

エリサンシルクの構造形成機構：無配向 α -ヘリックスから 配向 β -シート構造への構造転移機構の解明

(農研機構) ○吉岡太陽、古賀舞都、亀田恒徳

【背景】強さと伸度を兼ね備える高タフネスシルク（クモ、ミノムシ、カイコ、野蚕の糸など）の構造材料分野への応用が期待されている。高タフネスシルクはいずれも、吐糸直前まで絹糸腺内部で水に溶けた状態のシルクタンパク質を、自然環境下、僅か 10 mm/sec 程度の速度で吐糸することにより作られ、高配向 β -シート構造から成るフィブリル階層構造を有し、水に不溶性を示す。その省エネルギーな吐糸機構の解明は、人工シルクタンパク質の紡糸技術を進展させる上でも重要な課題となっている。我々はシルクの構造形成機構を調べる上で、(カイコを除く) 多くのシルク種においてタンパクの繰返し特徴配列中にアラニン連鎖領域が存在することに着目した。ポリアラニン配列部は絹糸腺内部で α -ヘリックスを形成することが知られており[1]、我々は仮説として、ヘリックス間の疎水-疎水相互作用に基づく自己組織化構造形成と引き続く吐糸延伸過程での β -シート構造への転移を提案し、実際に β -シートの繊維軸方向の長さ（微結晶サイズ）とポリアラニン領域の長さが一致することを小角 X 線散乱 (SAXS) 解析より明らかにしてきた[2]。本研究では、特徴配列中に約 12 残基のアラニン連鎖を有するエリサンシルクを試料とし、絹糸腺の延伸過程で生じる構造変化を時分割 X 線散乱法により調べた。

【結果・考察】エリサン終齢幼虫より摘出した絹糸腺の中部前区に X 線を照射し、摘出直後からの乾燥過程を時分割 X 線散乱測定により追跡した。朝倉らにより既に報告されている α -ヘリックスの集合様式（六方最密充填セル）の 10-10 反射 (7.5 Å) [3]に相当する散乱の出現が乾燥過程で確認された (Fig. 1 ①-③)。この散乱は等方散乱として観測され、熱処理により β -シート構造へと転移することを確認した [4]。次に、この 10-10 反射の出現を合図とし、0.015 sec⁻¹ の速度で延伸を開始し、その後の構造変化を時分割 X 線散乱測定により追跡した。延伸初期では、 α -ヘリックス最密充填セル 10-10 反射の赤道方向への配向が確認され、引き続く延伸において赤道方向に高度に配向した β -シート由来の 020 および 210 反射の出現が認められた (Fig. 1 ④-⑥)。以上より、アラニン連鎖部分がつくる α -ヘリックスは、疎水-疎水相互作用により吐糸前の段階で自己組織化凝集構造を形成し、引き続く吐糸延伸過程での配向化と配向 β -シートへの構造転移により、穏やかな延伸のみで高度な配向 β -シート構造へと転移する構造形成モデルを提案した。

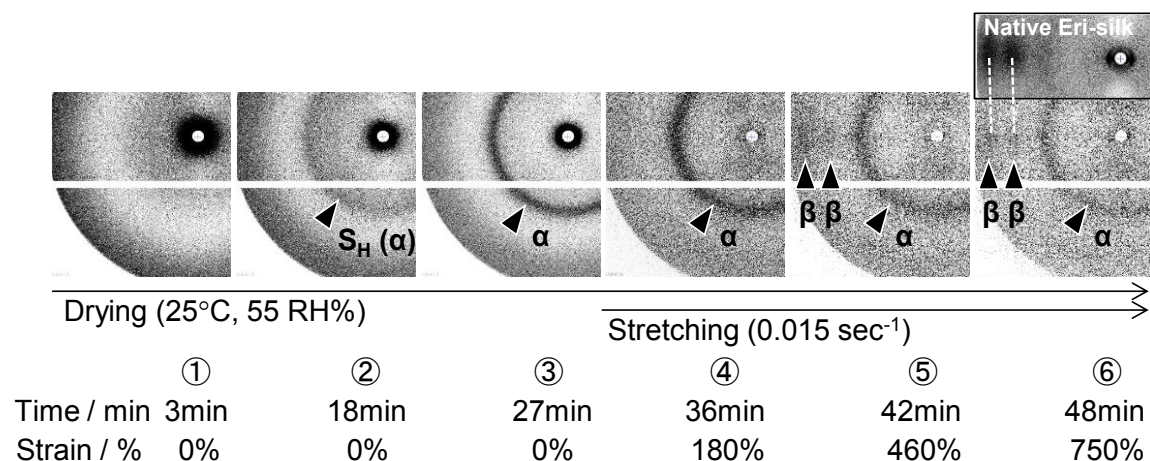


Figure 1 Results of the time-dependent X-ray scattering measurement during the drying process (①-③) and subsequent stretching process (④-⑥) of the silk gland (anterior part of middle region) of *Samia cynthia ricini*.

【引用文献】 [1] Nakazawa Y., Asakura T., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 7230. [2] Yoshioka T., Kameda T., J. Silk Sci. Technol. Jpn. 2019, 27, 95. [3] Yang M. Yao J., Sonoyama M. Asakura T., Macromolecules 2004, 37, 3497. [4] Kelvin M, Yoshioka T., Kameda T., Nakazawa Y., Molecules 2019, 24, 3741.

Study on Structural Formation Mechanism of Eri-silk: Stretch Induced Structural Transition from Unoriented α -helix to Highly Oriented β -sheet, Taiyo YOSHIOKA, Maito KOGA, and Tsunenori KAMEDA: National Agriculture and Food Research Organization (NARO), 1-2, Owashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8634, Japan, Tel: 029-838-6172, E-mail: yoshiokat@affrc.go.jp