

テラヘルツ分光で観たタンパク質の水和のイオン効果

(筑波大学数理物質系) ○服部利明, 青木克仁, 白木賢太郎

Ion effects on hydration of protein observed by terahertz spectroscopy
(Univ. Tsukuba) ○Toshiaki Hattori, Katsuyoshi Aoki, Kentaro Shiraki

【概要】タンパク質水溶液に各種のイオンを添加することで、タンパク質の溶解度や安定性が変化することはよく知られており、その効果の大きさによってイオンを並べたものがホフマイスター系列 (HS) である。水和により水分子のダイナミクスが遅くなると、テラヘルツ分光で得られる水溶液の吸収係数が小さくなる。この方法により、我々は、タンパク質の水和の観点から HS の機構を理解することに成功した。それによると、硫酸イオンなどの構造形成イオンは水和水の水素結合ネットワークを破壊することで、タンパク質周辺の水分子の動きを速くするとともにタンパク質を安定化し、構造破壊イオンは水和水の水素結合ネットワークを強め、タンパク質周辺の水分子の動きを遅くするとともにタンパク質を不安定化する。

【実験】精密テラヘルツ時間領域分光測定[1]により、球状タンパク質であるニワトリ卵白リゾチーム (HEWL) の水溶液 (濃度 200mg/mL), いくつかのアンモニウム塩水溶液, およびそれらの混合溶液の吸収スペクトルの塩濃度依存性を測定した。試料セルの厚さは 100 μm であり、透過配置で測定をおこなった。それぞれの水溶液の密度も同時に測定して吸収係数に対する塩水溶液の寄与を見積り、それを測定結果から差し引くことで、HEWL の吸収と水和による吸収の減少の効果のみを抜き出すことができる。すべての測定は、HEWL の沈殿、変性の生じない塩濃度の範囲でおこなった。

【結果と考察】すべての溶液で、試料溶液の吸収係数は、塩濃度にほぼ比例して変化した。1 THz における結果を Fig.1 に示す。塩水溶液では ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を除いて) 塩の種類によらない結果が得られたが、HEWL 塩混合水溶液では、塩に依存する結果となった。これは、陰イオンの種類と濃度により、HEWL 周囲の水のダイナミクスが変化したことによると考えられる。すなわち、硫酸イオンのような構造形成イオンはタンパク質周辺の水分子の動きを速くし、チオシアン酸イオンのような構造破壊イオンは水分子の動きを遅くすると結論づけられる。Fig.2 の水溶液の寄与を除いた差スペクトルからも、塩がその種類によって、タンパク質周辺の水の動きを速めたり遅くしたりすることが分かる。この結果は、Collins [2] の水素結合ネットワークに基づいたモデルによる予測と一致しており、陰イオンのバルク水と水和水のダイナミクスに対する影響が反対であることを示している。

タンパク質に対する HS イオンの重要な効果は、タンパク質の溶解度と安定性への影響である。溶解度に対してはタンパク質の表面電荷の正負により、HS の効果の順

序が反転するが、このことはイオンによる静電遮蔽の効果によって説明できることが知られている。それに対してタンパクの安定性では順序の逆転は起こらず、これは本研究で観測された水和水のダイナミクス観点で理解できる。

本研究の結果は、水溶液において、水和が溶質分子の性質に与える影響を正しく理解するためには、水和の多彩な側面を区別して把握することが必要であることを示している。

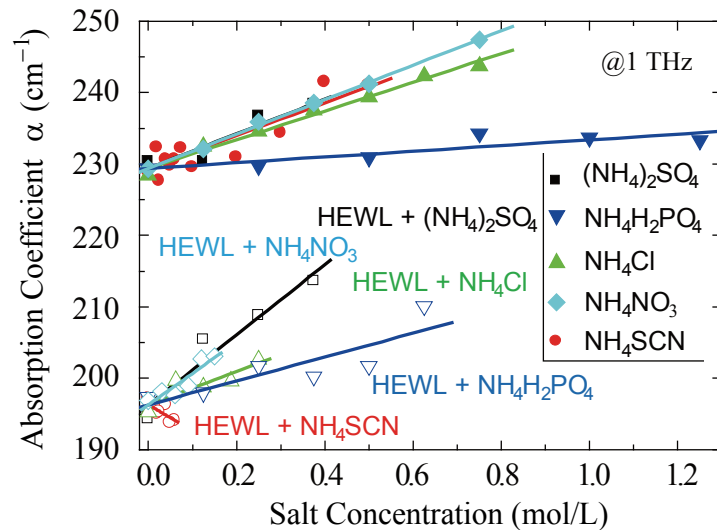


Fig. 1 Salt concentration dependence of absorption coefficient of protein-salt mixed aqueous solutions at 1 THz.

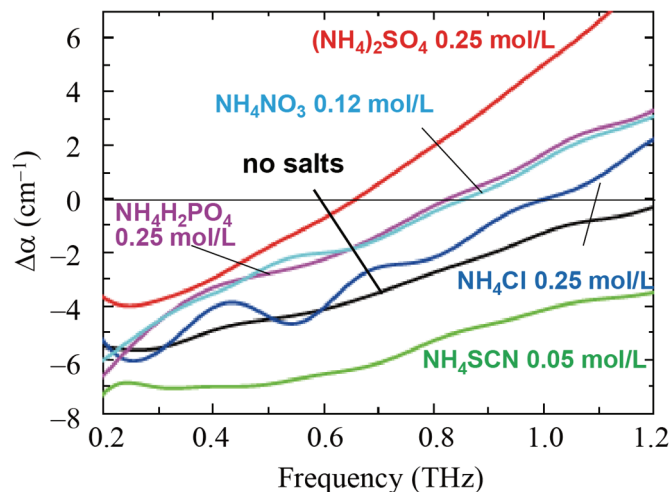


Fig. 2 Difference spectra obtained by subtracting solvent absorption contribution from measured absorption coefficient.

- [1] K. Aoki, K. Shiraki, and T. Hattori, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 173704 (2013).
 [2] K. D. Collins, *Methods* **34**, 300 (2004).