

紫外線照射量と絹フィブロインの変化との関係

坂口 育三*・小笠原 真次*

Ikuzo SAKAGUCHI and Shinji OGASAWARA ; Relation Between Ultraviolet Radiation Dosages and Changes of Silk Fibroin

(1959年9月20日受理)

絹繊維は太陽光線とくに紫外線により強力、伸度が低下し黄褐変する現象は古くから知られ、その主なる原因はフィブロインの非結晶領域中に含まれるチロシン、トリプトファンなどが紫外線により酸化分解を受けメラニン様物質に変わり、更にポリペプチド鎖が切斷し次第にフィブロイン分子が崩壊してゆくものとされている。著者らは紫外線照射量と強力、伸度、着色度およびチロシン、トリプトファンなどのアミノ酸の変化が照射量に対して指数函数的な関係を有するか、またこれらの性質の変化相互の間に何等かの関係があるか否かを知らうとして実験を試みた。

試料および実験法

1 供試材料：用いた絹糸は本学部製造の白色生糸を4本撚り合せ、生糸量に対し50倍量の蒸留水を加えオートクレーブを用い120°Cにて30分間2回精練を行つたもので、その織度は56,07 denierである。また15匁付絹羽二重を同様に精練して用いた。

2 紫外線の照射：光源としてマツダ殺菌ランプ GL-15型を用いた。このランプは一種の蛍光灯でありその主波長は2537 Åで殺菌線出力は2.9W、ランプの中央からの距離20cmにおける殺菌線照射度は600μW/cm²である。FERAUD, K. 氏らによればアミノ酸の選択吸収波長は約2400~2900 Åの範囲にあり、トリプトファンの場合は約2750 Åであるとしており、SVEDBERG氏らは多くの蛋白質の最高吸収波長は2750~2800 Åにありこれは含まれるチロシンとトリプトファンに原因するものとなし、祖父江氏らは絹の脆化は波長3000~4000 Åにおいて最も著しく惹起されるとなしている。これらの点から見ると主波長2537 Åは少し短い感はあるがランプの性能が明らかであることと、操作も簡単であることなど

の点からこのランプを用いた。

絹糸の照射は絹糸をキャビネ乾板サイズのガラス板に平行に一定の張力を与えながら巻きつけたものを用いランプの中央から20cmの距離で所定時間照射を行つた。絹羽二重は約20×30cm²の布を平らなベニヤ板に張り所定時間照射を行つた。

3 強力、伸度の測定：Schopper's Tester を用い温度20°C、湿度65%の恒温湿の部屋で行い、測定には20本宛を用いてその平均値を求め、対照区との差より減少率を求めた。

4 着色度の測定：紫外線による黄褐変は繊維表面より生ずるものと考え宮岡氏らの方法にならい Beckman 型光電分光光度計を用い照射時間と変色との関係を波長380mμと480mμの光の反射率を測定し反射率の減少度にて表わした。

5 チロシンとトリプトファンの定量：チロシンの定量は Folin氏法により行つた。トリプトファンの定量は p-dimethyl aminobenzaldehyde 法によつた。但し固体試料とp-D. A. B. を19n H₂SO₄に溶解後、NaNO₂水溶液を加えて発色せしめるまでの放置時間は5時間とした。

6 紫外線照射量と変化函数：紫外線の照射量と物理的および化学的な変化量との間の関係を知るため変化量は指数函数的関係に従うものと仮定して、実際にどの程度この仮定を満足するかを各々の結果について調べた。

用いた関係式は、問題とする変化量の残存率をSとすると次のとおりである。

$$S = P/P_0 = e^{-IT/D} \dots \dots \dots (1)$$

P, P₀ ; 紫外線照射後および照射前の強力、伸度またはアミノ酸量

I ; 紫外線放射照射度 (mW/cm²)

T ; 紫外線照射時間 (H)

* 信州大学繊維学部繊維化学科天然繊維化学教室

D ; 残存する強力, 伸度または アミノ酸量を紫外線照射前の $1/e=36.8\%$ とするのに必要な照射量 ($mW \cdot H/cm^2$)

実際には計算に便利なよう, (1)式を常用対数に書き直した次式を用いる。

$$S = P/P_0 = 10^{-IT/E} \dots\dots\dots(2)$$

E ; 残存する強力, 伸度または アミノ酸量を紫外線照射前の $1/10$ とするのに必要な照射量 ($mW \cdot H/cm^2$)

実験の結果が良く(2)式にあてはまるならば I および E は定数ゆえ S は変数 T のみの関数であるが実際には S が多少の偏差を生ずることは止むを得ない。したがって個々の場合に E は S の偏差につれて変動する。しかし全体的に(2)式をほぼ満足するものならば個々の E の調和平均値 E_H をもつて(2)式にあてはめることが出来る。若し E の変動がそれ以上に大きいものであるとすれば(2)式は適用出来ないわけであり, ここに E をもつて実験結果が指数関数的関係を満たすか否かを検定する指標とすることが出来ると云えるわけである。

なお, E の調和平均値 E_H は, E の逆数の相加平均を作り, 更にこれの逆数をとつたものである。

実験結果および考察

1 紫外線の照射時間と強力, 伸度の減少率を調べた結果は Fig.1 のとおりであり 照射により, 強力, 伸度の減少

率は伸度の減少率よりも少く, 何れも25時間ぐらまでの減少率が大きいで以後は緩慢になる。この結果は中条氏の成績と同様の傾向を示した。

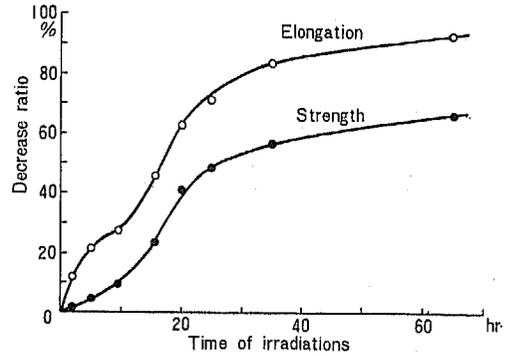


Fig. 1 Decrease ratios in the tensile strength and elongation exposed to ultraviolet radiations.

つぎに(2)式を用い紫外線照射による変化傾向を知るため定数 E を計算した結果は Table 1 のとおりであり, 強力における変化では照射時間が約10時間までは E の値が大きく, したがって紫外線による脆化に対して少々抵抗を示し, 約20時間以後は E の値は各照射時間において夫夫近い値を示し, 照射量と強力, 伸度の減少率は(2)式をほぼ満足することを示した。

Table 1 Constant of exponential function in the tensile strength and elongation exposed to ultraviolet radiations.

exposed time hr	strength			elongation		
	strength g/d	decrease ratio %	E[mW/cm ²]	elongation %	decrease ratio %	E[mW/cm ²]
0	3.69	0	—	11.78	0	—
2	3.66	0.8	344*	10.35	12.1	21.4
5	3.52	4.6	147*	9.27	21.3	28.8
9.5	3.33	9.5	131*	8.57	27.2	41.3
15.5	2.82	23.5	79.9	6.39	45.8	35.0
20	2.44	40.9	52.4	4.43	62.4	28.2
25	2.18	48.2	52.6	4.03	71.1	27.8
35	1.60	56.6	57.9	1.95	83.4	26.9
65	1.25	66.1	83.2	0.89	92.4	34.8
			$E_H=62.6$			$E_H=29.5$

E_H ; Harmonic mean.

* Not adopted for harmonic mean

伸度の場合は $E_H=29.5$ が得られ各照射時間における E の値に多少の変動はあるがほぼ近い値を示す。したがって照射量と伸度の減少率は一定の関係に従うことを認めた。

2 紫外線照射時間と着色度との関係を反射率の減少率¹⁵⁾をもつて表わした結果は Fig 2 のとおりであり宮岡氏

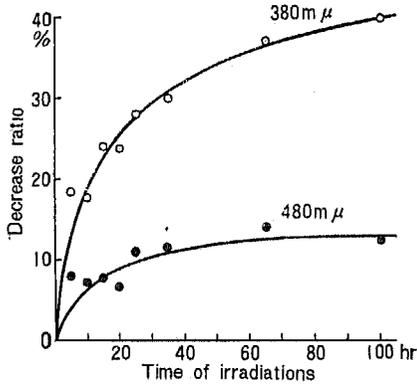


Fig. 2 Decrease ratios in the reflectance exposed to ultraviolet radiations.

によれば380mμ附近では黄変を示し、480mμ附近では赤変を示す。この実測の結果も380mμにおける反射率の減少率は480mμのそれより大である。すなわち黄変度が大である。

つぎに紫外線照射量と反射率の減少率との間について(2)式を仮定するには $t \rightarrow \infty$ において $P \rightarrow 0$ でなければならないが実際にこの様なことはあり得ず、しかがって $P \rightarrow a$ なる値を仮定して計算しなければならない。

今、照射後の反射率を Q 、照射前の反射率を Q_0 とすれば、 $P=Q-a$ 、 $P_0=Q_0-a$ 、これを(2)式に代入して

$$S = (Q - a) / (Q_0 - a) = 10^{-IT/E} \dots \dots \dots (3)$$

$$\therefore a = \frac{Q_0 10^{-IT/E} - Q}{10^{-IT/E} - 1}$$

したがって a は任意の二組の実測値の連立方程式から求め得る。しかしこの方法は実測値の変動を考えると余り良い方法とは云えず、むしろ100時間の照射を行つた附近で反射率がほぼ一定となる点を利用してこの時の値を近似的に a として計算するのが便利であるので、その方法により計算した結果は Table 2 のとおりであり、結果は(3)式を良く満足している。

Table 2 Constant of exponential function in the reflectance.

exposed time hr	380mμ			480mμ		
	reflectance%	decrease ratio%	E [mW/cm ²]	reflectance%	decrease ratio%	E [mW/cm ²]
0	100	0	—	100	0	—
5	81.6	18.4	11.2*	91.9	8.1	8.08*
10	82.4	17.6	23.6	92.8	7.2	19.3
15	76.1	23.9	22.5	92.2	7.8	25.7
20	76.3	23.7	30.5	93.4	6.6	43.7
25	72.0	28.0	28.5	89.0	11.0	22.8
35	70.0	30.0	34.5	88.4	11.6	28.0
65	62.9	37.1	33.4	85.9	14.1	—
100	60.2	39.8	—	88.7	11.3	—
			$E_H=28.1$			$E_H=23.5$

E_H ; Harmonic mean

*..... Not adopted for harmonic mean.

3 紫外線照射量とチロシンおよびトリプトファンの減少率を見た結果は Fig.3 のとおりであり、チロシンの減少率はトリプトファンの減少率に比してはるかに少く、この結果は岡本氏らの結果と一致する。なお先に γ 線照射^{16~18)}絹のチロシンおよびトリプトファンの変化を見た

結果も同様の成績を示したが、この点を更に確かめるため同じ試料につき再度定量を行いその変化を見た結果は Fig.4 の如くで、 γ 線照射の場合も紫外線照射の場合と全く同じ傾向を示すことを知つた。

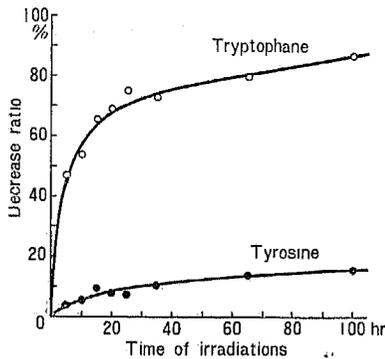


Fig. 3 Decrease ratios in tyrosine and tryptophane exposed to ultraviolet radiations.

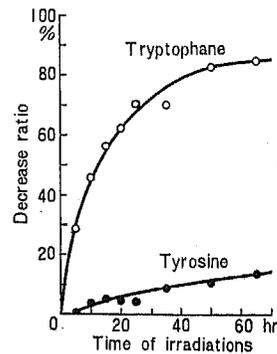


Fig. 4 Decrease ratios in tyrosine and tryptophane exposed to gamma rays.

Table 3 Constant of exponential function in the tyrosine and tryptophane.

exposed time hr	tyrosine			tryptophane		
	tyrosine %	decrease ratio %	E [mW/cm ²]	tryptophane %	decrease ratio %	E [mW/cm ²]
0	12.08	0	—	0.606	0	—
5	11.62	3.80	179	0.322	46.9	10.9
10	11.41	5.54	242	0.275	53.7	17.9
15	10.91	9.68	204	0.209	65.6	19.4
20	11.12	7.94	334	0.188	69.0	23.6
25	11.19	7.37	451	0.150	75.3	24.7
35	10.80	10.6	433	0.165	72.8	37.2
65	10.39	14.0	597	0.120	80.2	55.4
100	10.15	16.0	794	0.075	87.6	66.3
			$E_H=319$			$E_H=23.3$

E_H ; Harmonic mean.

つぎに紫外線の照射量とアミノ酸の減少率を(2)式により計算した結果は Table 3 に示すごとくチロシンはトリプトファンに比して分解されにくく100時間の照射でもわずか16%減少するのみである。減少率も(2)式を満足せず、 E_H も他に比して約10倍の値を示し、これより見てチロシンが黄褐斑の主要原因となるものかどうかは疑わしい。

トリプトファンにおいては E は時間の増加にしたがって増大している。このことは時間と共にトリプトファンの分解が生じ難くなることを示す。トリプトファンがチロシンよりも速かに分解されメラニン様色素となることはその構造からも推察される。

以上、1, 2, 3などの結果より、紫外線の作用が

主としてチロシン、トリプトファンなどの芳香族アミノ酸に作用すると見られることから、これらのアミノ酸が比較的少量に存在する非結晶領域がまず分解されることが考えられ、したがって照射の影響が強力な面に現われるのは時間的に遅れるものと想像され Table 1 においてもその傾向が現われている。しかし繊維の伸度は非結晶領域の性質に由来するところが多く、したがってチロシン、トリプトファンなどの影響もまた顕著になる。したがって伸度は照射初期より減少率が多くなる。

なお、夫々の E の調和平均値 E_H の中で近いものは

伸度	= 29.5
380 μ 反射率	= 28.1
480 μ 反射率	= 23.5
トリプトファン	= 23.3

となり大体近似的な値を示すことより見て、これらの性質の変化と紫外線照射量との関係は同一の指数関数関係を有することが考えられる。

なお、強力の $E_H=62.6$ は伸度、反射率、トリプトファンのその約2倍の値を示し、トリプトファンやチロシンの変化とは関係が少ないことを示す。チロシンの $E_H=319$ は更に10倍の値を示し、黄褐変や伸度に直接大きな影響のないことが推察される。

総 括

精練絹糸および絹羽二重を用い、紫外線の光源としてマツダ殺菌ランプ GL-15 型を用いて紫外線の照射量と強力、伸度の変化、着色度、チロシンおよびトリプトファン量の変化などとの関係を調べそれらを指数函数的に考察し次の結果を得た。

伸度、着色度、トリプトファンの変化は紫外線の照射量と夫々同一の指数函数的な変化をなし、強力およびチロシンの変化は夫々異なる変化を示すことが判つた。

文 献

- 1) C. ELLIS & A. A. WELLS : The chemical action of ultraviolet rays, 621, (1941), REINHOLD PUBLISHING Co.
- 2) 宮岡宇一郎・清水融：織学誌, 11, (4), 209, 214 (1955)
- 3) 小幡弥太郎・坂村貞雄：農化誌, 27, 769 (1953)
- 4) Ratherford H. A., M. Harris : Amer. Dye. Rept. 30, (14), 345 (1941)
- 5) 西 寿巳：日蚕誌, 28, (3), 191 (1959)
- 6) 中条紀三：日蚕誌, 23, (6), 366 (1954)
- 7) 岡本奨：織学誌, 9, (6), 284 (1953)
- 8) ———— : ————, 10, (12), 629 (1954)
- 9) 中西正喜・小林啓：日蚕誌, 22, (30), 117 (1953)
- 10) FERAUD. K., DUNN. M. S., & KAPLAN. J., : J. Biol. Chem., 112, 323 (1935)
- 11) 1)に同じ, 670
- 12) 祖父江寛・松崎啓・村上謙吉・長谷川昭平：織学誌, 10, (2), 79 (1954)
- 13) 2)に同じ, 11, (4), 209 (1955)
- 14) 赤堀四郎・水島三一郎：蛋白質化学, 1, 256 (1954)
- 15) ———— . ———— : 蛋白質化学, 1, 258 (1954)
- 16) 岡本奨・木村利三：織学誌, 10, (12), 629 (1954)
- 17) ———— . 今井其枝：織学誌, 13, (3), 139 (1957)
- 18) ———— . 菊池雅天：日蚕誌, 27, (6), 367 (1958)
- 19) 坂口育三・清水周・武田久米子：信大織報, 7, 141 (1957)

Summary

The samples used were degummed silk yarn and glossy silk cloth. Matsuda Germicidal Lamp (Tokyo Shibaura Electric Co.) were used as the source of ultraviolet radiations, the characteristics of this lamp were; the wave-length of maximum intensity was about 2537 Å, the germicidal generating power was 2.9W, the exposure of germicidal energy was 600 μW/cm² at the distance of 20cm from center of the tubulous lamp.

The relation was investigated between ultraviolet radiation dosages and changes of these silk fibroin properties which were tencile strength, elongation, colouring degrees, tyrosine and tryptophane.

The results obtained were considered as the exponential function. Elongation, colouring degrees and tryptophane were respectively changed with the same exponential function, but tencile strength and tyrosine were changed independently of this function.

(Laboratory of Natural Textile Chemistry, Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu University)