

蚕卵, 蚕蛹, 桑葉及び絹纖維中の鉄について

阿久津伊平*

Ihei Akutsu : The Iron Content of Silkworm Eggs, Pupae, Mulberry Leaves, and Silk Fibers.

(1956年10月1日受理)

緒言

銅, マンガン, 亜鉛等と共に生物体の生育上必要で欠くことのできない微量要素の一つである鉄は植物体においては葉緑素の構成成分ではないが, その生成にマンガと同じように重要なもので, これが欠乏すると萎黄病的症状を呈してくる。動物体内においては赤血球中に含まれている色素蛋白質であるヘモグロビンの構成成分であり, 呼吸に際して酸素を運び触媒的な働きをしているものである。またカタラーゼ, ペルオキシダーゼ, チトクローム等の酵素も鉄を含んでおり, その作用は極めて複雑なものといわれている。

著者はさきにより蚕卵, 蚕蛹等の銅, マンガン, 亜鉛の含有量について報告したが, 本報においては鉄の含有量について分析定量した結果を報告する。

これ等の無機微量成分についてはこれ迄赤尾見氏²⁾のすぐれた業績があり, 鉄の定量は FePO_4 として沈澱分離し, Berlinerblau として比色されている。

微量の鉄の比色定量法としては *a, a'*-Bipyridyl, Thiocyanate, Mercaptoacetic acid, Nitroso-R salt, Sulfosalicylic acid, *o*-Phenanthroline 法等極めて多数のものが研究発表されているが, このうちで最も正確なものとされている *o*-Phenanthroline 法を用い比色定量を行った。

これは第一鉄イオンと *o*-Phenanthroline と反応して生ずる橙赤色の醋塩に基づくものである。

試料の分解は硫酸を用いるとカルシウムを多量に含んでいる桑葉や繭層等では難溶性の硫酸カルシウムが析出して困るので, 硝酸と過塩素酸のみによる湿式法³⁾によつて実施した。

実験の部

試料 : 桑葉は汚染されていない清浄な生葉を採取して電気定温乾燥器で 80°C において乾燥後瑪瑙製乳鉢にて粉碎して用いた。蚕卵, 蚕蛹, 絹フィブロインはさきに報告した場合と同様に処理して採取した。これ等

の試料は何れも鉄の混入することのないように注意を払つた。

実験方法⁴⁾ : この実験において使用した硝酸は特級品を再溜精製し, 他の試薬も成可く純度の高い特級品を使用した。

pH 3.5 緩衝溶液 : 2M-酢酸ソーダ 6.4ml に 2M-酢酸 93.6ml を加えて 1 l に稀釈する。

pH 4.5 緩衝溶液 : 2M-酢酸ソーダ 43ml に 2M-酢酸 57ml を加えて 1 l に稀釈する。

ハイドロキノン溶液 : ハイドロキノン 0.4g を pH 4.5 の緩衝溶液 40ml に溶解する。冷暗所に貯え, 着色してきたら新しく調製し直す。

***o*-Phenanthroline 溶液** : *o*-Phenanthroline 塩酸塩 $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶 (メルク製) 0.5g を 200ml の水に溶解し, 冷暗所に貯える。

鉄標準溶液 : 再結晶精製硫酸第一鉄アンモニウム $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.7021g を水に溶解し, 濃硫酸 2ml を加えて 1 l に稀釈する。この溶液 1ml は Fe 0.1mg を含有する。これを更に 10 倍に稀釈して用いる。

試料適量を精秤して 300ml の Kjeldahl flask に移し, 濃硝酸 20~30ml を加え注意しておだやかに小さい焰で加熱し, 有機物を大部分酸化分解してから 70% 過塩素酸 10ml を加えて, 殆んど無色透明の溶液を得る迄加熱を続ける。冷却してから約 50ml の水を加え加熱濃縮して過塩素酸をできるだけ駆逐しておく。冷却後少量の水を加え温めて固形物を溶解し, 100ml メスフラスコに移し標線まで稀釈する。

この試料溶液 10ml を 25ml の共栓平底比色管にとる。また別に予めブロムフェノールブルー指示薬数滴を加えて試料溶液 10ml の pH を 3.5 とするのに必要な 2M-酢酸ソーダ溶液の容積を滴定して求めておく。

次にさきの比色管の方にハイドロキノン溶液 1ml, *o*-Phenanthroline 溶液 2ml を加えてから, 予め滴定により求めておいた 2M-酢酸ソーダ溶液の等容積を加え, 水で 25ml に稀釈し混合して 1 時間放置する。発色した橙赤色を標準列法により比色し, ブランクを行つて補正を加える。

* 信州大学繊維学部 化学教室

試料	採取量 (g)	水分 (%)	試料1g中の鉄含有量		備考
			新鮮物 (r)	乾鮮 (r)	
蚕 卵	4.0579	64.56	22.92 (23.66)	64.67 (71.11)	長光×信和
"	4.0568	63.74	25.14	69.34	支124×日124
蚕 蛹	4.1206	7.94	—	26.36 (18.86)	日122×支122
桑 葉	2.0832	6.87	—	123.62 (62.44)	市 平
緑 茶	1.9645	9.98	—	135.71	
白色繭層	6.1412	10.25	9.77 (2.44)	10.08 (2.69)	白馬×天竜
黄色繭層	6.0213	10.09	9.96	11.08	
柞蚕繭層	5.0054	10.02	32.96	36.64	
天蚕繭層	5.2375	9.66	36.28	49.16	
絹フィブ ロイン	9.7799	9.52	2.05	2.26	

考察並に要約

定量の結果は表に示した通りで、括弧内の数値は赤尾氏により得られたものを示す。

これによつて蚕卵と桑葉中の鉄含有量は何れも相当高い値を示しており、特に桑葉中には多量に含まれていることが知られる。

Peterson, Elvehjem 両氏⁵⁾により定量された数例を挙げると鶏卵の卵黄 76.0, 牡蠣 81.4, チーズ 13.8, ホーレン草 66.0, パセリ 192.1 r/g (fresh matter) で、蚕卵に鶏卵の卵黄と大体同じ位の鉄があるのは興味あることである。野菜でもビタミン類の豊富な着色の濃厚な部分に鉄分が豊富に蓄積されているから、生長力旺盛でビタミンに富む桑や茶のような植物の葉は特に鉄分も多く含んでいるのであろう。勿論これは土壤の状態や採取時期等によつても異なるのであるが、植物の鉄含有量は通例 10~250 r/g (dry matter) であると言われている。

蚕蛹中には亜鉛の場合と異り予想したほど多くは含まれていなかった。

繭層において家蚕よりも野蚕の方に鉄が多いのは亜鉛やマンガンの場合と同様であるが、灰分と色素等の含有量の相違によるものであろう。亜鉛やマンガンを等と比較して家蚕繭層でも割合に鉄が多く、殊に天蚕、柞蚕には多く含まれていることが知られる。

絹フィブロインに少ないのは灰分含有量の少ない関係からも当然であろう。

以上の諸試料中の鉄含有量について従来報告されているもの⁵⁾は大部分灰分中の%であるが、これ等の値から

計算してみると、著者の得た値に比較して著しく過大となり、非常に大量の鉄が含まれているものもある。恐らく定量法や試料の相違によるものと考えられるが更に研究を要する問題である。

中田太郎氏⁷⁾は蚕卵の無機成分と蚕種の生産された環境とは関係があり、若干の無機成分について土壤、桑葉、蚕児、蚕蛹、蚕蛾、蚕卵の間に関連性があるようであるということを描きされているが、これは著者も以前より考究中の問題であり、微量成分を精密に分析定量して蚕卵や蚕蛹等の生産された環境を推定することも不可能なことではないと考えている。

結局諸種の元素、殊に原子価の変化するものの多い重金属元素は蚕卵や蚕蛹等の中に濃縮、蓄積されて生物学的に重要な影響を与えているものと推定されるのである。この濃縮されて行く機構や、それ等の元素の輪廻の有様を究明することは非常に困難なことではあるが将来重要な問題であると思われる。

以上の研究にあたり貴重な試料を頂いた長野県蚕業試験場松本支場長山崎寿氏、上田蚕種協同組合、並びに種々御指導と御便宜を賜った本学部長伊藤武男博士、須田圭二先生に対し厚く御礼申し上げる。

文 献

- (1) 阿久津：信大繊維研報，2，106 (1952)；4，85 (1954)；5，142 (1955)
- (2) ARAO, A. : J. Biochem., 30, 303 (1939)
- (3) COOK, J. W. : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 48 (1941)
- GIESERING, J. E., SNIDER, H. J., and GETZ, C. A. : Ibid., 7, 185 (1935)
- GERRITZ, H. W. : Ibid., 7, 167 (1935)
- (4) SAYWELL, L. G., and CUNNINGHAM, B. B. : Ibid., 9, 67 (1937)
- HUMMEL, F. C., and WILLARD, H. H. : Ibid., 10, 13 (1938)
- FORTUNE, W. B., and MELLON, M. G. : Ibid., 10, 60 (1938)
- BANEMER, S. L., and SCHAIBLE, P. J. : Ibid., 16, 317 (1944)
- COWLING, H., and BENN, E. J. : J. Assoc. Official Agr. Chem., 25, 555 (1942)
- PIPER, C. S. : Soil and Plant Analysis (1950)
- (5) PETERSON, W. H., and ELVEHJEM, C. A. : J. Biol.

Chem., 78, 215 (1928)

- (6) 尾崎 準一：蚕糸化学と副産物利用
井上 柳梧：絹糸学
- (7) 中田太郎・宮沢誉：日本蚕糸学雑誌, 19, 481 (1950)

Summary

Minute quantities of iron in biological materials, such as silkworm eggs, pupae, mulberry leaves, cocoon fibers, and silk fibroin, have been determined colorimetrically with a *o*-phenanthroline method. In this investigation the organic matter has been destroyed by digestion with nitric and perchloric acids.

As determined by the *o*-phenanthroline method, the amounts expressed in γ per g of iron in various sam-

ples were as follows : silkworm eggs 25.14 (fresh) ; 69.34, pupae 26.36, mulberry leaves 123.62, green tea leaves 135.71, white cocoon fibers 10.89, yellow cocoon fibers 11.08, tussah silk cocoons 36.64, Yamamai silk cocoons 40.16, silk fibroin 2.26. All these determinations were made on dry materials unless otherwise stated.

The iron content of mulberry leaves and silkworm eggs were found to be strikingly high.

Wild silk cocoons, such as tussah and Yamamai, contained much more iron than mulberry silk ones.

Silk fibroin containing but little ash was very low in iron.

(Chemical Laboratory, Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu University).