

昭和十二年一月

報 文

絹絲構造に関する研究

金子英雄

Hideo KANEKO:—Studies on the structure of the silk-fibre.

緒 言

絹繊維の構造に関しては古くより比較的容易に観察されうる結果から、絹絲の中心体をなす Fibroin と其の外周を包む Sericin との兩蛋白質より成る事は知られてゐた。然し Fibroin と Sericin との関係並びに Fibroin の繊維構造に関しては闡明せられた點は極めて少ない。僅か後者に對しては X 線分析の結果から然かも X 線的に現はれうる成分に就いてアミノ酸鎖狀結合体たる Polypeptide 連鎖が定方向排列をなしてミセルを形成し、ミセルの規則正しき聚合によつて fibril を生ずるものと推定されるに至つた。然らばその Polypeptide 連鎖は如何なる種類のアミノ酸から構造されて居るであらうか。多くの場合絹繊維の主要アミノ酸たる Glycine と Alanine との反覆結合体を想像してゐるに過ぎない。尙絹絲の部分的加水分解から次の如き Peptide が得られてゐるが、この結果から直ちに Polypeptide の長い連鎖を推定する事は困難であらう。分離せられた主なる Peptide としては後述の呈色反應に關聯して分類し

- (1) Glycyl-d. alanine anhydride, Glycyl-1. tyrosine anhydride, Glycyl-1. tyrosine,
2. Glycyl-d. alanyl-1. tyrosine, Glycyl-alanyl-2. tyrosine anhydride, Glycyl-seryl-
-prolyl-tyrosine etc.
- (2) 2. 1. alanyl-1. alanyl-glycine, 2. tyrosyl-2. glycyl-alanine anhydride etc.
- (3) Seryl-prolyl-tyrosyl-proline etc.

などである。従つて Polypeptide 連鎖の考察に對しては、より一層部分的分解の結果と完全分解によるアミノ酸分離の改良などが必要である。

擬て Fibroin fibre の構造に關しては小原博士¹⁾は其の膨潤性の實驗より中心層の存在を唱へ、昨年豊田今吉氏²⁾は生絹繊維構造に關して次の如き考察をなした、即ち生絹及び本練絲は普通状態で煮沸する時は Sericin が絶えず溶出して Biuret 反應が明かに見られる結果から絹繊維は外殼セリシン(通常のセリシン)の外にフィブロイン・ミセル相互間を接合する「接合セ

リシン」(同氏の命名せるもの)が存在して Fibroin fibre を形成し、アルカリ溶液、酸液又は高温で水を作用せしめると忽ち「接合セリシン」は深く冴され、ミセルによる構成物に異變を生じ遂に絹フィブロイン繊維は崩壊を來すものとした。

著者⁽⁵⁾は Fibroin の成分の分別物質の染色性より蛋白質粒子の界面上イオン基の電荷の状態から最も排列凝集性に富む Fibroin A成分が Fibroin B成分の一つ (Fibroin B₁) と結合して unit fibril を構成し定方向排列をなし、他の Fibroin 成分 (Fibroin B₂ 及び B₃) は更らに化學的結合によつて unit fibril を接着して絹フィブロイン繊維を形成するものと推定した。この Fibroin B₁ 及び B₂ 等は明かに Sericin とは異なり X線圖も亦 Fibroin fibre の與へるものに略一致してゐる。但し酸やアルカリ等に對しては Fibroin A より抵抗性少なく最初に分散溶出するものと考へられる。W. Zimmermann 氏⁽⁶⁾が少量の Glycine の檢出に用ゐた o. Phthalaldehyde 試藥 (Z. 試藥と以下略記) を用ゐて Sericin の存在又は混在並びに Fibroin に對するアルカリ物質の作用による損傷程度を簡便に檢する事を得るので實驗の一部を略述しようと思ふ。

1. Z. 試藥の amino acid 及び peptide に對する呈色反應

Zimmermann 氏は Glycine の 1%溶液 2c.c. に 2N. NaOH 10滴と 4% o. Phthalaldehyde 液 8滴を加へて混和し約10秒後濃 HCl 10滴を加へて振盪すれば深紫色を呈する事より Glycine の檢出に利用し更に他のアミノ酸に對する反應やアムモニア及び其鹽に對する呈色を實驗した。後者の場合は單に黄綠色を呈するのみである。其の後 E. Abderhalden 及び Neumann 氏等⁽⁶⁾はこの Z. 試藥を用ひて Glycine の檢出並びに polypeptide 中に存する Glycine の位置を定めるのに利用した。即ち Glycine がアミノ基を形成する polypeptide (例へば Glycyl-l. tyrosine, Glycyl-glycyl-d. l. leucine etc.) は Z. 試藥によつて最後に紫色を呈し明かに Glycine の特有色を現はすが polypeptide 中に Glycine が介在するもの (例へば l. leucyl-glycyl-l. tyrosine) 又は CO₂H基を Glycine が有するもの (例へば l. tyrosyl-glycine) に於ては無色乃至淡赤色を呈するに過ぎない事を見た。遊離の Glycine は速かに黒紫となり濃度大なる時は同色の沈澱を生じ NH₂ を有する Glycine を有する Polypeptide にあつては一般に赤色を呈し後次第に紫味を帯び遂に紫色となる特性がある。従つて此等の呈色の有無、色相並びに其の變化から絹フィブロインの溶出、加水分解程度及び變化の遲速等を檢出する事が出来る。

2. Z. 試藥の Sericin に對する呈色

繭層上 Sericin, 繭層より採取せる Sericin 及び分別によりて得たる Sericin A 及び B は孰れも Z. 試藥によりて紫色を呈する特性がある。と云ふのは Sericin を絹纖維より除去せる Fibroin は同一試藥に對して呈色をしないからである。

例へば繭層部位とセリシンによる呈色との關係は次の如くである。

第 I 層 (繭層最外層).....	深 紫 色
第 II 層	稍深紫色
第 III層	紫 色
第 IV層	淡 紫 色
第 V 層 (最内層の薄層).....	淡 紫 色

即ち繭層の外層及び内層を通じて Sericin の呈する共通色を現はすが、濃さは外層は内層より濃い。この事は Sericin の分布量と一致するものである。

次に精練程度を異にする絹絲に對して得たる結果は次の如くである。(支105×歐17, 白春繭)

練減率(%)	呈 色 (1時間後)
0 (繭絲)	深 紫 色
9.0	淡 紫 色
10.82	同
16.22	同
18.06	同
21.52	微 紫 色
22.26	同
24.90	無 色

呈色の程度に依つて絹絲の精練度を檢する事が出来よう。岡村源一氏⁶⁾は昭和10年春繭の支歐交雜種蠶繭層の平均練減率を實驗せられ24.73%を得られてゐる。

絹絲が過度の精練によつて纖維が損傷せられる場合は後述する如く桃赤色を呈するに至る。以上の實驗は絹纖維を溶解分散状態とせず纖維状としてのものであるが Abderhalden 氏等は絹纖維を LiBr 溶液に分散し、濾過せる透明液に對して實驗せるに淡黄色を呈するのみである事を報じてゐる。

かゝる呈色反應から Sericin 分子中には NH₂ 基を有する Glycine の存在すること、之れに反して正常の Fibroin 中にはかゝる状態の Glycine が存在して居らない事を推定し、この兩蛋白質の存在状態に明かな差のある事が其等の分散溶解性以外からも推察することが出来る。而して Fibroin 中に於ては其の成分は雜然たる混合接着状態になく化學的結合状態下にある事が考へられる。

尙精練度低き絹絲を分散し得たる Fibroin B_I 中には Sericin の混在す事は他の方法で知り得るけれど上記の Sericin の特有反應からも察知されうるわけである。但し Sericin なき Fibroin B_I は Z. 試薬によつて桃赤色を呈する。

原料絹の練減率(%)	Z. 試薬に對する呈色
0 (繭層のまま)	紫 赤 色
8.0	同
13.02	同
18.29	桃 赤 (紫味を帶ぶ)
20.25	同 (微紫色を帶ぶ)
22.1	同 (同)
24.9	桃 赤 色 (Fibroin B _I の呈色)

3. Fibroin 成分と呈色反應

低温に於て濃 HCl にて分散せしめ後分別沈澱せしめたる Fibroin 各成分の Z. 試薬に對する呈色は次の如くである。

Fibroin B _I	桃 赤 色
Fibroin B _{II}	桃 赤 色
Fibroin B _{III}	桃 赤 色
Fibroin A	紫 色
Fibroin fibre	無 色

Silk peptone 葡萄酒様赤色→紫色→黑紫色

Glycyl-l. tyrosin ……………紫赤色→紫色（沈澱を生ず）

Glycyl-glycyl-d. l. leucine ……黄赤→赤色→紫色

l. Leucyl-glycyl-glycine ……微バラ色

Peptone 及び Peptide は孰れも Z. 試薬に對して現色比較的速かであるが Fibroin 成分は徐々に呈色し、Fibroin B 成分は孰れも桃赤色を呈し、Fibroin A 成分は Sericin の如く紫色を呈し兩者を明かに區別する事が出来る。之れから分別した Fibroin 各成分は Fibroin fibre 中に存在せる場合と異なり Sericin の如く接合の破壊によつて粒子の界面上の性質を異にする事云ひ換へれば此等成分は互に化學的結合によつて Fibroin fibre を構成してゐる事が推定せられる。尙この Fibroin 成分の呈色からして絹纖維がアルカリ等で損傷せられたる時始め如何なる成分が溶出し來るか又その溶出に伴ふて絹纖維は界面上に如何なる變化を生ずるか？ 更に溶出せる Fibroin は均一に加水分解を受けるや等を検査する事が出来よう。

4. アルカリによる絹絲の損傷検査

絹纖維は NaOH に依つて甚だしく犯され其の平滑さ、柔軟さや光澤或は強力を損する事は古くより良く知られてゐる所である。而して既に Matthews 氏の著書(1916年版)の中にも石鹼は Sericin を溶す作用だけ有するが長く石鹼液中で絹絲を煮沸すれば Fibroin も亦犯される事を述べてゐる⁽⁷⁾。其の後では石鹼、曹達の様なアルカリ性物質やアムモニアも煮沸温度で長く絹絲に作用せしめると Fibroin の構成を崩壊せしめる事を記載してゐる⁽⁸⁾。小原龜太郎氏⁽⁹⁾は絹絲を石鹼液又は熱水で處理する際 Sericin が除かれる外に Fibroin の部分も著しく侵される事を染色反應から認めた。

Trogus 及び Hess 兩氏⁽¹⁰⁾は Fibroin へのアルカリの作用を X 線的に研究したるに Fibroin をアルカリ中に長く浸しても Fibroin fibre の X 線圖には變化を生じない即ちアルカリとは絹絲は均一的に作用せず而してアルカリによる變化は其濃度が大きい時は X 線的に現はれない纖維部分上のみに限られて居ると推論した。

豊田氏の實驗に就いても見られる如く絹纖維はアルカリ又はアルカリ性物質の作用を受けて溶出の速度は減退するが蛋白質が連続的に溶解分散する事は事實である。其の際の溶出量は勿論アルカリの濃度、作用温度、作用時間及び壓力の函數である。

今練絹を常壓下、14°C で 3N 以上の NaOH 溶液中に浸漬する時は次第に纖維は部分的に侵されて小纖維片に解休し行き、小纖維片は液底に沈積するに至る。と同時にアルカリ溶液中に溶解分散せる Fibroin の一部は加水分解して Peptone を經て Polypeptide の反應を呈する。従つてアルカリの絹纖維に對する作用は不均一であつて其の結果アルカリ不溶の殘存小纖維片、溶解分散状態のフィブロイン並びに其の加水分解物とが共存し均一分散が認められない。而して溶解分散状態の Fibroin は HCl で酸性 (PH 2~3) とするか其の酸性液に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 液を添加すれば沈澱せしむる事が出来る。アルカリの濃度小にして絹絲が小纖維片に崩壊せざる場合に於ても上記の關係は存する。従つて絹絲のアルカリ又は酸によるアミノ酸分解の操作上に多大の困難あるを思はせ、たとへ Biuret 反應がなくなつても Polypeptide として存する部分もあるべく、殘存部分の加水分解を完全ならしめむとすれば先に分解せる部分のより以上の變化を起す恐れあるものと考へらる。

扱て後述する如くアルカリの作用によつて溶解分散せず殘存する纖維はアルカリの種類、濃度等によつて色相に濃淡はあるが Z. 試薬に對し概ね桃赤色を呈する。即ち始め Z. 試薬に對し呈色せざる絹フィブロイン纖維はアルカリの作用に依つて一部の Fibroin の溶出分散に伴ふて Fibroin B 類似の呈色を現はすに至る。又溶解せる Fibroin の中、加水分解程度低きものは再び

酸又は鹽に依つて沈澱せしめられ、よく水洗ひせる後 Z. 試薬と處理する時は多くの場合亦同様桃赤色を呈する。従つて Fibroin fibre がアルカリの作用によつて先づ溶解分散する部分は unit fibril (Fibroin A 及 Fibroin B_{III}) を定方位に接着せる Fibroin B_I 及び B_{II} の一部並びに外周纖維部分にして同時に残存 Fibroin は界面上のイオン基の變化に基づきて之れ亦呈色反應を現はすに至るものと考へられる。

今得たる結果の一例を示せば次の如くである。

(a) アルカリ濃度の影響

i. 3N, 4N, 5N, 及び 6N の NaOH 液 100c.c. 中に絹纖維 (支105×歐17, 練減 24.9%) 2 瓦を浸漬し 14°C. で放置する時 30 分後に於て已に Z. 試薬によつて紫赤色を呈し、2 時後で Peptone 様呈色を、4 時間にて紫色となり紫色の沈澱を生じ其の後 1 日間位同一の呈色及び沈澱を生ずる。絹纖維は 1 日後は全く小纖維片に分れ 2 日目には器底に沈積する。残存纖維を濾別し水洗ひせるものは深赤色を、濾液より沈澱せるものは淡桃赤乃至桃赤色を呈す。其の沈澱蛋白質量は無水絹纖維に對し、3N 液に對しては 0.44%, 4N では 7.11%, 5N では 5.32% 6N では 3.43% であつた。即ちアルカリ濃度大なるものは溶解蛋白質の加水分解のより速かな事を示す。

ii. 2N 以下の NaOH 液中に於ける變化

NaOH濃度	30分	2時間	4時間	6時間	1日	2日	5日	11日
2N	淡紫	紫赤	紫	ペプトン様呈色	黒紫	黒紫沈澱	—	—
1N	無	淡黄	紫赤	紫赤	黒紫	同	—	—
0.5N	無	無	微赤	淡紫	紫赤	紫赤	紫	紫
0.1N	無	"	無	無	淡黄	淡黄	淡黄	淡紫
0.05N	無	"	"	"	無	無	淡黄	淡黄
0.01N	無	"	"	"	"	"	無	無

即ち 0.01N NaOH 溶液中では常温で10日間位の間は呈色せぬが煮沸温度では30分にして微赤色を呈するに至る。

(b) 温度の影響

N. NaOH の作用に對する温度の影響は次の如くである。

作用時間	温 度 (°C)		
	14°	37°	煮沸温度 (98°)
1分	無	無	赤紫色
5	"	"	紫赤→紫色
10	"	"	紫赤→紫色
30	"	淡黄→淡赤橙色	—
1時間	淡紫赤色	橙→淡赤紫色	—
2	—	褐→褐赤→赤紫→紫色	—
3	—	赤褐→赤紫→紫色	—
4	紫赤→紫色	—	—

5	—	赤紫→紫色	—
6	紫赤→紫色	—	—
殘存纖維	赤 色	紫 赤 色	紫赤色(10分後のもの)
沈 澱 物	桃 赤 色	紫 色	橙 赤 色

煮沸温度に於ては10分間にして大部分の纖維は溶解するが尙一部は小片として殘存する。

周知の如くアルカリの作用に對する温度の影響は著しいもので絹絲の精練時においてアルカリ度は重要な因子の一つである所以であり、絹絲の中間分解に 37°C 附近の温度が用ひられるわけである。

(c) アルカリ精練劑の作用と加熱の影響

i. NaOH の濃度と加熱

2 瓦の精練絲に 100c.c. のアルカリ溶液を加へ、逆流冷却器を附して加熱し之れを煮沸せしめ時々 2c.c. をピペットで取り出し濾過液について呈色反應を検せる結果は次の如くである。

(以下いづれの場合も同様である)

煮沸時間	0.001 N	0.01N	0.05N	0.1N	N
1分	—	—	—	—	赤紫色
5	無 色	無 色	無 色	淡バラ色	紫赤→紫色
10	"	"	"	バラ色	"
30	"	微赤色	バラ色	赤紫色	—
1時間	"	淡赤色	紫赤色	赤紫色→紫色	—
2	"	バラ色	赤紫色	"	—
3	"	"	"	"	—
4	"	紫赤色	赤紫→紫色	—	—
5	淡々橙色	"	"	—	—
6	淡バラ色	"	"	—	—
殘存纖維	微 赤 色	淡桃赤色	淡桃赤色	赤桃色	紫赤色
沈 澱 物	—	微赤色	微 赤 色	微赤色	橙赤色

ii. 0.1N アルカリ液の作用

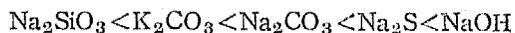
煮沸時間	NaOH	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ S
5 分	淡バラ色	無 色	無 色	無 色	微赤色
10	バラ色	"	淡橙赤色	"	淡肉紅色
20	—	淡橙赤色	バラ色	"	褐赤色
30	紫赤色	バラ色	バラ色	微橙色	"
1 時間	赤紫→紫色	紫赤色	紫赤→赤紫色	淡紫橙色	赤紫色

2 時間	"	"	"	淡赤紫色	赤紫→紫色
3	"	"	紫赤→紫色	赤紫色	—
4	—	"	—	"	—
5	—	"	紫赤→紫色	紫赤→赤紫	—
6	—	"	"	"	—
残存纖維	赤桃色	淡桃赤色	桃赤色	桃赤色	桃赤色(2時間後)
沈澱物	微赤色	淡桃赤色	紫色	淡紫色	黒綠色

iii. 0.5%石鹼液の作用

煮沸時間	オレイン酸曹達	マルセイユ石鹼	0.001N. NaOH
1 時間	無 色	無 色	無 色
2	"	"	"
3	微 赤 色	"	"
4	淡 赤 色	微 赤 色	"
5	"	"	微 橙 色
6	バ ラ 色	淡 赤 色	淡 バ ラ 色
7	—	"	"
残存纖維	微 赤 色	微 赤 色	微 赤 色

NaOH に就いては 0.001N 溶液は長く絹織維と煮沸するも損傷程度が小さいが 0.1N 以上になれば 1 時間以内に Polypeptide 様の呈色が現はれる。而して残存纖維の呈色は NaOH の濃度の増すにつれて赤色を深め遂には紫味を帯びて来る。アルカリ性物質の 0.1N 溶液の絹織維を侵す程度を比較せるに次の順位を示した。



之れは溶液の PH 値に關係するもので従来より知られてゐる順で Na_2S は加水分解して NaOH を生ずるからその作用は大きく、 K_2CO_3 が稍 Na_2CO_3 より損傷作用小なる點は前者を主成分とする藁灰汁が精練に用ゐられてゐる事を想起せしめる。尙 Na_2SiO_3 (メルク製品) は Sericin を溶出する外 Fibroin も他のアルカリに比して程度が低いけれど侵すことが分る。

オレイン酸曹達 (メルク製) 及びマルセイユ石鹼の絹織維損傷作用は比較的小さいけれど、0.001N NaOH に比すれば前表では石鹼濃度は 0.0016N 附近であるから直ちに優劣を決め難いが稍大なる傾向を見るのである。この事は豊田今吉氏⁽¹¹⁾も觀察せられた所である即ち NaOH の精練時における作用は石鹼溶液による時と精練剤の絹織維に對する崩壊状態を異にし石鹼溶液は他 (NaOH, K_2CO_3 等) よりフィブロイン・ミセル相互間の「接合セリシン」をより深く侵し崩壊作用大なる事を述べてゐる。

Fibroin fibre は Sericin を溶解せしむるアルカリ又は酸等の化學藥品に對して溶解分散程度には差を有するけれど孰れも長時間の後には侵されて溶解するもので、たとへ石鹼液を用ゐた際も Z. 試薬によつて呈色する頃には微かながらミロン氏反應を與へるものである。

尙絹織維のアルカリによる損傷は先づ unit fibril を接着せる部分であるが其の後纖維の外周

に存する unit fibril は爲めに次第に液中に溶出分散し Fibroin A 成分も共存するに至る。Fibroin A 及び B 成分のアルカリとの作用（後報）から見て絹繊維の溶出部分を Z. 試薬にて検査する際 HCl で酸性とするから多くの場合赤色液中に少量の淡紫色の沈澱 (Fibroin A) が Polypeptide を生ずる以前に現はれるものである。

7. 結 果

Zimmermann 氏試薬を用ひて絹繊維上の Sericin の有無並びに多少、精練程度及び絹繊維のアルカリ精練剤による損傷程度を簡単に検出する事が出来る。其の概要は次の如くである。

1. Sericin は自然状態或は沈澱せるものでも孰れも Zimmermann 氏試薬によつて紫色を呈する特性がある。之れを利用して繭屑上に於ける Sericin の分布状態並びに絹繊維の精練程度を検査する事が出来る。
2. 支歐交雑種繭絲にあつては練減 24-25% に至れば紫色現はれず精練の完了を決められる。
3. Sericin と Fibroin fibre とは以上の如く Z. 試薬に對し利然たる差を示し之れより粒子の界面構成上 Glycine の部位に相違を有する事を知る。
4. Fibroin fibre を HCl で分散し分別沈澱せるものは Sericin と同様 Z. 試薬に對して呈色し Fibroin B 成分は桃赤色を、Fibroin A 成分は紫色を現はす。之れ兩者結合部分の加水分解を生じた事を示す。
5. 又 Fibroin fibre と雖もアルカリ精練剤の濃度、溫度及び作用時間によつて次第に繊維は損傷せられて Z. 試薬によつて桃赤色～赤色を呈するに至る。之れ Fibroin の一部がアルカリの作用によつて液中に溶出分散せるによる。
6. 液中に分散溶出するものは Z. 試薬に依つて始めは Fibroin B、次はその外 B 成分の溶出に伴ふて unit fibril の分散並びに溶解が起ることを知る。
7. 絹繊維は其の構成上不均性を有するからアルカリによる作用も亦不均一にして
 - (a) 侵される程度少く繊維状として殘存する部分
 - (b) 聚合状態大にして容易に沈澱せしめられる分散状部分
 - (c) 液中に分散せる Fibroin が加水分解により Peptone を經て Polypeptide に崩壊しゆく部分
 とが同時に存在する事を知る。(b) を沈澱せしめたものは多く桃赤色を現はすも、絹繊維の損傷大なる時は赤色を増し同時に紫色を帯び來るに至る。
8. 以上の結果から Sericin と Fibroin との兩蛋白質は自然状態では粒子の結合排列状態に非常なる差異を有し Sericin は Fibroin より分散後沈澱せしめたる Fibroin 状態に類す。然かもかゝる状態では Fibroin A 成分は Sericin に極めて密接な呈色反應をなす。而して Sericin を溶出分散せしめ易いアルカリ物質は濃度小の時でも長く煮沸すれば亦 Fibroin を侵す事を容易に短時間に検査する事が出来、著者の先に提出せる絹絲構造に關する假説を確かめる一現象を見た。

(於上田蠶絲専門學校)

文 献

- (1) 小原龜太郎、理化學研究所彙報、1933, 22, 216
- (2) 豊田今吉、日本化學會誌、昭和11年, 59, 985, 1110, 1120
- (3) 著者、日本農藝化學會誌、昭和11年, 12, 1125

- (4) Zimmermann, Zeits. physiol. Chem., 1930, **189**, 4
 (5) Adlerhalden und Neumann, *ibid.*, 1936, **238**, 177
 (6) 岡村源一、生絲の國、昭和11年、**8**, No.11, 14
 (7) Matthews: The Textile Fibres (1916), p. 143
 (8) Matthews-Anderau: Die Textilfasern (1928), p. 203
 (9) 小原龜太郎、理研彙報、昭和7年、**11**, 941
 (10) Trogus und Hess: Bioch. Zeits., 1933, **260**, 376
 (11) 豊田今吉、前出

(受理 昭和11年11月10日)

Studies on the Structure of the Silk-fibre.

Hideo KANEKO

(Received 10 Nov. 1936)

Résumé

The existence and its amount of sericin, silk-glue, on the silk fibre, the degree of its degumming and the degree of its damage produced by caustic alkalies and weak alkaline salts are easily detected by using Zimmermann's reagent, o. phthalaldehyde, with which he employed for the estimation of a small amount of glycine.⁽¹⁾

The results obtained are as follows:

- (1) Sericin in natural state or precipitated with neutral salts from its solution gives a characteristic violet colour by the reagent above described. So we can examine qualitatively the distribution of sericin on the cocoon fibre and its presence or absence on the so-called cuite silk fibre; because the depth of colour produced is a rough index of the amount of sericin on them. For example,

Boiling-off loss (%)	colour produced
0 (cocoon fibre)	deep violet
9.0	slight violet
10.82	" "
16.22	" "
18.06	" "
21.52	very slight violet
22.26	" "
24.90	colourless

- (2) The cuite silk having boiled-off loss about 25 per cent. does not give this reaction. From this fact we can, therefore, know clearly the absence of sericin on it, that is, the complete separation of sericin from the fibroin fibre.
- (3) Two silk proteins, sericin and fibroin, have a different colour reaction for Zim-

mermann's reagent. This may be due to have different state of glycine molecule existed in the polypeptide chains composing the micelle as reported by Abderhalden and Neumann.⁽²⁾

But, fibroin components obtained by fractional precipitation with ammonium sulphate solution produce a distinct color by Zimmermann's reagent. The fibroin B components give pink colour and fibroin A component violet by it. So these components would be due to exist in a similar state as natural sericin by the partial hydrolysis with hydrochloric acid used as the dispersing agent.

- (4) It has been shown that the fibroin is also attacked by weak alkaline salts such as the carbonates, soaps etc. on long-continued boiling in their solutions. When the silk fibroin fibre is damaged by them it becomes to colour from slight pink to dark violetish red according to the extent of the damage by Zimmermann's reagent. The fact that damaged fibres react clearly with this reagent may be utilised as a means of investigation.
- (5) The destructive action of caustic alkalis or weak alkaline salts on fibroin fibre is considerably heterogeneous according to the position of the fibre. When boiled for a long period with alkali, fibroin is dissolved to a yellow liquid, leaving as a residue a small amount. The part of fibroin dissolved is then suffered hydrolysis, being converted into pepton and polypeptides. The other fibroin dispersed in the solution is easily precipitated with acids or neutral salts and gives generally pink colour as fibroin B components. So the fibroin portion dispersed firstly into the alkaline solution would be the fibroin B components (B_1 and B_2) existing as cementing micelles for the fibroin crystallites oriented parallel with the fibre axis.⁽³⁾

Literature

- (1) Zimmermann, *Zeits. physiol. Chem.*, 1930, **189**, 4
(2) Abderhalden und Neumann, *ibid.*, 1936, **238**, 177
(3) H. Kaneko and C. Komatsu, *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, 1936, **12**, 1125

(Imperial College of Sericulture and Silke-industry, Uyeda, Japan)