

これから絹を考える

元農林水産省蚕糸・昆虫農業技術研究所 研究室長

元(財)大日本蚕糸会蚕糸科学研究所 研究員 小松 計一

はじめに

ほかの天然繊維と同じように絹発見のいきさつも定かではないが、中国大陸を原産地とすることは間違いないようである。日本史に初めて蚕が登場するのは、仲哀天皇のころ中国から帰化した功満王が蚕種を携えてきたという記録があり、古事記にも絹が見えているところから神話時代にすでに知られていたと思われる。たかだか数cmの小さな虫が、中世のヨーロッパでは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繊細で優雅な糸を吐いて巧みに繭を作るのを見て、人々は驚異の目をみはったに相違ない。それ以来、美しく着飾ることを通じて絹は人々の生活を楽しくしてくれたばかりでなく、絹を目標として様々な種類の化合繊が生まれ、われわれの衣生活をより一層豊かで潤いのあるものにして来た。その意味で、絹は人々により豊かで楽しい衣生活をもたらしてくれた立役者であったといえよう。

1. 絹はここまでわかつた

1-1. タンパク質としての絹のキャラクター

蚕によって絹がつくられる仕組とキャラクター、いわば生い立ちと成り立ちに関心がもたれたのは19世紀に入ってからのことである。オランダの生理学者 MULDER が、すべての生物に必須な一群の複雑な物質を protein (タンパク質) と呼んだのは1838年であった。このころは、まだ絹繊維は絹糸腺の中に小繊維として存在するとか、セリシンはフィブロインが空気酸化されたものであるとか考えられていた時代である。

MULDER を遡ること2年の1836年にはすでに絹の加水分解物からチロシン (Tyr) を分離したという記録があり、さらに CRAMER (1865) は絹の熱水溶解成分をセリシンと呼び、その分解物から約10%の未知のアミノ酸を分離してセリシンに因んでこれをセリン (Ser) と呼んだ。

20世紀に入り FISCHER ら (1901) は絹の加水分解物からグリシン (Gly)、アラニン (Ala)、チロシン (Tyr)、ロイシン (Leu)、アルギニン (Arg)、フェニルアラニン (Phe) などを分離確認して、回収率は不十分ながらもエステル法によるアミノ酸の系統的分離法を確立し、続いてフィブロインの部分加水分解物から Gly、Ala、Tyr を含むペプチドが分離された (FISCHER ら, 1909)。これらの研究は、タンパク質のアミノ酸結合様式としてのポリペプチド説に実験的根拠を与えた著名な研究である。絹はタンパク質化学の研究史を飾る

重要な役割をも果していたわけである。

絹タンパク質のアミノ酸組成の全容は桐村（1962）により微生物定量法を用いて明らかにされた（表1）。

表1 蚕の生物学的種属によるフィブロインのアミノ酸組成と結晶性部分の化学構造（100 g 中の g）

Bombyx		Saturniidae						Thaumetopoeidae		
		Antheraea		Philosamia cynthia		Dictyoprocta	Anaphe			
mori カサソ	mandalina クワコ	pernyi シナサクサン	yamamai テンサン	ricini エリサン	pryeri シソジュサン	japonica グスサン	moroneyi モロネイ	infracta インフラクタレ	reticulata* ティキュラタ	
Ala	32.4	32.0	50.5	49.5	50.5	46.8	43.0	62.8	61.5	64.2
Gly	42.8	42.6	23.6	22.7	27.8	27.9	18.9	41.3	28.6	27.7
Tyr	11.8	10.9	8.8	8.1	10.7	9.3	9.2	1.70	2.85	2.83
Ser.	14.7	14.7	11.3	11.0	7.0	5.9	11.5	1.21	5.80	3.08
Asp	1.73	1.83	6.58	6.86	4.48	4.33	5.56	0.79	2.13	2.28
Arg	0.90	0.94	6.06	7.00	3.81	3.06	6.94	0.09	1.76	1.57
His	0.32	0.27	1.41	1.51	1.74	1.39	1.98	0.20	1.16	4.38
Glu	1.74	1.53	1.34	1.13	1.23	0.98	1.98	0.39	1.93	0.73
Lys	0.45	0.39	0.26	0.20	0.46	0.34	0.34	0.22	0.23	0.21
Val	3.03	3.29	0.95	0.94	0.58	0.70	3.38	0.32	0.54	0.46
Leu	0.68	0.62	0.51	0.52	0.50	0.46	6.44	0.38	0.91	0.90
ILeu	0.87	0.84	0.69	0.60	0.68	0.60	0.88	0.85	0.40	0.20
Phe	1.15	1.20	0.52	0.36	0.35	0.26	0.63	0.30	0.28	0.25
Pro	0.63	0.68	0.44	0.48	0.55	0.43	0.53	0.21	0.86	0.57
Thr	1.51	1.20	0.69	0.85	0.72	0.97	1.03	0.63	0.52	0.50
Met	0.10	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.22	0.11	1.31
Cys	0.03	0.04	0.04	0.05	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	—
Try	0.36	0.40	1.41	1.63	0.70	0.52	2.20	0.24	0.51	—
Gly < Ala										
特徴	Gly>Ala	Ser>Tyr	Ser<Tyr	Ser>Tyr Val, Leu 多し	Ala 残基 50% 以上					
分類	Bombyx フィブロイン	Antheraea フィブロイン	Philosamia フィブロイン	Dictyoprocta フィブロ イン	Anaphe フィブロイン					
結晶性部 分の化学 構造**	-G-X-G-X-G-X-		-A-A-A-A-A-A-		-A-X-A-X-A-X-					

* 小松計一、山田政枝、橋本嘉男：日蚕雑誌、38, 219 (1969)。

** G : グリシン、A : アラニン、X : グリシン、アラニン以外のアミノ酸残基であるが、Bombyx ではアラニンまたはセリンで、近似的にはA、また Thaumetopoeidae ではGである。

この研究は、フィブロインのアミノ酸組成に見られる特徴は Gly、Ala、Ser など側鎖の小さいアミノ酸が多く、これに Tyr を加えると90%以上に達することと、蚕の生物学的な種 (species) によりアミノ酸組成と主要な化学構造に特異性のあることを示している。同時にセリシンのアミノ酸組成も明らかとなり、Ser を30%も含み、側鎖に-OH、-COOH、-NH₂などをもつ親水性のアミノ酸で70%を占めることを特徴とし、フィブロインとは対照的であることがわかった（表2）。その後、セリシンのアミノ酸組成にはフィブロインで見られたような蚕の生物学的な種による大きな特異性のないことも知られた（表3；小

松ら, 1975)。

表2 セリシンとフィブロインのアミノ酸組成の比較*
(100 g 中のアミノ酸 g)

	セリ シン	フィブ ロイン		セリ シン	フィブ ロイン
グリシン	8.8	42.8	グルタミン酸	10.1	1.4
アラニン	4.0	32.4	セリシン	30.1	14.7
ロイシン	0.9	0.7	スレオニン	8.5	1.2
イソロイシン	0.6	0.9	フェニルアラニン	0.6	1.2
バリン	3.1	3.0	チロシン	4.9	11.8
アルギニン	4.2	0.9	プロリン	0.5	0.6
ヒスチジン	1.4	0.3	メチオニン	0.1	0.1
リジン	5.5	0.5	トリプトファン	0.5	0.4
アスパラギン酸	16.8	1.6			

* 桐村二郎：“絹糸の構造”，伊藤武男監修，千曲会出版部（上田，1957）p. 76.

表3 野蚕セリシンのアミノ酸組成 (mol %)

アミノ酸	セリシン カサン	野 蚕				エリサン
		テンサン	サクサン	タサール	ムガサン	
Gly	12.70	15.32	14.99	14.91	15.28	11.88
Ala	5.51	2.27	2.78	2.73	2.75	4.38
Val	2.68	0.62	1.19	0.79	0.77	1.00
Leu	0.72	0.78	0.99	0.55	0.59	0.69
I-leu	0.55	0.99	0.80	0.39	0.41	0.61
Pro	0.57	1.55	1.91	1.09	1.50	2.23
Phe	0.43	0.30	0.60	2.47	0.32	0.76
Try	—	—	—	—	—	—
Cys	0.14	0.21	0.18	trace	0.15	0.45
Met	0.05	0.07	0.13	trace	0.06	0.07
Ser	31.97	22.63	22.63	23.21	23.03	28.96
Thr	8.25	14.89	14.96	13.16	14.56	7.23
Tyr	3.40	5.14	4.92	4.33	4.64	3.70
Asp	13.84	13.86	12.25	14.15	14.20	13.29
Glu	5.80	6.07	6.74	6.03	6.25	8.11
Arg	2.86	4.93	5.45	6.11	5.55	3.23
His	1.30	2.41	2.50	2.41	2.37	2.97
Lys	3.26	1.87	1.47	2.01	1.71	4.20
NH ₃	5.96	5.87	5.50	5.67	5.86	6.23
Recovery	106.15	104.07	99.45	86.46	104.44	91.25

セリシンの構成タンパク質が単一であるか否かは古くから議論の多いところであるが、分別沈殿（金子, 1931; MOSHER, 1932）、中部糸腺の組織化学（大場, 1957; 渋川, 1959）、沈降定数（TASHIRO ら, 1970）、電気泳動（GAMO ら, 1977）、熱水溶解性（清水,

1941)などの研究から多成分説が支配的である。実用的にも重要な熱水溶解性の研究では、易溶性セリシンを繭糸の最外層にして層状に分布し易溶性セリシンほど極性側鎖をもつアミノ酸の比率が高く、難溶性セリシンほど伸びた分子形態の β 構造が多く密度や結晶化度が高いことが報告されている(小松, 1975; 表4、5)。

ここで、種々の方法で分別されるセリシンの成分同士の対応、特性などは必ずしも十分明確にされていないことをつけ加えておく。

最近、栗岡(2002)は繭層に分子量3万以下の低分子タンパク質が少くとも8種類含まれ、これらはアミノ酸組成からみてセリシン、フィブロインとは異質なタンパク質であるとした。その中には、一次構造からKumitz型セリンプロテアーゼインヒビターに属しトリプシンの酵素活性を阻害する分子量6,000の低分子タンパク質があることを報告し、これを繭層トリプシンインヒビター(CSTI)と呼んだ。

CSTIはクワコ、天蚕の繭層にも存在することから、鱗翅目昆虫はこれを防御物質として繭層の昆虫保護機能を強化しているのではないかと考察している。繭層に、わずかとはいえ生理活性をもつ物質が含まれることは興味深いことである。

20世紀の前半までフィブロインの分子量は10万程度と考えられていたが、後半になって研究手法の進展と共により大きい分子量が報告されるようになってきた。そして、

表4 热水で分別溶解したセリシンのアミノ酸組成(mol %)

アミノ酸	分画	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
プロリシン		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
シスチジン		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
ビスチジン		1.26	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ザル酸により定量。

** 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 100 中の定量されたアミノ酸のグラム数。

表5 热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。

MORIMOTO ら (1968)、SASAKI ら (1973, 1974, 1976) により、フィブロインの分子は結晶領域と非晶領域がブロックコポリマーのようにつながった分子量28~37万の重い鎖 (H鎖) と分子量2~3万の軽い鎖 (L鎖) が HL_n の形で結合したサブユニット構造が提唱され、さらに志村ら (1980) は仮説ではあるがと断りながらも H鎖のモデルを提案した (図1)。

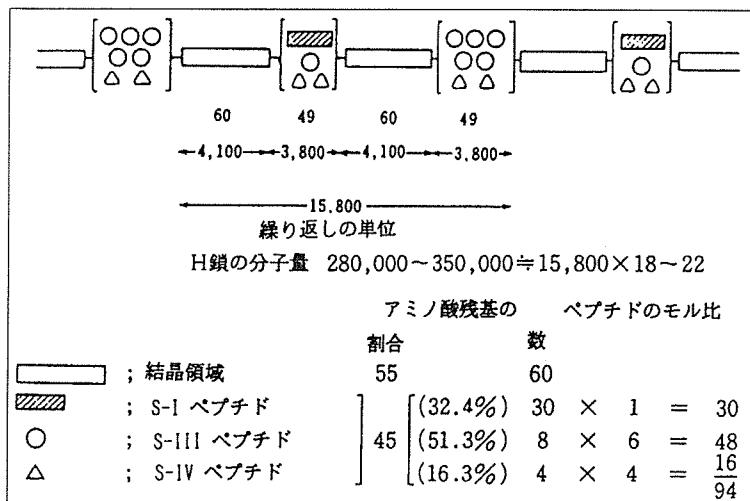


図1 フィブロイン H鎖のモデル
(志村, 片方, 1980 原図から)

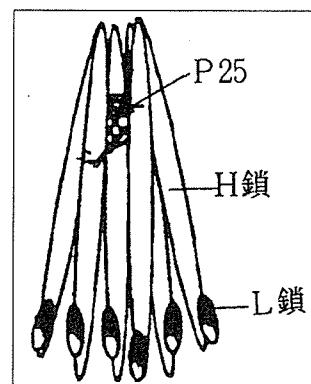


図2 フィブロインの Elementary unit
(INOUE ら, 2000 原図から)

サブユニット構造の新しいモデルとして TANAKA ら (1999)、INOUE ら (2000) は分子量30万の H鎖 6 個と分子量2.6万の L鎖 6 個が、分子量 3 万の糖タンパク質 P25 1 個と疎水的な相互作用で結合した H₆L₆P25₁ の基本単位 (Elementary unit) を構成しているという見解を示した (図2)。Elementary unit を分子と解釈すれば、フィブロインは 30万 × 6 + 2.6万 × 6 + 3 万 = 225.6万の分子量をもつ巨大なタンパク質ということになる。

セリシンについては数千から数十万に亘る広い範囲の分子量が報告されているが、COUBLE ら (1987) は遺伝子の研究から mRNA にコードされるセリシンの分子量は 6.5~40.0 万と推定されること、および mRNA の塩基配列からセリシンの一次構造には Ser を多く含む繰り返し構造が存在すること、さらには中部糸腺の部位により異なるセリシンが生成することなどを報告している。

タンパク質の一次構造を化学的手法で決めるとは、きわめて手数のかかることである。しかし、最近はタンパク質合成の錆型とでもいべき DNA の塩基分析を自動的に行うシステムができて、手数をかけずに一次構造を決めることができるようになった。この方法を用いて MITA ら (1994)、ZHOU ら (2000) によりフィブロイン H鎖の一次構造が解明された。それによると、基本的には Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser の繰り返しで Ser の一部は Tyr や Val (バリン) などに代っている結晶領域と、いろいろなアミノ酸が不規則に並んだ非晶領域とのコポリマー的構造であることが一次構造からも実証された。

1-2. 蘭糸ができるまで

FOA (1912) と平塚 (1916) がそれぞれ独立に、液状絹は蚕の吐糸という機械的作用だけで、外の何らの物質の関与なしに纖維化するという見解を提唱して以来、蘭糸形成のメカニズムは絹の研究者にとって極めて興味深い研究テーマであった。

さて、蚕による液状絹から蘭糸の形成は、見かけ上合成纖維製造法の中で乾式紡糸によく似ている (小松, 1997 ; 表 6)。

表 6 蘭糸の形成と合成纖維の製造工程との対比 (小松計一, 1994)

蘭糸の形成	部 位	後部糸腺	中 部 糸 腺	前部糸腺	吐 糸 管		
					共通管部	圧 糸 部	吐 糸 部
	機 能	セリシンの合成と分泌	フィブロインの合成と熟成 (水分の除去と何らかの規則的分子形態の発生)			フィブロイン折疊み型分子の配向 (纖維化の準備)	延伸による分子の β 化, 配向, 結晶化 (纖維化の開始)
合成纖維の製造		ランダムコイル	シルク I (フィブロイン α 型)			シルク II (フィブロイン β 型)	
部 位	重合タンク	紡糸原液タンク	紡糸部 (口金)		延伸ローラー		
工 程	重 合	ポリマーの溶解または溶融	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, 溶融では溶融ポリマー)	未伸延糸 (分子の配向不完全)		延伸糸 (分子の配向結晶化)		

この表の中で、中部糸腺はセリシンの合成分泌のほかに紡糸原液である液状絹フィブロインの熟成という重要な機能がある。熟成とは、不規則な分子形態のまま後部糸腺から送り込まれる液状フィブロインの濃度を約30%にまで高め、かつ何らかの規則的な分子形態に整えることを指している。何らかの規則的な分子形態にはこれまで定説はなかったが、朝倉 (2004) により固体NMR (核磁気共鳴吸収) の方法を用いて無配向のシルク I型 (フィブロイン α 型) の構造解析を行った結果から、新しく β ターンタイプ II型繰り返し構造であることが提唱された (図 3)。熟成されたフィブロインを β ターンタイプ II型繰り返し構造が水和した状態と考えれば、これが前部糸腺で濃縮され共通管部を通り圧糸部の圧糸板でしごかれることにより分子同士のずり力

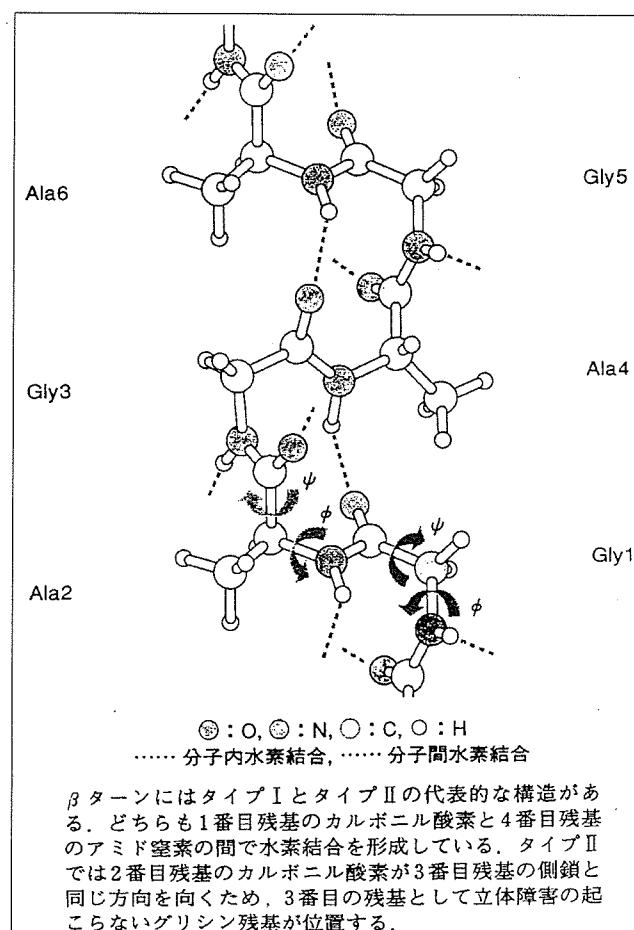
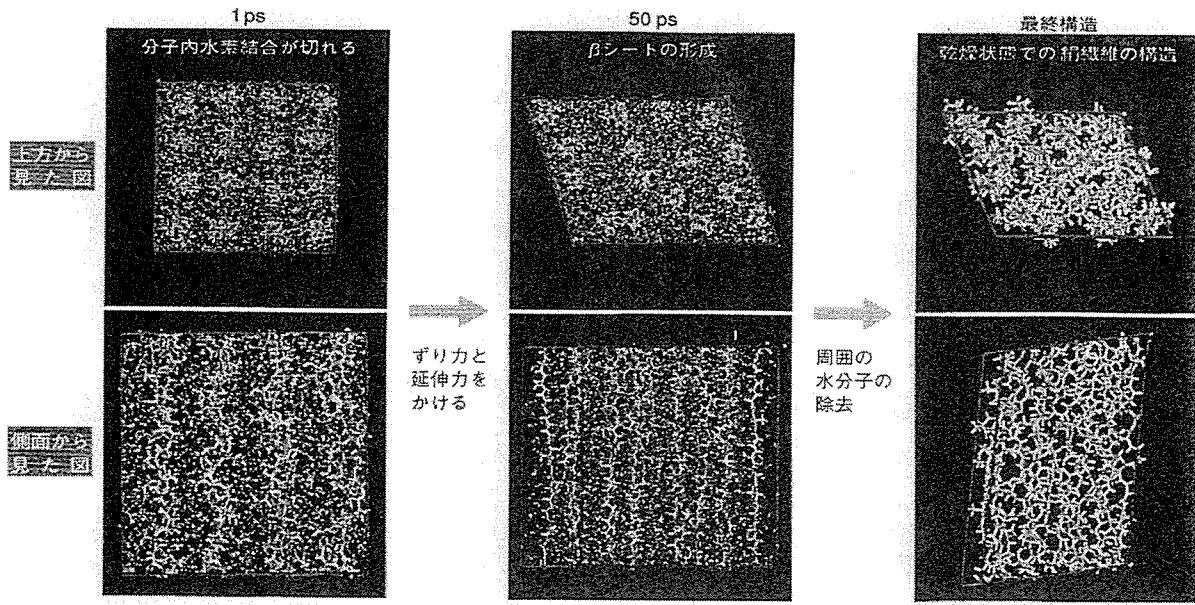


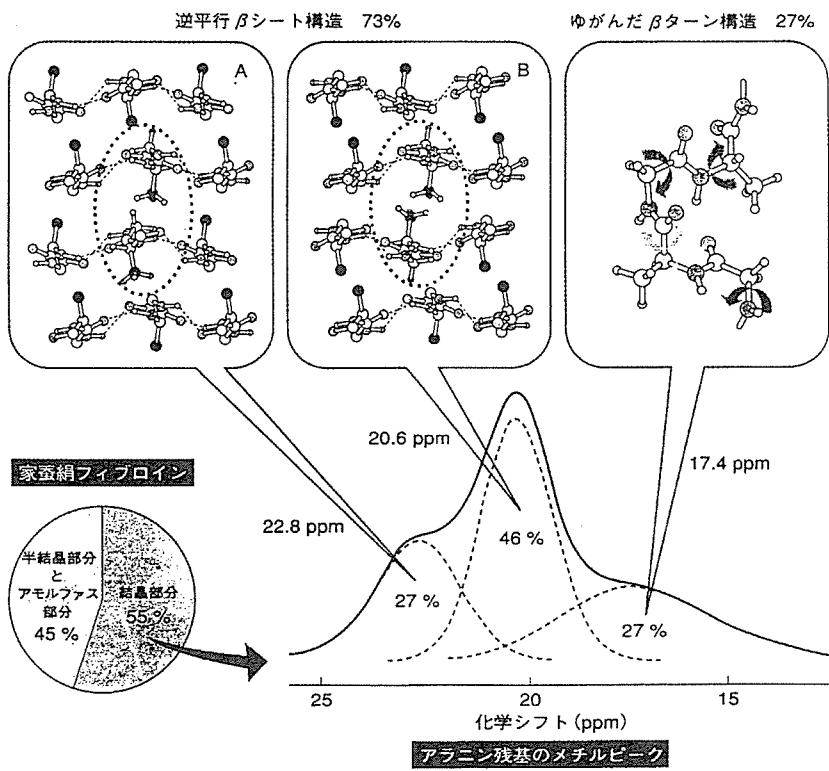
図 3 シルク I 型構造 (β ターンタイプ II型繰り返し構造) モデル



ゲリシンとアラニンの交互共重合体を黄色で、水分子を赤で示した。

図4 シルクI型からシルクII型への構造変化プロセス

により分子は β 化して結晶化し、機械的作用による纖維化が終ると理解される。さらに、絹にかかる水の影響、すり力、延伸力を考慮して分子動力学的計算を行い、シルクIからIIへの構造変化（纖維化）のプロセスをスナップショットとして提示した（図4）。直径0.05~0.3mmの細い前部糸腺でも液状絹が纖維化しないのはフィブロインを覆うセリシンのためであり、中部糸腺内で液状のセリシンとフィブロインが混合しないのは、繭糸口に富みフィブロインと接するセリシンの薄層（小松、1975）の寄与が大きい。



家蚕絹フィブロインの結晶部分は、分子間構造の異なる2種類の逆平行 β シート構造とゆがんだ β ターン構造から成る。

図5 シルクII型構造モデル

変性して不溶化したフィブロインはシルクⅡと呼ばれる。朝倉(2004)は固体NMRの手法をシルクⅡの構造解析にも応用してMARSHら(1955)の逆平行 β 鎖ひだつきレート(antiparallel chain pleated sheet)構造を修正し、シルクⅡ型の構造モデルを示した(図5)。

これによればフィブロインⅡ型は55%の結晶領域と45%の半結晶及び非晶領域とで構成され、結晶領域の73%は逆平行 β 構造でそのうち46%はAlaの側鎖-CH₃が向い合った構造、27%は-CH₃が同じ方向に出た構造、残る27%はゆがんだ β ターン構造である。46%を占める非晶領域は23%ずつのゆがんだ β シート構造とゆがんだ β ターン構造で構成されている。これは、シルクⅡがこれまで考えられていたよりもかなり複雑な高次構造をとっていることを示唆する。

電子顕微鏡観察、X線回折、赤外線吸収、核磁気共鳴吸収などから得られた情報を総合して1本の繊維を分子にまで解剖し、イラスト風にまとめると次のようになる(図6)。ただし、結晶領域は逆平行 β 鎖ひだつきシート構造に単純化してある。

2. これから絹を考えるために

絹とはと問われたら、「着るもの」と答えるのが常識である。現実にも、絹の大部分は衣料素材として作られ使われている。一方、20年ほど前の食べる絹の研究をきっかけに、非衣料分野で絹を利用しようとする研究や技術の開発が盛んとなり、いろいろな分野で利用され成果を上げつつある(図7)。いまや絹は衣・医・食・住のキーワードとなった感が強い。

絹の利用分野が広がったのはなぜだろうか。それは繊維として絹が多くのユニークな性質をもっていること(図8)、および繊維から水溶液まで様々な素材形態を選べる(図9)からだと思われる。

とはいっても、絹利用の主流が衣料素材としてであることに変りはなく、これが大きく変る

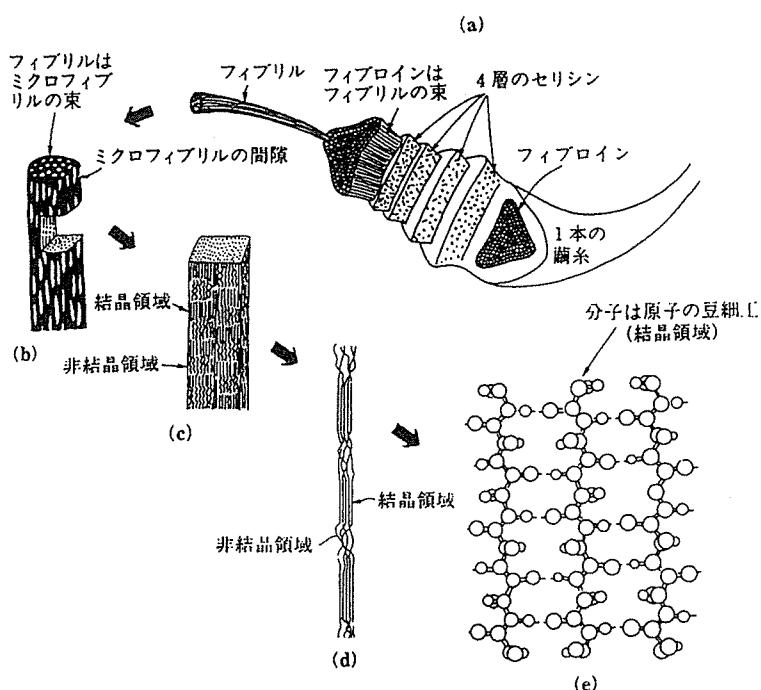


図6 シルクを解剖する (小松計一, 1994)

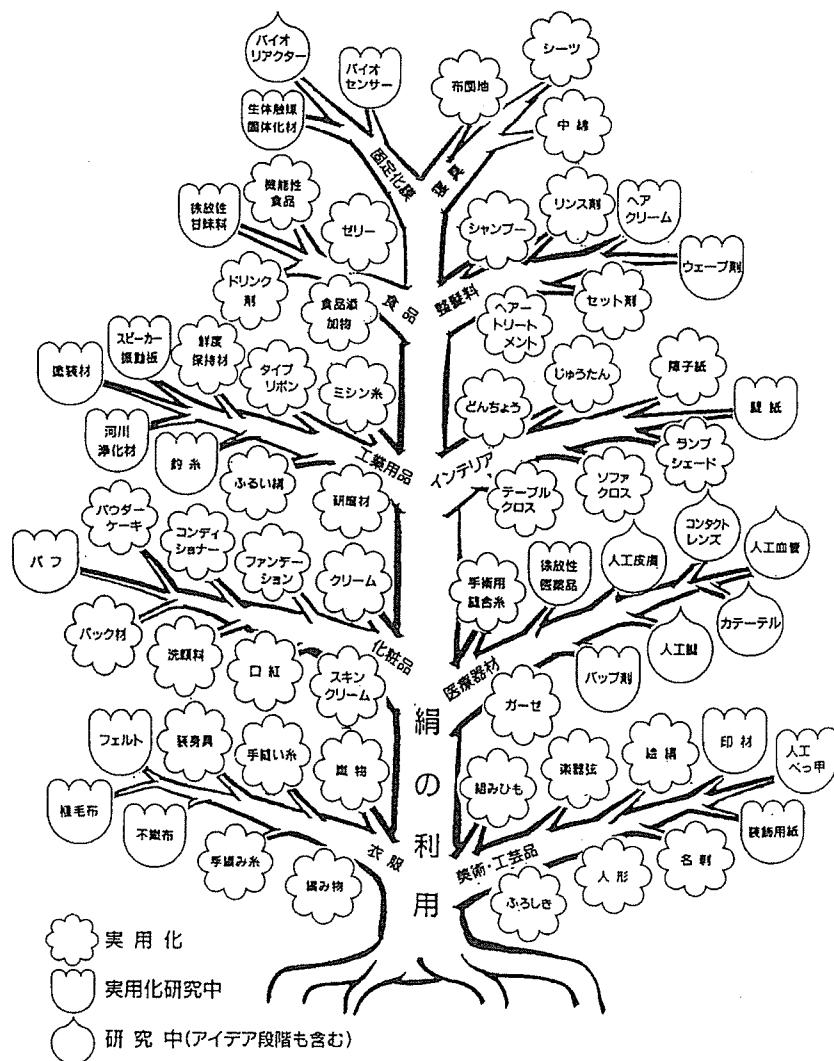


図7 広がるシルクの用途（原図：小松計一、1996）

(絹の特性)	応用分野
見た目の美しさ・肌ざわりの良さ	インテリア素材(じゅうたん等)、装飾品(ランプシェード等)、美術工芸品(絹絵等)
肌への優しさ	化粧品、化粧用小物、ガーゼ、包帯、生理用品、繊維加工剤
体へのなじみの良さ	手術用縫合糸、整髪料、化粧品、骨接合材、人工皮膚
強さ・硬さ・細さ・断面の形	ふるい網、タイプリボン、楽器弦、研磨材
結び易さ・解けにくさ	手術用縫合糸、手縫用・ミシン用縫糸、紐類
優れた振動特性	楽器弦、スピーカー振動板
吸湿・保湿度の良さ	化粧品、化粧用小物、保湿剤、ガーゼ、包帯、生理用品、繊維加工剤
強い物質吸着性	鮮度保持材、河川浄化材、ガーゼ、マスク、インソール
酸素の透過し易さ	コンタクトレンズ、人工皮膚
優れた紫外線吸収性	化粧品
変性(不溶化)し易さ	包括法固定化素材、徐放性医薬品、徐放性香料、徐放性甘味料、絹べっ甲
化学反応のし易さ	結合法固定化素材、グラフト化素材、
特異なアミノ酸組成	機能性食品、食品添加物、入浴剤、血液凝固防止剤

図8 絹の特性を利用する（非衣料分野）

ことも考えられない。したがって、絹についての新しい知識と周辺技術の進歩を活かして新しい加工両技術を開発しなければならない。

(絹の素材形態)	<u>応用分野</u>
絹	一 繊 維 一 手術用縫合糸、楽器弦、釣り糸、手縫用・ミシン用縫糸、結合法固定化素材、ガーゼ、包帯、ふるい絹、インテリア素材、装飾品、美術工芸品
	一 不 織 布 一 鮮度保持材、バイオセンサー素子、化粧用小物、生理用品、インソール
	一 粉 体 一 化粧品、塗装材、建築内装材
	一 固 体 一 装飾細工材、印材、骨接合材
	一 多孔質体 一 スポンジ、化粧用小物
	一 膜 一 包括法固定化素材、コンタクトレンズ、人工皮膚、絹べっ甲
	一 ゲ ル 一 徐放性香料、徐放性甘味料、整髪・化粧品、医療用バッフ剤
	一 溶 液 一 繊維加工剤、整髪・化粧品、包括法固定化素材
	一 懸 濁 液 一 繊維加工剤、化粧品、
	一 分 解 物 一 機能性食品、食品添加物、整髪・化粧品、入浴剤、抗血液凝固物質
	一 セリシン 一 繊維加工剤、化粧品、保湿剤
一 二次的成分 一 抗酸化剤 紫外線吸収剤 酵素活性阻害剤	

図9 絹の素材形態の多様性を利用する（非衣料分野）

2-1. 五つの提案

今から20年近く前のことである。絹の需要が落ち込み15万俵の生糸滞貨を抱えて日本中の関係者が頭を悩ましていたころ、ある研究会の求めに応じて衣料素材としての絹について日頃考えていたことの幾つかを「五つの提案」としてまとめたことがあった（小松、1987）。その内容は、およそ次のとおりである。

- (1) 混用率の設定を：絹の需要拡大を図るには、ほかの繊維と混用することが必要である。混用に当っては、混用する繊維の種類、織糸と生地の作り方、生地の用途などを考慮した適正な混用率を決めることが必要ではないか。
- (2) 用途別加工を：絹の長所と裏腹の関係にあって改善がむずかしい短所は、用途に応じてある長所を多少犠牲にしても短所の改善を優先させる、いわば用途別加工があつてもよいのではないか。
- (3) 黄変防止は臨床療法で：絹の癌とでもいべき黄変の完璧な防止が難しいならば、洗濯後に黄変防止剤でリンスするような、臨床療法的な防止方法を考えるべきではないか。
- (4) 短纖維としても利用しよう：絹は天然纖維の中で唯一の長纖維ではあるが、積極的に短纖維としての利用も考えるべきではないか。これは、原料繭に求められる解じよ率や節などの制約を緩和できるメリットがある。
- (5) セリシンの活用を：和服中心の用途が絹はセリシンを除いて使うものとのイメージを植えつけたように見えるが、セリシンを残し纖維の一部として活用すべきではないか。セリシンを残すことでのいくつかのメリットが生まれるはずである。

これら五つの提案をいま振り返ってみると、

(1) 混用率の設定については、ほかの纖維との混用はハイブリッドシルクなどの形で多くなってはいるものの、混用率はコスト面を中心に経験的に決められていることが多いようと思われる。混用による消費科学的、被服衛生学的な性能の変化を明らかにしながら、混用方法による合理的な混用率を検討すべきであろう。

(2) 用途別加工については、絹の長所を犠牲にしたくないことにこだわり、あまり進んでいないよう思う。絹製品の多様化を図り若年層にも親しまれる絹にするためにも、ぜひとも研究したいテーマである。

(3) 黄変防止についてはやや諦めの感があつて研究は少ない。プラスチックや塗料業界では黄変防止剤の研究が進んでいるので、臨床療法的な防止または抑制法の可能性は大きいと考えられる。紫外線吸収剤を吸着させれば、衣料の紫外線防止効果も向上する可能性がある。

(4) 短纖維としての利用は絹紡糸以外にフェルトや不織布が研究され、不織布は衣料素材としてよりも鮮度保持材、化粧品素材などに使われており、今後も用途開発が期待される。ほかの纖維との混用も混織、交織よりは短纖維として混綿、混紡する方がハイブリッド的機能をもたせ易いと思うがどうであろう。

(5) セリシンは、衣料纖維としてよりも非衣料素材としての活用が脚光を浴びている。セリシン溶液でほかの纖維または製品を加工する試みはあるが、セリシンを残した絹の利用は、硬くなるイメージからかそれ程多くない。セリシンによる接着がなければ繭糸そのものはそれ程硬くないものであるから、接着のない様な歩練りとセリシン定着の技術が開発されればセリシンの特性が纖維素材として活用できると思う。

2-2. これからの絹で考えること

一世紀を越える地道な基礎研究の積み重ねによって得られた繭糸形成のメカニズムや、形成された繭糸の組成、構造等に関する新しい知識と、その進歩が著しい研究手法や技術を背景にすると、絹についての見方や考え方も少しずつ変って、合理的な新しい加工技術が生まれることを期待してよいと思う。その中から思いつくままに幾つかを挙げてみたいと思う。

(1) 絹の一生を見直そう：液状絹から糸、製品を経て消費者の手に渡るまで、更にいえば消費者が使い終るまでのいわば絹の一生は延伸と緩和、湿潤と乾燥、加熱と冷却およびこれらの組み合せの繰り返しである。この間に絹は少しずつ構造の変性（変性）を起こして均齊化された絹が出来上がる。しかし、これらの処理条件の差が高次構造、微細構造の差となって纖維性能の微妙な差を生ずることになる。それぞれの処理が構造をどのように変え、物性をどのように変え、纖維性能にどう表れるのか、新しい研究手法を用いて数値化し系統的に把握することが必要であろう。

(2) セリシンを見直そう：セリシンは紫外線吸収、抗酸化、チロシナーゼ阻害などの作

用があるとして、特に非衣料の分野で注目されている。加藤（2001）は、セリシンには抗酸化とチロシナーゼ阻害作用があるとして、難消化性とミネラル吸収促進作用も考慮すると、化粧品のみならず食品素材としても有用であるとしている。しかし山崎ら（1999・a, b）は繊層のアルコール抽出物にフラボノイド色素が含まれ、また繊層には尿酸が存在すること（Kurioka ら, 2002）も考慮すると、セリシンの抗酸化作用とチロシナーゼ阻害作用はフラボノイド色素と尿酸によるとした（山崎, 2003）。両者の結論の相違は前者は繊層から熱水やアルカリで溶出する成分すべてをセリシンとしているのに対して、後者は溶出成分中のタンパク質のみをセリシンとしていることによるものである。このような混乱を招かないためには「セリシンとは繊層から熱水やアルカリで抽出する成分中のタンパク質」と定義すべきである。なお、この定義によるセリシンの紫外線吸収のピークは280nmにあり、繊層熱水抽出物に存在するフラボノイド色素は255と365nmに吸収ピークをもつので、一般にいわれるセリシンの400nm付近からの幅広い紫外線吸収は、これら二つの吸収が重複した物である。

繊層熱水抽出物にはフラボノイド色素、尿酸のほかに繊糸ロウ、レシチン、炭水化物、キチン、低分子タンパク質、ペプチド、アミノ酸、無機物等の少量ながら多種類の二次的成分が含まれているので、これらについても有用な生理活性があるかどうかを検討しておく必要があろう。なお、これらの微量成分はアレルゲンになり得る可能性も考慮に入れておくことが必要である。

(3) 食べる絹の効果を解き明かそう：絹を加水分解した粉末は、いまや補助食品（サプリメント）としての地位を確保しているといってよい。しかし、残念なことに粉末の成分と効果の関係はまだはっきりしておらず、効果の説明は説得力に欠けるきらいがある。十分な説得力をもたせるためには、サプリメントに最適の分解法を確立し、最新の分離分析、一次構造解析の技術を用いて分解生成物の成分のキャラクタリゼイションを行い、効果との関係を明かにしなければならない。絹タンパク質固有の一次構造に有効な部分があるとすれば、ほかのものでは代替できない絹の利用方法となるであろう。

絹粉末を食品にしようとする時、しばしば邪魔をするのが独特の臭いである。臭いは分解物だけでなく纖維や機械的粉碎による粉末にも出ることがあるので、その改善は強く望まれている。性能の向上したガスクロマトグラフ質量分析計などによって、臭気の原因物質を解明することから始めるべきであろう。

(4) 健康によいことの根拠を：絹の衣類は肌に優しく健康的だといわれる。しかし、その根拠として自信をもっていえることは、吸湿性と保温性がよく体と外界の温湿度変化に対する緩衝作用が大きいことだけである。疫学的な調査によると、アトピー性皮膚炎、老人性搔痒症、蕁麻疹が治ったとか軽くなったという結果が出ており効果のあることは確かである。しかし、納得できる医学的根拠はまだ明らかではないので、医学界にも協力してもらってはっきりさせたいものである。

着心地のよさは感性の問題であろうが、健康と全く無関係ではないであろう。着心地のよさは、例えば着用時の α 波を強さやホルモンの分泌量を測定などで数値化することはできないものだろうか。そして、それが健康によいことの医学的根拠の解明につながって行かないものだろうか。

(5) 再生ハイブリッドシルクは可能か：絹を溶かして紡糸する再生絹糸の研究は外国では20世紀初頭から研究され、わが国でも大正12年（1923）には再生絹糸製造について初の特許が公開され、昭和15年（1940）には100ポットの生産が始まり昭和25年（1950）まで続いたが、いろいろな理由でその火は消えた（尾藤、1983）。

この火を再び点すとしたら、紡糸は分子の紡績と考えて分子混合紡績で始めたらどうだろうか。ほかの高分子素材や生理活性物質を混合して出来た再生絹糸は、新しい機能を具えた再生ハイブリッドシルクが出来るはずである。穏やかな条件で変性不溶化するフィブロインの特性を利用すれば、その可能性は高い。最初の目標としては、衣料素材よりも生体触媒の機能をもつ機能繊維を考えるべきであろう。

おわりに

ひと昔前に比べたらかなりよく分かってきたとはいえ、絹のユニークな誕生や成り立ち、生い立ち、そして個性などにはお蚕さん聞いてみないと分からぬことがまだまだ少くない。それがまた魅力となって、絹屋だけでなく繊維屋、高分子屋、材料屋といわれる人達の興味をひいている。いろいろな学問、技術の分野から行われる絹の基礎的、応用的研究、利用技術の開発研究から、逆に絹の秘密を解き明かすヒントを与えてくれる可能性もある。絹が面白くなってきたというゆえんであり、これがニューシルクインダストリーを創り出す足がかりにもなるのではないだろうか。

引用文献

- 朝倉哲郎（2004）：現代化学，（399），24.
- 尾藤省三（1983）：蚕試資料，（38），101.
- Couble, P., Michaille, J. J., Garel, A., Couble, M. L., Purudhomme, J. C. (1987) : Dev. Biol., 124, 431.
- Cramer, E. (1865) : Z. Prak. chem., 96, 76.
- Fischer, E., Skita, A (1901) : Z. Physiol. Chem., 33, 177.
- Fischer, E., Abderhalden, E. (1909) : Ber., 40, 3544.
- Foa, C. (1912) : Z. Chem. Ind. Kolloide (Kolloid Z.), 10, 7.
- Gamo, T., Inokuchi, T., Lanfer, H. (1977) : Insect Biochem., 7, 285.

- 平塚英吉 (1916) : 蚕試報, 1, 181.
- Inoue, S., Tanaka, K., Arisaka, F., Kimura, S., Ohtomo, K., Mizuno, S. (2000) : J. Biol. Chem., 275, 40517.
- 金子英雄 (1931) : 農化, 7, 1104.
- 加藤範久 (2001) : 製糸夏期大学教材, (54), 21.
- 桐村二郎 (1962) : 蚕試報, 17, 1104.
- 小松計一, 山田政枝 (1975) : 日蚕雑, 44, 105.
- 小松計一 (1975) : 蚕試報, 26, 146.
- 小松計一 (1997) : シルクへの招待, pp. 12, サイエンスハウス, 東京.
- 小松計一 (1987) : 蚕糸技術, (132, 133合併号), 5.
- 栗岡 聰 (2002) : 蚕糸会研報, (50), 1.
- Kurioka, A., Yamazaki, M. (2002) : J. Insect Biotech. Sericol., 71, 177.
- Marsh, R. E., Corey, R. B., Pauling, L. (1955) : Biochim. Biophys. Acta., 16, 1.
- Mita, K., Ichimura, S., James, T. C. (1994) : J. Mol. Evol., 38, 583.
- Morimoto, T., Matsuura, S., Tashiro, Y. (1968) : Cell. Biol., 38, 604.
- Mosher, H. H. (1932) : Am. Dys. Repyr, 21, 341.
- 大場治男 (1957) : 長野蚕試報, 15, 383.
- Sasaki, T., Noda, H. (1973) : Biochim. Biophys. Acta., 310, 76. ; ibid, 91.
- Sasaki, T., Tashiro, Y. (1976) : J. Cell. Biol., 70, 648.
- 渋川明朗 (1959) : 蚕試報, 18, 283.
- 清水正徳 (1941) : 蚕試報, 10, 441.
- 志村憲助, 片方陽太郎 (1980) : 繊繭糸の構造(北條舒正編), pp. 335, 千曲会出版部, 上田.
- Tanaka, K., Inoue, S., Mizuno, S. (1999) : Insect Biochem., Mol. Biol., 29, 269.
- Tashiro, Y., Otsuki, E. (1970) : J. Cell. Biol., 46, 1.
- 山崎昌良, 中村直子, 栗岡 聰, 小松計一 (1999・a) : 日蚕雑, 68, 167.
- 山崎昌良, 中村直子, 栗岡 聰, 小松計一 (1999・b) : 蚕研彙報, (47), 1.
- 山崎昌良 (2003) : 製糸夏期大学教材, (56), 43.
- Zhou, C. Z., et. al. (2000) : Nucleic Acids Res., 28, 2413.