

# シルクおよび繭層抽出物の機能特性とその活用

(財) 大日本蚕糸会蚕糸科学研究所

嘱託研究員 山崎 昌良

## はじめに

シルクは従来、美しさ、光沢の良さ、ドレープの美しさなど風合いの良さそして肌触りの良さなど繊維の女王と賞せられ、合化繊等では得られない優れた衣料としての利用が中心であった。このような優れた性能はシルクがタンパク質（フィブロイン）からなっている繊維であることに基づくものである。この純度の高いタンパク繊維としてのシルクは様々な機能特性を有することが明らかになるとともにその特性に基づくシルクの新しい分野での利用が期待されるようになった。

古くからシルクの吸放湿性、保温性の良いことは良く知られていましたが、更にガス等の物質吸着性をはじめ、抗菌、抗酸化性など生理活性機能面からも優れた特性があることが明らかになってきました。また、最近繭からシルクを製造する工程で精練、除去されてきたセリシンに関する研究が進められ、その機能特性が明らかにされ、色々な分野への利用が検討されている。蚕糸科学研究所では、こうしたシルクの機能特性を明らかにし、これらの機能を応用した新規利用の研究やセリシンに関連した研究を進めて来ましたのでこれらの研究結果について紹介したいと思います。

## 1. シルク（フィブロイン繊維）の機能特性

シルクの機能特性としては次のようなものをあげることができる。1. 吸放湿性、2. 紫外線吸収性、3. 物質吸着性、4. 抗菌性、5. 抗酸化性、6. その他

### (1) 吸放湿性

この特性はフィブロインを構成するアミノ酸組成によるといわれる。セリン、スレオニンなど水酸基を有するアミノ酸、アスパラギン酸、グルタミン酸などのカルボキシル基を有するアミノ酸、グリシンなど親水性のアミノ酸が多く、水分子を吸着し易い。主に非結晶領域に多く水分子を吸着する。また繊維の構造の中に空隙（ポイド）が多くあり水分を貯留する役目を持つ。

### (2) 紫外線吸収性

フィブロインフィルムは紫外線吸収スペクトルを撮ってみると280nm付近に吸収極大があり、また250~220nmに強い吸収がある。前者の吸収はフィブロインに含まれるチロシンなど芳香族アミノ酸に基づき、後者の吸収はペプチド結合によるものである。紫外線吸収性はいわゆるUV-B~C帯である。

### (3) 物質吸着性

フィブロイン繊維の吸着能はフィブロイン分子内に豊富な活性基が存在し、またフィブロイン繊維には結晶領域と非結晶領域から成っており、こうした構造が優れた物質吸着能を備えると考えられる。

(a) ガス吸着 シルクは色々なガスを吸着する。ガスの種類によって吸着量にちがいがあ  
る。シルクは吸着量は少ないがエチレンの吸着が認められた。アンモニアについて吸着速度を  
調べてみるとアンモニアの吸着は30分でほぼ飽和状態に達した。(図1)

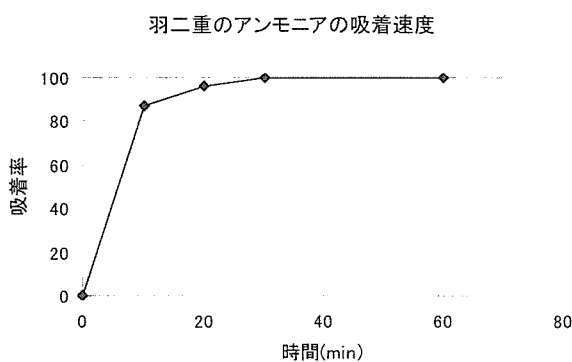


図1

また、悪臭物質のトリメチルアミン、  
有毒ガスのホルムアルデヒドなどは吸  
着されやすいが、硫化水素、メチルメ  
ルカプタンなどは吸着され難いことが  
報告されている。

シルクのエチレン吸着機能を利用し  
て食品鮮度保持機能について実用化研  
究を行った。白桃をネオスパンシルク  
ガーゼに包んで輸送し、10日保存して  
外観、食味について鮮度の比較を行い、

シルクのエチレン吸着による鮮度保持効果を明らかにした。

またマグロ肉および牛肉をネオスパンシルクガーゼに包んで5℃4日間保存し、色と臭気の変  
化を調べたが対照区に比べ色、臭気の変化による商品価値の低下は認められなかった。これ  
は以下に述べる抗酸化作用による鮮度保持効果と思われる。

(b) 金属吸着 シルクの金属吸着は古くからスズ加工で知られ、繊維の増量を目的にする  
ばかりでなく、手触り、光沢を良くする目的で行われてきた。鉄、銅、ニッケルおよび亜鉛を  
用いてシルクへの吸着を調べると、金属の種類によって吸着が異なり、銅は容易に吸着される  
のに対し亜鉛は吸着が少なかった。

硫酸銅水溶液にシルクを浸すだけで容易に吸着され、その後水洗してもほとんど溶出されな  
いことがわかった。この特性を利用して抗菌性を持つ銅イオンをフィブロインに吸着させ抗菌  
性シルクの製作を試みた。

(c) 有害有機化合物の吸着 ビスフェノールA(環境ホルモン)はポリカーボネート製食  
器などから溶出しその影響が問題になっている。シルクによるビスフェノールAの吸着試験か  
ら、シルクに簡単に吸着されることが報告されている。家蚕、野蚕糸で吸着量に違いはあるが  
いずれも吸着される。しかし綿、ポリエステル繊維は殆ど吸着されない。

このような特性は、更に検討を進める必要があるが空気や水に含まれる環境汚染物質の除去  
などへの利用が期待できる。

(d) 生理活性物質等の固定化 シルク不織布、フィブロイン膜などに不活化することなく酵素などを固定化することができる。

大学や民間企業との共同研究を進め、シルク不織布を用いたグルコースセンサーの実用化に成功した。

#### (4) 抗菌性

シルクに抗菌作用があるとする報告もみられるが明らかではない。

家蚕繭およびシルク製品を用いて抗菌性試験を行って検討したが、一部の家蚕および野蚕繭には抗菌性が認められたが、シルク製品においては明らかな抗菌性が認められなかった。

表 1 繭の抗菌性試験

| 試料    | S. aureus (菌数/ml) | 増菌率 (%) | K. pneumoniae (菌数/ml) | 増菌率 (%) |
|-------|-------------------|---------|-----------------------|---------|
| 白繭    | $8.0 \times 10^3$ | 344     | $2.7 \times 10^3$     | 400     |
| 笹繭    | $5.0 \times 10^3$ | 174     | $7.0 \times 10^2$     | -86     |
| 黄繭    | $6.0 \times 10^3$ | 233     | $5.0 \times 10^3$     | 0       |
| サクサン繭 | $6.0 \times 10^3$ | 233     | $1.0 \times 10^4$     | 100     |
| テンサン繭 | $2.9 \times 10^4$ | 1511    | $7.0 \times 10^2$     | -86     |
| 対照区   | $1.8 \times 10^3$ | 0       | $5.0 \times 10^3$     | 0       |

#### (5) 抗酸化性

色々な家蚕繭層およびその生糸についてフリーラジカル消去活性 (抗酸化性) を調べると品種によって抗酸化活性に大きな違いがあった。また繭層を0.5%炭酸ナトリウム溶液(90℃20分)あるいは熱水(95℃120分)処理後の抗酸化活性を調べた結果、いずれの繭層も抗酸化活性は低下した。一方処理溶液(セリシンを含む繭層抽出液)には抗酸化活性が認められた。このことから、繭層の抗酸化活性を有する物質が繭層から繭層抽出液に移行したことが示された。

それではシルク (フィブロイン繊維) 自体には抗酸化活性はないだろうか？

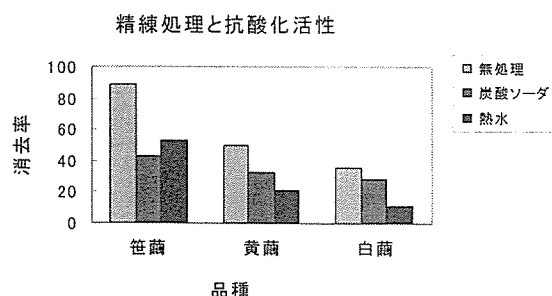


図 2

シルクについて抗酸化活性の測定時間を変えて検討したところ、シルクにも抗酸化活性があることが示唆された。そこで抗酸化活性の測定に際し反応時間を長くし、経時的変化を調べた結果、短時間の測定ではシルクの活性は低かったが24時間では明らかに活性は認められた。これはシルクを固体で測定しているため酸化反応が遅いためであろうと推定された。(図2)

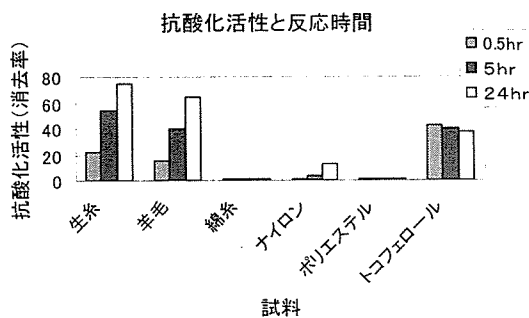


図 3

この特性は健康との関わりから非常に重要な機能であります。抗酸化機能は様々な病気、老化などの原因の一つとされる活性酸素の働きを抑える機能であります。アトピー性皮膚炎も活性酸素の関与が指摘されていることから抗酸化活性の強いシルクでインナーを作製し、アトピー性皮膚炎患者の掻痒などアトピー性皮膚炎に対する改善効果の検討を行った。

(図 3)

## 2. 繭層抽出物の機能特性とその活用

蚕糸科学研究所では笹繭などの色繭繭層が強いラジカル消去作用を示す抗酸化活性をもつことを明らかにした。繭層の抗酸化活性はアルカリや熱水処理（精練）によって溶出されるセリシンを含む繭層抽出物に移行する。また、抗酸化活性は白色繭に比べ笹繭繭層抽出物に強い活性が認められた。

最近、セリシンが抗酸化作用やチロシナーゼ阻害作用を有することが報告され、これら機能特性を利用して色々な分野への応用が検討されている。

ところで、これまで一般に“セリシン”といえは繭層（あるいは生糸）からアルカリや熱水精練により溶出される成分のことを呼ぶことが多い。しかし繭層から精練で溶出される溶出液を調べてみると、セリシンタンパク以外に未知物質が多く含まれていることが明らかになってきた。

そこで繭層をアルカリや熱水処理によって溶出される繭層抽出物について、特に抗酸化性に注目してその成分の検討を行った。

### (1) 各種家蚕繭の繭層抽出物の抗酸化活性

蚕品種によって繭層の抗酸化活性は大きな違いがある。品種の異なる60数種の家蚕繭を用いて、フリーラジカル消去活性を調べたところ、青白、大如来（日本種）、大造、四州三眠、諸桂（中国種）輪月（ヨーロッパ種）マイソール、ピュアマイソール（熱帯種）笹繭などに強い活性が認められた。

今回、大造、笹繭、黄色繭および白色繭の熱水抽出した繭層抽出物を調製し、その抗酸化活性を比較すると最も活性の高い大造の繭層抽出物は白色繭のそれに比べると10倍以上高かった。

表 2 繭層抽出物の抗酸化活性

| 試料 | DPPH消去活性 |       | 総抗酸化力        |       |
|----|----------|-------|--------------|-------|
|    |          | (%)   | Trolox当量(um) |       |
| 天造 | 81.1     | (100) | 122.4        | (100) |
| 笹繭 | 54.7     | (62)  | 106.3        | (87)  |
| 黄繭 | 20.8     | (26)  | 24.2         | (20)  |
| 白繭 | 5.1      | (6)   | 16.9         | (14)  |

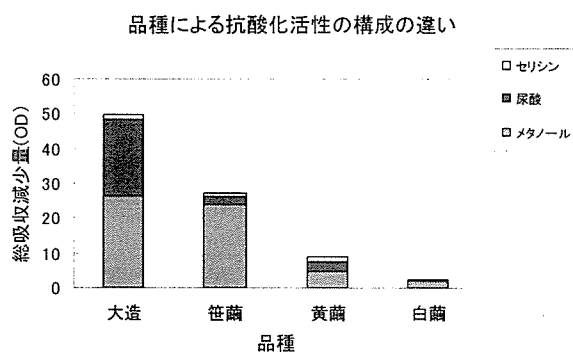


図 4

繭層抽出物を緩衝液に溶解し, Sep-Pakにかけた。まず素通り部分(非吸着部)を分取し、次いで弱く吸着される成分を緩衝液で溶出(緩衝液溶出部)した。さらにメタノールで吸着成分を溶出(メタノール溶出部)する3分画を行った。各画分の抗酸化活性を調べてみると緩衝液およびメタノール溶出部に強い活性が認められたが非吸着部の活性は極めて弱かった。

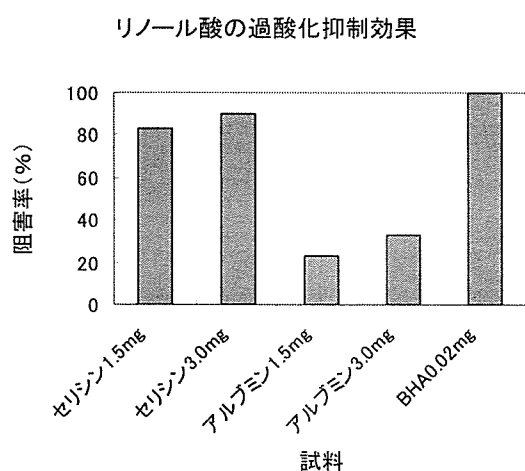


図 5

(2) 繭層抽出物の抗酸化活性物質についてセリシン(タンパク)に強い抗酸化活性があることが報告されているが、セリシンを主体とした繭層抽出物間で大きな違いがあることから、抗酸化活性はセリシン以外の成分によるところが大きいと考えられたので抗酸化活性物質について検討した。(図4)そこで、繭層抽出物のC18 Sep-Pak カートリッジによる成分分画を行った。

各画分に含まれる抗酸化活性物質について検討したところ、緩衝液溶出部では尿酸、メタノール溶出部ではフラボノールであることが明らかになった。(図5)

### (3) セリシン(タンパク)の抗酸化活性

非吸着部には抗酸化活性は極めて弱かった。この分画には主としてセリシンタンパクがふく

まれていた。本試験で用いた抗酸化活性測定法は活性酸素、フリーラジカルを消去する強さを評価するものである。従って、フラボノール、尿酸は活性酸素、フリーラジカルを消去することによって抗酸化力を発揮するがセリシタンパクには抗酸化機能として活性酸素、ラジカル消去作用はないのではないかとと思われる。

そこでその他の抗酸化作用の評価方法として、1. 高度不飽和脂肪酸に対する過酸化抑制作用、2. チロシナーゼ阻害作用 3. ヒドロキシラジカル消去作用 4. Fe、Cuに対する結合活性測定法を用いてセリシンの抗酸化作用を調べた。

表3 セリシンの金属イオンに対する結合活性

| 試料       | 濃度<br>mg/ml | 結合率 (%)          |                  |
|----------|-------------|------------------|------------------|
|          |             | Fe <sup>++</sup> | Cu <sup>++</sup> |
| 熱水抽出セリシン |             |                  |                  |
|          | 1.0         | 0                | 3                |
|          | 2.0         | 0                | 5                |
| アルブミン    |             |                  |                  |
|          | 1.0         | 8                | 0                |
|          | 2.0         | 13               | 8                |
| EDTA     |             |                  |                  |
|          | 0.75 (2mM)  | 38               | 67               |

その結果、不飽和脂肪酸に対する過酸化抑制効果、およびチロシナーゼ阻害作用は認められたが既知の抗酸化物質に比べて活性は極めて弱かった。ヒドロキシラジカル消去活性は認められなかった。また、Fe、Cuに対する結合性は殆どみられなかった。

このことからセリシンの抗酸化活性は一般の抗酸化物質のような活性酸素、フリーラジカル消去作用の働き、またFe、Cuなどとのキレーションによるものではないと思われ、さらなる検討が必要である。

#### (4) 酸抽出がセリシンの性質に及ぼす影響

セリシンはクエン酸などの有機酸を用いた精練法によりほぼ完全に溶解させることができる。こうして得られたセリシンは炭酸ナトリウムや熱水で抽出したセリシンとその性質が異なることが示唆された。セリシンは家蚕繭層の20倍容の1.25%クエン酸溶液で98°C、30分処理したセリシン溶液を透析後凍結乾燥して調製した。セリシンのクエン酸溶液はゲル形成能が高く、ゲル化したセリシンは数ヶ月間の冷蔵保存が可能であった。ゲル化したセリシンは加熱すれば容易に均一な水溶液に戻すことができる。酸抽出セリシンの凍結乾燥物は炭酸ナトリウムや熱水抽出セリシンに比べ微粉末化でき、水への分散性が高いことが明らかになった。高温抽出処理によりセリシンが容易に分解し低分子化することは良く知られているが、抽出条件の違いによるセリシンの諸性質への影響が明らかになれば、セリシンの利用に際し、それぞれの利用分野に適した性質を備えるセリシンの調製方法が可能である。

#### (5) 繭層抽出物に含まれるその他の機能性物質

繭層抽出物中には色々な機能性物質が含まれている。繭層を熱水抽出(115℃ 30分)した抽出液をスプレードライヤーで乾燥して調製した繭層抽出物には前述のセリシン、フラボノール、尿酸の他にトリプシンインヒビター、低分子ペプチドが知られている。また遊離アミノ酸、ミネラル等も豊富に含まれていることが明らかになった。

遊離アミノ酸は抽出物中0.6%含まれ、そのアミノ酸の種類はセリン、スレオニン、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸など皮膚角質層の天然保湿因子としてのアミノ酸が多く含まれていること、さらに、活性酸素である一重項酸素消去作用を有するヒスチジンが多く含まれていることは注目される。

ミネラルは抽出物中に2.3%程度含まれ、カリウムが最も多く1.12%、次いでカルシウム0.64%、塩素0.22、マグネシウム0.1、他にナトリウム、鉄、マンガンなどがある。ミネラルは天然保湿因子の重要な成分である。

#### (6) 化粧品素材(スキンケア)としてみた笹繭繭層抽出物に含まれる機能性成分と

##### その働き

スキンケア化粧品に要求される機能として1. 皮膚を清潔にする 2. 皮膚のモイスチャーバランスを保つ(保湿機能) 3. 皮膚に新陳代謝を活発にする(細胞活性化) 4. 有害な外的環境から皮膚を守る(抗酸化、紫外線吸収、美白機能)、に大別される。

そこで、繭層抽出物に含まれる機能性成分の働きと照らし合わせると繭層抽出物が極めて優れた化粧品素材であることがわかる。特に、前述したような抗酸化活性の強い繭を作る品種(大造、青白、笹繭)の繭層から調製した繭層抽出物では、セリシンの優れた保湿性に加えてフラボノール色素、尿酸の強い抗酸化、美白効果を持つ優れた化粧品素材といえる。

セリシン(タンパク)： 保湿性に優れている。

フラボノール： 強い抗酸化作用があり酸化ストレスから皮膚を保護する。

チロシナーゼ阻害作用(美白効果)がある。

尿酸： 強い抗酸化作用があり、酸化ストレスから皮膚を保護する。

また天然保湿因子の一成分である。

遊離アミノ酸： 天然保湿因子の主要成分であるセリン、スレオニン、グリシン、アスパラギン酸を多く含み保湿効果がある。

抗酸化作用(一重項酸素の消去)を有するヒスチジンを多く含み酸化ストレスから皮膚を守る。

ミネラル： カルシウム、カリウムなど皮膚角質層の代謝を盛んにする。

#### おわりに

今日は、シルクおよびセリシンを主体とした繭層抽出物の機能とその活用について蚕糸科学研

研究所で行ってきた研究を中心に紹介しましたのでごく限られた分野になってしまいました。最近、絹タンパク（フィブロイン、セリシン）を新規バイオ素材としての観点から各方面での研究が盛んであります。フィブロインにおいては、化学的改変することにより特殊な機能を付与したバイオ素材としての利用や、化学的処理（加水分解）してえられるシルクパウダー（フィブロインペプチド）の様々な機能とその利用、物理的処理によって得られるシルクパウダー（微細フィブロイン）の利用など注目すべき研究があります。

また、セリシンに関しては既に本夏期大学（第54回）においてその機能特性と利用について最新の研究が紹介されておりますので、参考にさせていただきたいと思えます。

## 参 考 文 献

1. 小松計一 シルクへの招待 サイエンスハウス (1997)
2. 加藤弘 日蚕雑69、(5) 331(2000)
3. 加藤弘 私信
4. 赤井弘 食品と開発 34(7) (1999)
5. 加藤範久、庄司昭伸、山田英幸 Bio Industry 15 15 (1998)
6. N.Kato、et al. Biosci Biotechnol. Biochem. 62.145, (1998)
7. 武田克之、原田昭太郎、安藤正典監修 化粧品の有効性 薬事日報社 (2001)
8. A.Kurioka and M.Yamazaki, Biosci. Biotechnol. Biochem. 66, 1396, (2002)
9. A.Kurioka and M. Yamazaki, J. Insect Biotech. Seric. 71, 177, (2002)
10. 山崎昌良、栗岡聡, 第50回シルク学会要旨集, 174, (2002)