

## 九セリシンの物理化學

上田蠶絲專門學校教授  
理學士

金子英雄

### 緒言

絹絲の化學的研究は井上柳梧博士によつて廣く深くなされアミノ酸組成研究は大成せられ、平塚博士は液狀絹絲に關し萩原博士は絹絲の構造に關し著しき業績を上げられた。近時ヘルツ・イク、マイヤー及びマルク諸氏はX線分析法によつて物理的に絹絲の微小構造の研究を遂げ構成單位の排列とその内部的組立は次第に判明せられ來り、フィブロインの結晶性部分はアラニンとグリコルとよりなる主原子價連鎖の聚合よりなる事が推定せらるゝに至つた。外國に於ける化學的研究者はアブデルハルデン氏を第一とし、カラー氏は亦酵素分解によりて絹絲の構造への研究を進めてゐる。酵素による絹絲の分解は酸によるそれと異なり中間分解物をうること及び絹絲の表面性質の状態を知り有効なる研究の一方面である。本校の古谷教授も亦バクテリアより生ずる酵素の分解作用を研究せられつゝある。終りに絹絲の物理化學的研究があり、蠶兒の吐

絲營繭より蠶繭の乾燥貯藏製絲中に起る多くの變化は物理化學的變化に屬するを以て一つの重要なものである。而して先づ第一にセリシンの状態は製絲に密接なる關係を有するものであるから今日まで明かにせられた物理化學的性質について大様を述べて御参考に供し度いと思ふ。

### 一 蛋白質の通性

セリシンの物理化學性をお話する前にセリシンの屬する蛋白質の通性を簡単に述べると

- (一) 蛋白質は多く一六%内外の窒素原子を含有してゐる。セリシンの窒素含量は井上博士により一六・一九%(同氏乙法)一六・五〇%(同氏甲法)近藤金助博士により一六・三六%なる値を得られてゐる。

- (二) 殆んど總ての蛋白質はコロイド性を有し、水に對する溶解度は其の種類によつて著しく異なる。フィブロイン及びセリシンは共にアルブミノイドに屬する蛋白質にして、アルブミノイドは一般に水及び鹽類溶液に溶けず又稀薄なる酸やアルカリにも溶けがたきものである。かゝる性質はフィブロインについて見るべくセリシンの溫水に溶けるは鹽の形で存するものと考へらる。

- (三) 蛋白質はその中に存する構造原子團によつて多くの呈色反應を呈す。セリシンはビュレット反應を呈し井上教授は之を蠶繭解舒指數の測定に利用せられたるは周知の事である。

(四) 蛋白質は兩性を有する特性あり夫々一定の等電點を有してゐる。この等電點に於ては多くの物理化學的性質は著しき變化を示し其等の最大値又は最小値を示す。セリシンの等電點に關しては次の値がある。

PH 四・〇附近 (渡邊綱男〇四五% n/10 苛性曹達液)<sup>(5)</sup>

四・〇 (デンハム及ブラッシュ)<sup>(6)</sup>

四・〇—四・一五(井上柳梧, 解舒よきもの)<sup>(5)</sup>

三・九 (K. Kodama)

三・九五 (著者, 解舒よきもの)<sup>(5)</sup>

之等の値は沈澱性又は粘度の變化によりて求めたるものであるが後で述べる如く沈澱性等はセリシン中に混在せる他物質の影響を受けて最大沈澱部の位置を變ずるものである。

昨年及本年測定せられたるゼラチンの等電點は次の如くである。

PH 四・六八及五・二六(ジヨールン)<sup>(6)</sup>

四・八〇及四・八六(ヒッチェコック)<sup>(6)</sup>

四・六及六・〇 (クリッシュナムルチ)<sup>(6)</sup>

四・九 (シニパード)<sup>(6)</sup>

(五) 蛋白質は水自身又は酸、アルカリ、酵素或は微生物の作用によつて加水分解する。分解生成物は

プロテオース、ペプトリン、ペプチド、アミノ酸或は  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  等である。井上博士、アブデルハルデン氏は酸による加水分解の研究を成し古谷教授は *Bacillus Mesentericus*, *Bac. Subtilis* 属のバクテリアによる分解を研究せられた。

ゼラチンの *Bac. Pyrocyanus*, *Bac. Prodigiosus* による分解は PH 八〇附近で最もよく行はる。<sup>(9)</sup>

(六) 蛋白質は錯合性に富む特性を持つてゐる。ロイド氏<sup>(10)</sup>は溶媒と會合して分子聚合體を作らむとする傾向は蛋白質化合物の特性であることを述べ、スベードベルト氏<sup>(11)</sup>は圓心機を用ゐて多くの蛋白質の平均分子量を測定したるに三萬五千以上の大きさをも有することを見且つ溶液の PH 値の増加によつて或る蛋白質はその聚合性を減ずることを見た。

著者(一九三一)は常温に於てセリシンの擴散恒數を測定して次式より粒子の半径  $r$  を求め

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

R : 氣體恒數    T : 絕對温度    N : アボガドロ恒數     $\eta$  : 溶液の粘度

粒子を球状であると假定して次式より分子量  $M$  を求めた。

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 N_s \quad (S: \text{セリシンの密度})$$

セリシン粒子の分散度は一定でなく比較的擴散し易きものゝ平均分子量を測定せる結果は次の如くである。

(a) 解舒よきものの例

濃度(%)	擴散恒數 D	分子量 M
0.388	0.0882	29440.57
0.294	0.11105	14774.19
0.266	0.1228	10922.46
0.198	0.1239	10618.91
0.142	0.1400	7366.61

(b) 解舒中位のもの例

濃度(%)	D	M
0.40	0.09923	20705.25
0.266	0.1245	10476.06
0.22	0.1312	8954.44
0.152	0.1490	6105.58

(c) 解舒遅きもの例

濃度(%)	D	M
0.512	0.0861	31706.92
0.266	0.1387	7573.82
0.182	0.1524	5712.70

之れより○三五%溶液ではセリシンの見掛上の分子量は一萬五千位、○五一〇%液では三萬

五千乃至四萬位の値を有する事が推定される。而して同一濃度では解舒良好なるもの程分子量は大きい即ちその聚合性は大なる傾向を有す。之れはやがてその水溶液の粘度電氣的性質、凝固やゲル化等の上に差を生ぜしめる一因となるのである。勿論右に得たる値は、溶液のPH値によりて變化し等電點で聚合性最大となることは推定せられ且つ實驗上よりも明かである。終りにセリシンは構成的要素としてアラニン、セリン、ロイシンを多く含有するに反しゼラチンはアラニン、グリココル、オキシプロリン及びプロリン等に富み化學的組成上には明かなる差違を示すものであるが兩者の物理化學的性質は甚だしく相通じてゐるので簡單ながらゼラチンの諸性質にふれながら述べて行き度いと思ふ。

マリネスコ氏<sup>(12)</sup>はゼラチンの稀薄溶液の光の異常分散の波長の測定よりゼラチンの分子量は一萬一千三百なる値を得、フランケル氏<sup>(13)</sup>は一八度Cに於て〇五%市販ゼラチン液の分子量を滲透壓の測定より求めたるに四萬四千八十を得た。

### 文 献

- (1) 渡邊綱男(佐久良會誌, 昭和四年十二月)
- (2) Denham W. S. and Brash W. (Text. Inst. 1927, 18, 520—524)
- (3) 井上柳梧(蠶絲界報, 昭昭四年, 三八卷六〇頁)
- (4) 金子英雄(日本農藝化學, 昭和六年七卷二三—三五頁)
- (5) John J. M. (J. biol. chem. 1930, 86, 231—243)

- ⑨ Hitchcock D. I. (J. Gen. phys. 1931, 14, 685—699)
- ⑩ Krishnamurti K. and Svedberg T. (J. A. C. S. 1930, 52, 2897—2906)
- ⑪ Sheppard S. E. and Houck R. C. (J. phys. chem. 1930 34, 2187—2201)
- ⑫ Morcho M. (Compt. rend. 1928, 187, 681—683)
- ⑬ Lloyd (chemistry of Protein, 1926)
- ⑭ Svedberg T. (Nature, 1929, 123, 871)
- ⑮ Marinisco (compt. rend. 1931, 192, 625—628)
- ⑯ Frankel M. (Bioch. Z. 1931, 240, 149—155)

## II 繭層水溶液の諸性質

### (一) 繭層水溶液

繭層にあるセリシンの一部はゼラチンの如く水と共に煮沸する時は微量の脂肪物質、色素及び無機物と共に水中に分散してコロイド溶液(ゾル)を作る。セリシンは熱アルコール等によりて變性を起すので出来るだけ繭層上にあつた状態に近きゾルの諸性質を實驗して製絲上に於ける諸變化の説明の基礎を作り度いと思つた。純セリシンは水に不溶にして之れを溶解するには電解質の少量が必要である。

### (二) 繭層セリシンの溶解性

## (イ) 蠶繭原料と溶解性

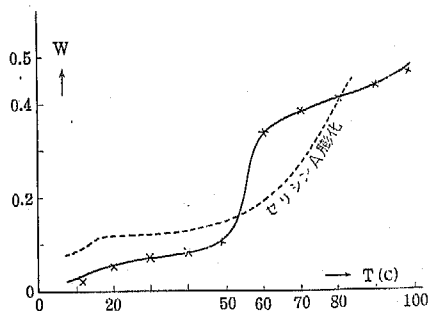
一般に同一條件下では春繭の溶解性は秋繭より大きく又黄繭は白繭より溶解し易く、解舒よき蠶繭は不良なるものに比して其の溶解性大なる傾向ある事は周知の事である。之れ故井上博士は可溶性窒素量の測定より蠶繭解舒の良否を判定せられた。セリシンの溶解は有機ゲルの通性より先づ水中にて水和膨化の過程を経て分散溶化するものである。従つて水性に富めるセリシンは膨化し易く其の溶解性を高むる事は推定せらるゝ所なるもセリシン粒子の聚合状態により同一に膨化せられても分散に多少があるのである。即ち粒子の結合比較的整然たるものは然らざる者に比し粒子間の力大なる爲めその溶解性は却つて小なる事が起り得べきであらう。更らに膨化し易きセリシンはゲル化し易き傾向を有するを以て製絲中温度の變によりてゲル化を多く起さしむれば却つて繰絲能率を減退せしむる結果を招來するに至らむ。従つてセリシンの溶解量の多少は解舒の良否を大體に於て判定し得べきも膨化状態製絲中の所理法等によりて解舒に影響を及ぼす事を考慮すべきであらう。

## (ロ) セリシンの分量と溶解性

同一條件ではセリシンの分量大なるものは小なるものに比して溶解量大である。がセリシンの種類によりて影響せらるゝ事に留意すべきである。

## (ハ) 温度と溶解性





第一圖

膨化は温度の高まるにつれて増加するを以てセリシンの溶解性も亦高温に於て増すべきである。但し其溶解性は温度の昇るにつれて滑らかに増大するものでなく六〇度C附近に急激なる増加がありその前後ではセリシンの溶解は温度と對數的關係を有す。

$$S = At^A \quad (A = 1)$$

Sは五瓦の鹵層を蒸溜水一〇〇c.c.を三十分間接せしめたる時の溶解量Wを百倍せるものKは常數。  
解舒よきものにつては

温度(c)	w(瓦)	k
13	0.03	0.4281
20	0.05	0.5376
30	0.063	0.5411
40	0.072	0.5358
50	0.098	0.5829
60	0.360	0.8743
70	0.394	0.8647
80	0.410	0.8489
90	0.441	0.8416
100	0.480	0.8405

解舒よきものゝ溶解曲線は後で述べるセリシンAの膨化曲線と同一の傾向を有す。  
常數Kと解舒との關係を見るに同一温度範囲内では解舒よきものはK大なる傾向を有し百  
度ではKの値互に接近する傾向を示す。

	k(二〇一五〇度)	k(六〇一九〇度)	k(一〇〇度)
解舒よきもの	〇・五五	〇・八五	〇・八四
〃〃中位	〇・四三	〇・七一	〇・七七
〃〃不良	〇・四二	〇・六七	〇・七七

この結果より五〇—六〇度で溶解性の増加はセリシシゲルがゾル化するのに原因すべくかゝる變化は多くのセリシシの性質中にも見られる所である。解舒よきもの程K大なるは溶解性比較的低温で大なるセリシシAにより、百度にてKの値の互に近づくは高温で溶けるセリシシBの溶解の結果と考へらる。林教授の實驗せられたる如く等張力曲線は六〇度附近で急なる變化を示すこと並びに繰絲張力と繰絲溫度とは同様な對數曲線をなす事はセリシシの膨化溶解と密接なる關係を有する事を示して居ると思ふ。よつて溶解度によつて解舒を伺はむとする際はセリシシAの膨化溶解する六〇度以下で行ふ方が良い様に考へられる。

(二) 製絲用水と溶解性

渡邊井上早乙女氏等の研究せる如く繭層セリシシの溶解性は製絲用水のPH値鹽類等によりて影響せらる。渡邊綱男博士<sup>(14)</sup>はPH三四四附近に溶解量の最小點があることを報告せられた。このPH値は著者がアルコールにて少しく濕せる繭層の水中での膨化の最小點に當る。此所にも膨化と溶解性との關係を見出す事が出来る。

(ホ) 繭層の性質と溶解性

著者は繭層内の吸着物の多少を知らむとして繭層(一定量を電場内に於て一定時間後兩極附近の水溶液の性質を検したるに次の結果を得た。<sup>(16)</sup>

品 種	PH (陰極液)	PH (陽極液)	平均 値	解 舒 係 數
春繭(日1×支4)	7.83	3.70	5.76	83
" (信濃歐白)	7.81	3.73	5.77	80
秋繭(日107×支101)	7.70	3.65	5.66	76
" (日107×支102)	7.62	3.54	5.58	60
夏繭(日101×支102)	7.54	3.43	5.48	52
" (日107×支101)	7.52	3.41	5.46	50
" (日103×支110)	7.50	3.34	5.42	29
" (日110×支103)	7.43	3.37	5.40	24

この解舒係數は製絲部にて測定せるものである。之より解舒良きものは兩極液のPH値いづれも大なる傾向を有する。次に繭層の各層に對しては次の結果を得た。

外 層	春(日1×支4)		中 層	秋(日107×支101)		内 層	夏(日101×支102)	
	(陰極)	(陽極)		(陰極)	(陽極)		(陰極)	(陽極)
平 均	七・八三	三・七〇	七・八三	三・七〇	七・七〇	三・三三	七・五〇	三・四二

大概外層のPH値最も大きく内層之に次ぎ中層最も小である。但し之は十五回の平均結果である場合には内層のPH最大なる事あれど中層のそれは常に最小であつた。而して解舒良きものは各層のPH値の差一番少ない傾向を有する。このPH値の差はセリシンの溶解性に影響を及ぼすものと考へらる。

次に陰極液中には微量のアムモニアの存在すること及び陽極液中にはグリコロール、チロシンの如きアミノ酸及び酒石酸鹽の如きオキシ酸の存在を検出した。

(へ) 繭層の滲透性と溶解性

セリシンの溶解性は水の繭層中への滲透の遅速にも影響せらる。渡邊勘次博士はアルコールの繭層間への滲潤を實驗せられその速度大なるもの程同一煮繭時間の者に就いては繰絲中切斷回数少なく且つ繰絲時間の短かいことを見出された。著者も之に倣ひ繭層を四等分しその端より三耗と一三耗の二點間を常溫にて八〇%アルコールに觸れしめて滲潤するに要する時間を測定した。

日一×支四

三四秒

信濃歐白

三四五秒

日一〇七×支一〇二(秋)

五二秒

日一一〇×支一〇五(秋)

四五秒

日一〇七×支一〇二(夏)

五九秒

その結果解舒よきものは滲潤速度大なる傾向を有する事を見た。

(ト) セリシンの種類、變性と溶解性

井上博士はセリシンの溶解性によりて $\alpha$ 及び $\beta$ セリシンを區別せられた如くセリシンの種

類によりて溶解性を變すべく之に關しては後述にゆづる。尙セリシンの變性は溶解性の減少を伴ふものにして岩岡未彦氏等<sup>(17)</sup>は中乾繭(四五%)放置試験を行ひたるに濕度によりセリシンは水和變性作用により膠質的變性をなす結果その溶解性を減ずるものとした。更らに同氏等は貯藏中に於てもセリシンはかゝる變性をなして溶け難くなる事を見た。

貯藏方法に關する溶解性の變化は岩岡氏等<sup>(18)</sup>及び著者等<sup>(19)</sup>の實驗によつて鑑詰區のセリシンが溶解度大なることを見た。上記の如くセリシンは濕氣の作用及び變化並びに大氣中のCO<sub>2</sub>の作用、蛹體揮發性物の逃散等によりて其の溶解性は減ずるものと考へらる。

(チ) 外液セリシン濃度と溶解性

繭層セリシンの溶解速度は一つの不均系反應に屬するを以て一般に次の如く考へらる。

$$\text{溶解速度} \frac{dx}{dt} = k(C-c)$$

Cセリシンの飽和濃度、cは溶液中のセリシンの濃度、kは定數

繭層のみを用ひてセリシンの溶解速度を測定したる實驗はないが山本四方氏<sup>(20)</sup>は蛹體を有する蠶繭の煮繭湯、繰絲湯中への溶解を實驗せるに兩湯のセリシン溶液の濃厚なるもの程繭層セリシンの溶解量少なきことを見た。即ち溶解速度小なれば煮繭時間は長きを要すべきであらう。

(三) 水溶液の比粘度

繭層セリシン溶液の水への溶解性の多少は其の水溶液の物理化學的性質の相違を來すべきものである。同一蠶繭に就いては其の溶解度は比粘度に比例するを見た。而して濃度の増加につれある所より急激に粘度を増大するのはセリシンの如き和水性コロイドの特性にしてセリシン粒子の水和性に由るものである。

セリシン溶液の粘度濃度恒數Kは廣き濃度範圍に於ては一定とならず更に濃度の函數となる。<sup>(21)</sup>

$$K = \frac{\ln \eta_r}{c} = ac + b \quad (a, b \text{ は 常 數})$$

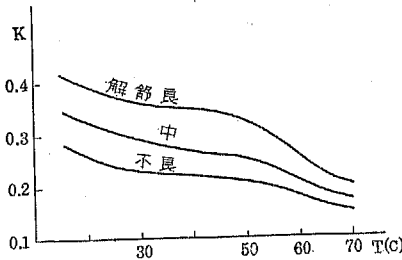
$$\frac{\ln \eta_r}{c(c + \frac{b}{a})} = \alpha \quad (\text{恒 數})$$

解 舒 よ き も の	a	b	$\alpha$
〃 〃 中 の も の	0.2711	0.310	0.0735
〃 〃 不 良 の も の	0.2544	0.330	0.0647
	0.2075	0.160	0.0430

$\alpha$  は解舒よき者程大なる傾向を有しセリシン粒子の聚合性並びに水和性に關する因子なるを以て $\alpha$ を聚合水和恒數と呼び度いと思ふ。

(イ) 粘度と濃度

セリシン液の比粘度と濃度は右の如き關係を有し解舒よきものは同一濃度に就いてより大なる比粘度を有することは $\alpha$ の値より推定し得べし。實際大なるは分散セリシン粒子の聚合性水和性の差によるものであつてロヘブ氏はゼラチンの懸濁液の粘度はその溶液(ゾル)よ



第二圖

(ハ) 粘度と等電點

比粘度は温度の昇るにつれて減少する。今粘度濃度恒數Kと温度との關係を圖示すれば第二圖の如くなる。即ち二〇度附近と五〇—六〇度附近に變化が大きい。二〇度以下はゲル化の次に進む温度、六〇度以上はゲルがゾルに變化する温度である。従つてセリシンの濃度及粘度に變化を及ぼす爲めにKの急な變化を生じたであらう。六〇度附近のゾル化は溶解曲線に就いても見られた所である。

粘度最小點よりセリシンの等電點を求めたる結果は次の如し。

解舒良 PH 三九五 (〇.二%液)

〃 〃 中 四一二 (〃)

(ロ) 粘度と温度

り遙かに大であることを見た。  
岩岡氏等<sup>(22)</sup>は貯蘭五ヶ月のものについて粘度を測定せられたるに同一濃度のセリシン液がその粘度を異にする事を見、セリシンの性状の差を示すものであるとせられ、且つ熱蒸氣湿度等によつてセリシンの變性する時又微生物によつて分解せらるゝ時は粘度を低下する事を實驗せられた。

解舒不良 四・一八 (〇・二%液)

已に述べたる如く粘度最小點は液中に混在する鹽の影響を受くるものなれど解舒よきものは等電點のPH値小なる傾向を有する。

(四) 水溶液の屈折率

デゼエ氏はコロイド分散狀血清蛋白質の量を屈折率の函數として求めたる如く蛋白質の濃度は屈折率と密接の關係を有して居る。即ち屈折率はその濃度及び粒子の水和性の函數である。著者等は同一蠶繭にあつては屈折率はその比粘度に比例する事を見た。而して同一濃度に於ては解舒良好なるもの程其の屈折率は大きな傾向を示しその水和性の大きなを示した。又蠶繭の貯藏に伴ふて漸次屈折率を減退する。<sup>(24)</sup>

貯藏日數	屈折率
0	1.3480
10	80
20	79
30	79
60	78
90	78
150	77
180	75
210	70

但し解舒の差、貯藏による差は就れも僅少である。

ジェルモレンコ氏は<sup>(25)</sup><sub>(26)</sub>ゼラチン溶液の屈折率はその濃度に比例して變じその最小値は等電點に存することを見た。ロッシイ氏等<sup>(27)</sup>はゼラチン溶液の屈折率が正確にその濃度の直線函數として表はし得ぬのはゼラチンの水和に基づくものと説明した。



(五) 水溶液の電氣傳導度

セリシン粒子は陰電氣を帯びて居ることは知られてゐた。水溶液中にはセリシン粒子及び微量の電解質とを有し且つセリシン粒子は濃度、溫度、酸等によりて聚合性を變ずるを以てその電氣傳導度も又變ずべきである。著者の實驗によれば水溶液の比傳導度  $K$  はその濃度の對數と直線的函數をなすことを見た。<sup>(28)</sup>

$$K = \log 100 \cdot c + B$$

( $c$ : 濃度  $B$ : 常數で 1.1 位)

解舒よきものは同一濃度に於て比傳導度は小なる傾向を示す。

次に溫度昇れば比傳導度は増加する、之はセリシン粒子のゾル化に伴ふ分散度の増加と吸着電解質の部分的遊離とに基づくものと考へらる。〇・三八%液の比傳導度と溫度との關係は次の如くである。

溫度(c)	〇	二〇	四〇
$k$	〇・三五〇七	〇・五三四九	〇・六〇二五

電解質中比傳導度に最も影響の大なるものは酸である。尙この電氣傳導度をセリシン鹽のみ  
の解離に基づくものとし且つ〇・三七—〇・二三%液中のセリシンの分子量は擴散の實驗より一  
二〇〇〇・〇一六%液では九六〇〇と假定してセリシン鹽の解離度を求むれば次の如くなる。  
(解舒よきものの例)

濃度(%)	$k \cdot 10^4$	$v$	$\lambda_v$	$\alpha$
0.37	0.30	0.23	0.16	0.00
4.20	3.98	3.26	3.08	3.56
33.00	40.00	52.00	60.00	$\infty$
134.4	159.2	169.5	184.8	250.0
0.54	0.64	0.68	0.74	—

$$\alpha (\text{解離度}) = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \quad (v \text{ は稀釋度, } \lambda \text{ 當量導度})$$

之れからセリシン鹽の解離度は0.5—0.6となる即ち約半分位解離する。カゼイン曹達の0.355%液では解離度は0.787である。

(六) 水溶液の比旋光度

セリシン溶液は左旋性を有しその比旋光度を二〇度(c)にてNa焰を用ひて測定したるにセリシンの濃度及び解舒の差によつて値を變化するのを見た。<sup>(21)</sup>之れは濃度の變化に伴ふセリシンの聚合性並びにその界面性質の變化等に由るものと考へらる。

同一の濃度に於ては解舒よきものは比旋光度大なる傾向を有し濃度の増加に伴ふて減少する。酸を加ふればセリシンの等電點まで比旋光度を減じアルカリ、アムモニウム鹽やアミノ酸を加ふれば増大する。その中影響大なるは先に藪層夾雜物の實驗で檢出し得たアムモニア、グリコ、コル、酒石酸加里曹達等であつた。

○三%溶液の比旋光度は解舒よきものは九〇、中は八〇、不良なるものは七一位であつて渡邊博士<sup>(30)</sup>がセリシンをアルカリ液に溶かせる。○三%液の比旋光度は五〇〇五—八四〇八であつた。古くはビイニシンの氏の三%苛性曹達液中でセリシンの比旋光度を測定した値がある。例へば支那産のものは三三九、日本産三一三、東京産四三六である。但しアルカリ量大なる時は之の爲めセリシンの光學的活性の減退を來せるものと考へらる。上記の値は左旋性のものである。ゼラチン溶液のアルカリにより比旋光度の減少はグロー氏<sup>(31)</sup>、ジューリン氏<sup>(32)</sup>等の實驗がありペプチド連鎖の不齊炭素原子數がアルカリによるエノル化の爲め減じ従つてその光學的活性を減退すとした。

(七) 水溶液の界面張力

水溶液の界面張力をジュヌイ氏張力計で測定して見ると次の結果を得た<sup>(33)</sup>。水溶液の濃度と界面張力との關係は次の如くなり常數Kは解舒よきもの程大なる傾向を有した。

$$0.1\sigma + \log 100 \cdot c = K$$

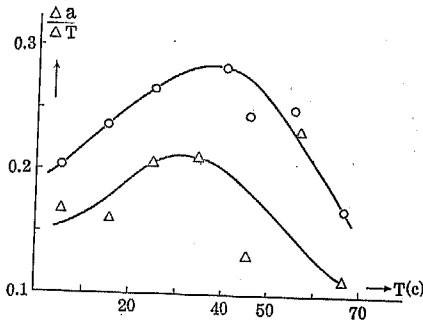
( $\sigma$ : 界面張力,  $c$ : 濃度)

二〇度(c)に於けるKは六・七九二(解舒良)六・七八三(中)六・六七八(不良)位の値を示す。

次に界面張力に及ぼす温度の影響を見れば次の如し。

さて熱力學のギッブスヘルムホルツの式

$$U = F - T \frac{dF}{dT}$$



第三圖

中に單位面積の自由エネルギーなる界面張力 $\sigma$ を代入すれば全界面エネルギー $U_s$ は

$$U_s = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}$$

となる。右邊の第二項は恒溫で單位面積を形成するに必要な熱量を表はす。さて純液體についてはアインスタイン、ガルキンス氏等の實驗から界面エネルギーは溫度に無關係であることを見た即ち上式を $T$ について微分すれば

$$\frac{dU_s}{dT} = \frac{d\sigma}{dT} - T \frac{d^2\sigma}{dT^2} = 0$$

となるべきで即ち $\frac{d\sigma}{dT}$ は恒數である。所がコロイド溶液に就いては一定でない事が人々によつて推定せられた。今セリシン液についてこの關係を見れば次の如くなる。(濃度は〇・三%附近)

溫度	〇	一〇	二〇	三〇	四〇	五〇	六〇	七〇
解舒良	〇・三〇元	〇・三三	〇・三六	〇・三九	〇・四二	〇・四五	〇・四八	〇・五一
中	〇・七五	〇・八二	〇・八九	〇・九六	〇・一〇三	〇・一〇七	〇・一一一	〇・一一五
不良	〇・七六	〇・八三	〇・九〇	〇・九七	〇・一〇四	〇・一一〇	〇・一一四	〇・一二〇

之を圖示すれば第三圖の如くなりいづれも最大點を経て變化しその最大點は四五—六〇度附近に當る。即ちこの溫度では粒子の界面エネルギー上に大きな變化を及ぼしその聚合性の變化の起ることを示してゐる。かゝる溫度附近で狀態變化の起ること

は他の性質についても現はれたものである。稀薄なる液の等電點を界面張力測定より求むれば大體PH四三附近となる。

(八) 水溶液の沈澱最大量PH値の移動

セリシン水溶液の鹽酸による白濁及び沈澱最大量のPH値は解舒によりて差あるものである。且つ緩衝劑の有無も大に影響するものである。二日間透析せるセリシン液のアルコールによる最大沈澱PH値は四五附近であるが枸椽酸燐酸鹽緩衝劑の存在では三九二に變ずる。更らに少量のアムモニアはアルコールによる透析セリシン液の最大沈澱PHを三七五附近へ炭酸瓦斯は四六附近へ移動せしめた。之れCO<sub>2</sub>は繭層セリシンの溶解性の減退を生ずる一原因と考へらる。

前記緩衝劑の存在で他のアルコール及アセトンによる透析せざるセリシン液の最大沈澱PH値は次の如し。

エチルアルコール	四三九
プロピルアルコール	四五七
ブチルアルコール	四五七
アミルアルコール	四七六
アセトン	四〇六

葡萄糖・尿素はこのPH値を酸性側へ移動せしめた。

已にゼラチン溶液についてはラーベス氏<sup>(34)</sup>は鹽化石灰によつてアルコールによる最大沈澱量PHを等電點よりアルカリ性側へ、食鹽によつては酸性側へ移ることを見、ファンク氏<sup>(35)</sup>はフィブリンの等電點は鹽酸や苛性曹達によりてPH値を變へて膨化實驗を行へるにPH七に最小點の存するを見た、然し緩衝劑を用ふると三七に移つた。ブリーフェル<sup>(1929)</sup>ガフリローフ氏<sup>(1931)</sup>一等はゼラチンはアルカリ又は酵素作用によつて等電點が酸性側に移るを見ゼラチンのエノル化によるものと説明した。

#### (九) 水溶液の保護作用

セリシンの如き和水性コロイドの一特性として反水性コロイド等を保護する作用を有する。山本氏等<sup>(33)</sup>はセリシンの保護作用を實驗し金數を定めたるに〇〇〇五—〇〇一五なる値を得、ゼラチンのそれに略等しいことを知り、尙解舒不良なるもの程大なることを見た。解舒良きもの程水和性に富むを以て保護作用大なるべく、變性に伴ひ水和性の減退を起すを以て保護力は減じ金數を増加せしむるものであらう。尙同氏等<sup>(37)</sup>は濕度八〇%區は貯藏日數の經つにつれて保護力の減するを見た。

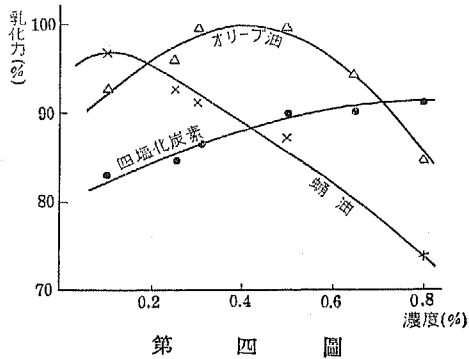
著者はセリシン水溶液の乳狀液生成に及ぼす影響を見たるに次の結果を得た。

即ち保護乳化作作用の大小は二時間後の乳狀液の安定さ(%)を以て表はし、濃度による影響を見るに第四圖の如し。即ち濃度と共に乳化力の増すもの(クロロフォルム、四鹽化炭素濃度と共に

PH 値	乳化力
5.02	91.8%
4.91	86.8
4.21	70.48
3.50	88.16
2.48	97.53

乳化力に及ぼすPH値の影響を見たるにその等電點附近に於て乳化力は最小によりPHによる乳化力の變化は粘度、界面張力の變化に類似する。例へば

最小乳化力のPHは四・二〇附近に存する。  
尙燒ける酸化鐵カスペンジョンへのセリシン液の保護力を測定したるにPH四・三〇附近で保護力の最小點を得た。



第 四 圖

濃度(%)    〇・一〇   〇・二   〇・三   〇・四   〇・五

吸着割合(%)   三・五   一六・六   三三・四   四四・四   五五・〇   六三・六

乳化力(%)    六・七   九・九   一〇・〇   一〇・〇   一〇・〇   六・六

減するもの(桐油最大點を有するもの)オリブ油、ベンゼンがあつた。而して解舒よき者は乳化力大なる傾向を有した。次にセリシンの油等に吸着される量と乳化力との關係は一例を示せば次の如し。

ベンゼンの乳化解舒よきもの

界面に於けるゼラチンの吸着割合が増す時は安定なる乳狀液が得られるのである。

(十) 水溶液のゲル化

水溶液を放置すれば常温に於て次第にゲル化して固くなる。

(イ) ゲル化の速さは解舒よきもの程大であつて淡い青白色を呈する。之れ解舒よきものはより水和性に富むためであらう。即ちゲル化の第一階段は粒子の水和が増進しなければならぬからである。

(ロ) 濃度大なる程ゲル化し易きも解舒よきものは低い濃度で同程度のゲルを作り得る。著者はゲルを入れたる試験管を水平又は倒立してもゲルの流動せぬ濃度を測定せるに次の如し。

二時間後(常温)

解舒良

〇・八七%以上

一八時間後

〇・六二%以上

中

一・〇四%以上

〇・七四%以上

不良

一・二〇%以上

〇・七八%以上

其の際に於ける内径〇・一八耗の毛細管中に上昇する液柱の長さは次の如し。

二時間後

解舒良

二・〇

一八時間後

二・〇五

中

二・〇

二・〇一

不良

二・二

二・三〇

即ち殆んど上昇高は等し。



かく解舒よきものが低濃度で稍同程度のゲルを作り得るのは解舒よきもの程多く含まれて居る非球状セリシンAの形状及び水和性大なる爲めにより少數の粒子で多くの液を包藏し得てゲル化し得る爲めと考へらる。

(ハ) ゲル化に及ぼす温度の影響

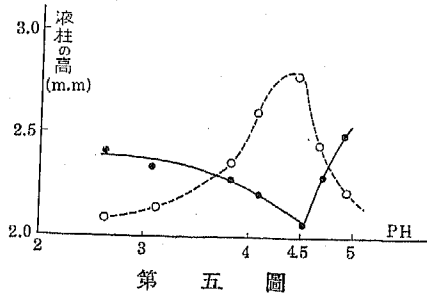
ゲル化の状態を毛細管内上昇の液の高さより定むる時は二〇度及七〇度附近に上昇高の變化大であつてその中間温度では大なる差がない、而して温度に對する上昇高の變化曲線はセリシンAの膨化又は溶解曲線に類す。之れよりゲル化にはセリシンAの與る所なることを推定し得。

尙八〇度及三〇度の繰絲内の生絲上のセリシンのゲル化は大差あり、低温ほどゲル化し膠着性を増さしむる故低温繰絲の場合は充分煮繭してセリシンAの大部分を分散溶化せしめざればゲル化によりて落繭を多からしむる事になり、且つセリシンAのセリシンBに比して少なくなれば生絲の光澤にも影響する所あらむ。

尙製絲中温度の變化によりて膨化セリシンのゲル化を生ぜしむれば膠着性を高め解舒よき蠶繭も之れが爲め繰絲能率を低下すべきこととならむ。

(ニ) ゲル化に及ぼすPH値の影響

少量の酸の添加によりてゲル化は促進せられアルカリによりて遲退せしめられ等電點附近



第五圖

最小(大)點のPH値は四二〇附近である。

PH	上昇高	
	二時間後	十八時間後
4.90	2.5	2.2
4.72	2.3	2.45
4.56	2.1	2.80
4.20	2.2	2.61
3.80	2.28	2.35
3.10	2.35	2.13
2.65	2.4	2.10

に於て最も固化す、従つて毛細管上昇高は最小である。但し一夜放置はシネレシスを起し上面に遊離水を生ずるを以て上昇高最大となる。即ち等電點に於て粒子間の結合最も起り易き爲めである。一例をあげれば次の如し。

(ホ) ゲルのPH値は時間が経つにつれて少しく増加し又紫外線に照らせば同じくPH値を増し同時にセリシンの聚合性を減じ粘度を小さくする。

ゲルの軟化點は、〇・六%以下では五三—六〇度で濃度増すにつれて軟化點を高め同一濃度では解舒不良なるもの、又中層は軟化點最低である。

バネジ氏等<sup>(38)</sup>はゼラチン溶液のゲル化中その粘度を測りたる結果ゼラチン液中には單分子と聚合分子とが存し互に平衡を保ち聚合分子とコロイド粒子が多く存する程ゲル化するものと考へた。

(へ)セリシシグル中ではゼラチシグルの如くりーゼガシグ現象を生ずることは尾藤氏等<sup>(20)</sup>によりて實驗せられた。

文 獻

- (14) 渡邊綱男蠶業試驗所報告、七卷一六九頁
- (15) 金子英雄(蠶絲學雜誌、第四卷一三頁)
- (16) 渡邊勘次(日本蠶絲學雜誌、二卷三七—四八頁)
- (17) 岩岡末彦(那是研究、昭和四年、三三—三八頁)
- 山本孝三(同) 上、昭和六年、一〇九—一二頁)
- (18) 岩岡末彦(同) 上、昭和四年、三九—四六頁、四七—五六頁)
- 山本孝三(同) 上、一一三—一一八頁、一一九頁)
- (19) 金子、宮坂美壽雄(蠶絲學雜誌、三卷、一九頁)
- (20) 山本、四方健次(那是研究、昭和六年、七七—一〇八頁)
- (21) 金子英雄(日本農藝化、七卷、二二六—二三六頁)
- (22) 岩岡末彦(那是研究、昭和四年、四七—五六頁)
- (23) D. von Csesö (Bioch. Z. 1930, 217, 185—211)
- (24) 金子、宮坂蠶絲學雜誌、三卷、一一九頁)
- (25) Jernolenko N. F. (J. Gen. Chem. Russ. 1931, 1, 21—30)
- (26) " " (Koll. Z. 1931, 54, 66—78)

- (17) Rossi G. & Marescotti A. (Gazzetta, 1931, 61, 14-26)
- (18) 金子英雄(日本農化第六卷一〇一五—一〇二二頁)
- (19) 同 (同) 第七卷八三九—八四三頁)
- (20) 波邊小野(佐久良會誌昭和四年, No. 二六)
- (21) Gröh J. (Physiol. Chem. 1931, 198, 267-275)
- (22) John J. M. (J. biol. chem. 1931, 92, 751-755)
- (23) 金子英雄(日本農化第六卷六二二—六三三頁)
- (24) Labes R. and Zain H. (Arch. exp. Phath. Pharm. 1929, 146, 63-77)
- (25) Vonk H. J. (Z. physiol. Chem. 1931, 198, 201-218)
- (26) 山本尾藤(奥郡是研究昭和四年, 二三一—二七頁)
- (27) 山本(四方)同 昭和六年, 一一九—一四〇頁)
- (28) Banaji S. N. and S. Ghosh (J. Ind. Chem. S. 1930, 7, 923-931)
- (29) 尾藤(奥郡是研究昭和四年, 一〇一—一四頁)

### 三 セリシンの種類と其性質

#### (一) 先輩の業績

井上柳梧博士は夙にセリシンは水に對して溶け易きものと溶け難きものあるを見出され、前者を $\alpha$ セリシン後者を $\beta$ セリシンと名づけられた。 $\alpha$ セリシンは外層に $\beta$ セリシンは内層に存

し兩層より分離せるセリシンのアミノ酸組成を研究せられたる結果外層セリシンは内層のそれに比してセリン及ロイシンに富みグリコル、アスパラギン酸、チロシン等少なきことを見られた。<sup>(40)</sup>

而して兩セリシンの繭層上の分布は解舒と大なる關係を有する事を述べた。萩原清彦博士は<sup>(41)</sup> 百度の水に溶解するセリシン中常溫で乾燥急速なる時は粒子の組成は遲緩なる時に生ずる粒子の組成と異なり前者を $\alpha$ セリシン後者を $\beta$ セリシンとし更に百度以上の水に溶解するものを $\gamma$ セリシンと名づけられた。

同年K.Kodama氏はイタリ産黃繭より得たるセリシン液に醋酸を加へPH三・八—三・九で沈澱せしめたるものをセリシンとし、更らにセリシン液に鹽酸を加へて沈澱を作り其の濾液を濃縮してアルコールにて沈澱せしめたるものをセリシンペプトンと名づけられた。渡邊綱男博士はアルコールの量の變化により沈澱し方も異にするを以てアルコール不溶及び可溶セリシンと名づけられた。

井上博士の $\alpha$ セリシンは白色を呈し容易に粉末となり水に著しく可溶性にして $\beta$ セリシンは乾燥するにつれて暗黒色となり濕つた状態では粘着性 $\alpha$ より大にして水分を失ふ時は塊状となり水に著しく溶け難い。

萩原博士の $\alpha$ セリシンは粒子小にして水に溶け易く粘着性大にして $\beta$ セリシンは粒子 $\alpha$ より

約二倍大にして水に溶ける速度小にして粘性も亦小にして $\alpha$ セリシンは外層に多く $\beta$ セリシンは内層に多く存在することを報告せられてゐる。

(二) セリシンA及セリシンB

解舒を異にする蠶繭の水溶液は濃度同一なるも電解質に對する感度を異にし一般に解舒悪きものは電解質に對して沈澱しがたい。<sup>(42)</sup> 更らにタンニン、酒石酸の如きオキシ酸、鹽化白金、鹽化金、明礬等を加ふればセリシンは凝固して器底に沈降するも上液は尙ゲル化する力を有しアルコールを加ふれば更らに沈澱するセリシンの存する事を見た。著者はセリシンの變性をなるべく避ける爲めに硫酸アムモニウムにて二種のセリシンを分別した、即ち三分の一硫酸飽和で沈澱し來るものと其の濾液を二分の一硫酸飽和にて始めて沈澱し來るものとあり、實際に於てはセリシン液を直ちに二分の一硫酸飽和とせば直ちに凝固して液面に浮び來る沈澱と、白濁せる液より徐々に沈澱して器底に沈む沈澱とを速度及び状態の差より分離し各沈澱を水中に懸垂して透析すれば夫々コロイド液を生ず。沈澱し易きものをセリシンAとし沈澱遅きものをセリシンBと名づけた。セリシンAの沈澱は透明にして柔かく粘性大にして集むれば塊状となり次第に灰色を帶ぶ。而して粒子は非球状をなし聚合性大である。<sup>(43)</sup> セリシンBは乳白色の細かき沈澱にて融着性に乏しく聚合性Aより小さい。乾燥せるものはセリシンAは淡青黒を呈しセリシンBは淡黄褐色を呈す。

(三) セリシン A 及 B の窒素含量と其分布

セリシン A 及 B の含有窒素量をキールダール氏法によつて測定せるに次の如き平均結果を得た。<sup>(44)</sup>

	セリシン A の窒素	セリシン B の窒素
解舒良	一六・四一%	一六・一五%
中	一六・三三%	一六・一〇%
不良	一六・三三%	一六・〇七%
平均	一六・三六%	一六・一一%

井上博士は α セリシンの窒素含量は一六・五一% β セリシンは一六・一九%を得られた。その値よりすればセリシン A は α セリシンに B は β セリシンに近きものなれど性質を異にする。更にセリシン A 及 B と解舒との關係を見れば次の如し。

	セリシン A の重量	セリシン B の重量
解舒良	六一・二四%(平均)	三八・七六%
中	五五・二二%	四四・七八%
不良	四三・三二%	五六・六八%

即ち解舒良きもの程セリシン A の含量多く B は少なく又繭層各層に就いてはセリシン A 外層に多く内層、中層の順である。

(四) セリシン A 及び B の等電點

膨化の實驗より著者はセリシン A 及び B の等電點を測定したるに次の平均結果を得た。

セリシン A	PH	四・〇六
セリシン B	PH	四・五五

即ち先に實驗せる如く解舒惡きものゝ等電點ほど PH 大なるはセリシン B を多く含有するもの一因と考へらる。

(五) セリシン A 及 B 水溶液の紫外線による螢光色

井上博士等<sup>(45)</sup>は蠶繭の紫外線による螢光色から黄色を呈するものは紫色のものより解舒よき傾向を有することを見、著者等も亦紫外線によりて生ずる黄色及び紫色螢光蠶繭水溶液の物理化學的性質の相違を實驗したるに、實驗せる品種については黄色螢光繭は紫色のものより解舒よき諸性質を示した。

さてセリシン A 及び B の微アルカリ性液に紫外線をあてれば就れも黄色螢光を呈した。但しセリシン A は B より黄色強い。グリココル自身の水溶液は淡紫色の螢光を呈するに過ぎないが、之れをセリシン A 及 B 溶液に加ふればセリシン A は暫時變化せざれどセリシン B は直ちに美麗の鮮紫色に變ず。セリシン A は長時間の後は淡白藍色の螢光を呈す。紫外線螢光色物質に關しては早乙女新一郎氏<sup>(47)</sup>の實驗がある。著者はこの螢光色はセリシン A 及 B と夾雜物とに



よつて生ずるものと考へる。セリシンAもアスパラギン酸の如き物質の存在ではグリコルによつて、セリシンBの如く紫色を呈す。

(六) ゼラチンの種類

ゼラチンの種類に關しては、ジュリパー氏<sup>(48)</sup>、クニッツ氏等<sup>(49)</sup>の實驗がある。氏等はゼラチン溶液を醋酸でPH四・七とし二三度で數日間放置して沈澱するものと、然らざるもの二種に分ち、一は水に可溶他は八〇度まで加熱して始めて溶ける物であつた。續いてシェパード氏等<sup>(50)</sup>も同方法により八〇—一〇〇度で加水分解せしめて熱によつて凝固するアルブミン様の蛋白質を得アブデルハルデン氏<sup>(51)</sup>はゼラチンの鹽化ベンゾイルとの反應より三種類存するとなしストラウプ氏は精製ゼラチンの等電點の實驗からゼラチンは會合度を異にする分子聚合體の混合物と考へた。

(七) 電場内に於けるセリシンの分布

U字管中にセリシン溶液を入れ上部に煮沸せる蒸溜水を加へて電極を挿入して一定時間電流を通ずれば著しく透明度及び色を異にする二相セリシン液を生ずる。<sup>(53)</sup>

(イ) 陽極側セリシン液は原液より白濁し外觀解舒よきものゝ水溶液に類し陰極側セリシン液はより透明となり且つ解舒悪き液の如く黄色を帯び來る。

(ロ) 陽極側セリシン液は陰極側のそれよりビユレット反應に於て赤味を帶ぶ。

(ハ) 陽極側セリシン液の等電點は解舒如何を問はず殆ど同一にしてPH三七六を示し陰極側のそ

れは同様皆PH四五を示す。<sup>(54)</sup> 渡邊綱男博士は繭層の溶解度は製絲用水PH四五六及三七五附近に特に減少するを見、セリシンも亦ゼラチンの如く等電點は二つ存し一つはPH三五附近に存することを推定せることに關係を有つてゐる。

(ニ) 陽極側セリシンの含有窒素量は一六・一五% 平均値陰極側のものは一六・〇三%であつて前者はセリシンA 後者はセリシンBの窒素量に類してゐる。但しこの場合は電場の作用によつて一部含窒素化合物、アミノ酸、アムモニアは極附近に移行し去りし爲め多少小さき値を示す。更らに蠶繭の外、中及内層水溶液の兩極セリシンの窒素量も略之れに近い。

(ホ) かく解舒如何に拘らず兩極セリシンの性質は略同一と考へられるがセリシンの分量比は解舒によりて大いに異なり解舒よきもの程陽極側セリシン量多く従つて、解舒不良のものより比粘度は大きい。之れより解舒よき者はセリシンAを多く含むものと考へらる。かゝるセリシンA及Bの分量は已に蠶兒體内の液狀セリシン中にも見出さるゝものであるから解舒の主なる因子は蠶品種に存すべく品種の改良は重要事に屬するのである。

(ハ) セリシンA及Bが製絲に及ぼす影響

セリシンA及Bの分量の比は解舒に密接な關係を有すると云ふのはその溶解性に差のあること、絲條の膠着性はセリシンBの膨化せぬ爲め並びにセリシンAのゲル化によりて變化するためであらう。

(イ) セリシン A は酸の増加によつて膨化は妨げられ、且つ膨化せるものにゲル化を促されて膠着性を増すを以て煮繭湯の酸度の増加は煮繭時間を長引かせ厚皮の落繭を大ならしむる事になる。之に關しては上野、菅原氏等<sup>(65)</sup>の實驗がある。

(ロ) セリシン B は A に比して膨化溶解しがたけれど加壓加熱する時は大にその膨化溶解性を高めセリシン B による膠着性を減ずるを以てセリシン B に富む解舒不良なるものに對しては壓力煮繭の影響大なるべし。陶山專三氏<sup>(67)</sup>か壓力區が普通區に比して解舒よく解舒不良なる原料程壓力煮繭は有効なることを證された。

(九) セリシン A 及 B が生糸に及ぼす影響

(イ) 光澤、一般に解舒良好なる原料即ちセリシン A を多く含有せるものより得たる生糸の色澤は良い。解舒良きものより得たる溶液は不良なるものに比して白繭に於ては黄色を呈すると少なく、且つセリシン A は B より透明にして粒子の排列良好にして爲めに表面性質の一つなる光澤をよくする原因と考へらる。但しセリシン A は所理法如何によつて僅かに黒味を帯び來ることがある。

(ロ) 抱合、生糸の抱合はセリシンの多少、巻取速度<sup>(68)</sup>及セリシンの種類等によりて異なるべきもその中影響の大なるものはセリシンの種類即ちセリシン A 及び B の分量比であらうと考へらる。已に述べたる如くセリシン A は B より凝集力大にして且つ粘性に富むを以て繰絲後の抱合

は主にセリシンAに歸すべきものであらう。従つてセリシンAの膠着性は生絲の強伸度に僅少なから影響を與ふるべく抱合よき生絲は解舒よき蠶繭よりえられる事になる、且つセリシンAは外層に多きを以て外層繭絲又は外層繭絲多き生絲は抱合良好となるであらう。而してセリシンA及Bの分布は已に述べたる如く外、中及内層によりて異なり中層最もセリシンAに乏しき故中層よりえたる生絲の抱合は悪かるべきであらう。今林荻原氏等<sup>(50)</sup>の實驗は之れを實證してゐる。

抱合度	繭層回数
100%	0 (外)
75.8	150 (中)
76.1	300 (内)
80.3	500
83.3	600

セリシンAはゲル化後乾燥不充分なればBより固くなる傾向を有す。従つてセリシンA多き解舒良好なる蠶繭よりえたる生絲の乾燥不充分にして置けば數日後生絲の硬化を來す恐れを生ず。尙セリシンAの變質を來すべき温度濕度等の影響如何は引いて生絲の抱合に影響することは明かである。

(ハ) 織度 セリシンA及Bの分量比は生絲の抱合及び透明度に影響を及ぼす、即ちセリシンAの多いほど生絲の抱合は良く且つ表面透明となる傾向を有するを以て生絲の絲條見掛上の太さの變化を生ずべきであらう。即ち生絲の表面性質によるものであるからである。而してセリシンA多きものは絲條は滑かで透明且つゲル固化しやすき爲め絲條の收縮によりて細く見へセリシンB多きものは抱合悪く白味をおび且つゲル固化弱ければ一様に太く見ゆる

ことになる。従つて見掛上の織度を同一にするにはなるべくセリシンAを煮繭等によりて除去すべきであらう。けれど絲量の減少を來す缺點は免がれない。

文 獻

- (40) 井上田代(上田蠶絲同窓會報大正十四年、五五頁)
- (41) 萩原清彦(蠶絲同業組合中央會報告大正十五年、第二卷四—一〇頁)
- (42) 金子宮坂(蠶絲學雜誌、昭和五年、第二卷一四〇頁)
- (43) 金子英雄(同 誌、昭和六年、第四卷第二號)
- (44) 金子(同 誌<sup>(43)</sup>、同)
- (45) 井上柳梧(同 誌、昭和四年、第一卷第一號)
- (46) 金子宮坂(同 誌、昭和六年、第三卷一四五—一五一頁)
- (47) 早乙女新一郎(長野縣工業試驗所彙報、昭和四年、第九號—一三九頁)
- (48) Schryver (Bioch. J. 1923, 17, 473)
- (49) Kunitz M. and J. H. Northrop (J. Gen. physiol. 1929, 12, 379, 529)
- (50) Sheppard S. E. (J. A. C. S. 1931, 53, 760—765)
- (51) Abderhalden E. (Z. physiol. chem. 1930, 190, 101—119)
- (52) Straup D. (J. Gen. Physiol. 1931, 14, 643)
- (53) 金子英雄(蠶絲學雜誌、昭和六年、第四卷一五頁)
- (54) 同 (同 誌、昭和六年、第四卷第二號)
- (55) 渡邊綱男(蠶業試驗所報告、大正十四年、第七卷一六九頁)

(56) 上野、菅原郡是研究、昭和六年、四九一五六頁

(57) 陶山專三同 誌、昭和六年、五七一七三頁

(58) 萩原清彦(Silk, 1920, 13, 60-61)

(59) 林、萩原蠶絲學雜誌、昭和五年第三卷二五一四三頁

#### 四 セリシンのゲル状態

こゝで述べるゲル状態は廣義のものでその含水量は比較的少なく粒子は略一定の聯合排列をなして水中で膨化しやすきセリシンに就いて少しく述べて見よう。勿論生絲上のセリシンもかかるゲル状態をなしてゐるがこゝでは論及致しません。

##### (一) セリシンの膨化

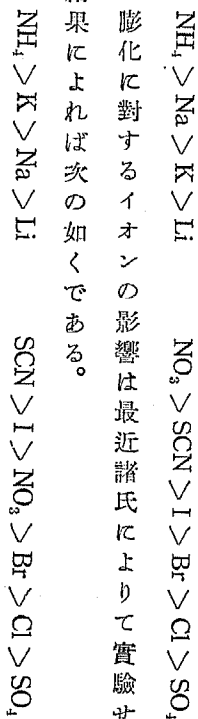
セリシンの粉末を水中に入れれば水はセリシンの粒子間に透入して膨化し鹽類の存在ではセリシンの内外のイオンの不等分配によつて生ずる滲透壓の爲めに大に影響せられる。セリシンの膨化に關しては奥正巳氏<sup>(60)</sup>實驗して次の結果を得られた。

(イ) セリシンの等電點附近で膨化最小なること。

(ロ) 鹽酸は硫酸に比して膨化力大なること。

(ハ) イオンの影響はホッフマイスター系列に大體従ふこと。

ゼラチンの膨化に對するイオンの影響は最近諸氏によりて實驗せられたるがモラツェウスキ  
 ー氏等<sup>(61)</sup>の結果によれば次の如くである。



(二) セリシンA及Bの膨化

乾燥せるセリシンA及B〇一瓦を種々なるPHの溶液に加へ一八度にて二時間放置し後遠心分離機にかけてセリシンの膨化體積を測定した。最小膨化のPHは次の如し。

	投入前のPH値	膨化後のPH値
セリシンA	二・六五	四・〇六
セリシンB	三・一〇	四・五五

次にPH四七四に於て膨化に及ぼす温度の影響は次の如し。Vは〇一瓦セリシンの全膨化體積(C.C.)にして膨化によつて増加せるものでなす。

温度 (c) t	セリシンAのV	セリシンBのV
17	0.48	0.39
30	0.49	0.40
40	0.50	0.43
50	0.52	0.49
60	0.57	0.54
70	0.70	0.70
80	0.99	—

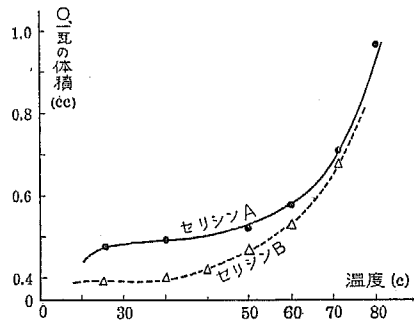
セリシンAは低温に於てBより遙かに膨化しやすくBは殆んど膨化せぬ。七〇度附近ではセ

リシン A は膨化後溶解を増すに反し B は膨化度を増し來りて大體同じ位の値を示すに至る。

かゝる温度ではセリシンの溶解性は極めて僅少である。温度と體積 V とは溶解曲線に見る如き對數關係を有す。圖示すれば第六圖の如く低温に於ける溶解性は主としてセリシン A の膨化分散によるものと考へらる。

(三) 繭層の膨化

繭層中にはセリシンを多く有するを以て繭層も亦膨化すべく之に關しては奥氏の實驗がある。PH 7.0 の水中での繭層の膨化度對一瓦は 20°C で 0.72—0.74 位でセリシンに比して小なるは繭層の膨化はセリシンの膨化によりて起りフィブロイ



第六圖

ンが余り關せざる爲めであるとした而して無機酸中では鹽酸の影響大なるを見た。

著者は之に倣ひ膨化度と蠶繭解舒との關係を求めたるに解舒よきもの程同一條件下で膨化度大なることを見最小膨化は PH 三四〇附近に存した。繭層を水中に加へる以前少量のアルコールで濕す時は水の繭層内の滲潤を容易ならしめ大に膨化性を高めうべし。然れども解舒よきものは同じく膨化力大にして最小膨化の PH も殆んど等しい。

(四) 繭層の色素吸着



低温に於てはセリシンAはBより大に膨化するを以てセリシンAを多く有する解舒良好なる蠶繭は界面の増加によつて色素を多く吸着すべきであらう。繭層一瓦に對する〇・一%オーラミン溶液より色素を二時間後吸着する量は次の如し。

温度	解舒良	中	不良
一四	〇・四四二瓩	〇・三八九瓩	〇・二九九瓩
三〇	〇・六九五瓩	〇・六四九瓩	〇・五七四瓩
五〇	〇・七一七瓩	〇・六六七瓩	〇・五七四瓩

即ち解舒よきものは色素の吸着量大なる傾向を有す而して生繭の乾燥、貯繭等により熱、温度の影響をうけて變性するにつれセリシンAの變性を起し爲めに膨化力の變化により色素吸着量を減ずる。<sup>(63)(64)</sup>

(五) ゲルの構造

セリシンの内部的構造に關しては實驗せられたるものなく尾藤、奥氏等<sup>(65)</sup>はセリシンの中に於いてもリーゼガングの現象を生ずることより大略セリシンの構造はゼラチンゲルのそれに類似せるものならむと推定せられた。ゼラチンゲルの構造に關しては諸外國で多く研究せられて居るがその詳細は略し昨年 فرانケル氏<sup>(66)</sup>はゼラチンは少しの熱所理によつて構造化學的組成は變ぜざれど物理化學的状態の變化を生ずる事よりゼラチンミセルは聚合作用に

よりて個々の分子状基石よりなる聚合體であるとしヘルマン、アビッツ及トリラ氏等はX線によりてゼラチンミセルの構造を研究した結果ゼラチンミセル中にはポリペプチド連鎖がファンデルワールスの力によつてミセルを形成することを推定しフリードマン氏はゲル中への他物の擴散速度よりゲルの細孔の半徑を求めたるに5%ゲルは約四七—五七m $\mu$ の大きさを有することを見た。

以上述べたるセリシンの物理化學性は今日まで明かにされたる所にして今後の研究にまつべきもの多く之れに反しゼラチンの諸性質は廣く實驗せられたれどそれに對するセリシンの性質明かでない爲め此所に略し他の機會に於て發表したいと思ふ。

文 獻

- (60) 奥正巳 郡是研究彙報, 昭和四年, 一五—二二頁
- (61) von Moraczewski W. und S. Grzycki (Bioch. Z. 1930, 221, 331—348)
- (62) 奥(60)と同)
- (63) 金子, 宮坂(蠶絲學雜誌, 昭和四年, 第二卷一三—三頁)
- (64) 同 (同 誌, 昭和五年, 第三卷一二—〇頁)
- (65) 尾藤, 奥(39)に同(2))
- (66) Frankel M. (Bioch. Z. 1930, 217, 378)

- (9) Herrmann K. (Phys. Z. 1930, 31, 1060-1061, Z. Phys. Chem. 1930, 10, 371)  
 (10) Abitz W. O. Gerngross und K. Herrmann (Naturw. 1930, 18, 754-755)  
 (11) Trilat J. J. (Compt. rend. 1930, 190, 265-267)  
 (12) Friedman L. and E. O. Kraemer (J. A. C. S. 1930, 52, 1295-1304)

## 五 結 論

- (一) 蠶繭々層セリシン中にはセリシンAとセリシンBと混在し其の割合は蠶品種、飼料、飼育、上簇條件及び後所理法如何によつて差あるものである。蠶品種の改良は重要事項に屬し、外界條件の如何は主としてセリシンAの變性を生ずるものと考へらる。
- (二) セリシンAはセリシンBより低温に於て膨化し易く従つて分散溶解し易く膨化並びに溶解の溫度に對する關係は同一式を以て表はされ低温六〇以下に於ける溶解は主としてセリシンAに歸するものと考へらる。
- (三) セリシンA及Bの溶解、粘性は萩原博士の $\alpha$ セリシン及 $\beta$ セリシンに夫々類するも粒子の大きさは反對である。又セリシンA及Bの溶解性、窒素含量は井上博士の $\alpha$ 及 $\beta$ セリシンに類するも粘性は相反する。
- (四) セリシンAは解舒よき蠶繭々層中に比較的多く含まれ又同一蠶繭にあつては外層に最も多く

内層之に次ぎ中層最小である。

(五) 蠶繭の膠着性は之れを二つに分ち得。

(イ) 溶解し難きセリシンBの不膨化に基づく膠着性、之れは壓力煮繭又は充分煮繭することによりて弱められる。

(ロ) 一旦膨化せるセリシンAの溫度又は酸度の變化によりてゲル化凝集に基づく膠着性、かゝる膠着性は蠶繭の外層に起り易く(イ)は中、内層に起り易からむ。従つてゲル化激しき低温線絲では大部分のセリシンAの分散除去によりて膠着性を減退せしむるものと考へらる。多條線絲の如く低温で長くフィブロインを膨化せしめてより強き張力で線絲するものはフィブロインのミセルの排列に好影響を與ふべし。

(六) セリシンAは透明にして粘着性大なれば之を多く有する生絲ほど滑かにして抱合よく見掛上の織度は細く見ゆる傾向を有し、セリシンBは之に反する。

(七) セリシンAはBより聚合性大にして且つ非球狀をなす結果より低濃でゲル化する傾向を有す。  
(八) セリシンのゲルゾルの變化は可逆的にしてその溫度は薄き液に就いては六〇度附近である。

而して解符よきものより得たるセリシングルはチキソトロピー(Thixotropie)の現象著し。

(九) セリシンA及びB溶液はいづれも紫外線によりて黄色の螢光を呈すれど少量のグリココルの存在ではセリシンBは直ちに鮮紫色となる。而して微量のグリココルは繭層セリシン液中に

存しアルコールに溶け來る。従つて蠶繭の紫外線による螢光はセリシン及び蠶繭中に含有せらるゝ爽雜物の共同結果と考へらる。