

# 多糖類の多重らせん構造の熱転移 — 高感度断熱型DSCによる解析 —

北村進一

(平成5年5月6日受理)

## Thermally Induced Conformational Transitions of Multi-stranded Polysaccharides in Solutions — Differential Scanning Calorimetric Studies —

Shinichi Kitamura

(Received May 6, 1993)

This review describes the application of high sensitivity DSC to the study of the conformational transitions of polysaccharides in solution. Multi-stranded structures, which have been found for certain polysaccharides, are stabilized by cooperation of numerous non-bonded interactions between sugar molecules often involving solvent molecules. Since these cooperative structures undergo conformational transitions with changing temperature, information concerning these structures can be obtained by DSC. One of major advantages of the calorimetric method as compared with optical methods is that it gives values both for the apparent, or van't Hoff, enthalpy, the quantity derived from optical experiments, and for calorimetric enthalpy. The ratio of van't Hoff enthalpy to calorimetric enthalpy can be employed to obtain an estimate of size of the cooperative unit for the process under study. As current examples of the application, studies of the conformational transitions of triple helical polysaccharide schizophyllan and of double helical polysaccharide xanthan are presented.

### 1. はじめに

多糖は単糖がグリコシド結合で連なった一次構造を有する高分子であるが、その溶液中における高次構造(コンホメーション)には不明な点が多い。一本鎖の多糖、例えば、アミロースやプルランは溶液中では決まった形態をとらず、たえず熱運動によりそのコンホメーションを変えている。もし、ある瞬間での多数の分子の形態を見ることができるならば、一つ一つ異なっていることに

なる。このようなコンホメーションはランダムコイルと呼ばれ、加熱による構造の協同的転移は観察されない。この場合はコンホメーションエントロピー(conformational entropy)からの寄与が大きく、多糖分子鎖は一定の構造をとれないのである。

では溶液中でも安定な秩序構造(ordered structure)をとるための条件は何であろうか? コンホメーションエントロピーによる不安定化の項を上まわる構造安定化エネルギーが、分子内に形成されることが必要である。多糖類の秩序構造の代表的な例としてゼンサンの二重らせんやシゾフィランの三重らせんなどの多重らせん構造を挙げることができる。この場合、多重らせんを構成する分子鎖間に協同的に形成される非共有性結合(主に水素結

京都府立大学農学部: 〒606 京都市左京区下鴨半木町1  
Department of Agricultural Chemistry, Kyoto Prefectural  
University, Shimogamo, Kyoto 606, Japan

合)による構造安定化エネルギーからの寄与が大きい。溶媒や温度もどのようなコンホメーションをとるかの決定因子として重要である。温度を上昇させたり、溶媒を変えることで、しばしば多重らせん構造の協同的な転移が観察される。この転移挙動を解析することにより多糖の高次構造に関する知見を得ることが期待される。断熱型DSCを用いると、温度変化に伴う熱容量の変化を直接測定することができるので、多糖のコンホメーションの熱転移に伴う吸熱反応の熱力学量を求めることができる<sup>1)-4)</sup>。

ここでは、1)水-ジメチルスルホキシド(DMSO)混合溶媒中におけるシゾフィランの三重らせん構造の熱転移と、2)塩水溶液中におけるザンサンの二重らせん構造の熱転移、をDSCを用いて調べた筆者らの研究例<sup>5)-8)</sup>をあげ、多糖類の多重らせん構造の熱転移の特徴について考察を加える。またDSCにより得られる知見について分光学的方法との比較をまじえて解説する。

## 2. 測定と解析

DSCは多糖類の研究分野では、澱粉の糊化や老化、あるいはカラギーナンやアガロースのゲル-ゾル転移の観測手段として広く使用されてきたが<sup>9),10)</sup>、溶液中における希薄な状態での(孤立分子鎖としての)多糖の高次構造の熱転移の研究は始まったばかりである。希薄な多糖溶液の実験系ではタンパク質の変性過程の観測に用いられている様な断熱型の高感度DSCを使用する必要がある。例えば、Privalovにより開発されたDASM-4<sup>11)</sup>(ロシア, Mashpriborintorg, 日本代理店; (株)真空理工)とBrandtsの設計によるMC-212(米国, MicroCal社, 日本代理店; (株)シイベルヘグナー)をあげることができる。また、上記二機種よりも実効感度では劣るものの、熱伝導型のSetaram社のmicro-DSC(フランス, 日本代理店; (株)理学電機)もそのセルの構造(互換型)から考えて多糖の希薄溶液から濃厚溶液, ゲル, 結晶にいたるまでの広い範囲で高感度測定が可能であると思われる。

熱転移の観測において、分光学的な方法との決定的な違いは、DSCでは、真のエンタルピー変化( $\Delta h_{cal}$ あるいは $\Delta H_{cal}$ で表す)が得られることである。ここで $\Delta h_{cal}$ の単位は $Jg^{-1}$ ,  $\Delta H_{cal}$ の単位は $Jmol^{-1}$ であるが、多糖の場合、繰り返し構造単位あたりのエンタルピー変化量( $\Delta H_{cal} = \Delta h_{cal} \cdot m$ )で表すことが多い。ここで $m$ は多糖の繰り返し単位の分子量である。さらにDSCカーブの解析からvan't Hoffのエンタルピー変化( $\Delta H_{vH}$ ; 単位は $Jmol^{-1}$ )も得られるので、転移の協同単位( $\beta = \Delta H_{vH} / \Delta h_{cal}$ )を求めることができる。 $\beta$ はZimmとBragg<sup>13)</sup>の協同パラメーター $\sigma$ と $\beta = m\sigma^{-1/2}$ の関係にある。

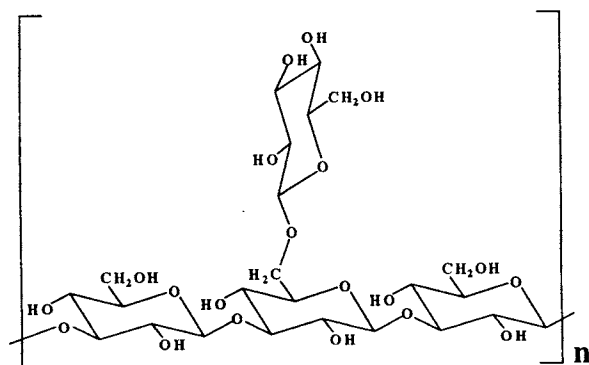


Fig.1 The structure of the repeating unit of schizophyllan.

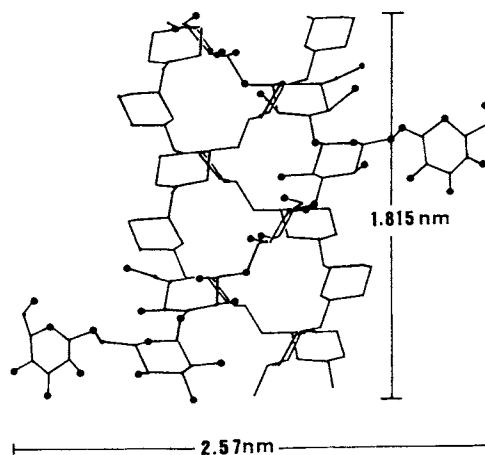


Fig.2 Triple stranded-helix structure of schizophyllan. (after Takahashi, et al<sup>14)</sup>.)

## 3. 測定例

### 3.1 シゾフィランの三重らせん構造の熱転移<sup>5),6)</sup>

シゾフィランは*Schizophyllum commune*の生産する分岐(1→3)- $\beta$ -D-グルカンであるが(Fig.1にその一次構造を示す)、抗腫瘍活性をはじめとして数々の生理活性を持ち、その高次構造と活性の相関関係について興味を持たれている。シゾフィランは、Fig.2に示したX線解析法により得られた三重らせん構造<sup>14)</sup>と同様なコンホメーションをとっており、三重らせんの外側に位置している側鎖のグルコースは溶媒と直接、相互作用している<sup>15)-17)</sup>。またDMSO中では三重らせんは安定ではなく、一本鎖ラン

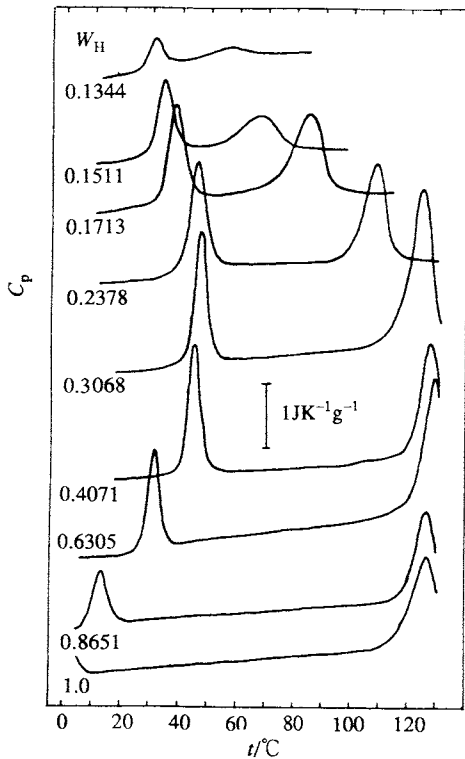


Fig.3 Tracings of DSC curves for schizophyllan obtained at the solvent composition indicated in the figure. WH denotes the weight fraction of water in water-DMSO mixtures. Scanning calorimeter, DASM-4; polysaccharide concentrations, 9.2-18.0 mg mL<sup>-1</sup>; scan rate, 0.5 K min<sup>-1</sup>. No significant noise was visible in the original recordings.

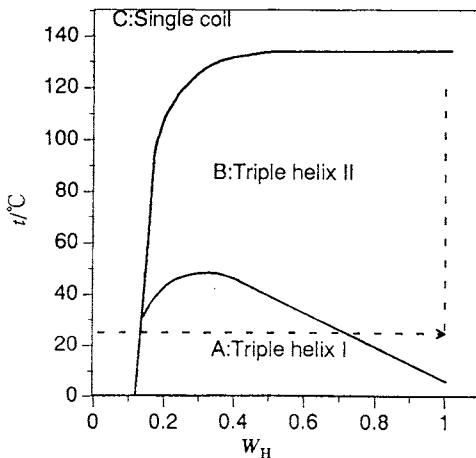


Fig.4 The phase diagram for schizophyllan in water-DMSO mix-tures.

ダムコイルとして溶解していることが知られている<sup>15)</sup>。

Fig.3は各種組成の水-DMSO混合溶液に溶解したシゾフィランのDSCカーブである<sup>3)</sup>。いずれの場合も二つの吸熱ピークが観察されるが、低温側、高温側のピークともその転移温度、吸熱量は、溶媒の組成によって大きく影響を受けることがわかる。また、混合溶媒中の、水の重量分率 ( $W_H$ )が0.1以下では、ピークは観察されない。観察された二つの熱転移は、シゾフィランの高次構造の変化に伴うものである。すなわち、低温側におけるピークは、三重らせんの外側の秩序だって並んでいた側鎖の配向性が溶媒和の変化によって無秩序となったことによるもの<sup>18)-20)</sup>と考えられ、高温側のピークは、三重らせんの一本鎖ランダムコイルへの転移<sup>21)</sup>によるものと考えられる。

転移温度を混合溶媒の水の重量分率に対してプロットすればシゾフィランの高次構造に関する“相図”が得られる (Fig.4)。すなわち、シゾフィランの高次構造は、温度、溶媒組成によって三重らせんI、三重らせんII、一本鎖ランダムコイルの三つのコンホメーションをとる。

他の分岐(1→3)グルカンでも同様に二つの転移ピークが観察されたが、その転移温度、エンタルピーはそれぞれの試料で異なっていた。 $W_H=0.16$ における両転移の転移温度を分岐度に対してプロットすると、明確な正の相関関係が認められ、側鎖グルコース残基の増大に伴い三重らせん構造が安定することが示された<sup>9)</sup>。

シゾフィランの多重らせん構造の熱転移挙動は、核酸、コラーゲンなどの鎖状生体高分子の場合と同様な方法によって解析できる。低温側のピークは、適当な転移の協同単位 $\beta$ を仮定したとき、van't Hoff式に基づいた分子鎖の解離を伴わない転移モデルでよくシミュレートできる。この場合、 $\beta$ は溶媒組成に依存したが、常に分子量よりも小さな値であった。Fig.5は $W_H=0.4969$ の条件下でのDSCカーブをシミュレートしたものである。用いたパラメータは $t_{1/2}=40.6^\circ\text{C}$ 、 $\Delta h_{ca}=10.0\text{Jg}^{-1}$ 、 $\beta=60000$ である。ここで $t_{1/2}$ は吸熱ピークが半分( $1/2\Delta h_{ca}$ )になる温度である。実験値と理論カーブはよく一致していることがわかる。寺本らは同様な系に対して定圧熱容量測定で得られた熱容量カーブを統計力学に基づいた式によりシミュレートしている<sup>18),19)</sup>。さらにDMSOの添加による三重らせんIの構造安定化を溶媒との相互作用の観点から分子論的に解析することに成功している<sup>20)</sup>。

高温側のピークは、三重らせんの溶解に伴う吸熱であるが、分子鎖の解離を伴う最も単純なモデル $B_3 \rightarrow 3C$ に基づき解析することはできない。なぜならば、転移温度は分子量依存性を示したのでDSCカーブは単分散試料の場合に比較して広幅化しており、また解離は完全な可逆反応ではないからである。さらに三重らせんの融解の過

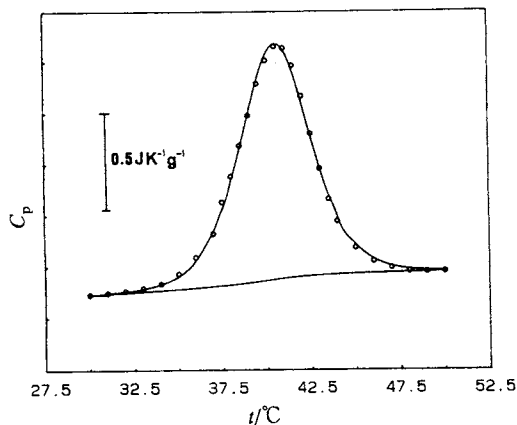


Fig.5 Computer fit to the DSC curve observed at lower temperature with a solution of schizophyllan. The polysaccharide at a concentration  $9.2 \text{ mg mL}^{-1}$  was dissolved in a water-DMSO mixture at  $\text{WH}=0.4969$ . Observed data (o), calculated curve and baseline(—).

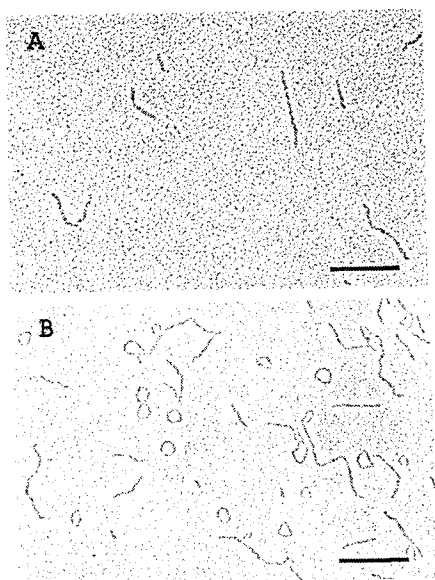


Fig.6 Electron micrographs of vacuum-dried aqueous solutions of schizophyllan prepared by (A) dissolution in pure water, (B) dissolution at  $1.0 \text{ mg mL}^{-1}$  in DMSO and subsequent renaturation by exhaustive dialysis against distilled water followed by annealing at  $120^\circ\text{C}$  for 2 h and slow cooling to room temperature. Scale bar = 200 nm.

程での再結合、すなわち中間体の存在を考慮する必要がある。これらは、多重らせん構造を有する生体高分子の構造転移に共通の問題である。

最近、我々はDMSO中で一旦一本鎖ランダムコイルとして溶解したシゾフィランを水に戻しさらにアニーリングする(Fig.3の破線を参照、変性-再生処理と呼ぶ)と太さが均一な直径10-30nmの三重らせんの環状体が生成することを見いだした<sup>21)</sup>。Fig.6には "native" なシゾフィラン( $M_w=437000$ )と変性-再生処理後の試料の電子顕微鏡写真を示す。環状体の生成率はシゾフィランの濃度が低いほど大きかった。また低分子量の試料を用いた場合にはほとんど生成しないことがわかった。環状体のみを含む試料を調製して、DSCによりDMSOと水の混合溶媒中における熱安定性を調べたところ、環状体の方が "native" な構造より安定であることがわかった。この環状体の存在はキノガサタケやシイタケなどの細胞壁からアルカリ抽出することにより単離された分岐(1→3)- $\beta$ -グルカンにも確認された<sup>22)</sup>。さらに多重らせん環状体は、ジェランやカラギーナンなどの多重らせん多糖にも見いだされ、熱力学的に安定な高次構造の一つであることが示された<sup>23)</sup>。

### 3.2 ゼンサンの二重らせん構造の熱転移<sup>7),8)</sup>

ゼンサン(Xanthan, 和名ではキサンタンガムあるいはゼンサンと呼ばれることもある)は、*Xanthomonas campestris*の産生する菌体外多糖で、Fig.7の様な一次構造を持つ高分子電解質である。食品工業では、増粘剤あるいは高分子安定化剤としてよく利用されている<sup>24)</sup>。

塩水溶液中でのゼンサンの高次構造が、二重らせんか、一本鎖ウオームライクコイル(Worm-like coil)か、については長い間論争が続いてきたが、最近では二重らせん構造説が有力である。その主な根拠として、1)分子鎖の長さあたりの質量(分子量)が、X線繊維図形解析法で得られた二重らせんのもので一致すること、2)水溶液中での分子量がカドキセン(酸化カドニウム(カドニウム濃度4.8wt%)+エチレンジアミン(26.7wt%))中での分子量の2倍であること、の2点をあげることができる。主にこれらは、佐藤らの粘度及び光散乱測定による一連の研究<sup>25)-27)</sup>によって示されたものではあるが、ここでは電子顕微鏡観察<sup>28)</sup>により得られた結果について述べる。

Fig.8に分子量( $M_w$ )の異なる3種類のサンプル<sup>29)</sup>(NX;  $M_w=2030000$ , SX-15 ;  $M_w=570000$ , SX-80 ;  $M_w=370000$ )の電子顕微鏡写真を示す<sup>7)</sup>。ゼンサン分子鎖は、太さの均一な紐のような形態として観察され、分子量の増大に伴い平均の分子鎖長も増大することがわかる。分子量と鎖長より求めた単位鎖長あたりの分子量( $M_L$ )は、いずれの試料でも約 $2000 \text{ gmol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ であることがわかつ

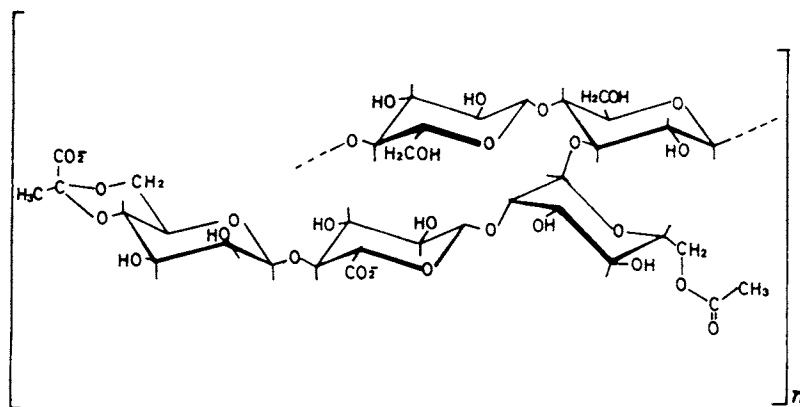


Fig.7 The structure of the repeating units of xanthan.

The degree of pyruvate and acetate substitutions may vary widely from sample to sample.

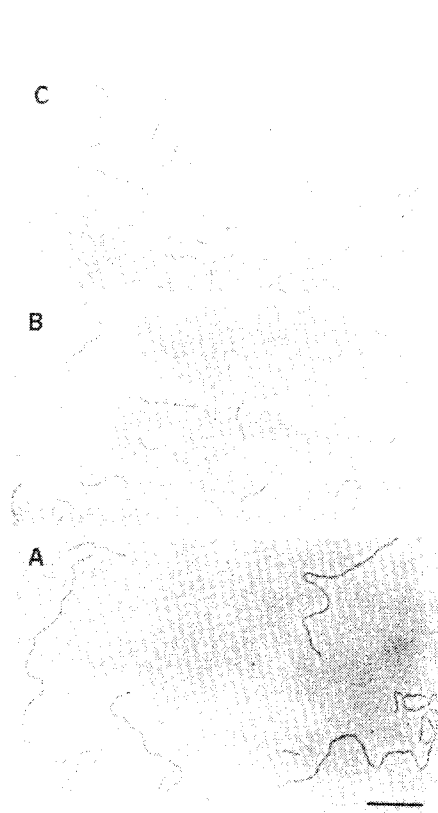


Fig.8 Electron micrographs of xanthan samples; NX(A), SX-15(B), and SX-80 (C). Scale bar= 200 nm.

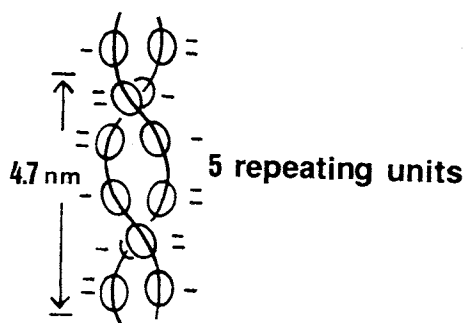


Fig.9 Schematic representation of 5/1 double stranded-helix of xanthan. Helix pitch, 4.7 nm; Average charge per repeating unit, 3.0.

た。この値は、二重らせんを仮定して、X線解析法によって得られた値<sup>30)</sup>  $1900 \text{ gmol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$  とよく一致する。Fig.9には、X線解析法によって得られた結果<sup>30)</sup>をもとにザンサンの二重らせん構造を模式的に示す。5/1 helixの二重らせんであって、そのhelixの一周期当りのZ軸方向の距離は4.7nmである。側鎖三糖に、グルクロン酸と末端のマンノースに結合しているピルビン酸のカルボキシル基が含まれ、二重らせんの外側に負電荷の層をもつ高分子電解質として水溶液中に安定に溶解している。

塩(KCl, NaCl)水溶液中でのザンサンの二重らせん構造の熱転移はDSCにより吸熱ピークとして観察される<sup>7),31)</sup>。ザンサンは高分子電解質であるので、その転移温度は、共存塩の種類、濃度に大きく左右される。Fig.10は転移温度(試料 ; SX-15)の共存塩濃度依存性(5-100mM)について調べた結果である<sup>7)</sup>。転移濃度は、塩濃度の増

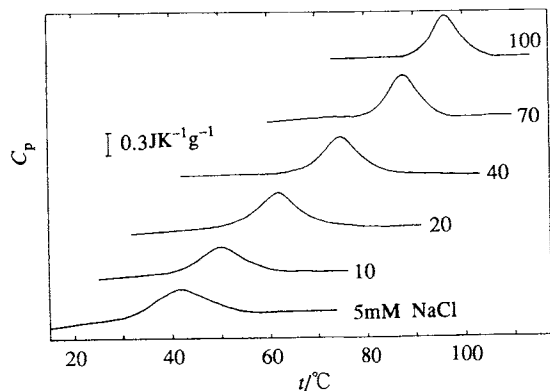


Fig.10 Tracing of DSC curves for xanthan(SX-15) in aqueous NaCl at the salt concentration indicated in the figure. Scanning calorimeter, DASM-4; polysaccharide concentrations, 5.3-5.8 mg mL<sup>-1</sup>; scan rate, 0.5 K min<sup>-1</sup>. No significant noise was visible in the original recordings.

大に伴って高温側にシフトすることがわかる。転移エンタルピー ( $\Delta h_{cal}$ ) は、20mM以上の塩濃度で一定で約8.3 Jg<sup>-1</sup>であった。この値はManningの高分子電解質理論<sup>32)</sup>により予想される二重らせん-コイル転移に対する値(27.5Jg<sup>-1</sup>)よりかなり小さい。この結果は、ゼンサンの二重らせん性は熱転移後もある程度保たれることによると解釈される。事実、光散乱測定によると、転移温度前後で分子量は変化しないことが示されてきた<sup>33),34)</sup>。二重らせんは、塩を含まない水溶液中、95℃の長時間加熱で、はじめて完全に一本鎖に解離する<sup>35)</sup>。最近、吉田らは小角X線散乱法とDSCの同時測定によりこの熱転移を解析して、二重らせんはDSCのピークの終了温度でも保たれていることを示した<sup>36)</sup>。

転移温度は側鎖のピルビン酸の置換度によって大きく影響をうけることがわかった。繰り返し単位当りのピルビン酸置換度が0.9のHPX, 0.45のNX, 0.14のLPXの転移温度は、同一塩濃度で比較した場合、常にLPX>NX>HPXであり20mMKCl水溶液での $t_{1/2}$ はそれぞれ85.3℃, 64.0℃, 48.8℃であった。 $\Delta h_{cal}$ はそれぞれ12.6Jg<sup>-1</sup>, 8.8 Jg<sup>-1</sup>, 7.8Jg<sup>-1</sup>であり試料間で多少の差が見られた。また測定試料によっては、単純な対称形のピークを与えないものもあった。この場合、得られたDSCカーブは二つの転移カーブの合成で表されることがわかった。この結果は、ピルビン酸含量の異なる分子種の存在あるいは、同一分子鎖中におけるピルビン酸の分布の不均一性の観点から解釈される。さらに側鎖の末端のマノース残基を取り除いたサンプルではその転移温度は元の試料とあま

りかわらないが、 $\Delta h_{cal}$ は非常に小さいことがわかった。すなわち転移への側鎖特に末端のマノース残基の関与が示された<sup>8)</sup>。

そのほか、ゼンサンの物性をDSCを用いて研究した例として、ゲルコマンナンとの協力効果によるゲル化<sup>37)</sup>や濃厚溶液における液晶形成とその熱転移<sup>38)</sup>等をあげることができるが、本稿の主題から離れるので参考文献を挙げるにとどめて置く。

#### 4. おわりに

本稿ではシゾフィランとゼンサンの二つの研究例についてのみ示したが、それ以外の多重らせん多糖に対しても、高感度断熱型DSCは物性と構造に関して様々な有用な知見を与えてくれるものと期待される。また、最近、遺伝子操作による多糖類合成経路の制御によって、様々な構造をもつ多糖の分子設計が可能になりつつある。たとえば側鎖構造の異なる各種変異ゼンサンが調製されその溶液物性が測定されている<sup>39)</sup>。今後、新規の微生物生産多糖の発見や遺伝子操作による改変並びにそれらの多糖の利用の拡大に伴って、高次構造と溶媒との相互作用を研究、評価することの必要性がでてくるであろう。そのための一手段としてのDSCの有用性はますます増大すると考えられる。

多糖-溶液系のDSCカーブの定量的解析はこれからの課題であるが、核酸、コラーゲンなどの鎖状生体高分子の場合と同様に統計力学に基づく解析が有効であると考えられる。例えば西成ら<sup>40)</sup>は"ジッパーモデル"を多糖ゲルの融解のDSCカーブの解析に用いている。また"カーブデコンボリューション法"<sup>41),42)</sup>も有効であると考えられる。しかしながら、多糖の場合、その分子量分布や構造の均一性による寄与にも充分注意する必要があることを最後に強調しておきたい。

#### 謝辞

本稿の執筆を勧めて下さり、貴重なご意見をいただいた大阪市立大学生活科学部、西成勝好先生と大阪府立大学農学部、高橋克忠、深田はるみ両先生に感謝します。

#### 文献

- 1) J. M. Sturtevant, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **38**, 463 (1989).
- 2) 深田はるみ, 実験化学講座 第4版, 4, 熱圧力, (日本化学会編), 丸善 (1992). p.330.
- 3) 高橋克忠, 新版熱分析 (神戸博太郎, 小澤丈夫編), 講談社サイエンティフィク (1992), p.233.

- 4) 北村進一, 新熱分析の基礎と応用 (日本熱測定学会編), リアライズ社 (1987), p.171.
- 5) S. Kitamura and T. Kuge, *Biopolymers* **28**, 639 (1989).
- 6) S. Kitamura, M. Ozawa, H. Tokioka, C. Hara, S. Ukai and T. Kuge, *Thermochimica Acta* **163**, 89 (1990).
- 7) S. Kitamura, K. Takeo, T. Kuge and B. T. Stokke, *Biopolymers* **31**, 1243 (1991).
- 8) B. E. Christensen, K. D. Knudsen, O. Smidsrd, S. Kitamura and K. Takeo, *Biopolymers* **33**, 151 (1993).
- 9) 深田はるみ, 新版熱分析, 神戸博太郎, 小澤丈夫編, 講談社サイエンティフィク (1992), p.261.
- 10) 西成勝好, 渡瀬峰男, 熱測定 **15**, 172 (1988).
- 11) P. L. Privalov, *Methods Enzymol.* **131**, 5 (1986).
- 12) K. S. Krishnan and J. F. Brandts, *Methods Enzymol.* **49**, 3 (1978).
- 13) B. H. Zimm and J. K. Bragg, *J. Chem. Phys.* **31**, 526 (1959).
- 14) Y. Takahashi, T. Kobatake and H. Suzuki, *Rep. Prog. Polm. Phys. Jpn.*, **27**, 767 (1984).
- 15) T. Norisuye, T. Yanaki and H. Fujita, *J. Polym., Sci., Polym. Phys. Ed.* **18**, 547 (1980).
- 16) T. Yanaki, T. Norisuye and H. Fujita, *Macromolecules* **13**, 1462 (1980).
- 17) Y. Kashiwagi, T. Norisuye and H. Fujita, *Macromolecules* **14**, 1220 (1981).
- 18) T. Ito, A. Teramoto, T. Matsuo and H. Suga, *Macromolecules* **18**, 1234 (1986).
- 19) T. Hirao, T. Sato, A. Teramoto, T. Matsuo and H. Suga, *Biopolymers* **29**, 1867 (1990).
- 20) T. Yanaki, K. Tabata and T. Kojima, *Carbohydr. Polym.* **5**, 275 (1985).
- 21) B. T. Stokke, A. Elgsaeter, D. A. Brant, T. Kuge and S. Kitamura, *Biopolymers* **33**, 193 (1993).
- 22) B. T. Stokke, A. Elgsaeter, C. Hara, S. Kitamura and K. Takeo, *Biopolymers* in press.
- 23) B. T. Stokke, A. Elgsaeter and S. Kitamura, *Int. J. Biol. Macromol* **15**, 63 (1993).
- 24) 原田篤也, "食品ハイドロコロイドの科学" (西成勝好, 矢野俊正編) 朝倉書店 (1990) p.98.
- 25) T. Sato, T. Norisuye and H. Fujita, *Polym. J.* **16**, 341 (1984).
- 26) T. Sato, S. Kojima, T. Norisuye and H. Fujita, *Polym. J.* **16**, 423 (1984).
- 27) T. Sato, T. Norisuye and H. Fujita, *Macromolecules* **17**, 2696 (1984).
- 28) B. T. Stokke, A. Elgsaeter and O. Smidsrød, *Int. J. Biol.* **8**, 217 (1986).
- 29) T. Igushi, S. Kitamura, T. Kuge and K. Hiromi, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **7**, 477 (1986).
- 30) K. Okuyama, S. Arnott, R. Moorhouse, M. D. Walkinshaw, E. D. T. Atkins and C. Wolf-Ullish *ACS Sym. Ser.* **141**, 411 (1980).
- 31) I. T. Norton, D. M. Goodall, S. A. Frangou, E. R. Morris and A. Darke, *J. Mol. Biol.* **110**, 1 (1977).
- 32) G. S. Manning, *Q. Rev. Biophys.* **11**, 179 (1978).
- 33) L. S. Hacche, G. E. Washington and D. A. Brant *Macromolecules* **20**, 2179 (1987).
- 34) W. Liu, T. Sato, T. Norisuye and H. Fujita, *Carbohydr. Res.* **160**, 267 (1987).
- 35) K. Kawakami, Y. Okabe and T. Norisuye, *Carbohydr. Polym.* **14**, 189 (1991).
- 36) 吉田博久, 高橋正人, 畠山立子, F. X. Quinn, 畠山兵衛, 熱測定討論会講演要旨集 (1992) p.122.
- 37) 西成勝好 表面 **29**, 545 (1991).
- 38) H. Yoshida, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Polymer* **31**, 693 (1990).
- 39) R. A. Hassler and D. H. Doherty, *Biotechnol. Prog.* **6**, 182 (1990).
- 40) K. Nishinari, S. Koide, P. A. Williams and G. O. Phillips, *J. Phys. (France)* **51**, 1759 (1990).
- 41) 城所俊一, 熱測定 **14**, 143 (1987).
- 42) E. Freire and R. L. Biltonen, *Biopolymers* **17**, 463, 481, 497 (1978).

## 要 旨

本報では, 1) 水—ジメチルスルホキシド混合溶媒中におけるシゾフィランの三重らせん構造の熱転移と, 2) 塩水溶液中におけるゼンサンの二重らせん構造の熱転移について, 高感度断熱型示差走査熱量計を用いて調べた筆者らの研究例をあげ, 多糖類の多重らせん構造の熱転移の特徴について述べた。