

学位記	文科省報告
2006 4381	甲 乙2319

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文審査報告書

論 文 題 目

オクタノール液膜の電気振動のモデリング

Modeling of Electrical Oscillation
across Octanol Liquid Membrane

申請者

小川 武人

Takehito Ogawa

応用化学専攻 化学工学研究

2007年 2月

液膜電気振動現象とは、2つの水相間に有機溶媒相を液膜として挟んだ3相液膜で、片側水相に界面活性剤を加えると液膜間電位が経時的に振動する現象である。この振動挙動は、界面活性剤が水/有機相界面で吸脱着を繰り返すためと考えられている。振動現象を対象として、その界面活性剤の吸脱着などの動的挙動の解析、生体における振動現象との類似性から生体機構の解明および模倣、さらには非線形波形情報を利用した新しいセンサの開発などが行われている。しかし、その振動機構は未解明な点が多く、一般的な振動機構も提示されていない。

このような背景のもと、本学位論文では化学工学の技術を応用して振動現象を利用したこれまでにない分子認識液膜の作成、および電気振動現象のモデリングを行っている。分子認識液膜の作成では、対象タンパク質に親和性を有するリガンドを有機相中に加えることで、対象タンパク質に選択性を有した液膜を作成している。また、モデリングでは化学工学的な速度論から物質移動解析を行い、成功している。そして、2相系を用いて電気振動現象を観測することで、振動機構の解析を可能としている。

本論文は全5章から構成されている。

第1章は序論として、本論文を構成する各章の研究背景から得られた成果を簡潔にまとめている。

第2章では、「電気振動現象を利用した分子認識液膜の作成」と題し、分子認識能を有した振動系液膜の作成について述べている。液膜を介した電気振動現象と生体現象との関連性について、両者の類似性を広く調査している。また、本研究の主題である分子認識機能を電気振動現象で再現するために、脂質単分子膜や抽出など他の界面における生体親和性を利用した例を学び、それらの知見から振動現象を応用した申請者の研究へ活かしたこととは斬新な発想である。認識機能を再現するために用いたConcanavalin A(Con A)とアルキルグルコシド(A G1)についても、両者の親和性について既往研究を調査することにより、選定されていることがわかる。実験系としては、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、液膜を形成する有機相にオクタノールを用いている。このオクタノール系は、高い再現性を得るために用いている。また、Con Aに対する比較タンパク質としてウシ血清アルブミン(BSA)を用いており、BSAの性質からも妥当といえる。まずガラスセルを用いて振動の性質について調べている。ガラスセルを用いた実験では、類似の研究よりも溶液量が多いため、高濃度のSDSを必要とする。溶液容量による物質移動の変化と、必要となる界面活性剤濃度の関係を提示した重要な結果といえる。また、振動の原理について、液膜の両界面で発生する電位について検討することで、明らかにしている。親和性物質としてA G1とCon Aを加える際には、テフロンセルを用いて再現性を向上させている。振動現象の機構と計測電位の関係をもとに解析方法を定めており、その方法は妥当である。Con

AとA G1の親和性により、比較タンパク質である BSA では得られない電気振動の変化を観測しており、生体親和性を有する液膜の作成に成功している。またその認識機構についても充分な考察がなされている。本章で開発された電気振動現象を利用した分子認識液膜の作成は、これまでに例をみない研究であり、新規性は非常に高い。また、生体機能の模倣および解明に価値のある研究である。

第3章では、「水/オクタノール/水液膜電気振動現象のモデリング」と題し、オクタノール液膜振動現象のモデリングについて述べている。既往のモデリング手法について調査し、その内容と問題点を理解した上で、化学工学の概念にもとづくモデル構築を試みている。特に速度論によるモデリングを重視しており、それを振動波形全体のモデリングにまで発展させているのは例をみない。モデリングは既往研究および実験結果をもとに、その振動機構を考慮した上で構築されている。特に、オクタノール液膜における電気振動現象での Marangoni 効果をもとにしたモデル構築は斬新である。このことからも、モデリングの対象としてオクタノール液膜系を選んだのは妥当である。このモデルの妥当性は、界面活性剤のみを含んだ系において、そのフィッティング結果からも確かめられている。もっとも重要な仮定である有機相からの吸着の遅さについても、フィッティングで得られた速度定数で水相より 100 分の 1 となっている。この解析結果は、振動機構において Marangoni 効果を引き起こすのに必要な有機相側界面近傍における SDS 濃度の蓄積を速度論的に示したものであり、非常に価値が高い。モデリングの確認および添加物の影響を波形解析できるかを確認するため、NaCl を加えて振動を不安定とした系にもフィッティングを試みたところ、実測値と計算値は良好に一致している。また、このときの有機相中の吸着速度定数は高くなっている。これは、振動の発現には有機相からの吸着速度が小さいという機構説明と一致している。添加物が加わった系においてもモデルを適用できたことから、その解析への有用性は高い。また、モデルを用いたシミュレーション結果より、新しい知見として界面活性剤が有機相へ脱着していることを見出している。本研究で開発されたモデリングとそれによる解析結果は、振動機構を速度論的に考察することを可能としている。また、添加物の影響の解析も可能しており、味覚センサなどへの応用も期待できる発展性の高い成果である。

第4章では「水/オクタノール 2 相系振動機構の解明」と題し、2 相系での振動現象から、振動機構の解析について述べている。3 相液膜系では、電気振動現象における急激な吸着についていまだ充分な説明がなされておらず、本研究の必要性は高い。3 相液膜系では液膜を介した物質移動が複雑であるため、機構解析は困難である。本章では、そこで解析が容易な 2 相系で振幅の大きな振動現象の観測に成功している。このように 2 相系で单分子層の構築を伴うほどの大きな電気振動現象の報告は例がない。特に本研究では、3 相液膜系と同じ試薬、すなわち界面活性剤として SDS、有機溶媒にオクタノ

ールを用いて電位振動を観測している。また、その振動機構は振動波形から液膜系と同様な界面活性剤の吸脱着挙動によることを示している。このことから、この2相系における振動現象機構は液膜系における振動現象と類似のものであり、両者に共通した振動機構の解明に役立つことが期待される。この2相系を用いて本章では以下に示す興味深い知見を得ている。すなわち、フッ素樹脂セルを用いたとき、2種類のセル形状で同じ振動波形を得ている。一方でガラスセルを用いると振動が観測されないことから、容器素材の重要性が示されている。また、振動の起こる濃度条件では、界面活性剤の界面への吸着量が少ないことが示されている。これは前章の結論とも一致するものであり、2相系における振動波形解析の有用性がわかる。フッ素樹脂チューブを用いて管径を変化させた結果では、振動現象で重要な役割を果たすMarangoni効果を評価している。これまで、振動現象とMarangoni効果の関係を定量的に評価した研究はない。よって、この2相系を用いた振動時のMarangoni効果の評価は、今後の振動現象における吸着過程の定量的評価に向けて価値が高い。本研究で発見された水とオクタノールによる2相系での振動現象は、液膜振動との関連性が高く、振動現象の機構解明に貢献すると考えられる。

第5章は結論として、本研究により得られた知見がまとめられている。

以上で述べたように、本学位論文では、振動現象の分子認識機能の発現、モデリング、振動機構について、これまでにない新しい手法を用いてこれまでにない多くの成果を得ている。分子認識機能の再現は、電気振動現象を用いた生体模倣に新しい可能性を示している。また振動現象のモデリングと解析は、ヒトの味覚を模倣した複数種の物質を同時に認識できるセンサの開発につながる。また、振動機構が解明されれば、電気振動現象という未開拓分野を発展させるきっかけとなるであろう。これらは、電気振動現象を対象として、速度論および物質移動の観点から化学工学的に研究した成果である。未知な部分の多い研究分野に果敢に挑んで得られた成果は、化学工学分野における独創性と可能性を兼ね備えた研究により得られたものであり、電気振動現象の工学的応用にも大きく貢献するものと考える。よって本学位論文は博士（工学）の学位を授与するに値する。

2007年1月

審査員（主査） 早稲田大学 教授 工学博士（早稲田大学） 酒井清孝
早稲田大学 教授 工学博士（早稲田大学） 平沢 泉
早稲田大学 助教授 博士（工学） 東京大学 常田 聰