「シルク研究の新しい展開」特集

絹のゲル化とその応用 (食品)

平林 潔・渡辺 誠・鈴木 誠

1. はじめに

絹溶液 (絹フィブロイン水溶液) の種々の用途を考え、その可能性を検討するのが本稿の目的である。

絹溶液は適当な味付けをすればシルクドリンクに、ゲル化絹はシルクゼリーに、乾燥固化し粉末化すればシルクパウダーに、そのままキャストすればシルクフィルムに、対象物に吹き付ければシルク塗膜に、また接着剤にとその用途は多種多様である。

しかし、絹は高価である故、安価な絹を原料とする。紡績原料にもならないように絹なら、たゞも同然である。

この絹を一番安い中性塩の一つ塩化カルシウムに溶かし、透析して絹溶液とする。透析装置に若干経費を要するが、何回でも使えるので結局は安上がりとなる。このように絹は高価であるというイメージを払拭し、絹溶液は簡単に安価に出来るということを、先ず最初に申し上げ本論に入る。

2. 再生絹溶液

従来実験室では臭化リチウムを用いて来た。しかし、これは高価な上に、両イオンとも人体には有害である。しかし低温で絹フィブロインを溶解できるので分子鎖の切断は少ない。絹の理化学的研究をするには好適な試薬といえる。

絹をバイオ素材として利用するには無害な試薬が望まれる。そこで登場したのが古くから用いられてきた塩化カルシウムである。カルシウム、塩素イオンとも人体には無害である。温和な条件で絹を溶かすには味沢法²⁾ (エタノール・水系) に依る。より速く多量に絹を溶か

すには沸騰した塩化カルシウム水溶液を用いる。これに入れると見る間に溶ける。

図1 CaCl₂水溶液100cc に溶ける絹フィブロインの重量

図1に示すように濃度が低くても高くても溶けない。40~50%位で最もよく溶ける。沸騰させ続けると分子鎖の切断は進む。

なお、本実験での絹は次のようにして精練した。繰糸不能な絹を切り、蛹を除去した繭層を、試料に対し50倍量の0.5%炭酸ナトリウム水溶液で30分間、沸騰水中で処理する。練減率は26~28%であった。勿論よく温水で洗滌し乾燥・貯蔵した。

次に塩化カルシウムに溶解した絹は透析膜に入れ純水中で透析した。透析終了は硝酸銀で塩化銀の有無から判別した。絹溶液の濃度上昇は透析膜をつるし送風することにより行った。

STUDY ON EATABLE SILK GEL

筆者紹介 KIYOSHI HIRABAYASHI FACULTY OF TECHNOLOGY, TOKYO UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND TECHNOLOGY 東京農工大学工学部, 教授, 理学博士

MAKOTO WATANABE and MAKOTO SUZUKI TERUMO CORPORATION. Technical R & D Division Enzyme & Nutrient Chemistry Section テルモ株式会社・技術開発部, 甲府分室, 栄養食品開発部門, 渡辺誠氏は保健学博士

平林氏は、生体高分子科学、特に絹糸物理学に長年携わられており、この間厚木記念賞 (昭45年) を受賞している。

本稿では絹のゲル化とその食品への応用の可能性について、ご自身の研究成果をまじえて総説していた。

3. 絹のゲル化

図2 3%フィブロイン溶液のpHとゲル化に要する時間の関係

○：クエン酸，●：塩酸，▲：水酸化ナトリウム

図2は3%の絹溶液のpHを変えてゲル化時間を調べたグラフである。酸性側は塩酸とクエン酸で、アルカリ側は水酸化ナトリウムでpHを調整した。純水で透析し終った溶液のpHは6.7であった。クエン酸でゲル化させたときは、pH3.4付近で最も速くゲル化した。塩酸の場合も同様であった。pHが1.5から5.0位なら、1日以内でゲル化する。なおゲル化点は容器を傾けて溶液がこ

図3 3%フィブロイン溶液のゲル化後の強度と時間の関係

はれないかどうかで判別した。明らかに酸性側の方がアルカリ側より遙かに速くゲル化する。特にフィブロインの等電点(約4.0)付近でゲル化し易いことがわかる。

つぎに絹のゲル化時間と破壊強度の関係を調べた(図3)。ただし、絹溶液のpHは3.5とした。ゲル生成時は強度も非常に弱いですが、経過時間と共に増大して、3時間すると平衡値に達する。

濃度(5%)を一定として3時間後のゲル化物のpH

図4 5%フィブロインゲル強度のpHによる影響

○：クエン酸，△：塩酸

と強度の関係をみると(図4)、明らかにフィブロインの等電点に近づくと強度が増す。これはフィブロイン分子が静電的相互作用により、その電荷を相殺し三次元網目構造を形成しゲル化するからである。

いま、このゲルを凍結乾燥し電子顕微鏡像を撮った写

写1 凍結乾燥したフィブロインゲルの電顕像

真を写1に示した。白く見えるのが絹、黒く見える部分が水を取り込んだ空隙である。

それではこの網目はどのように形成されるのか考えてみよう。

酸性側(pH3.7)およびアルカリ側(pH10.3)でゲル化させた絹を40℃で乾燥しX線回折写真から二次構造を調べた。その結果、いずれもβ型(Silk II)を示した。これから網目はフィブロイン分子鎖が集まり水素結合により形成された微結晶であると言える。ゲル化絹を

長期間放置すると収縮し水をはじき出すが、これは β 化の進行によりゲルが縮小しようとするからである。

X線回折写真と同一の試料の赤外吸収スペクトルに依ると、pH 3.5の試料では 1630cm^{-1} にpH 10.3の試料では 1660cm^{-1} に主吸収、 1630cm^{-1} にショルダーが見られることから、前者は可成 β 化が進んでいる。ゲルの強度も前者は強く、後者は弱いという結果がえられた。

アルカリ側でゲル化しにくいのは、酸性側で解離していなかったチロシン残基がアルカリ側では解離し、その負電荷がフィブリン分子鎖を互いに反発させランダム構造をとるためゲル化しにくいと考えた。

4. 絹の食品化³⁾

以上、絹のゲル化の実験からその生成条件および性質がわかったので、その応用として絹の食品化について考えてみたい。

絹が人体に無害であり、むしろ有用なタンパク源であるという例は数多くある。今でもオーストラリアの原住民、アボリジニは木の根元を掘りいも虫のような幼虫を食べるし、中国東北区では柞蚕の繭から蛹を取り出し焼いて食するという。日本でも天龍川のざざ虫のつくだ煮、蚕の蛹、蛾のつくだ煮は有名であり、そのすじの人には根強い人気をもっている。また生体適合性にも優れる。このような事実から絹は無害と考えてよい。

本来絹溶液は無色、無味、無臭であるから適当な味付けをすればシルクドリンクに、ゲル化絹はシルクゼリーになる。市販のオレンジジュースを加えゲル化させたシルクゼリーは舌触りも滑らかで市販品と遜色がない。

図5は絹の濃度を変えてクエン酸でpHを調整し温度 0.5°C でゲル化させた絹ゲルの強度を調べた結果である。濃度と強度の関係は2次曲線的に変化する。濃度1~1.5%の絹ゲルの強度が市販の寒天・ゼラチンゲルの強度に相当する。このように絹ゲルは適当な味付により、市販のゼリーやプリンと十分対抗できることが解る。くず繭やくず絹を原料とすれば工程が簡単のため採算は十分に合う。

しかし問題は絹がいかなる食品機能を有するかという点にある。今まで絹を食べたら消化管内でどのような挙動をするのか研究した例がない。果して消化・吸収が

図5 濃度を異にしたフィブリン溶液をクエン酸でpH3.5に調整したとき生じたゲルの濃度と強度の関係

行なわれるのか。もしそのようなことになったら、どのような効用があるのか、次に予想されるおもしろい実験がある。

それは事前にアラニンあるいはアラニンと他のアミノ酸を投与すれば、ねずみの二日酔を防止する効果があるという動物実験である^{4), 5), 6), 7)}。従って肝機能も向上するという。

幸い絹の中には3分の1近くアラニンが存在する。またチロシンは痴呆症に効くといわれる⁸⁾が、これまた絹の中には6%位含まれている。それでは本当に絹フィブリンは動物により消化吸収されるのであろうか。

5. 絹の消化と吸収

12時間絶食させたウィスター系ラット（オス、体重約300g）に濃度8.5%のフィブリン溶液5mlを1日2回ゾンデを用いて経口投与した。同時に通常の飼料も与えた。これを5日間続けた。糞は毎日回収し、乾燥・粉碎後ケルダール法により窒素量を調べた。消化率は飼料中および投与したフィブリン10ml中の窒素量から糞中の窒素量を差引きこれを前者で除し百分率で表示した（表1）。

表1 絹フィブリンの消化

Digestibility (%)	rat A	rat B	rat C	rat D	Ave.
Natural food	86.0	86.1	84.4	86.3	85.7
Fib. solution	46.8	67.5	34.2	41.1	47.4
Fib. powder	29.3	28.0	28.5	24.4	27.6

これからフィブロイン溶液をラットに与えると、その50%ほどが消化されることがわかる。さらにこれを確かめ、吸収されるかどうか次の様な実験を行った。

6週令SD系雄ラットを7日間予備飼育したあと、1夜絶食させ、前述の消化率を測定したとき用いた未分解フィブロインと絹フィブロイン加水分解物（フィブロイン5g/200ml、サモアーゼ500mg/ml、65°C、6時間作用させたもの）それぞれ0.5gを2mlの生理的食塩水に溶解し経口投与した。

30分おきにこのラットから門脈に留置したカテーテルを通して採血し、その吸収した遊離アミノ酸量を測定した。

Fig. 6 ラットに未加水分解フィブロインを経口投与したとき、門脈中に生じた遊離アミノ酸量の経時変化

その結果を未分解フィブロインについては図6に、サモアーゼ加水分解物については図7に示した。明らかにフィブロイン構成アミノ酸が増加していることから、絹フィブロインは消化されるばかりでなく吸収も行なわれる。またサモアーゼ加水分解では、特にアラニン、グリシンが未分解フィブロインより顕著な増加を示している。

すなわち、いずれのフィブロインでも、絹フィブロインのアモーフス部分を構成するアミノ酸は消化・吸収され易いが、加水分解が進んだフィブロインでは結晶部分を構成するアミノ酸も吸収されやすくなる。ちなみに、ゲルクロマトグラフによる未分解フィブロインの分子量は約20万に近い値がえられたが、サモアーゼで処理

Fig. 7 ラットにサモアーゼ加水分解フィブロインを経口投与したとき、門脈中に生じた遊離アミノ酸の経時変化

したフィブロインには未分解フィブロインに相当する大分子は見られず、分子量は2万以下で、平均分子量1000~2000にまで分解されていた。

このようにアラニンが多量に吸収されれば絹フィブロインはアルコール代謝を促進し、二日酔やアルコール性肝障害の予防に効果のある可能性がある。

つぎに絹フィブロインまたはその加水分解物の投与が、大量のアルコール摂取にどのような影響を及ぼすか検討した。

図8はラットにフィブロイン（0.5gを2mlの生理的食塩水に溶解）を経口投与後、90分後に50%エタノール生理的食塩水溶液3mlを経口投与し、目視による一般症状の変化、投与後4日間にわたり体重、摂食量の変化を観察したグラフである。

その結果、対照として投与した生理的食塩水、卵白（加水分解物）またはアラニン単独の場合は、アルコール投与直後より死亡ないし重度の昏睡例が見られたのに対し、絹フィブロインならびに加水分解物を投与した場合には軽度の昏睡を認めたのみであった。ここで見られた症状の違いは、投与後1日目の摂食量および体重の増加が、絹フィブロインまたは加水分解物投与群では他の群に比べて著しく大きいという結果と符号する。

Fig. 8 ラットにフィブロインを経口投与したのち、90分後致死量に相当する50%エタノールを与え、体重の変化を観察した

	死亡率	体重増加/4日
●-● フィブロイン水解物	0/10	43.0g
○-○ フィブロイン	0/10	47.2g
▲-▲ アラニン	1/9	32.4g
△-△ EWH(卵白水解物)	1/10	34.2g
X-X 対照(0.9% NaCl)	1/10	32.7g

6. おわりに

須田ら⁴⁾はマウス急性エタノール投与実験において各種アミノ酸、有機酸および糖の影響を調べ、アラニンにオルニチンを加えたアミノ酸組成物が、著しい救命効果、肝保護作用と意識障害の軽減作用のあることを報告している。

一般にエタノール肝障害の原因としてアセトアルデヒドとNADHの過剰生成が考えられる。このNADHが酸化されてNADに変化しないと、エタノール代謝が阻害

される。アラニン・オルニチン投与はこのNADHの酸化を促進しエタノールやアセトアルデヒドの代謝を円滑にするため、その肝障害を軽減するものと考えられている。

また最近藤原ら⁷⁾は、アセトアルデヒド急性毒性に対する各種アミノ酸投与による動物実験を行ない、L-アラニンあるいはL-グルタミン酸の前投与が著しい救命効果のあることを認めた。

しかしL-アラニン前投与により、アセトアルデヒドの代謝促進、肝障害あるいは代謝障害に関する血清中の生化学パラメーターに有為な変化はなかったと述べている。この様にその効果の原因が未だ不十分であるが、いずれもL-アラニンがエタノール肝障害に有効であることは、これまでの動物実験から明らかである。

絹フィブロインがエタノール大量摂取による生体へのダメージを軽減するメカニズムもその含有するアミノ酸、特に3分の1近く含まれるアラニンあるいはそれと他のアミノ酸の複合効果によるものと類推される。

今後、これらアミノ酸の有効性が明らかになれば、絹フィブロインは健康食品、ひいては肝機能活性化薬料として重要な役割を果たすものと期待される。

引用文献

- 1) 村瀬良一；「絹糸の構造」(伊藤武男監修)，千曲会出版部，上田，P145 (1957)
- 2) 味沢昭義；日蚕雑，39, 139 (1970)
- 3) 平林 潔；蚕糸科学と技術，27, 24 (1988)
- 4) 須田都三男，文 豊，堀田正晴；Pharma Medica, 5, 75 (1987)
- 5) 鳥居邦夫，馬渡一徳，河田てるみ，森 将人，正木久典，弓狩康三；Pharma Medica, 5, 81 (1987)
- 6) 文 豊；慈恵医大誌，102, 1231 (1987)
- 7) 藤原紀子，諏訪芳秀，吉栖 肇，大和田厚，和田 博；Jpn. J. Alcohol & Drug Dependence, 23, 58 (1988)
- 8) 岸本 康；「生命をつくる物質」，講談社，東京，P221 (1973)

(平成元年3月20日受理)