

筋肉の熱産生と *in vitro* 反応熱測定

筋肉の収縮は生物学にとって大きなテーマの一つである。筋肉の収縮に特徴的なことは、それが大きなエネルギー変化を伴っていることである。例えば神経の興奮現象とは様子を異にして、筋肉は ATP 分解を伴いつつ収縮する。

筋収縮に伴う熱産生を最初に測定したのはヘルムホルツであり、収縮には発熱が伴うことを示した。今日までに筋の熱産生に関する知見が集積されているが、熱産生は非特異的な変化であるために、これらのデータが収縮におけるエネルギー変換過程の解明に役立つためには、個々の化学反応との対応を見出すことが必要となる。

このためには次の三種の測定が必要となる。すなわち、筋の収縮による熱産生と仕事 ( $h+w$ ) を知ること、収縮に伴う  $n$  個の化学反応の各々における変化量 ( $\eta$ ) を知ること、およびこの各々の反応におけるエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) を測定することである。こうしてはじめて熱力学第一法則を適用することができる。

$$(h+w) = \sum_i^n \eta_i \Delta H_i \quad (1)$$

現在の段階では直ちにこの考えを筋収縮による ( $h+w$ ) に適用することはできない。いま可能なことは、特殊な条件下で、(熱+仕事)あるいはその特定の部分がただ一種類の反応によると考えられる場合についてだけである。このような特殊な条件下では、(1)式は

$$(h+w)/\eta = \Delta H \quad (2)$$

となる。ヨード醋酸で処理した、無酸素状態の筋では、回復過程が阻害されているので、隣クレアチン (PCr) の分解反応が、収縮により生じる唯一の反応であると考えられている (筋収縮反応の「ドライブ」は ATP の分解反応であるが、ATP の分解はローマン反応によって PCr 分解と共役しているため、収縮によって実際に分解するのは PCr であって ATP ではない)。

Wilkie (1968) は、このような条件下の筋について、 $\eta$  と  $w/h$  を広い範囲に変化させたときにも、( $h+w$ )/ $\eta$  は一定値であって、その値は  $-46 \text{ kJ mol}^{-1}$  であることを示した。この Wilkie による ( $h+w$ )/ $\eta$  の値は、PCr 分解反応の *in vivo*  $\Delta H$  を測定したものであると一般に考えられているが、その確証はない。このことを確かめるためには、筋細胞内と等しい条件において PCr 分解反応の  $\Delta H$  値を実測するのが最良の方法であろう。両者が一致すれば、式(2)から、上の条件下では PCr 分解だけ

が唯一の反応であるということもできる。

ここに紹介する Woledge (1972) の論文は、このような主張と、それにもとづく PCr 分解の  $\Delta H$  値の、微量熱量計を用いた測定結果をのべている (生体細胞内の特殊な条件、すなわち主としてその pH 値と、Mg イオンの存在のために、既知の  $\Delta H$  測定値をそのまま適用することができない)。筋細胞内での PCr 分解は、(1) PCr のクレアチンと無機燐への分解反応、(2) 生じた無機燐と水素イオンとの反応、(3) 細胞内緩衝系と水素イオンとの反応、(4) 無機燐と Mg イオンとの反応、(5) PCr と Mg イオンとの反応の平衡よりなる。この各反応の  $\Delta H$  値および平衡定数を知れば、PCr 分解の全過程における  $\Delta H_{obs}$  を求めることができる (Alberty, 1968, 1969)。

とくに、反応(3)の細胞内緩衝系による中和熱については注意が必要である。生理的 pH における緩衝能は、筋細胞に多く含まれるカルノシンと収縮蛋白自身の両者に存在するイミダゾール基によると考えられる。Stella (1928) は、 $\text{CO}_2$  で pH を低下させたとき筋肉の示す熱産生を測定しており、その値はヒスタチンおよびカルノシンの示す電離熱 ( $32 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) と一致している。

結果の項には、上にのべた 5 種類の各反応についての  $\Delta H$  値の測定結果が作表されている。また必要なものについては平衡定数の測定がなされている。次いでこれらの結果をもとにして、pH と pMg を変化させたときの  $\Delta H_{obs}$  の変化が計算されている。この結果を他の文献と比較するとき、Gellert と Sturtevant (1960) および Pin (1965) による、Mg 存在下のアルカリ領域における測定結果とよい一致を示している。

最後に筋細胞における  $\Delta H_{obs}$  の値であるが、pH 7、pMg 2.5、 $0^\circ\text{C}$  における値は  $-34 \text{ kJ mol}^{-1}$  と求められる。Wilkie の測定した  $0^\circ\text{C}$  における ( $h+w$ )/ $\eta$  の値は  $-46 \text{ kJ mol}^{-1}$  であって、ヨード醋酸処理/無酸素状態の筋では、実際は上の 5 種の反応以外にさらに未知の反応が加わっていると結論せざるを得ない。この「未知の反応」、あるいはその説明は、現在も不明のまま残されている。

## 文 献

R. C. Woledge, *In vitro* calorimetric studies relating to the interpretation of muscle heat experiments. *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 37, 629-634 (1973)

(山田和広)

# アイソタクチックポリスチレンの構造に 及ぼす結晶化条件、熱処理条件の影響

(N. Overbergh<sup>1)</sup>の論文より)

融液もしくは希薄溶液から結晶化して得たポリマーの融解挙動は複雑であり、融解挙動とその構造に関して種々の研究がある。天然ゴム(1-4-シスホリソビレン)の等温結晶化物にも、2つの融解ピークが存在することが報告され、2つの融解ピークを示す成分もX線回折の研究から構造的に同一であり、形態的に差異を持つものである<sup>2)</sup>と報告されている。

ここに紹介する論文は、熱分析法(DSC)、小角X線散乱(SAXS)、広角X線回折(WAXD)、電子顕微鏡(EM)を用いて、アイソタクチックポリスチレン(IPS)の多種融解挙動に影響を及ぼすパラメータを決定し、IPSの融解挙動を明らかにしたものである。IPSは、 $Al(C_2H_5)_3 \cdot TiCl_4$ を触媒としてヘフタン中で80°Cで重合したもので、粘度平均分子量は850000であった。SAXSは、Kratkyカメラを用いて測定し、解析法はBuchananによって改良されたTsvankin<sup>3),4)</sup>の方法で行なった。熱分析は、Perkin-Elmer社のDSC 1b型を用いた。融解エンタルピー $\Delta H_f$ は文献値<sup>5)</sup>より $8.6 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$ を選んだ。EM観察は、レプリカ法を用いた。融解終了温度と結晶化温度( $T_c$ )との直線関係より平衡融点を求めた<sup>6)</sup>。結晶とラメラの厚さの測定は、SAXSパターンから上述の解析法で求めた。この解析方法の基礎は、電子密度が台形的に漸次変化するモデルを仮定して行なう方法である(完全な2相モデルではない)。

この方法によって、長周期( $L$ )、結晶厚さ( $l$ )、ラメラ間非晶の厚さ( $a$ )、結晶化度( $k$ )を求めた。その結果、長周期と結晶厚さとは $T_c$ と共に徐々に増加し結晶厚さはEM観察の値と良い一致を示した。また $T_c$ はラメラのラテラル方向の長さにも影響を及ぼす。低い $T_c$ では、結晶化物のセグメントの運動性が制限されるため枝分れたラメラ構造ができることが、EM写真から確かめられた。SAXSから得たこれらのパラメータを用いて、末端表面自由エネルギー( $\sigma_e$ )を求めた。 $T_c$ と共に $\sigma_e$ が減少することは、温度と共に分子鎖の運動性が増加するためであり、その結果、分子鎖の折りたたみは容易になり、折りたたみ表面の粗さは消える。

次に、熱処理による構造変化を $T_c$ の異なる結晶化物について検討した。熱処理温度( $T_{an}$ )が210°C以下では、 $L$ は一定であり、 $l$ と $k$ とは $T_{an}$ と共に徐々に増加しラメラ間非晶の厚さは減少する。 $T_{an} > 210^\circ\text{C}$ では、 $L$ とラメラ間非晶の厚さは急増する。この結果を図1に示した。ラメラの増加、折りたたみ表面の完全度の増加、結晶の内部完全度の増加は、融点の上昇に良く対応する。例えば、 $T_c = 175^\circ\text{C}$ のサンプルの場合、215°Cでの熱処理により融点は210°Cから224°Cへと増加する。これは完全度の増加の結果であり、 $\sigma_e$ は $31.4 \text{ erg/cm}^2$ から $13.5 \text{ erg/cm}^2$ に減少している。

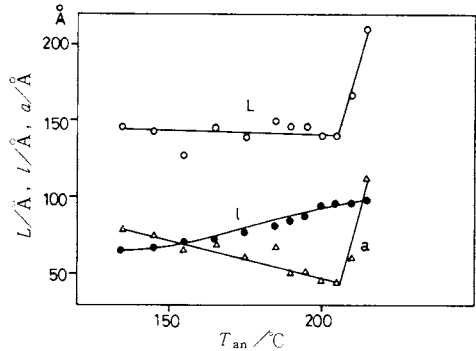


図1 長周期( $L$ )、結晶厚さ( $l$ )、ラメラ間厚さ( $a$ )と熱処理温度( $T_{an}$ )との関係

以上の結果より、2重融解挙動は、固相状態でも再配置(reorganization)であり、Lemstra<sup>7)</sup>によって示された再結晶化に続いて起る融解ではない、といえる。低い $T_c$ ほど、より小さな結晶厚さ、表面完全度の低さ、結晶の不完全さによる不安定な結晶となり、DSCの高温融解ピーク面積の増加を示すことが明らかになった。

## 文 献

- 1) N. Overbergh, H. Berghmans, *J. Polym. Sci. Phys.* 14, 1177 (1976)
- 2) H. Kim, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. Pt A-2* 10 1125 (1972)
- 3) D. R. Buchanan, *J. Polym. Sci. Pt A-2* 9, 645 (1971)
- 4) D. Ya. Tsvankin, *J. Polym. Sci. USSR* 6, 2078, 2304 (1964)
- 5) R. Dedeurwaerder, *J. Chem. Phys.* 56, 940 (1959)
- 6) N. Overbergh, *J. Polym. Sci. Pt-C* 38, 237 (1972)
- 7) P. J. Lemstra, *J. Polym. Sci. Pt A-2*, 10, 823 (1972) (香川健二)