

セリシン・フィブロイン混合フィルムの分子構造について

福 知 仁*
浜 岡 容 子**
片 山 哲 郎***

種々の分子量のセリシン溶液にフィブロイン溶液を混合することにより作製した、混合率の異なるセリシン・フィブロイン混合溶液及びフィルムについて分子構造を調べ、グリセリン添加セリシン溶液及びフィルムと比較した。その結果、これらのフィルムに対して別途行った強度試験の結果との関係について、若干の知見を得ることができた。

1 はじめに

絹の構成タンパク質であるセリシン及びフィブロインについては、本来の用途である繊維工業の範疇を越えた分野、即ち生活関連及び医療用方面等の材料としての利用に関する研究が盛んに行われている。そして、それらのもたらす様々な効能の発現には、立体構造の特徴や変化等と密接な関係がある、とされているところである。¹⁾

当センターにおいても、田中らが乾燥条件によるグリセリン添加セリシンフィルムのアミド結合の状態変化について¹⁾、また抽出条件によるセリシン溶液中の立体構造変化について²⁾報告している。本研究では、前報³⁾において作製した溶液及びフィルムについて、主としてタンパク質の分子構造の観点から、前報において別途行ったフィルムの強度試験結果との関係の有無等を探る一助とするための測定を行った。

2 材料

2.1 試料

セリシン水溶液、フィブロイン水溶液及びこれらを所定の割合で混合した溶液(前報3.1~3.3において作製したもの)、セリシン水溶液にグリセリンを所定の重量%になるように添加した溶液(前報4.3において作製したもの)

2.2 試薬

臭化カリウム(赤外吸収測定用・和光純薬特級)

2.3 機器

円二色性分散計(J-805、日本分光)、フーリエ変換式赤外分光光度計(FT-IR 8200PC、島津製作所)、錠剤成形器(P/N 202-32010、島津製作所)、純水製造装置(Elix 3、日本ミリポア)

3 実験方法

3.1 円二色性スペクトル測定用溶液の作製

セリシン・フィブロイン混合溶液及びグリセリン添加セリシン溶液を、純水で各々80倍希釈したものを測定に供した。

3.2 赤外吸収スペクトル測定用試料の作製

セリシン・フィブロイン混合溶液及びグリセリン添加セリシン溶液を、ポリプロピレン製小型バット(縦4cm×横6cm×高さ3.5cm)に各々5ml注入したうえで乾燥させ、フィルム状にしたものを測定に供した。

3.3 円二色性スペクトルの測定

円二色性分散計を用い、光路長1mmの石英セルで測定を行った。二次構造解析には、解析ソフト「JWSSE-480型タンパク質二次構造解析プログラム」を用いた。

3.4 赤外吸収スペクトルの測定

フィルム1mgを臭化カリウム0.4gと共に乳鉢中で粉碎後、その0.2gを採って錠剤成形器により成形し、フーリエ変換式赤外分光光度計(FT-IR)を用い、測定を行った。

* 織物室 主任 ** 織物室 専門員 *** 織物室 主任研究員

4 結果と考察

4.1 セリシン・フィブロイン混合溶液及びフィルム

セリシン・フィブロイン混合溶液及びフィルムの円二色性スペクトル及び赤外吸収バンドの測定結果を表1に、セリシン・フィブロイン混合フィルムの赤外吸収スペクトル測定結果の一部を図1に示す。

この結果から、おおむね次のような傾向がみられた。

- (1) セリシンの分子量が高くなるほど、ヘリックス及びターンの存在比が増加する。
- (2) 同じ分子量のセリシンにおいて、フィブロイン混合率が増加するにつれてヘリックス及びターンの存在比が増加し、ベータ及びランダムコイルの存在比が減少する。
- (3) 赤外吸収バンドについて、例として図1の場合をみると、同じ分子量のセリシンについてフィブロイン混合率が低い場合はベータの割合が支配的であるが、75%の場合にはヘリックス特有の赤外吸収バンド⁴⁾が明確に現れ、ヘリックスの割合が多くなっていることを窺わせる。

これらの結果及び前報において行った強度試験結果

から、分子量との関係ではセリシンが加熱により低分子化した場合に、ヘリックス及びターンの存在比が減少し、作成されたフィルムの強度が低下することがわかった。また、同じ分子量のセリシンを用いても、フィブロインの混合率が50及び75%の場合にヘリックス及びターンの存在比が増加したが、その場合フィルムの強度も高くなることがわかった。

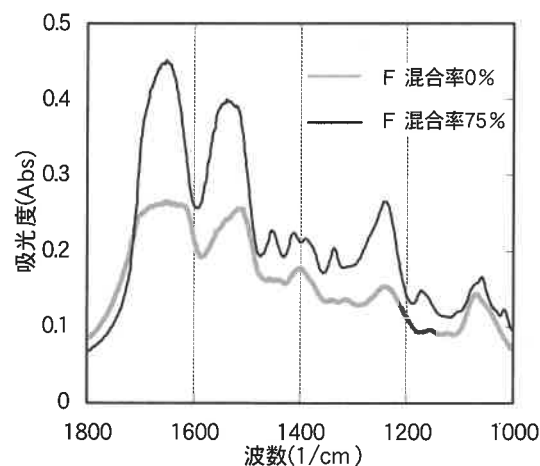


図1 セリシン(S)・フィブロイン(F)混合
フィルムの赤外吸収スペクトル
(S 分子量 : 400kDa)

表1 セリシン・フィブロイン混合溶液の二次構造及びフィルムの赤外吸収バンド

セリシン 分子量 (kDa)	フィブロイン 混合率 (%)	二次構造形態別存在比				赤外吸収バンド	
		ヘリックス (%)	ベータ (%)	ターン (%)	ランダムコイル (%)	アミドⅠ (1/cm)	アミドⅡ (1/cm)
400	0	26.1	33.6	12.2	28.1	1624	1508
	25	25.7	32.4	14.3	27.6	1624	1512
	50	35.6	25.1	18.7	20.6	1624	1508
	75	42.3	22.7	21.4	13.6	1651	1539
170	0	11.1	51.7	4.3	32.9	1618	1508
	25	22.5	44.7	7.4	25.4	1632	1514
	50	27.1	41.6	10.8	20.5	1622	1506
	75	26.6	38.2	16.0	19.2	1650	1539
70	0	4.6	45.0	7.5	42.9	1653	1522
	25	13.3	41.3	9.2	36.1	1634	1516
	50	15.6	41.1	10.9	32.4	1653	1516
	75	18.5	40.6	12.3	28.6	1634	1506
30	0	0.1	54.7	2.9	42.4	1655	1516
	25	3.4	52.8	4.4	39.5	1651	1514
	50	9.9	49.1	6.8	34.1	1659	1520
	75	14.0	47.0	8.7	30.3	1634	1520
—	100	24.6	32.1	19.5	23.8	1645	1520

4.2 グリセリン添加セリシン溶液及びフィルム

グリセリン添加セリシン溶液及びフィルムの円二色性スペクトル及び赤外吸収バンドの測定結果を表2に、グリセリン添加セリシンフィルムの赤外吸収スペクトル測定結果の一部を図2に示す。

この結果から、おおむね次のような傾向がみられた。

- (1) セリシン・フィブロイン混合溶液の場合と同様、セリシンの分子量が高くなるほど、ヘリックス及びターンの存在比が増加する。
- (2) 同じ分子量のセリシンにおいて、グリセリン添加率が増加するにつれてヘリックス及びターンの存在比が微増するが、その差はごく小さい。
- (3) 同じ分子量のセリシンにおける、グリセリン添加による赤外吸収バンドの移動は、セリシン・フィブロイン混合フィルムの場合に比べ顕著ではない。

これらの結果から、グリセリンを添加した場合、同じ分子量のセリシンでの二次構造形態別存在比は殆ど変化がみられないが、ヘリックス及びターンの微増する。このことは

前報の強度試験の結果と矛盾するようではあるが、グリセリンの添加はフィルムの水分率を高くすると共に、フィルムを柔軟にする効果があるものの、タンパク質の構造自体にはあまり影響を及ぼさないものと推測される。

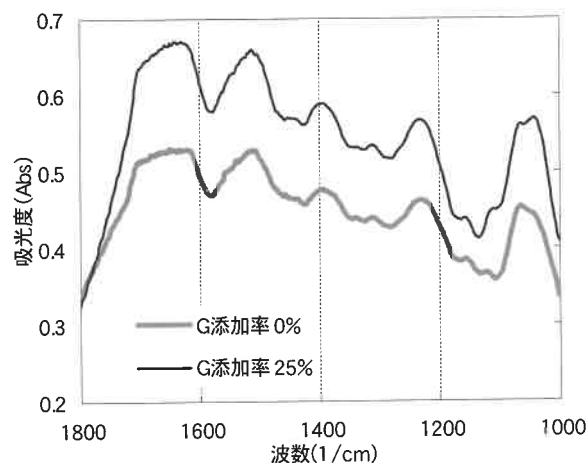


図2 グリセリン(G)添加セリシン(S)
フィルムの赤外吸収スペクトル
(S 分子量 : 400 kDa)

表2 グリセリン添加セリシン溶液の二次構造及びフィルムの赤外吸収バンド

セリシン 分子量 (kDa)	グリセリン 添加率 (%)	二次構造形態別存在比				赤外吸収バンド	
		ヘリックス (%)	ベータ (%)	ターン (%)	ランダムコイル (%)	アミドⅠ (1/cm)	アミドⅡ (1/cm)
400	0	15.2	40.6	9.0	35.2	1634	1516
	12.5	18.4	34.2	11.2	36.3	1634	1504
	25	18.3	35.5	11.5	34.8	1632	1514
	50	18.8	33.4	12.0	35.9	1630	1501
170	0	16.1	36.3	10.9	36.7	1634	1514
	12.5	15.2	37.9	9.6	37.3	1638	1508
	25	16.2	35.8	11.1	36.9	1639	1516
	50	16.4	35.4	12.0	36.8	1624	1508
70	0	8.4	47.1	6.3	38.2	1638	1508
	12.5	6.4	47.1	6.1	40.4	1636	1516
	25	9.7	43.3	7.9	39.1	1645	1520
	50	10.7	42.4	8.2	38.7	1636	1522
30	0	5.4	48.0	5.6	40.9	1651	1516
	12.5	7.6	45.6	7.3	39.5	1653	1516
	25	7.8	46.5	6.5	39.2	1655	1518
	50	8.4	44.5	7.6	39.5	1653	1516

5 まとめ

- (1) セリシンに対するフィブロインの混合については、ヘリックスの存在比が高いほど、作製されたフィルムの強度も高くなる。
- (2) セリシンに対するグリセリンの添加については、構成タンパク質の構造自体には、あまり影響を及ぼさない。

本研究を行うにあたり、適切なお指導をいただいた、京都工芸繊維大学名誉教授 林 良之 先生に対し、深く感謝いたします。

6 参考文献

- 1) 田中裕美ら：『セリシンフィルムに関する研究(第2報)』, 京都府織物・機械金属振興センター研究報告, 36, 2002
- 2) 田中裕美ら：『絹セリシン等を活用した化合繊維複合織物の表面改質技術の開発研究(その1)―セリシンの水溶液内での構造及び保存下での変化―』, 京都府織物・機械金属振興センター研究報告, 37, 2003
- 3) 浜岡容子ら：『セリシン・フィブロイン混合フィルムの作製について』, 京都府織物・機械金属振興センター研究報告, 39, 2005
- 4) 日本生化学会編：『生化学実験講座 1 タンパク質の化学Ⅲ』, 東京化学同人