2B1 ハチ毒メリチンの 1,2-ジクロロエタン|水界面を横切るイオン移動ボルタンメトリーの pH 依存性

(京大院工) 〇北隅優希・西 直哉・山本雅博・垣内 隆

【緒言】界面活性を持つイオンの油水界面を横切るイオン移動の際に界面が不安定になる現象は電気化学的不安定性の理論により説明される。さまざまな界面活性イオンについて電気化学的不安定性の発現が観察されてきたが、生体分子における電気化学的不安定性の観測例はまだない。本研究では 1,2-ジクロロエタン(DCE)|水(W)界面を横切るイオン移動ボルタンメトリーを用いてハチ毒の主成分であるメリチンによる電気化学的不安定性の発現を調べた。中性および塩基性の条件下で電気化学的不安定性に由来すると考えられる不規則電流が観測された。

【実験】メリチンをW相側に溶解し、緩衝液を用いてpHを5から10の範囲で調節した。DCE 相側の支持電解質としてテトラペンチルアンモニウムテトラフェニルボレートを、W相側にはLiClを使用した。DCE|W界面をミクロピペット先端に形成しサイクリックボルタモグラム(CV)を記録した。また DCE 相に非イオン性界面活性剤であるSpan80を溶解した場合についても同様に測定を行った。

【結果】pHを変化させて測定したメリチンのイオン移動のCVを図に示した。pH5.7では順掃引時に定常電流を持つCVが得られた。このpHでメリチンはpKaより+6価が期待される。pH 6.8 およびより塩基性の条件では不規則な電流が観測された。pH を高くしたときに電流値が減少することは移動する電荷数の減少に由来すると考えられる。電流の乱れはSpan80をDCE相に溶解させることで抑制されたことから、電気化学的不安定性に由来する異常電流と特徴が一致する。水溶液中でメリチンはpHにより立体構造が変化し、塩基性条件ではヘリックスを形成しないことが知られている。

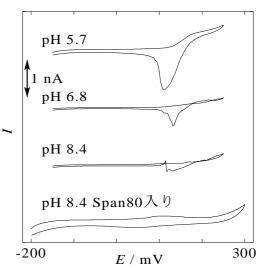


図 pHを変化させた場合の 0.07~mM メリチンのイオン移動 CV、ピペットの内部に DCE 相を充填、掃引速度 10~mV/s、ピペットの内径 $16~\mu\text{m}$ (Span80 入りのみ $14~\mu\text{m}$)

今回観測された電気化学的不安定性の pH 依存性はメリチンの立体構造が変化し、メリチンの界面活性能が変化したためであると考えられる。