

製絲過程 前後에서의 蘭絲세리신의 物理化學的 性質變化에 關한 研究

南 重 熙

서울大學校 農科大學

Studies on the Physical and Chemical Denatures of
Cocoon Bave Sericin throughout Silk Filature Processes

Joong Hee Nahm

College of Agriculture, Seoul National University

SUMMARY

The studies were carried out to disclose the physical and chemical properties of sericin fraction obtained from silk cocoon shells and its characteristics of swelling and solubility.

The following results were obtained.

I. The physical and chemical properties of sericin fraction.

- 1) In contrast to the easy water soluble sericin, the hard soluble sericin contains fewer amino acids include of polar side radical while the hard soluble amino acid such as alanine and leucine were detected.
- 2) The easy soluble amino acids were found mainly on the outer part of the fibroin, but the hard soluble amino acids were located in the near parts to the fibroin.
- 3) The swelling and solubility of the sericin could be hardly assayed by the analysis of the amino acid composition, and could be considered to be closely related to the compound of the sericin crystal and secondary structure.
- 4) The X-ray patterns of the cocoon filament were ring shape, but they disappeared by the degumming treatment.
- 5) The sericin of tussah silkworm (*A. pernyi*), showed stronger circular patterns in the meridian than the regular silkworm (*Bombyx mori*).
- 6) There was no pattern difference between Fraction A and B.
- 7) X-ray diffraction patterns of the Sericin I, II and III were similar except interference of 8.85Å (side chain spacing).
- 8) The amino acids above 150 in molecular weight such as Cys. Tyr. Phe. His. and Arg. were not found quantitatively by the 60 minutes-hydrolysis (6N-HCl).
- 9) The X-ray pattern of 4.6Å had a tendency to disappear with hot-water, ether, and alcohol treatment.
- 10) The partial hydrolysis of sericin showed a cirucular interference (2Å) on the meridian.
- 11) The sericin pellet after hydrolysis was considered to be peptides composed with

specific amino acids.

- 12) The decomposing temperature of Sericin III was higher than that of Sericin I and II.
- 13) Thermogram of the inner portioned sericin of the cocoon shell had double endothermic peaks at 165°C, and 245°C, and its decomposing temperature was higher than that of other portioned sericin.
- 14) The infrared spectroscopic properties among sericin I, II, III and sericin extracted from each layer portion of the cocoon shell were similar.

II. The characteristics of sericin swelling and solubility related with silk processing.

- 1) Fifteen minutes was required to dehydrate the free moisture of cocoon shells with centrifugal force controlled at 13×10^4 dyne/g at 3,000 R.P.M.
- 2) It took 30 minutes for the sericin to show positive reaction with the Folin-Ciocalte reagent at room temperature.
- 3) The measurable wave length of the visible radiation was 500-750m μ , and the highest absorbance was observed at the wave length of 650m μ .
- 4) The colorimetric analysis should be conducted at 650m μ for low concentration (10 μ g/ml), and at 500m μ for the higher concentration to obtain an exact analysis.
- 5) The absorbing curves of sericin and egg albumin at different wave lengths were similar, but the absorbance of the former was slightly higher than that of the latter.
- 6) The quantity of the sericin measured by the colorimetric analysis, turned out to be less than by the Kjeldahl method.
- 7) Both temperature and duration in the cocoon cooking process has much effect on the swelling and solubility of the cocoon shells, but the temperature was more influential than the duration of the treatment.
- 8) The factorial relation between the temperature and the duration of treatment of the cocoon cooking to check for sericin swelling and solubility showed that the treatment duration should be gradually increased to reach optimum swelling and solubility of sericin with low temperature(70°C). High temperature, however, showed more sharp increase.
- 9) The more increased temperature in the drying of fresh cocoons, the less the sericin swelling and solubility were obtained.
- 10) In a specific cooking duration, the heavier the cocoon shell is, the less the swelling and solubility were obtained.
- 11) It was considered that there are differences in swelling or solubility between the filaments of each cocoon layer.
- 12) Sericin swelling or solubility in the cocoon filament was decreased by the wax extraction.
- 13) The ionic surface active agent accelerated the swelling and solubility of the sericin at the range of pH 6-7.
- 14) In the same conditions as above, the cation agent was absorbed into the sericin.
- 15) In case of the increase of Ca and Mg in the reeling water, its pH value drifted toward the acidity.
- 16) A buffering action was observed between the sericin and the water hardness constituents in the reeling water.
- 17) The effect of calcium on the swelling and solubility of the sericin was more moderate than that of magnesium.
- 18) The solute of the water hardness constituents increased the electric conductivity in the reeling water,

I. 緒 言

家蠶 sericin 은 絹絲 fibroin 的 周圍를 被覆하고 누에가 吐絲營繭할 때 膠着物質로서의 작용내지는 絹絲의 境膜的 性質까지를 지배한다. 그러므로 고치 삶기에서부터 실커기 및 製織工程에 이르기까지 sericin 的 물리화학적 성질은 生絲의 生産과 그의 品質 및 絹織物에 까지 영향하므로 sericin 的 해명은 製絲技術의 중요한 課題의 하나이다. 따라서 現在까지 행하여진 sericin 研究의 主要方向을 들이켜 보면 sericin 을 化學적 方法으로 分別沈澱시켜 易溶性 및 難溶性 sericin 으로 分類하고 이들사이에 化學組成의 차이가 있는지의 與否를 검토해 왔다. 한편 易溶性 및 難溶性兩 sericin 간에 蘭層上에 있어서 그 構成比率에 대한 研究가 主로 행하여졌다고 생각된다. 일반적으로 sericin 的 구조는 복잡하고 그의 coagulation에 대하여도 많은 異論이 있으나 아직 명확한 結論을 얻지 못하고 있다. 그理由는抽出過程에 있어서 sericin 的 變性과 崩壞에 기인된다고 생각된다. 이러한 의미에서 未變性 sericin 으로서 sericin 蠶⁽⁴⁵⁾의 絹絲腺 內容物을 사용하여 amino 酸組成에 대하여 상세한 실험이 행하여졌고 Nds 蠶의 絹絲腺 內容物과 Mosher 法으로抽出한 sericin 을 等電點, 赤外線吸收 spectrum 法, 示差熱分析法 및 X-線 回折圖 등으로 비교한 결과 큰 차이가 없음을 보고한 바 있다.

이상에서와 같이 易溶性 sericin 과 難溶性 sericin 사이에는 化學的으로나 構造的으로도 명백한 차이가 있다고 결론을 짓기에는 困難하다고 추정하고 있다. 이러한 研究結果는 어디까지나 native 한 sericin 的 本質을 알아보려는 意圖에서 행하여졌지만是 實際 製絲工程에서의 蘭層 sericin 은 각종의 变形을 받기 마련이다. 즉 生蘭의 級蛹乾燥 煮繭 및 繯絲는 물론 製織工程에서의 精練에서 sericin 은 乾熱과 濕熱의 变形을 받는다. 이러한 變性要因으로 말미암아 易溶性의 Sericin A 는 難溶性의 Sericin B 로 轉向하고 이로 말미암아 실커기 공정에 있어서는 고치 실의 품질처리에 困難을 초래하게 된다.

이研究는 첫째 sericin 에 관한 一連의 연구로서 여러 가지 처리로 分離된 각종 sericin fraction 의 차이를 알기 위하여 다음과 같은 사항에 대하여 實驗하였다.

- ① 液體 chromatography 法에 의한 fraction 別 아미노酸組成의 차이.
- ② sericin fraction 別 X-線 回折分析.
- ③ sericin 的 加水分解過程에 있어서의 舉動.
- ④ 示差熱 및 赤外線 spectrum 分析에 대하여 檢討하였다.

둘째는 위의 基本的인 實驗結果에 기초를 두고 製絲工程에 있어서 고치실품질새를 向上시켜 보자는 기초적인 입장에서 다음 사항에 대하여 實驗하였다.

- ⑤ 蘭層 sericin 的 膨潤, 溶解 測定方法에 관한 實驗.
- ⑥ 生蘭處理 및 膨潤, 溶解度條件에 따른 sericin 的 膨潤, 溶解特性에 관한 實驗.
- ⑦ 蘭層 sericin 的 膨潤 溶解에 미치는 界面活性劑의 作用에 關한 實驗.
- ⑧ 用水硬度成分이 蘭層 sericin 에 미치는 影響에 관한 實驗等이다.

— 감사의 말씀 —

이研究를 實施함에 있어서始終指導를 배풀어 주셨든 서울大學 農科大學 崔炳熙 博士任, 金洛禎 教授任朴光義 博士任께 感謝의 뜻을 表하는 바입니다.

한편 實驗에 많은 便宜를 주셨든 京都 工藝纖維大學 纖維學部 有本肇 博士께도 感謝 드립니다.

끝으로 原稿整理에 助力해 주셨든 農村振興廳 繢業試驗場 宋基彥 研究官 그리고 河正根 學兄에게도 感謝의 뜻을 表합니다.

II. 研究史

종래 sericin 的 아미노酸의 定量은 paper chromatography 法⁽¹⁰⁾에 따랐었지만 최근에 와서는 column chromatography⁽⁴⁵⁾ 微生物에⁽¹⁹⁾ 의한 定量을 비롯하여 ion 交換 cellulose chromatography 法⁽⁴⁴⁾으로 분석보고된 바를 볼 수 있다. X-線 回折法에 의한 sericin에 관한 연구는 清水⁽⁴³⁾가 絹絲腺 sericin 을 分離하여 未伸長 sericin 과 伸長 sericin 的 X-線 回折圖를 報告한 바에 이어 최근 青木⁽⁴⁾는 Nds 蠶의 蘭層 sericin 을 分離透析한 후 凍結乾燥를 행하여 X-線 回折圖에 대한 결과를 報告하고 있다.

한편 石川 (1974) 등도⁽⁹⁾ 絹絲腺에서抽出한 粉末 sericin 과 sericin 蘭에서抽出한 fraction 的 X-線 回折強度를 比較하였다. 示差熱分析 및 赤外線吸收에 關한 研究^(4, 9, 20)에 있어서는 sericin 的 微細組織의 차이를 밝히려고 수행된 바가 많다. 즉 青木⁽⁴⁾는 示差熱分析에서 높은 熱에 의한 變性을 받은 Nds 蠶 sericin 을 다시 赤外線에 由여 示差熱方法과 赤外線方法에서 얻어진 結果를 比較했으며 石川⁽⁹⁾는 sericin 이 凝固할 때에 準安定한 狀態(易溶性)에서 보다 安定한 凝集狀態(難溶性)으로 轉向하는 일종의 準化學平衡(quasichemical equilibrium)

r;un)의 문제로 추정하고 이것을 물에 의하여 再結晶化 시킨 다음 다시 示差熱分析을 행하였다.

繭層 sericin 的 膨潤 溶解度 測定方法은 膨潤繭層을 紙에 끼우고 一定壓으로 눌러서 附着水分만을 紙에 吸着시키는 方法⁽⁴¹⁾과 遠心分離機^(13,14)를 사용하는 方法이 알려져 있다.

한편 sericin 的 溶解度測定方法으로서는 종래 重量法과⁽⁴¹⁾ Kjeldahl⁽⁴¹⁾法等이 사용되어 왔다. 그러나 어느 경우에도 缺點이 있어 適當한 方法이라고는 할 수 없다 즉 重量法은 試料를 乾燥함에 있어 長時間 to 要하고 Kjeldahl法은 加水分解, 蒸溜, 滴定등의 번거러운 操作이 必要하다.

著者는 위에서와 같은 理由에서 膨潤度는 遠心分離法 그리고 sericin 溶解度測定은 比色分析法에 의한 測定法을 시도해 보았다.

繭層 sericin 的 膨潤 溶解에 대하여 보면 이를 支配하는 要因이 많아서 이들 要因全體에 대하여 어는 결론을 얻는 일은 극히 곤란하다.

실제 고치실의 풀립새는 烹繭處理로서 이루어지고 이 때의 sericin은 膨潤 및 軟化 그리고 溶解가 隨伴되기 때문에 生絲量은 물론 生絲의 品質에 영향하게 된다. 烹繭時의 繭層 sericin의 膨潤 溶解程度는 앞에서 언급한 바와 같이 많은 要因이 관여하고 있겠지마는 原料의 입장에서는 品種의 相異, 上簇條件의 良否를 들수 있고 製絲段階에서는 乾繭과 烹繭條件의 차이를 들 수 있다.

이러한 sericin의 膨潤, 溶解程度에 관한 溫度效果에 대하여도 金子⁽¹⁶⁾ 奥等⁽³⁷⁾은 서로 다른 見解를 보고한다.

한편 小林 등⁽²²⁾은 繭層의 膨潤, 溶解性을 比較하기 위해서는 繭殼의 構造등의 形質的 要因을 고려할 必要가 있다고 했다.

繭層의 內外層別로 sericin의 含量이 다르다는 보고와⁽¹³⁾ 繭層中에 存在하는 蛋物質 및 油脂物은 抗潤性⁽³⁶⁾을 가졌으며 이들 物質은 高溫으로 處理하는 경우 繭層이 쉽게 젖게되어 이러한 性質이 sericin의 膨潤, 溶解에 영향한다고 하였다.

Sericin과 界面活性劑와의 作用에 關하여는 옛부터 많은 보고가 있다 특히 界面活性劑가 고치실 풀립새에 미치는 效果는 界面活性劑의 繭層에서 渗透作用, 低表面張力, 溶解性, 粘度 및 挥發性등의 性質에 起因하는 것으로 알려져 있다.

III. 實驗材料 및 方法

1. Sericin Fraction의 物理化學的特性에 關する 實驗

1) sericin fraction의 分離

Mosher法으로 生繭 및 乾繭 그리고 繭層別로 溶解한 sericin 水溶液을 遠心分離機(3,000 R.P.M.)로 30分間 遠心分離하여沈澱部分과 溶液部分을 分別하였다. 그후 cellophane 膜을 사용하여 처음에는 水道에서 2晝夜 透析하고 이어서 蒸溜水로 1晝夜間 透析을 완료하였다. 透析이 끝난 試料는 冷凍乾燥器用 flask에 옮겨 冷凍附着시켰다.

그후 冷凍乾燥器本體에 固定시키고 真空 pump를 作用시켜 flask內의 試料가 壁面에서 脫落하고 外壁의 附着된 霜이 없어질 때까지 冷凍乾燥시켰다.⁽³⁸⁾

flask의 冷凍槽에는 aceton, chloroform 및 dry ice로 冷却하면서 試料를 만들었다.

2) 液體 chromatography法에 의한 sericin의 amino acid 分析

가) 試料의 調製

A. sericin 10mg를 精秤하여 試驗管(12×120mm)에 취하고 6N-HCl 3ml를 加入했다.

B. 試驗管은 vacuum pump를 사용하여 吸引하고 空氣를 除去한 다음 밑으로부터 7~8 cm部位에서 gas burner로서 封閉했다.

C. 110°C의 恒溫器에서 22時間 加水分解시켰다.

D. 分解終了後 試驗管은 切斷하여 10ml beaker에 옮기고 0.5ml 씩의 蒸溜水로 3回 水洗하여 beaker에 옮겨 담았다.

E. 水浴上에서 蒸溜水 2~3 ml 씩을 加하여 乾燥하는 操作을 2~3回 반복하며 鹽酸을 蒸發除去했다.

F. 完全히 乾固한 다음 pH 2.2의 稀釋用 buffer를 加하여 5ml가 되도록 定容하여 amino acid 分析用試料로 하였다.

나) 分析

A. analyzer ; Model Hitachi KLA-3

B. resin ; Amberlite IR 120

C. column size와 sample size

0.9×15cm ; 1.0ml

0.9×150cm ; 0.5ml

D. flow rate ; 30ml/hr

E. 溫度 ; 50°C

3) X-線 回折分析

가) 粉末 棒狀試料

粉末狀의 sericin fraction에 X-線을 照射하기 為해서는 우선 粉末을 固定해야 하므로 얇은 非結晶狀態의 濑粉膜을 使用하여 棒狀試料로 만들었다.

棒狀試料로 하기 위해서는 유리관을 直徑 2 mm 정도의 圓筒 road를 만들어 實驗에 供하였다.

나) X-線 回折寫眞의 촬影에 있어서는 理學電氣製의 X-線發生裝置를 사용하였다.

撮影에 있어서는 nickel filter, camera-film 間 거리 30 mm, 40kv, 20m A로 3시간 照射했다.⁽²⁸⁾

4) 示差熱 및 赤外線分析

가) 示差熱分析 (D.T.A.)

D.T.A 分析을 Beckman 型을 사용하여 micro 法⁽⁹⁾으로 測定하였다.

測定條件은, 基準物質 α -Al₂O₃, 試料要量 3mg, 升溫速度 10°C/min, 霧圍氣는 空氣中으로 하였다.

이 實驗에 供試된 試料는 Sericin A 와 B fraction, 그리고 Sericin I, II, III 과 外, 中, 內層別 fraction의 粉末을 比較 測定했다.

나) 赤外線吸收分析⁽⁴⁾

上記 7種의 試料에 대한 D.T.A 分析 結果를 詳細히 檢討할 목적으로 赤外線分析을 행하였다.

이 경우의 測定條件은 試料 1mg에 대하여 KBr 200 mg의 비율로 錠劑를 만들어 波數 4,000~500cm⁻¹의 領域에서 측정하였고 chart speed는 200cm⁻¹/min 이었다. 그리고 赤外線分光光度計는 Beckman 型을 使用하였다.

2. 製絲工程에서의 Sericin의 膨潤, 溶解에 關한 實驗

1) 藜層 sericin 的 膨潤 및 溶解度測定法

가) 膨潤度

(1) 供試材料: 1971年度 京都工藝纖維大學 附屬農場

產春嶺×鍾月과 蟻103×蠻104의 切開繭層을 사용하였다. 試料는 繭層을 길이 방향으로 5×8 mm로 절단한 것으로 1回의 使用量은 0.5g로 精秤했다.

(2) 膨潤度測定: 電氣 heater를 사용해서 미리 冷却管을 설치한 Kjeldahl flask (200ml)에 100 ml의 증유수를 넣고 目的溫度에 이른 후 試料를 投入하였다. 그後 所定時間處理를 해하고 나서 glass filter로 濾別한 후에 遠心分離機에 의해 脫水하였다. 脫水後는 미리 desicator中에 준비된 秤量瓶에 넣는 즉시 무게를 달았다.

그 후는 drying oven을 使用하여 105°C로 乾燥시켜 無水量을 求한 후에 다음 式에 의하여 膨潤度를 구하였다.

$$S(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

단 S; 膨潤度

W₂; 試料를 遠心分離한 後에 重量 (g)

W₁; 試料를 乾燥한 後의 無水量 (g)

(3) 遠心分離에 의한 脫水: 3,000 R.P.M.에서 0, 5, 10, 15 및 20 分間 脫水하였다.

나) 溶解度

(1) sericin 的 分離

標準定量線을 만들기 위해 春嶺×鍾月의 生繭層을 사용하여 Mosher 法에 의해 sericin을 抽出하여 實驗에 供하였다.

(2) 標準 sericin 液의 調製

sericin의 fraction別 粉末을 弱 alkali 液(0.1N-NaOH 액에 Na₂CO₃을 넣어 2%液이 되도록 調整)으로 용해시키고 既知濃度의 akali sericin 水溶液을 만들었다.

이때 sericin의 용해를 완전히 하기 위하여 室溫에서 magnetic stirring法을 併用하였다.

이상과 같이 얻어진 alkali sericin 水溶液에서 比色定量用 sericin 液을 Table 1에 서와 같이 調製하였다.

Table 1. Sericin Preparation for Colorimetry

1. Alkali Sericin Solution	Sericin 200mg/100ml alkali solution								
2. Standard Sericin Solution (ml)	0.2	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0	10.0
3. Sample Solution ($\mu\text{g}/\text{cell}$)	16	40	56	80	120	160	240	400	800
4. Sericin concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	1.3	3.3	4.6	6.6	10.0	13.2	20.0	33.3	66.6

※ Remarks:

2. Distilled water was filled up to 10ml into standard sericin solution.

3. 0.4 ml of standard sericin solution was pipetted to the sample solution. Then chemical reagents and 10ml distilled water were added.

(3) 比色法 및 吸光度의 测定

Lowry 法^(2,38)에 의하여 發色시킨 試料液을 다음의 光電比色計를 使用하여 吸光度를 测定하였다.

Table 2. Types of Spectrophotometer and Cell

Spectrophotometer	Type	Cell	
		dia	form
Hitachi Co.	124	10mm	square pillar
Tokyo Koden Co.	ANA 7A	15mm	cylinder
Shimadzu Co	Spectronic 20	10mm	cylinder

phenol reagent 는 Nakarai(株)製 1.8N液을 1.0N로 稀釋하여 比色에 사용하였다.

(4) Kjeldahl 法에 의한 sericin 溶解度 测定

比色法에 의하여 얻어진 sericin 溶解量과 Kjeldahl 法으로 测定된 溶解量과를 비교하기 위하여 同一試料에 대하여 Kjeldahl 分析을 併行하였다.

2) 生繭處理 및 浸漬條件에 따른 sericin 的 膨潤, 溶解特性

가) 浸漬處理 및 時間과 sericin 的 膨潤, 溶解와의 關係

處理溫度條件은 30°C, 50°C, 70°C, 95°C로 하였고 時間은 15分, 30分, 60分, 90分으로 하되 生繭과 乾繭에 대하여 比較 檢討했다.

나) 乾熱處理에 의한 sericin 的 膨潤溶解와의 關係

生繭層의 乾熱處理溫度는 55°C, 80°C 및 105°C로 乾燥하고 乾熱의 接触시간이 60分, 120分, 240分, 300分과 360分인 때의 膨潤溶解度를 측정하였다.

다) 繭層의 두께와 sericin 的 膨潤溶解와의 關係

供試品種은 春蠶×鍾月과 蠶 103×蠶 104를 供試했으며 견중두께의 测定은 micrometer에 의하였다.

이 경우의 繭層 두께의 범위는 0.5mm, 0.5~0.6mm,

0.6~0.7mm와 0.7mm 以上으로 해하였다.

이상 나, 다項의 膨潤溶解의 處理條件은 95°C, 15分으로 하였다.

라) 繭層別 sericin 的 特性과 그의 膨潤, 溶解와의 關係

繭層別로 sericin 的 量的 比率과 易溶性 및 難溶性의 차이가 있음을 假定하고 內, 中, 外層別로 구분하여 测定하였다.

이 경우의 测定溫度는 95°C로 하고 時間에 있어서는 15分과 30分으로 2 品種에 대하여 比較 测定하였다.

마) 繭層의 蠕物質과 sericin 的 膨潤溶解와의 關係

alcohol과 ether로 繭層의 蠕物質을 제거한 試料의 경우 sericin 的 膨潤溶解度가 實際로 어떻게 되는지를 测定하였다.

이때 細切한 繭層을 다시 薄離하여 alcohol과 ether에 의한 wax 質의 除去를 하였다.

wax 質의 除去處理는 大型 Sohxlet를 사용하였고 ether만으로 12시간 抽出한 試料와 alcohol과 ether로 각각 24시간 抽出한 試料와를 비교 测定하였다.

3) 繭層 sericin 的 膨潤溶解에 미치는
界面活性劑의 影響

本 實驗에서는 構造的으로 差異가 있는 數種의 界面活性劑를 사용하여 繭層의 膨潤 및 sericin 溶解性에 미치는 効果를 觀察했다.

試料繭은 蠶 103×蠶 104를 供試하였으며 测定方法에 있어서는 前記한 膨潤測定法에 따랐다.

한편 sericin 粉末을 10^{-3} mol의 界面活性劑溶液으로 sericin 濃度가 10^{-3} mol이 되게 溶解시킨 殘渣를 偏光顯微鏡으로 관찰하였다. 이 實驗에 사용된 界面活性劑는 Table 3에 表示한 바와 같다.

Table 3. The used Surface Active Agents

Type	Agents	Code	Rational formula	Molecular weight
cation	1. cetyl pyridinium chloride	C. P. C	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15} \text{C}_2\text{H}_5\text{N}]^+ \text{Cl}^-$	339
	2. lauryl pyridinium chloride	L. P. C	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \text{C}_2\text{H}_5\text{N}]^+ \text{Cl}^-$	283
anion	3. sodium cetyl sulfate	S. C. S	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15} \text{OSO}_3]^- \text{Na}^+$	344
	4. sodium lauryl sulfate	S. L. S	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \text{OSO}_3]^- \text{Na}^+$	287
	5. sodium dioctyl sulfosuccinate	AEROSOL OT	$(\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOCH SO}_3^-)^{-} \text{Na}^+$	379
nonion	6. polypropylene polyethylene glycol ether	EPAN	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{a}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{b}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{cCH CH}_3$	2,200

4) 用水硬度成分이 蘭層 sericin 의 膨潤 溶解에 미치는 影響

硬度成分이 用水中에 溶存되어 있는 경우 sericin 的 膨潤 溶解에 미치는 影響이 用水分의 硬度成分自體인가 아니면 用水分의 pH 또는 電氣傳導度에 어떠한 變化를 초래하여 間接的으로 sericin 的 膨潤 溶解에 차이를 나타내는가를 알아보기 위해 實驗하기로 했다.

이 實驗에 있어서는 蒸溜水와 acid buffer 를 併用하였으며 用水硬度成分로서는 CaCl_2 , CaSO_4 , MgCl_2 및 MgSO_4 를 사용하였다. pH의 測定은 Beckman型 pH測定器 그리고 電氣傳導度의 測定은 柳本電氣傳導測定裝置를 사용하였다.

IV. 實驗結果 및 考察

1. Sericin Fraction의 物理化學的特性에 관한 實驗

1) sericin fraction 別 amino 酸組成

sericin의 amino 酸組成에 對하여는 1902년 Fisher 以來 많은 研究者에 의하여 研究, 報告되어 왔다. 그러나 蘭層 sericin 이 單一組成이나 혹은 2種以上의 成分으로 이루어 졌느냐에 對하여는 결정적인 結論을 내리지

못하고 있다.

즉 Mosher(1932), 伊藤(1938), 近藤(1943)은 蘭層을 加壓水 혹은 稀薄한 喪性소다 溶液으로 sericin 을 抽出하고 이것을 pH 4附近으로 調節하면 難溶性 sericin 이沈澱하고 다시 alcohol를 加하면 易溶性 sericin 이沈澱하므로 2種의 sericin 을 分離하였다.

이들 兩 sericin 에 對하여 佐佐木(1949), Lang(1948)은 化學的方法에 의하여 amino 酸組成을 比較하였고 岡本(1952) 등⁽³³⁾은 paper chromatography 法으로 定性的比較를 하였다.

이 結果 各研究者는 一定한 結論을 얻지 못하였다. 특히 sericin 이 fibroin 으로부터 抽出될 경우에는 加熱 혹은 알카리 成分에 의해 崩壞乃至는 變性을 일으키는事實에 對하여는 많은 研究者가 認定하고 있다. 筆者は 각각의 sericin에 對하여는 同一한 加水分離處理를 하였을 境遇에 있어서 amino 酸의 차이를 알아보기 위해 遂行한 바 다음과 같은 結果를 얻었다.

本實驗의 分析方法은 2) (가, 나)項에서 說明한 바와 같고 自動分析에 供試한 試料濃度는 10倍液으로 稀釋시켜 分析하였다. 한편 各各의 amino 酸의 分析結果는 10倍稀釋液에 대하여 $\mu\text{mol}/\text{ml}$ 로서 表示하였다.

이렇게 測定된 Sericin A 및 B fraction의 amino 酸의組成은 Table 4에 表示한 바와 같다.

Table 4. Amino Acid Composition of Sericin A and B obtained by Mosher Method from Cocoon Shell

($\mu\text{mol}/\text{ml}$)

Amino acid Fraction	Asp	Ihr	Ser	Glu	Pro	Gly	Ala	Cys
A	3.16	1.90	4.44	1.14	0.32	2.3	1.92	0.08
B	0.64	0.24	6.72	0.08	0.40	0.28	0.32	—

Amino acid Fraction	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	Trp	Lys	His	NH ₃	Arg
A	0.52	—	0.26	0.36	0.44	1.6	—	0.98	0.38	2.16	0.96
B	0.04	—	0.40	0.26	0.88	3.64	—	0.24	0.08	0.96	0.24

즉 Mosher 法으로 處理하여 얻어진 Sericin A 와 B의 amino 酸組成에 있어서는 asparticacid, sericne, 및 glycine 等의 amino 酸의 差異가多少 認定되는 程度이다.

이러한 結果는 渡邊⁽⁴⁶⁾의 結果와 一致하고 있지 않는 데 sericin 的 分離나 加水分解 條件의 相異와 定量方法의 差異에 起因되었다고 생각된다.

여기서 생각할 수 있는 것은 難溶性 sericin에 있어

서 amino 酸組成을 보면 OH, COOH 와 같은 polar side chain을 갖인 amino 酸(Tyr, Ser)은 易溶性 sericin에 比하여 量的으로 적은 代身 alanine이나 leucine은 多은事實을 알 수 있다.

특히 本實驗에서는 tryptophan이 定量되지 않았는데 이러한 結果는 加水分解 過程에서 破壞(6N-HCl, 22hrs)가 있았든 때문으로 생각된다.

한편 Sericin I, II, III 각각의 amino 酸組成을 보면

水和性이 큰 amino 酸(Ser, Val, Lys, His, Arg)은 蘭絲의 最外層 部位에 많이 나타나 있었다.

이와는 反對로 水和性이 적은 amino 酸(Gly, Ala, Leu, Phe)은 fibroin에 가까운 部位 즉 sericin의 内層部에서 많이 含有되고 있다.

本 測定 結果로 보아서 热水에 對한 溶解性에 差異가 있다고 알려진⁽²⁴⁾ Sericin I, II, III 사이에는 amino 酸組成에 있어서는多少의 差가 認定된다고 할 수 있다.

Sericin I, II, III의 水和性乃至는 물에 對한 膨潤 溶解性과의 傾向은 polar side chain을 갖인 amino 酸의 含量으로 膨潤 溶解性이 變化됨을 推定할 수가 있지만마는 Sericin III에서도 polar side chain을 갖인 amino 酸의 含有를 認定할 수 있기 때문에 amino 酸의組成만으로서 물에 對한 舉動을 解釋하는 것은 困難하다고 생각된다. (Table 5 參照)

Table 5. Amino Acid Composition of Sericin I, II, III obtained by Mosher Method from Cocoon Shell

($\mu\text{mol}/\text{ml}$)

	Asp	Thr	Ser	Glu	Pro	Gly	Ala	Cys	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	Trp	Lys	His	NH ₃	Arg
I	4.54	2.44	5.70	1.28	0.26	1.76	1.54	0.08	0.96	+	0.22	0.40	0.52	0.14	—	1.08	0.50	0.60	1.16
II	2.78	1.36	3.10	1.02	0.40	2.82	2.30	0.06	0.06	+	0.30	0.30	0.34	0.18	—	0.88	0.28	1.72	0.74
III	1.10	0.40	0.64	0.60	0.42	1.92	1.78	—	0.48	0.10	0.30	0.48	0.14	0.24	—	0.44	0.08	1.02	0.26

이러한 뜻에서 蘭層 sericin의 膨潤 溶解性은 그의 構造나, 共存하는 物質 즉 無機物, wax 質과의 二次成分^(17, 21)으로 因한 複合構造에 支配된다고 考察된다.

2) sericin fraction 別 X線回折分析

sericin에 關한 X線的研究는 fibroin에 比하여 極히 쳐다.

Trogus, Hess(1933)는 精練處理를 하지 않은 蘭層纖維의 X線回折은 不鮮明한 X線圖를 나타나지만 90°C의 热水로 30分間處理하면 그의 pattern은 子午線上의 干涉이 明白해 진다고 하였다.

더욱 精練하여 얻은 fibroin의 X線干涉은 消失되는 故로 鮮明하지 않은 干涉은 sericin에 起因된다고 推定하였다.

그리고 櫻田, 松下(1932)等⁽⁴³⁾도 蘭絲와 精練絹絲에 對하여 X線圖比較에서 같은 結果를 얻은바 있고 松永

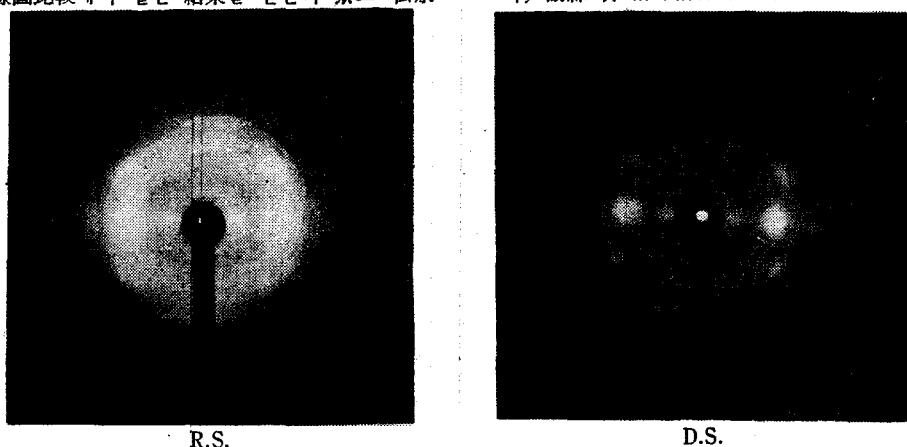
(1936)은 2種의 粉末 sericin을 分離研究한 結果 sericin은 fibroin에 類似한 結晶性部分이 있다고 했으나 2種 sericin 사이에는 差異가 없다고 하였다.

그 以後 清水(1941)는⁽⁴³⁾ 蘭絲의 表面에서 内部로 向하여 3區分으로 sericin을 取出하여 sericin 皮膜을 만든 다음 이를 伸長시켜 X線圖의 變化를 調査한 바 있다.

最近 青木(1972)는⁽⁴⁴⁾ Nds 蟻의 蘭層과 絹絲腺 內容物의 sericin을 比較研究하여 蘭絲는 纖維狀을 나타내고 絹絲腺 內容物은 Mosher法으로 抽出한 sericin과 같은 傾向의 干涉을 나타내었다고 했다.

本 實驗에 있어서는 蘭層으로부터 sericin을 分離抽出할 경우 sericin 自體의 變性을 防止할 目的으로 여러 方法으로 sericin을 溶出시킨 후 冷凍乾燥시킨 각각의 fraction의 X線回折圖를 調査하였다.

가) 蘭絲 및 精練絹絲의 X線回折圖



(R.S.: raw silk, D.S.: degummed silk)

Fig. 1 X-Ray Diffraction Patterns of Raw Silk or degummed silk

一粒繰絨한 蘭絲에 對하여 sericin 이 存在한 蘭絲와 Na_2CO_3 로 60分間 精練시킨 蘭絲 fibroin 的 X-線回折圖는 Fig. 1에 나타나 있는 바와 같다.

위의 干涉度에서 R_2 와 R_3 (Debye-Scherrer 圖 참조)에 該當하는 干涉은 環狀에 가까운 干涉을 나타내었으나 精練處理로서 消失하는 傾向이다.

이러한 結果는 sericin 에 起因되었다고 判斷된다. 즉 sericin 은 準非結晶質 狀態로서 不規則한 配列을 하고 있기 때문에 干涉은 粉末 sericin 的 ring에 가깝게 된다고 생각된다.

나) 家蠶 및 柞蠶 sericin 的 X-線回折圖

柞蠶蘭 sericin에 對한 研究를 보면 清水(1941)가⁽⁴³⁾ fibroin에 對하여 發表한 것 外에는 X-線에 의한 研究는 찾아볼 수 없다.

筆者는 家蠶蘭 sericin 과 柞蠶蘭 sericin 사이에 어떤 差異가 있는가를 알아보기 위하여 X-線回折圖를 調査한 바 Fig. 3과 같은 結果를 얻었다.

家蠶蘭 sericin은 热湯 그리고 柞蠶蘭은 0.05% Na_2

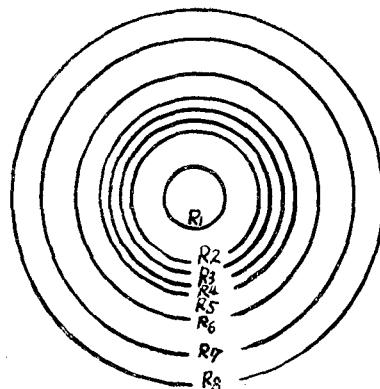


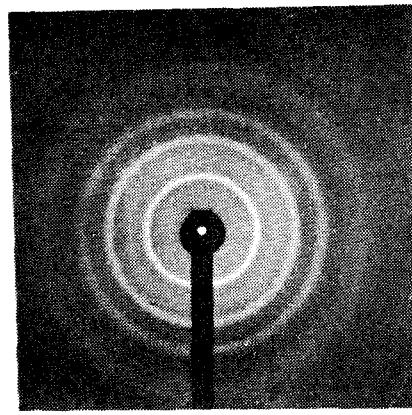
Fig. 2 Schematic Diagram of X-Ray Diffraction Pattern of Silk Fibroin (Debye-Scherrer)

- CO_3 로 抽出한 sericin 溶液을 遠心分離한 후 冷凍乾燥로서 乾燥分離시킨 것을 試料로 供하였다.

Table 6에서와 같이 R_3, R_6 에 해당하는 干涉은 一致하고 있으나 그의 目測強度는 달리하고 있다.



Bombyx mori



Antheraea pernyi

Fig. 3 X-Ray Diffraction Patterns of Bombyx mori Sericin and Tussah Silk Sericin.

그런데 兩sericin의 面間隔⁽⁴⁰⁾은 Table 6에 나타낸 바와 같다.

Table 6 Comparision of the X-Ray Interference of Sericins extracted from Bombyx mori and Antheraea pernyi.

Ring	Bombyx mori		Antheraea		Ring	Bombyx mori		Antheraea	
	intensity	spacing (\AA)	intensity	spacing (\AA)		intensity	spacing (\AA)	intensity	spacing (\AA)
R_1	M	6.47	S	5.95	R_6	M	2.02	W	2.44
R_2	VS	4.84	M	4.45	R_7			W	2.33
R_3	S	3.63	S	3.63	R_8			W	2.10
R_4	M	2.64	S	2.97	R_9			W	2.02
R_5	M	2.26	M	2.57	R_{10}				

(M: medium; VS: very strong S: slight; W: weak)

한편 R_1 , R_4 , R_6 等의 干涉은 面間隔에 있어서 差異를 나타내고 있으며 環狀干涉圖에서도 蛋白 sericin 이 많이 나타나고 있다.

이러한 原因에 對하여는 앞으로 많은 檢討를 試圖하고는 있으나 本實驗 結果로서는 藻層으로부터 抽出溶媒 差異가 있었던 點과 兩 sericin 間에 amino 酸 差異에⁽⁴³⁾

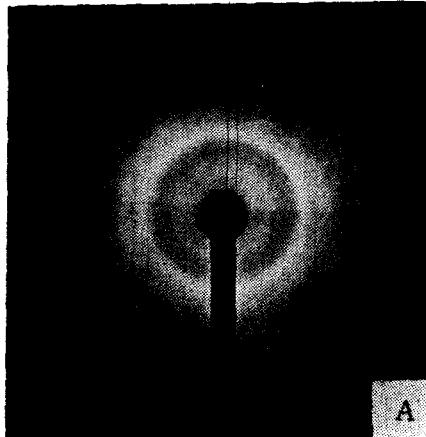


Fig. 4 X-Ray Diffraction Patterns of Sericin A and B extracted by Mosher Method

Table 7. Comparison of the X-Ray Interference for sericin A and B.

Ring	Sericin A		Sericin B	
	intensity	spacing (Å)	intensity	spacing (Å)
R_1	M	7.37	S	6.94
R_2	VS	5.05	VS	4.92
R_3	M	4.59	M	4.24
R_4	M	3.70	M	3.70
R_5	W	3.26	W	3.22
R_6	W	3.23	W	2.41
R_7	W	2.06	W	2.06

(notice: M-medium, W-weak, VS-very strong)

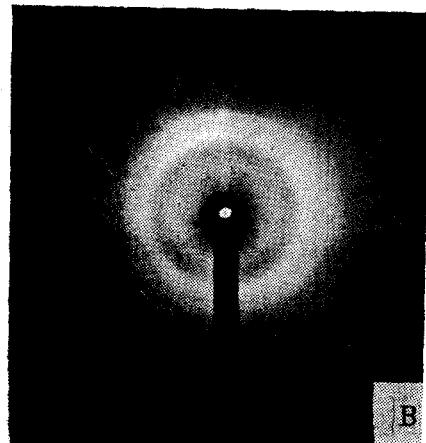


Fig. 5 X-Ray Diffraction Patterns of Sericin I, II and III

起因된 것으로 考察코자 한다.

다) Sericin A 와 B 의 X-線回折圖

Mosher 法에 의하여 抽出된 sericin 水溶液을 遠心分離後 冷凍乾燥시켜 粉末化된 Sericin A 와 B 의 X-線回折圖는 다음 Fig. 4에 나타나 있는 바와 같다.



그리고 Sericin A 와 B 의 面間隔은 Table 7에 表示하였다.

위 結果에서 sericin A 와 B 의 兩 fraction 間에는 R_1 , R_4 , R_6 等에相當하는 干涉에서만 面間隔에 多少의 差異가 있을 뿐 다른 面間隔에서는 差異를 認定할 수 없었다.

라) Sericin I, II, III 의 X-線回折圖

繭絲를 被覆한 最外層으로부터 autoclove 를 使用하여 最初 10分間 抽出한 Sericin I, 그 以後 20分間 抽出한 Sericin II 와 最終 60分間 抽出한 Sericin III 의 X-線回折圖를 表示하면 다음과 같다.

위의 圖에서 算出한 각각의 fraction의 面間隔을 다음에 表示한다.

Table 8. Comparison of the X-Ray Interference for Sericin I, II and III (\AA)

	Sericin I	Sericin II	Sericin III
R ₁	8.85	10.41	10.41
R ₂	4.81	4.50	4.94
R ₃	4.23	4.10	4.24
R ₄	3.68	3.65	3.76

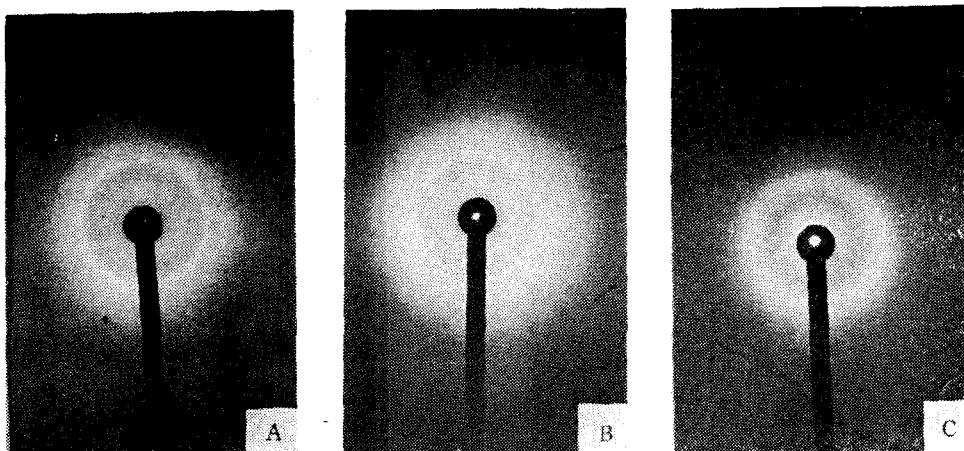
위의 X-線圖와 面間隔에 나타나 있는 바와 같이 fraction各自는 類似한 干涉圖를 나타내지 마는 Sericin II와 III의 경우에는 背骨間隔 10.41 \AA 의 干涉이 觀察되었다.

그리고 sericin I의 X-線圖 및 面間隔은 Nds蠶의 絹絲腺內容物⁽⁴⁾ 경우와 一致하고 있으며 R₃(Table 8 참조)에相當하는 干涉은 環狀으로서 子午線方向에 強하게 나타나고 있는데 이와 같은 結果는 清水⁽³⁾와 青木⁽⁴⁾의 보고와 一致한다.

한편 sericin I과 II 및 III의 R₁인 干涉圖에서 面間隔사이에 差異가 나타나 있는 點에 對하여는 今後 檢討코자 한다.

3) 加水分解 過程에서의 sericin의 動作

Fig. 6의 X-線圖는 Sericin I의 fraction이 95°C의 蒸溜水를 使用하여 時間을 變化시켰을 경우 즉 濕熱變性에 의하여 X-線干涉이 어떻게 變化하는가를 알아보기 위하여 觀察한 것이다.



(A; 30 minutes, B; 360 minutes, C; 1080 minutes)

Fig. 6 X-Ray Diffraction Pattern of sericin I treated with 95°C H_2O ,

X-線圖에서 보는 바와 같이 處理時間이 30分인 경우 (A圖)에 있어서는 6時間(C圖)인 경우보다 量環으로 나타나 있든 pattern이 消滅하였음을 알 수 있다.

이와 같은 結果는 Nds蠶의 蔥層을 alcohol과 ether로 각각 24時間 處理하여 觀察된 X-線 pattern과⁽⁴⁾ 一致하고 있는데 이러한 理由는 Wax⁽³¹⁾가 除去되는 데문이라고 생각하고 있다.

다음은 6N-HCl使用하여 加水分解 時間을 變化시켰을 경우의 分離된 amino酸을 역시 液體 chromatography法에 의하여 定量함과 同時に 나머지 殘渣에 對하여 X-線回折圖의 變化를 觀察하였다.

Table 9.는 加水分解 時間에 따라서 定量된 amino酸의 種類와 그의 量($\mu\text{mol}/\text{ml}$)을 表示하고 있다.

Table 9. Comparison of Amino Acid Composition by Hydrolysis Duration with 6N-HCl ($\mu\text{mol}/\text{ml}$)

Amino acid	Asp	Thr	Ser	Glu	Pro	Gly	Ala	Cys	Val	Met
. 60 min	1.38	0.30	2.50	0.25	+	2.22	0.51	-	0.53	-
360 min	2.27	1.22	2.85	0.64	0.13	2.88	0.77	+	0.48	+
1.200 min	3.76	1.77	7.21	1.05	0.27	3.66	1.46	0.04	0.54	0.04
M.W.30	133.10	119.12	105.09	147.13	115.13	75.07	89.09	240.30	117.15	149.21

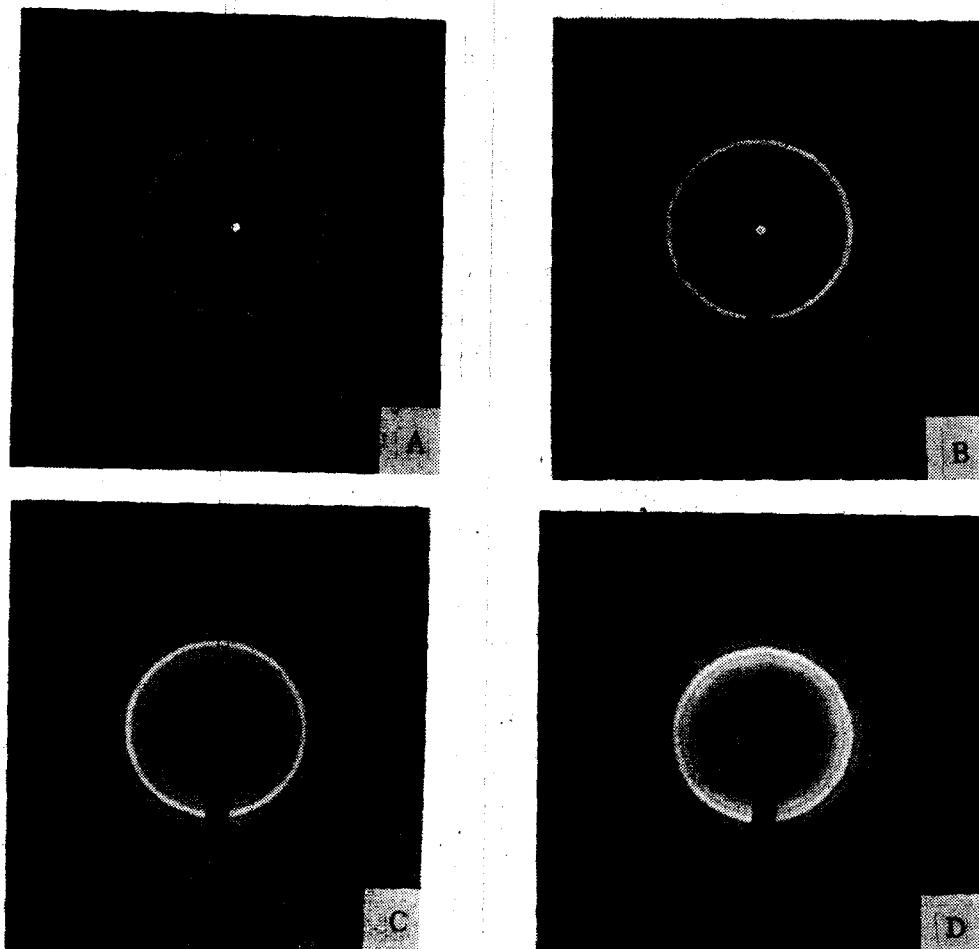
Amino acid	Ile	Leu	Tyr	Phe	Trp	Lys	His	NH ₃	Arg
60 min	—	—	—	—	—	+	+	+	+
360 min	0.11	0.20	0.26	0.07	—	0.54	0.25	0.30	0.58
1,200 min	0.17	0.35	0.70	0.13	—	0.55	0.22	2.06	0.72
M.W	131.17	131.17	181.19	165.19	204.21	146.19	155.16	17.03	174.20

Table 9. 에서 分子量⁽³⁰⁾이 150以上의 amino 酸 (Cys, Tyr, Phe, His, Arg)은 60分間의 加水分解로서는 分解乃至는 흔적만을 나타내고 있으나 加水分解 時間이 360分 혹은 1,200分間이 되므로서 이들 amino 酸은 分解定量 되었음을 알 수 있다.

이러한 뜻에서 液體 chromatography 法에 의하여 각각의 amino 酸을 最大限으로 回收시키기 위해서는 ami-

no 酸 각각에 對하여 加水分解 時間別로 分析하는 일이 중요하다고 생각되었다.

本實驗에서는 위에서와 같이 加水分解가 잘되는 低分子의 amino 酸을 分離시켰을 경우에 있어서 X-線回折圖를 觀察할 目的으로 위 實驗에서 얻어진 sericin 殘渣에 對하여 X-線回折法으로 촬영하여 Fig. 7의 結果를 얻었다.



(A : 30 min, B : 60 min, C : 180 min, D : 360 min)

Fig. 7 X-Ray Diffractions of the hydrolyzed Sericin with 6N-HCl

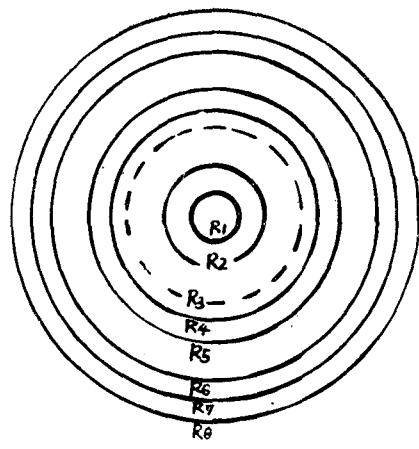


Fig. 8 Schematic Diagram of hydrolyzed Sericin

Table 10 Comparison of the X-Ray Interference of hydrolyzed Sericin (Å)

Ring	30 min		60 min		180 min		360 min	
	Å	intensity	Å	intensity	Å	intensity	Å	intensity
R ₁	8.55	M	9.39	M	10.41	M	8.85	M
R ₂	4.84	M	4.45	M	4.84	M	4.45	M
R ₃	4.23	S	4.5	S	4.10	S	4.10	S
R ₄	3.70	S	3.70	S	3.96	W	3.70	W
R ₅			2.97	W	3.65	W	2.98	W
R ₆			2.64	W	2.48	W	2.48	W
R ₇			2.21	W	2.25	W	2.21	W

4) 示差熱 및 赤外線吸收 spedtrum 分析結果

가) 示差熱分析 (D.T.A.)

Fig. 9는 生繭層 sericin 을 110°C의 autclave 를 使用하여 最初 10分間 sericin 을 抽出(Sericin I)한 것과 이어서 20分間抽出(Sericin II)한 것과 마지막으로 60分間抽出한 Sericin III의 D.T.A. 曲線을 나타냈다.

Fig. 9에서와 같이 Sericin I, II, III 사이의 吸熱曲線은 같은 傾向을 나타내고 있다. 그러나 Sericin I에서 165°C 가까이에서 나타났던 扇形吸熱 peak는 内層部(Sericin III)로 됨에 따라서 高溫側으로 移動하였다.

한편 22°C에서의 吸熱 peak⁽⁹⁾는 營繭直後의 sericin에 나타난다고 하였는데 本 實驗에서도 같은 peak를 나타내고 있다.

한편 Sericin III에 있어서는 265°C에서 main peak를 나타냈고 peak의 橢形도 銳利한데 反하여 Sericin I에 있어서는 輕微한 peak만을 認定할 수가 있다.

위 X-線圖에서 算出한 pattern의 模型圖와 面間隔은 Fig. 8과 Table 10.에 나타냈다.

위의 X-線圖에서와 같이 加水分解에 의하여 低分子의 amino 酸이 脱落됨에 따라서 環狀이 干涉 pattern이 出現하였다.

특히 60分間 加水分解한 sericin에서부터 強한 環狀의 干涉이 子午線上에 나타남을 알 수 있는데 被測定試料의 amino 酸組成을 갖고考察한다면 加水分解되기 어려운 amino 酸(Ala, Leu, Val, Asp)에 起因된다고 생각된다.

그리고 加水分解時間이 360分의 X-線圖를 60分인 때의 그것과 比較하면 環狀干擾은 消滅하고 있는 點이 위의 事實을 反證한다고 보겠다.

Table 10 Comparison of the X-Ray Interference of hydrolyzed Sericin (Å)

위에서와 같은 結果로서 이들 3種의 sericin 中, Sericin III의 分解溫度(265°C)는 Sericin I과 II에 比하여 높다고 생각된다.

따라서 繭絲의 最外部에는 準安定한 sericin이 存在하고 內部 sericin (II)에는 보다 安定한 sericin이 存在한다고 생각된다.

sericin의 吸熱 peak의 變化에 對하여 石川⁽⁹⁾는 그의 微細構造에 따라서 銳敏하게 變한다고 한다.

이러한 見地에서 볼때 Sericin I, II, III의 微細構造에는 差異가 있다고 생각된다.

한편 Fig. 10은 위에서와 같은 方法에 의하여 生繭層을 重量法에 의하여 3區分한 繭層部位別 sericin에 對하여 測定한 D.T.A. 曲線을 나타냈다.

Fig. 10에서는 外層과 中層 sericin은 같은 形態의 吸熱曲線을 나타내고 兩 sericin이 165°C에서 輕微한 扇形吸熱曲線을 나타내고 있다. 그러나 內層 sericin에 있

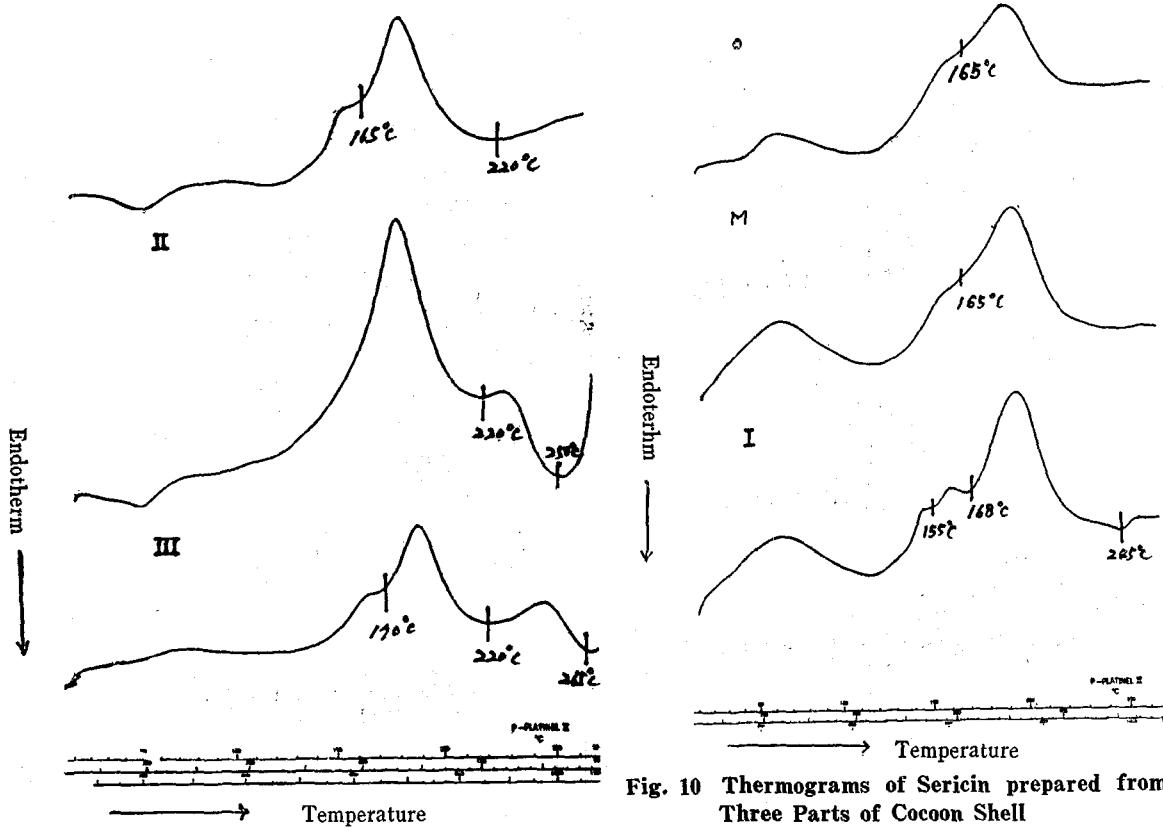


Fig. 9 Thermograms of Sericin I, II, III, prepared from Fresh Cocoon Shell

어서는 155°C에서 扇形吸熱曲線을 나타내고 있는 점이 다르고 外層과 中層에서 나타났던 165°C에서의 peak는 高溫側(168°C)으로 移動하였음을 알 수 있다.

또한 外層과 中層 sericin의 分解溫度는 같다고 생각되지만 内層 sericin의 경우는 245°C에서 main peak를 나타내고 있는 點으로 미루어 보아 内層 sericin의 分解溫度는 높다고 생각된다.

이러한 結果로서 吸熱 peak가 低溫(外層 sericin)에서 高溫(内層 sericin)에 移動하는 것은 外層 sericin에는 易溶性 sericin이 많고 内層 sericin에서는 難溶性의 것으로 생각된다.

나) 赤外線吸收 spectrum 分析

青木⁽⁴⁾에 따르면 NdS 蟻의 絹絲腺 sericin은 3290cm^{-1} (C=O 伸縮變位), 3090cm^{-1} (NH 伸縮變位), 2925cm^{-1} , 1655cm^{-1} , 1525cm^{-1} (以上 amide), 1935cm^{-1} (NH 面內變角) 및 1070cm^{-1} 에서 吸收가 인정된다고 하였다.

本實驗에서 測定된 結果는 Fig. 11과 12에 나타낸 바와 같다.

이들 sericin의 主要 radical이 나타내는 吸收 즉 伸縮變位와 變角에 의하여 나타난 波數를 要約하여 보면

Fig. 10 Thermograms of Sericin prepared from Three Parts of Cocoon Shell

O : outer layer sericin M : medium layer sericin
I : inner layer sericin

Table 11과 같다.

Table 11. Wave Number of Sericin I, II, III, and the Sericin extracted from various Cocoon Shell

Sericin	C=O	NH	amide
I	3,300	3,100	2,940
II	3,310	3,100	2,860
III	3,310	3,095	2,860
Outer layer	3,300	3,095	2,940
Medium layer	3,320	3,100	2,950
Inner layer	3,330	3,080	2,830

Fig. 11과 12 그리고 Table 11에서 알 수 있는 바와 같이 赤外線吸收 spectrum이나 吸收를 나타내는 波數에 있어서 큰 차이를 인정할 수가 없었다.

이러한 結果는 Sericin A와 B 그리고 NdS 蟻의 絹絲腺 sericin에서 같은 傾向이라고 報告한 青木⁽⁴⁾의 結果와 一致하고 있다.

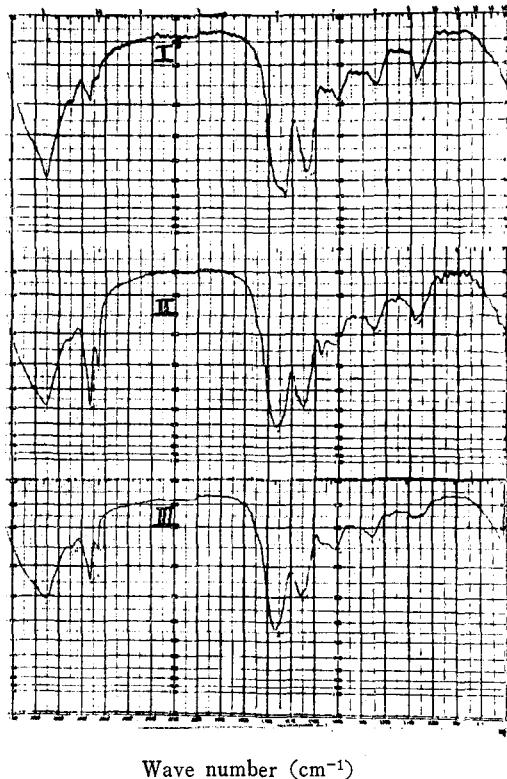


Fig. 11 IR-Spectrum of Sericin I, II, III,
extracted from Cocoon Shell

2. 製絲工程에서의 Sericin 의膨潤, 溶解特性에 관한 實驗

1) 蔗層 sericin 的膨潤, 溶解度測定法

가) 膨潤度

遠心分離器를 사용하여 3,000 R.P.M 으로 膨潤處理된
蔗層의 吸着水分量과 遠心分離時間과의 관계는 Fig. 13
에 表示한 바와 같다.

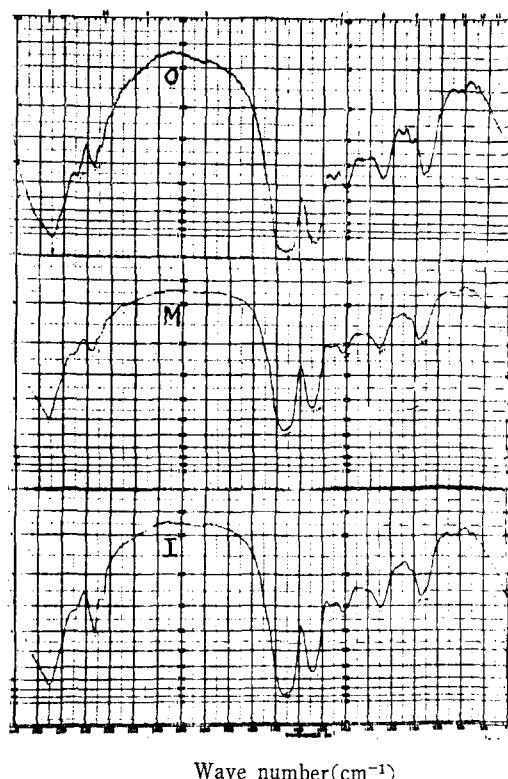
즉 遠心分離時間이 길어짐에 따라서 膨潤蔗層의 吸着
水分量은 減少하다가 15分과 20分에 이르러서 試料의
吸着水分量은 平衡에 達한 것을 알 수 있다.

따라서 그後 膨潤度測定을 위한 脱水時間은 15分으로
規定하였으며 이 境遇의 遠心力은 13×10^4 dyne/g 로 算
出되었다.

나) 溶解度

吸光度에 의한 蛋白質의 定量方法으로서는 紫外線
spectro 法과⁽⁴²⁾ Folin 試藥을 사용하는 比色分析法^(1,8)
이 使用되고 있다.

Folin-Ciocalteu 試藥法은 Folin 試藥法을 改善한 方法



(O : outer layer sericin M : medium layer sericin
I : inner layer sericin)

Fig. 12 IR-Spectrum of Sericin extracted from
various Cocoon Shell

으로서 蛋白質의 Builet 反應 및 芳香族 amino 酸과
phenol 시약과의 還元에 起因하는 呈色反應을 組合시킨
방법이다. 比色定量의 경우 未變性 蛋白質보다도 變性
된 것이 發色度가⁽¹⁾ 強하다고 한다.

실제 製絲工程에 있어서 蔗層 sericin 은 變性을 받았
으므로 未變性의 것은 아니다.

또한 呈色機構가⁽¹⁾ tyrosine tryptophan, cystine 및
遊離 amino 酸의 存在에 起因하여 可視線을 吸收하는
特性을 지닌다.

sericin 的 amino 酸 組成에 대하여는 檢討의 餘地가
많으나 上記 呈色反應에 關係하고 있는 amino 酸의 含
量은⁽¹⁰⁾ 약 6%라고 알려져 있다.

本 實驗에서는 Folin-Ciocalteu 試藥을 사용하여 比色
定量하는 경우의 基本的인 事項에 대하여 檢討하고 製
絲工程에 있어서 sericin 溶解度測定에 適用토록 하였다

(1) 呈色反應條件과 吸光度와의 關係
sericin 水溶液에 Folin-Ciocalteu 試藥을 加하는 때에
被測定試料의 發色(呈色) 條件과 吸光度와의 關係는
Fig. 14 와 같다.

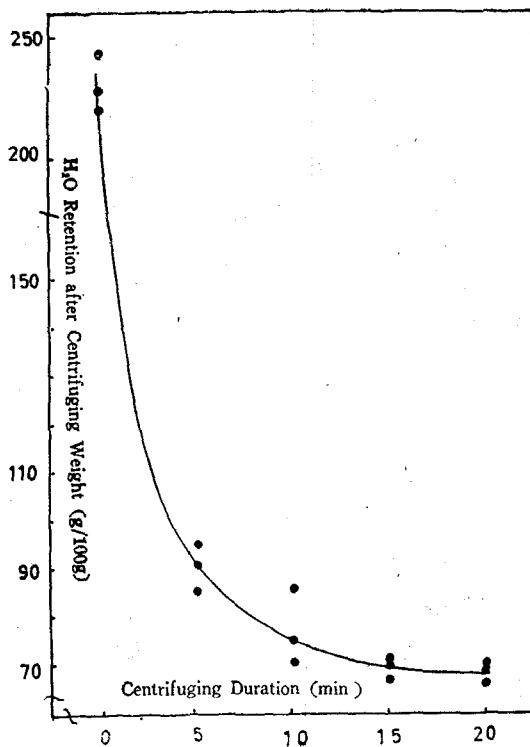


Fig. 13 Determination of Optimum Centrifuging Condition of wetted Cocoon Shell for Swelling Test

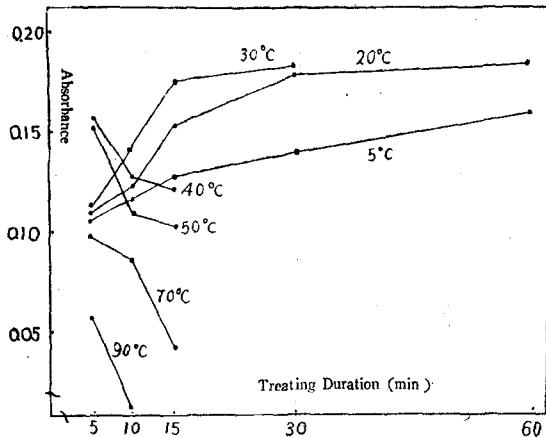


Fig. 14 Relations of Absorbance and reacted Condition by use of Folin-Ciocalteu Reagent.

즉試料液의溫度가 40°C , 10分以上이 되면吸光度는減少하나 30°C 以下의溫度로反應시키면時間經過와더불어吸光度는增加하며 $20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 에서는 약 30分으로最大로되었다.

本測定에는恒溫室(20°C 以下의處理區) 및恒溫水

槽를 사용하였다.

Lowry는⁽⁸⁾蛋白質과 Folin試藥과의反應實驗結果에서吸光度의減少는 phenol成分中 phosphomolibdate의分解에起因한다고考察하였다.

또한呈色程度를支配하는其他의要因으로서 pH⁽¹⁾로서呈色은 alkali性(pH 10~11)에서安定化된다고한다.

따라서上記反應溫度에의한吸光度의低下는 phosphomolibdate의分解 또는 pH의變化에의한것으로생각된다.

한편吸光度에미치는反應時間의效果는 약 30分($20\sim 30^{\circ}\text{C}$)으로나타났고低溫(5°C)에서는長時間을要한다.

(2) 波長에 따른吸光度의 差異:

各波長에 있어서 sericin水溶液의濃度別吸光度를 Hitachi 124型 recorder를 使用하여測定한 결과 Fig. 15와 같다.

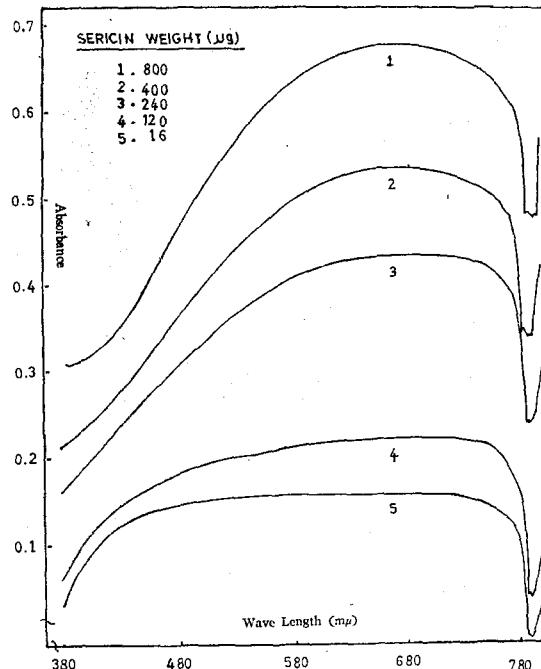


Fig. 15 Absorption Spectra of Sericin B against various Wave Length.

즉 어느濃度에 있어서나 높은吸光度를 나타내는波長은 $650\text{m}\mu$ 부근이나 이附近에서벗어나면吸光度는低下하였다.濃度別吸光度曲線의傾向에대하여보면低濃度의경우에는高濃度에比하여波長間に吸光度의차이가적었지만는濃度가增加함에따라서波長에따른吸光度의차이는벌어졌다.

Lowry⁽⁸⁾에 따르면液量1ml當의蛋白質이 $5\sim 25\mu\text{g}$

의 범위에 있을 때에는 $750\text{m}\mu$ 로 测定하고 이보다 높은 濃度인 경우에는 吸收曲線의 扇端에 상당한 $500\text{m}\mu$ 地點에서 测定함이 좋다고 했다.

Fig. 15의 결과를 上記 Lowry의 测定方法에 관련시켜 考察하면 cell 내에 56\mu g 의 sericin이 存在하는 境遇의 最大吸光度는 약 0.2로서 이에相當하는 波長은 약 $650\text{m}\mu$ 부근이다.

그러나 $800\text{\mu g}/\text{cell}$ 의 試料를 $650\text{m}\mu$ 로 측정하면 그의 吸光度는 약 0.7이 된다.

실제 吸光度를 scale에서 읽는 경우 吸光度가 높은 부위의 scale의 간격이 좁기 때문에 읽기가 困難하여 测定誤差는 커지게 된다.

따라서 scale에서 읽기 쉬운 部位에서 测定하기 為해서는 波長의 決定에 臨하여 試料의 濃度를 고려할 필요가 있다.

(3) 標準定量線

比色定量用의 檢量線으로서 直線關係가 成立하는 波長을 알아보기 위해 Fig. 15을 修正한 檢量線은 Fig. 16과 같다.

波長 $380\sim750\text{m}\mu$ 에 있어서 sericin의 吸光度가 最大로 되는 檢定量은 波長 $650\sim750\text{m}\mu$ 부근이다.

$500\text{m}\mu$ 以下의 檢量線으로서는 $500\text{\mu g}/\text{cell}$ 의 高濃度의 경우 檢量線의 傾斜가 낮아서 檢量線으로부터 求하는 sericin量의 算出에 誤差가 생기기 쉬움을 알 수 있다.

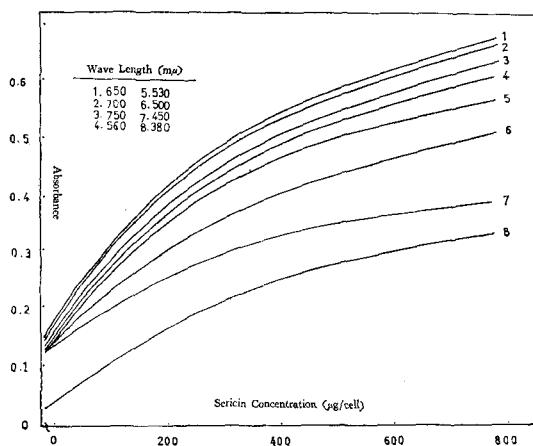


Fig. 16 Standard Absorption Spectrum of Sericin B against Visible Radiation

實際 檢量線의 선택에 臨할 때 spectrophotometer의 scale에서 읽기 쉬운 試料의 濃度와 测定波長을 組合하여 使用하는 일이 极히 重要하다.

(4) sericin과 egg albumin의 吸光度

標準檢量線을 만들기 위한 sericin의 준비는 번거로

움을 면치 못한다. 따라서 일반적으로 檢量線에 쓰이는 標準蛋白質로서 血清蛋白質이나 albumin을 사용하여 既知濃度의 標準定量線^(15,42)을 만들고 被測定試料의 蛋白質을 算出하는 方法이 보고되어 있다.

그러나 蛋白質을 構成하는 amino酸中에 呈色에 關與하는 amino酸의 組成은 sericin과 일치하지 않는다.

이러한 見地에서 amino酸의 組成이 다른 경우의 吸光度를 調査할 目的으로 sericin과 albumin을 비교하여 본 結果 Fig. 17과 같았다.

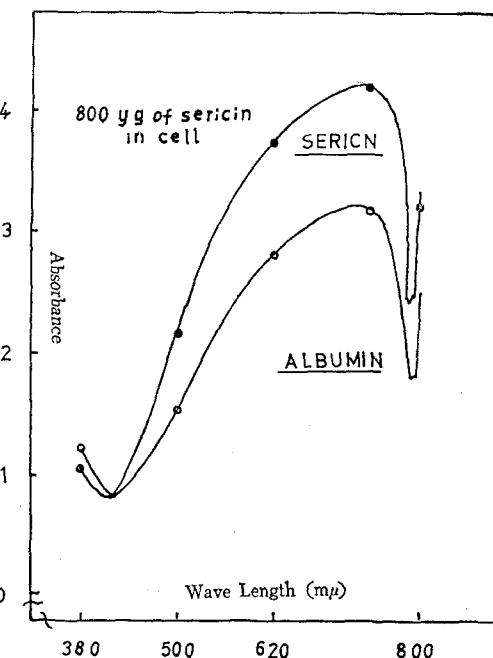


Fig. 17 Absorbance Curve of Sericin and Egg Albumin

各波長에 있어서의 吸光度曲線은 서로一致하나 sericin의 경우에 吸光度의 차이가 보이는 것은 sericin과 albumin 사이에 amino酸組成差異⁽²⁾에 起因하는 것으로 생각된다.

(5) 光電比色法의 檢討

本法에 의한 發色은 sericin中 芳香族 amino酸에 의하여 呈色되며 때문에 Kjeldahl法에 의한 全溶解窒素量과는 當然히 差가 있을 것이豫想된다.

本項에서는 同一試料에 對하여 兩分析法으로 sericin溶解量을 测定한 결과 Fig. 18과 같았다.

한편 Kjeldahl法에 의한 crude protein을 算出하였는데, 比色分析에 의해 얻어진 sericin의 溶解度는 Kjeldahl法에 비해 적은 값을 나타내는 傾向이 있다.

이 결과는 Kjeldahl法에서는 蛋白質以外의 窒素도 测定되는 可能성이 있는 反面 比色法에서는 芳香族 amino

酸에 의하여 發色된 것만이 定量되는 것으로 생각된다.

이러한 關係에 대하여는 不明한 點이 있어 今後 檢討 할 필요가 있다고 생각된다.

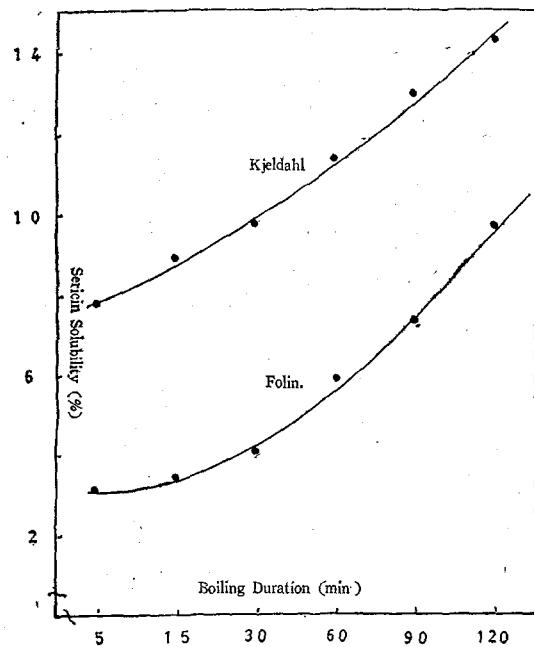


Fig. 18 Comparison of Colorimetry and Kjeldahl Method for Sericin Solubility

2) 生繭處理 및 膨潤, 溶解條件에 따른 sericin의 膨潤, 溶解特性

가) 浸漬條件에 따른 sericin의 膨潤, 溶解度

煮繭에 있어서 溫度와 時間은 繭層의 膨潤, 軟化 内지는 sericin 溶解에 영향함과 동시에 繭解舒를 左右하는 첫째의 要因이다. 따라서 處理溫度가 膨潤에 미치는 영향을 調査하기 위하여 處理時間은 變化시켜 측정한結果는 Fig. 19 와 같다.

이 結果에서 生繭 및 乾繭에 있어서는 70°C 以下의 溫度에서는 큰 차이를 認定할 수가 없었다.

그러나 95°C 以上에서는 顯著한 差異를 나타내고 있다. 그리고 處理時間의 効果에 대하여 보면 70°C 以下에서는 處理時間에 比例하여 膨潤度는 增加하며 95°C 的 경우에는 時間의 効果보다도 溫度의 効果가 크다고 생각되었다.

한편 sericin 溶解에 미치는 効果는 Fig. 20에 나타낸 바와 같다.

溶解度의 경우에도 膨潤과 同一한 傾向을 나타내고 있다.

繭層 sericin의 溶解量은 溫度의 上昇에 따라 增加하는데 50~60°C附近에서부터 급격히 增大한다는 金子⁽¹⁶⁾

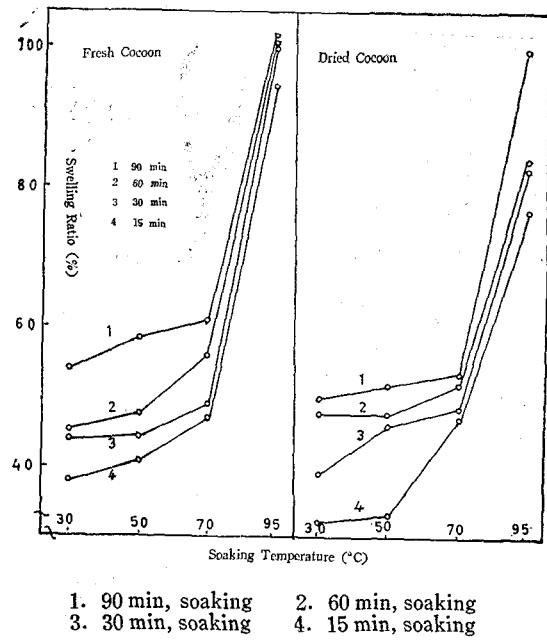


Fig. 19 Swelling Effect of Cocoon Shell against Soaking Temperature and Duration

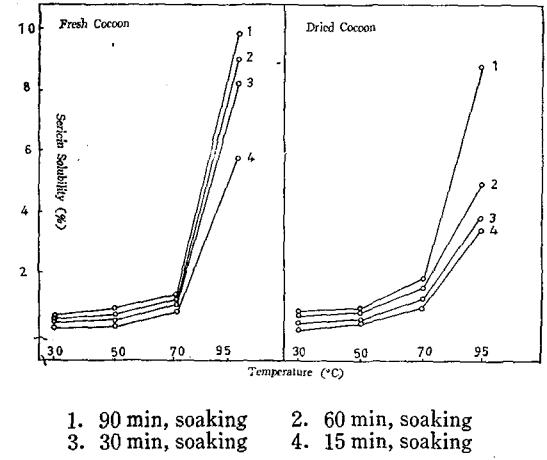


Fig. 20 Sericin Solubility of Cocoon Shell against Soaking Temperature and Duration

의 說과 80~90°C 附近에서 급속히 增大한다는 奥⁽³⁷⁾의 說이 있으나 本 實驗結果에서는 低溫에서보다 高溫에서 sericin의 溶解는 크다고 생각된다.

生繭과 乾繭區의 膨潤, 溶解度는 70°C 이하의 境遇는 明白한 차이가 나타나지마는 乾熱變性을 받은 乾繭의 경우가 어느 境遇나 生繭보다 減少의 경향을 나타내고 있다.

그러나 90°C 以上으로 處理하게 되면 生繭과 乾繭 사이에 差異가 나타나지 않고 있는데 이러한 結果는 繭層

sericin의 變性보다도 處理溫度와 時間의 効果가 큰 데에 起因한다고 생각된다.

나) 乾熱處理에 의한 sericin의 膨潤 및 溶解度

繭層의 易溶性 sericin의 難溶化에의 轉向은⁽¹¹⁾ sericin의 變性에 의한 것으로 이러한 變性的 程度는 膨潤 溶解性에 크게 影響한다.

실제 製絲工程에서의 生繭層 sericin의 變性은 乾熱溫度에 起因하는 것으로 생각되어 55°C, 80°C, 105°C로 一定時間 乾燥시켜 膨潤, 溶解性을 測定한 결과 Fig. 21의 結果를 얻었다.

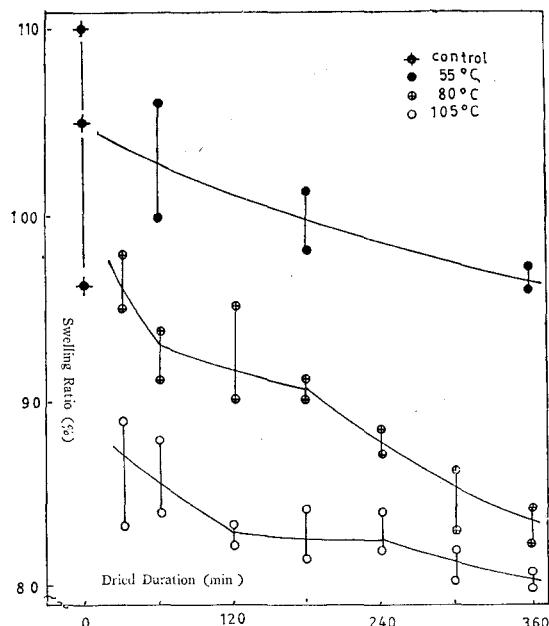


Fig. 21 Swelling Effect of Cocoon Shell against Drying Temperature

膨潤處理條件은 實際의 烹繭時間에 맞추어 95°C 15分으로 實시하였다.

이 결과에서 低溫乾燥(55°C)에 比하여 高溫乾燥한 際(80°C, 105°C)의 膨潤度는 減少하고 處理時間에 따라서 膨潤度의 減少傾向은 顯著하다. 이와 같은 結果는 加熱에 의한 sericin粒子의 水和性의 減退⁽¹⁰⁾에 原因이 있다고 생각된다.

한편 sericin의 溶解度에 대하여 보더라도 같은 結果를 나타내고 있다. (Fig. 22 참조)

다) 繭層의 두께와 sericin의 膨潤, 溶解度

繭層두께는 通水性과 밀접한 關係가 있고 이 두께의 따른 通水性의 變化는 sericin의 膨潤, 溶解度를 支配한다고 생각된다.

有本⁽⁵⁾는 繭層의 두께와 通水性과의 關係 實驗에서 通水性의 變化는 繭層두께에 의해 變化한다고 보고하였고

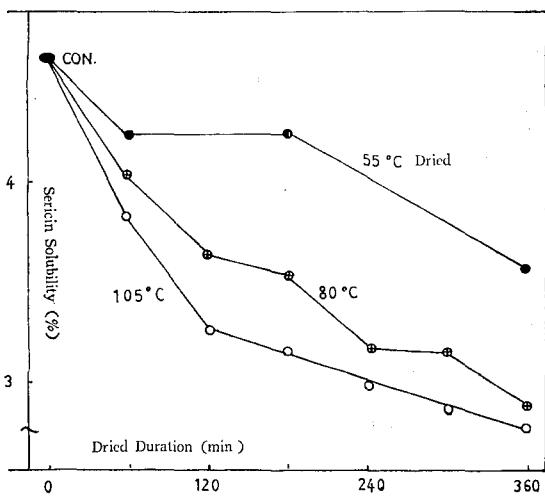


Fig. 22 Sericin Solubility of Cocoon Shell against Drying Temperatate

小林⁽²²⁾는 繭層의 膨潤性을 比較하는 境遇에는 繭殼構造의 實用的要因을 고려할 必要가 있다고 解明하였다.

本實驗은 繭殼構造는 別個로 하고 繭層의 두께만을 micro meter로 측정한 각각의 試料에 對하여 膨潤, 溶解度를 측정하였다.

浸漬條件은 95°C, 15分間으로 하였으며 그 結果는 Fig. 23과 같다.

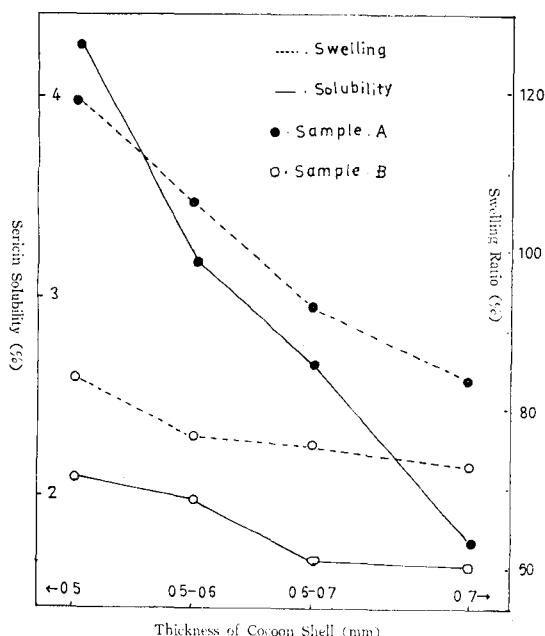


Fig. 23 Swelling and Solubility of Sericin against Thickness of Cocoon Shell.

試料 A 는 日本產인 春嶺×鍾月이고 試料 B 는 韓國
産蠶103×蠶104의 乾繭繭層이다.

繭層 두께에 따른 膨潤 및 溶解度는 두께가 클수록 低下하고同一한 두께의 試料에서도 膨潤 溶解度에 차이가 있음을 알았다.

두께의 차이에 의한 膨潤 溶解性의 低下는 浸漬時繭層에의 吸水量이 늦어지는데 원인이 있다고 생각된다. 또한 A, B兩試料間에 膨潤, 溶解度의 차이는 繭層構造에 起因하든가 아니면 乾繭時에 있어서 sericin의 變性程度에 原因된다고 생각된다.

이結果에서 煮繭工程에 있어서는 繭層의 두께는 물론 繭層構造에 의하여 煮繭操作으로서의 溫度와 時間의 調節이 重要하다고 하겠다.

라) 繭層別 sericin의 特性과 그의 膨潤 溶解度

荻原⁽³⁴⁾에 따르면 易溶性 sericin은 外層繭絲에 많고 内層에 이르면 難溶性 sericin이 增加하여 易難溶 sericin의 比率은 고치가 形成되는 環境에 의하여 차이가 생길다고 하였다. 한편 生繭處理나 貯繭方法에 의하여 變化함도 보고한 바 있다.

sericin의 이와같은 特性이 膨潤, 溶解에 어느정도 영

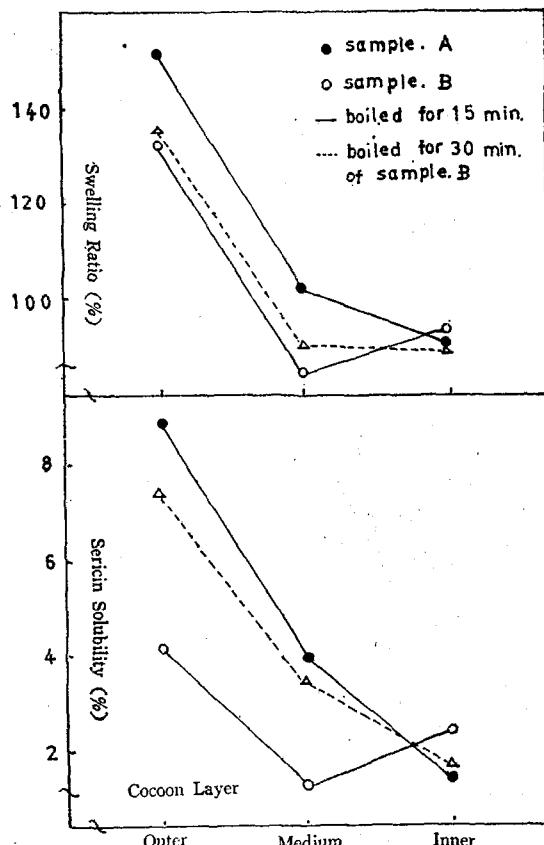


Fig. 24 Difference of Swelling and Sericin Solubility against the Portion of Cocoon Shell

향하는가를 調査한 결과는 Fig. 24 와 같다.

本測定의 試料 및 處理條件은 위項에서와 같다. 또 한두께에 따른 測定誤差를 막기 위하여 繭層을 2~3 層으로 分離시켜 供試하였다.

이 測定結果 易溶性 sericin 比率이 많은 外層에서의 膨潤, 溶解性은 中層 및 内層區 보다도 높은 傾向이었다. 이 사실은 上記 荻原의 說과⁽³⁴⁾ 일치하고 있다. 또한 同一한 條件으로 測定한 試料사이에서도 膨潤, 溶解度의 차이가 보였는데 이러한 原因을 알아보기 위해 處理時間은 延長하여 측정한結果 膨潤, 溶解性은 增加하였다. 이와같은 膨潤 溶解性的 遅速은 繭層 sericin의 含量과 易溶性 sericin 量과 관련된다고 생각된다.

Table. 12는 本測定試料의 練減率을 나타내고 있다.

Table 12. Degumming Ratio of Cocoon Samples (A and B) (%)

Variety	Part of Cocoon shell			Mean
	Outer	Medium	Inner	
A	33.04	21.40	21.23	26.56
B	31.53	22.24	19.68	24.48

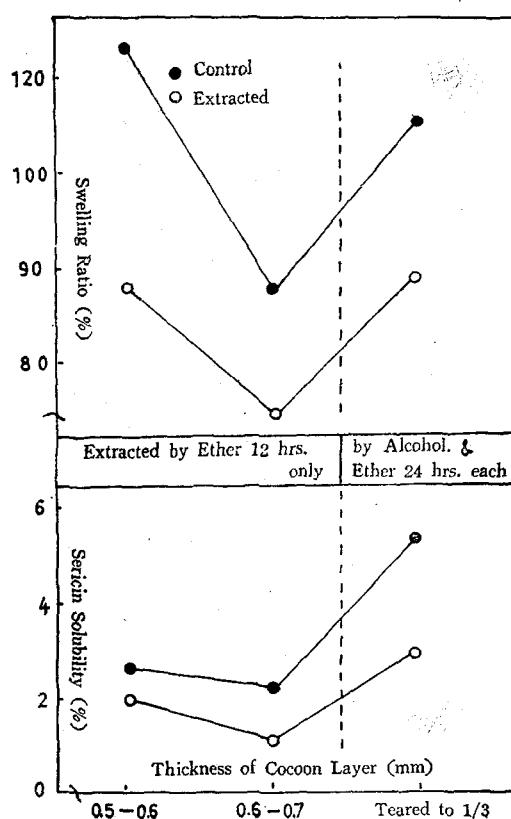


Fig. 25 The Influence of Wax Solvents on Cocoon Shell Swelling and Sericin Solubility,

마) 蘭層의 蠕物質과 sericin의 膨潤 溶解度

蘭層에는 蠕物質과 油脂質이 存在하고 이들成分은 각각 抗潤性을 가진다고 Bergman⁽²⁵⁾은 報告하였다. 이와 같은 意味에서 alcohol 및 ether로 蠕物質을 除外한 경우에 있어서 膨潤 溶解性的 차이를 測定한 결과 Fig. 25와 같았다.

즉 어느 경우에 있어서나 蠕物質을 除去한 試料는 對照區에 比해 膨潤, 溶解度가 감소하였다.

이結果는 Lowry⁽²⁶⁾의 보고와一致하고 있다. 이러한 傾向은 難溶性蛋白質을 溶解하는 경우 試料를 脂質溶媒로 前處理하여 100°C로 乾燥시키면 蛋白質은 難溶化한다고 했다.

本實驗에 있어서 膨潤, 溶解度의 減少는 蠕物質을 除去하는데 蘭層 sericin의 變性이 作用했다고 생각된다.

3) 蘭層 sericin의 膨潤, 溶解에 미치는

界面活性劑의 影響

從來 絹纖維와 sericin에 대한 界面活性劑의 作用에^(3, 20, 21) 대하여서는 많은 報告가 있다.

또한 界面活性劑의 蘭解舒에의 効果에 關해서도 研究報告되었는데 界面活性劑의 特性과 蘭解舒와의 關係에⁽²⁸⁾ 대하여는 明確한 結果는 얻지 못하고 있다.

그러나 蘭解舒에 對한 界面活性劑의 作用은 低表面張力, substantivity, 溶解性, 粘度, 挥發性에 원인된다고 한다.

本實驗에서는 界面活性劑가 蘭層의 膨潤 溶解性에 어떻게 作用하는가를 알아 본 結果를 이에 報告하게 되었다.

즉 蘭層의 膨潤 및 sericin의 溶解度測定은 10⁻²~10⁻⁷ mol의 濃度로서 處理活性劑 각각의 水素 ion濃度는 Table 13에 나타난 바와 같고 pH의 测定은 Hitachi Horiba H-5型으로 行하였다.

Table 13 pH of the Surface Active Agents
(10⁻⁸mol)

C P C	6.0
L P C	5.8
S C S	6.8
S L S	6.0
Aerosol OT	6.2
Epan	6.2

蘭層을 길이 方向으로 5×8mm 쇠 절단한 후 다시 2~3層으로 分리시킨 후 試料 0.5g 쇠 秤量하여 供試하였다. 處理條件은 95°C, 15分으로 膨潤處理를 行한 후 處理蘭層은 膨潤度를 그리고 그의 濾液에 대하여 sericin 溶解度를 調査하였다.

本測定의 結果 對照區에 比하여 cation活性劑와 ani-

on活性劑 사이에 相反되는 結果를 얻었다. 즉 anion活性劑로 處理한 區의 膨潤 溶解量은 處理濃度의 增加에 따라서 현저히 增大하나 cation活性劑로 處理한 區는 減少하는 傾向이다. (Fig. 26 참조)

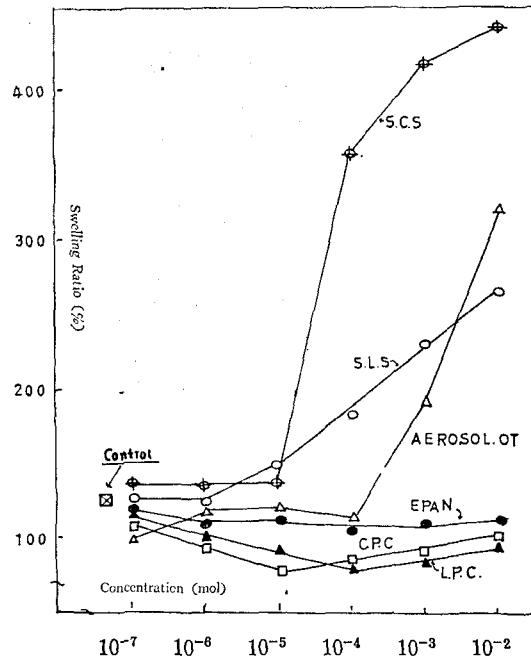


Fig. 26 Swelling Effects of Cocoon Shell treated by Surface Active Agents

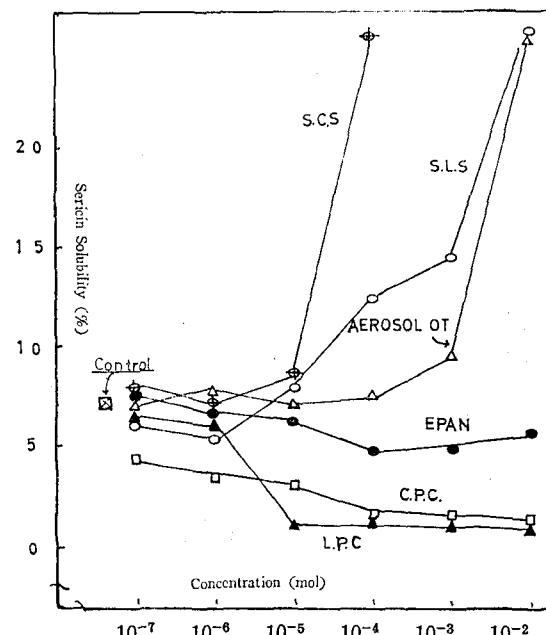


Fig. 27 Sericin Solubility of Cocoon Shell treated by Surface Active Agents.

anion과 cation 사이에 있어서 逆의結果를 나타내는 것은 sericin이 兩性高分子이고 pH 6에서는 陰의 電荷를 나타내여 sericin의 電荷와 陽電荷인 活性劑(cation)인 경우에는 sericin에 活性劑가 吸着하기 때문이라고 생각된다.

이와같은 원인을 알아보기 위하여 sericin의 電荷가 陽으로되는領域인 pH 2.6으로 處理한 결과 菌層의 膨潤度는 pH 6으로 處理한 경우와 反對로 나타났다.

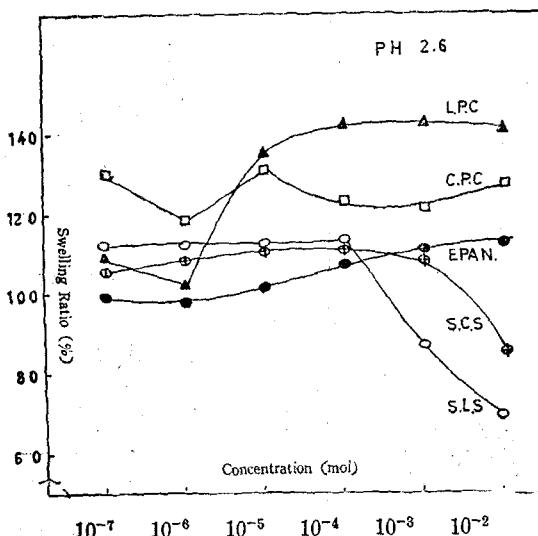


Fig. 28 Swelling Effects of Cocoon Shell treated by Surface Active Agents

(Fig. 28 참조)

결국 sericin의 電荷와 活性劑의 電荷가 反對電荷로 되는 경우에는 sericin과 活性劑의 電荷가 中和를 일으킨다고 하겠다.⁽¹⁸⁾

한편 活性劑로 處理한 菌層重量의 增減比率을 對照區(중류수처리)와 비교한 結果도 cation과 anion間에 相反하는 傾向을 나타냈다.(Fig. 29 참조)

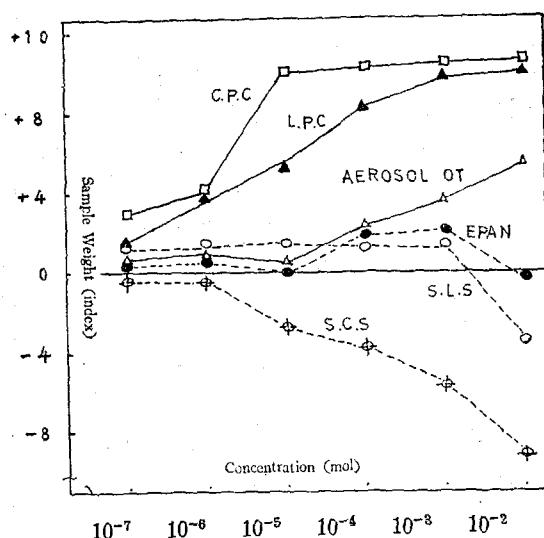


Fig. 29 The Variation of Cocoon Shell Dried Weight treated by Surface Active Agents



(1; control, 2; Poor cohesioned silk sericin)

Fig. 30 Polarizing Microscopic Photograph of Sericin extracted from poor cohesed Silk



이와 같은 결과에서 pH 6 부근에서의 anion 活性劑는 蘭層 sericin 을 分散 溶出하는 作用이 있는 反面 cation 活性剤 ion 이 吸着하는 것으로 判明되었다.

非 ion 活性剤(Epan 710)는 蘭層의 膨潤과 溶解性에 대한 効果가 없는 것으로 생각되었다.

非 ion 活性剤가 絹蛋白質의 膨化 및 溶解에 대한 作用에 대하여는 小塙^(25,26), 吉田⁽⁴⁹⁾의 詳報가 있다.

그의 報告에 따르면 非 ion 活性剤의 膨潤 溶解作用은 活性剤 自體의 化學構造에 따라서 차이가 있다고 하였다

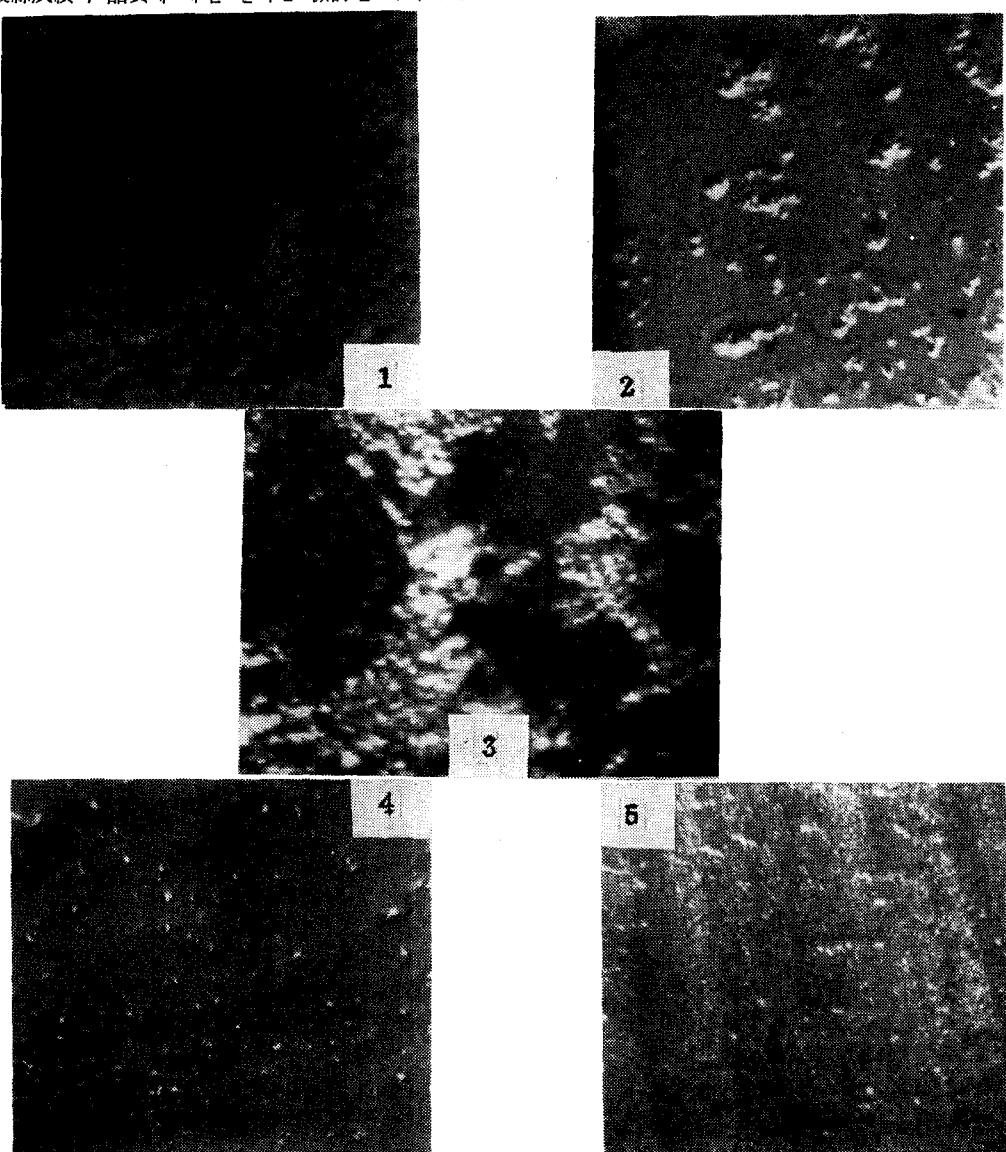
著者⁽³²⁾는 界面活性剤을 사용하여 煮蘭 및 緑絲를 행하고 製絲成績과 品質에 대한 결과를 檢討한 나머지 生

絲의 抱合이 悪화됨을 알게 되었다.

이것은 活性剤가 蘭絲 sericin 上에 吸着하는 때문이라고 생각하고 抱合不良生絲를 Na₂CO₃로 精練한 후 그 精練液을 減壓濃縮하여 速心分離를 행하였다.

그후 slide glass 위에서 전조시켜 偏光顯微鏡으로 관찰한 結果 sericin 的 狀態가 對照區에 비하여 차이가 있음도 알았다. (Fig. 30)

한편 界面活性剤에 의한 sericin 的 morphology를 同一條件에서 檢鏡하기 위하여 각각의 活性剤를 Mosher法으로 抽出한 sericin 粉末을 溶解시켜서 관찰한 sericin의 形態는 Fig. 31 과 같았다.



(1 ; L.P.C. 2 ; C.P.C. 3 ; Control. 4 ; S.C.S. 5 ; S.L.S.)

Fig. 31 Polarizing Microscopical Photograph of Sericin treated by various Surface Active Agents,

즉 對照區의 sericin 粒子는 鎮狀橫線으로 나타나고 있으나 活性劑로 處理한 경우의 sericin 粒子는 각각 서로 다른 形態를 보여준다.

이러한 사실은 界面活性劑의 構造的 차이가 sericin 溶解에 相異하게 作用하는 것으로 생각된다.

4) 用水硬度成分이 藩層 sericin 的 膨潤, 溶解에 미치는 影響

가) 水素Ion 濃度의 影響

製絲用水中硬度成分과 水素 ion 濃度는 sericin 的 膨潤溶解能力을 代表하는 주요 項目이다.

특히 水素 ion 濃度는⁽⁴⁷⁾ sericin 分子의 荷電基團의 相互反撥 혹은 水素 二重結合을 切斷하는 作用이 있다고 推論하고 있다.

이러한 의미에서 buffer 溶液을⁽⁷⁾ 써서 pH를 변화시킨 경우의 sericin 的 膨潤溶解度를 측정하였다.

本測定에 있어서도 95°C, 15分으로 한 결과 Fig. 32와 같은 결과를 얻었다. 膨潤度의 경우는 sericin 的 溶出量이 極大化되면 다시 減少하는 경향을 나타냈다.

이러한 사실은 fibroin 과 sericin 的 分子構造的 차이에 起因되었다고 생각된다.

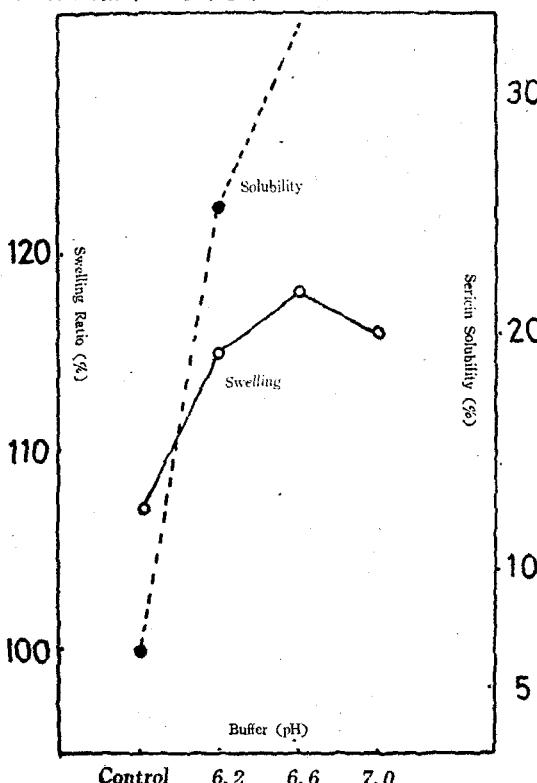


Fig. 32 Relation between Swelling and Solubility of Sericin in Buffer Solution.

즉 fibroin 的 絲狀分子는 大體로 延伸된 상태의 繁密한 構造를 呈하여 有限 膨潤現象을⁽⁴⁷⁾ 나타내는데 反하-

여 sericin 分子는 비교적 伸縮性을 가진 構造로서 分子內에 多量의 水分子를 가질 수 있다고 한다.

위에서와 같은 사실에서 藩層의 膨潤은 fibroin 을 被覆하고 있는 sericin 이 溶出되기 以前에 나타나고 sericin 이 fibroin 으로부터 脫落된 以後는 fibroin 的 有限膨潤으로 끝나게 된다.

나) sericin 水溶液의 pH

硬度成分別로 濃度의 차이를 두어 藩層의 膨潤溶解處理前後에 있어서 pH의 變化를 測定한 結果 Fig. 33 을 얻었다.

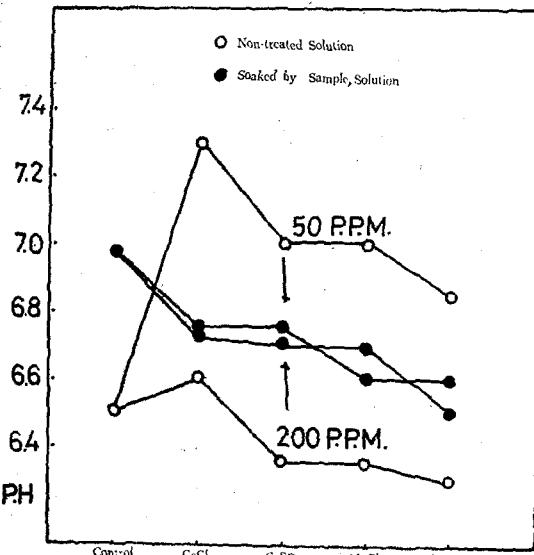


Fig. 33 Variation of pH in Swelling Treatment with Cocoon Shell

이 결과에서 硬度成分의 溶存은 그濃度에 따라서 pH의 變化를 招來하는데 高濃度(200 ppm)는 低濃度에 比하여 pH가 酸性 쪽으로 移動한다.

그리고 藩層의 浸漬處理前後에 있어서의 變化를 보게 되면 어느 硬度成分에 있어서나 pH 6.6~6.8에 있음을 알 수 있다.

이와같이 sericin 이 硬水에 溶出되면 緩衝作用이⁽³⁶⁾ 일어나서 處理後의 pH를 變化시키므로서 sericin 的 膨潤溶解에 相乘의 作用한다고 推定한다.

따라서 이 關係를 實務에 活用하므로서 製絲工務를合理的으로 推進할 수가 있을 것이다.

다) 硬度成分에 의한 sericin 的 膨潤溶解度

Fig. 34 와 35는 硬度成分別로 測定한 sericin 的 膨潤溶解와의 關係를 나타내고 있다.

硬度成分 즉 calcium 과 magnesium 은 sericin 에 不溶性鹽을 形成하여 그의 溶解를 抑制하는데 이 成分이 結合되는 場所는 限定位에 pH의 경우와 같이 敏感하지는 않다고 한다.⁽⁴⁷⁾

여기서 calcium 및 magnesium 이 sericin 的 膨潤과 溶

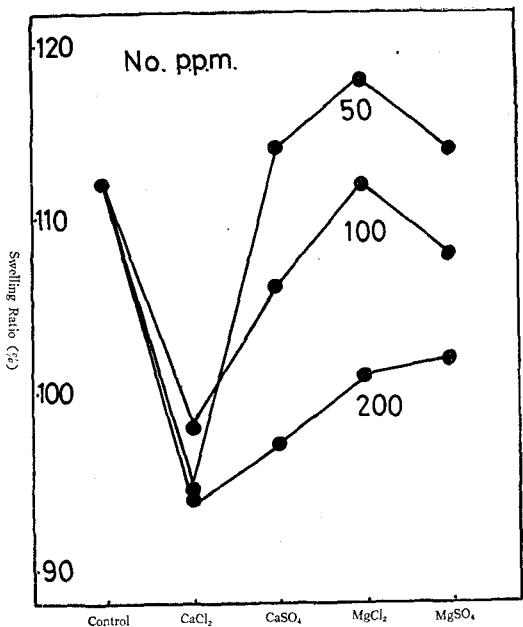


Fig. 34 Effect of Water Hardness Components on Sericin Swelling

解에 影響하는 差異를 보게되면 一定한 傾向은 아니지만 $\text{Ca} < \text{Mg}$ 인 關係인 것 같다.

특히 CaCl_2 의 경우에 있어서는 蒸溜水處理區나 他의 硬度成分 加入區에 比하여 膨潤 溶解를 현저히 抑制하고 있다. 따라서 Cl ion 도 sericin에 影響한다고 생각된다.

라) 處理液의 電氣傳導度

硬度成分에 依한 sericin의 膨潤, 溶解度의 差異가 생기는 原因을 알아 볼 目的으로 buffer 溶液과 硬度成分 溶液에 對하여 電氣傳導度를 測定한 結果를 Table 14와 15에 表示하였다.

Table 14의 buffer 溶液에 있어서는 alkali 性으로 되

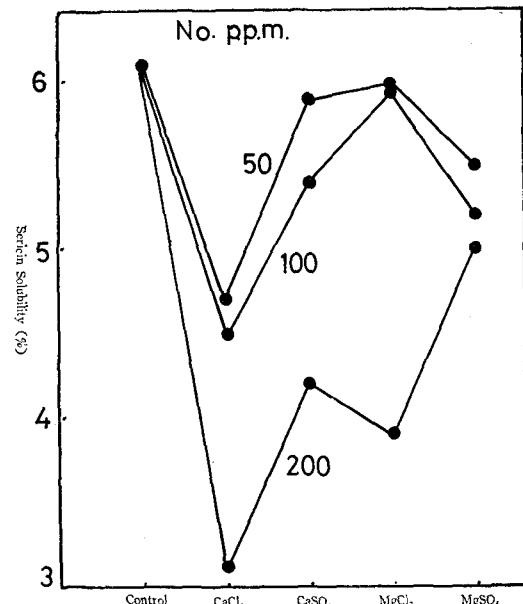


Fig. 35 Effect of Water Hardness Components on Sericin Solubility

는데에 따라서 處理前後의 電導度는 減少하는 傾向이다.

한편 硬度成分의 濃度가 높아짐으로서 電導度는 增大하였으나 電導度가 強하였을 경우 CaCl_2 에 對한 sericin의 膨潤, 溶解程度는 減少함을 알 수 있다.

一般的으로 sericin은 鹽溶效果가⁽⁴⁷⁾ 認定되어 어느濃度以下에서는 sericin의 溶解度는 減少하나 어느 限度以上이 되면 凝集하여沈澱을 일으킨다고 한다.

이러한 推定에서 本項에서 測定된 濃度는 바로 sericin을 凝集시키는 領域에서 이루어져 있다고 생각되며 이로 인하여 對照區에 比하여 硬度成分區의 膨潤溶解度가 減少된다고 생각된다.

Table 14. Electric Conductivity (R)

	Solution	Control	Buffer-1	B.-2	B.-3
p.H.	non-treated	6.50	6.20	6.60	7.00
	treated	6.95	6.22	6.67	7.05
Electric conductivity	non-treated	0.6×10^{-6}	98.9×10^{-6}	95.4×10^{-6}	95.9×10^{-6}
	treated	0.8×10^{-5}	100.7×10^{-5}	97.3×10^{-5}	96.7×10^{-5}

Table 15. Electric Conductivity (R)

	Control	P.P.M.	CaCl_2	CaSO_4	MgCl_2	MgSO_4
Non treated solution	0.6×10^{-6}	200	4.5×10^{-5}	3.5×10^{-5}	2.7×10^{-5}	2.1×10^{-5}
		100	2.4×10^{-5}	2.9×10^{-5}	1.5×10^{-5}	1.2×10^{-5}
		50	1.2×10^{-5}	1.0×10^{-5}	0.8×10^{-5}	0.6×10^{-5}

	Control	P.P.M.	CaCl ₂	CaSO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄
Treated solution	0.8×10^{-5}	200	5.3×10^{-5}	4.2×10^{-5}	3.6×10^{-5}	2.9×10^{-5}
		100	3.3×10^{-5}	2.8×10^{-5}	2.3×10^{-5}	2.1×10^{-5}
		50	1.9×10^{-5}	1.8×10^{-5}	1.5×10^{-5}	1.4×10^{-5}

V. 摘 要

本研究는 fibroin을 被覆하여 絹纖維의 壓膜的性質을支配하는 sericin에 對한 一連의 研究를 遂行하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

I. Sericin Fraction의 物理化學的特性에 關한 實驗

1) 難溶性 sericin은 易溶性 sericin에 比하여 polar side chain을 가진 amino酸 (Tyr, Ser)은 적은 反面 alanine과 leucine等의 水和性이 적은 amino酸이 測定되었다.

2) 水和性의 amino酸은 蔗絲의 外層部에서, 그리고 水和性이 적은 amino酸은 fibroin에 가까운 部位에 많이 存在하였다.

3) 用水에 對한 sericin의 膨潤, 溶解性은 amino酸組成만으로 解釋하기는 困難하며 sericin의 結晶構造나 二次構造와의 復合構造로 變化한다고 생각된다.

4) 蔗絲의 干涉은 環狀에 가까우나 精練處理로서 消滅하였다.

5) 柚蠶 sericin은 家蠶 sericin과 差異가 있는 데 子午線上에 強한 環狀 Ring이 많았다.

6) Mosher法으로 分別한 A와 B fraction 사이의 amino酸組成에는 差異가 없었다.

7) Sericin I, II, III의 X-線圖에 있어서는 큰 差異는 認定되지 않으나 側鎖間隔에 該當하는 Ring에서 차이가 인정되었다.

8) 分子量 150以上의 amino酸 (Cys, Tyr, Phe, His, Arg)은 6N-HCl, 60分의 加水分解로서 定量되지 않았다.

9) 4.6Å의 X-線 干涉은 溫熱과 ether 및 alcohol로 處理하므로서 消滅하는 傾向이 있다.

10) sericin의 加水分解物(6N-HCl)은 子午線上에 干涉 Ring(2Å)을 出現시켰다.

11) 加水分解 sericin 殘渣는 어느 特定한 amino酸의 peptide로 推定된다.

12) Sericin III의 分解溫度는 Sericin I과 II보다 높았다.

13) 蔗層 部位別 sericin의 D.T.A曲線에 있어서, 内

層의 sericin은 150°C와 245°C에서 吸熱 peak가 나타나고 外, 中層의 것보다 高溫側에 移動하였다.

14) IR-spectrum에 依한 sericin fraction (Sericin I, II, III, 外層, 中層 및 内層의 sericin)의 赤外線吸收結果는 一致하였다.

II. 製絲工程에서의 Sericin의 膨潤, 溶解特性에 關한 實驗

1) 3,000 R.P.M으로 浸漬處理된 蔗層의 自由性水分은 15分間으로 脫水가 可能하고 이 境遇의 遠心力은 13×10^4 dyne/g이 있다.

2) sericin에 對한 Folin試藥의 發色에 必要한 時間은 室溫에서 30分이 있다.

3) 可視光線中測定可能波長은 500~750mμ이다.

4) 實際比色定量의 境遇精度가 높은 測定值를 얻기 爲해서는, 低濃度($10 \mu\text{g}/\text{ml}$)인 때는 650mμ에서 그 以上의 濃度에서는 500mμ으로 測定해야 했다.

5) sericin과 egg albumin의 波長別吸光度曲線形은 一致하나 吸光度는 sericin이 높았다.

6) 比色分析法에 依하여 測定된 sericin의 量은 Kjeldahl法에 比해 적은 값을 나타냈다.

7) 蔗層의 膨潤, 溶解度에 影響하는 處理條件으로서는 溫度와 時間으로서 時間보다도 溫度의 效果가 커다

8) 膨潤, 溶解度를 促進하는 處理溫度와 時間과의 關係는 低溫(70°C)에서는 時間의 增加에 따라 膨潤, 溶解度는 徐徐히 增大하나 高溫에 있어 소는 短時間의 處理로 顯著히 增大했다.

9) 生繭의 乾燥溫度가 높아지면 蔗層의 膨潤, 溶解度는 反對로 減少했다.

10) 蔗層의 두께가 크게 되면 一定時間에 있어서의 膨潤, 溶解性은 低下하였다.

11) 蔗層部位別膨潤, 溶解性은 外>中>內層의順이고 品種에 따라서는 蔗層部位別로 差異가 있었다.

12) 蔗層의 蠕物質除去處理를 하게 되면 sericin의 膨潤, 溶解性은 對照區에 比해 減少하였다.

13) 陰ion活性劑(pH 6.0附近) sericin의 膨潤, 溶解度를 促進시켰다.

14) 陽ion活性劑는 위와 같은 條件에서 sericin의 吸着現象을 나타내었다.

- 15) 硬度成分(Ca, Mg)의 浓度가 增加하면, 用水의 pH는 酸性方向으로 移動하였다.
- 16) 用水中의 硬度成分과 sericin 과는 서로 緩衝作用을 나타내었다.
- 17) Ca 와 Mg 의 硬度成分의 sericin 의 膨潤, 溶解에 미치는 影響을 比較하면 Ca 成分이 膨潤, 溶解를 抑制하였다.
- 18) 用水中의 硬度成分의 溶存은 電氣傳導度를 增加시켰다.

VII 引用文獻

1. 赤堀四郎, 角橋三良(1957); 實驗化學講座(丸善), 23卷 37~39.
2. 赤堀四郎, 水島三一郎(1954); 蛋白質化學, 第2卷, 共立出版 120~121.
3. 青木一三(1970); セリシンと 界面活性剤の 相互作用について, 日本纖維學會誌, 26 (5) 200~207
4. 青木一三(1972); セリシンに 關する 研究, Nds 蟻の 蔗層と 紗絲腺內容物の 二三の 性質について, 日本蠶絲學雜誌, 41(6) 429~436.
5. 有本肇(1961); 蠶繭の 通氣性に 關する 研究(I), 京工纖維大學學術報告 3(3) 591~620.
6. 鷹野重威(1963); アミノ酸 自動分析法, 化學の領域, 南江堂, 119~134.
7. 福田秋治(1954); pH 測定と 理論. 朝倉書館, 23,
8. 一場靜夫, 蒲生卓磨(1971); 内外の 蔗層部位による フイブロイン分解率の 差異, 日本蠶絲學雜誌, 40 (3) 221~226.
9. 石川博, 平林潔, 諸岡英雄(1974); 家蠶セリシンの 热分析, 日本纖維學會誌, 30(3) T 96-T 101.
10. 伊藤武男(1957); セリシンの 化學, 紗絲の 構造, 千曲出版, 325~339.
11. 伊藤武男, 小森康三(1937); セリシンの 研究. ① 蔗層より セリシンの 抽出の 際 アムモニアの 生成について, 日本農藝化學會誌, 13(12) 1195~1200.
12. 伊藤武男(1957); セリシンの 化學, 紗絲の 構造. 千曲會出版, 325~338.
13. 伊坪治昭, 中西正喜(1964); 濕潤生絲の 脱水に 關する 試験, 製絲綢研究發表集錄, 14, 68~72.
14. J. M. Preston, M. V. Nimakar (1949); Measuring the swelling of fibers in water, J. Text., 40, 674~684.
15. 蒲生卓磨, 一場靜夫, 官川千三郎(1971); 家蠶の 蔗層 フイブロイン分解率に 對する 上簇溫度の 影響, 日本蠶絲學會雜誌, 40 (I) 42~48.
16. 金子英雄(1936); 製絲化學, 12, 工業圖書出版社.
17. 金子英雄, 小松忠一郎(1935); 紗絲化學, 工政會, 198.
18. 加藤勇治(1972); 蔗層の 膨潤性に 關する 研究.(未發表)
19. 桐村二郎(1962); 微生物法による 紗絲蛋白質 アミノ酸組成と 化學構造に 關する 研究. 日本蠶試報, 17 (4) 447~552.
20. 北村愛夫(1964); 紗纖維の 界面活性剤 吸着に 關する 研究. 日本蠶絲學雜誌, 33(4) 309~316.
21. 北村愛夫(1965); 紗纖維の 界面活性剤吸着に 關する 研究 (II). 日本蠶絲學雜誌, 34(5) 338~342.
22. 小林安, 新田佳男(1960); 烹繭技術の 理論と 實際技術ノート. 14~25. 富士精密(株).
23. 木暮楨太(1956); 生絲の 品質と 織物(技報堂). 26~275.
24. 小松計一(1966); セリシンに 關する 化學的研究. (1) 热水溶解性より 分別した セリシンの アミノ酸の 組成. 日本蠶絲學雜誌, 35 125.
25. 小塙多吉, 森本武男, 進士安治, 吉田勝, 有本肇(1956); 製絲藥劑としての 非イオ活性剤について.(第1報) 非イオン活性剤 および その 溶液の 製絲藥劑としての 一般的性質について. 京都工藝纖維大學纖維學部, 學術報告, 2(1) 127~131.
26. 小塙多吉, 森本武夫, 進士安治, 吉田勝, 有本肇(1956); 製絲藥劑としての 非イオン活性剤について. (第2報) 非イオン活性剤と 蔗層蛋白の 膨化および 溶解との 關係について, 京工纖大學學術報告 2(I). 132~138.
27. Lars A. Welo, Hide M. Zife, and Leopold Loeb (1952); Swelling Capacities of Fibers in Water, Part III; Centrifuge Studies, Textile Research Journal, XXII (4) 261~273.
28. 増尾茂之(1971); フイブロイン の 微細構造と 物理的 性質(修士論文).
29. 水島三一郎, 島内武彦(1957); 紗を 中心とする 蛋白質の 分子構造, 紗絲の 構造. 千曲會, 448~456.
30. 水島三一郎, 赤堀四郎編集 (I) 蛋白質化學(1954); 共立出版, 715.
31. Mosher E.H. and F.H. Myer (1953); Textile Res, J. 23, 243~246.
32. 南重熙, 有本肇, 青木一三(1971); 二, 三界面活性剤の 製絲への 影響, 日本製絲綢研究發表集錄, 21. 87~90.

33. 岡本 権(1957) ; 二種 セリンの アミノ酸組成について, 絹絲の 構造(伊藤武男編), 千曲會, 88~92.
34. 萩原清治(1951) ; 蜜蠟學, 島山書籍 196~198.
35. 萩原清治(1951) ; 蜜蠟學, 島山書籍, 248.
36. 萩原清治, 島田潤一, 亞野正男, 阿部信夫(1967) ; セリン水溶液の 動態に 關する 研究 (II), 日本製絲綱發表錄, 17. 45~48.
37. 奥正己(1943) ; セリン定着論, 23. 紡織雜誌社.
38. Oliver H. Lowry. Nira, J. Rosebrough, A Lewis Farr and Rose, J. Randall, (1951) ; Protein measurement with the Folin Phehol Reagent, J. Biol. Chem., 193. 265~275.
39. 大村恒一(1971) ; 絹ファブロインの 結晶ならびに 非結晶部に 關する 研究.(修士論文)
40. R. Meredith, J.W.S. Hearle (1955) ; Physical method of investing Textiles Interscience Pub Inc, N.Y. 174.
41. 下進用, 宗市, 小森三郎, 木内秀人(1950) ; 蜜蠟品質向上理化學研究. 日本農林省 362.
42. 副島正美, 官原潔(1966) ; 蛋白質の 比色定量について, 化學と生物, 4(1)37~44.
43. 清水正徳(1941) ; X-線による 蜜蠟の 纖維構造. 日蜜試報 10(7)73~79.
44. 德武哲, 奥山典生(1970) ; 絹蛋白質の イオン交換セルロースによる分別. 生化學 42(12)904~912.
45. 渡邊忠雄(1959) ; セリン蜜に 關する 研究. (1)セリン蜜の 化學的特異性. 日本蜜絲學雜誌, 28 (4) 251~256.
46. 渡邊忠雄(1959) ; セリン蜜に 關する 研究, (II) セリン A 及び B の アミノ酸組成, 日本蜜絲學雜誌, 29-(1) 15.
47. 山田篤(1970) ; 製絲工業用水, 製絲技術指導協會, 26 -31.
48. 山田篤(1961) ; 水質と 製絲工程との 關連について, 製絲綱研究發表集錄 11. 9~14.
49. 吉田勝, 森本武夫, 進士安治, 小塙多吉, 有本肇, 田邊照子, 岩本由(1956) ; 製絲藥劑としての 非 イオニ活性劑について, 第3報. 線絲試驗 および 解舒抵抗試驗, 京都工藝纖維大學部 學術報告, 2 (1) 139~145.