

I 型不凍蛋白質－水系のガラス転移挙動

水は非常に簡単な分子の形をしていますが、その固相は多様な構造をしており、温度と圧力によって 16 種類の異なる相が現れることが報告されています。私たちの日常生活で見られる氷は六方晶氷 (I_h 相) と呼ばれ、水分子中の酸素原子がダイヤモンド型の配置をとっています。一方水分子中の 2 つの水素原子は、水分子が“氷の規則”に従う条件下でランダムに配向します。また、結晶中の水分子の回転により氷の規則を破り、水素結合内に欠陥を生じさせる状態もとります。以上 2 種類の配向無秩序が凝固点以下の氷で存在していて、この無秩序性からくる配向エントロピーは系を冷却するにつれて相転移として現れるはずですが、しかし実際の観測では水分子の回転に必要な活性化エネルギーが大きいため、非常に長い時間をかけて冷却しなければ全ての水分子が規則的に配向できません。結果として冷却中に水分子の配向が無秩序な状態で凍結し、配向がガラス化した氷となるため、ガラス転移として観測されます。

一方で、この水分子の配向のガラス転移は氷にドーパントを導入することで配向の緩和時間が減少し、ガラス転移点が低温シフトすることが知られています。本熱学レポート No. 1 の研究紹介 3 に詳述されていますが、ガラス転移点の低温シフトが起こるのは氷に不純物を加えることで水素結合内の欠陥濃度が増加し、水素原子が再配向しやすくなるためです。当センターではこのような系の多くに対して熱容量測定を行い、ガラス転移の緩和過程を調べてきました。例えば HF 分子は水分子の格子点の一つと置換される際、水分子と異なり水素原子が一つ足りないため、水素結合上に欠陥が導入されます。結果水分子の再配向の緩和時間が早まり、ガラス転移点が低温側に現れます。このように、相分離ではなく、結晶内に分子が導入できれば、ガラス転移現象に変化が起こることが予測できます。上記のようなガラス転移は、観測時間のスケールが長い ($> 10^2$ s) 断熱法による熱容量測定や誘電緩和測定によって観測されます。それぞれの解析から得られる緩和時間や活性化エネルギーの情報がガラス転移の研究では非常に重要になります。

私たちが注目した I 型不凍蛋白質 (AFP-I) は、凝固点近傍の温度域で氷の表面と特異的に結合し、六方両錐型の小さな氷晶核を形成して、系全体に AFP-I と結合した氷晶核が分散した氷を作り出すといわれています。このように相分離を起こしていないような AFP-I と I_h 相の混合状態における水分子の配向のガラス転移挙動を明らかにすることが本研究の目的です。私たちは断熱法による熱容量測定を行い、ガラス転移の緩和挙動を調べました。熱容量測定の結果、驚くべきことに、AFP-I の氷中の導入によりガラス転移点が高温側にシフトする結果が得られました。熱容量を温度で割ったエンクラティ ($C_p T^{-1}$) を Fig. 1 に示します。0.1 ~ 5 %まではガラス転移点の濃度依存性がほとんど見られません ($T_g \sim 140$ K) が、0.01 %を境にガラス転移挙動は不連続に低温にシフトしました ($T_g \sim 120$ K)。いずれにしても水分子が再配向するための緩和時間が純粋な氷よりも増加しています。緩和時間のアレニウスプロット (Fig. 2) より、活性化エネルギーとプレアレニウス因子を計算したところ、活性化エネルギーは増加する一方で、プレアレニウス因子は変化していませんでした。この結果は氷結晶にドーブする場合とは異なるため、通常の氷結晶へのドーブとは異なる機構が働いていることを示唆しています。

なお、本研究は産業技術総合研究所の津田栄先生と共同で行われております。また、取り扱っている AFP-I は㈱ニチレイから提供されています。ここに厚く御礼申し上げます。

(東 信晃, 宮崎裕司)

発表

東 信晃, 宮崎裕司, 津田 栄, 中野元裕, 第 51 回熱測定討論会 (東京電機大学), 1C1610 (2015).

N. Azuma, Y. Miyazaki, S. Tsuda, and M. Nakano, the 70th Calorimetry Conference (CALCON 2015) (Baltimore, USA), O45 (2015).

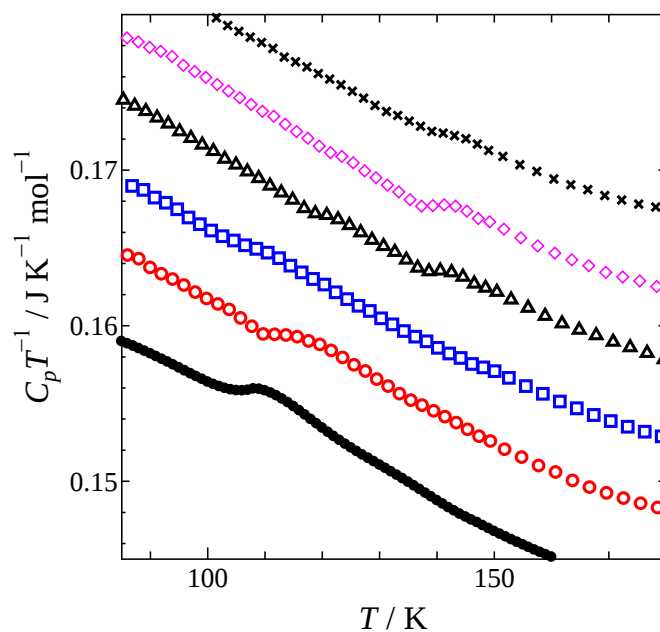


Fig. 1. Enclat plots of AFP-I + ice systems. Concentrations of AFP-I are 0 % (●), 0.001 % (○), 0.01 % (□), 0.1 % (△), 1 % (◇), and 5 % (×), respectively. Each concentration is shifted for the sake of clarity.

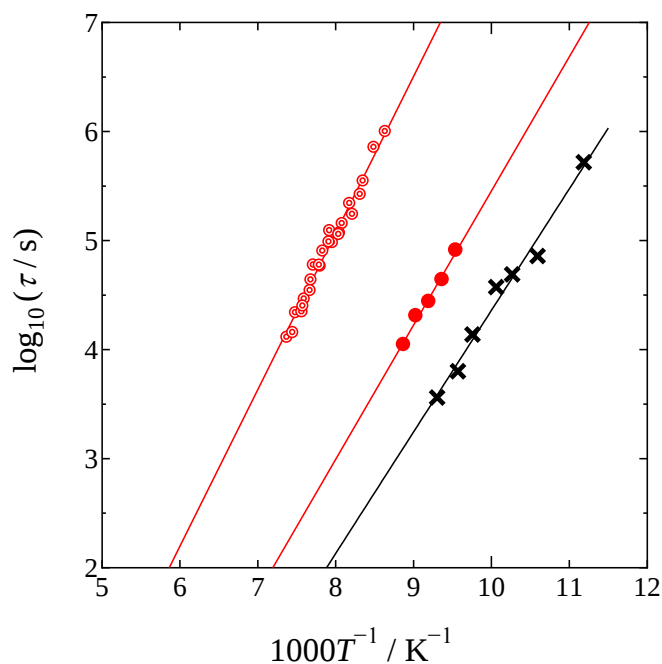


Fig. 2. Arrhenius plots of all the AFP-I + ice systems. ◎ represents temperature dependence of relaxation times for 0.1 – 5 %. ● indicates that for 0.001 %. × is that for pure ice.