

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 18 日現在

機関番号：12614

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21550203

研究課題名（和文） 磁場勾配 NMR 法による生体高分子ゲル中の網目構造と物質拡散に関する研究

研究課題名（英文） Study on the network structure and molecular diffusion in biopolymer gels by gradient NMR

研究代表者

松川 真吾（ MATSUKAWA SHINGO ）

東京海洋大学海洋科学部

研究者番号：30293096

研究成果の概要（和文）：寒天やゼリーなどの生体高分子ゲルの中の網目構造と物質の拡散について、磁場の強さに傾斜を持たせることが可能な磁気共鳴装置（磁場勾配 NMR）を用いて研究を行った。大きさの分っているプローブ高分子をゲル試料に含有させて、その拡散挙動（動き易さ）を計測することでゲルの網目の大きさを見積もることに成功した。さらに、高分子の濃度を変えて調製したゲル試料についての結果から、生体高分子の種類によって網目構造が異なることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Study on the network structure and molecular diffusion in biopolymer gels, such as agar gel and gelatin gel, has been carried out by using the gradient NMR which can apply special gradient in the magnetic field strength. Probe polymers with defined size were added in the gels to measure the diffusion behavior (mobility) of the probe and the mesh size of the gel structure was successfully estimated. Moreover, the difference of network structures in different biopolymers was revealed from experiments for samples with various polymer concentrations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：高分子・繊維

科研費の分科・細目：

キーワード：寒天、カラギーナン、ジェラン、磁場勾配 NMR、拡散、デンドリマー、プルラン、ゲル化機構

1. 研究開始当初の背景

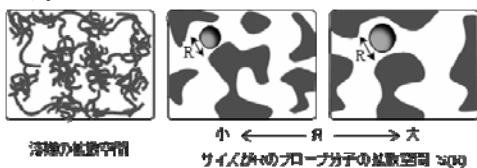
ゲル内における物質拡散は高分子ゲルの応用利用において極めて重要な要因である。例えば、ゲルアクチュエーターにおいては溶媒や駆動物質の移動が応答速度に影響し、また、ドラッグデリバリーシステムにおいては薬剤の放出のコントロールが必要であり、さら

にはゲル状生体組織内への薬剤の浸透性が薬効に大きく影響する。このような物質の移動や放出、浸透挙動は物質拡散によって支配され、これは網目構造を反映する。ゲル内にある分子の拡散係数 (D) は網目が無い場合の $F(D_0)$ に比べて小さく、分子サイズ (R) と網目サイズ (ξ) の比に応じて指数関数的

に減少する。すなわち、

$$D/D_0 = \exp(-R/\xi) \quad (1)$$

である。 ξ は均一な網目構造の場合には濃度の $-3/4$ に比例する。しかし、生体高分子ゲルのように凝集構造によって網目が形成される場合には、架橋密度が不均一となり、 ξ は分布を持つ。このようなゲルでは、小さな網目部分には大きなプローブ分子が容易に拡散できない。したがって、プローブ分子が拡散できる空間 $S(R)$ は R によって異なる。特に、 R が大きくなるとその $S(R)$ は溶媒が拡散できる空間とはまったく異なってくる(下図)。



したがって、 R の大きな物質の拡散挙動を理解するためにはその大きさに応じた $S(R)$ を測定する必要がある。 $S(R)$ は大きさが R のプローブ分子についての拡散距離の拡散時間(Δ)依存性から構築することが可能であり、磁場勾配NMR法が有効な測定方法である。しかし、大きな R のプローブ分子の拡散距離は非常に小さく、従来の装置と測定法では十分な精度での測定は困難である。特に、超高磁場勾配を印加した場合の振動や残留磁場が測定の妨げになる。これらの問題を解決するために、装置、パルスシーケンスおよびデータ処理法を改良して僅かな拡散距離の高精度測定法を確立し、これを生体高分子ゲル中の巨大物質の拡散測定に応用する研究を着想するに至った

2. 研究の目的

本研究では、最大36T/mの超高磁場勾配NMRを用いたプローブ分子の拡散空間の測定とNMRマイクロイメージング(マイクロMRI)を用いた網目の不均一構造の観察の実験手法を確立し、生体高分子ゲルやゲル状生体組織中の網目構造と物質拡散との関係を明らかにする。

1) 超高磁場勾配NMRによる拡散空間の測定ゲル内の物質拡散が網目鎖による制限を受ける場合には拡散時間(Δ)によって異なる拡散挙動が観測される。すなわち、 Δ が小さい時には、拡散距離は ξ よりも小さく、網目による制限を受けない。 Δ が大きくなると網目による制限を反映するようになる。 Δ が十分に大きい(拡散距離 $\gg \xi$)と、網目による拡散の抑制を受けながらも拡散距離の Δ 依存性は自由空間と同様のものになる。従って、

拡散距離の Δ 依存性より拡散空間 $S(R)$ の構造を構築出来る。大きな R に対応する $S(R)$ を構築するためには大きなプローブ分子の僅かな拡散距離を高精度で測定する必要があり、このために超高磁場勾配を用いた場合に問題となる振動と残留磁場の抑制を検討する。

2) マイクロMRIによる不均一構造の観察通常のマイクロMRI測定ではSN比の低下と溶媒の拡散のために数10ミクロンの空間分解能が限界である。ゲル中の網目構造を数ミクロンの空間分解能で直接観察するために、位相補正後のデータ積算によりSN比を改善し、高速・短時間の信号取り込みにより拡散による画像の滲みを少なくする検討を行う。

3) 生体高分子ゲルの網目構造と物質拡散測定

多糖ゲル、タンパク質ゲル、ゲル状生体組織を試料として、球状プローブ分子を用いた拡散空間の測定と不均一構造の観察を行う。さらに、これらのゲル内での屈曲性高分子や半屈曲性高分子の拡散挙動を測定し、拡散物質の形状と拡散空間との関係を考察する。

3. 研究の方法

1) 超高磁場勾配NMRによる拡散空間の測定手法の確立

ゲル試料としては Ca^{2+} 添加ジェランガムを用いる。これはジェラン鎖の2重螺旋構造が Ca^{2+} で架橋された構造を持ち、比較的網目構造は小さいと考えられる¹⁾。プローブ分子としては分子量が3千から21万(1.5から7.5世代)の末端カルボキシル基デンドリマーを用いる。これらは球状をしており、形状の変化が少ない。また、ジェラン鎖との(流体力学的相互作用以外の)相互作用は小さい。ゲル中のデンドリマーの拡散距離を拡散時間 Δ を変えて測定する。この時、僅かな拡散距離の高精度測定が必要であり、問題となる振動と残留磁場を次の方法で解決する。

①振動 磁場勾配発生コイルと信号検出コイル(r.f.コイル)周辺に防振加工を施す。また、防音処理により環境からの振動の進入を防ぐ。振動特性の変化は磁場勾配印加の下でのNMR信号(FID)の変調を解析して行う。

②振動による位相シフトの補正 振動による変位により、繰り返し測定中のFIDはランダムな位相シフトを持つ。これを積算すると位相の異なるFIDが加算されるために信号強度が減る。これを避けるためには各FIDにつ

いてデジタルフィルタリングなどの処理をした後に、加算後の信号強度が最大になるように位相を補正してから加算する。このために、デジタル化された信号を一旦大容量ストレージに保存し、逐次、データ処理用コンピュータにデータを転送して処理を行う。

③残留磁場 残留磁場をお互いに打ち消し合う bipolar 磁場勾配を用いるパルスシーケンスを基に改良を検討する。パルス状磁場勾配とNMR測定用ラジオ波パルス (r. f. パルス) が近接するので、お互いの影響を軽減するためにパルス波形の改良検討を行う。

2) マイクロMRIによる不均一構造の観察 数ミクロンの空間分解能を得るために、 ϕ 2mmのr. f. コイルを用いて次の点を検討する。

①SN比の向上 高磁場勾配の印加は画素当りの核密度を低下させるので十分なSN比を得るためにはたくさんの積算測定が必要である。しかし、高磁場勾配によって位相にずれが生じていると積算しても信号が打ち消し合うのでSN比は向上しない。そこで2重管の外管に入れた水の画像コントラストが最大になるように位相補正を行ってから積算し、フーリエ変換によって高分解の画像を得る方法を検討する。

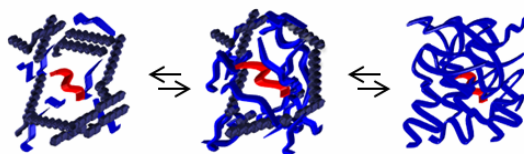
②拡散による滲みの抑制 溶媒が信号取り込み時間の間に拡散すると移動距離の分だけ画像が滲む。これを低減するために信号取り込み時間を短くすると十分な画素数が確保出来ずに画像が粗くなる。そこで、高速デジタルオシロスコープにより、短時間に多くのデータポイントを取り込むことで、十分な画素数を確保する。

3) 生体高分子ゲルの網目構造と物質拡散測定 不均一性の異なる生体高分子ゲルとしてカラギーナン、ゼラチン、また、生体組織として牛眼球的硝子体を用い、球状プローブ分子の拡散挙動とマイクロMRI測定により、これらのゲル中の拡散空間 $S(R)$ と不均一構造を測定する。さらに、プローブ分子としてポリエチレングリコール (屈曲性高分子) 及びプルラン (半屈曲成功分子) を用い、プローブの形状が変わりうる場合の拡散挙動を測定する。前述の拡散空間の構築や不均一構造の観察が思うように行かなかった場合においても、これらの拡散係数測定結果はゲルの応用利用において有用なデータとなる。

4. 研究成果

1) 21年度は、生体高分子ゲル内における高分子の拡散による僅かな変位を検出するため

に、超高磁場勾配を印加してNMR測定を行う方法を検討し、それを多糖ゲルのゲル化機構解明に応用した。多糖ゲルとしては、寒天、カラギーナン、ジェランを用い、これらに、プローブ高分子としてデンドリマー及びプルランを含有させて測定試料とした。その結果、磁場勾配強度が20T/m程度まではゆがみのないスペクトルが得られ、結果を解析することによってそれぞれのゲルの網目構造について考察することが出来た。いずれの多糖ゲルにおいても、高温で溶解状態の多糖鎖はゲル化に伴い凝集し、拡散空間が拡大してプローブ高分子の拡散が大きくなった (下図)。再加熱によって融解する多糖ゲルにおいては拡散空間は小さくなり、融解しないゲルにおいては拡大した拡散空間を保った。また、寒天においては保存中に拡散空間の拡大が進むことがわかった。



多糖ゲル内の拡散空間を詳細に検討するために、10msから640msまでの拡散時間における拡散係数測定を行ったが、T1及びT2緩和による信号減衰の影響のために拡散空間の拡散時間依存性を正しく評価出来なかった。また、網目糖鎖の小さな変位を検出するために、磁場勾配強度を装置が持つ最大出力に近い30T/mまで増加させたところ、スペクトルのゆがみが著しくなり、解析は困難になった。パルスシーケンスや磁場勾配波形を変えて検討したが、十分な改善は見られなかった。

2) 22年度は、21年度の検討で確立した生体高分子ゲル中の網目構造の評価方法に基づき、寒天ゲルとジェランゲルにおいてゲル化過程における網目サイズの変化を測定し、粘弾性測定や熱力学的測定の結果と比較した。おける網目構造と高分子の拡散係数生体高分子ゲル内における高分子の拡散による僅かな変位を検出するために、超高磁場勾配を印加してNMR測定を行う方法を検討し、それを多糖ゲルのゲル化機構解明に応用した。多糖ゲルとしては、寒天、カラギーナン、ジェランを用い、これらに、プローブ高分子としてデンドリマー及びプルランを含有させて測定試料とした。その結果、磁場勾配強度が20T/m程度まではゆがみのないスペクトルが得られ、結果を解析することによってそれぞれのゲルの網目構造について考察することが出来た。いずれの多糖ゲルにおいても、高温で溶解状態の多糖鎖はゲル化に伴い凝集し、拡散空間が

拡大してプローブ高分子の拡散が大きくなった。再加熱によって融解する多糖ゲルにおいては拡散空間は小さくなり、融解しないゲルにおいては拡大した拡散空間を保った。また、寒天においては保存中に拡散空間の拡大が進むことがわかった。

多糖ゲル内の拡散空間を詳細に検討するために、10msから640msまでの拡散時間における拡散係数測定を行ったが、T1及びT2緩和による信号減衰の影響のために拡散空間の拡散時間依存性を正しく評価出来なかった。また、網目糖鎖の小さな変位を検出するために、磁場勾配強度を装置が持つ最大出力に近い30T/mまで増加させたところ、スペクトルのゆがみが著しくなり、解析は困難になった。パルスシーケンスや磁場勾配波形を変えて検討したが、十分な改善は見られなかった。

3) 23年度は、22年度までの検討で確立したプローブ高分子の拡散係数測定による網目サイズ(ξ)の評価手法を利用して、網目構造を形成しているside-by-side凝集の平均糖鎖本数(N_{ag})を見積もる方法を検討した。具体的には、アガロースゲルと脱アシルジェランゲルについて、プローブ分子のサイズ(R)を変動させてプローブ分子の拡散抑制の度合い D/D_0 を測定した。その結果、 $R < \xi$ の領域では $D/D_0 = \exp(-R/\xi)$ の関係式に従うが、 $R > \xi$ となると網目とプローブ分子の絡み合いにより D/D_0 が極端に小さくなることが示された。また、 ξ の濃度依存性から、 N_{ag} を見積もったところ、アガロースでは1から4%濃度において5~24本程度となり大きな濃度依存性を示したのに対して脱アシルジェランガムのゲルでは0.5%から2%濃度において12~15本程度とあまり変化しなかった。糖鎖にイオン基を持つ脱アシルジェランではイオン反発によって凝集本数が制限されたものと考えられる。このような詳細な網目構造の評価は、ゲルの力学物性やゲル内での物質拡散を理解するうえで重要な知見である。

マイクロMRIによる網目構造の観察では、分解能が数十 μ m程度の測定が可能となったが、構造は確認することは出来なかった。このオーダーでの構造は形成されていないと考えられる。また、低真空SEMによる網目構造の観察を試みたが大量の水を含んだ状態での測定では、網目に対応する構造は見られなかった

。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

Hiroko Ando, Satoshi Takeya, Yoshinori Kawagoe, Yoshio Makino, Toru Suzuki, Seiichi Oshita, 「In situ observation of xenon hydrate formation in onion tissue by using NMR and powder X-ray diffraction measurement」, *Cryobiology*, 査読有, **59**(3), pp405-405(2009)

Hiroko Ando, Mika Fukuoka, Osato Miyawaki, Manabu Watanabe and Toru Suzuki, 「PFG-NMR study for evaluation of freezing damage in onion tissue」, *Biosci. Biotechnol. Biochem*, 査読有, **73**(6), pp1257-1261(2009)

Pantira HEMPATTARASUWAN, Chotika VIRIYARATTANASAK, Shingo MATSUKAWA, Manabu WATANABE, and Toru SUZUKI, 「Electron Paramagnetic Resonance Study of Metmyoglobin and Nonheme Iron Formation in Frozen Tuna Meats」, *Japan Journal of Food Engineering*, 査読有, **11**(3), pp133-138(2010)

松川真吾「ゲル状食品中の水の動的挙動の広幅 NMR による計測」*日本食品科学工学会誌*, 査読有, 58(2011)511-516.

松川真吾、「NMR を使った多糖溶液のダイナミックス研究」*高分子*, 査読無, 60 (2011) 182-185.

Makoto Shimizu, Tom Brenner, Rongqiang Liao & Shingo Matsukawa, "Diffusion of probe polymer in gellan gum solutions during gelation process studied by gradient NMR", *Food Hydrocolloids*, 査読有, 26(2012)28-32.

Bona Dai & Shingo Matsukawa, "NMR Studies of the Gelation Mechanism and Molecular Dynamics in Agar Solutions" *Food Hydrocolloids*, 査読有, 26(2012)181-186.

新庄礼佳、松川真吾「混合ジェランガム系におけるゲルの物性評価とゲル化機構の解明」*FFI ジャーナル*, 査読無, 217 (2012) 170-176.

Qihua Zhao & Shingo Matsukawa,

“Estimation of the Hydrodynamic Screening Length in κ -carrageenan solutions Using PGSTE NMR Diffusion Measurements” *Polymer Journal*, 査読有, 印刷中(2012).

〔学会発表〕(計 49 件)

- ①松川真吾「NMR によるゲルの微視的構造と物性の評価(招待講演)」バイオレオロジー学会, 2009年6月5日
- ②新庄礼佳、安藤暢毅、松川真吾「ネイティブジェランの凝集構造とゲル化機構」高分子討論会, 2009年9月18日
- ③清水諒人、松川真吾「NMR 法による多糖ゲル中での物質拡散の測定」高分子討論会, 2009年9月16日
- ④松川真吾「ゲル内における物質拡散の磁場勾配 NMR による研究(依頼講演)」高分子討論会, 2009年9月18日
- ⑤Bona Dai, Shingo Matsukawa 「Gelation Behavior of Agarose Sols Studied by NMR Measurements」高分子討論会, 2009年9月18日
- ⑥安藤寛子、川越義則、牧野義雄、大下誠一、松川真吾、鈴木徹「植物組織における Xe ハイドレート形成に関する研究」低温科学研究所共同利用研究集会, 2009年9月11日
- ⑦松川真吾「NMR 法により眺めた多糖ゲルの網目構造と物性(招待講演)」食品物性シンポジウム, 2009年11月20日
- ⑧新庄 礼佳、安藤 暢毅、松川真吾「高アシルジェランのゲル化機構」高分子ゲル研究討論会, 2010年1月13日
- ⑨松川真吾「ゲル内における物質拡散の磁場勾配NMRによる研究」高分子ゲル研究討論会, 2010年1月14日
- ⑩Bona Dai, Shingo Matsukawa 「Gelation Mechanism of Agarose Solution Studied by NMR Measurements」高分子ゲル研究討論会, 2010年1月14日
- ⑪ 清水諒人、松川真吾「NMR 法による多糖ゲル中での物質拡散の測定」高分子ゲル研究討論会, 2010年1月13日
- ⑫新庄 礼佳、安藤 暢毅、松川 真吾「ジェランガムの溶液物性及びゲル化挙動に対するアシル化度の影響」高分子学会年次大会, 2010年5月27日
- ⑬清水諒人、松川真吾「NMR法による多糖ゲル中での物質拡散の測定」高分子学会年次大会, 2010年5月27日
- ⑭Bona Dai, Shingo Matsukawa 「Network Structure in Agarose Gels Studied by PFG-NMR Technique」高分子学会年次大会, 2010年5月26日
- ⑮代博娜 松川真吾「Network Structure in Agarose Gels Studied by PFG NMR Technique」The 10th International Hydrocolloids Conference, 2010年6月21日

- ⑯ 新庄礼佳 安藤信毅 松川真吾 「Aggregation Structure and Gelation Mechanism in Native Gellan」The 10th International Hydrocolloids Conference, 2010年6月21日
- ⑰松川真吾「Gelatin Mechanism and Network Structures in Polysaccharide solutions viewed using NMR」The 10th International Hydrocolloids Conference, 2010年6月23日
- ⑱ 新庄礼佳 安藤信毅 松川真吾 「Aggregation Structure and Gelation Mechanism in Native Gellan」The 10th International Hydrocolloids Conference, 2010年6月21日
- ⑲趙秋華 松川真吾「Gelation Mechanism and Network structure of Carrageenan Gels Studied by Gradient NMR」The 10th International Hydrocolloids Conference, 2010年6月21日
- ⑳松川真吾「卓上パルス NMR を用いた食品中の分子物性(招待講演)」日本食品工学会, 2010年8月4日
- 相原真志, 小林紘士, 松川真吾「濃厚エマルション食品の熟成過程における物理化学的変化に関する研究」日本食品工学会, 2010年8月4日
- 松川真吾「ゲル状食品中の水の動的挙動の広幅NMRによる計測」食品科学工学会, 2010年9月3日
- 松川真吾「NMRによる多糖類ゲルの構造とダイナミクス」高分子学会ゲルワークショップ 奈井江「ゲルの物理を考える」, 2010年9月18日
- 清水諒人、松川真吾「NMR 法による多糖ゲル中での物質拡散の測定」高分子討論会, 2010年9月15日
- Bona Dai, Shingo Matsukawa 「Gelation Mechanism of Agarose Solution Studied by NMR Measurements」高分子討論会, 2010年9月15日
- Qiuhua Zhao, Shingo Matsukawa 「Carrageenan Solutions Studied by Gradient NMR」高分子討論会, 2010年9月16日
- 松川真吾「磁場勾配 NMR によるゲル化の観察」高分子討論会, 2010年9月15日
- 松川真吾「NMRによる多糖類ゲル中の構造と物性」高分子ゲル研究会講座, 2010年10月22日
- 松川真吾「ゲル内の物質拡散空間の評価」田中豊一記念シンポジウム, 2010年11月19日
- 清水諒人、松川真吾「磁場勾配NMR法による多糖ゲル中での物質拡散の測定」高分子ゲル研究討論会, 2011年1月12日
- Qiuhua Zhao, Shingo Matsukawa 「Gelation Mechanism and Network Structure of Carrageenan Gels studied by Gradient NMR」

高分子学会年次大会, 2011年5月26日
□新庄礼佳、松川真吾「磁場勾配NMRを用いた混合ジェランガムのゲル化機構の解明-ネイティブ型と脱アシル型の混合系」高分子学会年次大会, 2011年5月26日
□新庄礼佳、廖榕強、松川真吾「混合ジェランガムにおける磁場勾配 NMR を用いたゲル化機構の解明」日本食品工学会, 2011年8月6日
□松川真吾「多糖ゲル内の網目構造と水透過性」高分子討論会, 2011年9月30日
□松川真吾「磁場勾配NMR法による食品ゲルの網目構造の評価とその呈味成分放出挙動への影響」日本食品科学工学会, 2011年9月10日
□新庄礼佳、松川真吾「混合ジェラン系における粘弾性測定によるゲル物性の評価と NMR 法を用いたゲル化機構の解明」高分子討論会, 2011年9月30日
□ Qiuhua Zhao, Bona Dai, Shingo Matsukawa 「Agrose gel network structure studied by NMR diffusion experiments」高分子討論会, 2011年9月30日
□松川真吾「多糖ゲル中の網目サイズと水分移動」日本レオロジー学会, 2011年10月7日
□新庄礼佳、松川真吾「混合ジェラン系におけるゲル物性評価と NMR 法を用いたゲル化機構の解明」高分子ゲル研究討論会, 2012年1月11日
□四老笛田秀人、中川由里絵、松川真吾「冷却速度がジェランガムのゲル化挙動と物性に与える影響」高分子ゲル研究討論会, 2012年1月11日
□安藤寛子、松川真吾、川越義則、牧野義雄、鈴木徹、大下誠一「タマネギ組織におけるキセノンガスハイドレート形成を利用した低温保存」日本食品工学会第10回, 2009年度年次大会, 2009年8月
□板倉智美、渡辺学、安藤寛子、鈴木徹、白石真人、松川真吾「生鮮イチゴの凍結、解凍におけるテクスチャーの変化のメカニズム」日本農芸化学会 2011年度大会, 2011年3月
□板倉智美、安藤寛子、松川真吾、渡辺学、鈴木徹「生鮮イチゴの凍結解凍によるテクスチャー変化とその制御に関する研究」日本食品保蔵科学会第60回大会, 2011年6月
□八木沢優一、橋岡祐介、安藤寛子、渡辺学、鈴木徹「スクロース溶液の凍結濃縮相の水分子自己拡散係数」日本食品工学会第12回, 2011年度年次大会, 2011年8月
□ ANDO H., KAJIWAR K., OSHITA S., SUZUKI T. 「EVALUATION OF CELL MEMBRANE DAMAGE ON RAPID AND SLOW FREEZING FOR ONION TISSUE THROUGH THE WATER PERMEABILITY MEASUREMENT BY USING PFG-NMR」 The 23rd IIR International Congress of Refrigeration, 2011年8月

□安藤寛子、加藤豊望、梶原一人、鈴木徹「アイスクリームの保存温度の変動による氷結晶形態変化」2011年度 日本冷凍空調学会 年次大会, 2011年9月

⑩板倉智美、鈴木徹、渡辺学、白石真人、安藤寛子「生鮮イチゴの凍結解凍によるテクスチャー変化の抑制に関する研究」日本冷凍空調学会 年次大会, 2011年9月

⑪八木沢優一、松川真吾、渡辺学、鈴木徹、安藤寛子、梶原一人、陶慧「低温域における高濃度スクロース溶液内の水分子の自己拡散係数」第32回日本熱物性シンポジウム, 2011年11月

⑫ Tomomi Itakura, Toru Suzuki 「The Influence of Damage of Cell Membrane on Softening of Strawberry Tissue Due to Freezethawing」 7th International Strawberry Symposium, 2012年2月
〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等
無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松川真吾 (MATSUKAWA SHINGO)

東京海洋大学海洋科学部

研究者番号: 30293096

(2) 研究分担者

鈴木徹 (SUZUKI TORU)

東京海洋大学海洋科学部

研究者番号: 50206504

(3) 連携研究者

無し