

세리신잠건의 이화학적 특성

김수연* · 손해룡¹ · 배도규¹ · 김정호¹
경상북도농업기술원, ¹경북대학교 농업생명과학대학

Physicochemical Characteristic of the Silkworm Sericin Cocoon

Soo Yeon Kim, Hae Ryong Sohn¹, Do Gyu Bae¹, and Jeong Ho Kim¹

Division of Technology Dissemination Kyungpook Agricultural Technology Administration, Daegu 702-708, Korea
¹Department of Natural Fiber Science, College of Agriculture, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

ABSTRACT

This study was carried out to analyze physicochemical characteristics of sericin cocoon from silkworm, *Bombyx mori*. The degumming loss increased with increasing treatment time up to 2 hr, and temperature up to 130°C. At 130°C, degumming loss of *Nd-s* jam and *Nd^{II}* jam were 100% while that of Baegok jam was 24%. *Nd-s* jam and Baegok jam had high glycine content of 29.1~46.3 mol% where as *Nd^{II}* jam had high serine content of 32.6 mol%. Thermal denaturation temperatures were found at 218°C for *Nd-s* jam, 216°C for *Nd^{II}* jam, and 218°C for Baegok jam. Before degumming, crystallinities obtained by FT-IR analysis were 44.3, 43.7, and 59.9% for *Nd-s* jam, *Nd^{II}* jam, and Baegok jam respectively. After degumming, crystallinity increased to 61.8% for Baegok jam. Before degumming, crystallinities obtained from XRD were 35.9, 33.5, and 47.2%, for *Nd-s* jam, *Nd^{II}* jam, and Baegok jam. After degumming, crystallinity increased to 49.8% for Baegok jam. The molecular weight of *Nd^{II}* jam were 9,417 in 1 hr, 3,744 in 2 hr, 4,944 in 4 hr, and 3,910 in 6 hr.

Key words : Silkworm, Sericin cocoon, Silk, Sericin, Silk sericin.

서 론

견사는 약 75%의 피브로인과 25%의 세리신으로 구성되어 있는데, 이 중에서 세리신을 이용하고자 할 때에는 견사를 물리·화학적 방법(加藤, 1987)으로 피브로인과 세리신을 분리하여 이를 정제하여 사용하는 방법과 거의 세리신만으로 이루어진 세리신잠(Watanabe, 1959a)을 이용하는 생물학적인 방법이 있다.

견사의 이화학적 특성에 대해서는 많은 연구가 이루어졌으며, 그 중 견사 세리신의 용해특성에 대해서는, 열수용해성이 다른 복수의 분획이 존재함이 알려진 이후 세리신의 층상 구조에 대해 깊은 연구가 이루어 졌다(清水, 1941; 小松, 1975; Tsukada, 1979; 小松, 1980).

견단백질의 아미노산 조성에 관한 연구중 피브로인(Shimura, 1979)은 글리신, 알라닌과 세린이 각각 42.9, 30.3, 12.2%로 전아미노산 중에서 85.1% 함유하고 있었다고 하였다. 또한, 세리신의 아미노산조성이 완전히 밝혀진 것은 1960년대에 들어와서 인데, 小松 등(1980)과 Kato *et al.*

(1998)은 세린, 글리신, 아스파라긴산과 스테오닌이 각각 31.0, 19.1, 17.8, 8.0%로 전체아미노산중에서 75.9% 함유되었다고 보고하여 피브로인의 아미노산 조성과는 큰 차이가 있음을 보고하였다. 한편, 세리신의 물리화학적 성질중 결정구조에 관한 연구로서는, 그 결정구조가 존재하는 것이 1930년대부터 이미 보고되었다(Trougus & Hess, 1933; 松永, 1936; 桜田·松下, 1937; 清水, 1941).

또한, 시차주사열 분석에서 세리신 가수분해물은 220°C 부근의 열변성 peak와 330°C부근의 열분해 peak에서 흡열 peak가 관찰되었다고 하였다(石川 등, 1969; 青木·武内, 1971; Kim & Bae, 1999).

세리신의 분자량에 관해서는 林(1957), Passent(1967), Tokutake & Okuyama(1972), Spragne(1975), 小松(1975), Gamo *et al.*(1977) 등에 의해 기원을 다르게 하는 시료에 대해서 1.6×10^4 에서 3.09×10^8 에 이르는 넓은 범위의 값이 보고되었다. Watanabe(1959c)는 세리신잠의 세리신을 광산란법으로 측정된 분자량은 $5.4 \times 10^4 \sim 2.8 \times 10^4$ 이라고 보고하였고, 불용성 세리신을 효소, 염산 및 가성소다로

*Corresponding author. E-mail: sykim23@gba.go.kr

온도, 농도 및 시간별로 가수분해하여 평균 분자량을 측정한 결과(Kim & Bae, 2000)에 따르면 약 400~2,500의 다양한 분자량을 갖는 세리신을 얻을 수 있다고 하고, 분자량은 가수분해 방법과 가수분해 조건에 따라 제어할 수 있음을 시사하고 있다.

세리신의 이용에 관해서는 피부에 대한 보습성, 주름방지, tyrosinase 활성 억제 효과(Kato *et al.* 1998) 등 다양한 분야에서 많은 연구가 다양하게 이루어지고 있다(Lee *et al.* 2001).

그러나 세리신전에 관한 연구는 Watanabe(1959b)가 세리신A와 세리신B의 아미노산 조성에서 견충세리신은 단일 단백질이 아니고, 2종류 이상 단백질의 혼합물이 있는 것 같다고 보고하였고, Zhu *et al.*(1995)은 전사선내 세리신과 전사 세리신의 성상의 차이점으로 전사선내 세리신 성상은 전사선 외측 세리신이 내측 세리신보다 상대점도가 높으나 전사 세리신에서는 외·내측간에 차이가 거의 없었다고 보고된 정도로 알려지고 있어서 세리신 전사에 대한 이화학적 연구는 아주 미미한 실정이다. 따라서 세리신잡인 Nd-s잡과 Nd^{II}잡의 이화학적 특성을 조사하여 첨단 신소재용 특수 고분자 전단백질 이용에 기초자료로 활용코자 본 실험을 실시하고 그 결과를 얻었기에 보고한다.

재료 및 방법

1. 용해특성

잠품중은 Nd-s잡과 Nd^{II}잡 및 백옥잡의 고치를 사용하였고, 먼저 시료를 0.2g씩 잘라서 찬물에 씻은 후 건조시켜 사용하였으며 sodium carbonate는 특급을 정제없이 그대로 사용하였고, 효소는 알카라제(0.6 L, Novo)를 사용하였다.

여러 조건 중 적정 정련 조건을 찾기 위해 다음과 같은 실험을 하였으며 연감률은 식 (1)과 같이 구하였다.

$$\text{연감률(\%)} = \frac{\text{정련 전의 실의 무게} - \text{정련 후의 실의 무게}}{\text{정련 전의 실의 무게}} \quad (1)$$

가. 처리시간에 따른 용해도

0.2 g의 시료를 육비 1:500, 온도는 90 및 100°C에서 10분 간격으로 2시간까지 처리하여 각각의 시료를 UV-분광분석기로 282 nm에서 흡광도를 측정한 값을 용해도의 척도로 하였다.

나. 처리온도에 따른 연감률

0.2 g의 시료를 육비 1:500, 온도는 90, 100, 110, 120 및 30°C에서 2시간 정련하여 온도 변화에 따른 연감률을 식 (1)과 같은 방법으로 구하였다.

다. 효소 분해에 의한 연감률

0.2 g의 시료를 육비 1:500, 효소의 양은 고치무게의 5%,

온도는 60 및 70°C, pH는 7 및 8, 처리시간을 10, 20, 30분, 1, 2, 및 4 시간 정련하여 식 (1)과 같은 방법으로 연감률을 구하였다.

2. 아미노산 분석

정련 전후의 백옥잡 및 정련 전 Nd-s잡 고치와 Nd^{II}잡 고치를 120°C에서 1, 2, 4 및 6시간 정련한 후 정련액을 여과, 동결건조하여 얻은 분말 0.1 g에 6N HCl을 첨가하여 10 ml로 만든 다음 이를 ampule에 담아 질소가스를 7분간 충전 후 밀봉하여 110°C에서 24시간 가수분해하고, 이를 냉각 한 후 염산을 감압하여 제거하고 증류수로 2회 세척한 다음 건조 시켰다. 건조 시킨 시료를 구연산 완충액(pH 2.2)으로 용해하고 여과한 다음 10 ml로 정용하여 0.45 μm membrane 필터로 여과한 뒤 자동 아미노산 분석기(Biochrom20, pharmacia biotech)로 분리 정량 하였다. 분석조건은 표 1과 같다.

3. 시차 주사 열량 분석

Nd-s잡, Nd^{II}잡 및 백옥잡의 열적거동을 알아보기 위하여 전사 각 2 mg을 가위로 짧게 자른 뒤 시차 주사 열량 분석기(Universal V1 11A TA Instruments)로 분석하였고, 10°C/min의 승온속도로 50~350°C에서 분석하였다.

4. 적외선 분광 분석

구조특성과 결정화도를 조사하고자 적외선 분광 분석기(Mattson Galaxy 7020a)를 이용하여 적외선 분광 분석을 행하였다. KBr법에 의해 4,000~400 cm⁻¹의 범위에서 백옥잡 및 Nd-s잡 및 Nd^{II}잡 고치를 시료별로 측정하였다. 결정화도는 Bhat & Nadiger(1980)의 방법에 따라 피브로인의 분자쇄중에서 random coil의 특성(A_{1,265} cm⁻¹)과 anti-parallel β-sheet(A_{1,235} cm⁻¹)의 특성이 가장 뚜렷하게 나타내는 아마이드III 밴드 흡수대에서의 흡광도비로서 구하였다.

$$\text{IR 결정화지수(\%)} = \frac{A_{1,265} \text{ cm}^{-1}}{A_{1,235} \text{ cm}^{-1}} \times 100 \quad (2)$$

A_{1,265} cm⁻¹ : 1,265 cm⁻¹에서의 흡광도.

A_{1,235} cm⁻¹ : 1,235 cm⁻¹에서의 흡광도.

5. X-선 회절 분석

X-선 회절분석은 X-선 회절분석기(Rigaku, rtp300rc)를

Table 1. Operating conditions for amino acid analysis

Column	Na form
Mobile phase	Sodium citrate buffer
Detector	Flourescence
Injection volum	40 μm

사용하여 40 KV, 20 mA 조건에서 니켈필터를 통과한 Cu K α 선을 이용하여 회절각도 $2\theta = 4\sim 35^\circ$ 에서 측정하였다. 결정화도는 전체회절(결정 및 무정형)에 대한 결정체 회절율의 비율과 같으며 아래 식 (3)과 같다.

$$X_c = \frac{\int_0^\infty S^2 I_c(s) ds}{\int_0^\infty S^2 I(s) ds} \quad (3)$$

단, $S = (2\sin\theta)/\lambda$, $\theta =$ 회절각, $\lambda =$ X-선의 파장, $I =$ 회절강도.

6. 분자량 측정

Nd^{II}잠 고치를 120°C에서 처리시간 1, 2, 4, 및 6시간 처리 및 여과하여 동결건조 한 후 분말로 만들어 GPC (DAWN EOS, Wyatt, U.S.A)를 이용하여 분자량을 측정하였다. 측정조건은 35°C, 유속 1 ml/min, Column은 Shodex OHpak SB series(OHpak SB-802.5HQ, OHpak SB-804HQ, OHpak SB-805HQ)로 하였다.

결과 및 고찰

1. 용해특성

가. 처리시간에 따른 용해성

그림 1은 온도 90°C에서 처리시간별 용해도를 나타낸 그림으로서, 백옥잠과 Nd-s잠의 경우 처리에 따라 용해도 차이는 크지 않았으나, Nd^{II}잠은 처리시간이 경과할수록 용해도가 크게 증가하였다.

본 실험의 Nd^{II}잠은 처리시간이 경과할수록 용해도가 증가한 것으로 보아 물에 쉽게 용해되는 이용성 세리신이 다량 함유되어있다고 생각되며 백옥잠 및 Nd-s잠의 경우 이의 상대적인 함량은 Nd^{II}잠의 경우보다 적다고 보여진다. 또한 NdH의 용해곡선에서는 몇 개의 변곡점이 나타나고 있어(小松, 1980) 이용성 세리신이더라도 균일한 성

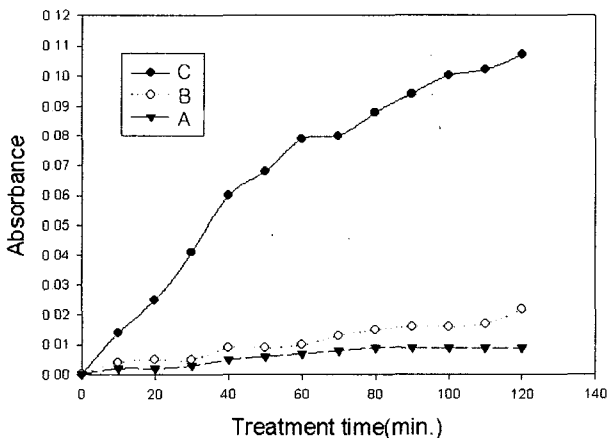


Fig. 1. Effect of treatment time on the solubility of soluble sericin at 90°C. (A) Baegok jam, (B) Nd-s jam, (C) Nd^{II} jam.

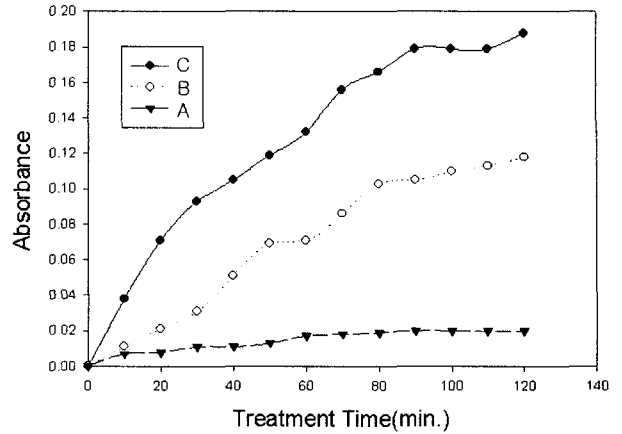


Fig. 2. Effect of treatment time on the solubility of soluble sericin at 100°C. (A) Baegok Jam, (B) Nd-s jam, (C) Nd^{II} jam.

상을 가지는 세리신은 아닐 것으로 추정된다.

그림 2는 100°C에서의 용해도를 나타낸 것인데, 백옥잠은 처리시간 경과에 따라 용해도의 증가가 미미하였으나, Nd-s잠과 Nd^{II}잠은 용해도가 점차 증가하였다. 특히 Nd-s잠 및 Nd^{II}잠의 경우 90°C보다 100°C에서 월등히 높은 용해도를 보였는데, 이것은 이들에 포함되어 있는 세리신 성분의 용해도가 온도에 따라 증가하기 때문이며 백옥잠의 경우 온도에 따른 용해도의 증가가 상대적으로 미미한 것으로 보아 수용성 세리신의 함량이 매우 낮은 것으로 생각된다.

나. 처리온도에 따른 연감률

그림 3은 처리온도에 따른 연감률을 나타낸 것으로서 온도 90°C에서 2시간 처리한 시료의 연감률은 백옥잠 4%, Nd-s잠 20% 및 Nd^{II}잠 40%이었고 100°C에서 처리한 시료의 연감률은 백옥잠 8%, Nd-s잠 60% 및 Nd^{II}잠 66%이었으며 110°C에서 처리한 시료의 연감률은 백옥잠 24%, Nd-s잠 80% 및 Nd^{II}잠 95%이었다. 백옥잠의 경우 110°C까지 연감률이 약간 증가하다가 그 이상의 온도에서는 변화 정도가 미미하였고, Nd-s잠은 처리온도가 높을수록 연감률이 증가하였으며 110°C에서 급격히 증가하여 98%이상의 연감률을 보였다. Nd^{II}잠 역시 110°C에서 연감률이 급격히 증가하여 약 96%의 연감률을 나타내었고, 130°C에서 처리시에는 100%의 연감률을 보였다. 처리온도 110°C 이상에서는 시료의 종류와 무관하게 연감률은 거의 일정하여 최대 연감률을 얻을 수 있는 처리온도 조건은 110°C가 적당한 것으로 고려된다.

Kim(1999b)에 의하면 130°C에서 Nd-s잠과 잠 120의 연감률을 측정된 결과 Nd-s잠은 완전히 녹아 고치 전체가 세리신임을 알 수 있고, 잠 120에서는 28%가 세리신이었다고 하였다. 본 실험에서 백옥잠의 연감률은 최대 24%로

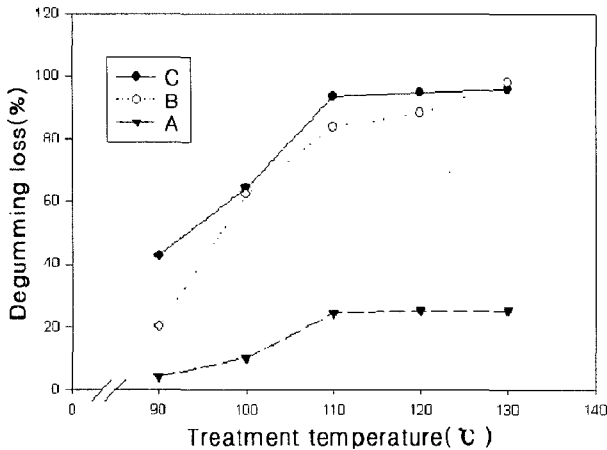


Fig. 3. Effect of treatment temperature on the degumming loss. (A) Baegok jam, (B) Nd-s jam, (C) Nd^H jam.

일반적으로 알려진 25%내외(Akai *et al.*, 1897)와 비슷하였으나, Nd-s잠과 Nd^H잠의 경우는 거의 100%인 것으로 보아 이들의 고치는 거의 세리신으로 이루어져 있을 것으로 추정된다. 또한, 보다 낮은 온도에서의 연감률은 Nd^H잠이 Nd-s잠보다 높은 것으로 나타나 이용성 세리신의 함량은 Nd^H잠이 Nd-s잠 보다 상대적으로 높은 것으로 보여진다.

다. 효소 분해에 의한 연감률

효소는 단백질이므로 그의 성질은 pH에 따라 영향을 받는다. 대부분의 효소는 일정한 pH에서만 활성을 가지며, 효소활성이 가장 좋은 때의 pH를 최적 pH라 한다(Kim, 1999a). 단백질 분해효소로 가수분해하게 되면 분자량이 일정한 수용성 펩타이드를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 동일 효소로 효소분해시 최적 온도 및 pH는 기질에 따라

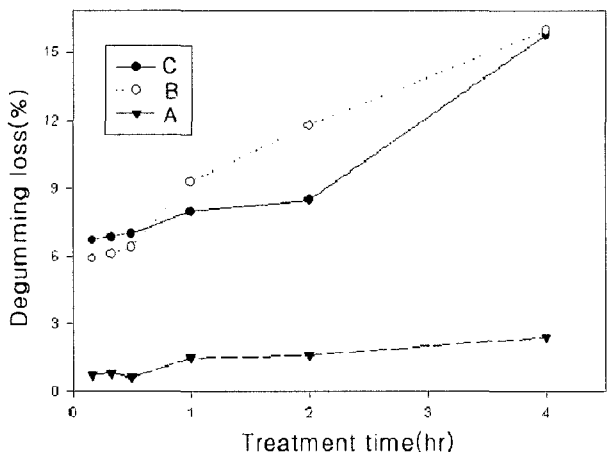


Fig. 4. Effect of treatment time on the degumming loss at the alcalase concentration of 5% o.w.f (on the weight of fiber), pH 7, and 60°C. (A) Baegok jam, (B) Nd-s jam, (C) Nd^H jam.

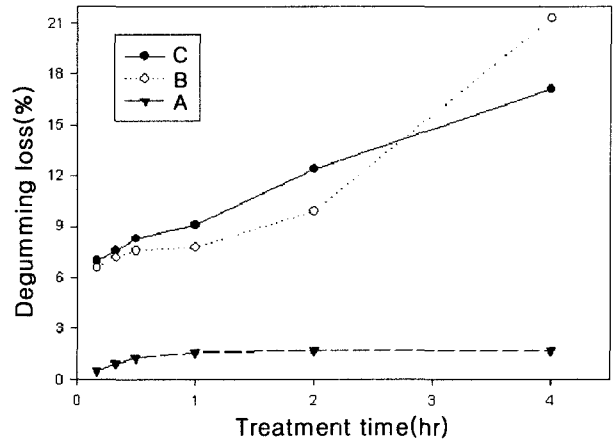


Fig. 5. Effect of treatment time on the degumming loss at the alcalase concentration of 5% o. w. f, pH 7, and 70°C. (A) Baegok jam, (B) Nd-s jam, (C) Nd^H jam.

약간 달라지는 것이 인정되고 있는 바, 특정 기질에 대한 단백질 분해효소의 최적온도 및 pH를 규명하는 것은 응용을 위해서는 필수적인 과정이라고 할 수 있다. 그림 4에서는 효소 분해온도 60°C 및 pH 7에서 효소 처리시간에 따른 연감률을 나타낸 것으로 4시간 처리의 경우 백옥잠은 3%이하고, Nd-s잠과 Nd^H잠은 15.8%로 효소분해에 의한 연감률은 고온·고압 처리에서의 연감률보다 매우 낮게 나타났다.

그림 5에서는 효소 분해온도 70°C 및 pH7에서 처리시간에 따른 연감률을 나타낸 것으로 처리 1시간째 백옥잠은 2%, Nd-s잠은 7%, Nd^H잠은 9%였다. 처리 2시간째 백옥잠은 2%, Nd-s잠은 9%, Nd^H잠은 12%였으며 처리 4시간째 백옥잠은 2%, Nd-s잠은 17%, Nd^H잠은 21%였다. 그림 4의 60°C 및 pH7의 처리와 비교해보면 백옥잠의 경우 연감률은 큰 변화 없이 낮게 나타났으며 Nd-s잠과 Nd^H잠의 경우는 연감률이 약간 높은 것으로 보아 효소분해에 의한 연감률 역시 온도의 영향을 다소 반영한다고 할 수 있다.

그림 6에서는 효소 처리온도 60°C 및 pH8에서 처리시간에 따른 연감률을 나타낸 것으로 처리 1시간째 백옥잠은 1%, Nd-s잠은 6%, Nd^H잠은 8.5%였고 처리 2시간째 백옥잠은 2%, Nd-s잠은 12%, Nd^H잠은 14%였으며 처리 4시간째 백옥잠은 3%, Nd-s잠은 15%, Nd^H잠은 15%였다. 온도 60°C 및 pH7에서의 연감률 측정결과와 비교해 보면 특이한 차이는 없는 것으로 보아 pH의 영향은 크지 않은 것으로 보인다.

그림 7에서는 효소 분해온도 70°C 및 pH8에서 처리시간에 따른 연감률을 나타낸 것으로 처리 1시간째 백옥잠은 2%, Nd-s잠은 10%, Nd^H잠은 11.5%였고 처리 2시간째 백옥잠은 2%, Nd-s잠은 19%, Nd^H잠은 12%였으며 처리 4시간째

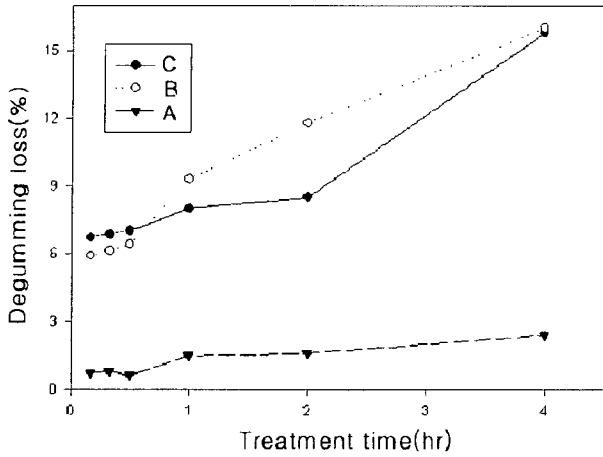


Fig. 6. Effect of treatment time on the degumming loss at the alcalase concentration of 5% o. w. f, pH 8, and 60°C. (A) Baegok jam, (B) *Nd-s* jam, (C) *Nd^H* jam.

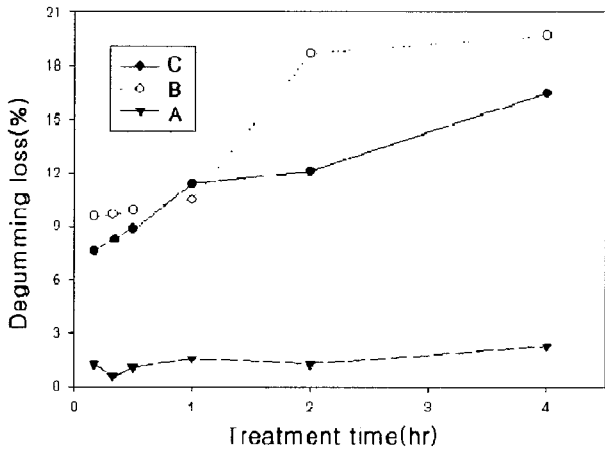


Fig. 7. Effect of treatment time on the degumming loss at the alcalase concentration of 5% o. w. f, pH 8, and 70°C. (A) Baegok jam, (B) *Nd-s* jam, (C) *Nd^H* jam.

백옥잠은 2.5%, *Nd-s*잠은 20%, *Nd^H*잠은 17%로 나타났다. 백옥잠과 *Nd^H*잠의 경우, pH와 처리온도를 달리하여도 연감률의 변화는 큰 차이가 없었으나, *Nd-s*잠의 경우 2시간처리부터 18%이상으로 pH7에서 보다 8에서 연감률이 더 높게 나타났다.

Kim & Bae(1999)는 불용성 세리신의 효소 가수분해에서 세리신이 불용성 고분자이기 때문에 가수분해는 불용성 고분자 바깥 부분에서부터 일어나고 처리시간의 경과에 따라 점차 내부로 진입해서 최종적으로 완전히 분해시키는 것으로 지적하고 있다. 본 실험에서는 전체적으로 연감률이 고온·고압에서 처리한 것보다 월등히 낮아 용해성만 본다면 효소가수분해로 얻을 수 있는 세리신의 양이 적은 것으로 사료된다.

Table 2. Amino acid composition (mol%) of sericin cocoon

Amino acid	Baegok jam		<i>Nd-s</i> jam	<i>Nd^H</i> jam	reference data sericin*
	raw	degummed			
Asp.	4.71	2.16	9.75	16.83	17.8
Thr.	2.21	0.91	4.76	6.98	8.0
Ter.	15.37	11.09	22.78	32.59	31.0
Glu.	1.95	1.38	3.01	4.93	4.4
Pro.	0.12	0.30	0.36	0.45	0.4
Gly.	40.27	46.33	29.08	15.32	19.1
Ala.	15.84	18.90	12.68	3.97	3.8
Cys.	5.96	6.65	2.69	1.65	<0.05
Val.	2.56	2.36	2.70	3.21	3.1
Met.	0.27	0.20	0.21	0.26	<0.05
Ileu.	0.74	0.73	0.61	0.79	0.4
Leu.	0.74	0.57	0.87	1.22	0.8
Tyr.	4.68	4.70	3.66	3.04	3.3
Phe.	0.76	0.65	0.68	0.61	0.2
His.	0.43	0.21	0.73	1.18	1.0
Lys.	1.43	0.74	2.11	3.65	2.7
Arg.	1.96	2.12	3.32	3.32	3.9
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

*Kato *et al.* (1998).

2. 아미노산 조성

표 2에서 보는 바와 같이 정련 전 백옥잠은 글리신 40.27, 알라닌 15.84, 세린 15.37 mol%로 구성되어 있으며, 정련 후는 글리신 46.33, 알라닌 18.90, 세린 11.09 mol%로 되어 있다. *Nd-s*잠은 글리신 29.08, 세린 22.78, 알라닌 12.68 mol%이었고, *Nd^H*잠은 세린 32.59, 아스파라긴산 16.83, 글리신 15.32 mol% 순으로 함량이 높았다.

Gamo *et al.*(1977)에 의하면 피브로인에는 아미노산함량이 글리신, 알라닌, 세린 순으로 높고, 세리신에는 세린, 아스파라긴산 및 글리신 순이며 다른 아미노산은 소량 존재 한다고 하였다. *NdH*잠건은 글리신, 알라닌, 세린 및 아스파라긴산 등의 주요 아미노산 성분이 sericin과 유사하며 탁월한 용해성 및 연감률을 보여 sericin과 매우 유사한 성분을 갖는 단백질로 이루어져 있다고 생각된다.

3. 시차 주사 열량 분석

그림 8은 열적거동을 알아보기 위해서 시차 주사 열량 분석을 한 결과로서, 각 시료 공히 100°C 이하에서 수분 증발에 의한 흡열 peak가 보인다. 그러나 정련 후 백옥잠의 경우 이러한 수분증발에 의한 peak가 미약한 것으로 보아 다른 시료에 비해 수분률이 현저히 낮은 것으로 생각되며 이것은 친수성 아미노산을 다량 포함하는 세리신 성분이 제거되었기 결과로 보여진다. 세리신은 분자내에 존재하는 수소결합 등의 측쇄 결합의 파괴에 기인하는 열변성 peak가 210°C 및 240°C 부근에서 나타나는데(Kaplan *et al.* 1994; Kim & Bae, 2000) 이는 세리신의 특징적인

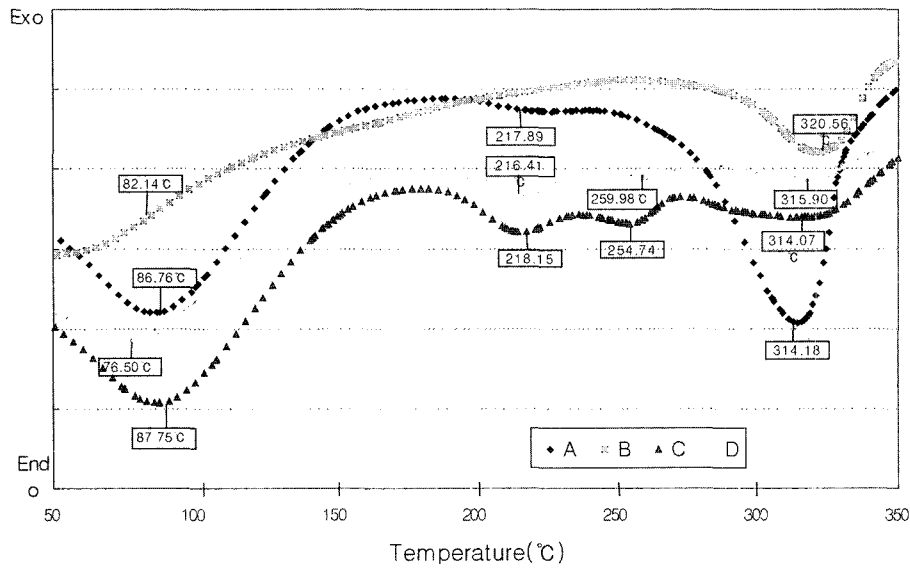


Fig. 8. Differential scanning calorimetry curves of different silkworm varieties. (A) raw Baegok jam, (B) degummed Baegok jam, (C) raw *Nd-s* jam, (D) raw *Nd^H* jam.

열적 거동이라고 할 수 있다. 정련 후 백옥잠은 세리신 성분이 전혀 없는 피브로인으로만 이루어져 있기 때문에 이 세리신의 특징 peak가 나타나지 않은 것으로 생각된다. 310°C 이상에서 나타나는 큰 흡열 peak는 열분해에 기인하는 것으로 Kim & Bae(2000)에 의하면 이러한 열분해 온도는 아미노산 조성에 따라 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 피브로인은 높은 결정성 때문에 세리신보다 높은 열분해온도를 갖는 것으로 알려져 있다(石川, 1972). 이러한 관점에서 고찰할 때 정련 후의 백옥잠의 열분해에 의한 흡열 peak가 320°C에서 *Nd-s* 및 *Nd^H*잠건의 peak가 각각 314, 315°C에서 나타난 것은 피브로인의 유무에 의한 결과라고 보여진다.

4. 적외선 분광 분석

견피브로인의 적외선 분광 분석은 실크의 미세구조 정보를 얻기 위한 수단으로 유용하다고 하고 형태적 구조를 해석하는데 활용했을 뿐 아니라 새로운 화학결합의 유무 등을 검정하는데도 활용하고 있다(Bae, 1988). 적외선 분광 분석 결과 각 시료 공히 1,229 cm⁻¹ 부근에서 아미드 III 흡수대가 나타났다. 1,200 cm⁻¹의 아미드 III 흡수대는 비결정의 Random coil 부분과 결정성의 β구조의 존재를 반영하므로(小松, 1980) 이를 잘 분석하면 결정성의 유무 및 그 정도를 알 수 있을 뿐 아니라 나아가 수용성 정도도 알 수 있을 것이다.

정련 전 백옥잠, 정련 후 백옥잠, *Nd-s*잠, *Nd^H*잠의 IR 결정화도 값을 표 3에 나타내었다. 정련 전 백옥잠 59.9%, 정련 후 백옥잠 61.8%, *Nd-s*잠 44.3%, *Nd^H*잠 43.7%의 결

Table 3. IR crystallinity of sericin silk obtained from infrared spectroscopy

Sericin silk	Crystallinity (%)
Baegok jam	59.9
degummed Baegok jam	61.8
<i>Nd-s</i> jam	44.3
<i>Nd^H</i> jam	43.7

정화도 값을 얻었다. 이러한 결과는 앞의 용해도 및 연감률과 관련해보더라도 결정화도가 낮은 *Nd-s*잠과 *Nd^H*잠의 경우가 백옥잠보다 용해도와 연감률이 더 높았다고 생각되며, 아미노산 분석에서도 백옥잠보다 *Nd-s*잠과 *Nd^H*잠에서 분자량이 큰 아미노산의 함량이 높아 비결정성을 이룰 확률이 높은 것으로 사료된다.

5. X-선 회절 분석

X-선 회절 peak의 크기는 정련 후 백옥잠, 정련 전의 백옥잠, *Nd-s*잠, *Nd^H*잠 순으로 높았다. 정련 전의 백옥잠, 정련 후 백옥잠, 정련 전의 *Nd-s*잠, 정련 전의 *Nd^H*잠 모두 공통적으로 회절각(2θ) = 22.5° 부근에서 강한 회절 peak가 나타났다. 이러한 결과는 小松(1980)의 보고에 의하면 세리신 층상의 세리신1과 세리신2의 일부는 수용성이라고 한 것을 고려하면 *Nd-s*잠, *Nd^H*잠은 수용성의 비결정을 많이 포함하고 있음을 시사해준다.

각 시료의 X-ray 결정화도를 표 4에 나타내었는데, 정련 전의 백옥잠은 47.2%, 정련 후 백옥잠은 49.8%, 정련 전의 *Nd-s*잠은 35.9%, 정련 전의 *Nd^H*잠은 33.5%이었다. 앞의 적외선 분광 분석에서 측정된 결정화도와 X-선 회절

Table 4. Crystallinity of sericin silk obtained from X-ray diffractometry

Sericin silk	Crystallinity (%)
Baegok jam	47.2
degummed Baegok jam	49.8
Nd-s jam	35.9
Nd ^{II} jam	33.5

분석에서의 결정화도 결과에서 수치정도의 차이는 인정되나 그 경향은 일치하며 결정화도는 정련후 백옥잠, 정련 전의 백옥잠, Nd-s잠, Nd^{II}잠의 순으로 높게 나타났다. 이 결과도 앞의 적외선 분광분석에서 행한 결과와 비슷하다고 생각되며, Nd-s잠, Nd^{II}잠의 경우가 백옥잠보다 비결정성을 이루고 있는 것으로 생각된다. 그러나 완전한 비결정은 아니고 일부는 결정을 포함하고 있는 것으로 고려된다.

6. 분자량 측정

그림 9 Nd^{II}잠을 120°C에서 처리시간 1, 2, 4, 6시간 및 여과하여 동결건조한 후 분말로 만들어 수용성만 이용하여 분자량을 나타낸 것이다.

1시간 처리된 시료의 수평균분자량은 9,417로 분자량이 제일 크고 골고루 넓은 범위에서 분포되어 있으며, 2시간 처리시는 3,744, 4시간처리시는 4,944, 6시간처리시는 3,910으로 수평균분자량이 처리시간이 경과함에 따라 저분자화 되는 경향이었으며, 전반적으로 Nd^{II} 잠의 수평균분자량은 3,744~9,417범위로 나타났다. 처리시간이 길수록 저분자 쪽에 많은 양이 밀집되어 있으며 분자량 5,000이하의 것들이 많이 함유되어 있는 것을 알 수 있다. 처리시간 경과에 따라 용해되어 나온 세리신의 가수분해도 동반되어 분자량이 작아 질 것으로 예상되나, 측정결과 평균분자량은 이와같은 일정한 경향으로 나타내지 않았다. Kim(1999a)은 분자량 200~500의 올리고 펩타이드는 콜라게나제 생성작용이 있어 피부의 노화방지 효과가 있을 것으로 추

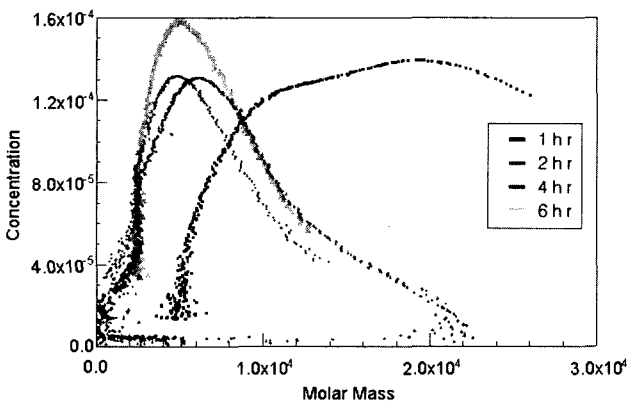


Fig. 9. Molecular weight distributions of Nd^{II} silks at different treatment times.

정하였다. 平林 등(1993)은 분자량 6만의 견은 피부의 수분을 일정하게 하는 보습효과와 자외선을 흡수하는 성질이 있어 파운데이션이나 크림 등의 화장품으로 사용할 수 있고, 용액 상으로는 실크 드링크, 젤 상태로 젤리, 필름 상으로는 인공 혈관으로 사용 가능하다고 하였다. 본 실험에서 Nd^{II} 잠의 수평균분자량은 3,744~9,417범위로 분자량이 5,000이하의 것들이 많아 성인병예방을 위한 식품첨가제와 화장품첨가제 등 기능성물질로 사용이 기대 될 것으로 사료된다.

적 요

최근에 기능성 양잠으로 관심이 높아지고 있는 Nd-s잠, Nd^{II}잠의 이화학적 특성분석 결과는 다음과 같았다.

1. 처리온도 증가에 따른 용해성에서 Nd-s잠과 Nd^{II}잠의 경우 용해도가 증가하였지만 백옥잠은 용해도 정도가 미미하였다. 특히, Nd-s잠의 경우 90°C에서의 용해성은 낮았으나 100°C경우는 높았다. 130°C이상에서 연감률은 Nd-s잠과 Nd^{II}잠은 100%였고, 백옥잠은 24%였다. 효소 처리에 의한 연감률이 Nd-s잠과 Nd^{II}잠의 경우 처리시간이 경과함에 따라 연감률이 증가하였고, 백옥잠은 3%이 하였다.

2. 아미노산조성에서 Nd-s잠은 글리신 29.1 mol%로 가장 높았고, Nd^{II}잠은 세린 32.6 mol%로 가장 높았다. 정련 전 백옥잠은 글리신 40.3 mol%, 정련 후 백옥잠은 글리신 46.3 mol%였다.

3. 시차 주사 열량 분석은 Nd-s잠, Nd^{II}잠, 정련 전·후 백옥잠에서 100°C이하 peak는 수분증발에 의한 흡열 peak로 보여지고, Nd-s잠, Nd^{II}잠 및 정련 전 백옥잠은 216°C~218°C에서 열변성 peak로 보여지며, 314°C~320°C부근에서 peak는 열분해 peak로 보였다.

4. 적외선 분광 분석에서 Nd-s잠은 결정화도가 44.3%, Nd^{II}잠은 43.7%, 정련 전 백옥잠은 59.9%, 정련 후 백옥잠은 61.8%로서 Nd-s잠과 Nd^{II}잠은 백옥잠보다 결정화도가 낮았다.

5. X-선 결정화도는 정련 전 Nd-s잠은 35.9, 정련 전 Nd^{II}잠은 33.5%, 백옥잠정련 전이 47.2%, 정련 후 백옥잠은 49.8가 나타났다.

6. Nd^{II}잠의 고치를 120°C에서 여과하여 동결건조하여 분말로 만들어 수용성만 이용하여 분자량 측정은 1시간 처리의 수평균분자량은 9,417로 분자량이 제일 크고 골고루 넓은 범위에서 분포되어 있으며, 2시간처리시는 3,744, 4시간처리시는 4,944, 6시간처리시는 3,910으로 평균분자량이 처리시간에 따라 저분자화 되는 경향이었으며, Nd^{II}잠의 수평균분자량은 3,744~9,417범위로 나타났다.

인용문헌

- Akai, H., T. Imai. and K. Tsubouchi (1987) Fine-structural changes of liquid silk in the silk gland during the spinning stage of *Bombyx* larvae. *J. Seric. Sci. Japan.* **56**(2): 131-137.
- 青木一三・武内民男 (1971) セリシンの熱的性質について. *Kyoto University.* Vol. **27**(11): 486-494.
- Eae, D. G. (1988) Studies on the sorption and permeation of acid dyes through silk fibroin membrane. Seoul National University. Ph. D. thesis. 15-26.
- Bhat, N. V. and G. S. Nadiger (1980) Crystallinity in silk fiber : Partial acid hydrolysis and related studies. *J. Appl. Polym. Sci.* **25**: 921-932.
- Gamo, T., T. Inokuchi. and H. Lauffr (1977) Polypeptid of fibroin and sericin secreted from the different sections of the silk gland in *Bombyx mori*. *J. molec. Biol.* 285-295.
- 林(1957) 繅 絹糸の構造(北條舒正編). p. 383.
- 平林 潔・秋山 大二郎・陳 開利(1993) 絹利用の多目的展開. 蚕絲科學と技術. **32**(12): 24-27.
- 石川 博・塚田益裕・土井詰功・近田淳雄・平林 潔(1969) 絹フィペロインのDSC 曲線. 纖維學會誌. **28**(4): 91-98.
- 石川 博・平林 潔・諸岡英雄(1972) 家蚕セリシンの熱分析. 纖維學會誌. 178-183.
- Kaplan, D., W. Adams, B. Farmer. and C. Viney (1994) *Polymers, Maplepress.* 211-221.
- 加藤 弘(1987) 絹纖維の加工技術とその應用. 纖維研究社. pp. 17-36.
- Kato, N., S. Sato, A. Yamanaka, H. Yamada, N. Fuwa. and M. Nomura (1998) Silk protein, sericin, inhibits lipid peroxidation and tyrosinase activity. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **62**(1): 145-147.
- Kim, J. H. (1999a) Hydrolysis of insoluble sericin. Kyungpook National University. Ms. thesis. 5-50.
- Kim, J. H (1999b) The development properties of Nd-s Jam and composition of amino acid in haemolymph. Kyungpook National University. Ms. thesis. 5-18.
- Kim, J. H. and D. G. Bae (1999) Acid hydrolysis of insoluble sericin. *Korean J. Seric. Sci.* **41**(1): 48-53.
- Kim, J. H. and D. G. Bae (2000) Alkali hydrolysis of insoluble sericin. *Korean J. Seric. Sci.* **42**(1): 31-35.
- 小松計一(1975) 統 絹糸の構造, 北條舒正編, 信教印刷柱式會社. p383.
- 小松計一(1980) 統 絹糸の構造, 北條舒正編, 信教印刷柱式會社. pp. 396-398.
- Lee, K. G., J. H. Yeoo, Y. W. Lee, H. Y. Kweon. and J. H. Kim (2001) Bioactive and Skin-compatible Properties of Silk Sericin. *Korean J. Seric. Sci.* **43**(2): 109-115.
- 松永義明(1936) 統 絹糸の構造, 北條舒正編, 信教印刷柱式會社. p404.
- Passent. J. (1967) 統 絹糸の構造, 北條舒正編, 信教印刷柱式會社. p383.
- 椋田一郎・松下太郎(1937) 統 絹糸の構造, 北條舒正編, 信教印刷柱式會社. p404.
- 清水正徳(1941) 統 絹糸の構造, 北條舒正編, 信教印刷柱式會社. p404.
- Shimura(1979) Protein, Nuceic acid and Enzyme. 24:22.
- Spragne. K. U. (1975) 統 絹糸の構造, 北條舒正編, 信教印刷柱式會社. p383.
- Trougus. C. and Hess. K (1933) 統 絹糸の構造, 北條舒正編, 信教印刷柱式會社. p404.
- Tokutake, S. and Okuyama. T (1972) 統 絹糸の構造, 北條舒正編, 信教印刷柱式會社. p383.
- Tsukada, M (1979) Structural properties of silk sericin extracted by Mosher's method. *J. Seric. Sci. Japan.* **48**(4): 301-306.
- Watanabe, T(1959a) Studies on the sericin cocoon. (I) Chemical properties of the domestic silkworm spinning sericin cocoon. *Fac. Agri. Kyunshu Univ. Fukuoka.* 251-256.
- Watanabe, T. (1959b) Studies on the sericin cocoon. (II) Amino acid compositions of sericin A and B. *Fac. Agri. Kyushu Univ. Fukuoka.* 15-21.
- Watanabe, T. (1959c) Studies on the sericin cocoon. (III) Light scattering of sericin. *Fac. Agri. Kyunshu Univ. Fukuoka.* 375-380.
- Zhu, L. J., M. Arai. and K. Hirabayashi (1995) Comparison of sericin characteristics between silk glands and cocoon filaments. *J. Seric. Sci. Japan.* **64**(3): 209-213.