形をとる。羊毛は若干太く捲縮も強いために初荷重が少なかった。実際には捲縮が各種の紡績、製織工程で如何様に保持されるかが問題であるから、この様な單純な荷重—變形曲線では判断できない。捲縮の各伸長度における緩和状態の比較、或る荷重を適當な時間範圍内で加えた後の舉動を調べる等の事も本装置を用いれば簡単にできる。これ等の點については纖維の種類、捲縮方法と機械的な處理との關係より引續いて検討する豫定である。

單纖維、糸、織物等の荷重—變形の舉動は既に報告

した装置と全く同様に測定できる。

文 献

- 1) 石川, 石橋 織學誌 9, 298 (昭28)
- 2) 石川, 石橋 織學誌 10, 81 (昭29)
- 3) E. T. Kubu ; *Text. Res. J.*, 22, 765 (1952)
- 4) G. C. Wood. & N. H. Chamberlain ; *J. Text. Inst.*, 45, 147 (1954)
- 5) M. Hétenyi, *Handbook of Experimental stress analysis.* (John Wilay & Son)

(昭和 29 年 5 月 20 日 受 理)

日光によるフィブロイン分子の崩壊について

第2報 ト リ プ ト フ ァ ン の 分 解

東京農工大學纖維學部 岡 本 獎・木 村 利 三

THE DECOMPOSITION OF SILK FIBROIN BY SUNLIGHT (II) ON THE DECOMPOSITION OF TRYPTOPHANE IN FIBROIN

By Susumu Okamoto and Toshizo Kimura

Successive decrease of tryptophane contents in silk fibroin was observed when the refined silk was exposed to the sun. As the content of tryptophane in fibroin is only 0.6 per cent, its influence upon the destruction of silk by sunlight might be negligible, but upon the browning of silk by sunlight is conceivable because the change of tryptophane might be one of the most valid factors of discolouration. In the none-crystalline parts of fibroin, however, the decrease of the tryptophane contents was not continuous. Further consideration are given to this point, and to the relation between tryptophane and other indole-compounds which are changed from tyrosine photochemically.

(Received 20. 5. 1954)

1. 緒 言

前報¹⁾で日光曝露により、フィブロインの少なくとも非結晶領域ではチロシン、スレオニン等の含量が低下し、且つペプチド鎖の切断が起る事實が認められることを報告した。併しフィブロイン分子の光化學的脆弱點はこの他にも存在する可能性がある。例えばトリプトファンは遊離状態において、光酸化分解することを小幡氏²⁾が認めており、原氏³⁾もまた螢光性物質の存在下にあつては、遊離状態でもペプチド鎖中にあつても、トリプトファンが極めて速やかに分解する

と述べている。絹糸は螢光性物質を含んでいるので、日光によりトリプトファンの分解が促進されることが期待されるのでこの點について實驗した。

2. 實 驗 方 法

精練繭層を夏季の日光に 35, 70, 105 時間照射し、各 1 g 宛を 4 N 水酸化バリウム液で 15 時間加水分解し、次いでこの分解液を硫酸で中和し硫酸バリウムを沈澱させ、これを濾過してから 2.2 cc に濃縮した。本濃縮液をマイクロビペットで 0.01 cc 宛濾紙上に落して、パークロマトグラフ法によつて定量した。即ち濾紙は

東洋濾紙定性 No 2 を用い、ブタノール・酢酸・水 (4:1:1) を展開剤として 1 次元展開し、0.3% p-チメチルアミノベンズアルデヒドの稀鹽酸溶液でトリプトファンのスポットを現像した。トリプトファンのスポットは標準トリプトファンの R_f と比較して同定した。別に標準トリプトファンの 0.01cc 中に 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 r を含む標準液を調製し、上と同様にして現像し呈色範囲をプランメーターで測定し、この呈色範囲とトリプトファン量の 10 を底とする對數に換算した値との関係を求めた。これらの関係は直線を示すので、最小 2 乗法にて 1 次の關係式を求めた。この關係式に定量により求めた試料の呈色範囲を代入しトリプトファン量を算定して定量値とした。

更に非結晶領域中の特に組織の緩やかな部分における變化を検するため、前報¹⁾と同様にして各區約 1 g の試料を精秤し、0.2 N 鹽酸で 90°C、3 時間處理し非結晶領域の一部を溶出し、上と同様にしてアルカリ加水分解、濾別、中和の操作を行ない、2 cc に濃縮してその各 0.01cc を採り、ペーパークロマトグラムをつくり、スポットの有無及び色調の強さを比較した。

3. 實驗結果

呈色範囲とトリプトファン量の關係式は、トリプトファン量の對數値を y 、呈色範囲を x とすると、次の通りとなる。

$$y = 0.592x + 0.24$$

この式と各照射區及び無照射區の絹糸全域から得られたクロマトグラムの呈色範囲とから求めたトリプトファン定量値は第 1 表の通りである。

第 1 表の如く、夫々獨立に行つた 2 回の實驗結果はよく一致する。又平塚氏²⁾によると家蠶繭層中のトリプトファン含量は 0.6% と報告されているが、本實驗の無照射區とはほぼ一致する。この結果からトリプトファンは 35~70 時間の日光曝露により半減し、105 時間でその 60~65% が失われることがわかつた。

非結晶領域に関しては第 2 表の通りである。トリプトファン量は極めて僅少であるので、有無とその程度を示すにとどめたが、この結果からも、非結晶領域におけるトリプトファンの減少は明らかである。ただ期待に反して減少速度がおそく、又 35 時間では却つて増加する傾向がみられた。併し照射時間の増加に伴つて稀鹽酸溶解量が増加するにも拘わらず、特に 105 時間で原糸より少ないことが確認できた。

第 1 表

照 射 時 間			0	35	70	105
第 1 回	試料量(無水) g		0.9871	1.1400	1.0314	1.0943
	濃縮液量 cc		2.2	2.2	2.2	2.2
	0.01 cc 中	x	2.084	1.788	1.622	1.418
		y	1.473	1.298	1.200	1.079
		r	29.7	19.9	15.9	12.0
	試料中 mg		6.54	4.37	3.49	2.64
第 2 回	含 量 %		0.66	0.38	0.34	0.26
	試料量(無水) g		0.8754	0.9864	0.9698	1.0125
	濃縮液量 cc		2.0	2.0	2.0	2.0
	0.01 cc 中	x	2.085	1.715	1.600	1.419
		y	1.474	1.255	1.187	1.080
		r	29.8	18.0	15.4	12.0
	試料中 mg		5.96	3.60	3.08	2.40
	含 量 %		0.68	0.37	0.32	0.24

第 2 表

照 射 時 間			0	35	70	105
第 1 回	試 料 量 (無 水) g		0.8951	0.9584	0.9844	0.9539
	鹽 酸 溶 解 量 g		0.0899	0.1152	0.1512	0.1861
	溶 解 率 %		10.04	12.02	15.38	18.45
	ト リ プ ト フ 反 應	i	±	+	+	—
ii		+	+	+	—	
iii		±	++	+	—	
iv		+	+	±	±	
v		+	++	+	±	
第 2 回	ト リ プ ト フ 反 應	i'	±	+	±	±
		ii'	+	+	+	±
		iii'	+	++	+	±
		iv'	±	++	±	±

— スポットを生ぜず 0.8 r / 0.01 cc 以下

± 0.8~1.0 r / 0.01 cc 程度 + 1.0 r / 0.01 cc 程度

++ 1.5 r / 0.01 cc 程度

4. 考 察

上の實驗により、私共は絹を日光曝露するとチロシンのみならず、トリプトファンも漸次分解することを認めた。トリプトファンはチロシンと異なり絹糸中の含量が比較的微量であるので、絹の光脆化に大きな影響があるとは思われぬが、光黄變の一つの有力な因子

と考えられる点があるので、絹の品質改良上重要な問題であると思う。非結晶領域の35時間照射区でトリプトファン含量が却つて増加した事實は疑点として残つたのであるが、本實驗終了後中條氏⁵⁾は絹布を紫外線に數時間照射すると、その照射部分のみはキサントプロテイン反應陰性となり、p-デメチルアミノベンズアルデヒドによるEhrlich反應が陽性となることを見出し、これは光分解により次の如くチロシンが速やかにインドール核を形成するためであると報告した。そ

してインドール核の形成は光を照射した表面のみに主として現われ、絹布の裏面まではこの變化が及ばないことを強調した。私共もこれを追試してこの事實を確めたので、35時間照射区の非結晶領域における異常は、チロシンの變化によるインドール核をトリプトファンとして定量したためであると考えた。そしてもしそうであるとすれば、本實驗結果と照合して、一旦形成されたインドール核は更に長時間の照射により分解されることが推定されるので、これを確めるため羽二重を冬季の日光に100時間照射し10時間毎の試料をとり、中條氏の方法に倣つてEhrlich反應を試みた。その結果 Ehrlich 反應は30~40時間で最も強く現われ、以

後順次呈色が弱まり100時間に到ると最初の10時間目程度以下の弱い色調となることを認めた。従つて非結晶領域におけるトリプトファンの豫期に反した緩慢な減少は、このチロシンに由來する變化と相殺されるためであらうと考えられる。

5. 總 括

絹を日光に曝露すると、絹フィブロイン全域のトリプトファンが減少し、夏季の日光の場合35~70時間で半減する。絹のトリプトファン含量は0.6%であつて、トリプトファンの分解は脆化に著しい影響を與えるとは思えないが、光黄變の一要因と考えられる。なお非結晶領域では35時間照射で一時トリプトファンが増加する如く認められたが、これはチロシンの光變化によるインドール核の形成のためと考察される。

本研究は昭和28年纖維學會秋季研究發表會で報告した。本研究は、農林省應用研究補助金によつて行つた。

文 献

- (1) 岡本獎：本誌 9, 284 (昭28)
- (2) 小幡彌太郎, 坂村貞雄：日化誌 73, 811 (昭27)
- (3) 原春樹, 黒木征吉, 櫻井芳人：食研報 8, 229 (昭28)
- (4) 平塚英吉：蠶試報 6, 341 (大13)
- (5) 中條紀三：製糸絹織維研究發表抄録(農林省) 3, 159 (昭28)