

# 羊毛ケラチンの吸湿性に及ぼす親水性アミノ酸残基の役割

—化学修飾羊毛の水分収着熱測定—

福田 光 完\*, 江 本 あ や\*\*

(平成元年9月30日受理)

## はじめに

羊毛の水分収着挙動に関する研究は、古くは1920年代の Hedge の研究<sup>1)</sup>から、最近に至るまで多くの報告<sup>2-10)</sup>があり、羊毛繊維の1つの大きな特徴である吸湿性についての問題解明は、現在でも重要な課題であると思われる。羊毛繊維の構造はきわめて複雑であるが、最近のタンパク質化学の発展により、羊毛ケラチンにおいても、部分的にアミノ酸の一次構造<sup>19-21)</sup>だけでなく、 $\alpha$ -ヘリックス構造を基本とする高次構造についてのかなり詳細な知見が得られるようになってきた。<sup>22)</sup>しかし、羊毛による水分収着は、一般的にはタンパク質の水和を論じる以上に複雑であり、それをどのような原因によるかを定量的に解釈することは、たいへん困難である。羊毛繊維中のどのアミノ酸残基が水分収着に大きな役割を果たしているかについて調べるには、特定のアミノ酸残基を化学修飾し、その影響を観察すればよいが、羊毛は各組織で構成タンパク質が多種にわたり、言わば異なるタンパク質の集合体であるため、水分収着に重要である親水性アミノ酸の分布、3次元的な組織構造の違いによる各アミノ酸残基間の相互作用の形態などの詳しい情報を参考にして解釈せねばならない。しかし、これまで多くの研究例を見る限り、その段階にまで達していないように思われる。

そこで本研究では、水分収着に最も重要な役割を果たすと考えられる酸性アミノ酸、および塩基性アミノ酸に着目し、化学修飾羊毛試料として、異なる反応率を有す脱アミノ化、および脱カルボキシル化(エステル化)試料の水分収着熱の測定を行った。熱量測定から得られる湿潤熱、および微分収着熱は繊維と水分子との相互作用を直接的に評価する上できわめて重要な方法である。<sup>23, 24)</sup>これらの結果から、現在までに解明されている羊毛ケラチンの構造と、水分収着挙動がどの様に関連しているかを検討したい。

## 実験方法

### [化学修飾羊毛試料の準備]

羊毛試料の脱アミノ化は、Van Slyke 反応<sup>10, 25)</sup>に従って行った。約20gのニュージーランドラスター48番手羊毛を亜硝酸ナトリウム(207g)と酢酸(176.5ml)を水(823.5ml)に溶解した水溶液に浸漬し、(NaNO<sub>2</sub> 3 mol/l, CH<sub>3</sub>COOH 3 mol/l)、0℃に保ちながら反応を続けた。反応時間は9時間、90時間、および288時間とし、それぞれ毎日試薬を取りかえ、異なる反応率の脱アミノ化試料、3種類を得た。脱アミノ化した羊毛試料は希アンモニア水溶液で洗浄し、その後十分な水を用いて過剰な反応試薬を取り除いた。

羊毛試料の脱カルボキシル化(エステル化)は、濃塩酸HClを触媒としてメタノール

\*兵庫教育大学(生活・健康系教育講座第5部)

\*\*兵庫教育大学学部卒業生(第5期)

中で行った。<sup>11)</sup> 約20gのニュージーランドラスタ-48番手羊毛を13.8 mlの濃塩酸を加えた1500 mlのメタノール中、65°Cで0.5時間、2時間、6時間反応させ、エステル化の異なる3種の修飾試料を作成した。試料はうすいアンモニア水でpH 8程度になるように中和し、さらに水洗いし乾燥した。

[未修飾羊毛および脱アミノ化試料のアミノ酸組成の解析]

従来、脱アミノ化反応については、その反応率をorange II-ギ酸を用いた染料吸着率によって評価してきた。<sup>10, 26)</sup> しかし水分収着率を検討する場合、脱アミノ化により、どのようにアミノ酸残基が変化するかはきわめて重要であるため、本研究ではアミノ酸分析により詳しい解析を行った。表1には、未修飾羊毛と3種の脱アミノ化試料に対する、アミノ酸分析結果を反応によって変化した残基のみについて示した。未修飾羊毛における各アミノ酸残基の割合は、他の羊毛種(メリノ種、リンカーン種)で得られている結果<sup>27, 28)</sup>と、大変よく一致した。アミノ酸分析は、5.7N塩酸を用い、24時間、110°Cのもとで酸加水分解をし、アミノ酸分析装置を用いて通常の方法<sup>29)</sup>で決定した。本来、脱アミノ化反応によって変化するアミノ酸はリジン(Lys)および、末端アミノ基である。羊毛を構成するタンパク質の分子量は、14,000から90,000<sup>30)</sup>とかなりの違いがあり、必ずしも末端アミノ酸の寄与が無視できない場合もあるが、アミノ酸分析においては、その量は定量できないため、以下の議論においては側鎖アミノ酸のみを考えることにする。脱アミノ化9時間反応試料は、未修飾試料に比べ、Lysが約 $\frac{1}{6}$ に減少している。そして、反応アミノ酸と考えられる成分が、グルタミン酸(Glu)の後に生成している。これは、Lysのアミノ基が水酸基(-OH)に置き代わったもの(Lys-OHと記す)と考えて妥当なピーク位置であると考えられる。ただし、この生成アミノ酸については標準物質が得られないため正確にモル濃度には換算できなかった。9時間から90時間、288時間と反応時間が増加してもLysの減少率は、頭打ちになり、288時間でほとんどLysは、脱アミノ化されていると考えられる。

一方、アルギニン(Arg)は、9時間の反応ではあまり減少していないが、90時間、288時間になるに従って、大きく減少する。これは、明らかに、脱アミノ化反応がArgに対しても起こっていることを意味しており、Gluの後に出てくるピークがLysの反応と同様に増加することから、同じくArgのグアジニノ基が、-OH基に置換したものであると考えられる。他のアミノ酸については、直接脱アミノ化の影響はみられないが、チロシン(Tyr)のみは、反応の時間の増加と共に、著しく減少している。これは、Tyr側鎖のフェノール基がLysの脱アミノ化反応の途中で生じるジアゾニウムイオンによってジアゾ化反応を起こし、複雑な化合物を生じるためである<sup>31)</sup>と考えられる。従って、Tyr自身の濃度は減少する。Tyrの濃度減少分は、9時間反応の試料において、0.137mmol/gであり、Lysの減少分の0.189mmol/gの約74%である。Lys-OHのモル数の増加(約0.03mmol/gとして計算)を考慮すると、減少したLysは、ほとんどがTyrとジアゾ反応したか、-OH化したものであると考えてよい。また、90時間処理の試料においてはすでにTyrは確認できず、さらに0.159mmol/g減少している。Lysの減少分(0.013mmol/g)とArgの減少分(0.215mmol/g)、合計0.228mmol/g減少しているので、Lys-OHがさらに0.03mmol/g前後増えていることを考慮すると、Argも脱アミノ化反応の途中でチロシン側鎖へのジアゾ化反応が起こっていると考えられるべきである。すなわち、すべてのTyrは、ジアゾ化によって失われると予想される。また、288時間処理試料では、急激にLys-OHと思われる成分が増加しており、90時間反応試料に比較すると、約2.5倍になって

表1. 脱アミノ化試料のアミノ酸分析

Specimen	Amino Acid Residue			
	Lys (mmol/g)	Arg (mmol/g)	Tyr (mmol/g)	Lys-OH(?)*) (peak Area)
Untreated	0.2236	0.5452	0.2952	0
Deaminated for				
9 hrs	0.0351	0.5376	0.1586	3467
90 hrs	0.022	0.3227	0	6925
288 hrs	0.0195	0.1391	0	17658

\*) 濃度に換算できなかったため、ピーク面積で表示

表2. 脱アミノ化、脱カルボキシル化羊毛試料の密度、結晶化度および化学修飾反応率

Specimen	Density in bulk $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Degree of crystallinity $X_c$ (%)	Degree of deamination <sup>1)</sup> [Lys+Arg] (mmol/g wool)	Degree of decarboxylation <sup>2)</sup> [COOH] (mmol/g wool)
	Untreated	1.306	25.9	0.7688
Deaminated for				
9 hrs	1.301	24.1	0.5727 (25.5%)	
90 hrs	1.303	25.9	0.3447 (55.2%)	
288 hrs	1.309	25.1	0.1586 (79.4%)	
Decarboxylated for				
0.5 hrs	1.294	25.2		0.551 (32.4%)
2 hrs	1.296	27.9		0.352 (56.8%)
6 hrs	1.287	26.3		0.181 (77.8%)

- 1) 脱アミノ化の反応率はLysとArgの合計濃度の減少分の割合 ( $\Delta$  [Lys+Arg]/[Lys+Arg]) より計算した。
- 2) 脱カルボキシル化の反応率はCOOH濃度の減少分の割合 ( $\Delta$  [COOH]/[COOH]) より計算した。

いる。これは Tyr が既になくなっているため、ジアゾ化せずにはほとんどが OH 化すると考えるのが妥当であろう。以上のことから脱アミノ化の反応率は、リジン+アルギニンの濃度の減少の割合 ( $\Delta$  [Lys+Arg]) を、未修飾羊毛試料のリジン+アルギニンの濃度 ([Lys+Arg]) に比較して行った。

#### [脱カルボキシル化試料の反応率]

エステル化の程度は Alexander らによって示された方法<sup>32)</sup>、即ち羊毛中のカルボキシル基の残基数を KCl の存在下、塩酸によって滴定することにより行った。羊毛試料を 1 N KCl 含む 0.02N 塩酸溶液と羊毛との重量比が 50 対 1 となる溶液中加入する。溶液を激しく室温において 30 分攪拌し、反応が平衡に達するようにした後、酸の量を 1/100N の NaOH を用いて滴定し、溶液中の残存 HCl の濃度を見積った。エステル化の反応率は、未修飾羊毛のカルボキシル基の数の減少の割合によって評価した。

表 2 には、脱アミノ化とエステル化の反応率をそれぞれの試料に対して示した。なお、この表には下に示す試料密度、および X 線回折実験より求められた結晶化度の値も記した。

#### [試料密度の測定]

各羊毛試料の密度測定は、30°C において、n-ヘプタン/四塩化炭素を用いた密度勾配管により測定した。

#### [X 線回折実験による結晶化度の評価]

各試料の結晶化度の計算は、前報で示した方法と同様<sup>33)</sup>に行った。X 線回折強度を  $2\theta$  (ブラッグ角  $\times 2$ ) が 3° から 40° まで測定し、結晶領域および非結晶領域を分離するため、ローレンツ関数を用いて最小自乗法によりピーク分割を行った。

#### [吸湿性の測定]

各羊毛試料の等温収着曲線は、秤量ビン法によって決定した。約 2 g の試料を秤量ビンに入れた後、90°C の下、3 日間真空乾燥し、絶乾状態とした。絶乾試料を調湿するため、規定濃度の硫酸水溶液の入ったデシケーターに入れた後、30°C で 3 週間保った。平衡状態での水分率  $\alpha$  (moisture regain) は、試料による吸湿量 (g) を、試料の絶乾重量 (g) で除することにより求めた。

#### [水分収着熱測定]

熱量測定のための羊毛試料は、秤量ビンのかわりにガラスアンプルを用いたこと以外、上で示した方法と同様に準備した。30°C で調湿した試料をデシケーターよりとり出すと、直ちにアンプルの先端部分をガスバーナーによって封じ、水分率を測定した。図 1 は、本実験に使用した熱伝達型微量熱量計 (レスカ社、CM-204S) の概略図である。ガラスアンプル内に封入された試料およびサンプルの入っていないダミーアンプルを、水 40 ml の入った試料セル内 (Specimen vessel) に取り付け、試料容器ホルダーに挿入した後、熱的定常状態に達するまで十分攪拌させる。熱量測定は、攪拌シャフトを逆転させ固定してあるハンマーが瞬時に落下するようになっており、ガラスアンプルを破壊させて試料をセル内の水と混合させる。試料容器ホルダーと恒温体 (Constant temperature-body) はサーモジュールで接続されており、容器内で生じた熱変化を積極的に恒温体へ伝達する。恒温体は大きな熱容量をもっており、そのまわりをかこむ恒温槽 (30°C  $\pm$  0.1°C の水が循環) によって温度が一定に保たれている。基準熱量は、基準熱量ヒーターによって確認できるようになっている。

試料容器ホルダーは最初は恒温体と同じ温度であるが、試料容器ホルダー内のアンプルが割れることにより、試料が水分を収着し、熱が発生すると、微量であるが恒温体の温度

との間に差ができる ( $\Delta T$ )。その温度差を式(1)に示すように、最終的に 0 になる時間まで積分した総量に、熱伝達係数  $\delta$  を乗じたものが、試料の発熱量となる。

$$Q_t = \delta \int_{t=0}^{\infty} \Delta T_t dt \quad (1)$$

温度差の時間積分は、時間曲線と基線で囲まれた部分の面積に相当する。更に、基準熱量も同じ方法で測定し、その熱量に相当する面積からその面積比によって試料の発熱量を求めた。なお、発熱曲線の面積は、A/D変換器によって熱量計よりコンピュータにデータを取り込み、台形近似によって計算した。

水分率に対する湿潤熱カーブはすでに Fukuda ら<sup>24)</sup> によって示されているように、以下の二つの式によって再現できる。今回用いたすべての羊毛試料についても、それぞれの湿潤熱-水分率カーブを次式によって表し、それぞれのパラメーターを最小自乗法を用いて計算した。

$$W(\alpha) = a + b \cdot \exp(c\alpha) \quad (2)$$

$$W(\alpha) = a + \frac{b\alpha}{c + \alpha} \quad (3)$$

微分収着熱 ( $Q_L$ ) を 1 g の水が一定の水分率を持った無限大の物質により収着されるとき放出される熱量であると定義すると、微分収着熱  $Q_L(\alpha)$ 、湿潤熱  $W(\alpha)$  および水分率とは次式のような関係にある<sup>23)</sup>。

$$Q_L(\alpha) = -\frac{dW(\alpha)}{d\alpha} \quad (4)$$

従って、式(2)および式(3)から、各点における勾配を計算する。 $Q_L(\alpha)$  は、それぞれの式に対応して

$$Q_L(\alpha) = -b \cdot c \cdot \exp(c\alpha) \quad (5)$$

$$Q_L(\alpha) = -\frac{bc}{(c + \alpha)^2} \quad (6)$$

となる。式(5)および式(6)に  $\alpha = 0$  を代入すれば、水分率 0% における微分収着熱  $Q_L(\alpha = 0)$  が求められる。

## 実験結果および考察

### [結晶化度]

繊維試料による吸湿現象を定量的に説明するためには、結晶化度の評価は極めて重要であり、しかも化学修飾反応によって、羊毛の微細構造が変化してないことを確認するためにも X線回折パターンの解析は必要である。図 2 には、例として未修飾試料、脱アミノ化試料 (288時間反応)、および脱カルボキシル化試料 (6時間反応) に対する X線回折強度を測定した結果を示した。結晶領域および非結晶領域のピークについては、各試料ともほとんどピーク位置、およびその形状に変化がない。この結果は、羊毛ケラチンにおけるプロトフィブリルを形成する重らせん構造をした  $\alpha$ -ヘリックスが、ほとんど形態上変化してないことを示唆している。<sup>33)</sup> 表 3 には各試料における、結晶および非結晶ピークについ

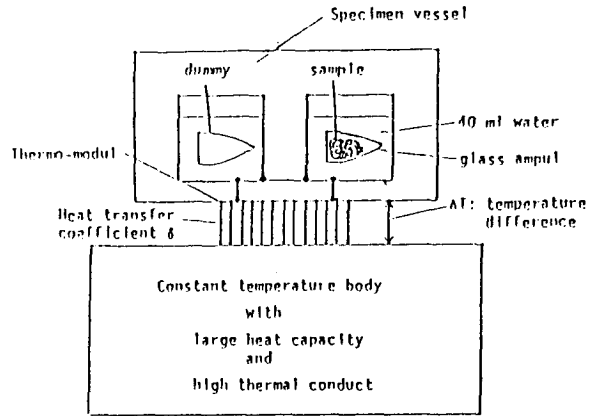


図1. 熱伝達型微小熱量計の概略図

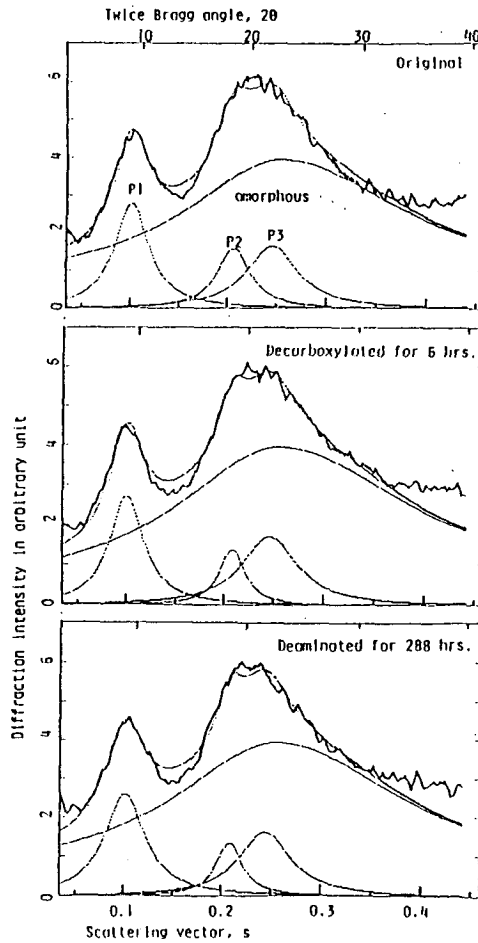


図2. 羊毛のX線回折強度、未修飾羊毛(上)  
 脱カルボキシル化6時間反応試料(中)、  
 脱アミノ化288時間反応試料(下)

表3. X線回折による結晶および非晶ピークの解析 (ピークの高さ、ピーク位置、半値幅)

Specimen	Relative peak height	Peak position in $2\theta$	Peak half-width in $2\theta$
Untreated	1	9.00	3.78
	0.567	18.4	3.62
	0.592	21.9	5.51
	1.24	22.8	21.8 (L), 27.0 (R)
Deaminated for 9 hrs	1	8.90	4.16
	0.579	18.4	3.05
	0.651	21.9	5.92
	1.50	22.8	22.0 (L), 28.5 (R)
Deaminated for 90 hrs	1	8.97	4.38
	0.474	18.3	2.90
	0.629	21.9	6.41
	1.26	22.8	21.8 (L), 27.0 (R)
Deaminated for 288 hrs	1	8.98	4.39
	0.513	18.5	2.86
	0.618	21.8	5.48
	1.37	22.8	22.6 (L), 26.5 (R)
Decarboxylated for 0.5 hrs	1	8.89	3.82
	0.445	18.6	3.15
	0.570	21.9	6.49
	1.3	22.8	22.7 (L), 27.0 (R)
Decarboxylated for 2 hrs	1	8.92	3.90
	0.387	18.4	2.58
	0.639	21.9	6.49
	1.27	22.8	22.1 (L), 27.2 (R)
Decarboxylated for 6 hrs	1	8.88	3.73
	0.504	18.5	2.83
	0.625	21.9	5.95
	1.37	22.8	22.7 (L), 28.5 (R)

て、ピーク高さ、ピーク位置、半値幅、をまとめた。Ruland 法によって求めた結晶化度の値は、すでに表2に示したように、化学修飾によってほとんど変化していないことが判明した。

## [吸湿性]

図3は、脱アミノ化および脱カルボキシル化羊毛試料の30℃における等温収着曲線である。それぞれの図には、未修飾羊毛の等温収着曲線を加えてある。これらの図から明らかのように、水分率は化学修飾の反応が進むに従って低下する。脱アミノ化反応では、Lysのアミノ基および、Argのグアニジノ基が水酸基になると考えられるが、このことは、一般的に、 $-OH$ よりも $-NH_2$ の方が水分子との相互作用が強い<sup>3)</sup>という従来の意見と一致する。ただし、先にも述べたように、チロシン側鎖におけるジアゾ化反応のために生じる複雑な化合物も、ジアゾ基という極性基を持っているため、定量的な評価は難しい。

脱カルボキシル化においては、GluおよびAspの側鎖カルボキシル基が、エステル化によって吸着能力を失うと考えられるため、水分率は低下する。この場合も、既にポリグルタミン酸の結果で示されているように、<sup>34)</sup> 化学修飾率が進むにしたがって、順に水分率が低下している。ただし、6時間エステル化した試料は、相対湿度70%以上では水分率はかなり増大し、相対湿度90%以上では、未修飾羊毛よりも大きくなる。このような挙動は、既にWatt and Leader<sup>11)</sup>によっても明らかにされているが、長時間のエステル化反応という強酸状態での反応条件のもとでは、非晶質マトリックスの化学構造組織が破壊され、“溶液状態”での相互作用の低い水の収着量が増加することに由来すると考えられる。試料の密度の値(表2)も若干低下していることから、試料内部における組織構造変化が起こっていることが示唆される。なお等温収着曲線についての詳しい解析から、両試料の水分収着特性のちがいを導き出すことができるが、本論文では省略した。これについては、著者らの他の報告を参照してほしい。<sup>35)</sup>

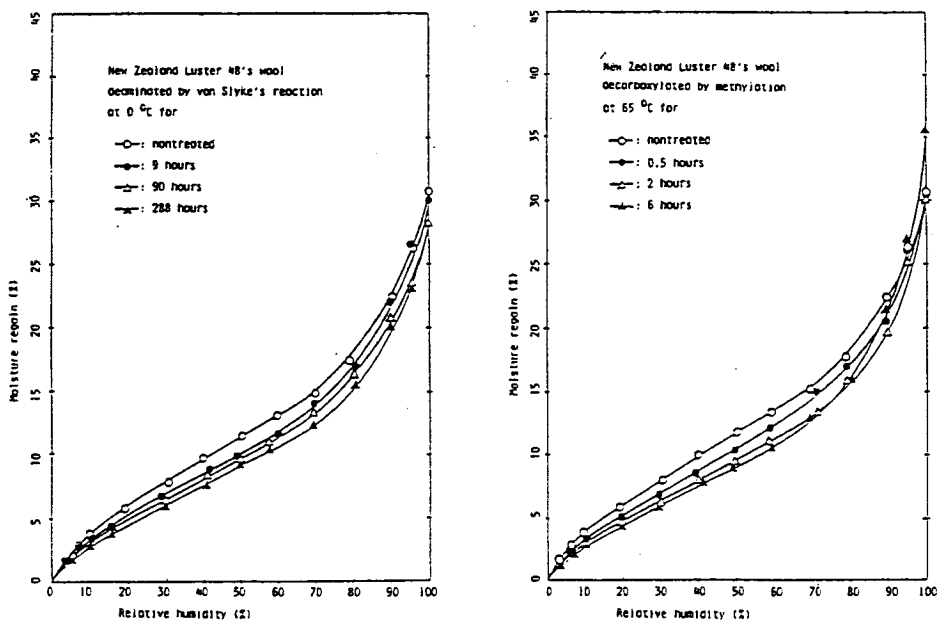


図3. 脱アミノ化および脱カルボキシル化羊毛の30℃における水分収着曲線



## 〔湿潤熱、および微分収着熱測定〕

6種の化学修飾羊毛について、試料1gあたりの湿潤熱を水分率 $\alpha$ の関数として示した結果が、図4である。未修飾試料については、既に他の論文に掲載済みであるが、<sup>18)</sup> 湿潤熱の変化が分かりやすいように、未修飾試料の湿潤熱-水分率曲線もそれぞれの図に点線で記した。どの羊毛試料においても、水分率が高くなるほど発熱量は小さく、とりわけ低湿度領域では、乾燥状態から水分率の上昇に従って湿潤熱は大きく減少している。図の曲線は式(2)を用いて求めたものであり、表4には計算されたパラメーターの値を両式に対して列挙した。どちらの式を用いても湿潤熱対水分率の関係はよく再現できる。

表5には乾燥状態(相対湿度0%)での湿潤熱( $W(\alpha=0)$ )を示した。どちらの式を用いても結果はほぼ同じであり、脱アミノ化、および脱カルボキシル化が進行するに従って湿潤熱は低下している。これは先に述べた等温収着曲線の各試料の水分率の大きさの順に対応している。結晶化度を考慮して補正した値についても計算してあるが、今回の試料の場合、ほとんど結晶化度には違いがないため、化学修飾反応率に対する湿潤熱の依存性にもほとんど変化がない。この表には、比較のためにビスコースレーヨン<sup>24)</sup>、ジアセテート<sup>36)</sup>、トリアセテート<sup>36)</sup>、ナイロン<sup>24)</sup>、そしてケブラー49<sup>37)</sup>に対して測定した湿潤熱の値も記してある。羊毛は多くの繊維材料の中でも最も湿潤熱が高いグループに属する。

羊毛のような多種の親水性基が存在する場合、湿潤熱はそれぞれの親水基の水和熱の合計を反映していると考えられる。そこで、アミノ基(グアニジノ基を含む)と、カルボキシル基について、それぞれの化学修飾反応率から水和熱の寄与を見積ることができる。図5には、乾燥状態における未修飾羊毛からの湿潤熱の減少分( $\Delta W$ )とそれぞれの化学修飾された親水性基の濃度との関係を示した。直線の傾きから求めた親水性基1mol当りの発熱量はカルボキシル基で約9 kcal/molであり、アミノ基(グアニジノ基を含む)で、約6.5 kcal/molであった。Speakman<sup>3)</sup>は、親水性基の水和熱をカルボキシル基に対して7.4 kcal/mol、アミノ基に対し16.8 kcal/mol、水酸基に対し、5.7 kcal/molである

表4. 湿潤熱対水分率曲線を表す式(2)および式(3)のパラメーター

Specimen	Eq.(2): $A + B \exp(C\alpha)$			Eq.(3): $A + B\alpha / (C + \alpha)$		
	A	B	C	A	B	C
Untreated	0.160	22.1	-0.123	22.5	-29.3	8.81
Deaminated for						
9 hrs	0.061	20.8	-0.121	21.0	-28.4	9.61
90 hrs	0.130	19.5	-0.127	19.9	-27.2	9.40
288 hrs	-0.804	19.2	-0.129	18.5	-26.3	8.98
Decarboxylated for						
0.5 hrs	0.569	19.3	-0.141	20.2	-25.3	7.33
2 hrs	0.321	17.5	-0.149	18.1	-23.0	6.84
6 hrs	0.474	16.6	-0.164	17.9	-21.9	5.66

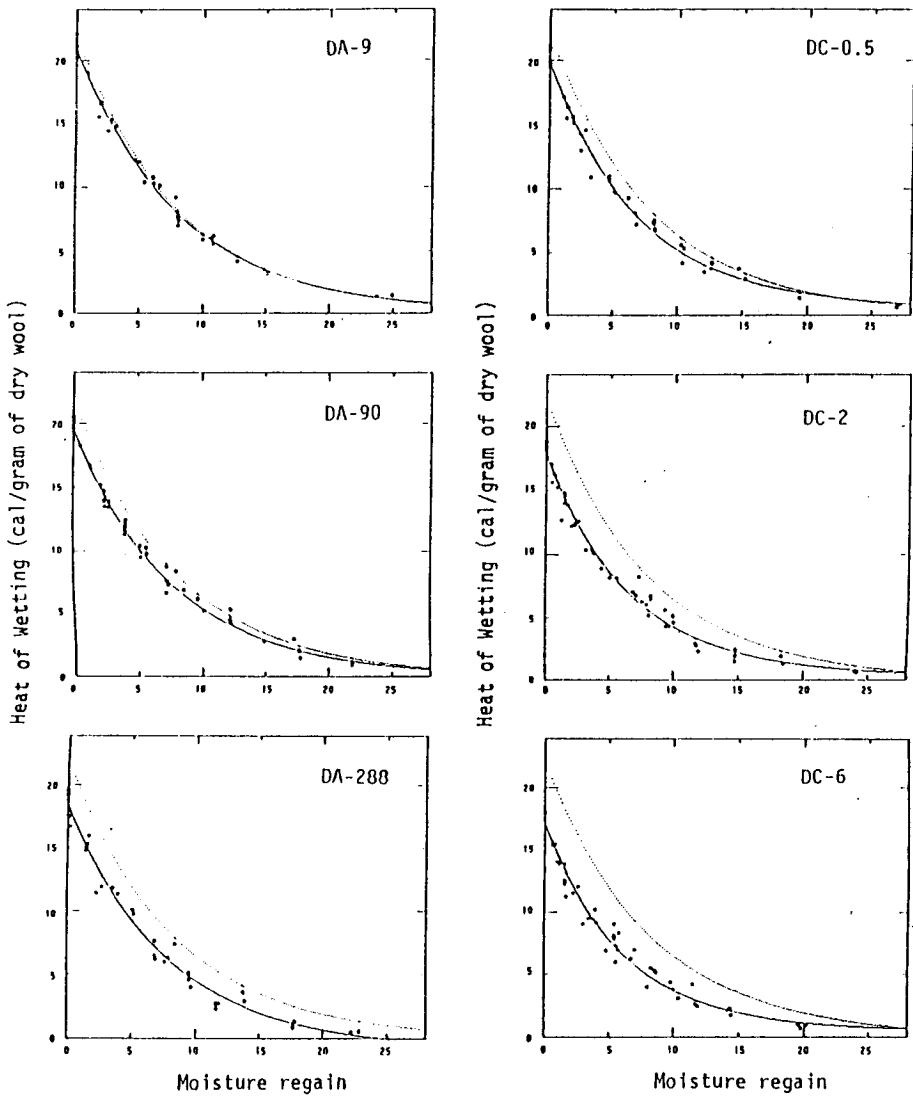


図4. 各化学修験羊毛の30°Cにおける湿潤熱と水分率の関係。  
DAは脱アミノ化、DCは脱カルボキシル化を示す。

と報告している。ポリペプチドの吸湿性に関する実験からも Poly-Glu よりも Poly-Lys の方が水和力あるいは吸湿量が大きく<sup>38, 39)</sup>、極性基 1 モル当りに結合する水分子の数もアミノ基の方が大きいと言われている。<sup>13)</sup> 本実験で求められたカルボキシル基における 9 kcal/mol の値はやや大きい、Speakman の報告値にほぼ一致する。しかし、アミノ基

については、約 7 kcal/mol とかなり小さな値である。これはアミノ基と置換した水酸基などの極性基による発熱の寄与があるためである。これまで、置換した水酸基の水分収着に及ぼす影響はほとんどないとされてきたが、<sup>11, 15)</sup> 熱量測定の結果からも決して無視できないことが明らかである。

湿潤熱は、本来試料の結晶化度に依存し、また試料が乾燥状態から完全にぬれるまでの全過程の発熱量を測定することになるため、繊維の膨潤熱や、結晶構造の破壊による発熱などいくつかの要素を含んでいる場合があり、内容がやや複雑である。そのため、水分子自身に着目して微分収着熱を求める必要がある。

図 6 は、それぞれ脱アミノ化、脱カルボキシル化試料について、式(5)と式(6)を用いて相対湿度に対する微分収着熱 $Q_L$ を計算した結果である。表 5 には、両式から求められた、微分収着熱 $Q_L$  ( $\alpha = 0$ ) の値をまとめた。式(6)を用いた場合には、値はやや高くなる傾向にあるが、各試料における変化の割合については式(5)を用いた場合と同様である。 $Q_L$  ( $\alpha = 0$ ) は、脱アミノ化試料では未修飾羊毛に比較していずれも小さい値である。このことは、アミノ基(反応率から考えて主に Lys に関係する)が収着のごく初期において、水とより強く相互作用していることを示唆する。しかも、Lys は 9 時間反応試料では大半が脱アミノ化されており、90 時間、288 時間反応試料では大きな変化がないため、このことが、 $Q_L$  がどの脱アミノ化試料でもあまり変わらない理由であるとすると、同じ塩基性

表 5. 絶乾状態、30°C における化学修飾羊毛および他の代表的な繊維の湿潤熱 ( $W(\alpha = 0)$ ) と微分収着熱 ( $Q_L(\alpha = 0)$ )

Specimen	$W(\alpha = 0)$ (cal/g of dry wool)		$Q_L(\alpha = 0)$ (cal/g of liquid water)	
	Eq. 2	Eq. 3	Eq. 2	Eq. 3
Untreated	22.3	22.5	272	333
Deaminated for				
9 hrs	20.8	21.0	251	296
90 hrs	19.7	19.9	248	289
288 hrs	18.4	18.5	247	293
Decarboxylated for				
0.5 hrs	19.8	20.5	271	345
2 hrs	17.8	18.1	260	336
6 hrs	17.0	17.5	271	358
Viscose Rayon	23.4	23.8	273	341
Di-acetate	.....	8.71	.....	211
Tri-acetate	.....	5.07	.....	184
Nylon 6	5.76	5.82	218	258
Kevlar 49	.....	5.26	.....	352

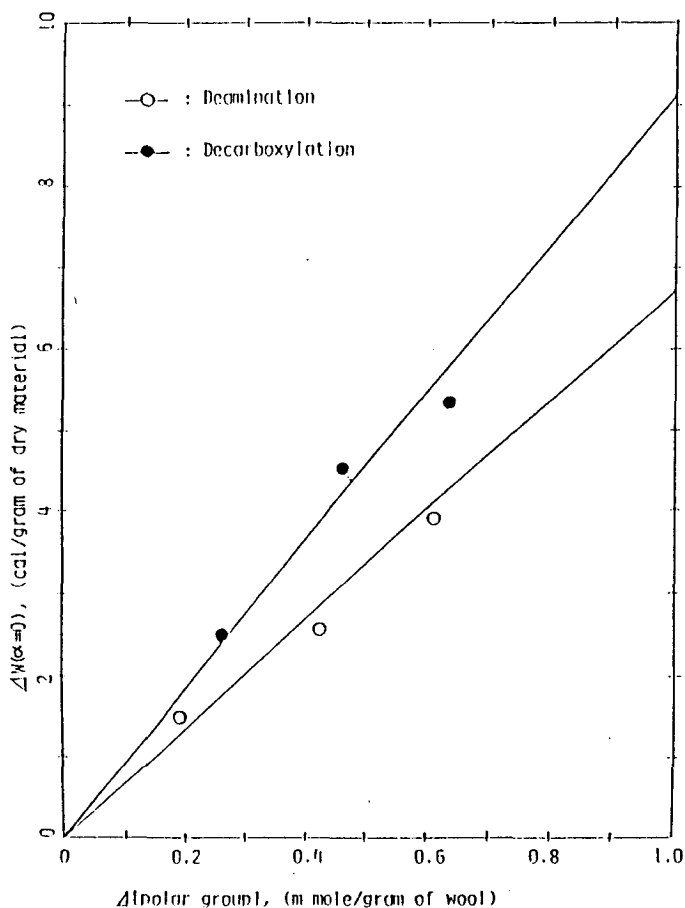


図5. 極性基濃度の減少に伴う乾燥試料の湿潤熱変化

アミノ酸でも Lys の方が Arg より水との相互作用がかなり大きいことを示唆している。実際、Poly-Lys の水和量が Poly-Arg より大きいという結果と一致する。<sup>36)</sup> 一方、脱カルボキシル化試料では未修飾試料と比べてほとんど変化していない。この理由については今後さらに検討を要すが以下のような推察が可能であろう。一つは水分収着のごく初期においては、カルボキシル基は水分子とほとんど相互作用しておらずアミノ基のみが大きな役割を果たしている。従って、相対湿度が2~3%以上になれば $Q_L$ の値は脱アミノ化試料とほとんど変わらない。もう一つの可能性としては、 $Q_L$ の値はすべての極性基の水分収着初期における水分子との相互作用の大きさの平均値であるため、カルボキシル基が減少すると他の極性基の寄与が数値に表れてくる。しかしカルボキシル基が未修飾試料で得られている272 cal/g よりやや低い値であると仮定すれば、アミノ基のかなり大きな $Q_L$ の寄与が優りその結果、平均値としてほとんど変わらない値となる。しかしいずれにせよ、定量的な解釈は難しい。

これらの微分収着熱の測定結果からいえることは、ある特定の親水基を除去しても、水分収着のごく初期（絶乾付近）を除いては、収着水の性質はほとんど変化していないことである。羊毛が複数の親水性基を有しており、相対湿度が数%以上では、それぞれの親水性基に多分子層を形成して水が収着するため、特定の親水基の寄与が表面上明らかでなく

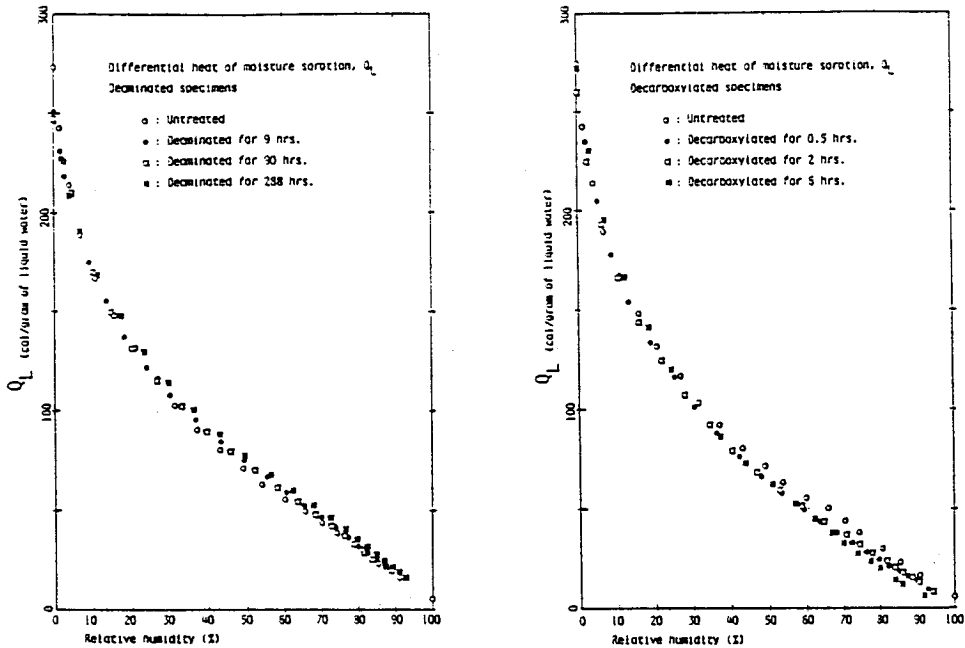


図6. 脱アミノ化および脱カルボキシル化羊毛に対する微分吸着熱 ( $Q_L$ ) の  
相対湿度依存性

なるためと思われる。

[水分吸着実験結果と羊毛の高次構造との関係]

これまで多くの研究結果から、羊毛ケラチンの基本構造である $\alpha$ -ヘリックス、そしてそれらの高次組織であるプロトフィブリル、マイクロフィブリル、そしてマクロフィブリルの関係は、以下のように考えられている。<sup>40, 41)</sup> プロトフィブリルは、 $\alpha$ -ヘリックスがさらに重らせん構造 (coiled-coil) をつくり、直径約 $20\text{\AA}$ の大きさである。ただし、このcoiled-coil構造として、一般的には三重らせんモデルがよく示されているが、二重らせんであるという説<sup>42, 43)</sup>もあり、さらに議論が望まれている。

プロトフィブリルはさらに外側周囲に9本内側に2本、計11本が一つの束になってマイクロフィブリルを構成している。このマイクロフィブリルは、ケラチンの中でも低硫黄含有タンパク成分 (Low-sulfur protein) でできており、塩基性アミノ酸、酸性アミノ酸を多く含むことが判明している。しかもこれらの親水性アミノ酸は、フィブリルの外側に存在し、内側には疎水性アミノ酸が配置し、さらにプロトフィブリル間は図7に示すように、立体的に都合よくジスルフィド結合 ( $-S-S-$ ) してお互いに結合していることが近土によって報告されている。<sup>44)</sup>

マイクロフィブリルは、ケラチン質の非晶性のマトリックスに埋め込まれており、直径約 $3000\text{\AA}$ のマクロフィブリルを構成する。非晶質マトリックスのアミノ酸組成は、マイクロフィブリルを構成するアミノ酸組成とはかなり異なり、高硫黄含有タンパク成分 (High-sulfur

protein)、および高グリシン、チロシン含有成分 (High-GT protein) から成り立っている。

マクロフィブリル内のマイクロフィブリル間の空間配置および、タンパク質成分については、電子顕微鏡およびX線散乱データを用いて Bendit<sup>30, 45)</sup> によって詳しく説明されている。参考のために、図7には、やまあらしとリンカーン羊毛に対して彼が計算した結果を示す。マイクロフィブリルは、非晶質マトリックスの中でヘキサゴナルにパッキングされていると考えられている。この図から推察すれば、非晶質マトリックスの中で、マイクロフィブリルどうしは、ある程度独立して存在し、隣接するマイクロフィブリル間のフィブリル外側に位置する親水性アミノ酸の塩様結合あるいは水素結合は距離的に考えられない。しかし、コルテックス内のこのような規則正しいマイクロフィブリルの配置から、何らかの相互作用が、マイクロフィブリルの間に働いているかもしれない。このように、きわめて興味ある問題でありながら、非晶質マトリックスのアミノ酸残基との相互作用については、-S-S-で結合しているという近土の報告<sup>44)</sup>はあるが、詳細についてはこれまでほとんど議論がない。

以上のような理由から、水分収着部位が、主に非晶質マトリックスであるのか (Fraser、Feughelman らの説<sup>46, 47)</sup>) あるいはマイクロフィブリル (Zahn の説<sup>48)</sup>)、であるかについては意見の分かれるところである。しかし少なくとも、Lys などの主にマイクロフィブリルに存在するアミノ酸残基が容易に化学修飾を受けるという事実は、たとえ非晶質マトリックスのアミノ酸残基との間で、水素結合等の相互作用をしても、それは収着水分子によって容易に破られ収着部位となることを示している。しかも化学修飾により水分率が相当低下する結果を考慮すれば、収着初期においては、収着水は主にマイクロフィブリルの外側に位置する親水性アミノ酸残基、そしてある程度は非晶質のマトリックス内の親水性アミノ酸残基と相互作用していると考えられる。しかし、 $\alpha$ -ヘリックス構造の中に存在する、

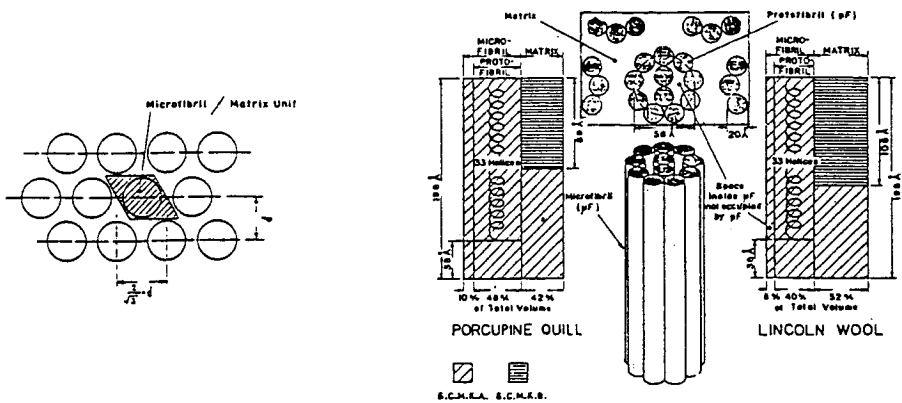


図7. 繊維断面から見たマイクロフィブリルのマトリックス中における配置(左)とマイクロフィブリルおよびマトリックスの低硫黄含有タンパク (S.C.M.K.A) と高硫黄含有タンパク (S.C.M.K.B) の割合

LysとGluでは、側鎖の長いLysは、本来の性質を失わないが、Gluではかなり水和力を失うというように水分収着能の事情は少し異なるようであり、<sup>38)</sup> さらに詳しい実験が必要であろう。Lysのような側鎖の枝の長い親水性アミノ酸は、非晶質マトリックスの中に枝を伸ばしているようなものであるから、収着中期以降に吸われた水は、非晶質マトリックスの中で他の比較的親水性の弱いアミノ酸側鎖あるいはペプチド結合に水分子が相互作用することにより、水分子の層を作って存在する可能性もある。すなわち、水の収着はその存在場所としては非晶質マトリックスであるが、初期に水分収着に関与する基は、マイクロフィブリルにも存在することになる。しかも、非晶質マトリックスに存在するタンパク質は、ランダムコイル構造であるため、収着部位としては側鎖親水基だけでなく、ペプチド結合の寄与も考慮すべきである。本来 $\alpha$ -ヘリックスの形態をとるペプチド結合はその分子内水素結合により、水分吸着力を非常に低下させているので、非晶質のペプチド結合が水分収着性に非常に関係して来る。ペプチド結合の水分収着能については、Miyagawaら<sup>17)</sup>によって、ポリアミド繊維について詳細な解析が行われている。羊毛においては少なくとも収着初期においてはペプチド結合の寄与はかなり小さいと思われるが、Sponslerら<sup>49)</sup>は立体歪や相互作用の因子が、ペプチド結合の最大限の4つの水分子を1か2に下げたものであるということをも提唱している。しかしSakabe<sup>49)</sup>らのDSC(示差走査熱量計)による研究では<sup>15)</sup> 収着中期以降ではペプチド結合の水分収着の寄与はかなり大きいと報告されている。

Fraserはヤマアラシのケラチンについて、小角X線散乱より、乾燥試料と含水試料との比較からマトリックスの膨潤率が、マイクロフィブリルのそれよりはるかに大きいことを示している。<sup>46)</sup> すなわち、マイクロフィブリルの内部には容易に水分子は浸入できないことがわかる。この結果は、マイクロフィブリルの構造から考えても、当然推測できることであり、リング状に位置するプロトフィブリルの内部はきわめて疎水性雰囲気であるため、この中を通して、マイクロフィブリル内部に水分子が容易に浸入できるとは考えにくい。

化学修飾した羊毛試料においても同様であり、脱アミノ化試料および脱カルボキシル化試料のX線回折パターンを未修飾羊毛のそれと比較すると、化学修飾によってほとんど影響を受けず、しかも結晶化度がほとんど変化しない。つまり、脱アミノ化、および脱カルボキシル化によって、マイクロフィブリル外側の親水性アミノ酸は化学修飾されるが、プロトフィブリルの基本構造は変化を受けないことを示している。これは本質的にFraserらの意見と一致する。

羊毛の様な複雑なアミノ酸構造をしている材料では、いわゆる結晶部分( $\alpha$ -ヘリックスからなるプロトフィブリル)と非晶部分(マトリックスのような非晶質ケラチンや、その他の非ケラチンタンパク質)のアミノ酸の一次構造および高次構造が非常に異なっているし、非晶部分の中にも、異なったアミノ酸組成、および分子量を持つ異種のタンパク質が存在する。また親水性アミノ酸側鎖は、 $\alpha$ -ヘリックス構造を見てもわかるように、常に水分子と接しやすいように空間配置している。従って、セルロース系天然繊維や合成繊維のように、水分率を非晶化度で正規化して、ある特定の極性基がどれほどの水分子を吸着しているかという重要な情報は、羊毛の場合は少し注意して取り扱わなければならない。つまり側鎖の極性基の分布およびそれぞれの位置での水分収着能についての情報がわからないと結晶化度だけでは正確には判断し難い面もあり、複雑である。

以上、羊毛の水分収着現象を羊毛の微細構造に照らし合わせて述べた。今後、羊毛の構造の解明についてさらに研究が必要であるが、徐々に羊毛ケラチンの親水性アミノ酸残基

の水分収着能とそれらの構造配置についての知見が集積されるにつれ、この問題は明らかになっていくものと思われる。

## 文 献

- 1) J.J.Hedge, *Trans. Faraday Soc.*, **22**, 178-193 (1926)
- 2) J.B.Speakman and C.A.Cooper, *J.Text.Inst.*, **27**, T183, T186, T191 (1936)
- 3) J.B.Speakman, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 6-10 (1944)
- 4) M.Bull, *J.Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1499-1507 (1911)
- 5) H.B.Rowen R.L.Blaine, *Ind. Eng. Chem., Soc.*, **39**, 1659-1663 (1938)
- 6) S.R.Hoover and E.F.Mellon, *J.Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2562-2566 (1950)
- 7) N.F.H.Bright, T.Carson, and G.M.Duff, *J.Text.Inst.* **44**, T587-T595 (1953)
- 8) A.B.D.Cassie, *Trans Faraday Soc.*, **41**, 458-464 (1954)
- 9) J.A.Gervasi, V.Stannett, *J.App. Polym. Sci.*, **10**, 1217-1228 (1966) ; J.L.Williams, V.Stannett, A.A.Armstrong, Jr., *J.Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1229-1245 (1966)
- 10) J.D.Leader and I.C.Watt, *J.Phys. Chem.* **69**, 3280-3284 (1965)
- 11) I.C.Watt and J.D.Leader, *J.Appl. Chem.* **18**, 1-4, (1968)
- 12) I.C.Watt and R.L.D'Arcy, *J.Polym. Sci., Symposium Ed.*, **55**, 155-166 (1976)
- 13) I.C.Watt and R.L.D'Arcy, *J.Text. Inst.*, **70**, 298-307 (1979)
- 14) 近土 隆 繊維機械学会誌 **38**, P32-34 (1985)
- 15) H.Sakabe, H.Ito, T.Miyamoto and H.Inagaki, *Text.Res.J.* **57** 66-72 (1987)
- 16) A.Wlochowicz, E.Wojciechowska-Bujok, *Text.Res.J.* **57** 503-508 (1987)
- 17) M.Miyanaga, K.Kohata, A.Takaoka, and H.Kawai, *J.Soc. Fiber Sci. & Tech., Jpn.*, **43**, 57-77 (1987)
- 18) M.Horikita, M.Fukuda, A. Takaoka, and H.Kawai, *J.Soc. Fiber Sci. & Tech., Jpn.*, **45**, 367-381 (1989)
- 19) T.Haylett, and L.S.Swart, *Text.Res.J.*, **39**, 917-929 (1969)
- 20) W.G.Grewther, A.S.Inglis, and N.M.McKern, *Biochem.J.*, **173**, 365-371 (1978)
- 21) K.H.Gough, A.S.Inglis, and W.G.Grewther, *Biochem.J.*, **173**, 373-385 (1978)
- 22) R.D.B.Fraser, T.P.MacRae, "Conformation in Fibrous Proteins", Academic Press, New York p.469 (1973)
- 23) W.H.Rees, Chapter 4 in "Moisture in Textiles", J.W.S.Hearle and R.H.Peters, Eds., the Textile institute, Butterworths Scientific Publication Manchester, (1960)
- 24) M.Fukuda, K.Ohtani, M.Iwasaki and H.Kawai, *J.Soc. Fiber Sci. & Tech., Jpn.*, **43**, 567-578 (1987)
- 25) D.D.Van Slyke and F.J.Birchard, *J.Biol.Chem.*, **16** 539-547 (1916)
- 26) J.A.Maclaren, *Arch.Biochem.Biophys.*, **86**, 175-178 (1960)
- 27) J.B.Speakman, "Fiber Chemistry", Handbook of Fiber Science and Tehnology M.Lewin & Eli M.Pearce Eds. Marcel Dekker Inc. (1985) p.593
- 28) 近土 隆 繊維と工業 **2**, 116-122 (1969)
- 29) 「タンパク質の化学」、統生化学実験講座 第2巻 第4章 日本生化学会編 (1987) 東京化学同人編
- 30) E.G.Bendit, *Text.Res.J.*, **48**, 15-21 (1968)



- 31) J.S.L.Philpot and P.A.Small, *Biochem.J.*, **32**, 542-551 (1938)
- 32) P.Alexander, D.carter, C.Earland, and O.E.Ford, *Biochem.J.*, **48**, 629-637 (1951)
- 33) 福田光完、河合弘勉 兵庫教育大学研究紀要、第9巻、271-284 (1989)
- 34) T.Kinoshita, A.Takizawa and Y.Tsujita, *J.Soc.Fiber Sci & Tech. Jpn.* **37**, T472-T480 (1981)
- 35) M.Fukuda, H.Horikita, A.Emoto and H.Kawai, Submitted to *J.Soc.Fiber Sci. & Tech.Jpn.*
- 36) M.Fukuda, K.Fukuda, K.Kohata, and H.Kawai, *J.Soc.Fiber Sci. & Tech., Jpn.* **45**, 8-21 (1989)
- 37) M.Fukuda, M.Ochi and H.Kawai, in preparation
- 38) I.D.Kunz, *J.Amer.Chem.Soc.*, **93**, 514-516, 516-518 (1971)
- 39) M.M.Breuer and M.G.Kennerley, *J.Colloid & Interface Sci.* **37**, 124-131 (1971)
- 40) J.H.Bradbury, *Adv.Protein Chem.*, **27**, 111-211 (1973)
- 41) 宮本武明、繊維学会誌、**40**, P125-P129 (1984) : 梅原 亮、繊維学会誌、**35**, P155-P168 (1979)
- 42) E.F.Woods, L.C.Gruen, *Aust.J.Biol.Sci.*, **34**, 515-526 (1981)
- 43) R.D.B.Fraser, J.M.Gillespie, T.P. McRae, R.C.Marshell, Proc. International Wool Conference, Tokyo, (1985)
- 44) 近土 隆 クリンプ、No**52**, P59-P64 (1982)
- 45) M.Bendit and J.M.Gillespie, *Biopolymers*, **17**, 2743-2745 (1978)
- 46) R.D.B.Fraser, T.P.MacRae, G.R.Milward, D.A.D.Parry, E.Suzuki and P.A. Tulloch ; *Appl. Poly. Symp.*, No**18**, 65 (1971)
- 47) M.Feughelman ; Proc. 6th Int. Wool Text. Res. Conf., Pretoria 1, 35 (1980)
- 48) M.Spei and H.Zahn, *Melliand Textilber*, **60**, 523-525 (1979)
- 49) G.L.Sponsler, J.D.Bath, and J.W.Ellis, *J.Phys.Chem.* **44**, 996-1006 (1940)

## Measurement of the heat of moisture sorption for the chemically modified wools

Mitsuhiro Fukuda, Aya Emoto

The heat of moisture sorption has been investigated for the series of deaminated and decarboxylated wool specimens. The heat of wetting ( $W$ ) at 30°C for the untreated wool was 22.3 (cal/gram of dry specimen) and it decreased as the degree of chemical modification proceeded. The differential heat of moisture sorption ( $Q_L$ ) at dryness was around 270 (cal/gram of liquid water) for the decarboxylated specimens, and there were no differences in the  $Q_L$ 's from the untreated one in the whole region of the relative humidity. However,  $Q_L$  values for the deaminated specimens were around 250 (cal/gram of liquid water) at dryness and above several% of the relative humidity,  $Q_L$  for the deaminated specimen was almost equal to that of the untreated specimen. These results indicated that amino group in the wool keratin plays an important role at the initial stage of the moisture sorption, but above several% of relative humidity, the contributions of the polar group was less significant.