

セリシンを用いたエステルからへ
アワックスの作成を目指す
～鶴岡シルクの振興へ～



山形県立致道館高等学校2年 化学Bゼミ



シルクとは



- カイコが作る繭からとる動物繊維（日本名称：絹）
- 一つの繭玉からとれる生糸の長さは約1500メートル→天然繊維の中で最長の長繊維
- 上品な光沢をもち、吸湿性、放湿性、通気性、保湿性に優れ、UVカットの効果もある

〈シルク（絹糸）ができるまで〉

養蚕→乾繭→製糸→撚糸→精練 の過程が必要



シルクの歴史

- 紀元前6000年頃、中国で野生のクワコが家畜化される
- 日本には弥生時代には伝来したとされる
- 戦国時代に品質が落ちるも、その後の品種改良で江戸時代中期には世界有数の生糸産地に
- 江戸時代後期には機械化が進み富岡製糸場を代表とする製糸場が各地に誕生する

鶴岡のシルク

庄内藩は戊辰戦争にて新政府側に降伏



藩主 酒井忠篤

厳しい処分を覚悟



寛大な処分



鶴岡「侍絹」が誕生した理由！

明治維新

侍たちが刀を鋤に変え、
明治5年に荒地を開拓し、
松ヶ岡の蚕糸業が始まる

その後・・・

鶴岡染織学校(現鶴岡工業高校)

鶴岡裁縫学校(現鶴岡中央高校)などが設立

シルクによる発展を遂げる



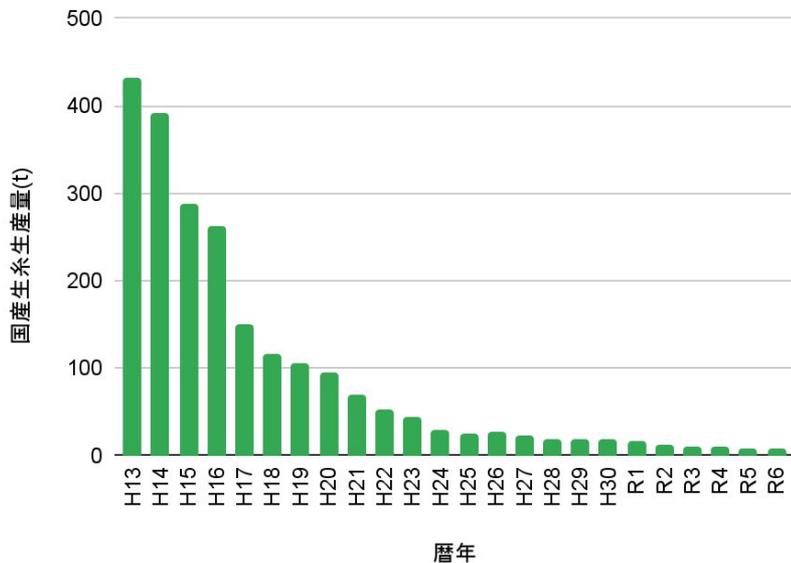
現在

養蚕農家戸数: 134戸 (2024)

繭生産量: 約3.8万トン

最盛期の1割以下に

国産生糸生産量(t)と暦年



資料: 「蚕糸業をめぐる事情」(農林水産省)より作成

絹産業の現状

養蚕業の衰退に伴い、製糸工場、精練工場の減少など...

国内養蚕農家数(戸)

1975 248,400

2024 134

うち山形は2件

原因

- ・世界恐慌、第二次世界大戦
- ・化学繊維の発達

しかし...

世界全体の絹の生産は増えている

シルクの特徴を活かし、日本や世界でもシルクの新たな使い道が研究されている



kibiso

tsuruoka silk

画像:鶴岡シルク株式会社



生糸の構造

太さ $20\mu\text{m}$ (0.02mm)、長さ 1500m

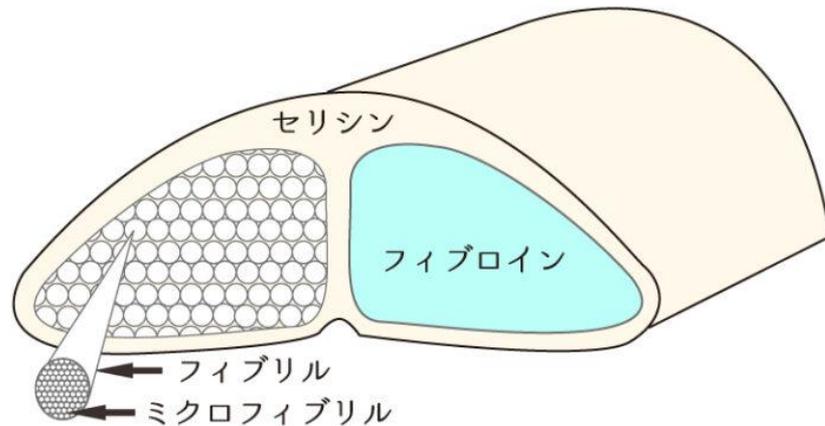
内側が**フィブロイン**、外側が**セリシン**

セリシン

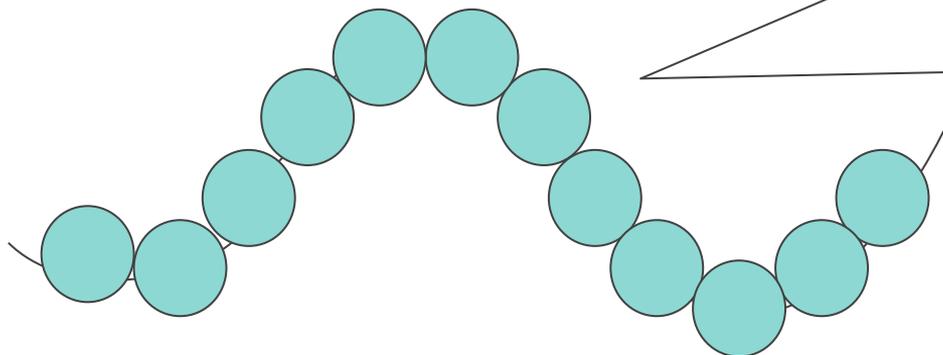
三層構造(外側からセリシンⅠ、セリシンⅡ、セリシンⅢ)。全体の約20%を占める。

フィブロイン

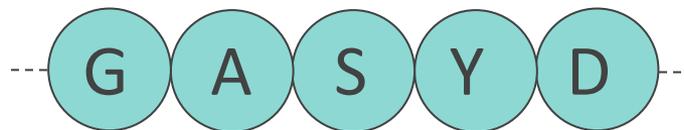
絹糸として利用される部分。全体の約80%を占める。



シルクタンパク質

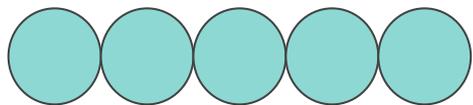


タンパク質 ($n > 10$)

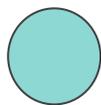


〈アミノ酸〉

- ・グリシンG
- ・アラニンA
- ・セリンS
- ・チロシンY
- ・アスパラギン酸D



ペプチド ($n < 10$)



アミノ酸

タンパク質からシルクペプチド、アミノ酸へと分解することで、それぞれの効能を得ることができる。

セリン

分子量：150000～400000

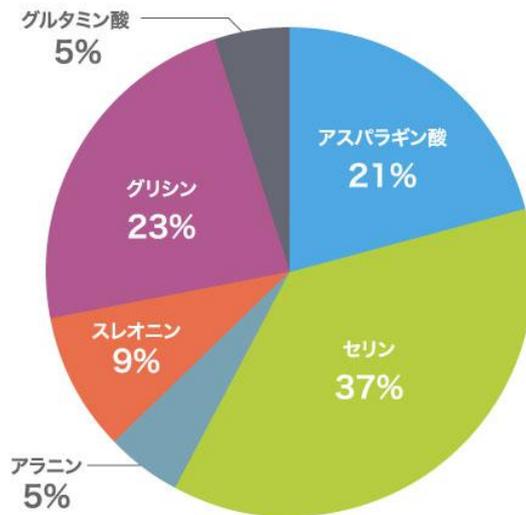
アミノ酸：セリンが多い

性質：ニカワ質、水に溶ける

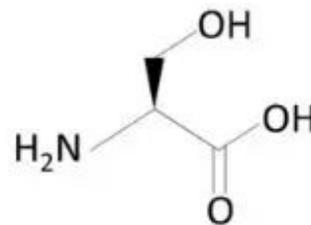
特性：生理機能性が高い

吸水性、保水性、
抗菌性、抗酸化性

セリン中のアミノ酸組成



出典:比果産業株式会社



セリン (Ser)



吸水性・保水性

×

肌への親和性



ヘアワックス

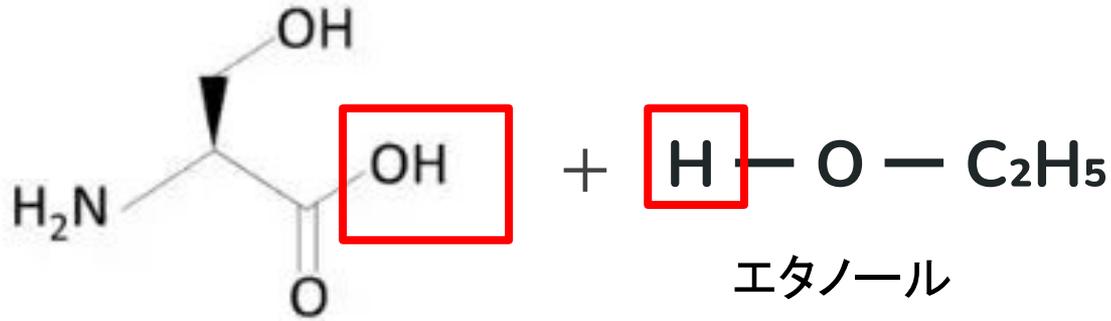


先行研究

- カルナバワックスはエステルが約80%を占めている(そのうち30-35%がヒドロキシ酸エステル)(化粧品成分オンライン)
- アミノ酸からエステルが合成できる(渡辺ら1990)

ヒドロキシ酸エステルとは

ヒドロキシ基を持つカルボン酸とアルコールがエステル結合した化合物





仮説

カルナバワックスの原料であるカルナウバロウの主成分のヒドロキシ酸エステル(脂肪酸とアルコールによるもの)をセリシン由来のアミノ酸とアルコールの反応でつくることができるのではないか。

実験1

キビソからセリシンを炭酸水素ナトリウムで抽出する。

1. キビソ20gを計り、お茶パックに入れる。
2. 精製水を沸騰させ、炭酸水素ナトリウムを加える。
3. 90°Cで60分間加熱する。



図1 セリシンの抽出

実験2

セリシンとアルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール、ドデカノール)のエステル化

1. 実験1で抽出したセリシン水溶液を透析する(1日以上)
2. 透析したセリシンとアルコールを混合し、濃硫酸を加え70~80°Cのお湯で10分間反応させた(図3)



図3 エステル化の様子

結果

【実験2】

実験条件	反応後の様子
エタノール(9mL) セリシン水溶液(9mL)	特に変化は見られなかった
エタノール①(9mL) 蒸発乾固セリシン(0.06g)	加熱時は白い沈殿が発生したが、純粋を加えると反応物は溶けた。 柑橘系の匂いがした。
プロパノール②(9mL) 蒸発乾固セリシン(0.06g)	エタノールよりも反応が多く見られ、白い沈殿が発生した。 柑橘系の匂いがした。

【実験2】

実験条件	反応後の様子
ブタノール③ C_4H_9OH セリシン水溶液(9mL)	上部に分離して反応物が見られた。プロパノールより反応が多く見られた。
ドデカノール④ $C_{12}H_{25}OH$ セリシン水溶液(9mL)	ブタノール同様上部に分離して反応物が見られた。 今までの4つのアルコールの中で一番よく反応が起こった。

反応の様子



プロパノール



エタノール



ブタノール



ドデカノール

上部に分離して生成物が多い

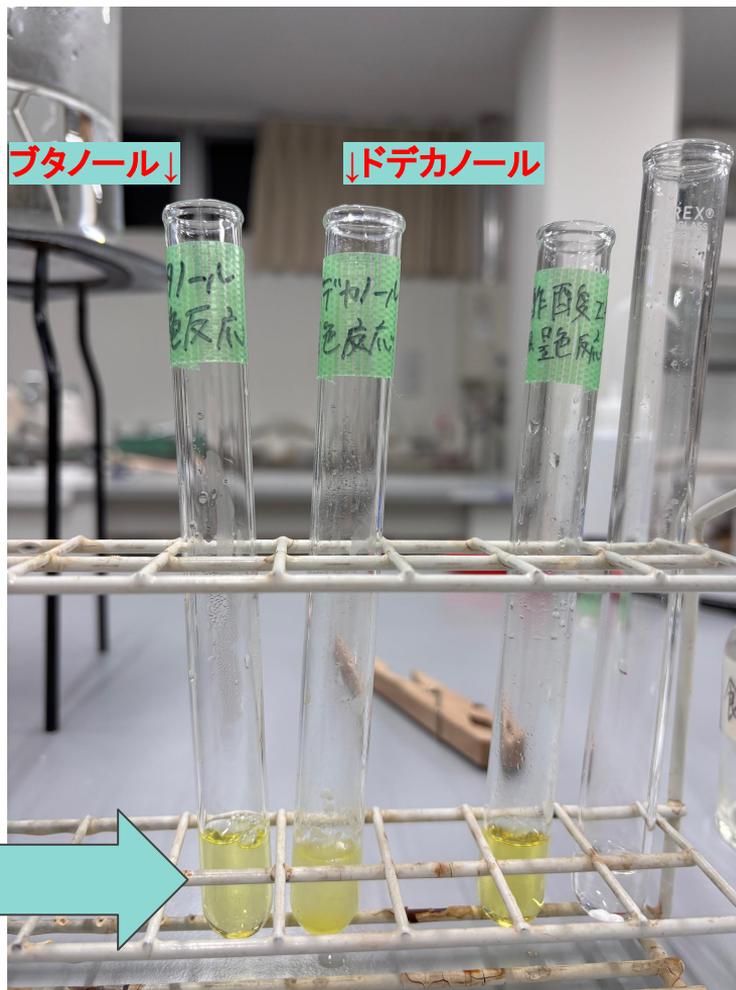
実験3

呈色反応によるエステル化確認実験(ブタノール、ドデカノール)

- ① 反応試薬を調合。
- ② 実験2の反応物に反応試薬(1mL)を加え、70°Cの湯浴中で振り混ぜながら5分間反応させる。
- ③ 2mol/Lの塩酸(1mL)を加える。
- ④ 0.1mol/Lの硫酸鉄(Ⅲ)アンモニウムを5滴加えて発色させる。



結果



黄色く染まっ
ている



考察

- ・【実験2】で、エステルが合成された時の特徴である柑橘系の匂いが発生したため、エステルが合成されたのではないかと考えられる。
- ・【実験3】で、反応物の呈色が確認されたため、セリシンを用いたエステルの合成が成功したと考えられる。



展望

- ・エステル化を匂いのみでなく、呈色反応の実験を行い、確認することができた。
- ・エステルを使用するにあたり、エステルの量を得るための方法を検討する必要がある。
- ・ヘアワックスの作成にむけて、エステルが揮発性であることも考慮し、作成方法を検討して、さらなる実験を重ねてほしい。



ご協力・参考文献

- 飯島政雄氏(鶴岡工業高等専門学校)
- 大和匡輔氏(鶴岡シルク株式会社)
- 佐竹康史氏(山形県工業技術センター)
- 山形県工業技術センター 様
- 化粧品成分オンライン.カルナウバロウ
- 「今シルクからみえること -歴史有る価値の活用・将来像-」,稲木敏男(2020)
- 「ポリビニルアルコール膜に固定化した α -キモトリプシンによるアミノ酸のエステル化とペプチド合成」,渡辺 朗・乗富 秀富・永嶋 徹・木瀬秀夫(1990)
- 「呈色反応による多様なエステルの検出と識別」,井上正之・番場渉・堤絵美奈・長崎一樹・廣瀬彰訓・野神沙織(2015)