

論文の要旨

氏名 柏木 裕晴

論文題目 Study on optical property analysis of guanine crystal of amphibian, copepod and shellfish by utilizing magnetic orientation

(磁場配向を利用した両生類、カイアシ類及び貝類のグアニン結晶の光学特性解析に関する研究)

自然界で外敵から身を守り、獲物を捕食するためのカモフラージュを行う特定の生物では、体表中でグアニン結晶のような屈折率が比較的高い結晶を利用している。グアニン結晶はその配列により、銀白色や虹色のような構造色特性を実現することが知られている。例えば、ニホンアマガエル(*Hyla japonica*)は自身の体色を背地色へと自在に変化させる能力に長けている。この体色変化は、体表を構成する各種色素胞(黄色素胞、黒色素胞)層あるいはグアニン結晶を内包する虹色素胞層により制御されており、体色の発現は、外部光を透過、反射、吸収する光の成分量により決定される。中でもグアニン結晶の反射小板は、運動性の虹色素胞内で凝集・拡散することにより、光の散乱や干渉を起こし、色素胞だけでは表現できない青や緑などの色彩の発現に関与しているという説明がこれまでなされてきた。しかしながら、実際にグアニン結晶を用いてカエル等の皮膚において光反射・構造色の変化をこれまで実現した例はなかった。

一方、グアニンを含む微粒子として、これまで魚の皮膚から採取されるグアニン結晶を化粧品等の顔料として利用されることがみられたが、近年、この微結晶が生物由来であるがゆえに、その経済的メリットが低下し、他の材料によりグアニン微結晶のような輝きを呈する光学材料が要望されてきた。

そこで、本研究では、魚以外でグアニン結晶を産生する生物の中からアマガエル(両生類)、サフィリナ(動物プランクトン、カイアシ類)およびホタテ貝を選び、これらの生物がグアニン結晶を用いる際の光学的意義に関する類推を参考にしつつ、そのグアニン結晶のサイズ、光学特性の研究を行った。特に、これまで報告されている魚類グアニン結晶のサイズ・磁気応答特性と比較しつつ、光反射強度の回転角依存性を明らかにすることを目的とした。さらに、人工的に合成可能なグアニン結晶粉末の中から、このグアニンマイクロ粒子と同じサイズの微粒子を水中にて分離し、魚から得られるグアニン結晶微粒子と同様の光学性能をもつ顔料の供給の可能性を探求した。

第1章では、本研究の背景および得られた成果の学術的意義の概要について述べた。

第2章では、本論文であつかう生体材料の光学現象のひとつである構造色の既存の知見について、その基礎的な項目を概説した。また、微粒子の光学特性を解析するための手法として用いた磁場配向(magnetic orientation)に関する磁気物理化学的知見を述べた。

第3章では、アマガエル体表から抽出した1マイクロメートルオーダーのグアニン結晶の光学・磁気特性解析について述べた。ここでは、環境磁場、数百ミリテスラ級の磁場印加時におけるグアニン結晶の構造色特性、光反射特性に関する観察・解析を行った。金魚のグアニン結晶の場合、ウロコに付着した2種類の色素胞からの微結晶分離操作であったが、アマガエルの皮膚からの微結晶分離では新たな分離手法の開発が必要であった。グアニン結晶の抽出操作では、遠心処理により細胞や皮殻等の不純物を除去し、超音波洗浄、遠心分離処理後に上澄みを回収することで、ナノ・マイクロオーダーのグアニン結晶を含む水分分散コロイドのサスペンションを作製した。グアニン結晶サスペンションをオプティカルチャンバー内に封入した低拘束状態で電磁石の間に固定し、磁場印加を行った時のグアニン結晶挙動を顕微観察および高感度分光計測により測定した。魚類のグアニン結晶が

数 10 ミクロンの長さをもつものに対し、このアマガエルのグアニン結晶は数 μm サイズであった。それにもかかわらず数百ミリテスラの直流磁場印加により、瞬間的に光反射強度が増加するように配向し、磁場印加中は増強した光反射が安定に保たれた。磁場を解除すると、反射強度が磁場印加前の状態に戻った。また、環境磁場時に構造色を帯びていた結晶粒子も、磁場印加中ではより強い構造色を放つ結果が得られた(公表論文1)。各グアニン結晶の磁化率異方性、反磁性エネルギーを算出した結果、この平均 1 ミクロンの幅をもつ微粒子の反磁性磁気異方性エネルギーが、磁場印加時に水中でのブラウン運動エネルギーを凌駕し、磁力線に沿って配向することが示された。

第4章では、サフィリナ背側皮殻下、ホタテガイ眼球から抽出した 1 マイクロメートル程度のグアニン結晶の光学・磁気特性解析について述べた。熱帯・亜熱帯域の外洋表層に生息する海洋動物プランクトン、カイアシ類のサフィリナ属(*Sapphirina*)の背側皮殻下にはグアニン結晶の多重積層型ハニカム構造が存在する。サフィリナは結晶間の細胞質の厚さを調節することにより、外部光の多層膜干渉現象を起こすことが明らかになっている。反射光スペクトルのピーク波長を調節し、眩い構造色を呈するだけでなく、自身の透明化にも関与していることが知られている。また、ホタテガイの外套膜には数十から数百もの眼球があり、外部光の集光・増幅に関与していることが考えられている。構造色を帯びた眼球の内部には凹面鏡構造があり、正方形のグアニン結晶板がタイルのように密に敷き詰められて数十層もの階層構造を成している。このように、虹色素胞中のグアニン結晶配置と構造色発現が織り成すアマガエル、サフィリナの体色変化メカニズム、ホタテガイの視覚システムは、形態学的・生理学的に解明が進められているが、グアニン結晶の配列や光反射を物理的に制御するアプローチはあまり成されていない。オプティカルチャンバー内での低拘束状態にて、水中で一点に支持されているサフィリナ胸節部分に磁場を印加した際に、配向が生じ、それに伴い光反射が変化することも示された。磁場印加方向により、水平方向、鉛直方向にも回転配向が可能であり、永久磁石を遠ざけて環境磁場に戻すと、胸節部分は元の位置に戻ることが明らかになった(公表論文2)。ここでは磁場配向による光反射制御技術を活用することで、水中に浮遊した状態でのサフィリナおよびホタテガイ由来のグアニン結晶を解析した結果、先行研究で使用されていたキンギョやコイなどの魚類由来の高アスペクト比(長さ $20\mu\text{m}$ 、幅 $5\mu\text{m}$)をもつ結晶に比べ、1 ミクロン前後と小さかった。すなわち、可視光の波長に近いサイズのグアニン結晶微粒子においても、磁場配向による光反射スイッチングは瞬間的且つ可逆的に起こることが明らかとなった。また、サフィリナの胸節部分では、半ば浮遊条件下では永久磁石レベルの磁場強度で可逆的に回転配向が生じ、光反射が変化したことから、液体中での光反射板における構造色の磁気マニピュレーションが可能であることが明らかになった(参考論文2)。

第5章では、第3~4章で初めて明らかとなった成果をもとに、生物由来でなく人工的に合成され、生物由来結晶と同様の結晶構造(無水グアニン結晶)を有する市販粉末粗製品から分離した研究について手述べた。数種類のメーカー製グアニン結晶微粒子粉末をもとに、重力および遠心分離法を組み合わせた手法開発を進めた。また、各粗製品をメカニカルアロイ・ミリングにより粉砕した微粒子粉末についても同様の分離法を展開し、その光反射挙動評価に磁場中での光照射・磁力線・光散乱検出の3軸組み合わせ法を用いた。メカニカルアロイ・ミリングによる粉砕サンプルでは、その磁気応答性は弱まったが、重力沈降・遠心分離処理のみによる分離では、各粗製品の中から特異的に磁気応答性の高いサンプルを選択することに成功した(参考論文3)。

第6章では、本研究の結論および関連した今後の展開の可能性について述べた。

本研究では、従来の研究で示された魚類グアニン結晶での数10ミクロンの長さの微小板での光反射のみでなく、可視光の波長に近い1ミクロン前後のサイズをもつグアニン結晶について、その磁気応答性を光反射計測により明らかにした。その計測を成功させるには、本研究で独自に開発した生

体組織(アマガエル皮膚、プランクトンや貝の組織)から、グアニン結晶微粒子を分離回収する手法開発が有用であった。その有用性の証拠として、市販の様々なサイズの粒子の混在した合成グアニン粉末から、アマガエルやサフィリナから分離したグアニン微粒子と同等の光反射磁気応答性を提示する微粒子を分画する手法を明示した。

この成果は、従来の魚からのグアニン結晶製顔料による化粧品や塗装材料の光学機能を活用する産業によって朗報であるだけでなく、自動車のボディー塗装の高付加価値化等を引き起こすと考えられる。

このグアニン結晶という光学材料の開発に関し、近年、各国で手法開発競争が進められている中で、すでに実用化されているグアニン微粒子粗製品から、非常にシンプルな分離法で光反射の面角度特異性を有する微粒子を得る手法を得たことの意義は大きい。

最後に今後の展望について述べた。磁気応答特性をもつ超微細結晶の応用としては、人体に無害で環境負荷の少ない、光反射能が高く、かつ液中で浮力を維持する微結晶トレーサーとして有望であり、複雑なマイクロ流体回路内で起こる微小な対流の可視化への応用が期待される(参考論文1)。現在では、パネル上に周囲の環境と同様の色調を投影する技術が進められている。今後の展望として、より詳細な磁気制御条件とグアニン結晶の形状と配列、積層状態による特定光波長の構造色発現の相関関係、それによる光伝播、集光特性などを調べることで、例えば超微細な光学部品の空間的制御により色調を制御するディスプレイ素子の開発につながる。また、周辺の磁場強度が生ずる反磁性トルクにより回転可能かつ傾斜角度により光波長が異なる反射板を用いた磁気駆動型MEMSの開発にも期待が持てる。