

## 5. 低エネルギー生体高分子の構造形成

研究代表者 農業生物資源研究所 馬越 淳

### 1. はじめに

地球が35億年かけて作り出した貴重な資源、エネルギーは急激な人口の増加により枯渇化が予想される。さらに、我々は莫大なエネルギーで化石燃料から合成高分子を作り、その生産システムと生産物は放出される多量の炭酸ガスによって地球環境を悪化させ、地球の温暖化を促進している。

一方、植物、動物、微生物など生物はエネルギーを極めて有効に利用し、常温で生体高分子を作っている。植物は太陽エネルギーをもととして、水、二酸化炭素と無機物でセルロースやデンプンなどを作り、動物は植物を摂取、または植物を摂取した動物を食べ、コラーゲン、羊毛、シルクなどのタンパク質を作っている。これら、生物は優れた方法で生体高分子を作っている。

プロジェクトの主な提案課題は、カイコ、ハチ、チョウ、カワゲラなどの昆虫と、節足動物のクモが常温で繊維を作ることに注目し、特にカイコが行っている低エネルギー生体高分子の繊維構造形成について研究を行った。カイコは桑葉を食べ、絹タンパク質を合成し、メゾフェーズ（中間相）を制御し、カイコ体内の紡糸管を通し、繭繊維を作っている。カイコが行っている低エネルギー構造形成を解明し、構築することは地球環境を守るために、非常に重要である。

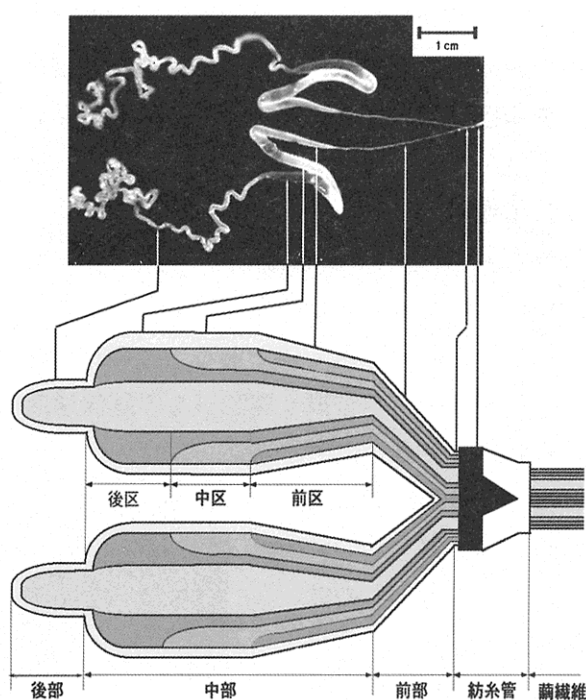


図1 家蚕絹糸腺の写真とそのモデル

### 2. カイコの絹糸腺（タンパク質合成装置、貯蔵タンク、複合紡糸）

カイコの体内にある2本の絹糸腺の組織にはタンパク質を合成する機能があり、体内の血液からアミノ酸が運び込まれ、組織で絹糸タンパク質を合成する。すなわち、この組織が合成繊維の合成装置、絹糸腺が紡糸タンクに相当する。絹糸腺は後部絹糸腺、中部絹糸腺、前部絹糸腺の3つの部分に区分され（図1）、それぞれ特有のタンパク質を合成する。シルクの原料となるフィブロインタンパク質は後部絹糸腺で作られる。後部絹糸腺内のフ

フィブロインは、濃度は12%、ゲル状の分子形態はランダムコイルである。

フィブロインタンパク質の周りを取り囲むセリシンは中部絹糸腺で作られる。中部絹糸腺は前区、中区、後区に分かれ、アミノ酸組成が異なる3種類のセリシンを合成している（傾斜紡糸）。また、フィブロインとセリシンは混合することはない。中部絹糸腺内のフィブロインの濃度は25%のゲル状で、通常、液状絹と呼んでいる。分子形態はランダムコイルであるが、 $\alpha$ 型構造の結晶核を多く含んでいる。

カイコは自分の体を守るために堅固な繭を作る。そのため多くのタンパク質を絹糸腺内に貯蔵する必要があり、貯蔵に適した高粘度のゲル状態で保存している。しかし、ゲル状の液状絹が細長い管状の前部絹糸腺中を通過することはできないので、ゲル状の液状絹をゾル状に変化させることが必要である。実際に絹糸腺内のタンパク質の粘度を調べて見ると、中部絹糸腺の後区、中区、前区に行くに従い粘度は低下し、前部絹糸腺ではゲルからゾルに相転移しており、細長い管の中を流れ易くしている（流動配向）。

### 3. 繊維化機構

液状絹を延伸速度50cm/min以上で延伸すると、液状絹は $\beta$ 型に繊維配向する。これ以下の速度において液状絹は伸長流動のみを起し、繊維化は生じない。このことから繊維を作るには一定の速さが必要である。この速度はカイコの紡糸速度(60cm/min)と同じであり、カイコの8の字の首振り運動がこの延伸速度に相当する<sup>2)</sup>。

カイコは糸を吐き出すのではなく、最初に糊状態のセリシン蛋白質をポンプで押し出し、身近なものに液状絹を付着させる。セリシンをポンプで押し出すと同時に絹糸の原料となるフィブロインも同時に流れ出る。最初に接着した点が原点となり、液状絹はカイコの頭部運動によって紡糸口から牽引され、繊維形成が行われる。実験的に紡糸口をどこにも接触させず、頭部を固定すると、わずかな液状絹は吐出するが糸はでてこない。この物質はX線

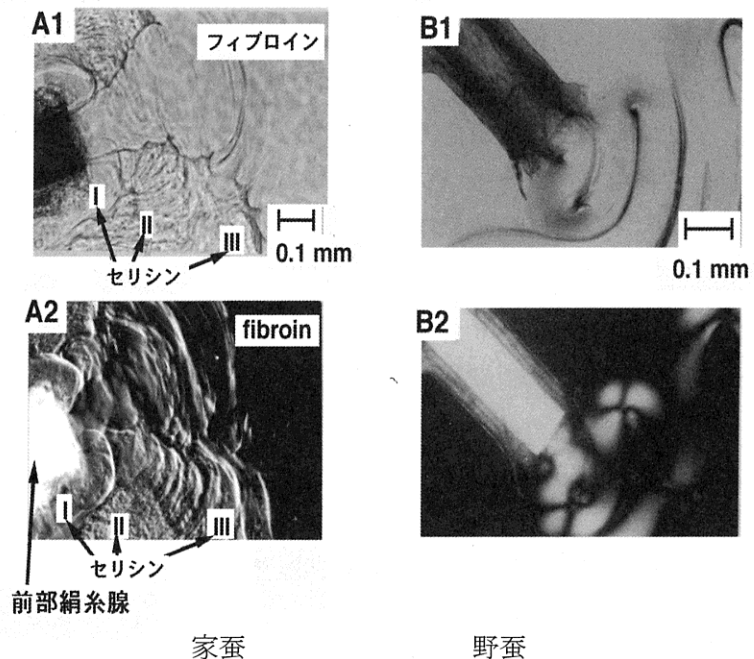


図2 家蚕と野蚕の前部絹糸腺内の液晶状態

この生物が作る繊維は合成繊維の紡糸方法とは異なり、常に糸が固定され、ノズルが移動する紡糸方法である（移動紡糸）。

#### 4. 液晶紡糸

糸を作っているカイコの体内の前部絹糸腺を切断し、流れ出た液状絹を偏光顕微鏡で観察すると光学異方性からネマチック相の存在する液晶（溶液の中で分子が配向している状態）と認められた（図2）。この液状絹を水の中に浸漬した後は光学異方性が無くなることから、この液晶は水に溶けるリオトロピックの構造をとっている。カイコは液晶を作ることにより液状絹の粘度を低下させて、細長い前部絹糸腺の中を通過しやすい状態にしている。

#### 5. ゲル-ゾル転移と分子配向（イオン制御紡糸）

ゲル

の組成は、カルシウム、カリウム、ケイ素、マグネシウムなどが含まれている。繭中にはカルシウムが選択的に取り込まれている。また、中部絹糸腺後区、中区、前区の液状絹中のカルシウムは中区で最大量であり前区で減少する。カリウムは、前区へ向かうにつれ増加する。絹フィブロイン水溶液に塩化カルシウム、塩化カリウムを添加すると、水溶液の貯蔵弾性率はイオン濃度が低いときにはゲル的なレオロジー挙動を示すが、あるイオン濃度以上ではゾル的な挙動を示す（ゲル-ゾル転移）。またゲル状態においてある特定のカルシウムイオン濃度でゲルが力学的に安定化する。フィブロインがゲル-ゾル転移を引き起こすのはカルシウムでは2mM、カリウムで4mMであり、このことからゲル-ゾル転移にはイオン強度変化が重要である。イオン濃度が増加すると、ゲルネットワークは崩れ、フィブロイン分子は繊維状に分子配向する。すなわちカイコはカルシウムイオンとカリウムイオンの濃度を変化させることにより、ゲル-ゾル転移とその後の分子配向を巧みに制御していることがわかる（イオン制御紡糸）<sup>3)</sup>。

#### 6. 絹タンパク質分子の自己組織化

液晶形成やゲル-ゾル転移などの構造形成機構の解明には分子レベルでの構造の解明が不可欠である。フィブロイン分子は数十ナノメートルの大きさであり、希薄な状態でも容易に会合して高次構造を形成する<sup>4),5)</sup>。この分子は棒状な剛直部分の両端に柔軟な部分が付属している形態をしており、この柔軟部分間の相互作用によって一次的に長い繊維状の会合体を形成する（図3 a,b）。柔軟部分は親水性で剛直部分は疎水性であり、強固な二次構造をとっている<sup>6)</sup>。また、野蚕から得られたフィブロインでは二次元的な秩序を持った織物状会合体が観測される（図3 c）。この構造はタンパク質の自己組織化によって形成されたものである。繊維形成には自己組織化が大きな役割を果たしており、低エネルギー型高分子構造形成の一例である。

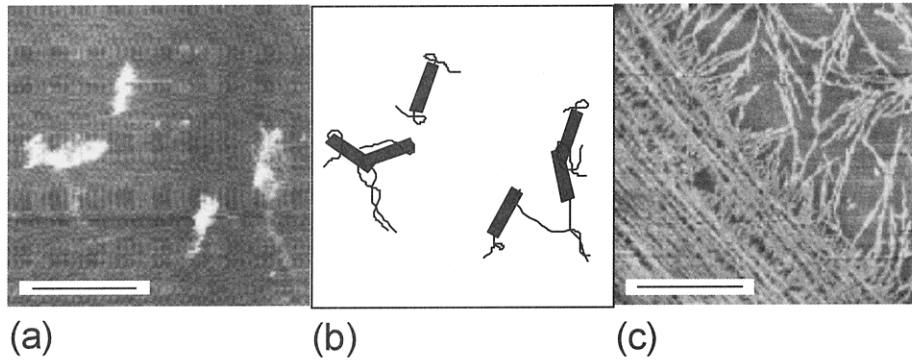


図3 原子間力顕微鏡による(a) フィブロイン分子像(bar: 150nm) (b) 模式図 (c) フィブロインの織物状高次構造(bar:1000nm)

### 7. 紡糸管（複合・自動制御紡糸、ゾーン延伸）

繊維化は前部絹糸腺前方の紡糸管で起こる。紡糸管の役割は液状絹の溶液を把持し、無配向フィブロイン分子を配向β型に変化させる。

紡糸管は共通部、圧糸部、紡糸口の3つの器官から成っている（図4）。共通部は2本の絹糸腺が合流するところで、合成繊維の複合紡糸部分に相当する（ここで円柱の液状絹が半円の断面になる）。つぎに、半円柱になった液状絹は圧糸部（合成繊維のノズル）に移動する。圧糸部は凹状のキッチン板を通過する際に三角形の断面になる。液状絹が圧糸部を通過する際に、溶液である液状絹を把持し、圧糸部に結合した4つの筋肉を動かして管孔の太さを調節する（自動制御紡糸）。圧糸部の先端にある紡糸口で糸を固定し、圧糸部を移動させながらカイコの頭部を動かし、カイコの手で引き伸ばして（ゾーン延伸）繊維化を行う。

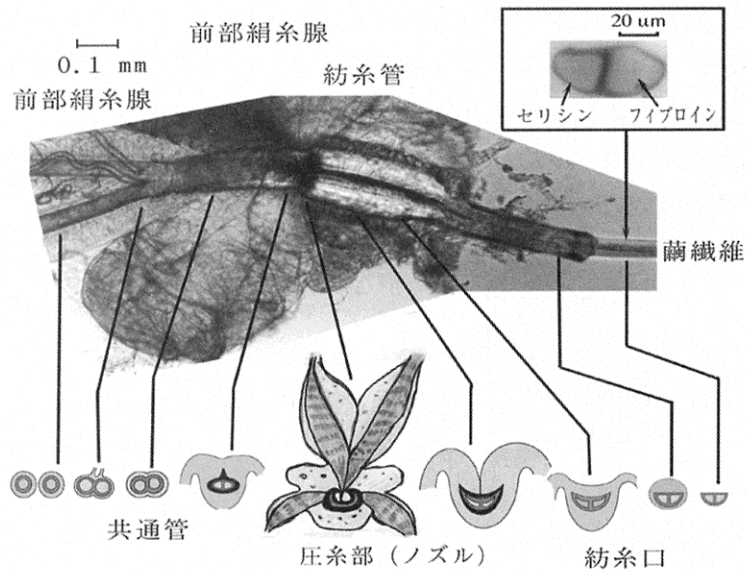


図4 家蚕体内の紡糸管

圧糸部は凹状のキッチン板を通過する際に三角形の断面になる。液状絹が圧糸部を通過する際に、溶液である液状絹を把持し、圧糸部に結合した4つの筋肉を動かして管孔の太さを調節する（自動制御紡糸）。圧糸部の先端にある紡糸口で糸を固定し、圧糸部を移動させながらカイコの頭部を動かし、カイコの手で引き伸ばして（ゾーン延伸）繊維化を行う。

### 8. 紡糸管内の水（乾式・超多孔質紡糸、捲縮加工）

カイコの糸作りは湿式紡糸ではなく乾式紡糸で行われている。中部絹糸腺内には約70%の水分が含まれ、圧糸部では水が入ったままの状態ですべて液状絹が延伸され、カイコの紡糸口から繊維が外に出ると、初めて繊維内の水が蒸発する（図5）。水が入ったまま延伸

されるので、繭繊維内の水分が蒸発すると多くの超細孔を形成し（多孔質紡糸）、繭繊維は収縮する。また、カイコは8の字に紡糸し固定するので、糸には捲縮加工がなされる（捲縮紡糸）。繭繊維内の細孔は、絹繊維の超機能性を有する高い吸湿性、ドレープ性、多彩な染色、軽い比重、保温性、光沢などに貢献する。

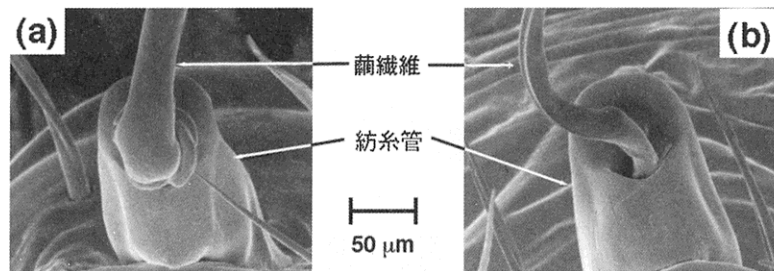


図5 家蚕の紡糸中の紡糸口 (a)  $-190^{\circ}\text{C}$ で処理 (b) 処理した紡糸口を常温乾燥

### 9. カイコの低エネルギーの総合紡糸

カイコの紡糸は、乾式、複合、液晶、捲縮、多孔質、高速、ゲル・ゾル転移、イオン制御、自力、自動制御、傾斜紡糸、ゾーン延伸などの幾つもの紡糸方法を巧みに組みあわせ、フィブロイン分子を精密に自動制御配向させながらシルクを作っている<sup>8)</sup>。これは合成繊維がわずかに数種の方法で、膨大なエネルギーを用いるのに反し、生物は非常に合理的な、巧妙な方法で、タンパク質を精密に制御しながら低エネルギー高分子形成で繊維を作っている。

### 文献

1. Jun Magoshi, and Shigeo Nakamura, Polymer Materials Encyclopedia, CRC press, 1, 667-679, 1996.
2. 馬越淳、繊維学会、57、19-19、2001
3. Masatoshi Kobayashi, Toshihisa Tanaka, Shun-ichi Inoue, Hidetoshi Tsuda, Jun Magoshi, Yoshiko Magoshi, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 26, 577-579, 2000
4. Khandker S. Hossain, Norio Nemoto, and JunMagoshi, Nihon Reoroji Gakkaishi, 27, 129-130, 1999
5. Khandker S. Hossain, Norio Nemoto, and JunMagoshi, Langmuir, 15, 4114-4119, 1999
6. Shun-ichi Inoue, Jun Magoshi, Toshihisa Tanaka, Yoshiko Magoshi, and M. A.Becker, J. Polymer Science, Part B, Polymer Physics, 38, 1436-1439, 2000
7. Jun Magoshi, Yoshiko Magoshi, M. A.Becker, Masao Kato, Zhang Han, Toshihisa Tanaka, Shun-ichi Inoue, and Shigeo Nakamura, Thermochimica acta, 352-353, 165-169, 2000
8. 馬越淳、バイオミメティックスハンドブック、エヌ・ティ・エヌ、1016-1021、2000