

高出力赤外線電磁波による生体物質の構造制御

川崎 平康

東京理科大学総合研究院赤外自由電子レーザー研究センター

リグニンセルロースと並んで地球最大の木質系バイオマスの構成成分であり、フェノール系芳香族ユニットが重合して強固な立体構造を形成している。リグニンを分解することができれば、抗酸化作用をもつ医薬品の原料ポリフェノール類を得ることができる。しかし、強固な構造故、加工分解する方法に乏しい。そこで赤外自由電子レーザー(IR-FEL)を用いてリグニンの分解を試みた。H-C-O 変角振動波長 7.1 μm 及び C=O 伸縮又は C=C 伸縮振動波長 6.3 μm を連続して照射すると(7.1 \rightarrow 6.3 μm)、6.3 μm 単独照射に比べて 1600 cm^{-1} 付近及び 1150 cm^{-1} 付近のスペクトル形状が大きく変化した(Fig. 1)。質量分析(ESI-MS)の結果から、非照射体では 74 Da の差で連続ピークが検出されたのに対し、照射体では MS ピークの数が減少して 136 Da の差でピークが検出された。その差は 62 でありメキシ基 2 個分に相当する。従って IR-FEL 照射によってメキシ基が脱離したと考えられる。さらに O-H 伸縮振動波長(2.9 μm)で照射すると 1000 cm^{-1} 付近と 3400 cm^{-1} の IR 吸収強度が大きく減少し、ESI-LCMS のクロマトグラムからクマリルアルコールの MS ピークが検出された。このことはリグニンに含まれる炭素-酸素結合が解離して構成ユニットのフェノール類が単離されたことを示唆する。よって中赤外及び近赤外 FEL を連携的に照射することによってリグニンを破壊できることが期待できる。

アミロイドは繊維状のタンパク質であり、アミロイドーシス疾患の原因としてよく知られている。一方、疎水性が強くペプチド鎖が水素結合を介して会合しているためその強固な β -sheet スタッキング構造はバイオマテリアルの scaffold として有望である。従って、人為的にアミロイド繊維を構造制御する方法は、アミロイドに関わる治療分野やマテリアル分野において有用となる。しかし、リゾチームのようなタンパク質由来のアミロイド繊維の場合、変性剤や極端な加熱処理を施すと、再生することが困難となる。また、通常

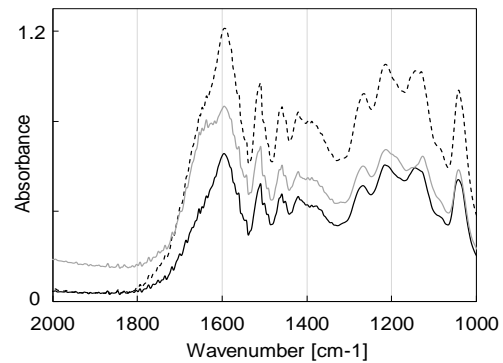


Fig. 1 リグニンの FT-IR スペクトル
黒実線:非照射; 黒点線:FEL 照射(波長 6.3 μm); 灰色:FEL 照射(波長 7.1 μm \rightarrow 6.3 μm)

の線維化は数時間から数日を要する。そこで高強度テラヘルツ電磁波の利用を試みた。凝集解離には波長 50-100 μm の THz-FEL を使い、再会合にはジャイロトロンから発振される波長 720 μm のサブミリ波を用いた。リゾチーム線維と β 2-ミクログロブリン線維のフィルムに対し THz-FEL を照射すると、どちらも波長 57 μm の照射後には β -sheet が解離した。一方、それぞれのモノマー体に対して波長 720 μm のサブミリ波を照射したところ、どちらも 30 分の照射によって線維構造が増大したことが蛍光分析等による解析から明らかとなった。解離と再会合を合わせてビーム照射時間は total40 分であり、余分な有機溶媒や加熱処理を全く必要としない。アミロイド線維ベースの生体材料のリサイクル方法として高強度赤外線電磁波の利用が期待される。

参考論文:

1. Kawasaki T. et. al., *Energy Fuels*, **34**(7), 9064-9068 (2020).
2. Kawasaki T. et al., *Sci. Rep.* **9**, 10636 (2019).
3. Kawasaki T. et al., *Biomed. Opt. Express* **11**(9), 5341-5351 (2020).