

野蚕系と家蚕系の簡易鑑別

桑田信一郎^{*}，藤田桂一^{**}

1 はじめに

絹系にはかいこ (*Bombyx mori*) の吐出糸である家蚕系の他に，類似の虫 (*Antheraea pernyi* , *Antheraea mylitta* など) から得られる野蚕系がある。

従来，野蚕系と家蚕系の鑑別には主として赤外線吸収スペクトル法^{1),2)}が用いられてきた。しかし，この方法は前処理（精練）を必要としたり試料の溶解やフィルムの作成に時間がかかるうえ，溶媒に危険なトリフルオロ酢酸などを使用する必要がある。またスペクトルにおける非常に弱い吸収帯を対象にするため，やや熟練を要した。

その他の鑑別法として 染色性や酸などに対する耐薬品性の相違による方法も試みられているが，これらは精練の度合に影響をされ，又鑑別に熟練を要する。

今回，X 線回折法について検討したところ前処理がまったく不要で短時間に測定ができ，しかも熟練を必要としない鑑別法を見い出したので報告する。

2 実 験

2・1 使用機器

X 線発生機：理学電機製 普及型

X 線カメラ：理学電機製 平板カセットカメラ

X 線回折計：理学電機製 ガイガーフレックス D2 型

2・2 試 料

今回検討した試料を Table1 に示す。野蚕系のものには試料番号に W を，家蚕系のものには B を付け，それぞれを区別した。

Table1 List of silk samples

| | No. | Description | Origin |
|--------------------|------|------------------------|---------|
| Wild silk | W-1 | Raw silk, water reeled | China |
| | W-2 | Raw silk, dry reeled | China |
| | W-3 | Tussah silk | China |
| | W-4 | Tussah silk | China |
| | W-5 | Cassah spun silk yarn | China |
| | W-6 | Cassah spun silk yarn | China |
| | W-7 | Tussah spun silk yarn | China |
| | W-8 | Tussah silk | Korea |
| | W-9 | Tussah native silk | Unknown |
| | W-10 | Tussah native silk | Unknown |
| | W-11 | Spun silk yarn | Unknown |
| <i>Bombyx mori</i> | B-1 | Raw silk | China |
| | B-2 | Native silk | China |
| | B-3 | Spun silk yarn | China |
| | B-4 | Raw silk | Korea |
| | B-5 | Spun silk yarn | India |
| | B-6 | Raw silk | Unknown |
| | B-7 | Spun silk yarn | Unknown |

2・3 実験法

(1) X 線繊維写真

試料を束ねて直径約 0.5mm にしたものについて，平板カセットカメラを用いて繊維写真を撮影した。撮影条件を次に示す。

X-ray : CuK $\lambda = 1.542$, Filter : Ni

Voltage : 40KV , Current : 20mA

(2) X 線回折曲線

X 線回折曲線の測定には Fig.1(a)及び(b)に示す試料ホルダーを自作して使用した。このホルダーに束ねて直径約 2mm にした試料を取り付け，下記の条件で赤道線($l = 0$)の X 線回折曲線を測定した。又簡易法

^{*} 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

^{**} 長崎税関輸入部 850 長崎市出島町 1 番 36 号

として同様の試料を通常のアルミ製ホルダーにセロファンテープで貼り付けたもの(Fig.1(c))についても測定を試みた。

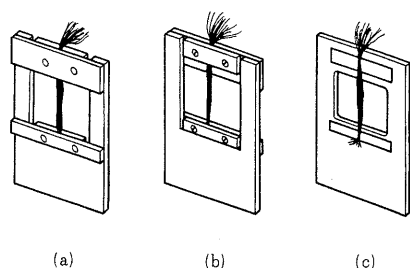


Fig.1 Sample holders for X-ray diffractometry of silk fibroin of our own making ((a) : face, (b) : back) and (c) : by use of adhesive tape

X-ray : CuK $\lambda = 1.542$, Filter : Ni
Voltage : 35KV, Current : 20mA
Time Constant : 1 sec, Count full scale : 400 or 800cps, Scanning speed : $1^\circ / \text{min}$, Divergency slit : 1° , Receiving slit : 0.15mm, Detector : SC

3 結果及び考察

(1) X線繊維写真

野蚕糸及び家蚕糸について得られた繊維写真の例を Fig.2 (a)及び (b)にそれぞれ示す。Table1 に掲げた全試料についても同様の繊維写真が得られた。

繊維写真から測定した大まかな格子定数を Table2 に示す。

野蚕糸及び家蚕糸の結晶構造については Warwicker^{3),4)}

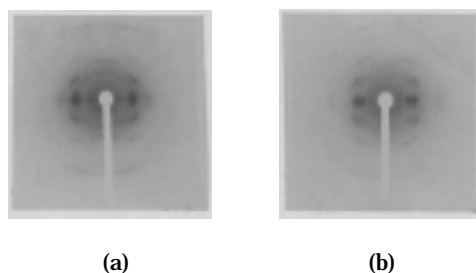


Fig.2 X-ray fiber diagrams of (a) Wild silk and (b) *Bombyx mori* fibroins

や Marsh ら⁵⁾の報告がある。彼らによって示された結晶学的データ及び Bamford ら⁶⁾によって報告された β -ポリ-L-アラニンのデータをも合わせて Table2 に掲げ比較した。Warwicker と Marsh らのデータは野蚕糸については一致しており家蚕糸についても類似しているが、我々の測定結果は彼らのデータとの間に次の様な差がみられる。特に彼らの値と比べ野蚕糸、家蚕糸ともに軸比 c/a の値がやや小さいことが挙げられる。また野蚕糸と家蚕糸の繊維周期を比較すると家蚕糸の方が若干(0.04 程度)長い。marsh らのデータもこの傾向を示しているが、Warwicker のものは両者ともに 6.95 で等しい。今回得られた野蚕糸のデータは彼らの野蚕糸のデータよりは Bamford らの β -ポリ-L-アラニンのものに近似していた。

ところで、野蚕糸と家蚕糸の単位格子の大きな相違点は Table2 のデータが示しているように a 軸方向にある。これは野蚕糸の結晶部分がポリアラニン構造(メチル基が a 軸方向に分子鎖の両側に張り出している。)であり、アラニン-グリシン交互共重合構造(メ

Table2 Crystallographic data for wild silk, *Bombyx mori* and β -poly-L-alanine

| | wild silk | | | <i>Bombyx mori</i> | | | β -poly-L-alanine |
|-------------------------------|--------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| | this work | Warwicker ⁴⁾ | Marsh <i>et al.</i> ⁵⁾ | this work | Warwicker ⁴⁾ | Marsh <i>et al.</i> ⁵⁾ | Bamford <i>et al.</i> ⁶⁾ |
| crystal system | orthorhombic | orthorhombic | orthorhombic | orthorhombic | orthorhombic | orthorhombic | orthorhombic |
| a (\AA) | 10.7 | 10.6 | 10.6 | 9.4 | 9.3 | 9.20 | 10.7 |
| b (\AA) | 9.7 | 9.44 | 9.44 | 9.7 | 9.44 | 9.40 | 4.79 (9.58) |
| c (fiber axis, \AA) | 6.9 | 6.95 | 6.95 | 6.9 | 6.95 | 6.97 | 6.88 |
| c/a | 0.64 | 0.656 | 0.656 | 0.73 | 0.747 | 0.758 | 0.643 |

チル基が分子鎖の片側一方向に張り出している。)をしている家蚕系の結晶部分に比較するとメチル基の大きさだけ分子鎖が太くなっているためである (Fig.3)。

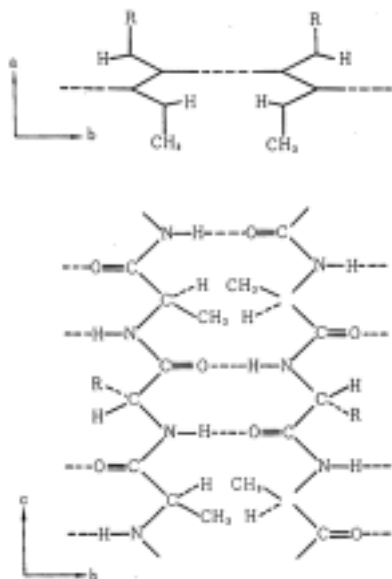


Fig.3 Structure of silk fibroin, Wild silk : R=CH₃, *Bombyx mori* : R=H

このように野蚕系はa軸とb軸の長さが大きく異なっているため繊維写真において (200)と(120), (201)と(121)の回折線が明瞭に分離して認められるが、家蚕系では単位格子が正方晶系に近いので、これらの回折線はほとんど重なって現われている。繊維写真におけるこれらの差から両者の鑑別は可能である。

(2) X線回折曲線

(1)で述べたようにX線繊維写真によって野蚕系と家蚕系の鑑別は可能であるが、試料のセッティングや、暗室操作を考えるとあまり簡単な方法とはいえない。そこでこれをさらに簡便化するためX線回折計による方法を検討した。

繊維は配向しているので、そのX線回折曲線を得るためには試料をゴニオメーターの中心に正しくセットしなければならない。そうすれば赤道線上を走査することにより繊維写真の場合と同様に野蚕系と家蚕系の鑑別ができることになる。

そこで試料を正しくしかも簡単にセットするために Fig.1 (a)及び (b)に示す試料ホルダーを自作した。

この試料ホルダーを用いて反射法によって測定した蚕系の赤道線上($l=0$)の回折曲線の一例を Fig.4 に示す。又 Table1 に掲げた全試料について測定した回折曲線における各回折線の回折角(2θ)を Table3 にまとめた。

Table 3 X-ray diffraction angles (2θ) of silk samples

| No. | (200) | (120) | (400) | No. | (120) | (300) | (400) |
|------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|
| W-1 | 16.5 | 20.0 | 33.6 | B-1 | 20.4 | 28.8 | 38.2 |
| W-2 | 16.5 | 20.0 | 33.5 | B-2 | 20.4 | 29.0 | 38.2 |
| W-3 | 16.6 | 20.1 | 33.5 | B-3 | 20.4 | 28.8 | 38.0 |
| W-4 | 16.5 | 20.0 | 33.7 | B-4 | 20.4 | 28.8 | 38.2 |
| W-5 | 16.7 | 20.1 | 34.1 | B-5 | 20.4 | 28.5 | 38.0 |
| W-6 | 16.6 | 20.2 | 33.6 | B-6 | 20.5 | 29.0 | 38.2 |
| W-7 | 16.5 | 20.0 | 33.5 | B-7 | 20.4 | 28.7 | 38.2 |
| W-8 | 16.5 | 20.0 | 33.6 | | | | |
| W-9 | 16.5 | 20.1 | 33.5 | | | | |
| W-10 | 16.6 | 20.1 | 33.7 | | | | |
| W-11 | 16.6 | 20.1 | 33.6 | | | | |

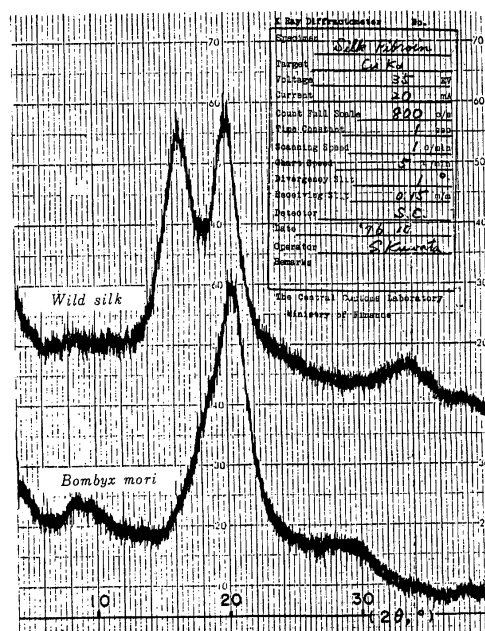


Fig.4 X-ray diffraction curves of Wild silk and *Bombyx mori* fibroins

この結果、測定した全ての試料は野蚕系又は家蚕系の特徴的なパターンを示した。すなわち野蚕系は回折曲線上 $2\theta = 16.5^\circ$ 付近に(200)の回折線が、又 $2\theta = 20.1^\circ$ 付近に(120)の回折線がそれぞれはっきり分離して認められるが、家蚕系においては $2\theta = 20.4^\circ$ 付近に(200)と(120)の回折線がほとんど重なって現われている。その他に野蚕系では $2\theta = 33.6^\circ$ 付近に(400)の回折線が、一方家蚕系では $2\theta = 28.8^\circ$ 付近に(300)の回折線がそれぞれ認められ、これから両者は明瞭に鑑別できる。

試料ホルダーを自作する場合は X 線を妨げないように十分留意する必要がある。Fig.1(a)及び(b)に示すようにホルダーの窓を十分に大きく作らないと低角度側で X 線の入射を妨げ、極端な場合は野蚕系の(200)回折線が現われないこともある。

そこでさらに簡略法としては Fig.1(c)に示すように通常の粉末用アルミ製ホルダーに試料をセロファンテープで貼り付けて X 線回折曲線を測定しても良い。こうすることによっても野蚕系と家蚕系は Fig.4 と同様な特徴的なパターンを示した。この場合には試料はゴニオメーターの中心からずれているので、すべての回折線は 2θ で 0.5° 程度高角度側にずれることになるが、そのパターンは Fig.4 と同様であり、野蚕系と家蚕系の鑑別は十分可能であった。

4 終りに

赤道線の X 線回折曲線を測定することによって、野蚕系と家蚕系の鑑別は迅速でしかも的確に行うことが判った。

また、野蚕系及び家蚕系の格子定数を繊維写真から測定した。その結果、Warwicker や Marsh らによって報告された値と比較すると、野蚕系、家蚕系ともに軸比 c/a の値が小さかった。野蚕系と家蚕系の繊維周期を比較すると野蚕系の繊維周期の方が短かった。野蚕系の格子定数については Warwicker や Marsh らの値よりも Bamford による β -ポリ-L-アラニンの値に比較的良好に一致していた。

Warwick⁴⁾によると野蚕系には Table2 に示されている値とは異なった格子定数($a = 10.0$, $b = 9.44$, $c = 6.95$)を持つ種類 (*Anaphe moloneyi* など)も報告されているが、今回検討した試料にはみられなかった。しかし、これらのものも同じ方法で X 線回折曲線($2\theta = 17.7^\circ$ 付近に(200)の回折線が(120)と分離して認められるであろう。)から鑑別ができるものと考えられる。

本研究を行うにあたり 試料を提供いただいた横浜税関、名古屋税関及び神戸税関の方々に感謝します。

文 献

- 1) K. Kuroiwa, M. Ishiguro and M. Araki: *Reports of the Central Customs Laboratory*, No. 5, 11 (1967).
- 2) K. Kuroiwa: "Doctoral Thesis", P18 (1972).
- 3) J. O. Warwicker: *Acta Cryst.*, 7, 565 (1954).
- 4) J. O. Warwicker: *Trans., Faraday Soc.*, 52, 554 (1956).
- 5) R. E. Marsh, R. B. Corey and L. Pauling: *Acta Cryst.*, 8, 710 (1955).
- 6) C. H. Bamford, L. Brown, A. Elliott, W. E. Hanby and I. F. Trotter: *Nature*, 173, 27(1954).

Simple Method of Identification of Wild Silk and *Bombyx Mori* Fibroins

Shin-ichiro KUWATA*, Keiichi FUJITA**

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

**Nagasaki Customs, Import Division 1-36, Dejima-cho, Nagasaki-shi, Nagasaki-ken, 850 Japan

Received Oct. 4, 1977