

問い合わせ先：バイオレオロジー・リサーチフォーラム事務局

東京大学 大学院医学系研究科 システム生理学

E-mail: bme@m.u-tokyo.ac.jp

新入会員

以下、平成22年10月～平成23年3月までに新たに会員になられた方々のお名前です。

東藤 正浩

栗原 義一

村山 貴紀

金子 誠

前川 信二

古澤 豊樹

岡村 法宜

林 史夫

前田 英次郎

(計9名)

編集後記

本号のパンタレイで谷下先生も触れられております通り、今回は東日本大震災の被害、影響を多くの会員の先生方が受けられております。心よりお見舞い申し上げます。そのような状況の中でも皆様のご協力を頂き、ほぼ予定通り25巻1号が発行できますことは、大変有り難く存じます。今年からは年会要旨集も電子版B&R誌の一つの号として含めさせて頂くこととなりました。6月に開催の年会分からとなります。年会長の関先生、事務局の田地川先生はじめ事務局の皆様には、編集も含めて大変お世話になっております。また、以前からの課題となっておりました医学中央雑誌への掲載についても、土橋先生のご協力のお陰を持ちまして、準備を進めて頂いております。こうした状況ですので、更に多くの方々の目に触れて頂くことができ、学会の更なる活性化に繋げて頂けるのではないかと期待しております。手作りしています分、小回りがききますので、何か掲載に相応しい情報をお持ちでしたら、お気軽にご連絡ください。では、震災からの一日も早い復興を祈念しております。

(望月精一)

編集委員会

編集委員長 望月 精一

編集委員 市川 寿 喜多 理王 工藤 奨 坂元 尚哉
櫻井 秀彦 一杉 正仁 山田 宏 山本 徳則

日本バイオレオロジー学会誌 (B & R, 電子版) 第25巻 第1号

2011年4月15日発行

編集者 望月精一

発行者 谷下一夫

特定非営利活動法人 日本バイオレオロジー学会・事務局

〒376-8515 群馬県桐生市天神町1丁目5番1号

群馬大学大学院 工学研究科 応用化学・生物化学専攻 高分子物理化学研究室内

TEL/FAX 0277-30-1427

E-MAIL office@biorheology.jp