

製絲用水의 硬度成分과 解舒促進劑와의 關係

崔 炳 熙 · 李 龍 雨

(서울대학교 農科大學)

Relationship of Hardness Components in Filature Water with Reelability Aid Reagent

B. H. Choe, Y. O. Rhee

College of Agr. S.N.U.

SUMMARY

This experiment was conducted, how making use of "Seracol 100", a kind of nonionic surface active reagent, during cocoon cooking and silk reeling process which is mainly used in Korea and developed by one of the authors since 1965. Main purpose of the experiment is to investigate the influence of the activity of the reelability aid reagent on various degree of hardness component and various salts which are contained in filature water being used by silk factories now.

Specifically, it was tried to determine the effects of the reelability aid reagent added to each sample water of artificially differentiated the degree of hardness component upon sericin solubility. Some of the major findings are summarized as follows.

1. "Seracol 100", with below 5°dH water, increased sericin solubility in each sample water, but above 10°dH the effect of it shows a significant relationship with the different degree of hardness component. Besides the component $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, generally, the higher the degree of hardness in the water, the less the amount of desolved sericin in the water showed. There is little or no difference between 1000 times diluted "Seracol 100" water and 2000 times diluted "Seracol 100" water in terms of sericin solubility.
2. The different kind of degree of hardness component shows a significant relationship with sericin solubility. In case use of "Seracol 100", Mg hardness component affected on the sericin solubility more than Ca hardness. But in the control, contrary to this, that is Ca hardness component did more than Mg hardness.
3. The different kind of salts in degree of hardness component show a significant relationship with sericin solubility. In the control water, nitrate is the greatest among salts affecting on sericin solubility, next chloride and sulfate are in order. In case of "Seracol 100" water, chloride is the least among salts, below 10°dH, next sulfate and nitrate are in order, and above 15°dH, next nitrate and sulfate are in order.
4. In case of "Seracol 100" water, the more contained heavy metal salts (Fe, Al, Cu, Mn) in the water, the less sericin solubility showed. It is found that there is little or no difference among other salts in terms of sericin solubility. But alkaline metal salt remarkably increased sericin solubility.
5. In case of "Seracol 100" water, tinting of the water was affected by Ca salts more than by

Mg salts. Among other salts, only Al and Fe affected on the tinting of the water, specifically, in view of the fact that "Seracol 100" water increase the tinting of Fe salt water, but decrease the tinting of raw silk. It is thought that "Seracol 100" deter Fe^{+2} from absorbing to raw silk by deteriorating the activity of Fe^{+2} .

6. "Seracol 100" have the effect on osmosis of the water. After treatment until 2hrs the osmosis of 1000 times diluted "Seracol 100" water is the greatest, next orders are 2000 times diluted "Seracol 100" and control. From 2 hrs to 6 hrs the osmosis of 2000 times diluted water is the greatest, next orders are 1000 times diluted water and control. After 6 hrs the osmosis of the water is the same order as above.
7. In view of the fact that "Seracol 100" have the effect to control the degree of hardness during the treatment of cocoon layer in the water, it is thought that, in varying degree of hardness in the water, there is a significant relationship between "Seracol 100" and degree of hardness components in cocoon layer.

I. 緒 言

製絲業에서는 繭纖維의 解舒溶媒로서 煮繭處理 및 繰絲作業에 多量의 물을 使用하는데 이 用水中에는 여러 가지 溶存物質이 含有되어있으며 이들 成分의 種類 및 含有量의 多少는 原料繭의 物理化學性과 서로 作用하여 고치 解舒 또는 生絲品位에 많은 影響을 미치게 된다. 그러나 溶存成分의 含量은 水源의 位置 및 주위 環境에 따라 다를 뿐 아니라 쉽게 變化되므로 各各의 成分이 製絲成績에 미치는 影響에 關하여 많은 調査研究가 進行되어 왔는데 製絲의 自動化에 따른 高速繰絲로 因하여 고치 解舒의 向上이 要求되나 原料繭質 向上만으로 未及하게 되어 製絲技術의 面에서 이를 向上시킬 수 있는 解舒促進劑의 開發이 重要한 比重을 차지하게 되었다.

解舒促進劑는 一般的으로 물을 溶媒로 하여 使用되므로 그 用水에 含有되어 있는 成分의 種類 및 含量에 따라 그 作用에 影響을 받게 되는데 이러한 關係를 根本적으로 밝히고져 製絲用水中에 많이 含有되어 있는 硬度成分 및 기타 鹽類와 우리나라에서 가장 많이 使用되고 있는 非이온界面活性劑로서 筆者의 1인이 開發한 "Seracol 100"과의 繭層 sericin 溶解性 및 기타 性質에 있어서의 相關關係를 究明하는 것은 用水의 水質條件에 適合한 解舒促進劑 開發 및 製絲技術改善을 위한 基本的인 資料가 될 것으로 믿는 바이다. 끝으로 本研究을 遂行하는데 協助하여주신 서울大學校 農科大學 農化學科 여러 先生에게 感謝 드리는 바이다.

II. 研究 史

製絲用水에 對한 研究는 本多³⁾(1891)의 製絲用水質

에 關한 試驗으로부터 시작되어 井上⁴⁾(1924)은 製絲成績에 對한 用水의 作用이 溶存하는 物質의 種類 및 含量에 따라 다르며 各種 溶存鹽類의 製絲工程에 있어서의 許容限度에 對하여 規定한 바 있고 小林⁷⁾(1961)은 溶存鹽類가 sericin 溶解性에 미치는 影響에 關하여 繭絲는 一般的으로 負의 電荷를 띠고 있으므로 陽이온의 影響이 크며 陽이온의 吸着은 原子價의 增大에 따라 增加한다고 說明했으며 峰茂¹⁵⁾(1961)은 製絲用水의 硬度가 繰絲成績에 미치는 影響을 調査했으며 吉田²⁷⁾(1961)은 製絲用水中에 溶存하는 陰이온 Cl^- 와 SO_4^{-2} 로 된 微量鹽類 9種을 取하여 各各의 單一成分用水를 만들어 各用水의 繭層膨化性을 調査하기 위해 膨化度를 測定한 바 膨化도와 供試無機鹽類의 mol 濃度와의 사이에 一連의 關係가 있음을 認定하였다. 荻原¹⁰⁾(1963)은 煮繭에 對한 溫度 및 硬度의 相互作用에 있어서 硬度成分으로서 Ca 成分과 Mg 成分을 取하여 보면 sericin 溶解性은 前者에 있어서 높고 鹽의 形態에서 보면 黃酸鹽보다 鹽化物에 있어서 溶解가 크다고 보고했고 역시 荻原²⁰⁾(1965)은 用水의 硬度和 練減量과의 關係에서 用水의 硬도를 높이면 pH 價가 低下하게 되어 練減量이 減少되며 用水의 pH 價에 影響하는 要因은 대체로 sericin의 濃度>硬度>溫度의 順으로 되는 것을 밝혔다. 山田²⁸⁾(1963)은 金屬을 添加한 繰絲湯의 水質變化를 調査한 結果 aluminium의 경우는 pH 價가 顯著히 低下된 반면 電氣傳導度는 크게 增加하여 sericin 凝集의 要因이 된다고 報告했다.

解舒促進劑에 關한 研究로서 小塚⁸⁾(1957) 등은 非이온活性劑 및 그 用水의 製絲藥劑로서의 一般的 性質을 調査했고 非이온性劑와 繭層蛋白質의 膨化 및 溶解와 의 關係에 對하여 報告했으며, 中川¹⁸⁾(1957)는 非이온

活性劑를 사용한 경우의, 綠絲試驗成績을 發表하였고 北村⁹⁾(1965) 등은 界面活性劑의 繭層浸透力에 關하여 活性劑의 濃도와 浸透性에는 平行的인 關係가 있지는 않다는 것을 밝혔고 高次 解舒劑에는 다만 浸透性 뿐만 아니라 繭層의 溶解劑로서 알카리鹽類가 混入되어 있는데 이 鹽類가 浸透성에 어떻게 反映하는가를 調査했으며 飯田¹⁰⁾(1968)은 絹의 迅速精練에 있어서 界面活性劑의 使用量에 따라 各各 精練에 對한 效果는 다르다고 報告했다.

國內의 研究로서는 金¹⁰⁾(1969)의 製絲用水의 水質이 繭層 sericin 溶解성에 미치는 影響과 氣象條件에 의한 製絲用水의 水質變化에 對한 研究 등이 있으나 主로 製絲用水質 또는 解舒促進劑作用에 關한 것을 各各 別個로 다루어왔다. 筆者은 위의 여러 研究結果에 比추어 高次解舒에 影響을 미치는 要素로서 製絲用水의 溶解成分과 解舒促進劑作用과의 相關關係를 根本的으로 究明하여야 되겠다고 判定하여 本研究를 着手하게 되었다.

III. 實驗材料와 方法

1. 硬度成分의 差異와

解舒促進劑作用과의 sericin 溶解性關係

- a. 試驗繭: 1969年度 春繭(설악·소양)
- b. 繭層: 고치를 切開하여 蛹과 脫皮殼을 除去하고 胴部를 中心으로 上下 6 等分하였다.
- c. 硬度調整: 蒸溜수에 硬度成分인 $CaCl_2$ 의 7 種을 使用하여 成分이 다른 8 種類의 單一硬度成分 用水를 만들고 各各 目的하는 硬度(2, 5, 10, 15, 20, 25, 30°dH)로 調整하였다.
- d. 解舒促進劑處理: 非이온活性劑의 高級alcohol ethylene oxide 系에 屬하는 “Seracol 100”을 對照區(無處理區), 1000 倍稀釋區 및 2000 倍稀釋區로 處理하였다.
- e. 處理方法: 400cc의 beaker에 各各 目的하는 硬度로 調整된 試水 200cc를 넣고 解舒促進劑 處理를 한후 乾熱 plate를 利用하여 試驗水의 溫度를 100°C로 하고 여기에 미리 準備된 繭層 2g을 넣어 10分間 處理하였다. 處理後의 試驗水에 溶解된 nitrogen의 量을 Microkjeldahl法으로 1區에 對하여 3 回定量하여 平均値로 sericin의 溶解量을 算出 하였다.

2. 硬度成分以外的 鹽類와

解舒促進劑 混合作用과의 sericin 溶解性關係

- a. 試料繭: 1969年度 春繭(설악·소양)
- b. 繭層: 上記와 同一하다.
- c. 鹽類用水의 調整: 蒸溜수에 Fe의 7 種을 使用하여

成分이 다른 8 種類의 單一鹽類用水를 만들고 各各 目的하는 濃度(1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, ppm)로 調整 하였다.

- d. 解舒促進劑處理: 上記와 同一하다.
- e. 處理方法: 400cc beaker에 各各 目的하는 濃度로 調整된 鹽類用水 200cc를 넣고 解舒促進劑處理를 하였다. 以後는 上記와 同一 하다.

3. 解舒促進劑가 浸透力에 미치는 影響

- a. 試水調整: 原水(水道水)에 解舒促進劑 “Seracol 100”을 對照區(無處理區), 1000 倍稀釋區, 2000 倍 稀釋區로 處理하여 3 種類의 試水를 調整하였다.
- b. 處理方法: 400cc의 beaker 3 個에 各 試水 200cc 씩을 넣고 各各의 試水에 길이 30cm, 폭 1cm의 눈금이 있는 同質의 紙片을 그 下端이 各試水表面 에 약간 浸漬되도록 上端을 固定시킨 後 試驗用水 가 紙片을 통해 上昇하는 높이를 一定 時間間隔으로 測定한 것

4. 解舒促進劑가 繭層硬度成分에 미치는 影響

- a. 試料繭: 1969年度 春繭(설악·소양)
- b. 繭層: 上記와 同一하다.
- c. 試水調整: 蒸溜수에 硬度成分인 $CaCl_2$ 外 7 種을 使用하여 8 種類의 單一 硬度成分 整用水를 만들고 目的硬度는 3°dH로 調整하였고 各 單一成分用水 는 解舒促進劑 “Seracol 100”의 1000 倍稀釋區와 對 照區(無處理區)로 區分하여 試水를 調整하였다.
- d. 處理方法: 目的硬度로 調整된 各試水의 硬度를 E.D.T.A法에 依해 實測한 後 各 試水를 400cc의 beaker에 200cc씩 넣고 乾熱 plate를 利用하여 試 水의 溫度를 100°C로 한 後 여기에 미리 準備된 繭層을 2g씩 넣어 10分間 處理하였다. 處理後 試 水의 硬度를 다시 測定하였다.

IV. 實驗結果와 考察

1. 硬度成分의 差異와

解舒促進劑作用과의 sericin 溶解性關係

硬度 5°dH 以下에서는 硬度成分의 種類와 關係없이 “Seracol 100” 添加區에서 sericin 溶解量이 많았으나 10°dH 以上에서는 成分의 種類에 溶解量에 差異가 있었는데 Ca硬度成分區가 Mg硬度成分區보다 溶解量이 적었고 鹽類의 形態別로 보면 鹽化物區에서는 對照區보 다 減少하는 傾向이며 黃酸鹽區의 경우는 반대로 顯著 히 溶解量이 增加하는 現象을 보임은 Table 1에서와 같다.

detergent(界面活性劑)의 蛋白質에 對한 作用을 보면 陰이온 detergent가 比較的 많이 加하여지는 경우 Fig 1

Table 1. The relation of sericin solubility between hardness component and reelability aid reagent.

Component	Treatment	°dH							
		0	2	5	10	15	20	25	30
CaCl ₂	T ₁	8.01	7.06	6.81	6.31	5.81	5.06	5.00	4.88
	T ₂	7.94	7.25	6.69	6.44	5.63	5.13	5.00	4.75
	T ₀	7.19	6.94	6.81	6.38	5.94	5.13	5.06	5.00
MgCl ₂	T ₁		7.25	6.63	6.06	5.88	5.81	5.44	5.06
	T ₂		7.00	6.44	6.19	5.94	5.88	5.38	5.00
	T ₀		6.56	6.13	6.00	5.25	5.06	5.00	4.75
CaSO ₄	T ₁		7.06	6.56	6.44	5.81	5.94	5.50	5.31
	T ₂		6.94	6.44	6.25	6.00	5.69	5.38	5.19
	T ₀		6.44	6.38	6.00	5.88	5.13	5.00	5.00
MgSO ₄	T ₁		7.63	6.81	6.75	6.44	6.31	6.06	5.88
	T ₂		7.50	6.63	6.75	6.38	6.13	6.13	5.75
	T ₀		7.38	5.94	5.88	5.06	5.08	5.06	5.00
Ca(NO ₃) ₂	T ₁		7.38	7.13	6.44	5.69	5.25	5.06	4.88
	T ₂		7.25	7.19	6.50	5.88	5.31	5.31	4.81
	T ₀		7.13	7.06	6.63	6.00	5.44	5.38	5.13
Mg(NO ₃) ₂	T ₁		7.94	6.94	6.88	6.31	6.31	6.13	5.69
	T ₂		7.44	6.88	6.63	6.38	6.25	6.38	6.06
	T ₀		6.81	6.13	5.88	6.38	5.25	5.00	4.88
CaCO ₃	T ₁		7.13	6.88	6.13	6.00	5.25	5.06	4.94
	T ₂		7.00	6.94	6.19	5.81	5.38	5.25	5.00
	T ₀		7.00	6.75	6.13	5.88	5.38	5.38	5.00
MgCO ₃	T ₁		10.25	13.88	14.00	14.38	14.50	16.38	16.94
	T ₂		10.63	14.13	14.19	14.48	14.88	16.56	17.50
	T ₀		9.88	11.75	13.75	14.06	14.19	16.13	16.88

Notice T₁; 1000 times diluted "Seracol 100" water

T₂; 2000 times "

T₀; Control

°dH; hardness degree in Deutch

MgCO₃; (MgCO₃)₄ · Mg(OH)₂

에서의 같이 주로蛋白質의 陽荷電部에 靜電氣의으로 結合하여 peptide 鎖를 解弛하는 것으로 생각되지만 蛋白의 非極性部에 對한 作用도 考慮되고 있다.

그러나 detergent의 量이 比較的 少量인 경우에는 detergent는 蛋白質과 化學量論的으로 結合하며 또한 蛋白質과 detergent가 反對荷電을 띄우는 pH價에서는 이 結合物이 沈澱하게 된다. 예를 들면 卵白albumin은 蛋白質의 1/3量(卵白albumin 1分子에 46分子)의 detergent (alkyl benzene sulfonate)이 結合하는데 이것은 卵白albumin의 鹽基性基全部에 detergent가 1個씩 結合한 것에 相當한다. 그러나 蛋白質이 過剩인 경우

에는 電氣泳動的으로 全히 detergent가 結合하지 않은 蛋白質이 認定된다. 即 卵白albumin과 detergent가 結合하는 때는 鹽基性基全部에 結合하든지 또는 全히 結合하지 않는 것의 all or none의 反應이다. 即 蛋白質에 對한 detergent의 比率이 많게 되면 많은 detergent가 Fig 1에서의 같이 結合하게 된다. 이 경우 結合物의 沈澱은 일어나기 어렵게 되며 이와같은 化學量論的인 結合은 미리 熱變性시킨 卵白albumin에서는 일어나지 않고 그 경우에는 任意의 比率로 detergent가 結合한다 同一한 現象은 血清albumin의 경우 化學量論的인 結合物은 1種類가 아니고 2種類가 認定되어 血清albumin

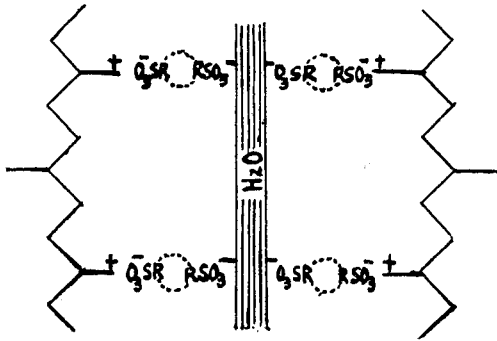
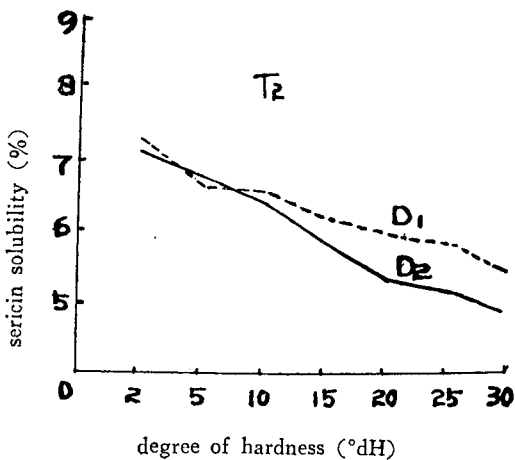
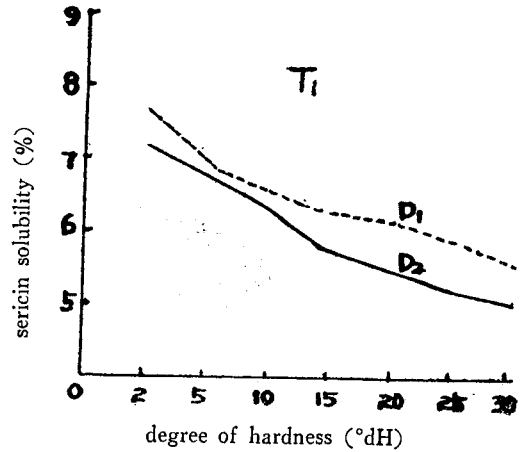
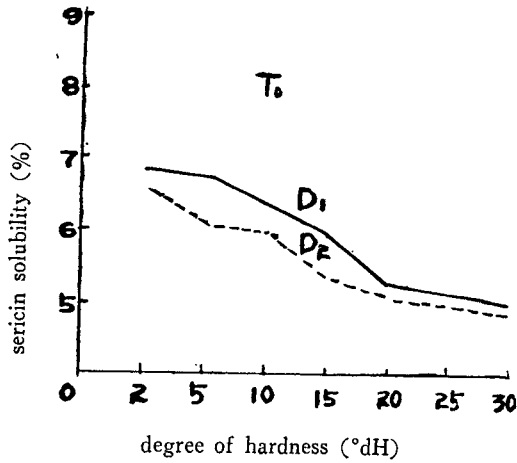


Fig. 1. Protein-Detergent Complex

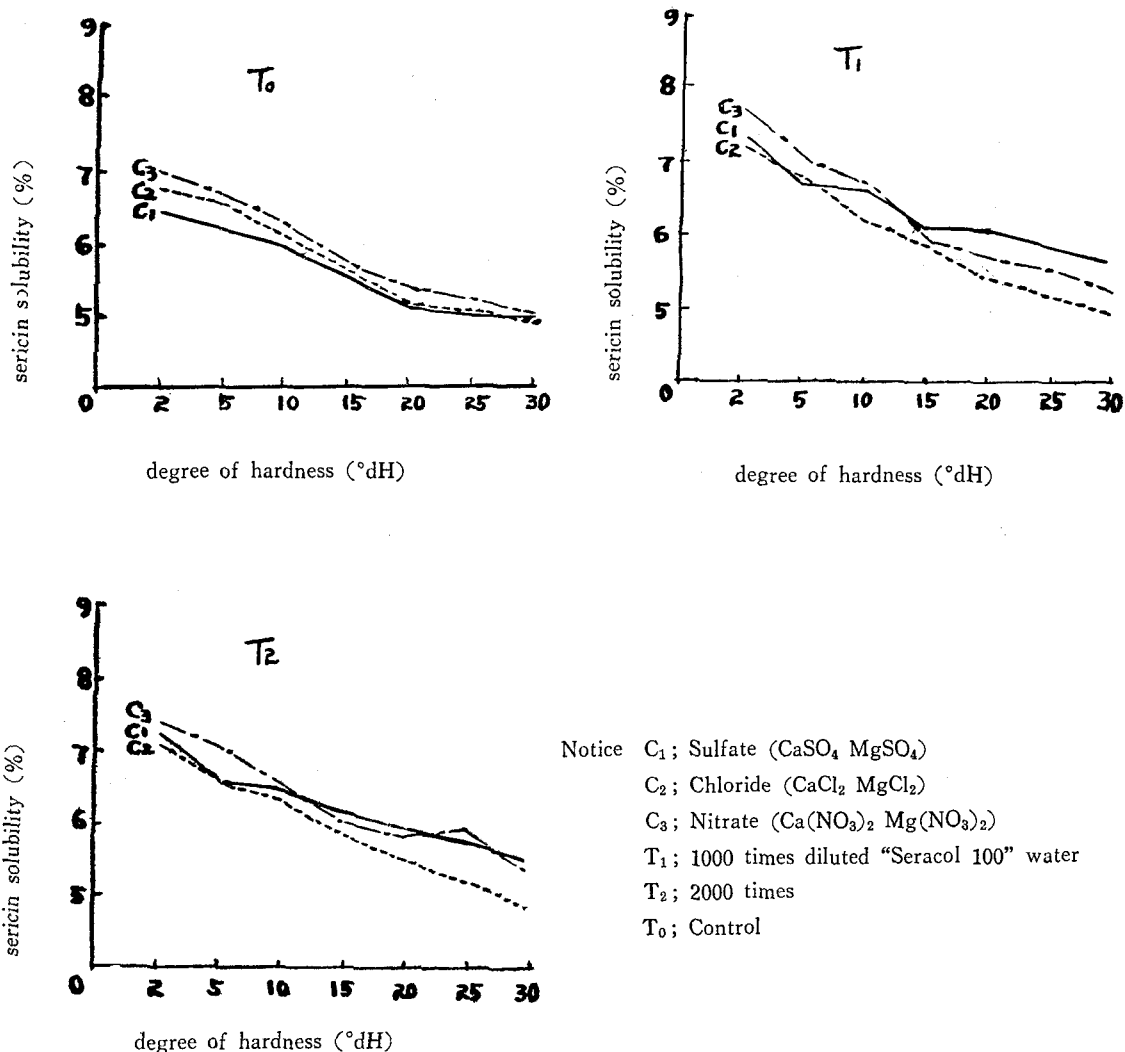
1分子에 detergent (S.D.S)가 55個 結合하는 것과 110個 結合하는 것이 存在하고 detergent는 peptide 結合部の 加水分解에도 觸媒的으로 作用하게 된다. 이러한 點에서 detergent의 一種에 屬하는 "Seracol 100"의 處理區가 低硬度區에서 無處理區보다 sericin 溶解量이 많은 것은 detergent가 蛋白質인 sericin에 上記와같은 結合을 하고 peptide 結合部에 觸媒的으로 作用하기 때문이고 高硬度區에서는 成分의 種類에 따라 다른데 "Seracol 100"을 添加한 경우 Ca硬度區가 Mg硬度區보다 Fig. 2에서와 같이 溶解性이 減少하고 黃酸鹽區가 鹽化物區보다 溶解性이 Fig. 3에서와 같이 增加하는데 이는 非イオン界活性劑의 共通現象인 cloud point (曇點) 即 化學的으로 보면 ethylene oxide 鎖의 ether 結合과 물과의 사이에 結合이 일어나고 水和物을 만들어 溶解

Fig. 2. The affect of kinds of hardness degree on sericin solubility



Notice D₁; Ca hardness degree
(CaCl₂, CaSO₄, Ca(NO₃)₂)
D₂; Mg hardness degree
(MgCl₂, MgSO₄, Mg(NO₃)₂)
T₁; 1000 times diluted "Seracol 100" water
T₂; 2000 times " "
T₀; Control

Fig. 3. The affect of salts on sericin solubility



Notice C₁; Sulfate (CaSO₄ MgSO₄)
 C₂; Chloride (CaCl₂ MgCl₂)
 C₃; Nitrate (Ca(NO₃)₂ Mg(NO₃)₂)
 T₁; 1000 times diluted "Seracol 100" water
 T₂; 2000 times
 T₀; Control

하고 있는 것이 파괴되어 水溶性을 減少하는 現象에 있어서 Ca이온이 Mg이온보다 活性劑의 水溶性을 減少시키는 作用이 크기 때문인 것으로 생각되며 이는 Table 2에서 解舒促進劑의 添加에 의한 硬度成分用水 및 鹽類用水의 色變化를 봄으로써 알 수 있다. 역시 鹽類의 形態別에 의한 色變化를 보아도 NO₃>Cl₂>SO₄로서 나타나는데 이는 鹽類形態別 sericin 溶解性에 미치는 影響이 變色程度가 甚한 用水에서 일수록 sericin 溶解性이 減少한다는 事實로 미루어보아 變色程度와 溶解性과는 密接한 關係에 있는 것으로 思料된다.

또한 蛋白質變性を 抑制하는 物質에 關하여 보면 一般的으로 適當한 鹽類의 存在는 變性を 抑制한다고 알

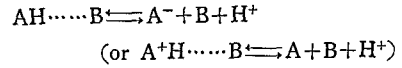
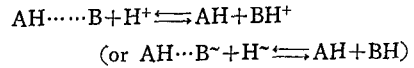
려져 있으며 특히 SO₄⁻² 鹽에는 抑制作用이 強하다고 하였는데 우선 guanidine 鹽中 黃酸鹽은 그 作用이 特히 弱하다고하며 Mg 鹽에서도 MgCl₂는 edestin에 對하여 SH 基를 活性化시키는데 反하여 MgSO₄에는 그 作用이 없다고 하며 역시 Ca⁺² 및 Mg⁺²가 tripsin을 安定化하는 作用을 갖는다는 것도 報告되어 있다. 이러한 點에서 sericin의 溶解性에 미치는 陰이온의 作用이 解舒促進劑 無處理區에서 NO₃>Cl₂>SO₄ 順으로 나타난 것은 위와같은 理論이 蛋白質인 sericin 變性에도 適用되는 것으로 생각된다. (MgCO₃)₃, Mg(OH)₂가 sericin 溶解性을 顯著히 增加시키는 것은 分子內의 極性基解離를 抑制하여 그 사이에 靜電氣의 結合을 破壞

Table 2. The affect of reelability aid reagent on tinting of salt solutions

Treatment Salt	1000 times diluted "Seracol 100" water	Control
CaCl ₂	卅	-
MgCl ₂	-	-
CaSO ₄	+	-
MgSO ₄	-	-
Ca(NO ₃) ₂	卅	-
Mg(NO ₃) ₂	-	-
CaCO ₃	卅	-
(MgCO ₃) ₄ ·Mg(OH) ₂	+	+
FeSO ₄	××(×)	×(××)
Al(SO ₄) ₂	卅	-
CuSO ₄	-	-
MnO ₂	-	-
NH ₄ Cl	-	-
KCl	-	-
SiO ₂	+	+
NaCO ₃	-	-

Notic -; tintless
 +; greyish
 ×; yellowish
 (); tint of the treated raw silk
 concentration of and Mg water, 5°dH
 // of the other salt water, 5ppm

하고 卽 다음과 같은 型式으로 H 結合을 絶斷함으로써 變性を 일으켜 溶解性を 增加시키는 것이다.



但 A: 酸性基 B: 鹽基性基
 : 水素結合

2. 織度成分 以外の 鹽類와

解舒促進劑混合作用과의 sericin 溶解性關係

Ca 및 Mg 硬度成分 以外の 溶存鹽類와 解舒促進劑의 作用사이에는 "Seracol 100"을 處理한 경우 重金屬鹽 (Fe, Al, Cu, Mn)의 增加는 sericin 溶解性を 減少시켰으며 NH₄Cl 와 KCl 의 增加는 sericin 溶解性に 큰 影響을 주지 못했고 Na₂SiO₃, Na₂CO₃ 等の alkali性 金屬鹽의 增加는 Table 3 에서와 같이 溶解性を 顯著히 增加시켰다. 간단한 NaCl 과 Na₂SO₄ 와 같은 中性鹽에 의해서도 卵白albumin 의 弱 alkali性 Biuret 反應은 活性化하는 것을 考慮하면 分子影態의 modification 이 어느 程度 일어나는 것으로 생각되는데 이러한 點에서 Na₂CO₃ 등이 sericin 溶解性に 影響한다고 推測된다. 또 KCl, KCNS 및 K₂SO₄ 에도 卵白albumin 의 熱變性を 促進하는 作用이 있으나 그 影響은 alkali性에서 나타나지 않고 等電點 및 酸性에서만 나타난다는데서 KCl

Table 3. The relation of sericin solubility between salt and reelability aid reagent.

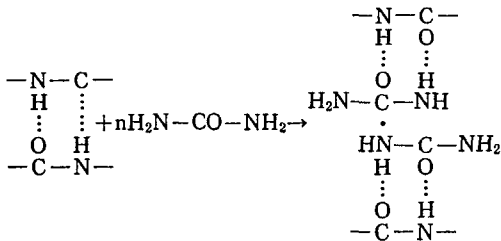
Component	Treatment	Amount(ppm)	Amount(ppm)						
			1	2	5	10	15	20	25
Fe	T ₁		7.06	6.94	5.69	5.63	5.44	5.13	5.13
	T ₂		6.81	6.88	5.50	5.56	5.38	5.19	5.06
	T ₀		6.56	6.38	5.56	5.25	5.00	4.69	4.38
Al	T ₁		6.88	6.63	6.13	5.63	5.13	5.00	4.56
	T ₂		6.94	6.50	6.19	5.88	5.06	5.06	4.50
	T ₀		6.81	6.38	6.13	5.75	5.25	5.06	4.88
Cu	T ₁		7.38	6.94	6.56	6.31	5.94	5.50	5.31
	T ₂		7.25	6.88	6.63	6.44	6.00	5.38	5.19
	T ₀		6.69	6.50	6.25	5.88	5.63	5.13	5.00
Mn	T ₁		7.13	7.25	6.69	6.50	6.13	5.81	5.56
	T ₂		7.19	7.31	6.63	6.56	6.06	5.94	5.69
	T ₀		6.88	6.75	6.19	6.00	5.75	5.44	5.31
NH ₄	T ₁		7.56	7.50	7.38	7.44	7.50	7.56	7.50
	T ₂		7.38	7.13	7.19	7.25	6.81	7.31	7.06
	T ₀		6.94	6.63	6.69	6.69	6.81	6.75	6.63

K	T ₁	7.50	7.38	7.44	7.13	7.38	7.13	7.25
	T ₂	7.25	7.44	7.38	7.31	7.06	7.25	6.94
	T ₀	6.88	6.75	6.69	6.56	6.75	6.81	6.63
Si	T ₁	7.63	7.88	8.13	8.19	8.13	8.38	8.50
	T ₂	7.50	7.81	7.94	8.06	8.00	8.00	8.19
	T ₀	7.38	7.50	7.50	7.63	7.75	8.00	8.13
Na	T ₁	7.81	8.06	8.31	9.25	9.81	10.63	10.75
	T ₂	7.88	8.19	8.25	9.31	9.75	10.50	10.44
	T ₀	7.56	7.69	8.00	8.50	9.25	9.75	10.44

Notice Fe.....FeSO₄ Al.....Al(SO₄)₂ Cu.....CuSO₄
Mn.....MnO₂ NH₄.....NH₄Cl K.....KCl
Si.....SiO₂ Na.....Na₂CO₃
T₁; 1000 times diluted "Seracol 100" water
T₂; 2000 times "
T₀; Control

等の sericin 溶解성에 미치는 影響이 크지 않은 것으로 解釋된다.

Mirsky²⁾(1938) alcohol 과 acetone 과 같은 有機溶媒 그리고 尿素, guanidine 鹽, salycil 酸鹽에 의해서도 變性이 일어나는데 이들이 잘 H 結合을 일으킬 수 있으므로 이들이 切斷된 peptide 鎖의 中에 들어가 peptide 鎖사이의 H 結合에 代身하여 自身이 結合하여 peptide 鎖를 解離한다고 想像했다. 例를 들면 尿素는 다음과 같이 結合하는 것으로 說明했고

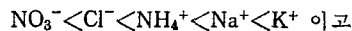


尿素的 誘導體로서 n-methyl urea 및 o-methyl isourea 의 鹽酸鹽도 같은 效果가 있었지만 symmetrical인 nn'-dialkyl 誘導體에는 變性效果는 없었다고 했으며 acetamide 로 尿素와 같이 蛋白質分裂을 일으키지만 -SH基를 有離시키는 效果는 없다고 했다. guanidine 誘導體도 methyl-guanidine鹽酸鹽은 有效하지만 as-dimethyl guanidine 鹽酸鹽에는 效果가 적고 arginine 에서는 전혀 效果가 없으며 또 guanidine鹽이 蛋白質의 SH를 活性化하는 効力은 그 陰이온에 의하여도 다르게 된다고 했는데 即 bromide, iodide, thiocyanate는 卵白albumin의 SH에 對하여 이미 3 mol에서 最大의 效果를 나타냈지만 chloride는 5mol에서 sulfate carbonate, acetate

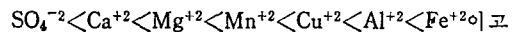
는 6 mol에서도 充分한 效果를 내지 못했으며 따라서 guanidine鹽의 效果는 그 陰이온과 共同作用에 의한다고 說明했는데 製絲用水中에 溶存하는 鹽類가 陰이온의 差異에 따라 sericin에 미치는 影響이 다른 것도 이와 같은 現象에 符合되는 것으로 思料된다.

역시 小林(1960)도 蠶絲는 대개 負의 電荷를 띠고 있으므로 陽이온의 影響이 크게 되는데 陽이온의 吸着은 原子價의 增大에 따라 增加하는 傾向이며 그 順序는 Na⁺>K⁺>NH₄⁺>Ca⁺²>Mg⁺²>Al⁺²>Fe⁺²로 定했고 陰이온의 影響은 陽이온만큼 顯著하진 않지만 兩性電解質인 sericin의 凝固에 어느 程度 關係하여 Hofmeister의 이온系列에 따라 SO₄⁻²>CH₃COO⁻>Cl⁻>NO₃⁻>I와 같이 說明했고

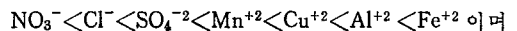
a) 膨潤, 擴散 또는 透過性を 純水에서 促進 또는 增大시키는 힘은



b) 膨化, 通過性的 阻止(收斂)의 힘은



c) 凝固, 沈澱, 吸着力이 큰 것은



이들 이온의 作用은 그 濃度 및 pH 價에 의해 그 影響하는 程度가 다르며 乾燥에 따라 sericin의 水和性은 減少하고 電解質에 對한 安定性を 增大시켜 준다고 報告한바 있는데 解舒促進劑 無處理區인 경우 上記 說明과 大體로 一致하는 傾向이다.

한편 기타 鹽類用水의 "Seracol 100" 添加에 의한 色變화를 보면 Al(SO₄)₂와 Fe(SO₄)₂에서 顯著했는데 特히 Al(SO₄)₂를 絲絲湯에 添加하면 pH 價가 低下하고 電氣傳導度는 增加하여 解舒促進劑의 疎水性화를 促進

시키고 繭絲에의 吸着을 阻害하여 sericin 凝集의 要因이 되므로서 그 溶解性을 顯著히 減小시킨 것이며 Fe 鹽 用水의 色變化에 있어서 “Seracol 100” 添加區는 無添加區보다 濃黃色을 나타냈고 用水에 處理된 生絲의 色澤을 보면 無添加區에 處理된 生絲의 色澤이 Fig. 4 에서와 같이 濃黃色을 띠는 것으로 보아 “Seracol 100”이 Fe^{+2} 의 酸化를 促進시키므로서 不活性化하여 生絲에의 吸着을 阻害하고 用水中에 溶存시키므로서 用水의 色은 濃하지만 그 用水에 處理된 生絲의 色은 그보다 淡色을 띠는 것으로 推測된다.

3. 鮮舒促進劑가 滲透力에 미치는 影響

鮮舒促進劑處理가 滲透力에 미치는 影響에 있어서 處理後 10 分까지는 無處理區에 比하여 1000 倍稀釋區는 2 倍의, 2000 倍 稀釋區는 約 1.5 倍의 滲透力을 갖다가 時間이 經過함에 따라 그 隔差는 減小되어 2 時間後에는 1000 倍區와 2000 倍區와는 같은 水準이었고 無添加區는 若干 低下하는 傾向이었으며 3 時間以後 6 時間까지는 오히려 2000 倍區가 1000 倍區보다 조금 增加한 편이었고 以後는 처음과 같은 傾向으로 隔差가 벌어져 24 時間 經過後에는 1000 倍區 71mm, 2000 倍區 67 mm, 無處理區 53mm 로 되었다. Fig. 5 에서와 같이 “Seracol 100” 添加區가 無處理區보다 滲透力이 顯著히 높은 것은 表面張力의 減少에 따른 吸着力의 增大에 의한 것이고 無處理區에서는 用水에 浸漬된 部分에 氣泡가 많이 發生하여 물의 吸着力을 減少시킨 것이며 中

間에 “Seracol 100”의 1000 倍稀釋區와 2000 倍稀釋區에서 上昇力의 差異는 그 用水를 原水로 使用했기 때문에 溶存하고 있는 鹽類의 影響에 의한 것으로 推測되며 처음과 끝에서 上昇力이 1000 倍稀釋區가 > 2000 倍稀釋區보다 큰 것은 上記한 바와 같이 界面活性劑의 濃度와 表面張力과의 關係(Fig. 6)에서 說明될 수 있다.

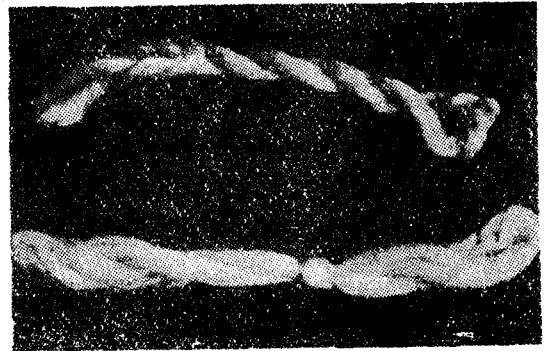


Fig. 4. The affect of “Seracol 100” on the tint of raw silk in $FeSO_4$ water.
A; the raw silk treated in control
B; the raw silk treated in 1000 times diluted “Seracol 100” water.

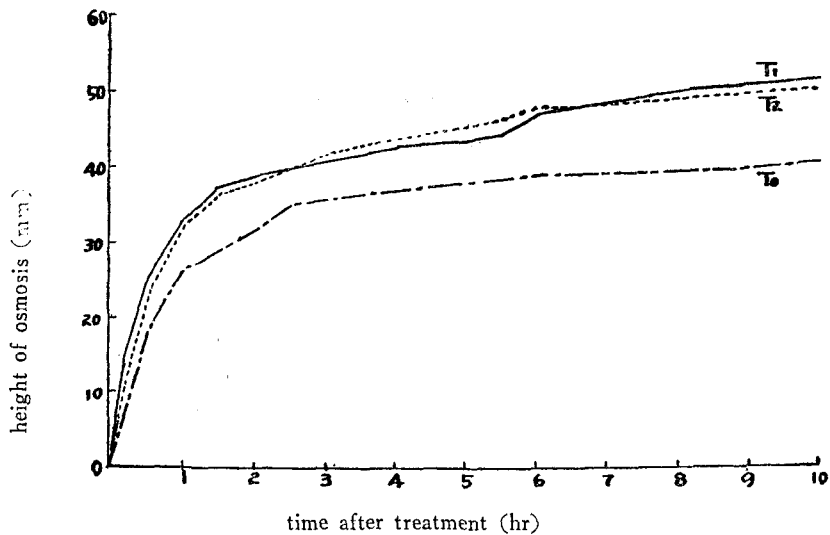


Fig. 5. The affect of reelability aid reagent on osmosis of filature water.

Notice T₁; 1000 times diluted “Seracol 100” water
T₂; 2000 times diluted “Seracol 100” water
T₀; Control

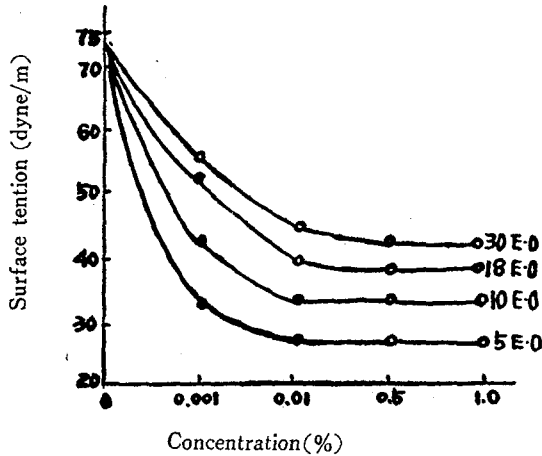


Fig. 6. The relationship between concentration of reagent and surface tension

4. 解舒促進劑가 繭層硬度成分에 미치는影響

解舒促進劑가 繭層硬度成分의 溶出에 미치는影響에 있어서 "Seracol 100"을 處理하지 않은 各各의 硬度成分用水(3°dH)에서의 繭層處理後 用水의 硬度는 Table 4에서와 같이 處理前보다 약간의 增加를 보였는데 이것은 繭層成分中에 있는 硬度成分의 溶出에 의한 것이며 荻原(1963)는 水道水와 蒸溜水에 繭層을 處理하여 그 處理用水의 硬度變化에 對하여 調査하였는데 低硬度區에 있어서는 繭層硬度成分의 溶出에 의해 약간 增加한다는 것을 認定하였고 金¹⁰⁾(1969)도 硬度成分이 50 ppm 以下の 低硬度區에서는 繭層에서의 溶出된 硬度成分에 의해 繭層處理用水의 硬度가 增加한다고 報告한 바 있다. "Seracol 100"을 添加한 경우 繭層을 處理한 後에 있어서 用水의 硬度가 處理前의 硬度和 거의 같

Table 4. The affect of reability aid reagent on variation of hardness degree

Components	Treatment		
	Obtained °dH	T ₁	T ₂
CaCl ₂	2.9	2.8	3.1
CaSO ₄	2.8	2.9	3.2
Ca(NO ₃) ₂	3.0	3.1	3.2
CaCO ₃	2.9	2.8	3.0
MgCl ₂	3.1	3.0	3.3
MgSO ₄	3.0	3.1	3.5
Mg(NO ₃) ₂	2.7	2.8	3.1
MgCO ₃	2.9	2.8	3.0

Notice Standard dH°; 3°dH

T₁: 1000 times diluted "Seracol 100" water

T₂: Control

은 것은 "Seracol 100"이 繭層에 吸着되어 繭層中의 硬度成分溶出을 阻害하는 것으로 推測된다.

V. 摘 要

本論題는 製絲工場에서 使用하고 있는 用水中에 比較的 많이 含有되어 있는 硬度成分 및 기타 無機成分이 解舒促進劑 特히 1965年 本人이 開發한 "Seracol 100"의 sericin 溶解性에 어떻게 影響을 미치는가를 究明하기 위해 遂行된 것인바 얻어진 結果를 要約하면 다음과 같다.

1) 硬度 5°dH 以下에서는 硬度成分의 差異에 關係없이 "Seracol 100" 添加區에서 sericin 溶解量이 많았으나 10°dH 以上에서는 成分의 種類에 따라 差異가 있었고 (MgCO₃)₄ · Mg(OH)₂ 以外에는 一般的으로 硬度가 높아짐에 따라 sericin 溶解量은 減少하였으며 解舒促進劑의 濃度에 관한 效果로서 "Seracol 100"의 1000 倍稀釋區와 2000 倍稀釋區사이에는 큰 差를 認定할 수 없었다.

2) 硬度成分別 sericin 溶解性에 미치는 差異는 "seracol 100" 處理區에서는 Mg 硬度 > Ca 硬度이나, 無處理區에서는 Mg 硬度 < Ca 硬度로 되었다.

3) 硬度成分의 鹽類形態別 sericin 溶解性에 미치는 影響은 "Seracol 100" 無處理區에서 NO₃ > Cl > SO₄ 이었고 "Seracol 100" 處理區에서는 硬度 10°dH 以下에서 NO₃⁻ > SO₄⁻² > Cl⁻ 이고, 15°dH 以上에서는 SO₄⁻² > NO₃⁻² > Cl⁻ 이었다.

4) Ca 및 Mg 硬度成分以外的 溶存鹽類와 解舒促進劑의 作用사이에는 "Seracol 100"을 處理한 경우 重金屬鹽(Fe, Al, Cu, Mn)의 增加는 sericin 溶解性을 減少시켰으며 其他鹽類의 增加는 sericin 溶解性에 큰 影響을 주지 못했고 alkali 性 金屬鹽의 增加는 溶解性을 顯著히 增加시켰다.

5) "Seracol 100" 添加에 의한 硬度成分 및 鹽類用水의 色變化는 Ca鹽用水가 Mg鹽用水에서 보다 컸으며 기타 鹽用水中 Al, Fe鹽用水 以外에는 變化가 거의 없었으나 特히 Fe鹽用水에서의 色變化는 "Seracol 100" 處理區가 無處理區에서 보다 크고 그 水用에 各各 處理된 生絲의 色澤은 이와 反對로 나타난 것으로 보아 "Seracol 100"이 Fe⁺²의 活性化를 阻害하여 生絲의 吸着을 抑制하는 作用을 가지고 있다고 思料된다.

6) "Seracol 100"이 滲透力에 미치는 影響에 있어서 用水의 上昇力은 處理後 2 時間까지는 "Seracol 100" 1000 倍稀釋區 > 2000 倍稀釋區 > 無處理區이었으나, 2 時間後부터 6 時間까지에서는 2000 倍稀釋區 > 1000 倍稀釋區 > 無處理區이고 以後는 처음과 같은 順으로 되었다.

7) 解舒促進劑와 硬度變化와의 關係에서 單一硬度成分用水에 繭層을 處理하는 경우 “Seracol 100”을 稀釋하면 그 用水에서의 硬度變化는 거의 없으나 稀釋하지 않으면 用水의 硬度는 약간 높아진다는 點에서 “Seracol 100” 이 用水中の 硬度成分이외에도 繭層中の 硬度成分溶出을 減少시키는 作用을 하는 것으로 推測된다.

VI. 參 考 文 獻

- 1) 赤堀四郎・水島三一郎(1954); 蛋白質化學(2): 555-560
- 2) A.E. Mirsky(1938); Biol. 6: 150
- 3) 本多岩次郎(1891); 製絲用水質試驗. 蠶絲試驗成績(8): 56-74
- 4) 井上柳梧(1924); 製絲用水中含られる鹽類中 解舒に 影響ある鹽類に 就て. 大日本蠶絲會報(33); 383: 23
- 5) 飯田絃(1968); 絹の 迅速精練に 關する研究.(主として 界面活性劑の 影響) 絲綢研集(18): 102~105
- 6) 井上柳梧(1932); 各種繭層の 溫水に 對する 窒素の 溶解率. 日蠶雜 5(1);
- 7) 小林安(1959); sericin 溶解性に 及ぼす 諸性質. TAMA. (4): 30~35
- 8) 小塚多吉(1957); 製絲藥劑としての 非 ion 活性劑について. 織學報 2(1): 127~138
- 9) 北村愛夫(1965); 界面活性劑の繭層 浸透力について(II). 絲綢研集(15): 56~60
- 10) 金炳豪(1969); 製絲用水의 水質이 繭層 sericin 溶解性に 미치는 影響. 生檢研究報告(I): 71~75
- 11) 小田良平(1963); 界面活性劑の 基礎的性質と作用: 526~530
- 12) 北村愛夫(1960); 製絲用湯ならびに 繰絲中の 重金屬(Fe, Cu)について 日蠶雜 29(6): 525~528
- 13) 中條紀三(1960); 製絲用水의 水質調査から 取った 事實について 日蠶雜誌(35): 20~21
- 14) 小川幸男(1962); 製絲用水について 絲綢研集(12): 271~279
- 15) 峰茂清(1961); 生絲收率向上に 對する 製絲用水の 硬度가 繰絲成績に 及ぼす影響. 絲綢研集(11): 215~222
- 16) 秋永義明(1964); セリシンの X線的研究(1). 日工化 39(12): 935~938
- 17) 三宅泰雄, 北野康(1964); 水質化學分析法: 50~51
- 18) 中川房吉(1957); 非 ion 活性劑による 繰絲試驗成績. 日蠶雜 26(3): 243.
- 19) 荻原清治(1963); 煮繭に 對する溫度及び 硬度の 相互作用について. 絲綢研集(13): 60~64
- 20) ———(1965); 製絲用水の研究(IV). 精練用水について. 絲綢研集(15): 131~133
- 21) ———(1967); セリシン水溶液の 舉動に 關する研究(II) 絲綢研集(17): 45~48
- 22) ———(1960); 繭處理中に 對する 製絲用水の 水質變化. 絲綢研抄(10): 24~30
- 23) ———(1962); 用水中の 含有成分が 繭層溶解性及び 繭解舒に 及ぼす影響. 文部研報集. 農學編(II) 36 集錄(1): 269
- 24) 鈴木三郎(1957); 製絲藥劑の 合成ならびに その 使用法に 關する研究. 蠶研 30: 87~93
- 25) 佐藤歌子, 北村愛夫(1963); 有機系金屬封鎖劑による 製絲用水中の 鐵 ion の 活性封鎖について. 日蠶雜 32(5): 292~296
- 26) 東京大學農藝化學教室(1964); A.O.A.C.法 實驗農藝化學(4版). 上卷: 126-127. 下卷: 63
- 27) 吉田勝(1961); 製絲用水中の 微量鹽類が 繰絲に 及ぼす影響について. 日蠶雜 30(3): 267
- 28) 山田篤(1963); 製絲用水における 硬度の 意義について. 蠶研彙報(11): 16~24
- 29) 山田篤(1961); 混濁による 水質の 變化と 絲質にの 影響. 日蠶雜. (303): 267~268