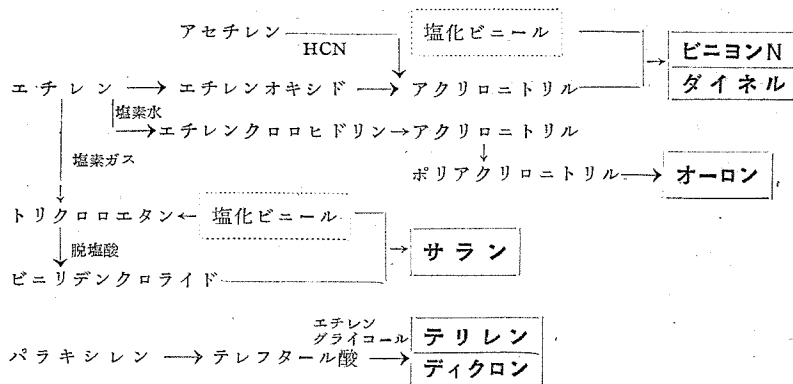




セリシンの新しい研究

講師 東京農工大学繊維学部教授 岡 本 奨

1. 最近のセリシン研究の成果

セリシンの研究がどの程度現在行われているかを、試みに最近の日本蚕糸学会誌及び同講演会の報告から拾ってみると次の通りである。

(第 1 表)

	学 会 誌		講 演 会	
	20 卷 (昭 26)	21 卷 (昭 27)	22 回 (昭 27)	23 回 (昭 28)
総 発 表 件 数	72	54	135	121
内 セ リ シ ン 関 係	0	1	0	0

即ちセリシンそのものに関する研究は誠に寥々たる有様である。しかしこの研究が全く忘れられているわけではなく、例えば九大農学部佐々木研究室、信大繊維学部西沢研究室、農林省蚕糸試験場の清水研究室その他一二の民間研究所で、基礎的な研究がコツコツ行われている。それにしても製糸工業への自働繰糸機の導入などに伴うセリシンの問題の重要性に比べて、セリシン研究者の少いことを改めて痛感せざるを得ないのである。以下乏しい乍ら現在行われているセリシン研究の一端を紹介し、セリシン研究陣の拡大のためにいささかなりとも参考になれば幸と思う次第である。

2. 湿熱によるセリシンの“変性”

繰糸工程並びに糸質に直接関係してくる問題として實際上最も大きなことは、セリシンの所謂“変性”である。

セリシンに“とけ易いセリシン”と“とけにくいセリシン”との性質の異なる2種類が存在することは、早くから井上氏によりて認められ、外層のとけ易い方を α -セリシン、内層のとけにくい方を β -セリシンと命名され、爾来多数のセリシン研究者が、或いは溶解度法により、或いは等電点法により、或いは塩析法その他により、2種類又はそれ以上のセリシンを分別して、セリシンA、B；セリシンⅠ、Ⅱ；オイセリシン、プソイドセリシンなどと命名し、その何れかが井上氏の α 又は β セリシン——とけ易いセリシン又はとけにくいセリシンに殆ど該当するとしていることは周知の事実である。これら両種の

セリシンの分布割合は菌の解舒と密接な関係があり、しかも同一品種でも上簇、乾菌等の条件でその分布割合が変つてくるといことが、主として金子氏²⁾により提唱された。即ち湿熱その他の条件で、とけ易いセリシン (セリシンA) ——とけにくいセリシン (セリシンB) に転化するといのである。後に Rutherford 氏ら³⁾ も同様な見解を発表している。

更に一方ではセリシンゾルの状態で加熱を行うと、セリシンB→セリシンAに変化することが奥氏⁴⁾ によつて示されている。尤もこの変化は氏自身ものべている如く、セリシンの巨大分子の崩壊にもとづく溶解度の変化であろうと想像されたのであるが、最近宮内氏⁵⁾ もこの変化を分子量的関係から検討し、熱水抽出セリシンの各フラクションについて浸透圧法によつて分子量を測定し、セリシン分子量は加熱処理時間の増加と共に減少し分子は二次的に崩壊することを確認している。

後者の変化については一応の解決が与えられたわけであるが、前者の変化については

(a) 一般蛋白質も湿熱等の条件で溶解度が減少する——変性

(b) 菌処理の実際がこれでよく説明しうる。

という理由で、中には若干の異論⁶⁾ もあつたが、セリシンA——セリシンBの転化は物理的状态の変化即ちコロイド的变化であると信ぜられるようになった。

しかしこの“変性”現象で解釈に苦しむ点がある。例えば私共の研究室でやつて見たことであるが、生菌及び乾菌 (100° 8 hr) 各 15g を沸騰蒸溜水で 10 分間処理しその残渣を再び同様に 2 回処理し、最後に 0.04N NaOH で 10hr 振盪した場合、その各フラクションから分離される両セリシンの量は次の通りである。

之から一見してわかることは

(a) 量的関係は単なる転化現象——変性として説明できないこと。

(b) 乾菌によりとけにくいセリシン——セリシンBが決して増加していないこと。

(c) とけやすいセリシン——セリシンAも必ずしも溶出し易くないこと。

(第2表)

	セリ シン	生 菌	乾 菌
(i) 水	A	0.936g	0.762g
	B	微 量	—
(ii) 水	A	0.280	0.306
	B	微 量	—
(iii) 水	A	0.165	0.178
	B	微 量	—
(iv) アルカリ	A	2.786	1.385
	B	0.527	0.177
合 計		4.694	2.808
A/B		7.9	15.4

である。即ち煮沸水 3 回繰返し抽出セリシンが比較的溶解性のセリシンとすれば、生菌と乾菌との間にその量に大きな差異がない。又アルカリ処理によつて漸く溶出するセリシンは乾菌において A、B 何れもその絶体量が激減している。之らの事實は A→B の転化を説明する何らの根拠とならず、乾菌により両セリシンとも (A だけではなく) 全く不溶性物質に変化したことを示すのみであろう。煮菌繰糸行程で溶脱せずに残存するセリシンの一部は、もはやセリシンとしての性質を失つて菌糸上に膠着していると考えねばならない。

(c) 項の矛盾については、セリシン分別法が研究者によつて大別して 2 つの方法がとられている為と考えられる。即ち

(i) 菌層の溶解度の差から分別したもの……萩原、井上、清水氏ら

(ii) セリシンゾルから沈澱法で分別したもの……児玉、金子、Mosher、近藤、奥氏ら

しかも之らによつて得られた各セリシンフラクションが類似した名称と呼ばれ、(ii) 法でえられるセリシンも比較的溶解性のものと不溶性のものがあるために (i) 法のフラクションと直接結びつけて (ii) 法のある一つのフラクションが (i) 法の何れかのフラクションと同種類のものであるかの如く見做した

ためである。しかし事実は上記の通りである。

従つて今後の研究のあり方としては、所謂セリシンA、セリシンBと、実際とけ易いセリシン、とけにくいセリシン並びに湿熱によつて変質し不溶解性となつたセリシンとを厳密に区別していかなければならない。

3. セリシンの種類

セリシンが2種以上の成分からなりたつてゐることは最早疑いのないところであり、研究者によつては3種、或いは広瀬氏⁷⁾の如きは更に多数の種類が存在することを主張している。何れにしても物理的性質を明確に区別しうる2つのグループに分別されることは間違いのない事実である。この両種のセリシンが、唯単に物理的構造を異にしているものか、それとも化学的に組成の異なるものかは、最近まで可成り漠然とした問題であり、従つてセリシンA→セリシンBの転移の可能性を明瞭に肯定も否定もできない状態であつた。

従来両セリシンの化学的組成の異同をみる為には、之らの元素分析、簡単にはN含量を調べるより外に有効な方法がなかつたと云える、しかしそのN含量にしても第3表の如くで、決定的な相異を断言しえない状態であつた。佐々木氏ら⁸⁾は戦後はじめてセリシンのアミノ酸分析に着手し、できるだけ新しい化学的方法を採用して分離定量法により全分析を行つたが、その結果は第4表の如く、回収に努力したにも

(第 3 表)

研究者	易溶性セリシン	難溶性セリシン
井 上	17.31	16.94
金 子	16.39	16.11
近 藤	16.74	17.06
伊 藤	17.37	16.88
Shaw	17.2	16.8

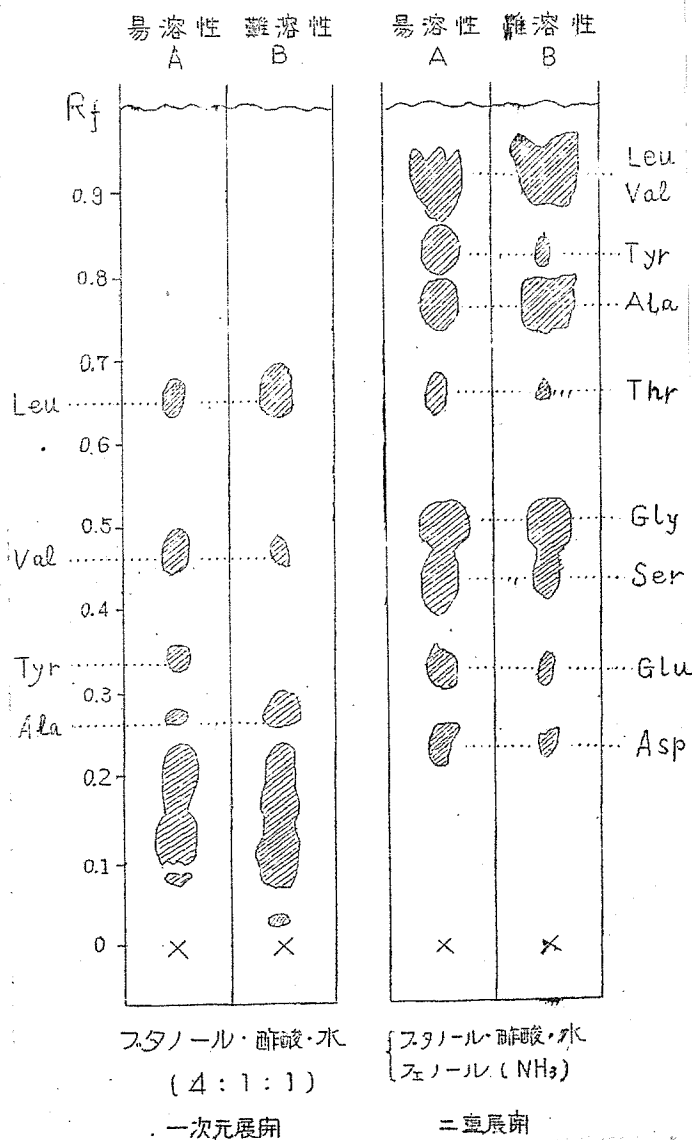
拘らず理論値の65%程度しか得られなかつた。従来の最高の成績は abderhalden⁹⁾ の総計 47.5%で、それから見ると相当な進歩と云わなければならぬが、未だ到底両セリシンの異同を見極める参考とはならなかつた。しかるにその後同氏ら¹⁰⁾は更に追究をつづけ、セリシン中の特定アミノ酸——セリン及びスレオニン——のみを精密に化学的分析し、特にセリン含量がセリシンBよりAに多いことを認め、兩種セリシンが化学的に組成の異なることを見たのである。

最近の分析化学の進歩に伴つて兩種セリシンのアミノ酸組成の異同を見るのは、比較的簡単になつたので、私¹¹⁾も近藤氏法によつて両セリシンを分別し、この塩酸加水分解物についてペーパークロマトグラフ法により、定性的ながら両セリシンが全く異なる組成であることを明らかにした。しかしてセリシンAとBとのアミノ酸組成には次のような特長があることを見、兩種セリシンは菌糸保護上の役割を異にするものであることを推定した。(第1図及び第5表)

又 Shaw 氏ら¹²⁾もセリシンを熱水及び稀アルカリ又は稀酸に対する溶解性に従つて3つに区分し、之

(第 4 表)

アミノ酸	アミノ酸の%	
	セリシンA (易溶性)	セリシンB (難溶性)
ア ン モ ニ ア	2.0	2.2
グ リ シ ン	3.8	4.1
ア ラ ニ ン	12.0	11.9
バ リ ン	0.9	1.3
ロ イ シ ン	1.4	1.7
イ ソ ロ イ シ ン	ナシ	ナシ
フェニルアラニン	ナシ	ナシ
セ リ ン	12.6	13.5
プ ロ リ ン	ナシ	ナシ
オキシプロリン	ナシ	ナシ
アルギニン	5.1	5.1
ヒ ス チ ジ ン	1.3	1.1
リ ジ ン	1.1	1.2
チ ロ シ ン	4.9	5.2
アスパラギン酸	13.0	13.8
グルタミン酸	2.4	2.9
オキシグルタミン酸	ナシ	ナシ
トリプトファン	1.1	1.0
計	61.6	65.0



Shaw 氏らの場合は佐々木氏及び岡本の場合と異なり、前節に述べた通り両セリシンの混合物と考えなければならない。しかし両種セリシンの分布を異にすると云われる外層及び内層のアミノ酸種類の相異——即ち内層では外層に含まれぬトリプトファン及びプロリンを含む点でセリシンの種

更に最近西沢氏¹³⁾は新しい見地からセリシンに対する酵素化学的研究をしている。氏は Mosher 氏法によつて分別した両セリシンに蚕蛾吸胃液セリシナーゼ及び納豆菌プロテアーゼを作用させたところ、セリシナーゼではその行動に大差なかつたが納豆菌プロテアーゼの場合は明らかに異なることを認めた。このことは両セリシンがたとい本質的に化学構造が異なるものでないとしても、多少の構成成分において相異しているか、又はアミノ酸序列において多少相異していることを示すものである。

何れにせよ、その他の研究者¹⁴⁾⁷⁾の業績から照らしても、兩種セリシンが化学的に異なる組成をもつものであることは、今や殆んど疑う余地がないと思う。

4. セリシンの非蛋白成分

前述の如くセリシンの構成アミノ酸は定量的には最高65%しか知られておらず、他の35%は果して如何なるアミノ酸がどれだけ含まれているか全く確認していない始末である。云うまでもなく之ら凡べてが明かに

されて始めてセリシンの組成及び構造の究明が完成されるのである。尙セリシン中には蛋白以外の成分もかなり含まれている模様であつて、この非蛋白成分としては (a) 糖及びその誘導体 (b) 無機物が考えられている。

前記 Shaw 氏らの述べる如く、セリシンの最難溶部には無機態硫化物が存在することを指摘しているが、清水氏¹⁵⁾もセリシンの構造研究に際して最内層難溶セリシンの構造をX—線的に吟味した結果、無機物らしい干渉図があらわれたと報告している。氏は恐らく珪素、石灰などで之が絹糸のフィブリル分裂性と関係してくるのではないかと推定している。荻原氏¹⁶⁾も絹糸中に硫黄及び磷が存在することを指摘しその含量はラウジネス出現の多少と関係していると述べている。

糖類については、嘗つて伊藤氏¹⁷⁾、井上氏¹⁸⁾によつて研究されたことがあるが、その後之についての研究は聞いていない。伊藤氏は Mosher 氏法に従つたセリシンフラクションについて糖及びアミノ糖を定量し次の結果を得て、A、B両者間の糖含量は可成りちがつていることを指摘した。

又井上氏はセリシン中には平均約1.1%の糖を含み、之らの存在状態まで検討し、グルコースは他のアミノ酸とN—グルコンドーセリルーチロシンの如く結合しており、且グルコサミン、グリュキロン酸は単離しえなかつたと述べている。この分野の所謂「新しい研究」は皆無の状態であるが、目下私の研究室でペーパークロマトグラフ法によつて研究を進めつつある。

上述の如くセリシンの非蛋白成分は殆んど未開拓のまま放棄されておるが、之らが絹加工上の実際問題とも重要な関連をもつことは、上記の例で明かであり、セリシン研究の重要課題の一つであることを失わない。

5. セリシンの構造

絹の解舒の良否は絹糸セリシンの外層部分の溶解度の大小によると見做しうる。又煮絹後残存するセリシンは内層部分と考えられ、この性質も解舒と製品の品質とに関係してくると考えられる。このような見地にたつと、フィブロインを包むセリシンの内外層の構造は実際問題と関連して極めて重要な事柄であ

(第 5 表)

アミノ酸	側鎖の性質	易溶性セリシン	難溶性セリシン
アルギニン ヒスチジン リジン	イオン(塩基性)	多 い 多 い ?	少 い 少 い ?
グルタミン酸 アスパラギン酸	イオン (酸性)	多 い 多 い	少 い 少 い
グリシン アラニン バリン ロイシン	無極性	同 等 少 い 明かに多い 少 い	同 等 明かに多い 少 い 明かに多い
セリシン スレオニン チロジン	有極性非イオン	多 い 多 い 多 い	少 い 甚だ少 い 甚だ少 い

(第 6 表)

	糖	アミノ糖	計
セリシンA	0.45%	0.37%	0.82%
セリシンB	1.08%	1.25%	2.33%

る。この部門の研究は清水氏¹⁹⁾の独歩の境地であつて、氏の提出したセリシン構造模型は既にあまねく知られている通りである。氏に従えば、セリシンの溶解度は準非晶状態にある最外層のセリシンⅠが最も大で、内層になるに従つて結晶性が増大し溶解度が減少すると述べ、セリシンの化学的組成の如何よりその結晶性の如何がセリシンの溶解度を左右することを主張しているように見える。塩やアルコールで分別したセリシン・フラクションの溶解度が実際の溶解度と合致しないことは既に述べた通りであつて、その結晶性がセリシンの溶解度を決定すると考えるのが妥当である。併し Mosher 法その他で分別したセリシン・フラクションが互に化学組成を異にし、単に重合度のちがいと考えられぬ事実があらわれた以上、セリシンA、Bなどの存在も亦疑いのないものと信ぜられる。結局セリシンⅠ、セリシンⅡなどとセリシンA、Bなどとの関係の解明が、セリシンの性質を明らかにする鍵となるであろう。

外層セリシンは内層セリシンと比較して極めて可溶性であるにも拘らず、繭層表面は極めて疎水性である。之が繭層のぬれにくい性質となつており、煮繭その他の処理を必要としているものである。樺井氏²⁰⁾らはこの問題を研究し、繭糸上セリシンを長く接水処理することにより、表面疎水性が解消される事実を認め、恐らく繭糸表面ではセリシン分子中の極性基がそのままでは内向潜在的な配置にあり、容易に表面疎水性が解消されないのに対し、水和膨潤状態では水分子の極性の方向に転向されてセリシン分子中の極性基が外向に露出しぬれ易くなるのであらうとの注目すべき見解を表明している。既に見た如くセリシンAは比較的極性基にとみ、セリシンBは比較的乏しい。外層セリシンで之らが如何に分布し、如何に配位するかは、繭層の濡れにくさに関連があるように思われる。

上述してきたようにセリシンの研究は到る処に空白の部面がある。之らの部面が協力して埋められ、セリシンの化学的本質と構造が明かにされることによって、始めて我々が思うままに製糸技術を駆使することができるようになるのではなからうか。

文 献

- (1) 井上 柳梧：農学会報 203 (大 9)
- (2) 金子 英雄：農化誌 7 (昭 6)
- (3) Rutherford, Harries: Amer. Dyestuff Rep. 9 29 (1940)
- (4) 奥 正己：「セリシン定着論」(昭 15)
- (5) 宮内 正人：第21回日本蚕糸学会講演 (昭 26・京都)
- (6) 例えば 角替：日蚕 6 (4) 昭 6 参照
- (7) 広瀬 二郎：農化誌 16 209, 1101, 1176 (昭 15) 17, 389 (昭 16)
- (8) 佐々木周郁, 宮内正人：蚕糸調査会報告第3報 316 (昭 26)
- (9) Abderhalden: zeit. physiol. Chem. 207 (1932)
- (10) 宮内正人, 佐々木周郁：第21回日本蚕糸学会講演 (昭 26・京都)
- (11) 岡本 奨：繊維学報 1, 12 (昭 27)
- (12) Shaw, Smith: Nature 168 745 (1951)
- (13) 西沢一俊, 小河原茂：日蚕誌 21, 240 (昭 27), 22 39 (昭 28)
- (14) 貴志雪太郎：第21回日本蚕糸学会講演 (昭 26・京都)
- (15) 清水正徳, 外山善臣：製糸絹繊維研究連絡会発表会講演 (昭 27・東京)
- (16) 荻原清治, 阿久津伊平：蚕糸研究連絡会講演 (昭 26・長野)
- (17) 伊藤 武男：農化誌 15, 50 (昭 14)
- (18) 井上吉之, 工藤豊：農化誌 18, 1110 (昭 17)
- (19) 清水 正徳：蚕糸試験場報告 10, 441 (昭 16)
- (20) 樺井博, 桑原昂：織学誌 7 277 (昭 26)