

製絲用水의 水質이 繭層세리신의 溶解에 미치는 舉動究明에 관한 研究

金 炳 豪

國立서울生絲檢査所

Studies on the Solubility Phenomenon and Activities of Silk Cocoon Sericin through the Filature Water Conditions.

Byogn Ho Kim

Seoul National Silk Conditioning House

SUMMARY

This study was carried out in an attempt to investigate the properties and activities of sericin obtained from silk cocoon shells in silk reeling water through various instrumental analyses.

In addition, the effects of the characteristics in sericin solubility on the reeling process and silk qualities were also studied on the basis of the above conditions.

The results obtained are as follows:

I. The sericin properties and activities through various analytical instruments.

1. The water solubility of each amino acid such as serine, glycine, glutamic and aspartic acids against the pH modified water by using automatic amino acid analyzer, showed the lowest solubility at pH 5, but it increased according to drifting toward the alkalinity.
2. When the obtained sericin particles by water pH variation were observed with the electronic microscope, it was found for the sericin particles to expand in the alkaline regions.
3. The IR spectrum results showed the differences among the pH modified sericin solutions at the range of $2,100\text{cm}^{-1}$ and $1,890\text{cm}^{-1}$ of wave number.
4. The existence of sericin with in silk fabrics made differences in the X-ray interference intensity, that is, the non-degummed fabrics had the interference peak at $2\theta=14^\circ$, 17° , 24° , and the degummed ones had it at $2\theta=17^\circ$, 18° , 20° , 23° , 26° .

II. The results of sericin solubility for silk reeling process.

1. The sericin solubility and swelling had a tendency to increase up with high M-alkalinity and pH value of water. But in case of acidity, water hardness and concentration of ethylene glycol were high, the sericin solubility and swelling were decreased.
2. With the filature experiments, the best conditions of filature water are summarized as follows;
 - a. pH; 6.9 ± 0.2
 - b. total hardness; $55\pm 5\text{ppm}$
 - c. M-alkalinity; $40\pm 10\text{ppm}$
 - d. acidity; below 10ppm
 - e. Fe ion; none

I. 緒 言

製絲工業은 다른 工業과는 달리 典型的인 用水型工業인 點이 그 特色이다.

製絲工場에서 使用되는 물은 煮繭用水, 繰絲用水, 再繰用水, 副蠶絲處理用水 및 生活用水로 分類할 수 있다.

그 中에서도 煮繭用水, 繰絲用水 및 再繰用水는 製絲의 中心的인 工程에 使用될 뿐만 아니라 그 水質의 良否는 繭解舒를 支配하여 繰絲成績과 生絲生産量 내지는 生絲品質에 直接的으로 影響하는 것이다.

특히 煮繭工程에 있어서의 用水는 繭層 sericin의 膨潤, 溶解度를 促進하거나 緩化시켜 繭絲의 解離狀態에 影響을 주게 되고, 繰絲工程에 있어서의 用水는 膨潤, 軟화된 狀態의 繭層으로부터 索緒, 抄緒를 遂行할 경우 處理溫度의 高低에 따라 索抄緒效率에 影響하게 된다.

이와 같이 製絲工程에 있어서 물과 sericin 그리고 溫度는 相互的인 作用效果를 나타내는데 sericin 과 用水는 化學的作用을 나타내는데 反하여 溫度는 物理的作用을 지니어 製絲工程管理는 複雜性을 나타내게 된다.

從來의 製絲技術은 用水를 既定條件으로 固定시키고 다만 原料繭의 性狀과 各工程에 있어서 熱energy 만을 重點的으로 管理하여 왔다.

그러나 熱energy 要因만으로 工程을 管理하는 경우에 있어서 sericin 流失로 發生하는 生絲量의 多少와 製絲工程의 機械化 내지는 自動화를 위해서는 用水를 媒介로 한 原料繭의 解舒處理效果가 時差列的으로 同一性을 維持하지 않으면 안된다고 崔²⁾는 시사하였다.

따라서 製絲成績에 크게 影響되는 原料繭의 性狀把握과 解舒處理方法이 많은 研究成果를 보았지만은 用水質을 化學的으로 操作하는 水質調整技術이 實際製絲工程에서 重要視되고 있다.

따라서 繭層 sericin의 膨潤軟化는 곧 sericin의 溶解를 隨伴하기 때문에 sericin 溶解度의 測定은 繭解舒의 良否를 測定하는 尺度가 되어 왔다.

이러한 重要性 때문에 sericin의 溶解特性에 對하여는 金子¹⁰⁾, 奧³²⁾가 詳細히 檢討는 하였으나 溫度變化에 의한 sericin 溶解度差異에 對하여 서로 다르게 報告하고 있다.

그後 繭層의 內外層別로 sericin 含量에 差異가 있고 이에 따라서 溶解量도 相異하다고 伊藤⁹⁾은 報告하였다 한편 南²⁴⁾ 등은 繭層의 浸漬處理溫度 및 時間과 sericin의 膨潤, 溶解와의 相互關係와 繭層 厚께와 繭層部位에 따른 sericin의 膨潤, 溶解特性을 發表하고 있다.

繭層 sericin의 溶解處理를 相異하게 한 sericin 水溶

液과 溶解殘渣의 特性에 關한 報告로서 小松¹⁸⁾는 熱水處理 sericin 水溶液에 對하여 enzyme法으로 分解한 後 amino acid를 分析한 結果 易溶性 sericin과 難溶性 sericin間에는 amino acid 組成의 차이가 있음을 報告한 바 있다.

平尾⁸⁾은 N/40 NaOH 溶液으로 繭層 sericin을 30°C, 3時間 溶出 시킨 후 鹽基性和 弱酸性 ion交換樹脂를 使用하여 sericin 水溶液을 分別한 結果 酸性 sericin과 鹽基性 sericin으로 區分할 수 있었다. 한편 小松¹⁰⁾는 sericin의 溶解特性和 그의 層別構造觀察實驗에서 fibroin을 被覆하고 있는 sericin層은 數成分의 層別構造로 構成되고 이로 인하여 溶解特性에 차이가 있다고 하였다.

製絲用水의 調整에 對하여는 小川¹¹⁾의 報告를 들 수 있다.

즉 用水의 主體的 作用으로서 水質型을 收斂型, 中庸型, 粗硬型 및 溶解型으로 分類報告하였다.

이어 中條²⁶⁾는 pH와 電導度의 滴定曲線의 形態의 特性에 따라서 6種類로 分類하였다.

한편 山田⁴⁴⁾는 製絲用水의 水質을 決定짓는 주요 要因으로서 CO₂ ppm, 알칼리度 및 硬度의 範圍를 規定하여 標準水質領域을 決定하는 水質判定法을 報告하였다.

製絲用水의 pH變化要因을 究明할 目的으로 遂行된 研究도서는 荻原³⁰⁾ 등의 報告가 있다.

즉 sericin 水溶液의 硬度變化에 따른 溫度別 pH의 變化和 sericin 水溶液의 濃度變化에 따른 pH의 變化를 調査한 結果 用水의 pH를 變化시키는 要因은 sericin의 濃度, 硬度, 溫度의 順이었다고 한다.

마지막으로 sericin 粉末 및 生絲에 附着된 sericin과 그의 水溶液의 舉動에 對한 機器分析結果의 研究報告는 다음과 같다.

島保³⁶⁾은 sericin의 分離方法이 다른 試料에 對하여 赤外線吸收 spectrum 吸收分析을 한 結果 波數 1300 ~ 950cm⁻¹에서 peak의 차이를 認定하였고 山崎⁴⁰⁾는 電子顯微鏡觀察을 통하여 탄산소다로 精練한 絹絲와 soap로 精練시킨 絹絲에는 fibril의 차이가 있다고 하였다.

加藤¹²⁾는 生絲sericin의 電子顯微鏡 觀察에서 生絲를 熱處理할 경우와 精練後 그의 表面構造가 變化했다고 하였다.

sericin에 對한 X-線의 研究는 清水³⁸⁾가 sericin film을 延伸시켜 그의 微細構造에 關하여 報告한 以來 青木¹⁾는 家蠶絹絲腺 sericin과 Nds蠶 sericin의 微細構造를 比較할 目的으로 X-線回折 pattern과 IR 分析結果를 報告하였다.

한편 平林⁵⁾ 등은 絹을 LiBr 溶液을 使用 濃度別로 被覆시켜 X-線 回折強度를 研究한 結果 LiBr 處理는 β 構造를 파괴시키고 α 및 randomcoil 分子形態가 나타나

서 고무상태의 彈性이 부여된다고 하였다.

그러나 아직까지 生絲의 品質과 生絲收率을 지배하는 製絲用水를 水質別로 調製해서 이 水質을 中心으로 繭層세린의 膨潤 溶解 關係를 機器學的으로 分析하고 나아가 製絲試驗을 행한 研究는 없었다.

따라서 이 研究에서는 製絲工業用水의 水質에 따른 膨潤溶解度를 각종 試驗機器를 사용하여 分析하고 이를 토대로 製絲試驗을 행하여 生絲의 品質을 向上시킬 수 있는 最適의 水質條件을 究明코자 한 것이다.

그리고 本論文이 完成되기 까지 적극 指導하여 주신 서울大學校 農科大學 崔炳熙博士님, 南重熙博士님께 眞心으로 敬意를 表하는 바이며 또 勇氣와 諸般便宜로 보살피 주신 國立서울生繭檢査所 李武宰所長님, 崔然泓課長님께 깊히 感謝드리는 바입니다.

II. 實驗材料 및 方法

1) 各種器機分析에 따른 sercin의 性質 및 舉動

1. 液體 chromatography法에 의한 sercin水溶液의 amion acid分析

가. 繭層 sercin 水溶液

乾繭層을 細切한 後, 1g씩 精秤하여 三角 flask에 넣고 蒸溜水 250ml를 加한다음 90°C 恒溫水槽에서 60分間 加熱處理하여 sercin 水溶液을 만들었다.

以後 rotary vacuum pump를 使用하여 上記 sercin 水溶液을 濃縮시켜 鹽酸으로 加水分解하였다.

나. 鹽酸 加水分解

sercin 濃縮液 20ml에 6N-HCl 同量을 加하고 amino 酸分解管에 넣어 -50°C로 冷凍시킨후 電氣恒溫器 (110°C)中에서 24時間 加水分解시켰다.

分解後 53°C以下에서 鹽酸除去를 위해 眞空濃縮하고 pH 2.2의 稀釋用 buffer solution를 加하여 10ml로 한 다음 分析用試料로 하였다.

다. 分 析

試料液 0.1~1.0ml를 취하여 Hitachi Model KLA-3B型으로 分析하였다.

2. 顯微鏡에 의한 sercin 水溶液의 觀察

가. 觀察試料의 調製

生繭層을 細切하여 無水繭層量에 對하여 100倍量의 蒸溜水와 함께 三角 flask에 넣고 autoclave를 使用하여 110°C에서 15分間 sercin을 溶出시켰다.

溶解殘渣를 濾別하고 rotary vacuum pump로 減壓濃縮시킨후 冷凍乾燥法에 의하여 乾燥粉末化시킨 sercin-I fraction을 다음 條件으로 다시 溶解시켰다.

1) sercin-I 溶解液

가) pH 調整液(pH 3, 5, 7, 9, 11), 나) ethylene glycol

(0.1, 1.0, 10.0 ppm), 다) NaOH(1 mol), 라) Na₂CO₃(1 mol), 마) CH₃COOH(1 mol), 바) H₂SO₄(1 mol),

2) 顯微鏡 및 觀察

가) 光學顯微鏡 : Olympus, 나) 電子顯微鏡 : Hitachi HS-8

上記 二種의 顯微鏡을 使用하여 sercin 水溶液狀態에서 觀察하였다.

3. 赤外線 吸收分析

가. 試 料

細切한 繭層 1g를 미리 調査된 pH 3, pH 7, pH 11인 溶液 250ml를 三角 flask에 넣어 90°C, 60分間 恒溫水槽中에서 sercin을 溶解시켜 赤外線吸收分析用 sercin 水溶液으로 하였다.

나. 分 析

Hitach製 Grating Infrared Spectrophotometer Model E.P.I.-G3를 使用하여 다음 條件에서 分析하였다.

scan speed; slow

slit; $\sqrt{2}N$

chart speed; range 2

cell; demounting cell

4. X-線回折強度 分析

가. 試料; 다음과 같은 溶媒로 溶出시킨 sercin 水溶液을 X-線回折分析用試料로 하였다.

1) pH調整液(pH. 3, 5, 7, 9, 11)

2) ethylene glycol; 1 mol

한편 sercin 含量差異가 있는 練絹織物과 生絹織物에 대하여도 X-線回折分析을 行하여 比較分析하였다.

나. 分析 : Toshiba-ADG-302型 X-線回折 裝置를 使用하여 電壓 35kv 電流 20mA, angle range 4~60° 범위에서 子午線干涉強度를 測定하였다.

II) 繭層 sericine溶解性과 製絲成績

1. 試料 및 器機

가. 試 料

1) 溶解 試驗

水原蠶 105×106을 使用해서 繭을 切開한후 蛹과 脫皮殼을 除去시킨 다음 胴部를 中心으로하여 上下로 8等分 하였다.

2) 製絲 試驗

ㄱ. 品種 : 水原蠶 105×106, ㄴ. 等級 : 精繭, ㄷ. 乾繭比率 : 41~42%

나. 機 器

1) 溶解 試驗

ㄱ. conditioning oven, ㄴ. water bath, ㄷ. pH meter

(Beckman model 72), ㄷ. colorimeter(Spectronic 20),
ㄹ. spectrophotometer(Coleman junior 6A), ㅁ. flame
photometer(Beckman) ㅎ. 기타

2) 製絲 試驗

ㄱ. 絲絲機(惠南式定織度自動絲絲機), ㄴ. 煮繭機(千
葉式煮繭機), ㄷ. ion交換樹脂, a. H型: IR-120, b.
Na型: IRC-50, ㄹ. 生絲品質檢查裝置(生絲檢定規定
品)

2. 水質調整 및 試驗方法

가. 調 製

Na 및 H型 ion交換樹脂로 處理하고 다시 再蒸溜하여
使用

1) 溶解 試驗

ㄱ. 純水製造

Na 및 H型 ion交換樹脂로 處理하고 再蒸溜하여 使用

ㄴ. pH 調整

純水에 H₂SO₄와 NaOH를 使用하여 目的 pH로 調整한
후 pH meter로 檢定

ㄷ. 硬度 調整

a. 無機 硬度

純水에 CaCl₂(c.p)를 加해서 目的 ppm 濃度로 調整

b. 有機硬度

純水에 ethylene glycol.(c.p)를 加해서 目的 mol 濃
度로 調整

ㄹ. M-알칼리度 調整

純水에 NaOH(40%水溶液)을 加하여 目的 ppm 濃度
로 調整

ㅁ. 酸度 調整

純水에 H₂SO₄(98%)를 加하여 目的 ppm濃度로 調整

ㅂ. 鐵分 調整

純水에 ferric ammonium sulfate(s.p)를 加하여 目的
ppm 濃度로 調整

ㅅ. 망강 調整

純水에 potassium permanganate(s.p)를 加해서 目的
ppm 濃度로 調整

ㅇ. 複合水質 調整

純水에 NH₄OH, CH₃COOH 및 CaCl₂를 使用하여 目
的 ppm 濃度로 調整

2) 製絲 試驗

ㄱ. pH 調整

a. pH 7 以下는 原水에 H型 ion交換樹脂處理
水를 混合하여 調整

b. pH 7 以上은 原水에 3mol NaOH 液을 注藥
pump로 注加시켜 調整

ㄴ. 硬度 調整

原水에 CaCl₂ 3mol 液을 注藥 pump로 注加하여 調整

ㄷ. M-알칼리度 調整

原水에 3mol NaOH 液을 注藥 pump로 注加하여 調整

ㄹ. 酸度 調整

原水에 H₂SO₄ 3mol 液을 注藥pump로 注加하여 調整

나. 試驗 方法

1) 溶解度 試驗

ㄱ. 繭層 sericin 溶解度測定

a. 重量法⁴¹⁾

b. 比色法³¹⁾

Folin試藥을 使用하여 繭層溶解液을 發色시킨후
Spectronic 20으로 吸光度를 測定하고 檢量線에 依하여
溶解度를 求하였다.

2) 着色 試驗

鐵分 및 망강의 目的濃度水質에서 生絲를 練絲한 후
肉眼檢査方法에 따라 色相을 檢査하였다.

3) 水質 및 灰分中 無機成分 分析

ㄱ. 水質分子³⁾²³⁾

a. pH: 電位差分析法, b. 硬度: Chelate 分析法, c.
M-알칼리度: 容量分析法,

ㄴ. 灰分中 無機成分 分析³⁷⁾

a. Fe₂O₃: 比色法, b. Mn₂O₃: 同法, c. SiO₂: 同法,
d. CuO: 同法, e. CaO: Chelate分析法, f. MgO: 同
法, g. Na₂O: 淡光分析法, h. K₂O: 同法

4) 調査項目別 試驗方法

ㄱ. pH에 의한 試驗

a. 溫度別 繭層 sericin 溶解度

먼저 容量 250ml의 beaker에 純水 200ml를 取한후
試驗 4g을 넣고 50, 60, 70, 80, 90, 100°C에서 각각 10分
間處理하였다.

b. pH에 의한 繭層 sericin 溶解度

pH 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10으로 調製한 用水 200ml를 250ml
의 beaker에 取한후 試料 3g을 넣고 40°C와 70°C에서
10分間 試驗하였다.

c. 繭層處理 前後의 水質變化

㉔ pH: 繭層處理 前後의 水質에 對하여 pH를 調査

㉕ 硬度; 繭層處理 前後의 水質에 對하여 Chelate
法으로 測定

ㄴ. 硬度에 의한 試驗

a. 硬度別 繭層 sericin 溶解度

㉖ 無機 硬度

500ml의 beaker에 目的硬度 0~200ppm으로 調整된
試驗用水 各 400ml를 取한후 試料 4g을 넣고 90°C에
서 10分間 處理하였다.

㉗ 有機 硬度

500ml의 beaker에 目的硬度 0.1~100mol로 調整된

ethylene glycol 400ml를 각 각 취한 후 試料 4g을 넣고 90°C에서 10分間 處理하였다.

b. 繭層處理 前後의 水質變化

處理 前後의 水質에 對하여 硬度는 Chelate 分析法으로, M-알칼리도는 容量分析法으로 測定하였다.

ㄷ. M-알칼리도에 의한 試驗

a. M-알칼리도別 繭層 sericin 溶解度

500ml의 beaker에 NaOH를 使用하여 目的 M-알칼리도 0~200ppm으로 調整한 試驗用水 400ml를 각 각 취한 후 試料 4g을 넣고 90°C에서 10分間 處理하였다.

b. 繭層處理 前後의 水質變化

㉑ M-알칼리도 : 容量分析法 使用

㉒ 酸도 및 硬度 : 容量分析과 Chelate 分析法 使用

ㄷ. 酸도에 의한 試驗

a. 酸도別 繭層 sericin 溶解度

500ml의 beaker에 H₂SO₄를 使用하여 目的酸도 0~200ppm으로 調整한 試驗用水 400ml를 각 각 취한 후 試料 4g을 넣고 90°C에서 10分間 處理하였다.

b. 繭層處理 前後의 水質變化

㉑ 酸도 : 容量分析法 使用

㉒ 硬度 : Chelate 分析法 使用

ㄷ. 重金屬 ion에 의한 試驗

a. 鐵 分

㉑ 鐵分含有量別 sericin 溶解度

500ml의 beaker에 ferric ammoniumsulphate를 使用하여 目的鐵分 0~1.0ppm으로 調整한 試驗用水를 取하고 試料 5g을 넣은 후 90°C에서 10分間 處理하였다.

b. 망 강

㉑ 망강含有量別 繭層 sericin 溶解度

500ml의 beaker에 potassium permanganate를 使用하여 目的망강 0.05~1.0ppm으로 調整한 試驗用水 400ml를 取한 후 試料 5g을 넣고 90°C에서 10分間 處理하였다.

ㄷ) 複合水質에 의한 繭層 sericin 溶解度

500ml의 beaker에 NH₄OH, CH₃COOH, 및 CaCl₂를 使用하여 調製한 複合水質 400ml를 각 각 取한 후 試料 4g을 넣고 90°C에서 10分間 아래와 같이 處理하였다.

a. pH : 6.2~7.5, b. 硬度 : 25~150ppm, c. M-알칼리도 : 20~120ppm, d. 酸도 : 25~150ppm

5) 製絲 試驗

ㄱ. 用水의 水質範圍 : 前項 ㄷ)의 水質條件과 同一,

ㄴ. 煮繭時間 : 14min. ± 30sec., ㄷ. 繰絲速度 : 160回/分

ㄹ. 目的纖度 : 20/22 denier, ㄷ. 製絲各部 部位別 使用溫度 Table 1과 同一.

Table 1. Temperature of filature processes.

Item	cocoon cooking									reeling				
	rett-ing	high temp		low temp	cook-ing	adjusting				low temp	grop-ing	pick-ing	wait-ing	reel-ing
		1	2			1	2	3	4					
temperature(°C)	60	90	92	72	100	98	86	83	79	55	85	49	30	38

Ⅲ. 實驗結果 및 考察

I) 機器分析에 의한 sericin의 舉動的 研究

1. amino酸 分析

水素 ion 濃도를 變化시켜 繭層 sericin을 溶出시킨 sericin 水溶液을 液體 chromatography¹¹⁾法에 依하여 amino acid을 分析한 結果는 Table 2에 表示한 바와 같다.

測定結果는 μ mol/ml의 單位로서 表示하였는데 이는 各各의 amino acid의 分子量의 差異²²⁾가 있기 때문이다.

本 分析結果에 따르면,

serine, glycine, threonine, glutamic acid 등은 알칼리에서 (pH 9, 11) 그 溶解量이 많음을 알 수 있다.

특히 pH 5에서 各各의 amino acid 溶解量이 最低로 되는 傾向인데 이와같은 理由는 이들의 等電點이 이 附近에 있는데 起因한 것으로 考察된다.

Table 2. Amino acid compositions of cocoon shell sericin unit; μ mol/ml

Item	pH3	pH5	pH7	pH9	pH11
Aspartic acid	1.90	0.58	1.77	1.69	1.85
Threonine	0.057	0.09	0.541	(+)	2.286
Serine	5.75	0.37	4.61	6.87	9.71
Glutamic acid	0.91	0.26	0.87	1.29	1.496
Proline	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Glycine	1.60	0.85	3.64	3.73	3.463
Alanine	0.497	(+)	2.69	(+)	0.87
Cystine	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
Valine	(+)	(±)	(-)	(+)	0.46
Methionine	(-)	(±)	(-)	(-)	(-)
Isoleucine	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)
Leucin	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)
Tyrosine	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)
Phenylalanine	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)
Lysine	0.51	0.65	0.315	0.23	0.58

Histidine	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Ammonia	1.16	1.10	0.44	0.60	1.00
Arginine	(+)	(+)	(+)	0.63	0.31

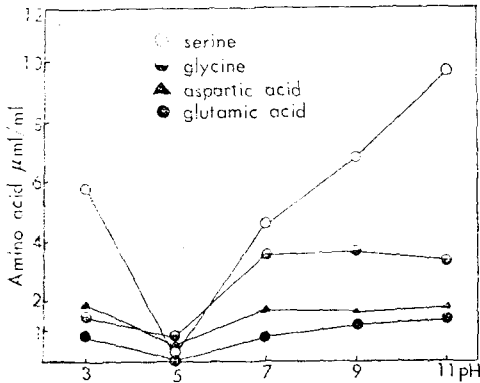


Fig. 1. Solubility of major amino acid according to pH in water.

이같은傾向을 Fig. 1로 나타내면 위와 같다.

amino acid의 等電點을 表示하여 보면 Table 3과 같고 pH 5에서의 溶解量이 最低로된 結果는 等電點附近에서 繭層 sericin의 溶解作用이 緩化된 때문이라고 생각된다.

Fig. 1에서 보면 serine, glycine, glutamic acid 및 aspartic acid 등은 sericin을 構成하고 있는 主要 amino acid⁹⁾로서 他의 amino acid 보다 測定結果 높은 것은 桐村의 結果와 一致하고 있다.

Table 3. Isoelectric point of amino acid

amino acid	I.P.
Serine	5.68
Glycine	5.97
Glutamic acid	3.22
Aspartic acid	2.77
Alanine	6.00

또한 위의 4種의 amino acid中 serine은 水和性이 큰 amino acid일 뿐만 아니라 sericin成分의 약 30% 内外²⁴⁾를 點하고 있어서 本測定結果에서도 가장 많이 檢出되었다고 생각된다.

aspartic acid와 glutamic acid는 serine 다음으로 그 含量이 많은 amino acid인 同時에 水和性도 中位の amino acid로서 알려져 있다.

따라서 이들 amino acid가 溶存된 것은 當然하고 glycine는 fibroin을 被覆한 外層部 sericin에도 存在하고 있어서⁹⁾ 水和性의 amino acid과 함께 溶解된 것으로 생각된다.

以上 考察된 四種의 amino acid 以外の 것은 繭層으

로 부터의 sericin溶解時間 10분이 짧았기 때문에 測定되지 않은 것으로 생각된다.

특히 pH 11인 알칼리液에서 amino acid의 測定結果가 높았던 것은 繭層 sericin의 膨潤 軟化내지는 溶解를 促進한 때문이라고 생각된다.

2. 顯微鏡에 의한 sericin 水溶液의 觀察

前項에 있어서는 繭層 sericin 溶解液의 pH를 變化시켰을 경우 생기는 amino acid 組成의 差異를 測定하였다.

그리고 pH의 變化에 따라 sericin 水溶液의 amino acid 組成의 差異가 있었다는 點에 基礎를 두고 이러한 組成成分의 相異는 粒子의 顯微鏡의 構造를 달리 할 것으로 豫想되기에 光學顯微鏡과 電子顯微鏡을 使用하여 觀察하였는데 그 結果를 보면 다음과 같다.

가. 光學顯微鏡에 의한 觀察結果

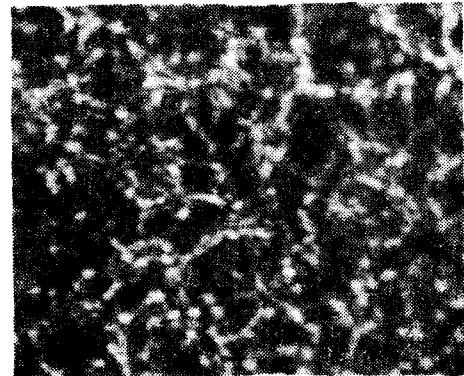
1) Sericin-I의 觀察

우선 Mosher法으로 fraction된 sericin 粉末의 顯微鏡의 特性을 알아볼 目的으로 光學顯微鏡을 使用하여 觀察한 結果는 Fig. 2에 나타난 바와 같다.

위 Fig. 2에서 보는 바와 같이 sericin-I의 fraction 형태는 球形 또는 橢圓形의 一定치 않은 粒子의 形態를 나타내고 있다.



600×



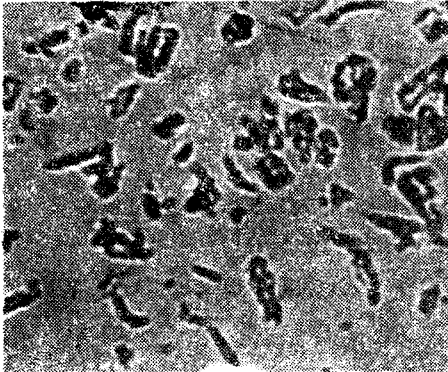
1,500×

Fig. 2. Microscopical photograph of sericin I

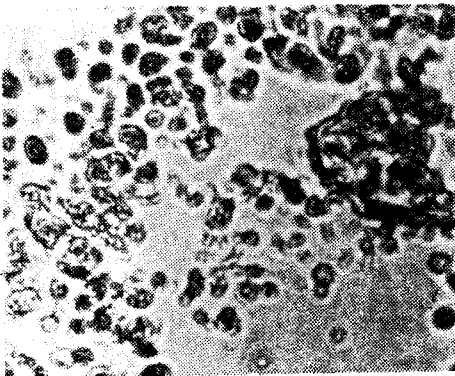
이러한 粒狀構造가 아닌 性質로서 sericin 이 물에 의하여 無限膨潤을 일으키며 繭絲로 부터 膨潤, 軟化내지는 溶解되어 脫落되는 것으로 생각된다.

이러한 粒子的 構造를 나타내는 sericin 이 處理液의 pH를 變化시켜 溶解시키는 경우에 있어서 溶解 sericin 의 形態的 差異를 알아볼 목적으로 觀察한 結果는 다음과 같다.

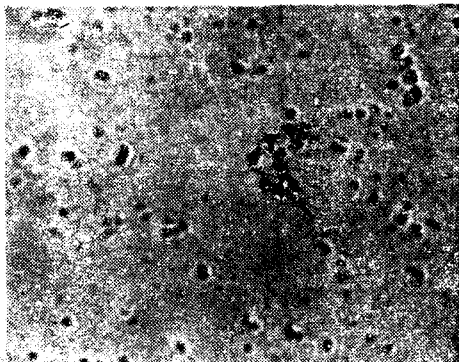
2) pH變化에 따른 sericin의 光學顯微鏡的 構造



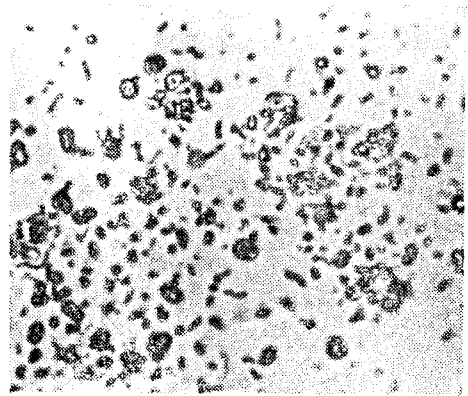
pH 3
[1]



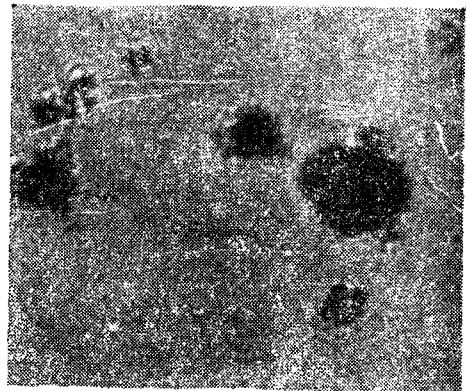
pH 5
[2]



pH 7
[3]



pH 9
[4]



pH 11
[5]

Fig. 3. Microscopical photograph of sericin solution treated with the pH modified water(600×)

Fig. 3은 繭層 sericin을 pH를 變化시켜 溶解시킨 水溶液의 光學顯微鏡寫眞을 나타내고 있다.

繭層 sericin의 溶解條件은 恒溫水槽를 使用하여 85°C에서 60分間 處理한 後 glass filter 로 濾別하여 顯微鏡試料로 하였다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 각 處理液의 pH變化에 따라서 溶解 sericin粒子的 크기의 差異를 알수 있었다.

이러한 sericin 粒子的 크기의 差異는 pH가 變化하는 경우에 繭層 sericin의 溶解力이 서로 다르게 作用한 때 문이라고 생각된다.

그리고 粒子的 크기를 pH 別로 보면 pH 3에 있어서는 球型的의 微小粒子로 나타나다가 等電點 領域인 pH 5附近에서는 sericin 粒子가 塊集하는 傾向임을 알 수 있었다.

한편 pH 7에 있어서의 sericin 粒子는 다시 無定形의 狀態로 分離擴散하는 狀態로 나타났다.

pH가 알칼리(pH 9와 11)인 때에는 sericin粒子的 크기가 증가하는 傾向이다.

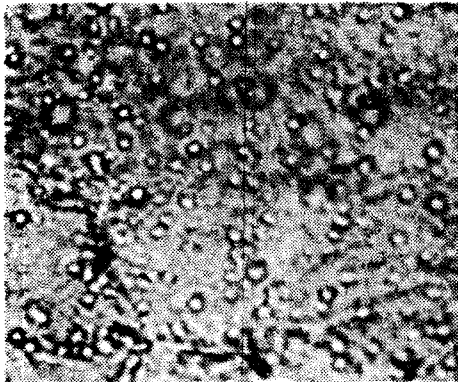
以上에서 說明된 바와 같이 各各의 pH로 調整된 處理液에서 sericin粒子的 形態와 그의 크기가 다르게 되는 理由は pH調整成分의 差異(pH 3: H₂SO₄, pH 11: NaOH)와 pH가 變化함에 따라서 繭層 sericin을 膨潤溶解시키는 作用이 다르기 때문이라고 생각된다.

3) 有機硬度에 의한 sericin水溶液의 顯微鏡的 構造
 用水中の 硬度成分과 sericin과의 作用은 sericin을 凝固시켜서 sericin의 膨潤溶解를 緩化시킨다고 알려져 있다.

이러한 의미에서 有機硬度成分인 ethylene glycol의 濃度を 變化시켜 繭層 sericin을 溶解시킨 후 顯微鏡觀察을 한 結果 Fig. 4와 같은 結果를 얻었다.

이 結果에 있어서는 ethylene glycol의 濃度の 增加에 따라 溶出된 sericin粒子들은 응집하는 현상을 의뢰킨 것을 알게 되었다.

有機硬度成分濃度の 增加에 따라서 溶解 sericin粒子的 形態의 差異가 있는 것도 微細 sericin粒子가 서로 結合하였던 때문이라고 생각된다.



0.1 ppm
[1]



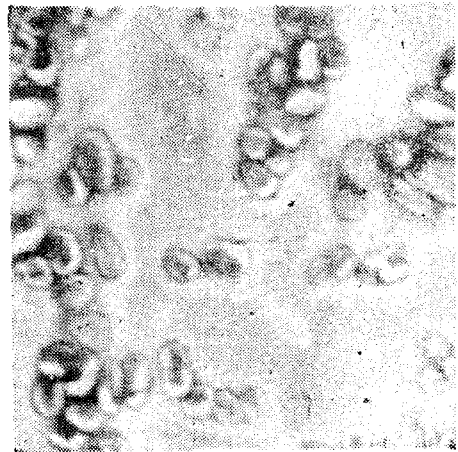
1.0 ppm
[2]



10 ppm
[3]

Fig. 4. Microscopical photograph of sericin solution treated with ethylene glycol solution(600×)

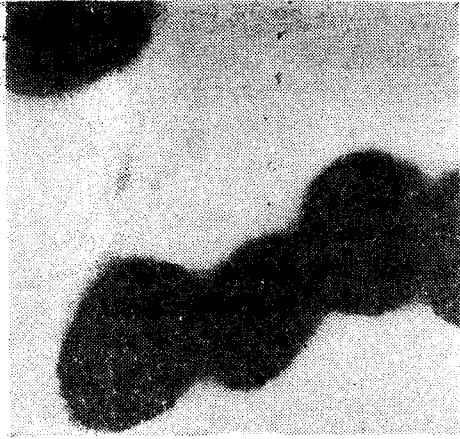
나. 電子顯微鏡에 의한 sericin水溶液의 觀察



pH 3
[1]



pH 7(H₂O)
[2]



pH 11
[3]

Fig. 5. Electronicmicroscopical photograph of sericin solution(12,000×)

繭層 sericin 水溶液中에서의 sericin 粒子的 形態와 pH 를 調整시킨 用水로 膨潤溶解시킨 경우 即, sericin 粒子的 膨潤狀態를 보다 詳細히 觀察할 目的으로 電子顯微鏡을 使用하여 測定檢討한 結果는 Fig. 5에 표시한 바와 같다.

上記 電子顯微鏡 寫眞에서 보는 바와 같이 sericin 粒子的 形態는 橢圓形임을 알수 있었다.

또한 各處理區에 있어서 sericin 粒子的 크기(長徑)를 算出한 結果는 Table 4에 나타난 바와 같다.

Table 4. Size of sericin particles extracted with pH modified water. unit : μ

pH	pH 3	pH 7	pH 11
Size	0.56	1.18	1.79

위 表에서 알 수 있는 바와 같이 알칼리性으로 調整된 用水로 溶解시킨 sericin 粒子的 크기는 1.79μ 으로 pH 3인 處理液으로 溶解시킨 sericin 粒子的 크기(0.56μ) 보다 약 3倍의 크기를 나타내고 있고 그 中間部位의 pH 7인 調整用水로 溶解시킨 粒子的 크기는 1.18μ 으로 나타난 點으로 미루어 보아 用水의 水素이온濃도가 알칼리 쪽으로 가면 sericin 의 粒子的는 膨潤도가 增加함을 알 수 있었다.

한편 各處理區에 있어서 sericin 粒子的 透明度에 差異가 있는 것은 檢鏡時 各粒子的 크기 또는 두께가 相異하여 光透過程度에 起因된 것으로 考察된다.

3. 赤外線吸收 spectrum分析 結果

用水의 pH를 變化시켜 繭層 sericin을 抽出시킨 sericin 水溶液에 對하여 amino 酸 分析과 光學顯微鏡 및 電子顯微鏡觀察을 한 결과 溶出 sericin中에는 그 組成 amino 酸의 含量差異가 認定되었고 顯微鏡檢鏡 結果에 있어서

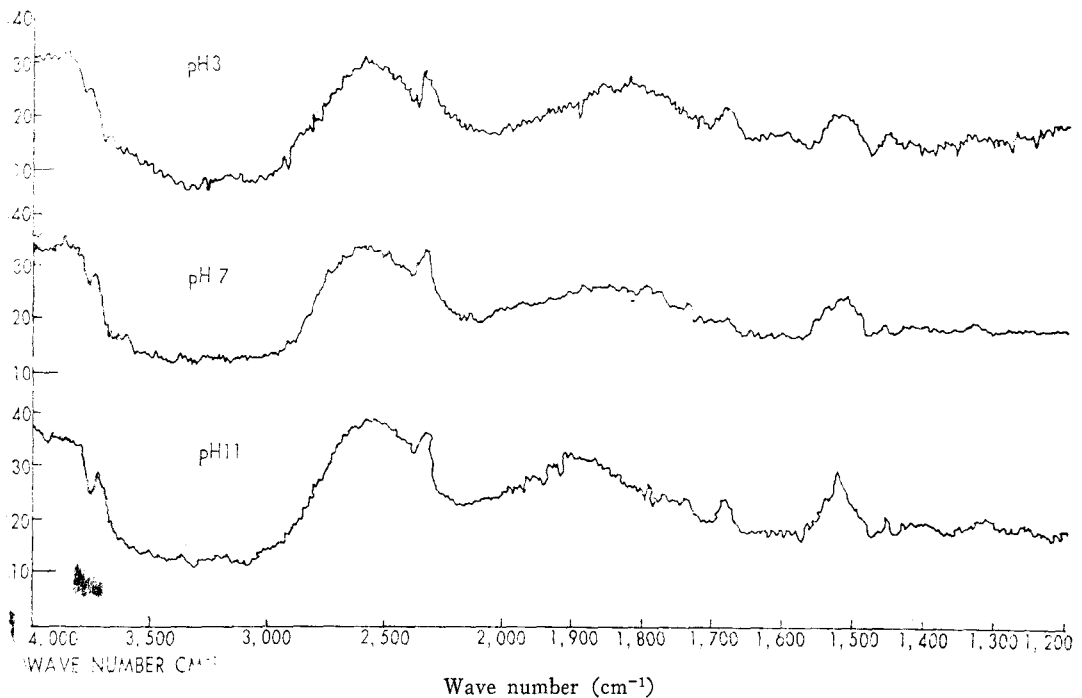


Fig. 6. IR-spectrum curve of sericin solution extracted with pH modified water

도 構造的으로 差異가 있었음을 알 수 있었다.

이러한 뜻에서 pH 調整用水別로 處理된 繭層 sericin 水溶液에 對하여 IR 吸收 spectrum 分析을 하고 各處理 區사이에 差異의 有無를 檢討한바 Fig. 6과 같은 結果를 얻었다.

즉 pH 3으로 調整하여 얻어진 sericin 水溶液에 있어서는 波數 2360cm⁻¹, 1890cm⁻¹, 1560cm⁻¹ 및 1475cm⁻¹에서 吸收가 認定되었다.

pH 7로 調整處理된 sericin 水溶液에서는 2380cm⁻¹, 2100cm⁻¹, 1580cm⁻¹ 및 1440cm⁻¹에서 吸收가 나타났다.

한편 pH 11로 調整處理된 sericin 水溶液에서는 2375cm⁻¹, 1700cm⁻¹, 1575cm⁻¹ 및 1475cm⁻¹에서 吸收現象을 나타내고 있다.

이들 三者의 IR 吸收特性을 보게되면 波數 2100cm⁻¹에서의 吸收現象은 pH 7로 調整處理된 sericin 水溶液에서만 吸收를 나타냈다.

한편 pH 3과 11의 處理區에서는 1700cm⁻¹附近에서 吸收가 認定되고 있는데 反하여 pH 7로 處理된 sericin 水溶液에서는 吸收가 認定되지 않은 點으로 미루어 用水의 pH가 變化하는데 따라서는 溶出 sericin의 IR 吸收波數도 다른 特性을 나타낸다고 考査된다.

青木¹⁾는 Nds 蠶의 絹絲腺 sericin의 赤外線吸收 spectrum 分析에서 3290cm⁻¹(C=O 伸縮振動) 3070cm⁻¹(NH₂ 伸縮振動) 2925cm⁻¹, 1655cm⁻¹, 1525cm⁻¹, (以上 amide II) 1395cm⁻¹(CH₂ 變角振動), 1235cm⁻¹(NH₂ 面內變角)의 吸收가 認定된다고 하였는데 本實驗結果와 一致하지 않은 結果를 얻었다.

이러한 現象은 本實驗에서의 試料은 調整處理된 用水로서 sericin을 溶解시켰기 때문에 serine, glycine, aspartic acid 및 glutamic acid等(以上은 아미노산 분석 結果 참조)만이 IR 吸收에 關與하였기 때문에 Mosher 法으로 抽出한 青木의 測定結果와 相異하다고 認爲된다.

다만 本實驗結果에서 알수 있는 것은 用水質이 變化함에 따라서 溶出되는 sericin 水溶液의 赤外線吸收 spectrum 特性은 다르다고 생각된다.

4. X-Ray 回折強度 測定結果

sericin 水溶液의 2次的인 構造를 解明할 目的으로 X-Ray 回折強度를 反射法에 의하여 測定하였다.

本實驗에 使用한 試料은 우선 sericin이 被覆된 生絹織物과 練絹織物에 있어서 絹織物에 sericin의 存在與否에 따라서 回折強度가 어떻게 變化하는가를 알아본 結果는 Fig. 7과 같다.

그리고 Fig. 8은 pH 調整用水에 의하여 얻어진 sericin 수용액의 X-線 回折強度를 나타낸다.

sericin은 從來 非結晶性物質로 생각되어 왔으나 小原¹⁵⁾은 偏光顯微鏡實驗에 의하여 固有複屈折의 存在로 示結晶性部分이 存在함을 시사하였다.

또한 石川⁸⁾은 sericin의 結晶化試料에 對하여 回折強度를 測定한 結果 sericin 粉末의 膨潤 乾燥處理試料은 結晶化하는 傾向이있다고 하였다.

여기서 絹의 sericin의 存在與否에 따라 X-線 回折強度를 Fig. 7에서 보면 生絹織物은 2θ=14°, 17°, 18°, 24°에서 干涉이 나타나는 데 對하여 練絹織物에 있어서는 2θ=17°, 18°, 20°, 23°, 26°에서 각각 干涉이 나타남을 認定할수가 있었다.

이러한 點으로 미루어 보아 絹絲의 sericin의 存在는 X-線 回折強度를 變化시킨다고 하겠다.

끝으로 pH 調整用水로 處理시킨 sericin 水溶液의 X-線 回折強度를 Fig. 8에서 A.S.T.M 表와 X-線回折角度表를 使用하여 解析한 結果 amino 酸分析에서 考査한 바와 같이 pH 5로 調整處理된 sericin 水溶液에서는 2θ=26°에서 glutamic acid의 存在를 나타내는 回折強度가 認定될뿐 他의 回折強度는 나타나지 않았다.

pH 11로 調整處理된 sericin 水溶液의 amino acid 分析結果는 serine, glycine, glutamic acid 및 aspartic acid가 測定되었는데 本 X-線 回折強度에서는 2θ=21°.

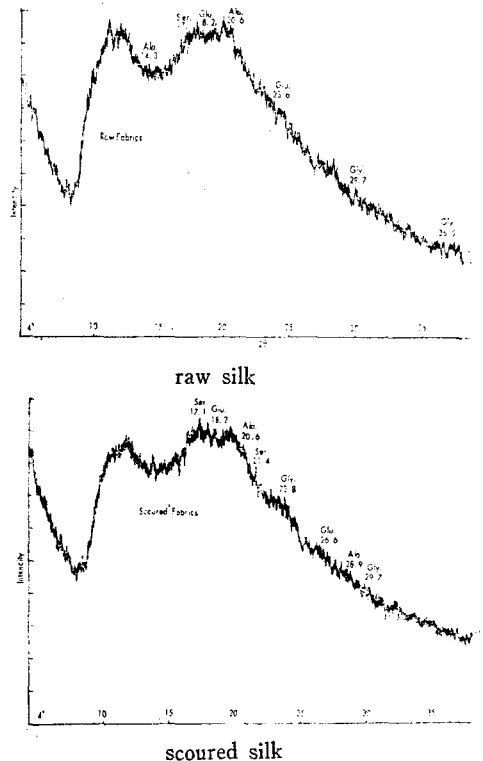


Fig. 7. X-ray diffraction of raw silk and scoured silk fabrics.

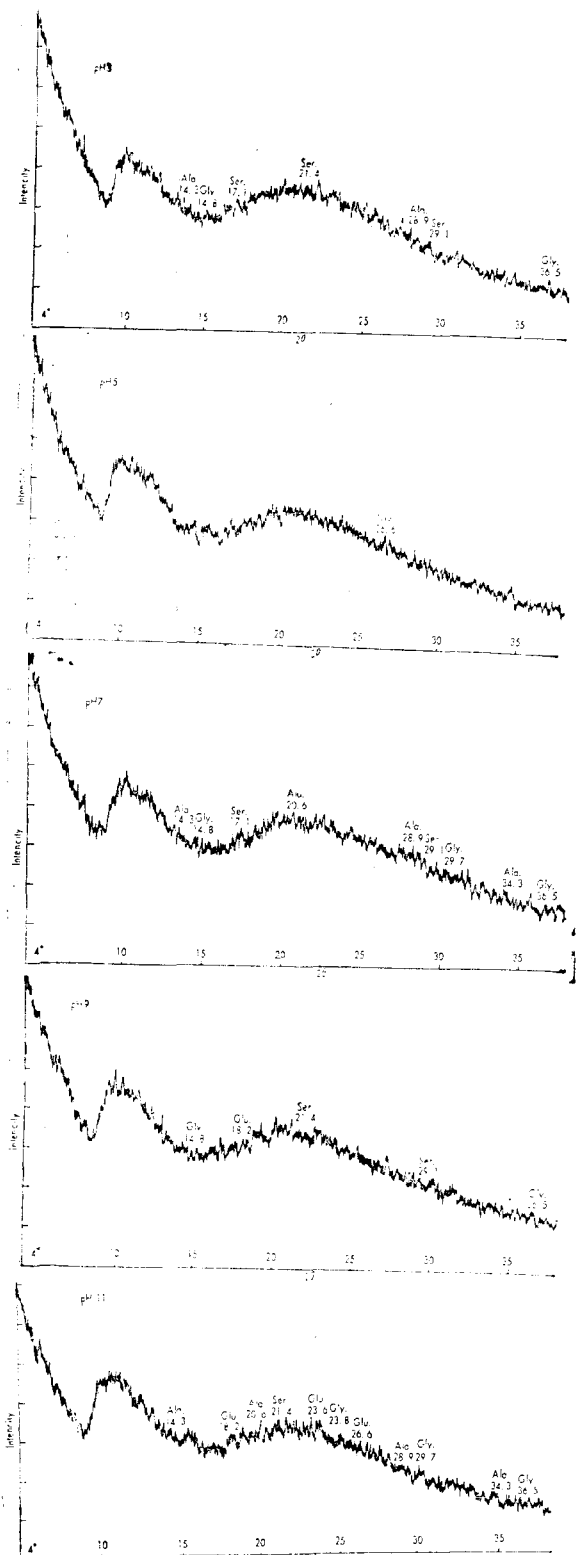


Fig. 8. X-ray diffraction of cocoon shell sericin by pH in water.

23°, 29°에서 각각 serine, glutamic acid 와 glycine의 회절간섭을 認定할 수 있었다.

한편 pH 3으로 用水를 調整하여 얻어진 sericin 水溶液에 있어서는 2θ=17°와 21°에서 serine의 干涉強度를 나타내고 28°에서 alanine의 干涉強度와 36°에서 glycine의 干涉強度를 찾을 수 있었다.

이러한 結果로서 用水의 水質이 다르게 되면 溶出된 sericin 水溶液의 X-線回折強度의 差異가 생기게 된다고 생각된다.

Table 5. X-ray diffraction angles by A.S.T.M. cards

Serine				
d	5.17	4.15	3.06	5.17
I/I ₁	100B	100B	60	100B
X-angle	17.1	21.9	29.1	17.1
L-Glutamic acid				
d	3.35	4.87	3.77	4.87
I/I ₁	100	80	70	80
X-angle	26.6	18.2	23.6	18.2
Glycine				
d	3.00	2.46	3.73	6.0
I/I ₁	100	65	50	2.0
X-angle	29.7	36.5	27.8	14.8
D-Alanine				
d	4.31	3.08	2.61	6.16
I/I ₁	100	40	35	10
X-angle	20.6	28.9	34.3	14.3

II) 繭層의 溶解性和 製絲成績

本研究 I)의 機器分析에 따른 sericin의 特性 및 舉動에 基礎하여 用水의 水質別 sericin의 溶解性和 製絲成績을 比較試驗하고 그 結果를 考察하면 다음과 같다.

1. 用水 pH에 의한 試驗

1) 處理溫度別 繭層 sericin 溶解度

製絲工程은 gel 狀態의 繭層 sericin을 湯과 熱로써 軟化膨潤시킨후 繭絲를 順序대로 잘 풀고 이것을 다시 乾燥膠着시켜 生絲를 만드는 作業이다. 따라서 sericin의 膨潤과 處理溫度別 sericin의 溶解度를 調査한 結果는 Fig. 9와 같다.

比較的 低溫인 40~50°C 에서의 繭層 sericin의 溶解는 微弱하였으나 50°C 以上으로 溫度가 上昇하는데 따라 sericin의 溶解性도 점차 增加하는 傾向이 있으며

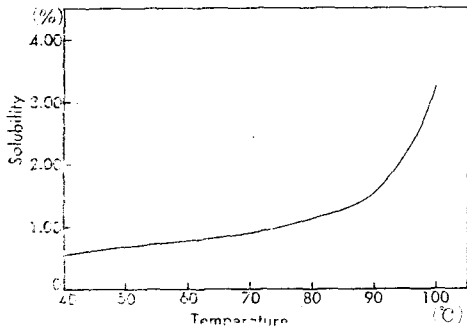


Fig. 9. Solubility of sericin according to treating temperature.

특히 90°C 이상의 고온에서는 급격한 sericin의 용해現象을 認定할 수 있었다.

위의 事實은 종래 sericin이 60°C부터 급격히 용해하기 始作한다는 金子¹⁰⁾의 實驗과는 크게 相異한 結果로서 實際 製絲工程과 關聯해서 보면 煮繭工程의 煮熱部 繰絲工程의 索緒部는 比較的 高溫을 使用하는 까닭에 繭層 sericin의 流失量이 대단히 큰 反面 低溫을 使用하는 浸漬部, 低溫浸透部, 繰解部 등에서 sericin 용해에 미치는 溫度의 影響이 比較的 적으리라 推측된다.

2) pH에 의한 繭層 sericin 溶解度

低溫인 70°C로 處理한 경우 pH 3~6範圍內에서는 繭層 sericin의 溶解가 적었으며 溶解度의 差異도 認定할 수 없었으나 pH 6 以上에서는 sericin의 溶解度가 점차 增加하는 傾向이었으며 pH 8부터는 pH值가 커짐에 따라 sericin의 溶解도 增加하였다.

다음 高溫인 90°C로 試驗한 경우의 pH別 sericin 溶解 傾向은 70°C로 處理한 때와 크게 다르지 않았으나 pH別 溶解度가 다소 민감한 結果를 보여 주었다.

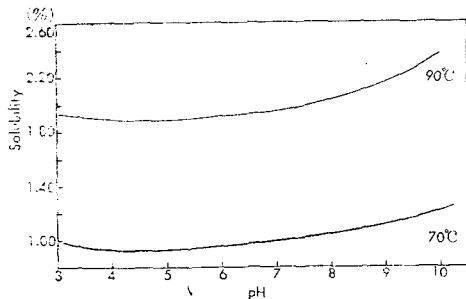


Fig. 10. Solubility of sericin according to pH in water.

繭層 sericin은 高分子化合物인 까닭에 溶解하기 위해서는 반드시 膨潤過程을 거쳐야 하기 때문에 溶解性이 좋아지기 위해서는 溶媒에 의한 膨潤도가 커야 한다. 前述한 本研究 1)項의 電子顯微鏡의 結果와 關聯해서 考察하여 보면 試驗用水의 pH值가 커질수록 繭層

sericin의 膨潤도가 현저히 增大되므로 pH 8 以上の 높은 pH值에서 sericin의 溶解도 當然히 많아지게 되는 것이라 解釋된다.

또 繭層 sericin의 等電點(isoelectric point)인 pH 3~6⁴²⁾에서 sericin의 溶解度가 最少로되며 等電點에서 pH值가 낮아지거나 더 上昇할 수록 sericin의 溶解가 增大된다는 종래의 說⁴⁴⁾과도 一致하였으며 繭과 같이 蛋白質纖維材料인 milk casein, gelatine 및 peanut protein 이 pH值가 높은 溶媒에서 吸水과 膨潤性이 增加한다고 한 Loeb²⁰⁾와 Wormell³⁴⁾의 報告와도 同一한 結果라 할 수 있다.

3) 繭層處理 前後의 水質變化

가) pH

어느 試驗溫度에서나 pH 5 까지는 處理前 pH보다 處理後의 pH가 높았던 反面 pH 7 以上에서는 處理前의 pH가 處理後의 pH보다 낮았으며 특히 이와같은 現象은 pH 4 以下와 pH 8 以上에서 더욱 현저하였다.

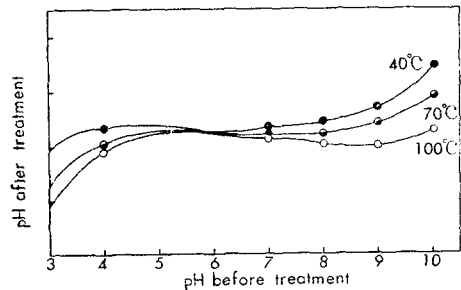


Fig. 11. Variation of pH after treating cocoon shell.

위와같은 原因은 繭層組成中 알칼리性인 Ca, Mg 鹽들과 또한 分解하여 脂肪酸으로 되는 脂肪類의 物質들이 相互 反應한 結果라고 생각된다. 即 낮은 pH에서는 繭層內에 含有되어 있는 Ca 및 Mg鹽들의 溶出이 促進되어 處理後 水質의 pH值를 上昇시키는 反面, 높은 pH에서는 繭層中の 脂肪酸의 溶出이 增加하여 處理後 水質의 pH值를 低下시켜주는 것이라고 본다. 위와같은 一聯의 反應은 다음 硬度成分 溶出試驗結果에서 한층 明白해 진다고 할 수 있다.

나. 硬度

繭層中の 灰分率은 約 1%이며 其中 硬度成分을 이루는 Ca와 Mg가 찾아하고 있는 比重은 60%程度로 나타나 있다.

이와같은 硬度成分은 各 製絲工程에서 pH值를 變化시키는 要因으로 作用할 뿐만 아니라 緩衝性⁴²⁾과도 關聯이 깊기 때문에 이 試驗에서는 우선 各 相異한 pH에 있어서 硬度成分 溶出量을 調査한 것이다.

Table 6. Inorganic ingredients compositions of silk and cocoon shell

Components	raw silk		cocoon shell	
	raw silk (%)	ash (%)	cocoon shell (%)	ash (%)
CaO	0.2429	41.6	0.4623	46.2
MgO	0.0997	17.1	0.1034	10.3
SiO ₂	0.0064	1.1	0.1163	11.6
Fe ₂ O ₃	0.0342	5.9	0.0032	0.3
Mn ₂ O ₃	0.0031	0.1	0.0023	0.2
K ₂ O	0.0026	0.1	0.0277	2.8
K ₂ O	0.0243	4.2	0.0136	1.4
CuO	0.0063	1.1	0.0263	2.6
Others(organic matters etc.)	99.5805	28.8	99.2449	24.6
total	100.0000	100.0	100.0000	100.0

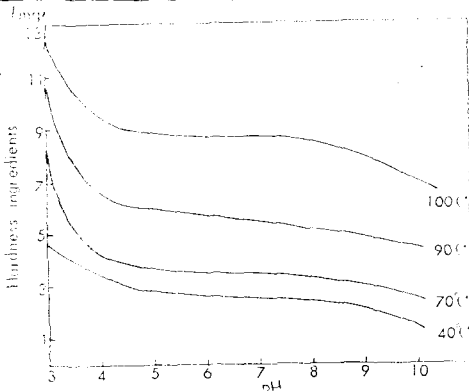


Fig. 12. Solubility of hardness ingredient in cocoon shell according to pH in water

即 處理水의 pH 值가 낮을수록 繭層硬度成分의 溶出은 增加傾向을 나타내는데 이것은 繭層內에 含有되어 있는 Ca 와 Mg 等의 硬度成分이 水素이온의 濃도가 큰 處理水中에서 水素이온과 쉽게 置换하므로써 溶出이 容易해진 原因이라 보여진다.

4) pH別 用水에 의한 製絲成績

製絲用水의 pH 가 높을수록 煮繭狀態는 過熟되어 解舒, 索緒效率等과 生絲의 品質項目인 大中節 中の 裂節 및 環節成績이 良好하여지는 反面 副蠶絲比率의 增加와 特大節 및 덩굴節等의 大中節成績이 不良하였으며 絲條故障이 甚하게 되어 工程이 진척되지 않는 結果를 보여 주었다.

反面 pH 值가 6.2 정도로 낮은 때에는 絲條故障, 生絲量比率, 大中節成績(主로 덩굴節)等은 良好하였으나 落緒가 두드러지게 增加하는 現象을 볼 수 있었으며 解舒 및 索緒比率도 低下하고 比須도 增大되는 傾向이었다.

위와같은 製絲成績은 pH에 의한 繭層 sericin의 溶解性差에서 오는 結果라 생각되는데, 即 pH가 높은 水質에서는 繭層 sericin 溶解가 過度하게 되며 pH가 낮은 水質에서는 反對로 溶解를 억제시키므로써 製絲成績上의 非正常的인 現象을 초래케 된 것이라 보아진다.

일찌기 小川¹⁶⁾은 製絲用水로써 最適의 pH 值를 原水의 狀態에서 6.8~7.4라고 報告하였으나 이번 試驗結果로 미루어 볼때 pH 7.2 以上은 繭層 sericin의 溶解性이 製絲成績上 不適當하며 pH 6.7~7.1의 程度가 最適의 pH 值라고 推定된다.

Table 7.

Reeling results by pH in water.

number of treatment	pH	breaking ends (times)			reelability (%)	groping (%)	true ends (%)	raw silk yield (%)	broken bave (%)	wastes (%)			neatness	silk qualities		
		inside layer	intermediate layer	outside layer						frisens	pellete	unreelable cocoon		cleanness defects		
														super major defect	loops, split ends	slug
1	7.5	204	182	164	45.2	52.2	68.5	38.1	3.8	3.10	5.64	0.32	96	2	2.8	7.5
2	7.1	191	204	181	46.2	51.8	67.0	38.1	2.6	2.95	4.32	0.28	95	1	3.0	4.5
3	6.7	187	196	199	44.6	49.5	49.1	39.4	1.8	2.54	4.68	0.29	95	0	3.7	4.2
4	6.2	182	202	224	44.4	48.2	66.8	38.9	1.9	2.82	5.30	0.33	94	0	4.6	3.7

2. 用水硬度에 의한 試驗

- 1) 硬度別 繭層 sericin 溶解度
가) 無機硬度

試驗用水中에 硬度가 增加되는데 따라 繭層 sericin의 溶解가 억제되어 硬度 200ppm일 때는 硬度 0일 때에 比하여 $\frac{1}{22}$ 의 溶解量에 不過하였다.

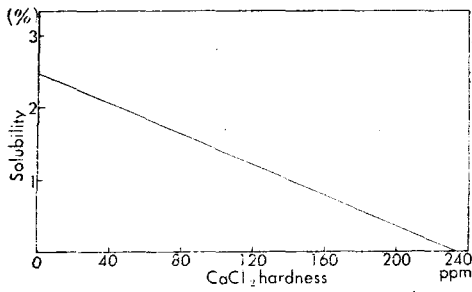


Fig. 13. Solubility of cocoon shell sericin according to hardness in water

本研究 1)項의 光學顯微鏡의 考察에서도 硬度成分이 增加할 수록 繭層溶解 sericin이 凝集收斂한다는 事實을 究明한바 있다.

또 硬度成分이 sericin 原子團간의 轉移 energy를 크게 해 주는 역할을 하므로써 sericin의 溶解를 防害한다고 報告한 山田⁴²⁾의 研究內容과도 一致한 結果이다.

나) 有機硬度

有機硬度劑로써 價格, 求得, 使用面에서 有利한 ethylene glycol을 使用하여 試驗한 結果 Fig. 14와 같이 硬度가 커질수록 sericin의 溶解는 減少되었다. 그리

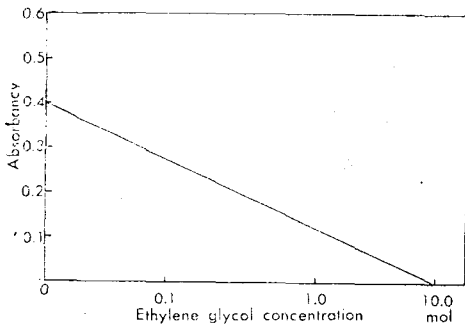


Fig. 14. Solubility of cocoon shell sericin according to ethylene glycol concentration

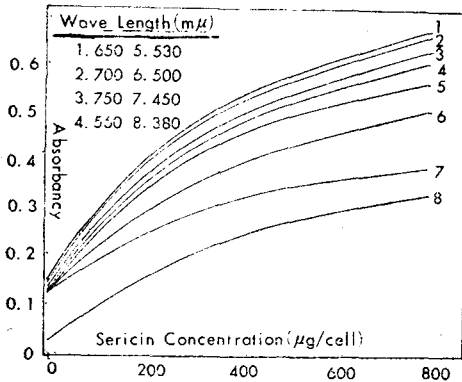


Fig. 15. Standard absorption spectrum of sericin against visible radiation

나 sericin의 溶解억제 効果는 無機硬度에 比較하여 完만한 傾向이었다.

이 試驗에서 sericin 溶解度 比色測定은 南²⁵⁾의 標準檢量線에 따라 求한 것이다.

2) 繭層處理 前後의 水質變化

가) 硬度

먼저 Fig. 16에서와 같이 處理前 試驗用水의 硬度가 50ppm 以下였을 때는 處理前 試水보다 處理後 試驗用水의 硬度가 더 높는데 이것은 Table 6에서와 같이 繭層內에 含有되어 있던 硬度成分이 處理時 試水속으로 溶出하는 量이 많은데 基因하는 것으로 생각된다.¹³⁾

反對로 處理前 試驗用水의 硬度가 80ppm 以上이었을 때는 處理前 試驗用水의 硬度가 더 낮는데 이것은 處理時 試驗用水中에 含有된 硬度成分이 繭層으로 옮겨가는 量이 더 많아지는 結果라고 推定된다.

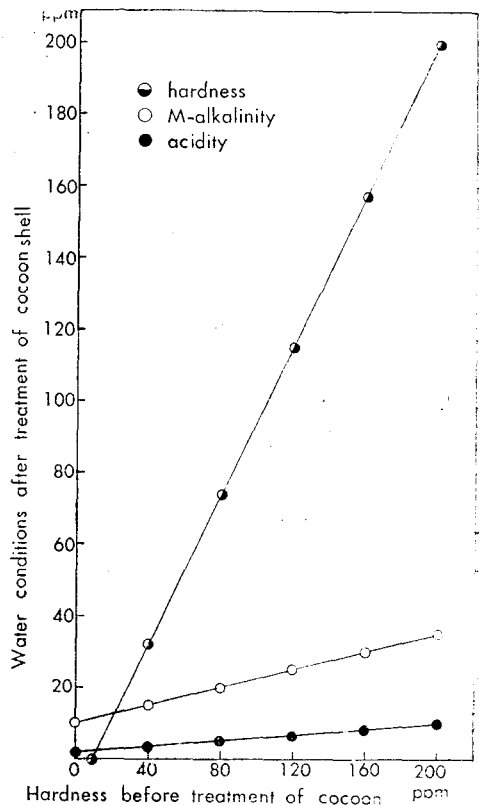


Fig. 16. Variation of water conditions according to hardness in water

따라서 處理前 試驗用水의 硬度가 50~80ppm 일때 試驗用水와 繭層間에는 硬度成分의 溶解와 吸着의 平衡關係가 成立되며 단순히 繭層中에 存在하는 硬度成分을 溶出成分으로 報告한 渡邊³⁸⁾의 研究와는 相當한 差異를 나타내고 있다.

나) 酸度 및 M-알칼리도

處理後 試驗用水의 酸度와 M-알칼리도는 Fig. 16에
서와 같이 모두 處理前試驗用水의 硬度量에 따라 變化

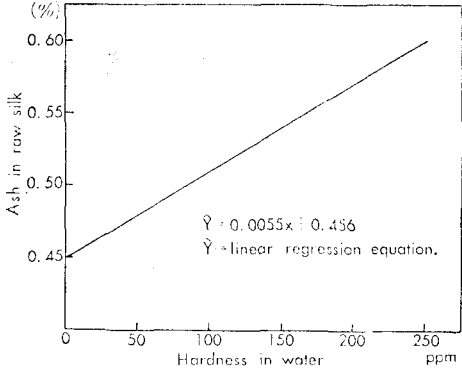


Fig.17. Variation of ash ratio in raw silk according to hardness in water

하는데 이들 두 成分이 모두 試驗用水中の 硬度量이 增加하는데 따라 함께 增加하는 傾向을 나타내었다.

다) 試驗用水의 硬度量成分과 處理繭層內灰分 含有率比較

試驗用水中の 硬度量成分이 增加하는데 따라 試驗用水中の 硬度量成分이 繭層으로 吸着된 結果 繭層灰分量이 增加되는 傾向을 認定할 수 있었다.

3) 硬度量別用水에 의한 製絲成績

먼저 線絲中の 落緒繭은 用水中の 硬度量成分이 增加함에 따라 增加하는 傾向이며 解舒, 索緒, 正緒比率에 있어서는 用水의 硬度量, 50ppm을 前後하여 그 以上 높거나 낮을수록 效率의 低下를 초래하였는 絲條故障率도 同一한 傾向을 나타내었다.

以上の 製絲成績과 硬度量成分에 의한 繭層 sericin 溶解性 및 處理後의 水質變化에 對한 試驗結果를 關聯해

Table 8.

Reeling results by modified hardness in water.

replication	water hardness (ppm)	breaking ends (times)			reelability (%)	groping (%)	true ends (%)	raw silk yield (%)	broken bave (%)	wastes (%)			silk qualities			
		inside layer	intermediate layer	outside layer						frisens	pellete	unreelable cocoon	neatness	cleanness defects		
														super major defect	loops, split ends	slug
1	25.0	208	194	181	48.7	53.3	67.7	38.5	2.1	2.98	4.27	0.26	98.0	0	3.7	3.6
2	50.0	191	218	164	49.0	51.6	68.4	38.6	1.4	2.43	3.78	0.32	95.0	0	3.1	1.4
3	100.0	211	247	201	46.9	52.5	68.1	38.1	2.3	2.22	4.78	0.25	95.0	0	6.8	2.2
4	150.0	207	273	194	43.8	43.5	67.2	36.3	2.5	2.10	5.42	0.30	95.0	0	8.5	3.2

서 보면 用水中에 硬度量成分이 많이 存在하면 이들 硬度量成分이 繭層으로 吸着되어 繭層의 通水性を 阻害하고 또 Paolo³³⁾가 報告한 바와같이 Ca₂⁺의 凝集作用은 sericin의 自由反應基와 化學的으로 結合해서 難溶性의 sericin鹽을 만드는 까닭에 煮繭 및 線絲工程에서 繭層의 膨潤과 溶解가 억제되며 均一한 膨潤狀態의 유지가 곤란하게 되므로 製絲成績도 低下된다고 보여진다.

따라서 製絲用水로서 硬度量成分의 標準을 40ppm 程度라고 提示한 小川¹⁶⁾의 研究結果보다 다소 높은 50~60 ppm 程度가 보다 適合하다고 생각된다.

3. 用水 M-알칼리도에 의한 試驗

1) M-알칼리도別 繭層 sericin 溶解度

試驗用水中の M-알칼리도가 增加하는데 따라 繭層 sericin 溶解度도 徐徐히 增加하는 傾向이었다.

即 M-알칼리도 200ppm의 試驗用水中에서 繭層을 處理하였을 때는 M-알칼리도가 전혀 없는 試驗用水中에서 處理하였을 때 보다 約 4倍의 sericin이 더 溶解하

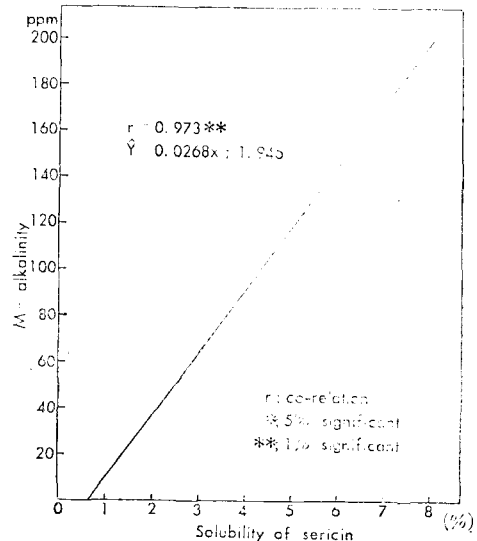


Fig.18. Solubility of cocoon shell sericin according to M-alkalinity in water

는 결과를 얻었다.

앞서記述한 本研究 1)의 電子顯微鏡의 考察에서 밝힌 바와 같이 pH值가 높은 알칼리性水質에서 繭層 sericin 膨潤이 促進된다는 事實과 또 amino acid 分析 試驗結果에서 明白히 한 바와 같이 alkali性水質에서 amino acid의 溶出이 많았던 事實과 잘 一致하고 있다.

2) 繭層處理 前後의 水質變化

가) M-알칼리度

Fig. 19에서와 같이 處理前 水質의 M-알칼리度가 增加할 수록 處理後 水質의 M-알칼리度도 增加하는 傾向이 있었다.

이는 處理後 繭層內에 含有되어 있는 硬度成分과 함께 많은 M-알칼리度 成分이 溶出되는 까닭으로 推測된다.

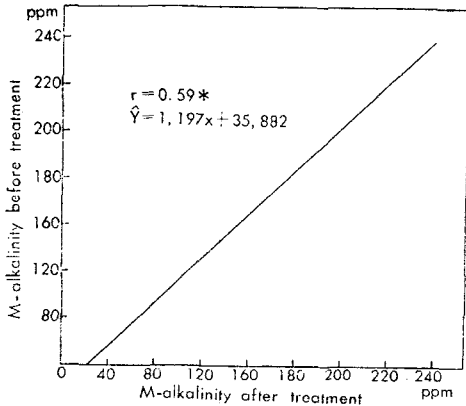


Fig. 19. Variation of M-alkalinity by treatment of cocoon shell

나) 硬 度

硬도는 處理前 試驗用水의 M-알칼리度가 增加할수록 減少하였다.

위의 結果는 繭層에서 試驗用水中으로 溶出된 硬度成分이 試驗用水中の 알칼리成分과 結合하여 消失되고

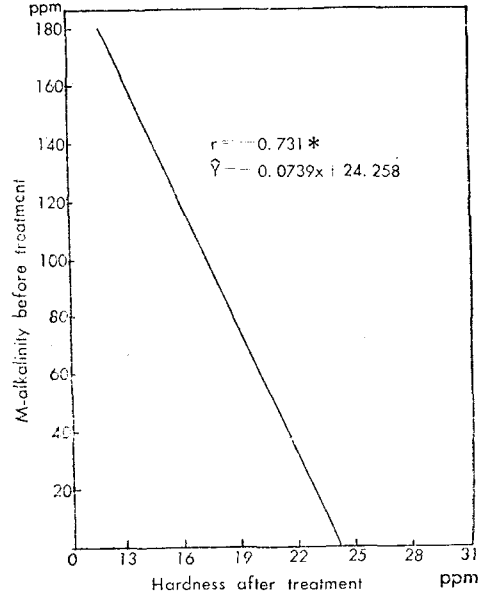
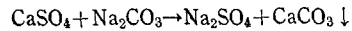
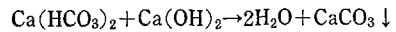
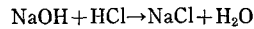


Fig. 20. Variation of hardness after treating cocoon shell by M-alkalinity in water



또 酸度成分은 試驗用水中の 알칼리成分에 의하여 鹽이 되어 消失되기 때문이라 推定된다.



3) M-알칼리度別 用水에 의한 製絲成績

繭絲中 落緒率은 M-알칼리度 20~80ppm 範圍內에서 가장 良好한 結果를 보였다.

다음 大中節成績은 用水의 M-알칼리度가 增加할때는 덩굴節 發生이 많았던 反面, 減少할 때는 裂節 및 環節 發生이 많았으며 副蠶絲比率도 M-알칼리度가 增加할수록 生皮率比率이 많아지고, 減少할때는 比須比率이 增加하는 傾向이 있었다.

Table 9. Reeling results by modified M-alkalinity in water

replication	M-alkalinity (ppm)	breaking ends (times)			reelability (%)	groping (%)	true ends (%)	raw silk yiele (%)	broken bave (%)	wastes (%)			neatness	silk qualities		
		inside layer	intermediate layer	outside layer						frisens	pellete	unreelable cocoon		cleanness defects		
														super major defect	loops split ends	slug
1	20	187	212	193	47.8	53.0	68.2	39.2	1.3	2.57	4.10	0.25	90	3.2	4.8	9.5
2	50	233	196	182	47.9	53.0	67.8	38.2	1.8	3.26	4.58	0.31	90	3.0	4.8	9.6
3	80	211	184	222	47.0	53.1	68.1	31.7	3.1	4.00	4.03	0.30	92	3.3	6.6	9.6
4	120	198	232	217	45.0	52.8	67.5	36.4	3.8	5.83	4.78	0.40	91	2.7	7.9	9.8

M-알칼리도가 높은 用水中에서는 繭層 sericin의 膨潤과 溶解가 促進되는 까닭에 덩굴節과 生皮率比率等이 增加하는 것은 製絲原理上 當然한 結果이며 따라서 製絲用水로써 標準 M-알칼리도의 範圍는 30~50ppm 程度가 適合하다고 推定된다.

4. 用水酸도에 의한 試驗

1) 酸度別 繭層 sericin 溶解度

處理前 試驗用水의 酸도가 增加할수록 繭層 sericin의 溶解度는 減少하였다.

即 處理前 試驗用水의 酸도 200ppm에서는 酸도가

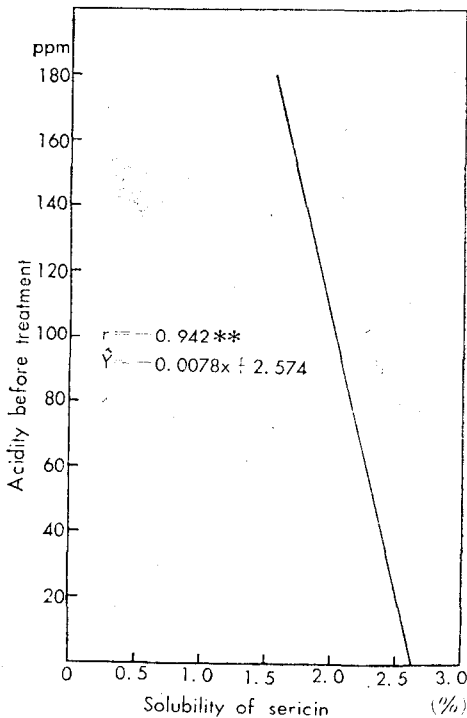


Fig. 21. Solubility of cocoon shell sericin according to acidity in water

진혀 없는 試驗用水에서 處理한 경우에 比하여 繭層 sericin 溶解量이 1/3에 不遇하였다.

이것도 本研究 1)의 ①光學顯微鏡의 分析結果 酸性水質에서 繭層 sericin이 凝集 또는 收歛한다는 事實 ② 電子顯微鏡의 分析結果 酸性水質에서 繭層 sericin의 膨潤도가 最少였다는 事實 ③ amino酸分析結果 酸性水質에서 amino acid의 溶出이 가장 적었다는 事實로써 說明되어 진다.

또 sericin은 兩性電解質¹⁴⁾로써 等電點이 pH 4 부근이기 때문에 試驗用水中에 酸도가 增加하여 pH值가 等電點 가까이 低下하면 sericin이 安定化되어 反應성이 減少되기 때문에 溶解가 억제되는 것이라 볼 수 있다.⁴²⁾

2) 繭層處理 前後의 水質變化

가) 酸 度

處理前 試水의 酸도가 增加할 수록 處理後 試驗用水의 酸도도 增加하는 傾向이었다. 이들 增加分은 繭層內에 含有되어 있던 有機酸이 溶出한 것이라 생각된다.

나) 硬 度

硬도도 酸도와 同一한 傾向으로 增加하였으며 이것은 酸性成分의 水素 이온의 濃도가 增加하는데 따라 繭層中의 Ca 및 Mg 등의 硬도成分과 水素이온과의 反應

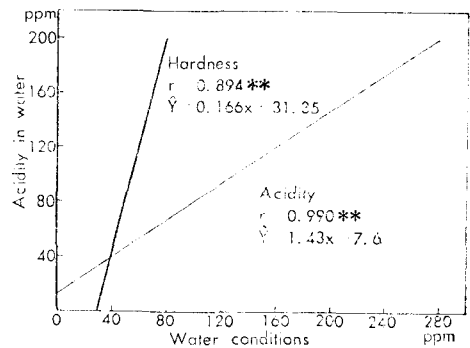


Fig. 22. Variation of water conditions after treating cocoon shell with various acidity in water

Table 10 Reeling results with modified acidity in water

replication	acidity (ppm)	breaking ends (times)			reelability (%)	gropin (%)	true ends (%)	raw silk yield (%)	broken bave (%)	wastes (%)			neatness	silk qualities		
		inside layer	intermediate layer	outside layer						frisens	pellete	unreelable cocoon		cleanness defects		
														super major defect	loops split ends	slug
1	8.0	201	199	184	49.7	54.4	69.4	40.1	2.0	3.00	4.25	0.24	97	1	2.2	4.8
2	15.0	204	207	184	48.9	53.6	69.0	38.9	2.4	2.56	4.73	0.23	96	0	5.9	2.4
3	25.0	164	210	214	47.5	50.1	67.8	38.4	2.3	2.20	5.40	0.23	95	0	6.3	3.1
4	40.0	203	253	246	44.3	46.9	64.1	38.6	2.4	1.55	6.75	0.19	93	0	12.0	1.8

성이 커지기 때문이라고 생각된다.

3) 酸度別 用水에 의한 製絲成績

製絲用水內에 酸度가 增加하는데 따라 落緒, 索緒, 正緒, 副蠶絲比率(特히 比須), 大中節(特히 裂節 및 環節) 成績이 全般的으로 不良해지는 傾向이었다.

이는 溶解度試驗에서 考察한바와 같이 製絲用水內에 酸度成分이 增加하는데 따라 繭層 sericin의 膨潤과 溶解性이 收斂 또는 억제되면 繭의 剝離抵抗과 綠絲張力이 增大되는데 原因한다고 생각되며 따라서 製絲用水로써 酸度의 標準은 10ppm 以下라고 推定된다.

Thale 11. Solubility of cocon shell sericin according to Fe ion in water

Fe ion contents	sericin solubility (%)	acidity	unit:ppm	
			M-alkalinity	total hardness
0.02	2.044	3.75	20.50	23.00
0.04	2.082	4.00	20.00	22.00
0.06	1.868	4.50	16.00	22.00
0.08	1.862	5.00	15.50	21.50
0.10	1.742	5.00	20.50	20.50
0.20	1.737	6.00	21.70	20.00
0.30	1.675	4.25	15.00	20.50
0.40	1.695	6.00	24.00	19.50
0.50	1.695	4.00	21.50	20.00
0.60	1.588	5.50	17.80	19.00
0.70	1.555	6.50	18.50	18.50
0.80	1.526	6.00	19.00	17.50
0.90	1.454	4.50	16.50	17.50
1.00	1.379	5.00	21.70	19.00

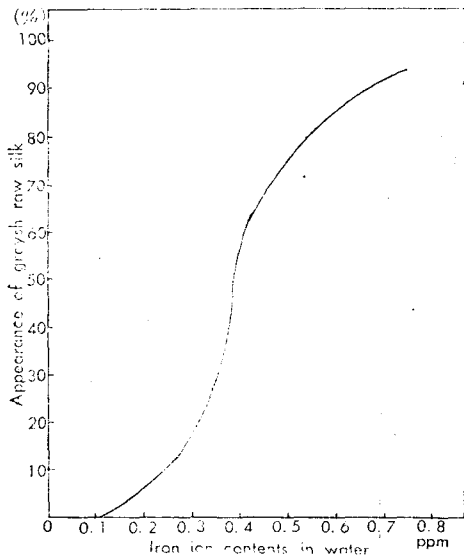


Fig. 23. Appearance of greys raw silk according to Fe ion in water.

5. 用水 重金屬ion에 의한 試驗

1) 鐵 分

가) 鐵分含有量別 繭層 sericin 溶解度

處理前 試驗用水의 鐵分含有量이 增加하면 繭層 sericin 溶解度는 極히 完만히 減少되는 傾向이었다.

원래 繭層 sericin은 處理水中에 대체로 anion 狀態로 存在하므로 鐵分과 같은 cation을 吸着하기 쉬우며 特히 鐵分은 原子價가 높으므로 少量이라도 sericin의 溶解를 억제시킨 것이 아닌가 추측된다.

나) 鐵分含有量과 生絲의 色相

處理前 試驗用水의 鐵分含有量이 增加하는데 따라 綠絲된 生絲의 色相은 黝味를 띄우는 傾向이 現저하였다.

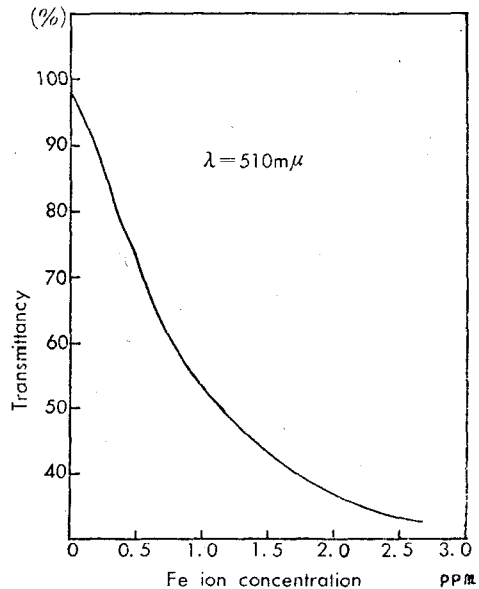


Fig. 24. Fe ion standard spectrum

2) 망 강

가) 망강含有量別 繭層 sericin 溶解度

處理前 試驗用水의 망강含有量이 增加하면 繭層 sericin의 溶解도 極히 完만하게 減少하는 傾向이었다. 이것은 같은 重金 ion 屬인 鐵分의 경우와 同一한 要因에 의한 結果라고 보아진다.

井上⁴⁾과 木暮¹⁷⁾는 元來 生絲의 黝味는 用水中の 鐵分이 酸化物이 되어 生絲에 吸着하여 發生하는 것이라고 하였으며 또 孟²¹⁾은 鐵分의 酸化速度와 程度는 用水의 pH值와 密接한 關係가 있는데 即 用水의 pH值가 3以下일 때 鐵分의 酸化速度는 鐵分의 含有量에 比例하고 pH3 以上에서는 溶存酸素量에 比例한다고 하였다. 따라서 鐵分은 흔히 無色의 Fe(HCO₃)₂²⁾ 등의 形態로 存在하지만 溶存酸素下에서 加熱, 脫炭酸, 酸化等에 의해 黑褐色의 酸化鐵 狀態로 生絲의 表面에 吸着하

여 생絲의 色相을 不良케 만든다고 생각된다.

다) 試驗用水中の 鐵分 含有量과 處理繭層中の 鐵分含有量 比較

鐵分은 먼저 아래의 같은 標準檢量線을 求한후 比色 分析하여 그 量을 求하였다.

處理前 試驗用水中の 鐵分 含有量이 增加할 수록 繭層灰分中 鐵分量도 점점 增加하는 傾向을 認定할 수 있었다.

이와 같은 事實로 보면 곧 用水中の 鐵分이 繭層으로 吸着하여 生絲의 色相을 黝味化한다는 前項의 試驗 結果를 한층 分明하게 밝혀주고 있다.

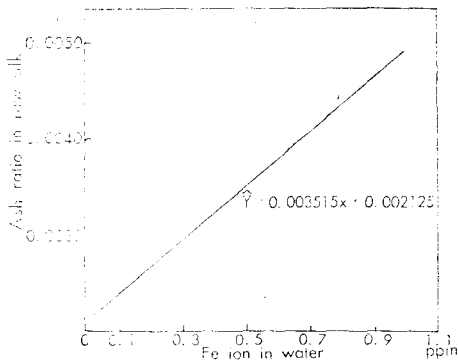


Fig. 25. Fe ion in raw silk according to Fe ion in water.

나) 망강 含有量과 生絲의 色相

鐵分과는 달리 망강의 경우는 處理前 試驗用水의 망강 含有量과 生絲의 色相과는 相關性을 認定할 수 없었다.

林⁴⁾는 鐵分과 같이 망강도 흔히 $Mn(HCO_3)_2$ 의 無色 狀態로 存在하지만 일단 酸化하여 生絲內에 吸着하면 生絲의 色相을 不良하게 만든다고 하였고 山田⁴³⁾, 小川¹⁸⁾ 등도 망강은 少量이 存在하여도 극히 色相에 有

Table 12. Solubility of cocoon shell sericin according to Mn ion in water

Mn Contents	sericin solubility (%)	unit: ppm		
		acidity	M-alkalinity	hardness
0.05	1.867	5.5	19.50	19.00
0.10	1.842	5.5	20.00	19.50
0.50	1.826	5.0	19.50	23.50
1.00	1.778	3.5	16.00	24.00
5.00	1.752	analysis impossible	analysis impossible	analysis impossible
10.00	1.588	"	"	"
20.00	1.567	"	"	"
50.00	1.568	"	"	"
100.0	1.599	"	"	"

害한 成分이라고 報告하였지만 實際로 망강의 酸化는 pH 9 以上에서 이루어지기 때문에 中性부근의 보통 天然水에서는 쉽게 酸化될 수 없으므로 生絲의 色相에는 無關한 試驗結果를 나타낸 것이라 본다.

6. 用水複合에 의한 繭層 sericin 溶解度

第1區는 各水質項目別로 數値를 높게 調整한 경우이고 4區는 1區와 反對로 낮게 調整한 경우인데 繭層 sericin 溶解度는 pH와 M-알칼리도가 높을수록, 硬度和 酸도는 낮을수록 溶解가 많았으며 그리고 역시 2區와 3區는 各各 1區와 4區의 中間程度의 sericin 溶解度를 나타내었다.

Table 13. Cocoon shell sericin solubility by pH modified water

replication	water condition			sericin solubility (%)
	pH	hardness ppm	M-alkalinity ppm	
1	7.5	84	52	3.16
2	7.1	85	48	2.90
3	6.7	88	47	2.10
4	6.2	82	38	1.84

Table 14. Cocoon shell sericin solubility by hardness modified water.

replication	water condition			sericin solubility (%)
	hardness ppm	pH	M-alkalinity ppm	
1	25.0	6.8	38.0	2.74
2	50.0	6.8	39.0	2.70
3	100.0	6.8	43.0	2.14
4	150.0	6.8	49.0	1.02

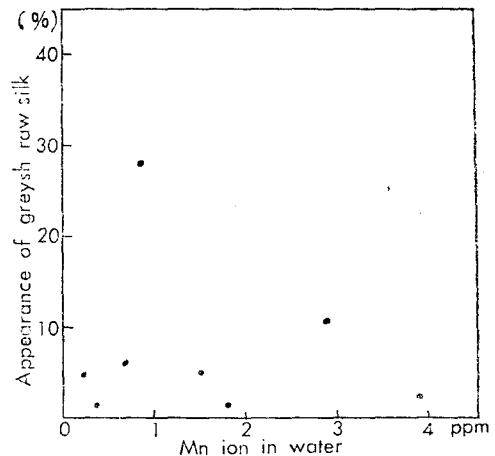


Fig. 26 Appearance of greyish raw silk according to Mn ion in water.

複合水質로 된 用水의 경우 pH, 酸度, M-알칼리도 및 硬度는 繭層 sericin 溶解에 미치는 影響度에 差가 있다. 即 pH와 M-알칼리도가 酸도나 硬度보다 더욱 敏感하게 sericin의 溶解에 作用하여 強한 影響을 미치므로 製絲用水의 水質調整에 있어 이 두 項目에 對하여는 한층 各별한 關心을 가질 것이 要求된다.

Table 15. Cocoon shell sericin solubility by M-alkalinity modified water.

replication	water condition			sericin solubility (%)
	pH	hardness ppm	M-alkalinity ppm	
1	6.4	50	20	1.60
2	6.6	50	50	2.71
3	6.9	51	80	2.61
4	7.2	50	120	3.30

Table 16. Cocoon shell sericin solubility by acidity modified water.

replication	water condition			sericin solubility (%)
	acidity ppm	pH	M-alkalinity ppm	
1	8.0	7.1	40.0	3.04
2	15.0	6.8	40.0	2.81
3	25.0	6.6	39.0	2.55
4	40.0	6.4	40.0	2.11

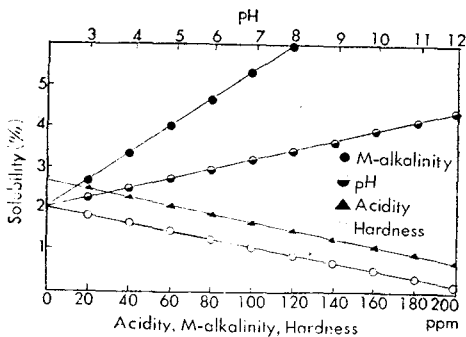


Fig. 27 Solubility of cocoon shell sericin by various conditions of water.

IV. 摘 要

本研究은 製絲工程에 있어서 製絲成績 및 生絲의 品質을 支配하는 製絲用水의 水質을 調整하고 水質別로 繭層 sericin의 膨潤, 溶解의 舉動의 現象을 機器分析의 으로 檢討하였다.

이러한 機器分析의 測定結果를 基礎로하여 水質別 溶解의 特性이 製絲成績 및 生絲의 品質에 미치는 影響에 對하여 比較實驗하고 다음과 같은 結果를 얻었다.

I) 機器分析에 따른 sericin의 性質 및 舉動

1. amino acid 分析裝置를 使用하여 水質別 溶解 sericin 水溶液의 amino acid 分析結果는 pH 3~11에서 serine, glycine, glutamic acid 및 aspartic acid가 主로 測定되었다.

2. pH別로 調整된 水質에서 各各의 amino 酸의 溶解量은 pH 5 附近에서 最低로 나타났고 pH 5를 中心으로 酸과 알칼리로 變化하는데 따라 增加하였다.

3. 光學顯微鏡을 使用하여 水質別로 溶解한 sericin 液을 觀察한 結果 液의 pH가 커지는데 따라 sericin 粒子의 膨潤性이 增大되었다.

4. 用水中の 硬度成分이 增加하는 경우 sericin 水溶液의 sericin 粒子는 收斂하는 傾向이었다.

5. 電子顯微鏡을 使用하여 pH別 水質에서 溶出된 sericin 粒子를 觀察한 結果 pH가 알칼리로 變化함에 따라 膨潤도 促進되어 粒子의 크기가 增大하였다.

6. pH別로 調整한 用水에 의해 溶出된 sericin 水溶液의 IR spectrum에서는 波數 2100cm^{-1} , 1890cm^{-1} 에서 差異가 認定되었다.

7. 網織物의 sericin 有無時는 서로 다른 X-線回折 干涉을 나타내는데 生網織物에서는 $2\theta=14^\circ, 17^\circ, 18^\circ, 24^\circ$ 와 練網織物에서는 $2\theta=17^\circ, 23^\circ, 26^\circ$ 에서 干涉 peak를 나타내었다.

II) 繭層 sericin의 溶解性과 製絲成績

1. 處理溫度가 上昇할수록 繭層 sericin의 溶解度는 增加되었으며 特히 90°C 以上의 高溫에서 溶解度가 急增加하였다.

2. 用水의 pH가 높을수록 繭層 sericin 溶解度는 增加하는 傾向이었으며 pH 3~6에서는 溶解도에 큰 差가 없었으나 pH 8 以上에서는 pH에 따라 溶解도가 상당히 增加하였다.

3. 用水의 pH別 製絲成績은

(1) pH가 클 때는 副蠶絲比率, 落緒率 및 大中節成績이 不良하였으며

(2) pH가 작을 때는 落緒率, 生絲量比率, 絲條故障, 大中節成績등이 不良한 傾向이었다.

(3) 製絲用水로써 最適의 pH는 6.7~7.1로 생각된다.

4. 試驗用水中에 無機硬度成分이 增加할수록 繭層 sericin은 溶解가 抑制되었다.

5. 有機硬度成分으로써 ethylene glycol을 使用한 경우 繭層 sericin의 溶解를 緩和하였으나 無機硬度成分의 경우에 比하여 그程度가 완만하였다.

6. 用水의 硬度別 製絲成績은

(1) 硬度가 클 때는 特히 落緒繭이 增加하였으며

(2) 解舒, 索緒 및 正緒比率은 用水中の 硬度 50~60 ppm을 前後하여 크거나 낮을수록 不良하였다.

(3) 製絲用水로서 最適의 硬度範圍은 50~60ppm程度라고 생각된다.

7. 試驗用水의 M-알칼리度가 높을수록 繭層 sericin 溶解度도 增加하였다.

8. 用水의 M-알칼리度別 製絲成績은

(1) M-알칼리度가 높을 때는 落緒比率 및 大中節成績이 不良하였으며

(2) M-알칼리度가 적을 때는 大中節 및 比須比率이 不良하였다.

(3) 製絲用水로서 最適의 M-알칼리度는 40ppm程度라 생각된다.

9. 試驗用水의 酸度가 높을수록 繭層 sericin 의 溶解는 減少하였다.

10. 用水의 酸度別 製絲成績을 보면

(1) 酸度가 增加하는데 따라 落緒, 索緒, 正緒, 副蠶絲 및 大中節成績이 不良하였다.

(2) 製絲用水로서 最適의 酸度範圍은 10ppm以下라고 생각된다.

11. 用水中에 鐵分含有量이 增加할수록 生絲의 色相은 黝味化되었으나 망강과 生絲의 色相間에는 相關關係를 認定할 수 없었다.

12. 用水中 鐵分 및 망강含有量이 增加할 때 繭層 sericin 의 溶解度는 減少하였다.

用水를 複合水質로 調整한 경우 繭層 sericin 溶解에 미치는 영향은 pH와 M-알칼리度가 酸도와 硬度보다 더 컸다.

V. 參考文獻

1. 青木一三; Sericin에關する研究, 日蠶雜 41(6) 429~436 (1972)
2. 崔炳熙; 製絲學, 鄉文社 188~198 (1974)
3. 半豆高久; 水質調査法, 218~220 (1962)
4. 林茂 助; 染色加工講座 1卷 358 (1958)
5. 平林潔, 鈴木孝雄, 石川博; 絹의 鹽縮, 日蠶會誌 30(4) 136~141 (1973)
6. 平尾銀藏, 飯野善治; 繭 sericin fraction의 單離およびそれらの性狀, 日蠶絲學會第42回研究發表要旨集
7. 井上柳梧; 絹絲學 76~79, 339~371 (1972)
8. 石川博; 絹纖維의 微細構造(學位論文) 157 (1961)
9. 伊藤武男; セリシンの化學, 絹絲의 構造, 千曲會出版 325~338 (1957)
10. 金子英雄; 製絲化學, 工業圖書出版社 12. (1963)

11. 鴈野重威; アミノ酸自動分析法, 化學の領域, 南江堂 119~134 (1963)
12. 加藤康雄, 電子顯微鏡試料技術集, 誠文堂 274~276 (1970)
13. 金炳豪; 韓國產生絲 및 繭層의 無機成分에 關한 研究, 生絲研究報告1:60~62 (1969)
14. 金炳豪; 製絲工業用水論, 서울신문사 215 (1973)
15. 小原龜太郎, 絹의 膨潤性의 構造研究, 理研學彙報 12~393 (1933)
16. 小川幸男; 製絲用水について, 絲網特別講演錄 68~79 (1952)
17. 木暮楨太; 生絲의 品質と織物, 技報堂 66~67(1962)
18. 小松計一; セリシンに關する化學的研究, 日蠶雜 35~125 (1966)
19. 小松計一; sericin의 溶解特性と層狀構造, 日本蠶絲學會第42回學術講演要旨集 50 (1972)
20. Loeb, J.; "proteins and the theory of colloid behaviour" 16 (1922)
21. 孟中在, 任公禮, 金容培; 工研報一第 89~100(1967)
22. 水島三一郎, 赤堀四郎; 蛋白質化學 I, 共立出版 715 (194)
23. 三宅泰雄, 北野康, 水質化學分析法, 38~44, 46~51, 171~178 (1963)
24. 南重熙, 有本筆, 青木一三; Sericin 溶解度と繭層 膨潤度との關係, 43 (1)13~18 (1974)
25. 南重熙; 製絲過程前後에서의 繭絲 sericin 의 物理化學的 性質變化에 關한 研究, 韓蠶學誌 16(1) 1~29 (1974)
26. 中條紀三, 製絲用水의 水質의 新簡易表示法について, 製絲網研究發表集錄 8.16 (1958)
27. 中川房吉, 北村愛夫, 古谷歌子; 蠶繭成分의 溶解による製絲用湯의 水質變化, 日蠶雜 29(3) 291~292 (1960)
28. 中村勉; 繭層 sericin의 溶解性について, 日蠶雜 29(3) 291 (1961)
29. 荻原理廣; 蒸氣의 sericin 溶解におよぼす効果について, 製絲網研究發表集錄 125~128 (1967)
30. 荻原清治, 島田潤一, 西野正男, 阿部信夫; Sericin의 舉動に關する研究 56~58 (1967)
31. Oliver H. Lowry, Nira J Rosebrough; Protein measurement with the Folin phenol A Lewis Farr and Rose J. Rondall reagent J. Biol. chemi. 193, 269~275 (1951)
32. 奧正己; セリシン定着論, 紡織雜誌社 23. (1943)
33. Paolo Carboni; "Silk biology chemistry technology"

Italy 73~79 (1952)

34. Robert Louis Vormell; "New Fibers from Proteins" 119~120(1954)
35. 生絲検査取扱規定; 国立서울生絲検査所 (1966)
36. 島保, 平尾ちよう藏; 二種セリシンの赤外線吸収 Spectrumについて, 日蠶雜 29 (3) 292 (1960)
37. 實驗農藝化學; 東京大學農藝化學教室 上卷, 下卷, 別卷 126~127, 63 88, 92 (1964)
38. 清水正徳; X-線による蠶絲の纖維構造, 日蠶雜 10 (7) 73~79 (1941)
39. 渡邊綱男; 煮繭湯並に繰絲湯に関する化學的研究, 蠶絲試報 5(1) 405~438 (1921)
40. 山崎正夫; 絹精練の電子顯微鏡觀察研究報告書, 京都織物試験場 37~44 (1970)
41. 山田篤; 製絲用水における硬度の意義について, 蠶研彙 11 16~24 (1963)
42. 山田篤; 煮繭用水, 繰絲用水のpH硬度 調整効果その他, 蠶研彙. 13 21~36 (1965)
43. 山田篤; 製絲工業用水, 31~32 (1970)
44. 山田篤; 製絲工業用水, 製絲技術經營指導協會刊 37 ~39 (1970)