

# 粘度より見たセリシンの変性

高木春郎\*・飯島莊資\*・横内和多良\*

Haruo TAKAGI, Sōji IJIMA and Wataro YOKOUCHI :

Viscometric Study on the Denaturation of Sericin

(1956年10月1日受理)

## 緒 言

繭層セリシンは単一なものではなく二種或はそれ以上の性質の異なるものが錯合していることは古くより知られているが、またセリシンは乾熱、湿熱その他の作用により一般に水に対する溶解性を減少する。この難溶化の原因はセリシンの変性であるとされているが、製糸の各工程に於いては極めて重要な問題である。すなわち乾繭に於いて温度が問題になり、熱風乾燥や低温風力乾燥が取入れられ、また赤外線乾燥が研究されたのもすべていわゆるセリシンの変性を極力防ぐため或は後の繰糸工程に都合のよい程度に変性を起させるためである。貯繭方法により解舒に影響を来たすのもセリシンの変性が最大の因子である。また煮繭前の水浸漬処理や最近研究され実用化されてきた赤外線煮繭等もセリシンの変性と関係あるものと考えられ、外中内層の均一な煮熱という問題と共に煮繭に於いても変性は重要な問題である。このように製糸の各工程では内容的にはセリシンの変性に関係ある問題が極めて多く従つて現象的に多くの試験が行われているが、いわゆるセリシンの変性機構すなわち化学的或いは物理化学的の解釈については不明の点が多い。セリシンが複雑な高分子化合物である蛋白質でありその化学構造も判明していない現在変性の機構も不明であるのはやむを得ないが、この方面の研究の進展は追々製糸の技術に貢献してくるものと考えられる。

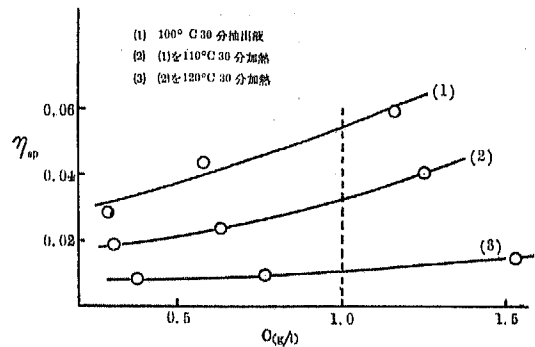
著者等は種々の処理を施した繭層セリシン溶液の粘度を測定し興味ある結果を得たので報告する。

## 実験および考察

### 1) 繭層セリシン溶液の加熱による粘度変化

他の多くの物理化学的研究手段と同様粘度の測定を行うためには溶液にする必要があり、従つて繭層セリシンを溶解する過程に於いてセリシン分子に変化の起らないことが望ましい。しかるにセリシン溶液は伊藤氏等<sup>1)</sup>の報告もあるごとく加熱により粘度はかなり低下する。

第1図は生繭層(昭和30年秋産、日光×万華)6gに蒸留水300ccを加え100°Cで30分間処理しセリシンを抽出した溶液の分量をとり、この溶液および2倍、4倍に稀釈し



第1図 セリシン溶液の加熱による粘度低下

た溶液の粘度を25°Cの恒温水槽中で Ostwald 粘度計で測定し、残りの液は直ちに加圧釜中で110°Cで30分間加熱し、この液の液は上と同様粘度の測定を行い、残りの液は更に120°Cで30分間加熱後同様粘度測定を行つた結果である。加熱条件の強くなるに従つて同一濃度に於ける粘度が低下することが分る。従つて繭層からセリシンを抽出する過程に於いて或る程度粘度の低下の現象が起きていると考えられ、溶液の物理化学的測定のための繭層セリシンの抽出条件としては、抽出量の多いということの他に一定濃度における粘度が大きい点を見出すことが必要と考えられる。

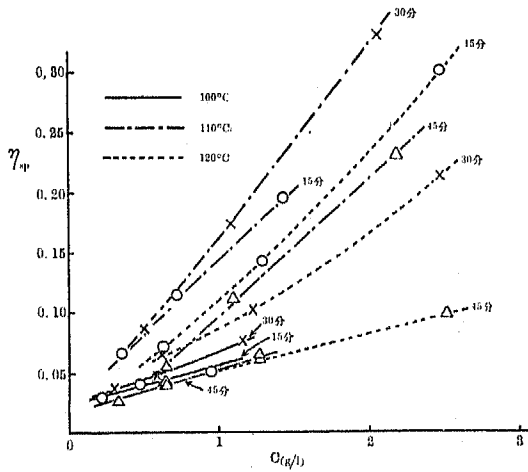
### 2) 繭層セリシンの抽出条件と粘度

繭層18gをとり各繭層とも縦に9等分して9区に分け各区をそれぞれ100ccの蒸留水で加圧釜を用い100°C、110°C、120°C、の各温度において処理時間を15分、30分、45分と変化しセリシン溶液を作り、100°Cで抽出したものは原液及び2倍、4倍稀釈液について粘度を測定し、110°C、および120°Cで抽出した液は2倍、4倍および8倍稀釈液について粘度を測定し濃度と粘度との関係をえがいたものが第2図である。

この結果をみると120°Cで抽出したものは処理時間が

\* 信州大学繊維学部 製糸学研究室

長くなるに従い粘度が低下し先に行つた実験の傾向と同



第2図 抽出条件とセリシン溶液の粘度

じであるが、100°Cおよび110°C抽出区では30分処理区が最も粘度が大きくまた全般的に100°C抽出区より110°C抽出区の方が粘度が大きい。以上の実験結果より菌層から最初に抽出されるセリシンは清水氏<sup>23)</sup>の云うセリシンIが多く一定濃度における粘度が小であり、後に抽出される難溶性セリシンは粘度が大きい、抽出条件が高温長時間になると分子の崩壊が原因すると思われる粘度低下が起る。結局110°C、30分、あるいは本実験では行わなかつたが120°C、10分附近の抽出条件はセリシンの抽出量も多く又分子の崩壊なども比較的少く、物理化学的測定のためには適当なものと考えられる。

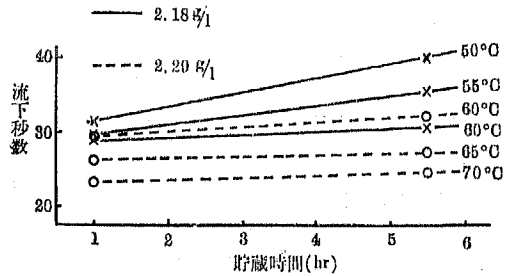
3) セリシン溶液の放置による粘度変化

セリシン溶液は温度が低い場合にはゲル化する<sup>24)</sup>。従つてセリシン溶液は放置することにより当然粘度が増加すると考えられる。著者等が菌層から110°C、30分の処理条件で抽出したセリシン溶液およびこれを稀釈した溶液を常温に放置した場合の粘度変化を測定した結果は第1表の如くである。

第1表 菌層セリシン溶液の放置による $\eta_{sp}$ の変化 (常温放置)

濃度g/l	放置時間				
	0 hr	1 hr	2 hr	4 hr	21.5 hr
2.11	0.353	0.446	0.567	0.706	1.341
0.264	0.031	0.044	0.045	0.043	0.050

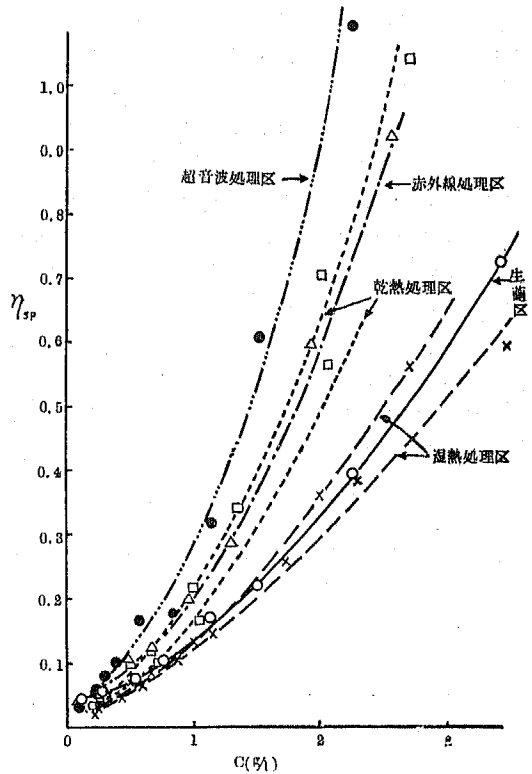
第1表の結果から分ることくセリシン溶液は常温放置により時間の経過と共に粘度が増大するがこの傾向は濃原溶液に於いて特に顕著である。しかし放置温度を60°C以上にすると粘度の変化は小さくなる。すなわち第3図の如くである。



第3図 セリシン溶液の貯蔵による粘度変化

4) 各種条件のセリシン溶液の粘度

次に述べるような種々の条件のセリシン溶液を作製しそれぞれの原液および1.5, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 40倍液の粘度の測定を行つた。各液とも速かに測定するよ



第4図 種々の条件のセリシン溶液の $\eta_{sp}$

う注意したが、さらに粘度の時間的変化を少くするため空気との接触面を最小限にして70°Cに貯えた後測定した。

試料 1. 生菌層抽出セリシン溶液 生菌層 6g に蒸溜水 300cc を加え110°C で30分加圧釜を用いて抽出したセリシン溶液。

試料 2 乾熱処理菌層抽出セリシン溶液 生菌層3g を乾燥器中で100°Cにて5時間加熱したものに蒸溜水150cc を加え110°Cで30分抽出したセリシン溶液

試料 3. 湿熱処理菌層抽出セリシン溶液 生菌層3g に100°Cの蒸気を2時間作用させた後蒸溜水 150cc を加え110°Cで30分抽出したセリシン溶液。

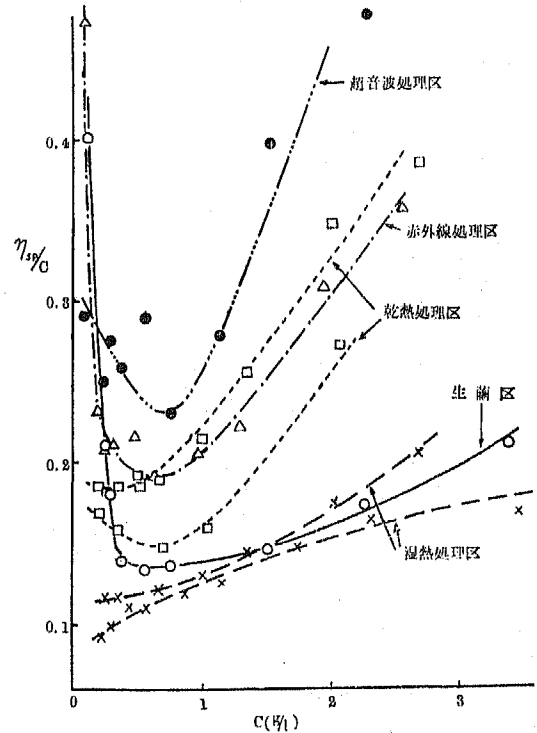
試料 4. 赤外線処理菌層抽出セリシン溶液 生菌層3g にトタン張木箱中にて赤外線 (250W電球) を30cmの距離から7時間 (65±5°C) 照射した後蒸溜水150ccを加え110°Cで30分抽出したセリシン溶液。

試料 5. 超音波照射セリシン溶液 試料1すなわち生菌層から抽出したセリシン溶液に超音波を10分間作用させた溶液、超音波発生装置は水晶板を用いた圧電式共振装置で発生音波の周波数は450K. C., 出力は100Wである。又超音波照射は水晶板上約3mmの一定位置に直径約3cmの試験管を固定して行つた。

以上の各液の粘度を測定した結果を $\eta_{sp}/C$  ( $=\eta_{rel}-1$ ) と濃度との関係で示したものが第4図である。

第4図から分る如く比較的高濃度に於ける $\eta_{sp}$ をみると生菌区と比較して乾熱処理区及び赤外線処理区は明かに大きい値を示している。但し抽出の際温度を110°Cに完全に保つことの困難性のためと考えられるが再現性はあまりよいとは云えない。また生菌層から抽出した溶液に超音波を照射したものは明かに粘度が増加している。これは榎本氏等<sup>4)</sup>の結果と異なるが超音波の条件が異なるためであろう。湿熱はセリシンの変性に対して最も影響を与えることが知られているが第4図の結果をみると生菌区と大差が見られない。ところが上の測定の結果を $\eta_{sp}/C$ と濃度との関係で示すと極めて興味ある結果が見られる。すなわち第5図の如くである。生菌区は解離性線状高分子化合物に特有な極小値をもつ曲線<sup>5)</sup>を示している。低濃度に於ける $\eta_{sp}/C$ の増大がはたして解離基の解離により鎖状分子の分子内反撥力により分子が長く伸びたために起きたものであるか否かは今後の研究に俟たなければ断定出来ないけれども、この傾向が赤外線処理区にも見られ、やや劣るが超音波照射区でも同様であり、また乾熱処理区に於いても幾分あらわれているが、湿熱

処理区に於いてほとんど消えてしまつてゐるのは極めて興味ある点と考えられる。この結果をみても湿熱処理された菌層のセリシンが生菌層のセリシンと非常に性質の異つたものになつてゐることがうかがわれる。



第5図 種々の条件のセリシン溶液の $\eta_{sp}/C$

## 結 言

菌層からセリシンを抽出する過程においては粘度の低下すなわちおそらくセリシン分子の崩壊がかなり行われるけれども、適当な抽出条件によると菌層上のセリシンの性質の相異が溶液に於いても明瞭に現われる。このことは種々の物理化学的研究手段が採用できることを意味する。本実験は粘度の測定を行つたのみで断定的な考察は出来ないけれども乾熱処理や赤外線処理した菌層のセリシン溶液の $\eta_{sp}$ が大きい値を示しているのは、これ等の処理によりセリシン分子内の水素結合等が切れ分子が伸びた状態で溶液中に溶解したか、分子相互間に水素結合などが出来て会合したか、或はその両方が行われたためと考えられる。セリシン溶液の加熱による粘度の低下がセリシン分子の崩壊によるものとすれば菌層へ種々の処理を行う過程にも或る程度ペプチド主鎖の切断も考

えられいわゆるセリシンの変性の現象は本来の変性の他加水分解等も加味されている可能性も考えられる。本実験で湿熱処理繭層から抽出したセリシン溶液の $\eta_{sp}/c-c$ 曲線が生繭から抽出した溶液と非常に異つた曲線を書くのに $\eta_{sp}$ はあまり変化していないのは、本来の意味の変性が強く行われると共に加水分解等もかなり行われたためではなからうか。また本実験では赤外線処理区の $\eta_{sp}/c-c$ 曲線が生繭区と類似し変性があまり行われていないと考えられるが、本実験に使用したのは赤外線電球で波長は比較的短いものであり、セリシンに対し最も吸収される $3\mu$ 或は $6\mu$ 程度<sup>6)</sup>のものを使用すれば幾分異なる結果が得られるかも知れない。尚煮繭工程中に使用する場合には水分子による赤外線の吸収も大きく強い湿熱の作用により本実験の結果とは全く逆の結果が得られることも想像され得る。

### 総 括

種々の条件のセリシン溶液について粘度の測定を行い次の結果を得た。

1) 繭層からセリシンを抽出する過程中に粘度の低下が起るが適当な抽出条件をえらべば繭層上のセリシンの性質の相異が溶液になつてからも見られる。110°C 30分或は120°C、10分附近の抽出条件は物理化学的の測定を行うためには適当なものと考えられる。

2) 60°~70°Cにセリシン溶液を貯蔵した場合は粘度はあまり変化しない。

3) 生繭層から抽出したセリシン溶液の $\eta_{sp}/c-c$ の関係は解離性線状高分子化合物に特有の極小をもつ曲線を示す。

4) 赤外線照射(但し電球)繭層より抽出したセリシン溶液も3)と同様の傾向が見られ、乾熱処理繭層より抽出した溶液ではこの傾向は大部小さくなる。湿熱処理繭層より抽出した溶液ではほとんどがこの傾向がなくなる。

5) 乾熱処理繭層および赤外線処理繭層から抽出したセリシン溶液の比較的高濃度に於ける $\eta_{sp}$ は生繭層より抽出した液より大である。しかるに変性が最も起きていると考えられる湿熱処理繭層より抽出した液の $\eta_{sp}$ は生繭層のものと同差がない。セリシンの変性と云われる現象は本来の意味の変性の他にペプチド鎖の切断すなわち加水分解もかなり起きていると考えられる。

6) セリシン溶液に超音波を作用すると超音波の条件により $\eta_{sp}$ が増大することがある。

終りに臨み御指導を賜つた当学部伊藤教授に感謝の意を表す。また実験に使用した赤外線照射装置、超音波発生装置、高圧釜はそれぞれ当学部萩原教授、呉教授、石川講師の御好意により使用したものであり感謝の意を表す。

尚本研究は昭和30年度文部省助成金によるものであり、大要は日本蚕糸学会、第26回学術講演会(昭和31年4月)に於いて発表した。

### 文 献

- 1) 伊藤 武男・小森 康三：日農化, 15, 300 (1939)
- 2) 清水 正徳：蚕試報, 10, 441 (1940)
- 3) 金子 英雄：日農化, 7, 226 (1931)
- 4) 榎本陸・原利光：蚕糸研究, 1, 66 (1952)
- 5) 中川鶴太郎：日化, 72, 626 (1951)  
P. J. FLORV: Principles of Polymer Chemistry  
p635 (1953)
- 6) 倉谷 健治：蛋白質化学(安藤・倉谷編集) p. 92  
(1955)

### Summary

By measuring the viscosity of sericin solutions under various conditions the following results were obtained.

1) During the process of extracting sericin from cocoon fibers a slight lowering of viscosity is observed to occur; nevertheless, if suitable conditions are chosen for the extraction, the difference of qualities of variously treated sericin on the cocoon layers can be, by means of viscometry, followed up to the solutions of the extracted sericin. The condition of extraction at 110°C for 30 min, or at 120°C for 10 min, seems to be suitable for physicochemical measurements.

2) When stored at 60~70°C, the viscosity of the sericin solutions shows no appreciable change.

3) The  $\eta_{sp}/c-c$ -curve for the solution of sericin extracted from raw cocoon fibers shows a minimum characteristic of the ionic linear high molecular substances (polyelectrolytes).

4) The solution of sericin which was extracted from cocoon fibers exposed to ultrared ray shows the same tendency as in 3). In the case of sericin solution from the fibers of cocoon which was treated with dry heat this tendency is slight. Lastly, the

solution from fibers of cocoon treated with wet heat shows hardly any such tendency.

5) The  $\eta_{sp}$  at a comparatively high concentration of the sericin solution from the cocoon treated with dry heat or ultrared ray is higher than that of the solution from the raw cocoon. But the  $\eta_{sp}$  of the solution from the wet-heat-treated and apparently the most denatured cocoon fibers showed no appreci-

able difference from  $\eta_{sp}$  for the raw cocoon fibers.

The phenomenon which is called the denaturation of sericin seems to involve some ruptures of peptide chain (hydrolytic dissociation) in addition to the aspects of denaturation in the usual sense.

6) If a sericin solution is treated with ultrasonic wave,  $\eta_{sp}$  of the solution may increase according to the conditions of ultrasonic waves.