

絹の構造と製糸

蚕糸試験場絹糸化学研究室長 小松 計 一

はじめに

ほかの天然繊維と同じように、絹が発見されたいきさつも定かではないが、多くの史家の意見は中国大陸を原産地とすることに一致しているようである。古事記にも絹がみえるところから、日本でも恐らく神話時代にすでに知られていたであろう。ただか数 cm にも足りない小さな虫が、中世のヨーロッパにおいて同じ目方の黄金にも匹敵する価値をもって取り引きされたと伝えられる、美しく光る細い繊維を吐きながら巧みに繭を形づくっていくのを発見し、人々は驚異の目をみはったに違いない。多分に物語的要素を含む言い伝えの真偽は別としても、この繭を煮て^{いとぐち}緒を探り出せば繭糸を繰り取れることを発見したときから製糸の歴史は始まった。それ以来数千年に及ぶ蚕糸の歴史は続いているが、この貴重な繊維がどのようにしてでき、どんな繊維であるのかについて関心もたれ始めたのは 19 世紀に入ってからのことである。蛋白質としても、繊維としてもユニークな存在である絹についての研究は多く、蛋白質や繊維の研究史を飾るにふさわしい著名な研究も少なくない。

ここでは、はじめに絹を考える上で欠くことのできない蛋白質とは何かについて簡単に触れ、次に繭糸は液状絹からどのようにしてつくられるか、でき上がった絹はどんな構造をしているかについて、できるだけ製糸と関連させながらのべてみたい。

1. 蛋白質

蛋白質は生物によって生産され、しかも生命と直接に結びついている重要な物質である。酵素

表 1 20 種類の基本アミノ酸

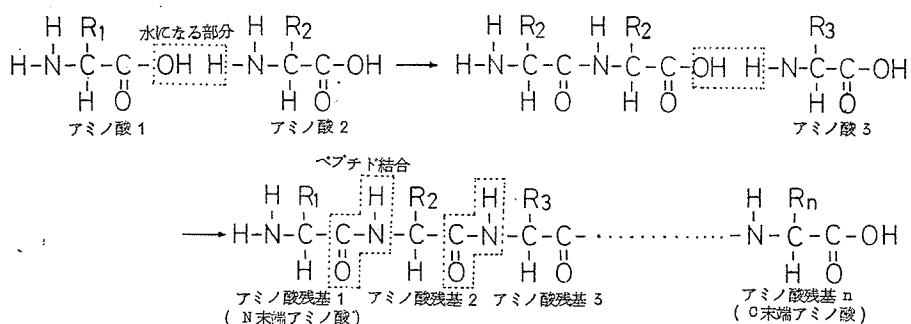
名称	省略記号	側鎖の構造	極性	その他の性質	名称	省略記号	側鎖の構造	極性	その他の性質
グリシン	gly	-H	-	側鎖がアミノ基と結合する	システイン	cys	-CH ₂ -SH	+	硫黄を含む
アラニン	ala	-CH ₃	-		メチオニン	met	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃	-	硫黄を含む
バリン	val	-CH(CH ₃) ₂	-		アスパラギン酸	asp	-CH ₂ -C(=O)O-	+	酸性
ロイシン	leu	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-		アスパラギン	asn	-CH ₂ -C(=O)NH ₂	+	
イソロイシン	ilo	-CH(CH ₃)CH ₂ -CH ₃	-		グルタミン酸	glu	-CH ₂ -CH ₂ -C(=O)O-	+	酸性
フェニルアラニン	phe	-CH ₂ -C(CH ₂ -CH ₂) ₂ -CH ₃	-		グルタミン	gln	-CH ₂ -CH ₂ -C(=O)NH ₂	+	
プロリン	pro	五員環構造 (主鎖と側鎖)	-		チロシン	tyr	-CH ₂ -C(CH ₂ -CH ₂) ₂ -C ₆ H ₄ -OH	±	
トリプトファン	trp	インドール環	±		ヒスチジン	his	-CH ₂ -C(CH ₂ -CH ₂) ₂ -NH ₂	+	塩基性
セリン	ser	-CH ₂ -OH	+		リジン	lys	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₃ ⁺	+	塩基性
トレオニン	thr	-CH(CH ₃)OH	+		アルギニン	arg	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-C(=NH) ₂ ⁺	+	塩基性

やホルモンのように生理活性をもつもの、筋肉、皮、腱、骨の一部、爪、毛髪のように体の一部を構成するもののほか、牛乳や絹のように動物の体外に分泌されるものもあり、その種類はきわめて多い。

蛋白質というのは化学的に共通性をもった一群の物質に与えられた総称であるから多くの点で共通しているが、最も基本的な共通点は約20種類のアミノ酸が数百、時には数千も結合した高

分子であることである。アミノ酸は一般式として $\text{NH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOH}$ で示され、側鎖と呼ばれるRが約20種類のアミノ酸を特徴づけている(表1)。

数多くのアミノ酸がペプチド結合で鎖のような蛋白質分子を形成している様子を化学式で表わすと次のとおりである。



分子の骨になっている $-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ の繰り返しを蛋白質分子の主鎖といい、 $\text{H}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$ から始まる左端のアミノ酸を特にN末端アミノ酸、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$ で終る右端のアミノ酸を特にC末端アミノ酸と呼ぶ。

どんな種類のアミノ酸がどんな順序で結合して大きな蛋白質の分子ができていのかを蛋白質の一次構造といい、化学構造またはアミノ酸配列とも呼ばれる。一例としてインシュリンの一次構造を示す(図1)

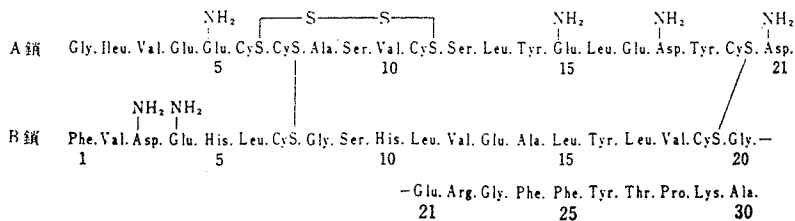


図1 蛋白質の一次構造(ウシ膵臓のインシュリン)

蛋白質には分子量で1万程度から数十万にも及ぶ様々な大きさのものがあるが、平均して500個のアミノ酸からできている(分子量として約5万)と仮定し、アミノ酸の種類を20種類とす

れば、その組合せでできる蛋白質の種類Nは理論的には $N = 20^{500} = 10^{650}$ という莫大な数となる。

一つの分子鎖を構成する原子がどんな角度と距離で結合し、立体的にどのような配置をとるかを、蛋白質の二次構造という(図2)。

また、一つの分子鎖が十分に伸びているか折れ曲っているか、折れ曲りが規則的であるか不規則であるかなどの分子形態を蛋白質の三次構造という。三次構造の例を示すと次のとおりである(図3)。

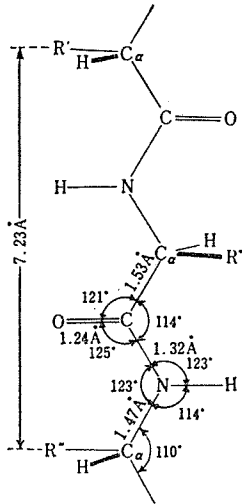
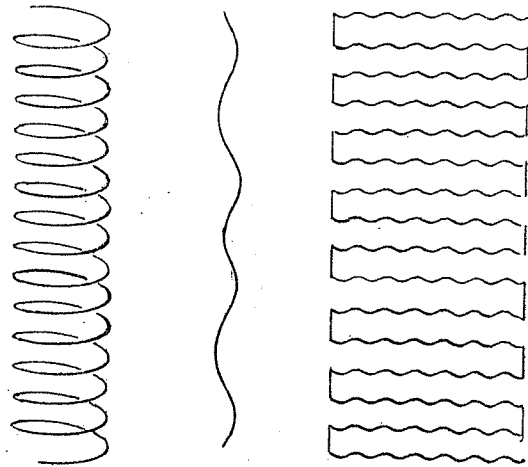


図2 蛋白質の二次構造



α ヘリックス β 構造 クロス β 構造

図3 蛋白質の三次構造の例

ある三次構造をとる分子がさらに幾つか集まってより高次の構造をとるとき、分子の重なり方、隣りの分子との相対的な位置などを蛋白質の四次構造という。たとえば、血液の成分で酸素を運搬する役目を果すヘモグロビンは、 α 鎖および β 鎖と呼ばれる比較的よく似た2種類のペプチド鎖がそれぞれ2個、計4個の小単位(subunit)とヘム(鉄)とから成り立って一つの分子を形成している(図4)。

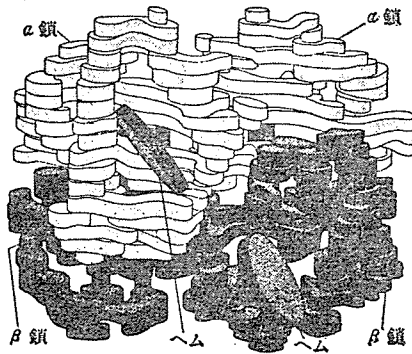


図4 蛋白質の四次構造(ヘモグロビン)
M. F. Perutz, *Scientific American*, vol. 211, No. 5, p. 65, 1964

一次構造は分子を構成するアミノ酸の種類と順序で決まり、共有結合(隣り同士の原子が電子を共有する結合)と呼ばれる強い化学的な力で形成されるので、これを破壊するには大きなエネルギーを必要とする。二次構造はペプチド群(ペプチド結合をつくる

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{N}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

同士の相互作用によって決まり、三次構造はこれにさらに側鎖(R)の相互作用が加わって決められるが、二次、三次構造における結合に関与する力は共有結合より弱い水素結合、疎水結合、

静電結合などである。四次結合もまた共有結合以外の弱い力で形成される。三次、四次構造は高次構造と総称されることもある。高次構造を決める基本的な要因は一次構造であるがそれは一定不変のものではなく、蛋白質が存在する環境によって糸まり状やスパイラルな三次構造が伸ばされて糸状に変わったり、糸状からスパイラルや糸まり状に変わったり変化する。また、数個の subunit から構成される一つの分子が元の subunit に解離したり、その逆に subunit が会合したりもする。このように、一次構造には何らの変化もなしに分子の形や集まり方が変化するのを蛋白質の変性と呼ぶ（図5）。水に溶けた卵白アルブミンが加熱によって不溶化することや、3本鎖

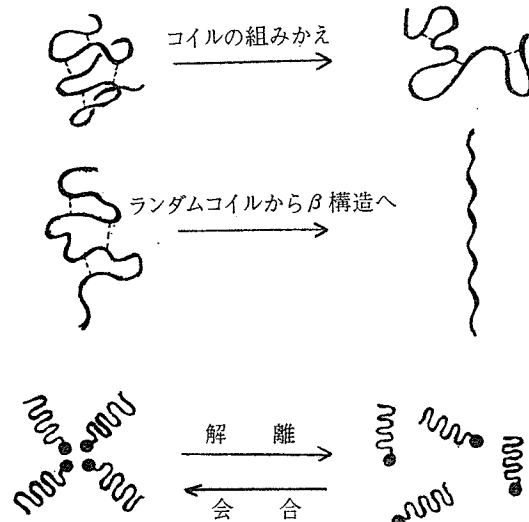


図5 蛋白質の変性

からなる不溶性のコラーゲンが水と煮沸することにより1本鎖に解離して水に溶けゼラチンになることなどは、最も顕著な、また身近な蛋白質変性の例である。

変性は、分子内に化学的な変化（一次構造の変化や側鎖の化学的な変化など）を伴う変質とは厳密に区別されなければならない。

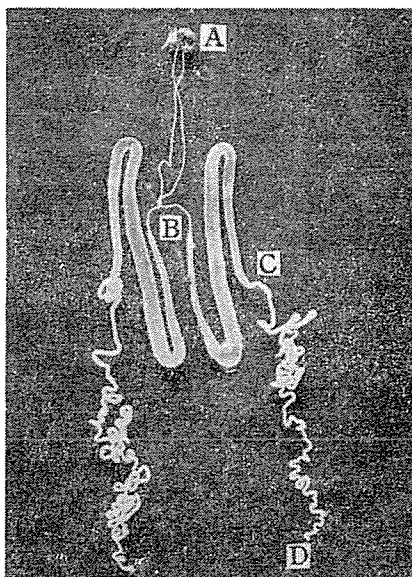
2. 繭糸の形成

5 齢期に入った蚕は6～7日間盛んに桑を食べると、体積で約75倍体重では1万倍にも成長し、食桑をやめるとやがて全身が黄金色にすぎとおって熟蚕となる。一对の絹糸腺は、桑葉の蛋白質、アミノ酸、炭水化物などを材料にして絹糸腺細胞で生合成され腺腔内に分泌された液状絹で満たされ、はち切れんばかりに肥大する。その重量は生の状態で約1.5gに達し、貯えられる蛋白質はやがて吐糸される繭糸の約80%に当り残りの約20%は繭をつくりながら体蛋白質から溶流してつくられる。絹糸腺は蠶蚕においてすでに存在し、1000～1300の細胞で構成される外胚葉起源の器官である。蚕の成長と共に細胞数の増加を伴うことなく発達するが5 齢期において著しく、熟蚕では長さにして孵化当時の50倍に達する。この絹糸腺こそ、ユニークな繊維“絹”の故郷である。蚕は蔭に足場をかけ、約2昼夜を費して平均1200mを越す繭糸を根気よく吐き続けて繭をつくり上げる。蚕が繭をつくる環境の温度、湿度が繭の品質とくに解じょの良否に大きく影響することはよく知られているところである。1匹の蚕は一生の間に生葉で15～20g

の桑を食べ約0.5gの繭糸を吐糸する。これは消化した桑葉蛋白質の60~70%に相当し、繭糸腺はきわめて効率のよい蛋白質合成器官である。¹⁴Cを用いて行なった実験から、繭糸蛋白質のほとんどが5齢期に食べた桑の成分を材料としていることが明らかにされている²⁾。

絹は木綿や羊毛などと違って細胞そのものを起源とせず、細胞からの分泌物である液状絹を蚕が吐糸することにより二次的に形成された繊維であるところがほかの天然繊維と大きく違う特徴である。したがって絹の生成は外見的には合成繊維の製造とよく似ているが、それにもかかわらず液状絹から繭糸への繊維化は合成繊維の場合と本質的に違うところが多い。繊維化には酵素や酸性物質の分泌、または酸素や炭酸ガスの存在が必要だと考えられていた時代もあったが、平塚²⁾、Foà³⁾らにより他の物質は全く関与せず機械的作用のみにより繊維化する という考えが発表され、そのごも詳しく研究された結果、今日では疑う余地のないところとなっている。蚕の吐糸という機械的な作用のみで液状絹フィブロインが繊維化し非可逆的に不溶化する現象は、いわば蛋白質の機械的作用による変性とみることができ、蛋白質を含む高分子の領域で他にまだその例をみない。

さて、熟蚕の繭糸腺は大きく三つの部分に分けられ(図6)、それぞれの部分は別々な機能を



A~B: 前部糸腺, 35~40mm, 0.05~0.3mmφ
 B~C: 中部糸腺, 60~65mm, 1.2~2.5mmφ
 C~D: 後部糸腺, 200~250mm, 0.4~0.8mmφ

図6 熟蚕の繭糸腺

もっている。蚕による繭糸の形成を合成繊維の製造工程と対応させるとすれば、一応次のように考えることができよう(表2)。

まず、後部糸腺はモノマーに当る18種類のアミノ酸を合成しこれを一定の順序に結合してポリマーに相当するフィブロインをつくる重合タンクである。つくられたフィブロインは濃度約15%の水溶液として腺腔内に貯えられる。その液膜の円二色性、赤外吸収スペクトルあるいは風乾物のX線回折図形などからみて、フィブロイン分子の形態は中部糸腺に入る直前まで不規則コイ

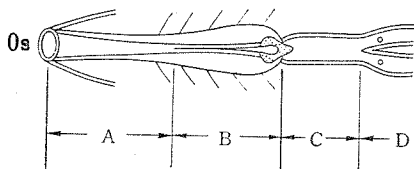
表2 繭糸の形成と合成繊維の製造工程との対比

繭糸の形成	部 位	後部糸腺	中 部 糸 腺			前部糸腺	吐 糸 管		
	機 能	フィブロインの合成と分泌	後 区	中 区	前 区		共通管部	圧糸部	吐糸部
			セリシンの合成と分泌。後区から前区に向ってⅣ, Ⅲ, Ⅱ, Ⅰの順に分泌し、フィブロインの上に積層 フィブロインの熟成(水分の除去となんらかの規則的分子形態の発生)			フィブロインα型分子の配向(繊維化の準備)			
フィブロインの分子形態	ランダムコイル	フィブロイン α 型 (Silk I)				フィブロイン β 型 (Silk II)			
合成繊維の製造	部 位	重合タンク	紡糸原液タンク			紡糸部(ロ金)		延伸ローラー	
	工 程	重 合	ポリマーの溶解または熔融			紡 糸		延 伸	
	素材の状態	ポリマーチップ	紡糸原液(湿式, 乾式は溶液, 熔融では熔融ポリマー)			未延伸糸(分子の配向不完全)		延 伸 糸(分子の配向結晶化)	

ル(糸まり状の不規則な形)である⁴⁾。分子量はすでに十分大きく、腺腔内に貯えられる間に重合することはないようである。

中部糸腺はセリシンの合成と分泌の役目を受け持つ器官であると同時に、液状絹の熟成槽でもある。古くはフィブロインが酸化によってセリシンに変ると考えられていた時代もあったが、フィブロインとは全く別の細胞で合成され分泌される異種の蛋白質である。セリシンには熱水やアルカリに対して溶解性の異なる4分画が含まれ、溶解速度の遅い分画ほど中部糸腺のうしろの方で分泌される。したがって中部糸腺の腺腔内では最も溶解しにくいセリシンがフィブロインと接し、溶解し易いセリシンほど外側になるように順次積層されてほぼ層状構造をとり、フィブロインを覆って分布する。液状絹フィブロインの熟成とはその水分を減じて濃度を約30%にまで高めフィブロイン分子の集合性を増す現象⁵⁾とされているが、著者はさらに、フィブロインの熟成には分子鎖の中で将来繊維化により結晶性部分を構成すべき部分が、何らかの規則的形態たとえばゆるい折り畳みまたはらせん形などに整えられることも含まれると考えたい。熟成された液状絹フィブロインの分子量は30万といわれ⁶⁾、合成繊維でいえば素材ポリマーを溶解または熔融した紡糸原液に対応する。しかし、液状セリシンが液状フィブロインを覆う二相的な形で貯えられるのは、絹の場合のみにみられる著しい特徴である。

前部糸腺はわずかにテーパーのついた長さ4cmほどの細管である。一對の絹糸腺はその先端で接合して1本となり、共通管部、圧糸部、吐糸部を経て吐糸口へと接続する(図7)。

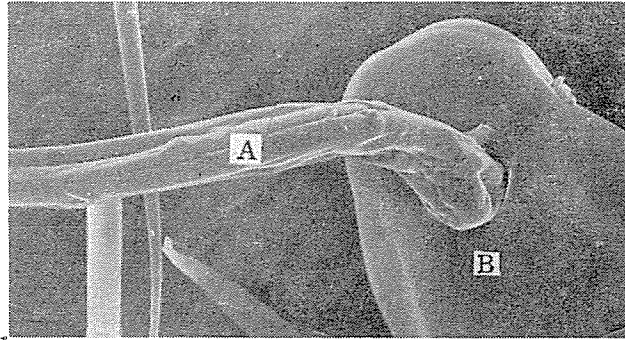


Os: 吐糸口 C: 共通管部
A: 吐糸部 D: 前部糸腺
B: 圧糸部

図7 吐糸管の模式図

中部糸腺の液状絹は腺腔内の圧によって前部糸腺に送られ、さらに水分を減じ濃度が高まると同時にフィブロイン分子は徐々に流れの方向に並んで行くであろう。この際、セリシンの存在は細い前部糸腺の内膜とのずり応力によるフィブロインの繊維化を防ぐショックアブソーバーの役目を果たすることになる。共通管部から圧糸部に至ってかなり高濃度となったフィブロインは、細管を通るためのずり応力を

受け分子相互の摩擦によってゆるい折り畳みあるいはらせんが少しずつ解きほぐされ、同時に繊維軸方向への配向が始まる。吐糸管を通る液状絹は圧糸板でしごかれることにより分子鎖が引き伸ばされ、より高度に配向し集束してある部分は結晶化し、機械的な作用のみによるフィブロインの繊維化は完了し繭糸が形成される。蚕は頭を左右に振りながらSまたは8字形に繭糸をセリシンで固定し繭を形づくっていく。美しい絹の誕生としてはいささかグロテスクの感がないでもないが、凍結観察法により走査型電子顕微鏡で吐糸の様態を覗いてみると、押し出されるみずみずしい液状絹から繭糸ができていく様子をよく捉えることができる(図8)。



A : 吐糸された繭糸 B : 下唇吐糸管

図8 蚕による吐糸の瞬間(凍結法による走査型電子顕微鏡観察)

また、煮た繭に⁺⁺煤を塗って繭糸を解きほぐすと蚕が吐糸した跡を辿ることができ、吐糸軌跡の形や大きさを観察できる(図9)。

蚕が繭糸を吐糸する速度は30~40cm/minでかなり遅いが、吐糸口を出た繭糸のフィブロインはすでに繊維として必要な高次構造を整えている。ノズルから紡糸された合成繊維が冷延伸処理を経てはじめて繊維構造を完成するのと比べて、はなはだ興味深い繊維形成の方式である。このように、前部糸腺は単なる液状絹の通路ではなく吐糸管も含めて一種の紡糸ノズルと考えられるが、このような複雑な構造と機能を備えたノズルを合成繊維の紡糸に用いた例はない。絹糸腺は一对からできているので、当然のことながら吐糸された繭糸の断面は2本のフィブロインをセリシンが被覆した二元的構造を示すことになる(図10)。

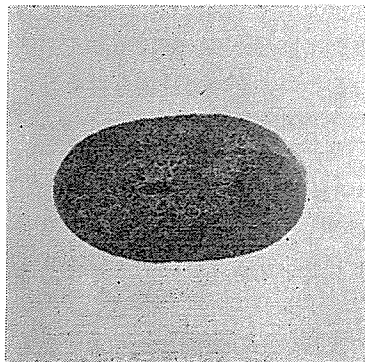
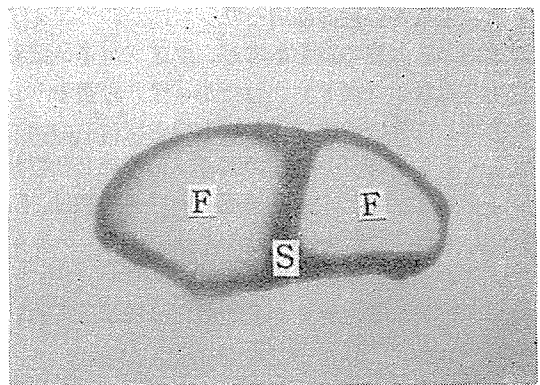


図9 繭糸の吐糸軌跡



F : フィブロイン, S : セリシン

図10 繭糸の断面(セリシンをアシッドフグシンで染色)

吐糸を通じてセリシンの一部にも結晶化と配向が起こり、フィブロインに近い分画ほどその傾向は強いが、全体としては結晶化、配向ともにその程度はフィブロインに比べてかなり低い。

3. 絹の組成と化学構造

絹の組成は蚕品種や繭層の内外でも多少相違するが、ケラチンやコラーゲンと同じ硬蛋白質に属するセリシンとフィブロインで95%以上が占められ、ほかに少量の二次的成分が含まれる(表3)。

表3 繭糸の一般的組成

組 成 分	含 有 量
フ ィ ブ ロ イ ン	70~80%
セ リ シ ン	20~30%
繭 糸 ロ ウ	0.4~0.8%
炭 水 化 物	1.2~1.6%
色 素	約 0.2%
無 機 物	約 0.7%


二次的成分の大部分はセリシン層に分布し化学組成や繭糸における分布、繊維性能との関連についても研究が進められている。

3・1. セリシンのアミノ酸組成

セリシンは繭の外層に多く内層に少ない。アミノ酸組成にみられる特徴は、側鎖に-OHをもつオキシアミノ酸、-COOHをもつ酸性アミノ酸、および-NH₂をもつ塩基性アミノ酸が多く、これらの総量が全体の80%を越えることである。化学構造はほとんど知られていないが、フィブロインとちがって熱水やアルカリによって膨潤、溶解し易い特性は、側鎖に親水性(極性の強い)グループが多く存在することに負うところが大きい。セリシンが複数の分画から構成されていることは異論のないところであり、熱水やアルカリに対する溶解性からは4分画に分別できる。溶解し易い分画から順次セリシンⅠ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳと呼んでアミノ酸組成の違いをみると、溶解し易い分画ほど極性側鎖をもつアミノ酸の比率が高い特徴を示すが(表4)、それは溶解速度の相違を十分に説明できるほど顕著ではなく、各分画の溶解特性はそれぞれの高次構造にも少なからず支配されていることが示唆される⁷⁾。

また、家蚕と野蚕の繭層セリシンについてアミノ酸組成を比較してみると、細部に亘っては若干の相違がみられる点もあるが、フィブロインにおけるほど蚕の生物学的種属による明瞭な差異は認められない(表5)。したがって、野蚕セリシンが一般的に家蚕セリシンより熱水やアルカリに溶解しにくいのは二次的成分や繭層構造の相違によるところが大きいと考えられる⁸⁾。

3・2. フィブロインのアミノ酸組成と化学構造

フィブロインのアミノ酸組成における特徴は、側鎖の小さいグリシン(側鎖は-H)、アラニン(側鎖は-CH₃)、セリン(側鎖は-CH₂OH)が多く、これにチロシン(側鎖は-CH₂--OH)を加えると全アミノ酸の90%以上が占められることである^{9,10)}。さらに興味あることは、蚕の生物学的種属によりアミノ酸組成に特徴がみられ、これによりフィブロインの分類ができることである¹⁰⁾。

フィブロイン分子は、グリシン、アラニン、セリンなどの残基がある規則性をもって並んでいる部分と、ほかのアミノ酸残基も混って並び方は明らかではないがおそらく規則性をもたない部

表4 セリシンのアミノ酸組成とアミノ酸群の比較 (モル%)

分 画 アミノ酸	セリシン I	セリシン II	セリシン III	セリシン IV	全セリシン (計算値) ^{※※}
グリシン	13.21	12.81	15.69	11.89	13.49
アラニン	4.68	6.69	6.68	9.30	5.97
バリン	2.97	2.21	3.21	4.16	2.75
ロイシン	0.86	0.96	1.27	6.26	1.14
イソロイシン	0.59	0.57	0.85	3.50	0.72
プロリン	0.58	0.63	0.66	2.75	0.68
フェニルアラニン	0.45	0.44	0.50	2.83	0.53
トリプトファン [※]	0.19	0.20	0.25	0.23	0.21
シスチン	0.17	0.15	0.12	0	0.15
メチオニン	0.04	0.04	0.04	0.12	0.04
セリシン	34.03	36.64	28.15	12.40	33.43
スレオニン	10.34	8.48	11.36	7.25	9.74
チロシン	2.53	2.43	3.15	2.45	2.61
アスパラギン酸	16.94	16.95	16.13	12.64	16.71
グルタミン酸	4.73	3.64	4.09	11.32	4.42
アルギニン	3.20	2.65	3.68	3.93	3.10
ヒスチジン	1.25	1.22	1.49	1.87	1.30
リジン	3.28	3.29	2.64	7.11	3.30
^{※※※} アミノ酸回収率	104.69	101.00	98.7	96.6	102.27
オキシアミノ酸	46.90	47.54	42.66	22.10	45.78
酸性アミノ酸	21.67	20.59	20.22	23.96	21.13
塩基性アミノ酸	7.73	7.16	7.81	12.91	7.70
極性側鎖をもつ アミノ酸 (Ap)	76.30	75.29	70.69	58.97	74.61
非極性側鎖をもつ アミノ酸 (An)	23.74	24.70	29.27	41.03	25.68
比 率 (Ap/An)	3.21	3.05	2.42	1.44	2.91

※ アルカリ加水分解して、pジメチルアミノベンザルデヒドとグリオキサール酸により比色定量。

※※ セリシン I:II:III:IV=41.0:38.6:17.6:3.1 として計算した加重平均。

※※※ 試料100g中の定量されたアミノ酸のg。

表5 野蚕セリシンのアミノ酸組成とアミノ酸群の比較(モル%)

アミノ酸	家 蚕	野 蚕				
		テ ン 蚕	シナサク蚕	インドサク蚕	ム ガ 蚕	エ リ 蚕
グリシン	12.70	15.32	14.99	14.91	15.28	11.88
アラニン	5.51	2.27	2.78	2.73	2.75	4.38
バリン	2.68	0.62	1.19	0.79	0.77	1.00
ロイシン	0.72	0.78	0.99	0.55	0.59	0.69
イソロイシン	0.55	0.99	0.80	0.39	0.41	0.61
プロリン	0.57	1.55	1.91	1.09	1.50	2.23
フェニルアラニン	0.43	0.30	0.60	2.47	0.32	0.76
トリプトファン	—	—	—	—	—	—
シスチン	0.14	0.21	0.18	trace	0.15	0.45
メチオニン	0.05	0.07	0.13	trace	0.06	0.07
セリン	31.97	22.63	22.63	23.21	23.03	28.96
スレオニン	8.25	14.89	14.96	13.16	14.56	7.23
チロシン	3.40	5.14	4.92	4.33	4.64	3.70
アスパラギン酸	13.84	13.86	12.25	14.15	14.20	13.29
グルタミン酸	5.80	6.07	6.74	6.03	6.25	8.11
アルギニン	2.86	4.93	5.45	6.11	5.55	3.23
ヒスチジン	1.30	2.41	2.50	2.41	2.37	2.97
リジン	3.26	1.87	1.47	2.01	1.71	4.20
アンモニヤ	5.96	5.87	5.50	5.67	5.86	6.23
回 収 率	106.15	104.07	99.45	86.46	104.44	91.25
オキシアミノ酸	43.62	42.89	42.51	40.70	42.23	39.89
酸性アミノ酸	19.64	19.93	18.99	20.18	20.45	21.40
塩基性アミノ酸	7.42	9.21	9.42	10.53	9.63	10.40
極性側鎖をもつ アミノ酸の総量 (Ap)	23.36	22.10	23.58	22.92	21.83	22.08
非極性側鎖をもつ アミノ酸の総量 (An)	70.68	72.03	70.92	71.41	72.31	71.69
比 率 (Ap/An)	3.03	3.26	3.01	3.11	3.31	3.24

ある。

フィブロインの化学構造の中で、野蚕フィブロインにポリアラニンの構造をとるものが多いことは興味深いことである。すなわち、アミノ酸同士の結合の中でアラニンとアラニンの結合は化学的に最も安定な結合の一つであるから、野外に生息する野蚕の繭がポリアラニンの多い絹でつくられていることは、繭層セリシンに二次的成分が多くまた繭糸ロウが多いことと共に蛹を雨露や日光から守るために、きわめて好都合なことと考えられる。

3・3. 二次的成分

絹に含まれる二次的成分としては、炭水化物、無機物、色素、繭糸ロウなどが知られている。炭水化物はグルコサミン¹⁶⁾、N配糖体¹⁷⁾、セルロース¹⁸⁾などの形でみ出され、無機物としてはCa, Mg, K, Naなどが多い¹⁹⁾。Mgに対してCaの比が大きい生糸は強度や弾性が大きいという報告²⁰⁾もあるが、詳細な研究は行なわれていない。繭糸ロウは炭化水素、エステル、アルコール、脂肪酸などから成り、蚕の生物学的種属による組成の特異性もみいだされている^{21,22)}。

繭糸ロウをnヘキサンで完全に抽出した繭は煮熟され易く(図11)、その繭糸は未抽出糸よりやや硬い傾向がみられる(表7)。

これらのことは、二次的成分として含まれる繭糸ロウが、繭や繭糸、さらには生糸の性質にまで関係することを示唆しているが、問題の解明はこんにに残されている。

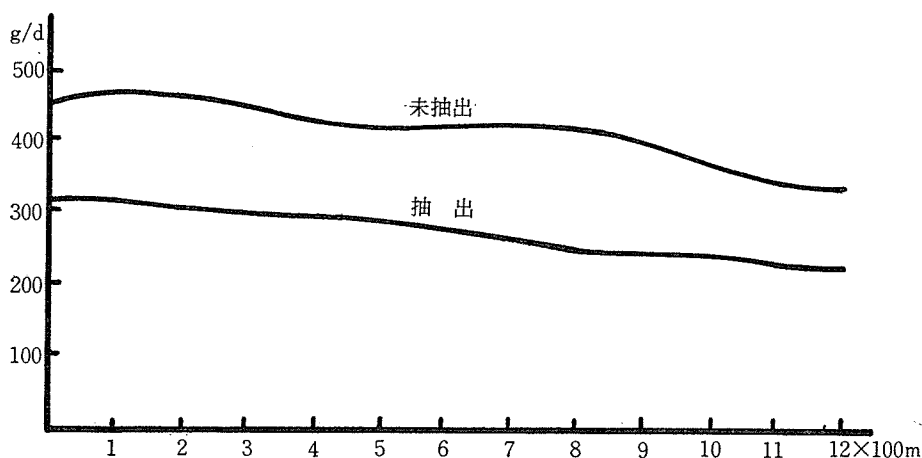


図11 抽出繭と未抽出繭の静剝離抵抗

表7 nヘキサンで抽出した繭と繭糸の性状

A. 繭

	未抽出	抽出	備 考
繭層水分率	10.10%	9.96	23°C, 60%の風乾重と、105°Cの乾燥恒量から算出
セリシン溶解度	5.49%	6.64	純水100倍量、外浴boilによる30分間処理溶解量

B. 繭 糸

	強 度	伸 度	結 節 強 度	結 節 伸 度	結 節 強 度 伸 度
未 抽 出	4.47 ^{g/d}	21.9 [%]	4.12 ^{g/d}	18.4 [%]	0.92
抽 出	4.37	18.9	3.88	17.1	0.88
抽 出 未 抽 出	0.98	0.87	0.96	0.93	

4. 絹 の 高 次 構 造

4・1. セリシンの溶解特性と構造特性⁷⁾

セリシンはフィブロインと共に繭糸を構成する重要な要素であり、その量と質とは繭を特徴づける基礎的な特性でもある。セリシンの特性は製糸工程および生糸品質と密接な関連をもつことはいままでもなく、一面からみれば製糸工程の成否はセリシンの特性をいかに制御し利用するかにかかっているとみられる。この項では、セリシンの溶解特性ならびに構造特性を理解しこの面からみたセリシン像を描くとともに、製糸工程においてセリシンを適切に取り扱うためにはどうしたらよいかを考えてみたい。

従来から行なわれている分別沈澱²³⁾、分別溶解²⁴⁾の研究からみて、セリシンは複数の蛋白質分画からできているとする考え方が支配的である。すでにのべたように、熱水またはアルカリに対する溶解性からは4分画とみられるが、その根拠は溶解曲線に3つの折れ曲りがみられることである(図12)。

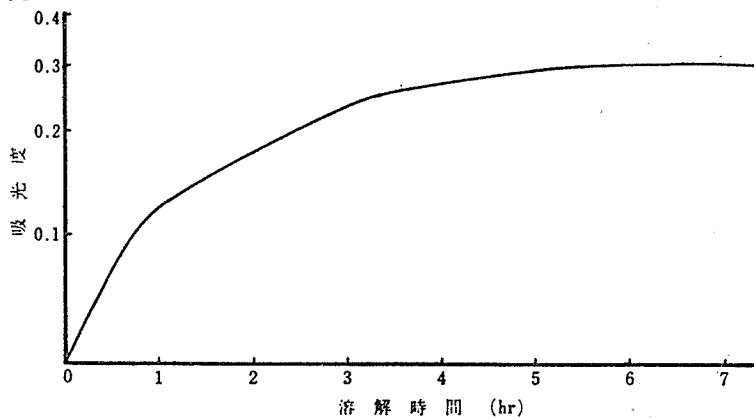


図12 熱水による繭糸セリシンの溶解曲線

材料や溶解液によって溶解曲線の形は相違するが、いずれの場合にも3つの折れ曲りは認められる。4分画を溶解し易い分画からセリシンⅠ、Ⅱ、ⅢおよびⅣと呼んで区別すると、各分画の比率はⅠ：Ⅱ：Ⅲ：Ⅳ=41.0：38.6：17.6：3.1である。この比は風乾絹糸腺内容物、テグス、繭糸などのセリシンについて熱水またはアルカリを用いて測定した場合、材料や溶解液の種類と無関係にはほぼ一定であるから、4分画は絹糸腺の中ですでに存在するとみてよく、溶解速度の小さい分画ほど中部糸腺のうしろの方で分泌され溶解速度の大きい分画を順次積層して層状に分布

し、この層状構造は吐糸によって乱されることなく繭糸にまで保持される。しかし、溶解曲線にみられる3つの折れ曲りは緩やかであるから、4分画相互の境界は画然としたものではないであろう。アルカリで膨潤した風乾絹糸腺内容物の切片に、セリシンの層状構造を観察することができる(図13)。

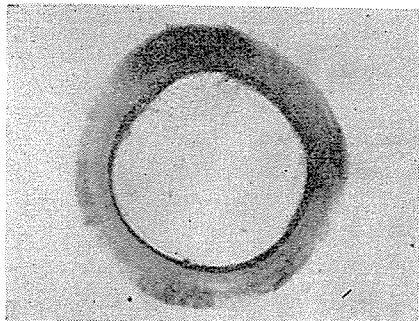


図13 カセイソーダによる絹糸腺セリシンの膨潤(滴下1分間後)

繭層を材料としてセリシンの溶解曲線を描くと、初期にのみ直線部分をもつ緩やかな曲線が得られる(図14)。曲線が立ち上る直線部分の傾斜を初期溶解速度係数と呼び、原料繭の解じょおよび繭糸静剝離抵抗との関係を見ると、解じょ率との間に正の、繭糸静剝離抵抗との間に負のいずれもきわめて強い相関々係がある(図15, 16, 17, 表8)。

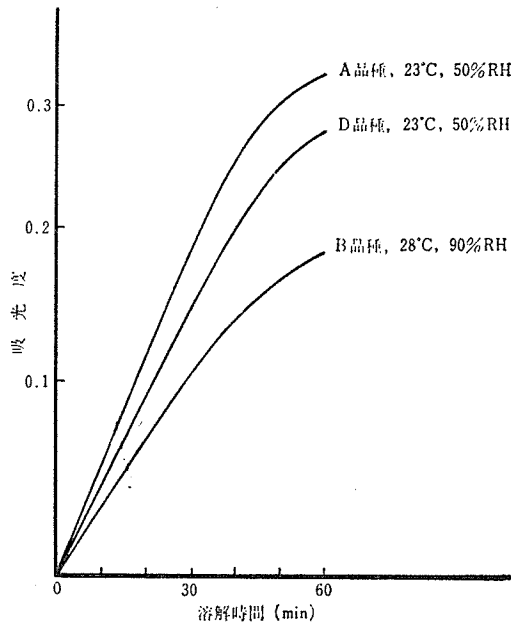


図14 繭層セリシンの熱水に対する初期溶解曲線

初期溶解速度係数は、繭糸相互の接着に關与するセリシン I の溶解速度と繭層の物理的形態に支配され、製糸における繭の煮熟の難易を総合的に表示し、繭解じょの良否を知る一つの指標とすることができる。

4分画の氨基酸組成は、すでにのべたように明らかな差が認められるが(表4)、これだけ

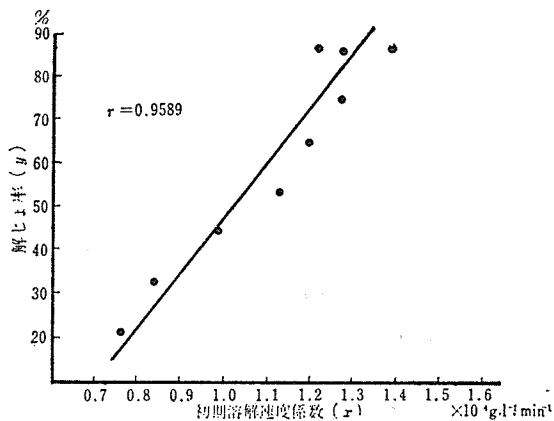


図15 解じょ率と初期溶解速度係数の相関々係

で4分面の溶解性の差を十分理解できるほど顕著ではなく各分面の高次構造の寄与が大きい。X

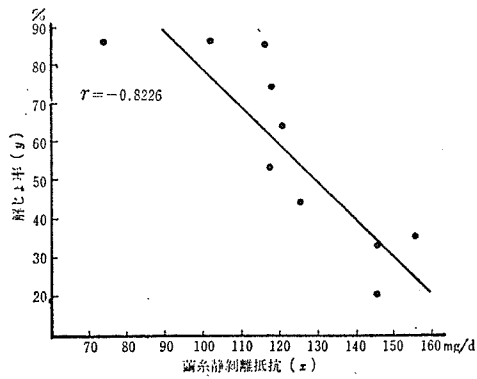


図16 解じょ率と繭糸静剝離抵抗の相関々係

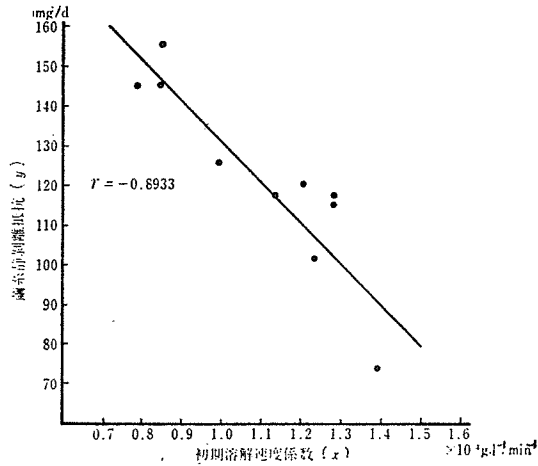
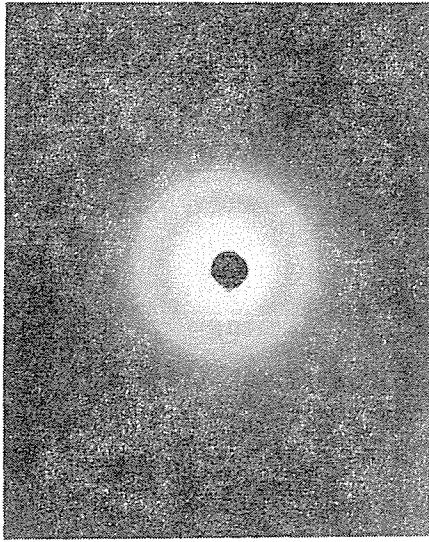


図17 繭糸静剝離抵抗と初期溶解速度係数の相関々係

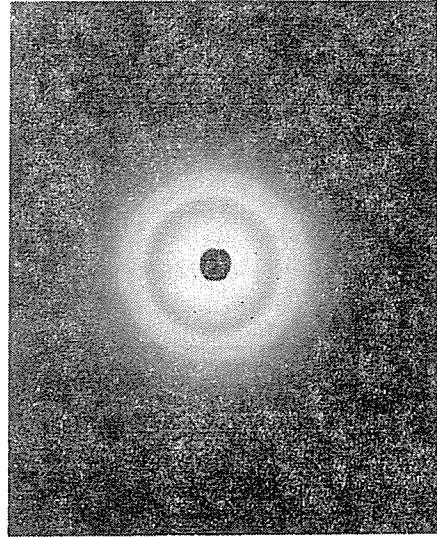
表8 蚕品種、上簇条件と初期溶解速度係数，繭糸静剝離抵抗および解じょ率

蚕 品 種		A	B	C	D	E					
上 簇 条 件	温 度 °C	23	28	23	28	23	28	23	28	23	28
	湿 度 %	50	90	50	90	50	90	50	90	50	90
初期溶解速度係数 ($\times 10^{-4} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)		1.39	1.20	1.28	0.84	12.8	0.84	1.13	0.78	1.22	0.99
繭 糸 静 剝 離 抵 抗 (mg/d)		74	121	116	156	118	146	118	146	102	126
解 じ ょ 率 (%)		87	65	86	36	75	33	54	21	87	45

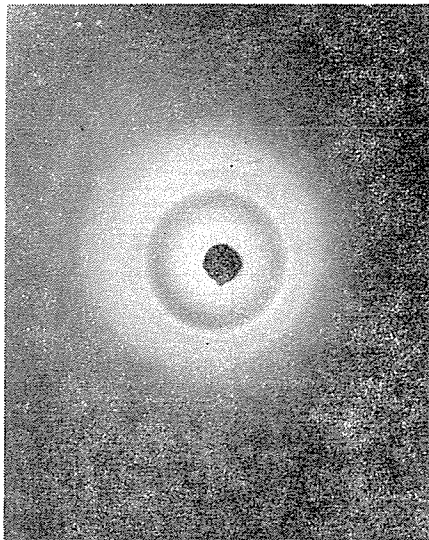
線回折, 赤外吸収スペクトル, 円二色性などの方法で各分画の三次構造を解析した結果によれば, 熱水に易溶のセリシン I は不規則コイルを主要な分子形態とし結晶性もよくないが, 溶解性の減少とともに β 構造を増し結晶化度も増加する傾向がある。セリシンの X 線回折図形と三次構造の判定に有用な赤外吸収スペクトルにおけるアミド I, II および V 吸収を示すと次のとおりである (図18, 図19, 表9, 図20)。



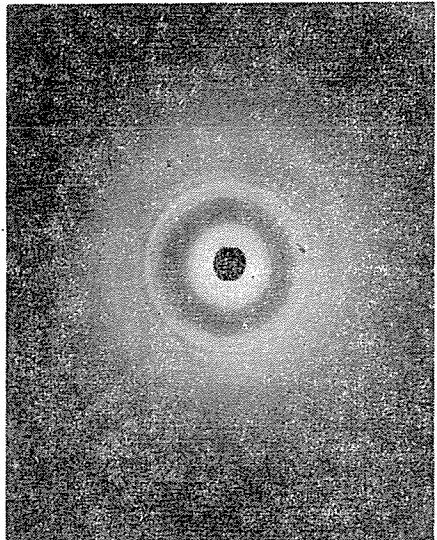
セリシン I



セリシン II



セリシン III



セリシン IV

図18 熱水で分別溶解したセリシン分画の X 線回折図形

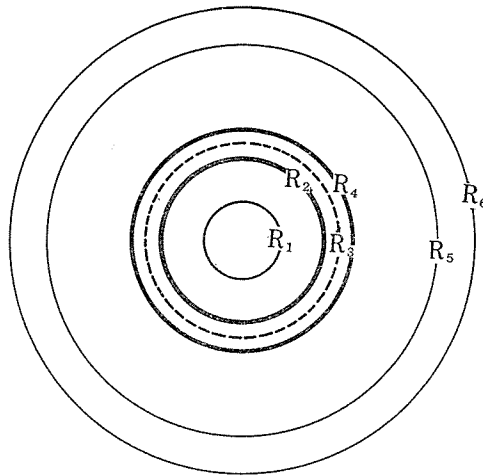


図19 セリシンのX線回折図形模式図

表9 セリシンのX線回折図形面間隔

干渉	R ₁	R ₂	R ₃ *	R ₄	R ₅	R ₆
目測強度	W	VS	W	S	VW	VW
面間隔(Å)	7.78	4.57	4.18	3.67	2.24	2.03

* R₃は繭糸ロウによる干渉に対応する¹⁸⁾。

S: Strong, VS: Very Strong, W: Weak, VW: Very Weak

表10 熱水で分別溶解したセリシン分画の性状

	セリシンⅠ	セリシンⅡ	セリシンⅢ	セリシンⅣ	全セリシン 平均値※
結晶化度%	3.0	18.2	32.5	37.6	15.1
比重	1.400	1.403	1.408	1.412	1.407
平衡水分率%	16.7	16.2	15.7	14.5	16.3

※ セリシンⅠ:Ⅱ:Ⅲ:Ⅳ=41.0:38.6:17.6:3.1として計算した加重平均。

各分画の平衡水分率, 比重, 結晶化度(表10)を考慮すると, 溶解し難い分画ほど四次構造としての分子凝集構造が密であるという結論が得られる。

セリシンⅣはこれまでの研究では報告されていない分画である。この分画はフィブロインと接する部分に分布し, 絹糸腺内の液状絹をエチレンジアミン溶液に溶解するとき残る薄膜または袋状の分画(図21)を構成して存在する。

この分画は30%に及ぶ著量の繭糸ロウを含み, 蚕の5齢末期において急激に増加する。アミノ酸組成は基本的にセリシンとしての特徴をもつが, オキシアミノ酸が少なく酸性アミノ酸に対

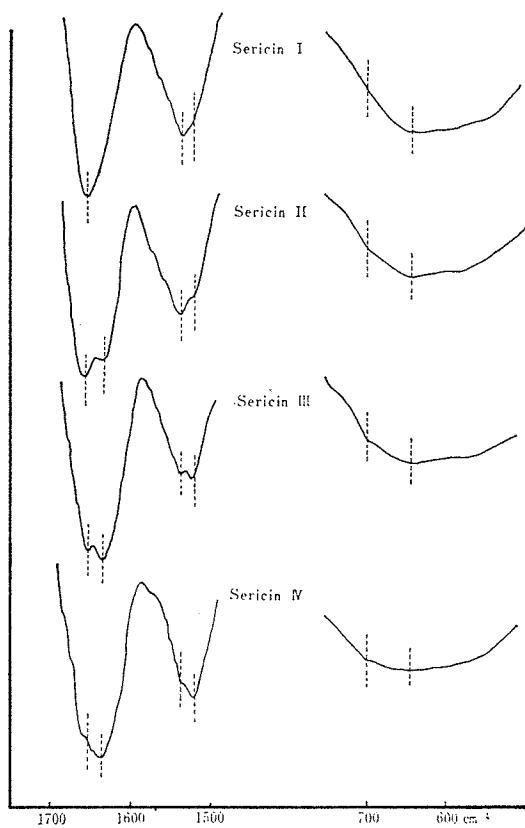


図20 熱水で分別溶解したセリシン分画の赤外吸収スペクトル (アミド I, II, V)

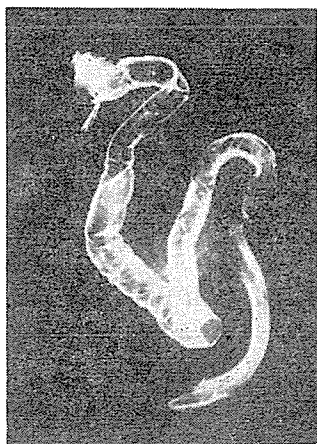
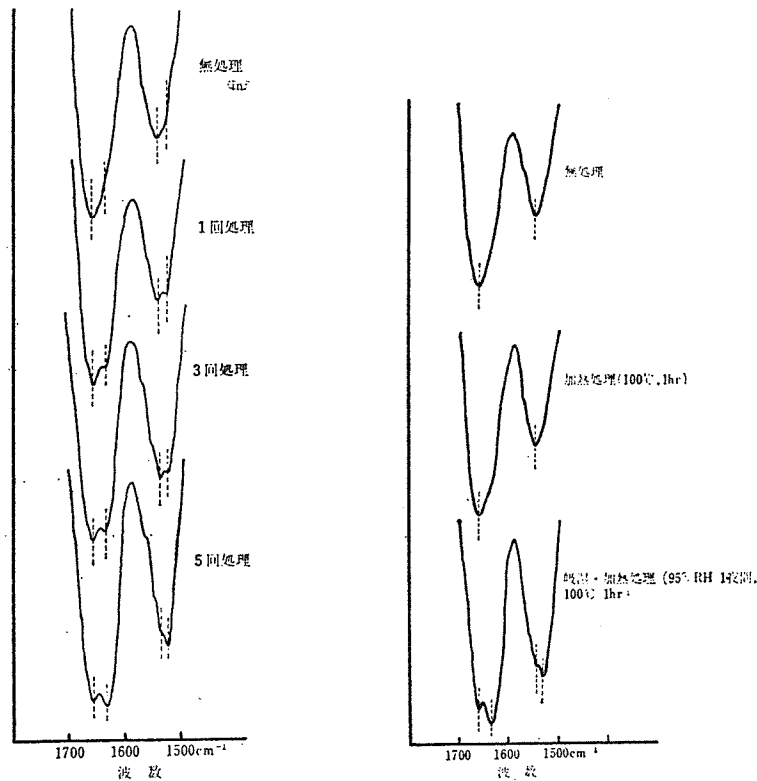


図21 液状絹をエチレンジアミンに溶解して残る薄膜

して塩基性アミノ酸が相対的に多いなどの点で他の分画と区別される。セリシンⅣの主要な分子形態は β 構造で結晶化度も高く、熱水やアルカリに溶解し難いことはセリシンとしては特異な性質である。セリシンⅣを含む薄膜は絹糸腺内においてフィブロインとセリシンを画然と分け、両者の混流を防ぎ蚕の吐糸による繭糸の形成を円滑にする機能をもつとともに、精練絹の風合、ラウジネスの発生などとも関連があると考えられる。

製糸工程は繭を水と熱で処理する工程である。したがって、これらの処理でセリシンやフィブロインが構造的にどのように変わって行くかを知っておくことは、製糸工程を考える上できわめて重要なことである。不規則コイルに富み熱水に溶解し易いセリシンは、吸湿と放湿の繰り返しによる水分の授受によって容易に不規則コイルから β 構造への分子形態の転移と結晶化が進み、分子凝集構造が密になる方向に変性する。この変性は加熱によって著しく促進されるが、水分を含まない状態での加熱では起こらず(図22)、セリシンの高次構造的変化(変性)に対して水分の存在はきわめて重要な因子である。



A. 吸湿・放湿の繰返し処理

B. 加熱および吸湿加熱処理

図22 水分、熱によるセリシンⅠの赤外吸収スペクトルの変化(アミドⅠ,Ⅱ)

生繭を集荷後山積みにはよくないとされているが、これは蛹の呼吸により発生する水分が繭層に与えられてセリシンは吸湿することになる。これを次の乾繭に移すとセリシンⅠは水分を含んだ状態で加熱される結果となり、不規則コイルの水と親しみ易いセリシンⅠの分子は β 化と結晶化をおこし、煮繭工程での繭層の煮熟を困難とし時には解じょを悪化させる原因ともなる。

乾繭は繭を熱処理する工程であるが、蛹に含まれる75~79%の水分²⁵⁾は加熱により繭層をとって繭腔外に放出されるので繭層セリシンは吸湿と加熱を同時に受け、変性して溶解性の低下をきたす。これが乾繭により煮繭抵抗を付与されるメカニズムである。繭の貯蔵は低湿度領域でしかも温湿度変化の少ない場所がよいとされ、そのための工夫も多い。温湿度の大巾な変動は繭層が水分の授受を繰り返すこととなり、これに伴なって繭層セリシンの高次構造が変化し繭質の変化をもたらすことを避けるための処置である。最近、繭の冷凍貯蔵が一部で実用的に試みられていると聞く。-20°Cで貯蔵した生繭層のセリシンは60°Cで処理したと同じ程度にその性質が変化するという報告²⁶⁾もあり、こんごの研究課題として興味もたれるところである。

これまでのべた水分の影響は室温で繭層が吸湿する程度の水分の場合であった。大過剰の水分の存在たとえば水溶液などで加熱される場合、セリシンがどのように変化するかは煮繭との関連で知りたいところである。セリシン水溶液をさらに煮沸したときの溶液粘度、SDSポリアクリルアミドゲル電気泳動の易動度、凝集性などの変化から、繭糸セリシンは3~4個のsubunitが会合して4次構造を残した分子量10~12万の分子として溶解するが、溶液を煮沸すると初期において元のsubunit(分子量約35,000)への解離が起こりみかけ上分子量が低下する。(図23)。

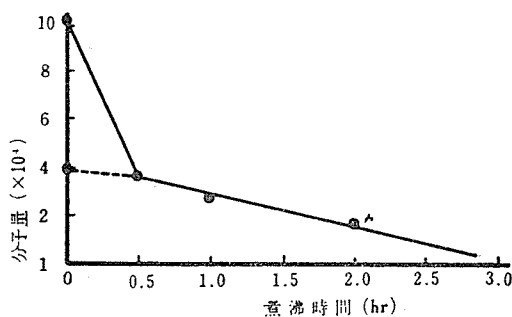


図23 煮沸によるセリシンの分子量変化

煮沸を続行すると、一部分子鎖の加水分解的切断が起こりβ構造から不規則コイルへの分子形態転移と結晶構造の破壊が進む。長時間の煮沸である種のアミノ酸は減少し、セリシンの一部は化学的に分解していく。すなわち、セリシンは大過剰の水と共に煮沸すると、少量の水分を吸収した状態で加熱される場合と逆に高次構造が崩壊する方向に変化すると結論される。このようなことから考えると、等電点沈澱²³⁾、塩析²⁷⁾などで水溶液から分別された易溶性および難溶性セリシンの分画は、それぞれ低分子量および高分子量の方画に対応するとみられる。このことは絹糸腺液状絹セリシンからは両分画が分別し得ないこと、アミノ酸組成にそれぞれの特徴がみられないことなどによって裏づけられる。

ポリエチレンの膜を手で引張ると、でたらめな方向に並んでいた長い分子が引張った方向(延伸方向)に並んで荷造り紐のように長さ方向には強いが巾の方向には裂け易い性質に変る。繭糸の形成のところでもフィブロインの繊維化についてのべたように、蛋白質にも同じ性質があると考えてよい。ただ、蛋白質の場合は糸まり状の分子が必ずしも糸状に伸びて並ぶとは限らず、元の形のままで一定方向に並ぶ例も多い。繰糸工程で繭糸は濡れた状態つまり水を含んで分子間の引き合う力が弱くなった状態で延伸されるわけであるから、フィブロインもセリシンも多少伸ばされて高次構造が変る可能性がある。繊維の物性と高次構造は密接な関係にあるから、当然のことながらセリシンやフィブロインの高次構造は生糸の物性にも影響する。低伸度生糸の出現で、

高速度繰糸が問題にされるゆえんである。機械的な延伸によるセリシンの高次構造変化の様相を知るため、皮膜やテグスセリシンを用いて行なわれた研究の結果を要約するとおよそ次のとおりである。

すなわち、セリシンは皮膜の延伸により不規則コイルから変化した β 構造が増し延伸方向に配向するが、つねに不規則コイルの部分を残し配向も不完全で明瞭なX線回折図形を示さない。テグスセリシンにも β 化と配向が認められ、フィブロインに近い部分ほど相対的によい配向を示す。未延伸の風乾絹糸腺セリシンは配向性を示さないが、適当な水分を与えて延伸すると逆平行 β 構造が延伸方向に配向した繊維周期 $6.84 \pm 0.02 \text{ \AA}$ の明瞭な繊維X線図形が得られる(図24, 表11, 図25)。

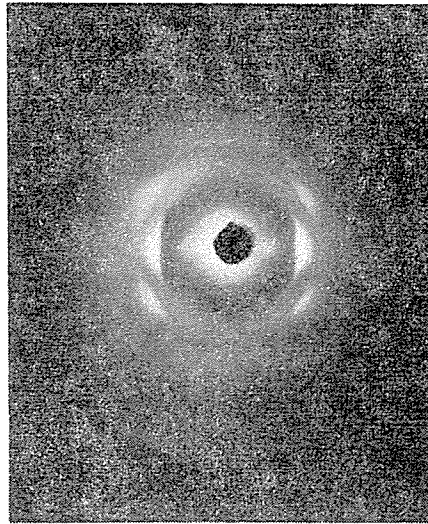


図24 5倍に延伸した風乾絹糸腺セリシンのX線回折図形

表11 5倍に延伸した風乾絹糸腺セリシンのX線回折図形干渉点の面間隔

干渉	目測強度	面間隔(Å)	干渉	目測強度	面間隔(Å)
A ₁	W	7.77	II _{0,1}	S	3.36
A ₂	VS	4.58	II ₂	W	2.82
A ₃	VW	2.35	II ₃	VW	2.32
a ₂	W	4.19	III ₁	VW	2.24
I ₁	S	3.68	III ₂	W	2.02
I ₂	W	2.23			

VS: Very Strong, S: Strong, W: Weak, VW: Very Weak

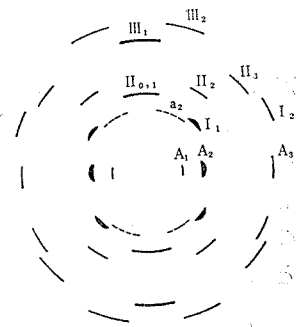
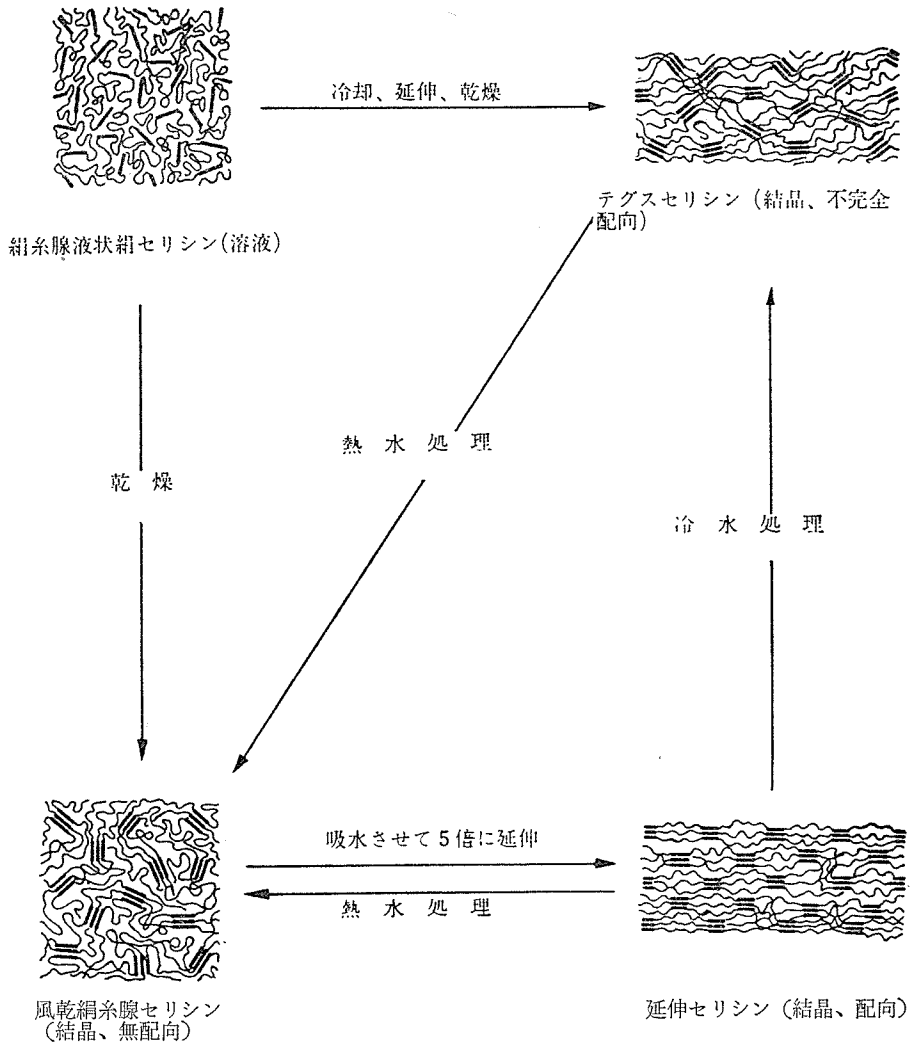


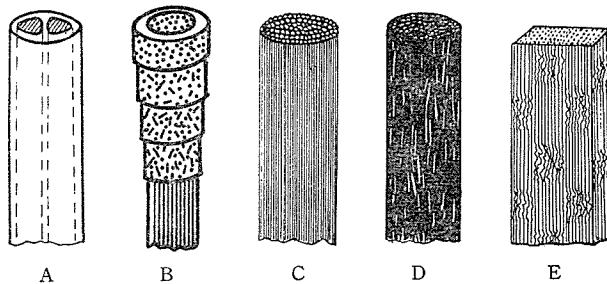
図25 5倍に延伸した風乾絹糸腺セリシンのX線回折図形模式図

これらの事実は、セリシンもある整えられた条件のもとで延伸すれば高次構造が変化し密な構造となることを示すもので、水や熱と同じく機械的な延伸もセリシンの性状を支配する一つの要因となることが示唆される。しかし、フィブロインに比べて配向は容易でなく、配向構造は不安



結晶性部分は太い線で、非結晶性部分は細い線で示した。

図28 セリシンの分子凝集構造とその変化



A: 繭糸, B: セリシンの層状構造, C: フィブロインフィラメント (フィブリル束), D: 1本のフィブリル (ミクロフィブリルの集合体), E: 結晶構造 (結晶性部分と非結晶性部分)

図29 繭糸の微細構造

る。この観察から、フィブリルはマイクロフィブリルの集合体でところどころに微細な間隙を残す構造であることがわかる(図29・D)。X線回折図形の解析から、マイクロフィブリルは分子鎖の中でグリシン残基とアラニン(またはセリン)残基の繰り返しからなる部分が規則正しく並んだ結晶性部分と、ほかのアミノ酸残基も混って分子鎖の配向にも乱れの多い非結晶性部分とから構成されていることが知られている(図29・E)。1本の分子は結晶性部分と非結晶部分とがブロックポリマーのように交互に連結していると考えられている。もちろん、準結晶性部分とも呼ぶべき中間的な構造の部分の存在も許されるであろう。結晶化度(結晶性部分の割合)はX線的に40~50と測定されている¹⁸⁾。フィブリンは結晶化するときの条件によって二つの結晶形態をとる。一つは清水²⁹⁾によりフィブリン α 型、Kratky³⁰⁾によりSilk Iと呼ばれ、中部糸隙内の液状絹を50°C以下で風乾するとき得られる。これは準安定な結晶形態で、湿熱、希酸、極性溶媒などの処理で容易にフィブリン β 型またはSilk IIと呼ばれる結晶形態に変わり、また水で膨潤して延伸すれば β 型(Silk II)の配向した繊維X線図形を与える(図30)。

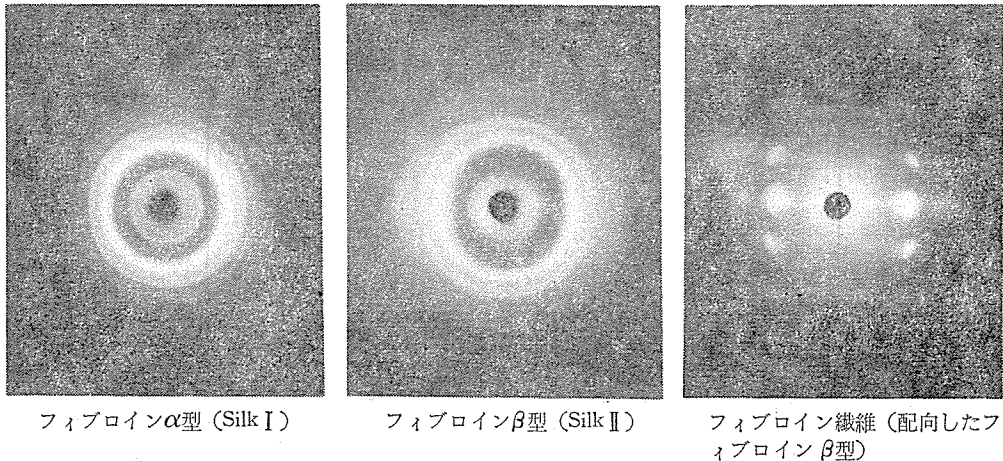


図30 フィブリンのX線回折図形

フィブリン α 型(Silk I)の結晶構造解析は遅れていたが、最近、 α ヘリックスにもクロス β にも相当しない特殊なヘリカルな構造であることが明らかとなった^{31,32)}。配向した β 型(Silk II)、すなわちフィブリン繊維の結晶構造については西川ら³³⁾以来多くの研究が行なわれたが、Marshら³⁴⁾によってAntiparallel-chain pleated sheet構造を適用することにより従来のデータを無理なく説明できることがのべられ、モデルが提案された。それは、1本1本の分子が十分引き伸ばされて安定な β 構造をとり、隣り合う分子同士が互いに頭(N末端)と尾(C末端)を並べ(Antiparallel-chain)、全体としてひだのあるシート(pleated sheet)をつくり、これが何枚も重なり合って結晶を形づくる構造である(図31)。

Aは1枚のシートを正面から、Bは側面からみたところ、またCは重なり合ったシートを繊維軸と直角な方向に投影した図である。単位胞の大きさは、水素結合方向=9.20Å、繊維周期=6.97Å、側鎖方向=9.40Åでアラニン残基の側鎖-CH₃が向き合う面のシート間隔は5.7Å、グリシン残基の側鎖-Hが向き合う面のシート間隔は3.5Åである。

以上は理想的なフィブリン繊維についての話であって、実際には蚕品種、上蔟条件、繭層部位などによって不規則コイルをとる非結晶性部分の割合、 β 型(Silk II)となるべき結晶性部分

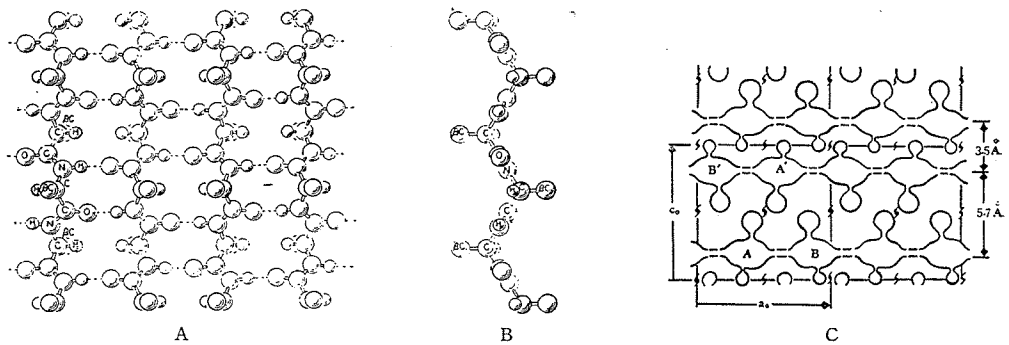


図31 フィブロインの Antiparallel-chain peated sheet 構造

が α 型 (Silk I) のまま残っている割合などフィブロイン分子の三次構造には若干の相違があるはずである。これに四次構造の差異 (分子の配向の良否など), セリシンの量や質の因子が加わって強伸度, 弾性的性質をはじめとする多くの繊維物性に相違もたらされることはいうまでもない。

5. 繭糸質

一般論として話を進めてきたフィブロイン繊維の高次構造は, 蚕品種, 上簇環境, 繭層部位などによってどのように相違し, それは製糸工程を経ることによってどう変わるであろうか。この点を, 繭解じょと関連させながら著者らの研究室で進めてきた繭糸質に関する研究を中心に考えてみようとするのがこの項の目的である。

繭糸や生糸のフィブロインに高次構造的な相違のあることが推定されても, 多くの場合その差は小さく従来の方法でこれを適確に表現することは困難であった。X線回折や赤外吸収スペクトルから高次構造の相違する, すなわち分子凝集構造の疎密に差のあるフィブロインについて *Streptomyces griseus* が生産する蛋白質分解酵素 (科研化学, Pronase P) の広範な基質特異性を利用して酵素分解の難易をみると, 疎な (不安定な) 構造のものは密な (安定な) 構造のものに比べて分解され易いことがわかる³⁵⁾。酵素分解の難易は分解によって生ずるアミノ酸量に対応するホルモル滴定で消費されるカセイソーダの量 (ml/g) で表わして平均分解量と呼び, これと繭糸の湿強度をフィブロインの高次構造の指標とした。セリシンの特性は初期溶解速度係数からも知ることができるが, 繭糸静剝離抵抗も初期溶解速度係数と強い相関々係があるので (図17), 繭解じょを考える場合より直接的な繭糸静剝離抵抗を測定した。測定は試作した繭糸静剝離抵抗試験機³⁶⁾によった。

5・1 蚕品種, 上簇環境と繭糸質^{37,38,39)}

フィブロインの平均分解量は蚕品種によって異なり, 解じょがよくないといわれる品種において大きい値を示す。同じ品種では高温多湿の環境で吐糸されたフィブロインは普通の環境で吐糸されたフィブロインに比べて, 例外なく大きい。フィブロインの平均分解量が大きい繭糸は湿強度が小さく, 繭糸静剝離抵抗は大きい (表12)。

高温多湿の環境で吐糸されたフィブロインの平均分解量が大きいのは, 分子の β 化や配向が不十分で水によって膨潤し易い高次構造特性すなわち疎な分子凝集構造をもつためとみられるが, それは湿潤時の切断強伸度の分布から推定した荷重-伸長曲線の形からも裏づけられる (図32)。

表12 蚕品種, 上蔕環境と繭糸質

蚕品種	A		B		C		D		E	
	良	不良	良	不良	良	不良	良	不良	良	不良
剝離抵抗 (g/d)	0.0737	0.1210	0.1161	0.1559	0.1175	0.1460	0.1184	0.1457	0.1021	0.1256
湿強度 (g/d)	3.50	3.14	3.74	3.53	3.48	3.19	3.37	3.29	3.60	3.10
湿伸度 (%)	25.4	21.9	22.4	21.7	23.7	22.5	23.6	23.0	24.9	21.9
湿強度/剝離抵抗	47.5	26.0	32.2	22.6	29.6	21.8	28.5	22.6	35.3	24.7
平均分解量 (ml/g)	9.95	15.31	9.69	13.68	10.43	17.77	13.94	21.87	10.39	17.20
解じょ率 (%)	87	65	86 [*]	36 [*]	75	33	54 [*]	繰糸不能 [*]	87 [*]	—

[注] (1) 上蔕環境良は 23°C 56%, 不良は 28°C 90%。
 (2) * 同一条件で昭和38年春飼育のもの。

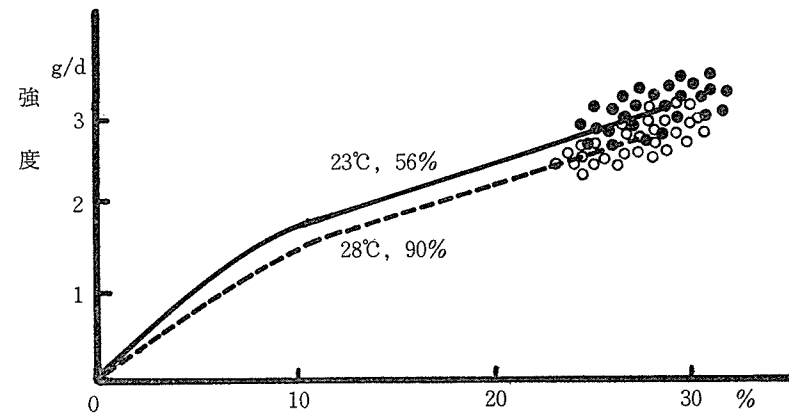


図32 上蔕環境を異にする繭糸の切断湿強伸度とその分布から推定した湿潤時強度—伸度曲線

解じょ不良繭の大きな繭糸静剝離抵抗は、 β 構造の多い結晶性のよいセリシンの高次構造特性⁷⁾と、繭糸相互の接着面積の大きい密な繭層構造に起因する。

5・2 製糸工程によるフィブロインの質的变化^{40,41,42)}

繭糸の性質が繭層の部位によって違うことはよく知られている。フィブロインの平均分解量も繭層部位によって異なり、緒糸と蛹しんの部分は極端に大きく、繰糸可能な部分では外層から内層に進むにつれて増加する (図33)。

この傾向は熟蚕の吐糸速度とも関連すると思われるが詳しい検討はされていない。繭層部位による平均分解量の相違は高次構

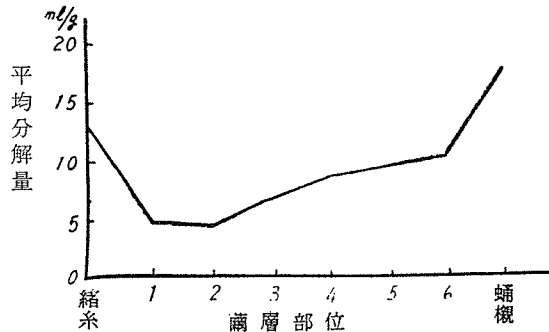


図33 繭層部位と平均分解量

造的な意味でのフィブロインの質のちがいがあことを示しているが、内、中、外層の混線が織度のみならず質的にも均一な生糸をつくるために重要な役目を果していることが理解できる。

乾繭処理による平均分解量の変化は蚕品種によっても程度の差はあるが、高温乾燥の方が大きい傾向にある。しかしその後の貯繭期間中にその差は徐々に小さくなって行くようである(図34)。もちろん、生繭のフィブロインは乾繭のフィブロインよりも平均分解量は大きい。また、繭層部位による差は乾繭によって多少均斉化されていくようである。

十分に水を含んだ状態で繭層が加熱される煮繭工程では、高温に触れる方が平均分解量は小さく、乾熱の場合とは逆の傾向である(表13)。

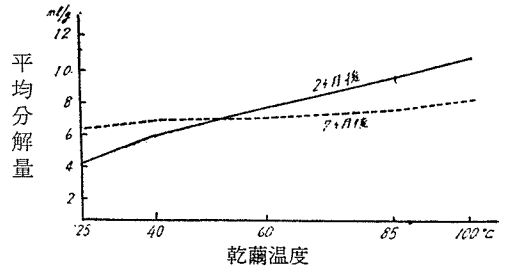


図34 乾繭温度、貯繭期間と平均分解量

表13 煮繭方法、精練方法と平均分解量

煮繭方法	蒸気煮繭 100°C 10min				酵素煮繭 37°C 30min					
	73m/min		O		73m/min		O			
	A	B	A	B	A	B	A	B		
平均分解量	生繭 (ml/g)		6.79	9.48	11.40	17.10	9.66	14.62	22.04	21.33
	乾繭 (ml/g)		6.76	6.52	9.63	10.07	16.85	11.73	25.31	21.49

※ Aはマルセル石けん使用、98°C、70min。 BはPronase P使用37°C、17hr

これはフィブロインが湿熱処理によって疎な分子凝集構造の部分に密な構造に変えられたことを意味し、湿熱処理によるフィブロイン改質の可能性を示唆する。

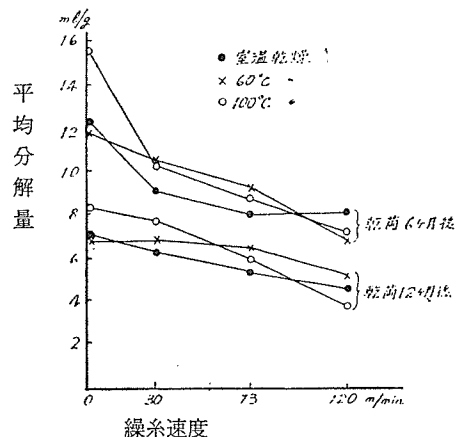


図35 繰糸速度と平均分解量

繰糸速度との関係では、速度が大きいほど、つまり受けた張力が大きい生糸ほど平均分解量は小さくなる傾向がみられる(図35)。湿潤状態でフィブロインに加えられた張力が分子形態や配向を変え、密な分子凝集構造をとらせその状態で乾燥されセットされた結果である。

以上のことから、繭糸フィブロインは大部分が安定な Antiparallel-chain pleated sheet 構造をとっているが、一部にはまだ構造的に不安定な部分が残るそれが疎なる分子凝集構造であるため繭糸の湿強度を低下させ、繭解じょを悪くする一因となる場合があることが理解され、高温多湿環境での上簇はその代表例である。したがって、繭解じょを考える場合はセリシンのみならずフィブ

ロインの質についても十分な考慮が払われなければならない。また、フィブロインの構造の立場

からみれば、加熱・冷却、湿潤・乾燥、緊張・緩和などからなる製糸工程は、単に繭から繭糸を解きほぐして1本の生糸をつくるということのほか、このような処理によって、吐糸されたままの、まだ不安定な部分を残ししかもむらのある繭糸フィブロインの高次構造を改変して、安定かつ均質な生糸をつくるという点においても別な意義をもつものであるといえる。

6. 繭糸質改善の試み

解じょの良否が原料繭の価値に占めるウエイトは大きい。能率、収率、糸質と関連して製糸における古くして常に新しい問題であるばかりでなく、蚕品種育成でのネックになったり、上蔭方法や環境の調整に異常な神経を使わせるなど、その影響は広く蚕品種、育蚕、製糸の各分野に及んでいる。近代製糸業が始まった時代から営々と続けられてきた多くの研究は、そのほとんどが繭の解じょをセリシンの問題として扱ってきた。しかしすでにのべたように、解じょ不良繭のフィブロインが高次構造的に不安定な部分をより多く残すという見解に従えば、解じょはセリシンの問題であると同時にフィブロインの問題でもある。しかも不都合なことには、高温多湿上蔭にみられるように、フィブロインの分子凝集構造が疎で平均分解量が大きく繭糸の湿強度が小さいような解じょ不良繭では、セリシンの分子凝集構造は逆に密で繭は煮えにくく繭糸静剝離抵抗が大きいという解じょにとって矛盾する二つの要因を同時に持っている。繭をよく煮てセリシンを膨潤させ静剝離抵抗を低下させようとすれば、フィブロインの不安定な部分まで膨潤して湿強度を減少させることになり、滲透剤、膨潤剤のような界面活性剤やアルカリを使用するとその傾向は一層甚だしくなる。したがって、解じょ不良繭をよく煮熟してセリシンを膨潤させるためには、予かじめフィブロインの高次構造を改変して分子凝集構造を密にし、煮熟に耐えうるように強化しておくことが必要となってくる。

フィブロインの高次構造のところでのべたように、 α 型 (Silk I) のフィブロイン分子は湿熱、希酸、極性溶媒などの処理で容易に β 型 (Silk II) に変るが、三次構造の変化は四次構造の変化ももたらし分子凝集構造的にも密になる。希酸、極性溶媒による処理はセリシンの密な分子凝集構造を一層密なものに変え、静剝離抵抗と湿強度の大きさの相対的關係を改善することにはならない。しかし、セリシンの構造特性のところでのべたように大過剰の水の存在のもとに加熱されるとセリシンの高次構造は破壊されて親水性を増す方向 (繭としては煮え易い方向) に変性する。セリシンとフィブロインの高次構造とその変化に関するこれらの知見から、解じょ不良繭を湿熱で処理すればセリシンとフィブロインの高次構造を解じょに関してプラスとなるように改質できる可能性が考えられる。まだ十分なものではなく、製糸関係の専門的立場から吟味されなければならない点を残してはいるが、われわれの研究室で試みた方法について簡単にのべてみたい。

具体的な処理方法は次のとおりである^{44,45)}。すなわち、密閉容器に乾繭を入れ空気を水蒸気で置換したのち110~120°Cまで水蒸気を吹き込み10~15分間加圧状態で処理する。この際、容器内容積の数%に当る亜硫酸ガスのような親水性で蛋白質を凝固しないガスを混入するとセリシンの高次構造改変の効果は大きい、小さな輪節の発生と亜硫酸ガスが公害源になることなどのため、実用的には問題が多い。この処理は高温の飽和水蒸気処理であって、過熱水蒸気は繭層の水分を放湿させるので効果がない。また、開放容器で繭に水蒸気を吹きつけるような処理は繭層に吸・放湿処理を与えることになり、すでにのべたようにセリシンの高次構造を密にするので静剝離抵抗を大きくし、解じょにとってはむしろマイナスである。要するに、繭層に対して十分な飽

和水蒸気を用いて十分吸湿した状態で熱処理して始めて効果があるわけである。処理条件と処理効果を例示すると次のとおりである(表14)。処理菌のセリシンは熱水抽出して放置しても粘度の上昇が小さく、Subunit の会合性が低下していることがわかる(図36)。

表14 高温水蒸気処理による菌糸質改善の実験例

実験例	高温水蒸気 処理の方法		静剝離抵抗		平均分解量		湿強度		解じょ率	
			処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
			mg/d	mg/d	ml/g	ml/g	g/d	g/d	%	%
1	120°C	10分	146.8	103.6	11.75	5.84	3.72	3.92	70.6	77.7
2	115	10	143.5	99.8	16.43	9.75	—	—	69.4	73.6
3	115	10	166.3	124.6	19.54	12.76	—	—	74.7	77.5
4	115	10	128.8	79.3	15.43	12.32	—	—	43.8	52.6
5	115	10	149.6	85.4	21.28	15.10	3.19	3.41	33.5	51.9
6	70 115	0.5×2回 10	146.4	79.1	14.89	8.44	3.58	3.69	54.8	70.0
7			80 110	5 10	126.0	102.8	13.40	7.45	—	—
8	115	10	117.6	97.2	11.00	7.49	—	—	25.2	33.2
9	115	15	120.8	78.6	28.63	19.68	3.21	3.30	25.2	32.7
10	115	10	134.9	102.6	—	—	3.67	3.82	52.5	72.4

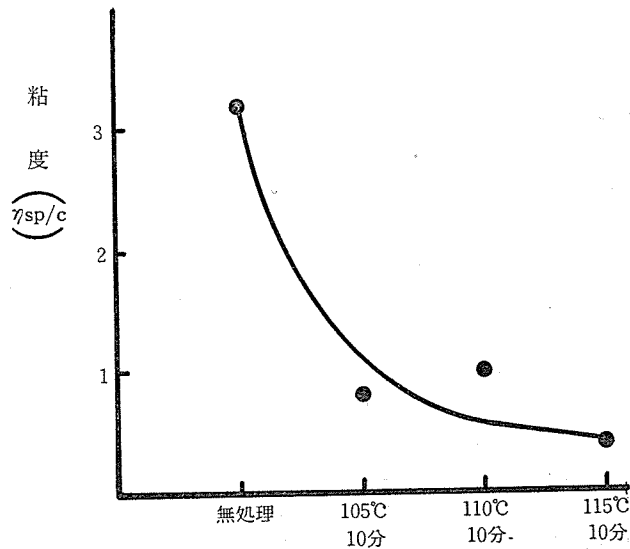


図36 高温水蒸気処理による菌層セリシンの粘度変化
(清水, 外山, 小松, 山田, 1960 未発表)

処理によってセリシンの粘度と静剝離抵抗は低下し水溶液として煮沸したときと同じようにセリシンの一部は Subunit にまで解離して親水性を増し膨潤し易くなる一方、フィブロインの疎

な分子凝集構造は改変されて密となりその結果として平均分解量の減少と繭糸の湿強度の増加がみられ、一応、期待した効果はあったとみてよい。改変された繭糸質からみると、繭を繰り易くするという意味で高温水蒸気処理は乾式煮繭ともいうべき処理であるとみることもできよう。

お わ り に

繭糸は液状絹からどのようにしてつくられるのか、でき上がった繭糸のセリシンやフィブリンはどのような構造特性をもち、製糸工程でそれはどう変っていくであろうかについて考えてきた。さらに、これらの知見に基づいて繭糸質を製糸工程にとって望ましい方向に改変する若干の試みについても触れた。

日本に近代製糸の根がおろされてからすでに100年を経過した。製糸技術はこの間に驚異的な進歩を遂げ、生産性は著しく向上し、いまや全工程の完全自動化を志向しての研究が進められている。しかし、一方では古い時代のそれと比較して生糸品質が論議され、少なからず問題点が指摘されている。我田引水を承知の上であえていうならば、いま製糸技術の改善を図るに当っては、絹の本質を十分に理解した上で生糸品質の問題を重視し、絹の特性を損なわないために最大の努力を払うべき時代にさしかかっているのではないだろうか。また、これからの方向として繭の質的な加工も含めた製糸工程を考えることによって生産性や生糸品質の原料繭への依存度を軽減できるような技術を確立し、その効果を蚕品種育成や育蚕の分野にフィードバックすることを考えるべきではないだろうか。このような技術こそ、製糸における付加価値を向上すると共に、農業から工業に亘る広い分野に基盤をおく蚕糸業の発展を支える一つの大きな力となり、また美しさを着る繊維とさえいえる絹の需要を遠い将来まで保証することになるであろう。

<文 献>

- 1) 福田紀文(1960) : 蚕糸報, 15, 595~610.
- 2) 平塚英吉(1916) : 蚕試報, 1, 181~206.
- 3) Foá, C. (1912) : *Z. Chem. Ind. Kolloid*, 10, 7~12.
- 4) 小松計一(1963) : 第18回日蚕関東支部講演要旨, 22
- 5) 荻原清治(1943) : 日蚕雑, 14, 156~167
- 6) Tashiro, Y. and E. Otsuki (1970) : *J. Cell Biol.*, 46, 1~16.
- 7) 小松計一(1975) : 蚕試報, 26, 135~256
- 8) 小松計一, 山田政枝(1975) : 日蚕雑, 44, 105~110.
- 9) Lucas, F., J.T.B. Shaw and S.G. Smith (1955) : *Shirley Inst. Memoirs*, 28, 77~89.
- 10) 桐村二郎(1962) : 蚕試報, 17, 447~522
- 11) Drucker, B.S. and S.G. Smith (1950) : *Nature*, 165, 196~197.
- 12) Elliott, A. and B.R. Malcolm (1956) : *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 466~471
- 13) 呉 祐吉, 野口順蔵, 浅井正友, 早川忠男(1956) : 高分子化学, 13, 171~184.
- 14) Bamford, C.H., L. Brown, A. Elliott, W.E. Hanby and I.F. Trotter (1954) : *Nature*, 173, 27~29.
- 15) 小松計一, 山田政枝, 橋本嘉男(1969) : 日蚕雑, 38, 219~229.
- 16) 伊藤武男(1941) : 京高蚕報, 2, 65~94.
- 17) 井上吉之, 工藤 豊(1942) : 農化, 18, 1110~1116.

- 18) 清水正徳, 外山善臣 (1952) : 蚕糸研究, (1), 93~97., (1953) : *ibid.* (6), 21~29., (1954) : *ibid.* (8), 61~68.
- 19) 渡辺綱雄 (1920) : 蚕試報, 5, 1~40
- 20) 中根信一 (1920) : 農学会報, (212), 233~247.
- 21) 小松計一 (1969) : 蚕試報, 23, 499~514.
- 22) 小松計一, 橋本嘉男 (1970) : 蚕試報, 24, 409~420.
- 23) Mosher, H.H. (1932) : *Am. Dyess. Rpt'r.* 21, 341~345.
- 24) 清水正徳 (1941) : 蚕試報, 10, 441~474.
- 25) 木村真作, 水出通男 (1964) : 製糸技術講座 (繭検定所運営協議会, 東京), 47~48.
- 26) 馬越 淳 (1974) : 日蚕雑, 43, 451~455
- 27) 金子英雄 (1931) : 農化, 7, 1104~1109
- 28) Iizuka, E. (1965) : *Biorheology*, 3, 141~156
- 29) 清水正徳 (1941) : 蚕試報, 10, 475~494
- 30) Kratky, O. and E. Shauenstein (1951) : *Discuss. Faraday Soc.* (11), 171~168
- 31) 平林 潔, 石川 博, 角戸正夫, 吳祐吉 (1968) : 織誌, 24, 397~400.
- 32) 小西 孝, 黒川昌孝 (1968) : 織誌, 24, 550~554.
- 33) Nishikawa, S. and S. Ono (1913) : *Prcc. Physico-Mathematical Soc. Jap.* 7, 131~138
- 34) Marsh, R.E., R.B. Coley and L. Pauling (1955) : *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 1~34.
- 35) 清水正徳, 小松計一, 山田政枝 (1962) : 第13回日蚕関東支部講演要旨, 2.
- 36) 小松計一, 石川喜夫, 山田政枝, 清水正徳 (1965) : 製糸絹研究集録, (15), 54~58.
- 37) 清水正徳, 小松計一, 山田政枝 (1963) : 日蚕雑, 32, 203.
- 38) 清水正徳, 小松計一, 山田政枝 (1964) : 日蚕雑, 33, 271.
- 39) 清水正徳, 小松計一, 山田政枝, 江連恒夫 (1966) : 日蚕雑, 35, 236.
- 40) 清水正徳, 小松計一, 山田政枝, 二階堂実, 外山善臣 (1962) : 製糸絹研究集録, (12), 121~129.
- 41) 清水正徳, 小松計一, 山田政枝, 二階堂実 (1963) : 製糸絹研究集録, (13), 15~18.
- 42) 小松計一, 山田政枝, 清水正徳 (1963) : 第3回織維連合講演会要旨集, 167~170
- 43) 小松計一, 山田正枝, 橋本嘉男, 清水正徳 (1964) : 製糸絹研究集録, (14), 89~91
- 44) 清水正徳, 外山善臣, 山田政枝, 小松計一 (1962) : 日蚕雑, 31, 216.
- 45) 小松計一, 清水正徳 (1974) : 特許 49-24163.