



Title	ショ糖脂肪酸モノエステルのミセル構造のX線小角散乱法による研究
Author(s)	川口, 健
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36759
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	かわ 川	ぐち 口	けん 健
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	8980	号
学位授与の日付	平成2年2月24日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
学位論文題目	ショ糖脂肪酸モノエステルのミセル構造のX線小角散乱法による研究		
論文審査委員	(主査) 教 授 三井 利夫		
	(副査) 教 授 葛西 道生 教 授 植木 龍夫		

論文内容の要旨

膜蛋白質の多くの研究では、界面活性剤によって蛋白分子の可溶化が行なわれる。この際可溶化された蛋白分子が膜中と同じ性質や機能を持つかどうかは界面活性剤に依存する。1978年に鬼頭(阪大理)はイカのロドプシンの可溶化にはショ糖脂肪酸モノエステル等の非イオン界面活性剤が好適であることを見出した。本論文はこの界面活性剤が水中で形成するミセルの構造をX線小角散乱法で調べた結果の報告である。

X線による膜蛋白分子の構造的研究の有力な方法の一つは可溶化された蛋白分子を小角散乱法によって研究することであるが、この際X線を散乱するのは界面活性剤の衣を着た蛋白分子である。従って界面活性剤がどのような形で蛋白分子に結合しているかを知らなくてはならない。このためには親水基部分が同じで疎水性部分の長さの異なる幾つかの界面活性剤を用いると解析が容易になる。我々はロドプシン分子の形態を小角散乱法で研究するための第一段階として、種々の長さの疎水性部分をもったショ糖脂肪酸モノエステル自体の水中での集合状態つまりミセルの構造を調べた。なおショ糖脂肪酸モノエステルは、食品用乳化剤として広く利用されており、化粧品・医薬品にも使用されているので、この物質の物理化学的知見が求められている。本研究はこういった要求にも応えるものもある。

以下でショ糖脂肪酸エステル(fatty acid sucrose ester)をC_nSEと略記する。nは脂肪酸の炭素数である。本研究では極めて純度の高いC_nSEが用いられた。n=8では可溶化したロドプシンは変化しやすく、またn≥18ではC_nSEはミセルとして水中に分散しないことがわかった。従ってn=10, 12, 14, 16のものを研究した。X線実験ではコントラスト・バリエーション法を用い、絶対強度の測定を行なった。得られた主な結果は次の如くである。

- (1) 個々のミセルを構成する C_nS_E 分子の数 N が Gauss 分布をしていると仮定し, N の分散を求めたところ, 0.2 以下となった。従って比較的大きさのそろったミセルが形成されることとなる。
- (2) ミセルの平均体積, 平均電子密度, 平均慣性半径を求めた。これらは n = 10 に対し $6.2 \times 10^4 \text{ \AA}^3$, $0.3870 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 19.3 \AA , n = 12 に対し $9.0 \times 10^4 \text{ \AA}^3$, $0.3813 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 22.0 \AA , n = 14 に対し $1.25 \times 10^5 \text{ \AA}^3$, $0.3778 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 24.9 \AA , n = 16 に対し $1.8 \times 10^5 \text{ \AA}^3$, $0.3735 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 28.1 \AA となった。
- (3) ミセルの内部構造を, 内部の電子構造を 3 段階に分け, それぞれの領域の境界を回転橍円体で近似し, X 線の実験結果をよく説明し, かつ Tanford (1974) の熱力学的考察の結果を最もよく説明するモデルを求めた。その結果 n = 10; 12; 14 のミセルは偏平橍円体 (oblate) で外形の長軸と短軸はそれぞれ 26.8 , 20.6 \AA ; 31.0 , 22.4 \AA ; 35.7 , 23.4 \AA であった。n = 16 の場合偏長橍円体 (prolate) と仮定するとよい結果を得た。長軸と短軸はそれぞれ 45.3 , 30.8 \AA であった。ただしこの場合, 偏平橍円体のミセルも混在する傾向がみられた。
- (4) ミセルを構成する分子の平均の数 $\langle N \rangle$ と水和量の対数が, 脂肪酸の炭素数 n と線形関係にあることを見出した。
- (5) 各 C_nS_E に対しコントラスト・バリエーション法で溶液の電子密度を変えても, 散乱 X 線の強度がほとんど変わらない散乱角を見出し, これを等散乱点 (isoscattering point) と名づけた。この点の性質を理論的に解明し, 球形ミセルの平均体積の決定に極めて有用であることを示した。

論文の審査結果の要旨

膜蛋白質の多くの研究では界面活性剤による蛋白分子の可溶化が行われる。ショ糖脂肪酸モノエステルは非イオン性の界面活性剤で, 視細胞中の光受容蛋白ロドプシン等の可溶化に好適である。本研究はこの界面活性剤が水中でつくるミセルの構造を X 線小角散乱法によって調べたものであり, ロドプシン等の構造研究の出発点となるものである。またショ糖脂肪酸モノエステルは食品用乳化剤として広く利用されており, 化粧品, 医薬品にも使われているので, この物質の物理化学的性質の解明にも資する研究である。

本研究ではショ糖脂肪酸モノエステル中の脂肪酸の炭素数 (n と略記) をそろえた精製試料がつくられ, 種々の性質の n 依存が調べられた。n = 8 では可溶化したロドプシンは変性しやすく, また, n ≥ 18 ではショ糖脂肪酸モノエステルはミセルとして水中に分散しないことがわかった。従って n = 10, 12, 14, 16 に対するミセルが研究された。X 線実験ではコントラスト・バリエーション法を用い, 絶対強度の測定を行なった。得られた結果は次の如くである。

- (1) 個々のミセルを構成するショ糖脂肪酸モノエステル分子の数 N が Gauss 分布をしていると仮定し, N の分散を求めたところ, 0.2 以下となった。従って比較的大きさのそろったミセルが形成されることとなる。
- (2) ミセルの平均体積, 平均電子密度, 平均慣性半径を求めた。平均慣性半径は n = 10 に対し 19.3 \AA ,

$n = 12$ に対し 22.0 \AA° , $n = 14$ に対し 24.9 \AA° , $n = 16$ に対し 28.1 \AA° となった。

(3) ミセルの内部構造を、電子密度で3段階に分け、それぞれの領域の境界を回転楕円面で近似し、X線の実験結果をよく説明し、かつ Tanford (1974) の熱力学的考察の結果を最もよく説明するモデルを求めた。その結果 $n = 10, 12, 14$ のミセルは偏平楕円体 (oblate) で外形の長軸と短軸はそれぞれ $26.8, 20.6 \text{ \AA}^\circ$; $31.0, 22.4 \text{ \AA}^\circ$; $35.7, 23.4 \text{ \AA}^\circ$ であった。 $n = 16$ の場合偏長楕円体 (prolate) と仮定するとよい結果を得た。長軸と短軸はそれぞれ $45.3, 30.8 \text{ \AA}^\circ$ であった。ただしこの場合、偏平楕円体のミセルも混在する傾向がみられた。

(4) ミセルを構成する分子の平均の数 $\langle N \rangle$ および水和量の対数が、脂肪酸の炭素数 n と線形関係にあることを見出した。

(5) コントラスト・バリエーションで溶液の電子密度を変えても、散乱X線の強度がほとんど変わらない散乱角を見出し、これを等散乱点 (isoscatteing point) と名づけた。この点の性質を理論的に解明し、球形ミセルの平均体積の決定に極めて有用であることを示した。

以上のように本論文はショ糖脂肪酸モノエステルのミセルの構造について多くの基本的な知見を提供しており、学位論文として価値あるものと認める。