

滋賀県におけるシルク高度化利用への取り組み

滋賀県東北部工業技術センター 主査 三宅 肇

はじめに

シルクタンパクが人体に対して優れた生理的機能や効果を有することは、様々な研究報告から十分に期待できる。そこで、安全性を確認した上で、医用材料や繊維、食品など人体に関連の深い分野において、シルクの機能を利用した製品開発を進めることは非常に有意義なことである。

国内で有数の絹織物生産地である滋賀県において、シルクの高度化利用を図ることは新事業創出などの観点から重要なテーマであり、研究開発を進めていく上でも有利な環境にある。

我々は、これまでに絹織物生産過程の排液から高分子量状態でセリシンを回収する技術開発を行ってきた。本技術により得られるセリシンは、薬剤や熱による影響を受けていないことから、大部分は水に不溶であり不純物もきわめて少ない。そこで、様々な産業分野を対象に高分子量セリシンをはじめとするシルクタンパクの特徴を生かした製品開発を進めている。

1. セリシンの高度化利用への取り組み

1.1 高分子量セリシン

セリシンに関する過去の研究は、学術的観点から構造や物性を明らかにする内容が主であったが、近年は、セリシンの回収技術や生理的機能の発現、セリシンを利用した製品開発に関する研究が多く見られる。

セリシンの回収技術に関しては、京都や福井、群馬など絹産業に関わりの深い地域における企業や研究機関を中心に独自技術の確立が行われており、純度の高いセリシンが工業的に得られるようになっている。セリシンはあくまでも絹製品を生産する上で除去される物質であり、回収に際して本来製品（フィブロイン）の品質を妨げてはならないことから、回収元は主に精練残液であった。すなわち、得られたセリシンは精練により加水分解されたものであり低分子量化により水溶性を示す。京都府の産地においては、無薬剤精練液を用いることで不純物が少なく、高分子量状態でセリシンを回収す



図1. 高分子量セリシン



滋賀県内で販売しているセリシンのパンフレット(販売元:カシロ産業株)

る技術が報告されている。

滋賀県では、他産地同様に精練残液からのセリシン回収のほか、精練前の絹織物製造工程から回収を行っている。これは、生糸状でセリシンを膨潤後、直接分離する方法であり、分子量低下がほとんどなく、常温水に対してはセリシン元来の不溶性を示す。また、薬剤などを使用していないことから、元から不純物が少なく高純度のセリシンが得られている。

1.2 高分子量セリシンを利用した製品開発

(a) セリシン100%フィルム（膜）

フィブロインフィルムは、その生体適応性を生かして創傷被覆材やコンタクトレンズなど医用材料分野への応用がなされている。セリシンも、フィブロインに勝る生体適応性や効果が十分に期待できる原料であり、実際に研究も進められている。

加水分解により低分子量化された水溶性セリシンは、ブレンドや架橋などによる耐水性付与が必要となるが、高分子量セリシンを用いることにより耐水性を持つセリシン100%フィルムを作ることができる。高分子量セリシン粉末を、100～110℃程度の熱水中で短時間(3～10分程度)攪拌処理することでセリシン水溶液（分散液）が得られる。これをキャストすることにより、耐水性を持つセリシンフィルムが得られる（図2）。高分子量セリシンフィルムは、体温付近の40℃程度の温水中ではほとんど溶出しない。機械物性については、応力65MPa、歪み2%程度の値を示し（標準状態）、含水（ゲル）状態においても、取り扱いが可能な程度の物性を維持している。低分子量セリシンの架橋フィルム（DMU架橋）と比較しても、同程度の含水率を示すにもかかわらず寸法変化（膨潤率）が少ないことも特徴の一つである（表1）。

このように、セリシン単体で耐水性や実用的な機械物性を有する固体フィルムやゲル膜が得られれば、医用材料や美容材料分野での用途が期待できる。

(b) PVAブレンド材料（フィルム・膜・プラスチック）

セリシンを他の材料とブレンド（複合）することにより、様々な機能性材料としての用途が拡大される。われわれは、信州大学纖維学部との連携により、主にポリビニルアルコ

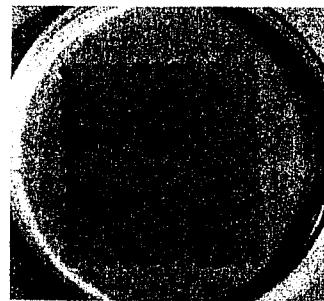


図2 高分子量セリシン100%フィルム

表1. セリシンフィルムの機械物性・含水率・膨潤率

	高分子量 セリシンフィルム	架橋 セリシンフィルム
応力(MPa)	65.1	42.8
歪み(%)	2.1	3.7
ヤング率(MPa)	4060	1670
含水率(%)	166.7	193.3
膨潤率(%)	122	180

ール(PVA)とのブレンドに取り組んでいる。

セリシンにPVAを数%ブレンドしたり2層フィルム化することにより、乾燥環境下での機械物性が向上する。逆に、PVAにセリシンやフィブロインを数%ブレンドした膜は、機械物性の増加や良好な細胞増殖性を示すことから、将来的には人工皮膚など高度な医用材料として期待ができる。また、溶融成形を行うことで土中分解性を有するプラスチックが得られる(図3)。

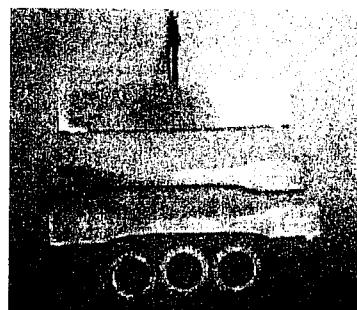


図3 PVA/Sericin複合プラスチック

(c) 繊維加工

繊維(肌着)は人体に密接する工業製品であり、セリシンを繊維に定着させることは有効な利用方法の一つである。前述のように、100℃程度で短時間処理したセリシン水溶液に繊維を浸せき後、乾燥することにより、繊維表面にセリシンの皮膜が形成される。3wt%水溶液を用いて綿肌着に加工を施した場合、繊維重量に対して2%程度のセリシンが定着される。耐洗濯性については、実用洗濯30回程度で半分程度のセリシンが残存している(図4)。図5は肌着の半身のみに加工を行い、酸性染料で染色をした写真であり、洗濯後もセリシンが定着している様子を示す。加水分解により分子量が12万程度に低下したセリシン水溶液を用いた場合、洗濯5回程度でほぼ全てが脱落していることから、高分子量セリシンは強固に繊維に定着していることがわかる。

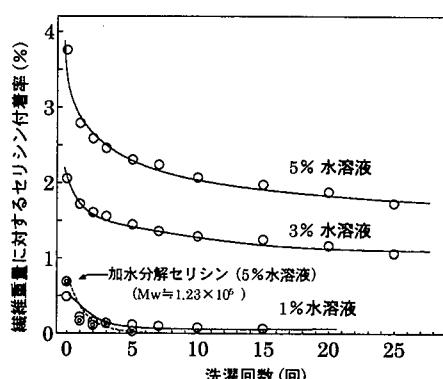


図4. セリシン加工繊維の耐洗濯性能

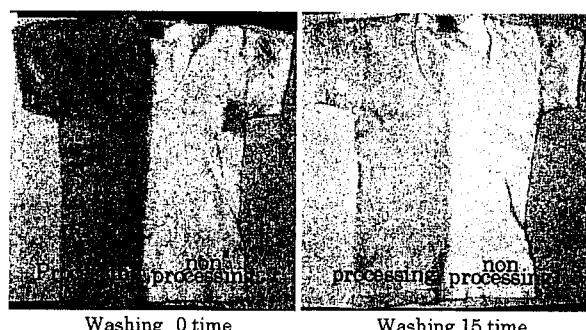


図5 セリシン定着肌着

(d) 化成品(化粧品)

加水分解セリシンを配合した化粧品は、国内において数多く販売されている。滋賀県内でも、セリシン配合化粧品「B'seri」の販売を開始している。本製品の特徴として、一部のアイテムに高分子量セリシンを配合していることや、従来品に対して多量のセリシンを配合していることから、セリシンの効果が実感できる製品であることを期待している。

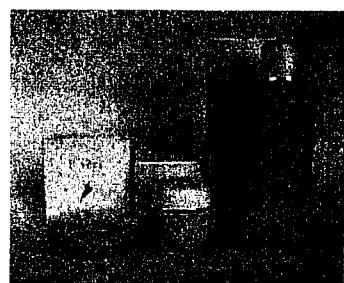


図6 セリシン配合化粧品<B'seri>
販売元:カシロ産業

1.3 セリシンの安全性について

セリシンを利用した製品開発を進めるにあたり、安全性を実証することは最も重要な課題である。そこで、高分子量および低分子量セリシンの安全性について、「長期摂取時の副作用」、「腹腔内投与時の副作用」、「皮下吸収による影響」の3項目を信州大学医学部と検証した。

いずれの項目においても大量のセリシンをマウスに投入した結果、人体にとって最小限の生理的反応（炎症等）が見られたが、決定的な障害等は見られず、他の研究者からの報告等を含めて総合的に考えると、セリシンの安全性は概ね実証されていると考えている。

また、セリシンの特徴的な生理的効果の一つとして癌発生抑制効果が報告されている。そこで、上述の安全性試験と同時に、「癌細胞の接着抑制効果」を検討した。これは、癌の増殖抑制効果について検討したものである。その結果、生体外における実験 (*in vitro*)においては多少の抑制効果が見られたが、マウスによる *in vivo* 実験においては残念ながら顕著な効果は見られなかった。本内容については、今後さらに検討を続けていく予定である。

2. フィブロインの高度化利用への取り組み

フィブロインの高度化利用に関しては、滋賀県内企業を中心とした产学研連携により、「絹フィルム・ハイドロゲルを用いる高機能創傷被覆材の開発」に取り組んでいる。（経済産業省地域新生コンソーシアム研究開発事業（カシロ産業株（滋賀県）、カネボウ株（滋賀県）、滋賀県東北部工業技術センター、京都工芸纖維大学、（独）農業生物資源研究所：管理法人（財）京都高度技術研究所））

本事業においては、フィブロインの持つ静菌性や細胞増殖性などを利用した医用材料の開発を医工連携により進めており、機能素材としての絹タンパクのトータル的な高度化をすすめ、非纖維分野における絹産業の再生を目指している。

3. 今後の展開

セリシンの効果に関する発現メカニズムなど未だ解明されていない点も多く、今後の研究成果が期待される。現在のところ、生理的効果に対する分子量依存性について顕著な差は見られないが、耐水機能を生かした利用分野の模索を続けていく。

<参考文献>

1. H. Miyake, H.Wakisaka and M. Nagura, Structure and Physical Properties of Poly(vinyl alcohol)/Sericin Blended Plastic. *Journal of INSECT BIOTECHNOLOGY and SERICOLOGY*, 71, 85-89(2002)
2. H. Miyake, H.Wakisaka, Y.Yamashita and M. Nagura, Moisture Characteristic and Structure of High molecular weight Sericin Film, *Polymer Journal*, 35, 683-687(2003)
3. 三宅肇, 山下重和, 脇坂博之, 清水慶昭, 奈倉正宣, 高分子量セリシンを用いた繊維加工と基本性能, *繊維学会誌*, 60, 271-275(2004)
4. N. Katoh, S. Satoh, A. Yamanaka, H. Yamada, N. Fuwa, and M. Nomura, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 62, 145 (1998)
5. N. Katoh and M. Sasaki, *Fragrance J.*, 4, 28 (2000)
6. 谷岡みち子, 谷口俊一郎, 三宅肇, セリシンタンパクの安全性および生理的効果の検証, *セリシンシンポジウム予稿集*, 24-51(2004)