

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」

平成 10 年度採択研究代表者

馬越 淳

(農業生物資源研究所 チーム長)

「エネルギーミニマム型システム高分子形成システム技術の開発」

1. 研究実施の概要

カイコなどの昆虫がエネルギーを有効に利用して常温で繊維形成を行っていることに注目し、カイコの低エネルギー生体高分子構造形成のシステム技術の研究を行った。カイコ体内の絹糸腺中で合成された水溶性フィブロインタンパク質はカルシウムイオンにより安定なゲルを形成し、金属イオンの制御によりゲルからゾルに転移し、分子の流動により自己凝集が起こり、液晶状態の中間相を作る。この液晶をゾーン延伸することによりフィブロイン分子鎖を精密に配向させる。フィブロイン分子から絹繊維までの生体高分子の構造形成システムモデルが完成した。

2. 研究実施内容

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、動物は植物を摂取し、または植物を摂取した動物を食べ、筋肉、コラーゲン、羊毛、シルクなどのタンパク質を作っている。生物は優れた方法で低エネルギー生体高分子構造形成を行っている。

本研究プロジェクトはカイコ、チョウ、ハチ、カワゲラなどの昆虫や節足動物のクモが常温で高分子構造形成を行っていることに注目し、特に、カイコが桑の葉を食べ、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て繭繊維を作る構造形成を解明し、この低エネルギー構造形成のシステムを構築し、技術開発することを研究の目標とした。

- 1) 5齢熟蚕のカイコ体内では、後部絹糸腺で合成された液状絹フィブロイン(濃度 12%)は中部絹糸腺に移動し、濃度 25%のゲルを形成する。これらのゲルの中にはカルシウム、カリウム、マグネシウムなどが含まれている。カルシウムイオンは中部絹糸腺中区の液状絹の中に多く含まれ、カリウムイオンは後部から中部前区へ向かうに従い増加する。カルシウムとカリウムイオンは絹糸腺内の液状絹のゲル強度を高める役割を果していることを明らかにした。
- 2) 中部絹糸腺中区から前区に液状絹が移動するときにゲル→ゾル転移が起こる。この現象を解明するために、液状絹をカイコ体内から取り出し、水に分散して希薄溶液にし、カルシウムやカリウムイオンを添加した。カルシウムイオンを添加すると、水溶液の貯蔵弾性率はイオン濃度が低い時にはゲル的なレオロジー挙動を示し、濃度を高めるとゾル的挙動を示す。すなわち、フィブ

ロイン(濃度約1%)がゲル→ゾル転移を引き起こすのはカルシウムでは2mM、カリウムが4mMである。このゲル→ゾル転移の現象を説明すると、カルシウムとカリウムイオンの濃度の増加によって、分子間ネットワークが破壊され、ゾルになることを明らかにした。

- 3) 中部絹糸腺前区でゾル状になった液状絹は内部の圧力で前部絹糸腺に移動し、細長い管の中を流動する。流動の作用で、分子鎖は流れの方向に配向し、フィブロイン分子は自己凝集を起こし、液晶状態の中間相を作ることを解明した。
- 4) AFM(原子間力顕微鏡)の観察により、絹糸腺内の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、高次構造を形成することを明らかにした。このフィブロイン分子は棒状の剛直な部分の両端に柔軟な部分を持った構造で、この柔軟な部分は親水性で剛直な部分は疎水性である強固な二次構造をとっている。このことから、繊維形成には自己組織化が大きな役割を果し、フィブロイン分子の自己凝集が低エネルギー型高分子形成に大きく寄与している。
- 5) 野蚕フィブロイン分子の AFM の観察から秩序を持った織物状のナノオーダーの会合体が観察された。
- 6) カイコの紡糸方法は、カイコが糸を吐き出すのではなく、最初に糊状のセリシンタンパク質をポンプで外に押し出し、身近なものに付着させる。これを原点とし、液状絹をカイコの頭部の運動で紡糸口から牽引させる。この後、連続的に糊状のセリシンを接着させながらフィブロインを延伸させる。紡糸口をどこにも接触させず、頭部を固定すると、わずかに液状絹が吐出するが、糸にはならない。吐出されるものは、無配向で、数珠状の液状絹であった。
- 7) カイコが繭を作る時に多量の水分が蒸発する過程を調べるために、液状絹を取り出し、1分間に50cm以上の速さで延伸した。ガット(延伸されたもの)から泡状の水がガット表面から出てくるのを観察した。これは延伸することによって、フィブロインの構造がランダムコイルから逆平行型の β 構造に結晶化し、結晶部分にあった水分子がはじき出される。延伸により、多量の水分が繊維からはじき出されることを明らかにした。
- 8) 繭繊維や絹糸を260–300℃で加熱処理すると中空の繊維が作られることを走査型電子顕微鏡で観察した。それ以上の温度では繊維自体が燃焼のために破壊され、中空の繊維は観察されなかった。孔の大きさは約25 μm であった。
- 9) 高結晶性セルロースの懸濁液と再生フィブロイン水溶液を混合し、常温でキャストし、ブレンドフィルムを作成した。フィブロインの濃度が80%の時に、フィブロイン分子は高結晶性のセルロース分子の表面に結晶化(エピタキシャル結晶成長)し、ブレンドフィルムの強度、ヤング率が他の混合比のブレンドフィルムに比べて増加した。
- 10) 植物細胞中においてカルシウムイオンの役割は重要で、樹木プロトプラストが過剰なカルシウム濃度の存在下で繊維状物質を生産し始めることを見つけ出した。この現象はカルシウムの存在下でのみ現れ、他のイオンでは観察されなかった。生合成された繊維はカロースからなる数ミクロンの幅を持つ繊維であった。
- 11) フィブロイン分子を模倣した合成高分子のモデル系として、安定で、光学活性を持つ剛直棒

状のポリシランを合成した。この系はサーモトロピック液晶相を示し、低温におけるカラムナー柱状相からより高温におけるスメクチック相、コレステリック相への転移することを見つけ出した。

3. 研究実施体制

天然蛋白質系高分子形成グループ

- ① 研究分担グループ長名： 馬越 淳
所属機関： 独立行政法人 農業生物資源研究所
役 職 名： 生体高分子研究グループ 超分子機能研究チーム長
- ② 研究項目
 1. 紡糸生物の蛋白質の構造形成の解明
 2. カイコの液状絹の金属イオンの制御によるゲルゾル転移の解明
 3. 絹繊維における空気中に二酸化炭素の固定
 4. 希薄・濃厚溶液における物性の解明
 5. 植物体内のタンパク質合成
 6. 低エネルギーでのタンパク質合成
 7. 低エネルギーでの高分子構造形成のシステム化の解明

天然セルロース系高分子形成グループ

- ① 研究分担グループ長名： 近藤 哲男
所属機関： 独立行政法人 森林総合研究所
役 職 名： 成分利用研究領域 セルロース利用研究室 主任研究官
- ② 研究項目
 1. セルロースの高次構造形成の解明
 2. 細胞培養ならびにプロトプラストからの繊維物質の生産
 3. 人工系の高次構造の制御のシステム化の探索

バイオリキッドクリスタルグループ

- ① 研究分担グループ長名： 渡辺 順次
所属機関： 東京工業大学大学院
役 職 名： 理工学研究科 有機・高分子物質研究室 教授
- ② 研究項目
 1. 低エネルギーでの液晶形成の解明
 2. 生体類似の液晶形成と合成
 3. 人工系における低エネルギーでの合成と液晶形成

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

著者名	発表論文タイトル	掲載誌名	巻号頁	発行年等
馬越 淳	コーン種子たんぱく質生分解性プラスチック高分子	環境融合高分子 (ウッドヘッド出版社)	P247-257	平成 13 年
馬越 淳	生物紡糸 (BIOSPINING(FIBER FORMATION OF SILK))	国際羊毛学会誌	SF-P3,1-7	平成 13 年 11 月
馬越 淳	絹フィブロインの結晶化 (CRYSTALLIZATION OF SILK FIBROIN)	国際羊毛学会誌	SF-P4,1-6	平成 13 年 11 月
馬越 淳	植物体の熱測定	熱測定	Vol.29 No.2 P58-61	平成 14 年 3 月
田中 稔久	柞蚕フィブロインの球晶構造、熱的性質、 成長速度 (SPHERULITES OF TUSSAH SILK FIBROIN)	J.of Thermal Analysis and Calorimetry	Vol.64 P645-650	平成 13 年 5 月
小林 将俊	金属イオンによる絹フィブロインのゲル-ゾル 転移の制御 (Control of Gel-Sol Transition of Silk Fibroin by Metal Ions	Transactions of the Materials Research Society of Japan	Vol.26,No.2 P577-579	平成 13 年 7 月
渡辺 順次	Distinct Complex Precipitation from Racemic Solution of Poly(β -benzyl L-aspartate)and Poly(β -benzyl D-aspartate)	Macromolecules	Vol.34 P7238-7240	平成 13 年 11 月 21 日
渡辺 順次	Effect of chiral dopant on a helical Sm1 phase of banana-shaped N-n-O-PIMB molecules	Journal of Materials Chemistry	2001,11, P2717-2721	平成 13 年 11 月
渡辺 順次	昆虫の輝きを演出するコレステリック液晶	O plus E (新技術コミュニケーションズ)	Vol.23, No.3 P301-306	平成 13 年

(2) 特許出願