

蠶油分散系の研究 (其一)

蠶体煮沸水溶液の性質

金子 英雄
山本 賢市

1. 緒 言

蠶油の性質並びに成分に関しては川瀬惣次郎博士等 (大正十年)⁽¹⁾ の研究あれど其の分散系に就いては發表せられたる所少きを以て之れが研究に着手せり且つ蠶繭解舒はセリシン及びフィロインの状態に關係する外繭層上に附着せる油類並びに蠶体より分散しゆくものに關係を有するを以て解舒を異にする蠶繭より得たる蠶体に就き始め實驗をなせり。千葉達人氏 (昭和五年)⁽²⁾ は蠶体エマルジョンの酸度、界面張力、粘度及び電氣傳導度等を測定しその結果蠶エマルジョンは繭層セリシンの解舒に關係深く且つ相當安定なることを報せり。

2. 實驗方法と溶液の性質

乾繭々層より蠶体を取り出し、之を乳鉢中にて細粉し其の2瓦に 100c.c. の蒸溜水を加へて逆水冷却器付 フラスコ中にて 30 分間煮沸し後濾過したる溶液を實驗に供す。かくして得たる水溶液は淡黄色を呈し、PH は 5.6 附近にして非常に安定なり。水溶液はヴェレット、ミロン及び僅かにザントプロテイン反應を呈し且つ硝酸、重金屬塩、アルカロイド塩、及酒精等によりて沈澱を生ず。溶液にアルコールを加へて沈澱濾過せる液より油類を測れば 0.3% 位含有す。

蠶体採取蠶繭	油類含量
支 4 × 歐 3 (解舒良)	0.31 %
807 × 104 (同 中)	0.354%
日 1 × 支 4 (同 下)	0.355%

油は小粒子となりて水中に分散してエマルジョンを形成し、蛋白質の一部は乳化剤として役立ち他は油と同様水中に分散するものと考へらる。従つてかくして得たる溶液は一方に於て oil in water のエマルジョンの性質を帯び他方に於ては蛋白質分散溶液の性質を具有せむ。

3. 油粒子の大きさ

エマルジョン中の油粒子の大きさはその条件によつて一定せざれども Baldwin (1916) 氏は牛乳中のバター脂肪粒の直径は 5~6 μ であると報じ、Fischer and Harkins (1932) 氏等は直接顯微鏡を用ひて水中における油粒子の大きさを測定せるに 0.75~5 μ のものが大部分を占めてゐる事を見出せり。

蠶体煮沸水溶液を限外顯微鏡下で眺むれば油粒子は球狀を呈し盛んにブラウン運動を呈す。

その大きさを測定すれば多くのものは 3μ 位にして大なるものは 5μ 附近なり。勿論實際の粒子は 3μ 以下 2μ 位のものと考へらる。Seifriz (1925)⁽¹⁾ 氏は乳化剤としてガラクトースを用ゐて Olive oil in water のエマルジョンを作りて實驗せるに直徑 $1-2\mu$ の時にはブラウン運動は活潑にして 3μ 以上となれば極めて遅くなる事を報ぜり。尙暗視野に於て輝く油粒子の中に僅かの長方形の粒子(長さ $20-30\mu$, 幅 8μ 位)混在しブラウン運動不活潑なり。

今定性的に油粒子の大きさに及ぼす酸、アルカリの影響を見たる結果は次の如し。

Xは原水溶液 10c.c. に加へたる $\frac{N}{10}$ -HCl 又は $\frac{N}{10}$ -NaOH 溶液の体積 (c.c.) を表はす。

X($\frac{N}{10}$ -HCl)	解 舒 良	解 舒 中	解 舒 下	PH(良)
0	2.5~5 μ	2.5~9 μ	4~10 μ	5.58
0.1	2.5~4	2.5~7.5	—	5.35
0.5	1.5~4	1.5~6	2.5~7.5	5.24
1.0	1.2~2.5	1.5~5	2.0~5	4.65
2.0	—	1.0~3.5	1.5~4	3.93
5.0	0.5~2.5	1.0~3	1~4	2.29
10.0	0.5~2.5	—	—	—

水中の油分散粒子の大きさは解舒良好なる蠶繭中より得たる蛹体より作れるもの程小なる傾向を示す即ちよりよく分散乳化さる。而して HCl を水溶液に加ふるにつれて油粒の大きさはいづれも減少すると同時に溶液は次第に透明化する。

X($\frac{N}{10}$ -NaOH)	解 舒 良	解 舒 中	解 舒 下	PH(良)
0	2.5~5 μ	2.5~9 μ	4~10 μ	5.58
0.1	2.5~7.5	2.5~9	4~10	5.58
0.5	2.5~10	4.5~9	5~10	5.59
1.0	4~10	5~10	6~11	7.58
2.0	4.5~11	6~12	7.5~12	—
5.0	4~12	6~15	7.5~14	—

アルカリの添加によりては油粒子の大きさを増加す。普通のエマルジョン粒子の大きさは酸の添加によりてその大きさを急増するも此の場合却つて減少するは普通のエマルジョンより已に述べたる如く多量の蛋白質を含む爲めその影響に基づくものならむと考へらる。

4. 溶液の界面張力

蛹体煮沸水溶液の界面張力を 20°C . でジュヌイ氏張力計によりて測定す。古くより oil in water のエマルジョンの界面張力は水のそれより小さく且つ脂肪酸やアルカリの存在では界面張力の増減により乳化され易くなる事は知られたる所なり而して Petroleum in water のエマルジョンの界面張力は 48.3 ダイン/cm. 位なり。得たる平均結果は次の如し。

$X(\frac{N}{10} \text{HCl})$	σ (良)	PH(良)	σ (中)	σ (下)
0	46.48 ダイソ/厘	5.58	48.03 ダイソ/厘	48.36 ダイソ/厘
0.1	46.93	5.35	48.13	47.96
0.5	46.36	5.24	46.71	47.73
1.0	45.23	4.65	45.57	45.79
2.0	42.93	3.93	44.60	45.06
5.0	46.64	2.29	47.67	46.25
10.0	53.19	—	48.18	47.33

但し σ は界面張力を表はす。

水溶液の界面張力は 47 ダイソ/厘位にして解舒よき蠶繭蛹体より作れる液程界面張力は小なる傾向を示す而して酸添加によりある點まで降下し後増加を示す。その最小點に相當する液の PH は 4.0 附近にして蛋白質の等電點に相當するものゝ如く従つて界面張力の降下には蛋白質の影響もあるものと考へらる。

$X(\frac{N}{10} \text{NaOH})$	σ (良)	σ (中)	σ (下)
0	46.48 ダイソ/cm.	48.03 ダイソ/cm.	48.36 ダイソ/cm.
0.1	47.04	48.30	48.36
0.5	46.93	48.87	50.06
1.0	47.23	50.18	50.08
2.0	49.49	51.94	54.00
5.0	53.87	55.98	57.12
10.0	53.07	56.43	58.14

水溶液の界面張力はアルカリの添加によりて漸増す。此所にも蛋白質の影響を見る事を得。

5. 溶液の電氣泳動

ブルトン氏泳動装置によりて水溶液中の油粒子の泳動速度を測定す。多くの人々の研究の結果はエマルジョン中の油滴の泳動速度は大體 3~4 μ /秒 ボルト/厘 で油と水相との界面電位差は次式より求めて 40~60 ミリボルトなり。

$$V = \frac{4\pi\eta u}{D \cdot E} \quad (\text{ボルト})$$

但し D は溶液の電媒恒數、 η は粘度、u は 1cm. につき E ボルトの電位差を與へたる時に於ける油粒子の泳動速度を表はす。

$X(\frac{N}{10} \text{HCl})$	解舒良	解舒中	解舒下
	泳動速度 V	泳動速度 V	泳動速度 V
0	-1.74 μ /秒 4.15 ミリボルト	-1.47 μ /秒 3.53 ミリボルト	-1.35 μ /秒 3.25 ミリボルト

0.1	-2.23	5.35	-1.64	3.93	-1.80	4.16
0.5	-2.89	6.93	-2.56	6.11	-2.30	5.60
1	-3.58	8.61	-3.14	7.37	-2.88	7.09
2	-4.26	10.08	-3.86	9.16	-3.48	8.60
5	-4.82	11.65	-4.50	10.65	-3.86	9.55

X ($\frac{N}{10}$ NaOH)	解 舒 良		解 舒 中		解 舒 下	
	泳動速度	V	泳動速度	V	泳動速度	V
0	-1.74	4.18	-1.47	3.52	-1.35	3.25
0.1	-1.41	3.33	-1.42	3.41	-0.88	2.12
0.5	-1.02	2.39	-0.69	1.61	-0.53	1.28
1	-0.38	0.88	-0.40	0.98	-0.20	0.48
2	-0.20	0.47	-0.20	0.49	+0.06	0.13
5	-0.07	0.17	-0.03	0.06	+0.14	0.31

電気泳動の實驗より油粒子は通常のエマルジョン中の油粒子の如く負の電荷を有す。而して原水溶液中の油滴の泳動速度は 20°C. に於て 1.7 μ 秒 ボルト/厘 附近なり。而して油滴と水相との界面電位差は 3~4 ミリボルトにして解舒よき蝸体より得たるもの程電位差は大なる傾向を示す即ちより安定化さる。酸の添加によりては油滴の大きさを減ぜるを以て泳動速度は大となりアルカリ添加の場合は之れに反す。而して油滴の泳動速度は純エマルジョン中の油滴のそれより稍小なり之れ油滴界面に多くの蛋白質粒子を吸着せる爲めと考へらる。

セリシンの如き蛋白質粒子の泳動速度は油滴のそれより遙かに小なり。

若し油滴の大きさが 10 μ であるとすれば次式より求めたる油滴の有する電荷は約 1.6×10^{-4} 静電單位なり。

$$e = 9 \pi \gamma \cdot u \cdot r$$

但し r は油滴の半径 (cm) を示す。Lewis がオリブ油と水とのエマルジョンについて油滴の電荷を求めたる値は 4×10^{-4} 静電單位にして此實驗の場合の約二倍なり。

6. 溶液の粘度

一般に油の稀薄溶液にありては水の粘度の變化すること少なし。オストワルド氏粘度計にて 20°C に於て測定せる結果は次の如し。

X ($\frac{N}{10}$ HCl)	(解 舒 良) 比 粘 度	(解 舒 中) 比 粘 度	(解 舒 下) 比 粘 度
0	1.024	1.030	1.036
0.1	1.012	1.026	1.034
0.5	1.011	1.022	1.030
1	1.006	1.019	1.026
2	1.004	1.018	1.022
5	1.001	1.015	1.022

水溶液の比粘度は 20°C で 1.03 附近にして水より僅か大なり。而して酸の添加により比粘度は減少す。アルカリの影響は之に反す。その一例は次の如し。

$X \left(\frac{N}{10} \text{NaOH} \right)$	(解 舒 良) 比 粘 度	(解 舒 中) 比 粘 度	(解 舒 下) 比 粘 度
0	1.024	1.030	1.036
0.1	1.030	1.033	1.042
0.5	1.030	1.038	1.045
1	1.032	1.041	1.056
2	1.033	1.052	1.060
5	1.038	1.053	1.062

7. エマルジョンの不安定化

エマルジョン中の油粒子の界面には水和性物質（乳化剤）の吸着によりて安定化せるものと考へらる此の場合は蛹体蛋白質の吸着により安定化するものならむ。従つて加熱、冷却或は振盪又は乳化剤の膜の電荷と反対なる電荷を有するイオンの添加乃至乳化剤と反應してその溶解性等を變化せしむる事によりて一般にエマルジョンを不安定化する事をうべし。

蛹体煮沸水溶液中に乳化せる油粒子は加熱、遠心分離機にかくるも又酸、その他 AlCl_3 の如き電解質を加ふるも不安定化され難し。たゞアルカリの添加により油滴の大きさを増す。

8. 結 果

以上の實驗より多くの水溶液の諸性質への酸或はアルカリの影響を見るにセリシン水溶液への其等の影響に類する所多々あり従つてその影響は一方に於て油滴粒子の大きさの變化と乳化並びに分散蛋白質粒子の状態變化に基づくものと考へらる。

1. 蛹体煮沸水溶液は純エマルジョンに非ず多くの蛋白質を含有す。その PH は 5.5 附近なり。
2. かいり溶液中の油粒子は可成安定なり。
3. 解舒良き蠶繭蛹体より作れる溶液の 20°C. における性質は次の如し。

油滴粒子の大きさ	2.5~5 μ
界面張力	46.48 ダイン/厘
電氣泳動速度	-1.74 μ /秒 ボルト/厘
油滴界面電位差	4.15 ミリボルト
油滴の電荷	1.6×10^{-4} 靜電單位
比 粘 度	1.024
油類含量	0.31%

蛋白質呈色及び沈澱反應を呈す。

溶液の PH 値 5.58

油滴粒子は盛んにブラウン運動をなす。エマルジョンは安定なり。

(於上田蠶絲専門學校)

参 考 文 献

- (1) 川瀬惣次郎、須田圭二、福澤章 (日本化学會誌、大正10年、第42巻、181-235頁)
 (2) 千葉達人 (上田蠶絲専門學校校友會誌、第19號、144—167頁)
 (3) Seifriz (J. phys. chem., 1925, 29, 746)

(昭和八年七月一日受理)

On the Study of Pupa Oil Emulsion. (I)

Properties of Dispersed System obtained by Boiling Dried Pupa with Water.

Hideo KANEKO and Kenichi YAMAMOTO

(Received July 1, 1933)

Résumé

The aqueous solution examined was prepared in the following manner; 2 gr. of powdered pupa of *Bombyx mori* was boiled with 100 c.c. of distilled water for half an hour in the flask connecting a reflex condenser and the solution thus obtained was filtered.

The aqueous solution had slight yellowish color and its PH value was about 5.6. It gave strongly color and precipitation reactions of protein and contained also about 0.3 percent of oil and waxy substances dispersed in emulsion form. Then the properties of this oil-in-water emulsion would be affected by the presence of great excess of protein.

The suspended globules of oil in this emulsion varied in size, ranging from colloidal dimensions, about 2.5μ in diameter, to droplets of about 10μ . The oil particles, as observed under the ultramicroscope, appeared to move freely in the water and we can observe that they show the Brownian movement, and that the size of sphered oil particles are commonly about 3μ in diameter.

The size of oil particles was reduced by the addition of small amount of HCl solution to the aqueous solution.

Vol. of $\frac{N}{10}$ HCl added in c.c.	PH	good "Kaijo"	middle "Kaijo"	bad "Kaijo"
0	5.58	2.5~5 μ	2.5~9 μ	4 ~10 μ
0.1	4.35	5.5~4	2.5~7.5	—
0.5	5.24	1.5~4	1.5~6	2.5~7.5
1.0	4.65	1.2~2.5	1.5~5	2.0~5

On the contrary it was increased by the addition of alkali.

The protein found in the aqueous solution would act as emulsifying agent. The properties examined were as follows:

for pupa obtained from the cocoon having a good "Kaijo"

PH	Surface tension in dyne/cm.	u (μ /sec. Volt/cm.	ζ in m. volt	relative viscosity
5.58	46.48	-1.74	4.15	1.024
5.35	46.93	-2.23	5.35	1.012
5.24	46.36	-2.89	6.93	1.011
4.65	45.23	-3.58	8.61	1.006
3.93	42.93	-4.28	10.08	1.004
2.29	46.64	-4.82	11.65	1.001
5.59	46.93	-1.02	2.39	1.038
7.58	47.23	-0.88	0.88	1.041

u expresses the migration velocity of oil particle in electric field, and its electrokinetic potential. The temperature of experiment was 20°C.

For the original solution having PH 5.58 we can show the following facts from the upper table. Its surface tension was 46.48 dyne/cm, the electrocataphoretic velocity 1.74 μ /sec. volt/cm. and the relative viscosity 1.024 at 20°C.

The changes of these values with varying PH value are greatly different from the normal oil emulsion. This will lead to the presence of large amount of proteine in the dispersed system. The oil particles charged negatively were very stable and we could not break emulsion by heating, centrifuging and by chemical reagents.

(The Imperial College of Sericulture and Silk-industry Uyeda Japan.)