T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Behavior of Liquid Phase Components in Frozen Aqueous Solutions.
著者(和文)	宇山允人
Author(English)	Makoto Uyama
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9388号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岡田　哲男,石谷　治,小國　正晴,火原　彰秀,塚原　剛彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9388号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第　　　　　　　号	学位申請者氏名	宇山允人

論文審査審査員		氏　名	職　名		氏　名	職　名
	主査	岡田哲男	教授	審査員	塚原剛彦	准教授
	審査員	石谷　治	教授			
		小國正晴	教授			
		火原彰秀	准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、"Behavior of Liquid Phase Components in Frozen Aqueous Solutions”と題し、5 章からなる。

第 1 章"General Introduction"では、本論文研究の背景を述べている。医薬品や化粧品などの化成品には法令上凍結保存が求められることがあり、凍結それに続く解凍の過程で品質や外見が大幅に変化するものとしないものが存在する。しかし、その原因は明らかではないが、化成品に含まれる pH 緩衝成分や微量の有機溶媒などが原因として考えられ、これらの凍結挙動や氷界面での分子挙動を理解・解明することが重要であると述べている。

第 2 章"Experimental”では、本論文研究で用いた実験手法についてまとめている。

第 3 章”pH Measurements”では、凍結状態での pH 測定の結果について述べている。凍結状態で直接 pH を測定することは容易ではないが、低温での電位応答が保証された電極が利用可能になり近年測定例が見られる。しかし、この電極応答の信頼性が明らかではない。そこで、種々の緩衝溶液について凍結状態での電位-温度曲線を測定し、同時に各条件での凍結状態の顕微観察を行うことにより、電位応答が凍結共存液相に由来するものであることを明らかにしている。また、pH 標準の存在しない 273 K 以下の温度において、電位差測定に基づいて pH を決定できることを明らかにし、各種 pH 緩衝溶液の凍結状態での pH 測定を可能にしている。その結果、リン酸系の緩衝溶液ではすべての組み合わせにおいて、単独塩の水溶液の凍結挙動から凍結 pH 変化を説明できること、共晶点温度以下でも多くの場合液相が存在することなどを明らかにしている。一方、リン酸同様汎用されるフタル酸系の緩衝溶液では、このような説明が不可能であることを見出している。電位差測定と蛍光性の色素を用いる pH 測定との比較から凍結時には緩衝成分が電極表面を被覆するように析出することにより、電位差が異常値を示し、その結果電位差測定から pH を決定できないと述べている。同様の析出挙動が他の緩衝溶液でも見られることから、先行研究に誤った結論を出している例があることを指摘している。

第 4 章”Behavior of Polyhydric Alcohols at Ice/Liquid Interface”では、主にグリセリン(Gly)と 1,3-ブタンジオール(13BD)に着目し、これらの水溶液界面での挙動についてマクロからミクロな幅広い観点から検討した結果について述べている。まず、これらの多価アルコールの水溶液は類似の相挙動を示すが、凍結時の溶液からの蛍光顕微画像は全く異なる特徴を与えることを指摘している。すなわち、前者では液相が氷粒界に連続的に広がるのに対し、後者では特定の場所に離散的な液相を生じる。これは、13BD/水系に比較して、Gly/水系の氷/液相間の界面張力が小さく、氷間の粒界に液相が進入しやすい特性をもっているためであると考察している。次に、液相成分の氷/液相界面での挙動を分子論的側面から明らかにするために、ラマン分光法と NMR 測定を行った結果について述べている。Raman スペクトルの OH 伸縮振動領域のピーク分離に基づき、Gly/水系の溶液は分子的に均一な混合物を形成するのに対し、13BD/水系では 13BD と水がそれぞれクラスターを形成しており、この傾向が低温ほど顕著になることを明らかにしている。このことは NMR からも指示され、Gly/水系では水および Gly の OH 基プロトンの化学シフトが濃度に対して連続的に変化するのに対し、13BD/水系ではほぼ一定であると述べている。この傾向は凍結状態でも維持されており、これは Gly/水系では氷表面と液相成分が相互作用しているのに対し、13BD/水系では氷との相互作用が弱いためであると述べている。さらに、NMR から求めた水およびアルコールの自己拡散係数もこのことを指示しており、13BD/水系では個々の成分がクラスター形成する傾向にあると結論している。また、13BD に比べて Gly の氷表面との相互作用が大きいことは緩和時間にも反映されており、特にスピン-スピン緩和時間のアルコール濃度依存性にその傾向が明確に現れることを示している。

第 5 章　“Conclusions and Outlook”では、本論文を総括すると共に、得られた成果を化成品等の凍結保存に利用する際の指針について述べている。

以上要するに、本論文は、種々の水溶液を凍結した際に、共存液相と氷相の間で起きる現象を多面的に捉えるために必要な方法論を提案し、その計測により得られる氷/液相界面におけるマクロおよびミクロ情報から凍結溶液の物性を明らかにしている点で理学上貢献するところが大きい。これにより、博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。